

استفاده از نانو ذرات دی اکسید تیتانیم و متیلن آبی در رنگبری بدون کلر عنصری (ECF)

خمیر کاغذ باگاس

چکیده

این تحقیق باهدف رنگبری ECF خمیر کاغذ سودای باگاس تولید شده در صنایع کاغذ پارس با اکسیژن (O)، دی اکسید کلر (D) و پراکسید هیدروژن (P) در حضور فتوکاتالیزور نانوذره دی اکسید تیتانیم (T) و متیلن آبی (M) به عنوان جایگزینی برای هیپوکلریت سدیم (H) انجام شد. رنگبری خمیر کاغذها طی توالی های HH، O، OD، OD(E_p)T₁، OD(E_p)T₂، OD(E_p)T_{1m} و OD(E_p)T_{2m} انجام شد. خواص فیزیکی و مکانیکی خمیر کاغذها و کاغذهای دست ساز و COD پسابها مورد ارزیابی قرار گرفت. بر اساس این نتایج، عدد کاپا خمیر کاغذها طی دو توالی OD(E_p)T_{1m} و OD(E_p)T_{2m} معادل نمونه شاهد رنگبری شده با توالی HH از صنایع کاغذ پارس بود؛ اما درجه بسپارش خمیر کاغذ بعد از دو توالی اخیر دو برابر نمونه شاهد بود. نتایج درجه روشنی کاغذهای حاصل نشان داد که با استفاده از توالی های OD(E_p)T₁، OD(E_p)T₂، OD(E_p)T_{1m} و OD(E_p)T_{2m} می توان به درجه روشنی مشابه نمونه شاهد صنایع کاغذ پارس (۷۵ درصد ایزو) دست یافت. همچنین ارزیابی نتایج نشان داد که در صورت جایگزینی توالی HH با توالی OD(E_p)T_{1m} و OD(E_p)T_{2m} با عدد کاپای برابر می توان انتظار بهبود بازده (۳ درصد)، گرانیروی (۲۰۷ درصد)، درجه بسپارش (۲۱۳ درصد) خمیر کاغذ و ماتی (۵ درصد)، شاخص های مقاومت به کشش (۲/۷ درصد) و پارگی (۴۹ درصد) کاغذ را داشت ضمن این که COD پساب نیز ۳۰ درصد کاهش خواهد یافت. به طور کلی، استفاده از نانوذره دی اکسید تیتانیم و متیلن آبی امکان دستیابی به خمیر کاغذ با درجه روشنی بیشتر و خواص مقاومتی مناسب تر را فراهم نمود.

واژگان کلیدی: باگاس، رنگبری، نانوذره دی اکسید تیتانیم، متیلن آبی، درجه بسپارش.

بژمان رضایتی چرانی^{۱*}
 محمود خرد^۲
 محمدهادی مرادیان^۱
 محمدهادی آریائی منفرد^۳

^۱ استادیار گروه مهندسی صنایع سلولزی، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه صنعتی خاتم الانبیاء بهبهان، ایران

^۲ دانش آموخته کارشناسی ارشد گروه مهندسی صنایع سلولزی، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه صنعتی خاتم الانبیاء بهبهان، ایران

^۳ استادیار گروه علوم و مهندسی کاغذ، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران

مسئول مکاتبات:
rezayati@bkatu.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۶/۱۲

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۸/۰۵

مقدمه

کاغذهای چاپ و تحریر سهم مهمی از فرآورده های کاغذ و مقوا را در جامعه به خود اختصاص می دهند. این محصولات از طریق رنگبری خمیر کاغذهای حاصل از منابع لیگنوسلولزی چوبی و غیر چوبی، یا مرکب زدایی کاغذهای بازیافتی چاپ و تحریر تولید می شوند. منابع غیر چوبی مصرفی برای تولید خمیر کاغذ اگرچه حدود ۱۰

درصد را به خود اختصاص می دهند ولی با توجه به کمبود منابع چوبی در برخی کشورها و از طرفی فراوانی منابع غیر چوبی در آن کشورها مثل ایران تمرکز به استفاده از منابع غیر چوبی برای تولید خمیر کاغذ مثل پسماندهای کشاورزی مانند تفاله نیشکر (باگاس) و چغندر قند و کاغذهای بازیافتی در حال گسترش است. میزان تولید باگاس (تفاله نیشکر) در جهان در حدود یک سوم مواد

گیرد. دی‌اکسید تیتانیم (TiO_2) در طیف گسترده‌ای از تحقیقات به‌عنوان اکسیدکننده برای رنگ‌زدایی از پساب استفاده می‌شود و عملکرد آن برای رنگ‌بری خمیرکاغذ همراه با مواد رنگ‌بر متداول گزارش شده است [۶]. این ماده به‌صورت پودری سفیدرنگ یکی از اکسیدهای فلزی پرکاربرد محسوب می‌شود و با دو ویژگی فوق‌آب‌دوستی و فتوکاتالیزوری برای کاربردهایی چون تصفیه پساب و حذف آلودگی‌ها به‌ویژه مواد رنگی و ترکیبات فنولی کاربرد فراوان دارد [۷-۱۰] و به‌عنوان یکی از بهترین فتوکاتالیزورهای معروف است که قابلیت سم‌زدایی آب را نیز از تعداد زیادی از آلاینده‌های آلی دارد [۸]. اساس عملکرد این ماده این‌گونه است که وقتی یک فوتون با طول‌موج ($h\nu, \lambda < 390 \text{ nm}$) به سطح کاتالیزور مثل دی‌اکسید تیتانیم می‌چسبید، یک الکترون (e^-_{cb}) از لایه ظرفیت (vb) به لایه هدایت (cb) می‌رود و یک حفره باقی می‌گذارد (h^+_{vb}) [۸]. می‌تواند طیف گسترده‌ای از جاذبه‌های آلاینده را مستقیماً اکسید کند و یا رادیکال‌های هیدرو اکسید (OH^\bullet) از یون‌های $\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$ تولید کند که قادرند مواد آلی را به‌صورت غیرانتخابی اکسید کنند [۸]. در شرایط خاص این ماده برای تخریب فتوشیمی لیگنین موجود در خمیرکاغذ قابل‌استفاده است [۸، ۱۱-۱۳]. دی‌اکسید تیتانیم معمولاً همراه با یک جاذب نور به کار گرفته می‌شود که در این تحقیق از نور مرئی استفاده شد. مکانیسم‌های فتورنگ‌بری نیز با حضور دی‌اکسید تیتانیم و رنگی مثل متیلن آبی [۱۴] برای حذف لیگنین باقیمانده و تخریب‌شده در فرآیند پخت از طریق تجزیه اسیدی ملایم ضمن حفظ ساختار کربوهیدرات‌ها قبلاً گزارش شده است [۱۵]. متیلن آبی یک ماده رنگی کاتیونی است که در حالت اکسید یا احیاشده دارای رنگ‌های متفاوت از رنگ آبی تا بی‌رنگ است [۱۶]. عموماً دی-اکسید تیتانیم در واکنش با متیلن آبی سبب تخریب و بی‌رنگ شدن آن و آزاد شدن یون‌های فعال اکسیژن می‌شود. این یون‌ها سبب تخریب لیگنین و در نتیجه افزایش روشنی خمیرکاغذ مربوطه را فراهم می‌کند. ضمن این‌که استفاده از متیلن آبی همراه با دی‌اکسید تیتانیم و نور مرئی می‌تواند باعث بهبود بیشتر رنگ‌بری شده و از کاهش زیاد گرانبروی خمیرکاغذ نیز جلوگیری کند [۱۴]. با توجه به

