

SPEKTROFOTOMETRYCZNE BADANIA UV, VIS CHROMOFORÓW IN SITU W MASIE CELULOZOWEJ SIARCZANOWEJ, BIELONEJ OZONEM

Anna M. Płonka, Jan Rutkowski, Ryszard Szopiński

Institut Papiernictwa i Maszyn Papierniczych Politechniki Łódzkiej

Praca dotyczy oddziaływania ozonu na masę celulozową siarczanową sosnową w aspekcie wybielania tej masy i przebiegu procesu odbarwiania.

WPROWADZENIE

Barwa mas celulozowych niebielonych, bądź częściowo wybielonych, jest następstwem zawartości ligniny, która jest głównym nosicielem odpowiedzialnych za nią układów chromoforowych. Znane trudności w wyizolowaniu poszczególnych składników mas celulozowych w chemicznie niezmienionej postaci były bodźcem do opracowania bardzo cennej metody badań chromoforów in situ za pomocą pomiarów spektrofotometrycznych odbiciowych w obszarach widzialnym (VIS) i ultrafioletowym (UV) [1, 3]. Metoda wymaga użycia techniki odbiciowej refleksyjnej, ponieważ masy celulozowe wykazują względnie wysoką absorpcję promieniowania w tych obszarach.

Spektralne krzywe odbiciowe (refleksyjne) nie są bezpośrednio przydatne do badania właściwości chromoforów, ponieważ są one złożoną funkcją absorpcji promieniowania (K) i rozpraszania promieniowania (S). Z krzywych odbiciowych można obliczyć odpowiednie wartości $(K/S)_\lambda$ w funkcji długości fali λ w całym zakresie spektralnym UV i VIS. Z porównania wartości $(K/S)_\lambda$ próbki masy celulozowej pierwotnej i potraktowanej chemicznie w warunkach, które powodują zmiany wartości K , a nie powodują zmian wartości S , (np. łagodne, niedestrukcyjne bielenie) można wyciągać wnioski o właściwościach chromoforów. Ponieważ właściwe współczynniki absorpcji promieniowania K oraz rozpraszania promieniowania S są funkcją długości fali λ , wyznaczana różnica pomiędzy K/S próbki pierwotnej i potraktowanej chemicznie daje bezwzględną wartość liczby odbarwienia w funkcji długości fali λ ,

DC_{λ} . Liczba odbarwienia pozwala na szczegółową ocenę utraty zabarwienia przez próbkę potraktowaną chemicznie, a więc na ocenę zmian układu chromoforowego.

Pomiary refleksyjności dla jednej wybranej długości fali λ , jak robi się to podczas oznaczania białości przy $\lambda=459$ nm (Leukometr Zeissa) lub $\lambda=457$ nm (aparat Elvpho) dają wrywkową informację o odbarwianiu materiału celulozowego. Jest to informacja cenna ze względu na możliwość szybkiej oceny barwy materiału celulozowego, nie jest ona jednak szczegółowa, lecz punktowa.

Datujące się od kilkunastu lat wzmożone zainteresowanie badaczy zastosowaniem ozonu do bielenia mas włóknistych skłoniło autorów niniejszej pracy do badań procesu odbarwienia masy celulozowej siarczanowej pod wpływem ozonu, z użyciem techniki spektrofotometrycznej odbiciowej w obszarze UV i VIS.

Zakres pracy obejmował ozonowanie masy celulozowej różnymi dawkami ozonu w granicach od 1 do 5% w stosunku do bezwzględnie suchej (b.s.) masy włókna i scharakteryzowanie ozonowanej masy oznaczeniami: zawartości ligniny (wagowej i rozpuszczalnej w środowisku kwaśnym), białości, refleksyjności (R_{∞}), stosunku K/S oraz bezwzględnej i względnej liczby odbarwienia DC i [DC] w funkcji długości fali λ .

METODYKA BADAŃ

MATERIAŁ CELULOZOWY

Badaniom poddano niebieloną masę celulozową siarczanową sosnową oraz tę samą masę traktowaną różnymi ilościami ozonu. Stosowano dawki ozonu: 1 - 2 - 3 - 4 - 5% w odniesieniu do b.s. masy włóknistej; zużycie ozonu wynosiło, odpowiednio: 0,95 - 1,78 - 2,34 - 2,72 - 3,15%. Masa celulozowa niebielona charakteryzowała się zawartością ligniny całkowitej 3,04%, w tym ligniny wagowej 2,72% (liczba kappa 24), lepkością (CUEN) 969 cm³/g, białością 30,0%.

OZONOWANIE

Masę celulozową, wstępnie nasyconą roztworem buforowym o pH=2, odwirowaną od jego nadmiaru, a następnie spulchnioną w młynie Bauera, w ilości 40 g w przeliczeniu na suche włókno, umieszczoną w okrągłodennej kolbie, wprawianej w powolny ruch obrotowy, traktowano ozonem. Nieprzereagowany nadmiar gazu odprowadzono do płuczek z roztworem jodku potasowego. Po ozonowaniu masę przemywano wodą destylowaną i po odciążeniu przesącza formowano z niej arkusiki przeznaczone do badań fizycznych i chemicznych. Ozonowanie przeprowadzano korzystając z generatora ozonu typu Trailigaz, Labo 76 (Francja), charakteryzującego się maksymalną wydajnością 7 g O₃/h, przy przepływie powietrza przez urządzenie w ilości 700 dm³/h i natężeniu prądu 1,5 A. Przed ozonowaniem masy celulozowej dokonano skalowania wydajności generatora ozonu.

