



مجله پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل

مجله پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل

جلد هجدهم، شماره سوم، 1390

www.gau.ac.ir/journals

بررسی سرعت‌های واکنش لیگنین زدایی در مرحله نهایی خمیرسازی کرافت از باگاس

*محمدرضا دهقانی فیروز آبادی¹ و جلیل روشناسان²

¹استادیار دانشکده علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان،

²دانشجوی کارشناسی ارشد دانشکده علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

تاریخ دریافت: 87/6/24؛ تاریخ پذیرش: 89/2/21

چکیده

در این مطالعه، سرعت‌های واکنش لیگنین زدایی مرحله نهایی خمیرسازی کرافت از باگاس مورد مطالعه قرار گرفته است. خمیرسازی کرافت تحت شرایط: قلیای فعال 14/11 درصد (برحسب هیدروکسید سدیم و بر اساس وزن خشک ماده اولیه)، سولفیدیت 25/11 درصد و نسبت لیکور به ماده اولیه 20 به 1 انجام شد. 3 دمای بیشینه پخت 85، 70 و 55 درجه سانتی‌گراد و زمان واکنش 0-720 دقیقه (بسته به دمای بیشینه) انتخاب گردید. مقدار اولیه لیگنین کلاسون و لیگنین محلول در اسید باگاس به ترتیب برابر با 19/23 و 1/87 درصد تعیین شد. نتایج نشان داد که سرعت لیگنین زدایی با توجه به بازده لیگنین براساس وزن خشک ماده اولیه از یک واکنش مرتبه یک پیروی می‌نماید و می‌توان لیگنین زدایی در باگاس را حداقل به سه فاز تقسیم نمود. میزان ثابت سرعت مرحله آخر لیگنین زدایی با تغییر دمای بیشینه پخت، تغییر می‌کرد. ثابت سرعت برای سه دمای بیشینه پخت 85، 70 و 55 درجه سانتی‌گراد به ترتیب $1/6 \times 10^3 \text{ min}^{-1}$ ، $1/5 \times 10^3 \text{ min}^{-1}$ و $1/4 \times 10^3 \text{ min}^{-1}$ تعیین گردید. انرژی فعال‌سازی لیگنین زدایی برای فاز نهایی در حدود 4/27 کیلوژول بر مول محاسبه شد. مقدار لیگنین خمیر در نقاط تلاقی فازهای دوم و سوم در سه دمای پخت 85، 70 و 55 درجه سانتی‌گراد به ترتیب برابر با 4/66، 5/21 و 6/17 درصد به دست آمد. بنابراین درصد لیگنین موجود در خمیر در نقاط تلاقی تابع درجه حرارت خمیرسازی است و با افزایش دمای پخت، کاهش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: ثابت سرعت، انرژی فعال‌سازی، لیگنین زدایی، کرافت، باگاس

* - مسؤول مکاتبه: m_r_dehghani@mail.ru

مقدمه

نظر به این‌که در تهیه خمیر به روش شیمیایی مقصود اصلی لیگنین‌زدایی است، مکانیزم و سینتیک لیگنین‌زدایی در طی خمیرسازی به روش کرافت پایه و اساس برخی مطالعات بوده است. در این ارتباط مطالعات گذشته اغلب بر روی گونه‌های پهن برگ و سوزنی برگ صورت گرفته است.

لیگنین‌زدایی در سوزنی‌برگ و پهن برگ در سه فاز (اولیه، توده‌ای و انتهایی) و با سرعت متفاوت رخ می‌دهد. در فاز اولیه انحلال لیگنین کم است و بازده کربوهیدرات‌ها به سرعت کاهش می‌یابد. همچنین مصرف قلیا در این مرحله زیاد می‌باشد. بیشترین مقدار لیگنین در فاز توده‌ای حذف می‌گردد و انحلال کربوهیدرات‌ها و مصرف قلیا از دیگر فازها کمتر می‌باشد. در ضمن، فاز توده‌ای از دمایی در حدود 140 درجه سانتی‌گراد شروع می‌شود. در فاز انتهایی انحلال لیگنین کم است، ولی تخریب کربوهیدرات‌ها زیاد می‌باشد و مصرف قلیا به‌طور معنی‌داری افزایش می‌یابد. به‌همین علت در بیشتر خمیرسازی‌ها از لیگنین‌زدایی در این مرحله اجتناب می‌شود (سرور جهان و همکاران، 2002).

