

## بررسی تولید خمیر کاغذ با استفاده از فرآیند حلال آلی گاماوالرولاکتون (GVL) از چوب توس

### چکیده

در این تحقیق امکان استفاده از گاما والرو لاکتون به عنوان یک حلال آلی سبز برای تولید خمیر کاغذ از چوب توس مورد بررسی قرار گرفت. عوامل متغیر پخت شامل نسبت های مختلف مایع پخت به خرده چوب توس (۳ و ۵)، دما (۱۷۰ و ۱۸۰ درجه سانتی گراد)، و زمان (۶۰ و ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه) در نسبت ثابت گاماوالرولاکتون به آب ۵۰/۵۰ بودند. میزان بازده، وازده، عدد کاپا، گرانی و گزینش پذیری پخت های مختلف تعیین گردیدند. بر اساس نتایج به دست آمده، نسبت مایع پخت به خرده چوب ۵، دمای ۱۷۰ درجه سانتیگراد و زمان ۱۸۰ دقیقه بعنوان تیمار بهینه پخت گاماوالرولاکتون تعیین شد. پس از اندازه گیری لیگنین غیر قابل حل و قابل حل در اسید، اندازه گیری قندهای مونوساکارید در خمیر کاغذ با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی مبدل آنیونی با کارایی بالا (HPAEC-PAD) و اندازه گیری هیدروکسی متیل فورفورال، فورفورال و اسیدهای آلی در مایع پخت با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC) توازن ترکیبات خمیر کاغذ تولیدی با فرآیند گاماوالرولاکتون - آب از چوب توس بر اساس وزن خشک چوب و خمیر کاغذ محاسبه گردید. اندازه گیری توزیع وزن مولکولی خمیر کاغذ با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی نفوذی (GPC) انجام شد. نتایج این تحقیق حاکی از آن است که تولید خمیر کاغذ از چوب توس با استفاده از فرآیند پاک گاماوالرولاکتون موفقیت آمیز می باشد.

**واژگان کلیدی:** خمیر کاغذ، فرآیند حلال آلی، گاماوالرولاکتون، عدد کاپا، گرانی.

شکوفه شکری<sup>۱</sup>

سحاب حجازی<sup>۲\*</sup>

علی عبدالخانی<sup>۳</sup>

هربرت سیکستا<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup> دانش آموخته دکتری صنایع خمیر و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

<sup>۲</sup> دانشیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، ایران

<sup>۳</sup> دانشیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، ایران

<sup>۴</sup> پروفسور گروه محصولات و سیستم های زیستی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه آلتو، اسپو، فنلاند

مسئول مکاتبات:

[shedjazi@ut.ac.ir](mailto:shedjazi@ut.ac.ir)

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۴/۰۴

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۴/۰۳

### مقدمه

همی سلولزها هیدرولیز می شوند، لیگنین جدا شده و در فاز مایع حل می شود که در مرحله بعد می تواند بوسیله افزودن آب رسوب داده شده سلولز در ماده جامد باقی مانده به جا می ماند [۲]. تاکنون فرآیندهای حلال آلی متنوعی نظیر Alcell، NAEM، Acetosolv، Acetocell، Ester، Formacell، Organocell و Milox بر روی گونه

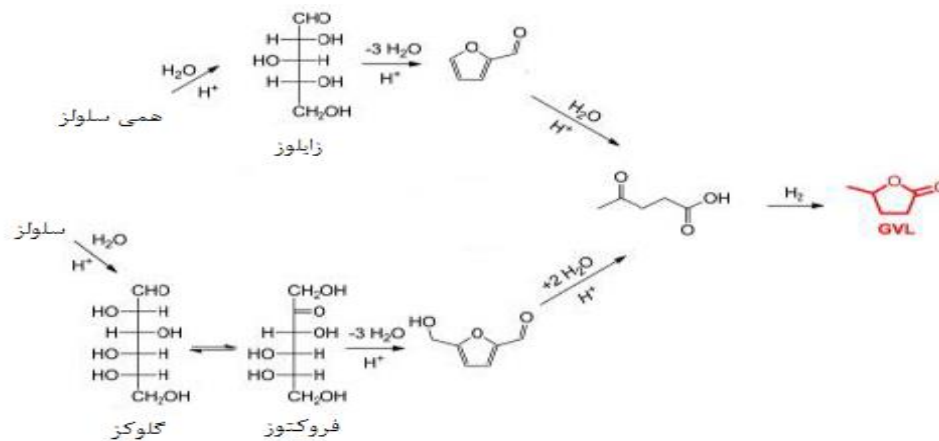
به دلیل نگرانی های محیط زیستی حلالهای پایه آلی بعنوان یک روش پخت جایگزین فرآیندهای خمیر کاغذسازی کرافت و سولفیت مورد بحث قرار گرفته اند. جداسازی ترکیبات تشکیل دهنده یک ماده لیگنوسلولزی با حلال آلی یک فناوری امیدبخش بوده که بر اساس پخت زیست توده لیگنوسلولزی در یک حلال آلی (آبی) در دماهای بالا می باشد [۱]. در طی جداسازی،

۲۰۷ و نقطه اشتعال بالای ۸۱ درجه سانتیگراد و نقطه ذوب پایین (۳۱- درجه سانتیگراد) [۳،۷] دارد. همچنین بوی قابل تشخیص GVL به راحتی باعث تشخیص نشت آن می شود و مهمتر اینکه یک ماده پایدار است که در شرایط استاندارد تخریب و اکسید نمی شود و حتی پس از ماهها انبارش در حضور آب و اکسیژن در دمای اتاق تجزیه نمی شود. این خصوصیات آنرا ماده ای مطمئن برای ذخیره و انتقال در مقیاس بالا و کاربرد برای تجزیه زیست توده می کند [۳].

گاماوالرولاکتون بعنوان حلال سبز می تواند از سلولز و همی سلولزها تولید شود. در طی پخت چوب، پلی ساکاریدهای C5 و C6 در دمای بالا در واکنش های هیدروژن زدایی تحت تاثیر قرار گرفته کهبه ترتیب تبدیل به فورفورال و هیدروکسی متیل فورفورال می شوند. در محیط واکنش و در حضور آب به ترتیب واکنش های هیدروژن زدایی فورفورال به لولنیک اسید و هیدروکسی متیل فورفورال به لولنیک اسید و فورانیک اسید آغاز می شود. سپس لولنیک اسید می تواند از طریق سیستم کاتالیزوری همگن یا ناهمگن هیدروژن دار شود و به گاماوالرولاکتون تبدیل شود [۸،۹،۱۰] جزئیات مکانیسم تولید گاماوالرولاکتون در شکل ۱ نشان داده شده است.

های چوبی و غیرچوبی مختلفی مورد آزمایش قرار گرفته اند.

اخیراً گاما-والرولاکتون (GVL) با فرمول شیمیایی (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>) بعنوان حلال آلی برای تبدیل زیست توده معرفی شده که یک روش ساده و موفق برای پهن برگان می باشد [۳] که با استفاده از آن هیدرولیز ترکیبات چوب و گزینش پذیری محصولات واکنش افزایش یافته و انرژی فعال سازی کمتری نیز دارد [۳،۴،۵] و مهم ترین خصوصیات یک محیط واکنشی مطلوب، از جمله امکان استفاده از آن برای تولید محصولات مصرفی انرژی و کربن پایه را دارد [۶]. گاماوالرولاکتون در ابتدا بوسیله محققان لهستانی بعنوان یک حلال سبز امیدبخش برای جداسازی توده زیستی پیشنهاد شد [۳]. گاماوالرولاکتون یک نوع متداول لاکتون هاست (شکل ۱) که یک مایع تجدید پذیر، غیر سمی، غیر فرار ( فشار بخار ۰/۴۴ میلی بار در ۲۵ درجه سانتیگراد [۳،۷]، بدون رنگ و شفاف با دانسیته ۱۰۴۶ Kg/m<sup>3</sup> مشابه دانسیته آب است که با آب حالت آزنوتروپ ندارد و دارای حلالیت پذیری زیادی در آب برای کمک کردن به جداسازی مواد زیستی می باشد بدون اینکه میزان قابل توجهی از پروکسیدها را در طول زمان تشکیل دهد. این ماده وزن ملکولی ۱۰۰/۱۲، نقطه جوش



