Archive of SID

فصلنامهٔ علمی – پژوهشی تحقیقات علوم چوب و کاغذ ایران
جلد ۳۰، شماره ۳، صفحه ۴۲۹-۴۱۹، (۱۳۹۴)

اثر پیش تیمار قارچی خرده چوب ممرز بر قابلیت رنگ‌بری خمیر کرافت زیستی حاصل از آن

اسماعیل رسولی گرمارودی[۱*] و ایرج محمدی[۲]

۱*- نویسنده مسئول، استادیار، گروه مهندسی فناوری تولید سلولز و کاغذ پردیس ۱ دانشگاه شهید بهشتی، زیرآب، سوادکوه، مازندران
پست الکترونیک:e_rasooly@sbu.ac.ir

۲- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، گروه مهندسی فناوری تولید سلولز و کاغذ پردیس ۱ دانشگاه شهید بهشتی، زیرآب، سوادکوه، مازندران

تاریخ دریافت: دی ۱۳۹۳ تاریخ پذیرش: خرداد ۱۳۹۴

چکیده

برای این تحقیق از خمیر زیستی کرافت حاصل از تیمارهای مختلف قارچی (۱، ۲ و ۳ هفته) خرده چوب ممرز برای بررسی قابلیت رنگ‌بری آنها با توالی DED استفاده شد. قبل و بعد از هر مرحله از توالی مذکور، خمیرها و لیکور مصرف شده پس از رنگ-بری مورد ارزیابی قرار گرفته و بعد از خمیرهای مورد نظر، کاغذ دست‌ساز استاندارد ۶۰ گرمی ساخته شده و از نظر ویژگی‌های نوری بررسی شدند. نتایج نشان داد با افزایش زمان پیش تیمار قارچی خرده چوب‌ها، مقادیر لیگنین موجود در خمیرها با عبور از مراحل توالی DED بیشتر کاهش یافت. همچنین مقادیر ویسکوزیته و DP خمیرها نیز متناسب با افزایش زمان پیش تیمار و همزمان با افزایش مقادیر هگزنورونیک اسید در آنها کاهش می‌یابد که این موضوع ناشی از عدم فعالیت گزینش‌پذیری کامل قارچ رنگین‌کمان مورد استفاده بود. فرایند پیش تیمار خرده چوب‌ها بر درجه روشنی خمیرهای رنگ‌بری نشده تأثیر قابل ملاحظه‌ای ندارد ولی به دلیل نرم‌سازی ساختار لیگنین، می‌تواند فرایند رنگ‌بری را تسهیل نموده، به‌طوری‌که با افزایش زمان پیش تیمار درجه روشنی کاغذهای حاصل افزایش و ماتی آنها کاهش یافت. بنابراین در مجموع به نظر می‌رسد که پیش تیمار قارچی خرده چوب‌ها در مورد گونه ممرز بر قابلیت رنگ‌بری خمیر آن مؤثر عمل می‌نماید، هرچند میزان مصرف مواد شیمیایی در رنگ‌بری تا سه هفته پیش تیمار افزایش می-یابد.

واژه‌های کلیدی: توالی DED، قابلیت رنگ‌بری، خمیر کرافت زیستی، پیش تیمار قارچی، ممرز.

مقدمه

از دیدگاه کمیسیون جهانی توسعه و محیط‌زیست، توسعه پایدار توسعه‌ای است که نیازمندی‌های نسل حاضر را بدون به مخاطره انداختن توانمندیهای نسل آینده برآورده نماید. با توجه به این تعریف، صنایع خمیر و کاغذ در رابطه با توسعه پایدار دارای جایگاه و نقش فوق‌العاده مهمی می‌باشند. این صنایع نخست نقش برجسته و حیاتی در تأمین نیازهای ضروری و راهبردی جوامع بشری در کلیه زمینه‌های فرهنگی، اجتماعی، بهداشتی و اقتصادی ایفا می-نمایند و درثانی سهم قابل توجه آنها در ایجاد محدودیت‌های زیست محیطی به لحاظ استفاده از منابع تجدیدناپذیر مثل سوخت‌های فسیلی برای تولید انرژی موردنیاز، استفاده قابل ملاحظه از منابع تجدیدپذیر مثل آب و مواد اولیه سلولزی و دفع آلودگی‌های هوا و گازهای گلخانه‌ای، پساب آلوده و مواد سمی و ضایعات جامد آشکار است. از این رو توسعه این صنایع به‌طور بالقوه و در صورت عدم انجام

www.SID.ir

Archive of SID

تمهیدات لازم و جدی، ممکن است با تخریب و نابودی جنگل‌ها و منابع طبیعی و نیز دفع و انتشار آلودگی‌های زیان‌بار، آسیب جدی و جبران‌ناپذیری به سلامت انسان‌ها و محیط‌زیست آنها وارد نماید (Resalati 2002)؛ بنابراین، با توجه به نقش و جایگاه انکارناپذیر صنایع خمیر و کاغذ به لحاظ تأمین نیاز جوامع بشری و اینکه این صنایع نیازمند توسعه هستند و توسعه آنها باید در جهت توسعه پایدار باشد، لازم است روش‌ها و فرایندهای تولید بر اساس موارد فوق‌الذکر بازنگری و اصلاح گردند.

فرایند خمیرسازی کرافت شامل استفاده از مواد شیمیایی برای تخریب و انحلال لیگنین از دیواره‌های سلولی چوب و تا حدامکان حفظ سلولز و همی‌سلولز است. ولی در عمل به‌دلیل انتخابی نبودن کامل این روش خمیرسازی، تخریب پلی‌ساکاریدها اجتناب‌ناپذیر می‌باشد. بنابراین خمیرسازی شیمیایی معمولاً خمیری با مقاومت بالا و بازده پایین (۵۰-۴۰ درصد) تولید نموده و سرمایه‌گذاری اولیه خیلی بالایی نیاز دارد. از معایب دیگر این روش می‌توان به مصرف بالای مواد شیمیایی در پخت و رنگ‌بری، بالا بودن زمان و دمای پخت و درنهایت افزایش بار آلودگی پساب اشاره نمود (Akhtar *et al.*, 1998).

