

تأثیر تغییرات فاکتور کاپا در رنگ‌بری با دی‌اکسید کلر بر میزان انحلال خمیر کاغذ حاصل از الیاف بازیافتی کارتن کنگره‌ای کهنه در حلال سدیم هیدروکسید/اوره

نگین قهرانی^۱، نورالدین نظرزاد^{۲*}، امید رضانی^۳ و قاسم اسدپور^۴

۱- دانشجوی دکترای صنایع خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ایران

۲- نویسنده مسئول، دانشیار، گروه صنایع چوب و فراورده‌های سلولزی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ایران،
پست الکترونیک: nazarnezhad91@gmail.com

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

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

تاریخ دریافت: اردیبهشت ۱۴۰۰ تاریخ پذیرش: آبان ۱۴۰۰

چکیده

بازسازی سلولز به‌روش انحلال مستقیم در حلال، اساساً شامل پیش‌تیمار سلولز با یک حلال است که زنجیرهای سلولز را واکنش‌پذیر می‌کند و منجر به سست‌سازی مولکول‌های سلولز می‌شود. محلول‌های آبی بر پایه سدیم هیدروکسید (NaOH) یک حلال سلولزی ارزان، غیر فرار، غیر سمی و دوستدار محیط‌زیست با قدرت انحلال سریع در دمای پایین است. سازوکار انحلال سلولز در این حلال هنوز کاملاً مشخص نیست، زیرا پارامترهایی مانند دما، تبلور و درجه پلیمریزاسیون سلولز وجود دارد که بر حلالیت سلولز در سیستم NaOH / اوره تأثیر می‌گذارد. از این‌رو، این پژوهش به بررسی تأثیر تغییرات فاکتور کاپا در رنگ‌بری با دی‌اکسید کلر بر انحلال خمیر کاغذ حاصل از الیاف بازیافتی کارتن کنگره‌ای کهنه (OCC)، مطالعه ترکیبات شیمیایی (لیگنین و همی‌سلولز) و درجه بسپارش سلولز پرداخت. نتایج نشان داد با کاهش هرچه بیشتر لیگنین میزان انحلال کاهش می‌یابد و این کاهش انحلال در میزان لیگنین زیر ۳ درصد شدیدتر است (کاهش از ۴۴٪ به حدود ۳۷٪ انحلال). بنابراین به نظر می‌رسد که طی فرایند رنگ‌بری و حذف قسمتی از لیگنین و همی‌سلولز، بخشی از سلولز با درجه بسپارش کم نیز خارج می‌شود و میانگین بسپارش سلولز باقی‌مانده افزایش می‌یابد که در برابر پدیده انحلال خمیر کاغذ مقاومت بیشتری دارد. با افزایش فاکتور کاپا (به ۰/۲ و ۰/۳)، در مقادیر درصد انحلال و همی‌سلولز تغییر چندانی مشاهده نشد. به‌طور کلی به نظر می‌رسد لیگنین و درجه بسپارش تنها عوامل مؤثر بر میزان انحلال خمیر کاغذ OCC و سلولز نیستند و میزان همی‌سلولز نیز می‌تواند تأثیرگذار باشد.

واژه‌های کلیدی: فاکتور کاپا، رنگ‌بری، انحلال، سدیم هیدروکسید/اوره، الیاف بازیافتی، درجه بسپارش

مقدمه

پسماندهای کشاورزی وجود دارد. اخیراً به دلیل جنگل‌زدایی و کمبود زمین کشاورزی و مشکلات مربوط به کشت و زرع، استفاده از این منابع سلولزی رو به کاهش است و از سوی دیگر وجود آفات در مزارع پنبه موجب افت شدید بازده تولید

سلولز فراوان‌ترین پلیمر زیستی و ماده اصلی تشکیل‌دهنده گیاهان (۵۰-۴۰ درصد) و همچنین ترکیب اصلی انواع الیاف طبیعی است که در انواع گیاهان از جمله پنبه، درختان و

چرخه‌های متوالی بازیافت برای تولید کاغذ با کیفیت محدود می‌باشد. الیاف بسیار کوتاه نمی‌توانند دوباره در تولید کاغذ مورد استفاده قرار بگیرند. در مقابل، تولید الیاف بازیابی شده و مشتقات سلولزی نسبت به طول الیاف خمیرکاغذ کاغذ اصلی حساس نیست و تنها به درجه بسپارش بستگی دارد، به طوری که مقدار آن در کاغذهای باطله هنوز بیشتر از مقدار واقعی مورد نیاز است.

حل کردن سلولز به دلیل پیوندهای هیدروژنی قوی دشوار است و به عنوان محدودیت در انحلال عمل می‌کند. این بدین معنی است که با وجود فراوانی بسیار زیاد سلولز و قابلیت کاربردهای متنوع آن، سلولز در بسیاری از حلال‌های تجاری قابل حل نیست (Appaw, 2004). از این رو فرایندهای انحلال و بازسازی مختلف توسعه یافته است. به طور کلی، دو فرایند بازسازی وجود دارد: فرایند مشتق‌سازی و فرایند انحلال مستقیم (غیرمشتق) که در حالت اول، سلولز قبل از انحلال اصلاح شده است (Sayed et al., 2019). یعنی گروه‌های عاملی مناسب، به طور جزئی یا حتی کامل جایگزین گروه‌های هیدروکسیل موجود در ساختار سلولز می‌گردد که نتیجه آن بهبود حلالیت سلولز در حلال‌های متداول است (Appaw, 2004). در حالی که برای بازسازی الیاف حل شده سلولز بدون مشتق‌سازی، به طور مستقیم در حلال بدون اصلاح قرار می‌گیرد. در واقع فرایند انحلال سلولز اساساً شامل پیش‌تیمار سلولز با یک حلال است که زنجیرهای سلولز را واکنش‌دهنده می‌کند و منجر به سست‌سازی مولکول‌های سلولز می‌شود (Sayed et al., 2019).

