

نقش پیش‌هیدرولیز اسیدی در تولید خمیر حل‌شونده از مقوای کنگره‌ای کهنه

چکیده

عملیات پیش‌هیدرولیز اسیدی با هدف حذف همی‌سلولزها یکی از مراحل اصلی در تولید خمیرهای حل‌شونده از منابع چوبی است. تحقیق حاضر به بررسی ضرورت اعمال این تیمار در تولید خمیر حل‌شونده از مقوای کنگره‌ای کهنه می‌پردازد. بدین منظور ابتدا شرایط دمای ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد، غلظت اسید ۱ درصد، زمان ۳۰ دقیقه و نسبت لیکور به کاغذباطله ۱:۷ به‌عنوان پیش‌تیمار اسیدی برگزیده شد و در ادامه ویژگی‌های کیفی دو نمونه دارای پیش‌هیدرولیز و فاقد پیش‌هیدرولیز پس از پخت با یکدیگر مقایسه شد. نتایج نشان داد که به‌استثنای شاخص واکنش‌پذیری، سایر ویژگی‌های موردنیاز خمیر حل‌شونده مانند دسترسی‌پذیری، درجه بسپارش و میزان سلولز آلفا در اثر اعمال پیش‌تیمار اسیدی نامطلوب می‌باشند. نتایج مربوط به اندازه‌گیری بازده و ترکیبات شیمیایی نیز حاکی از آسیب رساندن این مرحله به نمونه‌ها بود. درنهایت، با در نظر گرفتن اهمیت شاخصه‌های کیفی برتر خمیرهای فاقد پیش‌هیدرولیز اسیدی و نیز قابل‌قبول بودن مقدار واکنش‌پذیری این نمونه‌ها، نه‌تنها ضرورت اعمال تیمار مذکور شناخته نشد بلکه توصیه به عدم استفاده از آن بود.

واژگان کلیدی: خمیر حل‌شونده، مقوای کنگره‌ای کهنه، پیش‌هیدرولیز اسیدی، واکنش-پذیری، دسترسی‌پذیری، آلفا سلولز.

نگین قهرانی^۱

امید رمضانی^{۲*}

حسین کرمانیان^۳

الهام وطن‌خواه^۴

مجتبی کوشا^۵

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه فناوری سلولز و کاغذ، دانشگاه شهید بهشتی، زیرآب، ایران

^۲ استادیار گروه فناوری سلولز و کاغذ، دانشگاه شهید بهشتی، زیرآب، ایران

^۳ دانشیار گروه فناوری سلولز و کاغذ، دانشگاه شهید بهشتی، زیرآب، ایران

^۴ استادیار گروه فناوری سلولز و کاغذ، دانشگاه شهید بهشتی، زیرآب، ایران

^۵ استادیار گروه فناوری سلولز و کاغذ، دانشگاه شهید بهشتی، زیرآب، ایران

مسئول مکاتبات:

o_ramezani@sbu.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۶/۰۳

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۶/۰۷

مقدمه

مواد لیگنوسلولزی شامل سلولز، همی‌سلولزها و لیگنین است که از جمله پلیمرهای طبیعی تجدیدپذیر و در دسترس در جهان محسوب می‌شوند. سلولز فراوان‌ترین ماده تجدیدپذیر در جهان است. حجم کنونی آن حدود ۷۰۰ میلیاردتن با رشد سالانه حدود ۴۰ میلیاردتن است. در این بین حدود ۱ میلیاردتن به‌عنوان ماده‌ی اولیه برای فرآیندهایی نظیر کاغذسازی، مواد شیمیایی و سوخت مصرف

می‌شود که این بدین معناست که سلولز بیشترین مقدار ماده‌ی اولیه‌ی در دسترس در طبیعت است [۱].

یکی از عمده‌ترین کاربردهای مواد لیگنوسلولزی، تهیه خمیر و کاغذ و مواد مشابه دیگر است. یکی از کاربردهای متداول دیگر سلولز، تولید خمیر حل‌شونده یا خمیر آلفاسلولز است. خمیر حل‌شونده، نوعی خمیر تجاری در تولید محصولات همچون سلفون و رایون (بعد از بازسازی سلولز از زانتات سلولز)، استرها و اترهای سلولزی که

انتظار بر این است که ویژگی مخلوط این دو نوع الیاف در خمیرهای بازیافتی نسبت به ویژگی‌های هر یک از آن‌ها به‌طور مجزا کاملاً متفاوت باشد. الیاف بازیافتی تفاوت‌های مختلفی با خمیر بکر دارد. کاهش هزینه‌های فراوری الیاف از کاغذهای بازیافتی در مقایسه با الیاف بکر، خود نیز نوعی سودآوری سرشار در این راستا قلمداد می‌گردد. فراوری الیاف بازیافتی، مصرف انرژی کمتری به نسبت الیاف بکر داشته و لذا کاهش مصرف انرژی نیز به‌نوبه خود، به کاهش آلاینده‌گی محیط‌زیست، نسبت داده خواهد شد؛ بنابراین به‌روشنی دیده می‌شود که در آینده، نقش الیاف بازیافتی به‌عنوان مهم‌ترین ماده اولیه برای صنایع مصرف‌کننده الیاف نظیر کاغذسازی، فراورده‌های بهداشتی و نیز مشتقات سلولزی، نسبت به امروز بسیار مهم‌تر خواهد بود [۶]. خمیر بازیافتی ممکن است سخت‌تر، تمایل کمتر به واکنشیدگی به آب و از ثبات ابعادی بالاتری برخوردار باشد. کاغذ حاصل از خمیرهای بازیافتی مقاومت مطلوبی ندارد. این کاهش مقاومت به علت تغییر در ساختار الیاف ناشی از پدیده استخوانی شدن است که منجر به کاهش پیوندهای هیدروژنی بین الیاف می‌گردد [۷]. به دلیل کوتاه شدن تدریجی الیاف و از دست دادن ویژگی پیوندیابی، تعداد چرخه‌های متوالی بازیافت جهت تولید کاغذ باکیفیت محدود است. الیاف بسیار کوتاه نمی‌تواند دوباره در تولید کاغذ مورد استفاده قرار بگیرد. در مقابل، تولید الیاف بازیابی شده و مشتقات سلولزی نسبت به طول الیاف خمیر کاغذ اصلی حساس نیست و تنها به درجه‌ی بسپارش بستگی دارد که مقدار آن در کاغذهای باطله هنوز بیشتر از مقدار واقعی مورد نیاز است؛ بنابراین علاوه بر تولید کاغذ بازیافتی، امکان تولید محصولاتی با ارزش افزوده بیشتر از کاغذهای باطله با نیاز به درجه‌ی پایین کیفیت وجود دارد. در این میان، خمیر حل‌شونده به‌عنوان جایگزینی برای خمیر کاغذ مورد استفاده در صنعت کاغذسازی، یکی از محصولات سنتی و کماکان متداول و با ارزش افزوده بالا محسوب می‌شود. فرآیند ویسکوز-ریون بزرگ‌ترین مصرف‌کننده‌ی خمیر حل‌شونده است [۸]. نکته شایان توجه نیاز این محصول به خمیر آلفا و درجه بسپارش پایین‌تر نسبت به دیگر مواد سلولزی است [۹] که امکان تولید آن‌ها از منابع کم کیفیت و کم‌ارزش‌تر وجود دارد.

هرکدام در صنایع مختلف بهداشتی، غذایی و... استفاده می‌شود [۲]. این خمیر دارای ویژگی‌هایی نظیر درجه خلوص بالا، مقدار آلفاسلولز زیاد (۹۰ تا ۹۹ درصد) و مقادیر کمی از همی‌سلولزها (۲ تا ۴ درصد)، لیگنین، مواد استخراجی و مواد معدنی است [۳]. برای تولید خمیر حل‌شونده، منابع سلولزی متفاوتی استفاده می‌شود. حدود ۸۵ درصد از حجم کلی این مواد، سلولز حاصل از منابع چوبی است [۴]. امروزه یکی از مهم‌ترین راهکارهای جلوگیری از تخریب جنگل‌ها و رفع مشکل کمبود منابع لیفی چوبی، استفاده از منابع لیفی غیرچوبی است. حدود ۱۵ درصد منبع سلولزی مورد استفاده برای خمیر حل‌شونده از لینترینبه به دست می‌آید اما اخیراً به دلیل کمبود زمین-کشاورزی و آب مورد نیاز برای آبیاری و مشکلات مربوط به کشت و زرع، تولید پنبه به‌طور فزاینده‌ای رو به کاهش است و از سوی دیگر حضور برخی میکروارگانیسم‌ها و آفات در مزارع پنبه موجب افت شدید بازده تولید این محصول شده و از تمایل کشاورزان به کشت آن به شدت کاسته است. در نتیجه، پنبه باید با انواع دیگر الیاف طبیعی جایگزین شود [۵].

