

تولید خمیر کاغذ حل‌شونده با فرایند سودا-آنتراکینون از الیاف ساقه کف خودهیدرولیز شده در مفهوم پالایش زیستی

حسین جلالی ترشیزی^{۱*}، محمد دهمرده قلعه‌نو^۲، علی خلیلی گشت‌رودخانی^۳، محمدحسین اسماعیلی^۴

۱. استادیار، دانشکده مهندسی فناوری‌های نوین، دانشگاه شهید بهشتی

۲. استادیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه زابل

۳. دانش‌آموخته دکتری تخصصی، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه تهران

۴. دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، دانشگاه کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۸/۰۵، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۹/۱۷

چکیده

خمیر کاغذهای حل‌شونده واجد آلفاسلولز بالا، اغلب از چوب و لیترپنبه تولید می‌شوند و کاربرد وسیعی در تولید فرآورده‌های متعدد سلولزی مانند میکروسلولزها، نانوسلولزها و مشتقات متنوع سلولزی دارند. محدودیت دسترسی به چوب و پنبه، سبب اجرای پژوهش‌های فراوانی در زمینه گیاهان غیرچوبی به‌عنوان منبع اولیه این نوع خمیر کاغذ شده است. استفاده حداکثری زیست‌توده از طریق استخراج و تبدیل اجزای غیرمفید در هر کاربرد (مواد غیرسلولزی در خمیر کاغذهای حل‌شونده) هدف پالایش زیستی است. از این‌رو در این پژوهش با رویکرد پالایش زیستی، چپس‌های ساقه کف ابتدا با آب داغ پیش‌هیدرولیز شده و براساس افت بازدهی (۲۷ درصد)، تیمار بهینه (دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ماند ۴۰ دقیقه)، تحت پخت سودا-آنتراکینون در سطوح قلیایی و زمانی مختلف قرار گرفتند. مبتنی بر درجه روشنایی و خلوص بهینه، خمیر کاغذ پخت‌شده در ۲۲ درصد قلیا و ۹۰ دقیقه با عدد کاپای ۱۷/۸ و بازدهی پخت ۶۵/۹ درصد توسط توالی AD_1EpD_2P براساس فاکتور کاپایهای ۰/۴۵، ۰/۴ و ۰/۳ رنگبری شد. نتایج پیش‌هیدرولیز نشان‌دهنده افت بازدهی و اسیدیته به‌واسطه خروج همی‌سلولزها و تشدید آن با افزایش زمان است که از منظر پالایش زیستی و الزامات آلفاسلولز مفید است. رنگبری در فاکتور کاپای ۰/۴۵ عدد کاپا را به ۱ کاهش داد که بازدهی ۳۰/۶ درصد (نسبت به ساقه کف)، مقدار آلفاسلولز ۹۴/۱ درصد، گرانیروی ۶/۴ cP، خاکستر (۵۱/۰ درصد)، درجه پلیمریزاسیون ۱۶۷۰ و روشنی ۸۰/۹ درصد را سبب شد. افزایش فاکتور کاپا سبب کاهش بازدهی (۲/۲ درصد) و مقدار خاکستر (۰/۲۵ درصد) و افزایش گرانیروی (۲ درصد)، روشنی (۴/۳ درجه) و درجه پلیمریزاسیون (۳۶۰ واحد) شد. بنابراین ساقه کف را می‌توان ماده اولیه غیرچوبی مناسبی برای تولید آلفاسلولز در نظر گرفت.

واژه‌های کلیدی: آلفاسلولز، پالایش زیستی، پیش‌هیدرولیز، خمیر کاغذ حل‌شونده، ساقه کف.

مقدمه

تولید میکرو و نانوسلولزها و نیز مشتقات سلولزی مورد استفاده در صنایع دارویی، غذایی، آرایشی-بهداشتی، نظامی، نفت و غیره، کاربردهای گسترده‌ای دارند [۱]. در تولید صنعتی خمیر کاغذهای حل‌شونده، به‌طور معمول از چوب‌ها (اغلب سوزنی‌برگان) و لیتر پنبه استفاده می‌شود

خمیر کاغذهای حل‌شونده به توده لیفی واجد بیش از ۹۰ درصد آلفاسلولز اطلاق می‌شود که به‌عنوان ماده اولیه

* نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۲۸۹۱۷۶۲۷

که لینتر پنبه با داشتن مقدار سلولز تا ۹۹ درصد می‌تواند کیفی‌ترین خمیر کاغذ حل‌شونده را تولید کند [۱]. افزون‌بر دوره بهره‌برداری به مراتب کوتاه‌تر، از مزایای استفاده از گیاهان غیرچوبی (کنف، بامبو، باگاس، پسماند غلات و ...) نسبت به چوب‌ها، لیگنین کمتر آنهاست که به صرفه‌جویی در مصرف مواد شیمیایی و انرژی منجر می‌شود [۲]. برای تبدیل مواد لیگنوسلولزی غیرچوبی به توده لیفی، فرایند سودا مناسب است و خمیر کاغذهایی با خواص مقاومتی خوب و بازدهی مطلوب و برخلاف فرایند کرافت، با آلودگی‌های در دسرساز آب و هوایی به مراتب کمتری را تولید می‌کند. در فرایندهای خمیر کاغذسازی از آنتراکینون نیز برای افزایش لیگنین‌زدایی و کاهش تخریب کربوهیدرات استفاده می‌شود [۳]. در تولید خمیر کاغذ حل‌شونده، فرایند پیش‌استخراج با هدف اصلی خارج‌سازی همی سلولزها و اهداف فرعی کاهش مصرف انرژی و مواد و ممانعت از تشکیل فرآورده‌های بازدارنده^۱ اعمال می‌شود که به صورت صنعتی، پیش از خمیر کاغذسازی و توسط آب (خود هیدرولیز) یا اسید رقیق صورت می‌گیرد [۲-۴]. با وجود برتری عملکرد پیش‌استخراج، اسیدها به‌طور چشمگیری آسیب‌پذیری سلولز را افزایش می‌دهند و به دلیل گرانی و مشکلات فنی و عملیاتی، کاربرد چندانی ندارند [۲]؛ در حالی که در خود هیدرولیز، استخراج زیاد همی سلولزها، نیاز نداشتن به کاتالیزور و حل نشدن لیگنین مطلوب است [۲، ۴].

