



دانشگاه گوارز و منابع طبیعی گرگان

مجله پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل

جلد هجدهم، شماره سوم، ۱۳۹۰

www.gau.ac.ir/journals

تأثیر استفاده از کاتالیزور اسیدی در پیش استخراج با آب داغ بر تولید خمیر کاغذ سودا-آنتراکینون از ساقه کنف

حسین رسالتی^۱، *محمدتقی اسداله‌زاده^۲ و علی قاسمیان^۳

^۱استاد گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ^۲آکارشناس ارشد صنایع خمیر و کاغذ دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان و عضو باشگاه پژوهشگران جوان دانشگاه آزاد اسلامی واحد نور، ^۳دانشیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

تاریخ دریافت: ۸۸/۱۰/۱۵؛ تاریخ پذیرش: ۹۰/۳/۱۰

چکیده

در این پژوهش، خرده‌های کنف قبل از فرآیند خمیرسازی به‌وسیله آب داغ و آب داغ کاتالیز شده با اسید با هدف کاهش وزن در محدوده ۸/۵، ۱۱/۵ و ۱۴/۵ درصد براساس وزن خشک خرده‌های کنف، پیش استخراج شدند. خرده‌های کنف پیش استخراج شده و پیش تیمار نشده (شاهد) با روش سودا-آنتراکینون و در سه زمان پخت ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه تبدیل به خمیرکاغذ شدند. نتایج مرحله پیش استخراج نشان داد که با افزودن کاتالیزور اسیدی (اسیدسولفوریک)، زمان پیش استخراج برای دستیابی به کاهش وزن مشخص کاهش یافته است. نتایج خمیرسازی نشان داد که با افزایش زمان پخت و نیز با افزایش میزان درصد کاهش وزن خرده‌های کنف در مرحله پیش استخراج، بازده خمیرکاغذ کاهش یافت. بین خرده‌های کنف پیش استخراج نشده (شاهد) و پیش استخراج شده با کاهش وزن ۸/۵، ۱۱/۵ و ۱۴/۵ درصد، به لحاظ میانگین بازده و عدد کاپای خمیرکاغذ در زمان پخت ثابت، اختلاف معنی‌دار آماری در سطح ۱ درصد وجود داشت، به طوری که خمیرکاغذ شاهد دارای بیشترین بازده و عدد کاپا و خمیرکاغذ حاصل از خرده‌های کنف پیش استخراج شده با کاهش وزن ۱۴/۵ درصد، دارای کمترین بازده بوده‌اند. هم‌چنین، بین خرده‌های کنف پیش استخراج نشده (شاهد)

*مسئول مکاتبه: mtasadollahzade@gmail.com

و پیش استخراج شده با آب داغ و کاتالیز شده با اسید در هر یک از سطوح کاهش وزن ۸/۵، ۱۱/۵ و ۱۴/۵ درصد، به لحاظ بازده خمیرکاغذ، اختلاف معنی‌دار آماری در سطح ۱ درصد وجود داشته و خمیرکاغذ شاهد و خمیرکاغذ حاصل از خرده‌های کنف پیش استخراج شده با آب داغ به ترتیب بیشترین و کمترین بازده را داشتند. بین خرده‌های کنف پیش استخراج نشده (شاهد) و پیش استخراج شده، به لحاظ میانگین عدد کاپای خمیرکاغذ در مقادیر کاهش وزن برابر نیز در سطح ۱ درصد اختلاف معنی‌دار بوده است اما بین میانگین عدد کاپای خمیرکاغذهای حاصل از خرده‌های کنف پیش استخراج شده با آب داغ و کاتالیز شده با اسید اختلاف معنی‌داری مشاهده نشد. نتایج مربوط به ویژگی‌های فیزیکی و مقاومتی کاغذهای دست‌ساز نشان داد که با افزایش میزان درصد کاهش وزن خرده‌های کنف پیش استخراج شده از ۸/۵ به ۱۴/۵ درصد، مقادیر مقاومت‌های مختلف خمیرکاغذهای حاصل برای هر دو روش پیش استخراج کاهش یافته است. از سوی دیگر، مقادیر مقاومتی خمیر کاغذهای حاصل از خرده‌های کنف پیش استخراج شده با آب داغ در مقایسه با نمونه‌های پیش استخراج شده با کاتالیزور اسیدی، اغلب کمتر بوده است.

واژه‌های کلیدی: کنف، پیش استخراج، سودا-آنتراکینون، آب داغ

مقدمه

به دنبال مصرف روزافزون انرژی در جهان، این سوال مهم به وجود می‌آید که آیا منابع انرژی‌های فسیلی در قرن‌های آینده جوابگوی نیاز انرژی جهان برای بقا تکامل و توسعه خواهند بود یا خیر؟ در جهان کنونی مسائل زیست‌محیطی و تغییرات آب و هوایی ناشی از مصرف سوخت‌های فسیلی و تمرکز گازهای گلخانه‌ای از یک طرف و گرانی و محدود بودن این سوخت‌ها از سوی دیگر زمینه‌های تحول در استفاده وسیع از انرژی‌های تجدیدپذیر را فراهم نموده است. یکی از این انرژی‌های تجدیدپذیر که به تازگی توجه زیادی به آن می‌شود، انرژی زیست توده^۱ می‌باشد (نشریه سازمان انرژی‌های نو ایران، ۲۰۰۸). بنا به تعریف، فرآیندهای تبدیل زیست توده به سوخت، انرژی و مواد شیمیایی را زیست پالایشگاه^۲ می‌نامند. با توجه به نقش زیست پالایشگاه در احیای محیط زیست،

1- Biomass

2- Biorefinery

می‌توان نتیجه گرفت که در آینده زیست توده مهم‌ترین ماده اولیه برای تهیه مواد شیمیایی صنعتی خواهد بود (آریائی منفرد و همکاران، ۲۰۰۸). به تازگی در کشورهای صنعتی و پیشرفته، زیست پالایشگاه به‌عنوان بخشی از فرآیند تولید خمیرکاغذ محسوب می‌شود. بدین صورت که، کارخانه‌های تولیدکننده خمیرکاغذ با استخراج همی سلولزها قبل از فرآیند خمیرسازی (پخت) و فرآورش آنها برای تولید سوخت و مواد شیمیایی، موجب افزایش سوددهی خود خواهند شد. در اثر پیش استخراج مواد لیگنوسلولزی قبل از پخت، همی سلولزها به‌طور جزئی به‌صورت الیگومرها و مونومرها استخراج می‌شوند که با تخمیر مونوساکاریدهای استخراج شده می‌توان اتانول تهیه کرد و به مصرف سوخت رساند. در ضمن، یکی از دلایل اصلی برای پیش استخراج همی سلولزها آن است که ارزش حرارتی آنها نصف لیگنین می‌باشد ($13/6 \text{ MJ/Kg}$ در مقابل 27 MJ/Kg). بنابراین سوزاندن آنها در کوره بازیابی مقرون به صرفه نیست. از سوی دیگر، همی سلولزها طی خمیرسازی قلیایی به مخلوط پیچیده‌ای از اسیدهای قندی تجزیه می‌شوند که جداسازی و تصفیه آنها از مایع پخت سیاه مشکل می‌باشد و بهتر است در مرحله پیش استخراج خارج شوند (یون و وان هینینگن، ۲۰۰۸).

