

تطوير تقنية صديقة للبيئة لرفع كفاءة تدوير المخلفات الناتجة عن صناعة عجينة الورق

لؤي محمد الجرف

قسم علوم الحياة، كلية طب الأسنان، جامعة دمشق
دمشق، سوريا

استلام 15 أغسطس 2014م - قبول 5 أكتوبر 2015م

الملخص

نظراً لنقص الموارد الطبيعية المتاحة وزيادة التدهور البيئي الناجم عن صناعات عدة -كصناعة الورق- فقد قدم هذا العمل طريقة تستثمر مخلفات تصنيع الورق في إنتاج الورق المكرر؛ حيث عرضت المخلفات قبل التصنيع للأمواج فوق الصوتية وتمت معالجتها قلوياً. فأظهرت هذه الدراسة تأثير تلك الأمواج على خواص الألياف السليلوزية المكررة وأثبتت نجاح تطبيق هذا النوع من المعالجة. إذ تضاعفت قيم الامتصاصية للماء مرتين، وتضاعف الحجم المسامي للألياف بمقدار 2.0-2.8 مرة وانخفضت قيم كل من التبلور 1.2 مرة والحجم الحبيبي بمقدار 1.3 مرة عند زمن حدي يساوي 10د من بداية المعالجة الإشعاعية مع أو بدون المعالجة القلوية بمحلول (2 % NaOH) وزادت مساحة السطح النوعي بشكل أفضل من المعالجة القلوية بمجال 3.2-11.2 ضعفاً، ونقص طول الليف بنسبة 4 % ونقصت نعومته بنسبة 25% خلال 20د. وعبر تحليل المسح الضوئي شوهدت حالات التزغب الميكروية في السطوح الليفية وانفصال الزغب بعد 15د مع ازدياد فرص التهدم المورفولوجي بزيادة تركيز محلول القلوي. وأثبتت طيوف الأشعة تحت الحمراء عدم تغير الطور البلوري الأساسي للألياف بعد المعالجة وبالتالي تم التحقق من كفاءة عجينة المنتج النهائي السليلوزي الناتج عن تدوير مخلفات الورق. ويقترح هذا البحث طريقة تصنيعية لتكرير مخلفات صناعة الورق ذات منافع بيئية واقتصادية.

الكلمات المفتاحية: إعادة تدوير، التدهور البيئي، التشعيع، قيم حدية، مطحنة ويلي.

المقدمة

(Biermann, 1996). إلا أن طول الليف السليلوزي لا يعتبر العامل الوحيد الذي يؤثر في نوعية وكفاءة عجينة الورق، فمع ارتفاع النسبة المئوية للتبلور التي تعبر عن زيادة المواقع المتبلورة في الليف تزداد معها انتظامية الأشكال البوليميرية السليلوزية مما يؤدي لزيادة قوى الترابط الهيدروجينية بين الشبكات الجزئية الفراغية للسليولوز وهذا ما يؤدي بدوره لزيادة قوة الليف المصنع ويعيق اختراق الماء له (Campbell, 1959). بالإضافة إلى طول الليف ونسبة التبلور، تؤدي زيادة عدد المجموعات الهيدروكسيلية الموجودة في السلاسل السليلوزية دوراً مهماً في تعزيز قوى الترابط الداخلي في الشبكة البوليميرية الواحدة إلا أنها لا تؤدي أي دور في تعزيز قوى الترابط اللفي. فالمسؤول عن زيادة قوى الارتباط ما بين الألياف هو الهيمي سليلوز الذي يوجد في الطبقة السطحية لليف وبسبب امتلاكه عدداً كبيراً من المجموعات الهيدروكسيلية يعزز هذا فرص الترابط البيئي ما بين تلك الألياف، وبالتالي يعكس ارتفاع قيم امتصاص الليف السليلوزي للماء زيادة عدد المجموعات الهيدروكسيلية الموجودة في الهيمي سليلوز التي تسهم بشكل مباشر في انتفاخ الليف، وعند تحسن إمكانية اختراق الماء للمناطق الداخلية لليف تزداد معه قوى ترابط بنية الليف (Campbell, 1959). أما عند انهدام البنى الجزئية للهيمي سليلوز فتتخفف

يترافق مع تطور الاقتصاد العالمي وسوء استخدام ومعالجة الصرف الصناعي نقص بالموارد الطبيعية وظهور كميات كثيرة من الملوثات الصلبة. فعلى سبيل المثال تصنع عجينة الورق من مواد خام حاوية على ألياف سليلوزية مثل: الخشب والورق المكرر والمخلفات الزراعية، وتنتج الدول النامية حوالي 60% من الألياف السليلوزية من مصادر غير خشبية مثل: تفل قصب السكر، قش الحبوب، والخيزران، وحشائش الحلفاء، والجوت والكتان، والسيزال (Gullichsen, 2000). إلا أن ما يميز هذه الألياف بالعموم هو احتواؤها على مواقع تبلور وتمتعها بخواص مورفولوجية مناسبة لتصنيع عجينة الورق. إذ يتم فصل واستخلاص المواد السليلوزية عند تصنيع الورق عبر فصل مركبات الهيمي سيلليلوز والليغنين (صمغ يربط الألياف النباتية) عن جدران الخلايا النباتية وبشكل خاص القصبية tracheid حيث توجد الخلايا القصبية الطويلة في الأخشاب الناعمة وتنتج عند استخدامها في الصناعة أليافاً سليلوزية طويلة ما بين 2.5 - 7.0م مع مسامات ذات حجوم داخلية واسعة، أما القصيرة منها فهي موجودة في الأخشاب القاسية وتنتج عند استخدامها في الصناعة أليافاً سليلوزية كثيفة وقصيرة بطول ليف أقل من 1.5م وهذا ما يعطيها قوة شد أقل

