

شناسایی مواد چسبناک و منشأ آنها در کارخانه تولید کاغذ بسته‌بندی

زهرا رزم‌پور^{۱*}، قاسم اسدی‌پور^۲، حسین کرمانیان^۳، امید رضانی^۴ و سیدمجید ذبیح‌زاده^۵

* نویسنده مسئول، دانشجوی دکتری صنایع خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ایران،

پست الکترونیک: pa.razmpour@gmail.com

۲- دانشیار، گروه صنایع چوب و فراورده‌های سلولزی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ایران

۳- دانشیار، گروه صنایع چوب و فراورده‌های سلولزی، دانشکده فناوری‌های نوین و مهندسی هوا و فضا، دانشگاه شهید بهشتی، ایران

۴- استادیار، گروه صنایع چوب و فراورده‌های سلولزی، دانشکده فناوری‌های نوین و مهندسی هوا و فضا، دانشگاه شهید بهشتی، ایران

۵- دانشیار، گروه صنایع چوب و فراورده‌های سلولزی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ایران

تاریخ پذیرش: دی ۱۴۰۱

تاریخ دریافت: شهریور ۱۴۰۱

چکیده

آلاینده‌های چسبناک یکی از بزرگ‌ترین چالش‌های فنی در فرایند بازیافت کاغذ هستند. این آلاینده‌ها استحکام کاغذ را کاهش داده، باعث مسدود شدن توری‌ها و نمدها شده و به قطعات ماشین کاغذ می‌چسبند یا بر روی آنها رسوب می‌کنند و بر عملکرد ماشین کاغذ تأثیر می‌گذارند. تجزیه و تحلیل رسوبات، برای تعیین منشأ آلاینده‌ها و نحوه مقابله با آنها ضروری به نظر می‌رسد. در این مطالعه، ابتدا رسوب چسبناک بخش تیغه‌های داکتر خشک‌کن (Doctor blade) در معرض استخراج چند مرحله‌ای به ترتیب با حلال‌های الکل، استن، تولوئن و تترا هیدرو فوران قرار گرفت. سپس ماهیت مواد حاصل و خواص فیزیکی و شیمیایی آن با آنالیزهای طیف‌سنج مادون قرمز (FTIR)، کروماتوگرافی گازی همراه با طیف‌سنجی جرمی (GC-MS)، تجزیه و تحلیل حرارتی (TGA)، تکنیک تحلیلی فلورسانس اشعه ایکس (XRF) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شد. نتایج نشان داد که رسوب حاصل از الیاف سلولزی، احتمالاً از پلیمرهایی مانند پلی ونیل استات و استایرن بوتادین که اجزای تشکیل‌دهنده چسب‌های گرمانرم هستند و استر اسیدهای چرب/رزین نشأت می‌گیرند. اسیدهای چرب و رزینی رایج‌ترین ترکیبات آلی در رسوبات چسبناک هستند، منشأ احتمالی این ترکیبات مواد شیمیایی (اسیدهای چرب صابونی شده) مراحل مرکب‌زدایی و برخی رزین‌ها و اسیدهای چرب مورد استفاده در فرمولاسیون چسب‌ها یا رزین‌های مقاوم و مواد استخراجی مرتبط با الیاف سلولزی است. مواد معدنی مشاهده شده، عمدتاً کلسیم، آهن، سیلیس و آلومینیوم می‌باشند که طی فرایند کاغذسازی در فرمولاسیون پرکننده‌ها و رنگدانه‌های پوشش دهنده وجود دارند.

واژه‌های کلیدی: استخراج، بازیافت، حلال، رسوبات، ماده چسبناک

مقدمه

برای الیاف بکر، باعث صرفه‌جویی در مصرف انرژی و کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای در طول فرایند کاغذسازی می‌شود. امروزه، با افزایش تعداد واحدهای تولیدکننده انواع محصولات کاغذی، به‌ویژه کاغذهای بسته‌بندی، تأمین ماده اولیه (کاغذ

کاغذ بازیافتی نقش مهمی در صنعت جهانی کاغذ دارد. زیرا میزان بازیابی کاغذ باطله هر ساله در بیشتر نقاط جهان همچنان در حال افزایش است و به‌عنوان یک جایگزین عالی

کیفیت پایین و هزینه بالا برای تولیدکنندگان کاغذ می‌شود. بنابراین حذف کارآمد این آلاینده‌های چسبناک به‌طور فزاینده‌ای برای صنعت کاغذ حیاتی است. برای حذف بهتر آلاینده‌های چسبناک و در نهایت گسترش استفاده از کاغذ بازیافتی، ماهیت این چسب‌ها و خصوصیات آنها باید بررسی شود. از نظر شیمیایی، مواد چسبناک از طیف بسیار گسترده‌ای از ترکیبات شامل ترکیبات آلی با وزن مولکولی بالا و پائین و پلیمرهای طبیعی و مصنوعی و مواد شیمیایی معدنی تشکیل شده‌اند، آنها معمولاً از یک نوع آلاینده منفرد نیستند؛ بلکه می‌توانند ترکیبی از مواد (مانند چسب‌ها، مواد پوشش‌دهنده، بقایای جوهر، مواد شیمیایی فرایند و مشتقات چوب) باشند (Wang *et al.*, 2022). چسب‌ها به‌طور کلی مضرترین منبع برای تشکیل رسوبات چسبنده در نظر گرفته می‌شوند. بیشتر محصولات ساخته شده از کاغذ و مقوا با کمک چسب‌ها در کنار هم قرار می‌گیرند تا محصولات نهایی پیچیده‌ای را تشکیل دهند (Blanco *et al.*, 2002). این طور می‌توان گفت که کاغذ بسته‌بندی سهم عمده‌ای از بازار چسب را به خود اختصاص می‌دهد. پلی‌ونیل استات، پلی‌آکریلات‌ها، لاستیک استایرن بوتادین، اتیلن ونیل استات، پلی‌آمید، پلی‌ونیل الکل، استایرن بوتادین، رزین‌های مصنوعی و غیره از مهمترین پلیمرهای مورد استفاده برای چسب‌ها به‌شمار می‌روند. تونرهایی که لاستیک استایرن بوتادین و پلی‌ونیل آکریلات استفاده می‌کنند به عنوان آلاینده‌های چسبناک جوهرهای چاپ، دارای ترکیبات مشابه مواد چسبناک هستند (Doshi and Dyer, 2007). ماهیت ناهمگن و پیچیده آلاینده‌های چسبناک، توصیف و تفسیر آنها را از طریق تجزیه و تحلیل شیمیایی برای تعیین منشأ صحیح آنها، بسیار دشوار می‌کند (Holbery, 2000). این نکته حائز اهمیت است که تمام اجزای کاغذسازی در رسوبات یافت می‌شود. شناسایی و شناخت ویژگی‌های بیشتر آلاینده‌های مشکل‌ساز و منبع ایجاد آنها، کلید کاهش آلودگی و کمک به حداقل رساندن آن در بخش تولید کاغذ هستند. تعیین مشخصات چسب‌ها و ترکیبات چسبناک در سوسپانسیون خمیر، معمولاً به روش‌های چند مرحله‌ای پیچیده (جزء به جزء سازی مواد چسبناک و

