

## تأثیر پیش استخراج با آب داغ و کاتالیز شده با قلیا بر تولید خمیر کاغذ سودا-آنتراکینون از ساقه کنف

محمد تقی اسداله زاده<sup>۱\*</sup>، حسین رسالتی<sup>۲</sup> و علی قاسمیان<sup>۳</sup>

\*<sup>۱</sup>- مسئول مکاتبات، دانشجوی کارشناسی ارشد رشته صنایع خمیر و کاغذ دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان،

پست الکترونیک: mt\_asadollahzade@yahoo.com

<sup>۲</sup>- استاد گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

<sup>۳</sup>- دانشیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

تاریخ پذیرش: بهمن ۱۳۸۹

تاریخ دریافت: بهمن ۱۳۸۸

### چکیده

این تحقیق با هدف پیش استخراج خرده‌های کنف به وسیله آب داغ و آب داغ کاتالیز شده با قلیا قبل از خمیرسازی و تأثیر آنها بر روی شرایط تولید خمیر کاغذ سودا-آنتراکینون انجام شده است. بدین منظور، بعد از پیش استخراج خرده‌های کنف در شرایط دمایی و زمانی مختلف، تهیه خمیر کاغذ از خرده‌های کنفی که در مرحله پیش استخراج در حدود ۸/۵، ۱۱/۵ و ۱۴/۵ درصد (بر اساس وزن خشک خرده‌های کنف) کاهش وزن داشتند و همچنین خرده‌های کنف پیش استخراج نشده (شاهد) با روش سودا-آنتراکینون و در ۳ سطح فاکتور H (۹۸۳، ۱۴۰۸ و ۱۸۳۲) انجام شد. نتایج نشان داد که با افزایش دما و زمان پیش استخراج، کاهش وزن خرده‌های کنف و pH مایع استخراج شده به ترتیب افزایش و کاهش می‌یابند. با اضافه کردن مقدار کمی قلیا (۰/۱۵ درصد بر اساس وزن خشک) به مرحله پیش استخراج با آب داغ، فاکتور H مورد نیاز برای دستیابی به یک مقدار مشخص و مورد نظر کاهش وزن، کاهش یافته است. بنابراین با افزایش فاکتور H پخت و میزان کاهش وزن خرده‌های کنف، بازده خمیر کاغذ حاصل کاهش می‌یابد. مقایسه میانگین‌ها نشان می‌دهد که بین بازده و عدد کاپای خمیر کاغذ شاهد و خمیر کاغذهای حاصل از خرده‌های کنف پیش استخراج شده به میزان ۸/۵، ۱۱/۵ و ۱۴/۵ درصد، در سطح ۵ درصد اختلاف معنی‌دار آماری وجود دارد و بازده و عدد کاپای خمیر کاغذ شاهد بیشتر از خمیر کاغذهای حاصل از خرده‌های کنف پیش استخراج شده می‌باشند. به علاوه، اینکه میانگین بازده خمیر کاغذهای حاصل از خرده‌های کنف پیش استخراج شده با آب داغ کاتالیز شده با قلیا بیشتر از خرده‌های کنف پیش استخراج شده با آب داغ بوده، اما بین میانگین عدد کاپای این دو اختلاف معنی‌داری مشاهده نشد. در ضمن، خرده‌های کنف پیش استخراج شده در مقایسه با خرده‌های کنف پیش استخراج نشده برای رسیدن به یک عدد کاپای مشخص (مشابه)، نیاز به فاکتور H کمتری دارند.

واژه‌های کلیدی: کنف، پیش استخراج، سودا-آنتراکینون، بازده و عدد کاپا.

## مقدمه

طی فرایندهای خمیرسازی قلیایی، همی سلولزها به مخلوط پیچیده‌ای از اسیدهای قندی (اسیدهای ایزوساکارینیک<sup>۱</sup> با وزن مولکولی کم) تجزیه شده و به همراه لیگنین و سایر ترکیبات خارج شده، تبدیل به مایع پخت سیاه<sup>۲</sup> می‌شوند. به منظور جلوگیری از تخلیه پساب واحد خمیرسازی به اراضی اطراف و در نتیجه صیانت از محیط زیست و همچنین جهت بازیابی انرژی، مایع پخت سیاه ابتدا تغلیظ و بعد سوزانده می‌شود. اما از آن جا که ارزش حرارتی همی سلولزها تنها نصف لیگنین می‌باشد (۱۳/۶ MJ/Kg در مقابل ۲۷ MJ/Kg)، بنابراین سوزاندن آنها در کوره بازیابی مقرون به صرفه نیست. به علاوه، اینکه همی سلولزها می‌توانند به عنوان یک ماده اولیه مناسب برای تولید محصولات با ارزش افزوده زیاد از قبیل اتانول، و برخی از پلیمرها و مواد شیمیایی به کار روند (AL-Dajani & Tschirner, 2008 و Yoon et al., 2008). در نتیجه، استخراج همی سلولزها قبل از خمیرسازی و استفاده از آنها به منظور تولید فرآورده‌های با ارزش، منجر به افزایش سوددهی صنایع خمیر و کاغذ می‌گردد.

بنابراین در اثر پیش تیمار مواد لیگنوسلولزی قبل از پخت، همی سلولزها به طور جزئی به صورت الیگومرها و مونومرها استخراج می‌شوند که با تخمیر مونوساکاریدهای استخراج شده می‌توان اتانول تهیه کرد و به مصرف سوخت رساند (Testova, 2006). همی سلولزها می‌توانند مستقیماً به شکل پلیمری برای کاربردهای صنعتی جدیدی از قبیل زیست پلیمرها<sup>۳</sup>، هیدروژل‌ها<sup>۴</sup> یا مشتقات

ترموپلاستیک زایلان استفاده شوند و یا به عنوان منبعی از قندها جهت تولید مواد شیمیایی دیگری از قبیل فورفورال و ۱، ۲ و ۴ - بوتانتریول<sup>۵</sup> که نسبت به نیتروگلیسرین<sup>۶</sup> خطر کمتری دارد، به کار گرفته شوند (AL-Dajani & Tschirner, 2008). در واقع، فرایندهای تبدیل زیست توده<sup>۷</sup> به منظور تولید سوخت، انرژی و مواد شیمیایی را زیست پالایشگاه<sup>۸</sup> می‌نامند که اخیراً در کشورهای صنعتی و پیشرفته، زیست پالایشگاه به عنوان بخشی از فرایند تولید خمیر کاغذ محسوب می‌شود.

روش‌های مختلفی جهت استخراج همی سلولزها از مواد لیگنوسلولزی قبل از فرایند خمیرسازی وجود دارد. به عنوان مثال، استخراج همی سلولزها قبل از فرایند پخت از مواد لیگنوسلولزی آغشته شده در آب، که هیدرولیز اولیه یا پیش هیدرولیز نامیده می‌شود، به صورت‌های ۱- تنها با درجه حرارت (خود هیدرولیز<sup>۹</sup>) ۲- کاتالیز شده با یک اسید معدنی (هیدرولیز اسیدی) یا ۳- کاتالیز شده با محلول‌های قلیایی (هیدرولیز قلیایی) امکان‌پذیر می‌باشد (Mendes et al., 2009). اما تأثیر همه این فناوریهای استخراج بر روی شرایط تولید و کیفیت خمیر کاغذ هنوز به خوبی ارزیابی نشده است و به طور کلی تحقیقات کمی بر روی استخراج و کاربرد همی سلولزها قبل از فرایند خمیرسازی انجام شد. به هر حال، در حال حاضر حذف همی سلولزها از چوب به صورت یک مرحله پیش تیمار، در مقیاس تجاری برای تولید خمیرهای حل شونده<sup>۱۰</sup> انجام می‌شود (Testova, 2006).

