

Modification of kraft pulp fibers by acid oxidation method

Arman Sadfi Ardejani¹, Esmacil Rasooly Garmaroody^{2*} 
and Payam Gorbannezhad Sarkhkolaei³

1-Graduate student, Department of Bio-refinery, Faculty of New Technologies Engineering, Zirab Campus, Shahid Beheshti University, Iran

2*-Corresponding author, Assistant Professor, Department of Bio-refinery, Faculty of New Technologies Engineering, Zirab Campus, Shahid Beheshti University, Iran, Email: e_rasooly@sbu.ac.ir

3-Assistant Professor, Department of Bio-refinery, Faculty of New Technologies Engineering, Zirab Campus, Shahid Beheshti University, Iran

Received: 22 December 2025 Revised: 31 January 2025 Accepted: 10 March 2025 Published online: 18 June 2025

Abstract

Background and purpose: Cellulose fiber has an anionic property to some extent due to having acid groups created during the chemical cooking and pulp bleaching. These acid groups may be carboxylic groups (COOH) which have more activity and reactivity compared to the hydroxyl groups present on the carbohydrates of lignocellulosic materials. If it is possible to increase the number of these groups on the fiber surface, it can improve the strength of the final paper. This research was done in order to improve the characteristics of kraft pulp from Chuka pulp and Paper Company by using acid oxidation method with hydrogen peroxide.

Materials and methods: In this research, kraft pulp, which was collected from Chuka Company, was used as a raw material. In this regard, first, kraft pulp were subjected to acid oxidation treatment using hydrogen peroxide the rate of 1, 3, 5 and 10% at 85 °C, in 90 min., pH = 4 and consistency of 2.5%. At the end of this step, the pulps were thoroughly washed with distilled water and used for the next steps. Then the structural characteristics of the fibers such as kappa number, WRV, carboxyl groups, viscosity and FT-IR analysis were evaluated and compared with the control sample of Chuka kraft pulp. SPSS software was used for the statistical analysis of this research and the data were statistically analyzed using the analysis of variance technique. The comparison between different samples and treatments was done based on the grouping of averages and by Duncan's test method at a confidence level of 95%.

Results: The results showed that the oxidized pulps with up to 3% peroxide consumption had the lowest kappa, carboxyl groups and viscosity and the highest WRV. Increasing the consumption of peroxide the rate of greater than 3% has caused an increase in Kappa number, carboxyl groups and viscosity, and instead they have faced with the decrease in WRV. These changes were also confirmed by FT-IR evaluations. The reason for the decrease in kappa number up to 3% concentration is due to the removal of lignin from the fiber wall, and the reason for its increase in concentrations at more than 3% peroxide, is probably due to the creation of acidic hexuronic groups during the oxidation process, which usually cause errors in the measurement of kappa. In addition, the removal of lignin improved the WRV properties of the fibers and further



reduced this property. The content of carboxyl groups for both alkaline and acidic conditions seems to be more or less unchanged, which means that in C_6 , most aldehydes are converted into carboxyl groups, and in C_2 and C_3 , oxidation often causes the formation of ketones. On the other hand, it seems that increasing the carboxyl groups in treatments above 3% has led to an increase in the molecular weight of cellulose, which has increased the viscosity.

Conclusion: The evaluation of the results showed that the oxidation of acidic hydrogen peroxide has modified and improved the characteristics of kraft pulp, and its effects are expected to be positive on the characteristics of the final papers. In this regard, 1% and 3% acid oxidation treatments with hydrogen peroxide seems more suitable for paper production.

Keywords: Kraft pulp, OCC, hydrogen peroxide, acid oxidation.

اصلاح الیاف خمیر کاغذ کرافت به روش اکسیداسیون اسیدی

آرمان صدفی اردجانی^۱، اسماعیل رسولی گرمارودی^{۲*} و پیام قربان نژاد سرخکلایی^۳

۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد، گروه پالایش زیستی، دانشکده مهندسی فناوری های نوین، پردیس زیرآب، دانشگاه شهید بهشتی، ایران

۲- نویسنده مسئول، استادیار، گروه پالایش زیستی، دانشکده مهندسی فناوری های نوین، پردیس زیرآب، دانشگاه شهید بهشتی، ایران،

پست الکترونیک: e_rasooly@sbu.ac.ir

۳- استادیار، گروه پالایش زیستی، دانشکده مهندسی فناوری های نوین، پردیس زیرآب، دانشگاه شهید بهشتی، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۱۰/۰۲ تاریخ بازنگری: ۱۴۰۳/۱۱/۱۲ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۱۲/۲۰ تاریخ انتشار: ۱۴۰۴/۰۳/۲۸

چکیده

سابقه و هدف: الیاف سلولزی به دلیل داشتن گروه های اسیدی که در هنگام پخت شیمیایی و رنگبری خمیر ایجاد شده است تا حدودی خاصیت آنیونی دارند. این گروه های اسیدی ممکن است گروه های کربوکسیلیک (COOH) باشد که در مقایسه با گروه های هیدروکسیل موجود در کربوهیدرات های مواد لیگنوسلولزی، از فعالیت و واکنش پذیری بیشتری برخوردار می باشند. چنانچه بتوان تعداد این گروه ها را بر روی سطح الیاف افزایش داد می توان در جهت بهبود مقاومت کاغذ های نهایی اقدام نمود. این تحقیق به منظور اصلاح ویژگی های خمیر کاغذ کرافت شرکت چوکا با استفاده از روش اکسیداسیون اسیدی با کمک ماده شیمیایی پروکسید هیدروژن انجام شد.