ليافية ضعيفة (Madsen and Gemstedt, 2013). إلا أنه لتطوير منتج تصنيعي لعجينة الورق ابتداء من هذه المخلفات يجب ضبط شروط المعالجة والتصنيع كدرجة الحرارة ونوعية وكمية المواد الكيميائية المضافة و pH محلول العجينة ثم مراقبة مورفولوجية الألياف المطورة (Giertz, 1957). ومن المتوقع أن تظهر الألياف المصنعة من المخلفات المعالجة قابلية جيدة للاحتفاظ بالماء وهذا ما يؤدي إلى زيادة قوى الشد وقوى الانفجار على حساب قوى القص. إلا أنه غالباً ما تؤدي زيادة قساوة هذه الشروط إلى تخرب البنية الليافية بالكامل (Smook, 1992). وينصح عادة بتكرار عملية تكرير الورق من 4-9 مرة بحسب درجة grade تصنيع الورق المطلوبة مع ضرورة مراقبة طول الليف (1-50مم) والقطر المسامي (15-30 ميكرون) ونسبة التبلور (55-70%) بعد كل عملية تكرير؛ فعلى سبيل المثال يصعب شبك الليف القصير بشكل جيد، لذلك غالباً ما تفضل الألياف الطويلة إلا في حالات تصنيعية خاصة ولاسيما عند تصنيع ورق الجرائد (Madsen and Gemstedt, 2013). إلا أن مشاكل الورق المصنع باستخدام عجائن معادة التدوير تتمثل بشحوب هذا النوع من الورق عند الطباعة وصعوبة لصق بعض الشعيرات عليه وسوء البنية المسامية له وضعف مرونته وقوته ومقاومته لرطوبة الجو مع مرور الزمن لذلك ينصح بعدم الاحتفاظ بالورق المكرر طويلاً (Madsen and Gemstedt, 2013). وفي هذا الشأن تعددت المحاولات بإعادة استثمار مخلفات تصنيع الورق كمواد خام لإنتاج الورق المكرر (Gonzalez-Garcia et al., 2010) مع إضافة بعض الحموض والأسس لإزالة الحبر (Sadhasivam et al., 2010) فنتج عنها مخلفات سائلة سوداء اللون تم التخلص منها بالحرق وهذا ما شكل من ناحية أخرى تهديداً للبيئة وللصحة العامة (Singh et al., 2012). ولمعالجة هذه المخلفات تصنيعياً تم استخدام طرق السحق الميكانيكي والتي أدت إلى تحطم الروابط ما بين الألياف لتشكل مواقع زغبية وميكروزغبية جديدة (Peng et al., 2013). والمعالجة بالأشعة الميكروية (Huan, 2009) وانفجار البخار (Jacquet et al., 2012). بالإضافة إلى الطرق المذكورة، استخدم (Bahtiyari and Duran, 2013) الأمواج فوق الصوتية بتردد أكثر من 20 ك هرتز إلا أنها أنتجت فجوات على شكل فقاعات أثناء اختراق هذه الأشعة للأوساط السائلة. وأثبتت (Zhu et al., 2012) في دراستهم مدى تغير البنى المورفولوجية للألياف أثناء

نسبة التبلور مما يؤدي إلى نشوء مناطق تزجج محبة للماء hydrophilic amorphous regions تسبب انتفاخ الليف وزيادة مرونته (Smook, 1992)، ومع زيادة عدد مناطق التزجج تتشكل روابط داخلية قوية في الليف ترفع من قوة الشبك الليفي وخاصة مع زيادة عدد المجموعات الهيدروكسيلية الحرة المرافقة لعمليات تجفيف العجينة (Campbell, 1959). إضافة للدور الرئيسي الذي تقوم به المجموعات الهيدروكسيلية الموجودة في الهيبي سليولوز في انتفاخ الليف، يؤدي ارتفاع قيم الحجم المسامي لليف في انتفاخه وزيادة متانة المنتج الورقي النهائي (Campbell, 1959). إلا أن تصنيع عجينة الورق انطلاقاً من الألياف السليلوزية يتطلب قطع كمية كبيرة من الأشجار مما يؤدي لظهور خلل بيئي واضح بشكل متنامي مع ازدياد الإنتاج. لذلك توجه العلماء للبحث عن بدائل للطرق التقليدية في تصنيع المنتجات الورقية بحيث تقدم تلك الحلول البديلة منتجات ورقية مقبولة تصنيعياً وصديقة للبيئة (Rodriguez et al., 2010). ومن بين هذه الحلول تبرز طرق إعادة تدوير مخلفات الورق التي تفيد في تحسن بعض الخواص المورفولوجية لليف السليلوزي عبر تقوية الروابط البينية بين تلك الألياف دون حدوث أية تأثيرات على قوة الليف الفردية وهذه ميزة أساسية مرغوبة في هذه الصناعة (Biermann 1996; Stevens 1992). وبفضل تزغب هذه الألياف المكررة تنتج سطوح خارجية مرغوبة مع بطانة قوية للجدران الداخلية لهذه الألياف (Bajpai, 2008). وهكذا كثف الباحثون جهودهم في العقود الثلاثة الأخيرة لتطوير طرق استخدام مخلفات الورق في إعادة التكرير، الأمر الذي خفف من تلك المخلفات التصنيعية وقلل من قطع الأشجار لدى تصنيع الورق (Sudbury, 1989). ففي أمريكا بلغت نسبة التكرير 33% عند تصنيع ورق الجدران الإفرادي و 40% عند تصنيع ورق الجدران المضاعف (Madsen and Gemstedt, 2013). وفي اليابان يعاد تكرير 55% من مخلفات صناعة الورق (Tatsumi et al., 2000). ومع ازدياد الطلب على منتجات تكرير الورق قامت منظمة حماية البيئة العالمية في عام 2008 (EPA, 2008) بدراسة الأثر البيئي الناجم عن تدوير هذه المخلفات، فأظهرت في تقريرها انخفاض كل من نسب الملوثات الهوائية بمعدل 74% ومعدل إنتاج هذه المخلفات (3م³ مخلفات صلبة/1 طن متري ورق مصنع). هذا وتحتوي هذه المخلفات على ألياف مخربة ومجعدة وبأطوال مختلفة مع امتصاصية

تحرير الألياف السليلوزية دون إزالة الليغنين أو الهيبي سيليلوز والتي تؤدي لرفع مردود الفصل إلى 97% (Sjostrom, 1993) بمطحنة ويلي بسرعة 300 دورة/د ودرجة حرارة 60°م و زمن عمل 30د، ثم شطفت العجينة بالماء بعد الطحن ورشحت باستخدام مضخة تفريغ عند 180 ميكرون. من ثم جففت العجينة في فرن حراري عند درجة حرارة 60°م ولمدة 24 ساعة. وأصبحت المخلفات جاهزة لإعادة التدوير والتكرير. ثم تم تجزئة المرحلة الثانية إلى خطوتين:

(1) معالجة العينات بالأمواج فوق الصوتية فقط: حيث بعثرت عجينة كل من ورق الجرائد وورق الكرتون المقوى كل على حدة على شكل معلق 2 % وتم إدخال المعلق في حمام يعمل بالأمواج فوق الصوتية عند درجة حرارة 20°م وبفواصل زمنية متساوية 5، 10، 15، 20د. من ثم رقت عينات ورق الجرائد حسب الآتي: W_{20} , W_{15} , W_{10} , W_5 تبعاً لزمن المعالجة بالأشعة، أما عينات ورق الكرتون المقوى فأخذت الترتيب الآتي تبعاً لزمن المعالجة بالأشعة: X_{20} , X_{15} , X_{10} , X_5 .