کنف از گیاهان یکساله، خشبی و تندرشد است که قابلیت رویش در مناطق گرمسیری و نیمه‌گرمسیری و به عبارتی بیشتر مناطق ایران را داراست که ساقه آن از دو بخش پوست (۳۵-۴۰ درصد) و مغز (۶۰-۶۵ درصد) تشکیل شده است [۵]. با وجود کیفیت بهتر الیاف پوست، ویژگی‌های مقاومتی خمیر کاغذ ساقه بدون پوست (مغز)

کنف بهتر و نیز کاغذ تولیدی از ساقه پوست‌کنی‌نشده برای تولید ساک‌های کرافت، مطلوب گزارش شده است [۶]. شاخص و همکاران (۲۰۱۱) با بررسی ویژگی‌های خمیر کاغذ سودا و سودا-آنتراکینون پوست کنف، تأثیر زمان و مقدار قلیا بر بازدهی، عدد کاپا، وزده و ویژگی‌های مقاومتی کاغذهای حاصل را بسیار مهم و شدت پالایش را با حداقل تأثیر گزارش کردند. همچنین آنتراکینون نقش بهبود ویژگی‌ها را داشت [۳]. ویژگی‌های خمیر کاغذ سودای پوست، ساقه و مغز کنف مطلوب گزارش شد که در درجه روانی یکسان، خمیر کاغذ تمامی ساقه از خمیر کاغذ نخل روغنی بهتر بود و به انرژی پالایش کمتری نیاز داشت [۷]. Ang و همکاران (۲۰۱۰)، با بررسی خمیر کاغذسازی سودا-آنتراکینون کنف دست‌کاشت، ویژگی‌هایی قابل مقایسه و حتی اندک بهتری از کرافت را مشاهده کردند که مقاومت‌های کاغذ حاصل از مغز نسبت به پوست بهتر بوده است [۸]. عزیزی موصول و همکاران (۲۰۱۰) تفکیک الیاف کوتاه و بلند و سپس پالایش آنها را در تبدیل کل ساقه کنف به خمیر کاغذ با عدد کاپای زیاد، مؤثر گزارش کردند [۵]. Fatehi و Hao (۲۰۱۱) حذف همی سلولزها توسط پیش‌هیدرولیز با آب یا بخار را مرحله اساسی در فرایند تولید خمیر کاغذهای حل‌شونده برشمردند که تبدیل آنها به دیگر فرآورده‌های با ارزش افزوده، بخشی مهم در پالایش زیستی منابع لیگنوسلولزی شناخته می‌شود [۴]. حذف همی سلولزهای چوب اکالیپتوس با خود هیدرولیز یا استخراج قلیایی پیش از پخت قلیایی سودا-آنتراکینون و کرافت و سپس رنگبری بدون کلر عنصری، همه الزامات خمیر کاغذهای حل‌شونده برای تولید ویسکوز و لیوسل را تأمین کرده است [۹]. از خود هیدرولیز بامبو و سپس پخت سودا-آنتراکینون آن، خمیر کاغذ حل‌شونده با روشنی ۹۲/۴ درصد و آلفاسلولز ۹۵ درصد به دست آمد، اما مقدار خاکستر به‌طور نامطلوبی (۱/۵ درصد) زیاد بود [۱۰]. پیش‌هیدرولیز باگاس بدون مغز با آب داغ و سپس پخت سودا و رنگبری، منجر به افت وزنی ۲۹ درصد همراه با گرانروی کم شد، اما

پایانی) به ترتیب ۰/۷۵ و ۳ درصد و مصرف سود ۴/۹ درصد بود. تعیین مقدار دی اکسید کربن بر حسب کلر فعال و در دسترس در مرحله اول (D_1)، حاصل ضرب فاکتور کاپای مورد نظر در عدد کاپای خمیر کاغذ منتخب (۱۷/۸۶) است که متناسب با فاکتورهای کاپا ۰/۳، ۰/۴ و ۰/۴۵، به ترتیب ۵/۳۵، ۷/۱۵ و ۸/۱ درصد به دست آمد. با تقسیم مقدار کلر فعال بر ثابت ۲/۶۳، مقدار مصرف دی اکسید کربن به ترتیب ۲/۰۳، ۲/۷۱ و ۳/۰۵ درصد به دست آمد. در مرحله دوم (D_2)، دی اکسید کربن (بر مبنای کلر فعال) به مقدار ثابت ۲ درصد مصرف شد. بدین منظور، توده لیفی و مواد شیمیایی رنگبری به همراه آب مقطر لازم برای تأمین درصد خشکی به داخل پلاستیک منتقل و داخل حمام آب گرم تحت دما و زمان مورد نظر (جدول ۱) قرار گرفت و محتویات کیسه‌ها به طور متناوب و مستمر هم زده شد. در پایان فرایند رنگبری، محتویات روی الک ۲۰۰ مش تخلیه و با آب مقطر شست و شو داده شد و در نهایت هوا خشک شد. مواد شیمیایی مراحل پیش هیدرولیز و پخت بر حسب جرم خشک کف و توالی‌های رنگبری بر اساس وزن خشک الیاف محاسبه شد. اندازه‌گیری ویژگی‌های تحت بررسی بر اساس استانداردهای آیین‌نامه TAPPI و به شرح زیر صورت گرفت: عدد کاپا: ۹۹- $T_{236}om$ ، آلفا سلولوز: $T_{203}cm-99$ ، گرانیروی: $om-04$ ، مقدار خاکستر: $T_{211}om-02$ ، درجه روشنی: $T_{452}om-02$. گرانیروی توسط رابطه مارک هونیک به درجه پلیمریزاسیون تبدیل شد. برای تعیین درجه روشنی، توده لیفی بر روی قیف بوخنر آگیری و تبدیل به نمذ الیاف شد. از نرم افزار SPSS برای تحلیل آماری نتایج و از آزمون دانکن برای گروه بندی میانگین‌ها استفاده شد و به صورت حروف لاتین در نمودارها ارائه شد.