مواد و روش ها: در این تحقیق از خمیر کاغذ کرافت که از کارخانه چوکا تهیه شده بود، به عنوان ماده اولیه استفاده شد. در این راستا، ابتدا خمیر های کرافت با استفاده از پروکسید هیدروژن با نسبت های ۱، ۳، ۵ و ۱۰ درصد در دمای ۸۵ درجه سلسیوس، زمان ۹۰ دقیقه، pH=4 و درصد خشکی ۲/۵ درصد تحت تیمار اکسیداسیون اسیدی قرار گرفتند. در پایان این مرحله، خمیر ها با آب مقطر به طور کامل شستشو داده شدند و برای مراحل بعدی مورد استفاده قرار گرفتند. سپس ویژگی های ساختاری الیاف مانند عدد کاپا، قابلیت نگهداشت آب (WRV)، ویسکوزیته و گروه های کربوکسیل هم به روش شیمیایی و هم با آنالیز FT-IR مورد ارزیابی قرار گرفته و با نمونه شاهد کرافت کارخانه مقایسه شدند. برای تجزیه و تحلیل آماری این پژوهش از نرم افزار SPSS استفاده شد و داده ها به صورت طرح کاملاً تصادفی با استفاده از تکنیک تجزیه واریانس مورد تجزیه و تحلیل آماری قرار گرفتند. مقایسه بین نمونه ها و تیمار های مختلف بر اساس گروه بندی میانگین ها و به روش آزمون دانکن در سطح اطمینان ۹۵ درصد انجام شد.

نتایج: نتایج نشان داد که خمیر کاغذ های اکسید شده تا مصرف ۳٪ پروکسید دارای کمترین عدد کاپا، گروه های کربوکسیل و ویسکوزیته و بیشترین WRV بوده اند. افزایش مصرف پروکسید در غلظت بیشتر از ۳٪ باعث افزایش عدد کاپا، گروه های کربوکسیل و ویسکوزیته شده است و در عوض WRV آن افت کرده است. این تغییرات توسط ارزیابی های FT-IR نیز تأیید گردید. علت کاهش عدد کاپا تا غلظت ۳٪ به دلیل خروج لیگنین از دیواره الیاف و دلیل افزایش آن در غلظت های بیشتر از ۳٪ پروکسید، احتمالاً به ایجاد گروه های هگزورونیک اسیدی هنگام عملیات اکسیداسیون برمی گردد که معمولاً اندازه گیری عدد کاپا را با خطا مواجه می کنند. بعلاوه خروج لیگنین تا مصرف ۳٪ پروکسید هیدروژن باعث بهبود ویژگی WRV الیاف و بیشتر از آن باعث کاهش این ویژگی شده است. اثر شرایط تیمار های پروکسید قلیایی و اسیدی بر روی محتوای گروه های کربوکسیل، کم و بیش بدون تغییر به نظر می رسد که این موضوع در کرین شماره ۶ بیشتر آلدئیدها به گروه های کربوکسیل تبدیل شده و در کرین های ۲ و ۳ اکسیداسیون غالباً باعث تشکیل کتون ها می شود. از سوی دیگر، به نظر می رسد که افزایش گروه های کربوکسیل در تیمار های بالای ۳٪ منجر به افزایش وزن مولکولی سلولز شده که این موضوع باعث افزایش ویسکوزیته شده است.

نتیجه‌گیری: ارزیابی نتایج نشان داد که اکسیداسیون پروکسید هیدروژن اسیدی باعث اصلاح و بهبود ویژگی‌های خمیر کاغذ کرافت شده که اثرهای آن بر روی ویژگی‌های کاغذهای نهایی، مثبت پیش‌بینی می‌شود. در این ارتباط، تیمارهای ۱ و ۳ درصد اکسیداسیون اسیدی با پروکسید هیدروژن برای تولید کاغذ، مناسب‌تر به نظر می‌رسد.

واژه‌های کلیدی: کاغذ کرافت، OCC، پروکسید هیدروژن، اکسیداسیون اسیدی

مقدمه

همزمان با توسعه جوامع بشری و نیاز هر چه بیشتر به بسته‌بندی فراورده‌های صنعتی، نیاز به کاغذهای بسته‌بندی از جمله کاغذهای کرافت افزایش یافته است. کاغذهای کرافت سفید نشده بخش بسیار مهمی از مصرف کاغذ در جهان را به خود اختصاص می‌دهند که برای تولید کارتن مورد استفاده قرار گرفته و در بسته‌بندی فراورده‌های صنعتی بکار می‌روند. به همین دلیل استفاده از مواد فیبری سلولزی به عنوان جایگزین مناسب برای مواد فسیل پایه و پلاستیک‌ها در صنایع بسته‌بندی مدنظر است؛ اما دغدغه‌ای که در مورد مواد سلولزی مطرح می‌شود این است که با قرار گرفتن در شرایط مرطوب، بیش از ۹۰ درصد مقاومت اولیه‌شان را از دست می‌دهند که این موضوع به دلیل پیوندهای هیدروژنی بین الیاف در شبکه کاغذ است که در شرایط آبی شدت می‌شکنند و باعث افت مقاومت کاغذ می‌گردند ([Jahan Latibari et al., 2008](#); [Martinsson et al., 2022](#)).

برای افزایش مقاومت کاغذ روش‌هایی مانند استفاده از پالایش و مواد افزودنی همواره مورد استفاده قرار می‌گیرند که در مورد اول افت مقاومت ذاتی الیاف و در مورد روش دوم مشکلات زیست‌محیطی ناشی از مواد شیمیایی، آنها را با محدودیت مواجه کرده است ([Hamzeh et al., 2009](#)).

