

مطالعه کهنه‌سازی نوری برخی از یون‌های عناصر واسطه بر خواص کاغذ شیمیایی مکانیکی ۱- تاثیر بر روشنی ISO^1

محمد نعمتی

دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی صنایع چوب و کاغذ، واحد علوم و تحقیقات تهران

سیداحمد میرشکرایبی

استاد گروه شیمی دانشگاه پیام نور

امیر هومن حمصی

دانشیار گروه مهندسی صنایع چوب و کاغذ، واحد علوم و تحقیقات دانشگاه آزاد اسلامی (مؤلف مسئول)

محمد طلایی‌پور

استادیار گروه مهندسی صنایع چوب و کاغذ، واحد علوم و تحقیقات دانشگاه آزاد اسلامی

چکیده

به طور کلی، حضور یون‌های فلزی حاصل از آب فرآیند یا تجهیزات، در بافت و سطح کاغذهای شیمیایی مکانیکی، سبب افزایش جذب نور بر اثر واکنش یون‌های فلزی با لیگنین شده و سبب کاهش ویژگی روشنی و افزایش سرعت زرد شدن و کهنگی کاغذ می‌گردند. این تحقیق با هدف بررسی و تعیین میزان تأثیر منفی یون‌های فلزی در کاهش روشنی نمونه کاغذهای شیمیایی مکانیکی تولید شده در کارخانه چوب و کاغذ و راههای کاهش آن صورت گرفت. نمونه‌های کاغذ شیمیایی مکانیکی به دو صورت رنگبری شده و رنگبری نشده از کارخانه تهیه شدند. نمونه‌های کاغذی توسط دو ماده شیمیایی تیمار شدند. در ابتدا نمونه‌ها با ماده کی‌لیت‌کننده^۲ EDTA در غلظت‌های مختلف آغشته گردیدند سپس هر یک از نمونه‌های آغشته شده با غلظت‌های مختلف EDTA، پس از خشک شدن با محلول‌های حاوی یون‌های فلزی عناصر واسطه آغشته شدند. نتایج نشان دادند که بیشترین تأثیر در کاهش روشنی ISO و افزایش میزان زرد شدن^۳ متعلق به یون Fe^{2+} و کمترین تأثیر متعلق به یون Al^{3+} می‌باشد. یون Al^{3+} به عنوان یک یون بی‌اثر عمل کرده است. همچنین، نتایج نشان داد که آغستگی نمونه‌ها با غلظت‌های مختلف ماده کی‌لیت‌کننده EDTA سبب کاهش اثر منفی یون‌های فلزی در افت روشنی می‌شوند. تأثیر عامل کی‌لیت‌کننده EDTA در بهبود خاصیت روشنی کاغذ، یک مقدار بهینه دارد و بعد از این مقدار بهینه، با افزایش غلظت EDTA تغییری در بهبود و دوام روشنی ایجاد نمی‌شود.

واژه‌های کلیدی: کاغذ CMP پهن برگان، یون فلزات واسطه، EDTA، کهنه‌سازی نوری تسریع شده، روشنی ISO

1. International standard organization (روشنی طبق موسسه جهانی استاندارد)

2. Ethylene diamine tetra acetic acid

3. Yellowing

Archive of SID

مقدمه

به طور کلی، افزایش عمر و عدم افت کیفیت روشنی و خواص فیزیکی و مقاومتی کاغذهای شیمیایی مکانیکی از اهداف کارخانه تولیدکننده است و با توجه به اینکه بخشی از کاغذ مصرفی کشور از فرآیند شیمیایی مکانیکی CMP تولید می‌گردد، توجه به خواص نوری و راهکارهایی برای کاهش زرد شدن و کهنگی کاغذ باید مدنظر قرار گیرد. یون‌های عناصر واسطه مانند Fe^{2+} ، Cu^{2+} ، Mn^{2+} بر اثر تشکیل کمپلکس‌های رنگی با لیگنین سبب رنگی شدن کاغذ می‌گردند [۴]. از آنجایی که تمایل واکنش یون‌های عناصر واسطه با لیگنین و تشکیل کمپلکس‌های رنگی زیاد می‌باشد، نمونه‌هایی که از گونه‌های حاوی لیگنین بیشتر ساخته شده‌اند، تمایل بیشتری به تشکیل پیوند و در نتیجه زرد شدن دارند. به همین دلیل روش‌هایی برای کاهش اثر منفی یون‌ها در نظر گرفته شده است. یکی از این روش‌ها استفاده از مواد کی‌لیت‌کننده می‌باشد [۱]. با توجه به قیمت کمتر EDTA و صرفه اقتصادی، این ماده به عنوان ماده جایگزین مورد بررسی قرار گرفت. آب فرآیند کاغذسازی، تجهیزات و حتی خرده چوب‌ها می‌توانند منشأ یون‌های عناصر واسطه باشند. برای کاهش اثر منفی یون‌ها استفاده از آب مقطر توجیه اقتصادی ندارد. در نتیجه روش‌هایی مانند استفاده از عوامل کی‌لیت‌کننده نظیر EDTA، کاهش pH خمیر [۱] و یا روش‌هایی مانند استیلاسیون [۵] پیشنهاد شده است. کارتر^۱ (۱۹۸۹) با بررسی تغییر رنگ خمیرهای حاوی مقادیر زیاد لیگنین بیان کرد که تحت تأثیر نور، حرارت، رطوبت و همچنین حضور یون‌های فعال مانند Ca^{2+} و Fe^{3+} و آلاینده‌های گازی به خصوص SO_2 ، NO_2 بعد از چند سال، در اثر اکسیداسیون و فتواکسیداسیون گروه‌های موجود در کاغذ و ایجاد گروه‌های رنگی جدید، زردشدگی کاغذ افزایش می‌یابد [۴]. مونیکا و همکاران^۲ (۱۹۹۱) مکانیسم زرد شدگی نوری خمیرهای استیله‌دار شده چوب آسیاب شده (GW) را بررسی کردند. در این تحقیق اثر استیله شدن جزئی بر زردی نوری خمیر رنگ‌بری نشده، رنگ‌بری شده با پراکسید هیدروژن و احیاء شده با بوروهیدرید نشان داد که ترکیبات کینونی در خمیرهای اکسیدشده نوری قبل از استیله شدن باعث پیشرفت واکنش‌ها می‌شوند [۶]. سنت و همکاران^۳ (۲۰۰۲) استفاده از بازدارندگان زردی خمیرهای مکانیکی را بررسی کردند. به طوری که سینتیک ماندگاری و تعادل دو بنزوتتری زول، جلوگیری کننده زردی خمیر مکانیکی، با بررسی تغییرات نوع و تراکم جلوگیری کننده و غلظت نمک مورد ارزیابی قرار گرفت [۱۲].

کی‌یو و همکاران^۴ (۲۰۰۳) به منظور کاهش تجزیه پراکسید در اثر یون منگنز استفاده از DTPA^5 را مورد بررسی قرار دادند اثر یون‌های فلزی مانند Mn^{2+} ، بر تجزیه پراکسید هیدروژن با بکارگیری DTPA به عنوان پایدارکننده مطالعه شد. نتایج این تحقیق نشان داد که اضافه کردن DTPA به خمیر حاوی Mn^{2+} ، موثرتر از خمیر حاوی Mn^{2+} فاقد DTPA است [۱۱]. میرشکرایی، احمد و همکاران (۱۳۸۴) به بررسی تأثیر یون‌های فلزی بر خواص نوری خمیر کاغذ شیمیایی مکانیکی تهیه شده از گونه چوبی پهن برگان پرداخت. ماده کی‌لیت‌کننده آزمایش مذکور DTPA بود. بدین منظور خمیر کاغذ دریافتی از کارخانه چوب و کاغذ مازندران تحت یک مرحله پیش تیمار با DTPA قرار گرفت. سپس به وسیله پراکسید هیدروژن تحت شرایط خاص رنگبری شد. پس از رنگبری و کاهش pH برای ساخت کاغذهای دست ساز از آب مقطر، آب دارای یون‌های فلزی و آب شهری و صنعتی استفاده گردید و سپس مراحل کهنه‌سازی نوری تسریع شده روی نمونه‌های کاغذ انجام شد. طبق مشاهدات و نتایج این آزمایش، بیشترین تأثیر مخرب در کاهش خواص نوری و افزایش میزان زردی و کهنگی نوری متعلق به یون Fe^{2+} و کمترین تأثیر متعلق به یون Al^{3+} بود. همچنین وجود عامل کی‌لیت‌کننده DTPA سبب افزایش پایداری روشنی گردید [۱].