از گذشته و نیز زمان حال و آینده، کاغذهای باطله حجم عظیمی از پسماندهای حاصل از فعالیت‌های انسانی را به خود اختصاص می‌دهند که توجه به آن‌ها حائز اهمیت فراوانی است. بازیافت کاغذهای باطله از یک‌سو باعث کاهش حجم زباله‌ها و ضایعات می‌شود اما از سوی دیگر منافع قابل توجهی را متوجه جامعه می‌کند. چراکه عملاً یک ماده بی‌مصرف، دوباره به چرخه تولید بازگردانده می‌شود. از طرف دیگر بازیافت کاغذ باعث کاهش سطح نیاز به الیاف بکر (خواه از منشأ چوبی یا غیرچوبی) در سطح جهانی شده و لذا نیاز به بهره‌برداری از جنگل‌ها نیز کمتر خواهد بود. یکی از مواد فیبری قابل دسترس به‌صورت کاغذهای مصرف‌شده، کارتن‌های مورد استفاده در بخش‌های بسته‌بندی یا به عبارتی کارتن‌های کهنه هستند که میزان تولید و مصرف این نوع مقوا در جهان با توجه به انعطاف‌پذیری مناسب آن در کاربردهای روزمره مانند ساخت جعبه‌های حمل مواد غذایی به‌سرعت افزایش یافته است. هر یک از بخش‌های مقوا OCC دارای الیافی کاملاً متفاوت از نظر فیزیکی و شیمیایی هستند و به همین دلیل

مقدار لیگنین (آزمون کاپا)، درجه بسپارش (DP)، واکنش-پذیری با ارزیابی میزان جذب ید (ISV) و دسترسی‌پذیری با ارزیابی میزان ماندگاری آب (WRV) اندازه‌گیری شده و بر اساس آن شرایط مطلوب‌تر مورد بحث و نتیجه‌گیری قرار گرفت. در ضمن لازم به ذکر است که در مقاله حاضر فقط مرحله‌ی پخت در تولید خمیر حل‌شونده مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها

آماده‌سازی خمیر حاصل از مقوای کنگره‌ای کهنه

نمونه مورد نظر از مقوای کنگره‌ای کهنه تولیدی کارخانه پویا آیش مازند که به‌صورت رول و با عرض ۳۰ سانتیمتر بود تهیه شد (به دلیل بازیافتی بودن خمیر مورد استفاده و عدم درجه‌بندی مشخص در کشور برای این‌گونه کاغذها و نیز امکان اختلاط کاغذهای داخلی و وارداتی، در خصوص منشأ پهن‌برگ، سوزنی‌برگ و غیرچوبی این ماده اولیه اطلاعاتی در دسترس نیست). هدف از تهیه کاغذ باطله به‌صورت رول، اطمینان از تعلق کاغذ باطله نمونه به بازه زمانی مشخصی از تولید کارخانه و حداقل بودن نوسانات حاصل از ورود کاغذهای باطله متنوع بود. باین‌حال به‌منظور اطمینان از تصادفی بودن نمونه‌برداری، چندین متر از رول کاغذ به قطعات ریزی برش داده شد و پس از اطمینان از اختلاط کامل، تکه کاغذها در مدت مشخصی داخل آب خیسانده شدند. به‌منظور از هم باز شدن قطعات مقوای کنگره‌ای کهنه، لیفی کردن خمیر با استفاده از کوبنده آزمایشگاهی ولی بیتر^۱ طبق استاندارد T 200 SP-01 آیین‌نامه TAPPI صورت گرفت.

پیش‌هیدرولیز اسیدی

پیش‌هیدرولیز اسیدی یکی از پیش‌تیمارهای متداول در حذف همی‌سلولزها از خمیر است. با انجام پیش-هیدرولیز بازده خمیر و درجه بسپارش کاهش یافته و انحلال‌پذیری در قلبای داغ به میزان قابل‌ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد و نیز در صورت استفاده از اسیدسولفوریک

همچنین عمده‌ی کشورهای همسایه دارای واحدهای تولید محصولات ویسکوز می‌باشند. به‌منظور دستیابی به خمیر حل‌شونده، با قابلیت استفاده در مصارفی مانند ویسکوز مراحل مختلفی مانند خالص‌سازی کاغذ باطله مورد نظر است. از سوی دیگر باید توجه داشت که تیمارهای خالص‌سازی منجر به افت در واکنش‌پذیری الیاف سلولزی نشوند. این تیمارها با انجام پیش‌هیدرولیز، پخت و رنگ‌بری بر روی خمیر بازیافتی به‌منظور همگن‌سازی و لیگنین‌زدایی خمیر برای تولید خمیر حل‌شونده صورت می‌گیرد. در مقایسه با خمیرهای مورد استفاده برای کاغذسازی، وجود همی‌سلولزها در خمیر حل‌شونده نامطلوب است و از سوی دیگر سطح بالای روشنی مورد نیاز در تولید خمیر حل‌شونده نشان‌دهنده این است که خمیر سلولز باید تقریباً عاری از لیگنین باشد؛ بنابراین لیگنین و همی‌سلولزها در فرآیند تولید خمیر حل‌شونده باید به‌طور کلی حذف شوند تا به‌راحتی سلولز به محصول نهایی تبدیل شود [۱۰]. از سوی دیگر، با توجه به پیشینه فرایندی پیچیده‌ای که الیاف بازیافتی تجربه کرده‌اند، بسیاری از شاخص‌های کیفی آن‌ها دچار افت و نقصان شده است لذا تلاش بر آن است حتی‌الامکان مراحل فراوری و خالص‌سازی جهت تولید خمیر حل‌شونده به‌گونه‌ای انتخاب شود که ضمن دستیابی به کیفیت مورد نظر منجر به کاهش شدید ویژگی‌های کیفی نشود. پژوهش حاضر در جستجوی یافتن پاسخ برای ضرورت اعمال پیش‌هیدرولیز اسیدی مقوای کنگره‌ای کهنه پیش از مرحله پخت با هدف تولید خمیر حل‌شونده است. بر اساس این هدف دو مرحله مجزا و متوالی در نظر گرفته شد. در مرحله نخست عملیات پیش‌هیدرولیز اسیدی جهت حذف همی‌سلولزها انجام گرفت و بر اساس نتایج حاصله (ترکیب هولوسولوز) یکی از شرایط مطلوب‌تر انتخاب شد. در مرحله دوم، به‌منظور بهبود کیفیت خمیر از نظر خلوص (حذف لیگنین و همی-سلولز باقی‌مانده) و ویژگی‌های مورد نیاز خمیر حل‌شونده عملیات پخت انجام شد. در همین راستا و نیز با هدف امکان مقایسه بین شرایط واجد پیش‌هیدرولیز و بدون پیش‌هیدرولیز، دو نمونه مختلف (خمیر کاغذ پیش-هیدرولیز شده و خمیر کاغذ بدون پیش‌هیدرولیز) در شرایط عملیاتی متفاوتی به‌وسیله دایجستر (دیگ پخت) فراوری شدند. سپس ویژگی‌های خمیرهای حاصله شامل

¹ Valley Beater

تحقیقات صورت گرفته توسط تانگ و هاینینگن (۲۰۰۸) که بر پایه مطالعات سیستماتیک در اعمال هیدرولیز اسیدی برگزیده شده است [۳۶] جدول ۱ فهرست عوامل ثابت و متغیر را ارائه می‌دهد.

از درجه سفیدی نیز کاسته می‌شود [۱۱]. به‌منظور خارج-سازی مقدار همی‌سلولز موجود، یک مرحله پیش‌هیدرولیز با چهار شرایط مختلف و مقدار ۱۵۰ گرم کاغذ باطله بر مبنای وزن خشک انجام گرفت. این شرایط با بررسی

جدول ۱- شرایط پیش‌هیدرولیز اسیدی

دما (°C)	غلظت اسید (%)	مدت زمان (min)	نسبت لیکور به وزن خشک
۱۳۰	۱	۳۰ دقیقه	۱:۷
۱۳۰	۱	یک ساعت	۱:۷
۱۳۰	۱/۵	۳۰ دقیقه	۱:۷
۱۵۰	۱	۳۰ دقیقه	۱:۷

گرفت. شرایط ثابت و متغیر پخت بر اساس نتایج حاصله در دو پژوهش صورت گرفته [۱۲-۱۳] انتخاب شد که در جدول ۲ ارائه شده‌اند. پس از اتمام پخت، خمیرها به خوبی شسته شده و هوا خشک شدند.

لیگنین زدایی

در این تحقیق عملیات پخت سودا با هدف لیگنین-زدایی و همگن‌سازی نمونه‌ها و به‌وسیله دایجستر دو مخزنی گردان به حجم ۲ لیتر با قابلیت تنظیم دما و مقدار ۵۰ گرم خمیرکاغذ باطله بر مبنای وزن خشک انجام

جدول ۲- شرایط تیمار قلیایی (پخت)

نام‌گذاری*	نسبت مایع پخت به وزن خشک مواد (L/W)	زمان پخت (دقیقه)	دما (°C)	هیدروکسید سدیم (%)
NaOH12%,150C,90min	۷:۱	۹۰	۱۵۰	۱۲
NaOH12%,150C,120min	۷:۱	۱۲۰	۱۵۰	۱۲
NaOH15%,150C,90min	۷:۱	۹۰	۱۵۰	۱۵
NaOH15%,150C120min	۷:۱	۱۲۰	۱۵۰	۱۵

* در صورتی که پیش‌هیدرولیز نمونه‌ها انجام شده باشد واژه Prehydro به نام اختصاص داده افزوده می‌شود.

اندازه‌گیری ویسکوزیته و درجه بسپارش

این آزمون بر اساس استاندارد TAPPI T230 om-08 در یک حمام ویسکوزیته با دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد انجام شد.

تعیین میزان دسترسی پذیری با ارزیابی قابلیت

ماندگاری آب

بر اساس گزارش Pönni و همکاران (۲۰۱۴)، دسترسی‌پذیری سلولز با سه روش ارزیابی قابلیت نگهداری آب (WRV)، تعیین نقطه اشباع فیبر و آنالیز وزن‌سنجی حرارتی^۱ اندازه‌گیری می‌شود [۱۵]. با توجه به شرایط آزمایشگاهی موجود و امکان استفاده از آزمون WRV،

جهت تعیین مقادیر ترکیبات کربوهیدراتی گونه‌های لیگنوسولزی تاکنون روش‌های مختلفی معرفی شده‌اند که دارای نقاط ضعف و کاستی‌های مشخصی می‌باشند. در پژوهش حاضر، اندازه‌گیری ترکیبات مذکور بر اساس دستورالعمل پیشنهادی جدیدی انجام گرفت [۱۴]. مبنای روش مذکور حذف لیگنین به‌وسیله ترکیب سدیم کلریت و اسید استیک و سپس جداسازی هولوسولوز باقی‌مانده است. در ادامه به‌منظور حذف همی‌سلولز و تعیین سلولز، هیدرولیز اسیدی در شرایط خفیف انجام می‌شود.

تعیین درصد لیگنین

اندازه‌گیری عدد کاپای خمیرکاغذ بر اساس استاندارد ISO 302:2012 صورت گرفت.