الیاف سلولزی به دلیل داشتن گروه‌های اسیدی که در هنگام پخت شیمیایی و رنگبری خمیر ایجاد می‌شوند تا حدودی خاصیت آنیونی دارند. این گروه‌های اسیدی ممکن است گروه‌های کربوکسیلیک (COOH) باشند که در مقایسه با گروه‌های هیدروکسیل موجود در کربوهیدرات‌های مواد لیگنوسلولزی، از فعالیت و واکنش‌پذیری بیشتری برخوردار هستند ([Mirshokraei, 2003](#)؛ [Hamzeh et al., 2009](#)).

از این رو، چنانچه بتوان تعداد این گروه‌ها را بر روی سطح الیاف افزایش داد، می‌توان در جهت بهبود مقاومت کاغذهای نهایی اقدام نمود.

روش‌های مختلفی برای افزایش گروه کربوکسیل الیاف وجود دارد. از جمله این روش‌ها می‌توان تغییر شرایط پخت، پالایش، رنگبری با اکسیژن، رنگبری با پروکسید هیدروژن و غیره را نام برد. پالایش خمیر از جمله فرایندهای افزایش گروه کربوکسیل الیاف است؛ اما عللی مانند: هزینه پالایش، افت کیفیت الیاف و کاهش مقاومت‌هایی مانند مقاومت به پارگی، تداخل و ماتی کاغذ سبب محدودیت در این موضوع می‌گردد ([ketola and Andersson, 1999](#)).

بعلاوه، یکی از روش‌های زیست‌پایه افزایش مقاومت کاغذ، می‌تواند از طریق اکسیداسیون نشاسته و یا سلولز حاصل شود. با اکسیداسیون گروه‌های هیدروکسیل بر روی زنجیر کربوهیدرات‌ها، گروه‌های کربنیل می‌توانند تشکیل شوند. این گروه‌ها می‌توانند پیوندهای عرضی همی استالی با گروه‌های هیدروکسیل مجاور خود ایجاد نمایند. از آنجایی که گروه‌های همی استالی به‌مانند گروه‌های هیدروکسیل به‌آسانی در آب تخریب نمی‌شوند، از این رو می‌توانند باعث بهبود مقاومت کاغذ به‌ویژه مقاومت تر کاغذ شوند. این کربوهیدرات‌های اکسید شده به‌صورت شاخص یا به‌وسیله سدیم پریدات و یا به‌وسیله TEMPO (2, 2, 6, 6-tetramethyl-1-piperidinyloxy) تشکیل می‌شوند که به ترتیب بیشتر بر روی گروه‌های هیدروکسیل C2-C3 و C6 اثر می‌گذارند. با این حال، این اکسیدکننده‌ها دارای معایبی هستند که می‌توان در مورد سدیم متاپریدات به دلایل زیست‌محیطی و در مورد TEMPO به دلایل اقتصادی اشاره نمود.

یکی از روش‌های کاربردی برای افزایش مقدار گروه کربوکسیل

بررسی ویژگی‌های خمیرکاغذ کرافت در اثر اکسیداسیون با پروکسید در شرایط اسیدی ملایم، باعث کاهش WRV و افزایش مقاومت به کشش کاغذهای نهایی می‌شود (Martinsson et al., 2022). دلیل این تغییرات، ایجاد پیوندهای عرضی درون الیافی از طریق گروه‌های کربنیل است. از سوی دیگر، حذف همی سلولزها ناشی از عمل اکسیداسیون گزارش شده است.

اساساً در شرایط اسیدی، پروکسید هیدروژن در دماهای نسبتاً بالاتر به صورت الکتروفیلی با ساختارهای آروماتیک و الفینی غنی از الکترون لیگنین واکنش می‌دهد. این در حالی است که در شرایط قلیایی، به هسته‌دوستی واکنش نشان می‌دهد و ساختارهای کربنیل دارای الکترون کم و یا کربنیل‌های مزدوج در لیگنین را تخریب می‌نماید (More et al., 2021).

همان‌گونه که قبلاً نیز ذکر شد، در مورد استفاده از فرایند اکسیداسیون اسیدی با پروکسید مطالعات زیادی انجام نشده است. از این رو، این تحقیق بر روی استفاده از روش اکسیداسیون خمیر کرافت چوکا با پروکسید هیدروژن در شرایط اسیدی متمرکز گردیده و در پی این است که اثر این ماده را بر خمیر کرافت پهن‌برگ داخل کشور در تلفیق با خمیر بازیافتی بررسی نماید. از آنجایی که بخش عظیمی از کارخانه‌های بازیافتی کشور به تولید کاغذ کرافت لاینر مشغول هستند و ممکن است ماده اولیه آنها از تولید اولیه کارخانه چوکا باشد، امید است که نتایج این تحقیق گامی در جهت کمک به بهبود مقاومت کاغذ این کارخانه‌ها باشد.

مواد و روش‌ها

در این تحقیق از خمیر کرافت چوکا (با کد KFT) برای فرایند اکسیداسیون استفاده شد. همه مواد شیمیایی مورد استفاده از برند مرک تهیه گردید. برای انجام عمل اکسیداسیون از پروکسید هیدروژن در مقادیر مصرف ۰، ۱، ۳ و ۵ درصد به ترتیب با کد تیمارهای KFT-control، KFT+HP1 %، KFT+HP3 % و KFT+HP5 % در دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد، زمان ۹۰ دقیقه، pH=4 و

الیاف، فرایند اکسیداسیون با پروکسید هیدروژن است. پروکسید هیدروژن در رنگبری خمیرهای شیمیایی و نیز خمیرهای مکانیکی پربازده به‌کار می‌رود. پروکسید در شرایط نسبتاً ملایم یک رنگبر خمیر با حفظ لیگنین است (Buchert et al., 2001). در این میان، مطالعاتی بر روی استفاده از اکسیدکننده پروکسید هیدروژن در شرایط اسیدی انجام شده است که این مطالعات بر روی قابلیت آن در مورد ایجاد گروه‌های کربنیل، اثرهای آن بر روی ترکیب الیاف، تخریب کربوهیدرات‌ها و بار کلی خمیر متمرکز شده‌اند. همچنین، مطالعات کمی هم بر روی ویژگی‌های فیزیکی مانند مقاومت کششی و ویژگی آبرگیری شبکه الیاف انجام شده است.