ویسی (۱۳۸۴) تغییر رنگ خمیر کاغذ CMP استیل‌دار شده تهیه شده از دو گونه ممرز و راش را بر اثر کهنه‌سازی نوری و حرارتی را مورد بررسی قرار داد. نتایج حاکی از این بود که در اثر استیله شدن، گروه‌های استیل به راحتی جایگزین هیدروژن در گروه

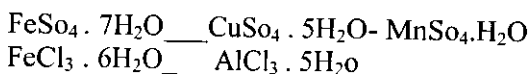
1. Carter
2. Monica E.K, et, al
3. K.Saint-cyr
4. K.saint
5. Tetraplex III

هیدروکسیل فنولی لیگنین شده و در نتیجه حرکت الکترون‌ها در حلقه فنیل پروپان متوقف می‌شود و اثر عدم تشکیل کینون‌های جاذب نور، پایداری روشنی بیشتر می‌شود. [۲]

مواد و روش‌ها

نمونه‌های کاغذ CMP تولید شده در کارخانه چوب و کاغذ مازندران به دو صورت رنگبری شده و رنگبری نشده دریافت گردید. برای آغشتگی بهتر و جذب بیشتر، نمونه‌ها در ابعاد کوچک تهیه گردیدند. با توجه به چروک خوردگی نمونه‌ها و ایجاد اشکال در مراحل اندازه‌گیری خواص نوری در تیمار، نمونه‌ها به جای روش اسپری، از روش آغشتگی استفاده گردید. به طور کلی نمونه‌ها به دو شکل مورد استفاده قرار گرفتند. اولاً، نمونه شاهد (فاقد هیچ گونه تیمار) و ثانیاً، نمونه با تیمار شده با EDTA و سپس تیمار با محلول‌های حاوی یون‌های فلزی. شایان ذکر است پس از آغشتگی نمونه‌های کاغذ CMP با عامل کی لیت کننده EDTA، یون‌های موجود در نمونه‌های کاغذ که سبب افزایش روند کهنگی و زردی می‌شوند خنثی شده و پس از خشک شدن تحت آغشتگی با هر یک از محلول‌های حاوی یون‌های فلزی قرار گرفتند. سوابق پژوهش، بیشتر به استفاده از ماده کی لیت کننده DTPA باز می‌گردد. غلظت این ماده در خط تولید کارخانه چوب و کاغذ مازندران ۰/۳ درصد می‌باشد، ولی در مطالعات آزمایشگاهی، ترکیب کی لیت کننده EDTA، غلظت ۰/۵ درصد به کار رفته است. در این تحقیق، از ترکیب کی لیت کننده EDTA استفاده شده تا با توجه به قیمت کمتر، امکان استفاده و جایگزینی آن با ماده DTPA مورد بررسی قرار گیرد. میزان تأثیر EDTA در سطوح غلظتی صفر درصد، ۰/۲۵ درصد، ۰/۵ درصد، ۰/۷۵ درصد و ۱ درصد مورد بررسی قرار گرفت. برای تهیه محلول حاوی EDTA، برای جلوگیری از ایجاد خطا در نتایج آزمایش و تأثیر منفی یون‌های موجود در آب شهری (و یا صنعتی)، از آب یون‌زدایی شده استفاده شد. PH محلول EDTA نیز در حدود ۵/۵ تا ۶ تنظیم گردید.

برای تهیه محلول‌های حاوی یون‌های فلزی عناصر واسطه، استفاده از نمک‌های محلول در آب مانند نیترا تها و سولفات‌ها، در اولویت قرار گرفتند. جهت تهیه محلول‌های حاوی یون‌های فلزی نیز به منظور جلوگیری از حضور مضر یون‌های موجود در آب شهری و صنعتی، از آب یون‌زدایی شده استفاده شد. میزان تأثیر هر یک از یون‌های فلزی به میزان غلظت شان در آب مصرفی کارخانه باز می‌گردد. برای تهیه محلول حاوی یون‌های فلزی از نمک‌های زیر استفاده شد.



غلظت این یون‌ها براساس مقدار متداولشان در آب مصرفی کارخانه بدین صورت است.

Mn^{2+}	Al^{3+}	Cu^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}
ppm\1	ppm\25	ppm\0\1	ppm\0\3	ppm\1

خشک کردن نمونه‌ها، در محیطی عاری از نور و رطوبت انجام شد، چرا که به دلیل آغشتگی نمونه‌ها با EDTA و یون‌های فلزی، نمونه‌های کاغذ CMP مستعد جذب امواج نوری و زرد شدن می‌باشند. نمونه‌ها در محیطی عاری از نور و رطوبت، تحت اثر ملایم فن خشک گردیدند. برای آزمون کهنه‌سازی نوری تسریع شده از دستگاه شبیه‌سازی شده‌ای استفاده گردید. در این دستگاه از شش عدد لامپ UV از نوع Black Light ساخت شرکت Philips و شش عدد لامپ فلورسنت معمولی استفاده شد. دامنه طول موج خروجی بین ۳۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر بود. تیمارهای نوری در فواصل زمانی ۰، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ ساعت انجام شدند. برای اندازه‌گیری روشنی کاغذها از دستگاه اسپکتروفتومتر از نوع Technibrite micro TB-1C استفاده شد. اندازه‌گیری خواص نوری بر اساس استاندارد Tappi-T452-OM-98 انجام شد. تجزیه و تحلیل آماری داده با استفاده از نرم‌افزار spss انجام شد. برای تفکیک میانگین‌ها و بررسی اثر مستقل و متقابل هر یک از متغیرها، از آزمون چند دامنه‌ای دانکن استفاده شد.

جدول ۱- تغییرات عدد روشنی تحت تغییر زمان و غلظت EDTA در نمونه‌های کاغذ رنگبری نشده

نام و غلظت یون	EDTA درصد	ساعت ۰	ساعت ۱۰	ساعت ۲۰	ساعت ۳۰	ساعت ۴۰	ساعت ۵۰
	۰	۵۲/۱۱	۴۴/۹۰	۴۲/۴۱	۴۱/۸۰	۴۰/۲۷	۳۹/۳۵
Fe ²⁺	۰/۲۵	۵۲/۲۳	۴۵/۰۱	۴۲/۷۶	۴۲/۲۱	۴۰/۴۳	۳۹/۸۶
۰/۳	۰/۵	۵۲/۱۲	۴۶/۲۶	۴۳/۳۹	۴۲/۱۱	۴۱/۰۵	۴۰/۲۰
ppm	۰/۷۵	۵۲/۳۷	۴۶/۸۳	۴۴/۲۸	۴۱/۲۱	۴۱/۸۷	۳۹/۹۲
	۱	۵۲/۱۵	۴۷/۳۱	۴۴/۸۹	۴۱/۱۲	۴۱/۰۶	۴۰/۱۳
	۰	۵۲/۲۹	۴۶/۷۳	۴۴/۳۹	۴۲/۷۶	۴۱/۳۹	۴۰/۱۱
Fe ³⁺	۰/۲۵	۵۲/۱۱	۴۷/۲۳	۴۵/۲۴	۴۳/۸۱	۴۱/۱۵	۴۱/۰۲
۱	۰/۵	۵۱/۸۹	۴۷/۶۶	۴۵/۳۶	۳۴/۸۲	۴۲/۰۱	۴۱/۸۳
ppm	۰/۷۵	۵۲/۲۳	۴۸/۰۷	۴۶/۱۱	۴۴/۳۹	۴۲/۲۵	۴۱/۱۱
	۱	۵۲/۲۲	۴۸/۳۱	۴۳/۷۶	۴۳/۷۶	۴۲/۱۱	۴۰/۸۹
	۰	۵۲/۲۷	۴۶/۸۳	۴۳/۵۹	۴۳/۸۳	۴۱/۰۹	۴۰/۳۱
Cu ²⁺	۰/۲۵	۵۲/۲۳	۶۴/۹۸	۴۴/۶۳	۴۳/۷۳	۴۰/۸۳	۴۰/۵۲
۰/۱	۰/۵	۵۲/۱۱	۴۷/۹۱	۴۵/۶۱	۴۳/۸۷	۴۱/۶۶	۴۱/۰۲
ppm	۰/۷۵	۵۱/۸۹	۴۷/۳۶	۴۶/۸۰	۴۳/۲۱	۴۱/۱۷	۴۱/۱۶
	۱	۵۲/۲۱	۴۷/۳۰	۴۵/۰۶	۴۴/۲۱	۴۱/۳۶	۴۰/۸۳
	۰	۵۲/۲۰	۴۷/۰۹	۴۴/۶۳	۴۳/۹۰	۴۰/۸۹	۴۰/۵۸
Mn ²⁺	۰/۲۵	۵۲/۴۱	۴۷/۲۷	۴۴/۸۳	۴۳/۸۶	۴۱/۲۹	۴۰/۳۹
۱	۰/۵	۵۱/۸۳	۴۷/۸۱	۴۵/۰۱	۴۳/۷۳	۴۰/۷۳	۴۱/۰۶
ppm	۰/۷۵	۵۲/۰۶	۴۸/۲۱	۴۵/۸۳	۴۳/۷۰	۴۱/۴۵	۴۱/۰۹
	۱	۵۱/۹۳	۴۷/۸۳	۴۶/۱۱	۴۳/۸۰	۴۳/۲۶	۴۰/۷۵
	۰	۵۱/۸۹	۵۱/۱۹	۵۰/۲۹	۴۹/۳۹	۴۰/۳۹	۴۷/۷۲
Al ³⁺	۰/۲۵	۵۲/۴۲	۵۱/۳۹	۵۰/۴۷	۴۹/۱۱	۴۹/۸۱	۴۷/۸۳
۲۵	۰/۵	۵۲/۳۰	۵۱/۰۲	۵۱/۲۱	۵۰/۱۲	۴۹/۷۳	۴۸/۲۵
ppm	۰/۷۵	۵۲/۱۱	۵۱/۱۱	۵۰/۸۰	۵۰/۰۲	۴۹/۶۳	۴۸/۴۴
	۱	۵۲/۱۳	۵۱/۶۱	۵۱/۰۳	۵۰/۷۳	۴۹/۶۳	۴۸/۸۱

جدول ۲- آنالیز واریانس چند طرفه برای روشنی نمونه‌های رنگبری نشده تحت متغیرهای زمان، غلظت EDTA و یون‌های فلزی