انحلال مستقیم در حلال‌هایی مانند کیوکسام، کوپراتیلن-دی‌آمین، کادوکسن، آمین تیوسیانات و اسید فسفریک انجام می‌شود (Hummel et al., 2015). چندین سیستم حلال سلولزی برای انحلال سلولز کشف شده است. برخی از حلال‌های سلولز مانند NaOH / CS₂، پارا فرمالدئید / دی‌متیل سولفوکسید (PF / DMSO)، N-متیل مورفولین-N-اکسید (NMMO) و محلول‌های آبی NaOH / اوره هستند (Zhu et al., 2018). همچنین مایعات یونی که حلال‌هایی با یک کاتیون آلی و آنیون معدنی مانند: Bmim (1-butyl-3-

این محصول شده است. در نتیجه، این منابع نیز باید با انواع دیگر الیاف طبیعی جایگزین شوند (Hammerle et al., 2011). الیاف بازیافتی، به عنوان یکی از منابع سلولزی که امروزه مورد توجه قرار گرفته است، تفاوت‌های مختلفی با خمیرکاغذ بکر دارد. از لحاظ انرژی، فراوری الیاف بازیافتی مصرف انرژی کمتری نسبت به الیاف بکر دارد، از این رو کاهش مصرف انرژی نیز به نوبه خود می‌تواند به کاهش آلودگی محیط‌زیست نسبت داده شود؛ بنابراین به روشنی دیده می‌شود که در آینده نقش الیاف بازیافتی به عنوان مهمترین ماده اولیه برای صنایع مصرف‌کننده الیاف مانند کاغذسازی، فراورده‌های بهداشتی و نیز مشتقات سلولزی، نسبت به امروز بسیار مهم‌تر خواهد بود (Faezipour et al., 2006). یکی از مواد فیبری قابل دسترس به صورت کاغذهای مصرف‌شده، کارتن‌های مورد استفاده در بخش‌های بسته‌بندی هستند که میزان تولید و مصرف این نوع مقوا در جهان با توجه به انعطاف‌پذیری مناسب آن در کاربردهای روزمره مانند ساخت جعبه‌های حمل مواد غذایی به سرعت افزایش یافته است. البته هر یک از بخش‌های کارتن کنگره‌ای کهنه (OCC) از نظر فیزیکی و شیمیایی با یکدیگر متفاوت هستند و به همین دلیل ویژگی مخلوط این نوع الیاف در خمیرکاغذهای بازیافتی نسبت به ویژگی جداگانه آنها کاملاً متفاوت است. خمیرکاغذ بازیافتی به ویژه کاغذهای شیمیایی ممکن است انعطاف‌پذیری کمتر، تمایل کمتر به جذب آب و در نتیجه واکنش‌دهی کمتر و از ثبات ابعادی بالاتری برخوردار باشند. به طور معمول کاغذهای حاصل از این گونه الیاف بازیافتی مقاومت مطلوبی ندارند (Hubbe et al., 2007). همچنین در این الیاف بازیافتی با افزایش تعداد دفعات بازیافت، نرمه الیاف زیادی تشکیل خواهد شد. مقادیر بسیار زیاد نرمه الیاف از یکسو با کاهش در هم‌رفتگی شبکه‌های کاغذ، تأثیر منفی بر ساختار فیزیکی کاغذ می‌گذارد و از سوی دیگر در صورت راهیابی به پساب کارخانه باعث افزایش مقدار مواد جامد معلق در پساب می‌شود (Min et al., 2015). به طور کلی به دلیل کوتاه شدن تدریجی الیاف و از دست دادن ویژگی پیوندیابی، تعداد

دیگر، NaOH در اطراف منطقه آبدوست سلولز توزیع خواهد شد. درحالی‌که مولکول‌های اوره به دلیل ماهیت آمفی‌فیلی (Amphiphilic) (ترکیباتی که هم ماهیت آبدوستی دارند و هم ماهیت آبگریزی)، ممکن است در اطراف هر دو منطقه آب‌دوست و آبگریز ماکرو مولکول‌های سلولزی توزیع شود. در واقع اوره با قسمت‌های آبگریز سلولز ارتباط می‌گیرد و از سوی دیگر با آب از بخش آبدوست خود پیوند هیدروژنی تشکیل می‌دهد، به طوری‌که بخش‌های آبگریز سلولز به خوبی در آب پراکنده می‌شود و محلول پایدارتر شده، در نتیجه ژل شدن به تأخیر می‌افتد (Xiong et al., 2014).

این حلال کاملاً شناخته شده است، اگرچه سازوکار انحلال سلولز هنوز کاملاً مشخص نیست، زیرا پارامترهایی مانند دما، تبلور و درجه پلیمریزاسیون سلولز وجود دارد که بر حلالیت سلولز در سیستم NaOH / اوره تأثیر می‌گذارد، با وجود این، فواید اصلی حلال NaOH / اوره، زیست سازگاری بالا و سمیت محیطی پایین آن و همچنین قیمت پایین در مقایسه با سایر حلال‌های سلولز است (Hildebrandt et al., 2017). از این رو، این پژوهش به بررسی تأثیر تغییرات فاکتور کاپا در رنگ‌بری با دی‌اکسید کلر بر انحلال خمیر کاغذ از الیاف بازیافتی OCC با مطالعه بر ترکیبات شیمیایی (لیگنین و همی-سلولز) و درجه بسپارش می‌پردازد.

