

## اثر بازیافت بر ویژگی های شیمیایی و استخوانی شدن خمیر کاغذهای CMP و NSSC

محمد آزادفلاح<sup>\*</sup>، فهیمه میرزازاد<sup>۲</sup> و یحیی همزه<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup> عضو هیات علمی گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران

<sup>۲</sup> کارشناس ارشد علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران

### چکیده

الیاف سلولزی هنگامی که در معرض چرخه های تر و خشک شدن قرار می گیرند، دستخوش تغییرات برگشتناپذیری به عنوان استخوانی شدن بیان شوند. در این تحقیق تاثیر بازیافت بر ویژگی های شیمیایی و استخوانی شدن خمیر کاغذ های سولفیت خنثی نیمه شیمیایی (NSSC) و خمیر کاغذ شیمیایی- مکانیکی (CMP) ارزیابی شد. خمیر کاغذ های مورد نظر سه بار تحت فرآیند بازیافت قرار گرفتند، و پدیده استخوانی شدن در این خمیر کاغذها از راه اندازه گیری میزان ماندگاری آب تعیین شد. نتایج نشان داد که میزان ماندگاری آب و مقدار گروه های اسیدی با افزایش بارهای بازیافت، کاهش و استخوانی شدن با تکرار چرخه تر و خشک شدن، افزایش یافت. همچنین بررسی شاخص بلورینگی (کریستالینیته) خمیر کاغذها در طی مرحله بازیافت اول توسط ATR- FTIR افزایش این شاخص را در مقایسه با خمیر کاغذ دست اول نشان داد. در این تحقیق تغییرات طول الیاف در طی فرآیند بازیافت قابل توجه نبود. با توجه به نتایج می توان استخوانی شدن را یکی از دلایل اصلی افت کیفیت کاغذهای بازیافتی بشمار آورد. از سویی، کاهش میزان گروه های اسیدی می تواند یکی دیگر از دلایل کاهش در میزان ماندگاری آب و مقاومت خمیر کاغذ با بازیافت باشد.

**واژه های کلیدی:** بازیافت، خمیر کاغذ نیمه شیمیایی سولفیت خنثی، خمیر کاغذ شیمیایی- مکانیکی، شاخص بلورینگی (کریستالینیته)، استخوانی شدن، میزان ماندگاری آب

## مقدمه

با وجود گرایش شدید به سوی صنعت بازیافت، به دلایل اقتصادی، حل مشکل کمبود مکان های دفن پسماندها، عامل های زیست محیطی و کمبود الیاف دست اول و پیشرفتهای زیاد این صنعت در دهه های اخیر، الیاف بازیافتی به دلیل اینکه دست کم یکبار مسیر تولید را گذرانده و برای تولید آن انرژی مصرف شده است، ویژگی های کم و بیش متفاوتی نسبت به الیاف دست اول دارند [۱،۲]. به گونه ای که یکی از نگرانی های اصلی استفاده از الیاف بازیافتی، ناپایداری ویژگی های الیاف یا کاهش مقاومت کاغذ ساخته شده از آنها می باشد [۳]. کاهش قابلیت (پتانسیل) پیوند بین الیاف به ویژه در خمیرکاغذهای کم بازده بازیافتی به روشنی دیده شده است. بسیاری از محققان کاهش ویژگی های کاغذ بازیافتی را به علت تغییرات ساختاری برگشت ناپذیر در دیواره الیاف که بواسطه روش خمیرسازی، میزان مواد غیر سلولزی (همی سلولز، لیگنین و مواد استخراجی) و بویژه شرایط خشک کردن ایجاد می شود، نسبت می دهند [۴-۶].

این تغییرات ساختاری غیر قابل برگشت به عنوان استخوانی شدن بیان می شود. استخوانی شدن کاهش دائمی قابلیت واکشیدگی الیاف سلولز است که منجر به کاهش میزان ماندگاری آب و انعطاف پذیری الیاف می شود [۷]. انعطاف پذیری الیاف و قابلیت واکشیدگی، عامل های اصلی در جهت استحکام پیوندهای بین لیفی هستند [۸، ۱].

Jin Kim و همکاران (۲۰۰۰) با بررسی تاثیر بازیافت در استخوانی شدن الیاف سلولزی دریافتند که فرایند کاغذ سازی همیشه همراه با خشک کردن الیاف سلولزی است و طی خشک شدن الیاف سلولزی تغییر غیر قابل برگشت در ساختار دیواره سلولی الیاف به وجود می آید که این مسئله در بازیافت های پی در پی زیان بار تر است [۹].