(2) معالجة العينات بالقلوي ثم بالأمواج فوق الصوتية: أخذت مخلفات صناعة الورق ونقعت بمحلول ماءات الصوديوم بنسبة وزنية مئوية تراوحت ما بين 1-3% لمدة ساعتين. بعد ذلك رشحت العجينة باستخدام ماء معتدل الحموضة (7.0) وتم تطبيق العمليات المستخدمة في الخطوة الأولى والمعالجة بالأشعة فوق الصوتية لمدة 10د، وأخذت العينات الترميز الآتي: ورق الجرائد ($W_{10,3}$, $W_{10,2}$, $W_{10,1}$) وورق الكرتون المقوى ($X_{10,3}$, $X_{10,2}$, $X_{10,1}$). بعد ذلك جففت كل العينات عند درجة حرارة 60°م ولمدة 24 ساعة. ثم بعثرت العجينة على شكل معلق 5% وخلطت باستخدام خلاط كهربائي بسرعة 600 دورة/د لمدة نصف ساعة. ولضبط محتوى معلق محلول العجينة من المواد الصمغية وتحسين خواص المنتج النهائي، أضيف لهذا المعلق كل من الكاؤولين (عامل مرشح filter وتغطية coating وتعبئة filler وبالتالي تقوية strength وتحسين قابلية المنتج النهائي للطباعة printability) بنسبة 18% وزناً (Sommersacher et al., 2013) مع مادة شرجبية فعالة سطحياً هي هيكزا ديسيل ثلاثي متيل كلور أمونيوم (عامل مبعثر dispersant ومخثر coagulant) بنسبة 0.5 % وزناً (Ash and Ash, 2004). وفي النهاية، رشحت وجففت العينات وبالتالي تم الحصول على الألياف السليلوزية المكررة.

تطبيق هذه الأشعة مع تزغب fibrillation سطوح تلك الألياف. وأثبتت (Wang et al., 2006) تحسن فعالية وكفاءة الألياف المعالجة بهذه الطريقة دون ارتباطهما بطول الألياف مع تسجيل انخفاض حد الخشونة. وأكد (Manfredi et al., 2013) ضرورة رفع قيم حموضة محلول العجينة مع ضبط زمن المعالجة لتحقيق شروط تصنيع جيدة. ودرس (Tatsumi et al., 2000) تأثير المعالجة بالأمواج فوق الصوتية على مخلفات الورق المخصص للطباعة الليزرية وورق الجرائد في التخلص من الحبر المرافق للألياف الورقية المكررة وذلك قبل معالجتها بطريقة الطفو flotation فأظهرت هذه الدراسة تحسن احتفاظ الليف بالماء مع زيادة كل من مرونته وامتلائه بعد المعالجة، أما الورق المصنع من المخلفات بهذه الطريقة فأظهر تحسن كثافته وقوة شده ولمعانه. من ذلك تأتي أهمية استخدام تقنية الأمواج فوق الصوتية بتغيير بعض خواص مخلفات الورق، فتظهر هذه الدراسة تأثير الأمواج فوق الصوتية على تحسين خواص امتصاص الماء، ومساحة السطح النوعي، والحجم المسامي، ومعدل طول ونعومة الألياف السليلوزية المكررة من مخلفات صناعة الورق، وأجابت هذه الورقة العلمية على سؤال مهم: هل تعتبر طريقة استخدام مخلفات صناعة الورق المعرضة للأشعة فوق الصوتية طريقة عملية؟

المواد وطرق العمل

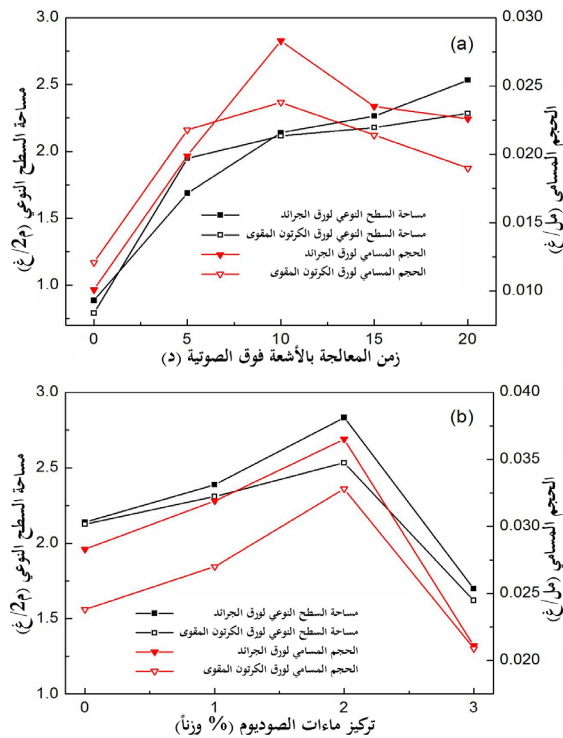
للتحقق من هدف هذه الدراسة وإثبات كفاءة عجينة المنتج النهائي السليلوزي الناتج عن تدوير مخلفات الورق تم تأمين ورق الجرائد وورق الكرتون من السوق المحلية السورية في دمشق عام 2012. حيث تم تحليل الألياف السليلوزية المكررة مخبرياً بتكرارية $n=3$ للعجينة الواحدة.

تحضير ألياف السليلوز المكررة

تم إنتاج ألياف عجينة ورق الجرائد وورق الكرتون المقوى مخبرياً عبر مرحلتين بما فيها من مراحل الطحن اليدوي لمخلفات الورق والمعالجة الأولية بالأشعة فوق الصوتية: ففي المرحلة الأولى وبحسب الطريقة التي اتبعها (Liu et al., 2010) نقعت هذه المخلفات في الماء لمدة 12 ساعة للتخلص من الحبر والغضار والمواد البلاستيكية والشوائب المعدنية، كي لا يتحول قوام محلول العجينة عند التعرض الحراري أثناء المعالجة إلى شكل جيلاتيني وتجنباً من أن تعيق هذه المواد غير المرغوبة امتصاصية الليف للماء. ثم طحنت هذه المخلفات الصلبة بغية

كما لوحظ من الشكل رقم (1b) أن سطوح الألياف السليلوزية المكررة كانت أكثر مرونة عند نقعها في محلول القلوي وتشكلت الزغب حينها.

