



دانشگاه گوارزی و منابع طبیعی گران

نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل  
جلد بیستم و دوم، شماره سوم، ۱۳۹۴  
<http://jwfst.gau.ac.ir>

## بررسی تأثیر استفاده از فرمالدهید در فرآیند خمیرسازی سولفیت و دورپالایش بر ویژگی‌های خمیر کاغذ کاه برنج

\*کامل محمدزاده سقاوا<sup>۱</sup> و حسین رسالتی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup>دانشجوی دکتری خمیرکاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان،  
<sup>۲</sup>استاد گروه صنایع خمیر کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری  
تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۰۸/۰۹؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۰۷/۰۸

### چکیده

این تحقیق، تأثیر افزودن فرمالدهید در فرآیند خمیرسازی سولفیت و دور پالایش بر ویژگی‌های فیزیکی، مقاومتی و نوری خمیرکاغذ کاه برنج را مورد بررسی قرار داده است. سابقه و هدف: خمیرکاغذ حاصل از این فرآیند شیمیایی سولفیت نسبت به خمیر کرافت از درجه روشنی اولیه بیشتر و پالایش‌پذیری بهتری برخوردار است. در برخی از فرایندهای سولفیت برای خنثی کردن اسیدهای آلی آزاد شده از ماده لیگنو سلولزی در حین پخت، از کربنات سدیم، هیدروکسید سدیم و یا بیکربنات سدیم استفاده می‌شود. با جایگزین کردن کربنات سدیم و یا هیدروکسید سدیم با فرمالدهید موجب تسریع لیگنین‌زدایی در حین فرآیند پخت می‌شود. چرا که فرمالدهید در محیط با سولفیت واکنش داده و به دو واحد  $\text{CH}_2\text{OHSO}^{-3}$  و در نهایت دو واحد  $\text{NaOH}$  تبدیل می‌شود. پالایش، یکی از مهم‌ترین مراحل در فرآیند تهیه کاغذ می‌باشد. الیافی که در پالایش، دیواره اولیه خود را از دست می‌دهند، موقعیت بهتری را برای انعطاف و اتصالات پدید می‌آورند. از این‌رو پالایش می‌تواند به دو صورت در مقطع عرضی الیاف تغییر ایجاد نماید، یکی کاهش ضخامت دیواره که به این

\*مسئول مکاتبه: [k.mohamadzade@yahoo.com](mailto:k.mohamadzade@yahoo.com)

ترتیب قابلیت فشردگی الیاف افزایش می‌یابد و دیگری لایه لایه شدن الیاف که موجب افزایش خاصیت ارتجاعی و انعطاف آن می‌شود.

در بررسی تولید خمیر کاغذ از کاه گندم با استفاده از فرمالدهید جیمینز و همکاران (۲۰۰۰) بیان نمودند که مقدار بالای آلفاسلولز در شرایط زمان پخت طولانی، دمای بالا و در غلظت پایین فرمالدهید به دست می‌آید. غلظت بالای فرمالدهید در دمای پایین می‌تواند در صرفه جویی انرژی مؤثر باشد. همچنین کیوین و همکاران (۲۰۰۳) دریافتند که با انجام پالایش، ضریب پراکنش نور، مقاومت به پارگی، حجم ویژه، ماتی و تخلخل کاغذ کاهش، اما پیچش الیاف، مقاومت به کشش و ترکیدن افزایش پیدا می‌کند.

**مواد و روش‌ها:** کاه برنج (رقم طارم) مورد استفاده از کشتزارهای برنج شهر سلمان‌شهر واقع در استان مازندران تهیه و به آزمایشگاه صنایع چوب و کاغذ دانشگاه گرگان منتقل شد. ساقه‌های کاه برنج به قطعات ۲-۲/۵ سانتی‌متری برای پخت تبدیل شدند. سولفیت سدیم (۶۱/۵ درصد) و فرمالدهید (۳۵ درصد) از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. برای تهیه خمیر شیمیایی فرآیند سولفیت سدیم به عنوان فرآیند خمیرسازی انتخاب شد و اثر استفاده از فرمالدهید به همراه سولفیت سدیم نیز به عنوان فرآیند سولفیت فرمالدهید بررسی گردید. فاکتورهای پخت در این تحقیق عبارتند از: وزن ساقه‌های کاه، ۱۰۰ گرم بر اساس وزن خشک؛ نسبت مایع پخت به کاه، ۱۰ به ۱؛ دمای بیشینه پخت ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد؛ مدت زمان پخت در دمای بیشینه ۹۰ دقیقه؛ مقدار مصرف مواد شیمیایی برای فرآیند سولفیت فرمالدهید: ۱۸ درصد سولفیت سدیم و ۴ درصد فرمالدهید و برای فرآیند شاهد از ۲۰ درصد سولفیت سدیم، بر اساس وزن خشک ماده اولیه استفاده گردید. پالایش خمیرهای یادشده با درجه روانی اولیه ۶۵۰ میلی‌لیتر در استاندارد کانادایی با استفاده از پالایش‌گر PFI آزمایشگاهی تا مرز رسیدن به درجه‌های روانی موردنظر (۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ میلی‌لیتر در استاندارد کانادایی) پالایش شدند. سپس آزمونی به منظور ارزیابی ویژگی‌های کاغذ بر اساس استاندارد TAPPI انجام شد.

**یافته‌ها:** افزودن فرمالدهید در فرآیند سولفیت سبب بهبود لیگنین‌زدایی و افزایش مقاومت‌های کششی و ترکیب‌گی گردید. همچنین به وسیله دور پالایش در همه خمیرها مقاومت کششی و ترکیب‌گی تمام نمونه‌ها با افزایش دور پالایش افزایش یافت، اما ویژگی‌های نوری و مقاومت به پاره شدن کاغذهای دست‌ساز کاهش جزئی داشت.