اولیه لیگنوسولوزی حاصل از منابع غیرچوبی است [۱]؛ بنابراین باگاس به‌عنوان یک ماده اولیه مناسب برای کاغذسازی نقش قابل‌توجهی در صنعت خمیرکاغذ جهان ایفاء می‌کند و از طرفی به دلیل محدودیت‌های گسترده عدم برداشت چوب از منابع جنگلی کشور ایران در آینده-ای نزدیک به منابع اولیه استراتژیک تولید محصولات چوب و کاغذ کشور تبدیل خواهد شد؛ بنابراین ضرورت دارد روش‌های فرآوری باگاس به‌عنوان ماده اولیه لیگنوسولوزی برای تولید خمیرکاغذ به‌ویژه نوع رنگ‌بری شده آن در کشور بیشتر موردبررسی و تحقیق قرار گیرد. خمیرکاغذ باگاس به‌صورت رنگ‌بری نشده و یا رنگ‌بری شده برای مصارف کاغذسازی قابل‌استفاده است. از خمیرکاغذ رنگ‌بری نشده باگاس عموماً برای تولید کاغذ فلوتینگ و لاینر می‌توان استفاده نمود [۲، ۳]. باگاس همچنین طی مراحل رنگ‌بری قابلیت سفیدسازی برای تولید کاغذهای بهداشتی و چاپ و تحریر را دارد [۴، ۵]. هم‌اکنون در ایران تنها کارخانه رنگ‌بری خمیرکاغذ باگاس، صنایع کاغذ پارس است. برای رنگ‌بری خمیرکاغذ، عموماً روش‌های متنوعی بر اساس شاخص‌های اقتصادی و محیط‌زیستی منطقه و نیز خصوصیات خمیرکاغذ رنگ‌بری نشده پایه به کار گرفته می‌شود. از عمده‌ترین روش‌های رنگ‌بری متداول در جهان می‌توان به استفاده از توالی-هایی شامل اکسیژن و دی‌اکسید کلر اشاره نمود که در گروه روش‌های عاری از کلر عنصری^۱ (ECF) قرار می‌گیرند. در صنایع مرتبط ایران فرآیندهای رنگ‌بری خمیرکاغذ تاکنون موردتوجه چندانی قرار نگرفته است و از روش‌های مورداستفاده، می‌توان به استفاده از هیپوکلریت سدیم طی دو مرحله (HH) در صنایع کاغذ پارس برای رنگ‌بری خمیرکاغذ رنگ‌بری نشده تولیدی به روش سودا از باگاس و استفاده از پراکسید هیدروژن در صنایع چوب و کاغذ مازندران اشاره نمود. تحقیقات اخیر در رنگ‌بری خمیرکاغذ معمولاً به دنبال روش‌هایی می‌باشند که بتوانند با کمترین مشکلات زیست‌محیطی، آسیب به الیاف سلولزی و هزینه به بیشترین درجه روشنی برسند. در این تحقیق سعی شده است اثر استفاده از نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیم و متیلن آبی در رنگ‌بری ECF موردتحقیق قرار

^۱- Elementary Color Free

پتاسیم، تیوسولفات سدیم، کلریت سدیم، اسید استیک، استات سدیم، تترا بورات سدیم، بی فسفات پتاسیم، اتیلن دی آمین، سولفات مس، آمونیاک، تیوسیانات سدیم، باریم کلرید، هیدروکسید سدیم، فنل فتالئین، پراکسید هیدروژن، سولفات منیزیم و متیلن آبی بود که از برند شرکت مرک آلمان تهیه شد. نشاسته مورد استفاده برای تهیه چسب نشاسته برای آزمون عدد کاپا از شرکت خوشه پرداز پارس، الکل ۹۶ درصد از برند خرمشهر و نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم نیز از شرکت پیشگامان نانومواد ایران تهیه شد.

روش‌ها

جداسازی ناخالصی‌ها و ذرات سنگین (سنگ‌ریزه)، خمیر کاغذ رنگ‌بری نشده با گاس با رقیق‌سازی از طریق آب شهری و رسوب آن‌ها جدا گردید و خمیر کاغذ مورد استفاده به صورت تمیز و یکدست در مراحل بعدی آزمایش مورد استفاده قرار گرفت. تیمار لیگنین زدایی با اکسیژن (O) طبق جدول ۱ در دستگاه رنگ‌بری تحت فشار ساخت داخل کشور [۱۷]، اجرا شد.

اثرات مثبت دی اکسید تیتانیوم در واکنش با متیلن آبی در رنگ‌بری، اثر فتوکاتالیزور دی اکسید تیتانیوم در ابعاد نانو همراه با متیلن آبی در رنگ‌بری ECF خمیر کاغذ با گاس با اکسیژن، پراکسید هیدروژن و دی اکسید کلر بر خصوصیات خمیر کاغذ، کاغذ و میزان اکسیژن‌خواهی شیمیایی (COD) پساب در تحقیق حاضر به عنوان هدف تحقیق مورد بررسی قرار گرفت تا تأثیر نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم در رنگ‌بری مورد ارزیابی قرار گیرد.

مواد و روش‌ها

مواد

خمیر کاغذ مورد استفاده در این پژوهش، خمیر کاغذ رنگ‌بری نشده با گاس با عدد کاپا ۱۰/۴۴، درصد خشکی ۲۰ و درجه روانی ۵۹۴ میلی‌لیتر و درجه روشنی کاغذ حاصل از آن ۴۵/۹۴ درصد و گرانیروی ۱۵/۳۹ cPaS بود که از کارخانه کاغذسازی پارس، واقع در هفت‌تپه- خوزستان تهیه شد. پس از دریافت خمیر کاغذ، برای جلوگیری از تغییرات رطوبتی، خمیر کاغذ در داخل کیسه‌های نایلونی ضخیم قرار داده و در یخچال نگهداری شد. مواد شیمیایی مصرفی شامل اسید سولفوریک، پرمنگنات پتاسیم، یدید

جدول ۱- شرایط رنگ‌بری خمیر کاغذ سودا رنگ‌بری نشده با گاس

شرایط	O	D	E_p	T_1	T_2	T_{1m}	T_{2m}
درصد خشکی	۱۰	۱۰	۱۰	۵	۵	۵	۵
دما بیشینه (°C)	۱۱۰	۷۰	۸۵	۸۵	۸۵	۸۵	۸۵
زمان (min)	۶۰	۶۰	۶۰	۶۰	۶۰	۶۰	۶۰
فشار (Bar)	۵	-	-	-	-	-	-
(%) ClO_2	-	۲	-	-	-	-	-
(%) H_2O_2	-	-	۰/۵	۲	۲	۲	۲
(%) NaOH	۲/۵	-	۱/۲	۳	۳	۳	۳
(bar) O_2	-	-	-	-	-	-	-
(%) H_2SO_4	-	۰/۰۳۴	-	-	-	-	-
PH نهایی	-	۲	۱۱	۱۱	۱۱	۱۱	۱۱
(%) $MgSO_4$	۰/۳	-	-	۰/۵	۰/۵	۰/۵	۰/۵
(%) TiO_2	-	-	-	۱	۲	۱	۲
متیلن آبی (%)	-	-	-	-	-	۰/۰۰۱۵	۰/۰۰۱۵

رنگ‌بری با دی اکسید کلر، به منظور کاهش pH خمیر کاغذ تا ۲، از اسید سولفوریک ۴ نرمال استفاده شد. پس از رسیدن pH خمیر کاغذ به عدد ۲، با توجه به وزن خشک

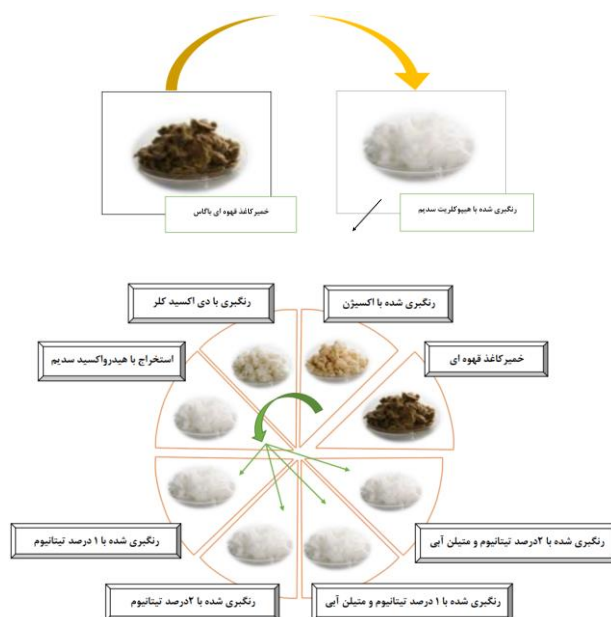
برای انجام مرحله رنگ‌بری با دی اکسید کلر (D)، پس از ساخت محلول دی اکسید کلر و آنالیز آن به روش تیتراسیون، میزان کلر فعال در محلول تعیین شد. برای