رایج‌ترین روش‌های تجاری برای استخراج همی سلولزها شامل پیش بخاردهی به‌منظور آزادسازی اسیدهای خنثی چوب (خود هیدرولیز^۱) و به دنبال آن استخراج به‌وسیله آب یا توسط مقادیر کمی از اسیدهای معدنی (اسید سولفوریک یا اسید هیدروکلریک) یا همان هیدرولیز اسیدی هستند. سایر روش‌ها برای استخراج همی سلولزها، شامل محلول‌های قلیایی ملایم با و بدون افزودن کاتیون‌ها مانند سدیم، پتاسیم، لیتیم و بورات در درجه حرارت‌های کم و استفاده از حلال‌هایی از قبیل الکل‌ها می‌باشند (الذجانی و تیشنر، ۲۰۰۸). اما، تأثیر همه این فن‌آوری‌های استخراج بر روی شرایط تولید و کیفیت خمیرکاغذ هنوز به‌خوبی ارزیابی نشده و به‌طور کلی تحقیقات کمی بر روی استخراج و کاربرد همی سلولزها قبل از فرآیند خمیرسازی انجام شده است. مندرس و همکاران (۲۰۰۹)، فرنسیس و همکاران (۲۰۰۷)، امیدون و همکاران (۲۰۰۶) و تستوا (۲۰۰۶)، با پیش تیمار خرده‌چوب‌ها قبل از خمیرسازی به وسیله آب داغ و اسید رقیق (و یا کاتالیز شده با اسید) به این نتیجه رسیدند که بازده کل خمیرکاغذهای حاصل از خرده چوب‌های پیش تیمار شده (بر اساس ماده اولیه) کمتر از خمیرکاغذ شاهد می‌باشد. در حالی که سرعت لیگنین‌زدایی خرده چوب‌های پیش تیمار شده در عدد کاپای

1- Autohydrolysis

یکسان نسبت به خرده چوب‌های پیش تیمار نشده (شاهد) بیشتر بوده و خرده چوب‌های پیش تیمار شده در مقایسه با خرده چوب‌های پیش تیمار نشده (شاهد)، برای دستیابی به عدد کاپای معین نیاز به فاکتور H کمتری دارند. نتایج این تحقیقات، تأثیر مثبت پیش تیمار را در خصوص مصرف قلیا و قابلیت رنگبری تصدیق نمود. به علاوه، در اعداد کاپای یکسان، گرانیوی خمیرکاغذهای حاصل از خرده چوب‌های پیش تیمار شده نسبت به خرده چوب‌های پیش تیمار نشده (شاهد) بیشتر بود. فریدریک و همکاران (۲۰۰۸) به ارزیابی فنی و اقتصادی تولید هم‌زمان اتانول و الیاف سلولزی حاصل از کاج جنوبی^۱ پرداختند. به این صورت که با استخراج همی سلولزها از کاج جنوبی به وسیله هیدرولیز اسید رقیق، خرده چوب‌های پیش استخراج شده جهت تولید الیاف سلولزی، لیگنین‌زدایی شدند. نتایج نشان داد که بعد از پیش هیدرولیز اسیدی، سرعت هیدرولیز قلیایی سلولز طی لیگنین‌زدایی کرافت افزایش می‌یابد.

با توجه به پتانسیل گونه کنف در جهت تأمین ماده لیگنوسلولزی مورد نیاز صنعت خمیر و کاغذ، و از طرفی به علت دارا بودن مقادیر به نسبت زیاد همی سلولزها به ویژه پنتوزان‌ها، این گونه به عنوان ماده مورد نظر برای این تحقیق در نظر گرفته شده است. همچنین، از آنجا که pH مرحله پیش استخراج تأثیر به سزایی روی فرآیند هیدرولیز و کاهش وزن خرده‌های کنف دارد، از این رو این امر ضرورت پیدا کرد تا تأثیر پیش استخراج با آب داغ خالص و آب داغ کاتالیز شده با اسید بر کاهش وزن خرده‌های کنف پیش استخراج شده، شرایط تولید و کیفیت خمیرکاغذ سودا-آنتراکینون بررسی گردد.

مواد و روش‌ها

کنف مورد استفاده، رقم ۷۳۶ بوده که بذر آن در داخل محوطه دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان کاشته شد. پس از برداشت ساقه‌ها و قطع شاخه و برگ‌های آن‌ها، ساقه‌ها جهت ادامه کار به آزمایشگاه منتقل شدند. ساقه‌های کنف توسط قیچی باغبانی به قطعات ۲/۵-۲ سانتی‌متری تبدیل و در محیط آزمایشگاه هوا خشک شده و سپس، به منظور عدم تبادل رطوبت با محیط در داخل کیسه‌های پلاستیکی قرار گرفتند.

فرآیند پیش استخراج خرده‌های کنف با آب مقطر خالص و آب مقطر کاتالیز شده با اسید و توسط دیگ پخت 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 دماهای ۱۳۰، ۱۴۰ و ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد، زمان‌های ۸، ۱۵، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ دقیقه و اضافه نمودن ۵ میلی‌لیتر اسید سولفوریک ۵ درصد (معادل ۰/۲۵۸ گرم اسید سولفوریک به ازای ۱۰۰ گرم از خرده‌های کنف) به حجم مشخص آب مقطر برای هر بار پیش استخراج بودند. با اضافه کردن این مقدار اسید سولفوریک به حجم مشخص آب مقطر (با توجه به نسبت مایع به خرده‌های کنف ۶ به ۱) مقدار pH آب مقطر به ۲/۳۵ تنزل پیدا کرد. با توجه به نتایج به‌دست آمده در مرحله پیش استخراج با آب داغ، زمان پیش استخراج در حالت استفاده از کاتالیزور اسیدی، با هدف دستیابی به کاهش وزن در حدود 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 ۸۰-۷۰ درجه سانتی‌گراد بر روی الک با مش ۲۰۰ کاملاً شستشو شدند. این عمل برای جلوگیری از رسوب مجدد همی سلولزها بر روی خرده‌های کنف انجام گرفت. سپس خرده‌های پیش استخراج شده، هوا خشک شدند و رطوبت آن‌ها تعیین گردید.