**نتیجه‌گیری:** نتایج نشان داد که با افزایش میزان پالایش خمیر، به دلیل افزایش انعطاف‌پذیری و نیز افزایش قابلیت لهیدگی و سطح تماس الیاف، ضخامت کاغذهای حاصل در گراماژ مشابه کاهش، مقاومت‌های کاغذ افزایش یافت. همچنین استفاده از فرمالدهید به دلیل تشکیل هیدروکسید سدیم در طی فرآیند پخت موجب تسریع واکنش‌های لیگنین‌زدایی می‌شود. این موضوع منجر به حفظ بیشتر کربوهیدرات می‌گردد. بر همین اساس خمیر حاصل از فرآیند سولفیت فرمالدهید دارای پالایش‌پذیری بهتر به لحاظ مصرف انرژی و ویژگی‌های مقاومتی بهتر همچون مقاومت کششی و ترکیب‌پذیری می‌باشد.

**کلمات کلیدی:** خمیر سولفیت، فرمالدهید، کاه برنج، درجه روانی، ویژگی‌های خمیر

#### مقدمه

یکی از فرآیندهای تولید خمیر کاغذ، فرآیند شیمیایی سولفیت بر پایه سدیم می‌باشد. خمیر کاغذ حاصل از این فرآیند نسبت به خمیر کرافت از درجه روشنی اولیه بیشتر و پالایش‌پذیری بهتری برخوردار است. در برخی از فرآیندهای سولفیت برای خستی کردن اسیدهای آلی آزاد شده از ماده لیگنو سلولزی در حین پخت، از کربنات سدیم، هیدروکسید سدیم و یا بیکربنات سدیم استفاده می‌شود. با جایگزین کردن کربنات سدیم و یا هیدروکسید سدیم با فرمالدهید موجب تسریع لیگنین‌زدایی در حین فرآیند پخت می‌شود. چرا که فرمالدهید در محیط با سولفیت واکنش داده و به دو واحد  $\text{CH}_2\text{OHSO}_3^-$  و در نهایت دو واحد NaOH تبدیل می‌شود (۵ و ۱۳).

پالایش یکی از مهم‌ترین مراحل در فرآیند تهیه کاغذ است که در طی آن الیاف واکشیده، کوتاه، فیبریله و انعطاف‌پذیر می‌شوند. با افزایش میزان پالایش، عمل لایه لایه شدن در الیاف نازک شدیدتر می‌شود، در حالی که در الیاف ضخیم شکاف سرتاسری ایجاد می‌کند (۹). الیافی که در پالایش، دیواره اولیه خود را از دست می‌دهند، موقعیت بهتری را برای انعطاف و اتصالات پدید می‌آورند (۱۱). پالایش می‌تواند به دو صورت در شکل مقطع عرضی الیاف تغییر ایجاد نماید، یکی کاهش ضخامت دیواره که به این ترتیب قابلیت فشردگی الیاف افزایش می‌یابد و دیگری لایه لایه شدن الیاف که موجب افزایش خاصیت ارتجاعی و انعطاف آن می‌شود (۵). پالایش، یک تیمار مکانیکی است که به منظور ایجاد خصوصیات فیزیکی مناسب جهت ساخت کاغذ بر روی خمیر انجام می‌گیرد. در اثر پالایش دیواره اولیه جدا شده و دیواره ثانویه در معرض آب قرار می‌گیرد و در نتیجه آب زیادتری به داخل ساختمان

ملکولی نفوذ کرده و انعطاف‌پذیری الیاف افزایش می‌یابد. هر چه میزان پالایش افزایش یابد میزان ذرات ریز در خمیر کاغذ افزایش می‌یابد به طوری که در اثر پالایش، درجه روانی خمیر کاغذ کاهش یافته و مقاومت به پارگی کاغذ با کوتاه شدن طول الیاف کم می‌شود. ویژگی‌های دیگر از قبیل مقاومت به کشش و مقاومت به ترکیدن به دلیل خصوصیات پیوند بین الیاف افزایش می‌یابد.

روح‌نیا و همکاران (۱۳۸۲) بیان داشتند که با افزایش دور پالایش در محدوده تغییر درجه روانی از ۳۰ تا ۴۰ در استاندارد اسکاندیناوی، مقاومت به پاره شدن بی‌تأثیر می‌باشد اما با افزایش میزان پالایش از میزان این مقاومت کاسته می‌شود. در مطالعه دیگری توسط کرد (۱۳۸۸) در بررسی اثر پنج دور متفاوت پالایش با شدت‌های ۰، ۵۰۰، ۱۵۰۰، ۲۵۰۰ و ۳۵۰۰ بر خصوصیات خمیرکاغذ حاصل از چوب اکالیپتوس کاملدولنسیس ابراز داشتند که با افزایش شدت پالایش، مقاومت به برابر پاره شدن کاهش، ولی سایر مقاومت‌های خمیر کاغذ از جمله مقاومت به کشش، مقاومت به ترکیدن و دانسیته کاغذ افزایش می‌یابد (۱۱).

رام (۲۰۰۰) در بررسی خمیر حاصل از گونه‌ای سوزنی برگ ملاحظه نمود که پالایش الیاف دارای دیواره نازک با شدت انرژی کم در مقایسه با پالایش الیاف دارای دیواره ضخیم‌تر با شدت انرژی بیشتر، از حالت بهتری برخوردار بوده و الیاف به نسبت، بهتر تغییر شکل داده و پهن‌تر می‌شود. نتایج بازگو کننده‌ی این مطلب است که نازک بودن دیواره الیاف برای افزایش قابلیت فشردگی و انعطاف‌پذیری دارای اهمیت فراوان می‌باشد (۱۲). همچنین کیوین و همکاران (۲۰۰۳) دریافتند که با انجام پالایش، ضریب پراکنش نور، مقاومت به پارگی، حجم ویژه، ماتی و تخلخل کاغذ کاهش، اما پیچش الیاف، مقاومت به کشش و ترکیدن افزایش پیدا می‌کند (۷). و در به بررسی تولید خمیر کاغذ از کاه گندم با استفاده از فرمالدهید جیمینز و همکاران (۲۰۰۰) بیان نمودند که مقدار بالای آلفاسولوز در شرایط زمان پخت طولانی، دمای بالا و در غلظت پایین فرمالدهید به دست می‌آید. غلظت بالای فرمالدهید در دمای پایین می‌تواند در صرفه‌جویی انرژی مؤثر باشد. بازده، pH نهایی، هولوسولوز، آلفاسولوز و لیگنین حساسیت بیشتری به تغییرات زمان پخت نسبت به غلظت فرمالدهید را نشان دادند (۲). همچنین بررسی تأثیر فرمالدهید بر خمیرسازی سولفیت قلیایی کاه گندم که توسط He We و همکاران (۱۹۹۴) انجام گرفته، نشان داد که مقدار مناسب افزودن فرمالدهید به لیکور ۱-۲ درصد وزن خشک ماده لیگنوسولوزی می‌باشد. افزودن فرمالدهید به لیکور پخت سبب تسریع در لیگنین‌زدایی به