درصد زیاد خاکستر و سیلیس، مصارف خمیر کاغذ مزبور را محدود کرد و پس از حذف مواد معدنی، آن را در تولید کربوکسی متیل سلولز و ویسکوز رایون مناسب ساخت [۱۱]. با توجه به کمبود منابع سلولزی و گسترش پالایش زیستی در خمیر کاغذسازی، خودهیدرولیز ساقه کف و تعیین شرایط بهینه آن، تبدیل توده خودهیدرولیز شده لیگنوسلولزی به خمیر کاغذ حل شونده و ویژگی‌های آن بررسی شد.

مواد و روش‌ها

کف از ایستگاه تحقیقات پنبه ورامین تهیه و پس از خشک شدن در هوا و تعیین درصد رطوبت، به منظور تبادل نیافتن رطوبت در پلاستیک زیپ‌دار ذخیره شد. فرایند پیش هیدرولیز قطعات ساقه کف در آب داغ با جرمی معادل هفت برابر کف با زمان‌های ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ دقیقه ماندن در حداکثر دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد، توسط دیگ پخت ناپیوسته چرخان انجام گرفت. فرایند خمیر کاغذسازی سودا-آنتراکینون در دیگ پخت ناپیوسته چرخان در دمای ثابت ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد و مصرف ثابت ۰/۱ درصد آنتراکینون و با نسبت جرمی ۶ به ۱ مایع پخت نسبت به توده لیفی (بر مبنای جرم خشک کف) انجام گرفت. مقدار قلیا در دو سطح ۲۰ و ۲۲ درصد و هر یک در دو زمان پخت ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه استفاده شد. برای تکمیل لیگنین زدایی، خالص سازی و افزایش درجه روشنی الیاف، رنگبری شیمیایی خمیر کاغذ (در خشکی ۱۰٪) از طریق توالی AD_1EpD_2P صورت گرفت. از اسید سولفوریک ۴ نرمال برای تیمار اسیدی (A) و از سیلیکات سدیم Na_2SiO_3 (۳ درصد در مراحل استخراج و پراکسید) و $DTPA^1$ (۰/۳٪) در مراحل استخراج و پراکسید برای کنترل و به تأخیر انداختن تجزیه پراکسید از طریق اتصال به فلزات واسطه استفاده شد. مصرف پراکسید در مراحل اول (استخراج قلیایی) و دوم (مرحله

جدول ۱. شرایط دما و زمان در رنگبری شیمیایی خمیر کاغذ سودا- آنتراکینون ساقه کف پیش هیدرولیز شده

| شرایط | اسید (A) | دی اکسید کلو (D ₁) | استخراج قلیایی (E _p) | دی اکسید کلو (D ₂) | پراکسید هیدروژن (P) |
|--------------|----------|--------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|---------------------|
| زمان (دقیقه) | ۳۰ | ۶۰ | ۶۰ | ۱۲۰ | ۹۰ |
| دما (°C) | ۵۰ | ۷۰ | ۷۰ | ۷۰ | ۹۰ |

نتایج و بحث

تیمار بهینه پیش هیدرولیز: نتایج تعیین بازدهی الیاف خودهیدرولیز شده و نیز pH مایع استخراج شده در دمای ثابت (۱۶۰ درجه سانتی گراد) و نسبت ثابت آب داغ به الیاف (۷ به ۱) نشان دهنده کاهش بازدهی الیاف ساقه کف و pH مایع استخراج شده به واسطه افزایش زمان تیمار با آب داغ است؛ چراکه طولانی تر شدن زمان پیش استخراج، افزون بر افزایش انحلال و خروج ترکیبات دیواره‌ای ماده اولیه، به ویژه همی سلولزها و تا حدودی لیگنین، و نیز ترکیبات غیر دیواره‌ای مواد استخراجی، به انحلال و خروج گروه‌های اسیدی بیشتری به ویژه گروه‌های استیل همی سلولزها و تشکیل اسید استیک می انجامد [۱۲]. همچنین pH محیط از ۶ در ابتدای تیمار به کمتر از ۴/۵ در پایان خودهیدرولیز کاهش یافت. در نتیجه مایع استحصالی از پیش هیدرولیز، اسیدی تر می شود و جرم توده لیفی باقی مانده کمتر است. در پیش هیدرولیز مواد لیگنوسلولزی، همی سلولزها به صورت الیگومرها و مونومرها استخراج می شوند و از آنجا که در فرایندهای خمیر کاغذسازی به ویژه از نوع قلیایی، همی سلولزها پس از تخریب به مخلوط‌های پیچیده‌ای از اسیدهای قندی تجزیه می شوند، افزون بر مصرف مواد شیمیایی قلیایی به واسطه ماهیت اسیدی و در نتیجه کاهش ظرفیت فعال لیگنین زدایی، جداسازی آنها نیز مشکل می شود و اتلاف مواد ارزشمند کربوهیدراتی را به همراه دارد [۱۳]. از این رو در رویکرد پالایش زیستی، اولویت در پیش استخراج و خروج همی سلولزهاست [۴].