4 -hydrogels  
5 -1,2,4-butanetriol  
6 -nitroglycerine  
7 -biomass  
8 -biorefinery  
9 -auto-hydrolysis  
10 -dissolving pulps

1 - Isosaccharinic Acids  
2 -black liquor  
3 -biopolymers

دماهای ۱۶۰، ۱۷۰، ۱۸۰ و ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد و زمان‌های مختلف ۱۰ تا ۹۰ دقیقه، به این نتیجه رسیدند که حداکثر حدود ۱۲ درصد از وزن چوب مانند قندهای چوب، در فاکتور H حدوداً ۱۵۰۰ استخراج شدند. در فاکتور H حدوداً ۵۰۰، ۸ درصد از همی سلولزها از قبیل قندهای پلیمری، با حذف بسیار کم لیگنین (۰/۵ درصد براساس وزن خشک) و سلولز (۰/۳ درصد براساس وزن خشک)، خارج شده بودند. بازده ترکیب‌های استخراج شده به شدت به pH باقیمانده وابسته بوده و حداکثر بازده در pH حدوداً ۳/۵ حاصل شد. در pH کمتر از ۳/۵ بازده به سرعت کاهش یافت (Yoon et al., 2008). به علاوه، اینکه با بررسی تأثیر پیش استخراج با آب داغ کاج تدا بر روی رفتار و ویژگی‌های کاغذسازی خمیرکاغذ کرافت، مشخص شد که سرعت لیگنین‌زدایی خرده چوب‌های پیش استخراج شده طی فرایند کرافت، ۴۰ تا ۶۰ درصد بیشتر از پخت‌های شاهد کرافت با شرایط مشابه می‌باشد. در این تحقیق، بازده کل خمیرکاغذ حاصل از خرده چوب‌های پیش استخراج شده (براساس چوب اولیه) در عدد کاپای حدوداً ۳۰، در H فاکتورهای ۲۰۰ و ۵۰۰ مربوط به عملیات پیش استخراج، به ترتیب ۳ و ۶ درصد کمتر از خمیرکاغذ شاهد گزارش شد.

Amidon و همکاران (۲۰۰۶) با بررسی تأثیر پیش استخراج با آب داغ خرده چوب‌های افرای قندی<sup>۱</sup> بر روی خمیرسازی قلیایی (کرافت، سودا-آنتراکینون)، به این نتیجه رسیدند که ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی چوب با عمل پیش استخراج با آب داغ تغییر می‌کند و تغییر مواد (ترکیبات)، عوامل مورد نیاز برای خمیرسازی قلیایی را تغییر می‌دهد. در این تحقیق مشاهده شد که سرعت

Walsum (۲۰۰۹) با استخراج همی سلولزهای مخلوط پهن‌برگان شمالی قبل از خمیرسازی به وسیله پیش تیمار قلیایی (مایع سبز<sup>۱</sup>)، در دمای ۱۶۰ درجه سانتی-گراد و زمان ۱۱۰ دقیقه، به این نتیجه رسید که مایع استخراج شده به لحاظ pH خنثی و حاوی الیگومرهای مشتق شده از همی سلولزها می‌باشد. وزن چوب استخراج شده در استخراج مایع سبز تقریباً ۱۱/۴ درصد وزن چوب پوست کنی شده بود، که به محلول رقیق قندهای الیگومری همی سلولزها انجامید. سپس همی سلولزهای استخراج شده به وسیله اسید سولفوریک رقیق و در شرایط متغیر دمایی، زمانی و غلظت اسید، هیدرولیز شدند. Dajani و Tschirner (۲۰۰۸) به منظور استخراج همی سلولزها، خرده چوب‌های سپیدار<sup>۲</sup> را قبل از فرایند خمیرسازی کرافت تحت تیمار ملایم قلیایی قرار دادند. فرایند استخراج در دمای ۹۰-۵۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد و بنابراین نیازی به ظروف واکنش تحت فشار و پرهزینه نبود. فرایند پیش استخراج منجر به بازیابی ۵۰-۴۰ کیلوگرم همی سلولز در یک تن خرده چوب شد و بازده خمیرکاغذ حاصل از خرده چوب‌های استخراج شده مشابه با خمیرکاغذ شاهد بود. آنها به این نتیجه رسیدند که، خمیرهای کرافت به دست آمده از خرده چوب‌های پیش استخراج شده، نسبت سلولز به همی سلولز نسبتاً بیشتری دارند و کاهش کمی را در شاخص کششی (تقریباً ۱۰ درصد) نشان می‌دهند، اما مقدار انبوه الیاف<sup>۳</sup> و درجه روشنی بهبود یافتند.

Yoon و Heiningen (۲۰۰۸) با پیش استخراج خرده چوب‌های کاج تدا<sup>۴</sup> با آب داغ تحت فشار و در

- 
- 1 - Green liquor
  - 2 - Aspen
  - 3 - shive
  - 4 - Pinus Taeda

ناپیوسته چرخان دارای ۶ مخزن به گنجایش ۲/۵ لیتر انجام شد. فاکتورهای ثابت مرحله پیش استخراج شامل مقدار خرده‌های کنف، ۱۰۰ گرم (براساس وزن خشک) و نسبت مایع به خرده‌های کنف ۶ به ۱ و فاکتورهای متغیر شامل درجه حرارت‌های ۱۳۰، ۱۴۰ و ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد، زمان‌های ۸، ۱۵، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ دقیقه و اضافه نمودن ۵ میلی‌لیتر هیدروکسید سدیم ۳ درصد (معادل ۰/۱۵ گرم هیدروکسید سدیم به‌ازای ۱۰۰ گرم از خرده‌های کنف) به حجم آب مقطر مشخص برای هر بار پیش استخراج بودند. با اضافه کردن این مقدار هیدروکسید سدیم به حجم مشخص (با توجه به نسبت مایع به خرده‌های کنف ۶ به ۱) مقدار pH آب مقطر به ۱۲/۳۲ افزایش پیدا کرد. زمان پیش استخراج در حالت استفاده از کاتالیزور قلیایی، با توجه به کاهش وزن مورد نظر خرده‌های کنف در مرحله پیش استخراج با آب داغ تعیین گردید بدین صورت که در حالت استفاده از کاتالیزور قلیایی در پیش استخراج با آب داغ، هدف دستیابی به کاهش وزن حدوداً ۸/۵ درصد در دمای ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد، ۱۱/۵ درصد در دمای ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد و ۱۴/۵ درصد در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد بود. بعد از اتمام زمان پیش استخراج، خرده‌های کنف پیش استخراج شده توسط آب گرم حدوداً ۸۰-۷۰ درجه سانتی‌گراد بر روی الک با مش ۲۰۰ کاملاً شستشو شدند. این عمل برای جلوگیری از رسوب مجدد همی‌سلولزها بر روی خرده‌های کنف انجام گردید. سپس به منظور خشک کردن، خرده‌های پیش استخراج شده بر روی فویل‌های آلومینیومی پهن شده و در محیط آزمایشگاه قرار گرفتند. بعد از این که کاملاً خشک شدند داخل کیسه‌های فریزر قرار داده تا برای تعیین درصد رطوبت، توزین کردن

لیگنین‌زدایی خرده چوب‌های پیش استخراج شده با آب داغ حدوداً ۴ برابر بیشتر از خرده چوب‌های استخراج نشده می‌باشد. همچنین، زمان‌های واکنش قلیایی در حدود ۸۷/۵-۲۰ درصد، با توجه به عوامل پخت و شدت پیش استخراج کاهش پیدا کرده بود.

در این تحقیق با توجه به اهمیت گونه کنف به‌عنوان یک گیاه غیرچوبی مناسب برای تولید خمیرکاغذ، و از طرفی به علت دارا بودن مقادیر نسبتاً زیاد همی‌سلولزها به‌ویژه پنتوزان‌ها، به بررسی پیش استخراج خرده‌های کنف با آب داغ و آب داغ کاتالیز شده با قلیا<sup>۱</sup> و تأثیر آن‌ها بر روی شرایط تولید خمیرکاغذ سودا-آنتراکینون پرداخته شده است.

## مواد و روش‌ها

### تهیه خرده‌های کنف

کنف مورد استفاده در این تحقیق رقم ۷۳۶ بوده که بذر آن در داخل محوطه دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان کاشته شد. پس از برداشت ساقه‌ها و قطع شاخ و برگ‌های آن، ساقه‌ها جهت ادامه کار به آزمایشگاه منتقل شدند. برای عملیات پیش استخراج و همچنین تهیه خمیرکاغذ، ابتدا ساقه‌های کنف توسط قیچی باغبانی به قطعات ۲-۲/۵ سانتی‌متری تبدیل شده و بعد به منظور جلوگیری از تبادل رطوبتی داخل کیسه‌های پلاستیکی قرار داده شدند.

### پیش استخراج خرده‌های کنف

فرایند پیش استخراج خرده‌های کنف با آب مقطر خالص و آب مقطر کاتالیز شده با قلیا و توسط دیگ پخت

1- Alkaline catalysed

آلمینیومی پهن گردیدند. در نهایت بازده خمیرکاغذها با روش توزین و عدد کاپا براساس استاندارد TAPPI<sup>۲</sup> به شماره ۹۹- om ۲۳۶ T اندازه گیری شدند.