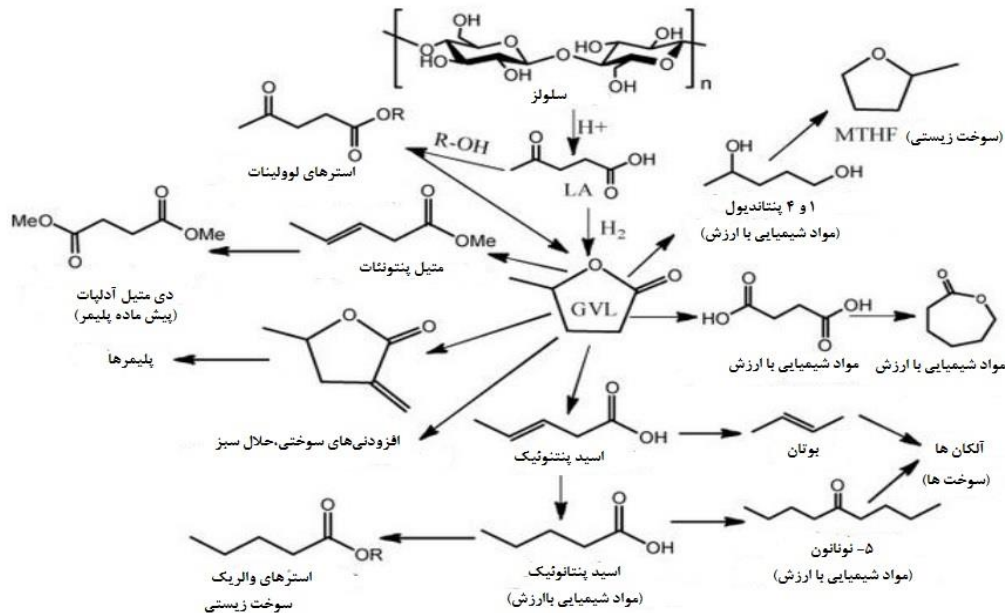
شکل ۱- تولید گاماوالرولاکتون از سلولز و همی سلولزها [۹]

پنتانویک اسید، ۲- متیل تترا هیدروفوران (MTHF)، ۱ و ۴- پنتانیدیول و ۵ نانون فرآوری نمود [۶]. گاماوالرولاکتون کاربردهای زیادی بعنوان یک افزودنی غذایی و عطر داشته و بعنوان واسطه در ترکیبات آلی قابل

به تازگی، GVL به دلیل انرژی مشابه احتراق به اتانول (۲۹،۷MJ/kg) به عنوان سوخت مایع بالقوه پیشنهاد شده است. در واقع این ماده را می توان برای تولید سایر ترکیبات شیمیایی و افزودنی های سوخت مانند بتن،

مانند بتن، پنتانوئیک اسید، ۲- متیل تترا هیدروفوران (MTHF)، ۱ و ۴- پنتانیدیول و ۵ نانون فرآوری نمود. [۶]. شکل ۲ مواد شیمیایی قابل سنتز از گاماوالرولاکتون را نشان می دهد.

استفاده است. همچنین یک ماده واسطه شیمیایی مهم است که می تواند به سوخت و مواد شیمیایی با ارزش افزوده تبدیل گردد. در واقع این ماده را می توان برای تولید سایر ترکیبات شیمیایی و افزودنی های سوخت



شکل ۲- مواد شیمیایی قابل سنتز از گاماوالرولاکتون [۱۱]

می یابد که با نتایج حاصل از پهن برگان تطابق دارد، اما لیگنین زدایی به دلیل سرسختی توده سوزنی برگ در محدوده کمتری انجام می پذیرد. افزایش زمان واکنش بیش از ۱۲۰ دقیقه لیگنین زدایی را بهبود نمی دهد در حالی که افزایش دمای واکنش تا ۲۱۰ درجه سانتی گراد لیگنین زدایی و خروج همی سلولزها را همراه با کاهش بازده سلولز افزایش می دهد.

Le و همکاران [۱۵] ترکیب ۵۰ و ۶۰ درصد گاماوالرولاکتون و آب، دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد و زمان ۶۰ تا ۱۸۰ دقیقه را برای خرده چوب اکالیپتوس مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که بعد از زمان ۶۰ دقیقه، حدود ۷۵ درصد همی سلولزها و بیش از ۹۰ درصد لیگنین از چوب حذف، در حالی که سلولز از نظر کمی حفظ شده است. افزایش زمان واکنش بیشتر از ۶۰ دقیقه به آرامی حذف ترکیبات چوب را افزایش می دهد اما به شکل قابل توجهی گرانیروی کاهش می یابد. استفاده ۵۰ درصد گاماوالرولاکتون بجای ۶۰ درصد در مایع پخت مزیت کمی را در لیگنین زدایی و خروج همی سلولزها دارد

GVL با آب یک مخلوط دوگانه تشکیل می دهد که در این حالت آب قدرت هیدرولیکی بطرف همی سلولزها را فراهم میکنند در حالیکه GVL اجزاء لیگنین را حل می کند. مخلوط GVL-آب مزایای روشنی را در رابطه با فشار واکنش نسبت به اغلب فرآیندهای حلال آلی معروف مانند Alcell که ترکیب دوگانه آب-الکل به کار گرفته می شود دارد [12]. برای مثال در دمای تخریب ۱۸۰ درجه سانتی گراد و نسبت وزنی اتانول-آب ۵۰ به ۵۰، میزان فشار ۱۸ بار می باشد در حالی که در سیستم GVL-آب فشار حدود ۹/۹ بار است که باعث کاهش هزینه سیلندرهای مقاوم به فشار می شود [۱۳].

Elsayed و همکاران [۱۴] رفتار اجزاء خاک اره کاج اسکات را در ترکیب گاماوالرولاکتون-آب بررسی کرد. نتایج نشان داد که جزء سلولزی در هر درصد از محتوای گاماوالرولاکتون-آب بخوبی محافظت می شود، در حالی که لیگنین زدایی در زمانی که مایع پخت دارای ۵۰-۶۰ درصد گاماوالرولاکتون است حداکثر می شود. با افزایش میزان آب به دلیل تخریب آبی خروج همی سلولزها افزایش

## روش‌ها

## اندازه گیری ترکیبات شیمیایی موجود در چوب

## توس

برای اندازه گیری مواد استخراجی چوب توس از استاندارد SCAN-CM 49:03 استفاده شد [۱۷].

پس از خارج شدن مواد استخراجی، خرده چوب‌ها هوا خشک شدند و اندازه گیری قند و لیگنین موجود در خرده چوب های باقیمانده طبق استاندارد-NREL/TP-510 42623 انجام شد [۱۸].

پخت خمیر در دایجستر ۸ محفظه‌ای روغن‌سیلیکونی چرخان (oil bath) تحت شرایط ارائه شده در جدول ۱ انجام شد.

و گرانبوی خمیر کاغذ نیز در این حالت کمتر است. ترکیب آب و گاماوالرولاکتون با درصد گاماوالرولاکتون بیشتر در مایع پخت و زمان واکنش کوتاه‌تر می‌تواند برای تولید خمیر کاغذ مناسب باشد. همچنین ترکیب مایع پخت با درصد گاماوالرولاکتون کمتر و زمان واکنش طولانی‌تر می‌تواند برای تولید خمیر حل شونده مناسب باشد.

## مواد و روش‌ها

## مواد

خرده چوب توس طبق استاندارد SCAN-CM ۴۰-۰۱ [۱۶] غربال و در دمای کمتر از ۲۰ درجه سانتی‌گراد نگهداری شد. گاماوالرولاکتون با خلوص بیش از ۹۸ درصد وزنی از شرکت سیگما آلد ریچ دریافت گردید.

جدول ۱- شرایط مختلف پخت گاماوالرولاکتون

| شماره تیمار | نسبت مایع پخت به خرده چوب | زمان | دما |
|-------------|---------------------------|------|-----|
| ۱           |                           | ۶۰   | ۱۷۰ |
| ۲           | ۳                         | ۱۲۰  |     |
| ۳           |                           | ۱۸۰  |     |
| ۴           |                           | ۶۰   | ۱۸۰ |
| ۵           | ۳                         | ۱۲۰  |     |
| ۶           |                           | ۱۸۰  |     |
| ۷           |                           | ۶۰   | ۱۷۰ |
| ۸           | ۵                         | ۱۲۰  |     |
| ۹           |                           | ۱۸۰  |     |
| ۱۰          |                           | ۶۰   | ۱۸۰ |
| ۱۱          | ۵                         | ۱۲۰  |     |
| ۱۲          |                           | ۱۸۰  |     |

در دمای زیر ۲۰ درجه سانتی‌گراد جهت انجام مراحل بعدی نگهداری شدند.

## تعیین عدد کاپا

آزمون تعیین میزان لیگنین باقیمانده در خمیر کاغذها (عدد کاپا) طبق استاندارد SCAN-C 1:00 انجام گرفت [۱۹].