مساحة السطح النوعي والقطر والحجم المساميين نلاحظ في الشكل رقم (2) عدم ارتباط السطح النوعي والحجم المسامي بمصدر مخلفات الألياف السليلوزية المكررة بالرغم من التحسن الملموس لقيم هذين المعيارين أثناء المعالجة الأولية. هذا وقد أدت الاهتزازات فوق الصوتية دوراً فعالاً بتحسين البنية السطحية بحسب الشكل رقم (2a) حيث بلغت مساحة السطح النوعي أعلى قيمة لها خلال 20د والحجم المسامي خلال 10د من بداية المعالجة بالأشعة فوق الصوتية. كما ارتفعت قيم مساحة السطح النوعي والحجم المسامي عند المعالجة القلوية لمدة ساعتين مرفقاً بالمعالجة الإشعاعية عند زمن حدي (10د) لدى مخلفات ورق الجرائد. كما أدت زيادة زمن المعالجة الإشعاعية أو إضافة القلوي بكمية أكثر من القيمة الحدية له إلى تخريب مورفولوجية الألياف وانهيار المسامات الداخلية وهذا ما أثر على الامتصاصية المائية كما هو موضح في الشكل رقم (2b).



شكل (2): تابعة مساحة السطح النوعي والحجم المسامي للألياف السليلوزية المكررة مع (a) زمن المعالجة بالأشعة فوق الصوتية و (b) تغير تركيز مائات الصوديوم عند زمن 10د وقد تم أيضاً تأكيد النتائج السابقة من خلال الشكلين

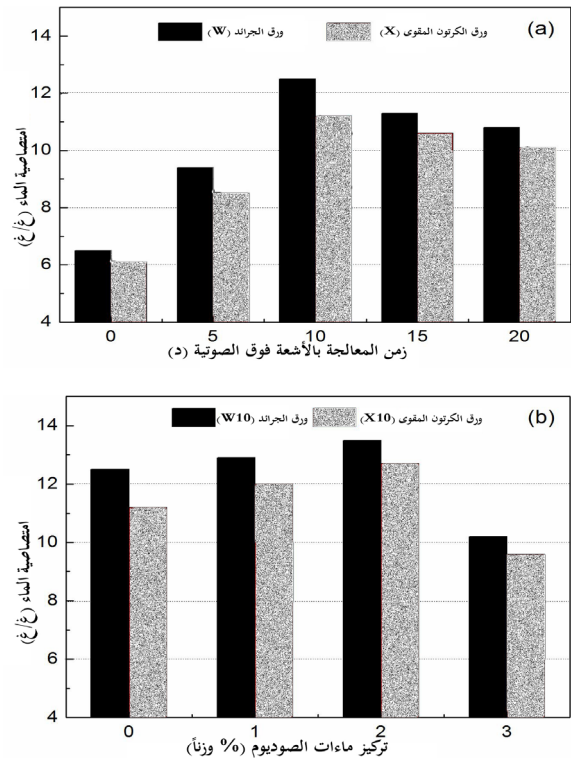
طرق الاختبار

تم قياس متوسط قيم امتصاصية الماء (Carrillo *et al.*, 2011)، مساحة السطح النوعي وحجم الألياف السليلوزية المكررة (Barrett *et al.*, 1951)، وطول الألياف ونعومتها (Bradow *et al.*, 1999)، والخواص البلورية والحجم الحبيبي باستخدام جهاز XRD، والتحليل المورفولوجي باستخدام SEM وتحديد المجموعات الوظيفية لكل عينة باستخدام جهاز FTIR.

النتائج والمناقشة

امتصاصية الماء

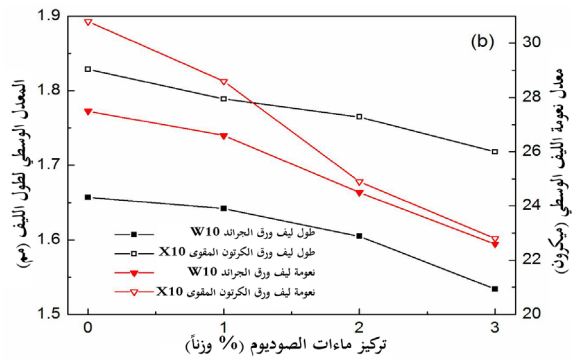
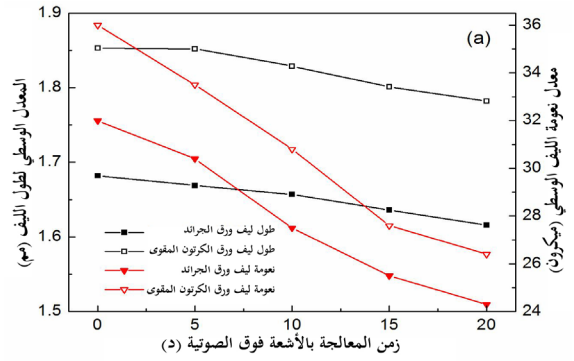
تمت دراسة امتصاص الألياف السليلوزية المكررة والناتجة عن مخلفات صناعة الورق للماء بحسب زمن المعالجة بالأشعة فوق الصوتية في الشكل رقم (1a) حيث أدت هذه المعالجة إلى تزغب fibrillation السطح الليفي وظهور ممرات شعرية عديدة سمحت بانسلاال الماء فازدادت مساحة السطح النوعي وتحسنت الامتصاصية مع مرور وقت المعالجة عند زمن حدي.



شكل (1): تابعة امتصاصية الألياف السليلوزية المكررة للماء مع (a) زمن المعالجة بالأشعة فوق الصوتية و (b) تغير تركيز مائات الصوديوم

فبعد هذه القيمة الحدية بدأت سطوح الألياف بالتخرب وتفككت الطبقات الزغبية fibrils وانغلقت المسامات الداخلية وامتألت الممرات الشعرية بتلك النواتج مما منع مرور الماء الممتص عبرها فانخفضت قيم الامتصاصية.

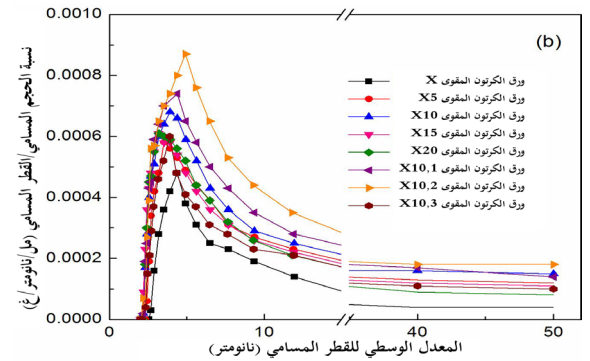
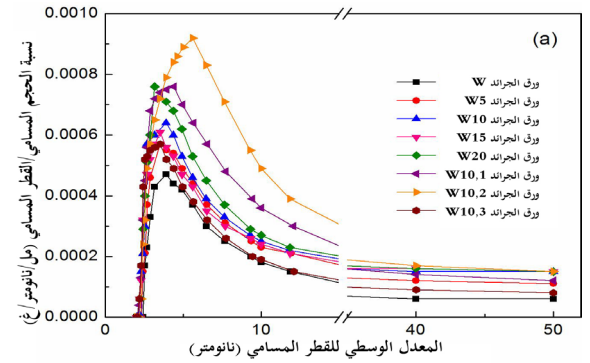
ومقدرة المحلول القلوي في اختراق الألياف الداخلية مما أدى إلى ارتخاء الألياف وإعطائها صفة أكثر نعومة وتحررها وتزغيبها بشكل أفضل. كما أدى ذلك إلى انخفاض كل من طولي الليفين $X_{10,2}$ و $W_{10,2}$ ومرونتهما بنسبة 5% و 25% على الترتيب نتيجة المعالجة الإشعاعية لمدة 10د بحسب الشكل رقم (4b). كما أدى النقع في تركيز عالٍ من القلوي (3% NaOH) إلى تقصير طول الليف المعالج وتخفيض كل من نعومته والحجم المسامي وامتصاصيته.



