

## بررسی انحلال لیگنین در خمیرسازی کرافت از کاه گندم

جلیل روشناسان<sup>۱\*</sup>، محمد رضا دهقانی فیروز آبادی<sup>۲</sup>، محمد دهمرده قلعه نو<sup>۳</sup> و سعیده شریفی<sup>۴</sup>

\*۱- مسئول مکاتبات، کارشناس ارشد، دانشکده جنگلداری و فناوری چوب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

پست الکترونیک: j\_roushenasan@yahoo.com

۲- استادیار، دانشکده جنگلداری و فناوری چوب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

۳- مربی گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ دانشگاه زابل

۴- کارشناس ارشد، دانشکده جنگلداری و فناوری چوب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

تاریخ پذیرش: اردیبهشت ۱۳۸۹

تاریخ دریافت: شهریور ۱۳۸۸

### چکیده

در این تحقیق چگونگی انحلال لیگنین در خمیرسازی کرافت از کاه گندم تجن، مورد بررسی قرار گرفت. در این مطالعه، زمان خمیرسازی (۲۴۰-۰ دقیقه) و دمای خمیرسازی (۱۵۰-۸۵ درجه سانتی گراد) به عنوان عوامل متغیر و سایر عوامل ثابت در نظر گرفته شد. در این تحقیق میزان لیگنین محلول در اسید و لیگنین کلاسون، مواد استخراجی و خاکستر کاه گندم اندازه گیری گردید که به ترتیب ۲/۰۷، ۱۸/۱۴ و ۳/۲۴ درصد محاسبه گردید. نتایج نشان می دهد که با افزایش دمای خمیرسازی از مقدار لیگنین باقیمانده در خمیر کاسته می شود، به طوری که تا دمای ۸۵ درجه سانتی گراد در حدود ۵۲ درصد لیگنین و تا دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد در حدود ۶۴ درصد لیگنین خارج می شود. بازده خمیر در دمای ۸۵ درجه سانتی گراد حدود ۶۴ درصد و بازده کربوهیدرات ها ۵۸ درصد و در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد بازده خمیر ۶۱ درصد و بازده کربوهیدرات ها در حدود ۵۷ درصد به دست آمد.

واژه های کلیدی: کاه گندم تجن، لیگنین کلاسون، لیگنین محلول در اسید، خمیرسازی و خمیر کرافت (کاه گندم)

### مقدمه

کاه به عنوان یک ماده مورد استفاده برای کاغذسازی در مقایسه با چوب دارای معایبی می باشد. همچنین به عنوان فرآورده جانبی یک گیاه یکساله است و مسائلی از قبیل ذخیره سازی، حمل و نقل و کیفیت (تخریب ایاف گیاه یکساله در اثر ذخیره سازی) وجود دارد. همچنین، طراحی یک سیستم بازیابی قابل قبول از نظر مقررات زیست محیطی است که مربوط به مقدار سیلیس

بالای آن می باشد Epelde.G,Lindgren.I,C,and (1998). لیگنین را می توان به عنوان یک ماده درشت مولکول شبکه ای با وزن مولکولی زیاد تلقی کرد که از واحدهای ساختاری فنیل پروپانی مانند کوماریل، کانیفریل و سیناپیل الکل تشکیل شده است. توزیع هر یک از این سه مونومر در ماکرومولکول، با توجه به منبع لیگنین متفاوت است. لیگنین سوزنی برگان تنها دارای واحدهای کانیفریل الکل است در حالی که