دهقانی و همکاران (2001) ضمن اعلام مرتبه یک بودن فازهای لیگنین‌زدایی کرافت خرده چوب‌های صنوبر، زمان آغاز فاز انتهایی را در ماه‌های 150، 160 و 170 درجه سانتی‌گراد برای این گونه مشخص کردند و درصد لیگنین موجود در خمیر را در این نقاط به ترتیب 4/17، 3/87 و 3/53 درصد گزارش نمودند. ایشان علاوه بر محاسبه انرژی فعال‌سازی مرحله لیگنین‌زدایی توده‌ای گونه صنوبر به میزان 128/96 کیلوژول بر مول، بیان نمودند که در دامنه درجه حرارت پخت 150-170 درجه سانتی‌گراد، به ازای هر 10 درجه سانتی‌گراد افزایش دمای پخت، ثابت سرعت لیگنین‌زدایی 2/3 برابر می‌شود. سرور جهان و همکاران (2007) نیز فازهای لیگنین‌زدایی خمیرسازی کرافت گونه پهن‌برگ سریع‌الرشد نالیتا را مرتبه یک اعلام نمودند و گزارش کردند که سرعت واکنش لیگنین‌زدایی با افزایش هر 10 درجه سانتی‌گراد از 160 به 180 درجه سانتی‌گراد به ترتیب 1/11 و 2/23 برابر می‌شود و مقدار لیگنین و کربوهیدرات‌ها در نقاط انتقالی فازهای توده‌ای به انتهایی با افزایش دمای پخت، کاهش می‌یابد. آنها انرژی فعال‌سازی را برای واکنش لیگنین‌زدایی، 6/164 کالری بر مول به دست آوردند.

در گیاهان غیرچوبی نیز فازهای مختلف لیگنین‌زدایی مشاهده شده است، ولی خروج لیگنین در آنها تفاوت قابل ملاحظه‌ای با گونه‌های چوبی دارند. به عنوان مثال پارک و همکاران (1999) گزارش نموده‌اند که در فرایند خمیرسازی قلیایی پوشال برنج حدود 80 درصد لیگنین آن قبل از رسیدن به

دمای 80 درجه سانتی گراد، خارج می‌گردد. نتایج مطالعات اندک سینتیکی انجام گرفته بر روی گونه‌های مختلف غیرچوبی نیز کاملا متفاوت است. برای کاه برخی از گیاهان غیرچوبی همانند گندم، سه فاز لیگنین زدایی مشخص شده است. با توجه به بررسی منابع، برای کاه گندم در دمای زیر 100 درجه سانتی‌گراد 60 درصد لیگنین حذف می‌شود. در فاز اولیه 90 درصد لیگنین خارج می‌گردد و ادامه پخت در فاز نهایی تنها منجر به خارج شدن 2-1 درصد لیگنین می‌گردد (اپلده و همکاران، 1998). در زیر به موارد دیگری از این مطالعات اشاره شده است:

هوانگ و همکاران (2006) سینتیک خمیرسازی سودا- آنتراکینون کاه برنج را مطالعه نمودند و اعلام داشتند که این خمیرسازی در سه فاز صورت می‌گیرد: 1) فاز توده‌ای که در دماهای پایین‌تر از 90 درجه سانتی‌گراد اتفاق می‌افتد و در حدود 72 درصد لیگنین در این مرحله حذف می‌شود. 2) فاز مکمل که در دمای 90-150 درجه سانتی‌گراد روی می‌دهد و در حدود 20 درصد لیگنین در این مرحله خارج می‌گردد. 3) فاز نهایی که در دمای 150 درجه سانتی‌گراد مشاهده می‌گردد. آنها در انتها ضمن اعلام مرتبه یک بودن واکنش‌های لیگنین‌زدایی کاه برنج، انرژی فعال‌سازی آن را 49/7 کیلوژول بر مول گزارش نمودند. شفی و همکاران (1993) سینتیک خمیرسازی کرافت، سولفیت خنثی و سولفیت خنثی آنتراکینون را برای گیاه جوت (*Corchorus capsularis*) بررسی نمودند. پژوهش ایشان نشان داد که سه فاز مشخص لیگنین‌زدایی برای هر سه فرایند وجود دارد و ثابت سرعت لیگنین‌زدایی در فرایند کرافت > سولفیت خنثی آنتراکینون > سولفیت خنثی می‌باشد. براساس گزارش این محققان با افزودن آنتراکینون به خمیرسازی سولفیت خنثی مقدار لیگنین هر دو نقطه انتقالی (نقطه تلاقی فاز اولیه و توده‌ای و نقطه تلاقی فاز توده‌ای و نهایی) کمتر می‌شود. در بین سه روش خمیر سازی انجام شده در این پژوهش، فرایند سولفیت خنثی آنتراکینون بیشترین بازده کربوهیدرات‌ها با کمترین مصرف Na_2SO_3 را به دست داد؛ در صورتی که کمترین مقدار کربوهیدرات‌ها با بیشترین مقدار مصرف قلیا مربوط به فرایند کرافت بود. بنابراین فرایند سولفیت خنثی آنتراکینون گزینندگی بهتری در خمیرسازی داشت.