شكل (4): (a) زمن المعالجة بالأشعة فوق الصوتية و (b) تغير تركيز ماءات الصوديوم

دراسة المسح الضوئي الإلكتروني SEM ما دامت مخلفات ورق الجرائد وورق الكرتون المقوى ذات طبيعة ألياف خشبية فهي تتمتع بخواص مورفولوجية متشابهة لذلك تم استخدام مخلفات ورق الجرائد لدراسة تأثير المعالجتين بالأشعة فوق الصوتية وبالقلوي على مورفولوجية ألياف السليلوز المكررة. ويوضح الشكل رقم (5) صور المسح الضوئي لألياف السليلوز المكررة الناتجة عن مخلفات ورق الجرائد حيث تظهر نعومة سطح العنقود الليفي عبر طبقات في الشكل رقم (5a) وتظهر هذه الحالة عادة عند العجن الميكانيكي أو لدى العجن الميكانيكي والكيميائي معاً. أما الألياف العنقودية الثخينة فقد انشطرت وتبعثرت بشكل إفرادي لتشكل الطبقات الرقيقة من الألياف أثناء إطالة زمن المعالجة

رقم (3a و 3b) عبر تحديد قيم القطر المسامي والحجم المسامي، حيث تركزت أعلى القيم عند مسامية 4 نانومتر دون المعالجة بالقلوي وبالتشعيع لمدة 10د. أما أفضل القيم للقطر والحجم المسامين فكانتا عند المعالجة بمحلول 2% NaOH لمدة ساعتين ومن ثم بالتشعيع بذات الزمن الحدي (10د). فقامت هذه الأمواج بتخريب المسامات الداخلية للألياف السليلوزية والمسامات الصغيرة غير المتجانسة والممرات الشعيرية عند أزمنة طويلة جداً وهذا ما أدى إلى انخفاض القطر والحجم المسامين حتى عند مساحات سطوح نوعية كبيرة.



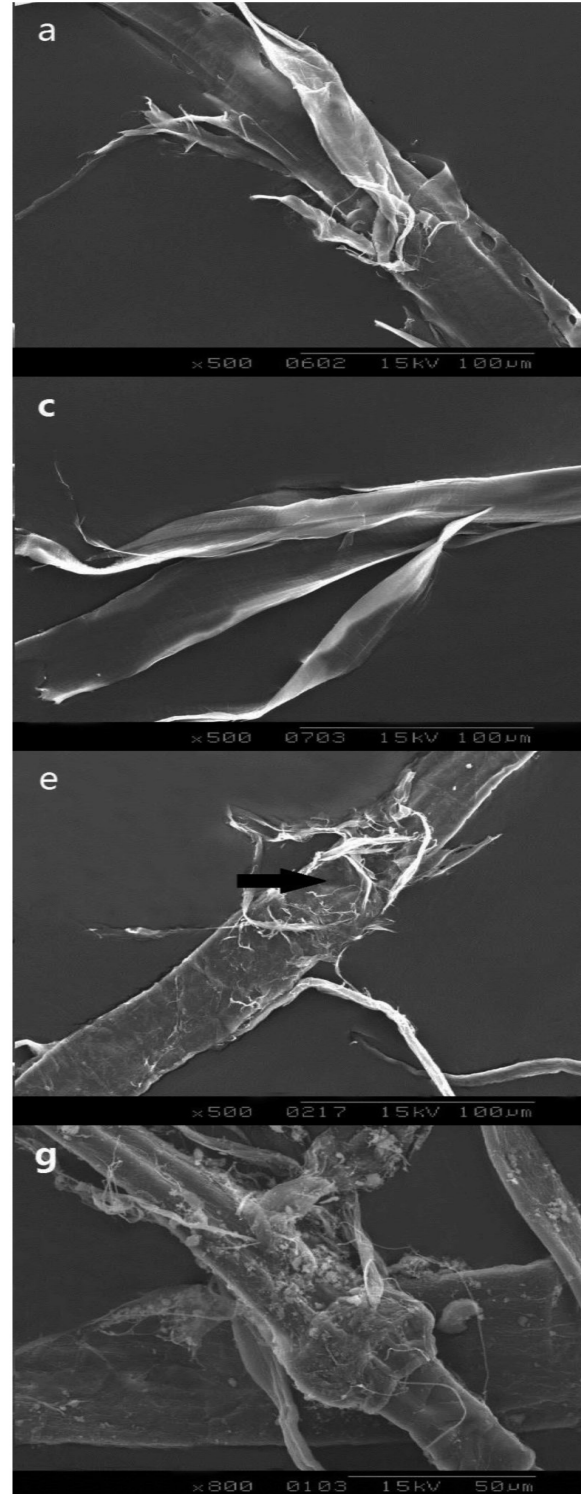
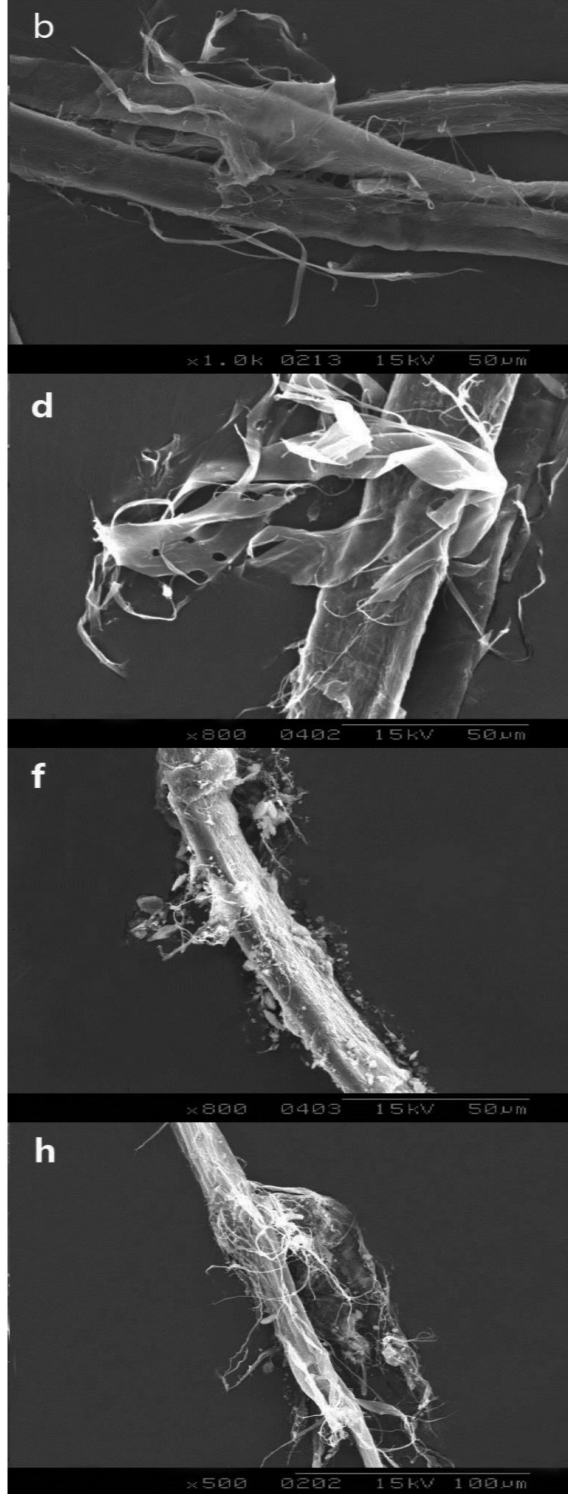
شكل (3): منحنيات توزيع القطر المسامي للألياف السليلوزية المكررة الناتجة عن مخلفات (a) ورق الجرائد و (b) ورق الكرتون