با توجه به معایب و محاسن فرایند کرافت، یکی از روش‌های اصلاح درون فرایندی، استفاده از روش پیش تیمار بیولوژیکی خرده چوب‌ها قبل از خمیرسازی با استفاده از قارچ‌های طبیعی، برای دستیابی به کیفیت بهتر کاغذ، کاهش مصرف مواد شیمیایی و نیز کاهش آلودگی‌های زیست‌محیطی است (Ericksson, Scott *et al.*, 2002 Kirk *et al.*, Akhtar *et al.*, 1992a, 1993, 1994; 1998; Leathman *et al.*, 1990a,b; 1993). در این ارتباط، این روش بیولوژیکی با نام روش خمیرسازی کرافت زیستی معروف شده است که می‌تواند به‌عنوان قابلیتی برای حل برخی از معایب فرایند سنتی کرافت مطرح گردد (Akhtar *et* Kirk *et al.*, 1993; *al.*, 1998). روش کرافت زیستی علاوه بر مزایایی که در بخش خمیرسازی، فراوری خمیر و ویژگی‌های کاغذ دارد، می‌تواند باعث ایجاد اثرات مثبتی در بخش رنگ‌بری خمیرکاغذ گردد؛ به‌طوری‌که در بررسی تحقیقات مختلف در این خصوص، به بهبود قابلیت رنگ‌بری خمیرکاغذ، کاهش مصرف مواد شیمیایی رنگ‌بری در مرحله کلرزنی تا ۹٪ و افزایش روشنی خمیرکاغذ کرافت زیستی با توالی رنگ‌بری مشابه کرافت معمولی تا ۸٪ اشاره شده است (Wall *et al.*, 1996، Ahmed Akhtar *et al.*, 1998 Mandonca *et al.*, Messner *et al.*, 1998; *et al.*, 1998; Copur ans tozughlu, 2007; 2002).

کاهش مصرف مواد در بخش رنگ‌بری که به دلیل تخریب ساختاری لیگنین توسط قارچ رخ می‌دهد بدین معنی است که در شرایط یکسان خمیر حاصل از خرده چوب‌های پیش تیمار شده، با مصرف مواد شیمیایی کمتری به‌روشنی یکسان و حتی بالاتر می‌رسند، در عین حال، بار آلودگی پساب حاصل نیز کمتر خواهد بود. از این‌رو از هر دو جنبه اقتصادی و زیست محیطی روش بیولوژیکی دارای مطلوبیت‌های بالایی است (Rasooly Garmaroody, 2011 Kirk *et al.*, 1993). بنابراین، این تحقیق با تمرکز بر روی خمیر کرافت زیستی، به دنبال آن است که اثر پیش تیمار قارچی خرده چوب ممرز را بر قابلیت رنگ‌بری خمیر حاصل از آن طی روش دوستدار محیط‌زیست ECF (توالی DED) بررسی نموده و از طریق ارزیابی‌های انجام شده بر روی خمیرکاغذ، لیکور مصرف شده پس از رنگ‌بری و ویژگی‌های کاغذ همبستگی موجود بین آن اثر و این قابلیت را پیدا نماید.

مواد و روش‌ها

مواد اولیه

خمیر کرافت زیستی حاصل از خرده چوب‌های صنعتی ممرز که توسط قارچ رنگین‌کمان *(Trametes versicolor)* در زمان‌های ۱ هفته (HP_1)، ۲ هفته (HP_2) و ۳ هفته (HP_3) پیش تیمار شده بودند، به‌عنوان ماده اولیه در این تحقیق استفاده شد. به موازات این نمونه‌های تیمار شده، یک نمونه شاهد (HR) نیز در نظر گرفته شد. گفتنی است که خرده چوب‌های فوق‌الذکر به‌منظور تولید خمیر کرافت زیستی و با

www.SID.ir

Archive of SID

هدف دستیابی به کاپای تقریباً یکسان (حدود ۲۰)، در شرایط ۲۲٪ ماده شیمیایی بر مبنای وزن خشک خرده چوب، دمای ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد، L:W=۷:۱[1]، سولفیدیته ۲۵٪ و زمان پخت ۹۰ دقیقه قرار گرفتند. خمیرهای رنگ‌بری نشده پس از تعیین درصد رطوبت و اندازه‌گیری عدد کاپا بر اساس استاندارد T 236 om-99، با استفاده از توالی DED[2] مورد رنگ‌بری قرار گرفتند.

شرایط رنگ‌بری

هر مرحله رنگ‌بری در زمان ۶۰ دقیقه، دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد و غلظت خمیر ۱۰٪ انجام شد. همچنین میزان مصرف دی‌اکسید کلر به میزان ۰/۳k، بر اساس فعالیت Cl2، در مرحله اول رنگ‌بری و ۵۰٪ این میزان برای مرحله سوم رنگ‌بری استفاده گردید. میزان مصرف سود در مرحله دوم نیز معادل ۰/۶ میزان مصرف دی‌اکسید کلر در مرحله اول در نظر گرفته شد.

ارزیابی خمیرها

خمیرها پس از هر مرحله رنگ‌بری از نظر ویژگی‌هایی نظیر میزان لیگنین باقیمانده بر اساس استاندارد TAPPI UM 264، بازده رنگ‌بری، میزان هگزنورونیک اسید (Evtuguin *et al.*, 2002) و نیز ویسکوزیته بر اساس استاندارد SCAN-cm 15:99 ارزیابی شدند تا قابلیت رنگ‌بری هر مرحله مشخص شود.