سرعت حذف سیلیس بیشتر از لیگنین زدایی در شرایط خمیرسازی قلیایی می‌باشد. هوانگ و همکاران (۲۰۰۶) در بررسی خود بر روی مکانیزم و سرعت لیگنین خمیرسازی  $\text{NH}_4\text{-KOH}$  از ساقه برنج اعلام نمودند که وقتی آمونیاک با مقادیر کمی از هیدروکسید پتاسیم (با نسبت ۵ به ۱) مخلوط می‌شود، در فرآیند خمیرسازی سه مرحله لیگنین زدایی مشاهده می‌شود: یک مرحله لیگنین زدایی توده‌ای از شروع دوره پخت تا دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد است که در حدود ۶۶/۲ درصد لیگنین در این مرحله خارج می‌شود. یک مرحله مکمل که در گستره دمای ۱۰۰ تا ۱۵۵ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۴۵ دقیقه اتفاق می‌افتد که در این مرحله ۱۹/۸ درصد لیگنین خارج می‌شود و یک مرحله نهایی لیگنین زدایی که تا انتهای فرآیند پخت ادامه می‌یابد. در این مرحله، لیگنین زدایی کمی (از ۸۶ درصد به ۹۱/۸ درصد) افزایش می‌یابد. اما تخریب کربوهیدرات‌ها به سرعت افزایش می‌یابد. به طوری که بازده کل خمیر از ۳۸/۱ درصد به ۳۱/۸ درصد کاهش می‌یابد. آنهایی که حذف سیلیس را در دو مرحله مشاهده نمودند، اعلام کردند که مرحله اولیه از ابتدای دوره پخت تا ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و مرحله دوم از دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد تا انتهای دوره پخت می‌باشد. کائو ولی (۱۹۹۶) خمیرسازی کرافت از کاه گندو را مورد بررسی قرار دادند و اعلام نمودند که در حدود ۶۰ درصد لیگنین تا دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد خارج می‌شود.

### مواد و روشها

کاه گندم مورد نظر، گندم تجن بود که از مرکز تحقیقات کشاورزی استان گلستان جمع‌آوری شد و به عنوان ماده خام مورد استفاده قرار گرفت و بعد از برداشت

لیگنین پهن‌برگان از مخلوطی از پلیمرهای کانفیویل الکل و سیناپیل الکل تشکیل شده است و لیگنین گیاهان غیر چوبی شامل هر سه نوع ساختار می‌باشد. مقدار لیگنین در گیاهان مختلف متغیر است (مورتیمر، چارلز، ۱۳۸۴). در گونه‌های چوبی میزان لیگنین ۴۰-۲۰ درصد است و در نباتات علفی و آبی نهان‌دانه مثل بسیاری از تک‌په‌ای‌ها مقدار لیگنین کمتر است.

روشناسان (۱۳۸۷) بررسی روند انحلال لیگنین در خمیرسازی کرافت باگاس را مورد مطالعه قرار داده و اعلام نموده که در حدود ۸۳ درصد لیگنین تا دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد خارج می‌شود. اپلده<sup>۱</sup> و همکاران (۱۹۸۸) سرعت لیگنین زدایی خمیرسازی کرافت و سودای کاه گندم را مورد بررسی قرار دادند و اعلام کردند خمیرسازی کاه گندم می‌تواند در سه مرحله اولیه، توده‌ای و انتهایی انجام شود که در حدود ۹۰ درصد لیگنین در مرحله اولیه سریع حل می‌شود. پارک<sup>۲</sup> و همکاران (۱۹۹۹) سرعت لیگنین زدایی و حذف سیلیس چهار بخش کاه برنج تحت شرایط خمیرسازی سودا در گستره دمای ۷۰-۳۰ درجه سانتی‌گراد و ۱۴۰-۱۰۰ درجه سانتی‌گراد را مورد بررسی قرار دادند. آنها برای خروج لیگنین و سیلیس یک واکنش دارای مرتبه سینتیکی یک ارائه کردند. همچنین گزارش کردند که فرآیند لیگنین زدایی کاه برنج حداقل در دو مرحله رخ می‌دهد. آنها اعلام کردند که در حدود ۸۰ درصد لیگنین تحت شرایط ملایم در ۸۰ درجه سانتی‌گراد خارج می‌شود، در حالی که واکنش تخریبی لیگنین چوب در این شرایط اتفاق نمی‌افتد. سرعت لیگنین زدایی گره، نیام و برگ بیشتر از سنبله می‌باشد. ضمناً بر اساس نتایج ایشان در شرایط خمیرسازی قلیایی

1 - Epelde

2 - Park

۰ دقیقه)، دما (۱۵۰-۸۵ درجه سانتی گراد)، به عنوان عوامل متغیر در نظر گرفته شد.