طول الليف و نعومته

يمكن ملاحظة انخفاض طول و نعومة الألياف وخاصة الناتجة عن مخلفات ورق الجرائد عند المعالجتين الإشعاعية والقلوية في الشكل رقم (4) مع ملاحظة انحدار أشد بمنحنى النعومة. ويظهر جلياً انخفاض طول الليف المعالج بالأشعة فوق الصوتية لمدة 20د بنسبة 4% و نعومته بنسبة 25% في الشكل رقم (4a) أما نسبة طول الليف المعالج إلى قطره فكانت أكبر بحوالي 1.4 مرة من الليف غير المعالج وهذا أدى إلى ارتفاع مساحة السطح النوعي لألياف السليلوز المكررة. أما دور المعالجة القلوية فظهر في الحفاظ على طول الليف المناسب و نعومته

الألياف بعد 15د من المعالجة الإشعاعية في الشكل رقم (5d). كما أتلقت المناطق المعرضة للإشعاع وظهرت أجزاء مكسورة منها في الشكل رقم (5e). وظهر جلياً مدى التهدم المورفولوجي مع زيادة تركيز الكلوي عند المعالجة الليفية به في الأشكال ذات الأرقام 5f، 5g، 5h. وهذا ما يشير إلى تحطم سطوح الألياف أو تصدعها.

الإشعاعية في الشكل رقم (5b). كما أدى استمرار المعالجة الإشعاعية لمدة 10د إلى انشطار عناقيد الألياف الإفرادية حيثما وجدت بشكل طولاني فأخذت شكل التزغب الميكروي في الشكل رقم (5c). ومع تأثير الإشعاع المتواصل على الألياف هذه فقد رصدت حالة التزغب في السطوح الليفية ولوحظ انفصال الزغب الميكروية عن

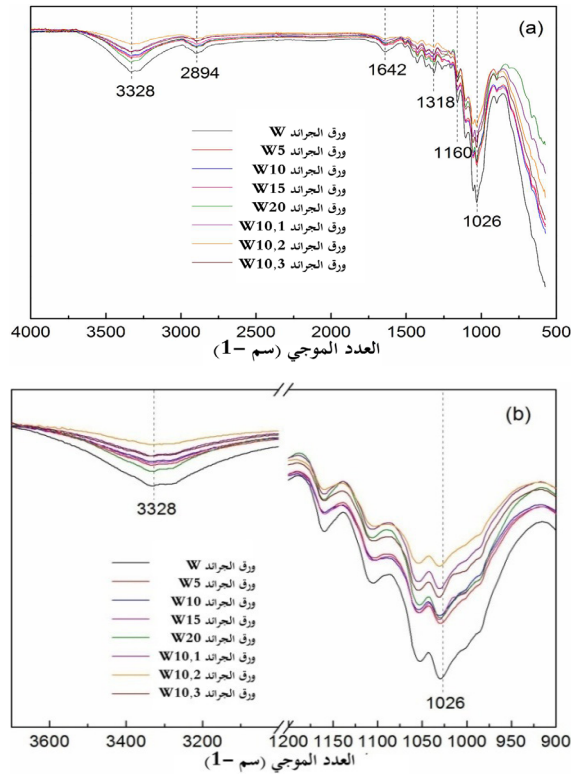


شكل (5): صور المسح الضوئي لسطوح الألياف السليلوزية المكررة من مخلفات ورق الجرائد

W_{10,3} (h) ، W_{10,2} (g) ، W_{10,1} (f) ، W₂₀ (e) ، W₁₅ (d) ، W₁₀ (c) ، W₅ (b) ، W (a)

طيوف الأشعة تحت الحمراء

نظراً للهدم الجزئي الحاصل في البنية السليلوزية وتفكك الروابط الهيدروجينية أثناء المعالجة لذلك تم تحليل المجموعات الوظيفية الموجودة في ألياف السليلوز المكررة عبر دراسة طيوف الأشعة تحت الحمراء لمخلفات ورق الجرائد في الشكل رقم (7) لتحديد تأثير الأشعة فوق الصوتية على البنى الجزيئية للألياف. وقد لوحظ عدم وجود قمم إضافية ظاهرة بعد المعالجة من المقارنة ما بين قمم الامتصاص الموجودة في الشكلين رقم (7a) و(7b) وهذا ما دل على عدم تغير الطور البلوري الأصلي للألياف بعد المعالجة.