ساباتیر و همکاران (1993) سینتیک و فازهای لیگنین زدایی خمیرسازی سودا از باگاس را مورد بررسی قرار دادند. در این پژوهش تاثیر حذف همی سلولزها و خشک کردن باگاس بر روی گزینندگی، وسعت و سرعت لیگنین‌زدایی سودا بررسی شده است و از سه نمونه باگاس (استاندارد، هوا خشک و

هیدرولیز شده)، در دمای 135، 150 و 160 درجه سانتی‌گراد و قلیای فعال 8، 12 و 16 درصد (بر حسب Na_2O) استفاده گردیده است. نتایج پژوهش آنها نشان می‌دهد که لیگنین زدایی باگاس فقط در دو فاز (توده‌ای و انتهایی) صورت می‌گیرد. حذف لیگنین در خمیرسازی باگاس خیلی زود شروع می‌شود و مرحله اولیه حذف پلی‌ساکاریدها که در لیگنین زدایی چوب وجود دارد، برای باگاس رخ نمی‌دهد. یک معادله نمایی دو مرحله‌ای برای مدل‌سازی سینتیک‌های لیگنین زدایی باگاس مناسب تشخیص داده شد.

سرورجهان و همکاران (2002) خمیرسازی سودا و سودا- آنتراکینون *Saccharum spontaneum* را با استفاده از متغیرهای متفاوتی همچون قلیائیت فعال (برای فرایندهای سودا 10 تا 16 درصد براساس هیدروکسید سدیم و 8 تا 14 درصد برای سودا- آنتراکینون)، دمای پخت (180-150 درجه سانتی‌گراد)، زمان پخت (0 تا 120 دقیقه در دمای بیشینه)، نسبت لیکور به ماده اولیه (5، 6 و 7) مورد بررسی قرار دادند. بر اساس گزارش آنها ثابت سرعت واکنش‌ها در دماهای مختلف، متفاوت است و این ثابت‌های سرعت یک رابطه منظمی با دمای پخت ندارد. ایشان علت آن را حذف مقدار زیادی از لیگنین قبل از رسیدن به دمای بیشینه پخت دانستند. آنها در نهایت اعلام داشتند که با توجه به نتایج نامنظمی که از ثابت‌های سرعت در دماهای متفاوت به دست آمده‌است، نمی‌توان انرژی فعال‌سازی را محاسبه نمود.

با توجه به این‌که معمولاً در فاز انتهایی سرعت خروج کربوهیدرات بیشتر می‌باشد، بنابراین کاهش بازده خمیر زیادتر از فاز قبلی است. بنابراین از اهداف اصلی این تحقیق تعیین دو فاز نهایی و ثانویه لیگنین زدایی در فرایند خمیرسازی کرافت به منظور تعیین محل نقاط تلاقی آنها است. چرا که خاتمه دادن به پخت در این نقطه می‌تواند صرفه اقتصادی زیادی داشته باشد. محاسبه ثابت‌های سرعت و انرژی فعال‌سازی فاز نهایی از اهداف دیگر این پژوهش می‌باشد.

مواد و روش‌ها

باگاس مورد نیاز از کارخانه کاغذسازی پارس واقع در هفت تپه استان خوزستان تهیه شد. پس از تهیه آرد باگاس با اندازه استاندارد، مشابه با استاندارد *T204om-97* آیین نامه تاپی مقدار مواد استخراجی محلول در الکل - استن باگاس تعیین گردید. از آنجا که مقدار کل لیگنین موجود در چوب و گیاهان غیرچوبی شامل لیگنین محلول در اسید به علاوه لیگنین غیرمحلول در اسید (کلاسون) است