باطله) به یکی از چالش‌های جدی تبدیل شده است. یکی از راهکارهای اتخاذ شده توسط تأمین‌کنندگان کاغذ باطله، عرضه درجات غیر تفکیک‌شده یا مختلط کاغذ باطله است که دلیل تنوع آلاینده‌ها موجب افت قابل توجه کیفیت محصول نهایی (کاغذ) می‌شود. از سوی دیگر، تولیدکنندگان و عرضه‌کنندگان مختلف و زنجیره تأمین کاغذ مایل به سرمایه‌گذاری در بخش تجهیزات واحد بازیافتی نیستند، از این رو عملیات جداسازی آلاینده‌ها از لیاف کاغذسازی به نحو مؤثری انجام نمی‌شود (Miranda *et al.*, 2008). این به آن معناست که استفاده از کاغذ بازیافتی کم‌کیفیت و به دلایل وجود انواع آلاینده‌ها که می‌توان آنها را بر اساس منابع آلی، غیر آلی و آلاینده‌های میکروبیولوژیکی تقسیم‌بندی کرد، می‌تواند محدود شود (Hubbe *et al.*, 2006). همچنین توسعه سریع فناوری‌های صنایع چاپ و تبدیل که نیازمند کاغذهای با کیفیت هستند بر مشکلات استفاده از لیاف بازیافتی کم‌کیفیت افزوده است. در این شرایط استفاده از روش‌های مختلف حذف آلاینده‌ها از کاغذ بازیافتی به دلیل تأثیر مستقیم آن بر کارایی فرایند و کیفیت محصول موجب افزایش میزان استفاده از این ماده اولیه ارزشمند در تولید کاغذهای بازیافتی می‌شود (Miranda *et al.*, 2008). گروهی از آلاینده‌ها که در بالا معرفی شدند عموماً دارای ماهیت چسبنده بوده و همراه کاغذ باطله وارد چرخه تولید کاغذهای بازیافتی می‌شوند اما برخی از آلاینده‌ها می‌توانند در طی فرایند نیز ایجاد شوند. اصطلاح مواد چسبناک معمولاً برای توصیف هر دو گروه مواد چسبنده ذکر شده بکار می‌رود. مواد چسبناک یکی از بزرگ‌ترین مشکلات در فرایند بازیافت کاغذ هستند، به نحوی که به تجهیزات فرایندی چسبیده و مشکلاتی را در قابلیت‌گذر ماشین کاغذ و میزان سهولت عبور ورقه کاغذ از قسمت‌های مختلف ماشین کاغذ ایجاد کرده و باعث بروز لکه‌هایی در محصول نهایی می‌شوند (Holbery *et al.*, 2000). علاوه بر ایجاد لکه‌ها در محصول نهایی، مواد چسبناکی که به تجهیزات فرایندی چسبیده‌اند موجب ایجاد حفره‌هایی در شبکه لیفی شده یا باعث پارگی ورقه می‌شوند (Hubbe *et al.*, 2006). در نهایت همه این مشکلات منجر به تولید محصولات با

(DTG و TGA) بررسی شد و از آنالیز XRF به منظور تعیین کمی مواد معدنی و آنالیز SEM برای بررسی مورفولوژی نمونه استفاده شد.

مواد و روش‌ها

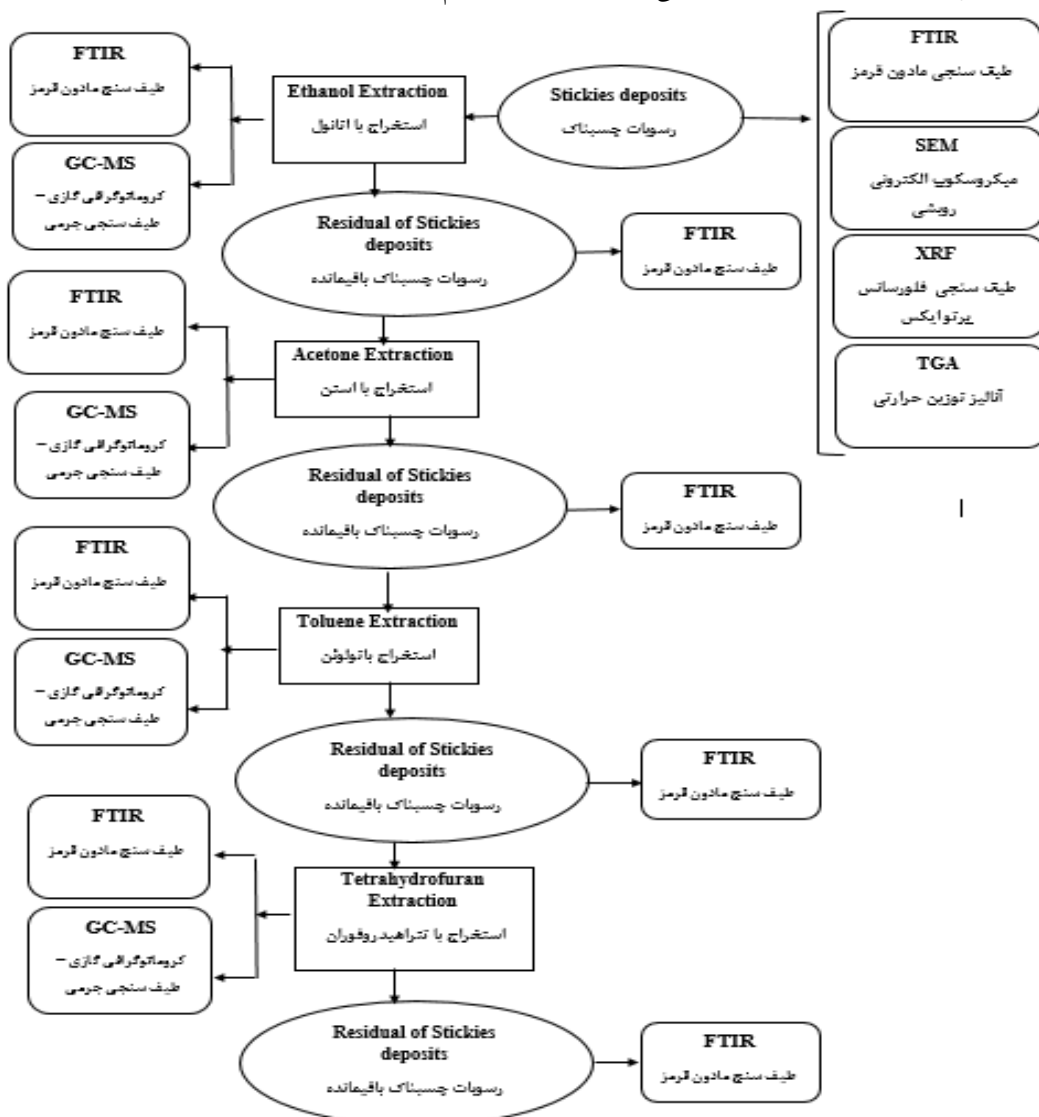
رسوبات و مواد چسبناک از قسمت تیغه‌های داکتر خشک‌کن (Doctor blade) کارخانه تولید کاغذ بسته‌بندی مقوای کنگره‌ای کهنه چمستان با استفاده از دستکش لاتکس و بدون تماس دست نمونه‌برداری شد و داخل زیپ کیپ نگهداری گردید، سپس کیسه زیپ کیپ برای انجام آزمایش‌های مرتبط به آزمایشگاه سامانه‌ها و فراورده‌های زیستی-پردیس زیراب دانشگاه شهید بهشتی فرستاده شد. شکل ۱ روش‌های انجام شده برای شناسایی و تجزیه و تحلیل رسوبات چسبناک را نشان می‌دهد. ابتدا رسوبات توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Hitachi su 3500 تجزیه و تحلیل شد.