¹ TGA

میله شیشه‌ای هم زده می‌شود. نمونه به مدت ۳۰ دقیقه راکد گذاشته شده بطوریکه کل زمان مرسیزاسیون ۴۵ دقیقه باشد. پس از اتمام ۳۰ دقیقه مقدار ۷۵ میلی‌لیتر آب با دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد اضافه می‌شود. مخلوط حاصل بر روی کاغذ صافی جمع‌آوری شده و توسط یک لیتر آب با همان دما و تحت مکش شستشو داده می‌شود. در همان حال پمپ مکش خاموش شده و به مدت ۵ دقیقه مواد جمع‌آوری شده روی کاغذ صافی با ۴۰ میلی-لیتر اسید استیک ۱۰ درصد خیسانیده و پس از مکش اسید توسط خلأ، با یک لیتر آب مقطر جوشان شسته می‌شود تا اسید خمیر به‌طور کامل خارج شود. کاغذ صافی حاوی نمونه تا خشک شدن کامل درون آون با دمای کمتر از ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده می‌شود. بر اساس تغییر جرم نمونه قبل و بعد از تیمار با محلول قلیا، میزان سلولز آلفا محاسبه می‌شود.

نتایج و بحث

همان‌طور که در بخش مواد و روش‌ها ذکر شد، این تحقیق در دو مرحله مجزا صورت گرفت که در ذیل به تفکیک هر یک از مراحل، نتایج حاصله مورد بحث قرار می‌گیرد.

مشخصات اولیه خمیر کاغذ OCC

مشخصات اولیه خمیر کاغذ OCC مورد استفاده مطابق جدول ۳ تعیین شد. شایان ذکر است که کاغذهای بازیافتی از نظر نوع الیاف و پیشینه فرایندی به‌ویژه در شرایطی که عملیات تفکیک از مبدأ صورت نگرفته باشد بسیار متنوع است و لذا مقادیر مذکور در جدول ۳ در منابع گوناگون بسیار متغیر است. به‌عنوان مثال، علی‌رغم اینکه تلاش مؤلفین بر انتخاب نمونه صرفاً از یک نوع کاغذ باطله (OCC) بوده است، مقادیر بالای خاکستر حاکی از حضور انواع دیگری کاغذهای باطله در ترکیب خمیر کاغذ نمونه-گیری شده است. تنوع ترکیبات شیمیایی به‌ویژه لیگنین در کاغذ OCC به صورتی است که در برخی از مقالات دو واژه مقوای کنگره‌ای کهنه با عدد کاپا بالا و عدد کاپا پایین استفاده می‌شود [۱۷].

استفاده از این آزمون برای تعیین مقدار دسترسی‌پذیری سلولز مطابق استاندارد TAPPI UM-256 صورت گرفت.

تعیین واکنش‌پذیری با ارزیابی جذب ید

میزان واکنش‌پذیری خمیر، آزمون جذب ید طبق روش ذکر شده توسط Nelson و همکاران (۱۹۷۰) که نسخه اصلاح شده یک روش قدیمی است مورد استفاده قرار گرفت [۱۶]. بر اساس این روش، ۰/۳ گرم نمونه خشک در بشر ۲۵۰ میلی‌لیتر قرار داده و سپس مجموع ظرف و نمونه توزین می‌شود. در ادامه ۲ میلی‌لیتر محلول غلیظ ید افزوده شده و کاملاً با خمیر مخلوط می‌شود و مجدداً توزین می‌شود. سپس ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول سدیم سولفات ۵ آبه اضافه شده و پس از اختلاط کافی، محلول حاصله با تیوسولفات تیترو می‌شود و برای محاسبه میزان جذب از معادلات مربوطه بهره گرفته می‌شود.

تعیین میزان آلفا سلولز

به‌منظور سنجش میزان سلولز آلفا و همچنین حلالیت‌پذیری سلولز به ترتیب دو آزمون T203 cm-99 و T235 cm-00 از سری آزمون‌های انجمن فنی صنعت و خمیر کاغذ و کاغذ (TAPPI) توصیه شده است که به دلایل نامشخص عدم تغییر رنگ در هنگام تیتراسیون، امکان اندازه‌گیری این دو ویژگی برای نویسندگان این مقاله حاصل نشد. لذا جهت اندازه‌گیری میزان آلفا سلولز، از دستورالعمل شرکت صنایع شیمیایی پارچین که برگرفته از روش انجمن ملی مواد منفجره فرانسه (SNPE) بهره گرفته شد. البته شایان ذکر است که روش بکار گرفته شده بر اساس دستورالعمل استاندارد انجمن شیمی آمریکا (Ritter, 1929) است [۳۹]. اساس این روش برآورد میزان سلولز غیرقابل انحلال در محلول هیدروکسید سدیم با توان مرسیزه کردن تحت شرایط و زمان مشخص است. بدین منظور، مقدار ۳ گرم نمونه بر اساس وزن خشک با ۳۵ میلی‌لیتر هیدروکسید سدیم ۱۷/۵ درصد ترکیب شده و به مدت ۵ دقیقه در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده می‌شود. پس از آن در طی ۱۰ دقیقه و در ۴ نوبت مجموع ۴۰ میلی‌لیتر قلیا در همان دما و در حجم‌های ۱۰ میلی‌لیتر اضافه می‌شود و مخلوط حاصل هم‌زمان به‌وسیله

جدول ۳- مشخصات اولیه خمیر کاغذ OCC

سلولز (%)	همی سلولز (%)	لیگنین (%)	مواد استخراجی (%)	خاکستر (%)
۵۵	۲۱	۱۳/۳۶	۱	۵/۵

درصد) میزان همی سلولزها از مقدار اولیه ۲۱ درصد به ۴/۵۶ درصد کاهش یافت که تقریباً معادل ۷۸ درصد کاهش در مقدار این ترکیب شیمیایی است. البته همان‌طور که انتظار می‌رفت با توجه به خفیف بودن این شرایط تیمار، سلولز چندان دچار آسیب نشده است و مقدار آن صرفاً ۱/۸ درصد (از مقدار اولیه ۵۵ درصد به ۵۳/۲ درصد) کاهش یافته است.

با توجه به اینکه هدف عملیات پیش‌هیدرولیز حذف حداکثری همی سلولز بدون آسیب به سلولز است، ابتدا این دو شاخص مورد بررسی قرار گرفتند.

مرحله اول: تعیین تیمار پیش‌هیدرولیز مطلوب

همان‌طور که در جدول ۴ ملاحظه می‌شود، پیش‌تیمار اسیدی تأثیر قابل توجهی بر مقادیر سلولز و همی سلولز باقی گذاشت بطوریکه تنها با اعمال شرایطی خفیف (زمان ۳۰ دقیقه، دما ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد و غلظت اسید ۱

جدول ۴- مقایسه تأثیر تیمارهای پیش‌هیدرولیز بر مقادیر هولوسولوز

ردیف	نام تیمار	همی سلولز (%)	سلولز (%)	*بازده (%)	توضیحات
۱	130C,30min,Acid1%	۴/۵۶	۵۳/۲	۷۶	ظاهر خمیر طبیعی، بدون لهیدگی، رنگ طبیعی، زهکشی طبیعی.
۲	130C, 1Hr,Acid1%	۲/۸۶	۴۱/۷۶	۷۲	
۳	130C,30min,Acid1.5%	۶/۱۲	۴۸	۶۸	ظاهر خمیر لهیده، لجن‌مانند، رنگ تیره، آبیگری دشوار
۴	150C,30min,Acid1%	۲/۶۴	۴۰/۲۶	۶۶	ظاهر خمیر کامل لهیده، لجن‌مانند، رنگ کاملاً تیره، آبیگری بسیار دشوار

* در برخی از تیمارها، برآورد دقیق بازده به دلیل زهکشی بسیار پایین خمیر و ظاهر لجن‌مانند ممکن نبود، لذا مقادیر مربوطه تقریبی می‌باشند.

شرایط منتخب برگزیده شد. Jahan و همکاران (۲۰۱۶) با هدف ارتقاء کیفیت کاغذ باطله OCC به خمیر حل‌شونده از دو تیمار هیدرولیز اسیدی با اسید فرمیک غلیظ (۸۰٪ حجمی/حجمی) و استخراج قلبایی بهره گرفتند [۱۸]. شایان ذکر است که انتخاب اسید فرمیک به دلیل قابلیت این ماده در حذف توآمان همی سلولز (شاخص ارزیابی تغییر میزان پنتوزان) و لیگنین بود بطوریکه در زمان ۲ ساعت پیش‌تیمار اسیدی پنتوزان به مقدار ۱۸/۶۳ درصد و عدد کاپا به میزان ۵۹/۶۶ درصد کاهش یافت [۱۸]. Li. و همکاران (۲۰۱۰) با هدف تولید خمیر حل‌شونده، حذف همی سلولز با اسید استیک را از مخلوط تعدادی خرده چوب‌های پهن‌برگ (افرا، صنوبر و توس) مورد بررسی قرار دادند که اظهار داشتند هیدرولیز اسیدی یک فرایند دینامیکی پیچیده بوده بطوریکه میزان حذف همی سلولز با گذر زمان افزایش می‌یابد. ایشان دمای حداکثر را برای استخراج همی سلولزها مهم‌ترین پارامتر ذکر کردند [۱۹].