منبع تغییر	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	آماره F	P مقدار
یون	۷۱۸/۲۱۴	۴	۱۷۹/۵۵۴	۱۲۲۹/۶۳۹	۰/۰۰۰
EDTA	۱۰/۲۰۸	۴	۲/۵۵۲	۱۷/۴۷۷	۰/۰۰۰
زمان	۱۷۱۷/۰۸۸	۵	۳۴۳/۴۱۸	۲۳۵۱/۸۳۲	۰/۰۰۰
اثر متقابل یون و EDTA	۴/۷۳۱	۱۶	۰/۲۹۶	۲/۰۲۵	۰/۰۲۱
اثر متقابل یون و زمان	۱۸۵/۳۳۲	۲۰	۹/۲۶۷	۶۳/۴۶۱	۰/۰۰۰
اثر متقابل زمان و EDTA	۵/۲۳۹	۲۰	۰/۲۶۲	۱/۷۹۴	۰/۰۳۵
خطا	۱۱/۶۸۲	۸۰	۰/۱۴۶		
کل	۲۶۵۲/۴۹۴	۱۴۹			

جدول ۳- آزمون دانکن برای بررسی تأثیر عامل متغیر یون بر روی روشنی نمونه‌های رنگبری نشده

یون	تعداد	زیر گروه			
		۱	۲	۳	۴
Fe ²⁺	۳۰	۴۴/۱۲۲۷			
Cu ²⁺	۳۰		۴۴/۹۹۳۷		
Mn ²⁺	۳۰		۴۵/۱۱۴۳	۴۵/۱۱۴۳	
Fe ³⁺	۳۰			۴۵/۲۰۳۳	
Al ³⁺	۳۰				۵۰/۲۴۲۷

جدول ۴ - آزمون دانکن برای بررسی تأثیر عامل متغیر EDTA بر روی روشنی نمونه‌های رنگبری نشده

EDTA	تعداد	زیر گروه	
		۱	۲
.	۳۰	۴۵/۵۲۷۷	
۰/۲۵	۳۰	۴۵/۷۱۱۰	
۰/۱۵	۳۰		۴۶/۱۰۸۳
۰/۷۵	۳۰		۴۶/۱۵۱۷
۱	۳۰		۴۶/۱۷۰۰

جدول ۵ - آزمون دانکن برای بررسی تأثیر عامل متغیر زمان بر روی روشنی نمونه‌های رنگبری نشده

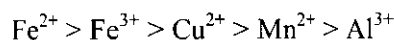
زمان	تعداد	زیر گروه					
		۱	۲	۳	۴	۵	۶
۵۰	۲۵	۴۲/۰۸۷۲					
۴۰	۲۵		۴۲/۸۵۸۸				
۳۰	۲۵			۴۴/۶۴۸۰			
۲۰	۲۵				۴۵/۸۹۹۶		
۱۰	۲۵					۴۷/۹۷۲۴	
.	۲۵						۵۲/۱۴۸۴

جدول ۱ اعداد مربوط به تغییرات عدد روشنی تحت متغیرهای زمان، غلظت EDTA و یون‌های فلزی را نشان می‌دهد. همواره افزایش زمان همواره باعث کاهش روشنی می‌گردد و این مسئله در غلظت‌های مختلف EDTA و یون‌های تحت بررسی دیده می‌شود. جدول ۱ نشان می‌دهد که بیشترین تأثیر در کاهش روشنی متعلق به یون Fe²⁺ است و کمترین تأثیر متعلق به یون Al³⁺ می‌باشد. افزایش غلظت ماده کی لیت کننده EDTA سبب می‌گردد که میزان روشنی نمونه‌های کاغذ شیمیایی مکانیکی با نسبت کمتری کاهش پیدا کند و نقش مثبت این ماده در بهبود خواص روشنی کاملاً مشهود است.

جدول ۲ تحلیل واریانس چندطرفه را در بررسی عوامل متغیر (یون‌های فلزی، زمان، غلظت EDTA) بر روی روشنی نمونه‌های رنگبری نشده نشان می‌دهد. تمام عوامل متغیر و موثر، تأثیر بسیار معنی‌داری را بر روی عدد روشنی نمونه‌های رنگبری نشده داشتند. و هر یک از این ۳ عامل متغیر توانستند به میزان معنی‌داری باعث تغییر در روشنی نمونه‌ها شوند. در بررسی اثر متقابل عوامل متغیر در جدول ۳ مشاهده می‌شود که تأثیر هر یک از عوامل متغیر بر روی عامل متغیر دیگر در نمونه‌های کاغذ رنگبری نشده، در سطح اعتماد ۵٪ معنی‌دار است یعنی افزایش غلظت EDTA زمانی که تأثیر یون‌ها بر روی کاهش

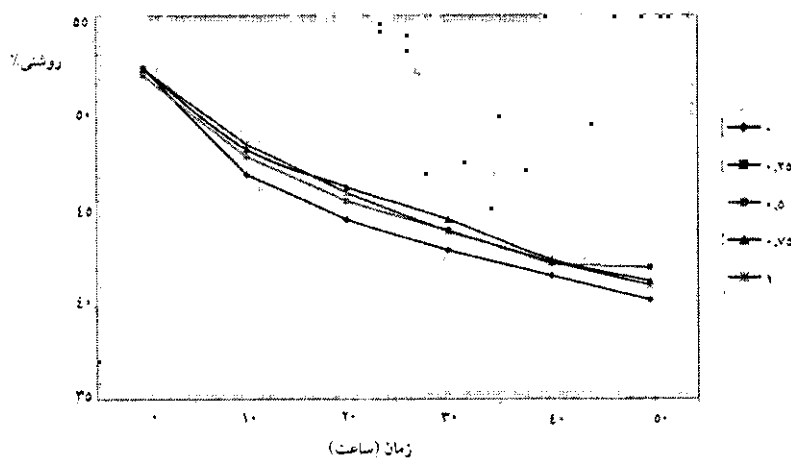
روشنی افزایش می یابد، سبب بهبود وضعیت روشنی می گردد. هر چه میزان تأثیر یون های فلزی به تناوب در کاهش غلظت EDTA بیشتر می گردد افزایش غلظت ماده کی لیت کننده EDTA سبب بهبود خاصیت روشنی شد با مشاهده جدول ۳ واضح است که اثر متقابل یون و زمان بسیار معنی دار بوده است و افزایش زمان در تمامی یون های فلزی باعث افت روشنی به میزان معنی دار شده است. حتی این افت روشنی در نمونه های آغشته شده به یون Al^{3+} هم وجود دارد در بررسی متقابل عوامل متغیر زمان و غلظت EDTA مشخص است که اگرچه افزایش زمان باعث افت و کاهش میزان روشنی می گردد اما افزایش غلظت EDTA سبب می شود که این میزان روشنی به شدت و نسبت کمتری کاهش یابد. در بررسی متقابل تأثیر یون و EDTA و بررسی تأثیر متقابل زمان و EDTA کاملاً مشخص است که EDTA سبب بهبود وضعیت روشنی نمونه های CMP رنگبری نشده شد.

با توجه به اینکه طبق جدول ۲ هر ۳ عامل متغیر اثر گذارند این سوال مطرح می شود که آیا تمام سطوح مختلف عوامل متغیر بر روی کاهش روشنی اثر گذارند یا برخی سطوح موثر بوده اند؟ طبق جدول (۳) مشاهده می شود که بیشترین تأثیر در کاهش روشنی متعلق به یون Fe^{2+} و کمترین تأثیر متعلق به یون Al^{3+} می باشد. و فقط تغییرات عدد روشنی در این دو یون دارای سطح معنی دار است اما میانگین روشنی در نمونه های آغشته شده به یون های Mn^{2+} و Cu^{2+} در سطح معنی داری ۵٪ از لحاظ آماری تفاوتی وجود ندارد. حتی سطوح میانگین یون های Mn^{2+} و Fe^{3+} نیز از لحاظ آماری در سطح معنی داری ۵٪ تفاوتی ندارند. جدول ۱ در مورد این مطلب است که بیشترین تأثیر در کاهش روشنی متعلق به یون Fe^{2+} و کمترین تأثیر متعلق به یون Al^{3+} است و یون Al^{3+} تقریباً به مانند یک یون بی اثر عمل کرده است. تأثیر هر یک از یون ها در نمودار ۶ نیز تأیید شده است اگر طبق این نمودار معمولاً تأثیر یون های فلزی در این تحقیق بدین شرح است که با نتیجه سوابق تحقیق و بررسی محققان دیگر یکسان است. (۱) (۴).