در تحقیقی اثر اصلاح سطح الیاف بر ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی خمیر و کاغذ کرافت به‌تنهایی و به همراه کیتوزان با استفاده از پروکسید هیدروژن در شرایط قلیایی بررسی شد و گزارش‌ها حکایت از آن داشت که اصلاح سطح الیاف توسط پراکسید هیدروژن، بار منفی را افزایش می‌دهد و به همراه کیتوزان با بار مثبت یک سیستم دوتایی موفق تشکیل می‌دهد. به‌طوری‌که اثر کیتوزان در تیمارهای متفاوت، بر دانسیته ظاهری، شاخص مقاومت در برابر کشش و ترکیدن معنی‌دار بود و بر روی شاخص مقاومت در برابر پاره شدن معنی‌دار نبود (Rasoulpour et al., 2014).

بعلاوه، پژوهشگران با بررسی اثر اکسیداسیون قلیایی الیاف بر ویژگی‌های خمیرکاغذ بکر و بازیافتی، به این نتیجه دست یافتند که مقدار گروه‌های کربوکسیل خمیرکاغذهای تیمار شده با پروکسید در هر دو نوع خمیرکاغذ NSSC و OCC افزایش یافته است که این افزایش بیشتر بر روی کربن شماره ۶ زنجیره سلولزی رخ می‌دهد (Esmaili et al., 2023).

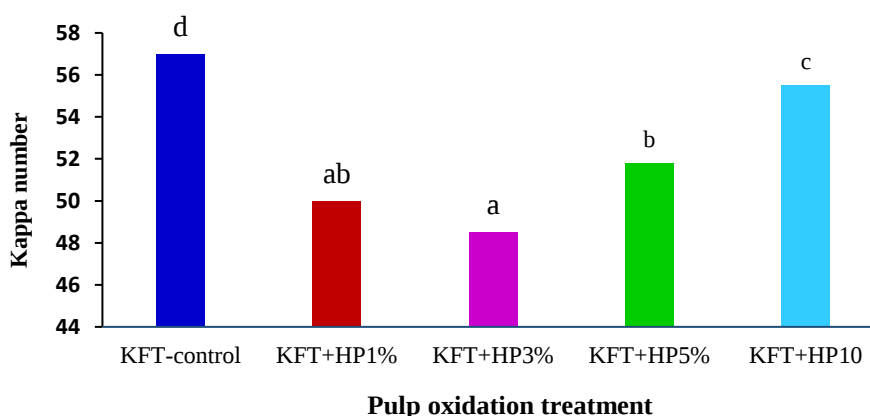
برای تبدیل خمیرکاغذ کرافت به خمیر کرافت حل شونده از دو سیستم پروکسید تنها و پریدات-پروکسید استفاده شد و نتایج حکایت از آن داشت که استفاده از پروکسید باعث خروج ناکافی همی سلولزها می‌شود، در حالی که استفاده از سیستم پریدات-پروکسید باعث خروج مناسب همی سلولزها می‌گردد، بنابراین در راستای هدف این تحقیق، به‌عنوان گزینه بهتر معرفی شدند (Vera-Loor et al., 2023).

خمیر توسط پروکسید هیدروژن باعث خروج لیگنین شده است که این مقدار تا ۳٪ پروکسید روند نزولی داشته و بعد از آن روند صعودی پیدا کرده است. هرچند بین تیمار ۱ درصد با تیمارهای ۳ و ۵ درصد اختلاف معنی داری مشاهده نمی شود ولی در ۱۰٪ اختلاف کاملاً قابل ملاحظه است. اکسیداسیون خمیرکاغذها با استفاده از پروکسید باعث کاهش عدد کاپا می شود. علت افزایش عدد کاپا در تیمارهای بیش از ۳٪، احتمالاً به ایجاد گروه های هگزورونیک اسیدی هنگام عملیات اکسیداسیون برمی گردد که معمولاً اندازه گیری کاپا را با خطا مواجه می نمایند (Suess, 2010).

درصد خشکی ۲/۵٪ استفاده شد. برای ارزیابی خمیرهای اکسید شده، آزمون های عدد کاپا (T 236 om-85)، ویسکوزیته (T230om-04)، WRV (TAPPI UM-256)، تعداد گروه های کربوکسیل (Filpponen et al. 2008) و آنالیز FT-IR انجام شد. برای تجزیه و تحلیل آماری در این پژوهش از نرم افزار SPSS استفاده شد و داده ها به صورت طرح کاملاً تصادفی با استفاده از تکنیک تجزیه واریانس مورد تجزیه و تحلیل آماری قرار گرفتند. برای مقایسه بین نمونه ها و تیمارهای مختلف از آزمون دانکن استفاده شد.

نتایج عدد کاپا

همان گونه که در شکل ۱ مشاهده می شود، اکسیداسیون



شکل ۱- اثر فرایند اکسیداسیون اسیدی بر عدد کاپا
Figure 1. Effect of acidic oxidation on kappa number

بافت الیاف را بیشتر کرده و میزان آبدوستی و قابلیت نگهداری آب الیاف را افزایش دهد؛ اما در مقادیر بیشتر از ۳٪ روند ماندگاری آب نزولی شده است. این موضوع نتایج ارائه شده در شکل ۴ (ویسکوزیته) را تأیید می نماید.