دلیل تشکیل گروه‌های هیدروکسید سدیم که منجر به بهبود گزینش پذیری لیگنین زدایی، ویژگی‌های مقاومتی و بهبود قابلیت رنگبری خمیر حاصله شده است (۱۳).

**مواد و روش‌ها:** کاه برنج (رقم طارم)<sup>۳</sup> مورد استفاده در این بررسی، از مزارع برنج شهر سلمان شهر واقع در استان مازندران تهیه و به آزمایشگاه صنایع چوب و کاغذ دانشگاه گرگان منتقل شد. سنبله ساقه‌ها جدا گردیده و بقیه ساقه به قطعات ۲-۲/۵ سانتی‌متری تبدیل و در محیط آزمایشگاه هوا خشک شدند. سپس به منظور عدم تبادل با محیط در کیسه‌های پلاستیکی قرار گرفتند. سولفیت سدیم (۶۱/۵ درصد) و فرمالدهید (۳۵ درصد) از شرکت مرک آلمان تهیه شدند.

پخت خمیر کاغذ از کاه با استفاده از دیگ پخت ناپیوسته چرخان موجود در آزمایشگاه صنایع چوب و کاغذ دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان انجام شد. به دلیل لیگنین زدایی راحت‌تر کاه برنج و نیز درجه روشنی اولیه نسبتاً زیاد در حالت استفاده از سولفیت سدیم، فرآیند سولفیت به‌عنوان فرآیند شاهد برای تهیه خمیر شیمیایی از کاه برنج انتخاب شد و اثر استفاده از فرمالدهید به‌همراه سولفیت سدیم نیز به‌عنوان فرآیند سولفیت فرمالدهید بررسی گردید. فاکتوهای پخت در این تحقیق عبارتند از: وزن ساقه‌های کاه، ۱۰۰ گرم براساس وزن خشک؛ نسبت مایع به کاه، ۱۰ به ۱؛ دمای بیشینه پخت ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد؛ مدت زمان پخت در دمای بیشینه ۹۰ دقیقه؛ مقدار مصرف مواد شیمیایی برای فرآیند سولفیت فرمالدهید ۱۸ درصد سولفیت سدیم و ۴ درصد فرمالدهید و برای فرآیند شاهد سولفیت از ۲۰ درصد سولفیت سدیم، بر اساس وزن خشک ماده اولیه استفاده گردید. پس از انجام پخت و سرد کردن سیلندرها، شستشوی خمیرهای حاصل با آب سرد انجام گرفت. در مرحله بعد خمیرهای فوق‌الذکر با درجه روانی اولیه ۶۵۰ میلی‌لیتر در استاندارد کانادایی با استفاده از پالایش‌گر PFI آزمایشگاهی تا مرز رسیدن به درجه‌های روانی موردنظر (۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ میلی‌لیتر در استاندارد کانادایی) پالایش شدند. سپس به‌منظور اندازه‌گیری خصوصیات مقاومتی بر اساس استاندارد 2020m-88 آیین‌نامه TAPPI، ۱۲ عدد کاغذ دست‌ساز ۶۰ گرمی برای هر یک از تیمارها تهیه و ویژگی‌های فیزیکی و مقاومتی با استفاده از روش‌های استاندارد آیین‌نامه TAPPI اندازه‌گیری شد. به‌منظور تجزیه و تحلیل خصوصیات کاغذهای دست‌ساز حاصل از خمیر کاغذ سولفیت کاه برنج، از آزمون تجزیه واریانس استفاده شده و سپس گروه‌بندی میانگین‌ها با کمک آزمون دانکن صورت پذیرفت.

## نتایج و بحث

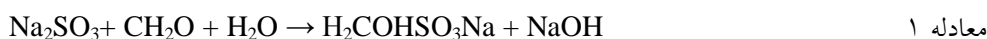
جهت دستیابی به خمیرکاغذ با عدد کاپای کمتر از ۱۵، پخت‌های متعددی با استفاده از درصدهای مختلف سولفیت سدیم بدون فرمالدهید و همراه با درصدهای مختلف فرمالدهید انجام شد. با توجه به رابطه بازده خمیرکاغذ و عدد کاپا، تیمار منتخب در فرایند سولفیت و نیز سولفیت فرمالدهید انتخاب شد که مشخصات و شرایط فرایندی تولید این خمیرها در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱- شرایط فرایندی و مشخصات تیمارهای منتخب در هر یک از فرایندهای سولفیت و سولفیت فرمالدهید.

Tabel 1. Process condition and specifications of selected treatments in each sulfite and sulfite-formaldehyde processes.