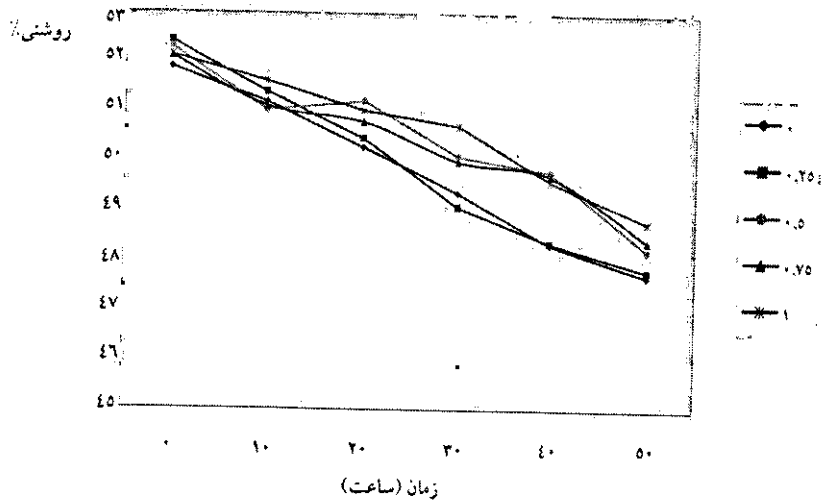
در بررسی سطوح مختلف ماده کی لیت کننده EDTA که در جدول ۴ انجام شده است مشخص است که میانگین تأثیر این ماده در بهبود خواص روشنی در غلظت های صفر درصد و ۲۵٪ درصد کمتر از گروه دوم شامل غلظت های ۰/۵، ۰/۷۵ و ۱ درصد است می باشد. در بهبود خواص روشنی طبق جدول ۴ سطح بهینه استفاده از ماده کی لیت کننده، ۰/۵ درصد است که با نتیجه سوابق تحقیق یکسان می باشد. (۱).

اما جدول ۵ کاملاً نشان می دهد که هر یک از سطوح مختلف زمان کهنه سازی نوری باعث کاهش روشنی به میزان معنی داری شده است و هر یک از زمان ها به طور مستقل تأثیر بسزایی در کاهش روشنی داشتند.



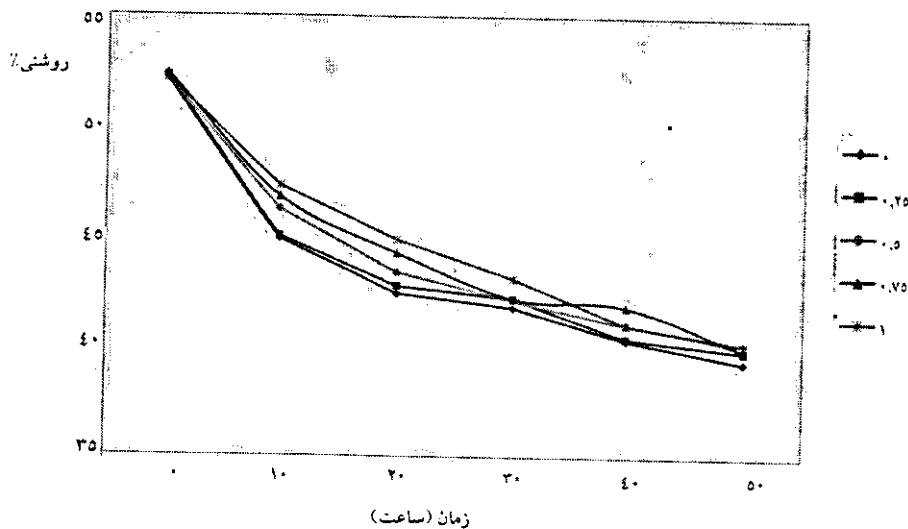
نمودار ۱- تأثیر زمان و غلظت EDTA بر میزان روشنی نمونه های آغشته شده به یون Fe^{2+} در نمونه های رنگبری نشده

تغییرات عدد روشنی در نمونه‌های آغشته شده به یون Al^{3+} حداقل بوده است. یعنی یون Al^{3+} مانند یک یون شنی و کم اثر عمل کرده است. اعداد مربوط به نمونه‌های آغشته شده با یون Al^{3+} در جدول های ۱ و ۲ نیز موید این مطلب می‌باشد.

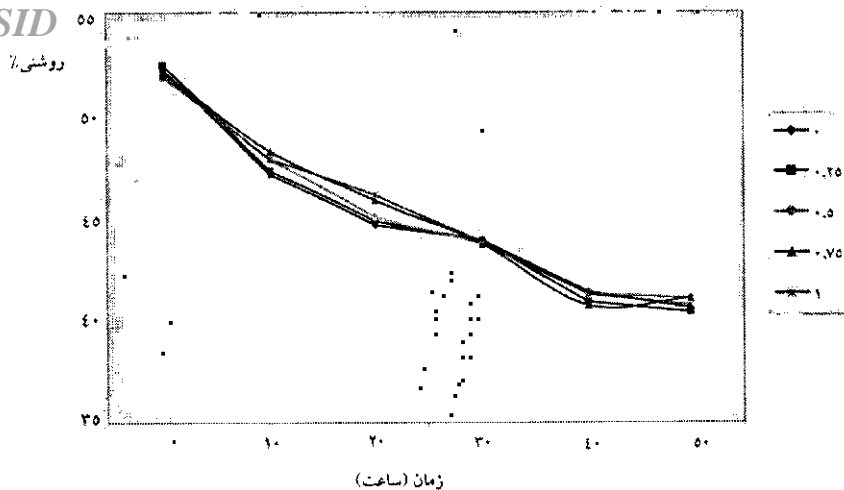


نمودار ۲- تاثیر زمان و غلظت EDTA بر میزان روشنی نمونه‌های آغشته شده به یون Al^{3+}

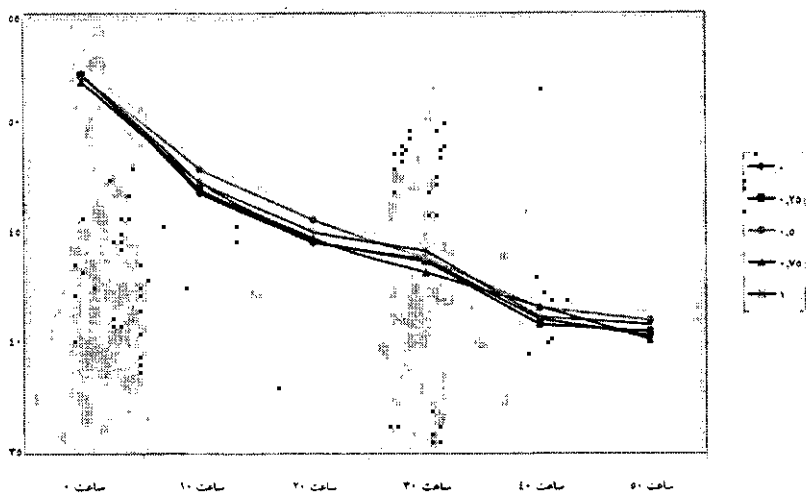
نمودارهای ۳، ۴ و ۵ تغییرات عدد روشنی در نمونه‌های آغشته شده با یون‌های Fe^{3+} ، Cu^{2+} و Mn^{2+} را نشان می‌دهد. همواره در بررسی این نمونه‌ها مشهود است که افزایش زمان باعث کاهش روشنی و افت آن می‌گردد اما با افزایش غلظت ماده کی‌لیت کننده EDTA میزان تاثیر کهنه‌سازی نوری تسریع شده کمتر بوده است، یعنی با افزایش غلظت EDTA افت روشنی کمتر می‌شود. چنین حالتی حتی در مورد یون بی‌اثر Al^{3+} نیز صادق است.



نمودار ۳- تاثیر زمان و غلظت EDTA بر میزان روشنی نمونه‌های آغشته شده به یون Fe^{3+}

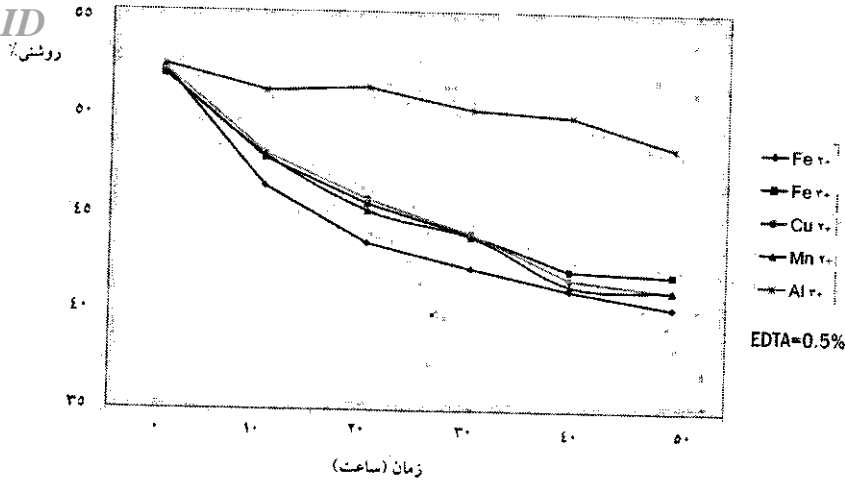


نمودار ۴- تاثیر زمان و غلظت EDTA بر میزان روشنی نمونه‌های آغشته شده به یون Mn^{2+}



نمودار ۵- تاثیر زمان و غلظت EDTA بر میزان روشنی نمونه‌های آغشته شده به یون Cu^{2+}

با مقایسه کلی پنج یون مورد بررسی، مشخص شد که بیشترین تأثیر متعلق به یون Fe^{2+} و کمترین تأثیر متعلق به یون Al^{3+} است. بعد از یون Fe^{2+} بیشترین تأثیر به ترتیب متعلق به یون‌های Fe^{3+} ، Cu^{2+} و Mn^{2+} بوده است. نمودار ۶ مقایسه کلی یون‌های فلزی موثر بر تغییرات روشنی در نمونه‌های کاغذ CMP رنگبری نشده را نشان می‌دهد. بدین منظور، نمونه‌هایی که تحت آغشتگی با هر یک از یون‌های فلزی و آغشتگی با ماده کی لیت کننده EDTA با غلظت ۰/۵ درصد بوده اند، با یکدیگر مقایسه شده‌اند.