فرآیند 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 به شرح زیر بود: مقدار خرده‌های کنف، ۱۰۰ گرم (بر اساس وزن خشک)؛ قلیائیت فعال بر مبنای هیدروکسید سدیم، ۲۷ درصد (بر اساس وزن خشک خرده‌های کنف)؛ مقدار آنتراکینون، ۰/۱ درصد (بر اساس وزن خشک خرده‌های کنف)؛ نسبت مایع پخت به خرده‌های کنف، ۸ به ۱؛ دمای بیشینه 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 به‌دست آمده، بر روی الک با مش ۲۰۰ انجام گردید. سپس به‌منظور

جداسازی کلوخه‌های الیاف، خمیرهای حاصل به‌وسیله پراکنده ساز الیاف^۱ با دور ثابت و به مدت ۶ دقیقه جداسازی شدند. مجدداً خمیرها بر روی الک با مش ۲۰۰ کاملاً شستشو و آبگیری شده و هوا خشک شدند. در نهایت بازده خمیرکاغذها با روش توزین و عدد کاپا بر اساس استاندارد تاپی^۲ به شماره ۹۹-om ۲۳۶ T اندازه‌گیری شدند.

خمیرکاغذهای حاصل از خرده‌های کنف پیش استخراج شده تا کاهش وزن حدوداً ۸/۵، ۱۱/۵ و ۱۴/۵ درصد و همچنین خرده‌های کنف پیش استخراج نشده (شاهد) که دارای محدوده عدد کاپای ۱۸±۰/۵ بودند، توسط پالایشگر PFI mill و بر اساس استاندارد تاپی به شماره ۰۰- sp ۲۴۸ T تا رسیدن به درجه روانی در حدود ۳۰۰ میلی‌لیتر استاندارد کانادایی^۳ پالایش شدند (تمام خمیرها با دور پالایش یکسان ۳۰۰۰ دور به محدوده درجه روانی ۲۰±۳۰۰ CSF رسیدند). سپس کاغذهای دست‌ساز ۶۰ گرمی با توجه به استاندارد تاپی شماره ۰۲- sp ۲۰۵ T تهیه شده و خواص آنها شامل مقاومت کششی، مقاومت به ترکیدن، مقاومت به پارگی و ضخامت به‌ترتیب براساس استانداردهای آئین‌نامه تاپی به شماره‌های ۰۱- om ۴۹۴ T، ۰۲- om ۴۰۳ T، ۰۴- om ۴۱۴ T و ۰۵- om ۴۱۱ T اندازه‌گیری گردیدند.

تجزیه و تحلیل آماری: کلیه محاسبات آماری با آزمون فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام شد. بعد از تشکیل جدول تجزیه واریانس با توجه به معنی‌دار بودن فاکتورهای مستقل و متقابل، گروه‌بندی آنها با آزمون LSD صورت گرفت.

نتایج و بحث

جدول ۱ مقادیر کاهش وزن خرده‌های کنف و pH مایع استخراج شده بعد از مرحله پیش استخراج با آب داغ و جدول ۲ مقایسه پیش استخراج با آب داغ و پیش استخراج با آب داغ کاتالیز شده با اسید را برای دستیابی به ۳ سطح مختلف و مورد نظر کاهش وزن نشان می‌دهند.

1- Disintegrator

2- TAPPI (Technical Association of Pulp and Paper Industries)

3- Canadian Standard Freeness (CSF)

جدول ۱- مقادیر کاهش وزن خرده‌های کنف و pH مایع استخراج شده بعد از مرحله پیش استخراج با آب داغ

دما (درجه سانتی‌گراد)	زمان(دقیقه)	pH مایع استخراج شده	کاهش وزن (درصد)
	۱۵	۵/۰۷	۷/۸۸
	۳۰	۴/۸۷	۸/۷۶
۱۳۰	۴۵	۴/۷۱	۹/۷۵
	۶۰	۴/۶	۱۱/۶۴
	۱۵	۴/۸۹	۱۰/۱۳
	۳۰	۴/۷۵	۱۱/۳۹
۱۴۰	۴۵	۴/۶۸	۱۲/۲۵
	۶۰	۴/۵۸	۱۳/۰۲
	۱۵	۴/۸۷	۱۲/۸۸
	۳۰	۴/۶۴	۱۴/۳۴
۱۵۰	۴۵	۴/۴۸	۱۵/۰۲
	۶۰	۴/۳۳	۱۷/۱۲

جدول ۲- مقایسه پیش استخراج با آب داغ و کاتالیز شده با اسید

دما (درجه سانتی‌گراد)	نوع پیش استخراج	زمان (دقیقه)	pH مایع استخراج شده	کاهش وزن (درصد)
	آب داغ خالص	۳۰	۴/۸۷	۸/۷۶
۱۳۰	آب داغ کاتالیز شده با اسید	۸	۴/۷۲	۹/۰۳
	آب داغ خالص	۳۰	۴/۷۵	۱۱/۳۹
۱۴۰	آب داغ کاتالیز شده با اسید	۱۵	۴/۵۴	۱۱/۶
	آب داغ خالص	۳۰	۴/۶۴	۱۴/۳۴
۱۵۰	آب داغ کاتالیز شده با اسید	۱۵	۴/۲۴	۱۴/۳۳

جدول ۱ نشان می‌دهد که مقادیر کاهش وزن خرده‌های کنف و pH مایع استخراج شده با افزایش دما و زمان پیش استخراج، به ترتیب افزایش و کاهش می‌یابند؛ به این 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 یا خروج بیشتر ترکیبات به ویژه همی سلولزها و تا حدودی لیگنین و مواد استخراجی و همچنین خروج بیشتر گروه‌های اسیدی به ویژه گروه‌های استیل همی سلولزها و تشکیل اسید استیک را به همراه دارد (تستووا، ۲۰۰۶؛ یون و وان هینینگن، ۲۰۰۸؛ آلدجانی و تیشنر، ۲۰۰۸؛ فریدریک و همکاران، ۲۰۰۸). با تجزیه و تحلیل آماری کاهش وزن خرده‌های کنف و pH مایع استخراج شده، مشخص شد که اثرات مستقل و اثر متقابل دما و زمان پیش استخراج در سطح ۱ درصد معنی دار است.

جدول ۲ نشان می‌دهد که با اضافه کردن مقدار بسیار کم اسید سولفوریک به مرحله پیش استخراج با آب داغ، زمان مورد نیاز برای دستیابی به یک مقدار مشخص و مورد نظر کاهش وزن، کاهش می‌یابد چون با افزودن کاتالیزور اسیدی، سرعت هیدرولیز و یا انحلال ترکیبات تشکیل دهنده ماده لیگنوسولوزی به ویژه همی سلولزها افزایش می‌یابد (تستووا، ۲۰۰۶؛ فریدریک و همکاران، ۲۰۰۸). علت کمتر بودن pH مایع استخراج شده در پیش استخراج کاتالیز شده با اسید نسبت به پیش استخراج با آب داغ در یک مقدار کاهش وزن تقریباً برابر، وجود مقدار کم اسید سولفوریک اضافه شده و در نتیجه غلظت بیشتر اسید در مایع استخراج شده بعد از پیش استخراج کاتالیز شده با اسید می‌باشد.