ارزیابی لیکور مصرف شده با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر

هدف از انجام این آزمون تعیین مقدار دی‌اکسید کلر باقیمانده (مصرف نشده) در لیکور پس از فرایند رنگ‌بری است. در این تحقیق، هدف به‌دست آوردن روندی برای مقدار باقیمانده دی‌اکسید کلر در تیمارهای مختلف بوده است تا بر اساس آن بتوان نتیجه گرفت که آیا پیش تیمار قارچی قادر بوده است از مصرف مواد شیمیایی در بخش رنگ‌بری بکاهد؟ از این‌رو لیکورهای مصرف شده مرحله پایانی رنگ‌بری (بعد از مرحله D_1) با کمک دستگاه اسپکتروفتومتر از نوع UV-200-RS در طول موج‌های ۲۵۷، ۲۸۰، ۲۸۹ و ۳۵۵ نانومتر به‌ترتیب برای ClO_2^-، لیگنین محلول، ClO^- و ClO_2 مورد ارزیابی طیف‌سنجی قرار گرفتند (Yuan *et al.*, 2006).

ساخت کاغذ

در پایان از خمیرهای پیش‌تیمارشده و کنترل بر اساس استاندارد TAPPI T 272 sp-02 کاغذهای ۶۰ گرمی ساخته شده و بر اساس استاندارد TAPPI T 452 om-02 و با کمک دستگاه مدل Technibrite TB-1، از نظر ویژگی‌های نوری از قبیل روشنی و ماتی مورد ارزیابی قرار گرفتند.

روش آماری

طرح آماری مورد استفاده در این تحقیق از نوع کاملاً تصادفی است. در این طرح به‌منظور مقایسه میانگین‌ها از آزمون دانکن استفاده گردید. برای تجزیه‌وتحلیل‌های آماری نیز از نرم‌افزارهای Excel و SPSS استفاده شده است.

نتایج

ارزیابی خمیر

مقادیر لیگنین موجود در خمیرهای رنگ‌بری نشده و رنگ‌بری شده گونه ممرز به همراه بازده رنگ‌بری آنها در جدول ۱ ارائه شده است. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود در خمیرهای رنگ‌بری نشده در اثر افزایش زمان پیش تیمار قارچی مقادیر کاپا زیاد می‌شود. در مورد تیمارهای رنگ‌بری شده مقادیر عدد میکروکاپا از یک روند طبیعی کاهشی پیروی می‌نماید. بنابراین به نظر می‌رسد که افزایش زمان پیش تیمار قارچی خرده چوب‌ها همان‌گونه که انتظار می‌رفت یک همبستگی مثبت با حذف لیگنین هنگام رنگ‌بری از خمیر داشته است. بدین معنی که با مصرف مقدار مواد رنگ‌بری مشابه با افزایش زمان پیش تیمار، لیگنین با سهولت بیشتر و

1- Liquor: Wood (L:W)
2 - Dioxide chlorine (D) Extraction(E) Dioxide chlorine(D)

www.SID.ir

Archive of SID

به مقدار بیشتری از خمیر خارج شده است. این امر حکایت از اثر مثبت پیش تیمار قارچی خرده چوب‌ها برای دستیابی به خمیری با لیگنین پائین‌تر دارد. به‌علاوه اینکه با در نظر گرفتن هر مرحله رنگ‌بری به‌طور مستقل، ملاحظه می‌شود که با افزایش زمان پیش تیمار مقادیر لیگنین به‌صورت سینوسی تغییر می‌کند. با در نظر گرفتن مراحل کامل رنگ‌بری برای هر تیمار مشاهده می‌شود که تقریباً در مقدار لیگنین خمیرکاغذها یک سیر کاهشی رخ می‌دهد.

جدول ۱- مقادیر عدد کاپای خمیرهای رنگ‌بری نشده و رنگ‌بری شده ممرز و بازده رنگ‌بری آنها

تیمار	خمیر رنگ‌بری نشده		خمیر رنگ‌بری شده						
			مرحله D_0		مرحله E		مرحله D_1		بازده کلی رنگ‌بری (٪)
	بازده	عدد کاپا	میکرو کاپا	بازده رنگ‌بری (٪)	میکرو کاپا	بازده رنگ‌بری (٪)	میکرو کاپا	بازده رنگ‌بری (٪)	
HR	۴۴/۴۹	۲۰/۹	۴/۳۹	۹۶/۲۵	۳/۴۳	۹۴/۴۶	۳/۱۱	۹۹/۰۱	۹۳/۴
HP_1	۴۵/۰۱	۲۱/۰۰	۶/۳۸	۹۵/۴۸	۴/۹۵	۹۸/۳۰	۱/۶۷	۹۹/۱۶	۹۳/۰۷
HP_2	۴۳/۵	۱۹/۹۱	۲/۰۰	۹۵/۲۴	۱/۲۰	۹۸/..	۰/۸۵	۹۹/۵۰	۸۸/۲۱
HP_3	۴۵/۸۹	۱۹/۸۶	۳/۸۳	۹۳/۹۸	۱/۱۸	۹۵/..	۱/۲۸	۹۸/۴۹	۹۳/۷۹

همچنین با پیشرفت مراحل رنگ‌بری از فاز اول (D_0) به فاز سوم (D_1) بازده رنگ‌بری افزایش پیدا کرده است که قابل انتظار است. نکته قابل توجه اینکه، در هفته سوم پیش تیمار قارچی، افت در بازده مشاهده می‌شود.

همان‌گونه که در جدول ۲ نشان داده شده با افزایش زمان پیش تیمار، میزان ویسکوزیته خمیرهای رنگ‌بری نشده سیر نزولی نشان می‌دهد که البته در تیمار دو هفته‌ای افزایش در ویسکوزیته مشاهده می‌شود. البته این روند در مورد DP و وزن مولکولی این خمیرها نیز کاملاً واضح دیده می‌شود.