و نظر به اینکه مقدار لیگنین محلول در اسید گیاهان غیر چوبی همانند چوب درختان پهن برگ قابل ملاحظه می باشد، هر دو نوع لیگنین در مورد باگاس و خمیرهایی از آن که امکان اندازه گیری عدد کاپا برای آنها میسر نبود (به دلیل وازد زیاد) اندازه گیری گردید. لیگنین غیر محلول در اسید براساس آیین نامه تاپی استاندارد T222om-98 اندازه گیری شد و بر اساس استاندارد UM-250 همین آیین نامه، به وسیله دستگاه اسپکتروفوتومتر و در محدوده جذب اشعه UV، مقدار لیگنین محلول در اسید در طول موج 205 نانومتر تعیین گردید. مقدار خاکستر نیز طبق آیین نامه تاپی استاندارد T211om-93 اندازه گیری گردید. پس از انجام چندین پخت آزمایشی، عوامل ثابت و متغیر زیر به عنوان شرایط پخت در نظر گرفته شد: مقدار باگاس مورد استفاده در هر دیگ پخت معادل 70 گرم باگاس خشک، نسبت مایع پخت به باگاس اولیه: 20 به 1، سولفیدیت: 25/11 درصد و قلیائیت فعال: 14/11 درصد بر مبنای هیدروکسید سدیم یا 7/05 گرم در لیتر به عنوان عوامل ثابت و دمای بیشینه پخت: 85، 70 و 55 درجه سانتی گراد و زمان پخت در دمای بیشینه با توجه به دمای خمیرسازی از 0-720 دقیقه، به عنوان عوامل متغیر در نظر گرفته شد. براساس آیین نامه TAPPI استاندارد T222om-98 لیگنین غیر محلول در اسید خمیر و براساس استاندارد TUM-250 لیگنین محلول در اسید خمیر اندازه گیری شد. با جمع این دو مقدار، لیگنین کل باقیمانده در خمیر به دست آمد. لازم به ذکر است که از این روش برای اندازه گیری لیگنین خمیرهای با بازده بیشتر این تحقیق (با وازد زیاد) استفاده گردید. از روش تعیین عدد کاپا، برای اندازه گیری مقدار لیگنین باقی مانده در خمیرهای با بازده و وازد کمتر این پژوهش استفاده شد. بر این اساس، از استاندارد T226os-76 آیین نامه تاپی استفاده گردید. بازده خمیر از طریق رابطه $Y = \frac{Wp}{Ww}$ محاسبه شد. در این رابطه، $Y =$ درصد بازده خمیر، $Wp =$ وزن کاملاً خشک خمیر و $Ww =$ وزن کاملاً خشک ماده اولیه می باشد. برای تعیین درصد لیگنین خمیر براساس وزن خشک ماده اولیه نیز درصد بازده خمیر در درصد لیگنین خمیر براساس وزن خشک خمیر ضرب گردید. برای محاسبه ثابت سرعت فاز نهایی نیز از رابطه $kt = \ln\left(\frac{L_0}{L}\right)$ استفاده گردید. در این رابطه L_0 و L به ترتیب مقدار درصد لیگنین در ابتدای فاز نهایی و مقدار درصد لیگنین باقی مانده در خمیر (براساس وزن خشک ماده اولیه) می باشند. در نهایت جهت محاسبه انرژی فعال سازی، لگاریتم طبیعی ثابت سرعت، در مقابل عکس درجه حرارت های پخت بر حسب کلوین در یک نمودار ترسیم گردید

(نمودار آرنیوس) و شیب رگرسیون برازش کننده نقاط به دست آمد. براساس رابطه $\frac{Ea}{R} = \text{شیب خط}$ ، انرژی فعال سازی (E_a) محاسبه شد. در این رابطه R ثابت گازها می باشد.

نتایج و بحث

نظر به این که برای بررسی سرعت لیگنین زدایی، اطلاع از مقدار دقیق لیگنین ماده اولیه ضروری است، مقدار لیگنین غیر محلول و محلول در اسیدباگاس تعیین گردید و سپس مجموع این دو مقدار به عنوان مقدار کل لیگنین باگاس مورد استفاده، گزارش شد. همچنین مقدار خاکستر و مواد استخراجی محلول در الکل - استن تعیین گردید که نتایج آنها نیز در جدول 1 آمده است.

جدول 1- مقادیر برخی از ترکیبات شیمیایی باگاس

لیگنین محلول در اسید (درصد)	لیگنین غیر محلول در اسید (درصد)	لیگنین کل (درصد)	مواد استخراجی (درصد)	خاکستر (درصد)
1/87	19/25	21/12	4/44	1/96

با توجه به نتایج به دست آمده از خمیرسازی در دماهای مختلف پخت، زمانی که \ln لیگنین باقی مانده در خمیر (براساس وزن خشک ماده اولیه) در مقابل زمان پخت در یک نمودار رسم شود، می توان فاز یا فازهای لیگنین زدایی و نقاط انتقالی بین آنها را تعیین نمود. همان گونه که در شکل 1 الی 3 مشاهده می شود، برای دماهای 85، 70 و 55 درجه سانتی گراد دو خط با دو شیب مختلف به دست آمده که بیانگر دو فاز متفاوت لیگنین زدایی است. از آنجا که امتداد رگرسیون خطی سمت چپ عدد 3/05 (مقدار لگاریتم طبیعی 21/12 که همان درصد لیگنین اولیه باگاس مورد استفاده می باشد) را قطع نمی نماید (حتی با احتساب مدت زمان رسیدن به دمای بیشینه پخت)، می توان نتیجه گرفت که حداقل سه فاز لیگنین زدایی در خمیرسازی کرافت از باگاس وجود دارد. به دست آمدن سه خط با سه شیب متفاوت که نشانگر مرتبه یک بودن واکنش های با سرعت متفاوت سه فاز لیگنین زدایی است، در نتایج مطالعات سینتیکی خمیرسازی قلیایی از گیاهان غیرچوبی محققان دیگری نظیر شفلی و همکاران (1993) و هوانگ و همکاران (2007) نیز آمده است.