همان‌طور که پیش‌تر ذکر شد، هدف عملیات پیش‌تیمار اسیدی حذف حداکثری همی سلولز به‌عنوان یک ناخالصی در خمیرهای حل‌شونده است. جدول ۴ نشان می‌دهد که با افزایش زمان پیش‌تیمار از ۳۰ دقیقه (پیش‌تیمار ردیف اول) به ۱ ساعت (پیش‌تیمار ردیف دوم) کاهش بیشتری در میزان همی سلولز (تقریباً معادل ۸۶/۳ درصد) حاصل شده است اما مقادیر اندازه‌گیری شده سلولز حاکی از افت تقریبی ۲۱/۵ درصد این ترکیب در اثر همان ۳۰ دقیقه افزایش زمان پخت است. با توجه به اهمیت میزان سلولز موجود در خمیر به‌ویژه در تهیه خمیرهای حل‌شونده، این میزان کاهش قابل قبول نیست. با تشدید شرایط پیش‌تیمار اسیدی (ردیف سوم و چهارم)، کیفیت خمیر به شدت افت کرد بطوریکه رنگ آن به شدت تیره شد و ظاهری لجن‌مانند یافت که عملاً استفاده از خمیرهای مذکور را در مراحل بعدی غیرممکن می‌ساخت. با توجه به نکات ذکر شده، پیش‌تیمار اسیدی حالت اول به‌عنوان

های بدون پیش‌هیدرولیز است. با توجه به افت وزنی ۲۴ درصد حاصل از پیش‌هیدرولیز، افت وزنی تجمیعی عملیات (مجموع افت وزنی حاصل از پیش‌هیدرولیز و پخت) در این نمونه‌ها به میزان قابل توجهی بالا است بطوریکه پخت نمونه‌های مذکور در شرایط خفیف از نظر متغیرهای پخت (درصد قلیا، دما و زمان)، از بازده برابر با ۵۶ درصد برخوردار بود که با در نظر گرفتن افت وزنی مرحله اول (۲۴ درصد) و این افت وزنی (۴۴ درصد)، به صورت تجمیعی معادل ۶۸ درصد از وزن اولیه نمونه کاهش می‌یابد! همچنین شکل ۱- نشان می‌دهد که در هر دو نمونه، با تشدید شرایط پخت مقادیر بازده روندی کاهشی دارد بطوریکه در شرایط بدون پیش‌هیدرولیز بالاترین مقدار بازده (۷۲/۵ درصد) مربوط به خفیف‌ترین شرایط پخت (قلیا ۱۲ درصد و زمان ۹۰ دقیقه) و با تشدید شرایط پخت میزان بازده در محدوده ۶۹-۷۰ درصد کاهش می‌یابد.

همان‌طور که در جدول ۳ نشان داده شد، میزان همی-سلولز و سلولز کاغذ باطله اولیه به ترتیب ۲۱ و ۵۵ درصد بود. واضح است افت شدید وزنی در عملیات پخت به‌ویژه پس از عملیات پیش‌هیدرولیز، تنها مربوط به حذف همی-سلولزها نیست بلکه انتظار می‌رود سایر ترکیبات شیمیایی موجود در کاغذ باطله به‌ویژه سلولز مورد تخریب قرار گرفته باشد. همان‌طور که انتظار می‌رفت مقادیر حذف لیگنین اندک بود (شکل ۳-۳) که Candido و همکاران (۲۰۱۲) دلیل حذف کم لیگنین را وقوع واکنش‌های کندانسینی اظهار کردند که معمولاً تحت شرایط اسیدی روی داده و از حل شدن لیگنین در محیط قلیایی جلوگیری می‌کند [۲۰]. شکل ۲- تغییرات مقدار همی-سلولز و سلولز را در نمونه‌های پیش‌هیدرولیز شده در اثر پخت نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، پس از پخت مقدار سلولز به شدت کاهش می‌یابد (از میزان اولیه ۵۵ درصد به حداکثر ۱۹/۰۶ درصد).

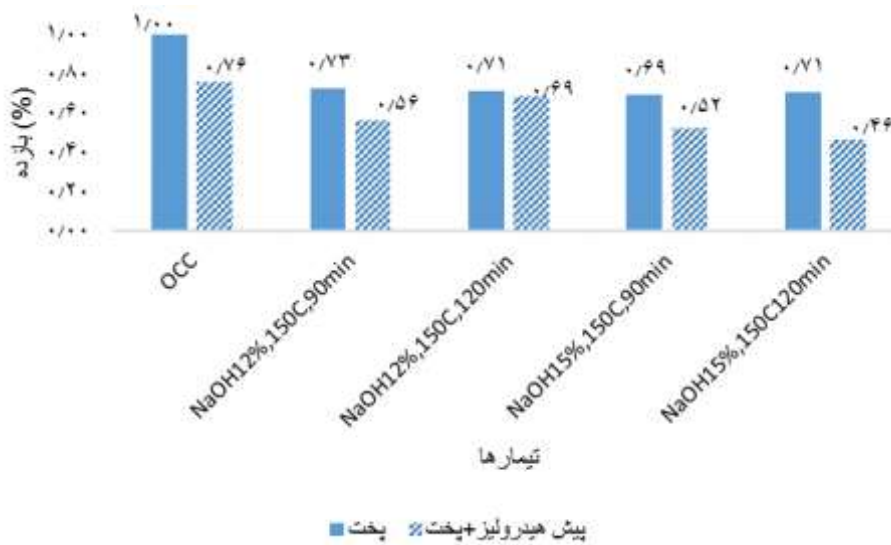
در پژوهش حاضر نیز تأثیر دما و زمان بر تغییر مقادیر ترکیب شیمیایی خمیر و همچنین ویژگی‌های ظاهری آن بسیار بارزتر از تأثیر غلظت اسید مشاهده شد. با این حال به دلیل تفاوت در ماهیت همی-سلولز موجود در کاغذهای باطله و نحوه اتصال آن‌ها به ساختار دیواره لیاف با همی-سلولز موجود در خمیر کاغذهای بکر و هرگز خشک نشده، مقایسه رفتار پیش‌هیدرولیز در این دو نمونه خمیر کاغذ صرفاً برآوردی تقریبی را در اختیار ما قرار می‌دهد. با توجه به نکات ذکر شده، پیش‌تیمار اسیدی حالت اول به‌عنوان شرایط منتخب برگزیده شد.

مرحله دوم: خالص‌سازی خمیر از طریق پخت و مقایسه شرایط دارای پیش‌هیدرولیز و بدون پیش-هیدرولیز

هدف عملیات پخت، بالا بردن خلوص خمیر از طریق حذف لیگنین و همی-سلولز است. از سوی دیگر به دلیل حذف ناخالص‌های مذکور، سلولز در دسترس بیشتری قرار گرفته و ویژگی‌های کیفی آن برای تولید انواع مشتقات سلولزی بهبود می‌یابد. همان‌طور که در بخش مواد و روش‌ها ذکر شد، یکی از اهداف تحقیق حاضر مقایسه تیمارهای واجد پیش‌هیدرولیز با بدون پیش‌هیدرولیز است و تعیین ضرورت انجام عملیات پیش‌هیدرولیز است. در ذیل، ویژگی‌های مختلفی از خمیرهای تیمار شده تعیین شدند و مورد مقایسه قرار گرفتند که در نهایت شرایط مطلوب‌تر انتخاب شدند.

مقایسه بازده شرایط دارای پیش‌هیدرولیز و بدون پیش‌هیدرولیز

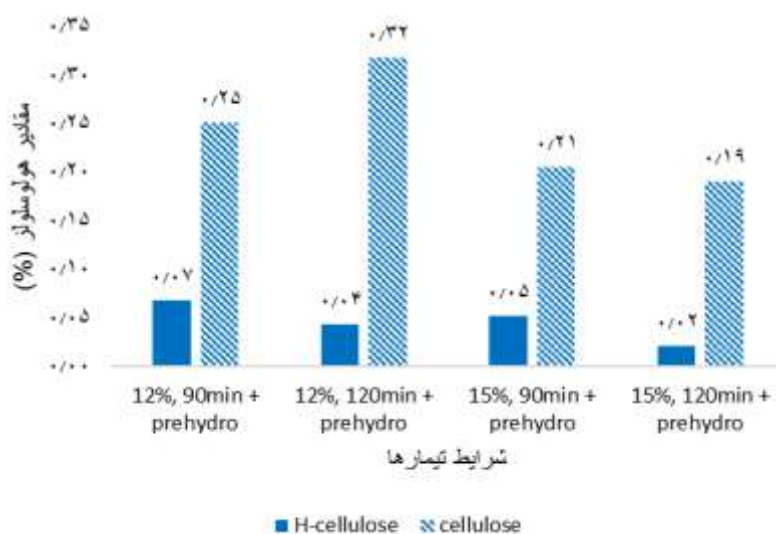
شکل ۱ مقایسه بین بازده پخت دو نمونه واجد پیش-هیدرولیز و بدون پیش‌هیدرولیز را نشان می‌دهد. همان‌طور که در جدول ۴ بیان شد اعمال پیش‌هیدرولیز خفیف منجر به ۲۴ درصد افت وزنی خمیر (بازده ۷۶ درصد) شد. از سوی دیگر همان‌طور که ملاحظه می‌شود، مقدار بازده نمونه‌های واجد پیش‌هیدرولیز کمتر از نمونه-



شکل ۱- مقایسه بین بازده پخت دو نمونه واجد پیش‌هیدرولیز و بدون پیش‌هیدرولیز

محسوب می‌شود [۲۱] به راحتی خارج می‌شود و با توجه به این که روش اندازه‌گیری همی سلولز در تحقیق حاضر با اعمال اسید بوده است، احتمال می‌رود آن بخش از سلولز آسیب دیده توسط این تیمار خارج شده و در محاسبات و اندازه‌گیری‌ها، همی سلولز برآورد شود. به نظر می‌رسد کاهش وزن مولکولی سلولز در اثر پیش‌هیدرولیز اسیدی، مقادیر بیشتر افت وزنی نمونه‌های پیش‌هیدرولیز شده را در مقایسه با نمونه‌های بدون پیش‌هیدرولیز سبب شده است [۲۲].

نکته جالب توجه، مقادیر بالاتر همی سلولز در نمونه‌های پخت شده واجد پیش‌هیدرولیز اسیدی در مقایسه با مقدار همی سلولز پس از پیش‌هیدرولیز منتخب است (پس از پیش‌هیدرولیز نمونه اولیه، مقدار همی سلولز باقی مانده ۴/۵۶ درصد اندازه‌گیری شد حال آنکه مقدار همی سلولز تعیین شده این نمونه پس از اعمال پخت ۶/۸ درصد بود). این امر را می‌توان به اثر پیش‌هیدرولیز اسیدی که سبب آسیب به ساختار سلولز و تغییر آن از آلفا به بتا نسبت داد و از آنجایی که سلولز بتا (سلولز تخریب شده) کوتاه زنجیر



شکل ۲- میزان سلولز و همی سلولز موجود در نمونه پیش‌هیدرولیز پس از پخت

است. چراکه پخت به منظور خارج سازی لیگنین موجود در خمیر صورت می گیرد. خمیر OCC با داشتن حدود ۱۳ درصد لیگنین اولیه، در چهار تیمار پخت در شرایط دارای پیش هیدرولیز و بدون آن تغییراتی را داشته است که به شرح شکل ۳ است.

