

Effect of Alkali Oxidation of fiber on characteristic of virgin and recycled pulp

Omid Esmaili¹, Esmail Rasooly Garmarody^{2*} and Seyyd Rahman Djafari Petroudy³

1-Graduated Student, Department of Bio-refinery Engineering, Faculty of New Technologies Engineering, Shahid Beheshti University, Zirab P.O. Box 47815-168, Mazandaran, Iran

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

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

Received: October 2023

Revised: December 2023

Accepted: December 2023

Abstract

Background and purpose: In the production of pulp, materials such as sodium hypochlorite, chlorine dioxide, ozone, hydrogen peroxide, etc. are used in the bleaching process. In addition, the above-mentioned materials can be used as oxidizing materials to increase the surface charge of fibers, and can help the paper to be more resistant. Therefore, this research was conducted to investigate the effect of fiber oxidation with hydrogen peroxide and sodium hypochlorite on the characteristics of NSSC and OCC pulps as virgin and recycled pulps, respectively.

Materials and methods: The pulps required for this research, unbleached NSSC pulp and OCC pulp were obtained from Mazandaran wood and paper factory. First, the consistency, initial freeness and brightness of the pulp were measured. Also, the required chemicals were all of industrial grade, hydrogen peroxide (in liquid form 52%) from Chlor Pars Tabriz Company and sodium hypochlorite (in liquid form 16.4%) from Kleran Semnan Company and sodium silicate from Bawand Shimi Qazvin Company, caustic soda (Liquid soda) with a purity of 47% for bleaching with peroxide was obtained from Arvand Abadan Petrochemical, and soda ash (solid soda) with a purity of 90% for bleaching with hypochlorite was obtained from Chloran Pars, Semnan. In order to control the destructive effects of transition metals, all pulps were treated with 0.2% DTPA, in 2% consistency, time 30 minutes, temperature 90 degrees Celsius and pH=5.5-5, before bleaching. At the end of this step, the pulp is thoroughly washed with distilled water and used for the next steps. For the oxidation of both types of pulp, 3, 4, 5% hydrogen peroxide and sodium hypochlorite were used for oxidation of NSSC pulp using the above ratios (similar to peroxide) and for OCC pulp, 0.5, 1 and 1.5% hypochlorite ratios were used. Then the structural characteristics of the fibers such as pulp freeness, kappa number, WRV, viscosity, carboxyl groups were investigated and finally, the pulps were evaluated by FT-IR spectroscopy.

Results: The results showed that with the increase in the consumption of hypochlorite, freeness increased in the oxidized NSSC pulps, but the trend of freeness decreased in the oxidized OCC pulp. This issue shows the situation regarding the use of peroxide. Also, the oxidation of pulp by sodium hypochlorite compared to peroxide has resulted in the release of more lignin, and

in this sense, the effectiveness of OCC pulp has been higher compared to NSSC pulp. The amount of water retention value in the pulp fibers in the NSSC pulp treatments has increased compared to the control pulp, and in the case of the OCC treatments, it has not changed significantly compared to the control treatment, and only in one case (OC-Na1) has a significant decrease. With the increase of peroxide consumption in the oxidation process of both types of NSSC and OCC pulp, despite the increase in viscosity, there is no significant difference between different consumption levels. In addition, with the increase in the level of hypochlorite consumption, a significant increase in the viscosity of the aforementioned pulps is observed. The amount of carboxyl groups of pulps treated with peroxide increased in both types of NSSC and OCC pulps compared to the control sample. Compared to peroxide, hypochlorite has been more effective in creating carboxyl groups in both types of pulp. The evaluation of FT-IR spectroscopy also shows that the oxidation treatment with peroxide and hypochlorite has increased the carboxyl groups on both types of pulp compared to the control samples.

Conclusion: The effectiveness of hypochlorite compared to peroxide in the creation of carboxyl groups in both types of pulp was more, which seems that the increase of carboxyl groups on the cellulose chain occurred more on C6 by peroxide and more on C2 and C3 by hypochlorite. The oxidation process increases the viscosity of paper pulp by increasing the carboxyl groups and due to the creation of a higher molecular weight. In addition, the increase of carboxyl groups due to higher chemical activity has made them able to absorb higher water and thus higher WRV.

Keywords: NSSC, OCC, Hydrogen peroxide, sodium hypochlorite, oxidation.

اثر اکسیداسیون قلبیایی الیاف بر ویژگی‌های خمیر کاغذ بکر و بازیافتی

امید اسمعیلی^۱، اسماعیل رسولی گرمارودی^{۲*} و سید رحمان جعفری پطرودی^۳

۱- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، گروه پالایش زیستی، دانشکده مهندسی فناوری‌های نوین، پردیس زیراب، دانشگاه شهید بهشتی، ایران

۲* - نویسنده مسئول، استادیار، گروه پالایش زیستی، دانشکده مهندسی فناوری‌های نوین، پردیس زیراب، دانشگاه شهید بهشتی، ایران،

پست الکترونیک: e_rasooly@sbu.ac.ir

۳- استادیار، گروه پالایش زیستی، دانشکده مهندسی فناوری‌های نوین، پردیس زیراب، دانشگاه شهید بهشتی، ایران

تاریخ دریافت: آبان ۱۴۰۲

تاریخ اصلاح نهایی: آذر ۱۴۰۲

تاریخ پذیرش: آذر ۱۴۰۲

چکیده

سابقه و هدف: در تولید خمیر کاغذ از موادی مانند هیپوکلریت سدیم، دی‌اکسید کلر، ازن، پروکسید هیدروژن و ... در فرایند رنگبری استفاده می‌شود. بعلاوه، از مواد ذکر شده می‌توان به‌عنوان مواد اکسیدکننده و افزایش بار سطحی الیاف استفاده کرد که با حضور بر روی سطح الیاف در کاغذ نهایی می‌تواند به مقاومت تر کاغذ کمک کند. از این رو، این تحقیق برای بررسی اثر اکسیداسیون الیاف با دو ماده پروکسید هیدروژن و هیپوکلریت سدیم بر ویژگی‌های خمیر کاغذهای NSSC و OCC به ترتیب به‌عنوان خمیر کاغذهای بکر و بازیافتی انجام شد.

مواد و روش‌ها: خمیر کاغذهای مورد نیاز این تحقیق، خمیر کاغذ NSSC به‌صورت رنگبری نشده و خمیر کاغذ OCC از کارخانه چوب و کاغذ مازندران تهیه گردید و درصد خشکی، درجه روانی اولیه و روشنی خمیر کاغذها اندازه‌گیری شد. همچنین، مواد شیمیایی مورد نیاز همگی از درجه صنعتی استفاده شدند که پروکسید هیدروژن (به‌صورت مایع ۵۲ درصد) از شرکت کلر پارس تیریز و هیپوکلریت سدیم (به‌صورت مایع ۱۶/۴ درصد) از شرکت کلران سمنان و سیلیکات سدیم از شرکت باوند شیمی قزوین، کاستیک (سود مایع) با درصد خلوص ۴۷ برای رنگبری با پروکسید از پتروشیمی اروند آبادان و سود پرک (سود جامد) با درصد خلوص ۹۰ برای رنگبری با هیپوکلریت از کلران پارس سمنان تهیه گردید. برای کنترل اثرهای تخریبی فلزات انتقالی، تمام خمیر کاغذها قبل از رنگبری، با ۰/۲٪ DTPA، در شرایط ۲ درصد خشکی، زمان ۳۰ دقیقه، دمای ۹۰ درجه سلسیوس و pH= ۵-۵/۵ تیمار شدند. در پایان این مرحله، خمیر کاغذها با آب مقطر به‌طور کامل شستشو داده شده و برای مراحل بعدی مورد استفاده قرار گرفتند. برای اکسیداسیون هر دو نوع خمیر کاغذ با پروکسید هیدروژن از نسبت‌های ۳،۴ و ۵ درصد و هیپوکلریت سدیم برای اکسیداسیون خمیر کاغذ NSSC از نسبت‌های ذکر شده (مشابه پروکسید) و برای خمیر کاغذ OCC از نسبت‌های ۰،۵، ۱ و ۱،۵ درصد هیپوکلریت استفاده شد. سپس ویژگی‌های ساختاری الیاف مانند درجه روانی، عدد کاپا، قابلیت نگهداری آب، گرانی و گروه‌های کربوکسیل بررسی و در پایان خمیر کاغذها به‌وسیله طیف‌سنجی FT-I.R ارزیابی شدند.