وجود عناصر معدنی هم توسط دستگاه XRF مدل PHILIPS - PW1410 شناسایی شد. طیف FTIR رسوبات چسبناک، با استفاده از دستگاه FTIR مدل Thermo AVATAR شرکت بیم‌گستر تابان تجزیه و تحلیل و شناسایی گردید. نمونه‌های چسبناک در تماس نزدیک با عنصر بازتاب داخلی قرار گرفت. برای بدست آوردن هر طیف ۱۲ اسکن در محدوده 500 cm^{-1} تا 4000 cm^{-1} با وضوح 4 cm^{-1} انجام شد (Nandiyanto *et al.*, 2019). پروفایل تخریب نمونه رسوبات چسبناک با آنالیز گرما-وزن‌سنجی (TGA) مدل صنایع در محدوده دمایی ۲۵ تا ۸۰۰ درجه سلسیوس با سرعت گرمایش ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه تحت جریان ۴۰ میلی‌لیتر نیتروژن در دقیقه قرار گرفت (Stevulova *et al.*, 2016). مطابق روش پیشنهادی میراندا (Miranda *et al.*, 2008) استخراج چند مرحله‌ای رسوبات چسبناک پس از آنالیز FTIR برای شناسایی اجزای اصلی رسوبات با ۴ حلال آلکیل، استن، تولوئن و تتراهیدروفوران به ترتیب انجام شد. جدول ۱ خصوصیات حلال‌های آلی استفاده شده را نشان می‌دهد (Jang and Hirai, 2011). موادی که پس از استخراج

استخراج با حلال) و بدنبال آن استفاده از چندین روش تحلیلی قدرتمند از قبیل طیف‌سنج مادون قرمز (FTIR)، گرما-وزن‌سنجی (TGA)، کروماتوگرافی گازی همراه با طیف‌سنجی جرمی (GC-MS)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، فلورسانس اشعه ایکس (XRF)، کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا - طرد غربالی (HPLC-SEC)، پیرولیز کروماتوگرافی گازی همراه با طیف‌سنجی جرمی (PY-GC/MS) و ... نیاز دارد (Doshi *et al.*, 2003). ترکیب FTIR با استخراج چند مرحله‌ای با حلال، رایجترین روش مورد استفاده است که معمولاً برای شناسایی مواد معدنی با روش‌های تحلیلی خاص XRF یا طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) همراه است (Blanco *et al.*, 2002). حلال‌های مورد استفاده بین نویسندگان کمی متفاوت است اما اتانول، استن، تری‌کلرومتان، اتیل استات، تتراهیدروفوران، تری‌کلرواتیلن و دی‌کلرومتان رایجترین آنها هستند. هیچ‌یک از حلال‌ها تمام مواد چسبناک موجود در خمیر را در خود حل نمی‌کنند و همیشه مواد غیرچسبناک نیز در نتیجه وجود دارد و توجه به این نکته نیز حائز اهمیت است که حلال‌هایی که بازده بالاتری دارند مواد غیر چسبناک را نیز استخراج می‌کنند (Lidenberg and Kirilova, 2012). تفاوت در حلالیت مواد چسبناک در حلال‌های مختلف، بسیار وابسته به حلال مورد استفاده می‌باشد (Miranda *et al.*, 2006). استخراج با حلال آلی معمولاً برای جداسازی مواد آبرگریز از خمیر، آب یا نمونه رسوب استفاده می‌شود. استخراج با روش‌های مختلف از قبیل رفلاکس، سوکسله، استخراج سریع حلال، استخراج مایع فوق بحرانی، استخراج فاز جامد و استخراج ساده انجام می‌گردد. استخراج متوالی با حلال‌های مختلف، تقریباً بر مشکل حل نشدن قسمت اعظم مواد چسبناک در یک حلال غلبه می‌کند. برای شناسایی مواد چسبناک در این پژوهش از استخراج چند مرحله‌ای با حلال‌های آلی استفاده شد. سپس از آنالیزهای FTIR به منظور شناسایی گروه‌های عاملی مواد آلی و معدنی و GC-MS برای تعیین کمی اجزای فرار، مواد استخراجی مواد چسبناک استفاده گردید. تجزیه حرارتی و پایداری حرارتی نمونه‌ها با آنالیز گرما-وزن‌سنجی

چند مرحله‌ای قابل استخراج نبوده و باقی می‌مانند دارای الیاف سلولزی، نشاسته و مواد معدنی هستند انجام شد. (Holbery *et al.*, 2000). استخراج با رفلکس مستقیم حلال

انجام شد.



شکل ۱- طرح‌واره مراحل انجام شده در تحقیق به منظور تجزیه و تحلیل رسوبات چسبناک

Figure 1-Diagram of experimental stages of the research for analysis of sticky deposits

شد. مواد استخراج شده درون حلال‌ها، توسط FTIR تجزیه و تحلیل و شناسایی گردید. برای شناسایی ترکیبات استخراج شده، رسوبات چسبناک از دستگاه کروماتوگرافی گازی مدل 7980A متصل به طیف‌سنج جرمی 5975C (GC/MS) مجهز به ستون HP-5MS با مشخصات معین $(30\text{mm} \times 0.25\text{mm} \times 0.25\mu\text{m})$ تحت جریان گاز حامل هلیوم استفاده شد (Gao *et al.*, 2012).

فرایند استخراج به مدت ۸ ساعت و دمای هیترها برای جوشیدن مداوم حلال‌ها کنترل گردید، حلال‌ها حداقل ۶ بار در ساعت عمل رفلکس را انجام می‌دهند. پس از عمل استخراج، مایع هر مرحله سرد شده و برای تغلیظ بیشتر، حلال به داخل تبخیر کننده چرخشی ساخت شرکت هایدولف ریخته شد و بعد از آن عصاره بدست آمده به ظروف شیشه‌ای تیره رنگ منتقل و داخل یخچال نگهداری

جدول ۱- خصوصیات و ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی حلال‌های آلی مورد استفاده

Table1- physicochemical characteristics of the organic solvents used

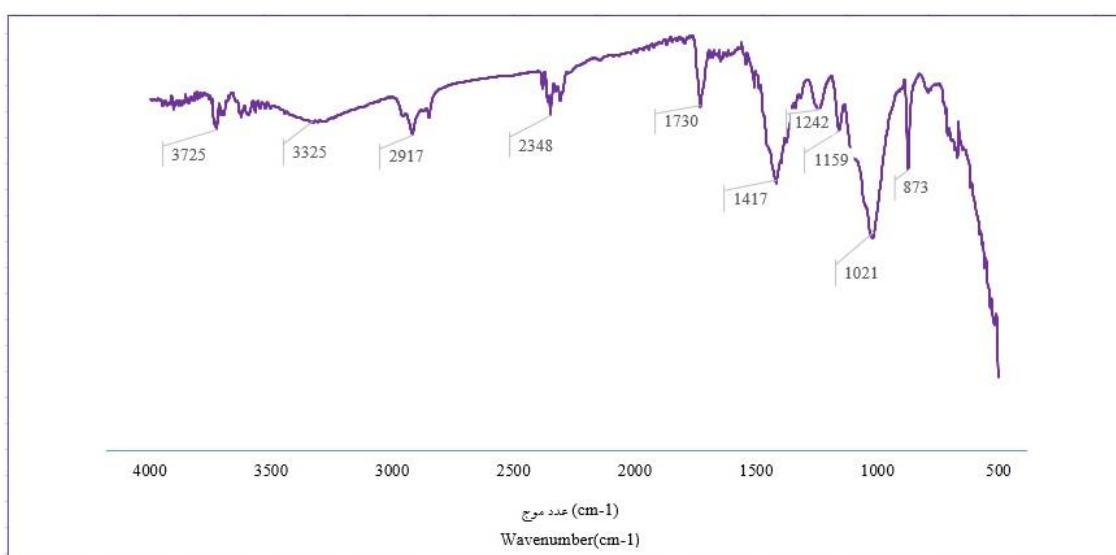
عنوان Title	ثابت دی الکتریک Dielectric constant	ضریب شکست Refractive index	پارامتر حلالیت هیلدبراند Hildebrand parameter	پارامتر قطبی polar parameter	پارامتر پیوند هیدروژنی hydrogen bonding parameter	پارامتر پراکندگی dispersive parameter
اتانول Ethanol	33	1.3617	26.2	8.8	19.4	15.8
استن Acetone	21	1.3586	19.7	10.4	7	15.5
تولوئن Toluene	2.38	1.4969	18.3	1.4	2	18
تترا هیدرو فوران THF	7.5	1.4072	18.5	5.73	7.98	16.81

نتایج

ترکیبات شیمیایی رسوبات چسبناک

با توجه به نمودار شکل ۲ طیف FTIR نمونه رسوبات جمع‌آوری شده در تیغه‌های خشک‌کن Doctor blade، دارای جذب در ناحیه 1730 cm^{-1} به دلیل پیوند کششی دوگانه $\text{C}=\text{O}$ گروه‌های استات است و پیوندهایی در ناحیه ۱۱۵۹، ۱۲۴۲ و ۱۰۲۱ مربوط به کشش $\text{C}-\text{O}$ گروه‌های استری است.