### تجزیه و تحلیل آماری

مقایسه کاهش وزن خرده‌های کنف و pH مایع استخراج شده بعد از مرحله پیش استخراج و همچنین مقایسه بازده و عدد کاپای خمیرکاغذهای حاصل با آزمون فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام شد. بعد از تشکیل جدول تجزیه واریانس، با توجه به معنی دار بودن فاکتورهای مستقل و متقابل، گروه‌بندی آنها با آزمون LSD انجام شد.

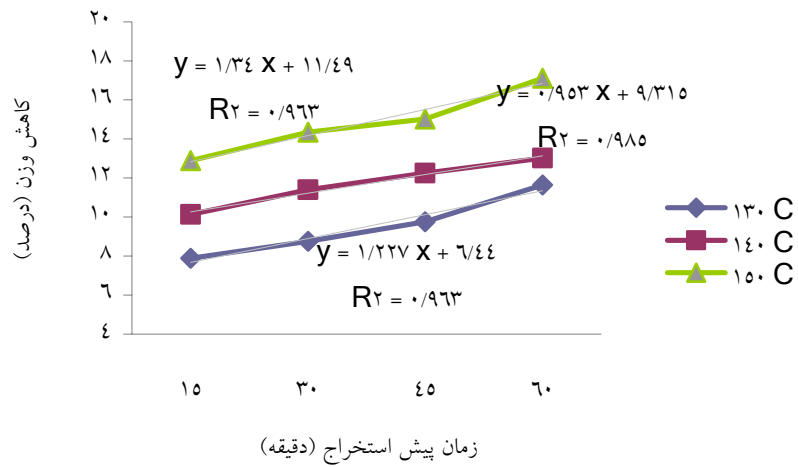
### نتایج

شکل‌های ۱ و ۲ تأثیر زمان و درجه حرارت پیش استخراج با آب داغ را به ترتیب بر روی کاهش وزن خرده‌های کنف و pH مایع استخراج شده نشان می‌دهند؛ و جدول ۱ مقایسه پیش استخراج با آب داغ و پیش استخراج با آب کاتالیز شده با قلیا را برای دستیابی به ۳ سطح مختلف و مورد نظر کاهش وزن نشان می‌دهند.

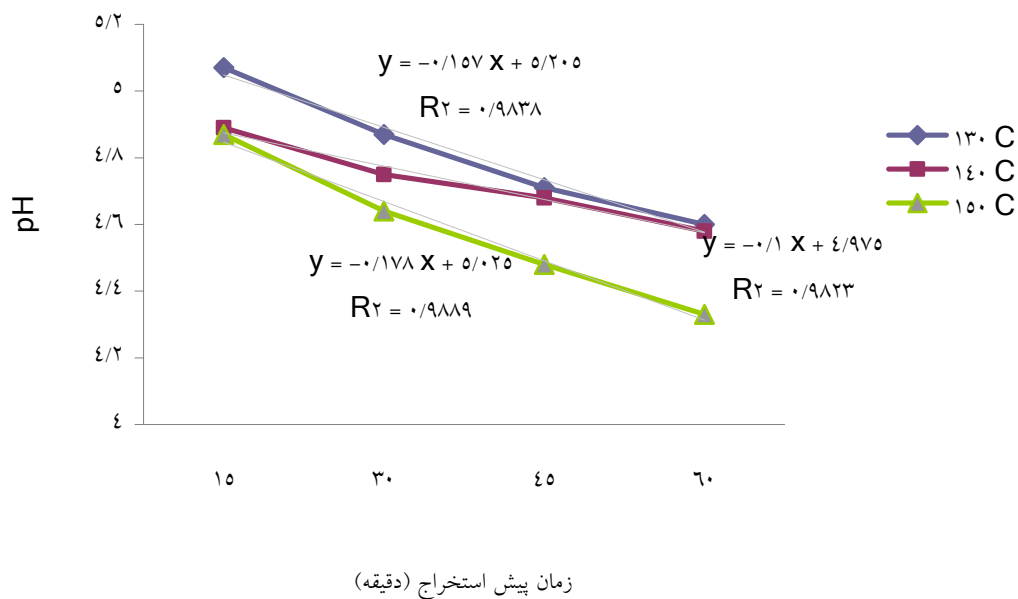
و برای محاسبه کاهش وزن بعد از پیش استخراج آماده باشند.

### تهیه خمیرکاغذ

فرایند خمیرسازی به روش سودا- آنتراکینون و توسط همان دیگ پخت ناپیوسته چرخان برای خرده‌های کنفی که در مرحله پیش استخراج در حدود ۸/۵، ۱۱/۵ و ۱۴/۵ درصد کاهش وزن داشتند و همچنین خرده‌های کنف استخراج نشده (شاهد) انجام شد. شرایط خمیرسازی برای هر دو نوع خرده‌های کنف پیش استخراج شده و پیش استخراج نشده کاملاً ثابت و عبارت بودند از: غلظت هیدروکسید سدیم در مایع سفید، ۲۷ گرم در لیتر (براساس وزن خشک خرده‌های کنف)، مقدار آنتراکینون، ۰/۱ درصد (براساس وزن خشک خرده‌های کنف)، نسبت مایع پخت به خرده‌های کنف، ۸ به ۱، دمای پخت، ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد و سه زمان مختلف ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه. بعد از اتمام زمان پخت، تخلیه مایع سیاه و شستشوی اولیه خمیرهای به دست آمده، بر روی الک با مش ۲۰۰ انجام شد، سپس به منظور جداسازی کلوخه‌های لیاف، خمیرهای حاصل به وسیله پراکنده‌ساز لیاف یا فروریزنده<sup>۱</sup> با دور ثابت و به مدت ۶ دقیقه فروریزی شدند. مجدداً خمیرها بر روی الک با مش ۲۰۰ کاملاً شستشو و آبگیری شده و جهت خشک شدن در هوای آزاد، بر روی فویل‌های



شکل ۱- تأثیر زمان و درجه حرارت پیش استخراج با آب داغ بر روی کاهش وزن خرده‌های کنف



شکل ۲- تأثیر زمان و درجه حرارت پیش استخراج با آب داغ بر روی pH مایع استخراج شده

جدول ۱- مقایسه پیش استخراج با آب داغ و کاتالیز شده با قلیا، برای دستیابی به ۳ سطح مختلف و مورد نظر کاهش وزن خرده‌های کنف

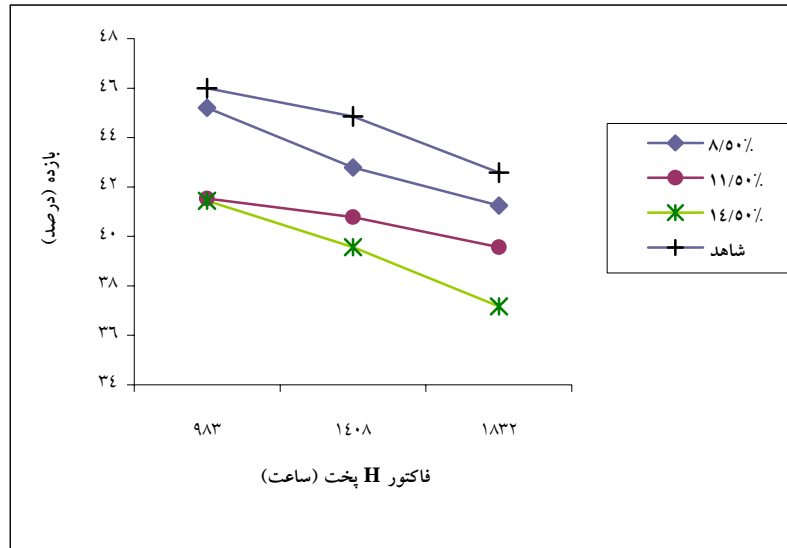
کاهش وزن (درصد)	pH مایع استخراج شده	فاکتور H (ساعت)	زمان (دقیقه)	نوع پیش استخراج	دما (درجه سانتی‌گراد)
۸/۷۶	۴/۸۷	۱۶	۳۰	آب داغ خالص	۱۳۰
۸/۸۶	۵/۳۸	۶	۸	آب داغ کاتالیز شده با قلیا	
۱۱/۳۹	۴/۷۵	۳۸	۳۰	آب داغ خالص	۱۴۰
۱۱/۳۶	۴/۹۷	۲۳	۱۵	آب داغ کاتالیز شده با قلیا	
۱۴/۳۴	۴/۶۴	۱۰۶	۳۰	آب داغ خالص	۱۵۰
۱۴/۲۳	۴/۵۶	۶۴	۱۵	آب داغ کاتالیز شده با قلیا	

جدول ۲ تأثیر متغیرهای پخت را بر روی بازده و عدد کاپای خمیرکاغذهای حاصل نشان می‌دهد.