جدول ۳، مقادیر بازده و عدد کاپای خمیرکاغذهای حاصل از خرده‌های کنف پیش استخراج شده با آب داغ و کاتالیز شده با اسید در سه سطح کاهش وزن ۸/۵، ۱۱/۵ و ۱۴/۵ درصد و بازده و عدد کاپای خمیرکاغذهای حاصل از خرده‌های کنف پیش استخراج نشده (شاهد) را در سه زمان پخت ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه نشان می‌دهد.

همان‌طور که در جدول ۳ نشان داده شده است، با افزایش زمان پخت و میزان کاهش وزن خرده‌های کنف در مرحله پیش استخراج، بازده خمیرکاغذ کاهش یافته است. مقایسه میانگین‌ها نشان می‌دهد که در زمان پخت ثابت، خمیرکاغذ شاهد (بدون پیش استخراج) و خمیرکاغذ حاصل از خرده‌های کنف پیش استخراج شده با کاهش وزن ۱۴/۵ درصد (در هر دو حالت پیش استخراج) به ترتیب بیشترین و کمترین بازده را دارند. از آن جا که در مرحله پیش استخراج، برخی از ترکیبات تشکیل دهنده مواد لیگنوسولوزی به ویژه همی سلولزها و تا حدودی لیگنین، سلولز و مواد استخراجی خارج می‌شوند (تستووا، ۲۰۰۶؛ یون و وان هینینگن، ۲۰۰۸؛ آلدجانی و تیشنر، ۲۰۰۸؛ فریدریک و همکاران، ۲۰۰۸) بنابراین هر قدر میزان مواد استخراج شده در مرحله پیش استخراج بیشتر شود، بازده

حسین رسالتی و همکاران

خمیرکاغذ حاصل نسبت به وزن اولیه خرده‌های کنف کمتر می‌گردد. از سوی دیگر، طی پیش استخراج، همی سلولزها به قطعات کوچکتری تجزیه می‌شوند که خروج آن‌ها در مرحله خمیرسازی قلیایی آسان‌تر می‌شود. به عبارتی، با افزایش شدت پیش استخراج و به دنبال آن افزایش مقدار مواد استخراج شده، قابلیت همی سلولزها و سلولز نسبت به استخراج طی خمیرسازی قلیایی افزایش می‌یابد (فریدریک و همکاران، ۲۰۰۸).

جدول ۳- بازده و عدد کاپای خمیرکاغذهای حاصل از خرده‌های کنف پیش استخراج شده و پیش استخراج نشده

تیمار	ماده اولیه	میزان کاهش وزن (درصد)	زمان پخت (دقیقه)	بازده (درصد)	عدد کاپا
۱			۶۰	۴۶	۲۱/۳۳
۲	پیش استخراج نشده (شاهد)	۰	۹۰	۴۴/۸۶	۲۰/۱۸
۳			۱۲۰	۴۲/۵۸	۱۸/۳۵
۴			۶۰	۴۵/۲	۱۸/۸۶
۵		۸/۵	۹۰	۴۲/۷۸	۱۷/۲۵
۶			۱۲۰	۴۱/۲۵	۱۶/۳۲
۷			۶۰	۴۱/۵۳	۱۸/۴۵
۸	پیش استخراج شده با آب داغ	۱۱/۵	۹۰	۴۰/۷۸	۱۶/۱۵
۹			۱۲۰	۳۹/۵۷	۱۶
۱۰			۶۰	۴۱/۴۴	۱۷/۶۶
۱۱		۱۴/۵	۹۰	۳۹/۵۶	۱۷/۱۸
۱۲			۱۲۰	۳۷/۱۷	۱۶/۲۴
۱۳			۶۰	۴۵/۵	۱۸/۰۵
۱۴		۸/۵	۹۰	۴۳/۵۴	۱۷/۶
۱۵			۱۲۰	۴۱/۹۲	۱۶/۳۸
۱۶			۶۰	۴۲/۶۱	۱۸/۰۷
۱۷	کاتالیز شده با اسید	۱۱/۵	۹۰	۴۱/۴۵	۱۶/۵
۱۸			۱۲۰	۳۹/۶۹	۱۵/۳۱
۱۹			۶۰	۴۲/۳۳	۱۸
۲۰		۱۴/۵	۹۰	۴۰/۳۸	۱۷/۴۵
۲۱			۱۲۰	۳۸/۵۸	۱۶/۳۸

گروه‌بندی اثر مستقل میزان کاهش وزن خرده‌های کنف، از حالت بدون پیش استخراج (شاهد) تا ۱۴/۵ درصد کاهش وزن در هر دو روش پیش استخراج، نشان می‌دهد که خمیرکاغذ شاهد و خمیرکاغذ حاصل از خرده‌های کنف پیش استخراج شده با کاهش وزن ۱۱/۵ درصد (در هر دو روش پیش استخراج) به ترتیب بیشترین و کمترین عدد کاپا را دارند. در اثر خروج برخی ترکیبات از خرده چوب‌ها طی پیش استخراج، حجم تهی^۱ در ساختار خرده چوب‌ها افزایش می‌یابد که این امر منجر به نفوذ سریع‌تر و راحت‌تر مواد شیمیایی پخت به داخل خرده چوب‌ها، تسریع لیگنین‌زدایی و خروج سریع‌تر لیگنین می‌گردد (امیدون و همکاران، ۲۰۰۶). از این تحلیل این طور می‌توان نتیجه گرفت که هر چه میزان کاهش وزن خرده‌های کنف 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 خمیرکاغذهای حاصل از خرده‌های کنف پیش استخراج شده با کاهش وزن ۱۱/۵ درصد کمتر از میانگین عدد کاپای خمیرکاغذهای حاصل از خرده‌های کنف پیش استخراج شده با کاهش وزن ۱۴/۵ درصد است، که علت آن ناشناخته می‌باشد و نیاز به تحقیق و بررسی دارد. گروه بندی اثر مستقل زمان پخت بر روی عدد کاپا نشان می‌دهد که با افزایش زمان پخت، لیگنین‌زدایی افزایش و عدد کاپا کاهش می‌یابد. جدول‌های ۴ و ۵ نشان می‌دهند که تأثیر زمان پخت و میزان کاهش وزن خرده‌های کنف بر روی بازده و عدد کاپای خمیرکاغذهای حاصل، در سطح ۱ درصد معنی‌دار است.

