

Evaluation of Printability Indexes of Testliner Paper Sized by The Extracted Lignin of Soda Pulping

Omid Ghaffarzadeh¹, Sahab Hedjazi^{2*}, Ali Abdulkhani³, Maryam Ataefard⁴, Mohammad J. Taherzadeh⁵

1- Department of Natural Resources, Faculty of Agriculture and Natural Resources, University of Mohaghegh Ardabili, P.O. Box: 56199-13131, Ardabil, Iran

2- Department of Paper Science and Engineering, Faculty of Wood and Paper Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, P.O. Box: 49138-15739, Gorgan, Iran

3- Tehran University, Faculty of Natural Resources, P.O. Box: 77871-31587, Karaj, Iran

4- Department of Printing Science and Technology, Color Physics Faculty, Institute for Color Science and Technology, P.O. Box: 16688-36471, Tehran, Iran

5- Bioprocess Technology Department, University of Borås, Borås, P.O. Box: S-501 90, Borås, Sweden

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 18-02-2024

Accepted: 09-07-2024

Available online: 16-09-2024

Print ISSN: 1735-8779

Online ISSN: 2383-2169

DOI: 10.30509/JCST.2024.167278.1223

Keywords:

Sizing

Printability

Optical properties

Test liner paper

Lignin

ABSTRACT

In this research, it was aimed to investigate the production of a sizing agent based on lignin extracted from the soda black liquor. The crude lignin was subjected to a chemical modification process, i.e., sulfomethylation, in order to improve its reactivity ratio and to increase its solubility in water. Unmodified/ sulfomethylated lignin were mixed with starch and then, applied on the test liner papers by surface. The SEM micrograph of the treated papers surface indicated capability of soda lignin to fill the pores and to prepare for a homogeneous film on the paper surface. The roughness increased by 20 % in case of a paper treated with unmodified lignin. The lightness decreased for the paper sized with unmodified lignin compared to the control paper. The results indicated the positive effect of the chemical modification and or starch usage in improvement of the lightness and yellowness. The optical density measurement indicated higher relative values for lignin-based solutions either unmodified or modified ones.

*Corresponding author: * shedjazi@gau.ac.ir





بررسی چاپ‌پذیری کاغذ تست لاینر آهارزنی شده با لیگنین حاصل از فرآیند خمیر کاغذسازی سودا

امید غفارزاده^۱، سحاب حجازی^{۲*}، علی عبدالخانی^۳، مریم عطائی‌فرد^۴، محمدجعفر طاهرزاده^۵

۱- استادیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران، صندوق پستی: ۵۶۱۹۹-۱۳۱۳۱

۲- دانشیار، گروه علوم و مهندسی کاغذ، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران، صندوق پستی:

۴۹۱۳۸-۱۵۷۳۹

۳- استاد، گروه صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه تهران، دانشکده منابع طبیعی کرج، کرج، ایران، صندوق پستی: ۷۷۸۷۱-۳۱۵۸۷

۴- دانشیار، گروه علوم و فناوری چاپ، دانشکده فیزیک رنگ، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۶۸۸-۳۶۴۷۱

۵- استاد، عضو هیات علمی گروه فرآوری زیستی، دانشکده بازیابی منابع زیستی، دانشگاه بوریس سونند، سوئد، صندوق پستی: S-501 90

چکیده

در این پژوهش تولید ماده آهاردهی بر پایه لیگنین استحصال شده از مایع پخت سیاه باقی‌مانده از فرایند خمیر کاغذسازی سودا بررسی شد. لیگنین استحصال شده ابتدا برای بهبود میزان واکنش‌پذیری و افزایش قابلیت انحلال در آب طبق پروتکل فرایند سولفومتیل‌دار کردن، تحت اصلاح شیمیایی قرار گرفت. سپس سطح کاغذ آزمون لاینر با لیگنین اصلاح نشده (خام) و لیگنین سولفومتیل‌دار شده به طور خالص و یا در ترکیب با نشاسته پوشش‌دهی شد. تصاویر SEM حاکی از مطلوبیت لیگنین سودا برای پر کردن منافذ و ایجاد یک فیلم همگن در سطح کاغذ است. مقدار زبری در کاغذ تیمار شده با لیگنین اصلاح نشده به طور نسبی افزایش یافت. نتایج حاکی از تاثیر مطلوب اصلاح شیمیایی لیگنین در بهبود مقدار روشنی کاغذها است. اگرچه، شاخص زردی برای تیمار حاوی لیگنین اصلاح نشده به مقدار قابل ملاحظه‌ای کمتر از تیمار شاهد بود، اما افزودن نشاسته و یا اصلاح شیمیایی لیگنین باعث افزایش نسبی مقدار شاخص زردی شد. نتایج حاکی از افزایش مقدار دانسیته نوری برای کاغذهای آهاردهی شده با لیگنین خالص است.

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱۱/۲۹

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۴/۱۹

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۳/۰۶/۲۶

شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۸۷۷۹

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۱۶۹

DOI: 10.30509/JCST.2024.167278.1223

واژه‌های کلیدی:

آهارزنی

چاپ‌پذیری

ویژگی‌های نوری

کاغذ آزمون لاینر

لیگنین



۱- مقدمه

۱-۱- آهارزنی سطحی کاغذ

هدف از آهارزنی در درجه اول بهبود نسبی مقاومت کاغذ در برابر جذب آب و سایر مایعات است. سازوکار آهارزنی، پوشش‌دهی الیاف با ماهیت آبدوست با ماده آهارزنی با ماهیت آب‌گریز است. آهارزنی به دو دسته آهارزنی داخلی و آهارزنی سطحی تقسیم می‌شود. در آهارزنی داخلی، ماده آهارزنی در پایانه تر ماشین کاغذ به سوسپانسیون کاغذ اضافه می‌شود، در حالی که در آهارزنی سطحی، عامل آهارزنی در پرس آهارزنی به کاغذ اضافه می‌شود. همچنین عامل آهارزنی را می‌توان با توجه به ویژگی‌های کاربردی (واکنش‌پذیر یا غیر واکنش‌پذیر) دسته‌بندی کرد. در بخش خشک‌کن ماشین کاغذسازی، عوامل آهارزنی واکنش‌پذیر با الیاف سلولزی پیوند شیمیایی یا فیزیکی تشکیل می‌دهند که خاصیت آب‌گریزی بستر را توسعه می‌دهند. عوامل آهارزنی غیرواکنش‌پذیر برای ایجاد مقاومت در برابر رطوبت کاغذ، بدون اتصال به الیاف، به سطح بالایی از آب‌گریزی احتیاج دارند، اما اثر آب‌گریزی آنها، ناپایدار و گذرا است (۱) در فناوری جدید آهارزنی سطحی، علاوه بر آب‌گریزی، در بعضی موارد بهبود ویژگی‌های فیزیکی، مکانیکی و به ویژه چاپ‌پذیری و بهبود کیفیت سطح ممکن است اهمیت بیشتری پیدا کنند. از این رو، عبارتی نظیر اصلاح‌کننده سطحی یا بهبوددهنده سطحی، مناسب‌تر از عبارت ماده آهاردهی سطحی است. فرمول‌بندی متداول آهار سطحی شامل نشاسته، عامل آهارزنی سطحی و برخی از مواد افزودنی است. عامل آهارزنی سطحی باعث کاهش جذب آب و افزایش مقاومت کاغذ شده و از طریق کنترل میزان نفوذ مرکب باعث بهبود کیفیت چاپ‌پذیری می‌شود (۲). همچنین افزودن رنگدانه به عامل آهارزنی سطحی با افزایش صافی سطح کاغذ می‌تواند باعث بهبود مضاعف ویژگی‌های نوری، افزایش چگالی و بهبود قابلیت چاپ شود (۳). در حال حاضر، کارخانه‌های کاغذسازی در سرتاسر دنیا، از نشاسته خام و عمدتاً مشتقات آن از قبیل نوع آنزیم، اکسید شده (آنیونی) و یا کاتیونی برای آهاردهی سطحی کاغذ استفاده می‌کنند؛ نشاسته ذاتاً به آب حساس بوده و به ویژه با توجه به ماهیت ساختاری می‌تواند مورد حمله عوامل زیستی قرار گیرد. به علاوه با توجه به عدم تولید نشاسته به عنوان یک ماده جانبی در فرآیندهای تولید خمیر و کاغذ و قابلیت بالای آن برای کاربرد در چند بخش مختلف در کارخانه‌های کاغذسازی، این ماده باید از بازار تامین شود که خود هزینه مضاعفی را به کاغذساز تحمیل می‌کند. بنابراین کارخانه‌های کاغذسازی تحت الشعاع تغییر قیمت نشاسته خواهند بود که با توجه به کاربرد گسترده آن در سایر صنایع به ویژه صنایع غذایی و تهیه خوراک، این نوسان قیمت در حال افزایش است. از سوی دیگر نشاسته به عنوان یک ماده غذایی در صنایع غذایی بسیار

پرمصرف است و با توجه به افزایش جمعیت جهان و تقاضای روز افزون برای غذا، در راستای ایجاد امنیت غذایی جایگزین کردن حداقل بخشی از آن با فرآورده‌های غیرغذایی می‌تواند مهم باشد. لذا تلاش برای جایگزینی نشاسته در صنعت کاغذسازی در موارد ممکن با سایر مواد و ترکیبات مطرح است.