پس از پخت، خمیر کاغذ حاصل و مایع پخت در فیلتر پارچه ای از یکدیگر جدا شده و بلافاصله خمیر کاغذ با استفاده از مخلوط ۵۰ درصدی آب و گاماوالرولاکتون شستشو شده و مجدداً فیلتر گردید. سپس خمیر کاغذ با آب جوش دیونیزه بطور کامل شسته شده و فیلتر گردید. پس از پخت، خمیر کاغذها با استفاده از دستگاه غربال با مش ۰/۳۵ غربال شدند و میزان وزده غربال و بازده تولید خمیر کاغذ تعیین گردید. خمیر کاغذ حاصل و مایع پخت

## اندازه گیری گرانیوزی

برای اندازه گیری گرانیوزی خمیر کاغذ از استاندارد SCAN-CM 15:88 استفاده شد [۲۰]. گرانیوزی محلول یک خمیر کاغذ میزان میانگین درجه پلیمریزاسیون سلولز را تعیین می کند. در نتیجه این تست میزان نسبی تخریب (کاهش در وزن ملکولی سلولز) را در نتیجه خمیر کاغذ سازی و رنگبری نشان میدهد [۲۱].

## اندازه گیری قندهای مونوساکارید در خمیر کاغذ با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی مبدل آنیونی با کارایی بالا (HPAEC-PAD)

اندازه گیری قند موجود در خمیر کاغذ طبق استاندارد NREL/TP-510-42623 انجام شد [۱۸]. اندازه گیری مونوساکاریدها با استفاده از دستگاه HPAEC-PAD در سیستم Dionex ICS-3000 که با ستون Carbo Pac PA20 مجهز بود، انجام شد. میزان قند موجود در خمیر کاغذ با استفاده از فرمول جانسون (۱۹۷۰) محاسبه گردید [۲۲].

## اندازه گیری لیگنین غیر قابل حل در اسید (کلازون) خمیر کاغذ

اندازه گیری لیگنین موجود در خمیر کاغذ طبق استاندارد NREL/TP-510-42623 انجام شد [۱۸]. پس از حل کردن آرد چوب بمدت یکساعت در اسید سولفوریک ۷۲ درصد در حمام آب با دمای  $30 \pm 3$  و هیدرولیز محلول در اتوکلاو به مدت یک ساعت، محلول حاصل با استفاده از کروسیبل فیلتر شد و کروسیبلها به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۵ درجه سانتیگراد آون قرار گرفتند.

## اندازه گیری لیگنین حل شده در اسید خمیر کاغذ

مایع جمع آوری شده در زیر کروسیبل با استفاده از آب مقطر رقیق شد و با استفاده از دستگاه Spectrometer-Shimadzu UV-2550 میزان جذب در طول موج ۲۰۵ نانومتر که مربوط به جذب لیگنین می باشد اندازه گیری شد.

## اندازه گیری قند و لیگنین موجود در مایع پخت باقیمانده فرآیند گاماوالرولاکتون

قند و لیگنین موجود در مایع پخت طبق استاندارد NREL/TP-510-42618 اندازه گیری شدند [۲۳].

## اندازه گیری هیدروکسی متیل فورفورال، فورفورال و اسیدهای آلی در مایع پخت با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC)

اندازه گیری ترکیبات فورانیک (فورفورال و هیدروکسی متیل فورفورال) و اسیدهای آلی (فرمیک اسید، استیک اسید و لوولنیک اسید) در مایع پخت با دستگاه HPLC که با سیستم Dionex UltiMate 3000 (Dionex, Sunnyvale, CA, USA) و با آشکارسازهای RI و UV diode array و ستون  $7.5 \times 300$  mm HyperREZ XP مجهز بود انجام شد. شوینده اسید سولفوریک ۰/۰۰۵ مول بر لیتر بود. دمای ستون و آشکارساز RI به ترتیب ۷۰ و ۵۵ درجه سانتیگراد بود.

## اندازه گیری توزیع وزن ملکولی با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی نفوذ ژلی (GPC)

اندازه گیری توزیع وزن ملکولی خمیر کاغذ با دو تکرار بوسیله روش کروماتوگرافی نفوذ ژلی که پس از آماده سازی محلول سلولز وارد سیستم Dionex Ultimate 3000 شد که با ۴ ستون PLgel MIXED-A با ابعاد  $5 \times 7$  میلیمتر و آشکارساز ضریب شکست نور Shodex RI-101 که با مخلوط کلرید لیتیم و دی متیل استامید بعنوان شوینده مجهز بود، انجام شد. استانداردهای Pullulan (۷۰۸ kDa-۳۴۳ Da، سرویس استاندارد پلیمر GmbH, Mainz، آلمان و ۱۶۰۰ Da، Fluka GmbH، آلمان) برای کالیبراسیون سیستم استفاده شد. استاندارد توزیع وزن ملکولی بر اساس فرمولی که بوسیله Berggren و همکاران پیشنهاد شده است تبدیل شد.

## تجزیه و تحلیل آماری

تجزیه و تحلیل داده های این بررسی با استفاده از آزمون LSD و نرم افزار آماری SAS در سطح اعتماد ۹۹ درصد انجام گرفت.

## نتایج و بحث

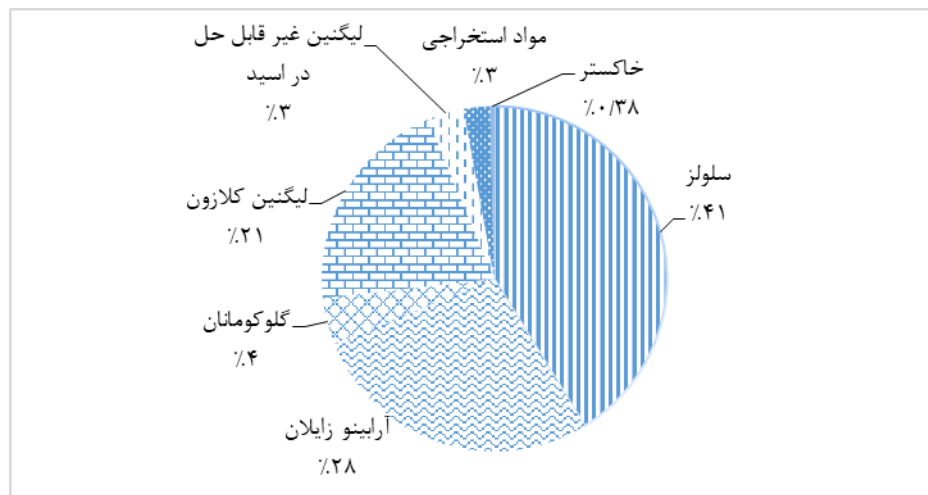
## ترکیبات شیمیایی چوب توس

توزیع ترکیبات شیمیایی گونه توس مورد آزمایش در شکل ۳ ارائه شده است. میزان ترکیبات موجود در چند گونه چوبی دیگر از قبیل راش اروپایی، افرا و اکالیپتوس نیز جهت مقایسه در جدول شماره ۳ مشاهده می گردد.

اکالیپتوس نسبت به گونه های توس، راش و افرا دارای سلولز بیشتر و لیگنین کمتری است. گونه توس با وجود سلولز مشابه با افرا، دارای لیگنین کمتر و گلوکورونوزایلان بیشتری (مشابه با راش اروپایی) می باشد. با توجه به نتایج حاصله ترکیب شیمیایی توس تقریباً مشابه گونه راش می باشد.

جدول ۲- ترکیبات شیمیایی موجود در برخی از پهن برگان [۲۴]

| گونه        | سلولز | لیگنین | گلوکومانان | گلوکورونوزایلان | سایر پلی ساکاریدها | مواد استخراجی |
|-------------|-------|--------|------------|-----------------|--------------------|---------------|
| راش اروپایی | ۳۹/۴  | ۲۴/۸   | ۱/۳        | ۲۷/۸            | ۴/۲                | ۱/۲           |
| افرا        | ۴۰/۷  | ۲۵/۲   | ۳/۷        | ۲۳/۶            | ۳/۵                | ۲/۵           |
| اکالیپتوس   | ۵۱/۳  | ۲۱/۹   | ۱/۴        | ۱۹/۹            | ۳/۹                | ۱/۳           |



شکل ۳- توزیع ترکیبات شیمیایی چوب توس

## ویژگی های خمیر کاغذ

خصوصیات خمیر کاغذ حاصل از پخت گاماوالرولاکتون -آب شامل بازده خمیر کاغذ، وازده غربال، عدد کاپا، گرانیروی و درجه پلیمریزاسیون خمیر کاغذ اندازه گیری و نتایج آن در جدول شماره ۳ مشاهده می گردد.