نتایج: نتایج نشان داد با افزایش میزان مصرف هیپوکلریت، در خمیر کاغذ NSSC اکسید شده درجه روانی افزایش یافته ولی در خمیر کاغذ OCC اکسید شده روند درجه روانی کاهشی است. این موضوع در مورد استفاده از پروکسید حالت عکس را نشان می‌دهد. همچنین، اکسیداسیون خمیر کاغذ توسط هیپوکلریت سدیم نسبت به پروکسید، باعث خروج مقدار لیگنین بیشتری شده است و از این نظر، اثرپذیری خمیر کاغذ OCC در مقایسه با خمیر کاغذ NSSC بیشتر بوده است. میزان نگهداری آب در الیاف خمیر کاغذ در تیمارهای

خمیر کاغذ NSSC نسبت به خمیر کاغذ شاهد روند افزایشی داشته است و در مورد تیمارهای OCC نسبت به تیمار شاهد آن تغییر معنی دار نداشته و تنها در یک مورد (OC-Na1) کاهش معنی دار داشته است. با افزایش مصرف پروکسید در فرایند اکسیداسیون هر دو نوع خمیر کاغذ NSSC و OCC، با وجود افزایش میزان گرانروی، بین سطوح مختلف مصرف اختلاف معنی داری وجود ندارد. بعلاوه، با افزایش سطح مصرف هیپوکلریت، روند افزایش معنی دار بین گرانروی خمیر کاغذهای ذکر شده مشاهده می شود. مقدار گروه های کربوکسیل خمیر کاغذهای تیمار شده با پروکسید در هر دو نوع خمیر کاغذ NSSC و OCC نسبت به نمونه شاهد افزایش یافت. اثر گذاری هیپوکلریت در مقایسه با پروکسید در ایجاد گروه های کربوکسیل در هر دو نوع خمیر کاغذ بیشتر بوده است. ارزیابی طیف سنجی FT-IR هم نشان می دهد که عملیات اکسیداسیون با پروکسید و هیپوکلریت باعث افزایش گروه های کربوکسیل بر روی هر دو نوع خمیر کاغذ نسبت به نمونه های شاهد شده است.

نتیجه گیری: اثر گذاری هیپوکلریت در مقایسه با پروکسید در ایجاد گروه های کربوکسیل در هر دو نوع خمیر بیشتر بوده است، به طوری که به نظر می رسد افزایش گروه های کربوکسیل روی زنجیره سلولزی توسط پروکسید بیشتر بر روی C6 و توسط هیپوکلریت بیشتر بر روی C2 و C3 رخ داده است. عملیات اکسیداسیون با افزایش گروه های کربوکسیل و به دلیل ایجاد وزن مولکولی بالاتر باعث افزایش گرانروی خمیر کاغذها می شود. بعلاوه، افزایش گروه های کربوکسیل به دلیل فعالیت شیمیایی بالاتر، قادر به جذب آب بالاتر و WRV بالاتر می باشد.

واژه های کلیدی: خمیر کاغذ NSSC، خمیر کاغذ OCC، پروکسید هیدروژن، هیپوکلریت سدیم، اکسیداسیون.

مقدمه

الیاف سلولزی، به دلیل داشتن مقاومت بالا و نیز انعطاف پذیری مناسب، برای بسیاری از کاربردها مانند بسته بندی ایده آل است. با این حال، ماهیت آبدوست الیاف سلولزی به دلیل جذب آب و نیز تورم باعث می شود که باندهای هیدروژنی بین الیاف هیدرولیز شده و مقاومت کاغذ حاصل گاه تا ۹۰ درصد با افت مواجه شود. این مقاومت اساساً می تواند از طریق تیمار مکانیکی قبل از تشکیل ورقه کاغذ و یا با استفاده از عوامل افزایش دهنده مقاومت تر در هنگام فرایند تولید تا حدودی حفظ گردد (Martinson *et al.*, 2022).

مهمترین روش تیمار مکانیکی الیاف، فرایند پالایش است که به دلایلی مانند هزینه های عملیاتی، افت کیفیت الیاف و کاهش ویژگی هایی مانند مقاومت به پارگی، تخلخل و ماتی کاغذ با محدودیت مواجه است. از سوی دیگر، مواد افزودنی افزایش دهنده مقاومت، مقاومت لازم را بدون همراه داشتن اثرهای منفی پالایش در کاغذ ایجاد می کند (Ketola and Anderson, 1998). این مواد افزودنی می توانند با

گروه های هیدروکسیل و کربوکسیل موجود در الیاف واکنش داده و پیوندهای کووالانسی ایجاد نمایند. این موضوع به مرور باعث نفوذ این مواد بداخل منافذ ساختار الیاف شده و منافذ را می بندند و با این کار از واکنش الیاف در برابر خیس شدن کاغذ جلوگیری می کنند (Fellers and Norman, 1998).

گروه های آنیونی در مواد اولیه کاغذسازی اساساً شامل گروه های سولفونیک، کربوکسیل، هیدروکسیل فنلی و هیدروکسیل های الکلی هستند که در هنگام خمیر سازی، رنگبری و فرایندهای کاغذسازی ایجاد می شوند. گروه های آنیونی در سلول های الیاف بر روی قابلیت ترشوندگی الیاف و نرم سازی چوب اثر گذاشته، بنابراین با اثر بر روی چسبندگی دیواره سلولی، در نهایت بر روی مقاومت خمیر و کاغذ اثر می گذارد. تعاملات بین گروه های آنیونی با یون های فلزی می تواند واکنش دهنده دیواره های الیاف را تقویت کرده و به طور قابل توجهی بر روی ورود و خروج ذرات کلوئیدی اثر بگذارد. اثرهای هم افزایی گروه های کربوکسیل و کربنیل در گروه های آنیونی بر روی کهنگی کاغذ اثر گذارند (Barbosa *et al.*, 2013). مقدار گروه های کربوکسیل در الیاف خمیر کاغذ

هیپوکلریت سدیم، دی‌اکسید کلر، ازن، پروکسید هیدروژن و ... برای رنگبری خمیرکاغذها و خروج لیگنین آنها استفاده می‌شود. درعین‌حال، به‌عنوان یک گزینه جایگزین از عناصر ذکرشده، می‌توان به‌عنوان مواد اکسیدکننده و ایجادکننده گروه‌هایی مانند کربوکسیل استفاده کرد که با حضور بر روی سطح الیاف در کاغذ نهایی می‌تواند به مقاومت تر کاغذ کمک نماید (Wuorimaa, 2006).