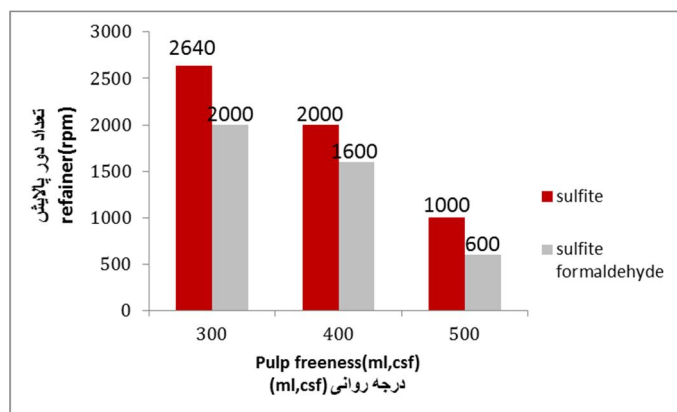
عدد کاپا Kappa number	بازده Yield (%)	pH	مواد شیمیایی (%) Chemicals		زمان Time (min)	درجه حرارت Temperatu re (C°)	تیمار Treatment
			سولفیت سدیم Sodium sulfite	فرمالدهید Formaldehyde			
			13.7	55			
12.1	58.2	11.5	18	4	90	160	سولفیت فرمالدهید sulfite formaldehyde

همان‌گونه که ملاحظه می‌گردد خمیرکاغذ حاصل از تیمار منتخب فرایند سولفیت فرمالدهید در مقایسه با تیمار منتخب فرایند سولفیت، با مصرف کمتر سولفیت سدیم، دارای بازده خمیرکاغذ به مراتب بیشتر حتی در عدد کاپای کمتر است، که نشان‌دهنده گزینش‌پذیری بیشتر واکنش‌های لیگنین‌زدائی با حضور فرمالدهید می‌باشد. علت این امر را می‌تواند با توجه به مکانیسم واکنش زیر که در واکنش فرمالدهید با سولفیت سدیم در محیط آبی پخت انجام و سبب تشکیل یون  $\text{CH}_2\text{OHSO}_3^-$  و  $\text{NaOH}$  می‌شود (۵).



همان‌گونه که مشخص است در واکنش هر مول فرمالدهید با یک مول سولفیت سدیم علاوه بر ماده فعال  $\text{CH}_2\text{OHSO}_3^-$  معادل ۲ مول هیدروکسید سدیم آزاد می‌گردد. که سبب افزایش pH مایع پخت حدود ۱۱/۵ می‌شود که در این pH غلظت یون سولفیت ( $\text{SO}_3^-$ ) افزایش می‌یابد (۸). یون هیدروکسیل که باز بسیار قوی می‌باشد به‌طور قابل توجهی لیگنین‌زدایی را تسهیل می‌بخشد. همچنین یون  $\text{CH}_2\text{OHSO}_3^-$  حاصله در واکنش با لیگنین باعث سولفوندار شدن گروه‌های انتهایی کانینفرالدهیدی و ساختارهای  $\beta$ -استخلاف شده حامل گروه‌های  $\alpha$ -کربونیل‌دار می‌گردد. سولفوندار شدن لیگنین سبب افزایش آبدوستی لیگنین می‌شود که در نتیجه آن باعث بهبود لیگنین‌زدایی، حفظ هولوسولوز و افزایش بازده در یک کاپای مشابه نسبت به تیمار شاهد می‌شود (۸).

پالایش‌پذیری خمیرکاغذ: در این مرحله، خمیرهای حاصل از پخت‌های بهینه جهت رسیدن به درجه‌های روانی موردنظر توسط پالایش‌گر فراوری شدند. نتایج حاصل از پالایش با دوره‌های متفاوت در نمودار ۱ آورده شده‌اند.



نمودار ۱- تغییرات تعداد دور پالایش‌گر در درجه روانی مختلف.

Figure 1. Refining rpm changes by different freeness.

به‌منظور ارزیابی پالایش‌پذیری نمونه‌های منتخب خمیرکاغذ، تعداد دور موردنیاز پالایش‌گر PFI شاخصی (از میزان انرژی مصرفی برای پالایش) جهت دستیابی به سطوح مختلف درجه روانی ۵۰۰، ۴۰۰، ۳۰۰ (ml, csf) برای این خمیرها تعیین گردید (نمودار ۱). تعداد دور پالایش موردنیاز جهت رسیدن به یک درجه‌روانی ثابت در خمیرکاغذ حاصل از فرایند سولفیت فرمالدهید به مراتب کمتر از

خمیرکاغذ حاصل از فرایند سولفیت است. حفظ بیشتر کربوهیدرات‌ها در خمیر سولفیت فرمالدهید در مقایسه با فرایند سولفیت (بازده به مراتب بیشتر در عدد کاپای نزدیک)، می‌تواند به این دلیل باشد که در فرآیند سولفیت فرمالدهید به دلیل تشکیل گروه‌های هیدروکسید سدیم، واکنش‌های لیگنین‌زدایی شتاب بیشتری می‌گیرند (۹)؛ از این رو خمیر حاصله از درصد کربوهیدرات بیشتری برخوردار بوده (جدول ۱) که در نتیجه آن با افزایش قابلیت جذب و نگهداری آب توسط الیاف که در اثر حضور قلیا در ساختار دیواره الیاف اتفاق می‌افتد به پالایش عکس‌العمل بهتری نشان دهد (۱۵، ۱۴ و ۱) و برای تأمین یک درجه روانی مشخص به تعداد دور پالایشگر کمتر و یا به انرژی کمتر نیاز باشد (نمودار ۱) (۱).

جدول ۲- ویژگی‌های فیزیکی، نوری و مقاومتی کاغذها.

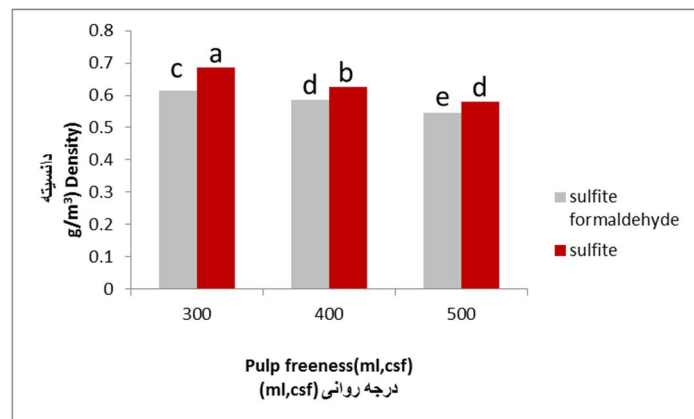
Tabel 1. Physical optical and strength properties of papers.