۲-۱- مایع سیاه باقی‌مانده فرآیند تولید خمیر کاغذ

۲-۱-۱- استخراج لیگنین و کاربرد آن در آهارزنی سطحی

مایع سیاه باقی‌مانده پخت^۱ یا به اختصار مایع سیاه به عنوان پساب واحدهای خمیرکاغذسازی، یک مخلوط با ساختار بسیار پیچیده و عمدتاً شامل اجزای تخریب‌شده لیگنینی، پلی‌ساکاریدهای سلولزی و همی سلولزی، مواد استخراجی و معدنی و نیز مواد شیمیایی باقی‌مانده پخت با ساختارهای شیمیایی متنوع است (۴). در کارخانه‌های بزرگ تولید خمیر کاغذ، مایع سیاه باقی‌مانده ابتدا در واحد تبخیرکننده، تغلیظ و سپس در کوره بازیابی برای تأمین انرژی سوزانده می‌شود (۵). تولید انرژی یا بازیابی مواد شیمیایی در کارخانه‌های با ظرفیت پایین که عمدتاً از گیاهان لیگنوسلولزی غیرچوبی استفاده می‌کنند، به دلیل هزینه‌های بالای سرمایه‌گذاری در بخش بازیابی و همچنین وجود سیلیس در این منابع، عملاً وجود نداشته و مایع سیاه باقی‌مانده پخت عمدتاً به محیط زیست تخلیه می‌گردد (۶). در فرآیندهای قلیایی، ساختارهای لیگنینی موجود در مایع سیاه، قابل رسوب‌دهی و استحصال است. لیگنین به واسطه دارا بودن یک ساختار منحصر به فرد و تولید بالا در مقیاس جهانی ممکن است در قالب سکوه‌های جدید مورد ارزیابی قرار گیرد. در یک دیدگاه جدید، هم لیگنین استحصال شده و هم کل مایع پخت سیاه فراتر از یک پسماند مورد ارزیابی قرار می‌گیرند. بنابراین لیگنین می‌تواند با ایجاد ارزش افزوده به عنوان یک محصول جانبی فرآیند خمیرکاغذسازی مورد تحقیق و بهره‌برداری قرار گیرد (۷). بحث جایگزینی لیگنین حاصل از مایع سیاه باقی‌مانده پخت به عنوان ماده آهاردهی از هر دو بعد فنی و اقتصادی تأثیرات مثبتی در کارخانه خمیر کاغذ می‌تواند ایجاد کند (۸). مطالعاتی با هدف ایجاد ارزش افزوده از لیگنین از طریق تبدیل آن به مواد شیمیایی مختلف و فرآورده‌های جانبی در حال انجام است. البته تاکنون، فقط مقادیر بسیار کمی از لیگنین تولید شده صنعتی (۲ درصد) برای تولید محصولات با ارزش افزوده اعم از پراکنده‌سازها، چسب‌ها و مواد فعال سطحی و یا به عنوان آنتی‌اکسیدان در تولید پلاستیک و لاستیک استفاده می‌شود (۹-۱۴). کاربرد لیگنین با هدف بهبود کیفیت سطحی، چاپ‌پذیری و ویژگی‌های مکانیکی مورد مطالعه قرار گرفته است. از نظر تئوری و عملی نیز مشاهده شده است که بسته به نوع و کاربرد لیگنین مورد استفاده، امکان بهبود میزان آب‌گریزی و

1- Black Liquor

کمتری در آب دارد. علت این است که در فرآیند سودا، آنیون هیدروکسید با لیگنین واکنش داده و باعث قطعه قطعه شدن و تولید ترکیبات با وزن مولکولی متفاوت می‌شود که در محدوده pH خنثی، در آب غیر قابل حل هستند. با بهبود انحلال‌پذیری لیگنین سودا، کاربردهای آن گسترده‌تر می‌گردد. از مواد شیمیایی رایج برای سولفون‌دار کردن لیگنین، می‌توان به سولفوریک اسید، بی‌سولفات سدیم، سولفات سدیم، کلروسولفوریک اسید و تری اکسید گوگرد اشاره کرد. سولفون‌دار کردن یک روش موثر برای اصلاح مواد لیگنوسلولوزی و تولید ترکیبات پلی الکترولیت قابل حل در آب از لیگنین اکالیپتوس و سلولز است (۲۱). کوپاچیچ^۴ و همکارانش (۸) تاثیر استفاده از لیگنین کرافت و لیگنوسولفونات را در بهبود ویژگی‌های مقاومتی و آب‌گریزی سطحی مقوا را بررسی کردند. نتایج نشان داد که ویژگی‌های مقاومتی کاغذ آهار شده با لیگنین نسبت به کاغذ آهار نشده به میزان ۱۰ درصد افزایش یافت. به علاوه نتایج حاکی از افزایش میزان آب‌گریزی و مقاومت کاغذ در برابر عبور هوا بود. پل و اینوود^۵ (۲۲) اثر فرآیند سولفون‌دار کردن لیگنین کرافت را برای تولید محصولات با ارزش قابل حل در آب بررسی کردند. در این پژوهش ابتدا به منظور افزایش واکنش‌پذیری لیگنین کرافت تحت فرآیند فنل‌دار کردن و هیدروکسی‌متیل‌دار کردن و سپس تیمار با سولفیت سدیم قرار گرفتند. مشاهده شد که در اثر فرآیند سولفون‌دار کردن، انحلال‌پذیری لیگنین به طور نسبی افزایش می‌یابد.

در طول دهه گذشته، پلیمرهای سازگار با محیط زیست مانند نشاسته برای جایگزینی با مواد پایه نفتی که در حال حاضر در بسته‌بندی‌ها و سایر کاربردها استفاده می‌شود، بسیار مورد توجه بوده‌اند (۲۳). در این کامپوزیت، لیگنین در تشکیل سامانه‌های دو فازی یا کامپوزیت مورد استفاده قرار گرفته و هیچ اختلاط همگن با اجزای دیگر رخ نداده است. مطالعه ویژگی‌های مکانیکی کامپوزیت‌های بر پایه نشاسته نشان داده است که با افزودن لیگنین می‌توان مقاومت کامپوزیت‌ها نسبت به نفوذ آب را افزایش داد (۲۴). ترکیب نشاسته و لیگنین می‌تواند از طریق پیوند هیدروژنی یک مجموعه نشاسته-لیگنین را تشکیل دهد (۲۵). آمجات خان^۶ و همکارانش (۲۶) لیگنین حاصل از مایع سیاه باقی‌مانده پخت کرافت را استخراج و سپس کربوکسی‌متیل‌دار کردند. فرمول‌بندی مذکور به طور مجزا و یا همراه با ریزبلور سلولز با/ بدون نشاسته به سطح کاغذ اعمال شد. نتایج نشان داد که ترکیب سه‌گانه لیگنین کربوکسی‌متیل/ ریزبلور سلولز/ نشاسته به عنوان محلول پوشش‌دهی موجب افزایش شاخص کشش کاغذ شد. استفاده از ترکیب ریزبلور سلولز و نشاسته به عنوان محلول پوشش‌دهی نیز موجب افزایش ۱۰ درصدی شاخص کشش کاغذ شد.

توسعه ویژگی‌های سطحی کاغذ وجود دارد. کاربرد لیگنین حاصل از مایع سیاه باقی‌مانده پخت کرافت پهن‌برگان و پخت سودای باگاس در فرمول‌بندی ماده پوشش‌دهی با هدف بالا بردن ویژگی‌های حرارتی و ممانعتی کاغذ کرافت توسط موسوی و همکارانش (۱۵) بررسی شده است. ویژگی‌های حرارتی و همچنین ویژگی‌های ممانعتی افزایش یافته و در مقابل افت مقاومت کششی در کاغذ حاصل شده است. تنگ^۱ و همکارانش (۱۶) مشاهده کردند که اعمال لیگنین حاصل از مایع سیاه باقی‌مانده پخت کرافت را در مقادیر ۵ تا ۲۹ درصد بر روی مقواهای حاصل از الیاف ذرت باعث افزایش ویژگی‌های مقاومتی و آب‌گریزی مقوا می‌شود. هان و چو^۲ (۱۷) مایع پخت سیاه باقی‌مانده حاصل از فرآیند کرافت را به عنوان آهار بر روی کاغذ بسته بندی اعمال کردند. نتایج حاکی از بهبود مقاومت‌های خشک کاغذ بود. در این فرآیند آلوم به مقدار ۲.۵ درصد وزنی اضافه شد. نتایج نشان داد که استفاده هم‌زمان از مایع پخت سیاه و آلوم موجب بهبود مقاومت‌ها می‌شود. به علاوه امکان استفاده صنعتی از ترکیب دو ماده فوق وجود دارد. تصور بر این است که مایع پخت سیاه اعمال شده به داخل منافذ کاغذ نفوذ کرده و موجب افزایش سطح پیوندی الیاف می‌شود. به علاوه اعمال این دو ماده موجب بهبود قابلیت آب‌گریزی کاغذ می‌شود.