انجام شد. در این مرحله در طول مدت آزمایش، اکسیژن به‌صورت حباب با فشار ۶۳ میلی بار به داخل بشر آزمایش در طول رنگ‌بری تزریق و دمای سوسپانسیون با دستگاه گرم‌کن کنترل شد (شکل ۱). هم زدن نیز به‌صورت دستی به‌وسیله میله‌ای شیشه‌ای حین آزمایش و بدون قطع شدن حرارت و نوردهی هر ۵ دقیقه یک‌بار صورت گرفت. نور مرئی ۶۰۰ وات توسط ۴ عدد لامپ ۱۵۰ واتی در مدت‌زمان انجام آزمایش برای عملکرد بهتر نانوذره دی‌اکسید تیتانیم در حضور اکسیژن به سطح سوسپانسیون تابیده شد. شستشوی خمیرکاغذ در پایان هر توالی با یک لیتر آب مقطر انجام شد (شکل ۲).

خمیرکاغذ طبق شرایط تعریف‌شده در جدول ۱، دی‌اکسید کلر برحسب غلظت، به خمیرکاغذ لیگنین زدایی شده با اکسیژن اضافه گردید تا عملیات رنگ‌بری در کیسه‌های پلاستیکی و درون حمام آب گرم انجام شود. بعد از رنگ‌بری خمیرکاغذ باگاس با دی‌اکسید کلر و شستشوی خمیرکاغذ با آب مقطر، مرحله استخراج قلیایی با هیدروکسید سدیم و پراکسید هیدروژن (EP) طبق شرایط جدول ۱، در کیسه‌های پلاستیکی و درون حمام آب گرم انجام شد. در ادامه پس از رنگ‌بری در مرحله EP آزمایش با استفاده از مراحل دی‌اکسید تیتانیم (T) و متیلن آبی (m) در چهار تیمار با توالی‌های $OD(EP)T_1$ ، $OD(EP)T_2$ ، $OD(EP)T_{1m}$ و $OD(EP)T_{2m}$ طبق جدول ۱



شکل ۱- شکل شماتیکی سیستم رنگ‌بری با دی‌اکسید تیتانیم و متیلن آبی



شکل ۲. طرح مراحل انجام توالی رنگ‌بری خمیر باگاس

نتایج و بحث

خصوصیات خمیر کاغذ

بازده خمیر کاغذ حاصل از توالی‌های رنگ‌بری

یکی از ابتدایی‌ترین اثرات عامل رنگ‌بری خمیر کاغذ بر بازده آن است. به طوری که هر چه میزان تخریب مواد تشکیل‌دهنده ماده لیگنوسولولزی اولیه هنگام پخت و یا رنگ‌بری بیشتر باشد بازده افت زیادتری خواهد داشت. هدف اصلی در پخت مواد لیگنوسولولزی و رنگ‌بری خمیر کاغذ، عموماً خارج‌سازی لیگنین به صورت انتخابی است. معمولاً بازده به دلیل خروج توده‌های لیگنین و بخش جزئی از همی سلولز و سلولز طی فرآیند پخت کاهش می‌یابد. در ادامه طی فرآیند رنگ‌بری سعی می‌شود با استفاده از مواد و تحت شرایطی با انتخاب پذیری زیاد لیگنین باقیمانده خارج شود و تخریب ترکیبات همی سلولز و سلولز به حداقل برسد ضمن این‌که استفاده از این مواد رنگ‌بری لازم است اقتصادی نیز باشد. بر اساس نتایج در شکل ۳، بازده پس از پخت باگاس با روش سودا ۵۰ درصد بوده است و ماده حاصل از پخت باگاس، خمیر کاغذ رنگ‌بری نشده است که در صورت رنگ‌بری با روش‌های جاری (مثل هیپوکلریت سدیم در صنایع کاغذ پارس)، بازده آن به حدود ۴۲ درصد می‌رسد. به عبارتی ۸ درصد ترکیبات خمیر کاغذ رنگ‌بری نشده خارج می‌شود. این در حالی است که در صورت استفاده از رنگ‌بری مثلاً با اکسیژن، بازده فقط ۱ درصد افت نشان می‌دهد. مطابق نتایج این تحقیق، افت بازده با توالی‌های مورد استفاده اختلاف معنی‌داری (۳ درصد) با روش رنگ‌بری نمونه شاهد (روش جاری در صنایع کاغذ پارس) داشت ولی در عین حال ضرورت دارد عملکرد رنگ‌بری از جوانب دیگر نیز بررسی شود.

مطابق با استانداردهای آیین‌نامه تاپی^۱ درجه روانی (۲۲۲۷-om ۰۴)، عدد کاپا (۲۲۳۶-om ۸۵) خمیر کاغذ رنگ‌بری نشده اندازه‌گیری شد و سوسپانسیون خمیر کاغذ برای ساخت کاغذ دست‌ساز با وزن پایه ۷۰ گرم (۲۰۲-sp - ۲۲۰۵) تهیه گردید و درصد خشکی (۲۲۴۰-om ۰۲) و گراماژ کاغذ (۲۰۲-om ۴۱۰ T)، ضخامت کاغذ (۲۰۵-om - ۴۱۱ T)، روشنی (۳-sp ۱۲۱۶ T)، ضریب پخش و ضریب جذب نور (۲-SP ۱۲۱۴ T)، شاخص مقاومت کششی (۰۱-om ۴۹۹۴ T)، شاخص مقاومت به پارگی (۰۴-om ۴۱۴ T)، گرانیروی (۰۸-om ۲۳۰ T) اندازه‌گیری شد. ماتی بر اساس استاندارد ایزو (ISO ۲۴۷۱) و درجه بسپارش خمیر کاغذها بر اساس مقادیر گرانیروی (mPaS) طبق فرمول ذیل محاسبه شد [۱۸].

$$DP^3 = -449.6 + (598.4 \ln[\eta]) + (118.02 (\ln[\eta])^2)$$

برای تعیین COD پساب رنگ‌بری پس از هر مرحله رنگ‌بری و پایان هر توالی رنگ‌بری، سوسپانسیون با یک لیتر آب مقطر شستشو داده شد و پساب حاصل از آن در شرایط اسیدی با pH:۲ و شرایط قلیایی با pH:۱۱ تقسیم شد و در ظرف‌های پلاستیکی تیره‌رنگ در یخچال نگهداری شد. سپس COD به ترتیب طبق استاندارد ۰۶- D1۲۵۲ اندازه‌گیری شد. توضیح این‌که برای تعیین COD توالی‌های رنگ‌بری، مقداری ثابت از پساب هر مرحله رنگ‌بری هر یک از توالی برداشته و باهم مخلوط شد و سپس از آن‌ها نمونه‌گیری شد. به منظور مقایسه میانگین‌های مقادیر خواص فیزیکی و مکانیکی کاغذها از آزمون تجزیه واریانس در قالب طرح کاملاً تصادفی استفاده شد. برای مقایسه میانگین‌ها از آزمون دانکن با استفاده از نرم‌افزار SPSS^۴ استفاده شد و با سطح اعتماد ۹۵ درصد مورد ارزیابی قرار گرفت و مقادیر معرفی شده به عنوان خطا بر اساس انحراف معیار^۵ ترسیم شده است.