درجات روانی خمیرکاغذ (ml, CSF)			درصد فرمالدهید	ویژگی
Pulp freeness levels			درصد Formaldehyde percentage	characteristics
500	400	300		
2.6	3.82	5.3	4	شاخص مقاومت به ترکیدن (kPam <sup>2</sup> /g)
1.25	1.98	3.2	-	Burst strength index
21.2	25.21	30.3	4	شاخص مقاومت به کشش (N.m <sup>2</sup> /g)
18.8	20.1	23	-	Tensile strength index
8.12	6.16	4.12	4	شاخص مقاومت به پارگی (N.m <sup>2</sup> /g)
7.1	5.7	4	-	Tear strength index
49.45	46.6	44.33	4	درجه روشنی (درصد)
53.7	52.2	51.1	-	Brightness(%)
93.1	92.2	89.8	4	ماتی کاغذ (درصد)
94.2	93.54	92.1	-	Opacity(%)
0.58	0.625	0.685	4	دانسیتیه (g/m <sup>3</sup> )
0.545	0.587	0.615	-	Density

**دانسیتیه کاغذ:** با کاهش درجه روانی به سبب افزایش میزان پالایش خمیرکاغذ به دلیل افزایش فیبریلاسیون و انعطاف‌پذیری الیاف، قابلیت تغییر شکل الیاف و سطح اتصال بین آن‌ها افزایش و در نتیجه دانسیته کاغذ با کاهش درجه روانی افزایش می‌یابد (نمودار ۲). اتصال‌پذیری بهتر بین الیاف به دلیل حفظ بیشتر کربوهیدرات‌ها در خمیر سولفیت فرمالدهید (جدول ۱)، منجر به افزایش دانسیته



کاغذ در یک درجه روانی مشخص گردیده است. و در سطح ۵ درصد اختلاف معنی‌دار بین آنها وجود دارد. آزمون دانکن نیز میانگین دانسیته این خمیرها را در گروه‌های مجزا قرار داده است.

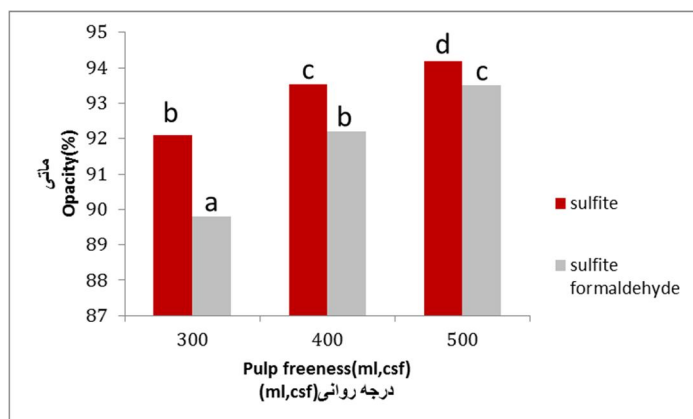


نمودار ۲- تغییرات دانسیته خمیر کاغذهای سولفیت و سولفیت فرمالدهید در درجه روانی.

Figure 2. Density variations of sulfite and sulfite formaldehyde pulps by freeness.

**ماتی کاغذ:** در اثر پالایش دو پدیده اتفاق می‌افتد که اثرات متفاوتی روی ماتی کاغذ دارد. در اثر پالایش سطح ویژه الیاف افزایش می‌یابد که منجر به افزایش تفرق و پراکنش نور می‌گردد که در نتیجه آن ماتی افزایش می‌یابد. از سوی دیگر با افزایش میزان پالایش و کاهش درجه روانی خمیر کاغذ سطح اتصال بین الیاف افزایش می‌یابد از اینرو ماتی کاغذ به دلیل کاهش ضریب پراکنش نور کاهش می‌یابد (نمودار ۳). در تمام خمیر کاغذها، پالایش سبب افزایش اتصال بین الیاف و کاهش تخلخل و بالک کاغذ می‌گردد، که افزایش دانسیته و کاهش ضخامت کاغذ را به همراه دارد، که در نتیجه آن ضریب پراکنش نور کاهش و ماتی کاهش می‌یابد. افزایش سطح ویژه الیاف در واقع در مرحله ساخت کاغذ سبب افزایش مناطق اتصال گشته که این موضوع سبب کاهش سطوح در دسترس در کاغذ نهایی می‌گردد، بنابراین دانسیته افزایش و ماتی کاهش می‌یابد (۱). از طرفی با افزودن فرمالدهید به لیکور پخت به دلیل تشکیل گروه‌های هیدروکسید، خمیر حاصله از الیافی با انعطاف‌پذیری و قابلیت جذب آب بیشتر که در نتیجه آن سبب بهبود پالایش‌پذیری می‌گردد. که در نتیجه آن منجر به افت بیشتر ماتی با توجه به افزایش سطح اتصال بین الیاف می‌گردد که با نتایج کاهش ماتی کاغذ در نتیجه پالایش تطابق

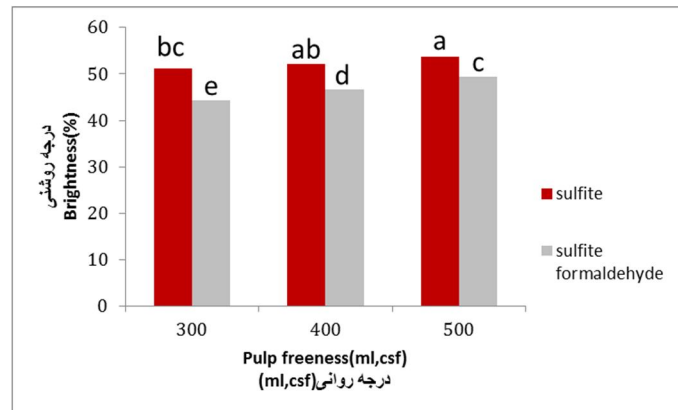
دارد. ماتی کاغذ در کلیه سطوح درجه روانی در خمیر کاغذ سولفیت فرمالدهید کمتر از خمیر کاغذ سولفیت است و این اختلاف نیز به لحاظ آماری و در سطح ۵ درصد معنی‌دار است.