Takauki (۲۰۰۲) بیان کرد که تغییرات در ویژگی های مقاومتی الیاف بازیافتی به شدت به ویژگی های ریخت-شناسی الیاف بستگی دارد. خمیرکاغذ کرافت در نتیجه بازیافت دستخوش تغییرات ریخت شناسی مانند دلمه سدی و ترک در دیواره الیاف می شود. وی حجم منافذ

دیواره سلولی الیاف را با تکنیک حذف ماده حل شونده، اندازه گرفت و دید که در نتیجه بازیافت، حجم روزه ها کاهش می یابد. همچنین وی دریافت که الیاف بازیافتی آبدوستی بسیار کمتری نسبت به الیاف دست اول دارند، وی دلیل این مسئله را غیرفعال شدن سطح الیاف (استخوانی شدن) بیان کرد [۱۰].

Sheikhi و همکاران (۲۰۱۰) ریخت شناسی الیاف بازیافتی را به میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM)<sup>۱</sup> مورد بررسی قرار دادند و دیدند که خمیرکاغذهای بازیافتی، الیاف تاب خورده تری<sup>۲</sup> دارند، آنان این مسئله را یکی از دلایل کاهش مقاومت الیاف در طی بازیافت عنوان کردند. همچنین نتایج نشان داد که طول پارگی، شاخص ترکیدن، شمار بارهای تاشدگی و چگالی (دانسیته) ظاهری به طور پیوسته با بازیافت کاهش و شاخص بلورینگی (کریستالینیته) افزایش می یابد [۱۱].

بررسی ها نشان می دهد که در مقایسه با خمیرکاغذهای شیمیایی، خمیرکاغذهای مکانیکی و پر بازده هنگامی که در معرض چرخه های خشک شدن و دوباره تر شدن قرار می گیرند، به میزان کمتری آماده استخوانی شدن می باشند. [۱۲، ۱۳، ۳].

Bovin و همکاران (۱۹۷۳) بیان نمودند که خمیرکاغذهای مکانیکی نسبت به خمیرکاغذهای شیمیایی بمیزان کمتری استخوانی می شوند و این امر را به وجود لیگنین نسبت می دهند بدین معنا که میزان بیشتر لیگنین در خمیرکاغذهای پر بازده، بر شکل گیری پیوندهای هیدروژنی بین ریز تار نازک (میکرو فیبریل) ها هنگام خشک کردن تأثیر گذاشته و موجب کاهش آن می شود. این کاهش باعث کمتر شدن توان اتصال و فاصله بین میکروفیبریل ها گشته و در نهایت استخوانی شدن را کاهش می دهد [۱۴].

Hashemi و همکاران (۲۰۱۰) قابلیت بازیافت الیاف دو نوع خمیرکاغذ کرافت با اعداد کاپای متفاوت را مورد بررسی قرار داد. نتایج نشان داد که ویژگی های نوری خمیرکاغذها در طی پنج مرحله بازیافت، اندکی افزایش یافته و ویژگی های مقاومتی خمیرها با بازیافت روند

<sup>1</sup> Scanning Electron Microscope

<sup>2</sup> Curled fiber

چرخه بازیافت، وجود ندارد، پیش‌بینی ویژگی‌های کاغذ حاصل از این نوع خمیر کاغذ‌ها در اثر بازیافت با مشکل روبه‌رو شده است. لذا رفتار این دو نوع خمیرکاغذ در چرخه بازیافت از جنبه استخوانی شدن و برخی خواص شیمیایی و ریخت‌شناسی در این تحقیق حاضر بررسی شده است.

## مواد و روش‌ها

### خمیر کاغذ

خمیرکاغذهای CMP و NSSC مورد نیاز این تحقیق با ویژگی‌های اولیه ارائه شده در جدول ۱ از کارخانه چوب و کاغذ مازندران تهیه شد، و تا رسیدن به درصد خشکی حدود ۲۰٪ آبیگری و به آزمایشگاه منتقل شد.

کاهشی داشته است. همچنین دیده شد که افت ویژگی‌های مقاومتی در کاغذ‌های با عدد کاپای کمتر از شدت کمتری برخوردار بود. آنها علت این امر را ناشی از تاثیر لیگنین بر جذب آب و تورم الیاف بیان کردند [۱۵]. استفاده از الیاف بازیافتی یک شیوه جدید نیست، اما بیشتر بررسی‌ها در ارتباط با چگونگی تغییرات ویژگی‌های کاغذهای بازیافتی، بر روی خمیر کاغذهای شیمیایی بویژه کرافت متمرکز بوده و ارزیابی‌های محدودی در مورد قابلیت بازیافت خمیرکاغذهای شیمیایی-مکانیکی و نیمه شیمیایی غنی از لیگنین انجام شده است. از آنجا که بخشی از کاغذهای تولید داخل، از انواع خمیر کاغذهای شیمیایی-مکانیکی و نیمه شیمیایی می‌باشد، و از سوی دیگر منابع اطلاعاتی و داده‌های علمی جامع در زمینه‌ی خمیر کاغذهایی مانند NSSC و CMP در