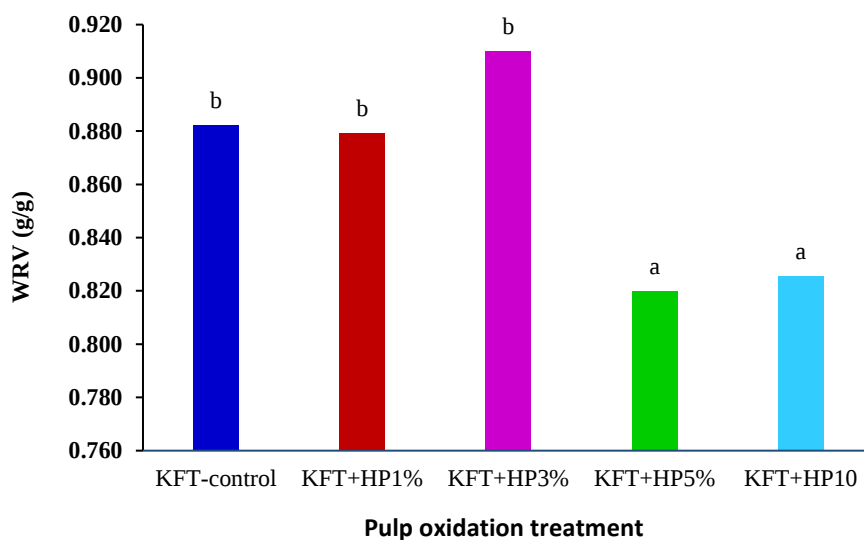
گروه های کربوکسیل

براساس نتایج ارائه شده در شکل ۳، مقدار گروه های کربوکسیل خمیرهای تیمار شده با مصرف پروکسید تا ۳٪

قابلیت نگهداشت آب (WRV)

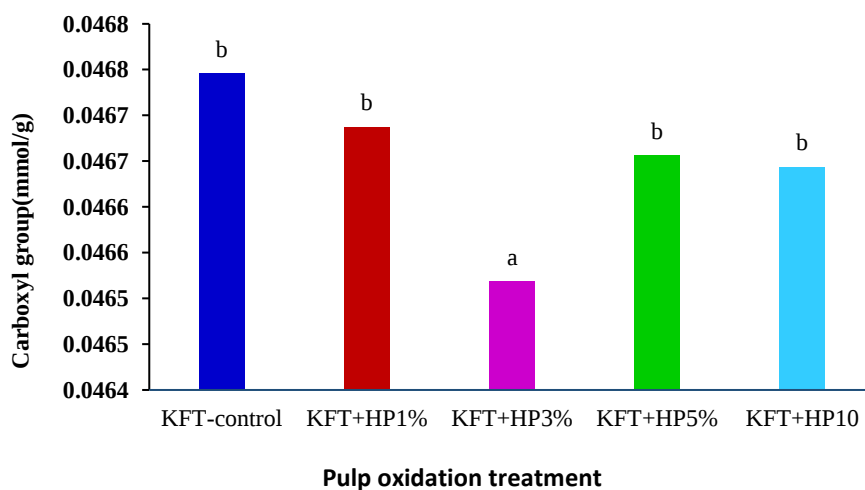
همان گونه که در شکل ۲ نشان داده شده است، میزان نگهداری آب در الیاف خمیرهای تیمار شده تا ۳٪ پروکسید افزایش یافته و بعد از آن سیر نزولی پیدا کرده است. از نظر آماری تیمارهای ۱ و ۳ درصد پروکسید در یک طبقه و تیمارهای ۵ و ۱۰ درصد در طبقه مجزایی دسته بندی شده اند. به نظر می رسد که تیمار الیاف با پروکسید تا ۳٪ با خروج لیگنین از الیاف (نتایج شکل ۱)، توانسته است میزان منافذ

نسبت به نمونه شاهد کاهش یافته و بعد با افزایش مقدار
 پروکسید، سیر صعودی پیدا کرده است. این نتایج توسط
 طیف‌سنجی FT-IR تأیید می‌شود.



شکل ۲- اثر فرایند اکسیداسیون اسیدی بر میزان ماندگاری آب

Figure 2. Effect of acidic oxidation on WRV



شکل ۳- اثر فرایند اکسیداسیون اسیدی بر میزان گروه‌های کربوکسیل

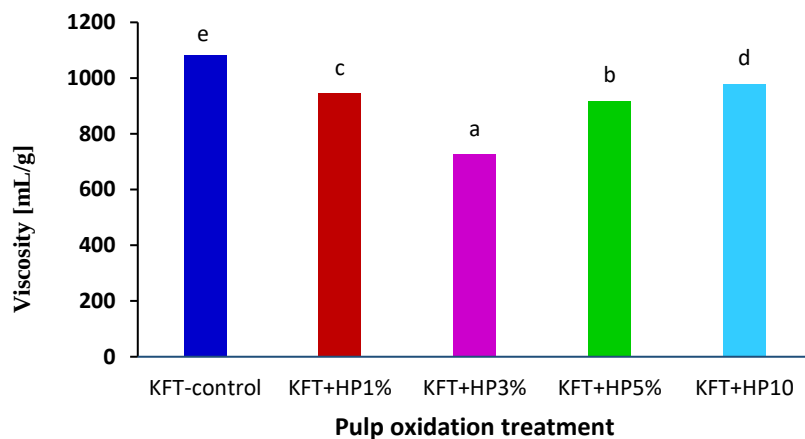
Figure 3. Effect of acidic oxidation on carboxyl groups