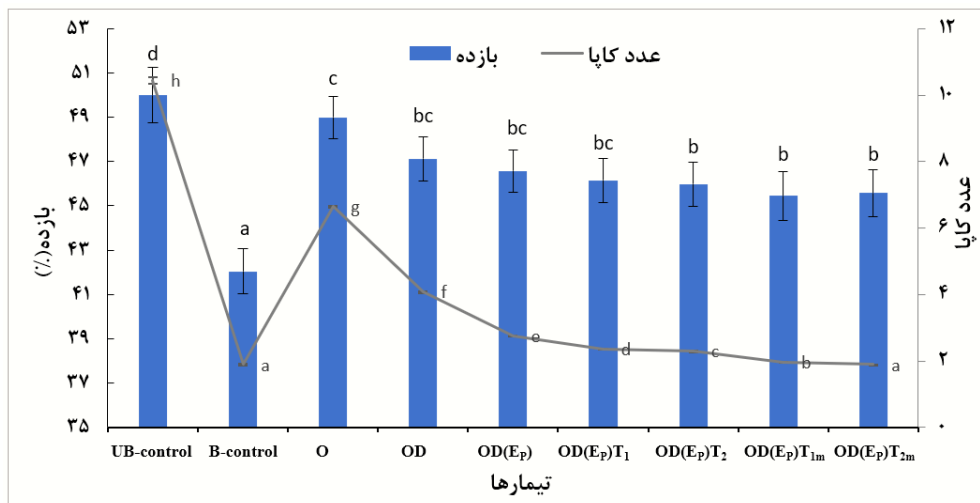
1- TAPPI

2- Hand Sheet

3- DP: Degree of Polymerization

4- Statistical package for social science

5- Standard Deviation



شکل ۳. اثر تیمارهای پخت و رنگ‌بری بر بازده و عدد کاپای خمیر کاغذ باگاس (B-control: نمونه رنگ‌بری شده کارخانه کاغذ پارس، UB-control: نمونه رنگ‌بری نشده کارخانه کاغذ پارس)

نانوذره دی‌اکسید تیتانیوم در توالی OD(Ep)T_{2m} می‌تواند به عدد کاپای معادل روش رنگ‌بری نمونه شاهد دست‌یافت.

درجه بسپارش خمیر کاغذ حاصل از توالی‌های

رنگ‌بری

عموماً کلیه فرآیندهای شیمیایی پخت و رنگ‌بری برای خروج لیگنین می‌توانند سبب افت درجه بسپارش (DP)، تعداد منومرها و هولوسولوزهای موجود در خمیر کاغذ و سبب آسیب به آن‌ها شوند که با محاسبه مقدار درجه بسپارش قابل تشخیص است [۱۹]. درجه بسپارش^۱ مشابه طول الیاف به چهار حالت متوسط تعداد (DP_n)، وزن (DP_w)، ضخامت (DP_z) و گرانی متوسط^۲ (DP_v) بیان می‌شود. هر یک از این‌ها بر بخش خاصی از توزیع وزن مولکولی تأکید می‌کنند. DP_n نسبت به کوتاه شدن زنجیره پلی ساکاریدها (عمدتاً همی سلولز) حساس می‌باشد. DP_z عمدتاً وابسته به زنجیره کربوهیدرات‌های بلندتر می‌باشد و DP_w یک توصیف‌کننده توزیع وزنی کلی کربوهیدرات‌ها می‌باشد. DP_v حالت دیگری است که بر اساس گرانی ذاتی سلولز به‌عنوان معیاری در پژوهش‌ها برای ارزیابی عمدتاً سلولز مورد استفاده قرار گرفته

عدد کاپا خمیر کاغذ حاصل از توالی‌های رنگ‌بری

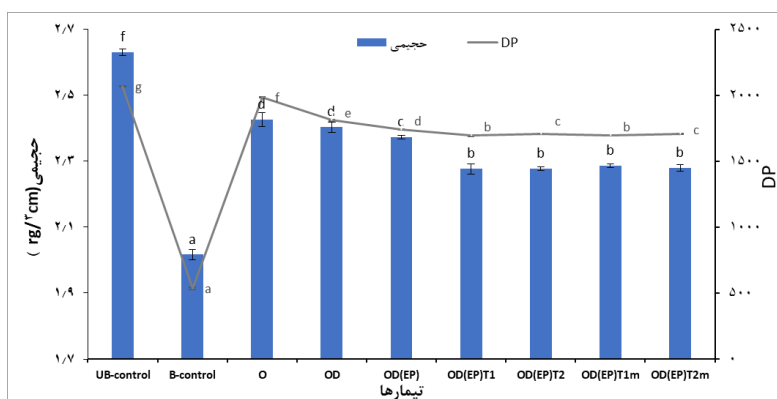
عدد کاپا به‌عنوان معیاری از لیگنین باقیمانده در خمیر کاغذ معمولاً یکی از بهترین شاخص‌ها برای ارزیابی میزان رنگ‌بری از طریق لیگنین‌زدایی محسوب می‌شود. به‌طور کلی هر چه شرایط رنگ‌بری منتهی به عدد کاپا کمتر شود می‌توان انتظار نتایج رنگ‌بری بهتری را داشت البته به شرطی که کاهش عدد کاپا به‌صورت انتخابی صورت گرفته‌شده باشد. به عبارتی تخریب هولوسولوز محدود و یا به حداقل برسد. شکل ۳ نتایج عدد کاپا خمیر کاغذهای حاصل را نشان می‌دهد. طی فرآیند رنگ‌بری، عدد کاپای خمیر کاغذ شاهد تولیدشده در کارخانه از ۱۰/۴۴ به ۱/۸۹ کاهش یافته است که به لحاظ کاهش مقدار لیگنین موجود در خمیر کاغذ بسیار قابل توجه می‌باشد. این سطح کاپا با استفاده از رنگ‌بری با توالی‌های OD(Ep)T₁، OD(Ep)T₂ قابل دستیابی نشد اما با بهره‌گیری از اثر فتوکاتالیزوری نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم به همراه متیلن آبی به‌عنوان فعال‌کننده نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم در توالی‌های OD(Ep)T_{1m} و OD(Ep)T_{2m} حاصل شد. گزارش‌های پیشین نیز عملکرد فتوکاتالیزوری بهتر دی‌اکسید تیتانیوم را برای حذف رنگ، تخریب ترکیبات فنلی در مواد آلی در حضور نور مرئی، ماورای بنفش و متیلن آبی گزارش داده‌اند [۷، ۸، ۱۰]. طبق این نتایج در صورت استفاده از متیلن آبی با ۲ درصد

¹ - Degree of polymerization

² - Viscosity-average degree of polymerization

DP آن به کمتر از یک سوم DP دو تیمار مذکور کاهش یافته است که این افت DP می‌تواند ناشی از آسیب به کربوهیدرات‌ها باشد که بر شاخص مقاومت‌های مکانیکی کاغذ نیز می‌تواند اثرگذار شود. همچنین تیمارهای حاوی ۱ و ۲ درصد دی‌اکسید تیتانیوم همراه با متیلن آبی نشان از توانایی لازم برای کاهش درصد لیگنین با کمترین اثرات تخریبی بر کربوهیدرات‌ها را نشان می‌دهند که نسبت به روش هیپوکلیت سدیم به حفظ دو برابری (حدود ۲۰۰ درصد) درجه بسپارش خمیرکاغذ رنگ‌بری شده منتهی شده است. این نتایج تأیید می‌کند که از طریق استفاده از توالی رنگ‌بری OD(Ep)T_{1m} و OD(Ep)T_{2m} می‌توان خارج‌سازی لیگنین را با انتخاب پذیری خیلی بیشتری نسبت به روش مورد استفاده برای خمیرکاغذ شاهد(HH) انجام داد.