پیش استخراج همی سلولزها پیش از خمیر کاغذسازی، تأثیر بسیار مهم و بسزایی در افزایش خلوص خمیر کاغذهای حل شونده دارد، چراکه در خمیر کاغذهای مزبور، هر ماده‌ای به غیر از سلولز نوع آلفا، ناخالصی تلقی می شود و کارایی

تبدیل سلولز به مشتقات متنوع سلولزی را کاهش می دهد [۱۴]. بنابراین همی سلولزها در خمیر کاغذهای حل شونده، ترکیباتی نامطلوب تلقی می شوند و تأثیر چشمگیری بر واکنش پذیری سلولز در فرایندهای زانتات سازی و ویسکوز و ویژگی های محصولات نهایی، مانند مقاومت الیاف ویسکوز و فیلم سلوفان دارند [۱۴]. با توجه به تغییر نامحسوس pH مایع هیدرولیز شده پس از ۴۰ دقیقه که نشان از خارج نشدن زیاد همی سلولزها است و نظر به محدوده متداول همی سلولزهای پنج قندی (پنتوزی) کف (۲۳ درصد) و نیز مرور منابع [۱۵، ۱۶]، زمان پیش هیدرولیز ۴۰ دقیقه به عنوان تیمار بهینه در ادامه به کار رفت.

جدول ۲. تأثیر پیش هیدرولیز ساقه کف در دمای ۱۶۰ درجه

| سانتی گراد بر بازدهی و pH | | |
|---------------------------|-----------------------|----------|
| زمان (دقیقه) | بازده پیش استخراج (%) | pH نهایی |
| ۲۰ | ۷۸/۰۱ | ۴/۴۹ |
| ۳۰ | ۷۴/۳۹ | ۴/۴۵ |
| ۴۰ | ۷۲/۳۸ | ۴/۳۸ |
| ۵۰ | ۷۱/۳۲ | ۴/۳۷ |

تیمار بهینه پخت سودا/آنتراکینون: با افزایش زمان پخت به دلیل افزایش مدت زمان فعال بودن انرژی واکنش و در نتیجه خروج بیشتر لیگنین، عدد کاپا کاهش می یابد. با توجه به نتایج به دست آمده و هدف این پژوهش، یعنی دستیابی به خمیر کاغذ قابل رنگبری برای تولید خمیر کاغذ حل شونده که کمینه بهینه عدد کاپا اهمیت اساسی دارد، قلیابیت ۲۲ درصد و زمان ۹۰ دقیقه برای ادامه پژوهش انتخاب شد که کاپای ۱۷/۸۶ و بازده پخت ۵۳/۱۰ را ارائه کرد. دلیل انتخاب نشدن زمان ۱۲۰ دقیقه با وجود کاهش ۱/۵ واحدی کاپا، افت بازدهی و طولانی شدن ۳۰ درصد زمان بود. pH اولیه دایجستر حاوی توده لیفی و سودا-

نیز در مرحله استخراج قلیایی و در مرحله نهایی برای افزایش درجه روشنی و پایداری روشنی استفاده شد. pH در فاکتورهای مختلف کاپا، در محدوده ۱۰/۵-۱۰/۳ مشاهده شد. نتایج نشان‌دهنده بهبود درجه روشنی توده لیفی استحصالی از الیاف کف پیش‌هیدرولیز شده است. با توجه به کاهش ۵۰ درصد عدد کاپا و نیز افزایش ۲/۵ درصد روشنی (جدول ۴)، فاکتور کاپای ۰/۴۵ به‌عنوان تیمار بهینه رنگبری انتخاب شد.

تعیین آلفاسولوز: خمیر کاغذهای حل‌شونده، خمیر کاغذهایی شیمیایی واجد بیش از ۹۰ درصد سلولز خالص با درجه پلیمریزاسیون به‌نسبت زیادند؛ تا جایی که مقدار آلفاسولوز مهم‌ترین ویژگی ارزیابی کیفیت این خمیر کاغذها شناخته می‌شود. نتایج تحلیل آماری نشان داد که با اطمینان ۹۵ درصد، فاکتور کاپا از تأثیر معنی‌داری بر مقدار آلفاسولوز برخوردار بوده که نشان‌دهنده تأثیر رنگبری دی‌اکسید کلر بر افزایش آلفاسولوز الیاف است؛ چراکه با افزایش مصرف دی‌اکسید کلر که ماده شیمیایی رنگبری با گزینش‌پذیری زیاد است، مقدار لیگنین‌زدایی خمیر کاغذ بهبود می‌یابد و خالص‌سازی بیشتری روی می‌دهد. در نتیجه سهم نسبی آلفاسولوز افزایش و از ۹۲/۱۵ درصد در فاکتور کاپای ۰/۳ به ۹۴/۱۵ درصد در فاکتور کاپای ۰/۴۵ ارتقا یافت که مطلوب و متناسب با سطح مورد نیاز خمیر کاغذهای حل‌شونده برای تولید مشتقات سلولزی است (شکل ۱).