ویسکوزیته

بیشتر از ۳٪ آن منجر به افزایش ویسکوزیته شده است. از
 سوی دیگر، به نظر می‌رسد که افزایش گروه‌های کربوکسیل
 در تیمارهای بالای ۳٪ منجر به افزایش وزن مولکولی سلولز

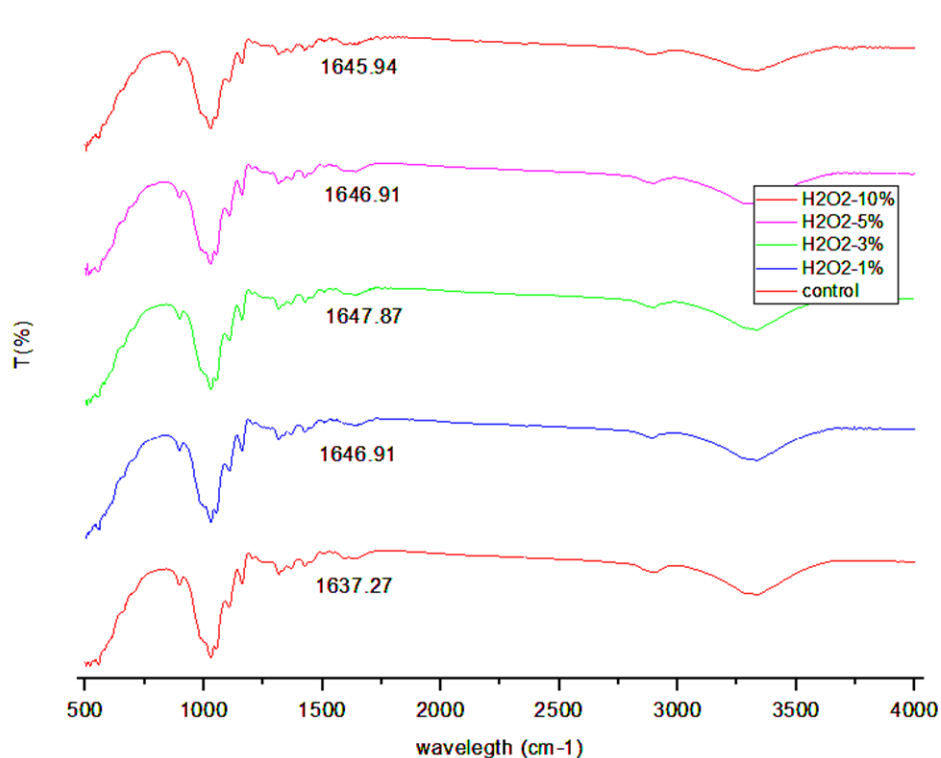
همان‌گونه که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، استفاده از ماده
 اکسیدکننده پروکسید تا ۳٪ باعث کاهش ویسکوزیته و استفاده

شده که احتمالاً همین موضوع باعث افزایش ویسکوزیته می‌نماید. گردیده است. این موضوع نتایج ارائه شده در شکل ۳ را تأیید



شکل ۴- اثر فرایند اکسیداسیون اسیدی بر ویسکوزیته خمیر کاغذ

Figure 4. Effect of acidic oxidation on pulp viscosity



شکل ۵- طیف FT-IR خمیر کرافت اکسید شده

Figure 5. FT-IR spectra of oxidized Kraft pulp

منافذ بیشتر در بافت الیاف شده و قابلیت نگهداری آب الیاف را افزایش داده است. پروکسید در محیط اسیدی باعث شکست زنجیر سلولز و افت ویسکوزیته شده که این موضوع به لحاظ شیمیایی هم می‌تواند باعث افزایش قابلیت نگهداری آب شود (Fredricks et al., 1971; Gierer, 1990). در مقادیر بیشتر از ۳٪ روند ماندگاری آب نزولی شده که دلیل آن احتمالاً به خروج همی‌سلولزهای سطحی در اثر اکسیداسیون بیشتر است که پدیده استخوانی شدن را در پی خواهد داشت (Oksanen et al., 1997). از سوی دیگر، Vera-Loor و همکاران (۲۰۲۳) نیز خروج همی‌سلولزها را در اثر استفاده از دو سیستم پروکسید هیدروژن و پریدات-پروکسید هیدروژن برای اکسیداسیون خمیر کرافت گزارش نموده‌اند.

بعلاوه، انجام عمل اکسیداسیون تا ۳٪ پروکسید باعث ایجاد روند نزولی در میزان گروه‌های کربوکسیل الیاف شده و در مقادیر بالاتر مصرف پروکسید، میزان این گروه‌ها زیاد می‌شوند. بنا بر نتایج گزارش شده (Martinsson و همکاران ۲۰۲۱)، اساساً اکسیداسیون اسیدی خمیر کرافت سوزنی‌برگ کاملاً سفید شده با پروکسید هیدروژن منجر به افزایش گروه‌های کربنیل و کاهش شدید ویسکوزیته می‌شود. بعلاوه، این پژوهشگران بیان کردند که بار کلی الیاف به‌طور قابل‌توجهی تحت تأثیر قرار نمی‌گیرد. این نشان می‌دهد که اکسیداسیون عمده‌تاً منجر به تشکیل آلدئیدها یا کتون‌ها می‌شود. اکسیداسیون بیشتر خمیر، باعث تشکیل گروه‌های کربوکسیل بیشتر می‌شود. از سوی دیگر، گروه‌های کربوکسیل ممکن است روی اجزای کربوهیدراتی کوتاه‌تری که محلول هستند تشکیل شوند، بنابراین در بخش خمیر باقی نمی‌مانند. در pH اسیدی، پروکسید در واکنش با سلولز، رادیکال‌های هیدروکسیل را تشکیل می‌دهد (Lewin and Ettinger, 1969) که این رادیکال‌ها می‌توانند با زنجیره کربوهیدرات‌ها مثلاً در موقعیت کربن ۱ واکنش داده و باعث شکست زنجیر شوند و گروه‌های کربنیل را به وجود بیاورند (Fredricks et al., 1971; Gierer, 1990). از سوی دیگر، محتوای گروه‌های کربوکسیل برای هر دو شرایط قلیایی و اسیدی، کم‌وبیش