مواد و روش

آماده‌سازی خمیر کاغذ:

پراکنده‌سازی الیاف

برای جداسازی الیاف کارتن کنگره‌ای، ابتدا قطعات مقوا در آب خیس و بعد به وسیله کوبنده آزمایشگاهی طبق استاندارد T 200 SP-01 آیین‌نامه TAPPI عمل جداسازی انجام شد.

همگن‌سازی خمیر کاغذ حاصل از الیاف بازیافتی

طبق مطالعات انجام شده، پخت سودا با مصرف هیدروکسید سدیم ۱۲٪، زمان پخت ۱۲۰ دقیقه و دمای پخت ۱۵۰ درجه سلسیوس، برای همگن‌سازی خمیر استفاده شد (Ghahramani et al., 2018).

(1-ethyl-3-methylimidazolium chloride) Emim methylimidazolium acetate) و Amim (1-allul-3-methylimidazolium chloride) DBNH (1-5-diazabicyclo-non-5-enium acetate) (Budtova et al., 2015). به دلیل انحلال‌پذیری عالی، سمیت کم، پایداری حرارتی نزدیک به نوسانهای صفر و بازیافت دوباره مورد توجه بیشتری قرار گرفته‌اند (Zhu et al., 2018). اما این حلال‌ها عمدتاً در دمای بالا استفاده می‌شوند (Wei et al., 2020) که این مسئله در کنار مسائلی مانند قیمت حلال، مشکلات بازیافت و شرایط واکنش شدیدتر پردازش محلول سلولز در حلال‌های یونی، ورود الیاف مشتق شده از این حلال‌ها را به صنعتی شدن محدود می‌کند (Yang et al., 2017). در میان حلال‌های یادشده، محلول‌های آبی بر پایه NaOH یک حلال سلولزی ارزان، غیر فرار، غیر سمی و دوستدار محیط‌زیست با قدرت انحلال سریع در دمای پایین به‌عنوان نقطه عطف در تاریخ تکنولوژی و پردازش سلولز شناخته شده است. با استفاده از این سیستم حلال، مواد سلولزی بازیابی شده، فیلم‌ها، ائروژل‌ها، هیدروژل‌ها و ... تهیه شده‌اند (Jiang et al., 2014). در گذشته استفاده از حلال‌های بی‌خطر مانند محلول‌های آبی هیدروکسید سدیم (۷٪-۹٪) برای انحلال سلولز متداول بوده است (Sescousse and Budtova, 2009). در سال‌های اخیر، محلول آبی NaOH / اوره به‌عنوان یک سیستم حلال کارآمد در نظر گرفته شده است، زیرا می‌تواند سلولز را به راحتی و به سرعت حل کند و محلول‌های پایدار سلولز را تولید کند (Wei et al., 2020). در این سیستم حلال، NaOH با گروه‌های هیدروکسیل سلولز ارتباط برقرار می‌کند؛ یعنی OH⁻ پیوندهای هیدروژنی را می‌شکند و Na⁺ گروه‌های هیدروکسیل آبدوست را تثبیت می‌کند. در این بین، اوره می‌تواند حلالیت و ثبات سلولز را در محلول آبی قلیایی بهبود بخشد؛ اما هیچ تعامل مستقیم و قوی با سلولز و NaOH ندارد. اوره نقش خود را از طریق نیروی واندروالسی ایفا می‌کند، به طوری‌که در ناحیه آبگریز سلولز تجمع می‌یابد تا از جمع شدن دوباره مولکول‌های سلولز حل نشده جلوگیری کند. به بیانی

خالص سازی خمیر کاغذ حاصل از الیاف بازیافتی

رنگ بری با دی اکسید کلر و استخراج قلیایی با سدیم هیدروکسید برای خالص سازی در نظر گرفته شد و توالی

مورد استفاده بر اساس گزارش رسالتی و همکاران در سال ۲۰۱۲ با تغییر در مقادیر فاکتور کاپا انتخاب و کدگذاری شده است.

جدول ۱- شرایط رنگ بری با دی اکسید کلر

Table 1. Bleaching conditions with chlorine dioxide

شرایط Conditions	D ₁	E	D ₂		
فاکتور کاپا	0.4	0.6	0.3	0.2	0.1
Kappa factor					
زمان (ساعت) Time (hour)	1	1	2		
دما (سانتی گراد) Temperature (°C)	70	70	70		

تعیین مقدار لیگنین

برای تعیین عدد کاپا و مقدار لیگنین از استاندارد ISO 302:2012(E) استفاده شد.

اندازه گیری درجه بسپارش

این آزمون بر اساس استاندارد TAPPI T230 om-08 در یک حمام ویسکوزیته با دمای ۲۵ درجه سانتی گراد انجام می شود. پس از دستیابی به مقادیر ویسکوزیته، درجه بسپارش نیز از طریق رابطه زیر محاسبه شد.

$$DP^{0.925} = 0.75 * [\eta]$$

تعیین درصد انحلال خمیر کاغذ

فرایند انحلال خمیر کاغذ در حلال سدیم هیدروکسید/اوره بر اساس جدول ۲ انجام شد. سپس با روش Zhang et al 2002، با سانتیفریوژ در ۷۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۳۰ دقیقه بخش محلول و حل نشده از یکدیگر جدا شدند. میزان انحلال خمیر کاغذ به وسیله رابطه زیر محاسبه می شود.

$$\frac{\text{وزن خشک بخش حل نشده} - \text{وزن خشک اولیه خمیر کاغذ}}{\text{وزن خشک اولیه خمیر کاغذ}} \times 100$$

همان طور که در جدول نشان داده شده است، رنگ بری با دی اکسید کلر انجام شد. به طوری که ابتدا کلر زنی با دی اکسید کلر (D₁) و بعد استخراج قلیایی با هیدروکسید سدیم (E) و در نهایت مرحله دوم کلر زنی با دی اکسید کلر (D₂) انجام گردید. سه فاکتور کاپا برای دی اکسید کلر مرحله آخر به ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۳ در نظر گرفته شده است که به ترتیب سه توالی با نام اختصاری DE25D، DE50D و DE75D کدگذاری شدند.