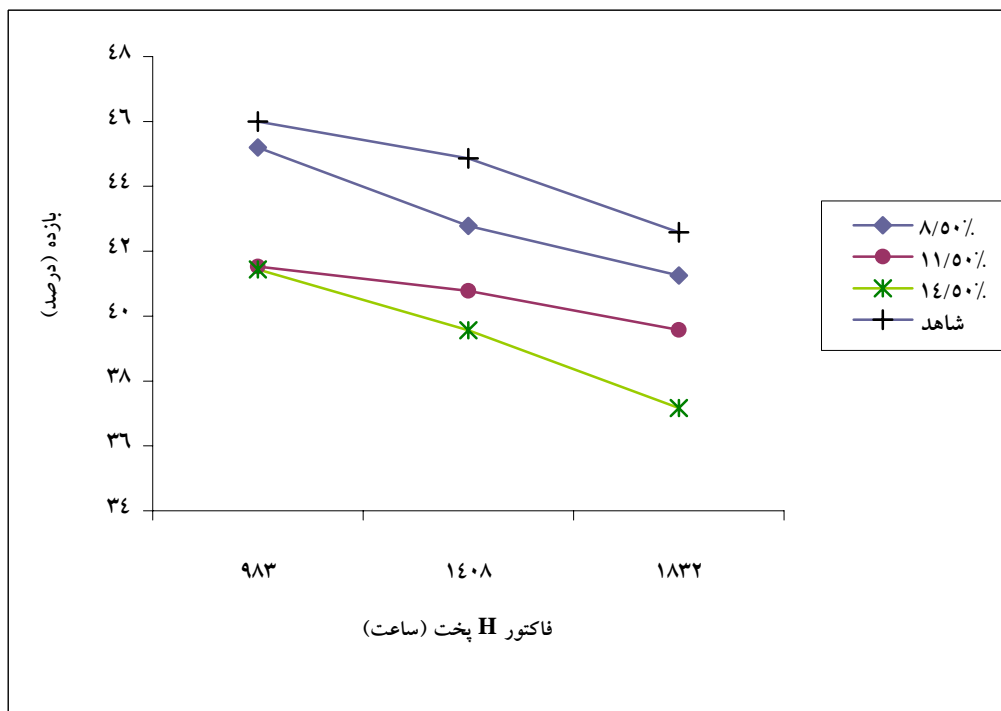
جدول ۲- تأثیر متغیرهای پخت بر روی بازده و عدد کاپای خمیرکاغذهای حاصل

تیمار	ماهیت خرده‌های کنف قبل از پخت	میزان کاهش وزن خرده‌های کنف در مرحله پیش استخراج (درصد)	فاکتور H پخت (ساعت)	بازده (درصد)	عدد کاپا
۱	پیش استخراج	۰	۹۸۳	۴۶	۲۱/۳۳
۲	نشده (شاهد)		۱۴۰۸	۴۴/۸۶	۲۰/۱۸
۳			۱۸۳۲	۴۲/۵۸	۱۸/۳۵
۴			۹۸۳	۴۵/۲	۱۸/۸۶
۵		۸/۵	۱۴۰۸	۴۲/۷۸	۱۷/۲۵
۶			۱۸۳۲	۴۱/۲۵	۱۶/۳۲
۷			۹۸۳	۴۱/۵۳	۱۸/۴۵
۸	پیش استخراج شده با آب داغ	۱۱/۵	۱۴۰۸	۴۰/۷۸	۱۶/۱۵
۹			۱۸۳۲	۳۹/۵۷	۱۶
۱۰			۹۸۳	۴۱/۴۴	۱۷/۶۶
۱۱		۱۴/۵	۱۴۰۸	۳۹/۵۶	۱۷/۱۸
۱۲			۱۸۳۲	۳۷/۱۷	۱۶/۲۴
۱۳			۹۸۳	۴۵/۹۷	۱۸/۹۵
۱۴		۸/۵	۱۴۰۸	۴۴/۱۷	۱۷/۵
۱۵			۱۸۳۲	۴۱/۸۷	۱۶/۷۴
۱۶	پیش استخراج		۹۸۳	۴۲/۶	۱۸/۶
۱۷	نشده با آب داغ و کاتالیز شده با قلیا	۱۱/۵	۱۴۰۸	۴۰/۹۷	۱۶/۴۴
۱۸			۱۸۳۲	۴۰/۲۴	۱۵/۳
۱۹			۹۸۳	۴۲/۴۷	۱۸/۸۵
۲۰		۱۴/۵	۱۴۰۸	۴۰/۳۲	۱۶/۳۱
۲۱			۱۸۳۲	۳۸/۶۷	۱۶/۲۷

شکل های ۳ و ۴ تأثیر فاکتور H مرحله خمیرسازی و میزان کاهش وزن خرده های کف در مرحله پیش استخراج را بر روی بازده خمیر کاغذ های به دست آمده (بر اساس خرده های کف اولیه) نشان می دهند.



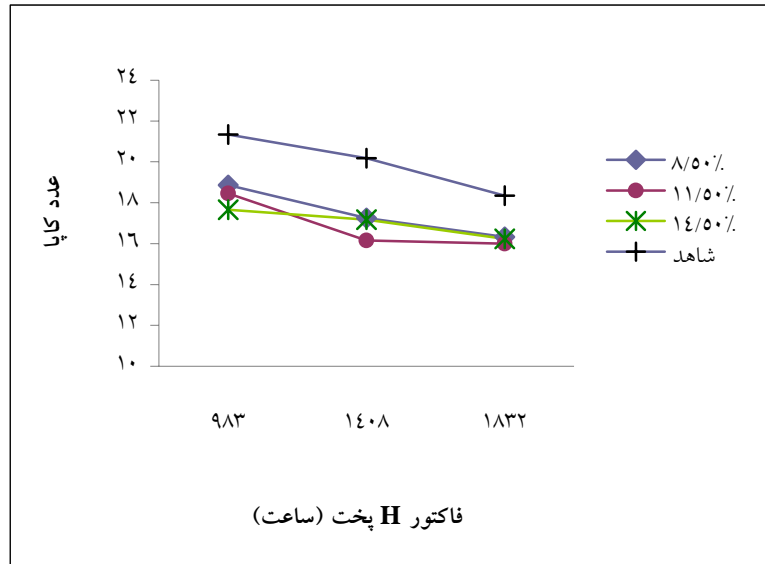
شکل ۳- تأثیر فاکتور H و میزان کاهش وزن خرده های کف در مرحله پیش استخراج با آب داغ بر روی بازده خمیر کاغذ (بر اساس خرده های کف اولیه)



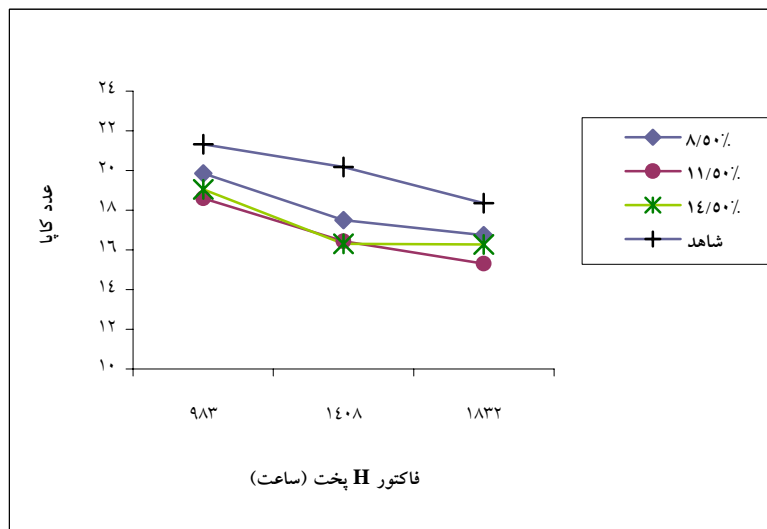
شکل ۴- تأثیر فاکتور H و میزان کاهش وزن خرده های کف در مرحله پیش استخراج کاتالیز شده با قلیا بر روی بازده خمیر کاغذ (بر اساس خرده های کف اولیه)



شکل های ۵ و ۶ تأثیر فاکتور H مرحله خمیرسازی و میزان کاهش وزن خرده های کنف بر روی عدد کاپای خمیر کاغذ های حاصل را به ترتیب برای خرده های کنف پیش استخراج شده با آب داغ و کاتالیز شده با قلیا نشان می دهند.