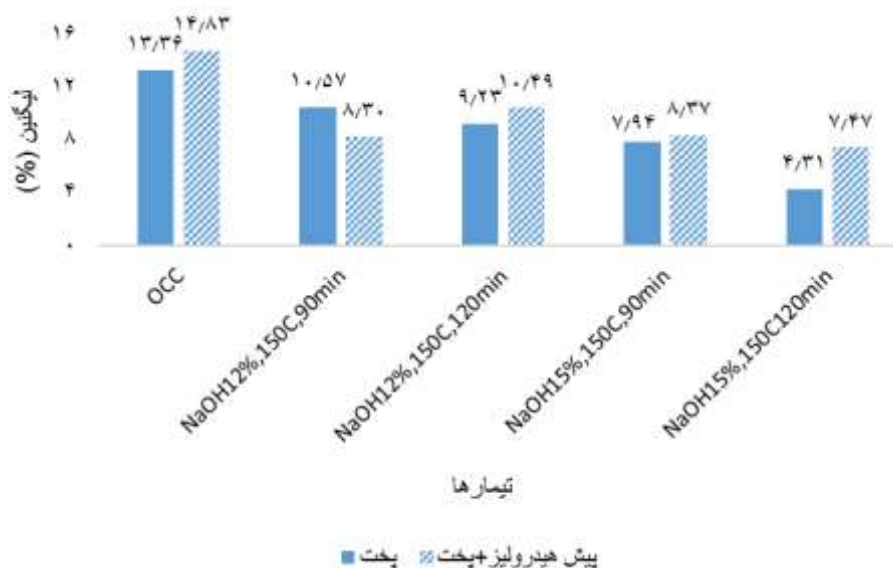
همان طور که شکل ۳ نشان می دهد با تشدید شرایط پخت، مقدار لیگنین در خمیرهای بدون پیش هیدرولیز با روند یکنواخت کاهش می یابد در حالی که در خمیرهای پیش هیدرولیز شده روند یکنواختی ندارد. کمترین مقدار لیگنین باقی مانده در شدیدترین شرایط پخت (قلیا ۱۵ درصد، زمان ۱۲۰ دقیقه) مشاهده شده است در حالی که در همین شرایط مقدار لیگنین باقی مانده در نمونه های دارای پیش هیدرولیز ۷/۴۷ درصد بود. در واقع عملیات پخت توانست مقدار لیگنین را در نمونه های بدون پیش هیدرولیز اسیدی تقریباً ۶۸ درصد کاهش دهد (از مقدار ۱۳/۳۶ به ۴/۳۱ درصد)، در حالی که حذف مقدار لیگنین در نمونه های دارای پیش هیدرولیز اسیدی کمتر و تقریباً ۵۰ درصد بوده است (از مقدار اولیه ۱۴/۸۳ به مقدار نهایی ۷/۴۷ درصد). همانطور که در قسمت پیش تشریح شد، Candido و همکاران در سال ۲۰۱۲ به کندانس شدن لیگنین نسبت داد [۲۰].

البته خاطر نشان می شود که سلولز، پلیمری بلند زنجیره است که به راحتی توسط اسیدهای معدنی به ویژه با غلظت کم شکسته نمی شود، مقادیر متناقض حاصله در پژوهش حاضر را می توان به مقاومت ذاتی بسیار پایین سلولز موجود در اثر عملیات بازیافت متعدد و متوالی نسبت داد. Douek و Bouchard (۱۹۹۴) و Chen و همکاران (۲۰۱۴)، افت شدید زنجیره سلولز (کاهش درجه بسیار) را در اثر توالی های بازیافت گزارش کردند [۲۴-۲۵]. قطع شدن اتصالات گلیکوزیدی در حین هیدرولیز اسیدی به وسیله آرایش مجدد انتهای درهم تنیده زنجیره ها و آزاد شدن کرنش های داخلی خنثی می شود. در این هنگام، زنجیره ها به شکل اولیه فیبریلی بر نمی گردند و دسته های نامنظمی را تشکیل می دهند. این آرایش جدید می تواند علت نفوذ بالا (دسترسی پذیری زیاد)، مدول و سختی کمتر در نمونه های سلولز خمیر باشد. ثبات گرمایی بالا در نمونه های میکرو کریستالین سلولز نیز می تواند متأثر از این اثر درهم تنیدگی باشد [۲۵].

مقایسه میزان لیگنین شرایط دارای پیش-

هیدرولیز و بدون پیش هیدرولیز

یکی از مهم ترین پارامترهایی که پس از پخت مورد بررسی قرار می گیرد، میزان درصد لیگنین یا عدد کاپا



شکل ۳- مقایسه بین لیگنین پخت دو نمونه واجد پیش هیدرولیز و بدون پیش هیدرولیز

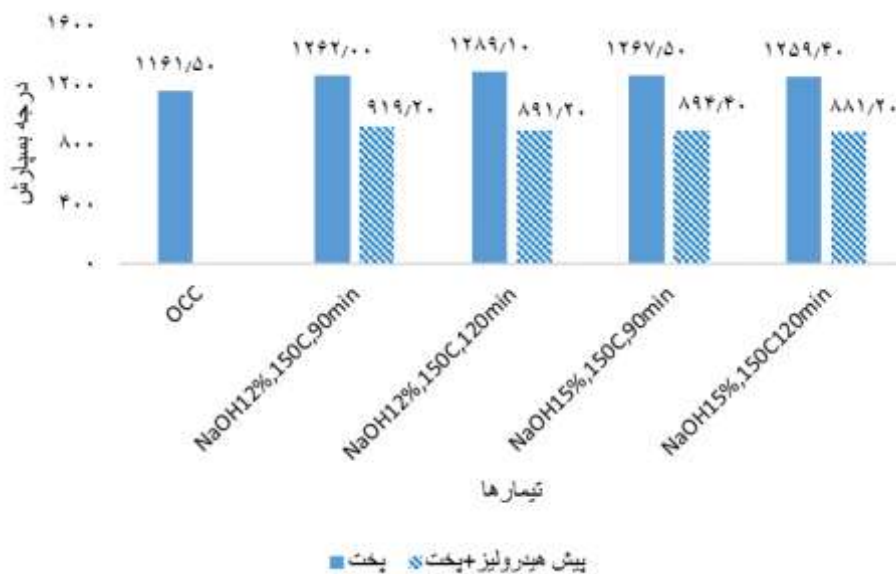
گرفت که می‌تواند در چشم‌پوشی از خطای احتمالی حاصله کمک کند.

شکل ۴ تغییرات در میزان درجه بسپارش نمونه خمیرهای دارای پیش‌هیدرولیز و بدون پیش‌هیدرولیز را نشان می‌دهد. همان‌طور که شکل ۴- نشان می‌دهد اعمال پیش‌هیدرولیز قبل از پخت افت قابل‌توجه درجه بسپارش در قیاس با نمونه‌های بدون پیش‌هیدرولیز اسیدی را سبب شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود در هر دو نمونه تشدید عملیات پخت تأثیر قابل‌توجهی بر درجه بسپارش باقی نگذاشته است. در مقایسه با درجه بسپارش نمونه‌های اولیه OCC (۱۱۶۱/۵) در تمامی موارد شاهد بالا بودن مقدار این ویژگی در نمونه‌های فاقد پیش‌هیدرولیز اسیدی هستیم.

مقایسه درجه بسپارش شرایط دارای پیش-

هیدرولیز و بدون پیش‌هیدرولیز

بر اساس دستورالعمل موجود در استاندارد TAPPI T230 om-13 با عنوان "تعیین میزان ویسکوزیته خمیر"، مقدار لیگنین نمونه‌ها می‌بایست کمتر از ۴ درصد باشد که ممکن است در اثر عدم انحلال لیگنین در محلول کوپری اتیلن‌دی‌آمین باشد. در تحقیق حاضر، مقادیر لیگنین بیشتر از محدوده ذکر شده بود با این حال بر اساس مشاهدات انجام‌شده در حین آزمایش‌ها، همه نمونه بدون هیچ‌گونه رسوباتی حل شد. از سوی دیگر، علاوه بر این ویژگی ترکیب شیمیایی و درصد بازده نیز مورد بررسی قرار



شکل ۴- تغییرات در میزان درجه بسپارش نمونه خمیرهای دارای پیش‌هیدرولیز و بدون پیش‌هیدرولیز

دلیل برخورداری از ساختاری آمورف دارای ویسکوزیته پایین است [۲۶]، حذف این ترکیب در مجموع منجر به بالاتر بودن میانگین درجه بسپارش در نمونه‌های بدون پیش‌هیدرولیز شده است. در مقابل انجام یک مرحله پیش‌هیدرولیز اسیدی سبب افت شدید در میزان درجه بسپارش شده که حاکی از آسیب دیدن بخش اعظمی از سلولز است که شکل ۲- نیز این نتیجه را تأیید می‌کند. احتمال می‌رود عدم تغییرات چشمگیر در درجه بسپارش

بالاتر بودن درجه بسپارش در خمیرهای بدون پیش‌هیدرولیز را می‌توان به عوامل مختلفی نسبت داد. همان‌طور که از نتایج جدول ۴ و شکل‌های ۱ و ۳ نتیجه‌گیری می‌شود، عملیات پخت به‌ویژه در شرایط خفیف بخش عمده همی‌سلولز موجود در کاغذ باطله را خارج ساخته است (بازده عملیات پخت حدود ۷۰ درصد بوده در حالی که مجموع مقدار لیگنین و همی‌سلولز در ماده اولیه ۳۴/۳۶ درصد است) و از آنجایی که همی‌سلولز به