### اندازه گیری ویژگی های خمیر

- اندازه گیری بازدهی خمیر
- عدد کاپای هر خمیر بر اساس استاندارد TAPPI شماره 2360s-76 تعیین شد.
- تعیین درصد لیگنین بر اساس وزن خشک کاه که بر اساس زیر رابطه محاسبه می شود:
- بازده خمیر  $\times$  درصد لیگنین خمیر بر اساس وزن خشک خمیر = درصد لیگنین خمیر بر اساس وزن خشک ماده اولیه
- محاسبه درصد کربوهیدرات های خمیر ( $LFY^1$ ) که بر اساس رابطه زیر محاسبه شد:
- درصد لیگنین خمیر بر اساس وزن خشک چوب - بازده کل خمیر = LFY

### نتایج و بحث

با استفاده از استانداردهای ذکر شده میزان لیگنین محلول در اسید، لیگنین کلاسون، مواد استخراجی و خاکستر نمونه ها با سه تکرار انجام گرفت که نتایج آن در جدول ۱ ارائه شده است.

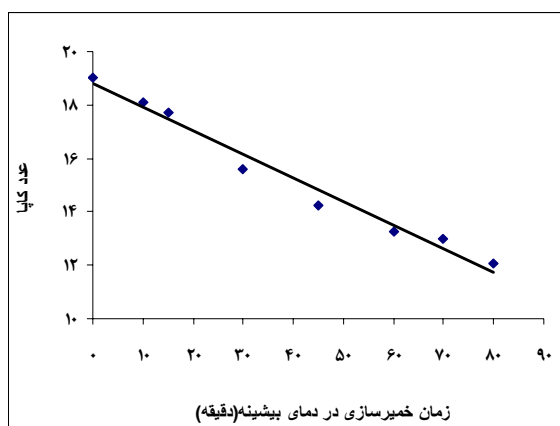
با بررسی رگرسیون حاصل از نتایج خمیرسازی در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد در زمان های مختلف (شکل ۱) مشخص می شود که با افزایش زمان خمیرسازی از مقدار

فوراً خشک شده، برای خمیرسازی برگ ها و گره های آن جدا نشده و به صورت مخلوط استفاده شد. کاه گندم سپس توسط دست به طول های تقریبی ۳-۴ سانتی متر بریده شدند. برای پخت ماده اولیه از دیگ پخت آزمایشگاه علوم و صنایع چوب و کاغذ دانشگاه علوم و صنایع چوب و کاغذ استفاده شد. آرد چوب مورد نیاز برای انجام آزمایش های شیمیایی (تعیین درصد خاکستر، مواد استخراجی و لیگنین محلول و غیر محلول در اسید) به وسیله آسیاب موجود در آزمایشگاه تهیه شد. بر اساس آیین نامه TAPPI استاندارد شماره 257cm-88 و به وسیله الک های مخصوص درجه بندی ذرات، آرد چوب با اندازه استاندارد برای انجام آزمایش های فوق الذکر فراهم شد. پس از تهیه آرد چوب با اندازه استاندارد، بر اساس آیین نامه TAPPI استاندارد شماره 204cm-88 مقدار مواد استخراجی محلول در الکل - استن و بر اساس آیین نامه TAPPI استاندارد شماره 211om-88 مقدار خاکستر اندازه گیری شد. لیگنین نامحلول در اسید بر اساس آیین نامه TAPPI استاندارد شماره 222om-88 اندازه گیری گردید. لیگنین قابل حل در اسید موجود در چوب و خمیر بر اساس استاندارد شماره UM-250 آیین نامه TAPPI به وسیله دستگاه اسپکترو فوتومتر که برای اندازه گیری مقدار جذب اندازه گیری شد. در این تحقیق، کاه گندم در هر دیگ پخت ۱۰۰ گرم بر اساس وزن خشک، نسبت مایع پخت به ماده اولیه ( $\frac{L}{W} = \frac{10}{1}$ )، سولفیدیت: ۲۵ درصد، قلیائیت: ۱۸ درصد بر مبنای NaOH به عنوان عوامل ثابت و زمان (۱۵۰-