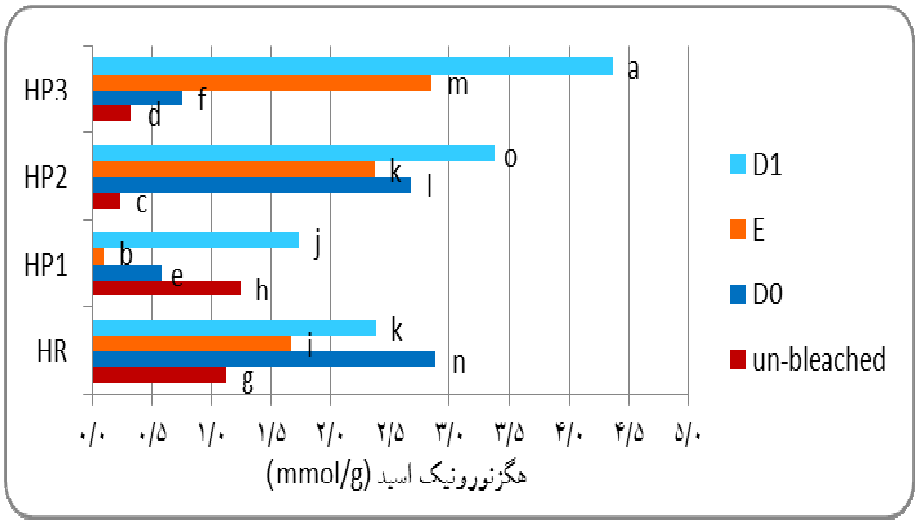
جدول ۲- نتایج ارزیابی ویسکوزیته، DP و وزن مولکولی در نمونه‌های خمیر تیمارهای مختلف گونه ممرز

تیمار	خمیر رنگ‌بری نشده			خمیر رنگ‌بری شده								
				ویسکوزیته (mL/g)			DP			وزن مولکولی (Mv)		
	ویسکوزیته (mL/g)	DP	وزن مولکولی (M_v)	D_0	E	D_1	D_0	E	D_1	D_0	E	D_1
HR	۱۱۲۵/۱	۱۴۵۷/۲	۱۵۰۰/۲	۱۱۴۸/۶	۱۲۶۱/۴	۱۰۹۴/۵	۱۴۹۰/۱	۱۶۴۸/۹	۱۴۱۴/۴	۱۵۳۱/۴	۱۶۸۱/۹	۱۴۵۹/۴
HP1	۱۰۱۱/۶	۱۲۹۸/۹	۱۳۴۸/۷	۱۲۶۰/۶	۱۲۶۳/۸	۱۲۲۹/۲	۱۶۴۷/۸	۱۶۵۲/۴	۱۶۰۳/۴	۱۶۸۰/۸	۱۶۸۵/۱	۱۶۳۸/۹
HP2	۱۰۳۷/۶	۱۳۳۵/۱	۱۳۸۳/۵	۱۰۸۷/۶	۱۲۲۱/۳	۱۰۱۸/۹	۱۴۰۴/۷	۱۵۹۲/۴	۱۳۰۹/۱	۱۴۵۰/۱	۱۶۲۸/۴	۱۳۵۸/۵
HP3	۹۶۹/۷	۱۲۴۰/۸	۱۲۹۲/۹	۱۰۷۹/۱	۱۱۰۵/۱	۹۹۸/۷	۱۳۹۲/۹	۱۴۲۹/۳	۱۲۸۱/۱	۱۴۳۸/۸	۱۴۷۳/۵	۱۳۳۱/۶

www.SID.ir

Archive of SID

به‌طورکلی پس از رنگ‌بری نیز روند ویسکوزیته سیر نزولی پیدا می‌کند ولی در تیمار HP_1 روند افزایشی مشاهده شد. این روند در مورد DP و وزن مولکولی نیز به همین ترتیب ملاحظه شد. نکته قابل تأمل آن است که با در نظر گرفتن هر تیمار به‌طور مستقل، منحنی تغییرات ویسکوزیته به‌صورت یک سهمی بوده، به‌طوری‌که در کلیه تیمارها، فاز استخراج از نظر ویژگی‌های مذکور در اوج قرار دارد. بنابراین به نظر می‌رسد افزایش انحلال و خروج ترکیبات کلرولیگنینی تشکیل شده در فاز D_0 در این مرحله (استخراج) و متعاقب آن خلوص بیشتر الیاف می‌تواند دلیل این افزایش در ویسکوزیته خمیر ذکر شود (Nikkhah & Resalati, 2012). همان‌گونه که در شکل ۱ نیز مشاهده می‌شود در طی یک روند طبیعی معمولاً با پیشرفت رنگ‌بری از فاز اول به فاز سوم رنگ‌بری خمیرهای شیمیایی، میزان هگزورونیک اسیدها زیاد می‌شود که این موضوع در مورد خمیرهای با تیمار قارچی نیز ملاحظه می‌شود؛ اما همان‌طوری که در شکل مذکور نیز مشخص است در مورد نمونه‌های رنگ‌بری نشده، پیش تیمار قارچی باعث کاهش گروه‌های هگزورونیک اسید می‌شود که به‌ویژه در هفته دوم پیش تیمار کاملاً مشهود است.