جدول ۴- تجزیه واریانس بازده خمیرکاغذهای حاصل از خرده‌های کنف پیش استخراج نشده و پیش استخراج شده

منبع تغییرات	درجه آزادی	مجموع مربعات	میانگین مربعات	F محاسبه شده
میزان کاهش وزن (از ۰ تا ۱۴/۵ درصد)	۳	۱۴۳/۶۶۰۲	۴۷/۸۸۶۷	۹۵۱/۵۵**
زمان پخت	۲	۶۹/۵۴۶۰	۳۴/۷۷۳۰	۶۹۰/۹۷**
میزان کاهش وزن × زمان پخت	۶	۵/۷۹۵۷	۰/۹۶۵۹	۱۹/۱۹**
خطا	۲۴	۱/۲۰۷۸	۰/۰۵۰۳	
کل	۳۵	۲۲۰/۲۰۹۸		

1- Void Volume

جدول ۵- تجزیه واریانس عدد کاپای خمیرکاغذهای حاصل از خرده‌های کنف پیش استخراج نشده و پیش استخراج شده

منبع تغییرات	درجه آزادی	مجموع مربعات	میانگین مربعات	F محاسبه شده
میزان کاهش وزن (از ۰ تا ۱۴/۵ درصد)	۳	۵۵/۸۶۰۷	۱۸/۶۲۰۲	۲۰۴۹۹/۳**
زمان پخت	۲	۳۳/۴۲۱۵	۱۶/۷۱۰۸	۱۸۳۹۷/۲**
میزان کاهش وزن × زمان پخت	۶	۴/۴۸۴۲	۰/۷۴۷۴	۸۲۲/۸**
خطا	۲۴	۰/۰۲۱۸	۰/۰۰۰۹	
کل	۳۵	۹۳/۷۸۸۳		

با توجه به جدول ۳، در زمان پخت ثابت، خمیرکاغذ شاهد و خمیرکاغذ حاصل از خرده‌های کنف پیش استخراج شده با آب داغ به‌ترتیب بیشترین و کمترین بازده را دارند. بیشتر بودن بازده خمیرکاغذ شاهد در مقایسه با بازده خمیرکاغذهای حاصل از خرده‌های کنف پیش استخراج شده می‌تواند علاوه بر تجزیه نشدن و انحلال همی سلولزها به‌ویژه در pH اسیدی که در مرحله پیش استخراج اتفاق می‌افتد، ناشی از رسوب بخشی از همی سلولزهای حل شده بر روی الیاف در پایان پخت باشد. غلظت همی سلولزهای حل شده در مایع پخت، نقش مهمی در فرآیند داشته و مقدار همی سلولزهایی 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، برخی از همی سلولزها ممکن است بعد از خمیرسازی قلیایی شاهد، سالم (دست نخورده) باقی بمانند اما در مرحله پیش استخراج خارج شوند و از طرفی، مقدار بسیار ناچیزی از سلولز و لیگنین نیز در مرحله پیش استخراج حل می‌شوند (تستووا، ۲۰۰۶).

کمتر بودن بازده خمیرکاغذهای حاصل از خرده‌های کنف پیش استخراج شده با آب داغ در مقایسه با بازده خمیرکاغذهای حاصل از خرده‌های کنف پیش استخراج شده با آب داغ کاتالیز شده با اسید، احتمالاً به این علت است که در پیش استخراج با آب داغ، زمان مورد نیاز برای دست‌یابی به مقادیر تقریباً مشابه کاهش وزن نسبت به پیش استخراج کاتالیز شده با اسید بیشتر می‌باشد. هر چه زمان پیش استخراج بیشتر باشد، تأثیرپذیری همی سلولزها و بعضاً سلولز نسبت به استخراج طی خمیرسازی قلیایی افزایش می‌یابد. به علاوه، عدد کاپای خمیرکاغذهای حاصل از خرده‌های کنف پیش استخراج نشده (شاهد) بیشتر از خمیرکاغذهای حاصل از خرده‌های کنف پیش استخراج شده بوده و در نتیجه لیگنین زدایی آن‌ها کندتر می‌باشد. واکنش‌های اسیدولیز لیگنین، افزایش دسترس‌پذیری دیواره

سلول خرده‌های کنف پیش استخراج شده به مواد شیمیایی پخت و افزایش دسترس پذیری واکنش‌گرها به مولکول‌های لیگنین، گسیخته شدن پیوند کووالانسی لیگنین- کربوهیدرات‌ها و حذف ترکیبات مصرف کننده قلیا طی مرحله پیش استخراج سبب افزایش سرعت لیگنین‌زدایی خرده‌های کنف پیش استخراج شده و کاهش عدد کاپا می‌شوند. شرایط اسیدی ایجاد شده طی مرحله پیش استخراج هم موجب هیدرولیز گروه‌های اسید گلوکورونیک از زنجیر زایلان شده و بنابراین مقدار اسید هگزونورونیک و تأثیر آن بر عدد کاپا کاهش می‌یابد (یون و وان هینینگن، ۲۰۰۸ و مندس و همکاران، ۲۰۰۹). با توجه به جدول‌های ۶ و ۷، اثرات مستقل و اثر متقابل زمان پخت و نوع پیش استخراج (پیش استخراج نشده، پیش استخراج شده با آب داغ و آب داغ کاتالیز شده با اسید) بر روی بازده و عدد کاپا در سطح ۱ درصد معنی‌دار است.

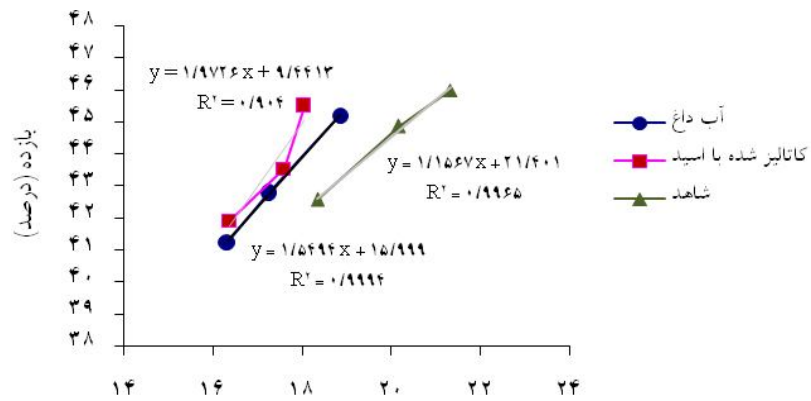
جدول ۶- تجزیه واریانس بازده خمیر کاغذهای حاصل برای مقادیر کاهش وزن تقریباً برابر ۸/۵ و ۱۱/۵ و ۱۴/۵ درصد

منبع تغییرات	درجه آزادی	مجموع مربعات	میانگین مربعات	F محاسبه شده
نوع پیش استخراج	۲	۹/۲۹۱۳	۳/۰۹۷۱	۴۲/۷۰**
زمان پخت	۲	۸۵/۳۳۲۸	۴۲/۶۶۶۴	۵۸۸/۲۸**
نوع پیش استخراج × زمان پخت	۴	۱/۷۱۰۶	۰/۲۸۵۱	۳/۹۳**
خطا	۱۲	۱/۷۴۰۷	۰/۰۷۲۵	
کل	۲۰	۹۸/۰۷۵۴		