جدول ۱- ویژگی‌های خمیرکاغذ CMP و NSSC به کار برده شده

نوع خمیر کاغذ	درجه روانی (mL)	بازده خمیر کاغذ (%)	pH	دستجات جدا نشده الیاف (%)
CMP	۴۸۰	۸۳	۵.۱	۰.۰۳
NSSC	۵۳۰	۷۷	۶.۱	۱.۳

## فرایند بازیافت

فرایند بازیافت در آزمایشگاه همانند سازی شد. در آغاز از خمیرکاغذها ۶۰ برگه کاغذ دست‌ساز تهیه شد. ساخت کاغذ دست‌ساز برابر با استاندارد SCAN-M 5:67<sup>۱</sup> و با استفاده از دستگاه کاغذساز دستی انجام گرفت. در این تحقیق وزن پایه کاغذ  $60 \text{ gr/m}^2$  در نظر گرفته شد و عمل پرس کردن برابر استاندارد SCAN-C 26:67 در مدت ۲۴۰ ثانیه و اعمال فشار  $5 \pm 0.2 \text{ Kg/cm}^2$  انجام شد. در نهایت ورقه‌های دست‌ساز با خشک‌کن استوانه‌ای در دمای  $5 \pm 110^\circ \text{C}$  خشک شدند. برگه دست‌سازی که در مرحله اول ساخته شد بنام بازیافت صفر ( $R_0$ ) نام گرفت. شماری از این برگه‌ها برای آزمون‌های کاغذ گزینش شد و باقی برگه‌ها برای انجام بازیافت، دوباره به خمیرکاغذ تبدیل شدند. برای این منظور کاغذهای دست‌ساز به مدت دست کم ۸ ساعت در آب خیسانده شدند. سپس برابر استاندارد SCAN-C 18:65 با دستگاه پراکنده

ساز<sup>۲</sup> آزمایشگاهی با ۳۰۰۰ دور در دقیقه الیاف از هم جدا شدند، و دوباره از سوسپانسیون الیاف، کاغذ دست‌ساز تهیه شد. این روند تا ۳ بار بازیافت برای هر نوع خمیرکاغذ ادامه یافت و به ترتیب بازیافت اول ( $R_1$ )، دوم ( $R_2$ ) و سوم ( $R_3$ ) نامیده شدند.

### اندازه‌گیری طول الیاف و زبری الیاف

تغییرات در طول و زبری الیاف خمیرکاغذهای CMP و NSSC، پس از هر مرحله فرایند بازیافت با دستگاه L&W Fiber Tester اندازه‌گیری شد.

### اندازه‌گیری میزان ماندگاری آب (WRV)<sup>۳</sup>

میزان ماندگاری آب، به عنوان ضریبی از آب موجود در الیاف خشک پس از سانتریفیوژ لایه الیاف در شرایط استاندارد یا نسبتی از میزان آب به الیاف خشک می‌باشد.

<sup>۲</sup> Disintegrator

<sup>۳</sup> Water Retention Value

<sup>۱</sup> Scandinavian Standard for Pulp and Paper industry

شد. طیف‌بینی توسط دستگاه Bruker پرتوهشگاه پتروشیمی و پلیمر انجام شد. نمونه ها ۳۰ بار در محدوده عدد موجی  $4000-600 \text{ cm}^{-1}$  اسکن شدند. نرمال سازی طیف ها بر پایه شدت جذب در باند  $2900 \text{ cm}^{-1}$  انجام شد. در این باند تغییرات میزان جذب در اثر بازیافت ناچیز است.

### تعیین میزان گروه‌های اسیدی

میزان گروه‌های اسیدی (مجموع گروه‌های کربوکسیلیک و سولفونیک اسید) موجود در خمیر کاغذهای CMP و NSSC برابر استاندارد SCAN-CM 65:02 و به روش تیتراسیون هدایت‌سنجی تعیین شد.

### نتایج و بحث

#### درازا و زبری الیاف

نتایج اندازه‌گیری تغییرات در طول و زبری الیاف خمیر کاغذهای CMP و NSSC به ترتیب در جدول ۲ و ۳ نشان داده شده است. جرم الیاف در واحد طول، با عنوان زبری لیف بیان می‌شود. زبری الیاف یک ویژگی مهم از نظر کاغذ سازی است و نشانه‌ای نسبی از ظرافت و نازکی الیاف و به عبارتی نشانه‌ای از انعطاف پذیری الیاف است. در نتیجه تکرار چرخه‌های بازیافت، زبری الیاف در هر دو نوع خمیر کاغذ دستخوش تغییرات شدند به طوری که کاهش میزان زبری با بارهای بازیافت در خمیر کاغذ CMP مشهود است، اما روند این تغییرات در مورد خمیر کاغذ NSSC منظم نیست و به نظر می‌رسد توجیه آن نیازمند تحقیقات بیشتر است.