پیوند در ناحیه 1417 cm^{-1} مربوط به باند خمشی $\text{C}-\text{H}$ وینیلی می‌باشد، این نتایج نشان‌دهنده وجود احتمالی پلیمر پلی وینیل استات (PVA_c) در نمونه است که عموماً به عنوان چسب در صنعت بسته‌بندی استفاده می‌شوند. حضور استر اسیدهای-چرب و اسیدهای رزینی در عدد موجی ۲۹۱۷ نیز با طیف سنج FTIR قابل شناسایی است.

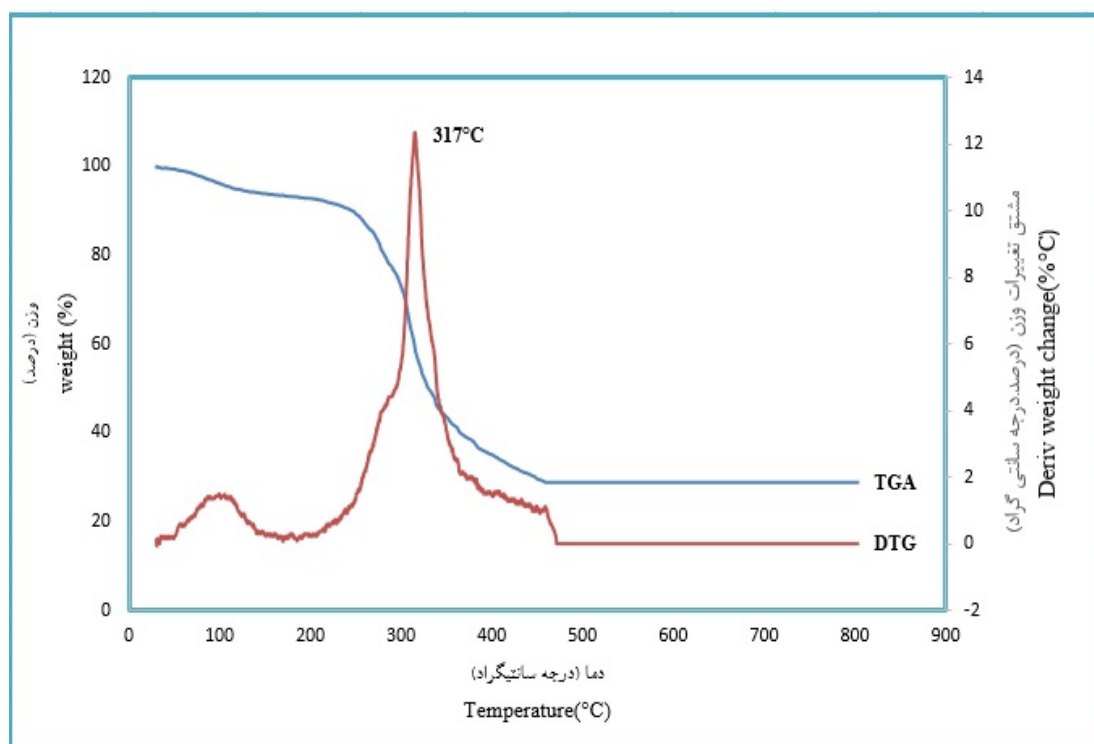


شکل ۲- طیف FTIR رسوب بخش خشک‌کن

Figure 2- FTIR spectrum of deposit in the drying section

دومین مرحله در محدوده بین ۲۰۰ تا ۴۶۰ درجه سانتی-گراد و سومین مرحله از ۴۶۰ درجه سانتیگراد تا ۸۰۰ درجه سانتیگراد است. نمودار DTG نشان می‌دهد که حداکثر کاهش وزن در دمای ۳۱۷ درجه سانتیگراد انجام شده است. نمودار DTG نشان داد که تغییرات وزن (بیک های افت وزنی) در نمونه رسوبات مواد چسبناک بسیار متعدد بود که نشان از وجود انواع ناخالصی در نمونه می‌باشد. در دمای ۴۶۰ درجه سانتیگراد به بعد نیز تحلیل کربنات کلسیم اتفاق می‌افتد. افت وزنی در محدوده ۴۶۰ درجه سانتیگراد مربوط به کل کربن جدا شده از نمونه (کربن تثبیت شده) می‌باشد. مجموع کل اجزا و کربن تثبیت شده به صورت درصد وزن ترکیبات آلی بیان می‌شود. یکی از موارد مذکور، خروج گاز دی‌اکسیدکربن در تبدیل کربنات کلسیم به اکسید کلسیم است که موجب افت وزن می‌شود.

به منظور بررسی ویژگی‌های حرارتی نمونه رسوب، آنالیز گرما - وزن سنجی انجام شد. شکل ۳ نتایج حاصل از آنالیز حرارتی انجام شده بر روی رسوب چسبناک را نشان می‌دهد. می‌توان از TGA برای تجزیه و تحلیل ویژگی های اساسی اجزای آلی و محاسبه مقدار پلیمرهای مصنوعی، مانند مواد چسبناک در کاغذ باطله استفاده کرد. تجزیه و تحلیل حرارتی بر اساس کاهش وزن نمونه فرایند پیرولیز است که به عنوان تابعی از دما اندازه‌گیری می‌شود. تجزیه بسیاری از پلیمرهای مصنوعی در نیتروژن در اثر حرارت و دمای بالاتر از پلیمرهای طبیعی (سلولز، لیگنین و همی سلولز) است. با در نظر گرفتن تخریب حرارتی نمودار تحت گاز نیتروژن، سه مرحله تشخیص داده می‌شود. اولین مرحله که تا حدود ۱۰۰ درجه سانتیگراد رخ می‌دهد به از دست دادن رطوبت نمونه اولیه مرتبط است.



شکل ۳- منحنی TGA رسوب بخش خشک‌کن

Figure 3- TGA curve of deposit in drying section

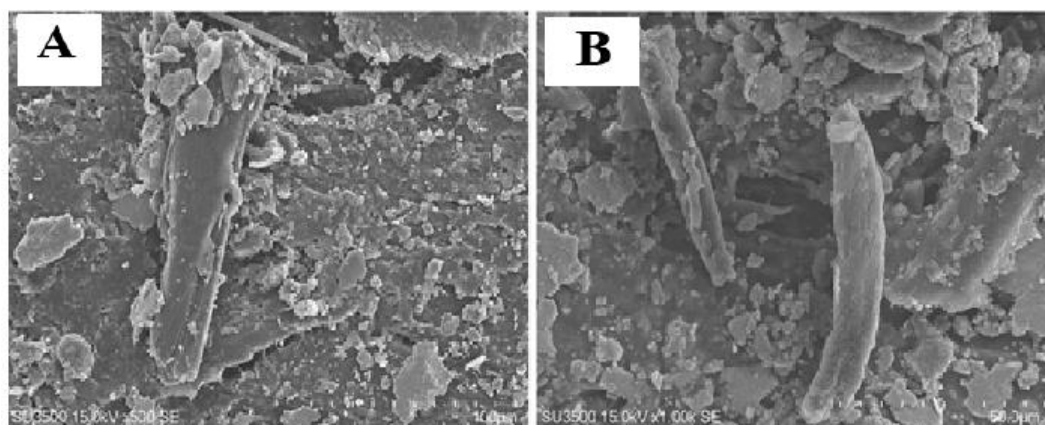
Al نماینده بسیاری از ترکیبات آلومینوسیلیکاتی از جمله کائولن در طی فرایند کاغذ سازی و بازیافت می باشد. این ترکیبات معدنی معمولاً در طی فرایند کاغذ سازی در فرمولاسیون پرکننده ها و رنگدانه های پوشش دهنده وجود دارند. با توجه به جدول ۲ مقدار عنصر آهن در رسوب نیز مقدار بالایی است که می توان بیشتر آن را به اکسید آهن و زنگ زدگی تجهیزات و محل نمونه برداری مرتبط دانست.