نمودار ۳- تغییرات ماتی خمیر کاغذهای سولفیت و سولفیت فرمالدهید در درجه روانی مختلف.

Figure 3. Opacity variations in sulfite and sulfite formaldehyde pulps by freeness.

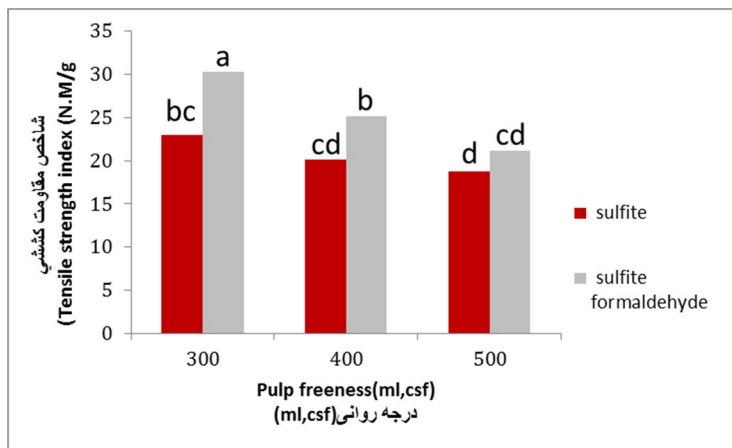
**درجه روشنی کاغذ:** با افزایش میزان پالایش، درجه روشنی کاغذ به دلیل کاهش ضریب پراکنش نور ناشی از افزایش دانسیته و افزایش ضریب جذب نور ناشی از گروه‌های رنگی جدید که در حین فرآیند پالایش ایجاد می‌شوند، کمی کاهش خواهد یافت (نمودار ۴). خمیر سولفیت فرمالدهید نسبت به خمیر سولفیت از نظر ظاهری خمیری زرد رنگ است. دلیل افت درجه روشنی خمیر حاصل از سولفیت فرمالدهید را می‌توان به خمیرسازی که در pH قلیایی وجود دارد نسبت داد. با حضور آنیون هیدروکسید ( $\text{OH}^-$ ) سبب تشکیل گروه‌های رنگ‌ساز در حین فرایند خمیرسازی می‌شود و در نهایت این موضوع سبب افت درجه روشنی خمیر می‌گردد. جدول تجزیه واریانس نشان می‌دهد که اختلاف معنی‌داری بین مقادیر درجه روشنی کاغذ دست‌ساز حاصل از خمیر سولفیت فرمالدهید و سولفیت از نظر آماری در سطح ۵ درصد وجود دارد.



نمودار ۴- تغییرات درجه روشنی خمیر کاغذهای سولفیت و سولفیت فرمالدهید در درجه روانی مختلف.

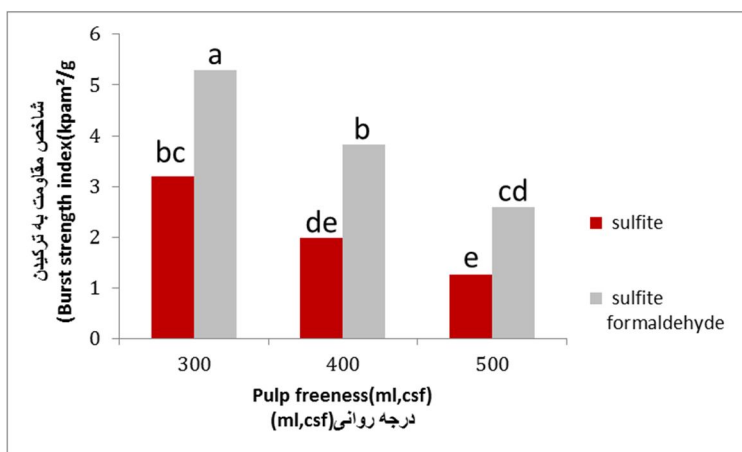
Figure 4. Brightness variations of sulfite and sulfite formaldehyde pulps by freeness.

بررسی ویژگی‌های مقاومتی: مقاومت به ترکیدن و کشش کاغذ با افزایش پالایش و کاهش درجه روانی به دلیل بهبود انعطاف‌پذیری الیاف و اتصال‌پذیری بین الیاف افزایش می‌یابد (نمودارهای ۵ و ۶). خمیر کاغذ سولفیت فرمالدهید در مقایسه با خمیر کاغذ سولفیت، در عدد کاپای مشابه، دارای مقاومت‌های کششی و ترکیدگی بیشتر در درجات روانی مختلف است و این اختلاف نیز به لحاظ آماری در سطح احتمال ۹۵ درصد معنی‌دار است. گزینش‌پذیری فرایند سولفیت با افزودن فرمالدهید به مایع پخت به دلیل ایجاد آنیون هیدروکسید نسبت به فرایند سولفیت خالص بیشتر است. از این‌رو خمیر سولفیت فرمالدهید به پالایش عکس‌العمل بهتری نشان می‌دهد و با فیبریله شدن بیشتر دیواره الیاف، اتصال‌پذیری بین الیاف توسعه و مقاومت‌های کششی و ترکیدگی افزایش می‌یابد.



نمودار ۵- مقاومت به کشش خمیر کاغذهای سولفیت و سولفیت فرمالدهید در درجه روانی مختلف.

Figure 5. Tensile strength of sulfite and sulfite formaldehyde pulps in different levels of freeness.