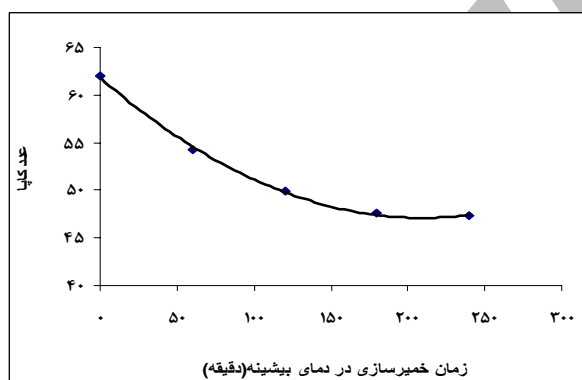
جدول ۱ ترکیبات شیمیایی کاه گندم

لیگنین محلول در اسید (%)	لیگنین نامحلول در اسید (%)	لیگنین کل	مواد استخراجی	خاکستر
۲۰/۰۷	۱۸/۱۴	۲۰/۲۱	۴/۵۶	۳/۲۴

1- Lignin Free Yield



شکل ۱- رابطه بین زمان خمیرسازی و عدد کپا در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد

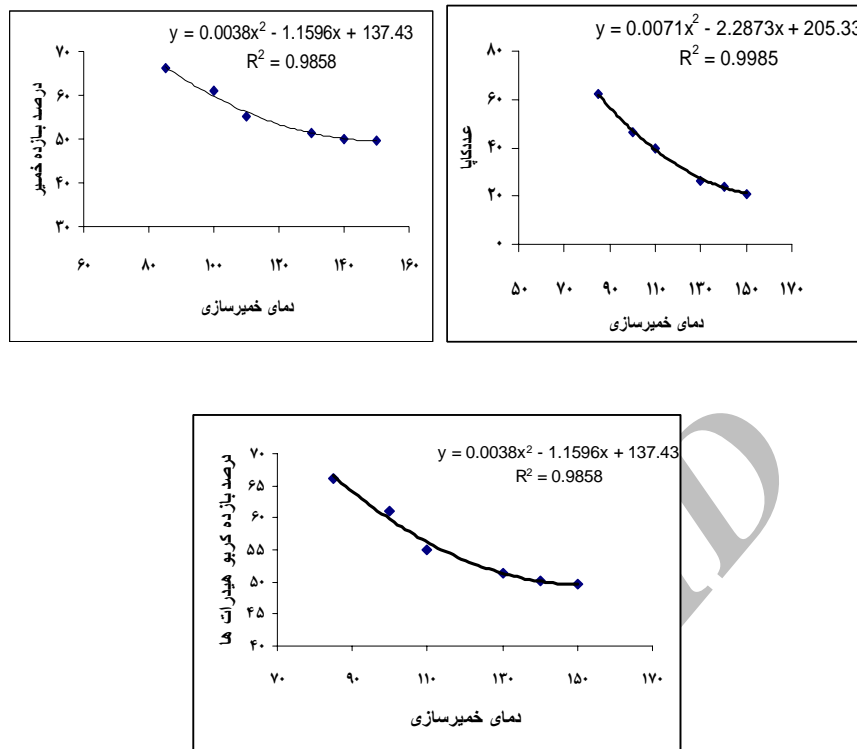


شکل ۲- رابطه بین زمان خمیرسازی و عدد کپا در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد

خمیر، کربوهیدرات‌ها و عدد کپا) کاسته می‌شود. بدین معنی که یک رابطه مستقیم بین این عوامل وجود دارد. اما این کاهش در تمام طول نمودارها به صورت یکسان نمی‌باشد. با دقت در نمودار، رابطه بین دمای خمیرسازی و عدد کپا، مشخص می‌شود که در ابتدای نمودار (دمای کمتر) از مقادیر عدد کپا به میزان بیشتری نسبت به انتهاب نمودار (دمای بالاتر) کاسته می‌شود. به طوری که نتایج نشان می‌دهد با افزایش دمای خمیرسازی تا ۸۵ درجه سانتی گراد، مقدار لیگنین خارج شده به حدود ۵۲ درصد می‌رسد. افزایش دما تا ۱۰۰ درجه سانتی گراد موجب خروج حدود ۶۴ درصد لیگنین ماده اولیه می‌شود.