نمودار ۶ - مقایسه کلی تأثیر یون‌های فلزی بر تغییر میزان روشنی در نمونه‌های کاغذ رنگبری نشده

جدول ۶- تغییرات عدد روشنی تحت تغییر زمان و غلظت EDTA در نمونه‌های کاغذ CMP رنگبری شده

غلظت و نام یون	EDTA درصد	ساعت ۰	ساعت ۱۰	ساعت ۲۰	ساعت ۳۰	ساعت ۴۰	ساعت ۵۰
Fe ²⁺ ۰/۳ ppm	۰/۲۵	۶۸/۸۲	۶۰/۳۴	۵۷/۱۲	۵۶/۳۹	۵۶/۲۹	۵۴/۴۴
	۰/۱۵	۶۸/۷۹	۶۰/۴۸	۵۷/۴۹	۵۶/۷۹	۵۵/۷۳	۵۴/۶۶
	۰/۷۵	۶۷/۹۹	۶۰/۸۳	۵۷/۸۰	۵۶/۹۱	۵۵/۳۱	۵۵/۰۲
	۱	۶۸/۵۵	۶۱/۳۷	۵۸/۳۹	۵۶/۷۱	۵۵/۸۰	۵۵/۰۹
	۰	۶۸/۸۲	۶۳/۲۵	۶۲/۷۹	۶۲/۴۱	۶۱/۸۳	۶۰/۳۷
Fe ³⁺ ۱ ppm	۰/۲۵	۶۸/۷۳	۶۴/۱۱	۶۳/۶۹	۶۱/۹۰	۶۱/۹۰	۶۰/۲۰
	۰/۱۵	۶۹/۱۱	۶۴/۳۷	۶۳/۸۳	۶۲/۲۷	۶۲/۱۱	۵۹/۸۹
	۰/۷۵	۶۸/۸۵	۶۴/۲۷	۶۴/۰۵	۶۲/۴۸	۶۲/۳۷	۶۰/۴۱
	۱	۶۹/۰۵	۶۵/۳۰	۶۴/۸۵	۶۳/۰۶	۶۲/۵۵	۶۰/۳۱
	۰	۶۸/۷۵	۶۴/۱۱	۶۳/۲۶	۶۳/۳۷	۶۱/۲۵	۶۰/۴۶
Cu ²⁺ ۰/۱ ppm	۰/۲۵	۶۸/۴۵	۶۴/۷۹	۶۴/۲۳	۶۳/۲۵	۶۲/۳۱	۶۱/۲۵
	۰/۱۵	۶۸/۶۵	۶۵/۲۹	۶۴/۴۸	۶۳/۳۵	۶۱/۸۵	۶۰/۸۳
	۰/۷۵	۶۸/۷۵	۶۵/۶۶	۶۵/۱۹	۶۳/۸۰	۶۲/۷۳	۶۱/۱۳
	۱	۶۹/۱۱	۶۵/۸۵	۶۴/۸۳	۶۴/۰۲	۶۲/۸۹	۶۱/۴۹
	۰	۶۸/۴۵	۶۴/۴۱	۶۴/۴۱	۶۳/۱۳	۶۲/۵۵	۶۱/۴۶
Mn ²⁺ ۱ ppm	۰/۲۵	۶۸/۶۵	۶۴/۸۰	۶۴/۳۱	۶۳/۷۳	۶۲/۸۳	۶۰/۸۶
	۰/۱۵	۶۸/۸۵	۶۵/۱۱	۶۳/۷۹	۶۳/۸۰	۶۳/۱۱	۶۱/۷۳
	۰/۷۵	۶۸/۵۰	۶۵/۳۱	۶۳/۳۹	۶۴/۲۲	۶۳/۶۵	۶۱/۷۳
	۱	۶۸/۷۰	۶۵/۱۵	۶۴/۳۵	۶۴/۱۱	۶۳/۸۹	۶۲/۲۰
	۰	۶۸/۸۰	۶۸/۴۶	۶۷/۴۹	۶۶/۷۳	۶۵/۲۸	۶۴/۱۱
Al ³⁺ ۲۵ ppm	۰/۲۵	۶۸/۵۹	۶۸/۳۷	۶۷/۵۸	۶۶/۲۵	۶۵/۴۹	۶۴/۸۹
	۰/۱۵	۶۹/۲۳	۶۸/۵۵	۶۷/۱۳	۶۶/۳۵	۶۵/۸۹	۶۴/۵۵
	۰/۷۵	۶۸/۷۰	۶۹/۱۱	۶۷/۸۰	۶۵/۸۹	۶۶/۳۱	۶۵/۲۱
	۱	۶۸/۷۱	۶۹/۳۹	۶۷/۵۵	۶۵/۹۹	۶۵/۷۰	۶۵/۰۶

جدول ۷- آنالیز واریانس چندطرفه برای روشنی نمونه‌های رنگبری شده تحت متغیرهای زمان، غلظت EDTA و یون‌های فلزی

منبع تغییر	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	آماره F	P مقدار
یون	۹۸۱/۴۳۳	۴	۲۴۵/۳۵۸	۲۱۴۹/۵۸۳	۰/۰۰۰
EDTA	۸/۴۰۳	۴	۲/۱۰۱	۱۸/۴۰۴	۰/۰۰۰
زمان	۱۰۴۷/۹۲۵	۵	۲۰۹/۵۸۵	۱۸۳۶/۱۷۴	۰/۰۰۰
اثر متقابل یون و EDTA	۲/۴۲۲	۱۶	۱۵۱	۱/۳۲۶	۰/۰۲۲
اثر متقابل یون و زمان	۲۱۳/۳۷۷	۲۰	۱۰/۶۶۹	۹۳/۴۷۰	۰/۰۰۰
اثر متقابل زمان و EDTA	۳/۷۳۷	۲۰	۰/۱۸۷	۱/۶۳۷	۰/۰۴۶
خطا	۹/۱۳۱	۸۰	۰/۱۱۴		
کل	۲۲۶۶/۴۲۹	۱۴۹			

جدول ۸- آزمون دانکن برای بررسی تأثیر عامل متغیر یون بر روی روشنی نمونه‌های رنگبری شده

یون	تعداد	زیر گروه				
		۱	۲	۳	۴	۵
Fe ²⁺	۳۰	۲/۰۷۹۳				
Fe ³⁺	۳۰		۶۳/۶۳۷۷			
Cu ²⁺	۳۰			۶۴/۱۷۹۰		
Mn ²⁺	۳۰				۶۴/۳۷۰۳	
Al ³⁺	۳۰					۶۶/۹۷۰۳
P مقدار		۱/۰۰۰	۱/۰۰۰	۱/۰۰۰	۱/۰۰۰	۱/۰۰۰

جدول ۹- آزمون دانکن برای بررسی تأثیر عامل متغیر EDTA بر روی عدد روشنی نمونه‌های رنگبری شده

EDTA	N	زیر گروه			
		۱	۲	۳	۴
.	۳۰	۶۳/۳۱۴۳			
۰/۲۵	۳۰		۶۳/۴۹۹۷		
۰/۵	۳۰		۶۳/۶۲۶۰	۶۳/۶۲۶۰	
۰/۷۵	۳۰		۶۳/۷۹۶۰		
۱	۳۰				۶۴/۰۰۰۷
P مقدار		۱/۰۰۰	۰/۱۵۱	۰/۰۵۵	۱/۰۰۰

جدول ۱۰- آزمون دانکن برای بررسی تأثیر عامل زمان بر روی روشنی نمونه‌های رنگبری شده

زمان	تعداد	زیر گروه					
		۱	۲	۳	۴	۵	۶
۵۰	۲۵	۶۰/۴۸۶۴					
۴۰	۲۵		۶۱/۷۹۳۶				
۳۰	۲۵			۶۲/۵۵۳۲			
۲۰	۲۵				۶۳/۵۱۲۰		
۱۰	۲۵					۶۴/۷۹۷۲	
.	۲۵						۶۸/۷۴۱۶
P مقدار		۱/۰۰۰	۱/۰۰۰	۱/۰۰۰	۱/۰۰۰	۱/۰۰۰	۱/۰۰۰

جدول ۶ اعداد مربوط به تغییرات عدد روشنی نمونه‌های CMP رنگبری شده تحت تأثیر متغیرهای زمان غلظت EDTA و یون‌های فلزی را نشان می‌دهد. در این نوع نمونه‌ها نیز مانند نمونه‌های رنگبری نشده افزایش زمان همواره باعث کاهش روشنی می‌گردد. حتی این کاهش در یونی بی اثر مانند Al^{3+} نیز مشاهده می‌شود. بیشترین میزان کاهش روشنی متعلق به نمونه‌های آغشته شده به یون Fe^{2+} است و کمترین میزان کاهش روشنی متعلق به نمونه‌های آغشته شده به یون Al^{3+} می‌باشد. در جدول ۶ مشخص است که ماده EDTA سبب بهبود وضعیت روشنی در نمونه‌ها شده است. هر چه غلظت EDTA افزایش یابد. در طول زمان کهنه سازی، میزان روشنی با شدت کمتری کاهش می‌یابد.