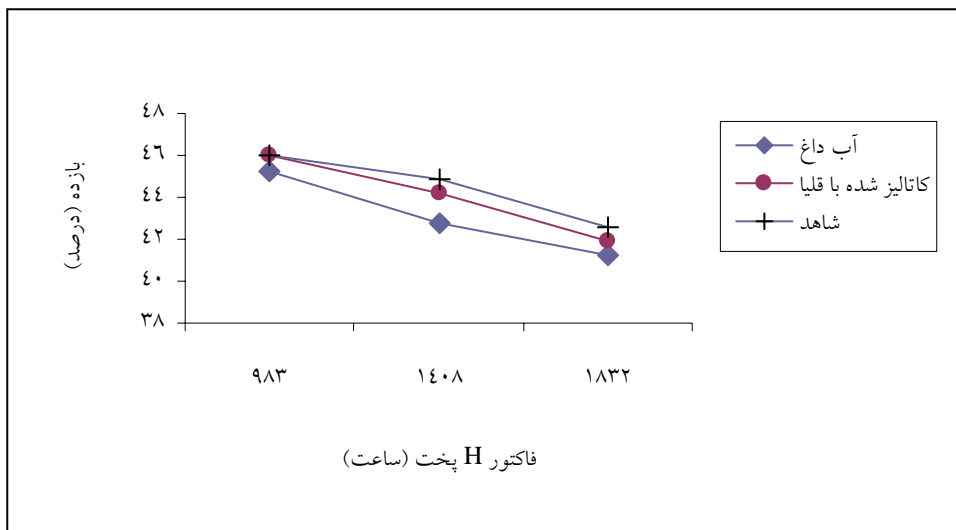
شکل ۵- تأثیر فاکتور H و میزان کاهش وزن خرده های کنف بر عدد کاپای خمیر کاغذ های حاصل از خرده های کنف پیش استخراج شده با آب داغ



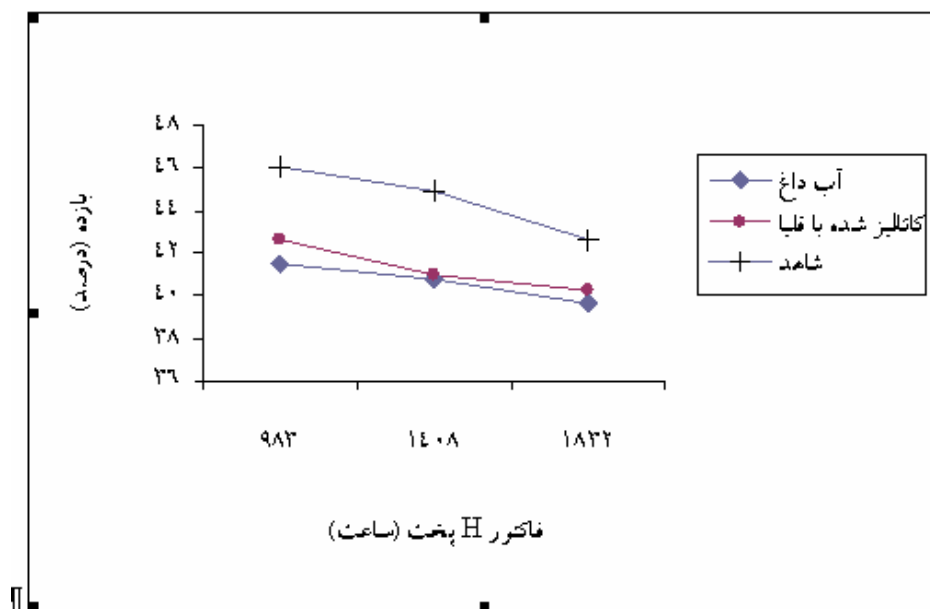
شکل ۶- تأثیر فاکتور H و میزان کاهش وزن کنف بر روی عدد کاپای خمیر کاغذ های حاصل از خرده های کنف پیش استخراج شده با آب داغ کاتالیز شده با قلیا

شده با قلیا را در ۳ سطح فاکتور H و به ترتیب برای مقادیر کاهش وزن تقریباً برابر ۸/۵، ۱۱/۵ و ۱۴/۵ درصد نشان می‌دهند.

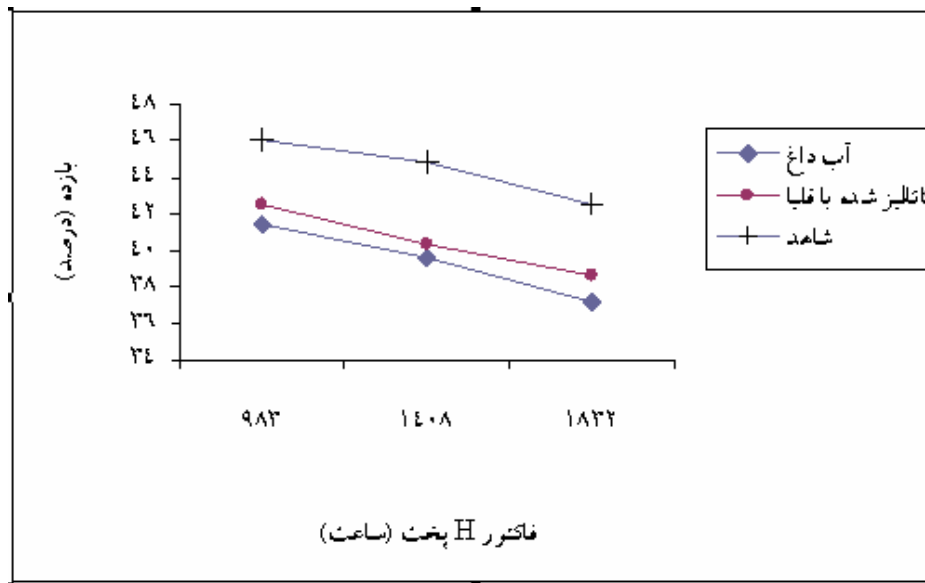
شکل‌های ۷ تا ۹ بازده (براساس خرده‌های کف اولیه) خمیرکاغذهای حاصل از خرده‌های کف پیش استخراج نشده (شاهد)، پیش استخراج شده با آب داغ و کاتالیز نشاندهنده (شاهد)، پیش استخراج شده با قلیا



شکل ۷- تأثیر فاکتور H و نوع پیش استخراج بر بازده خمیرکاغذهای حاصل (براساس خرده‌های اولیه) برای کاهش وزن تقریباً برابر ۸/۵ درصد



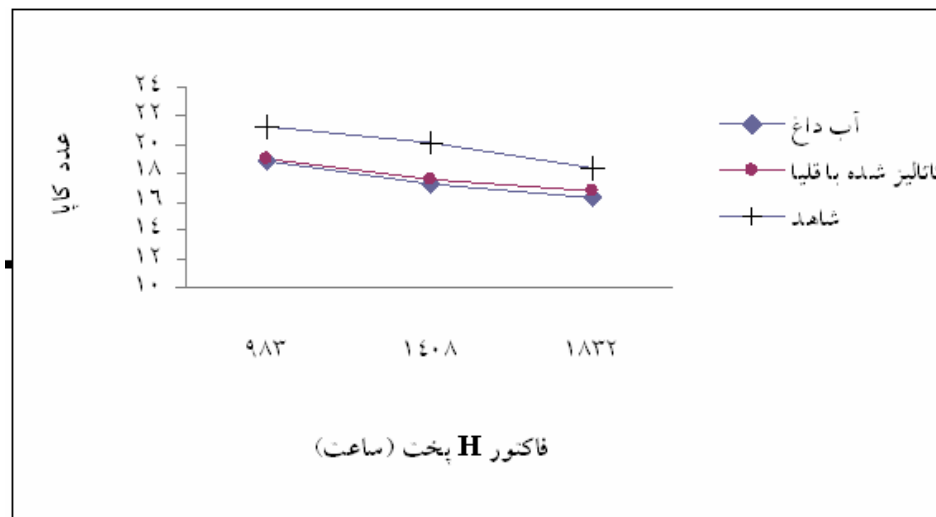
شکل ۸- تأثیر فاکتور H و نوع پیش استخراج بر بازده خمیرکاغذهای حاصل (براساس خرده‌های اولیه) برای کاهش وزن تقریباً برابر ۱۱/۵ درصد