تعیین ترکیبات شیمیایی

تعیین مقادیر هولوسولوز

این آزمون برای اندازه گیری مقادیر هولوسولوز مورد بررسی قرار می گیرد. روش کار آن بر اساس استاندارد NREL CAT Task LAP 002 انجام شد. سپس پس از تعیین مقدار سلولز، با کسر مقدار سلولز از مقدار هولوسولوز میزان همی سلولز به صورت غیرمستقیم قابل محاسبه خواهد بود.

مورد استفاده) از روش محاسباتی (Korhonen *et al.*, 2019) استفاده شد که به شرح زیر است. ضمناً شرایط انحلال خمیرکاغذ به صورت مختصر در جدول ۲ ارائه شده است.

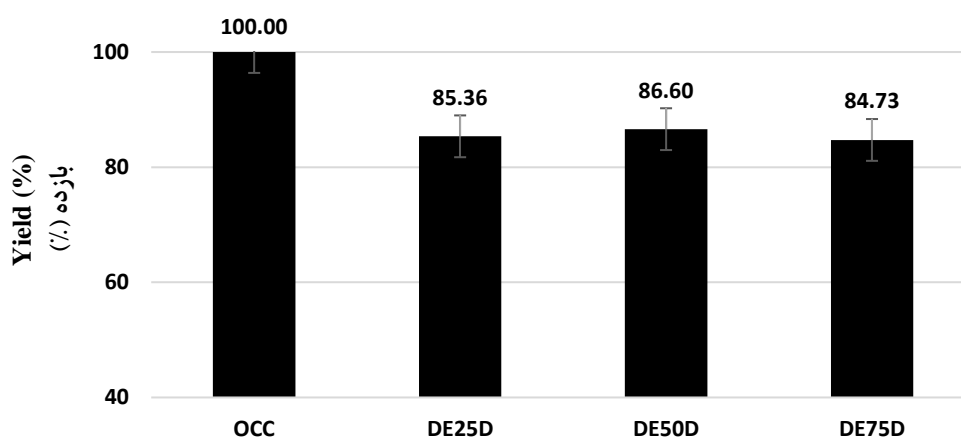
در این پژوهش، غلظت خمیرکاغذ مورد استفاده در انحلال ۲/۵ درصد (۲/۵ گرم خمیرکاغذ به ازای هر ۱۰۰ میلی لیتر حلال) است. برای گزارش غلظت واقعی خمیرکاغذ حل شده (یعنی مقدار خمیرکاغذ حل شده از غلظت ۲/۵ درصد خمیرکاغذ

(وزن خشک حل نشده - ۱) × غلظت سلولز اولیه = غلظت واقعی سلولز حل شده

جدول ۲- شرایط انحلال خمیرکاغذ در حلال

Table 2. Dissolving pulp conditions in solvent

زمان فرایند انحلال (دقیقه) Dissolution process time (minutes)	غلظت خمیرکاغذ در حلال (%) Concentration of pulp in (%) solvent	غلظت اوره (%) Urea concentration (%)	غلظت سدیم هیدروکسید (%) Sodium hydroxide (%) concentration	دمای حلال (سانتی‌گراد) Solvent temperature (°C)
5	2.5	12	7	-10



شکل ۱- تغییرات بازده پس از رنگ‌بری با فاکتور کاپاهای مختلف

Figure 1. Yield changes after bleaching with different kappa factors

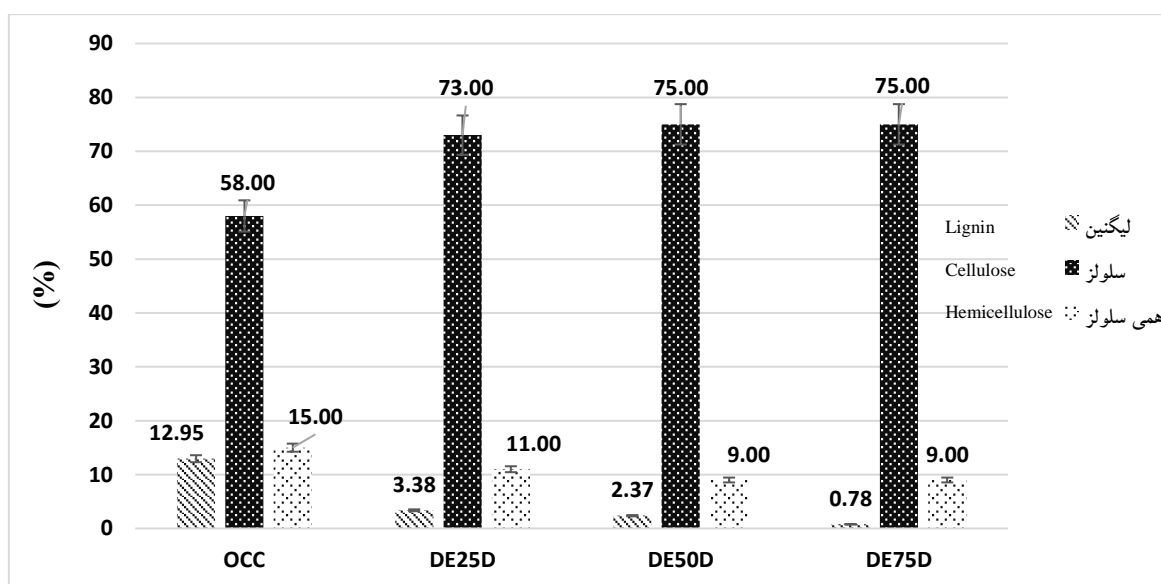
نتایج

شکل ۲ تغییرات ترکیبات شیمیایی لیگنین و هولو سلولز (مقادیر سلولز و همی سلولز نسبت به هولو سلولز) را پس از رنگ‌بری با فاکتور کاپاهای مختلف نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود مجموع لیگنین و هولو سلولز ۱۰ درصد نشده است که علت آن وجود ناخالصی‌هایی غیر از این

شکل ۱ تغییرات بازده پس از رنگ‌بری با فاکتور کاپاهای مختلف را نشان داده است. بازده‌های خمیرکاغذهای رنگ‌بری شده با فاکتور کاپای ۰/۳، ۰/۲ و ۰/۱ به ترتیب ۸۴/۷۳، ۸۶/۶۰ و ۸۴/۷۳ درصد شده است.