Warunki ozonowania: stężenie włókna 35%, temperatura 20°C, czas reakcji 20 min.

METODY ANALITYCZNE

Zawartość ligniny wagowej w masach celulozowych oznaczano metodą Jayme'a-Knolle'a wg PN-74/P-50092, a ligniny rozpuszczalnej w kwasach metodą spektrofotometryczną [6].

Białość próbek oznaczano w leukometrze Zeissa przy 459 nm (filtr niebieski).

TECHNIKA BADAŃ ODBICIOWYCH W UV I VIS ORAZ SPOSÓB OBLICZEŃ

Z masy celulozowej formowano grube arkusiki o średnicy 4 cm i masie 2 g. Arkusiki przygotowywano w standardowych warunkach: masę celulozową filtrowano na lejku Büchnera, otrzymany arkusik, umieszczony pomiędzy czystymi krążkami twardej bibuły filtracyjnej, poddawano działaniu ciśnienia $39,2 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ (40 kg/cm^2) i suszono w temperaturze pokojowej. Utrzymywanie stałego ciśnienia było konieczne ze względu na powtarzalność i porównywalność pomiarów refleksyjności [3].

Pomiary refleksyjności wykonywano w spektrofotometrze Beckman Acta M-VII UV/VIS-NIR, wyposażonym w przystawkę reflektometryczną. Jako próbki standardowe używano wzorca bieli MgO (linia 100%) i wzorca czerni aksamitu (linia 0%). Pomiary wykonywano w zakresie 237 - 700 nm, co 5 nm. Spektralne krzywe były wykreślane automatycznie, a wartości pomiarowe drukowane przez drukarkę, sprzężoną z przyrządem. Pomiary refleksyjności przy każdej λ próbek masy celulozowej były korygowane, ze względu na nieliniowe zmiany refleksyjności wzorców bieli i czerni, zgodnie z równaniem [1, 3]:

$$R_{\infty, c} = (R_{\infty, M} - R_n) / (R_{st} - R_n),$$

gdzie

- $R_{\infty, c}$ – skorygowana wartość refleksyjności,
- $R_{\infty, M}$ – zmierzona wartość refleksyjności (wydrukowany wynik),
- R_{st} – refleksyjność standardu MgO,
- R_n – refleksyjność wzorca czarnego.

Do dalszych obliczeń używano skorygowanych wartości $R_{\infty, c}$.

Z zależności pomiędzy współczynnikiem absorpcji K_λ i współczynnikiem rozproszenia światła S_λ a refleksyjnością $R_{\infty, \lambda}$ nieprzezroczystej warstwy materiału celulozowego odbijającego światło monochromatyczne o długości fali λ obliczono stosunek K_λ/S_λ , zgodnie z równaniem Kubelki-Munka: $K_\lambda/S_\lambda = (1 - R_{\infty, \lambda})^2 / 2R_{\infty, \lambda}$.

Stosunek ten posłużył do obliczenia tzw. liczby odbarwienia DC_λ i względnej liczby odbarwienia $[DC_\lambda]$ [1, 3].

Liczba odbarwienia DC_λ (ang. decoloration number) została zdefiniowana jako wyrażenie: $DC_\lambda = ({}^0K_\lambda / {}^0S_\lambda) - ({}^aK_\lambda / {}^aS_\lambda)$, w którym indeksy 0 i a odnoszą się odpowiednio do materiału celulozowego wyjściowego i traktowanego chemicznie.

Wykres DC_λ w funkcji długości fali λ jest w rzeczywistości widmem różnicowym w dowolnej skali przepuszczalności (absorpcji) i oznacza różnicę w natężeniu barwy próbki przed (0) i po (a) chemicznym traktowaniu.

Względna liczba odbarwienia $[DC_\lambda]$ (ang. Relative Decoloration Number), nazywana też liczbą specyficzną, zdefiniowana została jako:

$$[DC_\lambda] = ({}^0K_\lambda / {}^0S_\lambda - {}^aK_\lambda / {}^aS_\lambda) / ({}^0K_\lambda / {}^0S_\lambda) = ({}^0K_\lambda - {}^aK_\lambda) / {}^0K_\lambda,$$

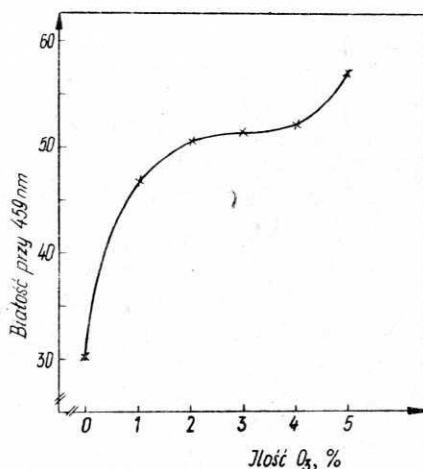
gdzie ${}^0S = {}^aS = S$.