۱-۲-۲-۱- اصلاح شیمیایی لیگنین و بهبود انحلال‌پذیری آن

اگرچه لیگنین حاصل از فرآیندهای خمیر کاغذسازی قلیایی سودا و عمدتاً کرافت فراوان بوده و دارای کاربردهای صنعتی بسیار است، اما برخلاف لیگنوسولفونات‌های حاصل از فرآیندهای خمیر کاغذسازی سولفیت اسیدی و بی‌سولفیت در آب نامحلول بوده و واکنش‌پذیری کمی دارند. یکی از راه‌های افزایش قابلیت کاربرد این نوع لیگنین‌ها اصلاح شیمیایی آنها با روش سولفومتیل‌دار کردن است که در مقایسه با سایر مواد مبتنی بر چوب مانند سلولز به راحتی قابل اصلاح است. ویجاپالاکشمی^۳ و همکارانش (۱۸)، اصلاح لیگنین‌های قلیایی به ویژه کرافت به دلیل پیچیدگی ساختاری، با چالش‌های اساسی مواجه است. روش‌های مختلفی از قبیل متوکسیل‌زدایی، کاهش (احیا)، اکسایش، آب‌کافت، فنل‌دار کردن، هیدروکسی‌متیل‌دار کردن و تیمارهای بیولوژیکی برای اصلاح ساختار لیگنین گزارش شده است.

برای اصلاح شیمیایی لیگنین قلیایی و تبدیل آن به فرآورده‌های با انحلال‌پذیری نسبی بیشتر در آب از روش‌های سولفون‌دار کردن و سولفومتیل‌دار کردن نیز می‌توان استفاده کرد. لیگنوسولفونات‌ها به دلیل داشتن قابلیت انحلال نسبی در آب، در موارد مختلف از جمله اندود کردن کاغذ و بسیاری از موارد دیگر کاربرد دارند (۲۰، ۱۹). لیگنین سودا اما در مقایسه با لیگنوسولفونات، انحلال‌پذیری نسبی

4- Kopic
5- Paul & Inwood
6- Amjath Khan

1- Theng
2- Han & Cho
3- Vijayalakshmi

۲-۲-۲- اصلاح شیمیایی (سولفومتیل دار کردن) لیگنین

فرآیند تهیه لیگنین سولفومتیل در یک بالن سه دهانه ۵۰۰ میلی‌لیتری و بر روی یک هم‌زن مغناطیسی و در محفظه هود آزمایشگاهی برای مکش بخارات ایجاد شده انجام گرفت. ابتدا ۲ گرم لیگنین اصلاح نشده با ۰٫۲ گرم فرمالدهید در دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶۰ دقیقه و با شدت ۳۰۰ دور بر دقیقه ترکیب شد. pH محلول با افزودن هیدروکسید سدیم در عدد ۹ تنظیم شد. پس از گذشت مدت زمان مذکور، سولفیت سدیم به مقدار ۰٫۲ گرم به مخلوط اضافه شد. این مرحله به مدت ۵ ساعت و در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد انجام گرفت (۲۲).

۲-۳- تهیه محلول نشاسته

برای تهیه محلول نشاسته، ۴ گرم از پودر نشاسته آنیونی به تدریج در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شده و تا محدوده دمای ۸۰ تا ۹۵ درجه سانتی‌گراد و با شدت ۳۵۰ دور در دقیقه هم‌زده شد. پس از گذشت ۱۵ تا ۲۰ دقیقه از جوشیدن محلول، حرارت به تدریج کاهش داده شد تا از سرد شدن یک‌باره محلول جلوگیری شود. محلول تهیه شده یکنواخت، همگن بوده و ذرات نامحلول در آن با چشم غیرمسلح قابل مشاهده نبود.

۲-۴- تهیه محلول ترکیبی بر پایه لیگنین و نشاسته

لیگنین خام و سولفومتیل به طور جداگانه در محیط قلیایی (pH=۹) در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد با شدت ۳۵۰ دور در دقیقه در آب قلیایی شده (با هیدروکسید سدیم ۱ مولار) حل شدند. هر دو مخلوط فوق‌الذکر با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ فرآوری شده و قسمت نامحلول آن‌ها جداسازی و کنار گذاشته شدند. محلول‌های ترکیبی لیگنین-نشاسته برای تیمارهای شامل لیگنین اصلاح نشده (خام) با دو نسبت ترکیبی لیگنین (جزء محلول در گریزانه) به نشاسته ۱۰۰ به صفر درصد و ۲۵ به ۷۵ درصد تهیه شدند. نسبت‌های مذکور برای لیگنین سولفومتیل نیز انتخاب گردیدند. شماره تیمارها به شرح جدول ۱ است.

۲-۵- آهاردهی سطحی کاغذ

در این مرحله، محلول‌های آهاردهی پنج‌گانه (به شرح جدول ۱) با استفاده از یک میله پوشش‌دهنده^۱ دستی (شکل ۱) به سطح کاغذهای آزمون لاینر اعمال شدند. ضخامت شیارهای میله پوشش‌دهنده ۴۰ میکرون بود. کاغذهای آهاردهی شده به مدت ۷ الی ۱۰ دقیقه درون کوره آزمایشگاهی با دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شده و بعد از نگهداری به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط به کیسه‌های زیپ‌دار بزرگ منتقل شدند.

شماره برداشت موم^۱ به عنوان یکی از ویژگی‌های چاپ، بررسی و مشاهده شد که در چاپ افسست، این پارامتر در نمونه‌های تیمار شده با نشاسته و لیگنین کربوکسی متیل دار شده افزایش یافت. به علاوه مقدار ماتی هم در نمونه‌های تیمار شده با لیگنین کربوکسی متیل و هم در کاغذهای تیمار شده با ریزبلور سلولز افزایش یافت. با توجه به کمبود مطالعات در زمینه اصلاح شیمیایی لیگنین باقی‌مانده مایع سیاه پخت با هدف استفاده به عنوان عامل آهاردهی سطحی کاغذ، این پژوهش با هدف آهاردهی سطحی کاغذ تست لاینر با استفاده از لیگنین سودا اصلاح شده به روش سولفومتیل دار کردن^۲ انجام شد. در این زمینه ویژگی‌های نوری و چاپ‌پذیری کاغذهای تیمار شده اندازه‌گیری شدند.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

کاغذ مورد استفاده در این پژوهش از نوع آزمون لاینر و با گرماژ ۵ ± ۱۳۰ از شرکت سلولز^۳ سوئد تهیه شد. مایع سیاه باقی‌مانده پخت حاصل از فرآیند خمیرسازی سودا از باگاس (تفاله نیشکر) از کارخانه کاغذسازی پارس واقع در شهر هفت تپه در استان خوزستان تهیه شد. نشاسته مورد استفاده در این تحقیق از نوع اصلاح شده و آنیونی بود که از شرکت گلوکوزان واقع در شهرک صنعتی البرز در استان قزوین تهیه شد. مواد شیمیایی شامل سولفوریک اسید، سولفیت سدیم، هیدروکسید سدیم و کربوکسی متیل سلولز از شرکت زیگما آلدریج^۴ تهیه شده‌اند. مرکب‌های مورد استفاده در چهار رنگ اصلی سیاه، فیروزه‌ای، ارغوانی و زرد از شرکت مرکب ایران تهیه شدند. فرمالدهید با غلظت ۳۷ درصد از شرکت شیمی دارویی نوترون^۵ تهیه شد.

۲-۲- لیگنین

۲-۲-۱- استخراج لیگنین از مایع سیاه

برای این منظور از روش تیتراسیون اسیدی استفاده شد (۲۷). سولفوریک اسید ۶ مولار به صورت تدریجی (قطره قطره) اضافه شد. تیتراسیون با سولفوریک اسید تا مرز کاهش pH به ۳ تا ۲٫۵ ادامه داده شده و سپس، مخلوط حاصل صاف شد. نمونه صاف شده مذکور پس از خشک شدن در هوای آزاد^۶، در اتانول ۷۰ درصد غوطه‌ور شد. محلول پس از گذشت ۲۴ ساعت، صاف شده و پس از خشک شدن در هوای آزاد به عنوان "لیگنین اصلاح نشده"^۷ برای استفاده در مراحل بعدی در کیسه‌های پلی اتیلنی و در دمای اتاق ذخیره شد.

- 1- Wax pick number
- 2- Sulfomethylation
- 3- Swedish Cellulose AB (SCA) company
- 4- Sigma Aldrich
- 5- Neutron
- 6- Air-dried
- 7- Unmodified

8- Bar coater



شکل ۱: پوشش‌دهنده دستی برای آهارزنی کاغذ.

Figure 1: Hand Bar coater for paper sizing .

جدول ۱: مشخصات تیمارها.

Table 1: List of treatments.

Code	Type of Sizing material	Ratio % (Unmodified lignin/ Starch)	Code	Type of Sizing material	Ratio % Sulfomethylated lignin/ Starch)
1	Control	-	4	Sulfomethylated lignin	100 to 0
2	Unmodified lignin	100 to 0	5	Sulfomethylated lignin + starch	25 to 75
3	Unmodified lignin + starch	25 to 75	6	Starch	100 to 0

روشنایی (L^*)، مقدار (a^*)؛ مشخصه رنگ کاغذ از لحاظ قرمز (+) و سبز (-) بودن و مقدار (b^*)؛ مشخصه رنگ از لحاظ آبی (-) و زرد (+) بودن کاغذ است. اندازه‌گیری شاخص‌ها در حداقل چهار نقطه مختلف هر کاغذ (یکی در مرکز و بقیه در پیرامون) و سپس تعیین مقادیر میانگین انجام شد. برای رسم نمودارهای رنگ‌سنجی از نرم‌افزار MATLAB، نسخه ۲۰۱۸ استفاده شد.