تصویر SEM نمونه رسوب خشک کن در شکل ۴ (A) و (B) قابل مشاهده است. این رسوب شامل الیاف ریز با اندازه های مختلف است که با مواد چسبناک پوشانده شده و مانند آنها مشاهده می شود. نتایج حاصل از XRF از رسوب چسبناک در جدول ۲ قابل مشاهده است. حضور عنصر کلسیم نشان می دهد که رسوبات چسبناک، حاوی کلسیمی هستند که ناشی از کربنات کلسیم رسوب شده می باشد و حضور Si و

جدول ۲- تجزیه و تحلیل رسوب چسبناک با XRF

Table 3-Analysis of sticky deposit with XRF

نمونه sample	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂
ماده چسبناک Sticky substance	0.126	0.392	0.109	0.195	0.234	0.591	20.81	14.644	1.33	7.699



شکل ۴- تصویر SEM رسوب بخش خشک کن در دو بزرگنمایی ۵۰۰ و ۱۰۰ به ترتیب در شکل های A و B

Figure 4: SEM image of sticky deposits in drying section in two magnification of 500X(A) and 100X(B)

مواد چسبناک حل شده در هر حلال نشان داده شده است. این ارزیابی، اطلاعاتی را در مورد ترکیب احتمالی مواد چسبناک تجزیه و تحلیل شده ارائه می دهد. با توجه به نتایج، بیشترین مقدار مواد استخراجی با حلال استون بدست آمد.

استخراج ماده چسبناک

رسوب جامد حاصل از تیغه های خشک کن Doctor blade ماشین کاغذ برای تعیین ساختار و ترکیب شیمیایی تحت استخراج چند مرحله ای با حلال های اتانول، استن، تولوئن و تتراهیدروفوران قرار گرفت. در جدول ۳ مقدار وزنی

جدول ۳- مقدار وزنی استخراج شده با هر حلال آلی

Table 4-the Weight fraction of extractives by different organic solvents

مقدار استخراج شده با تتراهیدروفوران Fraction with THF	مقدار استخراج شده با تولوئن Fraction with Toluene	مقدار استخراج شده با استن Fraction with Acetone	مقدار استخراج شده با اتانول Fraction with ethanol	کل مقدار استخراج شده Total extracted fraction	نمونه Sample
0.093	0.04	0.11	0.10	0.343	رسوبات بخش خشککن (Doctor blade) Deposit of drying section- Doctor blade

تجزیه و تحلیل FTIR مواد استخراجی و رسوب حاصل از استن شکل ۵ طیف‌های FTIR عصاره مربوط به ماده استخراجی در حلال استن و رسوب باقی مانده (الف و ب) را نشان می‌دهد. در ناحیه فرکانس بالای طیف، نوار ضعیفی برای گروه‌های پلی- فنل 3456 cm^{-1} ظاهر شد. نمک‌های اسید چرب در مناطق مربوط به باند جذب 2970 قابل شناسایی است. وجود پیوند دوگانه کربونیل در محدوده 1738 بدلیل کشش $\text{C}=\text{O}$ گروه‌های استر و پیوند 1228 به علت کشش $\text{C}-\text{O}$ گروه‌های استر و برخی نوارهای جذب معمولی متیل و خمش متیلن در 1366 و در 1435 نشان‌دهنده پلی و نیل استات در طیف بدست آمده می‌باشد. کویلیم‌های PVAc عموماً به عنوان چسب‌های گرمانرم در صنعت کاغذ و بسته‌بندی (ماشین‌های بسته‌بندی، چسب‌زن ماشین‌تاشو، برای کاغذ سیگار)، به عنوان چسب در برچسب‌ها، چسب بخش صحافی کتاب و ساخت محصولات بهداشتی (پوشک بچه) استفاده می‌شوند. علاوه بر این موارد، از چسب‌های PVAc در فرایند مقوای کنگره‌ای برای نگه داشتن لایه‌های مختلف کنار یکدیگر و برای برچسب‌زدن در بخش تبدیل نیز استفاده می‌شود. در رسوب (ب) حاصل از استخراج مواد چسبناک با حلال استن، حلال مورد نظر، گروه‌های عاملی هیدروکسیل بخش سلولز را آزاد کرده است که کشش پهنای باند معمولی را در حدود 3300 ایجاد می‌کند. دو نوار جذبی متمایز در 1159 مرتبط با کشش $\text{C}-\text{O}$ و خمش OH و در 875 مربوط به کشش $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ پیوند گلیکوزیدی $\beta(1\rightarrow4)$ قابل مشاهده است.