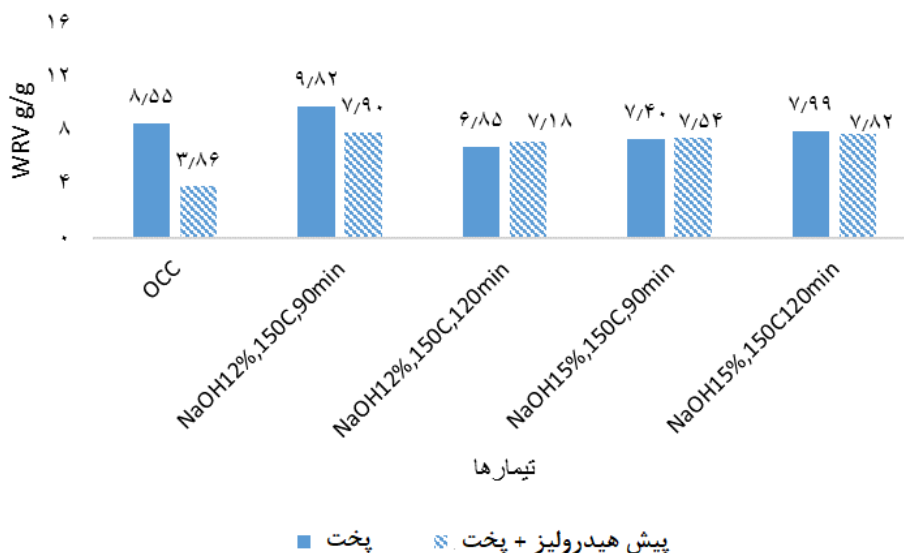
مقایسه با خمیر کرافت، حتی در ویسکوزیته‌ی یکسان می‌تواند این تفاوت را توجیه کند [۲۸].

مقایسه میزان دسترسی پذیری با تعیین WRV

شرایط دارای پیش‌هیدرولیز و بدون پیش‌هیدرولیز دسترسی‌پذیری الیاف سلولز نیز بر واکنش‌پذیری آن تأثیرگذار است که به‌طور عمده به مورفولوژی الیاف که شامل ساختار منافذ، سطح ویژه و ساختار دیواره است، بستگی دارد [۲۹]. بطورکل شکستن یا حذف دیواره‌ی اولیه الیاف، باز کردن یا بزرگ کردن حفرات و منافذ موئین، لایه‌لایه کردن توده الیاف به‌منظور افزایش سطح در دسترس الیاف و گسستن ساختار فشرده‌ی سلولز، عواملی هستند که می‌تواند سبب افزایش دسترسی‌پذیری و درنهایت واکنش‌پذیری الیاف سلولز شود [۳۰]. در بررسی میزان دسترسی‌پذیری در خمیر بازیافتی OCC، شاخص ماندگاری آب در الیاف خمیر موردتوجه قرار گرفت. همان‌طور که نتایج شکل ۵- نشان می‌دهد اعمال پیش‌هیدرولیز اسیدی موجب کاهش ماندگاری آب در نمونه‌های اولیه کاغذ باطله (از مقدار اولیه ۸/۵۵ به ۳/۸۶ درصد) می‌شود.

سلولز موجود در هر دو نمونه طی تشدید عملیات پخت، ماهیت خمیر بازیافتی و تغییرات حداکثری صورت گرفته در ساختار آن (مانند افزایش سطح بلورینی سلولز و آرایش ساختاری) به دلیل پیشینه فرایندی متنوع نظیر خشک شدن در دماهای بالا باشد [۲۷].

ویسکوزیته‌ی مطلوب خمیر حل‌شونده برای تولید ویسکوز در محدوده ۴۰۰ تا ۶۰۰ میلی‌لیتر بر گرم است که در فرایند ویسکوز به میزان ۲۰۰ تا ۲۵۰ واحد کاهش می‌یابد [۲۸-۲۹]. اگر مقدار ویسکوزیته خیلی کم باشد تأثیر منفی بر مقاومت فیزیکی الیاف سلولزی نهایی دارد و اگر خیلی بیشتر باشد، شرایط ناهمگنی را برای مرسیزاسیون و زانتاسیون ایجاد می‌کند [۳۰]. همچنین، از مقدار ویسکوزیته می‌توان در تعیین توزیع وزن مولکولی استفاده کرد. توزیع وزن مولکولی یکنواخت در خمیر حل‌شونده به‌منظور ایجاد واکنش‌های همگن مانند مرسیزاسیون و زانتاسیون طی فرایند ویسکوز مطلوب است. خمیر سولفیت نسبت به خمیر کرافت پیش‌هیدرولیز، توزیع وزن مولکولی نسبتاً وسیع‌تر و شاخص پراکندگی پلیمری بالاتری دارد [۲۹] که میزان بالای زنجیره کوتاه و حلالیت قلیای بالا در خمیر سولفیت در



شکل ۵- روند تغییر دسترسی‌پذیری با ارزیابی ماندگاری آب

¹ PolyDispersity Index

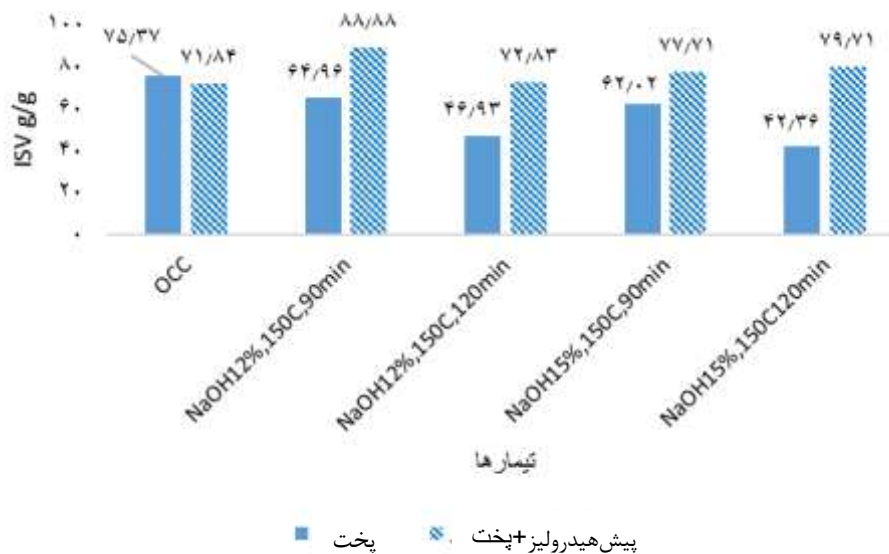
شیمیایی و در نهایت واکنش‌پذیری نیز کاهش می‌یابد. باید در نظر داشت که همان‌طور که در فصل قبل ذکر شد، در واقع آزمون WRV شاخصی از دسترسی فیزیکی واکنشگرها به گروه‌های هیدروکسیل و غلبه بر ممانعت‌های فضایی موجود در ساختار سلولز است.

مقایسه میزان واکنش‌پذیری با تعیین جذب ید

شرایط دارای پیش‌هیدرولیز و بدون پیش‌هیدرولیز
همان‌طور که پیش‌تر گفته شد، آزمون جذب ید بیانگر میزان واکنش‌پذیری خمیر و در واقع میزان توانایی مواد شیمیایی جهت دسترسی به گروه‌های هیدروکسیل آزاد در زنجیره سلولزی است. شکل ۶- میزان جذب ید را در دو نمونه دارای پیش‌هیدرولیز و بدون پیش‌هیدرولیز موردبررسی قرار داده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود با تشدید شرایط پخت میزان جذب ید در نمونه‌های بدون پیش‌هیدرولیز کاهش می‌یابد درحالی‌که در نمونه‌های دارای پیش‌هیدرولیز شاهد افزایش ویژگی مذکور هستیم. بیشترین مقدار جذب ید (۸۸/۸۸ درصد) در نمونه‌های دارای پیش‌هیدرولیز و شرایط پخت خفیف (قلیا ۱۲ درصد و زمان ۹۰ دقیقه) و کمترین مقدار جذب ید (۴۲/۳۶ درصد) در نمونه‌های بدون پیش‌هیدرولیز و شرایط پخت شدید (قلیا ۱۵ درصد و ۱۲۰ دقیقه) ملاحظه شد. به عبارتی می‌توان اظهار داشت که در صورت انجام پیش‌هیدرولیز احتمالاً به دلیل بروز تغییرات حداکثری، عملیات پخت نه‌تنها موجب افت شاخص واکنش‌پذیری نمی‌شود بلکه موجب بهبود آن می‌گردد درحالی‌که چنانچه خمیر مرحله پیش‌هیدرولیز را تجربه نکند، عملیات پخت می‌تواند تأثیر بسزایی بر افت این شاخص گذارد.

با توجه به آنچه در شکل ۵ مشاهده می‌شود، عملیات پخت موجب کاهش میزان دسترسی‌پذیری سلولز در هر دو نمونه دارای پیش‌هیدرولیز و بدون پیش‌هیدرولیز می‌شود که احتمال می‌رود به علت خروج بخشی از ترکیبات نظیر همی‌سلولز و بخش آمورف سلولز است که عامل مؤثر بر افزایش دسترسی‌پذیری است.