در جدول ۷ آنالیز واریانس چند طرفه برای روشنی نمونه‌های رنگبری شده تحت تأثیر سه متغیر زمان کهنه سازی، غلظت ماده کی لیت کننده EDTA و نوع یون فلزی مشخص شده است. در این نمونه‌ها نیز، تمام عوامل متغیر، تأثیر بسیار معنی‌داری بر روی عدد روشنی نمونه‌های رنگبری شده داشتند و هر کدام توانستند به میزان معنی‌داری باعث تغییر در روشنی نمونه‌های CMP رنگبری شده بشوند. بدین ترتیب که این تغییر معنی‌دار برای یون‌ها و زمان تغییر منفی (یعنی باعث کاهش روشنی) و برای ماده کلی‌لیت کننده EDTA تغییر مثبت (یعنی افزایش روشنی یا بهبود پایداری روشنی) بوده است.

در بررسی اثر متقابل عوامل متغیر در جدول ۷ مشاهده گردید که تأثیر هر یک از عوامل متغیر بر روی عامل متغیر دیگر در نمونه‌های CMP رنگبری شده در سطح اعتماد ۵٪ معنی‌دار است. یعنی افزایش غلظت EDTA زمانی که در اثر تأثیر یون‌های فلزی، عدد روشنی نمونه‌های CMP رنگبری شده تغییر می‌کند یعنی یا یون‌ها باعث افزایش جذب نور و کاهش روشنی می‌شوند یا مثل یون Al^{3+} حداقل تأثیر را دارند و به نسبت کمتری روشنی را کاهش می‌دهند و باعث بهبود وضعیت روشنی می‌گردد و به عبارتی افزایش غلظت ماده EDTA همراه با تغییر نوع یون و صرفنظر از میزان تأثیر و نوع یون سبب بهبود خاصیت روشنی شده است.

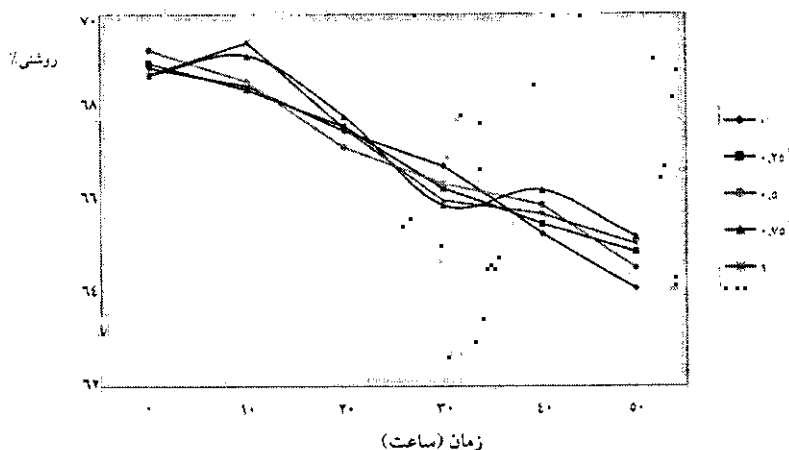
همچنین طبق جدول ۷ اثر متقابل یون و زمان نیز بسیار معنی‌دار بوده است و افزایش زمان نیز در تمامی یون‌ها باعث افزایش معنی‌دار در جذب نور و در نتیجه کاهش زمان شده است و در یون موثر Fe^{2+} و یون بی اثر Al^{3+} افزایش زمان روشنی را بسیار معنی‌دار کاهش داده است.

در بررسی متقابل زمان و EDTA در جدول ۷ مشخص است که تأثیر متقابل بین این دو عامل متغیر در سطح اعتماد ۵٪ معنی‌دار است و عامل متغیر زمان اگرچه باعث کاهش بسیار معنی‌دار در کاهش روشنی شده است اما افزایش غلظت EDTA سبب شد میزان روشنی در نمونه‌های CMP رنگبری شده با شدت کمتری کاهش یابد و تأثیر بسیار معنی‌دار زمان کهنه سازی در کاهش روشنی با حضور ماده کی لیت کننده EDTA به تأثیر معنی‌دار در سطح اعتماد ۵٪ مبدل گردید.

با توجه به اینکه طبق جدول ۷ تمامی سه عامل متغیر تأثیر بسیار معنی‌داری بر روی کاهش روشنی داشتند برای بررسی سطوح مختلف عوامل متغیر به جداول ۸، ۹ و ۱۰ مراجعه می‌کنیم طبق جدول ۸ تمامی یون‌های مختلف سبب ایجاد تغییر معنی‌دار در کاهش روشنی نمونه‌های CMP رنگبری شده داشتند و در میانگین روشنی نمونه‌های آغشته شده به هر یک از یون‌ها (در سطح معنی‌داری ۵٪) از لحاظ آماری تفاوت وجود دارد.

در جدول ۹ اثر سطوح مختلف غلظت EDTA گروه بندی شده است. سطح صفر دارای کمترین میانگین می‌باشد. سطوح ۰/۵ و ۰/۲۵ درصد به لحاظ آماری در سطح ۵٪ تفاوت معنی‌داری ندارند. سطح ۱ با میانگین ۶۴/۰۰۷ دارای بیشترین میزان روشنی است. جدول ۱۰ کاملاً نشان می‌دهد که هر یک از سطوح مختلف زمان کهنه سازی نوری باعث کاهش روشنی به میزان معنی‌داری شده است و هر یک از زمان‌ها به طور مستقل تأثیر به سزایی در کاهش روشنی داشتند در بررسی نمودارهای مربوط به تأثیر هر یک از یون‌های فلزی در کاهش عدد روشنی در نمونه‌های CMP رنگبری شده کاملاً واضحست که تمام یون‌های فلزی سبب افت و کاهش عدد روشنی شده اند و در تمامی موارد افزایش زمان باعث کاهش عدد روشنی شده است. بیشترین کاهش‌ها مربوط به یون‌های Fe^{2+} و Fe^{3+} و کمترین کاهش مربوط به یون Al^{3+} می‌باشد.

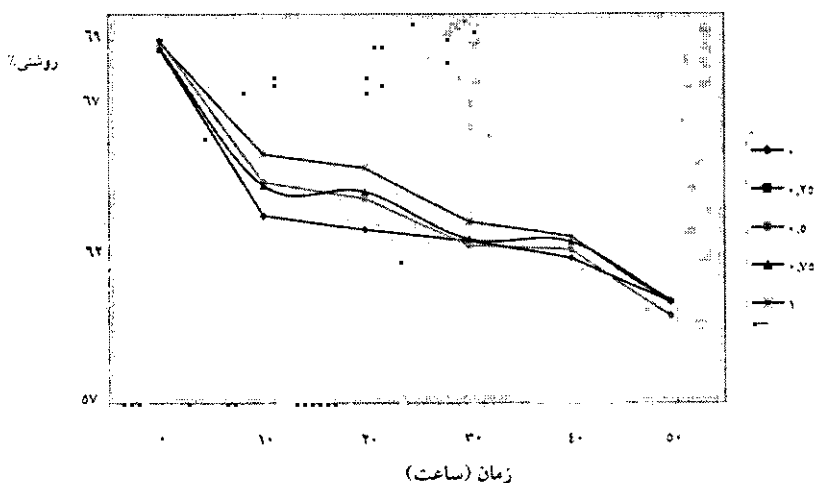
با بررسی نمونه‌های کاغذ شیمیایی مکانیکی رنگبری شده مشخص گردید که در این نوع نمونه‌ها نیز افزایش زمان باعث افزایش روشنایی گردیده است. اما عامل EDTA سبب بهبود وضعیت روشنایی و پایداری آن شده است. یعنی هر چه نمونه‌ها با غلظت‌های بیشتر EDTA آغشته شوند، ابتدا تا یک حد مشخص در روند کهنه‌سازی نوری تسریع شده، عدد روشنایی با شدت کمتری کاهش می‌یابد. در این نمونه‌ها نیز بیشترین تأثیر در کاهش روشنایی متعلق به یون Fe^{2+} است. نمودار ۷ تغییرات روشنایی در این نمونه‌ها را نشان می‌دهد.



نمودار ۷- تأثیر زمان و کهنه‌سازی و غلظت EDTA بر میزان روشنایی نمونه‌های کاغذ رنگبری شده تحت آغشتگی با یون Fe^{2+}

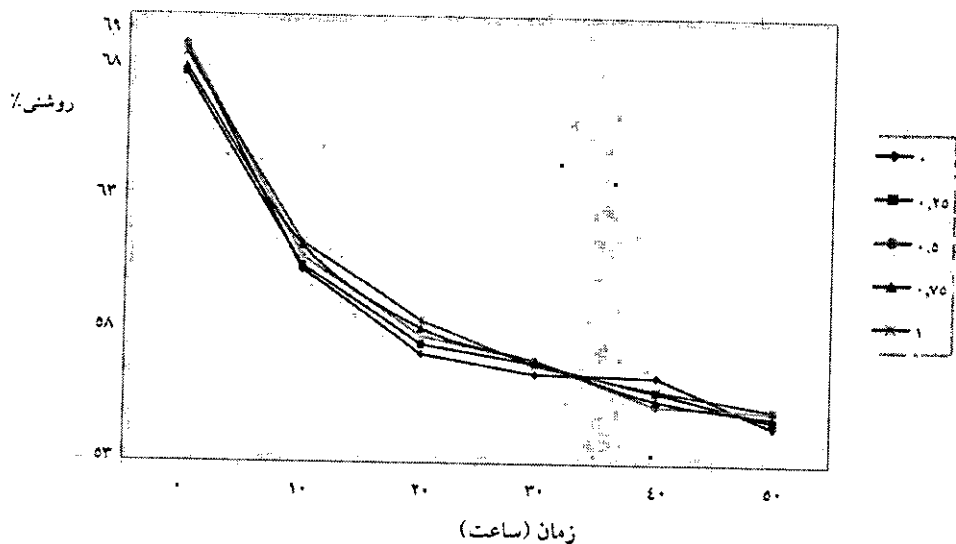
در نمونه‌های کاغذ رنگبری نشده هم کمترین تغییرات متعلق به یون Al^{3+} است. و یون Al^{3+} مانند یک یون خنثی و بی اثر عمل کرده است.