Oznacza to, że gdy współczynnik rozpraszania światła nie ulega zmianie liczba ta wskazuje zasięg usuwania barwy podczas chemicznego traktowania materiału celulozowego. Założenie ${}^0S_\lambda = {}^aS_\lambda$ nie jest całkowicie słuszne, szczególnie w obszarze UV, lecz jest wystarczająco dokładne dla oceny efektu usuwania zabarwienia. $[DC_\lambda]$ jest miarą względnych zmian absorpcji światła, a więc i zmian zawartości chromoforów odpowiedzialnych za barwę. Jej graficzny kształt w funkcji długości fali obrazuje zmiany ilościowe chromoforów w różnych częściach widma.

WYNIKI BADAŃ

BIAŁOŚĆ

Ocena białości próbek masy celulozowej poddanej działaniu różnych dawek ozonu wykazała, że największy jednostkowy efekt przyrostu białości (17 jednostek) osiągnięto przy 1% dozowanego ozonu. Zwiększenie dawki ozonu powodowało malejące jednostkowe przyrosty białości: przy 2% O_3 wzrosła ona o dalsze 4 jednostki, przy 3 i 4% O_3 o 0,8 jednostki (średnio), przy 5% O_3 o 5 jednostek (rys. 1).



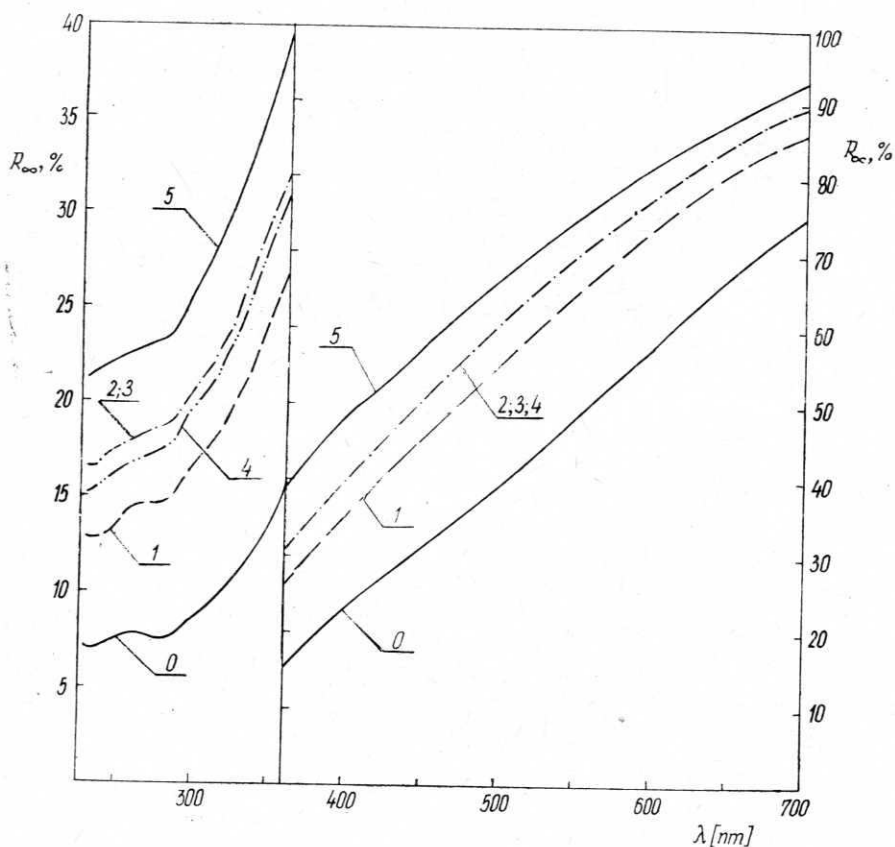
Rys. 1. Białosc masy celulozowej w funkcji dawki ozonu

Fig. 1. Brightness of pulp vs. ozone dose

KRZYWE $(R_\infty)_\lambda$

W celu lepszego rozdzielania krzywych i uchwycenia zmian (rys. 2) skala $(R_\infty)_\lambda$ w obszarze UV została rozciągnięta 2,5-krotnie w porównaniu ze skalą w obszarze VIS.

Kształt krzywych wyróżnia się minimum przy 280 nm, pochodzącym od ligniny (wyzolowana lignina natywna charakteryzuje się minimum $(R_{\infty})_{\lambda}$ przy 280 nm) [3]. Minimum to jest szczególnie wyraźnie zaznaczone w próbce zerowej, tj. dla masy nieozonowanej, zawierającej najwięcej ligniny całkowitej $L_T - 3,04\%$, w tym ligniny wagowej $L_W - 2,72\%$. W próbce potraktowanej dawką 1% O_3 , zawierającej $0,74\%$ L_T i $0,29\%$ L_W , minimum 280 nm jest zaznaczone słabiej. W próbkach nr 2, 3, 4, 5, potraktowanych wzrastającymi dawkami ozonu, słabnie ono jeszcze bardziej, aż do zaniku w próbce nr 5, charakteryzującej się zawartością $L_T 0,49\%$, w tym L_W tylko $0,17\%$. Z rysunku 2 widać, że wartości $(R_{\infty})_{\lambda}$ dla wyjściowej masy celulozowej zawierają się w granicach od $7,5\%$ do ok. 26% w obszarze długości fal $250 - 420$ nm oraz od ok. 26% do ok. 67% w obszarze $420 - 650$ nm.