نسبت مایع پخت به چوب، زمان پخت و دمای پخت بر میانگین بازده خمیر کاغذ تاثیر گذاشته و بازده خمیر کاغذ در همه تیمارها در سطح ۹۹ درصد نسبت به یکدیگر تفاوت معنی داری دارند. با افزایش نسبت مایع پخت به چوب، افزایش زمان پخت از ۶۰ دقیقه به ۱۲۰ دقیقه بازده افزایش یافته اما از زمان ۱۲۰ دقیقه به ۱۸۰

دقیقه کاهش می یابد در حالیکه در آزمایشی که توسط Le [۱۵] با نسبت ۵۰/۵۰ گاماوالرولاکتون و آب بعنوان مایع پخت بر روی گونه اکالیپتوس انجام شد با افزایش زمان از ۶۰ دقیقه تا ۱۸۰ دقیقه بازده خمیر کاغذ کاهش می یابد. همچنین با افزایش دما بازده خمیر کاغذ افزایش می یابد. با افزایش شدت شرایط پخت از لحاظ نسبت مایع پخت به چوب، زمان و دمای پخت وازده غربال کاهش می یابد. در نسبت مایع پخت به چوب ۵، زمان ۱۲۰ دقیقه و دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد با زمان ۱۸۰ و دمای ۱۷۰ و ۱۸۰ اختلاف معنی داری در وازده غربال وجود ندارد.

جدول ۳- نتایج اندازه گیری خصوصیات خمیر کاغذ گاماوالرولاکتون توس

| شماره تیمار | بازده خمیر کاغذ    | وازده غربال         | عدد کاپا               | گرانروی            | درجه پلیمریزاسیون |
|-------------|--------------------|---------------------|------------------------|--------------------|-------------------|
| ۱           | ۲۵/۹۳ <sup>a</sup> | ۵۳/۴۴ <sup>a</sup>  | ۱۰۳/۱۶ <sup>a</sup>    | ۸۳۸ <sup>a</sup>   | ۲۳۷۲              |
| ۲           | ۶۵/۷۲ <sup>b</sup> | ۲/۷۸ <sup>b,d</sup> | ۸۶/۶۵ <sup>c,d</sup>   | ۱۱۱۸ <sup>c</sup>  | ۳۴۷۰              |
| ۳           | ۵۸/۸۴ <sup>c</sup> | ۱/۱۰ <sup>b,d</sup> | ۶۳/۳۸ <sup>b</sup>     | ۱۱۳۶ <sup>c</sup>  | ۳۵۴۰              |
| ۴           | ۶۳/۹۰ <sup>d</sup> | ۲/۲۸ <sup>b,d</sup> | ۷۵/۱۷ <sup>b,c,d</sup> | ۱۲۲۶ <sup>b</sup>  | ۳۹۱۴              |
| ۵           | ۵۸/۲۵ <sup>e</sup> | ۰/۱۳ <sup>b,d</sup> | ۷۲/۲۹ <sup>b</sup>     | ۹۹۶ <sup>d</sup>   | ۲۹۸۱              |
| ۶           | ۵۴/۰۲ <sup>f</sup> | ۰ <sup>b</sup>      | ۶۷/۱۹ <sup>b</sup>     | ۷۶۱ <sup>e</sup>   | ۲۰۹۱              |
| ۷           | ۲۸/۳۷ <sup>e</sup> | ۵۰/۱۸ <sup>c</sup>  | ۸۷/۷۹ <sup>c</sup>     | ۹۱۸ <sup>f</sup>   | ۲۶۷۷              |
| ۸           | ۶۳/۰۸ <sup>b</sup> | ۱/۹۶ <sup>b,d</sup> | ۶۵/۴۱ <sup>b</sup>     | ۱۲۸۴ <sup>b</sup>  | ۴۱۶۰              |
| ۹ (b)       | ۵۹/۵۸ <sup>i</sup> | ۰ <sup>b</sup>      | ۴۵/۰۶ <sup>c</sup>     | ۱۱۵۸ <sup>c</sup>  | ۳۶۳۳              |
| ۱۰          | ۶۲/۵۴ <sup>i</sup> | ۲/۹۳ <sup>d</sup>   | ۷۰/۷۰ <sup>b</sup>     | ۱۱۱۱ <sup>c</sup>  | ۳۴۴۱              |
| ۱۱(a)       | ۵۷/۰۱ <sup>k</sup> | ۰ <sup>b</sup>      | ۴۰/۵۰ <sup>e</sup>     | ۱۰۱۷ <sup>d</sup>  | ۳۰۶۴              |
| ۱۲          | ۵۳/۲۳ <sup>i</sup> | ۰ <sup>b</sup>      | ۳۴/۶۷ <sup>e</sup>     | ۸۱۳ <sup>a,e</sup> | ۲۲۸۰              |

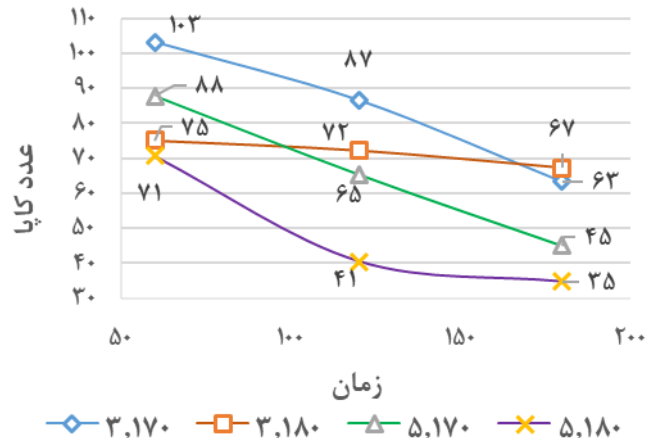
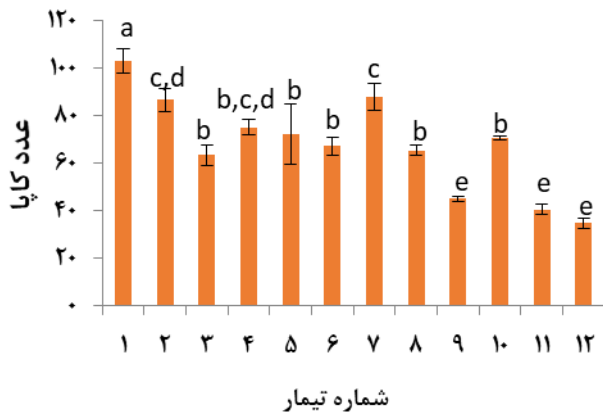
یکساعت زمان پخت بیشتر معادل ده درجه افزایش دما باعث کاهش عدد کاپا می شود.

طبق شکل ۴ در نسبت مایع پخت به چوب ۳ و ۵ بطور مجزا، زمان ۱۲۰ دقیقه و دمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد (تیمار ۵ و ۱۱)، با زمان ۱۸۰ دقیقه و دمای ۱۷۰ (تیمار ۳ و ۶) و ۱۸۰ درجه سانتیگراد (تیمار ۹ و ۱۲) اختلاف معنی داری ندارند. به عبارت دیگر از نظر عدد کاپا تیمارهای ۳، ۵ و ۶ مشابه هستند. همچنین تیمارهای ۹، ۱۱ و ۱۲ در سطح ۹۹ درصد اختلاف معنی داری در عدد کاپا ندارند و میتوان گفت با زمان یکساعت کمتر و دمای ده درجه بیشتر در نسبت مایع پخت به چوب یکسان می توان به عدد کاپا مشابه رسید. نتایج نشان می دهد برای رسیدن به عدد کاپای مناسب نسبت مایع پخت ۵ بر ۳ مزیت دارد، زیرا میزان گاماوالرولاکتون بیشتری برای لیگنین زدایی خرده چوب توس در دسترس است. بیشترین میزان لیگنین زدایی در نسبت ۵ و زمان ۱۲۰ دقیقه و دمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد (تیمار ۱۱) و همچنین نسبت ۵ و زمان ۱۸۰ دقیقه و دمای ۱۷۰ و ۱۸۰ درجه سانتیگراد (تیمار ۹ و ۱۲) می باشد که تفاوت معنی داری با یکدیگر ندارند. به بیان دیگر نسبت مایع پخت به چوب ۵ و دمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد به اندازه کافی شرایط را برای لیگنین زدایی فراهم می آورند، بطوری که در این شرایط زمان پخت تاثیر معنی داری در