همچنین تغییرات میانگین درازای الیاف با بازیافت در هر دو نوع خمیر کاغذ تا حدودی ناچیز است. این مسئله نشان دهنده این است، که فرایند بازیافت موجب آسیب فیزیکی به الیاف نشده است و به احتمال این مساله به علت فقدان مرحله پالایش در چرخه بازیافت به کار رفته در این تحقیق است. بنابراین می‌توان گفت که تغییرات

واکسیدگی الیاف همراه با افزایش در انعطاف پذیری و تار نازک (فیبریله) شدن الیاف است که عامل بسیار مهمی در ایجاد اتصال های لیف به لیف کاغذ می‌باشد. لذا در بسیاری از مقاله ها، میزان ماندگاری آب به عنوان معیاری از درجه انعطاف پذیری الیاف و معیاری از میزان واکسیدگی الیاف مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۷،۱۶]. روش مورد استفاده در این تحقیق روش آزمون TAPPI UM-256 است. پیش از اندازه گیری الیاف خمیر کاغذ به مدت ۲۴ ساعت در آب مقطر خیسانده شدند. پس از این مدت، در یک پراکنده ساز با دور مشخص به مدت ۵ دقیقه پراکنده سازی و سپس با آب مقطر شسته شدند و در نهایت سوسپانسیون خمیر کاغذ با اعمال مکش تا درصد خشکی ۲۵ درصد آبیگری شد. نمونه ها با نیروی  $900 \text{ g}$  به مدت ۳۰ دقیقه سانتریفوژ شدند. پس از سانتریفوژ، جرم نمونه ها اندازه‌گیری شد ( $W_h$ ). نمونه های وزن شده به مدت ۲۴ ساعت در دمای  $2 \pm 103$  درجه سلسیوس در آون خشک شدند و سپس در دسیکاتور به مدت ۱۰ دقیقه قرار داده شدند. پس از آن جرم خشک نمونه ها ( $W_0$ ) تعیین شد. میزان ماندگاری آب از رابطه ۱ محاسبه شد.

$$WRV \text{ (g/g)} = \frac{W_h - W_0}{W_0} \quad (1)$$

#### تعیین میزان استخوانی شدن<sup>۱</sup>

میزان استخوانی شدن خمیر کاغذها در اثر بازیافت بر پایه داده‌های به دست آمده از اندازه‌گیری WRV و از رابطه ۲ محاسبه شد:

$$(\%) = \frac{(WRV_{RO} - WRV_R)100}{WRV_{RO}} \quad (2)$$

در این رابطه  $WRV_{RO}$  میزان ماندگاری آب مربوط به بازیافت صفر و  $WRV_R$  میزان ماندگاری آب اندازه‌گیری شده مربوط به دیگر بارهای بازیافت است.

#### تعیین شاخص بلورینگی (کریستالینیته)

تغییرات شاخص بلورینگی در اثر چرخه‌های مختلف بازیافت با استفاده از طیف‌های ATR-FTIR<sup>۲</sup> بررسی

<sup>۲</sup> Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared

<sup>۱</sup> Hornification

دیده شده در ویژگی های الیاف بازیافتی مستقل از طول الیاف می باشد.

نتیجه شکل گیری پیوندهای هیدروژنی اضافی در تار نازک های سلولزی در الیاف خمیر در مرحله خشک کردن کاغذ یا می تواند ناشی از دست رفتن همی سلولزها، یا هر دو باشد [۱]. به عبارت دیگر همراه با تکرار فرآیند خشک کردن بر روی الیاف بازیافتی، شمار نواحی آزاد واکنش دهنده با آب کاهش بیشتری نسبت به بازیافت پیشین می یابد، و حاصل آن جذب و ماندگاری کمتر آب خواهد بود. در هر حال کاهش در میزان ماندگاری آب، بازتابی از کاهش در مقاومت برگه است. اما میزان ماندگاری آب نمی تواند به طور کامل مشخص کند که چطور الیاف تغییر می یابند.

Matsuda و همکاران (۱۹۹۴) علت کاهش در میزان ماندگاری آب خمیر کاغذها با بازیافت را در نتیجه تشکیل پیوند هیدروژنی در ناحیه غیر بلورینگی سلولز بیان نمودند [۱۸]. نتایج به دست آمده در این زمینه همانند تحقیقات دیگر پژوهشگران است [۱، ۱۱، ۱۵، ۱۶، ۱۷].