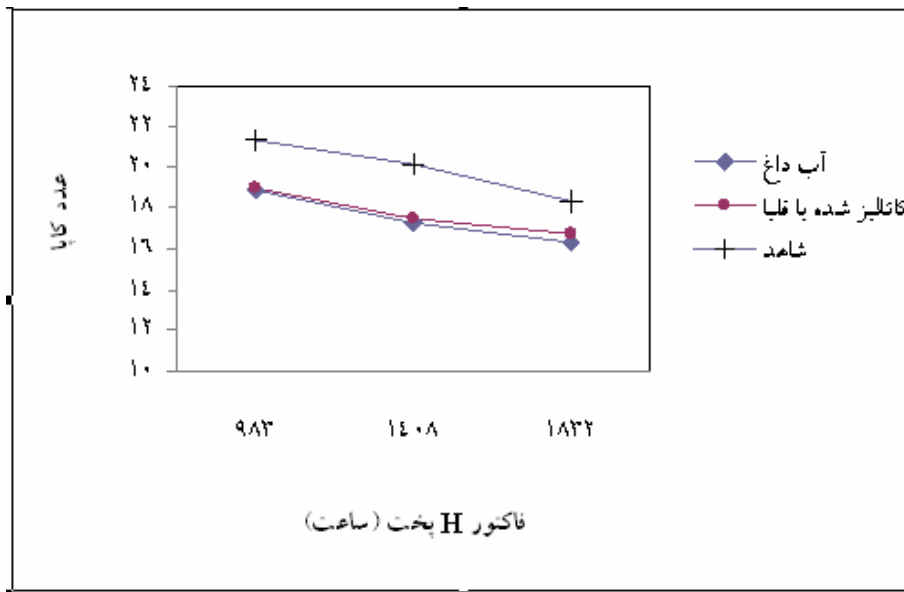
شکل ۹- تأثیر فاکتور H و نوع پیش استخراج بر بازده خمیر کاغذهای حاصل (براساس خرده‌های اولیه) برای کاهش وزن تقریباً برابر ۱۴/۵ درصد

برای کاهش وزن تقریباً برابر ۸/۵، ۱۱/۵ و ۱۴/۵ درصد نشان می‌دهند.

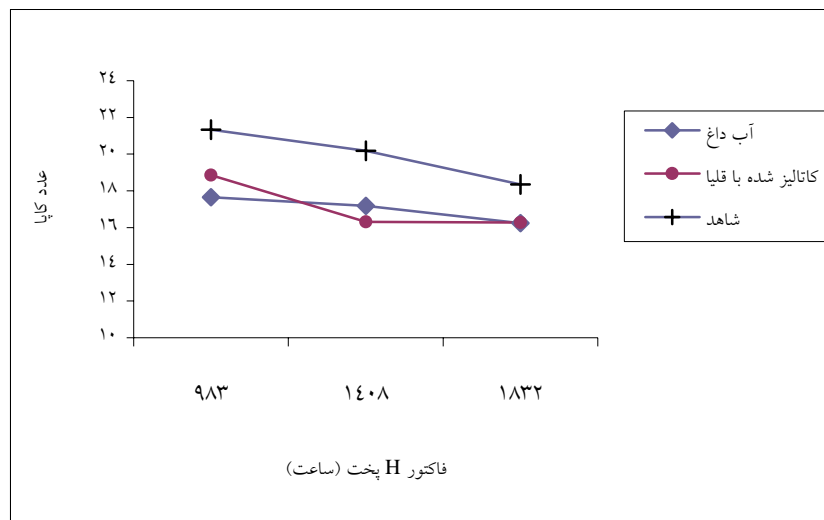
شکل‌های ۱۰ تا ۱۲ اعداد کاپای خمیر کاغذهای حاصل از خرده‌های کنف پیش استخراج نشده (شاهد)، پیش استخراج شده با آب داغ و کاتالیز شده با قلیا را به ترتیب



شکل ۱۰- تأثیر فاکتور H و نوع پیش استخراج بر عدد کاپای خمیر کاغذهای حاصل برای کاهش وزن تقریباً برابر ۸/۵ درصد



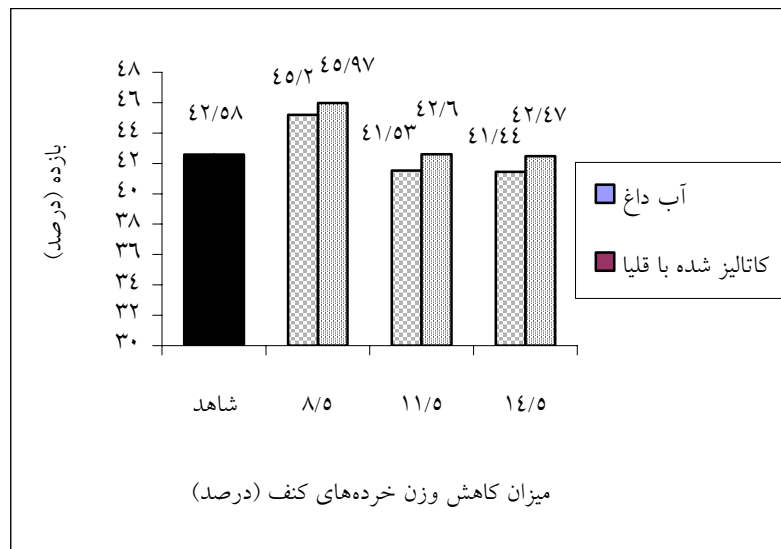
شکل ۱۱- تأثیر فاکتور H و نوع پیش استخراج بر عددکاپای خمیر کاغذهای حاصل (برای کاهش وزن تقریباً برابر ۱۱/۵ درصد)



شکل ۱۲- تأثیر فاکتور H و نوع پیش استخراج بر عددکاپای خمیر کاغذهای حاصل (برای کاهش وزن تقریباً برابر ۱۴/۵ درصد)

داغ و کاتالیز شده با قلیا، براساس بازده و در عدد کاپای تقریباً برابر ۱۸ مقایسه شده‌اند.

در شکل ۱۳ خمیر کاغذهای حاصل از خرده‌های کنف پیش استخراج نشده (شاهد)، پیش استخراج شده با آب



شکل ۱۳- مقایسه خمیرکاغذ حاصل از خرده‌های کنف پیش استخراج نشده (شاهد)، پیش استخراج شده با آب داغ و کاتالیز شده با قلیا، در عدد کاپای تقریباً برابر ۱۸

## بحث

۱۵۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۶۰ دقیقه بیشترین کاهش وزن (۱۷/۱۲ درصد) و کمترین مقدار pH (۴/۳۳) و دمای ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۱۵ دقیقه کمترین کاهش وزن (۷/۸۸ درصد) و بیشترین مقدار pH (۵/۰۷) را دارند. یون و همکاران (۲۰۰۸) در ملایم‌ترین شرایط پیش استخراج با آب داغ (۱۶۰ درجه سانتی‌گراد، ۱۰ دقیقه) به کمترین مقدار کاهش وزن (۱/۹۷ درصد) و در شدیدترین شرایط (۱۹۰ درجه سانتی‌گراد، ۹۰ دقیقه) به بیشترین مقدار کاهش وزن (۲۴/۰۳ درصد) خرده چوب-های کاج تدا دست یافتند.