نسبت مایع پخت به چوب، زمان و دمای پخت بصورت مجزا تاثیر معنی داری بر عدد کاپا داشتند. با افزایش نسبت مایع پخت به خرده چوب از ۳ به ۵ عدد کاپا کاهش می یابد که مطابق با نتایج [۱۲] Pye است. در اثر افزایش زمان پخت، فرصت بیشتری برای لیگنین زدایی فراهم شده که در نتیجه عدد کاپا کاهش می یابد. در نسبت مایع پخت به چوب ۳، افزایش زمان از ۶۰ به ۱۲۰ تاثیر معنی داری بر عدد کاپا ندارد در حالی که در نسبت بیشتر مایع پخت افزایش زمان تاثیر معنی داری در کاهش عدد کاپا داشته است که تاثیر مثبت میزان گاماوالرولاکتون برای لیگنین زدایی را تایید میکند. در هر دو نسبت مایع پخت به چوب، در زمانهای کمتر با افزایش دما عدد کاپا کاهش می یابد اما در زمان ۳ ساعت، افزایش دما تاثیر معنی داری بر عدد کاپا ندارد که نشانی دهد با افزایش زمان پخت تا حد امکان لیگنین باقیمانده کاهش یافته است بطوری که افزایش دما باعث افزایش معنی داری در لیگنین زدایی نمی شود. عدد کاپا در شرایط نسبت مایع پخت به چوب ۵، زمان ۶۰ دقیقه و دمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد (تیمار ۱۰) با شرایطی که نسبت مایع پخت به چوب مشابه بود و زمان ۱۲۰ دقیقه و دمای ۱۷۰ درجه سانتیگراد (تیمار ۸) تفاوت معنی داری ندارد، به عبارت دیگر در نسبت مایع پخت به چوب ۵

نتایج حاصل از تست لیگنین خمیر کاغذ با روش کروماتوگرافی مبدل آنیونی با کارایی بالا (HPAEC) نیز نتایج فوق را تایید می کند.

کاهش عدد کاپا نخواهد داشت. لذا بین متغیرهای انتخاب شده به ترتیب، نسبت مایع پخت به چوب، زمان و دما بیشترین تاثیر را در لیگنین زدایی دارند و در دماهای بالا (حدود ۱۸۰ درجه سانتی گراد) زمان پخت در لیگنین زدایی تاثیر زیادی ندارد.



شکل ۴- اثر عوامل متغیر بر عدد کاپای خمیر کاغذ گاما و آلوتون

ارقام تعیین شده در پایین نمودار سمت راست: رقم اول نسبت مایع پخت به چوب، رقم دوم دما (درجه سانتی گراد)

### گزینش پذیری شرایط مختلف پخت

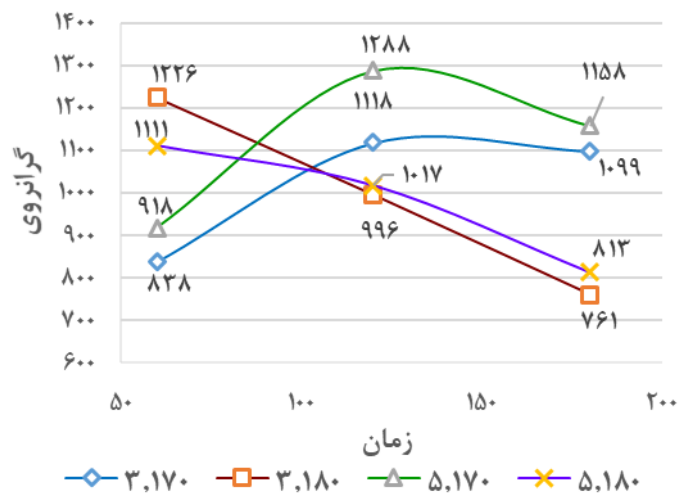
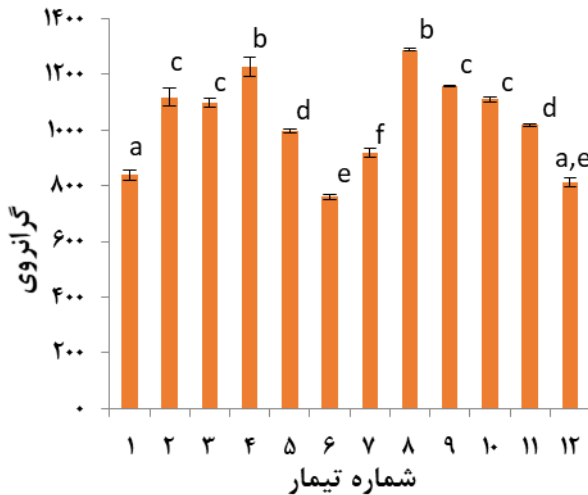
طبق شکل شماره ۶ در نسبت مایع پخت به چوب ۳، در دمای ۱۷۰ درجه سانتی گراد با افزایش زمان پخت از ۶۰ به ۱۲۰ دقیقه، عدد کاپا کاهشی یابد و افزایش گرانروی به شکل قابل ملاحظه ای اتفاق افتاد اما در افزایش زمان از ۱۲۰ به ۱۸۰ دقیقه، همراه با کاهش عدد کاپا گرانروی کمی کاهش می یابد که نشان دهنده تخریب ساختار کربوهیدرات ها در این شرایط است. در دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد با افزایش زمان پخت بدون کاهش زیاد عدد کاپا، افت شدیدی در گرانروی مشاهده می شود. در نسبت مایع پخت به چوب ۵، در دمای ۱۷۰ درجه سانتی گراد، الگوی مشابه با دمای ۱۷۰ درجه سانتی گراد با نسبت مایع پخت به چوب ۳ اتفاق می افتد اما کاهش گرانروی از دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد به ۱۸۰ درجه سانتی گراد بیشتر است. بیشترین میزان گرانروی مربوط به دمای ۱۷۰ درجه سانتی گراد و زمان ۱۲۰ دقیقه در این شرایط است. در دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد از زمان ۶۰ دقیقه به ۱۲۰ دقیقه کاهش شدید عدد کاپا اتفاق می افتد بدون اینکه گرانروی کاهش بارزی داشته باشد ولی از زمان

نسبتهای مختلف مایع پخت به چوب، زمان و دما بر گرانروی نیز موثر است. افزایش نسبت مایع پخت به چوب باعث افزایش گرانروی می شود. (شکل ۵- سمت چپ). طی بررسی که توسط Le [۱۵] انجام شد، افزایش درصد گاما و آلوتون اثر مشابهی بر گرانروی داشت. با افزایش نسبت مایع پخت به چوب، افزایش زمان از ۶۰ به ۱۲۰ دقیقه و افزایش دما از ۱۷۰ به ۱۸۰ درجه سانتی گراد گرانروی زیاد می شود. اما با افزایش زمان تا ۱۸۰ دقیقه به دلیل تخریب ساختار سلولز گرانروی کاهش می یابد. در هر دو نسبت مایع پخت به چوب ۳ و ۵، در زمان ۶۰ دقیقه افزایش دما باعث افزایش گرانروی می شود در حالی که در زمان ۱۲۰ دقیقه با افزایش دما گرانروی کاهش می یابد و این کاهش در دمای ۱۸۰ دقیقه شدیدتر می گردد. زمانی که دما به ۱۸۰ درجه سانتی گراد می رسد نسبت های مختلف مایع پخت به چوب و زمان های بالای (۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه) تاثیر بر گرانروی ندارند. بیشترین گرانروی مربوط به نسبت مایع پخت به چوب ۵ و زمان ۱۲۰ دقیقه و دمای ۱۷۰ درجه سانتی گراد است (تیمار شماره ۸) (شکل ۵- سمت راست).



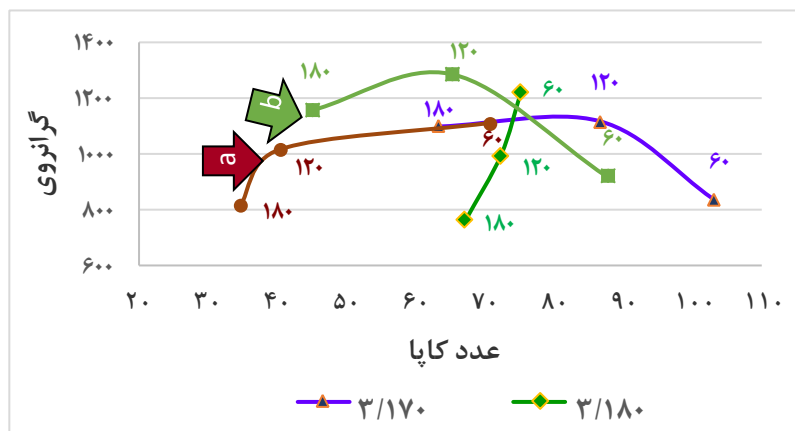
به عدد کاپای کم و عدم افت شدید گرانروی مربوط به شرایط دمای ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۱۸۰ دقیقه با نسبت مایع پخت به چوب ۵ می‌باشد.