تعیین گرانیروی: گرانیروی معیار سنجش درجه پلیمریزاسیون و از پارامترهای مهم در خمیر کاغذهای حل‌شونده است که برای تعیین کیفیت محصول نهایی و نیز امکان‌یابی تولید مشتقات سلولزی استفاده می‌شود [۱]. نتایج بررسی آماری نشان داد که بین مقادیر گرانیروی، اختلاف معنی‌داری در سطح ۵ درصد وجود دارد. این موضوع نشان می‌دهد که با ماده رنگبری دی‌اکسید کلر، در صورت افزایش مقدار فاکتور کاپا از ۰/۳ به ۰/۴۵، مقدار گرانیروی حاصل نیز تا سطح قابل‌قبولی افزایش می‌یابد، چرا که دی‌اکسید کلر از بهترین عوامل رنگبری برای حفظ گرانیروی خمیر کاغذ است.

آنتراکینون با افزایش درصد قلیا، اندکی افزایش یافت که به‌طور طبیعی و بدیهی به فزونی یون‌های قلیا مربوط می‌شود. اما پس از پخت، pH خمیر کاغذ دچار افت شد که به کربوکسیلات‌های تولیدی در طی فرایند شکستن مرحله‌ای زنجیره سلولزی^۱ و نیز دیگر اجزای دیواره‌ای الیاف مربوط می‌شود. جالب است که کاهش قلیابیت در تیمارهای با درصد قلیای ۲۰ در مقایسه با قلیای ۲۲ درصد بارزتر است که خود دلیلی بر اسیدی‌تر شدن محیط به‌واسطه غلظت کمتر قلیا است.

تیمار بهینه رنگبری: هدف رنگبری گزینشی در تولید خمیر کاغذ حل‌شونده، حذف تقریباً همه لیگنین و همی سلولزهای باقی‌مانده در خمیر کاغذ بدون کاهش شدید طول زنجیره سلولزی است. به‌طور معمول تیمار اسیدی با اسیدسولفوریک رقیق برای حذف هگزورونیک اسید از خمیر کاغذ حل‌شونده انجام می‌گیرد. هگزورونیک اسیدها پیوندهای کووالانسی با لیگنین تشکیل می‌دهند و مواد شیمیایی الکتروفیل (کلر، دی‌اکسید کلر، ازن و پراسیدها) را طی رنگبری مصرف می‌کنند [۱۷]. از آنجا که هگزورونیک اسید تحت هیدرولیز اسیدی به حمله به الکتروفیل اکساینده تمایل دارد، توصیه می‌شود برای حذف این ترکیبات از خمیر کاغذ، مرحله‌ای با هیدرولیز اسیدی در دمای ۸۰-۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و pH حدود ۳ استفاده شود [۱۸]. از دی‌اکسید کلر به‌دلیل گزینش‌پذیری زیاد نسبت به کربوهیدرات‌ها، به‌منظور دستیابی به ویژگی‌های مورد نیاز خمیر کاغذ حل‌شونده مانند درجه روشنی، درجه پلیمریزاسیون و مقدار آلفاسولوز زیاد استفاده شد [۱۸]. با افزایش فاکتور کاپا و به‌عبارتی مصرف دی‌اکسید کلر، اکسیداسیون لیگنین و حذف گروه‌های رنگ‌ساز و جاذب نور لیگنینی افزایش می‌یابد که موجب کاهش ضریب جذب نور توده لیفی و افزایش درجه روشنی می‌شود [۱۳، ۱۸]. محلول آبی رقیق سود برای خارج‌سازی مواد تخریب‌شده، و پراکسید هیدروژن

جدول ۳. تأثیر غلظت قلیا و زمان بر ویژگی‌های خمیر کاغذسازی سودا-آنتراکینون ساقه پیش‌هیدرولیزشده کنف*

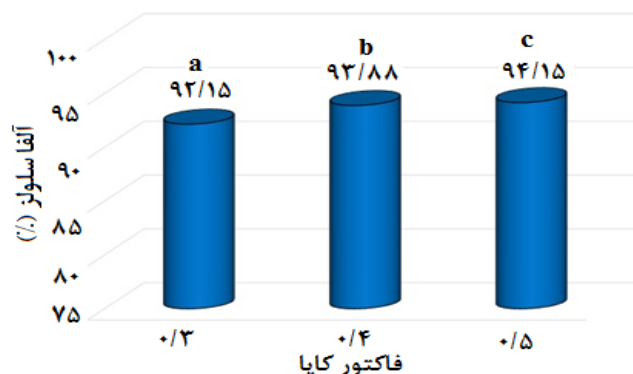
| عددی کاپا | pH نهایی | pH اولیه | بازده کل*** (%) | بازده پخت** (%) | زمان پخت (دقیقه) | قلیا (%) |
|-----------|----------|----------|-----------------|-----------------|------------------|----------|
| ۲۸/۴۰ | ۱۲/۲۹ | ۱۲/۸۳ | ۳۹/۴۷ | ۵۴/۲۰ | ۹۰ | ۲۰ |
| ۲۲/۴۸ | ۱۲/۲۷ | ۱۲/۸۳ | ۳۹/۱۵ | ۵۳/۷۶ | ۱۲۰ | ۲۰ |
| ۱۷/۸۶ | ۱۲/۵۵ | ۱۲/۸۸ | ۳۸/۶۷ | ۵۳/۱۰ | ۹۰ | ۲۲ |
| ۱۶/۳۵ | ۱۲/۵۴ | ۱۲/۸۸ | ۳۷/۹۵ | ۵۲/۱۲ | ۱۲۰ | ۲۲ |

* دمای بیشینه ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد، مقدار آنتراکینون ۰/۱ درصد و L:W: ۶:۱، ** نسبت به وزن خشک ساقه کنف، *** نسبت به وزن خشک ساقه کنف خام