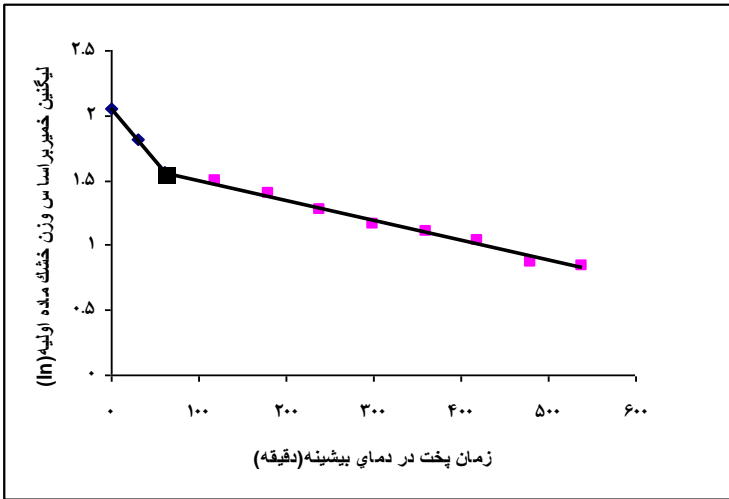
نتایج تحقیق حاضر نشان می دهد که لیگنین زدایی باگاس، خیلی زود و در همان دماهای اولیه شروع می شود؛ به طوریکه هنگام رسیدن دمای دیگ پخت به دمای بیشینه 85 درجه سانتی گراد، بیش از 63 درصد

لیگنین باگاس خارج شده است. این مطلب مطابق با نتایج ساباتیر و همکاران (1993) و همچنین سرورجهان و همکاران (2002) می باشد. آنها نیز چنین اشاره نموده اند که حتی قبل از رسیدن دمای پخت به دمای بیشینه، مقدار قابل ملاحظه ای از لیگنین باگاس خارج می گردد. این در حالی است که لیگنین زدایی چوب با بالاتر رفتن دمای دیگ از درجه حرارت 100 درجه سانتی گراد تازه آغاز می شود (دهقانی و همکاران؛ 2001). بنابراین به نظر می رسد دلیل اینکه ساباتیر و همکاران (1993) فقط دو فاز آن هم با معادله نمایی (برخلاف معادله های خطی به دست آمده در این تحقیق و بسیاری از پژوهش های دیگر) برای لیگنین زدایی سودا از باگاس به دست آورده اند، انتخاب سه دمای 135، 150 و 160 درجه سانتی گراد می باشد که براساس نتایج این تحقیق دو فاز مرتبه یک پیشین، قبل از رسیدن به دمای 135 درجه سانتی گراد سپری گردیده اند. سرورجهان و همکاران (2002) نیز به دلیل انتخاب اشتباه دماهای بالاتر پخت (180-150 درجه سانتی گراد) برای مطالعات سینتیکی سودای *Saccharum spontaneum* خود اذعان نموده اند که به دلیل حذف مقدار زیادی از لیگنین قبل از رسیدن به دمای بیشینه پخت و حصول روابط نامنظم بین ثابت های سرعت و دمای پخت، امکان محاسبه انرژی فعال سازی وجود نداشت. در جدول 2، معادلات فازهای به دست آمده در دماهای مختلف خمیرسازی قید شده است. با توجه به اینکه برای هر یک از سه دمای پخت 55، 70 و 85 درجه سانتی گراد معادلات دو فاز متفاوت به دست آمده است، مختصات نقاط تلاقی این دو فاز محاسبه گردید که اعداد مربوطه در همان جدول مندرج است. همانگونه که مشاهده می شود مقدار لیگنین باقی مانده در خمیر (براساس وزن خشک ماده اولیه) در نقاط تلاقی دو فاز در دماهای 55، 70 و 85 به ترتیب 4/66، 5/21 و 6/17 درصد می باشد. یعنی این که در یک سیستم مشخص، درصد لیگنین موجود در خمیر در نقاط تلاقی، تابع درجه حرارت پخت می باشد؛ به این ترتیب که با افزایش درجه حرارت پخت، مقدار لیگنین موجود در خمیر در نقاط تلاقی کاهش می یابد. این موضوع در نتایج تحقیق دهقانی و همکاران (2001) و همچنین سرورجهان و همکاران (2007) نیز اشاره شده است.