۱۲۰ دقیقه به ۱۸۰ دقیقه بدون کاهش قابل توجهی در عدد کاپا افت شدید گرانرویمشاهده می‌گردد. لذا این شرایط با توجه به تخریب شدید کربوهیدرت‌ها نمی‌تواند تیمار مناسبی باشد. بهترین گزینش پذیری تیمار، با توجه



شکل ۵- اثر عوامل متغیر بر گرانروی خمیر کاغذ گاما و رولاکتون

ارقام تعیین شده در پایین نمودار سمت راست: رقم اول نسبت مایع پخت به چوب، رقم دوم دما (درجه سانتی‌گراد)



شکل ۶- گزینش پذیری تیمارهای مختلف پخت گاما و رولاکتون

ارقام تعیین شده در پایین نمودار: رقم اول نسبت مایع پخت به چوب، رقم دوم دما (درجه سانتی‌گراد)

۶. میزان فورفورال مربوط به تخریب پنتوزان‌های موجود در همی سلولزها و هیدروکسی متیل فورفورال مربوط به هگروها موجود در همی سلولزها و سلولز خمیر کاغذ است. قند اصلی موجود در مایع پخت زایلان بود که به ترتیب در تیمارهای بهینه ۸۵ و ۸۳/۸۰ درصد از کل قند موجود در مایع پخت را تشکیل می‌دهد.

### جدول توزیع ترکیبات شیمیایی در خمیر کاغذها

#### بر پایه وزن خشک چوب و خمیر کاغذ

همانطور که در جدول ۴ مشاهده می‌شود با افزایش زمان پخت در شرایط مشابه دما و نسبت مایع پخت به چوب میزان فورفورال، هیدروکسی متیل فورفورال و اسیدهای آلی در مایع پخت افزایش می‌یابد (جدول شماره

جدول ۴- توازن ترکیبات خمیر کاغذ تولیدی با فرآیند گاماوالرولاکتون - آب از چوب توس بر اساس وزن خشک چوب

| شماره تیمار | زمان | دما | ترکیبات خمیر کاغذ ( بر پایه وزن خشک چوب) (%) |             |        |          |             |        |          |                        |             |        |               |       |
|-------------|------|-----|--|-------------|--------|----------|-------------|--------|----------|------------------------|-------------|--------|---------------|-------|
|             |      |     | خمیر کاغذ                                    |             |        | مایع پخت |             |        |          |                        |             |        |               |       |
|             |      |     | سلولز  | همی سلولزها | لیگنین | سلولز    | همی سلولزها | لیگنین | فورفورال | هیدروکسی متیل فورفورال | اسیدهای آلی | خاکستر | مواد استخراجی | مجموع |
| چوب توس     | -    | -   | ۴۰/۲۹  | ۳۱/۳۱       | ۲۳/۴   | -        | -           | -      | -        | -                      | -           | ۰/۳۸   | ۲/۴۱          | ۹۷/۷۸ |
| ۱           | ۶۰   | ۱۷۰ | ۱۵/۱۹  | ۶/۲۴        | ۴/۵۰   | ۰/۰۸     | ۵/۹۶        | ۱۲/۸۴  | ۰/۱۱     | ۰/۰۱                   | ۱/۲۵        | ۰/۱۶   | -             | ۴۶/۱۸ |
| ۲           | ۱۲۰  | ۱۷۰ | ۴۲/۱۷  | ۱۳/۵۳       | ۱۰/۰۳  | ۰/۱۲     | ۲/۳۵        | ۱۳/۵۶  | ۰/۶۰     | ۰/۰۵                   | ۲/۴۱        | ۰/۳۱   | -             | ۸۴/۸۱ |
| ۳           | ۱۸۰  | ۱۷۰ | ۴۰/۹۰  | ۱۱/۴۳       | ۶/۵۱   | ۰/۱۱     | ۲/۱۶        | ۱۶/۲۷  | ۱/۴۲     | ۰/۰۹                   | ۳/۱۸        | ۰/۲۰   | -             | ۸۲/۰۷ |
| ۴           | ۶۰   | ۱۸۰ | ۴۱/۳۷  | ۱۱/۹۵       | ۱۰/۵۷  | ۰/۱۰     | ۲/۲۶        | ۱۲/۷۳  | ۰/۵۲     | ۰/۰۴                   | ۲/۳۱        | ۰/۲۵   | -             | ۸۱/۸۷ |
| ۵           | ۱۲۰  | ۱۸۰ | ۴۱/۵۰  | ۹/۵۸        | ۷/۱۸   | ۰/۱۰     | ۲/۷۵        | ۱۴/۴۰  | ۲/۲۲     | ۰/۱۴                   | ۳/۸۰        | ۰/۱۳   | -             | ۸۱/۶۶ |
| ۶           | ۱۸۰  | ۱۸۰ | ۴۰/۰۲  | ۶/۷۰        | ۶/۴۰   | ۰/۰۶     | ۱/۵۹        | ۱۷/۲۷  | ۳/۶۴     | ۰/۲۶                   | ۴/۳۲        | ۰/۰۹   | -             | ۸۱/۱۵ |
| ۷           | ۶۰   | ۱۷۰ | ۱۶/۹۶  | ۶/۵۹        | ۴/۸۲   | ۰/۰۹۸    | ۲/۴۷        | ۱۳/۰۷  | ۰/۱۵     | ۰/۰۲                   | ۱/۶۸        | ۰/۱۵   | -             | ۴۵/۸۵ |
| ۸           | ۱۲۰  | ۱۷۰ | ۴۱/۷۵  | ۱۲/۸۶       | ۸/۴۳   | ۰/۱۱۲    | ۲/۹۱        | ۱۴/۶۷  | ۰/۶۲     | ۰/۰۵                   | ۲/۷۴        | ۰/۲۵   | -             | ۸۴/۱۹ |
| ۹(b)        | ۱۸۰  | ۱۸۰ | ۴۲/۵۷  | ۱۱/۴۵       | ۵/۶۵   | ۰/۱۳۳    | ۲/۹۴        | ۱۹/۰۱  | ۱/۵۰     | ۰/۱۰                   | ۳/۷۰        | ۰/۱۹   | -             | ۸۶/۹۷ |
| ۱۰          | ۶۰   | ۱۸۰ | ۴۲/۹۲  | ۱۲/۰۳       | ۷/۶۰   | ۰/۱۸     | ۴/۵۱        | ۱۴/۶۳  | ۰/۴۷     | ۰/۰۴                   | ۲/۴۳        | ۰/۲۸   | -             | ۸۴/۸۰ |
| ۱۱(a)       | ۱۲۰  | ۱۸۰ | ۴۳/۰۵  | ۹/۲۷        | ۴/۶۹   | ۰/۱۲     | ۲/۲۵        | ۱۶/۹۳  | ۲/۰۴     | ۰/۱۲                   | ۴/۰۴        | ۰/۱۴   | -             | ۸۲/۵۱ |
| ۱۲          | ۱۸۰  | ۱۸۰ | ۴۱/۹۴  | ۷/۶۶        | ۳/۶۴   | ۰/۱۲     | ۱/۲۱        | ۲۳/۰۱  | ۳/۷۴     | ۰/۲۵                   | ۴/۵۵        | ۰/۰۶   | -             | ۸۶/۱۱ |

طبق نتایج جدول ۵، میزان درصد خلوص سلولز در تیمارهای مختلف با افزایش شدت شرایط تیمار افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر با افزایش زمان و دما و نسبت مایع پخت به چوب میزان خروج همی سلولزها و لیگنین افزایش یافته و درصد خلوص سلولز افزایش می‌یابد. بطوریکه بیشترین خلوص ۷۸/۷۹ درصد مربوط به تیمار ۱۲ است. از سوی دیگر میزان لیگنین کلزون و لیگنین قابل حل در اسید با افزایش زمان کاهش می‌یابد که با نتایج حاصل از عدد کاپای خمیر کاغذ مطابقت دارد.