است [۲۰، ۲۱] که در این تحقیق نیز از گرانروی اندازه‌گیری شده به روش استاندارد تاپی ۰۸ om-۲۳۰ T با واحد سانتی‌پواز برای تعیین درجه بسپارش (DP_n) کمک گرفته شد. معمولاً با شرایط رنگ‌بری شدید آسیب بیشتری به کربوهیدرات‌ها رسیده و در نتیجه درجه بسپارش و به طبع آن گرانروی کم شود. شکل ۴ اثر تیمارهای پخت و رنگ‌بری بر DP خمیرکاغذ را نشان می‌دهد. طبق شکل ۴، DP خمیرکاغذ شاهد نسبت به دیگر شرایط رنگ‌بری افت بیشتری را نشان می‌دهد که دلالت بر آسیب بیشتر کربوهیدرات‌های خمیرکاغذ در شرایط رنگ‌بری نمونه شاهد است و به تبع آن می‌توان انتظار خواص مقاومتی کمتری برای کاغذهای ساخته‌شده از آن را داشت. در صورتی که فرض بر مقایسه خمیرکاغذهای حاصل با عدد کاپا تقریباً یکسان باشد، خمیرکاغذ شاهد اگرچه عدد کاپا تقریباً برابری با دو تیمار آخری دارد ولی



شکل ۴. اثر تیمارهای پخت و رنگ‌بری بر DP خمیرکاغذ و حجیمی کاغذ (B-control: نمونه رنگ‌بری شده کارخانه کاغذ پارس، UB-control: نمونه رنگ‌بری نشده کارخانه کاغذ پارس)

کاغذهای ساخته‌شده از الیاف خمیرکاغذ رنگ‌بری شده با روش HH با کمترین DP، کمترین حجیمی را داشته‌اند.

درجه روشنی

درجه روشنی کاغذ عموماً وابسته به گروه‌های رنگی موجود در کاغذ است. به لحاظ استاندارد تجاری متداول، کاغذ و مقوای حاصل از خمیرکاغذ رنگ‌بری شده می‌بایست درجه روشنی ۷۵ درصد ISO یا بیشتر داشته باشند [۲۲]، محصولات حاصل از خمیرکاغذ رنگ‌بری نشده درجه روشنی ۴۵ درصد ISO یا کمتر دارند. محصولات

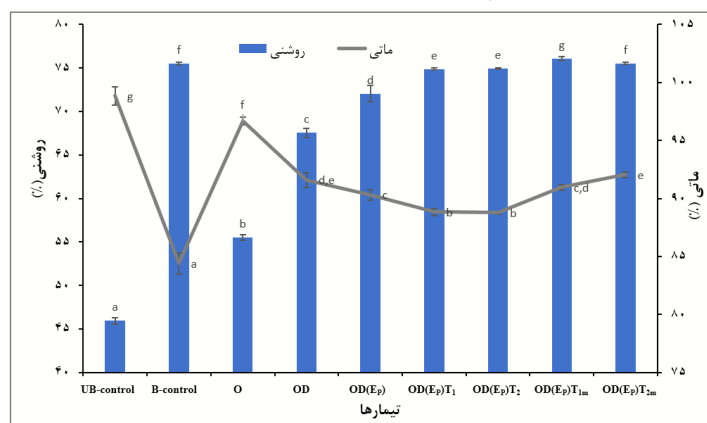
خصوصیات کاغذ

حجیمی

عموماً هنگام رنگ‌بری خمیرکاغذ، مقداری از لیگنین حل و از آن خارج می‌شود که این امر باعث افزایش انعطاف‌پذیری الیاف و قابلیت فشرده شدن بیشتر هنگام ساخت کاغذ می‌شود. مضاف بر این‌که در صورت آسیب بیشتر به سلولز هنگام رنگ‌بری می‌توان انتظار افزایش قابلیت فشرده شدن را هنگام کاغذسازی داشت. بر اساس نتایج شکل ۴ هر مقدار DP کاهش‌یافته است تقریباً به همان نسبت حجیمی نیز کاهش‌یافته است به‌طوری‌که

سدیم طی دو مرحله به حدود ۷۵ رسانده می‌شود. در تیمارهای به کار گرفته شده ملاحظه می‌شود که با استفاده از توالی‌های $OD(E_p)$ همراه با ۱ یا ۲ درصد دی‌اکسید تیتانیوم و نیز همراه یا بدون متیلن آبی امکان رسیدن به آن بر اساس گروه‌بندی آماری وجود دارد. اما استفاده از متیلن آبی و نیز مصرف بیش از ۱ درصد دی‌اکسید تیتانیوم برای رسیدن به خمیرکاغذ با درجه روشنی بیشتر اثر برجسته‌ای نداشته است.

کاغذی با درجه روشنی بین ۴۵ تا ۷۵ درصد ISO مربوط به خمیرکاغذهای نیمه رنگ‌بری شده می‌باشند [۲۲]. هدف اکثر فرآیندهای رنگ‌بری حذف گروه‌های رنگی است که عمدتاً مربوط به لیگنین است. این عمل از طریق اکسید کردن و یا بعضاً حفظ لیگنین انجام می‌شود که منتهی به افزایش روشنی می‌شوند. شکل ۵ درجه روشنی کاغذ حاصل از تیمارها را نشان می‌دهد. درجه روشنی کاغذ حاصل از خمیرکاغذ رنگ‌بری نشده باگاس در صنایع کاغذ پارس حدود ۴۶ است که با مصرف هیپوکلریت



شکل ۵. اثر تیمارهای پخت و رنگ‌بری بر ماتی و درجه روشنی کاغذ (B-control: نمونه رنگ‌بری شده کارخانه کاغذ پارس، UB-control: نمونه رنگ‌بری نشده کارخانه کاغذ پارس)

نشان می‌دهد. در اثر رنگ‌بری خمیرکاغذ رنگ‌بری نشده باگاس در صنایع کاغذ پارس ملاحظه می‌شود که درصد ماتی حدود ۱۵ درصد کاهش یافته است. با تیمارهای به کار گرفته شده ملاحظه می‌شود که ماتی همه آن‌ها بیش از خمیرکاغذ رنگ‌بری شده کارخانه به‌عنوان خمیرکاغذ شاهد به میزان حداقل بیش از ۵ درصد است؛ بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که در استفاده از روش رنگ‌بری پیشنهادی در این تحقیق ویژگی ماتی، عامل بحرانی نخواهد بود و به‌آسانی حاصل خواهد شد.

ضریب پخش و جذب نور

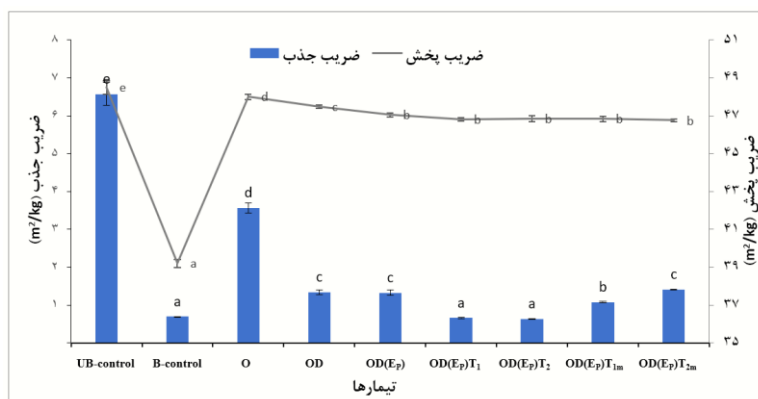
یکی از معایب سنجش درجه روشنی کاغذ به‌عنوان یک معیار ارزیابی، این است که این ارزیابی‌ها معمولاً ترکیبی از دو پدیده، ظرفیت پخش و خصوصیات جذب نور ورقه کاغذ تحت آزمون می‌باشد. به دلیل این‌که این دو ویژگی معمولاً مستقل از هم می‌باشند به‌سختی می‌توان