نتایج ارزیابی خمیرها با طیف‌سنجی فروسرخ (FT-IR) نتایج ارزیابی طیف‌سنجی فروسرخ خمیرهای مختلف شاهد و اکسید شده با پروکسید در شکل ۵ آمده است. همان طوری که مشاهده می‌شود طول موج‌های مربوط به گروه‌های کربوکسیل ایجاد شده در اثر اکسیداسیون، در محدوده 1645 cm^{-1} بر روی نمودار قرار گرفته است. به‌طورکلی، حضور باند جذب قوی در محدوده $1500-1700\text{ cm}^{-1}$ بیانگر حضور گروه‌های کربوکسیل بر روی زنجیر سلولز است (Mohkami and Taleipour 2011).

بحث

این تحقیق به منظور اصلاح خمیرکاغذ کرافت با استفاده از روش اکسیداسیون اسیدی انجام شد. نتایج نشان داد که عدد کاپای خمیرهای اکسید شده تا ۳٪ مصرف پروکسید روندی نزولی و پس‌از آن روند صعودی پیدا می‌کند. دلیل این افزایش عدد کاپا به این موضوع برمی‌گردد که بعد از فرایندهای اکسیدی مانند پخت کرافت و رنگبری، گروه‌های اسیدی مانند هگزورونیک اسید (Hex-A) بر روی خمیر به وجود می‌آیند که به‌ویژه هگزورونیک اسیدها در هنگام اندازه‌گیری عدد کاپا به‌مانند لیگنین عمل نموده و با جذب پرمنگنات پتاسیم مقدار لیگنین کاذب را نشان می‌دهند (Li and Gellerstedt 1998; Li, 1999).

خمیرکاغذهای اکسید شده تا مصرف ۳٪ پروکسید دارای کمترین عدد کاپا، گروه‌های کربوکسیل و ویسکوزیته و بیشترین WRV بوده‌اند. افزایش مقدار مصرف پروکسید در بالاتر از ۳٪ باعث افزایش عدد کاپا، گروه‌های کربوکسیل و ویسکوزیته گردیده است و در عوض شاخص نگهداشت آب با افت مواجه شده است. اساساً ایجاد گروه‌های اسیدی در هنگام فرایند اکسیداسیون، عاملی برای ایجاد تغییرات ذکر شده بوده است که می‌تواند بر روی کاغذهای حاصل تأثیر قابل‌ملاحظه‌ای بگذارد. نتایج طیف‌سنجی FT-IR نیز نشان دهنده ایجاد گروه‌های کربوکسیل در اثر فرایند اکسیداسیون با پروکسید است. به نظر می‌رسد که تیمار الیاف با پروکسید تا ۳٪ با خروج لیگنین از الیاف (نتایج شکل ۱) منجر به ایجاد

در این راستا، بررسی ساختار الیاف بازیافتی کربوکسیله شده با مالئیک اسید نشان داده است که گروه‌های کربوکسیل در طول موج حدود ۱۶۴۰ دیده می‌شود که با افزایش غلظت تیمار شیمیایی از ۰/۱ درصد به ۰/۵ درصد مقدار این گروه‌ها افزایش می‌یابد (Mohkami and Talaeipour 2011).

در یک جمع‌بندی کلی می‌توان این‌گونه نتیجه گرفت که اکسیداسیون خمیر کرافت چوکا با کمک پروکسید هیدروژن باعث اصلاح و بهبود ویژگی‌های خمیرکاغذ مذکور گردیده که اثرهای آن می‌تواند بر روی ویژگی‌های مکانیکی کاغذهای نهایی نتایج مثبتی را به دنبال داشته باشد. در این راستا، با در نظر گرفتن جمیع شرایط به نظر می‌رسد که تیمارهای ۱ و ۳ درصد اکسیداسیون اسیدی با پروکسید هیدروژن برای تولید کاغذ مناسب‌تر باشند، زیرا در مقایسه با درصدهای بالاتر، از نظر بیشتر ویژگی‌های بررسی شده و نیز از نظر اقتصادی بهتر بوده‌اند.