دی اکسید کلر به لیگنین و حذف آن است، این عمل با حمله به حلقه‌های آروماتیکی با گروه‌های هیدروکسیلی آزاد که در لیگنین به فراوانی یافت می‌شود، رخ می‌دهد. با افزایش فاکتور کاپا از ۰/۱ به ۰/۲ و ۰/۳ تنها ۱۸ درصد همی سلولز نسبت به فاکتور کاپای ۰/۱ و حدود ۴۰ درصد همی سلولز نسبت به همی سلولز اولیه خمیر کاغذ حذف شد. یادآوری می‌شود که مقادیر سلولز و همی سلولز در شکل ۲ مقادیر نسبی هستند و با حذف لیگنین به عنوان ناخالصی، هولوسولوز در دسترس قرار گرفته و مقادیر گزارش شده سیر صعودی خواهند داشت.

ترکیبات در ساختار خمیر کاغذ بازیافتی می‌باشد. پس از رنگ بری با فاکتور کاپای ۰/۱، میزان لیگنین حدود ۷۴ درصد (از ۱۲/۹۵ درصد به ۳/۳۸ درصد) کاهش یافته است. با افزایش فاکتور کاپا به ۰/۲، مقدار لیگنین حدود ۳۰ درصد نسبت به مقدار فاکتور کاپای ۰/۱ کاهش یافت اما افزایش فاکتور کاپا به ۰/۳، منجر به حذف حدود ۹۴ درصد لیگنین شد. افت بازده گزارش شده در شکل ۱ نشان‌دهنده حذف ۷۴ درصد لیگنین است. با اعمال رنگ‌بری تغییرات چندانی بر مقادیر هولوسولوز مشاهده نمی‌شود که نشان‌دهنده حمله گزینشی

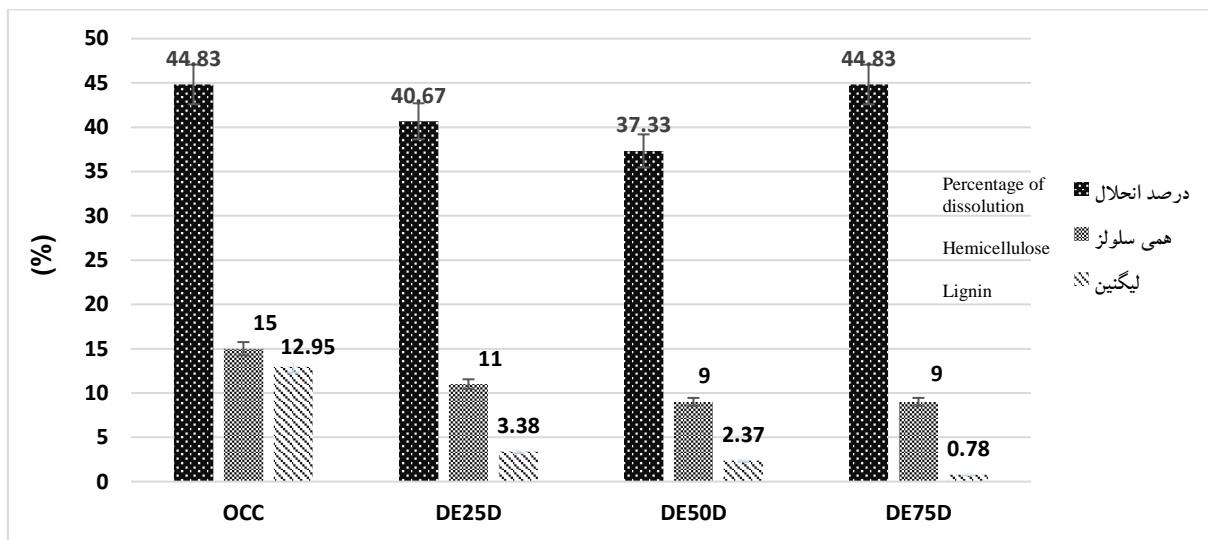


شکل ۲- تغییرات ترکیبات شیمیایی خمیر کاغذ پس از رنگ‌بری با فاکتور کاپاهای مختلف

Figure 2. Changes in the chemical composition of pulp after bleaching with different kappa factors

سلولز ۲/۵ درصد است). یادآوری می‌شود که گزارش انحلال از نمونه OCC فقط به عنوان شاهد است و به دلیل وجود مقادیر بالای لیگنین، بخش زیادی از انحلال شامل لیگنین است. شکل ۴ تغییرات درجه بسپارش پس از رنگ‌بری با فاکتور کاپاهای مختلف را نشان می‌دهد. درجه بسپارش ماده اولیه OCC به عنوان نمونه شاهد است. در مقادیر درجه بسپارش تغییر مشهودی مشاهده نمی‌شود. این موضوع بیانگر عدم آسیب و یا آسیب اندک دی اکسید کلر به زنجیره‌های سلولز می‌باشد.