ماتی

مات به زبانی ساده عبارت است حالتی که نور از ورقه عبور نکند و مربوط به نمایشی از تصویر از طرف مقابل یا از ورق زیر آن است. طبق استاندارد تاپی ماتی عبارت است از عامل بازتاب یک ورقه وقتی پشت آن محیطی کاملاً سیاه است نسبت به وقتی که پشت آن تعداد زیادی از همان کاغذ قرار دارد تا نوری از آن عبور نکند (T_{425})، یا نسبت به حالتی که پشت آن تعداد مشخصی از همان کاغذ قرار دارد (ISO ۲۴۷۱). این دو روش همچنین دارای اختلاف در طول‌موج مورداستفاده در سنجش هستند. طول‌موج مورداستفاده در روش تاپی ۵۷۲ نانومتر و در روش ایزو ۵۵۷ نانومتر است. در این پژوهش از روش ایزو استفاده شده است که درصد ماتی عبارت است از $(R_0 \times 100)$. به دلیل تأمین ماتی لازم، گراماژ کاغذهای روزنامه ۴۵ گرمی و کاغذ کپی ۸۰ گرمی تولید می‌شوند [۲۳]. شکل ۵ اثر تیمارها بر ماتی کاغذهای حاصل را

ساخته شده از نرمه خمیر کاغذ شیمیایی ۱۲۰۰ کیلوگرم بر مترمربع باشد در حالی که این عدد در مورد کاغذ حاصل از نرمه خمیر کاغذ مکانیکی ۵۰۰ کیلوگرم بر مترمربع است؛ بنابراین نرمه های خمیر کاغذ مکانیکی به دلیل این که معمولاً نواحی باز بیشتری دارند به شدت ضریب پخش را زیاد می کنند. معمولاً ضریب پخش نور نرمه های مکانیکی بیش از ۱۰۰ مترمربع بر کیلوگرم است در حالی که این عدد برای نرمه خمیر کاغذ شیمیایی که معمولاً به هم متصل هستند حدود ۵ مترمربع بر کیلوگرم است. بین ضریب پخش نور، نواحی سطحی و نواحی اتصال در کاغذ روابطی وجود دارد که هرچه ضریب پخش نور بیشتر باشد دلالت بر میزان سطح اتصال کمتر بین مواد تشکیل دهنده در مورد یک نوع کاغذ می باشد [۲۳]. با توجه به نتایج ارائه شده در شکل ۶ کمترین ضریب پخش نور مربوط به کاغذ رنگبری شده در کارخانه با دو مرحله هیپوکلریت سدیم است که انتظار می رود به دلیل تخریب بیشتر کربوهیدرات ها، انعطاف پذیری الیاف در این حالت زیاد بوده و در نتیجه قابلیت فشرده شدن خمیر کاغذ افزایش یافته است؛ بنابراین ضخامت کاغذ کم شده و فضای خالی به حداقل رسیده که ضریب پخش نور را به شدت افت داده است. تیمارهای رنگبری مورد استفاده در این تحقیق برتری قابل توجهی را از نظر ضریب پخش نسبت به نمونه شاهد نشان می دهند.

مقادیر انعکاس را برای خمیر کاغذهای تولید شده تحت شرایط متفاوت باهم مقایسه کرد [۲۲]. مثلاً اختلاف مرفولوژی الیاف می تواند این مشاهدات را تحت تأثیر قرار دهد، به عنوان مثال الیاف ریزتر و با اتصالات کمتر سبب پخش نور بیشتر می شوند. عموماً، خمیر کاغذهای مکانیکی با درجه روانی کمتر، در اثر پالایش و در نتیجه تولید نرمه های با عدم توانایی برقراری اتصال، پخش نور بیشتر خواهند داشت. در مقابل خمیر کاغذهای شیمیایی با درجه روانی کمتر، در اثر پالایش و در نتیجه تولید نرمه های با توانایی برقراری اتصال، پخش نور کمتر خواهند داشت. بر همین مبنای، خمیر کاغذ حاصل از پهن برگان نیز نسبت به سوزنی برگان به دلیل داشتن الیاف ریزتر ضریب پخش نور بیشتر دارند و در خمیر کاغذ شیمیایی با ضخامت دیواره بیشتر که منتهی به کاهش سطح تماس می شود، ضریب پخش نور کمتری می شود. همچنین ضریب پخش نور خمیر کاغذهای شیمیایی نسبت به خمیر کاغذهای مکانیکی در درجه روانی ثابت، به دلیل سطح اتصال بیشتر، کمتر است. اگرچه الیاف خمیر کاغذ شیمیایی نسبت به خمیر کاغذ مکانیکی به دلیل سطح ویژه بیشتر، نور را بیشتر پخش می کنند، اما ساختار فشرده و غیر حجیم الیاف در خمیر کاغذ شیمیایی (سطح اتصال بیشتر) موجب افزایش پخش نور می شود. نرمه های خمیر کاغذ مکانیکی معمولاً درشت و سفت تر از نرمه خمیر کاغذ شیمیایی هستند که سبب می شود دانسیته ظاهری کاغذ

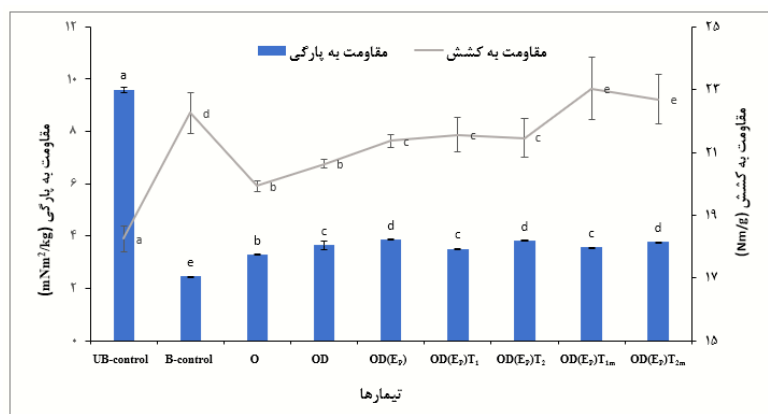


شکل ۶. اثر تیمارهای پخت و رنگبری بر ضریب پخش و جذب نور کاغذ (B-control: نمونه رنگبری شده کارخانه کاغذ پارس، UB-control: نمونه رنگبری نشده کارخانه کاغذ پارس)

شاخص مقاومت کششی

معنی‌داری است و نسبت به نمونه شاهد رنگ‌بری شده به روش کارخانه کاغذ پارس ۳/۵ درصد بهبود را نشان داد. به نظر می‌رسد در اثر رنگ‌بری، با افزایش درجه روشنی اگر آسیب به الیاف محدود باشد که با بررسی DP قابل ارزیابی است، به دلیل کاهش گروه‌های رنگی و افزایش خلوص سلولز، سطح تماس الیاف بیشتر شده و مقاومت به کشش افزایش خواهد یافت.

شاخص مقاومت کششی کاغذ برخلاف شاخص مقاومت به پارگی بیشتر وابسته به اتصال بین الیاف می‌باشد اگرچه مقاومت تک‌تک الیاف نیز در آن نقش دارد. بر اساس شکل ۷، همان‌طور که انتظار می‌رفت در اثر رنگ‌بری مقاومت به کشش افزایش می‌یابد [۲۴، ۲۵]. بر مبنای این نتایج استفاده از توالی رنگ‌بری OD(E_P)T_{1m} و OD(E_P)T_{2m} بیشترین مقاومت کششی را نسبت به بقیه توالی‌ها ایجاد کرد و اختلافشان با سایر تیمارها نیز



شکل ۷. اثر تیمارهای پخت و رنگ‌بری بر شاخص مقاومت به کشش و پارگی کاغذ (B-control: نمونه رنگ‌بری شده کارخانه کاغذ پارس، UB-control: نمونه رنگ‌بری نشده کارخانه کاغذ پارس)

مقایسه شاخص مقاومت به پارگی بین نمونه شاهد رنگ‌بری شده به روش هیپوکلریت سدیم و تیمارهای رنگ‌بری شده نشان می‌دهد که مقاومت به پارگی نمونه‌های تیمارها نسبت به شاهد به بهبود ۴۹ درصدی را داشته است. این اختلاف با توجه به بیشتر بودن درجه بسپارش خمیرکاغذ حاصل از این تیمارها نسبت به نمونه شاهد قابل توجیه است.