### تغییرات میزان ماندگاری آب (WRV)

تغییرات میزان ماندگاری آب شاخص مهمی در فرآیند بازیافت کاغذ است. زیرا میزان ماندگاری آب ظرفیت آماس درونی الیاف را اندازه گیری می کند و میزان زیادتر آن نشان دهنده ظرفیت آماس بیشتر است. نتایج به دست آمده از اندازه گیری تغییرات میزان ماندگاری آب در توالی های بازیافت در جدول ۴ درج شده است. چندین ویژگی مهم برگه کاغذ به میزان ماندگاری آب مربوط می شوند، به طور مثال Brancato بیان می کند که در خمیر کاغذهای پالایش شده، افزایش در میزان ماندگاری آب همراه با افزایش در طول پارگی برگه کاغذ است [۱۷]. کاهش میزان ماندگاری آب بر اثر افزایش بارهای بازیافت در خمیر کاغذهای CMP و NSSC به طور کامل مشخص است. کاهش میزان ماندگاری آب با بازیافت می تواند در

جدول ۲- تغییرات زبری و طول الیاف در خمیر کاغذ NSSC در اثر تکرار چرخه بازیافت

خمیر NSSC	طول الیاف (mm)	زبری الیاف ( $\mu\text{g}/\text{m}$ )
NSSC-R <sub>0</sub>	۰/۸۸	۱۰۳/۵
NSSC-R <sub>1</sub>	۰/۹۲	۱۱۱
NSSC-R <sub>2</sub>	۰/۸۷	۱۱۸/۱
NSSC-R <sub>3</sub>	۰/۸۹	۹۸/۸

جدول ۳- تغییرات زبری و طول الیاف در خمیر کاغذ CMP در اثر تکرار چرخه بازیافت

خمیر CMP	طول الیاف (mm)	زبری الیاف ( $\mu\text{g}/\text{m}$ )
CMPV-R <sub>0</sub>	۰/۹۶	۱۴۲/۲
CMPV-R <sub>1</sub>	۱/۰۴	۱۳۹/۹
CMPV-R <sub>2</sub>	۰/۹۸	۱۳۶/۷
CMPV-R <sub>3</sub>	۰/۹۷	۹۹/۷

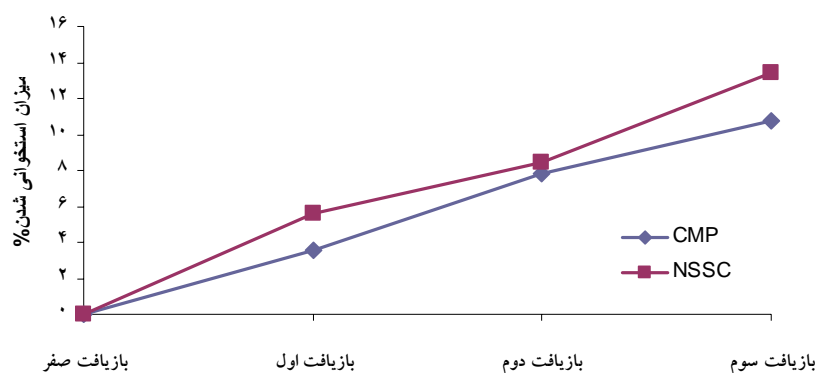
جدول ۴- تغییرات میزان ماندگاری آب در خمیر کاغذهای CMP و NSSC در اثر تکرار چرخه بازیافت

نوع خمیر	میزان ماندگاری آب (g/g)			
	بازیافت صفر	بازیافت اول	بازیافت دوم	بازیافت سوم
CMP	۱.۴	۱.۳۵	۱.۲۹	۱.۲۵
NSSC	۱.۴۲	۱.۳۳	۱.۳	۱.۲۳

## استخوانی شدن

استخوانی شدن اصطلاحی است که برای بیان تغییراتی بکار می رود که الیاف در چرخه های خشک و دوباره تر شدن دستخوش آن می شوند. این مسئله در جریان بازیافت الیاف روی می دهد و مفهوم آن این است که الیاف در اثر بازیافت پی در پی قابلیت جذب آب خود را از دست داده و به صورت خشک و شکننده در می آیند. به همین دلیل در فرآیندهای آماده سازی، الیاف خمیر کاغذ در اثر نیروهای مکانیکی خرد شده و قابلیت اتصال کمتری پیدا می کنند. کاهش در میزان ماندگاری آب شاخصی برای اندازه گیری پدیده استخوانی شدن است. در

واقع استخوانی شدن مستلزم سخت شدن پلی ساکاریدها در سطح مولکولی در خمیر کاغذ خشک شده و تغییرات احتمالی در ریز ساختارهای الیاف بازیافتی می باشد [۱۹]. روند افزایشی استخوانی شدن بر اثر افزایش بارهای بازیافت در خمیر کاغذهای CMP و NSSC مشهود است (شکل ۱). همان طور که در بخش میزان ماندگاری آب دیده می شود این روند با افزایش شمار بارهای بازیافت کاهش می یابد و از آنجا که استخوانی شدن روند معکوسی نسبت به ماندگاری آب دارد لذا دیدن روند افزایشی استخوانی شدن قابل درک است. این نتایج، یافته های تحقیقات دیگر محققان را تایید می نماید [۱۲، ۹، ۱۳، ۱۴].