جدول ۷- تجزیه واریانس عدد کاپای خمیر کاغذهای حاصل برای مقادیر کاهش وزن تقریباً برابر ۸/۵ و ۱۱/۵ و ۱۴/۵ درصد

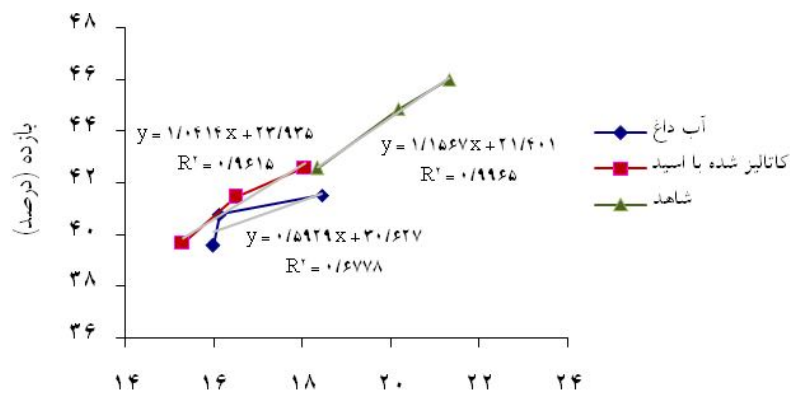
منبع تغییرات	درجه آزادی	مجموع مربعات	میانگین مربعات	F محاسبه شده
نوع پیش استخراج	۲	۴۰/۷۵۵۸	۱۳/۵۸۵۳	۱۳۱۱۱/۸**
زمان پخت	۲	۳۳/۱۵۹۲	۱۶/۵۷۹۶	۱۶۰۰۱/۸**
نوع پیش استخراج × زمان پخت	۴	۲/۳۵۹۳	۰/۳۹۳۲	۳۷۹/۵۱**
خطا	۱۲	۰/۰۲۴۹	۰/۰۰۱۰	
کل	۲۰	۷۶/۲۹۹۲		

شکل‌های ۱ تا ۳ رابطه بازده و عدد کاپای خمیر کاغذهای حاصل از خرده‌های کنف پیش استخراج نشده (شاهد)، پیش استخراج شده با آب داغ و کاتالیز شده با اسید را به ترتیب برای مقادیر کاهش وزن تقریباً برابر ۸/۵ و ۱۱/۵ و ۱۴/۵ درصد نشان می‌دهند.



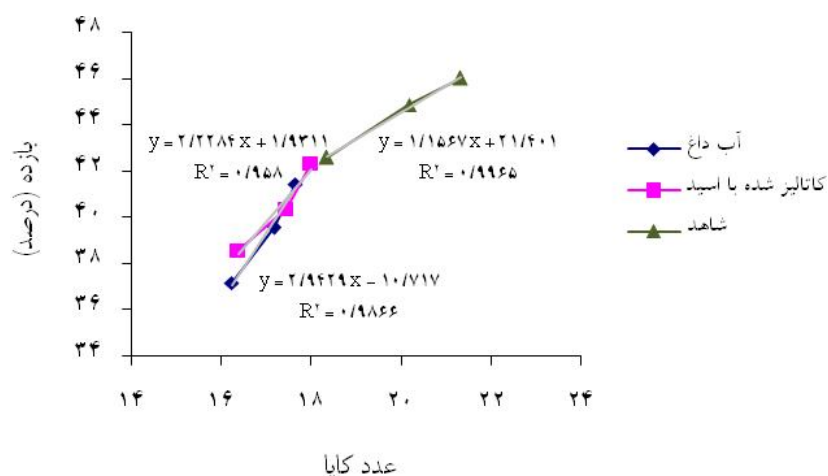
عدد کایا

شکل ۱- رابطه بازده و عدد کاپای خمیرکاغذهای حاصل از خرده‌های کنف پیش استخراج شده و نشده (شاهد) برای مقدار کاهش وزن حدوداً ۸/۵ درصد



عدد کایا

شکل ۲- رابطه بازده و عدد کاپای خمیرکاغذهای حاصل از خرده‌های کنف پیش استخراج شده و نشده (شاهد) برای مقدار کاهش وزن حدوداً ۱۱/۵ درصد



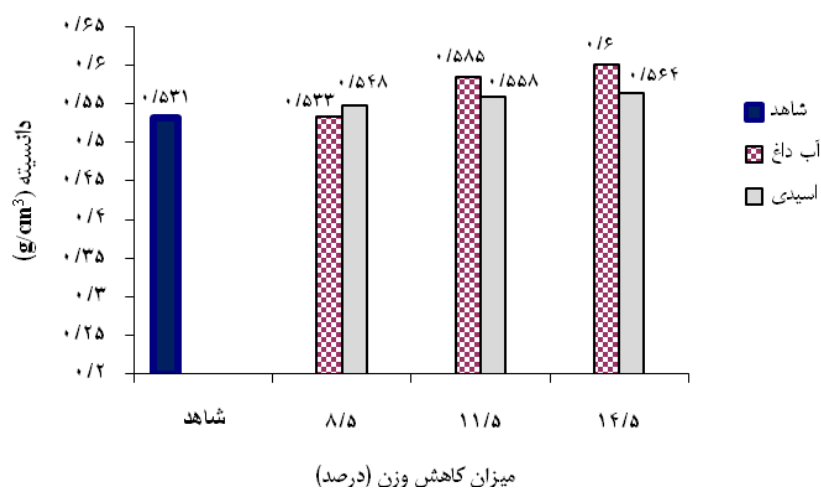
شکل ۳- رابطه بازده و عدد کاپای خمیرکاغذهای حاصل از خرده‌های کنف پیش استخراج شده و نشده (شاهد) برای مقدار کاهش وزن حدوداً ۱۶/۵ درصد

شکل‌های ۱ تا ۳ نشان می‌دهند که در عدد کاپای تقریباً برابر، بازده خمیرکاغذ حاصل از خرده‌های کنف پیش استخراج شده با آب داغ کاتالیز شده با اسید بیشتر از خمیرکاغذ شاهد می‌باشد. چون زمان پخت مورد نیاز جهت رسیدن به عدد کاپای مشخص برای خرده‌های کنف پیش استخراج شده کمتر از نمونه شاهد بوده، که می‌تواند موجب افت کمتر مواد از جمله کربوهیدرات‌ها در مرحله خمیرسازی شود.