در این تحقیق، از هیدروژن پروکسید و هیپوکلریت سدیم به‌عنوان دو ماده برای اکسیداسیون الیاف خمیرکاغذ استفاده شده است. علت استفاده از این دو ماده، یکی به دلیل ارزان بودن و سهل‌الوصول بودن برای کارخانه‌ها می‌باشد و از سوی دیگر از نظر زیست‌محیطی نیز این دو ماده به‌عنوان مواد رنگبری دوستدار محیط‌زیست، به ترتیب در بخش TCF و ECF مطرح هستند. پروکسید هیدروژن در رنگبری خمیرکاغذهای شیمیایی و نیز خمیرکاغذهای مکانیکی پر بازده به‌کار می‌رود. پروکسید در شرایط نسبتاً ملایم یک رنگبر خمیرکاغذ با حفظ لیگنین است (Buchert *et al.*, 2001). رنگبری با پروکسید به شدت تحت تأثیر pH است که برای دستیابی به بهترین نتیجه باید در حدود ۱۰/۵ تنظیم و بافر شود. از این طریق می‌توان موجب افزایش مقدار کربوکسیل و افزایش قابل توجه پیوندهای هیدروژنی و به‌تبع آن افزایش پارامترهای مقاومتی کاغذ گردید که این خود باعث کاهش مصرف خمیرکاغذ الیاف بلند وارداتی و کاهش هزینه می‌شود (Mirshokraee, 2008).

هیپوکلریت یک رنگبر واقعی است. این ترکیب ترجیحاً بعضی از گروه‌های رنگ‌ساز لیگنین را از بین می‌برد و در موارد معدودی برای رنگبری خمیرکاغذ پر بازده به‌کار می‌رود. سرعت و زمان واکنش‌های رنگبری با هیپوکلریت سدیم، به نوع خمیرکاغذ، میزان رنگبری مورد نیاز، زمان، ماندگاری، pH و غلظت خمیرکاغذ بستگی دارد (Mirshokraee, 2008). به‌طور معمول، pH مهمترین متغیر در رنگبری خمیرکاغذ با هیپوکلریت است و با هدف کنترل فرایند، به‌طور معمول بالای ۱۰ نگه داشته می‌شود (Dence and Douglas, 1996).

به نحو مثبتی با مقاومت به کشش کاغذ مرتبط است. افزایش مقدار گروه‌های کربوکسیل در الیاف خمیرکاغذ به ترشوندگی الیاف، افزایش انعطاف‌پذیری و در نهایت به بهبود مقاومت کاغذ کمک می‌کند (Li *et al.*, 2020).

عواملی که به بهبود مقاومت تر کاغذ کمک می‌کنند می‌توانند از اکسیداسیون منابع زیستی مانند نشاسته یا سلولز به دست بیایند. به‌هرحال، باندهای دوگانه که از اکسیداسیون منابع ذکرشده به دست می‌آیند، می‌توانند باعث تشکیل باندهای همی استالی با گروه‌های هیدروکسیل روی الیاف شوند. به‌طوری‌که این باندهای هیدروژنی در برابر پاره‌شدن کاغذ در اثر خیس شدن مقاومت می‌کنند. به‌هرحال، این کربوهیدرات‌های اکسید شده حاوی باندهای دوگانه مانند گروه‌های کربوکسیلی می‌توانند به‌وسیله مواد مختلفی مانند سدیم متاپریدات (Kim *et al.*, 2000) و TEMPO (Jaschinski *et al.*, 1999; Saito and Isogai, 2005) و ... تولید شوند. اساساً اکسیداسیون سلولز با سدیم متاپریدات باعث ایجاد دی‌آلدیهای C2-C3 و اکسیداسیون با TEMPO باعث ایجاد آلدیهای C6 می‌شود. با این‌حال، استفاده از سدیم متاپریدات از نظر زیست‌محیطی و TEMPO از نظر اقتصادی گزینه‌های مناسبی برای اکسیداسیون نیستند (Serra *et al.*, 2017).

در مورد الیاف سلولزی مانند خمیرکاغذ سفید شده چوب و پنبه، اکسیداسیون فقط در سطح میکروفیبریل‌های سلولزی رخ می‌دهد، از این‌رو، مورفولوژی الیاف در خمیرکاغذ حفظ می‌شود. این اکسیداسیون سطحی مفید خمیرکاغذها، منجر به توسعه یک سازوکار جدید سازگار با محیط‌زیست برای بهبود استحکام کاغذ مرطوب و جاذب‌های یون فلزی دارای ظرفیت تبادل بالا می‌شود. علاوه بر این، به دلیل گروه‌های کربوکسیل تشکیل شده بر روی سطوح میکروفیبریل‌ها، سوسپانسیون آب دارای شارژ آنیونی شده که اثرهای دافعه‌ای بین میکروفیبریل‌ها ایجاد می‌کند که با کمک گرفتن از مواد دلمه‌کننده می‌توان در ساخت کاغذ آنها را به هم‌دیگر نزدیک کرد (Klemm *et al.*, 1998 و Saito *et al.*, 2010).

در کارخانه‌های تولید خمیرکاغذ از موادی مانند

از این رو، این تحقیق به منظور بررسی اثر اکسیداسیون الیاف بر ویژگی‌های خمیرکاغذ بکر (NSSC) و بازیافتی (OCC) انجام شد که در این مورد از دو ماده پروکسید هیدروژن و هیپوکلریت سدیم به عنوان اکسیدکننده استفاده شده است.

مواد و روش‌ها

در این تحقیق دو نوع خمیرکاغذ بکر (NSSC رنگبری نشده) و بازیافتی (OCC) که از کارخانه چوب و کاغذ مازندران تهیه شد، استفاده گردید. شایان ذکر است، به دلیل شبیه‌سازی صنعتی، هیچ آماده‌سازی خاصی روی خمیرهای اولیه انجام نشد و فقط ویژگی‌های اولیه آنها بررسی گردید که در جدول ۱ ارائه شده‌اند. همچنین مواد شیمیایی مورد نیاز

همگی از درجه صنعتی استفاده شدند که پروکسید هیدروژن (به صورت مایع ۵۲ درصد) از شرکت کلر پارس تبریز و هیپوکلریت سدیم (به صورت مایع ۱۶/۴ درصد) از شرکت کلران سمنان و سیلیکات سدیم از شرکت باوند شیمی قزوین، کاستیک (سود مایع) با درصد خلوص ۴۷٪ برای رنگبری با پروکسید از پتروشیمی اروند آبادان و سود پرک (سود جامد) با درصد خلوص ۹۰٪ برای رنگبری با هیپوکلریت از کلران پارس سمنان تهیه شد. خمیرکاغذ NSSC و OCC به ترتیب با کدهای NC و OC و پروکسید هیدروژن با مقادیر مصرف ۳، ۴ و ۵ درصد، به ترتیب با کدهای H3، H4، H5 و هیپوکلریت با مقادیر مصرف ۰/۵، ۱، ۱/۵، ۳، ۴ و ۵ درصد به ترتیب با کدهای Na0.5، Na1، Na1.5، Na3، Na4، Na5 در شکل‌ها مشخص شده‌اند.