Rys. 2. Krzywe refleksyjne $(R_{\infty})_{\lambda}$ masy celulozowej siarczanowej sosnowej: wyjściowej—0 i poddanej ozonowaniu dawkami 1, 2, 3, 4, 5% ozonu

Fig. 2. Reflectivity curves $(R_{\infty})_{\lambda}$ of sulphate pine pulp: original—0, and treated with 1, 2, 3, 4, 5% ozone

Czysta bawełna, która w przeciwieństwie do mas celulozowych nie zawiera domieszek substancji aromatycznych o strukturach mających własności chromogenne, charakteryzuje się dużymi wartościami $(R_{\infty})_{\lambda}$: od 60% do 86% w obszarze długości

fal 250 - 420 nm oraz od 86% do 90% w obszarze 420 - 650 nm [5]. Próbki masy celulozowej poddane działaniu ozonu w ilości 1 - 5% wykazują w całym badanym zakresie spektralnym wartości $(R_{\infty})_{\lambda}$ odpowiednio wyższe od przytoczonych dla wyjściowej masy celulozowej.

KRZYWE $(K/S)_{\lambda}$

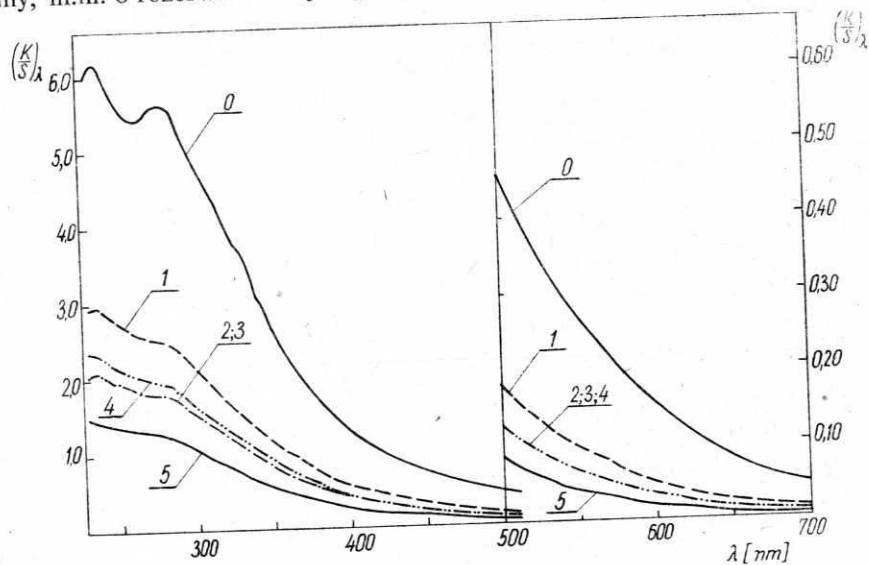
W przypadku krzywych $(K/S)_{\lambda}$, pokazanych na rysunku 3, skala rzędnych znacznej części obszaru widzialnego została rozciągnięta 10-krotnie, w celu uzyskania lepszej rozdzielczości.

Zakładając, że ozonowanie nie zmienia w znacznym stopniu współczynników rozpraszania światła, S_{λ} , można przyjąć, że obserwowany spadek wartości $(K/S)_{\lambda}$ jest spowodowany przez spadek współczynników absorpcji K_{λ} , będący wynikiem tego traktowania.

Widma $(K/S)_{\lambda}$ próbek masy celulozowej potraktowanej zwiększającymi się dawkami ozonu charakteryzują się obniżonymi wartościami $(K/S)_{\lambda}$ w całym badanym zakresie spektralnym UV i VIS.

Z rysunku 3 widać, że charakterystyczne dla ligniny maksimum $(K/S)_{280}$ oraz przegięcie na ramieniu pasma (K/S) w obszarze 300 - 400 nm, są najbardziej wyraźne w próbce nieozonowanej. Maksimum ulega stopniowemu obniżeniu, a przegięcie stopniowemu zanikowi, gdy masę celulozową poddaje się ozonowaniu coraz większymi dawkami ozonu. Stwierdzone tendencje są logicznym uzupełnieniem tendencji ustalonych dla wskaźnika $(R_{\infty})_{\lambda}$.

Obniżenie maksimum (K/S) przy $\lambda = 280$ nm może świadczyć o zmianie struktury ligniny, m.in. o rozerwaniu części pierścieni benzenowych, o których wiadomo, że



Rys. 3. Krzywe $(K/S)_{\lambda}$ masy celulozowej siarczanowej sosnowej: wyjściowej—0 i poddane ozonowaniu dawkami 1, 2, 3, 4, 5% ozonu

Fig. 3. $(K/S)_{\lambda}$ curves of sulphate pine pulp: original—0, and treated with 1, 2, 3, 4, 5% ozone

podstawione grupami anksochromowymi ($-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$ i innymi) charakteryzują się jednym z maksimów absorpcji w pobliżu 280 nm [4] oraz o rozerwaniu pierwotnych i tworzeniu się nowych struktur karbonylowych typów α i β -arylowego w łańcuchu bocznym pierścienia benzenowego, które również charakteryzują się jednym z maksimów absorpcji przy 280 nm [4].