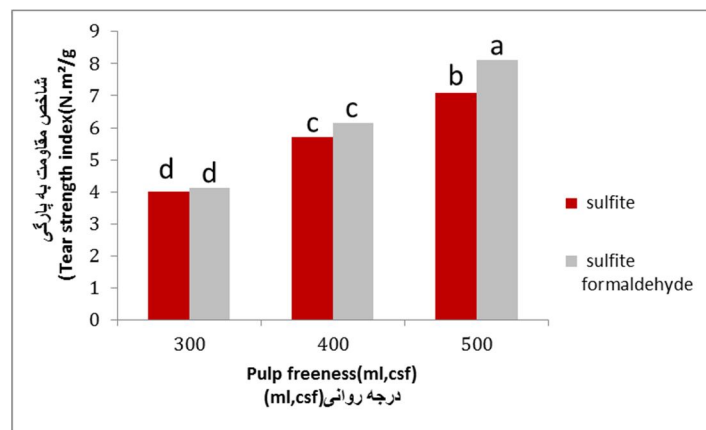


نمودار ۶- مقاومت به ترکیدگی خمیر کاغذهای سولفیت و سولفیت فرمالدهید در درجه روانی مختلف.

Figure 6- Burst strength of sulfite and sulfite formaldehyde pulps in different levels of freeness.

**مقاومت به پارگی:** با افزایش پالایش و کاهش درجه روانی، مقاومت به پاره شدن کاهش می‌یابد. اما مقاومت به پاره شدن کاغذ حاصل از خمیر و کاغذ سولفیت فرمالدهید بیشتر از خمیر کاغذ سولفیت است (نمودار ۷). دلیل این امر می‌تواند به حضور گروه‌های آنیون هیدروکسید در حین فرآیند پخت باشد، که در نتیجه آن خمیری با کربوهیدرات بیشتر و پالایش پذیری تر حاصل می‌گردد. علی‌رغم

توسعه پیوند بین الیاف در خمیر کاغذ سولفیت فرمالدهید به دلیل برش الیاف کمتر در مقایسه با خمیر سولفیت دارای مقاومت به پارگی بیشتر می‌باشد، اگرچه این اختلاف به لحاظ آماری برای درجات روانی ۴۰۰ و ۳۰۰ معنی دار نمی‌باشد.



نمودار ۷- مقاومت به پارگی خمیر کاغذهای سولفیت فرمالدهید و سولفیت در درجه روانی مختلف.

Figure 7. Tear strength of sulfite and sulfite formaldehyde pulps in different levels of freeness.

### بحث و نتیجه گیری

نتایج این تحقیق نشان داد که با افزایش میزان پالایش خمیر، به دلیل افزایش انعطاف پذیری و نیز افزایش قابلیت لهیدگی و سطح تماس الیاف، ضخامت کاغذهای حاصل در گراماژ مشابه کاهش می‌یابد. به طور کلی استفاده از فرمالدهید به دلیل تشکیل هیدروکسید سدیم در طی فرآیند پخت، موجب تسریع واکنش‌های لیگنین زدایی می‌شود [۵ و ۹] که در نتیجه منجر به حفظ بیشتر کربوهیدرات می‌گردد. بر همین اساس خمیر حاصل از فرآیند سولفیت فرمالدهید دارای پالایش پذیری بهتر به لحاظ مصرف انرژی و ویژگی‌های مقاومتی همچون مقاومت کششی و ترکیب می‌باشد.

در این تحقیق با افزایش میزان پالایش مقاومت به کشش و مقاومت به ترکیدن خمیرهای حاصله افزایش یافت که با یافته‌های قبلی مطابقت دارد [۶ و ۳]. علت آن افزایش سطوح تماس الیاف و افزایش پیوندهای بین لیفی است؛ و از آنجا که شدت و کیفیت اتصال بین الیاف مهم‌ترین عامل مؤثر بر مقاومت کششی و ترکیدن است، این ویژگی‌ها با افزایش میزان پالایش افزایش یافته است. همچنین

مقاومت کششی و ترکیب‌های کاغذهای حاصل از خمیر سولفیت فرمالدهید به دلیل تسریع لیگنین‌زدایی که از بازده بیشتر با کاپای کمتر برخوردار بوده که منجر به مقاومت‌های برتری نسبت به خمیر حاصل از سولفیت گردیده است. همچنین با افزایش میزان پالایش مقاومت به پارگی کاهش یافت که علت اصلی آن کوتاه شدن الیاف می‌باشد. مقاومت به پارگی کاغذهای حاصل از خمیر سولفیت فرمالدهید بیشتر از سولفیت بوده که دلیل این امر می‌تواند به پالایش‌پذیری بهتر خمیر کاغذ سولفیت فرمالدهید و در نتیجه رسیدن به درجه‌روانی موردنظر با انرژی پالایش کمتر سبب آسیب‌پذیری و برش الیاف کمتر می‌شود.

با افزایش میزان پالایش، درجه روشنی کاغذهای دست‌ساز حاصل اندکی کاهش یافت که علت آن را می‌توان به ایجاد گروه‌های رنگی در حین فرآیند پالایش نسبت داد (نمودار ۴). درجه روشنی کاغذهای دست‌ساز حاصل از پخت حاوی فرمالدهید نسبت به پخت بدون فرمالدهید افت بیشتری نشان می‌دهد (نمودار ۴) که این امر می‌تواند به سبب واکنش فرمالدهید با سولفیت سدیم و تشکیل هیدروکسید سدیم باشد که در فرآیند خمیرسازی در محیط قلیایی منجر به تشکیل گروه‌های رنگ ساز گردد [۸].