شکل ۱- مقایسه مقدار هگزورونیک اسید در تیمارهای مختلف خمیرهای ممرز

ارزیابی لیکور مصرف شده با روش طیف‌سنجی

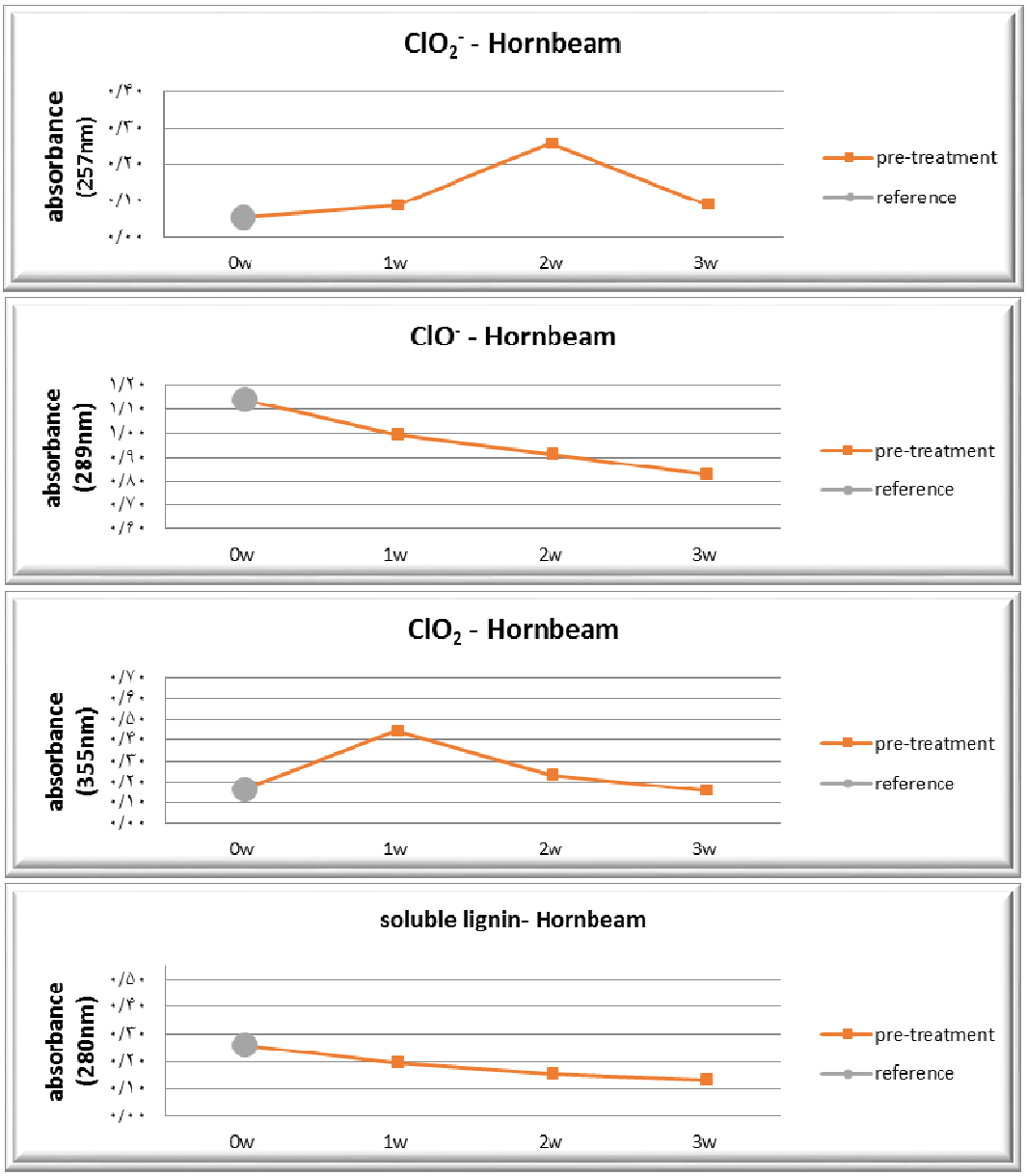
مقادیر pH عامل تعیین‌کننده ترکیب لیکور مصرف شده رنگ‌بری بوده، به‌طوری‌که هنگامی که pH نهایی در دامنه ۲-۴ باشد از کلریت چشم‌پوشی می‌شود، در عین حال که اسید هیپوکلرو در تعادل با کلر بوده و دو ترکیب ClO_2 و HClO در سیستم وجود خواهند داشت (Kolar *et al.*, 1983). واکنش‌های مربوط به دی‌اکسید کلر در سیستم رنگ‌بری به‌صورت زیر نشان داده می‌شود (Gierer 1982).

$$ClO_2 + e^- \rightarrow ClO_2^- \qquad \text{(رابطه ۱)}$$

$$ClO_2^- + 3H^+ + 2e^- \rightarrow HClO + H_2O \qquad \text{(رابطه ۲)}$$

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۲- مقایسه جذب مواد باقیمانده در لیکور مصرف شده حاصل از رنگ‌بری خمیرهای مختلف ممرز

بر اساس نمودارهای شکل ۲ تا یک هفته پیش تیمار ماده شیمیایی فقط به‌صورت HClO به مصرف تخریب لیگنین رسیده و پس‌ازآن تا سه هفته به هر سه شکل مورد نظر برای حذف لیگنین بکار رفته است (نمودار لیگنین قابل حل). البته با توجه به نمودارهای مذکور، در نمونه‌های با دو هفته پیش تیمار قارچی، $HClO_2$ کمتر مصرف شده که در نمودار مربوطه به‌صورت مقادیر جذب بیشتر در لیکور مصرف شده خود را نشان داده است.

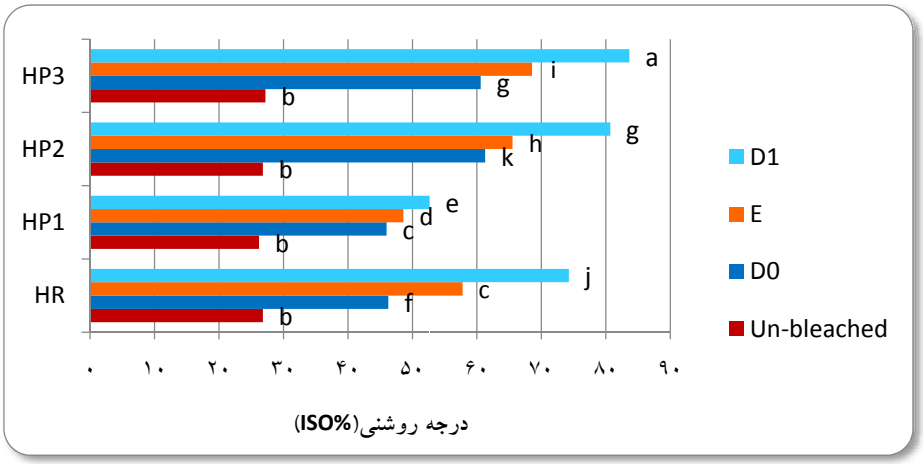
ارزیابی کاغذ دست‌ساز از نظر ویژگی‌های نوری