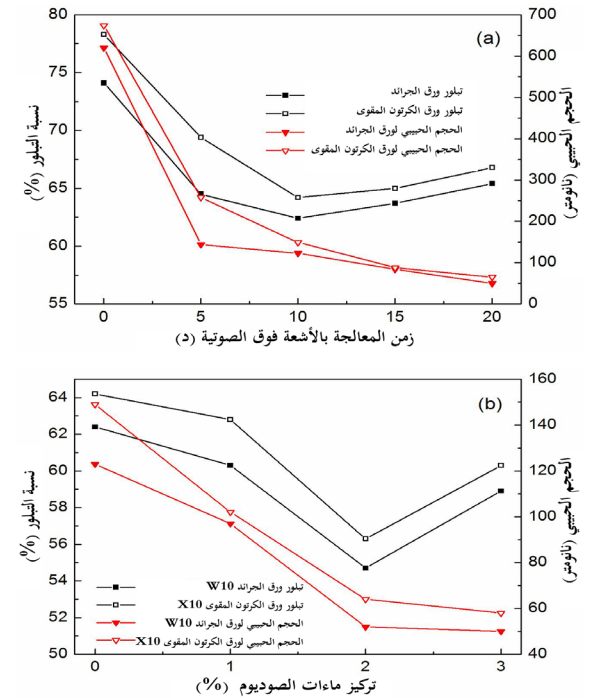


شكل (7): طيوف الأشعة تحت الحمراء للألياف السليلوزية المكررة والنتيجة عن مخلفات ورق الجرائد مسح الطيف من 4000 سم⁻¹ - 500 سم⁻¹، (b) تكبير منطقتي القممتين 3328 سم⁻¹ و 1026 سم⁻¹

فمن الشكل رقم (7a) يمكن تمييز قمم الامتصاص لاهتزاز المجموعة الوظيفية الكربونيلية C=O وقمة امتصاص الماء وانخفاض قيم هذه القمم تبعاً أثناء المعالجة الإشعاعية. بينما يلاحظ انخفاض حزم الامتصاص (3328 سم⁻¹ و 1026 سم⁻¹) التابعتين لامتصاص الرابطة O-H والثانية لامتصاص الرابطة C-O في السليلوز وفتل الرابطة O-H في الشكل رقم (7b) والجدول رقم (1).

النتائج التحليلية لجهاز الانكسار بالأشعة السينية XRD

أظهر الشكل رقم (6) دراسة التبلور والحجم الحبيبي لألياف السليلوز المكررة. ففي الشكل رقم (6a) نجد الانخفاض السريع للتبلور وللحجم الحبيبي لهذه الألياف في المراحل الأولى للمعالجة الإشعاعية يصل إلى قيمتين حرجتين بعد 10د من زمن المعالجة الإشعاعية بعدها ازدادت ببطء قيم التبلور وانخفضت ببطء قيم الحجم الحبيبي. أما عند المعالجة القلوية بحسب الشكل رقم (6b) فكان الأمر مشابهاً؛ فقد ازداد التبلور لدى ارتفاع تركيز ماءات الصوديوم لأكثر من 2% وثبت الحجم الحبيبي بعد هذا التركيز. وترافقت الاهتزازات الموجية للأشعة فوق الصوتية مع مرور الوقت، مع ظهور تأثيرات ميكانيكية وحرارية في الألياف المعالجة مما أدى إلى حدوث فقاعات أو فجوات (Feng and Li, 1992). والتي انفجرت نتيجة للاهتزازات المتناوبة للجزيئات الموجودة مع استمرار تلك التأثيرات كما ترافقت هذه العملية مع الحمل الحراري مما أدى لارتفاع درجة حرارة الوسط. لذلك يقدم هذا البحث النصح بتطبيق المعالجة الميكانيكية منذ البداية لتخريب السطوح الليفية وكسر الروابط الهيدروجينية الداخلية والخارجية ما بين الجزيئات وهذا ما يؤدي إلى تخفيض في التبلور والحجم الحبيبي.



شكل (6): تغير نسبة التبلور والحجم الحبيبي للألياف السليلوزية المكررة مع (a) زمن المعالجة بالأشعة فوق الصوتية، (b) تركيز ماءات الصوديوم

جدول رقم (1): قمم امتصاص الأشعة تحت الحمراء للألياف السليلوزية المكررة

العدد الموجي (سم ⁻¹)	نموذج الاهتزاز (Singh <i>et al.</i> , 2012)
3328	امتصاص الرابطة O-H
2894	امتصاص CH ₂ و CH
1642	امتصاص الرابطة C=O للهيكل سليلوز وقمة امتصاص الماء
1318	اهتزاز CH ₂ في السليلوز
1160	الامتصاص غير المتناظر C-O-C
1026	امتصاص الرابطة C-O في السليلوز وقتل الرابطة O-H

Biermann, C.J. 1996. Refining and pulp characterization. *In: Handbook of Pulp and Papermaking*, 2nd ed. Academic, New York, p. 137.

Bradow, J.M., Bauer, P.J., Murray, A.K., and Johnson, R.M. 1999. Quantifying fiber quality: how far have we come since 1928 and W.L. Balls? p. 21–39. *In: Proc.*, 11th Annu. Engineered Fiber Selection Sys. Conf., Memphis, TN. 8–10 June 1998. Cotton Inc., Raleigh, NC.

Campbell, W.B. 1959. The mechanism of bonding. *TAPPI*. 42(12): 999-1001.

Carrillo, F., Martin, G., and Lopez-Mesas, M. 2011. High modulus regenerated cellulose fiber-reinforced cellulose acetate butyrate biocomposites. *J. Compos. Mater.* 8: 1733-1740.

EPA. 2008. Basic Information - Recycle on the Go, Environmental Protection Agency. <http://www.epa.gov/epaoswer/osw/conservation/onthe-go/info/index.htm> (accessed on May 05, 2008).

Feng, R., and Li, H.M. 1992. Sonochemistry and Its Application. Anhui Science and Technology Press, Hefei, Anhui, China, p. 1-25.

Giertz, H.W. 1957. The effects of beating on individual fibres, *In: Bolam, F. (ed.) Fundamentals of Papermaking Fibres*. 1st Fund. Res. Symp. Cambridge: FRC. p. 389-409.

Gonzalez-Garcia, S., Moreira, M.T., Artal, G., Maldonado, L., and Feijoo, G. 2010. Environmental impact assessment of non-wood based pulp production by soda-anthraquinone pulping process. *J. Clean. Prod.* 18: 137-145.

مما سبق نجد أن ألياف السليلوز المكررة الناتجة عن مخلفات ورق الجرائد وورق الكرتون المقوى ذات طبيعة ليفية خشبية؛ لذلك كانت لهما نفس الخواص الفيزيائية والكيميائية. فقد ارتبطت خاصية امتصاص تلك الألياف للماء مع زمن المعالجة بالأشعة فوق الصوتية. وأدت هذه الاهتزازات على سطوح الألياف للترغب مع تقدم زمن المعالجة، وارتفع كل من مساحة السطح النوعي وامتصاصية الماء. وقد أدت المعالجة الطويلة إلى تخرب السطوح الليفية وتفكك الزغب وانغلاق المسامات الشعرية وأدت إلى زيادة مساحة السطح النوعي. وتم تحقيق أعلى قطر مسامي وأعلى حجم مسامي بعد المعالجة الإشعاعية لمدة 10د. بينما انخفض كل من طول الليف ونعومته مع مرور زمن المعالجة. كما سجل تأثير الفجوات الناتجة عن المعالجة الإشعاعية على الأبعاد والبنية البلورية لألياف عجينة الورق دون تسجيل ظهور أية مجموعات وظيفية أخرى. وهكذا يقدم هذا البحث النصيح باستخدام مخلفات الورق في تكرير وصناعة الورق بعدما تم التحقق من كفاءة عجينة المنتج النهائي السليلوزي الناتج عن مخلفات ورق الجرائد وورق الكرتون المقوى.