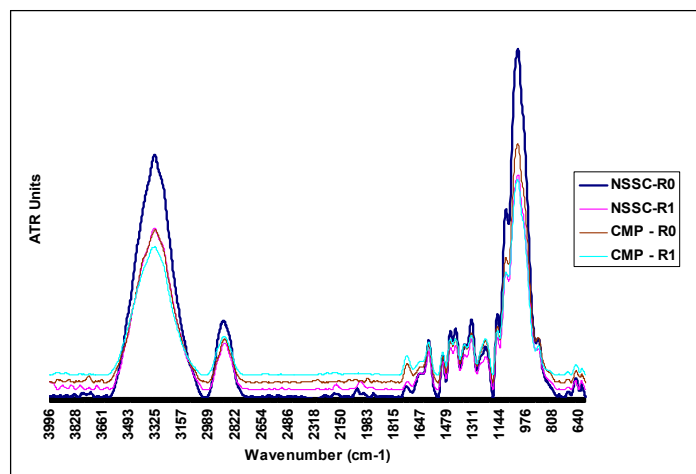


شکل ۱- تغییرات میزان استخوانی شدن خمیر کاغذهای CMP و NSSC در اثر تکرار چرخه بازیافت

## شاخص بلورینگی سلولز

ساختار بلورین یک ویژگی مهم و به نسبت غیر معمول سلولز است. مولکول های خطی سلولز به طور عرضی از راه پیوندهای هیدروژنی به شکل دسته های خطی بهم متصل می شوند و ناحیه بلورین را به وجود می آورند. این نواحی بلورین در هر ۶۰ نانومتر بوسیله نواحی بی شکل (غیر بلورین) قطع می شوند. لذا ساختار بلورینگی سلولز بر ویژگی های مکانیکی و فیزیکی الیاف سلولزی تأثیر می گذارد. به طرز معمول تعیین شاخص بلورینگی سلولز با استفاده از طیف بینی IR بر پایه سه روش صورت می گیرد:

- شاخص بلورینگی حاصل از نسبت سطح زیر باند  $1370\text{ cm}^{-1}$  به سطح زیر باند  $670\text{ cm}^{-1}$  که توسط Richter (۱۹۹۱) پیشنهاد شده است [۲۰]. این روش در واقع تلفیقی از نسبت گستره های سه باند  $1370\text{ cm}^{-1}$ ،  $1335$ ،  $1315$  می باشد که به طور خلاصه باند  $1370\text{ cm}^{-1}$  نامیده می شود (خمش CH)، به گستره باند  $670\text{ cm}^{-1}$  (ارتعاش خمشی خارج از صفحه C-OH) است.
- شاخص بلورینگی حاصل از نسبت ارتفاع باند  $1429\text{ cm}^{-1}$  به ارتفاع باند  $897\text{ cm}^{-1}$  [۲۱].
- شاخص بلورینگی حاصل از نسبت ارتفاع باند  $1372\text{ cm}^{-1}$  به ارتفاع باند  $2900\text{ cm}^{-1}$  [۲۱].



شکل ۲- طیف‌های ATR-FTIR خمیر کاغذهای NSSC و CMP قبل و بعد از بازیافت اول

در فرآیند بازیافت اندکی افزایش یافته است که این مسئله می‌تواند ناشی از تأثیر مرحله خشک کردن در فرآیند بازیافت باشد. این نتایج همانند یافته‌های تحقیقات Gue و همکاران ۲۰۱۱، Attala و همکاران ۱۹۹۲، Sheikhi و همکاران ۲۰۱۰ می‌باشد [۱۹، ۲۲، ۱۱].

از آنجاکه به طور معمول بیشترین تغییرات در ویژگی‌های خمیر کاغذ بازیافتی در بار اول بازیافت رخ می‌دهند، لذا در این تحقیق نمونه‌های مربوط به بازیافت اول (R<sub>1</sub>) برای تعیین شاخص بلورینگی استفاده شدند. بر پایه نتایج به دست آمده (شکل ۲ و جدول ۵) شاخص بلورینگی سلولز

جدول ۵- تغییرات شاخص بلورینگی خمیر کاغذهای NSSC و CMP در اثر بازیافت

شاخص بلورینگی سلولز			
	$A_{1370}/A_{670}$	$H_{1429}/H_{897}$	$H_{1374}/H_{2900}$
CMP-R <sub>0</sub>	۴/۶	۰/۹۶	۰/۸۷
CMP-R <sub>1</sub>	۵/۳	۱/۳۲	۰/۹۸
شاخص بلورینگی سلولز			
	$A_{1370}/A_{670}$	$H_{1429}/H_{897}$	$H_{1374}/H_{2900}$
NSSC-R <sub>0</sub>	۳/۶	۰/۸۸	۰/۸۵
NSSC-R <sub>1</sub>	۴/۵	۱/۱۷	۱/۰۱