همان‌گونه که در شکل ۳ نیز مشاهده می‌شود با انجام رنگ‌بری برای هر تیمار، افزایش درجه روشنی با پیشرفت رنگ‌بری از فاز اول به فاز سوم قابل انتظار است؛ اما نکته جالب‌تر آنکه با افزایش زمان پیش‌تیمار در نمونه‌های خمیر

www.SID.ir

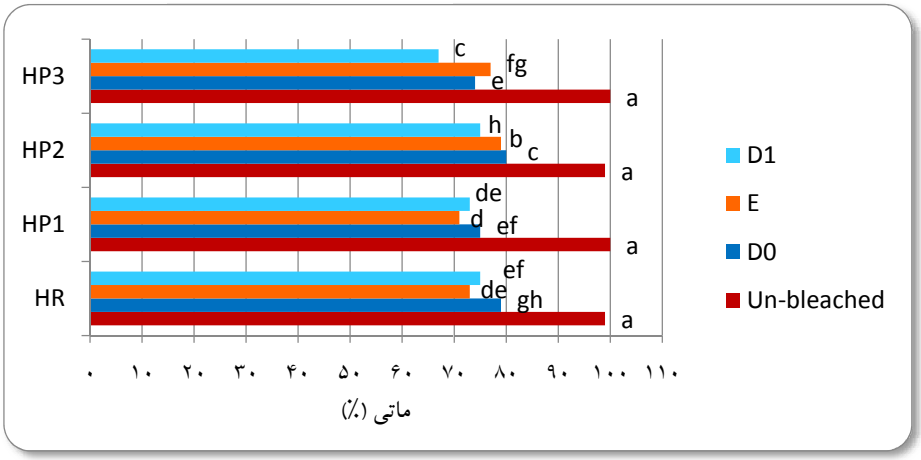
Archive of SID

گونه مورد پژوهش مشاهده می‌شود که در یک میزان مشخص مصرف مواد شیمیایی رنگ‌بری، درجه روشنی در نمونه‌های پیش تیمار شده در مقایسه با نمونه شاهد بالاتر است و هرقدر این زمان بیشتر شده این افزایش بیشتر خودش را نشان داده است.



شکل ۳- مقایسه میزان درجه روشنی در تیمارهای مختلف خمیرهای ممرز

در مورد ماتی نیز همان‌گونه که در شکل ۴ مشاهده می‌شود با انجام رنگ‌بری برای هر تیمار، افت ماتی اجتناب‌ناپذیر است، زیرا در اثر رنگ‌بری و خروج هر چه بیشتر لیگنین، انعطاف‌پذیری الیاف افزایش پیدا کرده؛ از این‌رو در هنگام شکل‌گیری بر روی توری، بیشتر درهم‌رفته و فضای کاغذ را می‌بندند. داده‌های ارائه شده در شکل مذکور نیز گویای آن است که با افزایش زمان پیش‌تیمار قارچی این افت بیشتر نمایان می‌شود.



شکل ۴- مقایسه ماتی تیمارهای مختلف خمیرهای ممرز

www.SID.ir

Archive of SID

بحث

در این تحقیق، خمیر کرافت زیستی گونه چوبی ممرز با استفاده از روش رنگ‌بری دوستدار محیط‌زیست ECF طی توالی DED رنگ‌بری شد. با توجه به عملکردهای پیشین آنزیم‌های قارچ رنگین‌کمان مورد استفاده، مشخص شده بود که این قارچ به‌طور گزینشی عمل نمی‌کند و علاوه بر حمله به لیگنین، به همی‌سلولز و سلولز چوب نیز حمله می‌کند (Rasooly Garmaroody 2011). همین موضوع باعث می‌شود که عمل تخریب کربوهیدرات‌ها هنگام فرایند پخت کرافت و متعاقب آن تشکیل گروه‌های اسیدی به‌ویژه هگزنورونیک اسیدها تشدید شده که اندازه‌گیری عدد کاپا را با خطا مواجه نموده و بیشتر از مقدار واقعی اندازه‌گیری شود (Rasooly Garmaroody 2011 و Suess 2010). گفتنی است که روند کاهش ویسکوزیته (جدول ۲) و نیز افزایش میزان هگزنورونیک اسیدها (شکل ۱) با افزایش زمان پیش تیمار مؤید همین مطلب است. گروه‌های هگزنورونیک اسید اساساً در خمیر سازی قلیایی و به‌ویژه کرافت پهن‌برگان از شاخه جنبی همی سلولز زایلان و در اثر تبدیل ۴- O- متیل – D – گلو کورونیک اسید (MeGlcA) به ۴- دی اکسی- ۴ اورونیک اسید (هگزورونیک اسید) حاصل می‌شود (Maria *et al.*, 2003). این موضوع می‌تواند در اثر عمل اکسیداسیون در رنگ‌بری نیز تشدید گردد. هگزنورونیک اسید باقی‌مانده بر روی خمیرها به‌طور منفی بر روی اندازه‌گیری عدد کاپا و نیز ثبات درجه روشنی آنها اثرگذار می‌باشد. به‌علاوه اینکه تخریب اکسایشی هگزورونیک اسید به دلیل عوامل اکسیدکننده رنگ‌بری به‌ویژه کلر و ازن، منجر به شکل‌گیری اکسالیک اسید می‌شود که می‌تواند به‌صورت اکسالات کلسیم در تجهیزات رنگ‌بری رسوب کند. همچنین با توجه به اینکه در هفته سوم پیش تیمار میزان هگزنورونیک اسید موجود در خمیر زیادتر است این امر باعث می‌شود که بخشی از مواد رنگ‌بری توسط این گروه‌های اسیدی مصرف شده، از این‌رو کارائی دی‌اکسید کلر در رنگ‌بری کمتر می‌شود که این موضوع خود را به‌صورت کاهش بازده رنگ‌بری نشان می‌دهد. روند کاهشی عدد میکروکاپا با افزایش زمان پیش تیمار نیز حکایت از اثر مثبت پیش تیمار قارچی خرده چوب‌ها بر روی دستیابی به خمیری با لیگنین پائین‌تر دارد. به‌علاوه، افزایش عدد کاپا در هفته سوم نیز ناشی از افزایش گروه‌های هگزنورونیک اسید در خمیر است (شکل ۱) که در هنگام اندازه‌گیری عدد کاپا پرمنگنات پتاسیم را مصرف نموده، از این‌رو عدد کاپا به‌صورت خطا با مقادیر بیشتری اندازه‌گیری می‌شوند (Evtuguin *et al.*, 2002).