نمودار ۸ تغییرات روشنایی در نمونه‌های کاغذ شیمیایی مکانیکی رنگبری شده تحت آغشتگی با غلظت‌های مختلف EDTA و یون Al^{3+} را نشان می‌دهد.

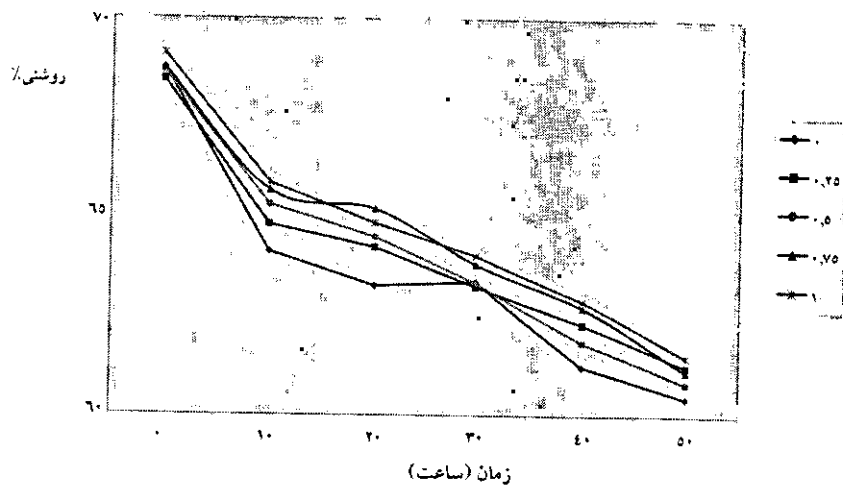


نمودار ۸- تأثیر زمان و غلظت EDTA بر میزان روشنایی نمونه‌های کاغذ رنگبری شده تحت آغشتگی با یون Al^{3+}

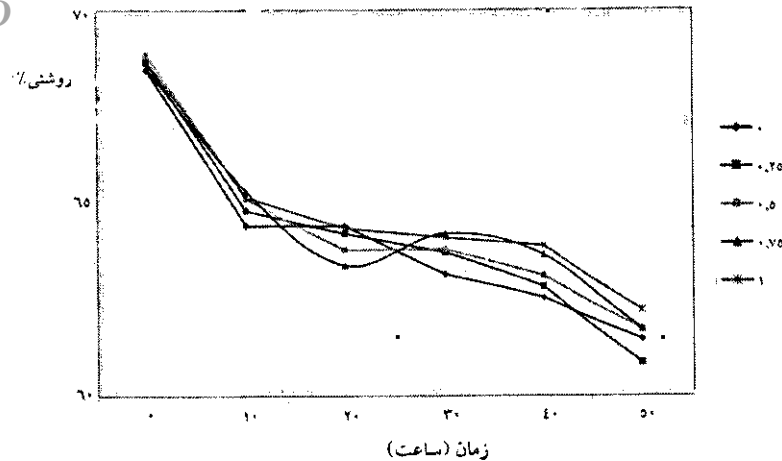
نمودارهای ۱۰، ۹ و ۱۱ تغییرات روشنی در نمونه‌های رنگبری شده تحت آغستگی با یون‌های Fe^{3+} و Cu^{2+} و Mn^{2+} را نشان می‌دهند. در همه موارد افزایش غلظت سبب بهبود پایداری روشنی شده است.



نمودار ۹- تاثیر زمان و غلظت EDTA بر میزان روشنی نمونه‌های کاغذ رنگبری شده تحت آغستگی با یون Fe^{3+}

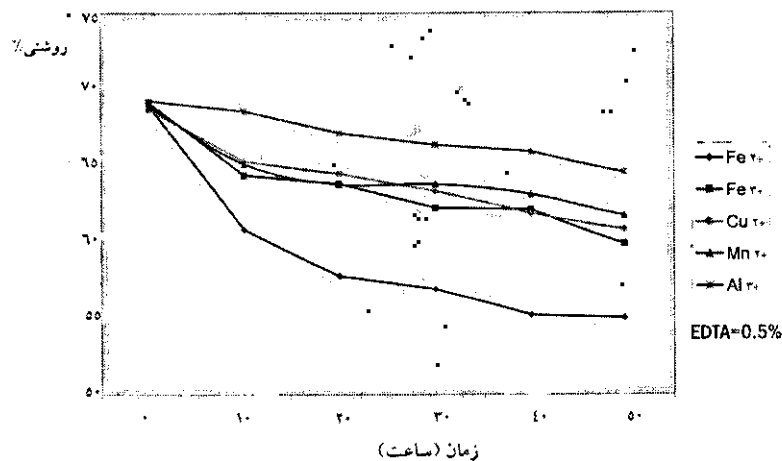


نمودار ۱۰- تاثیر زمان و غلظت EDTA بر میزان روشنی نمونه‌های کاغذ رنگبری شده تحت آغستگی با یون Cu^{2+}



نمودار ۱۱- تأثیر زمان و غلظت EDTA بر میزان روشنی نمونه‌های کاغذ رنگبری شده تحت آغستگی با یون Mn^{2+}

همچنین در مقایسه نمونه‌های کاغذ شیمیایی مکانیکی رنگبری شده توسط ۵ یون موثر بر عدد روشنی موید بر این مطلب است که بیشترین تأثیر در افت عدد روشنی متعلق به یون Fe^{2+} و کمترین متعلق به یون Al^{3+} می‌باشد. بیشترین تأثیر بعد از یون Fe^{2+} به ترتیب، متعلق به یون‌های Fe^{2+} ، Cu^{2+} و Mn^{2+} بود. برای مقایسه این پنج یون، نمونه‌هایی که تحت آغستگی با یون‌های فلزی و ماده کی لیت کننده EDTA با غلظت (۰/۵) درصد بودند بررسی شدند. (نمودار ۱۲).



نمودار ۱۲- مقایسه تأثیر یون‌های مختلف در کاهش روشنی نمونه‌های کاغذ رنگبری شده با غلظت ۰/۵ درصد EDTA

نتیجه گیری

با بررسی یون‌های موثر بر تغییر خواص نوری (مانند روشنی ISO) مشخص گردید که بیشترین تأثیر مخرب متعلق به یون Fe^{2+} و کمترین تأثیر متعلق به یون Al^{3+} می‌باشد. حتی در حضور یون غیرواسطه‌ای مانند Al^{3+} هم افزایش زمان باعث این افت گردید. یون‌هایی مانند Fe^{2+} و Fe^{3+} به دلیل تشکیل رادیکال‌های اکسیژن‌دار منفی، اثر بیشتری را بر روی کاهش روشنی در مقایسه با سایر یون‌ها دارند. Fe^{2+} به عنوان کاتالیزور تشکیل رادیکال‌های فنوکسی را افزایش می‌دهد. همچنین، چرخه اکسیداسیون - احیای یون‌های فلزی می‌تواند سبب کاهش روشنی گردد. نتایج نشان داد که ترتیب تأثیر یون‌ها بدین شکل است:

Archive of SID

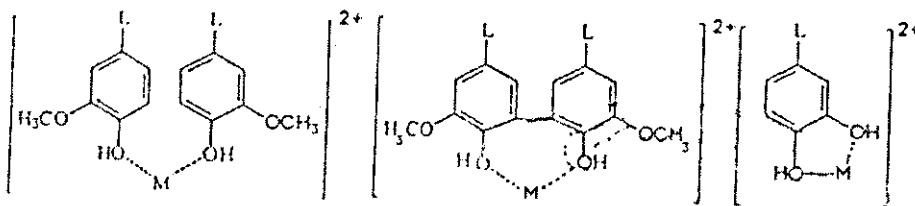


این نتایج با دستاوردهای سایر پژوهشگران مطابقت دارد. در بررسی جدول‌های ۱ و ۲ و کلیه نمودارها به خصوص نمودارهای ۶ و ۱۲ کاملاً مشخص است که ماده‌ی کی لیت کننده EDTA سبب بهبود میزان روشنی در هر دو نوع نمونه‌ها شده است. این مسئله حتی در مورد یون غیرواسطه و بی‌اثر Al^{3+} هم صدق می‌کند. اصولاً مکانیزم مواد کی لیت کننده مانند EDTA، DTPA و DTPAMP در مورد یون‌های فلزی با ترکیبات فنولی کمپلکس‌های پایدار با تشکیل می‌دهند [۶] و ثابت پایداری این ترکیبات بالاست. اما عوامل کی لیت کننده مانند EDTA به دلیل داشتن مواضع واکنش پذیرتر، کمپلکس‌های پایدارتری را با یون‌های فلزی تشکیل می‌دهند. در نتیجه، با افزایش غلظت EDTA میزان تأثیر یون‌های فلزی کاهش می‌یابد. البته میزان مصرف EDTA حد بهینه‌ای دارد که میزان آن حداقل ۰/۵٪ و حداکثر ۱٪ درصد است. و بعد از این مقدار با افزایش غلظت EDTA دیگر تأثیر مثبتی در بهبود خواص نوری کاغذ مانند عدد روشنی دیده نمی‌شود. در مقایسه با نمونه‌های شاهد، عدد روشنی نمونه‌های کاغذ شیمیایی مکانیکی رنگبری نشده با شدت بیشتری کاهش یافته است.