۹-۲- چگالی نوری

چگالی نوری^۳ کاغذها با اسپکتروفوتومتر $S900$ (Jhara) ایالات متحده آمریکا) اندازه‌گیری شد. چگالی نوری صرفاً برای کاغذهایی که در سطح آنها مرکب اعمال شده است، محاسبه می‌شود. چگالی نوری نسبت نور منعکس شده از سطح سفید کاغذ به نور منعکس شده از سطح چاپ شده (مشکی) کاغذ است. چگالی نوری نشان دهنده ضخامت بیشتر لایه مرکب و بیانگر شبکه بارزتر پوشش و اتصال قوی‌تر کاغذ پایه و مرکب می‌باشد. این ویژگی تاثیر قابل توجهی بر کیفیت تکثیر نسخه چاپ شده دارد و مقادیر ۱ تا ۲ به عنوان محدوده قابل قبول به حساب می‌آیند. برای تعیین تاثیر آهاردهی سطحی با لیگنین بر ویژگی‌های چاپ‌پذیری کاغذ، مقدار چگالی نوری برای کاغذهای آزمونی چاپ شده با مرکب سیاه^۴ برای تیمارها محاسبه شدند. انتخاب مرکب سیاه برای انجام چاپ، با توجه به ارجحیت آن در مقوله بسته‌بندی نسبت به سه رنگ اصلی دیگر بود.

۶-۲- مورفولوژی سطحی

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ یکی از پرکاربردترین خدمات آنالیز و یک روش میکروسکوپی با قابلیت بزرگ‌نمایی بالا است که می‌توان با استفاده از آن به بررسی مورفولوژی، ترکیب و ساختار سطح در ابعاد میکرون یا حتی نانو پرداخت. دستگاه میکروسکوپ الکترونی مورد استفاده در این پژوهش از نوع Quanta ۲۵۰ در آزمایشگاه دانشکده فنی دانشگاه تهران است که با دقت ۲۰ نانومتر، تصویرسازی از نمونه‌ها را انجام می‌دهد. نمونه‌ها در ابعاد 1×1 سانتی‌متر مربع برش خورده و قبل از انجام آزمون، با لایه‌ای از طلا پوشش‌دهی شدند.

۷-۲- زبری

مقدار زبری^۲ آزمون لاینر(های) مورد بررسی طبق استاندارد om-15 T555 آیین نامه Tappi ارزیابی شد.

۸-۲- ویژگی‌های نوری (L^* , a^* , b^*)

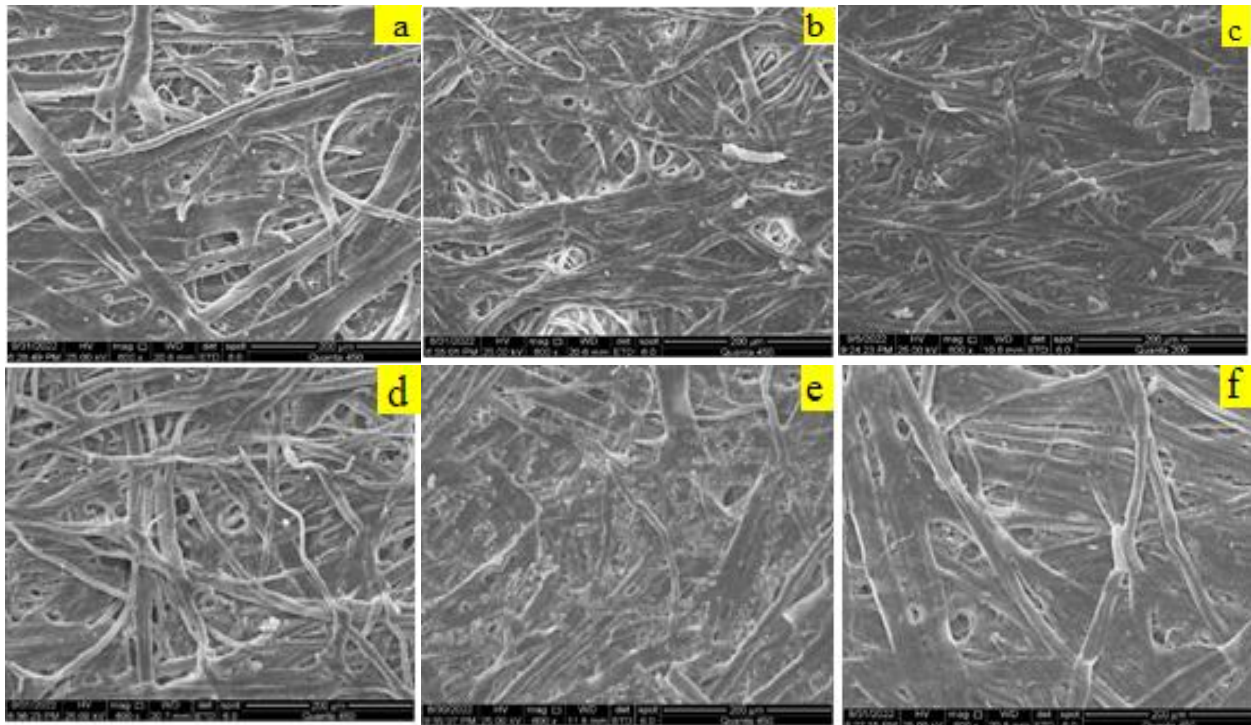
کاغذهای آهاردهی شده (تیمارهای پنج‌گانه) با استفاده از مرکب‌های فلکسوگرافی بر پایه آب و با استفاده از میله پوشش‌دهی دستی (شکل ۲) مرکب‌زنی (اعمال چاپ) شدند. برای تعیین اثر لایه پوشش‌دهی اعمال شده بر رنگ کاغذ از دستگاه L^* , a^* , b^* موجود در پژوهشگاه رنگ تهران استفاده شد. طبق آیین نامه T-524 از سیستم سه محوری برای بیان رنگ استفاده می‌شود. شاخص‌های نوری کاغذها شامل مقدار

3- Optical density

4- Black ink

1- Scanning Electron Microscopy (SEM)

2- Roughness



شکل ۲: تصاویر SEM (×۲۰۰) مربوط به تیمارهای (a) ۱؛ تیمار (b) ۲، تیمار (c) ۳، تیمار (d) ۴، تیمار (e) ۵ و تیمار (f) ۶.

Figure 2: SEM images for treatment (a) 1; treatment (b) 2; treatment (c) 3; treatment (d) 4, treatment (e) 5 and treatment (f) 6.

در شکل ۲f نیز مربوط به ذرات نشاسته هستند (تیمار ۶). تیمارهای حاوی نشاسته لایه آهار، پخش‌شدگی مناسب‌تری در سطح الیاف ایجاد کرده است. به طوری که لایه آهار موجود در سطح کاغذ در تیمار ۳ (شکل ۲c) به ترتیب سطوح نسبتاً یکنواخت‌تری نسبت به تیمار ۲ (شکل ۲b) دارد. همچنین لایه آهار موجود در سطح کاغذ در تیمار ۵ (شکل ۲e) سطح نسبتاً یکنواخت‌تری نسبت به تیمار ۴ (شکل ۲d) دارد. اگرچه دو فیلم آهار مربوط به لیگنین و نشاسته از نظر پوشش نسبتاً مشابه هستند، اما پیوستگی فیلم آهار در نمونه‌های حاوی نشاسته بارزتر است. نتایج مشابهی در زمینه آهاردهی با لیگنین‌های کرافت و سودا نیز گزارش شده است (۸). نتایج حاکی از تشکیل فیلم‌هایی یکنواخت در سطح کاغذ در حضور و عدم حضور نشاسته است.

۲-۳- زبری

زبری سطح کاغذ آهاردهی شده با لیگنین اصلاح نشده، تفاوت بارزی نسبت به تیمار شاهد دارد (شکل ۳). مقدار زبری برای کاغذ آهاردهی شده با لیگنین اصلاح نشده مقدار ۱۸۰۰ میلی‌لیتر بر دقیقه را نشان می‌دهد؛ که حاکی از افزایش ۲۰ درصدی میزان زبری کاغذ است.

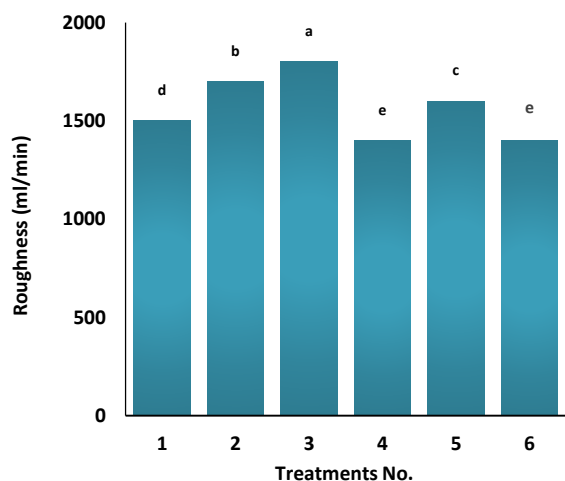
۱۰-۲- تجزیه و تحلیل آماری

داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار SPSS و رسم نمودارها در فضای Excel انجام شد. داده‌ها به صورت آزمایشات فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی با استفاده از تکنیک تجزیه واریانس یک طرفه تحلیل و مقایسه میانگین‌ها توسط آزمون دانکن در سطح معنی‌داری ۹۵ درصد انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مورفولوژی سطحی

شکل ۲ (a, b, c, d, e, f) تصاویر تهیه شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی (×۲۰۰) از سطح کاغذهای شاهد و آهاردهی شده (تیمار ۱ تا ۶) را نشان می‌دهند. مقایسه و ارزیابی ریزنگاره‌های میکروسکوپ الکترونی مذکور حاکی از وجود تفاوت محرز و مشهود بین این تیمارها است. نمونه شاهد عاری از گرانول‌های غیرپیوندی و منفرد می‌باشد. کاغذهای آهاردهی شده با محلول لیگنین سولفومتیله و لیگنین سولفومتیله-نشاسته (تیمارهای ۴ و ۵)، حاوی تعدادی گرانول تیره رنگ و منفرد هستند (شکل ۲d و ۲e) که حاکی از ریز شدن ذرات در اثر انجام اصلاح شیمیایی است. گرانول‌های سفید رنگ



شکل ۳: مقادیر زبری برای کاغذهای تست لاینر شاهد و آهاردهی شده.