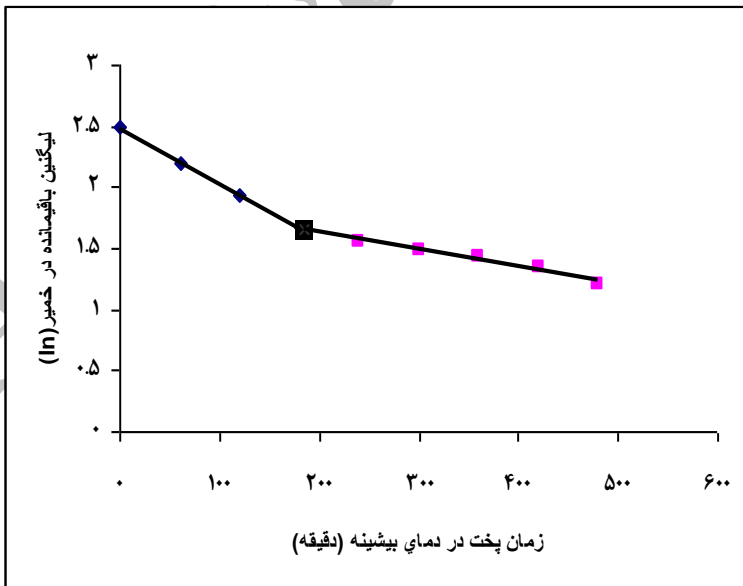
جدول ۲- معادلات فازهای لیگنین زدایی و مختصات نقاط تلاقی در دماهای مختلف پخت

مختصات نقطه تلاقی (x,y)	R	معادله	دما (درجه سانتی گراد)
(429/1, 1/83)	0/99	$Y = - 0/0038 X + 3/434$	55
	0/99	$Y = -0/0014 X + 2/424$	
(184/9, 1/65)	0/99	$Y = - 0/0045 X + 2/482$	70
	0/98	$Y = -0/0015X + 1/926$	

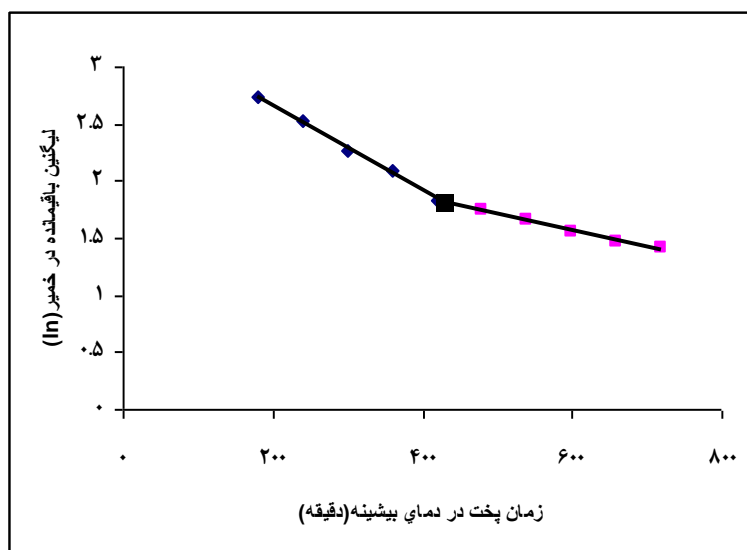
(63/75، 1/56)	0,99	$Y = -0,0081X + 2,0515$	85
	0,99	$Y = -0,0015X + 1,6325$	



شکل ۱- رابطه بین زمان پخت و لگاریتم طبیعی لیگنین باقیمانده در خمیر در دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد



شکل ۲- رابطه بین زمان پخت و لگاریتم طبیعی لیگنین باقیمانده در خمیر در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد



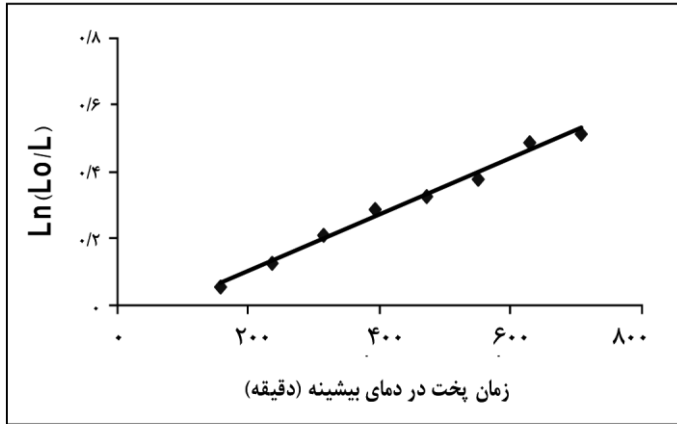
شکل ۳- رابطه بین زمان پخت و لگاریتم طبیعی لیگنین باقیمانده در خمیر در دمای ۵۵ درجه سانتی گراد

برای محاسبه ثابت سرعت هر فاز، دانستن مقدار درصد لیگنین در ابتدای آن فاز ضروری است. در این تحقیق مقدار لگاریتم طبیعی لیگنین در ابتدای فاز نهایی سه درجه حرارت 85، 70 و 55 درجه سانتی گراد به طور دقیق مشخص شده است که به ترتیب برابر با 1/56، 1/65 و 1/83 درصد می باشد. رگرسیون های خطی رابطه بین $\ln\left(\frac{L_0}{L}\right)$ و زمان پخت در دمای بیشینه فازهای نهایی سه دمای پخت 85، 70 و 55 درجه سانتی گراد ترسیم (شکل های 4 الی 6) و از طریق محاسبه شیب رگرسیون های خطی حاصل، ثابت های سرعت فاز نهایی خمیرسازی در سه دمای یادشده محاسبه شد که نتایج در جدول 3 مندرج است.