بر اساس تحقیقات صورت گرفته اندازه‌گیری مقدار دسترسی‌پذیری سلولز به‌وسیله سه روش، تعیین میزان ماندگاری آب، تعیین نقطه اشباع فیبر و روش آنالیز وزن-سنجی حرارتی امکان‌پذیر است [۱۵]. در پژوهشی دیگر مقادیر مربوط به میزان دسترسی‌پذیری با توجه به روش WRV برای سه نوع خمیر سولفیت پهن‌برگ، کرافت پیش‌هیدرولیز پهن‌برگ و خمیر حاصل از لینترپنبه به ترتیب ۷۳، ۷۱ و ۵۴ درصد گزارش شده است [۴]. پیوندهای هیدروژنی بین و درون مولکولی، به دلیل خروج لیگنین و همی‌سلولز در طول خمیرسازی و رنگ‌بری افزایش می‌یابد. سلولز باقی‌مانده در خمیر معمولاً ساختار متراکمی را ایجاد می‌کند که منجر به محدودیت واکنش‌پذیری و دسترسی‌پذیری به‌ویژه بخش کریستالی می‌شود. هرچند، مولکول‌های سلولز مستقر در سطح فیبریل‌ها و توده‌های فیبریلی و بخش آمورف سلولز کماکان در دسترس کربن‌دی‌سولفید برای تولید ویسکوز است [۳۱]. طی فرآیند رنگ‌بری و خالص‌سازی در خمیر سولفیت اسیدی، تخریب و شکست پلی‌ساکاریدها (سلولز و همی‌سلولز)، بخصوص قسمت آمورف موجب کاهش وزن مولکولی می‌شود. حذف بخش آمورف نیز درجه کریستالیت را افزایش می‌دهد که در نتیجه موجب کاهش WRV خمیر می‌شود [۴]. از آنجایی‌که WRV یکی از شاخص‌های تعیین دسترسی‌پذیری در نظر گرفته شده است، در نتیجه انتظار می‌رود دسترسی‌پذیری به مواد



شکل ۶- تغییر ISV در نمونه خمیرهای دارای پیش‌هیدرولیز و بدون پیش‌هیدرولیز

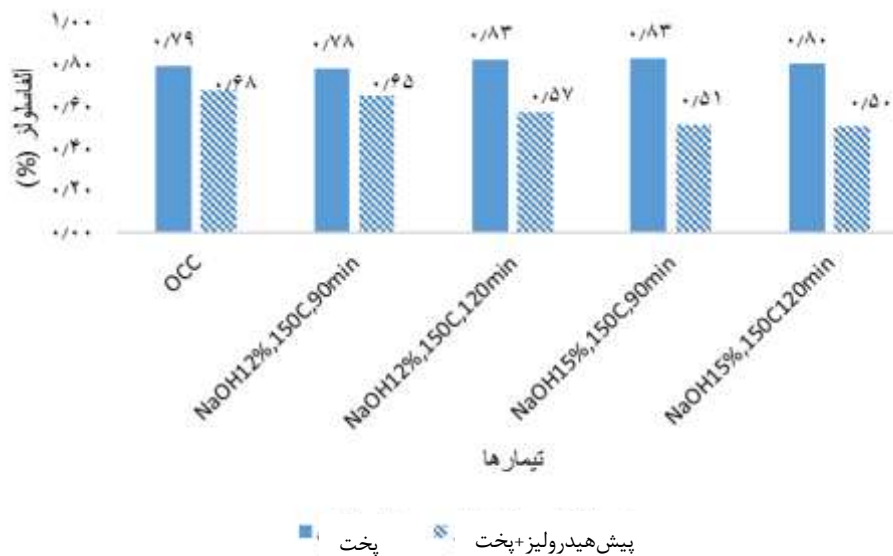
اسیدسولفوریک [۳۴] به‌عنوان گروه‌های عاملی فعال، می‌تواند در بهبود واکنش‌پذیری نقش داشته باشد.

مقایسه میزان آلفاسلولز شرایط دارای پیش‌

هیدرولیز و بدون پیش‌هیدرولیز

تعیین میزان آلفاسلولز یکی از شاخصه‌های کلیدی در خمیرهای حل‌شونده است. این ویژگی بیانگر ساختاری از سلولز است که محکم و تخریب‌ناپذیر است. روند تغییرات میزان آلفاسلولز در نمونه‌ی خمیرهای دارای پیش‌هیدرولیز و بدون پیش‌هیدرولیز در شکل ۷- نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود اعمال پیش‌هیدرولیز اسیدی کاهش میزان آلفا را سبب شده است که در خمیرهای دارای پیش‌هیدرولیز همراه با افزایش شدت پخت، روند کاهشی در مقادیر سلولز آلفا دیده می‌شود. در صورت عدم اعمال پیش‌هیدرولیز اسیدی نه‌تنها در اثر عملیات پخت مقدار آلفاسلولز خمیر کاهش نمی‌یابد بلکه در مواردی شاهد افزایش آن هستیم. بالاترین مقدار (۸۳ درصد) به‌دست‌آمده برای آلفاسلولز در نمونه‌های بدون پیش‌تیمار اسیدی و با شرایط پخت قلیایی پخت ۱۵ درصد و زمان ۹۰ دقیقه، کمترین مقدار به‌دست‌آمده (۵۰/۳۳ درصد) نمونه‌های دارای پیش‌هیدرولیز در شدیدترین شرایط پخت (قلیا ۱۵ درصد و زمان ۱۲۰ دقیقه) است.

با مقایسه دو شکل ۵ و ۶ می‌توان دریافت که در صورت اعمال پیش‌هیدرولیز اسیدی دسترسی‌پذیری کاهش یافته درحالی‌که واکنش‌پذیری افزایش می‌یابد و در صورت عدم اعمال پیش‌هیدرولیز هر دو ویژگی مذکور از روند خاصی تبعیت نمی‌کنند. Tian و همکاران (۲۰۱۴) عنوان نمودند که خمیرهای تولیدشده از فرایندهای اسیدی در قیاس با فرایندهای قلیایی (کرافت و سولفیت اسیدی) از واکنش‌پذیری بالاتری برخوردار می‌باشند [۳۲]. با تیمار قلیایی سرد الیاف، واکنش‌پذیری کاهش یافته است و با افزایش غلظت محلول سود در تیمار قلیایی سرد، میزان کاهش واکنش‌پذیری به‌طور معناداری افزایش یافته است. این پدیده را می‌توان ناشی از آن دانست که با افزایش غلظت قلیا، سلولز I به سلولز II تبدیل می‌شود که مقایسه با سلولز I دارای ساختاری متراکم‌تر و با واکنش‌پذیری کمتر است. [۳۷][۳۸]. Arnoul-Jarriault و همکاران (۲۰۱۵) تشکیل سلولز نوع II را برای واکنش‌پذیری خمیرهای حل‌شونده مضر دانستند. با توجه به تشکیل این نوع سلولز در تیمارهای قلیایی، به نظر می‌رسد پایین بودن مقادیر واکنش‌پذیری نمونه‌های در معرض پخت قلیایی قرار گرفته در پژوهش حاضر توجیه‌پذیر باشد. همچنین ایشان به‌منظور رفع این مشکل، از پیش‌تیمار اسیدی بهره گرفتند که درنهایت بهبود واکنش‌پذیری را در پی داشت. از سوی دیگر، حضور گروه‌های سولفات داخل ساختار سلولز در اثر تیمار با



شکل ۷- روند تغییرات میزان درصد آلفاسلوز نمونه خمیرهای دارای پیش‌هیدرولیز و بدون پیش‌هیدرولیز

کنگره‌ای کهنه بیازماید. خلاصه‌ای از دستاوردهای حاصله در ادامه ارائه می‌شود. یکی از تأثیرات شدید پیش‌تیمار اسیدی بر روی کاغذهای بازیافتی، افت چشمگیر بازده است بطوریکه افت تجمعی ماده اولیه بیش از ۶۰ درصد تعیین شد. به‌استثنای واکنش‌پذیری که پیش‌تیمار اسیدی موجب افزایش مقادیر آن شد، سایر ویژگی‌های دچار نقصان شدند. از این میان کاهش آلفاسلوز بسیار قابل‌توجه بود زیرا مقدار آن در نمونه‌های دارای پیش-هیدرولیز اسیدی در محدوده ۵۰ درصد بود درحالی‌که در نمونه‌های بدون پیش‌هیدرولیز حدود ۸۰ درصد تعیین شد. در مجموع، با در نظر گرفتن اهمیت شاخصه‌های کیفی برتر خمیرهای فاقد پیش‌هیدرولیز اسیدی و نیز قابل‌قبول بودن مقدار واکنش‌پذیری این نمونه‌ها، نه تنها اعمال تیمار مذکور ضرورت نداشت بلکه توصیه اکید به عدم استفاده از آن است. گام بعدی این پژوهش، به خالص‌سازی بیشتر خمیرهای حاصله از طریق عملیات رنگ‌بری و تعیین ویژگی‌های کیفی اختصاص دارد.

با مقایسه‌ی شکل ۲ می‌توان از شدت آسیب عملیات پیش‌هیدرولیز به ساختار سلولز آگاه شد. از سوی دیگر شکل ۴- مربوط به میزان درجه بسپارش خمیر نیز نشان می‌دهد که تیمار اسیدی در کوتاه‌کردن زنجیره سلولزی و آسیب به ساختار آن نقش مهمی ایفا کرده است که البته آسیب به ساختار آن نقش مهمی ایفا کرده است که البته آسیب وارده بهبود واکنش‌پذیری را به دلیل تخریب نسبی ساختمان توده‌ای و متراکم سلولز در برداشته است. Ioeovich (۲۰۰۹) دسترسی‌پذیری سلولز را به کریستالیتیته‌ی آن از طریق یک رابطه ریاضی مرتبط ساخت به طوری که هم‌زمان با کاهش میزان بلورینگی افزایش دسترسی‌پذیری و بالعکس را خواهیم داشت [۳۵]. با توجه به اینکه تیمار اسیدی با حذف همی‌سلولز و گروه‌های آمورف منجر به افزایش میانگین درصد بلورینگی می‌شود، لذا دسترسی‌پذیری آن نیز کاهش می‌یابد.