Z badań nad degradacją wyizolowanej ligniny pod wpływem ozonu wynika, że jednym z efektów jest rozerwanie pierścienia benzenowego pomiędzy C-3 i C-4, z utworzeniem struktury podwójnego aldehydu, kwasów jedno- lub dwukarboksyłowego, estrów kwasów karboksylowych lub struktur mieszanych [2, 9]. Taka reakcja zachodzi jednak 10-krotnie wolniej niż rozerwanie alifatycznego wiązania $\text{C}=\text{C}$ [8].

Z badań Polčina wiadomo, że spadek wartości właściwych współczynników absorpcji ligniny w ścierze poddanym bieleniu nadtlakiem wodoru dowodzi rozkładania się struktur chromogennych w drewnie na skutek rozrywania podwójnych wiązań oraz destrukcji grup karbonylowych w bocznym łańcuchu ligniny [5]. Zgodnie z sugestią Polčina [5], dowodem rozkładania się wymienionych struktur chromogennych jest zanikanie przegięcia na ramieniu widma absorpcyjnego w obszarze 300 - 400 nm oraz znaczne obniżanie się absorpcji w obszarze widzialnym. W wymienionych warunkach bielenia ściery z użyciem nadtlaku wodoru nie zachodzi natomiast rozkład struktur chinonowych.

Na podstawie przytoczonych danych, podczas analizowania przyczyn spadku współczynników absorpcji K_λ w wyniku ozonowania masy celulozowej należy, naszym zdaniem, również brać pod uwagę rozkład struktur chromogennych typu podwójnych wiązań w bocznych łańcuchach w ligninie oraz przemiany grup karbonylowych w tych łańcuchach.

Z literatury wiadomo [4], że za ciemne zabarwienie mas celulozowych siarczanowych odpowiedzialne są głównie: 1) chinonometrydy, które są obecnie w drewnie, 2) powstałe w procesach roztwarzania drewna chinonostilbeny i stilbeny. Wszystkie te związki charakteryzują się obecnością wiązań $\text{C}=\text{C}$ typu alifatycznego, sprzężonych z wiązaniami $\text{C}=\text{C}$ typu aromatycznego. Takie związki wyróżniają się wysokimi wartościami współczynników absorpcji właściwej w obszarze 300 - 400 nm (maksyma przy 330 - 360 nm), co w widmie ligniny natywnej, bądź w widmie kombinowanego modelu ligniny objawia się w postaci przegięcia ramienia absorpcji w paśmie 300 - 400 nm.

Związki te w początkowej części obszaru widzialnego (długości fal nieco większe od 400 nm) charakteryzują się niskimi wartościami właściwych współczynników absorpcji. Skłania to do przypuszczenia, że muszą występować w masie celulozowej we względnie wysokim stężeniu, takim które byłoby odpowiedzialne za ciemną barwę mas celulozowych siarczanowych.

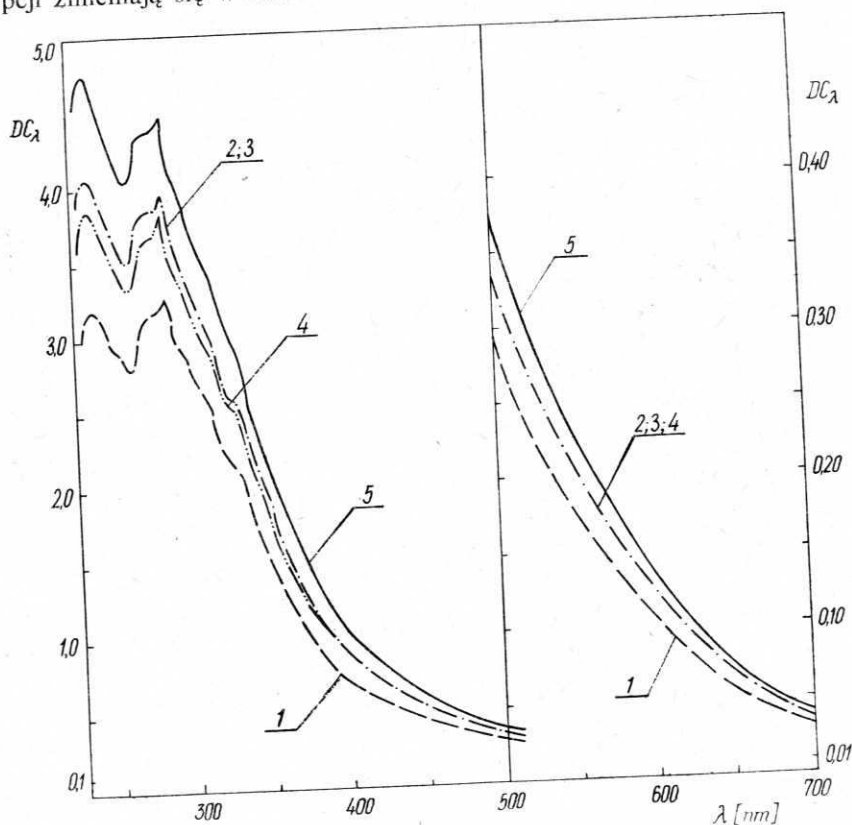
Z naszej poprzedniej pracy na temat zmian struktury masy celulozowej pod wpływem ozonowania [7] wynikało, że w masach poddanych ozonowaniu ilość grup karbonylowych i chinonowych jest większa niż w masie wyjściowej i osiąga maksimum przy 2% ozonu. Przy tej dawce ilość grup karbonylowych typów β -arylowego oraz α -arylowego i chinonowego wzrosła odpowiednio 1,9 oraz 1,2-krotnie. Przy prze-

kroczeniu dawki 2% O_3 rozpoczynał się zanik grup karbonylowych wszystkich typów, co zdaje się świadczyć o zaistnieniu zmian w mechanizmie ozonowania.