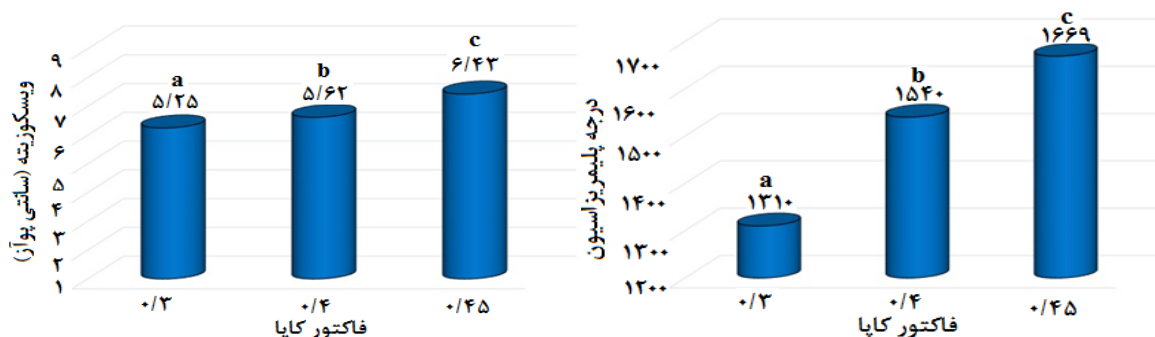
جدول ۴. تأثیر توالی رنگبری AD₁EpD₂P بر بازده و عدد کاپای توده لیفی سودا-آنتراکینون ساقه کنف

| درجه روشنی | عدد کاپا | بازده (درصد)* | فاکتور کاپا |
|------------|----------|---------------|-------------|
| ۷۶/۵۵ | ۳/۰۶۱ | ۳۲/۹۱ | ۰/۳ |
| ۷۸/۲۹ | ۲/۰۲ | ۳۱/۴۲ | ۰/۴ |
| ۸۰/۸۷ | ۱ | ۳۰/۶۴ | ۰/۴۵ |

* بر مبنای جرم ماده اولیه (ساقه کنف)

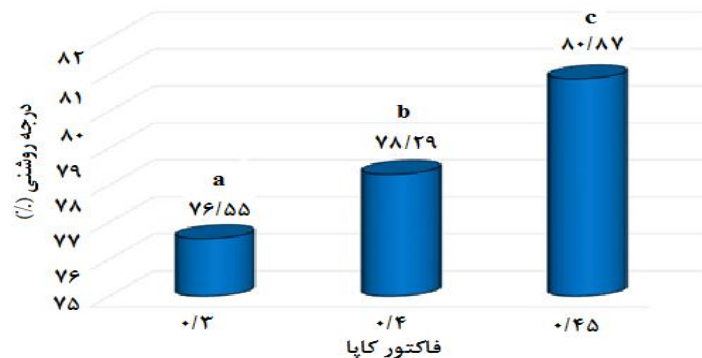


شکل ۱. تأثیر فاکتور کاپا بر مقدار آلفا سلولوز خمیر کاغذ سودا-آنتراکینون ساقه پیش‌هیدرولیزشده کنف



شکل ۲. تأثیر فاکتور کاپا بر گرانی و درجه پلیمریزاسیون خمیر کاغذ سودا-آنتراکینون ساقه پیش‌هیدرولیزشده کنف

آماري وجود اختلاف معنی دار در سطح ۵ درصد بین درجات پلیمریزاسیون الیاف رنگبری شده با فاکتورهای متفاوت کاپا را تأیید کرد. با افزایش فاکتور کاپا از ۰/۳ به ۰/۴۵، درجه پلیمریزاسیون حاصل نیز به ترتیب از ۱۳۱۰ به ۱۶۶۹ افزایش یافت که نشان دهنده و تأییدکننده گزینش پذیری عمل دی اکسید کلر است (شکل ۳). به عبارت دیگر، افزایش مصرف دی اکسید کلر به افزایش نسبت زنجیره های بلند سلولز به دلیل افزایش کارایی لیگنین زدایی و در نتیجه ارتقای درجه پلیمریزاسیون سلولز منجر می شود.



شکل ۳. تأثیر فاکتور کاپا بر درجه روشنایی خمیر کاغذ سودا-آنتراکینون ساقه پیش هیدرولیز شده کف

موجود در دیواره الیاف است. همچنین دی اکسید کلر به مقدار چشمگیری به کاهش مقدار آشغال های رنگین^۱ موجود منجر شد که بهبود تمیزی خمیر کاغذ حل شونده را به همراه دارد [۲۰].

خاکستر: مقدار خاکستر از عوامل حساس و تأثیرگذار در گستره کاربرد خمیر کاغذهای حل شونده است که به طور معمول باید مقدار آن بسیار کم باشد؛ زیرا خاکستر زیاد افزون بر کاهش کیفیت و کارایی مشتق سلولزی تولیدی، در کاربردهای نظامی، دارویی و غذایی غیرقابل قبول است [۱]. مقدار خاکستر در فاکتورهای کاپای ۰/۳، ۰/۴ و ۰/۴۵ به ترتیب ۰/۷۷، ۰/۶ و ۰/۵۱ درصد بود که با وجود روند کاهشی با افزایش فاکتور کاپا، نبود اختلاف معنی دار درصد خاکستر در الیاف رنگبری شده با فاکتورهای متفاوت کاپا