عدد کپا در خمیر کاسته می‌شود بدین معنی که دارای یک رابطه خطی می‌باشد. این کاهش در تمام طول نمودار به صورت تقریباً یکسان می‌باشد و به نظر می‌رسد در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد یک مرحله وجود دارد. در حالی که از بررسی رگرسیون حاصل از نتایج خمیرسازی در دمای ۸۵ درجه سانتی گراد (شکل ۲) لیگنین زدایی با دو شیب متفاوت صورت می‌گیرد و به نظر می‌رسد که لیگنین زدایی در دمای ۸۵ درجه سانتی گراد دارای دو مرحله می‌باشد.

با دقت در رگرسیون رابطه بین دما و درصد بازده خمیر، کربوهیدرات‌ها و عدد کپا (شکل ۳) مشاهده می‌شود که با افزایش دمای خمیرسازی، از مقادیر هر سه ویژگی (بازده



شکل ۳-۱ رابطه بین دمای خمیرسازی با درصد بازده خمیر، کربوهیدرات‌ها و عدد کاپا

کردند که با رسیدن دما به ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد ۶۰ درصد لیگنین کاه گندم در طی خمیرسازی قلیایی خارج می‌شود.

از عواملی که در سرعت لیگنین‌زدایی موثر هستند، نوع پیوند در مواد لیگنوسولوزی می‌باشد. نوع و تعداد پیوندها در لیگنین گیاهان غیر چوبی متفاوت است که این امر می‌تواند بر سرعت لیگنین‌زدایی تأثیر بگذارد. لیگنین گیاهان غیر چوبی به طور نمونه برای کاه گندم بیشتر شامل واحدهای پارا- هیدروکسی فنیل و زنجیره‌های بتا-آریل اتر کمتری از لیگنین سوزنی‌برگان و پهن‌برگان می‌باشد و واحدهای لیگنین آن دارای ۲۰-۳۰ درصد گروه‌های فنلی آزاد می‌باشد و تعداد زیادی زنجیره‌های استری بین کمپلکس لیگنین و کربوهیدرات‌ها وجود دارد. این عوامل باعث می‌شود که لیگنین‌زدایی در کاه گندم خیلی سریع

نتایج بدست آمده در این تحقیق تقریباً مشابه با نتایج سایر محققان می‌باشد. روشناسان (۱۳۸۷) اعلام نمود که در حدود ۸۳ درصد لیگنین تا دمای دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد خارج می‌گردد. پارک و همکاران (۱۹۹۹) مقدار لیگنین خارج شده تا دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد از کاه برنج در خمیرسازی سودا را ۸۰ درصد اعلام نموده‌اند. هوانگ و شی (۱۹۸۶) گزارش نمودند که با رسیدن دمای خمیرسازی به ۹۰ درجه سانتی‌گراد حدود ۷۲ درصد لیگنین کاه برنج در طی خمیرسازی به روش سودا-آتراکینون خارج می‌شود. هوانگ و همکاران (۲۰۰۷) مقدار درصد لیگنین خارج شده قبل از رسیدن به دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد در طی خمیرسازی کاه برنج با استفاده از هیدروکسید پتاسیم و هیدروکسید آمونیوم را ۶۶/۲ درصد اعلام نمودند. کائو و لی (۱۹۹۶) گزارش