Zestawienie przytoczonych faktów z prac Polčina [4, 5] i naszych [7] skłania do wysunięcia hipotezy, że obserwowane zmiany (K/S) są wynikiem rozrywania pierścienia benzenowego oraz głównie podwójnych wiązań w bocznym łańcuchu w ligninie, a w szczególności destrukcji jednostek chinono-metydowych, chinono-stilbenowych i stilbenowych; równocześnie są one wynikiem tworzenia się nowych grup karbonylowych typu α i β -arylowego i chinonowego oraz rozkładu pierwotnych i nowych grup tego rodzaju.

KRZYWE DC_λ

Krzywe te są bezwzględną miarą efektu technologicznego odbarwienia materiału celulozowego. Kształt krzywych DC_λ (rys. 4) pokazujących różnice pomiędzy ${}^a(K/S)_\lambda$ i ${}^a(K/S)_\lambda$, gdzie $a=1, 2, \dots, 5$, dowodzi, że wartości DC nie są jednakowe w całym badanym obszarze spektralnym. Jest to zrozumiałe, ponieważ współczynniki absorpcji zmieniają się w zależności od długości fali λ .

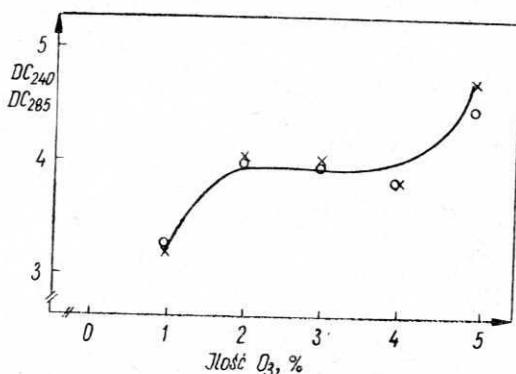


Rys. 4. Krzywe DC_λ masy celulozowej siarczanowej sosnowej poddanej ozonowaniu dawkami 1, 2, 3, 4, 5% ozonu

Fig. 4. DC_λ curves of sulphate pine pulp treated with 1, 2, 3, 4, 5% ozone

Kształt krzywych na rysunku 4 wskazuje, że bezwzględne maksymalne odbarwienie mas celulozowych potraktowanych różnymi dawkami ozonu przypada przy długościach fal $\lambda = 240$ i 285 nm.

Analizując wartości liczby odbarwienia DC_{240} i DC_{285} w funkcji dawki ozonu (rys. 5) widać, że największy jednostkowy ubytek zabarwienia występuje w masie celulozowej potraktowanej 1% O_3 ; odpowiednie wartości wynoszą: $DC_{240} = 3,20$



Rys. 5. Wartości DC_{240} (x) i DC_{285} (o) masy celulozowej siarczanowej sosnowej w funkcji dawki ozonu

Fig. 5. DC_{240} (x) and DC_{285} (o) values of sulfate pine pulp vs. ozone dose

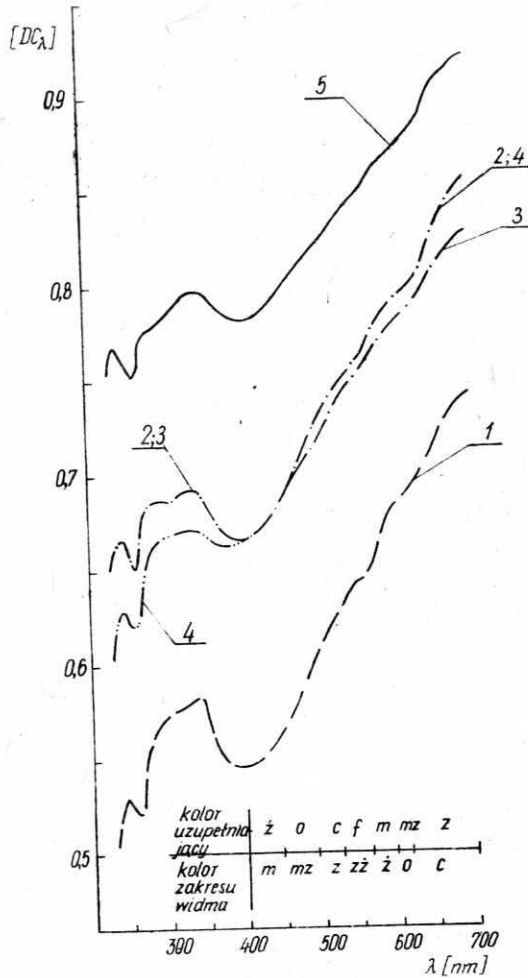
i $DC_{285} = 3,27$. Po użyciu 2% O_3 liczba odbarwienia ulega zwiększeniu i pozostaje praktycznie niezmienna dla masy celulozowej traktowanej 3 i 4% O_3 ; średnio dla 2, 3 i 4% O_3 wartości wynoszą: $DC_{240} = 3,96$ i $DC_{285} = 3,91$. Dopiero w przypadku masy celulozowej poddanej działaniu dawki 5% O_3 wartości wzrastają do $DC_{240} = 4,68$ i $DC_{285} = 4,46$.