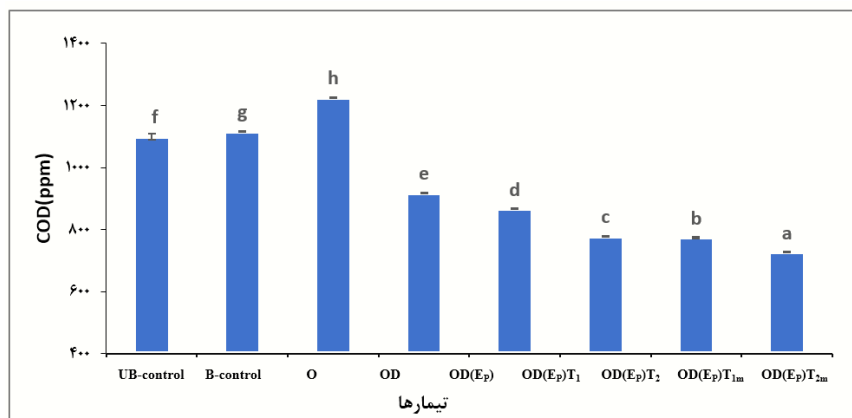
COD حساب حاصل از توالی‌های رنگ‌بری

به‌طور کلی، میزان اکسیژن‌خواهی شیمیایی (COD) بر اساس میلی‌گرم مولکول اکسیژن (O₂) مصرف‌شده در هر لیتر نمونه در شرایط استاندارد ASTM D ۱۲۵۲-۰۶، شاخصی از اکسیژن لازم برای تجزیه مواد آلی و غیر آلی حل‌شده در پساب تولیدی است [۲۸]. در خصوص رنگ‌بری خمیرکاغذ، این شاخص معمولاً با افت بازده خمیرکاغذ در هر تیمار از طریق افزایش انحلال مواد آلی

شاخص مقاومت به پارگی

شاخص مقاومت به پارگی یکی از خصوصیات کاغذ است که عموماً وابسته به مقاومت تک‌تک الیاف در مرحله نخست و سپس میزان اتصالات بین الیاف است [۲۶]. در اثر رنگ‌بری با توجه به آسیبی که به استحکام تک‌تک الیاف خمیرکاغذ از طریق کاهش درجه بسپارش سلولز وارد می‌شود (شکل ۴) انتظار می‌رود که مقاومت به پارگی کاهش یابد [۲۷]. بر اساس شکل ۷، شاخص مقاومت به پارگی کاغذ حاصل از خمیرکاغذ رنگ‌بری نشده در اثر رنگ‌بری از ۹/۶ نیوتن مترمربع بر کیلوگرم به حدود ۲/۴۶ نیوتن مترمربع بر کیلوگرم در مورد خمیرکاغذ شاهد رنگ‌بری شده به روش هیپوکلریت سدیم (HH) کاهش‌یافته است. بررسی تیمارهای رنگ‌بری نیز نشان می‌دهد که در اثر رنگ‌بری با توالی‌های مذکور مقاومت به پارگی کاهش‌یافته است که می‌تواند به دلیل کاهش درجه پلیمریزاسیون کربوهیدرات‌ها و کاهش مقاومت الیاف باشد.

کاهش یابد. با بررسی مقدار بازده توالی‌های رنگ‌بری $OD(E_p)T_{1m}$ و $OD(E_p)T_{2m}$ (حدود ۴۵ درصد) نسبت به روش متداول هیپوکلریت سدیم (حدود ۴۲ درصد)، پیش-بینی می‌شود توالی‌های اخیر همان‌طور که موجب جلوگیری از آسیب بیشتر الیاف می‌شوند از طریق کاهش مقدار انحلال مواد آلی در پساب موجب کاهش ۳۰ درصدی COD شده‌اند.



شکل ۷. اثر تیمارهای پخت و رنگ‌بری بر COD پساب حاصل از توالی‌های رنگ‌بری (B-control: نمونه رنگ‌بری شده کارخانه کاغذ پارس، UB-control: نمونه رنگ‌بری نشده کارخانه کاغذ پارس)

اقتصادی امکان استفاده از این توالی که نسبت به توالی‌های متداول ECF صرفاً نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیم و متیلن آبی آن اضافه شده است. به دلیل مصرف بسیار کم متیلن آبی (۰/۰۰۱۵ درصد) انتظار می‌رود هزینه‌ای برای صنعت همراه نداشته باشد؛ اما در مورد استفاده از نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیم، اگرچه به میزان فقط ۱ تا ۲ درصد مورد استفاده قرار گرفت که ممکن است همین مقدار نیز برای صنعت اقتصادی نباشد، اما در صورت استفاده در مقیاس زیاد امید است امکان تهیه اقتصادی آن برای صنایع در آینده فراهم شود.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله کمال تشکر خود را از صنایع کاغذ پارس برای مساعدت در اختیار قرار دادن نمونه خمیر کاغذ رنگ‌بری نشده و شده باگاس و خانم مهندس مرضیه خدادادی برای همکاری در انجام برخی از سنجش‌های مربوط به COD اعلام می‌دارد.

نتیجه‌گیری

این پژوهش باهدف بررسی رنگ‌بری ECF خمیر کاغذ باگاس با استفاده از مواد رنگ‌بر اکسیژن، دی‌اکسید کلر و پراکسید هیدروژن در حضور نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیم و رنگ متیلن آبی و مقایسه با روش معمول کارخانه کاغذ پارس (دو مرحله هیپوکلریت) انجام شد. بر اساس نتایج، استفاده از توالی رنگ‌بری $OD(E_p)T_{2m}$ باعث حفظ بیشتر درجه سپارش خمیر کاغذ ضمن افزایش درجه روشنی، مقاومت کششی و پارگی کاغذهای ساخته شده نسبت به توالی HH کارخانه پارس به نسبت بیشتری در مقایسه با توالی‌های دیگر مورد بررسی در این تحقیق شد. در مجموع، در مقیاس آزمایشگاهی، استفاده نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیم و متیلن آبی در توالی رنگ‌بری $OD(E_p)T_{2m}$ می‌تواند ضمن رنگ‌بری سبب آسیب کمتری به خمیر کاغذ و بهبود بیشتری در خصوصیات فیزیکی و مکانیکی کاغذ حاصل شود، ضمن این‌که COD پساب فرآیند رنگ‌بری نسبت به توالی دومرحله‌ای هیپوکلریت سدیم متداول تقریباً به نصف کاهش خواهد یافت. در خصوص ارزیابی