نتیجه‌گیری

انتظار می‌رود که تفاوت موجب در ماهیت خمیرهای بکر با باطله، نیاز به اتخاذ تمهیدات متفاوتی برای تبدیل ماده اولیه به خمیر حل‌شونده داشته باشد. تحقیق حاضر کوشید تا به‌عنوان اولین استراتژی عملیاتی، اهمیت پیش-هیدرولیز اسیدی را در تولید خمیر حل‌شونده از مقوای

منابع

- [1] Kihlman, M., Aldaeus, F. and Chedid, F.U., 2011. Effect of various pulp properties on the solubility of cellulose in sodium hydroxide solutions. *Holzforschung*, 66:613-617.
- [2] Hinck, J.F., Casebier, R.L. and Hamilton, J.K., 1985. Dissolving pulp manufacture. In: Ingruber, O.V., Kocurec, M.J., Wong, A. (Eds.), *Pulp and Paper Manufacture*. Technical Section CPPA, Montreal, 213-243.
- [3] Kopcke, V., Ibarra, D., Larsson, P.T. and Ek, M., 2010. Optimization of treatment sequences for the production of dissolving pulp from birch kraft pulp. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 25:31-38.
- [4] Sixta H., 2006. *Handbook of pulp*. Weinheim: Wiley- VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1022-67.
- [5] Hämmerle, F.M., 2011. The cellulose gap (the future of cellulose fibres). *Lenzinger Ber*, 89: 12-21.
- [6] Faezipour, M., Khalafi, A., Mirshokraie, S.A., Lohrasebi, A. and Pirjani, A., 2006. A Study of the Possibility of Aquasol Process to Deink ONP and MOW. *Iranian Journal of Natural Resources*, 59(2): 457-470. (In Persian).
- [7] Hubbe, M., Venditti, R. and Rojas, O., 2007. What happens to cellulosic fiber during papermaking and recycling. *BioResources*, 2(4):739-788.
- [8] Patrick, K., 2011. Dissolving Pulp Gold Rush in High Gear. *Paper360°*, 8-12.
- [9] Flickinger, P., Lammi, L., & Ernerfeld, B., 2011. Dissolving pulp. In TAPPI PEERS Conference. Portland, USA.
- [10] Sixta, H., Iakovlev, M., Testova, L., Roselli, A., Hummel, M., Borrega, M., Heiningen, A., Froschauer, C. and Schottenberger, H., 2013. Novel concepts of dissolving pulp production. *Cellulose*, 20(4):1547-1561.
- [11] Andrade, M. F. and Colodette, J. L., 2014. Dissolving pulp production from sugar cane bagasse. *Industrial Crops and Products*, 52:58-64.
- [12] Ahmadi, M., Resalati, H. and Ghasemian, A., 2017. The Effect of oxygen pre-treatment on the ECF bleachability of soda-AQ pulp of OCC, 23(1): 293-312.
- [13] Azadfar, M.A., Behrooz, R. and Jahanatibari, A., 2011. The influence of alkalinity in oxygen delignification of Soda/AQ pulp from old corrugated container. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 26(2): 232-242. (In Persian).
- [14] Ioelovich, M., 2015. Methods for determination of chemical composition of plant biomass. *Journal SITA*, 17(4): 208-214.
- [15] Pönni, R., Galvis, L. and Vuorinen, T., 2014. Changes in accessibility of cellulose during kraft pulping of wood in deuterium oxide. *Carbohydrate polymers*, 101: 792-797.
- [16] Nelson, M. L., Rousselle, M. A., Cangemi, S. J. and Trouard, P., 1970. The iodine sorption test. Factors affecting reproducibility and a semimicro adaptation. *Textile Research Journal*, 40(10): 872-880.
- [17] Danielewicz D. and Surma-Ślusarska B., 2015. Properties of Bleached Pulps from Low and High Kappa Number Old Corrugated Containers (OCC). *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe 2015*; 23, 5(113): 129-135.
- [18] Jahan, M. S., Rahman, M. M. and Sarkar, M., 2016. Upgrading old corrugated cardboard (OCC) to dissolving pulp. *Cellulose*, 23(3), 2039-2047.
- [19] Li, H., Saeed, A., Jahan, M. S., Ni, Y. and van Heiningen, A., 2010. Hemicellulose removal from hardwood chips in the pre-hydrolysis step of the Kraft-based dissolving pulp production process. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 30(1): 48-60.
- [20] Candido, R.G., Godoy, G.G. and Gonçalves, A.R., 2012. Study of Sugarcane Bagasse Pretreatment with Sulfuric Acid as a Step of Cellulose Obtaining. *International Journal of Biological, Biomolecular, Agricultural, Food and Biotechnological Engineering*, 6(1): 6-10.

- [21] Ziaie-Shirkolaee, Y., Mohammadi-Rovshandeh, J., Rezayati Charani, P. and Khajeheian, M. B., 2007. Study on Cellulose Degradation during Organosolv-Delignification of Wheat Straw and Evaluation of Pulp Properties. *Iranian Polymer Journal*, 16(2):83-96. (In Persian).
- [22] Vehviläinen, M., Kamppuri, T., Nousiainen, P., Kallioinen, A., Siika-Aho, M., Elg Christoffersson, K. and Janicki, J., 2010. Effect of acid and enzymatic treatments of TCF dissolving pulp on the properties of wet spun cellulosic fibres. *Cellulose Chemistry & Technology*, 44(4):147-151.
- [23] Bouchard, J. and Douek, M., 1994. The effects of recycling on the chemical properties of pulps. *Journal of pulp and paper science*, 20(5):131-136.
- [24] Chen, Y., Wan, J., Wu, Q., Ma, Y. and Huang, M., 2016. Effect of recycling on fundamental properties of hardwood and wheat straw pulp fibers, and of handsheets made thereof. *Cellulose chemistry and technology*, 50(9-10):1061-1067.
- [25] Das, K., Ray, D., Bandyopadhyay, N. R., Ghosh, T., Mohanty, A. K. and Misra, M., 2009. A study of the mechanical, thermal and morphological properties of microcrystalline cellulose particles prepared from cotton slivers using different acid concentrations. *Cellulose*, 16(5):783-793.
- [26] Chen, H., 2014. "Chemical composition and structure of natural lignocellulose." *Biotechnology of lignocellulose*. Springer Netherlands, 25-71.
- [27] Atalla, R. H., Ellis, J. D. and Schroeder, L. R., 1984. Some effects of elevated temperatures on the structure of cellulose and its transformation. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 4(4):465-482.
- [28] Strunk, P., Eliasson, B., Hägglund, C. and Agnemo, R., 2011. The influence of properties in cellulose pulps on the reactivity in viscose manufacturing. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 26(1): 81-89.
- [29] Duan, C., Long, Y., Li, J., Ma, X. and Ni, Y., 2015. Changes of cellulose accessibility to cellulase due to fiber hornification and its impact on enzymatic viscosity control of dissolving pulp. *Cellulose*, 22(4): 2729-2736.
- [30] Tian, C., Zheng, L. I. N. Q. I. A. N. G., Miao, Q., Nash, C., Cao, C. H. U. N. Y. U. and Ni, Y., 2013. Improvement in the Fock test for determining the reactivity of dissolving pulp. *Tappi Journal*, 12(11): 21-26.
- [31] Köpcke, V., Ibarra, D., Larsson, P. T. and Ek, M., 2010. Optimization of treatments for the conversion of eucalyptus Kraft pulp to dissolving pulp. *Polymers from Renewable Resources*, 1(1): 17.
- [32] Tian, C., Zheng, L., Miao, Q., Cao, C. and Ni, Y., 2014. Improving the reactivity of Kraft-based dissolving pulp for viscose rayon production by mechanical treatments. *Cellulose*, 21(5): 3647-3654.
- [33] Arnoul-Jarriault, B., Lachenal, D., Chirat, C. and Heux, L., 2015. Upgrading softwood bleached kraft pulp to dissolving pulp by cold caustic treatment and acid-hot caustic treatment. *Industrial Crops and Products*, 65: 565-571.
- [34] Roman, M. and Winter, W. T., 2004. Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose. *Biomacromolecules*, 5(5):1671-1677.
- [35] Ioelovich, M., 2009. Accessibility and crystallinity of cellulose. *BioResources*, 4(3):1168-1177.
- [36] Tunc, M.S. and van Heiningen, A.R.P., 2008. Lignin carbohydrate complexes (LCC) in the autohydrolysis extract of hardwoods. 94th Annual Meeting, Pulp and Paper Technical Association of Canada, B451-B456.
- [37] Janzon, R., Puls, J., Bohn, A., Potthast, A. and Saake, B., 2008. Upgrading of paper grade pulps to dissolving pulps by nitren extraction: yields, molecular and supramolecular structures of nitren extracted pulps. *Cellulose*, 15(5):739-750.
- [38] Gehmayr, V., Schild, G. and Sixta, H., 2011. A precise study on the feasibility of enzyme treatments of a kraft pulp for viscose application. *Cellulose*, 18(2):479-491.
- [39] Ritter, G. J., 1929. Determination of alpha-cellulose. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition* 1(1):52-54.

Acidic prehydrolysis role in dissolving pulp production from OCC

Abstract

Acid prehydrolysis aiming to remove hemicelluloses is one of the key steps in producing dissolving pulp from wood resources. The objective of the present research was to resolve the necessity of using this treatment in dissolving pulp production from old corrugated container. Therefore, temperature of 130°C, acid concentration of 1%, time of 30 min and liquor to paper ratio of 7:1 were selected as acid pretreatment and the properties of samples with and without prehydrolysis were compared after cooking. The results showed that except reactivity, other required properties of dissolving pulp including accessibility, degree of polymerization and the alpha cellulose content were diminished. Also, the results of yield and chemical composition indicated the destructive effect of this step on samples. Finally, regarding the superior properties of samples with no prehydrolysis and their acceptable value of reactivity, not only the acid prehydrolysis necessity was not acknowledged but also its application is not recommended.

Keywords: dissolving pulp, old corrugated container, acid prehydrolysis, reactivity, accessibility, alpha cellulose.

N. Ghahrani¹
O. Ramezani^{2*}
H. Kermanian³
E. Vatankhah⁴
M. Koosha⁵

¹ M.Sc. student, Cellulose and paper technology department, Shahid Beheshti university, Zirab, Iran

² Assistant Prof., Cellulose and paper technology department, Shahid Beheshti university, Zirab, Iran

³ Associate Prof., Cellulose and paper technology department, Shahid Beheshti university, Zirab, Iran

⁴ Assistant Prof., Cellulose and paper technology department, Shahid Beheshti university, Zirab, Iran

⁵ Assistant Prof., Cellulose and paper technology department, Shahid Beheshti university, Zirab, Iran

Corresponding author:
o_ramezani@sbu.ac.ir

Received: 2017/08/25

Accepted: 2017/08/29