شکل ۳ تغییرات درصد انحلال خمیر کاغذ در کنار مقادیر لیگنین و همی سلولز در فاکتور کاپاهای مختلف را نشان می‌دهد. حدود ۴۵ درصد سلولز موجود در OCC (بدون رنگ بری) با وجود حضور ۱۳ درصد لیگنین و ۱۵ درصد همی سلولز، حلال سدیم هیدروکسید/اوره حل شده است که این میزان انحلال، همان‌طور که در جدول ۳ نمایش داده شده است، بیانگر حل شدن ۱/۱۲ درصد سلولز حل شده نسبت به غلظت سلولز مورد استفاده برای انحلال می‌باشد (غلظت اولیه



شکل ۳- تغییرات درصد انحلال در کنار مقادیر لیگنین و همی سلولز در فاکتور کاپاهای مختلف

Figure 3. Changes in dissolution percentage with lignin and hemicellulose values in different kappa factors

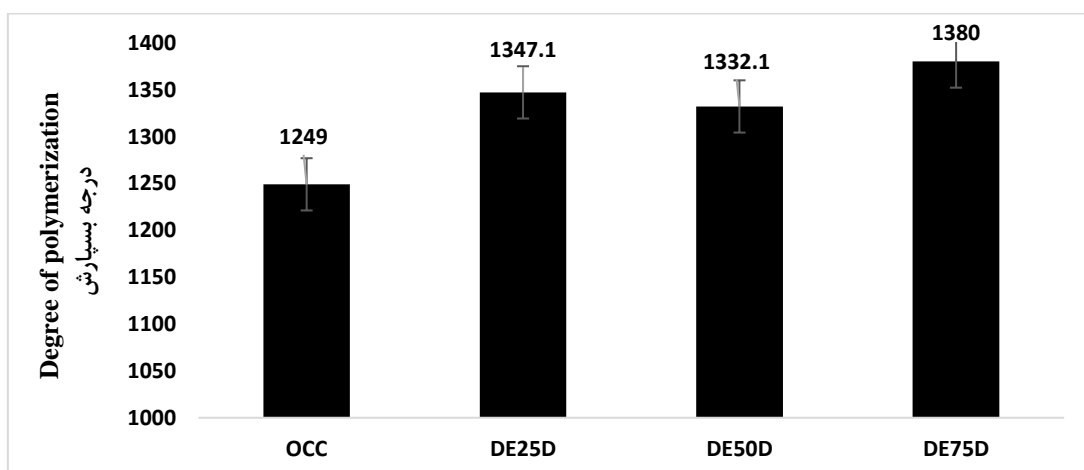
جدول ۳- غلظت خمیر کاغذ حل شده در حلال هیدروکسید سدیم /اوره در فاکتور کاپاهای مختلف

Table 3. Concentration of pulp dissolved in sodium hydroxide / urea solvent in different kappa factor

DE75D	DE50D	DE25D	OCC	خمیر کاغذ Pulp
0.95	0.95	1.02	1.12	غلظت خمیر کاغذ حل شده (درصد)* Concentration of dissolved pulp (percentage)*

The concentration of basic pulp used is 2.5%

*: غلظت خمیر کاغذ مصرفی پایه ۲/۵ درصد می‌باشد.



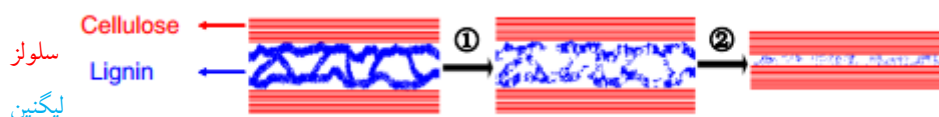
شکل ۴- تغییرات درجه بسپارش پس از رنگ‌بری با فاکتور کاپاهای مختلف

Figure 4. Changes in the degree of polymerization after bleaching with different kappa factors

بحث

پس از رنگ‌بری با فاکتور کاپای ۰/۱، درصد انحلال حدود ۹ درصد کاهش یافته است، درحالی‌که پس از اعمال رنگ‌بری با فاکتور کاپای ۰/۱ از مقدار لیگنین و همی سلولز به ترتیب ۳/۳۸ و ۱۱ کاسته شده است. با افزایش فاکتور کاپا، درصد انحلال کاهش یافته است و این درحالی است که لیگنین در فاکتور کاپای ۰/۲ و ۰/۳ به ترتیب به مقادیر ۲/۳۷ و ۰/۷۸ درصد کاهش یافته است. این کاهش درصد انحلال می‌تواند تحت تأثیر حذف بیش از حد لیگنین و فروپاشی دیواره سلولی و کاهش فاصله بین سلولی، کاهش توانایی نفوذ حلال و افزایش پیوند بین سلولزها باشد که تعامل سلولز و حلال را مختل می‌کند (Shi et al., 2014). در شکل ۵ نمایی از کاهش بیش از حد لیگنین در دیواره سلولی آورده شده است.

حلال سدیم هیدروکسید/اوره به‌عنوان یک حلال ارزان و در دسترس که در صنعت هم از نظر ایمنی و سادگی امیدوارکننده است و در انحلال خمیر بسیار کارآمد می‌باشد. در این تحقیق الیاف بازیافتی OCC به‌عنوان منبع سلولز برای انحلال در حلال سدیم هیدروکسید/اوره بررسی شده است. رنگ‌بری با دی‌اکسید کلر به علت ویژگی حذف‌گزینه‌ی لیگنین، آسیب کمی به ساختار سلولز و همی سلولز وارد می‌کند که با افزایش فاکتور کاپا و میزان کلر مصرفی تغییر اندکی در مقادیر هولوسلولز مشاهده شده است. در رنگ‌بری با فاکتور کاپای کمتر (۰/۱) حذف قابل توجهی از مقادیر لیگنین و همی سلولز انجام شد که منجر به کاهش درصد انحلال و غلظت سلولز حل‌شده نسبت به OCC (بدون رنگ‌بری) گردید.