Figure 3: Roughness value for control and sized test liners.

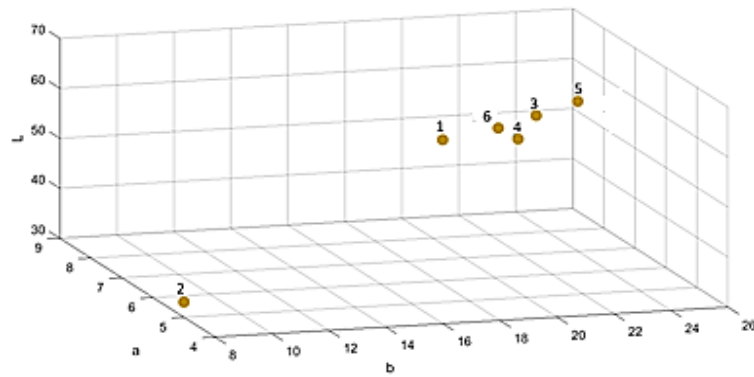
آهاردهی و فرمول‌بندی آن در کیفیت رنگ‌سنجی و چاپ‌پذیری کاغذها است. اگرچه برخی از نتایج حاکی از وجود یک الگوی مشابه در تاثیر نوع مرکب مانند مرکب زرد و ارغوانی است. شکل ۴ شاخص‌های رنگ‌سنجی را برای کاغذ شاهد و کاغذهای آهاردهی شده با محلول‌های پنج‌گانه قبل از اعمال مرکب‌های چاپ نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که کاغذ آهاردهی شده با لیگنین اصلاح نشده (یعنی تیمار ۲) در گروه آماری متفاوتی نسبت به سایر تیمارها قرار دارد. به طوری که سایر تیمارها و نیز تیمار شاهد در یک گروه آماری قرار می‌گیرند. به بیان دیگر، نتایج تجزیه واریانس حاکی از عدم وجود اختلاف معنی‌دار بین تیمارها به استثنای تیمار ۲ می‌باشد. شاخص روشنی (L^*) در تیمار ۲ که یعنی کاغذ آهاردهی شده با لیگنین اصلاح نشده، به طور قابل توجهی در مقایسه با کاغذ شاهد کاهش یافته است. این امر با توجه به ماهیت تیره‌رنگ لیگنین، قابل پیش‌بینی است. در مقابل در کاغذ آهاردهی شده با لیگنین اصلاح شده که دارای گروه‌های عاملی سولفون می‌باشد، شرایط به گونه‌ای متفاوت رقم خورده است. به طوری که در تیمار ۴ و به ویژه تیمار ۵ مقدار شاخص روشنایی به طور قابل توجهی افزایش یافته است. به همین منوال شاخص‌های a^* و b^* نیز دستخوش تغییر شده‌اند. به طوری که مقدار شاخص a^* (قرمزی-سبزی) برای کاغذ آهاردهی شده با لیگنین سولفومتیل‌دار دارای مقدار بالاتری نسبت به تیمار ۲ بوده و در محدوده‌ی تیمار شاهد قرار دارد. همچنین در کاغذ آهاردهی شده با محلول ترکیبی لیگنین سولفومتیل‌دار و نشاسته مقدار شاخص a^* افزایش مضاعف دارد. در اینجا شاخص b^* (آبی-زردی) در کاغذ آهاردهی شده با لیگنین سولفومتیل‌دار (تیمار ۴) افزایش محسوسی نسبت به تیمار ۲ دارد؛ اگرچه در محدوده تیمار شاهد قرار می‌گیرد. این امر ناشی از تغییر رنگ محلول آهاردهی در تاثیر مثبت اصلاح شیمیایی است که در نهایت باعث افزایش هر سه شاخص رنگ‌سنجی در تیمار ۴ و همچنین تیمار ۵ شده است.

اعمال نشاسته به محلول مذکور (لیگنین اصلاح نشده) تاثیر نامطلوبی ایجاد کرده است. افزودن نشاسته موجب صافی بیشتر سطح در مقایسه با نمونه شاهد، نشده است؛ به طوری که در تیمار ۳ مربوط به کاغذ آهاردهی شده با محلول ترکیبی لیگنین اصلاح نشده- نشاسته نسبت به تیمار ۲ مربوط به کاغذ آهاردهی شده با لیگنین اصلاح نشده (خالص)، مقدار زبری ۲۰ درصد افزایش یافته است. همچنین مقدار زبری کاغذ تیمار ۳ نیز به مقدار ۱۳ درصد نسبت به کاغذ شاهد افزایش یافته است. نتایج به دست آمده گویای کاهش میزان صافی سطحی کاغذ در اثر کاربرد نشاسته به همراه لیگنین است. برای تیمارهای بر پایه لیگنین سولفومتیل‌دار روندی بسیار مشابه مشاهده می‌شود. برای کاغذ آهاردهی شده با محلول حاوی لیگنین سولفومتیل‌دار (تیمار ۴)، مقدار زبری نسبت به تیمار شاهد کاهش یافته است. مقدار زبری که نقطه مقابل صافی سطحی کاغذ است کاهش ۸ درصدی را در تیمار ۴ نسبت به تیمار شاهد نشان می‌دهد. افزایش صافی سطحی ناشی از اعمال لیگنین سولفومتیل‌دار می‌تواند به افزایش قابلیت نسبی انعطاف‌پذیری و تغییر شکل الیاف در پرس تر به واسطه واکنش‌پذیری مناسب‌تر آنها نسبت داد. در مقابل، اعمال نشاسته به محلول لیگنین سولفومتیل‌دار باعث افزایش مقدار زبری کاغذ شد. نتایج تجزیه واریانس در رابطه با اعمال آهارهای پنج‌گانه حاکی از وجود اختلاف معنی‌دار در سطح ۵ درصد بین برخی تیمارها است. به طوری که گروه‌بندی کلی تیمارها تحت آزمون چند دامنه دانکن، تیمارهای مذکور و تیمار شاهد را در پنج گروه آماری قرار می‌دهد که با حروف a تا e در شکل ۳ قابل مشاهده‌اند. نکته قابل توجه این است که زبری کاغذ آهاردهی شده با لیگنین سولفومتیل‌دار خالص و کاغذ آهاردهی شده با نشاسته خالص در کمترین میزان و در یک گروه قرار گرفته‌اند.

الیاسی بختیاری و جلالی ترشیزی (۲۸) در بررسی تأثیر غلظت آهار بر زبری سطح کاغذ عنوان کردند که آهارزنی موجب بهبود صافی سطح کاغذ شده و به دلیل پرشدن منافذ سطح کاغذ و ایجاد لایه نازکی از نشاسته در سطح کاغذ این امر حاصل می‌گردد. ذرات لیگنین با قرارگیری در بین منافذ کاغذ باعث بهبود صافی سطح کاغذ شده که در نهایت موجب بهبود کیفیت چاپ در کاغذهای تیمار شده می‌گردد. اما محققین دیگر نتایجی متفاوت و عکس این موضوع را گزارش کرده‌اند؛ به این صورت که در ترکیب آهار نشاسته و لیگنین به دلیل ناهمگنی نشاسته و لیگنین صافی سطح کمتر می‌باشد (۲۹، ۳۰) که مطابق با نتایج حاصل در این پژوهش است.

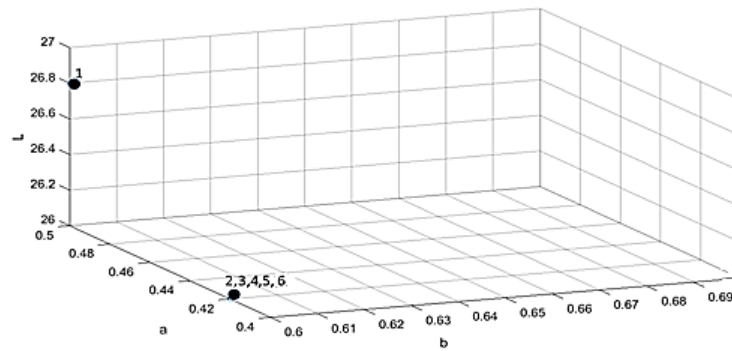
۳-۳- ویژگی‌های نوری (L^* , a^* , b^*)

شاخص‌های رنگ‌سنجی برای کاغذهای بدون چاپ (شکل ۴) و نیز کاغذهای مرکب‌زنی شده (چاپ شده) با چهار رنگ اصلی سیاه (شکل ۵)، فیروزه‌ای (شکل ۶)، ارغوانی (شکل ۷) و زرد (شکل ۸) تعیین و ترسیم شده است. شکل‌های ۴ تا ۸ بیان‌گر تاثیر مسلم نوع محلول



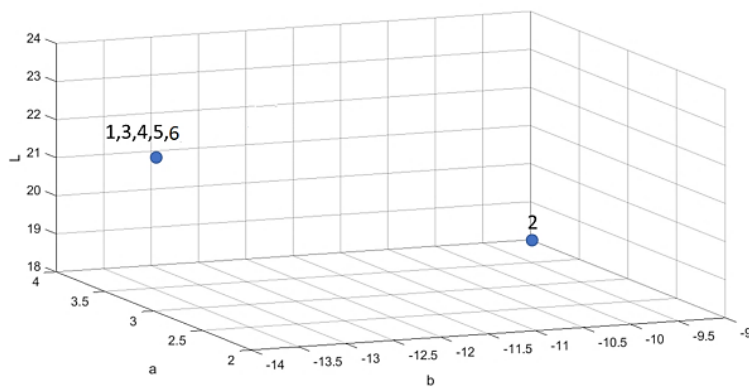
شکل ۴: مقادیر رنگ‌سنجی (L^* , a^* , b^*) برای کاغذهای بدون چاپ.