جدول ۵- توازن ترکیبات خمیر کاغذ تولیدی با فرآیند گاماوالرلاکتون - آب از چوب توس بر اساس وزن خشک خمیر کاغذ

| شماره<br>تیما | مایع<br>پخت/چوب | زمان<br>دما | خمیر کاغذ |        |       |                |                           | مجموع | مواد<br>استخراجی | خاکستر | محتویاتخمیر کاغذ ( بر پایهوزنخشکخمیر کاغذ)(%) |                           |
|---------------|-----------------|-------------|-----------|--------|-------|----------------|---------------------------|-------|------------------|--------|---|---------------------------|
|               |                 |             | سلولز     | زایلان | مانان | لیگنین کلارزون | لیگنین قابل حل<br>در اسید |       |                  |        | لیگنین قابل حل<br>در اسید                     |                           |
|               |                 |             |           |        |       |                |                           |       |                  |        |   | لیگنین قابل حل<br>در اسید |
| چوب<br>توس    | -               | -           | ۴۰/۲۹     | ۲۷/۱۱  | ۴/۲۲  | ۲۰/۰۵          | ۳/۳۴                      | ۰/۳۸  | ۲/۴۱             | ۹۷/۸۰  |   |                           |
| ۱             | ۳               | ۶۰          | ۵۸/۵۷     | ۲۰/۱۱  | ۳/۹۸  | ۱۵/۱۸          | ۲/۱۶                      | ۰/۶۳  | -                | ۱۰۰    |   |                           |
| ۲             | ۳               | ۱۲۰         | ۴۶/۱۶     | ۱۶/۹۴  | ۳/۶۵  | ۱۳/۳۵          | ۱/۹۰                      | ۰/۴۷  | -                | ۱۰۰    |   |                           |
| ۳             | ۳               | ۱۸۰         | ۶۹/۵۲     | ۱۵/۷۱  | ۳/۷۲  | ۹/۶۸           | ۱/۳۸                      | ۰/۳۳  | -                | ۱۰۰    |   |                           |
| ۴             | ۳               | ۶۰          | ۶۴/۷۵     | ۱۵/۶۹  | ۳/۰۲  | ۱۴/۶۷          | ۱/۸۷                      | ۰/۴۰  | -                | ۱۰۰    |   |                           |
| ۵             | ۳               | ۱۲۰         | ۷۱/۲۴     | ۱۳/۴۲  | ۳/۰۲  | ۱۱/۰۱          | ۱/۳۱                      | ۰/۲۳  | -                | ۱۰۰    |   |                           |
| ۶             | ۳               | ۱۸۰         | ۷۴/۰۹     | ۱۱/۷۶  | ۲/۳۰  | ۱۰/۸۶          | ۰/۹۹                      | ۰/۱۷  | -                | ۱۰۰    |   |                           |
| ۷             | ۵               | ۶۰          | ۵۹/۸۰     | ۱۹/۸۷  | ۳/۳۵  | ۱۴/۸۶          | ۲/۲۲                      | ۰/۵۲  | -                | ۱۰۰    |   |                           |
| ۸             | ۵               | ۱۲۰         | ۶۶/۲۳     | ۱۶/۷۲  | ۳/۶۵  | ۱۱/۸۹          | ۱/۴۸                      | ۰/۳۹  | -                | ۱۰۰    |   |                           |
| ۹(b)          | ۵               | ۱۸۰         | ۷۱/۴۴     | ۱۵/۷۶  | ۳/۴۷  | ۸/۱۰           | ۱/۲۳                      | ۰/۳۱  | -                | ۱۰۰    |   |                           |
| ۱۰            | ۵               | ۶۰          | ۶۸/۶۲     | ۱۶/۰۳  | ۳/۲۰  | ۱۰/۵۹          | ۱/۵۶                      | ۰/۴۵  | -                | ۱۰۰    |   |                           |
| ۱۱(a)         | ۵               | ۱۲۰         | ۷۵/۵۱     | ۱۳/۶۹  | ۲/۵۶  | ۷/۲۲           | ۱/۰۰                      | ۰/۲۱  | -                | ۱۰۰    |   |                           |
| ۱۲            | ۵               | ۱۸۰         | ۷۸/۷۹     | ۱۱/۹۳  | ۲/۴۵  | ۵/۹۶           | ۰/۸۷                      | ۰/۱۱  | -                | ۱۰۰    |   |                           |

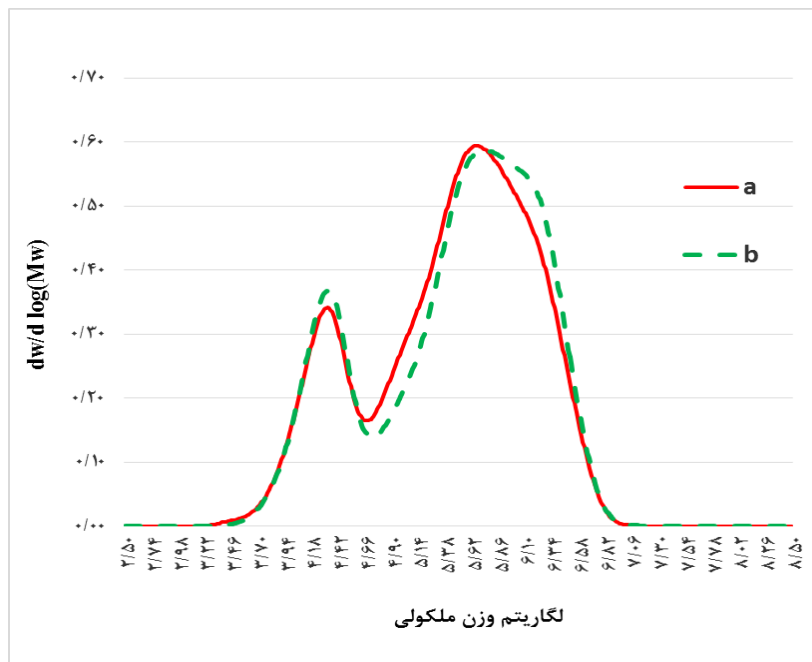
**نمودار توزیع وزن مولکولی پخت های بهینه**

بر اساس نمودار توزیع وزن مولکولی تیمارهای بهینه خمیر کاغذ رنگبری نشده گاما اولرولاکتون و آب، پیک های کوتاه تر در سمت چپ نمودار با لگاریتم وزن مولکولی کمتر مربوطه به همی سلولزها می باشد و پیک های بزرگتر در سمت راست نمودار مربوط به سلولز موجود در خمیر کاغذ است (شکل شماره ۵). همانطور که در نمودار مشاهده می شود تفکیک سلولز و همی سلولز در تیمار b به شکل بهتری انجام شده است.

سوی دیگر طبق جدول شماره ۶ خمیر کاغذ حاصل از تیمار b دارای ضریب بسپارش (DPI) بیشتری نسبت به تیمار a می باشد. همچنین میزان درصد مولکول ها با درجه بسپارش ۲۰۰۰ در تیمار b بیشتر است که نشان می دهد پلیمرهای زنجیر بلند در این تیمار بیشتر می باشند که بیان کننده ساختار سالم تر سلولز باقیمانده است. مولکول های با درجه بسپارش کمتر از ۱۰۰ مربوط به همی سلولز موجود در خمیر کاغذ می باشند.

جدول ۶- وزن ملکولی و میزان بسپارش تیمارهای بهینه

| تیمار | Mn     | Mw      | Mz       | Mz+1     | DP50  | DP100 | DP2000 | DPI   |
|-------|--------|---------|----------|----------|-------|-------|--------|-------|
| 11a   | ۶۱/۴۵۳ | ۷۳۱/۳۵۶ | ۲۱۲۸/۷۰۶ | ۳۴۹۷/۸۷۴ | ۱/۸۰۱ | ۷/۸۱۵ | ۵۱/۸۱۲ | ۱۱/۹۰ |
| 9b    | ۶۴/۴۷۹ | ۸۰۷/۸۸۷ | ۲۱۸۶/۵۱۶ | ۳۴۶۸/۶۵۴ | ۱/۵۳۶ | ۷/۶۹۰ | ۵۵/۶۸۳ | ۱۲/۵۳ |



شکل ۷- توزیع وزن ملکولی تیمار a و b

**نتیجه گیری**

طی بررسی بعمل آمده در بین همه تیمارها، دو تیمار a و b دارای خصوصیات بهتری هستند. از نظر عدد کاپا اختلاف معنی داری با یکدیگر نداشته اما تیمار a بازده خمیر کاغذ بیشتری (حدود ۸ درصد) نسبت به تیمار b دارد. بازده غربال در هر دو خمیر کاغذ صفر درصد بوده است. از سوی دیگر گرانروی تیمار b بیشتر از تیمار a (حدود ۱۴۱ سانتی پواز) می باشد که در نتایج کروماتوگرافی گازی

نیز این نتیجه تایید شده و علیرغم اینکه درصد خلوص سلولز خمیر کاغذ ۷۱/۴۴ درصد بوده (حدود ۴ درصد کمتر از تیمار a)، اما طبق جدول ۹ با ضریب بسپاشیدگی ۱۲/۵۳ (بیشتر از تیمار a)، درجه بسپارش بیشتر از ۲۰۰۰ که مولکولهای بلند زنجیر را نشان می دهد معادل ۵۵/۶۸ و میزان بسپارش کمتر از ۱۰۰ که مولکولهای کوتاه زنجیر را نشان می دهد معادل ۷/۶۹ (کمتر از تیمار a) نشان دهنده آسیب کمتر سلولز باقیمانده در این تیمار می باشد. لذا می

آنها به گاماولرولاکتون و بازگشت آن ها به فرآیند می باشد.