جدول ۱- ویژگی‌های خمیرکاغذهای مورد استفاده

Table 1- Characteristics of used pulps

pulp type	freeness (ml.CSF)	brightness (%ISO)	yellowness (%ISO)	opacity (%ISO)
NSSC	623	29.7	40.6	98.7
OCC	467	29.4	28	99.7

سیلیکات سدیم و هیدروکسید سدیم در مقداری آب مقطر حل شده و به خمیرکاغذ اضافه و بعد میزان پروکسید هیدروژن مورد نظر را به آن افزوده و در حمام آب گرم (بن ماری) با دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد برای مدت زمان ۹۰ دقیقه قرار داده شد. پس از اتمام تیمار، به منظور خروج مواد شیمیایی و پائین آوردن pH تا حدود ۷ خمیرکاغذ با آب مقطر شستشو داده شد. خمیرکاغذهای اکسید شده در پایان از نظر ویژگی‌های مختلف ارزیابی شدند (Vaysi, 2019).

برای کنترل اثرهای تخریبی فلزات انتقالی، تمام خمیرکاغذها قبل از رنگبری، با ۰/۲٪ DTPA، در شرایط ۲ درصد خشکی، زمان ۳۰ دقیقه، دمای ۹۰ درجه سلسیوس و pH ۵-۵/۵ تیمار شدند. در پایان، خمیرکاغذ با آب مقطر به طور کامل شستشو داده شده و برای مراحل بعدی استفاده شد.

اکسایش خمیرکاغذ با پروکسید هیدروژن

شرایط اکسیداسیون خمیرکاغذ با استفاده از پروکسید هیدروژن در جدول ۲ آورده شده است. در این روش، ابتدا

جدول ۲- شرایط تیمار خمیرکاغذ با پروکسید هیدروژن

Table 2- Pulp treatment conditions by H2O2

H ₂ O ₂ (%)	Na ₂ SiO ₃ (%)	NaOH (%)	Temp. (°C)	time (min.)	pH	Cons.(%)
3, 4,5	2	0.8 H ₂ O ₂	85	90	12	10

هر مرحله از رنگبری، برای خروج مواد شیمیایی رنگبری خمیرکاغذ با آب مقطر شستشو داده شد.

اکسایش خمیرکاغذ با هیپوکلریت سدیم برای اکسایش خمیرکاغذ با هیپوکلریت سدیم، توالی HEH با شرایط مندرج مورد استفاده قرار گرفت (جدول ۳). در پایان

جدول ۳- شرایط رنگبری هیپوکلریت سدیم در توالی HEH
Table 1- Bleaching conditions by NaClO in HEH sequence

variable	H ₁	E	H ₂
Time (min.)	90	60	90
Temp. (°C)	30	30	30
Cons. (%)	10	10	10
NaClO charge (%) (acc. to active Cl)	3,4,5	---	50% H ₁
NaOH	---	0.6% H ₁	---
pH	12	12	12

دستورالعمل (2008) Filpponen and Argyropoulos استفاده شد.

تعیین عدد کاپا

تعیین عدد کاپا طبق استاندارد TAPPI آیین نامه T 236 om-99 انجام شد.

طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)

این روش برای تعیین گروه‌های مختلفی انجام می‌شود که در این تحقیق، به منظور بررسی ایجاد گروه‌های کربوکسیل نسبت به نمونه شاهد انجام گردید. این آزمایش‌ها به وسیله دستگاه RAYLEIGH FTIR مدل A-510WQF انجام شد.

تعیین گرانی و درجه روانی خمیرکاغذ

گرانی و درجه روانی خمیرکاغذ براساس استاندارد T230om-04 انجام شد. برای تعیین درجه روانی خمیرکاغذ از استاندارد T227 om-94 آیین نامه TAPPI و با استفاده از دستگاه سنجش روانی خمیرکاغذ (CSF Tester) استفاده شد.

طرح آماری

طرح آماری مورد استفاده در این تحقیق از نوع کاملاً تصادفی است و برای مقایسه بین میانگین تیمارهای مختلف از آزمون دانکن استفاده شد. برای تجزیه و تحلیل آماری از نرم افزار SPSS استفاده گردید.

قابلیت نگهداری آب در الیاف (WRV)

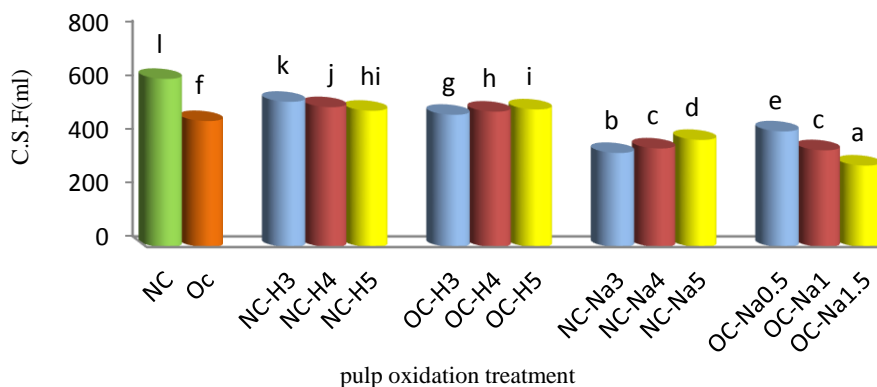
مقدار ماندگاری آب، شاخص مهمی برای اندازه‌گیری میزان واكشیدگی الیاف در فرایند خمیرسازی است و در صنعت بازیافت نیز از اهمیت خاصی برخوردار است، زیرا مقدار ماندگاری آب بیانگر ظرفیت تورم درونی الیاف می‌باشد. در این تحقیق از روش آزمون TAPPI UM-256 استفاده شد.

نتایج

درجه روانی (C.S.F)

درجه روانی خمیرکاغذهای NSSC اکسید شده با پروکسید و هیپوکلریت در مقایسه با نمونه شاهد (کارخانه) روند کاهشی داشته است (شکل ۱).

تعیین میزان گروه کربوکسیل به روش جذب متیلن بلو برای بررسی مقدار گروه کربوکسیل آزاد شده در خمیرکاغذهای شیمیایی از آزمایش جذب متیلن بلو مطابق با



شکل ۱- اثر فرایند اکسیداسیون بر درجه روانی خمیرکاغذهای اکسید شده

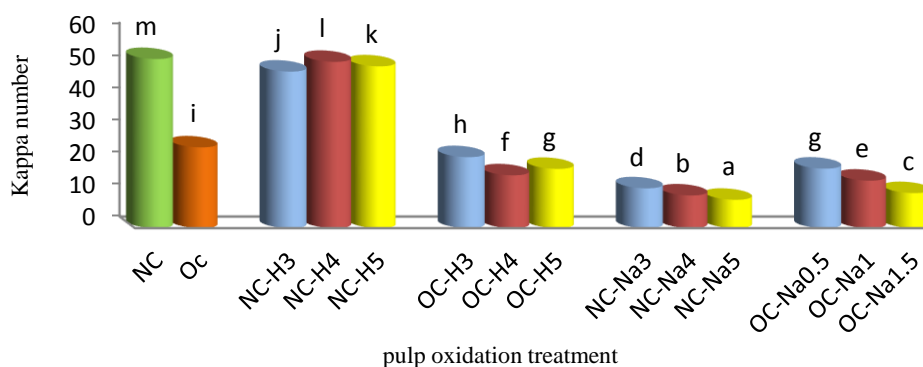
Figure 1. Effect of oxidation on freeness of oxidized pulps

مقایسه با NSSC بیشتر دچار افت می‌شود. شایان ذکر است که میزان مصرف هیپوکلریت برای اکسیداسیون خمیرکاغذهای OCC تقریباً یک سوم میزان مصرف آن برای خمیرکاغذهای NSSC بوده است.