Figure 4: Calorimetric values (L^* , a^* , b^*) for the control paper.



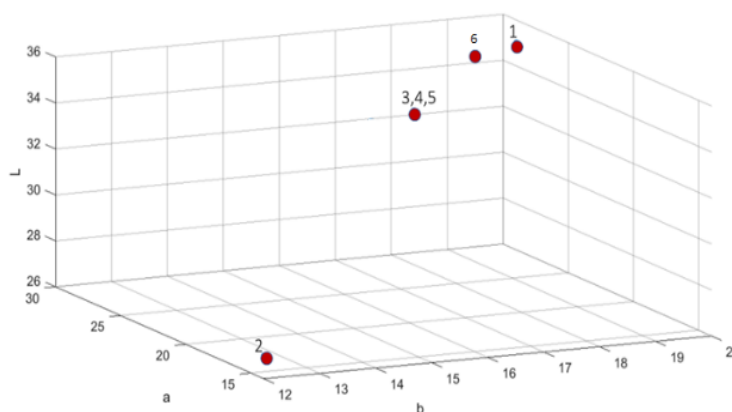
شکل ۵: مقادیر رنگ‌سنجی برای کاغذهای چاپ شده با مرکب سیاه.

Figure 5: Calorimetric values (L^* , a^* , b^*) for the printed paper by Black colorant.



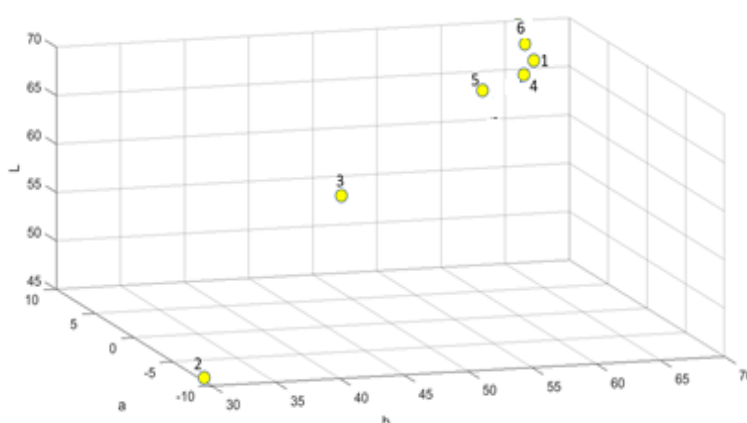
شکل ۶: مقادیر رنگ‌سنجی برای کاغذهای چاپ شده با مرکب فیروزه‌ای.

Figure 6: Calorimetric values (L^* , a^* , b^*) for the printed Cyan colorant.



شکل ۷: مقادیر رنگ‌سنجی (L^* , a^* , b^*) برای کاغذهای چاپ شده با مرکب ارغوانی.

Figure 7: Colorimetric values (L^* , a^* , b^*) values for the printed paper by paper by Magenta colorant.



شکل ۸: مقادیر رنگ‌سنجی (L^* , a^* , b^*) برای کاغذهای چاپ شده با مرکب زرد.

Figure 8: Colorimetric values (L^* , a^* , b^*) for the printed Yellow colorant.

مقادیر ۲۲، ۳ و منفی ۱۴ در تیمارهای مختلف اندازه‌گیری شده است. کاغذ آهاردهی شده با لیگنین اصلاح نشده (تیمار ۲) نسبت به سایر تیمارها در موقعیت متفاوت‌تری قرار دارد. با بررسی داده‌های مربوطه مشاهده می‌شود که اگرچه شاخص L^* و b^* در کاغذ آهاردهی شده با لیگنین اصلاح نشده (یعنی تیمار ۲)، هر دو نسبت به تیمار شاهد کاهش یافته است، اما تفاوت‌ها قابل ملاحظه نیست. مقدار روشنی برای تیمار شاهد و تیمارهای ۴ و ۵، عدد ۲۴ را نشان می‌دهد؛ که این شاخص برای کاغذ آهاردهی شده با لیگنین اصلاح نشده (تیمار ۲)، معادل ۱۸ گزارش شده است. شاخص b^* در کاغذ آهاردهی شده با لیگنین اصلاح نشده (تیمار ۲)، تفاوت جزئی ۵ واحدی با کاغذ شاهد (تیمار ۱) را نشان می‌دهد. به طوری که در تیمارهای پنج‌گانه به استثنای کاغذ آهاردهی شده با لیگنین اصلاح نشده (تیمار ۲)، مقدار شاخص b^* حدود منفی ۱۳ گزارش شده

شکل ۵ شاخص‌های رنگ‌سنجی را برای کاغذ شاهد و کاغذهای آهاردهی شده با محلول‌های پنج‌گانه و چاپ‌زنی شده با مرکب سیاه نشان می‌دهد. شاخص روشنایی (L^*)، قرمزی-سبزی (a^*) و آبی-زردی (b^*) برای مرکب سیاه در تیمارهای مختلف به ترتیب مقادیر ۲۶، ۸، ۰، ۵، ۰، ۶ را نشان می‌دهد. در واقع در هر سه شاخص رنگ‌سنجی، تفاوت معنی‌داری بین تیمارهای مختلف بر مبنای رنگ مرکب سیاه مشاهده نمی‌شود. این نتایج گویای عدم تاثیر انواع مختلف فرمول‌بندی آهار مورد استفاده در کیفیت چاپ با مرکب سیاه است. به طوری که گروه‌بندی کلی تیمارها تحت آزمون چند دامنه دانکن، تیمارهای ۲ تا ۶ را در یک گروه و تیمار ۱ (کاغذ شاهد) در یک گروه آماری جداگانه قرار می‌دهد.

مطابق شکل ۶، در نتیجه اعمال مرکب فیروزه‌ای برای شاخص روشنایی (L^*)، قرمزی-سبزی (a^*) و زردی-آبی (b^*) به ترتیب

حد تیمار شاهد قرار نمی‌دهد. مقدار روشنی برای تیمار شاهد ۶۶ است که برای کاغذ آهاردهی شده با لیگنین اصلاح نشده (یعنی تیمار ۲) به ۳۰ کاهش یافته و در ادامه با اعمال نشاسته (یعنی تیمار ۳) افزایش یافته و به مقدار ۵۷ رسیده است. همان طوری که در بالا در مورد تیمار ۲ گفته شد کاهش شاخص L^* برای کاغذ آهاردهی شده با محلول ترکیبی لیگنین اصلاح نشده و نشاسته نیز در شرایط مشابهی قرار دارد که ناشی از ماهیت تیره‌رنگ لیگنین است (تیمار ۲ و ۳).

نتیجه مشابه برای پارامترهای قرمزی-سبزی (a^*) و آبی-زردی (b^*) گزارش شده است. برخلاف تیمار شاهد که در موقعیت قرمز قرار دارد، تیمار ۲ (کاغذ آهاردهی شده با لیگنین اصلاح نشده) در موقعیت سبز (سمت راست محور a^*) قرار دارد. در مورد شاخص آبی-زردی، اگرچه مقدار شاخص a^* کاهش محسوسی نسبت به تیمار شاهد دارد؛ اما هر دو تیمار (یعنی کاغذ شاهد و کاغذ آهاردهی شده با لیگنین اصلاح نشده) در منطقه زرد (یعنی سمت راست محور b^*) قرار دارند. اصلاح شیمیایی لیگنین با روش سولفومتیل‌دار کردن (در تیمار ۴) باعث افزایش نسبی شاخص روشنی شده است؛ به طوری که روشنی کاغذ تیمار شده با این محلول، در حد کاغذ شاهد رده‌بندی می‌شوند. برای تیمارهای پنج‌گانه، اگرچه شاخص a^* (قرمزی-سبزی) و شاخص b^* (زردی-آبی) تغییر داشته است؛ اما تغییرات مذکور در محدوده قابل پذیرش می‌باشد. مقدار شاخص روشنی برای کاغذ آهاردهی شده با لیگنین سولفومتیل‌ه با و بدون نشاسته (تیمارهای ۴ و ۵) در محدوده تیمار شاهد و کاغذ آهاردهی شده با نشاسته خالص (تیمار ۶) قرار دارد. موقعیت متفاوت کاغذ آهاردهی شده با لیگنین اصلاح نشده (تیمار ۲) و کاغذ آهاردهی شده با محلول ترکیبی لیگنین اصلاح نشده-نشاسته (تیمار ۳)، در شکل ۸ به وضوح قابل مشاهده است. نتایج تجزیه واریانس در رابطه با اعمال مرکب زرد حاکی از عدم وجود اختلاف معنی‌دار در تیمارهای ۱، ۴، ۵، ۶ است. به طوری که گروه بندی کلی تیمارها تحت آزمون چند دامنه دانکن، تیمارهای مذکور را در یک گروه قرار می‌دهد. در مقابل برای تیمار ۲ و ۳ نتایج متفاوتی گزارش شده است و این دو تیمار در دو گروه آماری متمایز نسبت به تیمارهای شش‌گانه فوق‌الذکر قرار می‌گیرند.