- [1] Doherty, W. O. S. and Rainey, T., 2006. Bagasse Fractionation by the Soda Process. In: Hogarth, D (Ed.) Proceedings of the Australian Society of Sugar Cane Technologists. May 2-5, Queensland, Mackay, Australia.
- [2] Djafari, P.S. and Resalati, H., 2013. Production and Evaluation of Flutting Paper from Semicheical Bagasse Pulp. *Journal of Wood and Forest Science and Technology*, 20(1):93-105. (In Persian).
- [3] Hosseinzadeh, O. and Latibari, A. J., 2009. Investigation on the influence of cooking intensity on strength properties of bagasse soda pulp. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 24(2): 275-284. (In Persian).
- [4] Abdulkhani, A. and Mirshokraei, S., 2005. Improving optical properties of soda bagasse pulp utilizing complementary bleaching with sodium hydrosulfite. *Iranian Journal of Natural Resources*, 58(1): 173-182. (In Persian).
- [5] Khristova, P., Kordsachia, O., Patt, R., Karar, I. and Khider, T., 2006. Environmentally friendly pulping and bleaching of bagasse. *Industrial crops and products*, 23(2): 131-139.
- [6] Prado, R., Erdocia, X. and Labidi, J., 2013. Effect of the photocatalytic activity of TiO₂ on lignin depolymerization. *Chemosphere*, 91(9): 1355-1361.
- [7] Tolabi, A., Derakhshan, Z. and Ghaneian, M. T., 2017. Application of Coagulation and Flocculation Coupled with Photo Catalytic Degradation (TiO₂/UV- A) for 2- (Methoxy Carbonyl Amino –methyl)-acrylic acid methyl ester dye Removal from Synthetic wastewater. *The Journal of Toloo-e-behdasht*, 16(3): 34-45. (In Persian).
- [8] Kansal, S.K., Singh, M. and Sud, D., 2008. Studies on TiO₂/ZnO photocatalysed degradation of lignin. *Journal of Hazardous materials*, 153(1-2): 412-417.
- [9] Thiruvengkatachari, R., Vigneswaran, S. and Moon, I.S., 2008. A review on UV/TiO₂ photocatalytic oxidation process (Journal Review). *Korean Journal of Chemical Engineering*, 25(1): 64-72.
- [10] Mekasuwandumrong, O., Pawinrat, P., Praserttham, P. and Panpranot, J., 2010. Effects of synthesis conditions and annealing post-treatment on the photocatalytic activities of ZnO nanoparticles in the degradation of methylene blue dye. *Chemical Engineering Journal*, 164(1): 77-84.
- [11] da Silva Perez, D., Castellan, A., Grelier, S., Terrones, M.G., Machado, A.E., Ruggiero, R. and Vilarinho, A.L., 1998. Photochemical bleaching of chemical pulps catalyzed by titanium dioxide. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 115(1): 73-80.
- [12] Kumar, P., Kumar, S. and Bhardwaj, N. K., 2011. Photocatalytic oxidation of elemental chlorine free bleaching effluent with UV/TiO₂. In: Proceedings of the 2nd International Conference on Environmental Science and Technology (IPCBE), Feb 26-28 Singapore, V2, p 300-304.
- [13] Perez, D. D. S., Castellan, A., Nourmamode, A., Grelier, S., Ruggiero, R. and Machado, A. E., 2002. Photosensitized delignification of residual lignin and chemical pulp from Eucalyptus grandis wood. *Holzforchung*, 56(6): 595-600.
- [14] Castellan, A., Perez, D., Nourmamode, A., Grelier, S., Terrones, M. G. H., Machado, A. E. H. and Ruggiero, R., 1999. The improvement of the bleaching of peroxyformic sugar cane bagasse pulp by photocatalysis and photosensitization. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 10(3): 197-202.
- [15] Gellerstedt, G., Pranda, J. and Lindfors, E. L., 1994. Structural and molecular properties of residual birch kraft lignins. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 14(4): 467-482.

- [16] Deng, H., Lu, J., Li, G., Zhang, G. and Wang, X., 2011. Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. *Chemical Engineering Journal*, 172(1):326-334.
- [17] Zeinaly, F., Saraeian, A., Aryaie, M. M. and Kazemi, T.A., 2016. Investigating the effect of using oxygen delignification process on bagasse soda pulp properties. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 31(2): 261-279. (In Persian).
- [18] Mariano, M., El Kissi, N. and Dufresne, A., 2018. Cellulose nanomaterials: size and surface influence on the thermal and rheological behavior. *Polímeros*, 28(2):93-102.
- [19] Lapiere, L., Bouchard, J. and Berry, R., 2006. On the relationship between fibre length, cellulose chain length and pulp viscosity of a softwood sulfite pulp. *Holzforschung*, 60(4):372-377.
- [20] Chauvelon, G., Saulnier, L., Buleon, A., Thibault, J. F., Gourson, C., Benhaddou, R., Granet, R. and Krausz, P., 1999. Acidic activation of cellulose and its esterification by long-chain fatty acid. *Journal of Applied Polymer Science*, 74(8):1933-1940.
- [21] Djafari, P.S., Ranjbar, J. and Rasooly Garmaroudy, E., 2017. Production of Cellulose Nanofiber (CNF) from wheat straw by carboxylation pretreatment. *Journal of Forest and Wood Products*, 70(4):681-689. (In Persian).
- [22] Conners, T.E. and Banerjee, S., 1995. *Surface analysis of paper*. CRC Press, Florida, USA, 337 p.
- [23] Koubaa, A. and Koran, Z., 1995. Measure of the internal bond strength of paper/board. *Tappi Journal*, 78(3): 103-112.
- [24] Kaur, D., Bhardwaj, N. K., & Lohchab, R. K. (2019). Impact of modifying conventional chlorine dioxide stage to hot chlorine dioxide during rice straw pulp bleaching on pulp, paper and effluent characteristics. *Cellulose*, 26(12), 7469-7482.
- [25] Vaysi, R., and Bagheri, A. (2018). Investigation and comparison the properties of total chlorine free (TCF) and elemental chlorine free (ECF) bleached bagasse soda pulp. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 32(4):473-485. (In Persian).
- [26] Page, D. and MacLeod, J.M., 1992. Fiber strength and its impact on tear strength. *Tappi journal*, 75(1): 172-174.
- [27] Lin, B., He, B., Liu, Y. and Ma, L., 2014. Correlation analysis for fiber characteristics and strength properties of softwood kraft pulps from different stages of a bleaching fiber line. *BioResources*, 9(3): 5024-5033.
- [28] Zeinaly, F. and DEHGHANI, M., 2013. A comparison between alkali peroxide and activated peroxide processes in bleaching hardwoods chemi-mechanical pulp. *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 3(2): 91-103. (In Persian).
- [29] Tripathi, P., Kumar, V., Joshi, G., Singh, S. P., Panwar, S., Naithani, S. and Nautiyal, R., 2013. A comparative study on physico-chemical properties of pulp and paper mill effluent. *Int. Journal of Engineering Research and Applications*, 3(6): 811-818.

Use of titanium dioxide nanoparticles and aqueous methylene blue on ECF bleaching of bagasse pulp

Abstract

This research was carried out with the aim of bleaching of soda-bagasse pulp, produced in the Pars paper industry, with oxygen (O), chlorine dioxide (D), and hydrogen peroxide (P) in the presence of titanium dioxide nanoparticle (T) as photo catalyzer and methylene blue (M) as an alternative to sodium hypochlorite (H). Bleaching of pulp was performed in sequences of O, OD, OD (Ep) T1, OD (Ep) T2, OD (Ep) T1m and OD (Ep) T2m. The physical and mechanical properties of pulp and handsheets were measured as well as COD of effluents. According to the results, the kappa number of the pulp was reduced in two treatments of OD (Ep) T1m, and OD (Ep) T2m and was the same as the control sample, bleached with HH conventional sequence in the Pars paper industry. However, the degree of polymerization of the two recent treatments was twice more than that of the control sample. The results of degree of brightness showed that the OD (Ep) T1, OD (Ep) T2, OD (Ep) T1m, and OD (Ep) T2m sequences can result in the same degree as the bleached control sample of the Pars paper industry (75% ISO). Also, results showed that by replacing the HH sequence with OD (Ep) T1m and OD (Ep) T2m sequences with the same kappa number, an improvement in bleached pulp yield (3%), viscosity (207%), degree of polymerization (213%) of pulp, opacity (5%), tensile strength index (2.7%) and tear index (49%) of the paper can be expected, while the COD of effluent would decrease by 30%. In general, the use of titanium dioxide nanoparticles and aqueous methylene blue in OD (Ep) bleaching sequence can result in the higher pulp brightness and strength properties of paper.

Keywords: Bagasse, Bleaching, Titanium Dioxide nanoparticle, Methylene Blue, Degree of Polymerization.

Pejman Rezayati-Charani^{1*}
Mohammad Hadi Moradian²
Mahmoud Kherad¹
Mohammad Hadi Aryaie Monfared³

¹ Assistant professor, Department of Cellulose Industries Engineering, Faculty of Natural Resources, Behbahan Khatam Alanbia University of Technology, Behbahan, Iran

² MS Graduated from the Department of Cellulose Industries Engineering, Faculty of Natural Resources, Behbahan Khatam Alanbia University of Technology, Behbahan, Iran

³ Assistant professor, Paper Sciences and Engineering Department, Wood and Paper Engineering Faculty, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran

Corresponding author:
p.rezayati@gmail.com

Received: 2019/09/03
Accepted: 2019/10/27