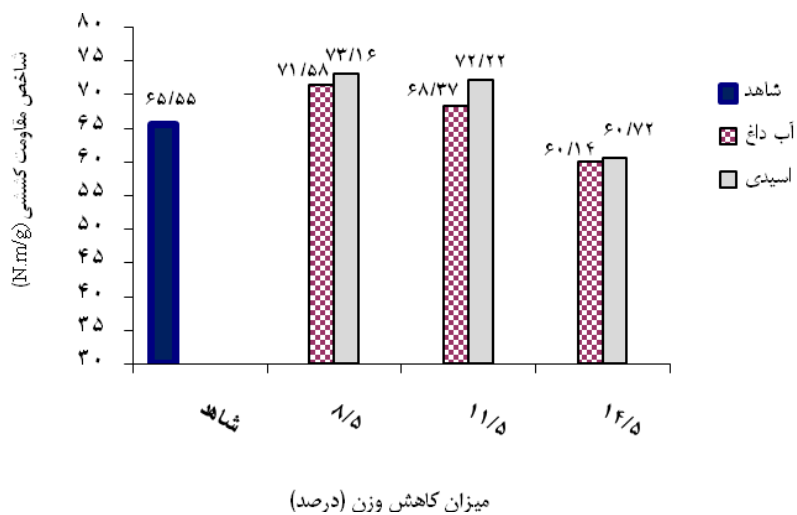
در عدد کاپای حدوداً ۱۸، بازده خمیرکاغذ حاصل از خرده‌های کنف پیش استخراج شده با کاهش وزن ۸/۵ درصد بیشتر از خمیرکاغذ شاهد است. با توجه به نتایج جدول ۳، خرده‌های کنف پیش استخراج شده با آب داغ و آب داغ کاتالیز شده با اسید برای رسیدن به عدد کاپای در حدود ۱۸، نیاز به زمان پخت ۶۰ دقیقه دارند در حالی که خرده‌های کنف پیش استخراج نشده (شاهد) برای رسیدن به همین عدد کاپا، به زمان پخت ۱۲۰ دقیقه احتیاج دارند. بنابراین، خمیرکاغذ حاصل از خرده‌های کنف پیش استخراج شده با کاهش وزن ۸/۵ درصد (در هر دو حالت پیش استخراج) در مقایسه با خمیرکاغذ حاصل از خرده‌های کنف پیش استخراج نشده (شاهد) به‌منظور دستیابی به عدد کاپای حدوداً ۱۸، با صرف زمان پخت کمتر (۶۰ دقیقه در مقابل ۱۲۰ دقیقه) دارای بازده بیشتری می‌باشد در

حالی که خمیرکاغذ حاصل از خرده‌های کنف پیش استخراج شده با کاهش وزن ۱۱/۵ و ۱۴/۵ درصد در مقایسه با خمیرکاغذ شاهد برای رسیدن به عدد کاپای در حدود ۱۸، دارای بازده نسبتاً کمتر یا برابری هستند. چون در حالت اول، اثر زمان پخت بر افت بازده خمیرکاغذ نسبت به اثر میزان کاهش وزن خرده‌های کنف در مرحله پیش استخراج، بیشتر بوده اما در مقادیر کاهش وزن ۱۱/۵ و ۱۴/۵ درصد، استخراج زیاد مواد در مرحله پیش استخراج و افزایش تأثیرپذیری همی سلولزها نسبت به استخراج طی خمیرسازی با کاهش زمان پخت تعدیل نشده است.

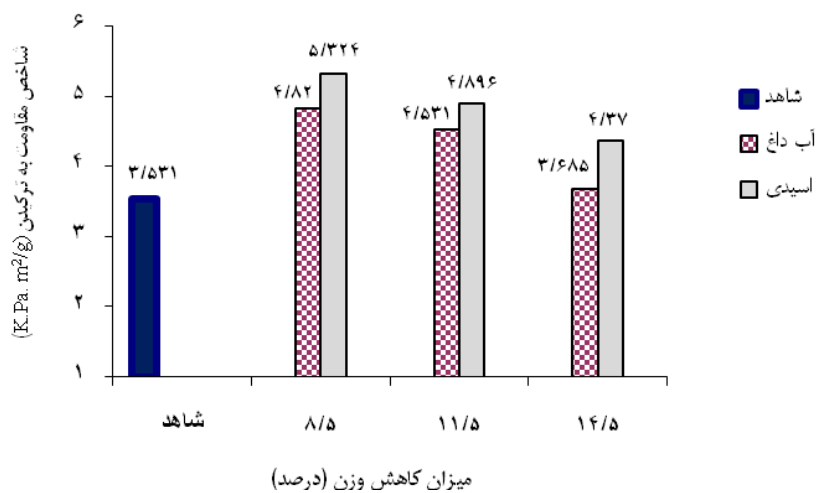
شکل‌های ۴ تا ۷، تأثیر میزان کاهش وزن خرده‌های کنف در مرحله پیش استخراج و نوع پیش استخراج را به ترتیب بر روی دانسیته، شاخص مقاومت کششی، شاخص مقاومت به ترکیدن و شاخص مقاومت به پارگی خمیرکاغذهای حاصل نشان می‌دهند.



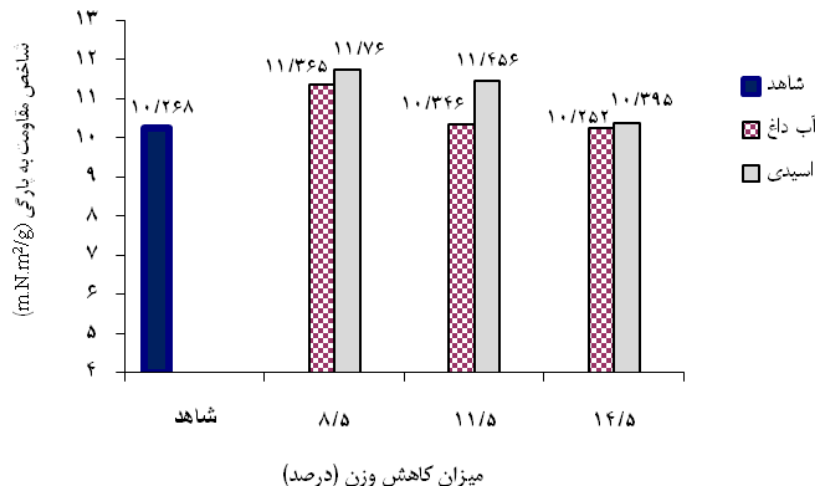
شکل ۴- تأثیر میزان کاهش وزن خرده‌های کنف و نوع پیش استخراج بر روی دانسیته خمیرکاغذهای حاصل



شکل ۵- تأثیر میزان کاهش وزن خرده‌های کنف و نوع پیش استخراج بر روی شاخص مقاومت کششی



شکل ۶- تأثیر میزان کاهش وزن خرده‌های کنف و نوع پیش استخراج بر روی شاخص مقاومت به ترکین



شکل ۷- تأثیر میزان کاهش وزن خرده‌های کنف و نوع پیش استخراج بر روی شاخص مقاومت به پارگی