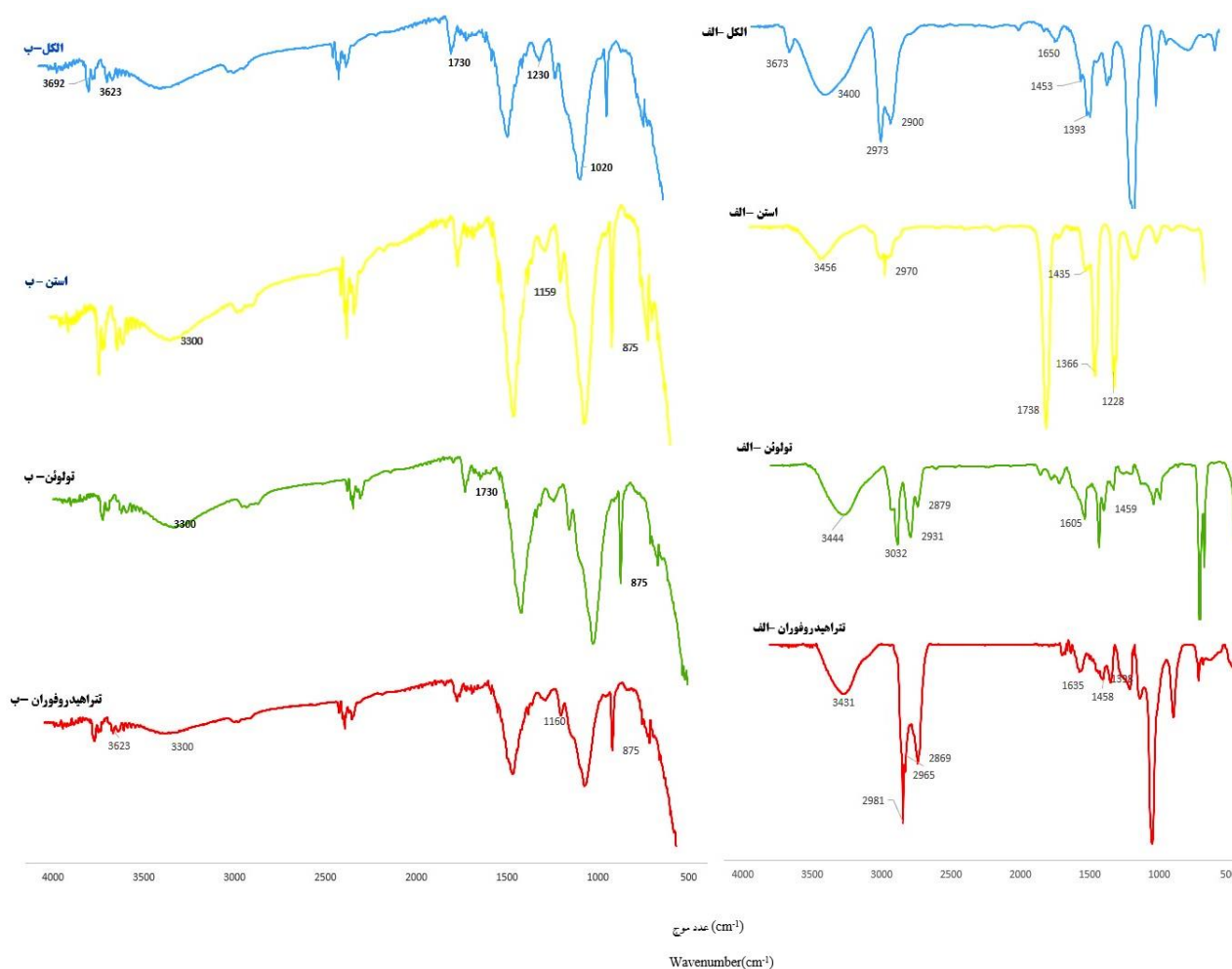
تجزیه و تحلیل FTIR مواد استخراجی و رسوب حاصل از حلال‌های الکل - استن - تولوئن - تتراهیدروفوران تجزیه و تحلیل FTIR مواد استخراجی و رسوب حاصل از الکل طیف FTIR مایع استخراج شده و رسوب باقی مانده بعد از استخراج در اتانول در شکل ۵ (الف - ب) نشان داده شده است. اتانول اولین حلالی است که استفاده شد. بیشتر ترکیبات رزینی و روغن‌های هیدروکربنی حلالیت خوبی در آن دارند. حضور مهم استر اسیدهای چرب و اسیدهای رزینی در عصاره حاصل از استخراج با الکل (الف) در باندهای جذب 2900 و 2973 قابل شناسایی است. باندهای جذب در 1453 و 1650 احتمال وجود استایرن بوتادین را نشان می‌دهد. پیک مربوط به پلی‌فنل‌ها در عدد موجی 3400 قابل مشاهده است، باند جذب مرتبط با گروه‌های خمشی CH آلیفاتیک در سال 1393 نیز مشاهده می‌شود. طیف FTIR رسوب بعد از استخراج با حلال نیز در شکل ۵- ب قابل مشاهده است، باندهای جذب ظاهر شده در 3623 در رسوب و 3692 در مایع استخراجی مربوط به وجود ترکیبات آلومینوسیلیکاتی مانند کائولن هستند. حضور پیوند دوگانه کربونیل در محدوده 1730 cm^{-1} ناشی از کشش پیوند $\text{C}=\text{O}$ گروه‌های استر و پیوندهای محدوده 1240 و 1020 ناشی از کشش پیوند $\text{C}-\text{O}$ گروه‌های استر وجود استات را در رسوب تأیید می‌کنند و نشان‌دهنده ترکیباتی است که در اتانول نامحلول هستند و بدلیل تنوع و تعدد پلیمرهای مصنوعی موجود در رسوبات نمی‌توانند در این حلال حل شوند، در این حالت بقایای رسوب را با حلال دیگری استخراج می‌کنند تا منشأ برخی از باندهای طیف بهتر شناسایی گردند.

باشد مشاهده نشد.

تجزیه و تحلیل FTIR مواد استخراجی و رسوب حاصل از تتراهیدروفوران

تطابق کامل بین الگوی طیفی باقیمانده جامد پس از استخراج تتراهیدروفوران در شکل ۵ (ب) و الگوی سلولز تجاری خالص، ماهیت سلولز باقی مانده استخراج را تأیید می‌کند. البته استخراج مواد چسبناک با حلال‌های مختلف، گروه‌های عاملی هیدروکسیل بخش سلولز را آزاد کرده است.

تجزیه و تحلیل FTIR مواد استخراجی و رسوب حاصل از تولوئن حضور مهم استراسیدهای چرب و اسیدهای رزینی در عصاره حاصل از استخراج با تولوئن در شکل ۵-الف در باندهای جذب ۲۸۷۹، ۲۹۳۱ و ۳۰۳۲ قابل شناسایی است. پیک مربوط به پلی‌فنل‌ها در طول موج ۳۴۴۴ قابل مشاهده است. وجود باندهای ۱۴۵۹ و ۱۶۰۵ احتمال وجود استایرن بوتادین را نشان می‌دهد. با توجه به جدول ۴ و میزان حل شدن ناچیز مواد داخل تولوئن، میزان حل شدن اجزای استایرن بوتادین در داخل تولوئن کم بوده و پیک‌های مشخصه آن در داخل رسوب دیده می‌شود. در رسوب حاصل از استخراج با تولوئن (ب) پیک خاصی که مربوط اسید چرب



شکل ۵- طیف‌های FTIR مایع استخراج شده و رسوب باقی مانده بعد از استخراج در حلال‌های مختلف

Figure 5 - FTIR spectra of the extracted liquid and remained deposit after extraction by using different solvents

مشخصات و زمان ماندگاری و سطح زیر پیک آنها در جدول ۵ ارائه شده است. مواد فراری که در جدول ۵ مشاهده می‌شود، از منابع مختلفی در محیط می‌توانند ایجاد شوند، یا به دلایل مختلفی مشاهده گردند. یکی از این دلایل، عدم قطعیتی است که در جستجوی کتابخانه‌ای وجود دارد و نمی‌توان به‌طور ۱۰۰ درصد به آن اکتفا کرد. البته بعضی ترکیبات تاکنون شناسایی نشده‌اند یا ترکیب می‌تواند خودش یک جز تنها باشد که تحت عنوان ناخالصی، ماده افزودنی یا یکی از اجزای چسب به مجموعه اضافه شده باشد. با بررسی‌های انجام شده نتایج قابل تأییدی برای طیف‌های FTIR از طریق GC-MS بدست نیامد و با طبقه‌بندی مواد داخل جدول ۵ این نتیجه حاصل شد که ترکیبات حاصل مجموعه‌ای از رزین‌های سنتزی، استر-اسیدهای چرب، اسیدهای دی‌کربوکسیلیک، رزین‌های سیلیکونی و مختصری عوامل فعال سطحی، نرم‌کننده‌ها و مشتقات بنزنی است.

که کشش پهنای باند معمولی را در حدود ۳۳۰۰ ایجاد می‌کند، دو نوار جذبی متمایز در ۱۱۶۰ مرتبط با کشش C-O و خمش OH و در ۸۷۵ مربوط به کشش C-O-C پیوند گلیکوزیدی (4→1-β) قابل مشاهده است. حضور مهم استر-اسیدهای چرب و اسیدهای رزینی در عصاره حاصل از استخراج با تتراهیدروفوران (الف) در باندهای جذب ۲۸۶۹، ۲۹۶۵ و ۲۹۸۱ قابل شناسایی است، پیک مربوط به پلی‌فنل‌ها در عدد موجی ۳۴۳۱ قابل مشاهده است. باند جذب مرتبط با گروه‌های خمشی CH آلیفاتیک در ۱۳۹۳ نیز مشاهده می‌شود. وجود باندهای ۱۴۵۸ و ۱۶۳۵ احتمال وجود استایرن بوتادین را نشان می‌دهد. عدد موجی ۳۶۲۳ در رسوب مربوط به وجود کائولن است.

ترکیبات شیمیایی مواد چسبناک حل‌شده در حلال‌های مختلف شناسایی شده با GC-MS
عصاره حاصل از استخراج رسوب چسبناک با حلال‌های مختلف در این پژوهش با GC-MS آنالیز گردید.