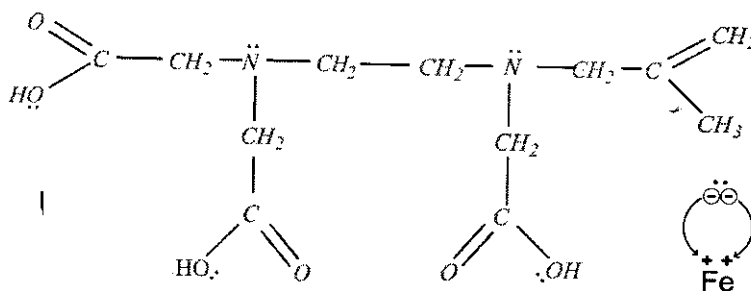
به طور کلی، نمونه‌های رنگبری نشده حاوی مواد استخراجی و لیگنین بیشتری هستند و با توجه به اینکه نقش سلولز و همی سلولزهای اکسیدشده در ایجاد زردی کاغذ کمتر است، سهم گروه‌های رنگساز لیگنین بسیار برجسته می‌باشد. بر اثر فتواکسیداسیون لیگنین، کتون‌های آروماتیک، کینون‌ها، آلدهیدها و اسیدها تولید می‌شوند. مکانیزم تولید کروموفورها و تخریب لیگنین در طی فتواکسیداسیون لیگنین و زرد شدن به شرح زیر است:

کروموفورهای اولیه لیگنین دارای جذب نور با طول موج ۳۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر) ← شکستن پیوندهای اتری و تولید رادیکال آزاد
 ← واکنش رادیکال آزاد و لیگنین ← تولید رادیکال کتیل ← تولید رادیکال فنوکسی و کینون ← تولید کینون‌های زرد و کروموفورهای زرد و ثانویه ← تخریب نوری لیگنین و زرد شدن کاغذ.

به طور کلی، طرح واره ساختار لیگنین و کمپلکس‌های فلزی به شکل زیر است:



M^{2+} نشان‌دهنده یک یون فلزی است. بدین طریق تمامی زوج الکترون‌های اکسیژن یون‌های فلزی را کی لیت می‌کنند (و به اصطلاح) دربر می‌گیرند و نمی‌گذارند با لیگنین کمپلکس پایدار تشکیل دهند و باعث تخریب نوری لیگنین و زردی کاغذ نمی‌شوند.



با توجه به مطالب مذکور، عوامل متعددی بر میزان زرد شدن، رنگی شدن و کهنگی کاغذهای CMP موثرند. علاوه بر عوامل ذکر شده، میزان و نوع یون‌های فلزی مخرب، مدت زمانی که نمونه‌ها تحت تاثیر امواج نوری مخرب قرار دارند، غلظت مواد کی لیت کننده، میزان لیگنین، حتی رفتار مدل‌های مختلف لیگنین نیز در برابر تاثیر و میزان کهنه سازی متفاوتست و حتی رفتار نمک‌های فلزات مانند سولفات‌ها، کلریدها و نیترات‌ها نیز باعث ایجاد تفاوت در نتیجه کهنه سازی می‌شود. به طور مثال، مشخص شد که کلرید آهن به راحتی می‌تواند با فنول‌ها کمپلکس تشکیل دهد اما سولفات آهن از روند کندتری برخوردار است. در این راستا، حتی رفتار مدل‌های لیگنین نیز متفاوتست. به طور مثال سولفات آهن با کاتکول^۱ کمپلکس رنگی ایجاد می‌کند. اما این اتفاق در مورد آپوکینول^۲ رخ نمی‌دهد و یا در ترکیب یون فلز مس با لیگنین بین اوژنول، چون فاصله بین دو گروه هیدروکسیل در این مدل برای یون‌های مس متناسب است، این کمپلکس به سادگی شکل می‌گیرد. [۱۲]

به طور کلی روش‌هایی مانند اصلاح کروموفورهای اولیه، کاهش توسط بوروهیدریدسدیم [۵]، استفاده از کی‌لیت کننده‌ها [۱]، استفاده از عوامل بازدارنده زردی خمیرهای مکانیکی (هیدروکسیل آمین) [۱۳]، کاهش pH خمیر (به دلیل ماندگاری کمتر یون‌های فلزی) [۱۱]، استیل‌اسیون [۵] و متیلاسیون [۳] برای بهبود خواص نوری کاغذ، افزایش پایداری روشنی، جلوگیری از زرد شدن کاغذ یا کاهش سرعت آن، رنگی شدن و کهنگی نوری کاغذهای شیمیایی مکانیکی پیشنهاد شده است.

منابع و مآخذ:

۱. میرشکرای، سید احمد و همکاران (۱۳۸۴) بررسی تاثیر یون‌های فلزی بر روی روشنی خمیر کاغذ شیمیایی مکانیکی مخلوط پهن برگان شمال ایران، مجله منابع طبیع ایران، جلد ۵۸، شماره ۲.
۲. ویسی، رامین، میرشکرای، سیداحمد (۱۳۸۴)، بررسی تغییر رنگ خمیر کاغذ CMP تهیه شده از دو گونه ممرز و راش بر اثر استیل‌شدن و کهنه سازی نوری و حرارتی، رساله دکتری، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات.
3. B.H Yoon, L-J wang and G.S Kim, formation of lignin-Metal complexes by pPhoto-Irradiation and their effect on color Reversion of TMP.
4. Carter, Henry A., (1996) The chemistry of paper preservation, Journal of chemical Education Vol. 73, No. 11.
5. Gupta V.N. DB Mutton (1969)-User of Sequesting Agents in Deionization and hydrosolution Bleaching of Gound wood, pulp paper canada May. 70(6): T 174.
6. Monica EK. Helena lennholm, Gunnar Linbland and Tommy Iversen STFI, swedish pulpe and paper Research Institue, stock holm, sweeden, A study on the Mechanism of pPhoto-yellowing partically acetytated ground wood pulps.
7. Monica EK. Helena L, (1991) A study on the mechanism of the photo-yellowing of partially Acctylated Ground wood pulps. 6th International symposim on wood and pulping chemistry. Australia. April 30-May 3.
8. Ni Y.A Ghosh.Z.Lic. Heinter & Megary 1998. Photo stabilization of bleached Mechanical pulps white DTPA treatment, Journal of pulp and paper science, 24(8):259.
9. Newshadul M.H.P.S Abdul Khalil (2005). Chemical Modification of wood flour and Thermomechanical pulp Fiber with Acetic Anhydride, university of sydney, Australion.
10. Paulson M.Simonson R. & Westermarck V. 1998 chemical Modification of lignin-Rich paper Nordic pulp Reserch Journal 11,132-142.

1. Catechol
2. Apocynol

11. Qiu, Z, Y Ni and Yang (2003) using DTPA to decrease Managanes-induced provoxid decoposition, Journal of wood chemistry and Technology Vol 23. No, 1.
12. Saint-cyr-k., T.G.M.Vane De Ven (2002) adsorption of yellowing Inhibitors on Mechanical pulp, Journal of pulp and paper science. Vol 28. No. 3.
13. Tshriner U.C.W Dence, 1998. Attemp to photo stabilization Norway spruce TMP by chemical modification paper ar puv.36(4):338.

Evaluating Light Aging of Some Metal Ions of Medium Elements on Characteristics of Chemical Mechanical Papers

1- Effect on Brightness

M. Nemati

MS. C. Student of Wood & Paper Engineering, Science & Research, IAU

S.A. Mirshokraei

Professor, Chemistry Department, Payame Noor University

A.H. Hemmasi

Associate Professor, Wood & Paper Engineering Dept., Science & Research Branch, IAU (Corresponding Author)

M. Talaepour

Assistant Professor., Wood & Paper Engineering Department., Science & Research Branch, IAU

Abstract

Presence of metal ions in the texture of chemimechanical papers leads to abortion of light due to reaction with lignin and thus yellowing and aging the paper would accelerate. This research is commissioned in order to determine the brightness variation of chemimechanical papers produced in the wood and paper factories of Mazandaran when treating them with metal ions of medium elements and methods of declining it. Two types of chemimechanical sample papers from the factory Were obtained , bleached and unbleached papers. Samples included of two types. First, the samples were smeared with EDTA in different densities. This process ended in neutralization of existent ions in CMP paper samples. In the second stage treatment, after dehydrating each of the above- mentioned samples that were combined with EDTA we smeared them with solvents including metal ions of medium elements and then put them under the radiance of UV Black Light lamps. One of the objectives of this research was to determine what kind of effect could have different metals on the Aging and Yellowing process. In the final stage, we measured the light specification of samples such as Brightness. The highest spoiling effect on the yellowing process was determined to be Fe^{2+} ion and the lowest effect was issued by Al^{3+} ion. For decreasing the effect of each metal ion, increasing the density of EDTA, decreasing the PH of pulps and methods such as methylation methods were suggested.

Keywords: hardwood CMP paper, metal ions, accelerated aging, brightness.