## منابع مورد استفاده

- مورتیمر، چارلز، شیمی عمومی، ترجمه منصور عابدینی و احمد خواجه نصیر طوسی، ج ۲، چاپ چهارم، نشر دانشگاهی، تهران، ۱۳۸۴
- روشناسان، ج، ۱۳۸۷، بررسی روند لیگنین زدایی در تهیه خمیر کاغذ کرافت از باگاس، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان
- Cao, B., and Lee, Z.Z. (1996). *Holzforchung*, 50, 62-68
- Epelde, G, Lindgren, I, C, 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
- Fander, D., Wegner, G. (1989). *Chemistry ultrastructure reaction*. Walter de Gruyter, Berlin. New York, page 97
- Hung, G., Sh, Y., (1986) *Pulp Pap. Div., South China Inst. Techno., Peop. Rep. China. Zhongguo Zaozhi* 5 (3), 35-40
- Hung, G., Jeffrey, X., Shi, Tim., A. G. Langrish. (2006). NH<sub>4</sub>OH-KOH
- Onnerud, H, and Gellerstedt, G. (2003) "In homogeneities in the chemical structure of Hardwood Lignin " *Holzforchung*, 57 (3), 255-256
- Park, S-Y., Koda, K., Matsumoto, Y., Meshitsuka, G., Il Yama, K (1999) Kinetic comparison between Delignification and Slice Removal during Alkaline Pulping of Rice Straw. *Japan TAPPI Journal*, vol (53), NO (11), 1492-1499

انجام شود [ Epelde, G, Lindgren, I, C, and Lindstrom, M. E. (1998). مقدار گروه‌های هیدروکسیل فنلی آزاد در گونه‌های سوزنی‌برگان و پهن‌برگان متفاوت می‌باشد. همان‌طور که قبلاً اشاره شده بود مقدار گروه‌های هیدروکسیل فنلی آزاد برای کاه گندم بیشتر از پهن‌برگان بوده که یکی از دلایل سرعت لیگنین زدایی بالای کاه گندم می‌باشد. در مورد پهن‌برگان، لیگنین دیواره ثانویه نسبت به لایه بین سلولی دارای واحدهای سیرنجیل بیشتری می‌باشد. از این رو، می‌توان نسبت گروه‌های هیدروکسیل اتری شده به گروه‌های هیدروکسیل فنولیک آزاد و حضور یون هیدرو سولفید را از عوامل تأثیر گذار بر شکستن پیوندهای لیگنین دانست [Hung, G., Sh, Y., (1986).

## سپاسگزاری

در پایان از کلیه عزیزانی که مرا در انجام این تحقیق یاری نمودند بویژه مسئولین محترم آزمایشگاه علوم و صنایع چوب و کاغذ دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان و همچنین مسئولین مرکز تحقیقات کشاورزی گلستان کمال تشکر و قدردانی را دارم.

## **lignin dissolution at pulping process of wheat straw**

**Roushenasan, j.<sup>1\*</sup>, Dehghani Firouzabadi, M.<sup>2</sup>, Dahmarde Ghaleh no, M.<sup>3</sup>  
and Sharifi, S.<sup>4</sup>**

1\*- Corresponding author, MS.c., Forestry Wood Technology, Gorgan university of agricultural science and natural resource, Emai: J\_roushenasan@yahoo.com

2-Assistant pro., Dep., of forestry wood technology master degree, gorgan university of agricultural science and natural resource

3-Lecturer of department of wood and paper science and technology university of zabol

4- MS.c., Forestry Wood Technology, Gorgan university of agricultural science and natural resource,

Received: Agu. 2009

Accepted: April, 2010

### **Abstract**

The lignin dissolution in Kraft pulping for wheat straw was studied. Kraft pulping was carried out under the conditions: chemical charge of 18% (as NaOH, based on o.d. bagasse), sulfidity of 25% and liquor to wheat straw ratio of 10:1. Six cooking maximum temperatures of 85,100,110,120,130 and 150 °C, were selected and reaction time varied from 0 to 250 min., based on maximum temperature. The Klason lignin, acid soluble lignin, ash and extractive contents of wheat straw were 18.4%, 2.07%, 3.24% and 4.56% respectively. During alkaline pulping of wheat straw, 64% and 52% of lignin was removed before reaching to the temperature 100 °C and 85 respectively. The values for pulp and carbohydrates yield were, about 64%, 58% for 85 °C and 61%, 57% for 100°C.

**Keywords:** Wheat straw, klason lignin, acid soluble lignin, delignification and kraft

Archive of SID