KRZYWE $[DC_\lambda]$

Wartości DC_λ , zależne od bezwzględnych wartości współczynników absorpcji i rozpraszania promieniowania, mogą być od nich uniezależnione — jak to już zostało wyjaśnione — po dokonaniu przeliczeń na wartości $[DC_\lambda]$ (rys. 6).

Wskaźnik odbarwienia $[DC_\lambda]$ ulega zwiększeniu w miarę przesuwania się w widmie od fal najkrótszych do fal najdłuższych, za wyjątkiem dwóch obszarów, odpowiadających położeniom 260 nm i 400 nm, które charakteryzują się określonymi minimami wskaźnika $[DC_\lambda]$. Ulega także zwiększeniu podczas traktowania masy celulozowej wzrastającymi dawkami ozonu od 1 do 5%, z tym że ozon w ilości 2, 3, 4% powoduje praktycznie jednakowy efekt.

Analiza widm $[DC_\lambda]$ w całym badanym zakresie długości fal pozwala wyróżnić cztery główne obszary odbarwienia (rys. 6). Pierwszy obszar charakteryzuje się wąskim maksimum utraty zabarwienia przy ok. 240 nm i wąskim minimum przy 260 nm, drugi obszar — szerokim maksimum pomiędzy 280 - 360 nm (pogranicze UV/VIS). Trzeci obszar charakteryzuje się szerokim minimum utraty zabarwienia przy 400 nm, czwarty zaś — wznoszącym się ramieniem pomiędzy 420 - 700 nm.



Rys. 6. Krzywe $[DC_{\lambda}]$ masy celulozowej siarczanowej sosnowej poddanej ozonowaniu dawkami 1, 2, 3, 4, 5% ozonu. Oznaczenia kolorów: *m* – niebieski, *mz* – niebiesko-zielony, *z* – zielony, *zz* – zielono-żółty, *z* – żółty, *o* – pomarańczowy, *c* – czerwony, *f* – fioletowy

Fig. 6. $[DC_{\lambda}]$ curves of sulphate pine pulp treated with 1, 2, 3, 4, 5% ozone. Color designation: *m* – blue, *mz* – blue-green, *z* – green, *zz* – green-yellow, *z* – yellow, *o* – orange, *c* – red, *f* – violet

Chromofory obszaru UV zostały usunięte pod wpływem dawki 1% O_3 w stosunku do ich początkowej ilości w wyjściowej masie celulozowej w około 53% ($[DC_{240}] = 0,53$), pod wpływem dawki 2, 3 i 4% O_3 średnio w około 65%, pod wpływem dawki 5% O_3 w około 77%. Wskazuje to na reakcję pomiędzy ozonem a aromatycznymi wiązaniami $C=C$ oraz grupami karbonyłowymi typu α i β -arylowego w ligninie.

Zmiany w ilości chromoforów absorbujących na pograniczu obszaru UV/VIS wydają się szczególnie interesujące ze względu na leżące obok siebie szerokie maksimum (300 nm) i szerokie minimum (400 nm). Pod wpływem wzrastających dawek

ozonu maksimum staje się coraz niższe, a minimum coraz mniej głębokie. Dla dawki 1% O₃ wartość [DC₃₀₀]=0,57, a [DC₄₀₀]=0,54 (rys. 6). Większe dawki ozonu powodują mniejsze jednostkowe zmiany w układzie struktur chromoforowych. Średnie wartości dawki 2, 3 i 4% O₃ wynoszą: [DC₃₀₀]≅0,68, [DC₄₀₀]≅0,67; dla dawki 5% O₃ wynoszą one: [DC₃₀₀]≅0,78 i [DC₄₀₀]≅0,78. Zmiany w tym obszarze wskazują na reakcje pomiędzy ozonem a podwójnymi wiązaniami bocznego łańcucha podstawowej jednostki ligniny sprzężonymi z pierścieniem benzenowym oraz chinonowymi grupami karbonyłowymi typu α-arylowego.

W części widma VIS odpowiadającej światłu pomarańczowoczerwonemu ($\lambda = 600 - 700$ nm) chromofory zostały usunięte z bardzo dobrym skutkiem, co przejawia się w wysokich wartościach [DC₆₀₀], które dla masy celulozowej potraktowanej 1% O₃ przekraczają wartość 0,68, dla masy traktowanej 2, 3 i 4% O₃ – 0,78, dla masy poddanej działaniu 5% O₃ – 0,86 (rys. 6).

WNIOSKI

1. Podczas bielenia masy celulozowej siarczanowej ozonem uzyskuje się dość dobry wskaźnik jej odbarwienia. Przy 1% dozowanego ozonu względna liczba odbarwienia [DC _{λ}] mierzona w zakresie =235 - 700 nm zawiera się w granicach ok. 52 - 75%, co oznacza, że w tym zakresie długości fali 52 - 75% początkowej ilości chromoforów zostało usuniętych. Taki efekt został prawdopodobnie spowodowany rozkładem głównie struktur typu chinonometrydów, chinonostilbenów i stilbenów, a także w pewnym stopniu rozerwaniem pierścienia benzenowego pomiędzy C₃ - C₄ oraz grup karbonylowych typu α i β-karbonylowego.