علاوه بر این، پس از رنگ‌بری، به دلیل تخریب سلولز، انتظار بر کاهش نزولی روند ویسکوزیته است (Klemm1998) که در مورد همه نمونه‌های خمیر این موضوع رخ داده است. همچنین، با افزایش زمان پیش‌تیمار، میزان ویسکوزیته نیز در خمیرهای رنگ‌بری نشده کاهش می‌یابد که این موضوع نیز ناشی از عدم فعالیت گزینش‌پذیری کامل قارچ رنگین‌کمان است (Rasooly Garmaroody, 2011) که امری عادی است. بعلاوه، افزایش کاذب ویسکوزیته در هفته دوم ناشی از عمل استیلاسیون هنگام فرایند کرافت است که در گونه‌های پهن‌برگ و ازجمله ممرز در این تحقیق اتفاق می‌افتد و منجر به تبدیل همی سلولز به‌صورت استات زایلان یا استات گلوکومانان شده که این امر خود را به‌صورت افزایش کاذب ویسکوزیته نشان می‌دهد (Loo *et al.*, 2012).

در مورد مصرف مواد شیمیایی در رنگ‌بری، نتایج نشان داد که با افزایش زمان پیش‌تیمار خرده چوب‌ها، مصرف مواد شیمیایی رنگ‌بری کاهش می‌یابد، از این‌رو مقدار بیشتری از مواد به‌صورت مصرف نشده در لیکور پس از رنگ‌بری باقی می‌ماند. این موضوع بیانگر آن است که پیش تیمار خرده چوب‌ها با استفاده از قارچ باعث نرم‌سازی لیگنین شده، به‌طوری‌که در فرایند رنگ‌بری با مصرف مواد شیمیایی کمتر و سهولت بیشتری می‌توان آن را از دیواره سلولی الیاف خارج کرد (Erickson *et al.*, 1997).

فرایند پیش تیمار خرده چوب‌ها در مورد درجه روشنی خمیرهای رنگ‌بری نشده تأثیر قابل‌ملاحظه‌ای ندارد (Viikari and Lantto, Rasooly Garmaroody, 2011)

www.SID.ir

Archive of SID

2002;) ولی به دلیل نرم‌سازی ساختار لیگنین، می‌تواند فرایند رنگ‌بری را تسهیل نموده (Erickson *et al.*, 1997) و با افزایش زمان پیش تیمار، در یک مقدار مشخص مصرف ماده رنگ‌بری، درجه روشنی کاغذهای حاصل افزایش و ماتی آنها کاهش یابد.

در مجموع به نظر می‌رسد که پیش تیمار قارچی خرده چوب‌ها در مورد گونه ممرز بر قابلیت رنگ‌بری آن مؤثر عمل می‌نماید، هرچند میزان مصرف مواد شیمیایی در رنگ‌بری تا سه هفته پیش تیمار افزایش پیدا کرده، به‌طوری‌که مقادیر جذب مواد شیمیایی در لیکور مصرف شده رنگ‌بری سیر نزولی را نشان می‌دهد.

سپاسگزاری

این تحقیق با حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه شهید بهشتی در قالب یک طرح تحقیقاتی انجام شده است که بدین‌وسیله نویسندگان بر خود لازم می‌دانند تا از شخص معاون پژوهشی و فناوری وقت جناب آقای دکتر مسعودی و همکاران حوزه معاونت فوق تشکر و قدردانی نمایند.

منابع مورد استفاده

-Ahmed, A., Scott, G. M., Akhtar, M. & Meyers, G.C., 1998. Biokraft pulping of kenaf and its bleachability. TAPPI proceedings, North American nonwood fiber symposium, feb. 17-18, Atlanta, Georgia.

-Akhtar, M., 1994. Biomechanical of aspen wood chips with three strain of *Ceriporiopsis subvermispora.* Holzforschung, 48(3), 199-202.

-Akhtar, M., Attridge, M.C. and Blanchette, R.A., 1992a. The white-rot fungus *Ceriporiopsis subvermispora* saves electrical energy and improves strength properties during biomechanical pulping of wood. 5th international conference on biotechnology in pulp and paper industry, Kyoto, Japan, May 27-30, 3-8.

-Akhtar, M., Attridge, M.C., Myers, G.C. & Blanchette, R.A., 1993. Biomechanical pulping of loblolly pine chips with selected white-rot fungi. Holzforschung, 47(1), 36-40.

-Akhtar, M., Scott, G.M., Swaney, R.E. and Kirk, T.K., 1998. Overview of biomechanical and biochemical pulping research. Forest products Laboratory, U.S. Department of Forest service, Madison, U.S.A.

-Copur, Y. and Tozluoglu, A., 2007. The effect of AQ and $NaBH_4$ on bio-kraft delignification (*C. Subvermispora*) of Brutia pine chips. Faculty of forestry, duzce university, Turkey.

-Eriksson, K.E.L., 1998. Biotechnology in pulp and paper industry: An Overview. American chemical society, chapter 1, 2-14.

-Evtuguin, D.V., Daniel, A.I.D. and Pascoal Neto, C., 2002. Determination of Hexenuronic Acid and Residual Lignin in Pulps by UV Spectroscopy in Cadoxen Solutions. Journal of Pulp and Paper Science, 28(6):189-192.