عدد کاپا

همان‌گونه که در شکل ۲ مشاهده می‌شود اکسیداسیون خمیرکاغذ توسط هیپوکلریت سدیم نسبت به پروکسید، باعث خروج مقدار لیگنین بیشتری شده است و این موضوع حکایت از قدرت اکسیدکنندگی بیشتر هیپوکلریت دارد.

همان‌گونه که شکل ۱ نشان می‌دهد با افزایش میزان مصرف هیپوکلریت، در خمیرکاغذ NSSC اکسید شده درجه روانی افزایش یافته ولی در خمیرکاغذ OCC اکسید شده روند درجه روانی کاهشی است، این در حالی است که در مورد استفاده از پروکسید حالت عکس نشان می‌دهد. اساساً، خمیرکاغذهای اکسید شده در مقایسه با نمونه‌های شاهد از درجه روانی پایین‌تری برخوردارند. بعلاوه، کاهش بیشتر درجه روانی در نمونه‌های اکسید شده با هیپوکلریت حکایت از آن دارد که هیپوکلریت اثر اکسیدکنندگی بیشتری داشته است. از سوی دیگر، درجه روانی در نمونه‌های OCC



شکل ۲- اثر فرایند اکسیداسیون بر عدد کاپای خمیرکاغذهای اکسید شده

Figure 2. Effect of oxidation on kappa number of oxidized pulps

بعلاوه، شکل بالا نشان می‌دهد که اثرپذیری خمیرکاغذ OCC نسبت به ماده اکسیدکننده در مقایسه با خمیرکاغذ NSSC بیشتر بوده است. همچنین، با افزایش مقدار مصرف هر دو اکسیدکننده میزان عدد کاپا سیر نزولی می‌یابد که در این موضوع نیز میزان افت کاپای خمیرکاغذ OCC بیشتر بوده است. با توجه به ماهیت متفاوت خمیرکاغذ NSSC و OCC، درصد کاهش کاپای محاسبه شده در جدول ۴ نیز روند افت کاپا را برای هر دو ماده اولیه و مواد اکسیدکننده تأیید می‌کند، به طوری که افت کاپا در مورد هیپوکلریت سدیم بیشتر است.

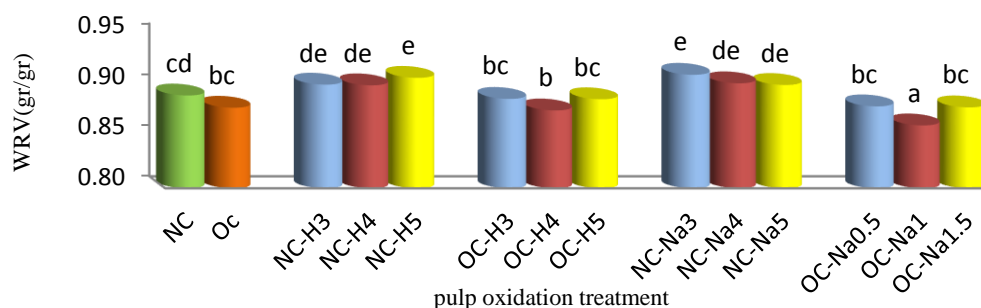
جدول ۴- درصد کاهش عدد کاپا

Table 4- Loss of kappa number (%)

NSSC				OCC			
H ₂ O ₂ (%)		NaClO (%)		H ₂ O ₂ (%)		NaClO (%)	
Dosage (%)	Kappa loss	Dosage (%)	Kappa loss	Dosage (%)	Kappa loss	Dosage (%)	Kappa loss
3	7.45	3	76.49	3	12.12	0.5	26.34
4	1.66	4	80.71	4	34.62	1	41.27
5	4.31	5	83.27	5	26.7	1.5	56.68

میزان ماندگاری آب در الیاف (WRV) در شکل ۳ نشان داده شده است که میزان نگهداری آب در الیاف خمیرکاغذ در تیمارهای خمیرکاغذ NSSC نسبت به خمیرکاغذ شاهد روند افزایشی بوده است، هرچند در بیشتر موارد اختلاف معنی‌دار نداشته ولی در مورد تیمار ۵٪ پروکسید و ۳٪ هیپوکلریت به طور معنی‌داری اختلاف مشاهده می‌شود.

میزان ماندگاری آب در الیاف (WRV) در شکل ۳ نشان داده شده است که میزان نگهداری آب در الیاف خمیرکاغذ در تیمارهای خمیرکاغذ NSSC نسبت به خمیرکاغذ شاهد روند افزایشی بوده است، هرچند در بیشتر موارد اختلاف معنی‌دار نداشته ولی در مورد تیمار ۵٪ پروکسید و ۳٪ هیپوکلریت به طور معنی‌داری اختلاف مشاهده می‌شود.



شکل ۳- اثر فرایند اکسیداسیون بر میزان ماندگاری آب در الیاف خمیرکاغذهای اکسید شده

Figure 3. Effect of oxidation on WRV of oxidized pulps

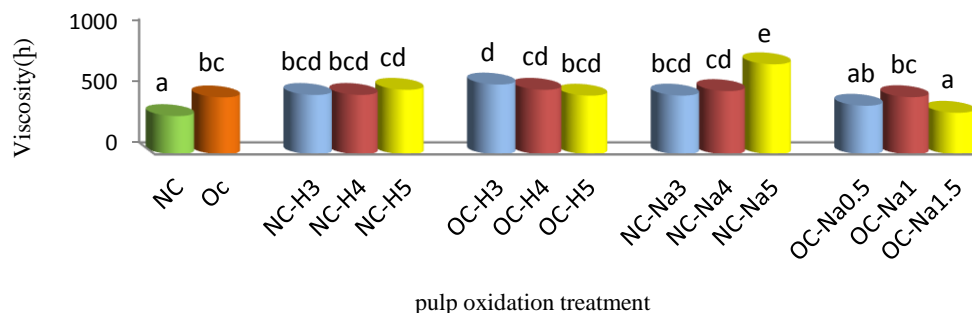
میزان گرانروی

همان‌گونه که در شکل ۴ مشاهده می‌شود نمونه شاهد NSSC در مقایسه با خمیرکاغذ OCC دارای گرانروی پایین‌تری است. استفاده از مواد اکسیدکننده علاوه بر حذف لیگنین (شکل ۳)، با ایجاد گروه‌های کربوکسیل بر روی سطح الیاف خمیرکاغذ (شکل ۵) باعث افزایش گرانروی خمیرکاغذها می‌شود. نکته قابل توجه آنکه، با افزایش مصرف پروکسید در

این موضوع در مورد تیمارهای OCC نسبت به تیمار شاهد آن تغییر معنی‌دار نداشته و تنها در یک مورد (OC-Na1) کاهش معنی‌دار داشته است. همچنین، بر اساس نتایج ارائه شده در شکل ۵، استفاده از مواد اکسیدکننده باعث افزایش گروه‌های کربوکسیل بر روی زنجیره الیاف سلولزی شده است که با توجه به فعالیت شیمیایی بیشتر، این گروه‌ها می‌توانند بر میزان WRV خمیرکاغذها بیفزایند.

به نتایج ارائه شده در شکل ۵ به دلیل روند افزایشی گروه‌های کربوکسیل با افزایش مصرف هیپوکلریت می‌باشد. شایان ذکر آنکه، گرانروی خمیرکاغذهای شاهد NSSC و OCC به دلیل عدم رنگبری و وجود لیگنین در خمیرکاغذ خیلی ملاک درستی برای مقایسه نیست.