2. Dozowanie ozonu w ilościach powyżej 1% jest znacznie mniej efektywne w odbarwianiu masy celulozowej, licząc na jednostkę dozowanego ozonu. W wyniku użycia 2% O₃ zostaje usuniętych 66 - 85% początkowej ilości chromoforów w zakresie długości fal $\lambda = 235 - 700$ nm. Podczas dalszego zwiększania dawki ozonu z 2 do 3% i z 3 do 4% proces odbarwienia praktycznie ulega wstrzymaniu. Dopiero 5-procentowa dawka poprawia odbarwienie: usuniętych zostaje 77 - 92% początkowej ilości chromoforów.

Mniejsza efektywność usuwania chromoforów przy dawkowaniu 2, 3 i 4% O₃ wiąże się z przyrostem ilości grup karbonylowych typu β-arylowego, α-arylowego i chinonowego pod wpływem ozonu. Wzrost tej efektywności podczas zwiększenia dawki ozonu z 4 do 5% spowodowany jest rozkładem grup karbonylowych wszystkich typów i zdaje się świadczyć o zaistnieniu zmian w mechanizmie ozonowania i w przypadku traktowania dużymi dawkami ozonu.

Praca wpłynęła do Redakcji w grudniu 1985 r.

LITERATURA

1. Fleury R. A., Rapson W. H.: Characterization of Chromophoric Groups in Groundwood and Lignin Model Compounds by Reaction with Specific Reducing Agents. — Pulp Paper Mag. Can. 1968, 69, T154-160.

2. Kratl K., Claus P., Reichel G.: Reactions of Lignin and Lignin Model Compounds with Ozone – Tappi 1976, 59 (11): 86 - 87.
3. Polčín J., Rapson W. H.: Spectrophotometric Study of Wood Chromophores In Situ. I. The Method of Differential $(K/S)_\lambda$ Curves Related to Bleaching and Color Reversion – Tappi 1969, 52 (10): 1960 - 1970.
4. Polčín J., Rapson W. H.: The Interpretation of UV and Visible Spectrum of Lignin – Pulp Paper Mag. Can. 1969, 70 (24): T755 - 762.
5. Polčín J.: Materiały Konferencji Postęp w Przemysle Celulozowo-Papierniczym, Kraków 20 - 22 IX 1972.
6. Płonka A. M., Surewicz W., Wandelt P.: Die Bestimmung des Gesamtigningehalts in Faserstoffen – Zellstoff Papier 1974, 23 (11): 327 - 332.
7. Płonka A. M., Rutkowski J., Szopiński R.: Badania zmian struktury masy celulozowej pod wpływem ozonowania – Folia Forestalia Polonica, Seria B, 1984, z. 15: 69 - 88.
8. Soteland N., Kringstad K.: The effect of Ozone on Some Properties of High Yield Pulps-Norsk Skogind. 1968, 22 (2): 46 - 49.
9. Soteland N.: The Effect of Ozone on Mechanical Pulps-Pulp Paper Mag. Can. 1977, 78 (7), T157 - 160.

SPECTROPHOTOMETRIC STUDY (UV, VIS) OF CHROMOPHORES IN SITU FOR SULPHATE PULP BLEACHED WITH OZONE

Summary

The Reflectivity $(R_\infty)_\lambda$, in the UV and visible regions, of sulphate pine pulp treated with various doses of ozone, from 1 to 5% in relation to fibres (in 20°C, at pH=2) was measured.

Using the method of differential $(K/S)_\lambda$ curves, Decoloration Numbers, DC_λ and Relative Decoloration Numbers $[DC_\lambda]$ related to the wavelength were determined. E.g. for the pulp treated with 1% ozone, the $[DC_\lambda]$ values, measured in the 235 - 700 nm range, show that 52 - 75% of the original quantity of chromophores were eliminated.

The effects of pulp decoloration in individual parts of the spectrum are coherent with destruction of proper chromophoric structures.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ (UV, VIS) ХРОМОФОРОВ IN SITU СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ БЕЛЕННОЙ ОЗОНОМ

Резюме

Измерено величины коэффициента отражения (рефлексивности) $(R_\infty)_\lambda$ в области спектральной UV и видимой для сульфатной сосновой целлюлозы подвергнутой действию различных количеств озона с 1 до 5% по отношению к волокну при pH=2 и температуре 20°C.

Пользуясь методом кривых показателя отношения $(K/S)_\lambda$ определено абсолютные и относительные числа обесцвечивания DC и $[DC_\lambda]$ в зависимости от длины волны. Например для целлюлозы подвергнутой действию 1% озона, относительное число обесцвечивания $[DC_\lambda]$ измерено в области 235 - 700 нм, показывает на удаление 52 - 72% начального количества хромофоров.

Полученные результаты обесцвечивания целлюлозы в определенных пределах спектра были связаны с разрушением определенных хромофорных систем.

Adres autorów
Dr Anna M. Płonka
Prof. dr hab. Jan Rutkowski
Instytut Papiernictwa i Maszyn
Papierniczych Politechniki Łódzkiej
ul. Wolczańska 219/223, 90-924 Łódź 40