### سیاسگزاری

از جناب آقای پروفیسور هربرت سیکستا و آقای هوی کوانگ لی و همچنین پرسنل آزمایشگاه گروه بایوریفاینری و محصولات بیولوژیکی دانشگاه آلتو کشور فنلاند، بخاطر حمایت ها و راهنمایی هایشان و همچنین فراهم آوردن امکانات و مواد اولیه در مراحل مختلف انجام آزمایشات قدردانی می گردد.

توان پیش بینی نمود که این خمیر کاغذ پس از رنگبری و رسیدن به درجه روشنی مناسب، خواص رئولوژیکی بهتری را در مصارفی همچون خمیر حل شونده و یا تولید الیاف سلولزی با فرآیند رسیدن خواهد داد. گزینش پذیری پخت در شرایط تیمار بهتر می باشد.

لذا شرایط تیمار مایع پخت به چوب ۵، زمان ۱۸۰ دقیقه و دمای ۱۷۰ درجه سانتی گراد بعنوان شرایط مطلوب پخت ۵۰ درصدی گاماولرولاکتون و آب برای چوب توس با توجه به حفظ بهتر ساختار سلولز باقیمانده پیشنهاد می گردد. همچنین نکته حائز اهمیت امکان استفاده از فورفورال و هیدروکسی متیل فورفورال موجود در مایع پخت باقی مانده در یک واکنش جانبی و تبدیل

### منابع

- [1] Wildschut, J., Smit, A. T., Reith, J. H. and Huijgen, W. J. J., 2013. Ethanol-based organosolv fractionation of wheat straw for the production of lignin and enzymatically digestible cellulose. *Bioresour. Technol.*, 35:58 – 66.
- [2] Snelders, J., Dornez, E., Benjelloun-Mlayah, B., Huijgen, W. J. J., De Wild, P. J., Gosselink, R. J. A., Gerritsma, J. and Courtin, C. M., 2014. Biorefining of wheat straw using an acetic and formic acid based organosolv fractionation process. *Bioresour. Technol.*, 156: 275 – 282.
- [3] Horvath, I. T., Mehdi, H., Fabos, V., Boda, L. and Mika, T., 2008.  $\gamma$ -Valerolactone - a sustainable liquid for energy and carbon-based chemicals. *Green chemistry*, 10(2):238-242.
- [4] Mellmer, M. A., Alonso, D. M., Luterbacher, J. S., Gallo, J. M. R. and Dumesic, J. A., 2014. Effects of  $\gamma$ -valerolactone in hydrolysis of lignocellulosic biomass to monosaccharides. *Green Chemistry*, 16(11): 4659-4662.
- [5] Fang, W. and Sixta, H., 2015. Advanced Biorefinery based on the Fractionation of Biomass in  $\gamma$ -Valerolactone and Water. *ChemSusChem*, 8(1):73-76.
- [6] Alonso, D. M., Wettstein, S. G. and Dumesic, J. A., 2013. Gamma-valerolactone, a sustainable platform molecule derived from lignocellulosic biomass. *Green Chem*, 15(3):584 – 595.
- [7] Emel'yanenko, V. N., Kozlova, S. A., Verevkin S. P. and Roganov, G. N.. *Chem. Thermodyn. Thermochem.*, 2008. Vapour pressures and enthalpies of vapourization of a series of the  $\gamma$ -lactones. 40:11-916.
- [8] Fengel, D. and Wengener, G., 1984. *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*. Walter de Gruyter, Berlin and New York, Germany, 613p.
- [9] Tang, X., Zeng, X., Li, Z., Hu, L., Sun, Y., Liu, S., Lei, T. and Lin, L., 2014. Production of  $\gamma$ -valerolactone from lignocellulosic biomass for sustainable fuels and chemicals supply. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 40: 608-620.
- [10] Sheldon, R. A., 2014. Green and sustainable manufacture of chemicals from biomass: state of the art. *Green chemistry*, 16(3):950-963.

- [11] Yan, K., Yang, Y., Chai, J. and LU, Y., 2015. Catalytic reactions of gamma-valerolactone: A platform to fuels and value-added chemicals. *Applied Catalysis B: Environmental*, 179: 292-304.
- [12] Pye, E. K. and Lora, J. H. 1991. The Alcell process- a proven alternative to kraft pulping. *Tappi*, 74:113-118.
- [13] Laure, S., Leschinsky, M., Froehling, M., Schultmann, F. and Unkelbach, G., 2014. Assessment of an organosolv lignocellulose biorefinery concept based on a material flow analysis of a pilot plant. *Cellulose chemistry and technology*, 48(9-10):793798.
- [14] Elsayed, S., Lè, Q., Borrega, M. and Sixta, H., 2017.  $\gamma$ -valerolactone/water Fractionation of Softwood. In: NWBC. March 28-30 Stockholm, Sweden.
- [15] Le, Q., MA, Y., Borrega, M. and Sixta, H., 2016. Wood biorefinery based on  $\gamma$ -valerolactone/water fractionation. *Green chem*, 18:5466-5476.
- [16] Scan, Scandinavian pulp, paper and board, Testing committee. Wood chips for pulp preparation, Size distribution, SCAN-CM 40:10, 2001.
- [17] Scan, Scandinavian pulp, paper and board, Testing committee. Wood chips for pulp production and pulp, Content of acetone-soluble matter, SCAN-cm 49:03, 2003.
- [18] Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass, Laboratory Analytical Procedure (LAP), NREL/TP-510-42623, 2011.
- [19] Scan, Scandinavian pulp, paper and board, Testing committee. Chemical pulp, Kappa number, SCAN-C 1:00, 2000.
- [20] Scan, Scandinavian pulp, paper and board, Testing committee. pulps, Viscosity, SCAN-CM 15:88, 1988.
- [21] Standard Test Methods for viscosity of pulp (capillary viscometer method), Annual Book of ASTM, Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials, T230-om-99, 1999.
- [22] Janson, J., 1970. Calculation of the polysaccharide composition of wood and pulp. *Paperi ja Puu*, 52(5):323-329.
- [23] Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass Laboratory Analytical Procedure (LAP), NREL/TP-510-42618, 2011.
- [24] Sixta, H., 2006. Handbook of pulp and paper, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 1352 p.

## Investigation on pulp production using $\gamma$ -valerolactone organosolv process from birch wood

### Abstract

In this study, the possibility of using  $\gamma$ -valerolactone as a green organic solvent for production of pulp from birch wood was investigated. The variables of cooking condition were different Liquor/Wood ratios (3 and 5), temperature (170 and 180°C), and time (60, 120 and 180 minutes) in the constant ratio of  $\gamma$ -valerolactone to water 50/50. The amount of yield, rejects, kappa number, viscosity and selectivity of different cooking conditions were determined. Based on the results, the L/W ratio 5, temperature 170 ° C and time 180 minutes was selected as the optimal treatment for  $\gamma$ -valerolactone cooking. After measuring the insoluble and soluble lignin in acid, the monosaccharides in the pulp were ascertained by high-performance anion-exchange chromatography (HPAEC-PAD) and the hydroxymethyl furfural, furfural and organic acids in liquor were by high performance liquid chromatography (HPLC) and the mass balance of the pulp compositions produced by the  $\gamma$ -valerolactone-water process was calculated based on the dry weight of wood and pulp. The molar mass distribution of pulp was measured by gel permeation chromatography (GPC). The results of this research show the success in the production of pulp from birch wood by clean  $\gamma$ -valerolactone process.

**Keywords:** pulp, organosolv process,  $\gamma$ -valerolactone, kappa number, viscosity.

**Sh. Shokri<sup>1</sup>**  
**S. Hedjazi<sup>2\*</sup>**  
**A. Abdolkhani<sup>3</sup>**  
**H. Sixta<sup>4</sup>**

<sup>1</sup> Ph.D., Department of wood and paper sciences and technology, Faculty of natural resources, University of Tehran, Karaj, Iran

<sup>2</sup> Associate Prof., Department of wood and paper sciences and technology, Faculty of natural resources, University of Tehran, Karaj, Iran

<sup>3</sup> Associate Prof., Department of wood and paper sciences and technology, Faculty of natural resources, University of Tehran, Karaj, Iran

<sup>4</sup> Professor., Department of bioproducts and biosystems, School of chemical engineering, Aalto University, Espoo, Finland

Corresponding author:  
[shedjazi@ut.ac.ir](mailto:shedjazi@ut.ac.ir)

Received: 2018/06/25  
Accepted: 2019/06/24