شکل ۵- نمایی از دیواره سلولز الیاف در لیگنین‌زدایی، مرحله اول حذف ابتدایی لیگنین و

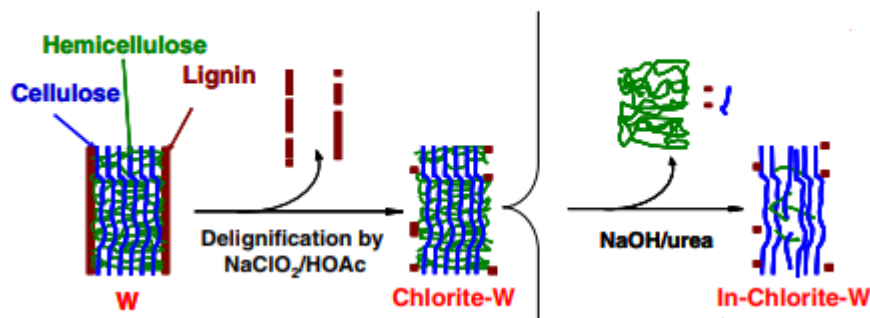
مرحله دوم حذف بیش از حد لیگنین (Shi et al., 2014)

Figure 5. View of the cellulose fiber wall in de-lignification, the first stage of initial lignin removal and The second step is the removal of excess lignin (Shi et al., 2014)

در واقع، به نظر می‌رسد در انحلال خمیر کاغذ بازیافتی رنگ‌بری شده مورد مطالعه، بخش سلولزی در محلول هیدروکسید سدیم/اوره به‌صورت بسیار جزئی حل می‌شود و بیشتر انحلال انجام شده مربوط به جزء همی سلولز می‌باشد (شکل ۶) (Shi et al., 2014).

مطالعات نشان داده است که در الیاف چوبی کوتاه با افزایش درجه بسپارش (بالای ۱۱۰۰) منجر به کاهش درصد انحلال و غلظت سلولز حل‌شده می‌گردد (Korhonen et al., 2019). به‌طوری‌که الیاف بازیافتی نیز به‌عنوان الیاف کوتاه از این قاعده مستثنا نیست؛ اما با توجه به تغییرات ترکیبات شیمیایی به‌ویژه همی سلولز، به نظر می‌رسد درجه بسپارش و لیگنین تنها عوامل مؤثر بر تغییرات درصد انحلال خمیر کاغذ OCC نیستند و میزان همی سلولز نیز بر این فرایند مؤثر است.

مقدار همی سلولز نیز با افزایش فاکتور کاپا از ۰/۱ به ۰/۲ کاهش و از ۰/۲ به ۰/۳ در مقدار ۹ درصد ثابت بوده است. همچنین با تغییر فاکتور کاپا از ۰/۲ به ۰/۳ نیز تغییری در مقادیر درصد سلولز ایجاد نشده است. در حالی که با تغییر (افزایش) در فاکتور کاپا، مقدار لیگنین حدود ۶۷ درصد کاهش یافته است؛ بنابراین کاهش لیگنین باعث کاهش درصد انحلال شده ولی کاهش بیش از حد لیگنین (مقدار لیگنین کمتر از ۳ درصد) درصد انحلال را افزایش می‌دهد؛ یعنی کاهش لیگنین به‌تنهایی بر میزان درصد انحلال اثربخش نیست بلکه همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد با کاهش همی سلولز درصد انحلال کاهش و با عدم کاهش آن از فاکتور کاپای ۰/۲ به ۰/۳ درصد انحلال افزایش یافته است. در نتیجه همی سلولز به‌عنوان بخش دیگری از ترکیبات بر میزان انحلال مؤثر است.



شکل ۶- انحلال همی سلولز در حلال هیدروکسید سدیم /اوره پس از لیگنین زدایی

چوب با سدیم کلریت (Shi et al., 2014)

Figure 6 - Dissolution of hemicellulose in sodium hydroxide / urea solvent after wood delignification with sodium chlorite (Shi et al., 2014)

and properties: Fibers, nanocelluloses and advanced materials (pp. 133-168). Springer, Cham.

- Jiang Z., Fang Y., Xiang J., Ma Y., Lu A., Kang H., Huang Y., Guo H., Liu R. and Zhang L., 2014. Intermolecular Interactions and 3D Structure in Cellulose–NaOH–Urea Aqueous System. The Journal of Physical Chemistry B, 118(34), 10250-10257.
- Korhonen, O., Sawada, D. and Budtova, T., 2019. All-cellulose composites via short-fiber dispersion approach using NaOH–water solvent. Cellulose, 26(8), 4881-4893.
- Min, B.C., Bhayani, B.V., Jampana, V.S. and Ramarao, B.V., 2015. Enhancement of the enzymatic hydrolysis of fines from recycled paper mill waste rejects. Bioresources and Bioprocessing, 2(1), 40.
- Resalati, H., Kajforush, S., Ghasemian, A. and Saraeyan, A., 2012. The effect of chlorine dioxide charges in chlorine dioxide-alkaline extraction-chlorine dioxide (DED) sequence on optical properties of kraft pulp of Eucalyptus camaldulensis. Journal of Environmental Science and Engineering. A, 1(2A).
- Sayyed, A.J., Mohite, L.V., Deshmukh, N.A. and Pinjari, D.V., 2019. Structural characterization of cellulose pulp in aqueous NMMO solution under the process conditions of lyocell slurry. Carbohydrate polymers, 206, 220-228.
- Sescousse, R. and Budtova, T., 2009. Influence of processing parameters on regeneration kinetics and morphology of porous cellulose from cellulose–NaOH–water solutions. Cellulose, 16(3), 417-426.
- Sixta H., 2006. Handbook of pulp. Weinheim: Wiley-