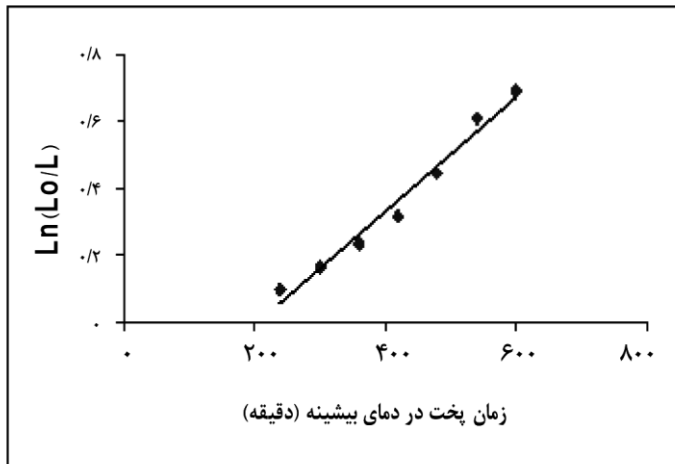
جدول ۳- معادله ها و ثابت های سرعت مرحله آخر لیگنین زدایی سه دمای مختلف خمیرسازی.

ثابت سرعت (min^{-1})	R	معادله	دما (درجه سانتی گراد)
---------------------------------	---	--------	--------------------------

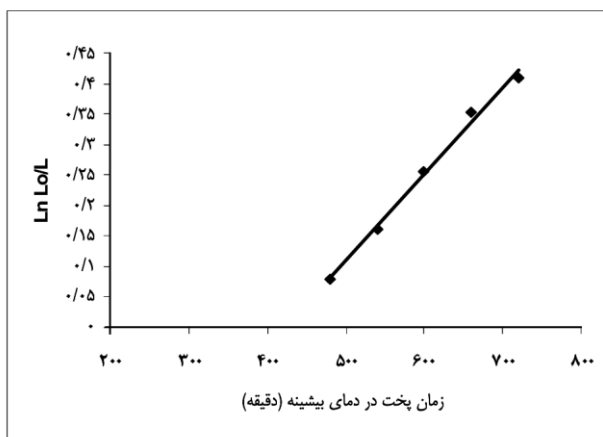
$1/4 \times 10^{-3}$	0,99	$Y=0/0014X+0/5986$	55
$1/5 \times 10^{-3}$	0,98	$Y=0/0015X+1/1324$	70
$1/6 \times 10^{-3}$	0,99	$Y=0/0016X+0/1393$	85



شکل 4- رگرسیون خطی رابطه بین $\ln\left(\frac{L_0}{L}\right)$ و زمان پخت در دمای 85 درجه سانتی‌گراد.

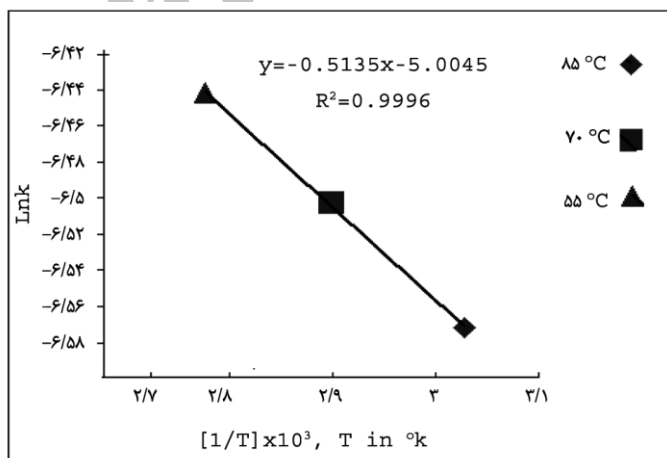


شکل 5- رگرسیون خطی رابطه بین $\ln\left(\frac{L_0}{L}\right)$ و زمان پخت در دمای 70 درجه سانتی‌گراد.



شکل 6- رگرسیون خطی رابطه بین $\ln\left(\frac{L_o}{L}\right)$ و زمان پخت دردمای 55 درجه سانتی گراد.