۳-۴- چگالی نوری

چگالی نوری صرفاً برای کاغذهایی که در سطح آنها مرکب اعمال شده، محاسبه می‌شود. در این ویژگی که تاثیر قابل توجه بر کیفیت تکثیر نسخه چاپ شده دارد، مقادیر ۱ تا ۲ به عنوان محدوده قابل قبول به حساب می‌آیند. در واقع این فاکتور باید برای اطمینان از انتقال مقدار مناسب جوهر به زیرلایه با به دست آوردن مقدار چگالی چاپ آزمایش شود. اگرچه، برای تعیین اینکه آیا چاپ یکنواخت است، اندازه‌گیری تراکم چاپ در یک منطقه بزرگ چاپ شده ضروری است.

است. این شاخص برای تیمار ۲ حدود منفی ۹ است. در مقابل، شاخص a^* برای تیمارها مشابه بود (محدوده ۲ تا ۴). به طور کلی تفاوت محسوسی بین تیمارهای مختلف بر مبنای رنگ مرکب فیروزه‌ای مشاهده نمی‌شود که حاکی از عدم تاثیر قابل توجه انواع مختلف فرمول‌بندی آهار مورد استفاده در نتیجه چاپ با مرکب فیروزه‌ای است. نتایج تجزیه واریانس نیز حاکی از عدم وجود اختلاف معنی‌دار بر اعمال مرکب فیروزه‌ای در تیمارهای ۱، ۳، ۴، ۵، ۶ است. به طوری که گروه‌بندی تیمارها تحت آزمون چند دامنه دانکن، تیمارهای مذکور را در یک گروه قرار می‌دهد. مشابه نتایج مربوط به اعمال مرکب سیاه، در اینجا نیز اعمال مرکب فیروزه‌ای نتایج متفاوتی در مورد تیمار ۲ نشان می‌دهد که در گروه آماری متمایزی نسبت به تیمارهای فوق‌الذکر قرار می‌گیرد.

در مقابل برای مرکب ارغوانی، مقادیر متفاوتی گزارش شده است. اعمال مرکب ارغوانی اعداد ۳۵، ۲۸ و ۱۹ را برای کاغذ شاهد (تیمار ۱) و اعداد ۲۷، ۱۴ و ۱۲ را برای شاخص‌های رنگ‌سنجی (L^* ، a^* ، b^*) مربوط به کاغذ آهاردهی شده با لیگنین اصلاح نشده (تیمار ۲) نشان می‌دهد که به طور بارزی با سایر تیمارها متفاوت است. مقدار روشنی (۲۷) در این تیمار به طور بارزی کمتر از تیمار شاهد (۳۵) است. طبق شکل ۷، تیمار ۲ موقعیت کاملاً متفاوتی نسبت به تیمار ۱ دارد. در مقابل اعمال محلول آهار حاوی لیگنین اصلاح شده باعث افزایش مقدار شاخص‌های رنگ‌سنجی است؛ به طوری که شاخص‌های سه‌گانه L^* ، a^* ، b^* را تا حد کاغذ شاهد و حتی کاغذ آهاردهی شده با نشاسته خالص ارتقا داده است. موقعیت مشابه تیمارهای ۳، ۴ و ۵ در شکل نیز نشان‌دهنده تاثیر مطلوب فرآیند اصلاح شیمیایی (سولفومتیل‌دار کردن) در بهبود مقدار روشنی کاغذهای آزمون لاینر تیمار شده است. کاغذ شاهد (تیمار ۱) و کاغذ آهاردهی شده با نشاسته خالص (تیمار ۶) از لحاظ شاخص L^* در یک محدوده هستند؛ اما تفاوت موقعیت آنها در شکل، ناشی از تفاوت جزئی یک واحدی در شاخص a^* و همین‌طور تفاوت جزئی یک واحدی در شاخص b^* بین این دو تیمار است. نتایج تجزیه واریانس در رابطه با اعمال مرکب ارغوانی بر اساس آزمون چند دامنه دانکن، تیمار ۱، ۲ و ۶ در سه گروه آماری مجزا قرار داده می‌شوند. در مقابل تیمارهای ۳، ۴ و ۵ نیز در یک گروه آماری قرار می‌گیرند. در بین مرکب‌های چهارگانه (CMYK) نتایج رنگ‌سنجی با مرکب زرد به طور قابل ملاحظه‌ای متفاوت از سه مرکب دیگر بود. در واقع اعمال چاپ با مرکب زرد نتایج متفاوتی در تیمارهای گوناگون به همراه داشته است (شکل ۸). مقدار روشنی برای کاغذ آهاردهی شده با لیگنین اصلاح نشده (تیمار ۲) برابر با ۴۵ است که به مقدار قابل ملاحظه‌ای کمتر از تیمار شاهد (۶۷) است. مقدار شاخص‌های رنگ‌سنجی در تیمار مربوط به لیگنین اصلاح نشده، با افزودن نشاسته در محلول آهاردهی (تیمار ۳) تغییر کرده است؛ اگرچه این افزایش، آن را در

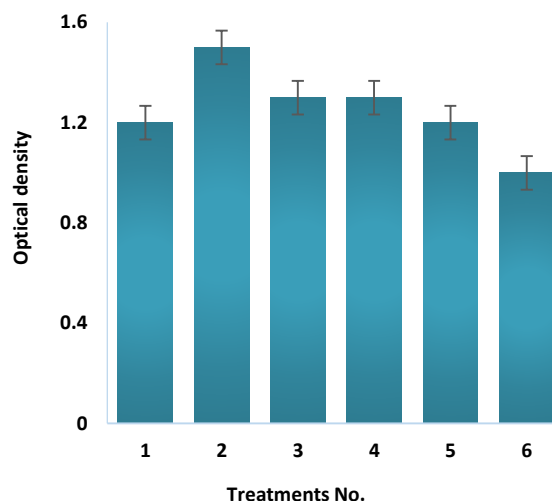
بهبود قابلیت انحلال در آب، با استفاده از فرآیند سولفومتیل‌دار کردن مورد اصلاح شیمیایی قرار گرفت. سپس آهاردهی سطحی کاغذ آزمون لاینر با لیگنین‌های مذکور انجام شده و ویژگی‌های سطحی، نوری و چاپ‌پذیری کاغذهای تیمار شده مورد بررسی قرار گرفتند. ارزیابی ریزنگاره‌های میکروسکوپ الکترونی از سطح کاغذهای آهاردهی شده با لیگنین اصلاح نشده (خام) و لیگنین سولفومتیل‌ه (با و بدون نشاسته) در نسبت‌های ترکیبی مختلف نشان داد که لیگنین سودا با پر کردن فضاهای خالی و منافذ، توانایی تشکیل فیلم‌های همگن و یکنواخت در سطح کاغذ را دارد. نتایج اندازه‌گیری زبری حاکی از افزایش ۲۰ درصدی میزان زبری برای کاغذ آهاردهی شده با لیگنین اصلاح نشده بود. نتایج به دست آمده گویای کاهش میزان صافی سطحی کاغذ در اثر کاربرد نشاسته به همراه لیگنین بود. زبری کاغذ آهاردهی شده با لیگنین سولفومتیل‌ه خالص و کاغذ آهاردهی شده با نشاسته خالص در کمترین میزان قرار گرفتند. به طور کلی مطابق نتایج مربوط به شاخص‌های رنگی و چگالی نوری، تیمارهای حاوی لیگنین اصلاح شده در محدوده قابل قبول قرار دارند؛ اگرچه مطابق نتایج آزمون رنگ‌سنجی، میزان روشنایی کاغذهای آهاردهی شده با لیگنین اصلاح نشده نسبت به کاغذ شاهد کاهش یافت. اما اعمال نشاسته و متعاقباً اصلاح شیمیایی با روش سولفومتیل‌دار کردن باعث بهبود قابل توجه مقدار روشنی کاغذهای تست لاینر شده است. اما برای کاغذهای چاپ شده و دارای مرکب روند متفاوتی مشاهده شد. در واقع، تفاوت قابل توجهی در میزان رنگ‌سنجی برای مرکب‌های سیاه و فیروزه‌ای در بین تیمارها مشاهده نشد. اما اعمال مرکب ارغوانی و زرد باعث ایجاد تفاوت بارزی در بین تیمارها شد. مقدار شاخص زردی برای کاغذ آهاردهی شده با لیگنین اصلاح نشده به مقدار قابل ملاحظه‌ای کمتر از کاغذ شاهد بود. اگرچه اثر افزودن نشاسته در افزایش میزان شاخص زردی قابل توجه بود. اصلاح شیمیایی لیگنین با روش سولفومتیل‌دار کردن باعث افزایش نسبی مقدار شاخص زردی شد. کمترین مقدار چگالی نوری در تیمار حاوی نشاسته خالص مشاهده شد که نزدیکترین تیمار به کاغذ شاهد بود. برای کاغذهای آهاردهی شده با سایر محلول‌ها، به طور نسبی، مقدار چگالی نوری بیشتری نسبت به کاغذ شاهد گزارش شد. اگرچه در این بین، مقدار چگالی نوری در تیمارهای فاقد نشاسته نسبت به تیمارهای دارای نشاسته بیشتر است.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از گروه بیوتکنولوژی دانشگاه بوریس سوئد جهت همکاری‌های لازم، کمال تشکر را می‌نمایند.