جدول ۴- ترکیبات شیمیایی مواد چسبنک حل شده در حلال‌های مختلف شناسایی شده با GC-MS

Table 5- Identification of the Chemical compositions of sticky substances dissolved in different solvents by GC-MS

زمان ماندگاری (%) Retention time (min)	نام ترکیب Name of compound	سطح پیک (%) Peak area (%)
حلال: الکل Solvent: Alcohol		
3.144	Tetratriacontyl trifluoroacetate	9.31
44.726	Phthalic acid, di(2-propylpentyl) ester	63.55
55.077	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	27.15
حلال: استن Solvent: Acetone		
44.741	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	100
حلال: تولوئن Solvent: Toluene		
3.460	Cyclohexane	9.45
4.399	Methylbenzene	68.97
4.835	Cyclohexane, 1,3-dimethyl, cis	0.81
4.955	Cyclopentane, 1-ethyl-3-methyl	0.27
4.996	cis-1-Ethyl-3-Methylcyclopentane	0.34
5.121	Cyclohexane, 1,2-dimethyl, trans	0.30
5.287	Cyclohexane, 1,3-dimethyl, trans	0.34
5.686	Cyclopentane, 1-ethyl-2-methyl	0.04
5.769	2-methylmethylenecyclohexane	0.12
5.842	Cyclohexane, 1,2-dimethyl, cis	0.06
5.961	Ethylcyclohexane	0.32
6.060	1,3-Trimethylcyclohexane	0.02
44.726	Phthalic acid, di(2-propylpentyl) ester	0.92
6.999	Benzene, 1,3-dimethyl	0.28
6.906	Octahydropentalene	0.07
6.771	Ethylbenzene	1.91
5.712	Diglycolic acid	0.03
5.551	3-Octyne	0.04
5.525	Hexane, 2,3,5-trimethyl	0.05
5.422	3-Ethoxyacrylonitrile	0.10
5.199	Heptane, 2,4-dimethyl	0.28
4.918	Oxalic acid, cyclohexylmethyl	0.09
3.990	Cyclohexane, 1,4-endo-methylene	1.66
3.927	1-Heptene, 3-methyl	0.51
3.689	Ethylcyclopentane	11.09
حلال: تتراهیدروفوران Solvent: THF		
44.728	Phthalic acid, di(2-propylpentyl) ester	73.66
33.741	Butyric acid	2.14
30.415	Disulfide, bis(1,1-dimethylpropyl)	4.31
4.830	Diethylene imidoxide	5.80
4.322	Methylbenzol	14.09

بحث

تجزیه و تحلیل رسوبات قسمت تیغه‌های داکتر خشک‌کن (Doctor blade) کارخانه تولید کاغذ بسته‌بندی مقوای کنگره‌ای کهنه، به دنبال یک روش تحلیلی مبتنی بر میکروسکوپ الکترونی روبشی، XRF و مراحل استخراج متوالی حلال با طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR)، TGA و GC-MS انجام شد. با توجه به نمودار TGA که بر این واقعیت استوار است دمای پیرولیز بسیاری از پلیمرهای مصنوعی در اتمسفر نیتروژن بالاتر از پلیمرهای طبیعی است و کاهش وزن نمونه خشک شده بین دماهای خاص به عنوان تابعی از دما اندازه‌گیری می‌شود و ممکن است برای محاسبه مقدار پلیمرهای مصنوعی (چسبیده) استفاده شود (Nurazzi et al., 2021). تخریب حرارتی نمودار طی سه مرحله تحت گاز نیتروژن اتفاق افتاد. تغییرات وزن (پیک‌های افت وزنی) در نمونه رسوبات مواد چسبناک بسیار متعدد بود که نشان از وجود انواع ناخالصی در نمونه دارد. حداکثر کاهش وزن در دمای ۳۱۷ درجه سانتیگراد اتفاق افتاده است، محدوده دمایی بین ۲۰۰ تا ۴۶۰ درجه سانتیگراد دمای تجزیه الیاف کاغذ و آلاینده‌های چسبناک است. افت وزنی در محدوده ۴۶۰ درجه سانتیگراد مربوط به کل کربن جدا شده از نمونه (کربن تثبیت شده) می‌باشد. مجموع کل اجزا و کربن تثبیت شده به صورت درصد وزن ترکیبات آلی بیان می‌شود. در دمای ۴۶۰ درجه - سانتیگراد به بعد نیز تحلیل کربنات کلسیم اتفاق می‌افتد (Ballinas-Casarrubias et al., 2020). این نتایج با موارد گزارش شده برای روزنامه‌های قدیمی (ONP) و کاغذهای باطله اداری مختلط (MOW) مطابقت دارند (Wang et al., 2012). برای شناسایی ترکیب پلیمری روش استخراج چند مرحله‌ای با ۴ حلال الکل، استن، تولوئن و تترا هیدروفوران نیز انجام شد. اتانول اولین حلالی بود که استفاده شد، زیرا همیشه بیشتر ترکیبات رزینی چوب، روغن‌های هیدروکربنی و گاهی پلی‌وینیل استات‌ها حلالیت خوبی در آن دارند (Miranda et al., 2006). اجزایی که در اتانول نامحلول بودند تحت یک استخراج اضافی با استن قرار گرفتند (Miranda et al., 2006). استن یک حلال مؤثر برای اجزای معمول رزین چوب، حتی برای نمک‌های کلسیم اسیدهای چرب و رزین می‌باشد. استن حلالی بی‌اثر و پایدار است و از نظر بهداشتی و زیست‌محیطی مضر نیست

و می‌توان آن را به راحتی تبخیر کرد. اجزایی که در استن نامحلول هستند داخل حلال تولوئن قرار داده و بعد رسوبات باقی‌مانده و حل‌نشده در این مرحله در حلال تترا هیدرو فوران قرار داده شد. طبق ارزیابی بدست آمده استن قابلیت بهتری را برای انحلال اجزای چسبیده نشان داد و با توجه به طیف FTIR، ترکیب یافت شده احتمالی در این حلال، پلی وینیل استات بود. ترکیب‌های شناسایی شده در الکل و تولوئن و تترا هیدرو فوران، استایرن‌بوتا-دین و استراسیدهای چرب/ رزینی بود. اسیدهای چرب و رزینی رایج‌ترین ترکیبات آلی در رسوبات چسبناک هستند، منشأ احتمالی این ترکیبات مواد شیمیایی (اسیدهای چرب صابونی شده) مراحل مرکب‌زدایی و برخی رزین‌ها و اسیدهای چرب مورد استفاده در فرمولاسیون چسب‌ها یا رزین‌های مقاومت‌تر و مواد استخراجی مرتبط با الیاف سلولزی است (Wang et al., 2022). انتظار می‌رفت با کاربرد بالای تترا هیدرو فوران در زمینه حلالیت مواد چسبناک، حلال تترا هیدرو فوران ترکیبات زیادی را در خود حل کند (Holbery et al., 2000)، اما چون آخرین حلال مورد استفاده در توالی حلال‌ها بود بیشتر ترکیبات در حلال‌های قبلی (الکل، استن، تولوئن) حل شده بودند. در تمامی رسوبات حاصل از حلال‌ها تطابق کامل بین الگوی طیفی باقی‌مانده جامد بازیابی شده پس از استخراج و سلولز خالص تجاری، وجود داشت و این تأییدکننده این موضوع است که آلاینده‌های چسبناک به ساختار سلولز متصل می‌شوند و امکان بازیابی بیشتر آن از طریق تیمارهای مکانیکی ساده فراهم نمی‌شود و این نتایج با تصاویر SEM که آلاینده‌های چسبناک سطح فیبر را می‌پوشانند و نواحی تماس را کاهش می‌دهند و گروه‌های هیدروکسیل قابل دسترس را اشغال می‌کنند و منجر به کاهش استحکام کاغذ می‌شوند، مطابقت دارد و شاید بتوان از طریق استخراج چند مرحله‌ای با حلال‌های آلی باعث آزادسازی گروه‌های هیدروکسیل سلولزی و شناسایی باقی‌طیف‌های مرتبط با سلولز شد (Miranda et al., 2008). در طیف‌های FTIR حاصل از استخراج چند مرحله‌ای مواد معدنی شامل کلسیم، سیلیس، آلومینیوم و آهن نیز مشاهده شدند. این ترکیبات معدنی معمولاً در طی فرایند کاغذسازی در فرمولاسیون پرکننده‌ها و رنگدانه‌های پوشش دهنده وجود دارند. وجود مواد معدنی بیان‌کننده این است که مواد معدنی به‌طور طبیعی