برای محاسبه انرژی فعال سازی، نمودار آرنیوس برای مرحله لیگنین زدایی انتهایی باگاس ترسیم گردید (شکل 7). با توجه به شیب رگرسیون خطی مربوطه، انرژی فعال سازی این فاز محاسبه شد. این مقدار برابر با 4/27 کیلوژول بر مول به دست آمد. یعنی برای انحلال هر مولکول گرم لیگنین در مرحله لیگنین زدایی انتهایی باگاس 4/27 کیلوژول بر مول انرژی نیاز است.



شکل 7- نمودار آرنیوس برای مرحله لیگنین زدایی انتهایی باگاس

هوانگ و همکاران (2007)، سرورجهان و همکاران (2007)، دهقانی و همکاران (2001) انرژی فعال‌سازی به مراتب بیشتری را برای واکنش لیگنین‌زدایی کاه برنج (49/7 کیلوژول بر مول)، خرده چوب نالیتا (6 کالری بر مول) و خرده چوب صنوبر (129 کیلوژول بر مول) به دست آوردند. متفاوت بودن ماده اولیه مورد استفاده، شرایط خمیرسازی و همچنین فاز لیگنین‌زدایی می‌تواند از دلایل اختلاف انرژی فعال‌سازی محاسبه شده در این تحقیق در مقایسه با نتایج سایر محققان باشد.

منابع

1. Dehghani Firouzabadi, M., Resalati, H., and Mirshokraei S.A. 2001. Bulk and residual delignification of *populus deltoids* in sulfate pulping. Pp: 376-381. In: Proceeding of the second international Iran and Russia conference, Agriculture and natural resources, Moscow, Russia.
2. Epelde, G., Lindgren, I.C.T., and Lindstrom, M.E. 1998. Kinetics of wheat straw delignification in soda and kraft pulping. Journal of wood chemistry and technology, 18:1.69-82.
3. Huang, G., Shi, J.X., and Langrish, T.A.G. 2007. $\text{NH}_4\text{OH-KOH}$ pulping mechanisms and kinetics of rice straw. Bioresource Technology, 98:1218-1223.
4. Park, S.Y., Koda, K., Matsumoto, Y., Meshitsuka, G., Yama, K.I. 1999. Kinetic comparison between delignification and silice removal during alkaline pulping of rice straw. Tappi Journal, 53:11.1492-1499.
5. Sabatier, J., Peniche, C.F. and Fernandez, N. 1993. Soda pulping of bagasse: delignification phases and kinetics. Holzschung, 47:313-317.
6. Shafi, M., Akhtaruzzaman, A.F.M and Mian, A.J. 1993. Kinetics of jute pulping. Holzforschung, 47:491-496.
7. Sarwar Jahan, M., Khalidul Islam, M., AJM Moynul Hasan. and Nasima, D.A. 2002. Investigation on soda and soda-anthraquinone (AQ) pulping of *Saccharum spontaneum*. TAPPSA.
8. Sarwar Jahan, M., Rubaiyat, A. and Sabina, R. 2007. Delignification kinetics of *Trema orientalis* (nalita) in kraft pulping. Korea Tappi J. 39:5.7-11.



Gorgan University of Agricultural
Sciences and Natural Resources

J. of Wood & Forest Science and Technology, Vol. 18(3), 2011

www.gau.ac.ir/journals

Investigation on the Kinetics of Residual Phases of Delignification at Pulping Process of Bagasse

***M. Dehghani Firouzabadi¹ and J. Roushenasan²**

¹Assistant Prof., College of Pulp and Paper, Gorgan University of Agricultural Science and Natural Resources, ²M.Sc. Student of Wood paper Sciences and Technology, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran

Received: 2008-9-14; Accepted: 2010-5-11

Abstract

The kinetics of the delignification at the residual phase of kraft pulping of bagasse was studied. Kraft pulping was carried out under chemical charge of %14.11 (as NaOH, based on O.D. bagasse), sulfidity of %25.11 and liquor to raw material ratio as 20: 1. The cooking maximum temperatures as 85, 70 and 55°C, were selected and reaction time varied from 0 to 720 min. based on maximum temperature. The initial Klason and acid soluble lignin content of bagasse were measured as %19.23 and %1.87, respectively. The rate of delignification was first order with respect to lignin yield based on oven dried raw material and the process at least can be divided into three delignification phases. The reaction rate constants of delignification varied with pulping maximum temperature. The values were $1.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $1.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ and $1.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ for cooking maximum temperature of 85, 70 and 55°C, respectively. The activation energy of delignification was 4.27 kJ/mol for residual phases. Lignin content at the transition point of second and third phases was calculated as 4.66, 5.21 and 6.17 percent for the cooking times of 85, 70 and 55°C, respectively. Thus, at transition points, lignin content of the pulp is a function of pulping temperature and decreases with increasing of cooking temperature.

Keywords: Rate constant; Activation energy; Delignification; Kraft; Bagasse

*Corresponding Author; Email: m_r_dehghani@mail.ru