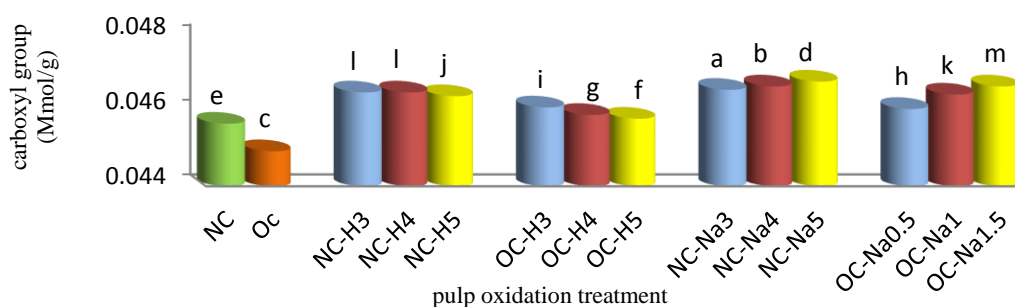
فرایند اکسیداسیون هر دو نوع خمیرکاغذ NSSC و OCC، با وجود افزایش میزان گرانروی ولی بین سطوح مختلف مصرف اختلاف معنی‌داری وجود ندارد. بعلاوه، با افزایش سطح مصرف هیپوکلریت، روند افزایش معنی‌دار بین گرانروی خمیرکاغذهای ذکرشده مشاهده می‌شود. این موضوع، با توجه



شکل ۴ - اثر فرایند اکسیداسیون بر گرانروی بر خمیر اکسید شده
Figure 4. Effect of oxidation on viscosity of oxidized pulps

پروکسید باعث افزایش گروه‌های کربوکسیل بر روی سطح الیاف می‌شود. بعلاوه، به‌کارگیری تیمار پروکسید هیدروژن در مرحله آخر توالی رنگبری خمیرکاغذ سوزنی‌برگ باعث افزایش میزان گروه‌های کربوکسیل سطح الیاف تا ۲۰٪ (Zhang et al., 2006) و بیش از ۴۳٪ (Toven et al., 2003) شده است.

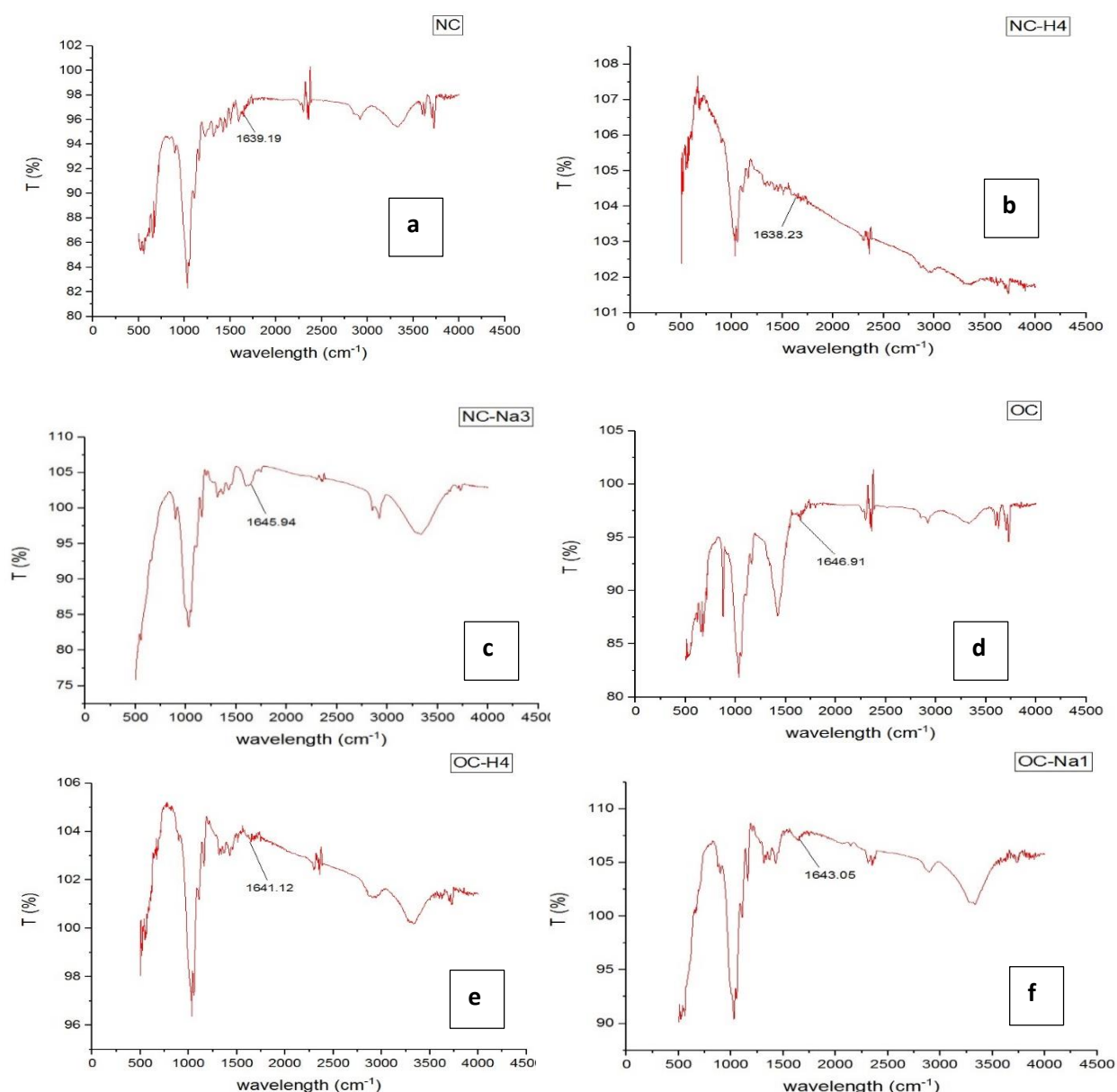
گروه‌های کربوکسیل طبق شکل ۵ مقدار گروه‌های کربوکسیل خمیرکاغذهای تیمار شده با پروکسید در هر دو نوع خمیرکاغذ NSSC و OCC نسبت به نمونه شاهد افزایش یافته است. Zheng و همکاران (۲۰۰۵) در تیمار خمیرکاغذ کرافت رنگبری شده سوزنی‌برگ با پروکسید قلیایی گزارش کرده‌اند که استفاده از



شکل ۵ - اثر فرایند اکسیداسیون بر میزان گروه‌های کربوکسیل در خمیرکاغذهای اکسید شده
Figure 5. Effect of oxidation on carboxyl groups of oxidized pulps

پروکسید روند کاهشی در گروه‌های کربوکسیل و با افزایش مصرف هیپوکلریت روند افزایشی دیده می‌شود.