منابع مورد استفاده

- Appaw C., 2004. Rheology and microstructure of cellulose acetate in mixed solvent system, north carolina state university in partial fulfillment of the requirement for degree of doctor of philosophy. 14-16 p
- Budtova, T. and Navard, P., 2016. Cellulose in NaOH–water based solvents: a review. Cellulose, 23(1), 5-55.
- Faezipour, M., Khalafi, A., Mirshokraie, S.A., Lohrasebi, A. and Pirjani, A., 2006. A Study of the Possibility of Aquasol Process to Deink ONP and MOW. Iranian J. Natural Res., 59(2): 457-470.
- Ghahramani, N., ramezani, O., kermanian, H., vatankhah, E. and kousha, M., 2018. Acidic prehydrolysis role in dissolving pulp production from OCC. Iranian Journal of Wood and Paper Industries, 9(3), 441-457.
- Hämmerle, FM., 2011. The cellulose gap (the future of cellulose fibres). Lenzinger Ber 2011; 89: 12–21.
- Hildebrandt, N.C., Piltonen, P., Valkama, J.P. and Illikainen, M., 2017. Self-reinforcing composites from commercial chemical pulps via partial dissolution with NaOH/urea. Industrial Crops and Products, 109, 79-84.
- Hubbe, M., Venditti, R. and Rojas, O., 2007. What happens to cellulosic fiber during papermaking and recycling? BioResources, 2(4):739-788
- Hummel, M., Michud, A., Tantt, M., Asaadi, S., Ma, Y., Hauru, L. K. and Sixta, H., 2015. Ionic liquids for the production of man-made cellulosic fibers: Opportunities and challenges. In Cellulose chemistry

- Yang, Y., Zhang, Y., Dawelbeit, A., Deng, Y., Lang, Y. and Yu, M., 2017. Structure and properties of regenerated cellulose fibers from aqueous NaOH/thiourea/urea solution. *Cellulose*, 24(10), 4123-4137.
- Zhang, L., Ruan, D. and Gao, S., 2002. Dissolution and regeneration of cellulose in NaOH/thiourea aqueous solution. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 40(14), 1521-1529.
- Zhu, R., Liu, X., Song, P., Wang, M., Xu, F., Jiang, Y. and Zhang, X., 2018. An approach for reinforcement of paper with high strength and barrier properties via coating regenerated cellulose. *Carbohydrate polymers*, 200, 100-105.
- VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1022-67.
- Shi, Z., Yang, Q., Cai, J., Kuga, S. and Matsumoto, Y., 2014. Effects of lignin and hemicellulose contents on dissolution of wood pulp in aqueous NaOH/urea solution. *Cellulose*, 21(3), 1205-1215.
- Wei, Q.Y., Lin, H., Yang, B., Li, L., Zhang, L.Q., Huang, H.D. and Li, Z.M., 2020. Structure and Properties of All-Cellulose Composites Prepared by Controlling the Dissolution Temperature of NaOH/Urea Solvent. *Industrial & Engineering Chemistry Research*.
- Xiong, B., Zhao, P., Hu, K., Zhang, L. and Cheng, G., 2014. Dissolution of cellulose in aqueous NaOH/urea solution: role of urea. *Cellulose*, 21(3), 1183-1192.

The effect of kappa factor changes in chlorine dioxide bleaching on the dissolution of pulp from OCC recycled fibers in sodium hydroxide / urea solvent

N. Ghahrani¹, N. Nazarnezhad^{2*}, O. Ramezani³ and Gh. Asadpour⁴

1-Ph.D. Student of pulp and paper Industry, Agricultural Sciences and Natural Resources of Sari University. Iran

2*-Corresponding Author, Associate Professor, Department of Wood and Cellulose products. Faculty of Natural Resources, Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Iran, Email: nazarnezhad91@gmail.com

3-Assistant Professor, Faculty of New Technologies and Aerospace Engineering of Shahid Beheshti University, Iran

4-Associate Professor, Department of Wood and Cellulose products. Faculty of Natural Resources, Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Iran

Received: May, 2021

Accepted: Nov., 2021

Abstract

Regeneration of cellulose by direct solvent dissolution essentially involves the pretreatment of cellulose with a solvent for swelling the cellulose chains and weakening the cellulose molecules bonds. Aqueous solutions based on sodium hydroxide (NaOH) are low cost, non-volatile, non-toxic, environmentally friendly cellulosic solvent with fast dissolution power at low temperatures. The mechanism of cellulose dissolution in this solvent is not yet fully understood because there are parameters such as temperature, crystallization and degree of cellulose polymerization that affect the solubility of cellulose in the NaOH / urea system. Therefore, this study investigated the effect of kappa factor changes in chlorine dioxide bleaching on the dissolution of OCC recycled pulp on chemical compounds (lignin and hemicellulose) and the degree of polymerization. The results showed that with further reduction of lignin, the dissolution of pulp decreases and this reduction in dissolution is more severe in lignin levels below 3% (reduction from 44% to about 37% dissolution). It seems that during the bleaching process and part of lignin and hemicellulose removal, a part of cellulose with low degree of polymerization is also removed and the average polymerization of the remaining cellulose increases which is more resistant to the phenomenon of pulp dissolution. With increasing kappa factor (to 0.2 and 0.3), there was no significant change in dissolution and hemicellulose. In general, it seems that lignin and the degree of polymerization are not only the effective factors in OCC pulp dissolving and hemicellulose content also can be effective.

Keywords: Solution, kappa factor, bleaching, recycled fiber, degree of polymerization.