References

- Buchert, J., Tenkanen, M. and Tamminen, T., 2001. Characterization of carboxylic acids during Kraft and Super Batch Pulping. TAPPI Journal, 84 (4), 70:1-9.
- Esmaili, O., Rasooly Garmaroody, E. and Djafari Petroudy, S.R., 2023. Effect of Alkali Oxidation of fiber on characteristic of virgin and recycled pulp, Iranian Journal of Wood and Paper Science Research, 38(4): 316-329. (In Persian)
- Filpponen, I. and Argyropoulos, D.S., 2008. Determination of Cellulose Reactivity by Using Phosphitylation and Quantitative ^{31}P NMR Spectroscopy, Industrial & Engineering Chemistry Research, 47(22): 8906-8910. <https://doi.org/10.1021/ie800936x>
- Fredricks, P.S., Lindgren, B.O. and Theander, O., 1971. Chlorine Oxidation of Cellulose. Sven. Papp.tidn. 74(19):597-603.
- Gierer, J., Reitberger, t., Jansbo, k. and Yoon B-H., 1991. On the participation of hydroxyl radicals in oxygen and hydrogen peroxide bleaching processes, Conference: 6th Int. Sump. On Wood and Pulping Chemistry, At: Melbourne, Australia, Volume: Proceedings Vol. 1, page 93-97. <https://doi.org/10.1080/02773819308020534>
- Hamzeh, Y., Rostampour, A. and Haftkhani, L., 2009. Principles of papermaking chemistry, Tehran University Press. 424p.
- بدون تغییر به نظر می‌رسند که از این نظر، در کربن شماره ۶، بیشتر آلدئیدها به گروه‌های کربوکسیل تبدیل شده و در کربن‌های ۲ و ۳ اکسیداسیون غالباً باعث تشکیل کتون‌ها می‌شود. Lewin and Ettinger (۱۹۶۹) گزارش کرده‌اند که گروه‌های کربوکسیل خمیر بعد از تیمار اسیدی پروکسید هیدروژن به میزان جزئی تحت تأثیر قرار می‌گیرند.
- Rasooly Garmaroody و همکاران (۲۰۱۵) در تیمار اکسیداسیون خمیر آلفاسلولز با پروکسید هیدروژن در شرایط قلیایی باند جذب ۱۶۱۸ را به عنوان گروه‌های کربوکسیل معرفی کرده‌اند. باندهای جذب بر روی نمودارهای ذکر شده بیانگر آن است که عملیات اکسیداسیون با پروکسید باعث افزایش گروه‌های کربوکسیل بر روی خمیر کرافت شده است. این موضوع نتایج ارائه شده در شکل ۴ را تأیید می‌نماید. بعلاوه، افزایش درصد مصرف پروکسید در تیمار اسیدی باعث افزایش گروه‌های کربوکسیل شده که در نمودارها نمایان است.
- Jahan Latibari, A., Hosseinzadeh, A., Fakhrian-Roghni, A. and Ghasemian, A., 2008. Investigating papermaking properties of *Eucalyptus Camedolensis*, wood. Journal of Wood and Paper Research, Issue No. 7. (In Persian).
- Kathy, K. and Gast, D., 2001. Waste paper recycling guide. Mirshokraei, S.A., Tehran: Aizh Publications. 152p.
- Ketola, H. and Andersson, T., 1999. Dry strength additives, 269-287. In Papermaking. Chemistry” Ed by Neimo L, Fapet Oy Helsinki, 329p.
- Lewin, M. and Ettinger A., 1969. Oxidation of cellulose by hydrogen peroxide. Cellulose Chemistry and Technology, 3:9-20.
- Li, J. and Gellerstedt, G., 1998. On the structural significance of the kappa number measurement, Nordic Pulp & Paper Research Journal. 13-02-p153-158. <https://doi.org/10.3183/npprj-1998-13-02-p153-158>
- Li, J. and Gellerstedt, G., 1999. The contribution to kappa number from hexeneuronic acid groups in pulp xylan, Carbohydrate Research, 302(3-4): 213-218. [https://doi.org/10.1016/s0008-6215\(97\)00125-0](https://doi.org/10.1016/s0008-6215(97)00125-0)
- Martinsson, A., Hasani, M. and Theliander, H., 2022. Physical properties of kraft pulp oxidized by hydrogen peroxide under mildly acidic conditions, Nordic Pulp & Paper Research Journal 2022; 37(2): 330-337. <https://doi.org/10.1515/npprj-2022-0020>

- Martinsson, A., Hasani, M. and Theliander, H., 2021. Hardwood kraft pulp fibre oxidation using acidic hydrogen peroxide. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 36(1): 166-176. <https://doi.org/10.1515/npprj-2020-0088>
- Mirshokraei, S. A. and Sadeghifar, H. (2003). *Paper chemistry*, Aizh publication, Tehran, 184p.
- Mohkami M. and Talaeipour M., 2011. Investigation of the Chemical Structure of Carboxylated and Carboxymethylated Fibers from Waste Paper via XRD and FT-IR Analysis, *Bioresources*, 6(2): 1988-2003. <https://doi.org/10.15376/biores.6.2.1988-2003>
- More, A., Elder, T. and Jiang, Z., 2021. A review of lignin hydrogen peroxide oxidation chemistry with emphasis on aromatic aldehydes and acids. *Holzforschung*, 75(9): 806-823. <https://doi.org/10.1515/hf-2020-0165>
- Oksanen, J. and Minchin, P.R., 1997. Instability of ordination results under changes in input data order: explanations and remedies, *Journal of Vegetation Science*, 8:447-454. <https://doi.org/10.2307/3237336>
- Rasooly Garmaroody, E., Mohammadi, E., Jalali Torshizi, H. and Razzaghi A.A., 2015. Improvement in reactivity of alpha Cellulose pulp by Sono-chemical method. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, 34(1): 59-68. (In Persian).
- Rasoulpour Hedayati, N., Nazarnezhad, N. and Ramezani, O., 2014. Fiber Surface Modification of Kraft Pulp in Presence of Chitosan Polymer, 67(3): 489-501.
- Suess, H.U., 2010. *Pulp Bleaching Today*. Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin/New York, 320p.
- Vera-Loor, A., Rigou, P., Mortha, G. and Marlin, N., 2023. Oxidation Treatments Using Hydrogen Peroxide to Convert Paper-Grade Eucalyptus Kraft Pulp into Dissolving-Grade Pulp. *Molecules*, 4;28(23):7927. <https://doi.org/10.3390/molecules28237927>