همان‌گونه که مشاهده می‌شود اثرگذاری هیپوکلریت در مقایسه با پروکسید در ایجاد گروه‌های کربوکسیل در هر دو نوع خمیرکاغذ بیشتر بوده است. به‌طوری‌که با افزایش مصرف



شکل ۶- طیف FT-IR خمیر کاغذ NSSC: شاهد (a)، پروکسید ۴٪ (b)، هیپوکلریت ۳٪ (c) و خمیر کاغذ OCC: شاهد (d)، اکسید شده با ۴٪ پروکسید (e) و اکسید شده با ۱٪ هیپوکلریت (f)

Figure 6. FT-IR spectra of NSSC pulp: (a) control, (b) 4% H₂O₂, 3% NaClO and OCC pulp: (d) control, (e) 4% H₂O₂, 1% NaClO

کربوکسیل ایجاد شده در اثر اکسیداسیون بر روی نمودارها قرار گرفته است. به طور کلی، حضور باند جذب قوی در محدوده ۱۷۰۰-۱۵۰۰ cm⁻¹ بیانگر حضور گروه‌های کربوکسیل بر روی زنجیر سلولز است (Mohkami and Talaeipour 2014).

نتایج ارزیابی خمیر کاغذها با دستگاه FT-IR

نتایج ارزیابی خمیر کاغذهای مختلف شاهد و اکسید شده با پروکسید و هیپوکلریت در شکل‌های ۶ و ۷ آمده است. همان طوری که مشاهده می‌شود طول موج‌های مربوط به گروه‌های

کرده‌اند که متوسط طول، نرمه و زبری الیاف در اثر عملیات رنگبری کاهش می‌یابد که این موضوع باعث انعطاف‌پذیری الیاف می‌شود.

Martinsson و همکاران (۲۰۲۲) در بررسی اثر اکسیداسیون خمیرکاغذ کرافت سوزنی‌برگ با پروکسید اسیدی گزارش کرده‌اند که با افزایش بار سطحی الیاف تغییر معنی‌داری در درجه روانی خمیرکاغذ مشاهده نشد.

با توجه به اعداد کاپای ارائه شده در شکل ۲، به نظر می‌رسد که اکسیدکننده‌ها با خروج لیگنین از الیاف توانسته‌اند میزان منافذ روی الیاف را بیشتر کرده، از این رو میزان آبدوستی و قابلیت نگهداری آب الیاف را افزایش داده‌اند. این موضوع احتمالاً به دلیل ساختار الیاف کاغذ بازیافتی بوده که یکبار فرایند تولید را طی کرده و الیاف پس از خشک شدن دچار پدیده استخوانی شدن (Hornification) می‌شود و با قرار گرفتن در فرایند اکسیداسیون نمی‌تواند به اندازه الیاف بکر NSSC تحت تأثیر قرار گیرد، بنابراین، قابلیت جذب آن یا کم می‌شود و یا تغییر فاحشی نمی‌کند. همچنین بر اساس نتایج ارائه شده در شکل ۵، استفاده از مواد اکسیدکننده باعث افزایش گروه‌های کربوکسیل بر روی زنجیره الیاف سلولزی شده که با توجه به فعالیت شیمیایی بیشتر، این گروه‌ها می‌توانند بر میزان WRV خمیرکاغذها بیفزایند. Martinsson و همکاران (۲۰۲۲) در بررسی اثر اکسیداسیون اسیدی بر روی خمیرکاغذ کرافت سوزنی‌برگ، اعلام کرده‌اند که در اثر افزایش بار سطحی الیاف ناشی از عملیات اکسیداسیون، میزان WRV کاهش می‌یابد که دلیل آن را پدیده استخوانی شدن ناشی از کاهش همی‌سلولزها در اثر فرایند مذکور گزارش نموده‌اند.

استفاده از مواد اکسیدکننده علاوه بر حذف لیگنین (شکل ۳)، با ایجاد گروه‌های کربوکسیل بر روی سطح الیاف خمیرکاغذ (شکل ۵) باعث افزایش گرانیروی خمیرکاغذها می‌شود. Fras و همکاران (۲۰۰۲) و Rasooly Garmarody و همکاران (۲۰۱۵) گزارش کرده‌اند که اکسیداسیون غیرانتخابی خمیرکاغذ آلفاسولز با کمک اسید پرکلرات، به دلیل اینکه باعث تخریب پیوند ۱-

باند‌های جذب بر روی نمودارهای a تا c بیانگر آن است که عملیات اکسیداسیون با پروکسید و هیپوکلریت باعث افزایش گروه‌های کربوکسیل بر روی خمیرکاغذهای NSSC نسبت به نمونه‌های شاهد شده است. این موضوع نتایج ارائه شده در شکل ۵ را تأیید می‌کند.

همچنین، طیف‌های FT-IR ارائه شده در شکل ۷ (نمودارهای d تا f) نشان می‌دهد که اکسیداسیون خمیرکاغذ OCC با هیپوکلریت و پروکسید باعث افزایش گروه‌های کربوکسیل می‌شود که این موضوع با نتایج ارائه شده در شکل ۵ همخوانی دارد. در این راستا، (Mohkami and Talaeipour 2014) در بررسی ساختار الیاف بازیافتی کربوکسیله شده با مالئیک اسید گزارش کرده‌اند 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.

بحث

این پژوهش برای بررسی اثرهای اکسیداسیون الیاف بر روی ویژگی‌های دو خمیرکاغذ بکر NSSC و بازیافتی OCC انجام شد. اساساً، خمیرکاغذهای اکسیدشده در مقایسه با نمونه‌های شاهد از درجه روانی پایین‌تری برخوردارند، زیرا خمیرکاغذهای اکسید شده از لیگنین کمتری برخوردار بوده (شکل ۲) و به دلیل عملیات اکسیداسیون، گروه‌های کربوکسیل بر روی زنجیره‌های سلولزی جایگزین شده‌اند (شکل ۵) که هر دوی این عوامل در یک روند کلی می‌تواند با افزایش قابلیت نگهداری آب در الیاف باعث افت درجه روانی شود. بعلاوه، کاهش بیشتر درجه روانی در نمونه‌های اکسید شده با هیپوکلریت حکایت از آن دارد که هیپوکلریت اثر اکسیدکنندگی بیشتری داشته است. از سوی دیگر، درجه روانی در نمونه‌های OCC در مقایسه با NSSC بیشتر دچار افت می‌شود که این موضوع را می‌توان به خروج بیشتر لیگنین و نیز صدمه بیشتر الیاف آن نسبت داد که می‌تواند به ایجاد نرمه‌های کوتاه‌تر بیشتر الیاف و متعاقب آن بسته شدن منافذ شبکه تر الیاف هنگام اندازه‌گیری درجه روانی برگردد. Chen و همکاران (۲۰۱۵) در رنگبری خمیر الیاف بازیافتی گزارش

کربوکسیل بر روی هر دو نوع خمیرکاغذ NSSC و OCC نسبت به نمونه‌های شاهد می‌گردد.