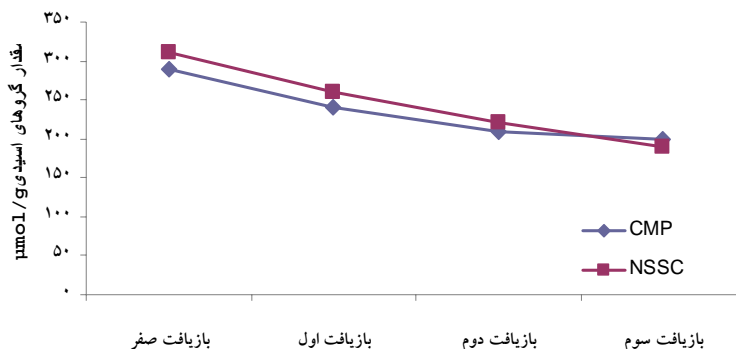
خمیر کاغذهای مورد آزمون، میزان گروه‌های اسیدی (مجموع گروه‌های کربوکسیلیک و سولفونیک اسید) روند کاهشی به دنبال دارد. با توجه به کاهش میزان ماندگاری آب با بازیافت، کاهش در میزان گروه‌های اسیدی قابل انتظار می‌باشد. این نتایج تاییدی بر نتایج گزارش شده توسط Wistara و Young ۱۹۹۹ و Zheng ۲۰۰۷ است [۲۵، ۱]. همچنین پایین بودن میزان گروه‌های اسیدی

### گروه‌های اسیدی

میزان گروه‌های اسیدی موجود در الیاف خمیر کاغذ در پیوند بین الیاف بسیار موثرند [۲۳، ۲۴] اسیدهای کربوکسیلی، جذب آب رادر دیواره الیاف افزایش می‌دهند، لذا قابلیت پیوندیابی بین الیاف را بهبود می‌بخشند [۲۵]. نتایج حاصل از اندازه‌گیری گروه‌های اسیدی (شکل ۳) نشان می‌دهد که با افزایش بارهای بازیافت، در

قابلیت اتصال الیاف می شود و این عامل می تواند افت مقاومت الیاف بازیافتی را توجیه نماید.

در طی بازیافت، ممکن است ناشی از کم بودن همی سلولز در خمیر بازیافتی باشد. به هرحال کاهش میزان گروه کربوکسیل منجر به کاهش قابلیت واکنش پذیری و



شکل ۳- تغییرات میزان گروه های اسیدی (μmol/g) خمیر کاغذهای CMP و NSSC در اثر تکرار چرخه بازیافت

NSSC مشابه خمیر کاغذهای شیمیایی است. به طور کلی نتایج این تحقیق می تواند گامی موثر برای شناخت هرچه بیشتر رفتار خمیر کاغذهای مورد نظر و کاغذهای حاصل از آنها در رویارویی با پدیده بازیافت باشد که هر روز بیشتر از گذشته بر اهمیت آن افزوده می شود.

#### قدردانی

این پژوهش با حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تهران و بخشی از آن با مساعدت دکتر موسی محمد نژاد در AIT به انجام رسیده است که موجب کمال سپاسگزاری است

#### نتیجه گیری

با توجه به این که خمیر کاغذهای مورد آزمایش از نوع نیمه شیمیایی سولفیت خنثی و خمیر شیمیایی- مکانیکی است، و با توجه به فرآیند ساخت آنها انتظار می رفت که رفتار خمیر کاغذ CMP، نزدیک به رفتار خمیر کاغذهای مکانیکی و رفتار خمیر کاغذ NSSC همانند خمیر کاغذهای شیمیایی باشد. اما به ویژه نتایج به دست آمده از تعیین میزان ماندگاری آب و استخوانی شدن نشان داد که خمیر کاغذ CMP بر خلاف خمیر کاغذهای مکانیکی تاحدودی رفتاری همانند به خمیرهای شیمیایی در حین بازیافت از خود نشان می دهد. رفتار خمیر کاغذ

#### منابع

- 1- Akerholm, M., Hinterstoisser, B., Salmen L., 2004. Characterization of the crystalline structure of cellulose using static and dynamic FT-IR spectroscopy. Carbohydrate Research 339,569-578.
- 2- Atalla, R. H., 1992. Structural changes in cellulose during papermaking and recycling. In: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 266, pp. 229-235.
- 3- Barzyk, D., Page, D.H., Ragauskas, A., 1997. Acidic group topochemistry and fiber-to-fiber specific bond strength. Journal of Pulp and Paper Science 23(2), 59-61.
- 4- Bovin, A., Hartler, N., Teder, A., 1973. Changes in pulp quality due to repeated papermaking. Paper Technol. 14(10): 261-264.
- 5- Brancato, A., 2008. Effect of progressive recycling on cellulose fiber surface properties. Ph.D. thesis. Georgia Institute of Technology, 147 pages.
- 6- Forsstrom, J., Andreasson, B., Wagberg, L., 2005. Influence of pore structure and water retaining ability of fibres on the strength of papers from unbleached kraft fibres. Nordic Pulp and Paper Research Journal 20(2): 176-185.