## منابع

1. Afra, A. 2005. Fundamental of paper properties, Aiizz press, 1: 1. (In Persian)
2. Jimenez, L., Perez, I., Torre, M.J., Lopez, F., and Ariza, J. 2000. Use of formaldehyde for making wheat straw cellulose pulp. *Bioresource Technology*, 38: 39-47
3. Hmsy, A., and Piroz, M. 2007. The survey and comparison of refining effects on strength properties of semi chemical neutral sulfite pulp produced from Canola. *Journal- Research in Agricultural Sciences*, 13(1): 48-59. (In Persian)
4. Karnis, A. 1993. The mechanical of fiber development in mechanical pulping international mechanical pulping conference, Pp: 268-293.
5. Kiryushov, V.N., and Skvortsova, L.I. 2005. Optimal conditions for masking of sulfite anions with formaldehyde in iodometric titration of photographic fixing solutions. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 78(4): 552-555.
6. Kurd, B. 2006. Effects of refining severity on paper pulp properties produced from *Eucalyptus Cameldolensis*. *Journal of Iran Wood and Paper Science Researches*, 24(6): 125-133. (In Persian)

7. Kevin, A., Truner, P., and Malier, R. 2000. The impact of refining index on the wood, pulp and paper properties of Eucalyptus Grandis clone International Conference of Paptac, Canada.
8. Xirshokraei, S. 2003. Wood chemistry, Aiizz Press, Tehran, 1. (In Persian)
9. Ohi, H., Nakano, J., and Ishizu, A. 1990. Sodium sulfite-formaldehyde-quinone cooking. II. Delignification of softwoods and hardwoods. Journal of Japan Wood Research Society, 36: 112-119.
10. Page, D.H., and De Grace, J.H. 1968. The delamination of fiber walls by beating and refining. Tappi, 50(10).
11. Ruhniah, M., Latibari, J., and Hosine, S.Z. 2003. The survey paper properties produced from sunflower seeds shell. Journal of Iran Wood and Paper Science Researches, 18(2): 90-102. (In Persian)
12. Reme, A.P. 2000. Fiber dimension during defibration and fiber development, 36th Annual Meeting Paptac, Canada.
13. Samariha, A., Hemasi, A.H., Mirshokraei, S.A., and Sepidehdam, S.M.J. 2005. Investigating the Properties of Paper Made from Bagasse by Neutral Sulfite Semi chemical Process. Journal of Agricultural Sciences, 11(2): 233-246. (In Persian)
14. Wei, H., Die, T., and Zheng, L. 1994. Effect of Formaldehyde during alkaline sulfite pulping of wheat straw. Journal of the China. China Pulp and Paper, 9: 1-7.
15. Yongcan, J., Yang, L., Jameel, H., Chang, H., and Phillips, R. 2013. Sodium sulfite-formaldehyde pretreatment of mixed hardwoods and its effect on enzymatic hydrolysis. Bioresource Technology, 135: 109-115.



Gorgan University of Agricultural  
Sciences and Natural Resources

*J. of Wood & Forest Science and Technology*, Vol. 22 (3), 2015

<http://jwfst.gau.ac.ir>

## **Studying the Effect of Using Formaldehyde in Sulfite Pulping Process and Refining Revolutions on the Rice Straw pulp Properties**

**\*K. Mohamadzade<sup>1</sup> and H. Resalati<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Ph.D. Student, Pulp and Paper Technology Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, <sup>2</sup>Professor, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University

Received: 10/31/2013; Accepted: 9/30/2014

### **Abstract**

In this study, effect of adding formaldehyde to pulping process, and refining rounds per minute (rpm) in sulfite cooking on physical, strength, and optical properties of rice straw pulp was examined.

**Background and objective:** Pulp obtained by the sulfite chemical cooking process relative to Kraft pulp has more initial brightness and also higher aptitude for refining. In some sulfite cooking processes for neutralization of released organic acids from lignocellulosic matter during cooking, sodium carbonate, sodium hydroxide, or sodium bicarbonate are used. Replacing sodium carbonate or sodium hydroxide with formaldehyde accelerates the delignification during cooking process; since the formaldehyde reacts with sulfite and turns into two units of  $\text{CH}_2\text{OHSO}^{-3}$  and two units of NaOH finally.

Refining is an important stage in papermaking process. Fibers which lose their primary wall, creates better statues for flexibility and bonds. Therefore, refining could change the cross section of fibers in two ways; reducing thickness of wall which causes increased collapsibility of fibers and, delamination of fibers that makes then more elastic and flexible.

In a study for producing of pulp from rice straw by using formaldehyde James *et al* (2000) stated that high amount of alpha-cellulose achieved in extended cooking, high temperature and low dosage of formaldehyde. High dose of formaldehyde in low temperature could be effective in saving energy. Kevin *et al* (2003) also found that light scattering coefficient, tear strength, bulk, opacity and porosity of papers decreased by refining, but deflection, tensile and burst strengths increased.

**Material and Methods:** Rice straw (*Oryza sativa* L) used in this research collected form salman-shahr rice fields in Mazandaran province of Iran. Rice straw stalks were split to 2-2.5 cm pieces for cooking. Sodium sulfite (61.5%) and



formaldehyde (35%) purchased from Merck, Germany. To prepare chemical pulp, sulfite process was chosen as cooking method and the effect of formaldehyde along with sodium sulfite also was investigated as sulfite formaldehyde process. Cooking factors in this study are as follows: weight of straw stalks, 100 grams based on dry weight; liquor to straw ratio, 10:1; maximum cooking temperature, 160°C; cooking time in maximum temperature, 90 minutes; chemical consumption for sulfite formaldehyde: 18% of sodium sulfite and 4% of formaldehyde, and 20% of sodium sulfite for control process, all based on dry weight were used. All obtained pulps with initial freeness of 650 mL in Canadian standard freeness (CSF) were refined by laboratory PFI Mill to reach the desired freeness's (300, 400, and 500 mL of CSF). Then, Examination to evaluate the paper properties were carried out according to TAPPI then.

**Results:** Adding formaldehyde to sulfite process lead to improve delignification and increased tensile and burst strengths. These properties also developed in all pulps by increasing the refining rounds per minute, but the optical properties and tear strength of hand-sheets reduced partially.

**Conclusion:** Results revealed that by increasing the refining of pulp, caliper thickness of paper decreased and strengths increased in same grammage, because of improved fiber flexibility, devastating capability, and fiber surfaces. Using formaldehyde also accelerates delignification reactions in cooking process due to formation of sodium hydroxide which lead to preserving the carbohydrates. Accordingly, pulp resulted thereby sulfite formaldehyde process have more refining properties in term of energy consuming and better strength characteristics such as tensile and burst.

**Keywords:** Sulfite Pulp, Formaldehyde, Rice Straw, Freeness, Pulp Properties