منابع مورد استفاده

- Barbosa, L.C.A., Maltha, C.R.A., Demuner, A.J., Casal, C.M., Reis, E.L. and Colodette, J.L., 2013. A rapid method for quantification of carboxyl groups in cellulose pulp, *BioResources*. 8(1): 1043-1054.
- Buchert, J., Tenkanen, M. and Tamminen, T., 2001. Characterization of carboxylic acids during Kraft and Super-Batch Pulping. *TAPPI Journal*, 84 (4): 1-9.
- Carlsson, M., Stenman, D., Merényi, G. and Reitberger, T., 2005. The Carbonate Radical as One-Electron Oxidant of Carbohydrates in Alkaline media. *Holzforschung*, 59: 143-146.
- Chen, Y., Wan, J., Ma, Y., Dong, X., Wang, Y. and Huang, M., 2015. Fiber Properties of De-inked Old Newspaper Pulp after bleaching with Hydrogen Peroxide, *BioResources* 10(1): 1857-1868.
- Dence C.W. and Douglas W.R., 1996. *Pulp Bleaching: Principles and Practice*. Tappi Press, Atlanta, Georgia.
- Fellers, C. and Norman, B., (Eds.) 1998. *Paper technology* (3 ed.). Stockholm: Royal Institute of Technology.
- Filpponen I. and Argyropoulos D.S., 2008. Determination of Cellulose Reactivity by Using Phosphitylation and Quantitative ³¹P NMR Spectroscopy. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(22): 8906-8910.
- Fras L., Stana-Kleinschek K., Ribitsch V., Sfiligoj-Smole M. and Kreze T., 2002. Quantitative Determination of Carboxyl Groups in Cellulose by Complexometric Titration, *Lenzinger Berichte*, 81: 80-88.
- Jalalvand, S., kermanian, H., Ramezani, O., Rasooly Garmaroody, E. and Hejazi, S., 2016. Effect of pH in the hypochlorite bleaching on dissolving pulp properties of Cotton Lintner. *Journal of Forest and wood products*, 69(2): 387-396. (In Persian).
- Jaschinski, T., Gunnars, S., Besemer, A.C., Bragd, P., Jetten, J.M., Van den Dool, R. and van Hartingsveldt, W., 1999. Europe Patent No. EP1155040B1.
- Ketola, H. and Andersson, T., 1999. Dry strength additives, 269-287. In *Papermaking. Chemistry* Ed by Neimo L, Fapet Oy Helsinki, 329p.
- Kim, U.J., Kuga, S., Wada, M., Okano, T. and Kondo, T., 2000. Periodate Oxidation of Crystalline Cellulose. *Biomacromolecules*, 1(3): 488-492.
- Klemm D., Philipp B., Heinze T., Heinze U. and Wagenknecht W., 1998. *Comprehensive Cellulose*

۴-گلیکوزیدی در زنجیر سلولز نشده، باعث جایگزینی گروه‌های کربوکسیل در C6 می‌شود که با افزایش گروه‌های کربوکسیل و به دلیل وزن مولکولی بالاتر باعث افزایش گرانروی خمیرکاغذ می‌شود. بعلاوه، افزایش انحلال لیگنین و خروج بیشتر ترکیبات کلرولیگنینی در هنگام مراحل مختلف توالی‌های رنگبری و متعاقب آن خلوص بیشتر الیاف باعث افزایش در گرانروی خمیرکاغذ می‌شود (Nikkhah and Resalati, 2012).

با توجه به نتایج ارائه شده در شکل ۵، اثرگذاری هیپوکلریت در مقایسه با پروکسید در ایجاد گروه‌های کربوکسیل در هر دو نوع خمیر بیشتر بوده است. Fras و همکاران (۲۰۰۲) و Rasooly Garmaroody و همکاران (۲۰۱۵) گزارش کرده‌اند که اکسیداسیون غیرانتخابی خمیر آلفاسلولز با کمک اسید پرکلرات، باعث جایگزینی گروه‌های کربوکسیل در C6 می‌شود. بعلاوه، اکسیداسیون شیمیایی باعث افزایش جایگزینی گروه‌های کربوکسیل بر روی زنجیر سلولز می‌شود، زیرا گروه‌های آلدیدی در مراحل اول شکل گرفته و در موقعیت‌های C2 و C3 به گروه‌های کربوکسیل اکسید می‌شوند. از این رو، با توجه به نتایج ارائه شده در این بخش، به نظر می‌رسد که افزایش گروه‌های کربوکسیل روی زنجیره سلولزی توسط پروکسید بیشتر بر روی C6 و توسط هیپوکلریت بیشتر بر روی C2 و C3 رخ داده است. بر همین اساس، در هر دو نوع خمیر با افزایش مصرف هیپوکلریت مشاهده می‌شود که میزان گروه‌های کربوکسیل زیاده‌تر می‌شود. نتیجه تحقیقات گذشته نیز نشان می‌دهد که استفاده از هیپوکلریت سدیم در اکسیداسیون الیاف سلولزی باعث افزایش گروه‌های کربوکسیل بر سطح آنها می‌شود (Carlsson et al., 2005). Jalalvand و همکاران (۲۰۱۶) در رنگبری خمیر حل شونده لینتر پنبه با هیپوکلریت سدیم، به این نتیجه رسیدند که رنگبری در pH=9 باعث ایجاد بیشترین گروه‌های کربوکسیل بر روی الیاف سلولزی شده و بالاتر رفتن pH باعث کاهش آن می‌شود.

بعلاوه، طیف‌سنجی FTIR نشان داد که عملیات اکسیداسیون با پروکسید و هیپوکلریت باعث افزایش گروه‌های

- Saito, T. and Isogai, A., 2005. A novel method to improve wet strength of paper. *Tappi Journal*, 4(3): 3-8. soda pulp bleached using totally chlorine free (TCF) method. *Journal of Wood & Forest Science and Technology*, Vol. 26 (3). (In Persian).
- Toven, K., 2003. Paper Properties and swelling Properties of ozone-based ECF bleached Softwood Kraft pulp. *TAPPI Journal*, 86 (2): 3-7.
- Tsuguyuki, S., Masayukim, H., Naoyuki, T. and Akira, I., 2010. Oxidation of bleached wood pulp by TEMPO/NaClO/NaClO₂ system: effect of the oxidation conditions on carboxylate content and degree of polymerization. *The Japan Wood Research Society*, 56: 227-232.
- Vaysi, R., 2019. Investigating the optical and mechanical properties of bagasse
- Wuorimaa, A., Jokela, R. and Aksela, R., 2006. Recent developments in the stabilization of hydrogen peroxide bleaching of pulps: An overview. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 21(4): 435-443.
- Zhang, D., Pu, Y., Courchene, C.E., Chai, X.S. and Ragauskas, A., 2006. Total fiber charge of fully bleach SW Kraft pulps. A Comparative study. *Journal of pulp and paper Science*, 32(4): 231-237.
- Zheng, D., Elder, T. and Ragauskas, A.J., 2006. Influence of Kraft pulping on Carboxyl ate Content of Softwood Kraft Pulps. *American Chemical Society*, 45(13): 4509-4519.
- Chemistry Volume 2: Functionalization of Cellulose, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 390p.
- Li, M., Yina, J., Hua, L., Chen, S., Min, D., Wang, Sh. and Lu, L., 2020. Effect of hydrogen peroxide bleaching on anionic groups and structures of sulfonated chemo-mechanical pulp fibers, *Colloids and Surfaces A*, 585: 124068.
- 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; aop.
- Mirshokraee, S.A., 2008. *Wood Chemistry*, translated, Aeezh Press, Tehran, 208p.
- Mohkami M. and Talaeipour M., 2014. Investigation of the Chemical Structure of Carboxylated and Carboxymethylated Fibers from Waste Paper via XRD and FT-IR Analysis, *Bioresources*, 6(2): 1988-2003.
- Nikkhah Dafchahi, M. and Resalati, H., 2012. Evaluation of Pre-Hydrolyzed Soda-Aq Dissolving Pulp from *Populus Deltoides* Using an Oded Bleaching Sequence. *BioResources*, 7(3): 3283-3292.
- Rasooly Garmaroody, E., Mohammadi, E., Jalali Torshizi, H. and Razzaghi A.A., 2015. Improvement in reactivity of alpha Cellulose pulp by Sonochemical method. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, 34(1): 59-68. (In Persian).