تعارض منافع

هیچ‌گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.



شکل ۹: مقادیر چگالی نوری (بر پایه مرکب سیاه) برای کاغذهای آزمون لاینر چاپ شده.

Figure 9: Optical density values for the printed test liners (by Black ink)

شکل ۹ مقادیر چگالی نوری اندازه‌گیری شده بر پایه مرکب سیاه برای کاغذهایی که قبلاً در قالب تیمارهای پنج‌گانه تحت آهاردهی و نیز تیمار شاهد مرکب‌زنی (اعمال چاپ) شده اند، را نشان می‌دهد. مطابق شکل ۹، مقدار چگالی نوری برای کاغذ آهاردهی شده با نشاسته خالص (تیمار ۶) دارای کمترین مقدار است که مقدار آن بسیار نزدیک به تیمار شاهد است. تعیین چگالی نوری مربوط به تیمار ۲ تا ۵ حاکی از افزایش مقدار چگالی نوری برای کاغذهای دارای آهار است. در این بین تیمارهای بدون نشاسته، مقادیر چگالی نوری بالاتری را نشان می‌دهند. به طوری که کاغذ آهاردهی شده با لیگنین اصلاح نشده در مقایسه با کاغذ آهاردهی شده با محلول ترکیبی لیگنین اصلاح نشده- نشاسته به طور نسبی دارای چگالی نوری بیشتری است. روند مشابه در مقایسه تیمار ۴ با ۵ مشاهده می‌شود. در اینجا، کاغذ آهاردهی شده با لیگنین اصلاح نشده (یعنی تیمار ۲) بیشترین مقدار چگالی نوری را در بین تیمارهای پنج‌گانه دارد که نشان دهنده کیفیت بیشتر چاپ آن نسبت به سایر کاغذها است. کمترین مقدار چگالی نوری مربوط به تیمار ۵ یعنی کاغذ آهاردهی شده با لیگنین سولفومتیل‌ه-نشاسته است. نتایج تجزیه واریانس در رابطه با مقادیر چگالی نوری، حاکی از وجود اختلاف معنی‌دار بین برخی تیمارها است. به طوری که تیمارهای مذکور را در چهار گروه آماری متفاوت قرار می‌دهد که با حروف a تا d در شکل ۹ قابل مشاهده‌اند.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش لیگنین سودا برای تغییر ویژگی‌های واکنش‌پذیری و

۵- مراجع

- Amjath Khan FA, Zahir H, S.N.H Noorul H. Carboxymethyl lignin bio polymer and microcrystalline cellulose as a surface coating additive to improve the properties of paper on starch surface sizing. *Int J Res Advent Technol*.2018;6(6):1282-1289.
- Chen K, Bio-renewable fibers extracted from lignin/poly lactide (PLA) blend [Master thesis]. [Iowa]: Iowa State University; 2012.
- Dafinov A, Font J, Garcia-Valls R. Processing of black liquors by UF/NF ceramic membranes. *Desalin*. 2005; 173(1):83-90. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.07.044>.
- Dai L, Liu R, Hu L, Zou, Z, Chuanling S. Lignin nanoparticle as a novel green carrier for the efficient delivery of resveratrol, *ACS Sustainable Chem Eng*. 2017;5(9): 8241-8249. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01903>.
- Gao Y, Qu W, Liu Y, Hu H, E, W Cochran E, Bai X. Agricultural residue-derived lignin as the filler of polylactic acid composites and the effect of lignin purity on the composite. *J Appl Polym Sci*. 2019;136(35):1-9. <https://doi.org/10.1002/app.47915>.
- Ghatak HR. Spectroscopic comparison of lignin separated by electrolysis and acid precipitation of wheat straw soda black liquor. *Ind Crops Prod*. 2008;28(2):206-212. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2008.02.011>.
- Han K M, Cho B. Effect of surface sizing of black liquor on properties of corrugated medium. *Bioresour*.2016;11(4):10391-10403. <https://doi.org/10.15376/biores.11.4.10391-10403>.
- Hagiopol C, Johnson J W. Chemistry of modern papermaking. 1st Ed. CRC press; 2012.
- Hambardzumyan A, Foulon L, Bercuc NB, Pernes M, Maigret J E, Molinari M, Chabbert B, Aguié-Béghin V. Organosolv lignin as natural grafting additive to improve the water resistance of films using cellulose nanocrystals. *Chem Eng J*. 2015;264:780-788. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.004>.
- Holik H. Handbook of paper and board. 2nd ed. Wiley-VCH; 2013.
- Huang G, Shi J X, Langrish T A. A new pulping process for wheat straw to reduce problems with the discharge of black liquor. *Bioresour Technol*. 2007;98:2829-2835. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.09.029>.
- Kadla J F, Kubo S. Lignin-based polymer blends: analysis of intermolecular interactions in lignin-synthetic polymer blends. *Composites, Part A, Appl. Sci. Manuf*.2004;35 (3): 395-400. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2003.09.019>.
- Kaewtatip K, Thongmee J. Effect of Kraft lignin and esterified lignin on the properties of thermoplastic starch. *Material and design*. 2013;49:701-704. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.02.010>.
- Kopacic S, Ortner A, Guebitz G., Kraschitzer T, Leitner J, Bauer W. Technical lignins and their utilization in the surface sizing of paperboard. *Ind Eng Chem Res*.2018; 57(18):6284-6291. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b00974>.
- Kreetachat T, Damrongsri M, Punsuwon V, Vaithanomsat P, Chiemchaisri C, Chomsurin C. Effects of ozonation process on lignin-derived compounds in pulp and paper mill effluents. *J Hazard Mater*. 2007;142(1-2):250-257. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.08.011>.
- Macias A, Goni S. Characterization of admixture as plasticizer or superplasticizer by deflocculation test. *ACI Mater J*. 1999;96(1):40-46.
- Meister JJ. Modification of lignin. *J Macromol Sci Polym Rev*. 2002; 42(2): 235-289. <https://doi.org/10.1081/MC-120004764>.
- Mousavi SN, Nazamezhad N, Asadpour G, Kumar RS, Zamani A. Ultrafine friction grinding of lignin for development of starch bio composite films. *Polym*. 2021;13(12): <https://doi.org/10.3390/polym13122024>.
- Paul J, Inwood W. Sulfonation of kraft lignin to water-soluble value-added products. *Bioresour*. 2014;13(1):53-70. <https://doi.org/10.3390/polym13122024>.
- Richardson G, Sun Y, Langton M, Hermansson A M. Effects of Ca and Na lignosulfonate on starch gelatinization and network formation. *Carbohydr Polym*. 2004;57:369-377.
- Rozman HD, Tan KW, Kumar RN, Abubakar A, Mohd IZA, Ismail H. The effect of lignin as a compatibilizers on the physical properties of coconut fiber-polypropylene composites. *Eur Polym J*. 2000;36(7):1483-1494.
- Spiridon I, Teaca CA, Bodirlau R. Preparation and characterization of adipic acid- modified starch micro-particles/ plasticized starch composite films reinforced by lignin. *J Mater Sci*. 2011;46(2):3241-3251. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5210-0>.
- Telysheva G, Dizhbite T, Paegle E, Shapatin A, Demidor I. Surface-active properties of hydrophobized derivatives of lignosulfonates: Effect of structure of organosilicon modifier. *J Appl Polym Sci*. 2001;82(4):1013-1020.
- Theng D, Mansouri N, Arbat G, Ngo B, Delgado- Aguilar M, Pelach M A, Fullana-i-Palmer P, Mutje, P. Fiberboards Made from Corn Stalk Thermomechanical Pulp and Kraft Lignin as a Green Adhesive. *BioResources*. 2017;12(2):2379-2393. <https://doi.org/10.15376/biores.12.2.2379-2393>.
- Vijayalakshmi PR, Rajalakshmi R, Subhashini S. Inhibitory action of borassus flabellifer linn. (Palmyra Palm) Shell Extract on Corrosion of Mild Steel in Acidic Media, *E-J Chem*. 2010;7(3):1055-1065. <https://doi.org/10.1155/2010/453694>.
- Vishtal AG, Kraslawski A. Challenges in industrial applications of technical lignins. *BioResources*. 2011;6(3): 3547-3568.
- Wang M, Sjöholm E, Li J. Fast and reliable quantification of lignin reactivity via reaction with dimethylamine and formaldehyde (Mannich reaction). *Holzforsch*. 2017;71(1):27-34. <https://doi.org/10.1515/hf-2016-0054>.
- Whalen D M. A Simple Method for precipitating easily filterable Acid Lignin from Kraft Black Liquor. *Tappi*. 1975;58(5):110-112.
- Zeng H. Polymer Adhesion, Friction and Lubrication. 1st ed. John Wiley & Sons, Incorporated, Somerset, US. 2013.
- Zhang YH. Reviving the carbohydrate economy via multi-product lignocelluloses biorefineries. *Ind Microbiol Biotech*. 2008;35(3):367-375. <https://doi.org/10.1007/s10295-007-0293-6>.

How to cite this article:

Ghaffarzadeh O, Hedjazi S, Abdulkhani A, Ataefard M, Taherzadeh MJ. Evaluation of Printability Indexes of Testliner Paper Sized by The Extracted Lignin of Soda Pulping. *J Color Sci Tech*. 2024;18(2):121-133. <https://doi.org/10.30509/JCST.2024.167278.1223> [In Persian].