المراجع

- Ash, M., and Ash, I. 2004. *Handbook of Green Chemicals*, 2nd ed. Synapse Information Resources, Endicott, N.Y.
- Bahtiyari, M.I., and Duran, K. 2013. A study on the usability of ultrasound in scouring of raw wool. *J. Clean. Prod.* 41: 283-290.
- Bajpai, P. 2008. *Chemical Recovery in Pulp and Paper Making*. PIRA International, UK, p. 166.
- Barrett, E.P., Joyner, L.G., and Halenda, P.P. 1951. The determination of pore volume and area distribution in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* 73: 373-380.

- Sjostrom, E. 1993. Wood Chemistry Fundamentals and Applications. 2nd ed. Academic Press, New York.
- Smook, G.A. 1992. Paper manufacture - wet end operations. *In*: Kocurek, M.J (ed.) Handbook for Pulp and Paper Technologists, 2nd ed. Angus Wilde Publications, Vancouver, Canada, p. 228.
- Sommersacher, P., Brunner, T., Obernberger, I., Kienzl, N., and Kanzian, W. 2013. Application of novel and advanced fuel characterization tools for the combustion related characterization of different wood/Kaolin and straw/Kaolin mixtures. *Energ. Fuel*. 27(9): 5192-5206.
- Stevens W.V. 1992. Refining. *In*: Kocurek M.J. (ed.) Pulp and paper manufacture, vol 6, 3rd ed. Joint Committee of TAPPI and CPPA, Atlanta.
- Sudbury, J.B. 1989. 50 Simple Things You Can Do to Save the Earth. Earthworks Press, Berkeley CA, California.
- Tatsumi, D., Higashihara, T., Kawamura, S., and Matsumoto, T. 2000. Ultrasonic treatment to improve the quality of recycled pulp paper. *Wood. Sci.* 46(5):405-409.
- Wang, L., Jiang, Z.X., and Yan, J. 2006. Effect of ultrasonic treatment on the structure and properties of cotton fibers. *Text. Res. J.* 10: 77-79.
- Zhu, Z.F., Qi, D.P., Wang, J.H., and Han, Q. 2012. Erosion of para-aramid fiber caused by ultrasonic treatment. *Text Res J.* 1: 25-29.
- Gullichsen, J. 2000. Fiber line operations. *In*: Gullichsen, J, and Fogelholm, C.J (eds) Chemical Pulping – Papermaking Science and Technology. Fapet Oy: Helsinki, p A19 (Book 6A).
- Huan, M. 2009. Enhanced enzymatic saccharification of ricestraw by microwave pretreatment. *Bioresour. Technol.* 100: 1279-1284.
- Jacquet, N., Vanderghem, C., Danthine, S., Quiévy, N., Blecker, C., Devaux, J., and Paquot, M. 2012. Influence of steam explosion on physicochemical properties and hydrolysis rate of pure cellulose fibers. *Bioresour. Technol.* 121: 221-227.
- Liu, T.Z., Duan, X.L., and Duan, W.J. 2010. Adsorption & flocculation treatment of low concentration waste water of pulp & paper mills by Bentonite. *China. Pulp. Pap.* 1: 43-46.
- Madsen, B., and Gemstedt, E.K. 2013. Wood versus plant fibers: similarities and differences in composite applications. *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2013:14.
- Manfredi, M., Oliveria, R.C.de., Quezada, R.I., Reyes, R.I.Q., and Silva, J.C.da. 2013. Ultrasonic treatment of secondary fibers to improve paper properties. *Nord. Pulp. Pap. Res.* 28(2): 297-301.
- Peng, H.D., Li, H.Q., and Luo, H. 2013. A novel combined pretreatment of ball milling and microwave irradiation for enhancing enzymatic hydrolysis of microcrystalline cellulose. *Bioresour. Technol.* 130: 81-87.
- Rodríguez, A., Sánchez, R., Ana, R.A., and Ferrer, A. 2010. Feasibility of rice straw as a raw material for the production of soda cellulose pulp. *J. Clean. Prod.* 18: 1084-1091.
- Sadhasivam. S., Saviha, S., and Swaminahan, K. 2010. Deployment of *Trichoderma harzianum* WL1 laccase in pulp bleaching and paper industry effluent treatment. *J. Clean. Prod.* 18: 799-806.
- Singh, A., Yadav, R.D., Kaur, A., and Mahajan, R. 2012. An ecofriendly cost effective enzymatic methodology for deinking of school waste paper. *Bioresour. Technol.* 120: 322-327.

Green Technique Development for Promoting the Efficiency of Pulp Slurry Reprocess

Loai M. Aljerf

Department of Life Sciences, Faculty of Dentistry,
University of Damascus, Damascus, Syria

Received 15 August 2014 - Accepted 5 October 2015

ABSTRACT

Due to the depletion of available natural resources and increasing environmental degradation caused by several industries as papermaking, this work has provided a method for using paper manufacturing slurry in the production of reprocessed paper. Pre-manufacturing, the slurry has been projected to ultrasound waves then treated with alkaline. This study showed the effect of these waves on the properties of the refined cellulosic fibers and proved the success of the application of this type of treatment. The values of the absorbance of water has been doubled and the size porous fibers increased 2.0-2.8 times, while the values of each of the crystallization and the grain size decreased 1.2 and 1.3 times, respectively, at critical time equals 10min using the initial radiation treatment with or without alkaline treatment by a solution (2% NaOH). However, the specific surface area has increased better than with alkaline treatment by 3.2-11.2 folds and the length and smoothness of the fiber decreased by 4% and 25% respectively after 20min. Through the analysis of SEM, micro fibrils initiation have seen in fibrous surfaces and fluff detached after 15min with increasing chances of morphological damage alongside with the increasing of the concentration of alkali solution. IR spectra showed that there was no change in the primary crystalline phase of the fibers after treatment and thus has been verified the efficiency of cellulosic pulp final product resulting from reprocessing slurry papermaking. Therefore, this research offers a manufacturing method to refine slurry of paper industry with environmental and economic benefits.

Key Words: Critical values, Environmental degradation, Irradiation, Reprocessing, Wiley mill.