درجه پلیمریزاسیون: در خمیر کاغذهای حل شونده طول زنجیره اهمیت ویژه ای دارد و با تعیین گرانی که شاخص درجه پلیمریزاسیون است، محاسبه می شود [۱]. بنابراین درجه پلیمریزاسیون رابطه ای مستقیم با گرانی دارد و با افزایش درجه پلیمریزاسیون یا همان طول زنجیره، افزایش می یابد. دستیابی به آلفاسلولز و روشنی زیاد مورد نیاز در خمیر کاغذهای حل شونده، مستلزم شرایط رنگبری شدیدتر در مقایسه با دیگر خمیر کاغذهاست؛ در نتیجه با افت درجه پلیمریزاسیون همراه است. همانند ویژگی های پیشین، تحلیل

درجه روشنایی: در خمیر کاغذهای حل شونده درجه روشنایی از اهمیت زیادی برخوردار است، چراکه در زمینه های کاربردی مانند شوینده ها، رنگ، رزین و پوشش، کیفیت ظاهری مشتق سلولزی تولیدی از آلفاسلولز از اهمیت بی نظیری برخوردار است. البته مقدار اهمیت درجه روشنایی مورد نیاز با توجه به نوع محصول نهایی تعیین می شود. برای مثال درجه روشنایی مورد نیاز در تولید ویسکوز رایون باید بیشتر یا مساوی ۹۰ درصد باشد [۱۹]. تفاوت در سطح اعمال فاکتور کاپا به اختلاف معنی دار در سطح ۵ درصد بین درجات روشنایی خمیر کاغذهای حل شونده انجامید که به عبارتی ناشی از افزایش مقدار دی اکسید کلر مصرفی است. همان گونه که پیشتر نیز بیان شد، دی اکسید کلر ماده ای با گزینش پذیری زیاد و بسیار مؤثر در لیگنین زدایی و خارج کردن گروه های رنگی

- [2]. Abyaz, A., Hamzeh, Y., Abdolkahni, A., and Hedjazi, S. (2013). Effects of pre-extraction of hemicelluloses on the pulping and papermaking properties of bagasse. *Journal of Forest and Wood Products*, 66(2): 225-232.
- [3]. Shakhes, J., Zeinaly, F., Marandi, M.A.B., and Saghafi, T. (2011). The effects of processing variables on the soda and soda-AQ pulping of kenaf bast fiber. *BioResources*, 6(4): 4626-4639.
- [4]. Fatehi, P., and Ni, Y.H. (2011). Integrated forest biorefinery-prehydrolysis/dissolving pulping process. In: *Sustainable production of fuels, chemicals, and fibers from forest biomass*. ACS, USA.
- [5]. Mossello, A.A., Harun, J., Resalati, H., Ibrahim, R., Shams, S.R.F., and Tahi, P.M. (2010). New approach to use of kenaf for paper and paperboard production. *BioResources*, 5(4): 2112-2122.
- [6]. Villar, J. C., Revilla, E., Gómez, N., Carbajo, J. M., and Simón, J. L. (2009). Improving the use of kenaf for Kraft pulping by using mixtures of bast and core fibers. *Industrial Crops and Products*, 29(2-3): 301-307.
- [7]. Ibrahim, M., Daud, W.R.W., and Law, K.N. (2011). Comparative properties of soda pulps from stalk, bast and core of Malaysian grown kenaf. *BioResources*, 6(4): 5074-5085.
- [8]. Ang, L.S., Leh, C.P., and Lee, C.C. (2010). Effects of alkaline pre-impregnation and pulping on malaysia cultivated kenaf (*hibiscus cannabinus*). *BioResources*, 5(3): 1446-1462.
- [9]. Schild, G., and Sixta, H. (2011). Sulfur-free dissolving pulps and their application for viscose and lyocell. *Cellulose*, 18(4):1113-1128.
- [10]. Batalha, L.A.R., Colodette, J.L., Gomide, J.L., Barbosa, L.C.A., Maltha, C.R.A., and Gomes, F.J.B. (2012). Dissolving pulp production from bamboo. *BioResources*, 7(1):640-651.
- [11]. Colodette, J.L., Gomide, J.L., Junior, D.L., and Pedrazzi, C. (2007). Effect of pulp delignification degree on fiber line performance and bleaching effluent load. *BioResources*, 2(2): 223-234.
- [12]. Jahan, M.S., Ahsan, L., Noori, A., and Quaiyyum, M.A. (2008). Process for the production of dissolving pulp from *trema orientalis* (Nalita) by pre-hydrolysis kraft and soda-ethylene diamine (EDA) process. *BioResources*, 3(3): 816-828.

مشاهده شد؛ چراکه مراحل استخراج قلیایی و نیز اسیدی، اغلب مسئول شست‌وشو و حذف مواد معدنی از الیاف بوده و دی‌اکسید کلر در مرتبه و توان کنشگری کمتر، صرفاً به خروج جزئی خاکستر کمک کرده است.

نتیجه گیری

پیش‌هیدرولیز ساقه کنف با آب (۱۶۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۴۰ دقیقه) به افت جرمی ۲۷/۱۷ درصد و اسیدی‌تر شدن مایع استخراجی به کمتر از ۴/۵ در مقایسه با pH ۶ در پیش از تیمار منجر شد. در خمیرکاغذسازی سودا-آنتراکینون، افزایش دما و مقدار قلیابیت، کاهش بازدهی و عدد کاپا را در پی داشت که به واسطه ماهیت کاربرد نهایی (خمیرکاغذ حل‌شونده) و نیز ضرورت رنگبری، شرایط پخت در قلیایی فعال ۲۲ درصد، زمان پخت ۹۰ دقیقه و ۰/۱ درصد آنتراکینون به‌عنوان شرایط پخت بهینه انتخاب شد. توالی رنگبری AD₁EpD₂P سبب افزایش فاکتور کاپا از ۰/۳ به ۰/۴۵ و بهبود ویژگی‌ها شد که فاکتور کاپای ۰/۴۵ به دلیل DP، آلفاسلولز و روشنی بیشتر ایجادشده، به‌عنوان مقدار کلر مصرفی مناسب برای تبدیل ساقه کنف به خمیرکاغذ حل‌شونده واجد آلفاسلولز زیاد انتخاب شد؛ به‌نحوی که بیشترین مقدار آلفاسلولز و روشنی، در فاکتور کاپای ۰/۴۵ و به ترتیب برابر با ۹۴/۱۵ درصد و ۸۰/۸۷ درصد به‌دست آمد. همچنین گرانیروی از ۵/۲۵ در فاکتور کاپای ۰/۳ به ۶/۴۳ سانتی‌پواز در فاکتور کاپای ۰/۴۵ افزایش یافت. مقدار خاکستر الیاف سودا/آنتراکینون ساقه کنف پیش-هیدرولیزشده در همه تیمارها بسیار اندک بود که به‌طور غیرمعنی‌داری با افزایش فاکتور کاپا کاهش پیدا کرد.