جدول ۱ نشان می‌دهد که با اضافه کردن مقدار کمی قلیا (هیدروکسید سدیم) به مرحله پیش استخراج با آب داغ، فاکتور H مورد نیاز برای دستیابی به یک مقدار مشخص و مورد نظر کاهش وزن، کاهش می‌یابد، چون با افزودن کاتالیزور قلیایی سرعت هیدرولیز و یا انحلال ترکیبات تشکیل‌دهنده خرده‌های کنف افزایش یافته است. علت بیشتر بودن pH مایع استخراج شده در پیش

شکل‌های ۱ و ۲ نشان می‌دهند که مقادیر کاهش وزن خرده‌های کنف و pH مایع استخراج شده هم با افزایش دما و هم با افزایش زمان پیش استخراج، به ترتیب افزایش کاهش می‌یابند؛ بدین صورت که در دمای ثابت با افزایش زمان مقدار کاهش وزن بیشتر و pH مایع استخراج شده کمتر و همچنین در زمان ثابت با افزایش دما مقدار کاهش وزن بیشتر و pH مایع استخراج شده کمتر می‌شود. چون افزایش دما یا زمان پیش استخراج، انحلال بیشتر ترکیبات به‌ویژه همی سلولزها و هیدرولیز بیشتر گروه‌های استیل همی سلولزها و در نتیجه شکل‌گیری بیشتر اسید استیک را به همراه دارد (AL-Dajani & Tschirner, 2008 و Yoon et al., 2008).

با تجزیه و تحلیل آماری کاهش وزن خرده‌های کنف و pH مایع استخراج شده، مشخص شد که اثرهای مستقل و اثر متقابل دما و زمان پیش استخراج در سطح ۱ درصد معنی‌دار است. مقایسه میانگین‌ها نشان می‌دهد که دمای

آماری عدد کاپا، مشخص شد که اثرهای مستقل و اثر متقابل فاکتور H پخت و میزان کاهش وزن خرده‌های کف (در هر دو روش پیش استخراج) در سطح ۱ درصد معنی‌دار است. گروه‌بندی اثر مستقل فاکتور H بر روی عدد کاپا نشان می‌دهد که با افزایش فاکتور H، سرعت لیگنین‌زدایی افزایش و عدد کاپا کاهش می‌یابد. گروه‌بندی اثر مستقل میزان کاهش وزن خرده‌های کف در هر دو حالت پیش استخراج با آب داغ و کاتالیز شده با قلیا، نشان می‌دهد که بین عدد کاپای خمیرکاغذ حاصل از خرده‌های کف پیش استخراج نشده (شاهد) و پیش استخراج شده (به میزان ۸/۵، ۱۱/۵ و ۱۴/۵ درصد) در سطح ۵ درصد اختلاف معنی‌دار آماری وجود دارد و خمیرکاغذ شاهد و خمیرکاغذ حاصل از خرده‌های کف پیش استخراج شده به میزان ۱۱/۵ درصد (در هر دو روش پیش استخراج) به ترتیب بیشترین و کمترین عدد کاپا را دارند. پیش استخراج خرده چوب‌ها که خروج برخی ترکیبات از جمله همی سلولزها و مواد استخراجی و در نتیجه کاهش وزن خرده چوب‌ها را به همراه دارد، حجم تهی<sup>۱</sup> در ساختار خرده چوب‌ها را افزایش می‌دهد که این امر منجر به نفوذ سریعتر و راحت‌تر مواد شیمیایی پخت به داخل خرده چوب‌ها، تسریع لیگنین‌زدایی و خروج سریعتر لیگنین می‌گردد (Amidon et al., 2006). از این تحلیل این طور می‌توان نتیجه گرفت که هر چه میزان کاهش وزن خرده‌های کف بیشتر باشد حجم تهی بیشتر شده و در نتیجه لیگنین‌زدایی و خروج لیگنین افزایش می‌یابد، اما به لحاظ آماری، مقایسه میانگین‌ها نشان می‌دهد که میانگین عدد کاپای خمیر- کاغذهای حاصل از خرده‌های کف پیش استخراج شده

استخراج کاتالیز شده با قلیا نسبت به پیش استخراج با آب داغ در یک مقدار کاهش وزن تقریباً برابر، وجود مقدار کم هیدروکسید سدیم اضافه شده در مرحله پیش استخراج کاتالیز شده با قلیا می‌باشد که منجر به کاهش غلظت اسید و افزایش pH می‌شود.

در شکل‌های ۳ و ۴ با افزایش فاکتور H پخت و میزان کاهش وزن خرده‌های کف در مرحله پیش استخراج، بازده خمیرکاغذ کاهش می‌یابد. تجزیه و تحلیل آماری بازده خمیرکاغذ نشان می‌دهد که اثرهای مستقل و اثر متقابل فاکتور H و میزان کاهش وزن خرده‌های کف (در هر دو حالت پیش استخراج با آب داغ و کاتالیز شده با قلیا) در سطح ۱ درصد معنی‌دار است. با افزایش فاکتور H پخت، انرژی فعال‌سازی واکنش در مرحله خمیرسازی بیشتر شده و در نتیجه لیگنین و کربوهیدرات‌های بیشتری خارج می‌شوند. مقایسه میانگین‌ها نشان می‌دهد که در فاکتور H ثابت، بین میانگین بازده خمیرکاغذ حاصل از خرده‌های کف پیش استخراج نشده (شاهد) و پیش استخراج شده (به میزان ۸/۵، ۱۱/۵ و ۱۴/۵ درصد) در سطح ۵ درصد اختلاف معنی‌دار آماری وجود دارد و خمیرکاغذ شاهد و خمیرکاغذ حاصل از خرده‌های کف پیش استخراج شده به میزان ۱۴/۵ درصد (در هر دو روش پیش استخراج) به ترتیب بیشترین و کمترین بازده را دارند. چون در مرحله پیش استخراج مقداری از ترکیبات تشکیل‌دهنده مواد لیگنوسلولزی از جمله همی سلولزها و تا حدودی لیگنین، سلولز و مواد استخراجی خارج می‌شوند (Yoon et al., 2008)، بنابراین هر چه قدر میزان مواد استخراج شده در مرحله پیش استخراج بیشتر شود بازده خمیرکاغذ حاصل نسبت به وزن اولیه خرده‌های کف کمتر می‌گردد. به علاوه، اینکه با تجزیه و تحلیل

1 - Void Volume

طرفی، مقدار بسیار ناچیزی از سلولز و لیگنین نیز در مرحله پیش استخراج حل می‌شوند (Testova, 2006). همچنین، با تجزیه و تحلیل آماری عدد کاپای خمیرکاغذ، مشخص شد که اثرهای مستقل و اثر متقابل فاکتور H پخت و ماهیت خرده‌های کف در مرحله خمیرسازی (پیش استخراج نشده، پیش استخراج شده با آب داغ و کاتالیز شده با قلیا) در سطح ۱ درصد معنی‌دار است. گروه‌بندی اثر مستقل ماهیت خرده‌های کف در مرحله خمیرسازی بر روی عدد کاپای خمیرکاغذ نشان می‌دهد که بین میانگین عدد کاپای خمیرکاغذهای حاصل از خرده‌های کف پیش استخراج نشده (شاهد) و پیش استخراج شده در سطح ۵ درصد اختلاف معنی‌دار آماری وجود دارد، اما بین میانگین عدد کاپای خمیرکاغذ حاصل از خرده‌های کف پیش استخراج شده با آب داغ و کاتالیز شده با قلیا اختلاف معنی‌دار نبود. افزایش دسترس‌پذیری دیواره سلول خرده‌های کف پیش استخراج شده به مواد شیمیایی پخت، گسیخته شدن پیوند کووالانسی لیگنین-کربوهیدرات‌ها و حذف ترکیبات مصرف کننده قلیا طی مرحله پیش استخراج سبب افزایش سرعت لیگنین‌زدایی خرده‌های کف پیش استخراج شده و کاهش عدد کاپا می‌شوند (Yoon & Heiningen, 2008).