- 7- Guo, J.W., Wang, Y., Quan, W., Wen, M., 2011. Effects of slushing process on the pore structure and crystallinity in old corrugated container cellulose fibre. *Carbohydrate Polymers* 83. 1-7.
- 8- Han, Y., Lanouette, R., 2008. Peroxide modified Jack Pine TMP. *BioResources* 3(3):870-880.
- 9- Hashemi, M., Hamzeh Y., 2010. Recycling potential of chemical pulp fibers from juvenile wood and mature wood of Poplar deltoides. M.S. thesis. Department of Wood and Paper Science and Technology, university of Tehran, 80 pages, (In Persian).
- 10- Howard, R., Bichard, W., 1992. The Basic Effects of Recycling on Pulp Properties. *Journal of Pulp and Paper Science* 18(4): 151-159.
- 11- Hubbe, M., Rojas, O.J., Venditty, R.A., 2007. What happens to cellulose fiber during papermaking and recycling. *Bioresource* 2(4):739-788.
- 12- JinQuan, W., Yan, W., Qing, X., 2010. Effects of hemicellulose removal on cellulose fiber structure and recycling characteristics of eucalyptus pulp. *Bioresource Technology* 101(12): 4577-4583.
- 13- Jin Kim, H., Soo Oh, J., Muk Jo, B., 2000. Hornification Behaviour of Cellulosic fibers by Recycling. *Journal of Applied Chemistry* 4(1): 363-366.
- 14- Matsuda, Y., Isogai, A. Onabe, F., 1994. Effects of thermal and hydrothermal treatments on the reswelling capabilities of pulps and papersheets, *Journal of Pulp and Paper Science*. 20(11): 323-327.
- 15- Nazhad, M. M., Pazner, L., 1994. Fundamentals of strength loss in recycled paper. *TAPPI Journal* 77(9): 171-179.
- 16- Nazhad, M. M., 2005. Recycled fiber quality. A review, *J. Ind. Eng. Chem* 11(3):314-329. Kewin, I., Jacques, I., Jinying, V., 1996. Effect of recycling on papermaking and high yield pulps. *TAPPI journal* 79(3):167-172.
- 17- Park, S., Venditti, R.A., Jameel, H., Pawlak, J., 2006. A novel method to evaluate fibre hornification by high resolution thermogravimetric analysis. *Appita Journal* 59(6): 481-485.
- 18- Richter, U., 1991. Strukturänderungen von Cellulose durch Alkali Behandlung: physikalische und chemische Beurteilungsmethoden. Doctoral thesis, Darmstadt University.
- 19- Sheikhi, P., Talaeipour, M., Hemasi, A., Eslam, H., Gumuskaya, E., 2010. Effect of drying and chemical treatment Bagasse soda pulp properties during recycling. *Bioresource* 5(3):1702-1716.
- 20- Takauki, O., 2002. The effect of recycling on pulp and paper properties. *Japan TAPPI Journal* 56(7): 986-992.
- 21- Tze, W.T., Gardner, D.J., 2001. Contact Angle and IGC measurements for probing surface-chemical changes in the recycling of wood pulp fibers. *Journal Adhesion Science Technology* 15 (2): 223-241.
- 22- Weise, U., Paulapuro, H., 1999. Effect of drying and rewetting cycles on fiber swelling. *Journal of Pulp and Paper Science* 5 (25): 163-166.
- 23- Wistara, W., Young, R. A., 1999. Properties and treatments of pulps from recycled paper .Part I. Physical and chemical properties of pulps, *Cellulose* 6:291-324.
- 24- Zheng, D., 2007. The Investigation of Carboxyl Groups of Pulp Fibers during Kraft Pulping, Alkaline Peroxide Bleaching, and TEMPO-mediated Oxidation. Ph.D Thesis, School of Chemical and Biomolecular Engineering Georgia Institute of Technology.

## Influence of Recycling on Chemical Properties and Hornification of CMP and NSSC Pulps

M. Azadfallah<sup>1\*</sup>, F. Mirzazad<sup>2</sup> and Y. Hamzeh<sup>1</sup>

### Abstract

Cellulose fibers undergo a series of irreversible changes i.e hornification when exposed to cycles of wetting and drying. In this study, the effect of recycling on physical and chemical properties of chemimechanical pulp (CMP) and neutral sulfite semi-chemical (NSSC) pulp was evaluated. The pulps were recycled three times. Hornification was measured by Water retention value. The results indicated that water retention value and carboxyl groups were decreased due to recycling, hornification also increased during cycles of wetting and drying. Changes in crystalline structure of the pulp during first cycle of recycling were investigated by ATR- FTIR. The crystallinity index increased to some extent, when compared to virgin pulp. Recycling influence on the fiber length was not significant. Hornification introduced as a main cause of poor properties of recycled paper. Also, reduction of carboxyl groups could be one of the causes for lowering water retention value and decrease in strengths.

**Keywords:** Recycling, NSSC, CMP, Crystallinity index, Hornification, Water Retention Value

\* Corresponding author: Email: adfallah@ut.ac.ir