References

- [1]. Mehdikhani, H., Jalali Torshizi, H., Jafari Petroudi, S.R., and Mirshokrayi, S.A. (2016). Carboxymethyl cellulose (CMC) preparation from mixed office wastepaper deinked and bleached bagasse pulps: characterization and comparison. *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 7(3): 311-321.

- [13]. Sjöström, E. (1993). Wood Chemistry: Fundamentals and Applications, Gulf professional publishing, USA.
- [14]. Christov, L.P., and Prior, B.A. (1993). Xylan removal from dissolving pulp using enzymes of *Aureo basidium pullulans*. Biotechnology Letter, 15(12):1269-1274.
- [15]. Karimi, S., Tahir, P.M., Karimi, A., Dufresne, A., and Abdulkhani, A. (2014). Kenaf bast cellulosic fibers hierarchy: a comprehensive approach from micro to nano. Carbohydrate Polymers, 101: 878-885.
- [16]. Matin, M., Rahaman, M.M., Nayeem, J., Sarkar, M., and Jahan, M. S. (2015). Dissolving pulp from jute stick. Carbohydrate Polymers, 115:44-48.
- [17]. Almeida, F.S.D., and Silva Júnior, F.G. (2004). Influence of alkali charge on hexenuronic acid formation and pulping efficiency for Low-Solids cooking of Eucalyptus, In: Proceeding Engineering, Pulping and Process Control Division TAPPI Fall Technical Conference. TAPPI Press, Atlanta.
- [18]. Sixta, H., (2006). Pre-hydrolysis. In: Handbook of Pulp. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- [19]. Dafchahi, M.N., and Resalati, H. (2012). Evaluation of pre-hydrolyzed soda-AQ dissolving pulp from Populus Deltoids using an ODED bleaching sequence. BioResources, 7(3): 3283-3292.
- [20]. Andrade, M. F., and Colodette, J. L. (2014). Dissolving pulp production from sugar cane bagasse. Industrial Crops and Products, 52: 58-64.

Dissolving pulp production from auto-hydrolyzed Kenaf stalk fibers by Soda-AQ process in biorefinery approach

H. Jalali Torshizi*; Assist. Prof., Faculty of New Technologies Engineering, Shahid Beheshti University, I.R. Iran

M. Dahmardeh Ghalehno; Assist. Prof., Department of Wood and Paper Science and Technology, University of Zabol, I.R. Iran

A. Khalili Gasht Roudkhani; PhD Graduated, Department of Wood and Paper Science and Technology, University of Tehran, I.R. Iran

M.H. Esmaili; M.Sc. Graduated, Goragan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, I.R. Iran

(Received: 27 October 2018, Accepted: 08 December 2018)

ABSTRACT

Dissolving pulp, generally producing from wood and cotton linter and is determined as high α -cellulose which is widely used by numerous cellulosic products like microcelluloses, nanocelluloses and various cellulose derivatives. Huge attempts have been focused on non-woods as pulping raw materials, due to limitations of the resources of wood and cotton. Extreme exploitation of biomass via extraction and conversion of unsuitable components respect to a special application (non-cellulosic materials in dissolving pulp) is biorefinery purpose. Toward biorefinery approach, in this study Kenaf (*Hibiscus cannabinus*) stalk pre-hydrolyzed by hot water and the optimum residence time (40min) at 160 °C was selected based on the stalk yield loss (27 wt%) and then subjected to soda-anthraquinone pulping at different alkaline and time levels. Concerning optimum purity and brightness, the pulped biomass under 22 wt% alkalinity at 90 min with 17.8 kappa NO and pulping yield of 65.9 wt% was followed by AD₁EpD₂P bleaching sequences based on kappa factors of 0.3, 0.4 and 0.45. Pre-hydrolyze treatment revealed that the yield and acidity reduced due to hemicelluloses removal that were increased by longer times which is valuable respected to the biorefinery approach and α -cellulose requirements. Bleaching Kappa factor of 0.45 resulted in: kappa NO. 1, yield 30.6 wt% (based on the kenaf stalk), α -cellulose 94.1 wt%, viscosity 6.4 cP, ash content 0.51%, DP 1670, and brightness 80.9 respectively. Kappa factor increment led to yield (-2.2%) and ash (-0.25%) loss, together with increase in viscosity (+2%), brightness (+4.3%) and degree of polymerization (+360). Therefore, kenaf stalk could be used as a proper non woody feedstock for α -cellulose production.

Keywords: Alpha-cellulose, Biorefinery, Dissolving pulp, Kenaf stalk, Pre-hydrolyze.

* Corresponding Author, Email: H_Jalali@sbu.ac.ir, Tel: +989128917627