با توجه به جدول ۲، خرده‌های کف پیش استخراج شده با آب داغ و کاتالیز شده با قلیا در هر ۳ مقدار کاهش وزن ۸/۵، ۱۱/۵ و ۱۴/۵ درصد، برای رسیدن به عدد کاپای حدوداً ۱۸ نیاز به فاکتور H تقریباً ۹۸۳ دارند، در حالی که خرده‌های کف پیش استخراج نشده (شاهد) برای رسیدن به همین عدد کاپا به فاکتور H تقریباً ۱۸۳۲ احتیاج دارند و از طرفی در همین جدول مشخص است که میانگین بازده خمیرکاغذ شاهد در فاکتور H تقریباً

به میزان ۱۱/۵ درصد کمتر از میانگین عدد کاپای خمیر-کاغذهای حاصل از خرده‌های کف پیش استخراج شده به میزان ۱۴/۵ درصد است که علت آن ناشناخته می‌باشد. با توجه به شکل‌های ۷ تا ۹، تجزیه و تحلیل آماری بازده خمیرکاغذ نشان می‌دهد که اثرهای مستقل و اثر متقابل فاکتور H پخت و ماهیت خرده‌های کف در مرحله خمیرسازی (پیش استخراج نشده، پیش استخراج شده با آب داغ و کاتالیز شده با قلیا) در سطح ۱ درصد معنی‌دار است. گروه‌بندی اثر مستقل ماهیت خرده‌های کف در مرحله خمیرسازی بر روی بازده خمیرکاغذ نشان می‌دهد که بین میانگین بازده خمیرکاغذهای حاصل از خرده‌های کف پیش استخراج نشده (شاهد)، پیش استخراج شده با آب داغ و کاتالیز شده با قلیا در هر یک از مقادیر کاهش وزن ۸/۵، ۱۱/۵ و ۱۴/۵ درصد، در سطح ۵ درصد اختلاف معنی‌دار آماری وجود دارد و خمیرکاغذ شاهد و خمیرکاغذ حاصل از خرده‌های کف پیش استخراج شده با آب داغ به ترتیب بیشترین و کمترین بازده را دارند. بیشتر بودن بازده خمیرکاغذ شاهد می‌تواند ناشی از رسوب بخشی از همی سلولزهای حل شده بر روی الیاف در پایان پخت باشد. این پدیده وابسته به شرایط پخت می‌باشد. غلظت همی سلولزهای حل شده در مایع پخت، نقش مهمی در فرایند داشته و مقدار همی سلولز-هایی که بر روی الیاف رسوب می‌کنند را تحت کنترل دارد. بنابراین، چنانچه مقداری از همی سلولزها در مرحله پیش استخراج خارج شوند غلظت آنها در مایع پخت کمتر از مایع پخت شاهد شده و رسوب کمتری اتفاق می‌افتد. به علاوه، اینکه برخی از همی سلولزها ممکن است بعد از خمیرسازی قلیایی سالم (دست نخورده) باقی بمانند اما در مرحله پیش استخراج خارج شوند و از

استخراج خرده‌های کنف با آب داغ یا کاتالیز شده با قلیا به میزان ۸/۵ درصد و خمیرسازی آن با فاکتور H ۹۸۳ (تیمارهای ۴ و ۱۳)، به‌عنوان شرایط بهینه معرفی می‌گردند.

### منابع مورد استفاده

- Al-Dajani, W. W. and Tschirner, U. W., 2008. Pre-extraction of hemicelluloses and subsequent kraft pulping, Part 1: alkaline extraction. TAPPI JOURNAL, 7(6): 3-8
- Amidon, T. E., Bolton, T. S., Francis, R. C., and Gratien, K., 2006. Effect of Hot Water Pre-Extraction on Alkaline Pulping of Hardwoods. In TAPPI Engineering, Pulping, & Environmental Conferenc. November 5-8 (p. 156)
- Mendes, C. V. T., Carvalho, M. G. V. S., Baptista, C. M. S. G., Rocha, J. M. S., Soares, B. I. G., and Sousa, G. D. A., 2009. Valorisation of hardwood hemicelluloses in the kraft pulping process by using an integrated biorefinery concept. Food and Bioproducts Processing, 94: 1-11
- Testova, L., 2006. Hemicelluloses Extraction from Birch Wood Prior to Kraft Cooking: Extraction Optimisation and Pulp Properties Investigation. MSc Thesis, Department of Chemical Engineering and Geosciences, Division of Chemical Technology, Lulea University of Technology, Sweden
- Van Walsum, G. P., 2009. Acid Hydrolysis of Hemicellulose in Green Liquor Pre-Pulping Extract of Mixed Northern Hardwoods. Appl Biochem Biotechnol, 153: 127-138 (Humana Press)
- Yoon, S. H., Macewan, K. and van Heiningen, A., 2008. Hot-water pre-extraction from Loblolly Pine (*Pinus taeda*) in an integrated forest products biorefinery. TAPPI JOURNAL, 7(6): 27-32
- Yoon, S. H. and van Heiningen, A., 2008. Kraft pulping and papermaking properties of hot-water pre-extracted Loblolly Pine in an integrated forest products biorefinery. TAPPI JOURNAL, 7(7): 22-27

۱۸۳۲ برابر با ۴۲/۵۸ درصد و میانگین بازده خمیرکاغذهای حاصل از خرده‌های کنف پیش استخراج شده با آب داغ و کاتالیز شده با قلیا در فاکتور H تقریباً ۹۸۳ به ترتیب ۴۵/۲ و ۴۵/۹۷ درصد (برای کاهش وزن حدوداً ۸/۵ درصد)، ۴۱/۵۳ و ۴۲/۶ درصد (برای کاهش وزن حدوداً ۱۱/۵ درصد) و ۴۱/۴۴ و ۴۲/۴۷ درصد (برای کاهش وزن حدوداً ۱۴/۵ درصد) می‌باشند. این نتایج در شکل ۱۳ به صورت یک نمودار نشان داده شده است. در نتیجه، خمیرکاغذ حاصل از خرده‌های کنف پیش استخراج شده به میزان ۸/۵ درصد (در هر دو حالت پیش استخراج با آب داغ و کاتالیز شده با قلیا) در مقایسه با خمیرکاغذ حاصل از خرده‌های کنف پیش استخراج نشده (شاهد) به‌منظور دستیابی به عدد کاپای تقریباً یکسان (حدوداً ۱۸)، با صرف فاکتور H کمتر (۹۸۳ در مقابل ۱۸۳۲) دارای بازده بیشتری می‌باشد، در حالی که خمیرکاغذهای حاصل از خرده‌های کنف پیش استخراج شده به میزان ۱۱/۵ و ۱۴/۵ درصد در مقایسه با خمیرکاغذ شاهد دارای بازده نسبتاً کمتر یا برابری هستند. چون در حالت اول اثر فاکتور H پخت بر افت بازده خمیرکاغذ نسبت به اثر میزان کاهش وزن خرده‌های کنف در مرحله پیش استخراج بیشتر بوده است، اما در مقادیر کاهش وزن ۱۱/۵ و ۱۴/۵ درصد، استخراج زیاد مواد در مرحله پیش استخراج با کاهش فاکتور H تعدیل نشده است. بنابراین، پیش



## The effects of hot water pre-extraction and alkaline catalyzed on soda-AQ pulping of kenaf whole stem

Asadollahzade, M.T.<sup>1\*</sup>, Resalati, H.<sup>2</sup> and Ghasemian, A.<sup>3</sup>

1\*- Corresponding author, M.Sc. Student, Dept. of Pulp and Paper Sciences and Industries, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Iran, Email:mt\_asadollahzade@yahoo.com

2- Prof., Dept. of Wood and Paper Sciences and Industries, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Iran

3- Associate Prof., of Wood and Paper Sciences and Industries, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Iran

Received: Jan., 2010

Accepted: Jan., 2011

### Abstract

In the present study the effects of hot water pre-extraction and alkaline catalyzed were evaluated on soda-aq pulping of kenaf whole stem. In this respect, following kenaf chips pre-extraction at various temperature and time conditions, pulp preparation were carried out on oven-dried weight loss levels of 8.5, 11.5 and 14.5 % of the samples, and the reference untreated kenaf chips performed by using Soda-AQ at 3 levels of H-factors ( 983, 1408 and 1832 hours). Results indicated that kenaf chips weight losses increased while the pre-extracted pH decreased as pre-extraction temperature and time increased. The required H-factor for achieving certain level of weight loss was reduced by adding small amounts of alkali (0.15 % on oven dried kenaf) on hot water extraction stage. The Pulp yields were reduced by increasing cooking H-factor and extracted weight loss. Averages comparison indicated that significant differences were observed, at 95% confidence, between the pulp yield and kappa number from reference pulp and pre-extracted pulp samples at levels of about 8.5, 11.5 and 14.5 %, and pulp yields and their kappa number were higher in reference pulps than pre-extracted samples. In addition, pulp yield average was higher in pre-extracted samples by alkaline catalyzed than pre-extracted samples by hot water, however, no significant differences were observed between their kappa number average. Meanwhile, to obtain a certain (similar) kappa number, pre-extracted kenaf chips in comparison with reference untreated kenaf chips require lower H-factor.

**Keywords:** Kenaf, pre-extraction, soda-AQ, yield, kappa number