-Gierer, J., 1982. The Chemistry of Delignification, Holzforschung, 36, 55– 64.

-Kirk, T., Koning, J.W., Burgess, R.R., Akhtar, M., Blanchette, R. A, Cameron D.C., Cullen, D., Kersten, P. j., Lightfoot, E.N., Meyers, G.C., Sachs, I., Sykes, M. and Wall, M.B., 1993. Biopulping: A Glimpse of the future? FLP-RP-523, U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, Madison,WI.

-Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U., Wagenknecht W., 1998. Comprehensive Cellulose Chemistry V1, Fundamentals and Analytical Methods. WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim.

-Kolar, J. J., Lindgren, B. O. & Pettersson B., 1983. Chemical reactions in chlorine dioxide stages of pulp bleaching; Wood Science and Technology. 17, 117 – 128.

-Leathman, G.F.; Myers, G.C.; Wegner, T.H. & Blanchette, R.A., 1990b. Biomechanical pulping of aspen chips: energy saving and optical properties resulting from different fungal treatment, Tappi journal, 73(3), 249-255.

-Leathman, Gary F.ed., 1990a. Frontiers in industrial mycology. Chapman and hall, chaper 7.

-Maria J. M.C. Barroca and M. Graca V. S. & Carvalh, O., 2003. Influence of Hexenuronic Acids on Consumption of Chlorine Dioxide and On Kappa Number in Do Bleaching Stage. Department Of Chemical Engineering, University Of Coimbra Polo Ll – Pinhal Marrocos 3030 Combra Portugal.

-Loo, M. M. L., Hashim, R. & Leh, C.P., 2012. Recycleacing of valueless paper dust to a low grade cellulose acetate: effects of pretreatments on acetylation. BioResources, 7(1), 1068-1083.

-Mendonca, R., Guerra, A. & Ferraz, A., 2002. Delignification of Pinus taeda wood chips treated with Ceriporiopsis subvermispora for preparing high-yield kraft pulps. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 77, 411- 418.

-Messner, K., Koller, K., Wall, M.B., Akther, M. and Scott,

www.SID.ir

Archive of SID

-Scott, G.M., Akhtar, M., Swaney, R. E., and Houtman, C.J., 2002. Recent development in biopulping technology at Madison WI. Biotechnology in pulp and paper industry, Elsevier science B.V., 61-71.

-Suess, H.U., 2010. Pulp Bleaching Today. Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin/New York, 320p.

-Viikari, L and Lantto, R., 2002. Biotechnology in the Pulp and Paper Industry. 8th ICBPPI Meeting, Elsevier Science, vol. 21, 344p.

-Wall, M.B., Stafford, G., Noel, Y., Fritz, A., Iverson, S. & Farrell, R.L., 1996. Treatment with Ophiostoma piliferum improves chemical pulping efficiency. In: Biotechnology in the pulp and paper industry: Recent advances in applied and fundamental research. Proceedings of the 6th International Conference on Biotechnology in the Pulp and Paper Industry. Eds. E. Srebotnik & K. Messner, 205–210. Facultas-Universitätsverlag, Vienna, Austria

G.M., 1998. Fungal treatment of wood chips for chemical pulping. In: Environmentally friendly technologies for the pulp and paper industry (Eds. R.A. Young and M. Akther), John Wiley and Sons, Inc., pp. 385-398.

-Messner, K., Koller, K., wall, M. B., Akhtar, M. & Scott, G.M., 1998. Fungal treatment of wood chips for chemical pulping. John Wiley & sons, Inc.

-Nikkhah dafchahi, M. & Resalati, H., 2012. Evaluation of pre-hydrolized soda-AQ dissolving pulp from populous deltoids using an ODED bleaching sequences. BioResources 7(3): 3283-3292.

-Rasooly Garmaroody, E., Resalati, H., Fardim, P., Hosseini, S.Z., Rahnama, K., Saraeeyan, A. and Mirshokraee, S. A., 2011. The effects of fungi pre-treatment of poplar chips on the kraft fiber properties, Bioresource technology, 102: 4165-4170.

-Resalati, H., 2002. Privention and lacking of pollution in pulp and paper industry. 1st conference of Privention and lacking of pollution in process industries. Tehran.

www.SID.ir

Archive of SID

Effect of Hornbeam chips fungal pre-treatment on bleachability of its Bio-kraft pulp

E. Rasooly Garmaroody[1*] and I. Mohammadi[2]

1*-Corresponding Author, Assistant Prof., Department of Cellulose and Paper Technology, Shahid Beheshti University, Zirab campus, Mazandaran, Iran, Email: e_rasooly@sbu.ac.ir
2-M.Sc., Department of Cellulose and Paper Technology, Shahid Beheshti University, Zirab campus, Mazandaran, Iran

Received: Jan., 2015 Accepted: Dec., 2015

Abstract

Bio-kraft pulp made from Hornbeam chips pre-treated by fungal (1, 2 and 3 weeks) was used for the investigation of its bleachability by DED sequence. Before and after of the each DED step, pulps and bleaching spent liquors was analyzed and then 60g/m^2 standards handsheets were made from above pulps and optical properties of the handsheets were measured. Results showed that by increasing in chips pre-treatment time, lignin contents of pulps was reduced more extensively after DED steps. Also, pulp viscosity and DP were also reduced by increasing in pre-treatment time and hexenuronic acids were increased due to none selectivity of fungi. Fungal pre-treatment of chips did not significantly influence the brightness of unbleached pulps but due to softening the lignin structure, improved bleaching process as with increasing in pre-treatment time brightness increased and opacity decreased. Generally, it seems that Hornbeam chips fungal pre-treatment has good efficiency on its pulp bleachability, although chemical consumption in bleaching increased up to 3 weeks pre-treatment.

Keywords: DED sequence, bleachability, Bio-kratf pulp, fungal pre-treatment, hornbeam.

www.SID.ir