- Holbery, J.D., Wood, D.L. and Fisher, R.M., 2000. Analysis and characterization of contaminants in OCC recycle furnishes. *Tappi J*, 83(7): 1-11.
- Hubbe, M.A., Rojas, O.J. and Venditti, R.A., 2006. Control of tacky deposits on paper machines: a review. *Nord Pulp Pap Res J*, 21, 154.
- Jang, Y. and Hirai, T., 2011. Solvent-induced phase-inversion and electrical actuation of dielectric copolymer films. *Materials Sciences and Applications*, 2: 187-195.
- Lidenberg, S. and Kirilova, S., 2012. Sticky Deposits in Tissue Manufacturing Process. **Master's Thesis**, Department of Chemical and Biological Engineering Division of forest Products and Chemical Engineering, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden, 119 pages.
- Miranda, R., Balea, A., Blanca, E.S.D.L., Carrillo, I. and Blanco, A., 2008. Identification of recalcitrant stickies and their sources in newsprint production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47: 6239-6250.
- Miranda, R., Blanco, A., Negro, C. and Tijero, J., 2006. Stickies removal in a deinking line of a newsprint mill: efficiency of the different process stages. *Cellul Chem Technol*, 40, 775.
- Nandiyanto, A.B.D., Oktiani, R. and Ragadhita, R., 2019. How to read and interpret FTIR spectroscopy of organic Material. *Indonesian Journal of Science & Technology*, 4(1): 97-118.
- Nurazzi, N.M., Asyraf, M.R.M., Rayung, M., Norrrahim, M.N.F., Shazleen, S.S., Rani, M.S.A. and Abdan, K., 2021. Thermogravimetric analysis properties of cellulosic natural fiber polymer composites: a review on influence of chemical treatments. *Polymers*, 13(16), 2710.
- Silverio, F.O., Barbosa, L.C.A., Maltha, C.R.A. and Pilo-Veloso, D., 2009. Characterization of synthetic polymers and speck impurities in cellulose pulp: a comparison between pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry and Fourier transform infrared spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, 643: 108-116.
- Stevulova, N., Hospodarova, V. and Estokova, A., 2016. Study of thermal analysis of selected cellulose fibers. *GeoScience Engineering*, 3: 18-21.
- Wang, Y., Marcello, C., Sawant, N., Salam, A., Abubakr, S., Qi, D. and Li, K., 2022. Identification and Characterization of Sticky Contaminants in Multiple Recycled Paper Grades. *Research Square*: 1-25.
- Wang, Z.W., Li, B., Wu, S.B. and Lu, P., 2012. Physicochemical properties analysis and size distribution research of microstickies in whitewater. *BioResources*, 7(4): 5794-5808.
- چسبنک نیستند و به‌عنوان اجزای فعال در چرخه رسوبات مطرح نیستند، اگرچه آنها می‌توانند رسوب سایر اجزا را افزایش دهند. با بررسی‌های انجام شده نتایج قابل تأییدی برای طیف‌های FTIR از طریق GC-MS بدست نیامد و با مقایسه با نتایج حاصل در سایر پژوهش‌ها و عملکرد متفاوت FTIR (شناسایی گروه‌های عاملی) و GC-MS (شناسایی ترکیبات فرار) مشاهده شد که ضرورتاً نیاز به انطباق نتایج نیست و اگر قرار است تطابقی وجود داشته باشد بهتر است از آزمون Py-GC-MS استفاده شود (Silverio *et al.*, 2009). با طبقه‌بندی مواد شناسایی شده از طریق GC-MS این نتیجه حاصل شد که ترکیبات حاصل مجموعه‌ای از رزین‌های سنتزی، استر اسیدهای چرب، اسیدهای دی‌کربوکسیلیک، رزین‌های سیلیکونی و مختصری عوامل فعال سطحی، نرم‌کننده‌ها و مشتقات بنزنی هستند (Gao *et al.*, 2012). این یافته‌ها به رفع شکاف‌های علمی در درک ماهیت مواد چسبنک و رفتارهای آنها کمک می‌کنند و در نهایت فناوری‌های بسیار کارآمدی را برای حذف آلاینده‌ها در فرایند بازیافت کاغذ توسعه می‌دهند.

منابع مورد استفاده

- Ballinas-Casarrubias, L., González-Sánchez, G., Eguarte-Franco, S., Siqueiros-Cendón, T., Flores-Gallardo, S., Duarte Villa, E. and Rascón-Cruz, Q., 2020. Chemical characterization and enzymatic control of stickies in kraft paper production. *Polymers*, 12(1), 245.
- Blanco, A., Negro, C., Monte, M.C., Fuente, H. and Tijero, J., 2002. Overview of two major deposit problems in recycling: slime and stickies. part II: stickies problems in recycling. *Prop Pap Recycl*, 11, 26.
- Doshi, M.R., Blanco, A., Negro, C., Monte, C., Dorris, G.M., Castro, C.C., Hamann, A., Haynes, R.D., Houtman, C. and Scallon, K., 2003. Comparison of microstickies measurement methods. Part II, Results and discussion. *Progress in Paper Recycling*, 13(1): 44-53.
- Doshi, M.R. and Dyer, J.M., 2007. Various approaches to stickies classification. *Progress in Paper Recycling*, 9(3): 51-55.
- Gao, Y., Qin, M., Zhang, F., Li, Z. and Li, L., 2012. GC-MS analysis of sticky contaminants in a deinking pulping line. *BioResources*, 7(2), 2356-2365.

Study on identification of stickies and their sources in packaging paper mill

Z. Razmpour^{1*}, Gh. Asadpour², H. Kermanian³, O. Ramezani⁴ and S.M. Zabihzadeh⁵

1*-Corresponding Author, Ph.D. Student of pulp and paper industry, Agricultural Sciences and Natural Resources of Sari University, Iran, Email:Pa.razmpour@gmail.com

2-Associate Professor, Department of Wood and cellulose products. Faculty of Natural Resources, Sari University of Agricultural Sciences and Natural resources, Iran

3-Associate professor, Faculty of New Technologies and Aerospace Engineering of Shahid Beheshti University, Iran

4-Assistant professor, Faculty of New Technologies and Aerospace Engineering of Shahid Beheshti University, Iran

5-Associate Professor, Department of Wood and cellulose products. Faculty of Natural Resources, Sari University of Agricultural Sciences and Natural resources, Iran

Received: Sep., 2022

Accepted: Jan., 2023

Abstract

Sticky contaminants present one of the biggest technical challenges in the paper recycling process. These contaminants reduce paper strength, cause plugging of wires and felts, and stick to or deposit on machine parts affecting the runnability of the paper machine. In this study, first, the sticky deposit on doctor blades was subjected to multi-stage extraction with alcohol, acetone, toluene, and tetrahydrofuran solvents respectively. Then the nature of the resulting material and its physicochemical properties was investigated with FTIR analysis, GC-MS, TGA, XRF, SEM. The results showed that these deposits originate from the fibers, polymers such as polyvinyl acetate and styrene butadiene, which are components of hot melt adhesives, and fatty acid/resin esters. Fatty acids and resins are the most common organic compounds in sticky deposits. The possible origin of these compounds are chemical substances (saponified fatty acids), deinking steps and some resins and fatty acids used in the formulation of adhesives or more resistant resins and extractive materials related to cellulosic fibers. The identified minerals are mainly calcium, iron, silica and aluminum, which are present in the formulation of fillers and coating pigments during the papermaking process.

Keywords: Extraction, deposits, recycle, solvent, stickies.