با افزایش مقادیر کاهش وزن، دانسیته کاغذ تا حدودی افزایش یافته است. مقایسه میانگین‌ها نشان می‌دهد که خمیرکاغذ حاصل از خرده‌های کنف پیش استخراج نشده (۰ درصد کاهش وزن) و خمیرکاغذ حاصل از خرده‌های کنف پیش استخراج شده با آب داغ تا ۱۴/۵ درصد کاهش وزن، به ترتیب کمترین و بیشترین دانسیته را دارند. با پیش استخراج خرده‌های کنف تحت شرایط ملایم (تا ۸/۵ و ۱۱/۵ درصد کاهش وزن) ویژگی‌های مقاومتی خمیرکاغذهای حاصل در مقایسه با خمیرکاغذ شاهد افزایش یافته است. به نظر می‌رسد علت این افزایش مقاومت می‌تواند ناشی از گرانی‌تر بودن بیشتر و مقدار دستجات الیاف (شایو) کمتر خمیرکاغذهای حاصل از خرده‌های کنف پیش استخراج شده در مقایسه با خمیرکاغذ شاهد باشد (امیدون و همکاران، ۲۰۰۶؛ تستووا، ۲۰۰۶؛ یون و وان هینینگن، ۲۰۰۸؛ آلدجانی و تیشنر، ۲۰۰۸؛ مندرس و همکاران، ۲۰۰۹). در شرایط ملایم پیش استخراج، هیدرولیز سلولز و اثر تخریبی کربوهیدرات‌ها به کمترین حد ممکن می‌رسد (یون و وان هینینگن، ۲۰۰۸).

به‌طور کلی، با افزایش میزان کاهش وزن خرده‌های کنف از ۸/۵ درصد تا ۱۴/۵ درصد، ویژگی‌های مقاومتی خمیرکاغذهای حاصل از خرده‌های کنف پیش استخراج شده برای هر یک از روش‌های پیش

استخراج با آب داغ و کاتالیز شده با اسید کاهش یافته است. که علت آن می‌تواند افت بیشتر کربوهیدرات‌ها در مرحله پیش استخراج و خمیرسازی باشد. از آنجا که برای دستیابی به مقادیر بیشتر کاهش وزن، نیاز به زمان پیش استخراج بیشتری است لذا با افزایش زمان پیش استخراج، کربوهیدرات‌های بیشتری خارج می‌شوند و درجه پلیمریزاسیون آن‌ها افت پیدا می‌کند. به علاوه، زمان بیشتر، تأثیرپذیری و قابلیت همی سلولزها و سلولز را نسبت به استخراج طی خمیرسازی قلبیایی افزایش می‌دهد.

نتایج نشان می‌دهد که اغلب ویژگی‌های مقاومتی خمیرکاغذهای حاصل از خرده‌های کنف پیش استخراج شده با آب داغ در مقایسه با خمیرکاغذهای حاصل از خرده‌های کنف پیش استخراج شده با آب داغ کاتالیز شده با اسید، کمتر می‌باشند که علت آن، بیشتر بودن زمان پیش استخراج برای خرده‌های کنف پیش استخراج شده با آب داغ در مقایسه با خرده‌های کنف پیش استخراج شده با آب داغ کاتالیز شده با اسید برای دستیابی به کاهش وزن تقریباً مشابه می‌باشد.

منابع

1. Al-Dajani, W.W., and Tschirner, U.W. 2008. Pre-extraction of hemicelluloses and subsequent kraft pulping. Part I: alkaline extraction. Tappi Journal, 7:6. 3-8.
2. 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. Nov. 5-8 (p. 156)
3. Aryaie, M.H., Shakeri, A., and Rezayati Charani, P. 2008. Chemicals and Biofuels Production from Cellulosic Wastes. The first Iranian Conference on Supplying Raw Materials and Development of Wood and Paper Industries, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran. Pp: 76.
4. Francis, R.C., Amidon, T.E., Shin, N.H., Bolton, T.S. and Kanungo, D. 2007. Mild acid and alkaline treatments before kraft and Soda-AQ pulping. In 3rd International Conferenc on Eucalyptus Pulp, 4-7th March Belo Horizonte, Brazil
5. Frederick Jr, W.J., Lien, S.J., Courchene, C.E., DeMartini, N.A., Ragauskas, A.J. and Iisa, K. 2008. Co- Production of ethanol and cellulose fiber from Southern Pine: A technical and economic assessment. Biomass and Bioenergy. 32: 1293-1302.
6. 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.
7. Renewable Energy Organization of Iran. 2008. 2:8. 3-4.
8. Testova, L. 2006. Hemicelluloses Extraction from Birch Wood Prior to Kraft Cooking: Extraction Optimisation and Pulp Properties Investigation. MSc Thesis, Dept. of Chemical Engineering and Geosciences, Division of Chemical Technology, Lulea University of Technology, Sweden. 69p.
9. 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.



Gorgan University of Agricultural
Sciences and Natural Resources

J. of Wood & Forest Science and Technology, Vol. 18(3), 2011
www.gau.ac.ir/journals

The Effect of Acid Catalysis in Hot Water Pre-extraction on Soda- AQ Pulping from Kenaf Stem

H. Resalati¹, *M.T. Asadollahzadeh² and A. Ghasemian³

¹Professor, Dept. of Wood and Paper Sciences and Technologies, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Iran, ²M.Sc., Pulp and Paper Technologies, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Iran, ³Assistant Prof., Dept. of Wood and Paper Sciences and Technologies, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Iran

Received: 2010-01-05; Accepted: 2011-05-31

Abstract

In the present research, kenaf chips have been pre-extracted to weight loss levels of about 8.5, 11.5 and 14.5%, based on oven dried Kenaf chips by hot water and acid catalyzed hot water prior to pulping process. Pre-extracted and un-pretreated (control sample) Kenaf chips were converted to pulp by soda-AQ process at three cooking times 60, 90 and 120 minutes. The results of pre-extraction stage indicated that pre-extraction time to achieve a specified weight loss has been reduced with addition acid catalysis (Sulphric Acid). The results of pulping indicated that pulp yield reduced by increasing cooking time as well as weight loss of Kenaf chips in pre-extraction stage. In terms of the average pulp yield and kappa number at constant cooking time, there were significant differences at 1% error level between un-extracted (control sample) and the chips pre-extracted to 8.5, 11.5 and 14.5% weight loss. As, control pulp had highest yield and kappa number and pre-extracted pulp, at 14.5% weight loss, had lowest yield. In addition, in terms of pulp yield there were significant differences at 1% error level between un-preextracted (control) Kenaf chips and samples extracted with pure hot water and acid catalyzed hot water at any weight loss levels of 8.5, 11.5 and 14.5%. Control pulp had highest and hot water pre-extracted pulp had lowest yield. Significant differences at 1% error level were observed between control sample and pre-extracted Kenaf chips at similar amounts of weight loss in terms of average pulp kappa but there were no significant differences for average kappa number between pulps pre-extracted from hot water and acid catalyzed treatments. The results of physical and strength properties of hand sheets showed that different strength amounts were reduced by increasing the amounts of pre-extracted weight loss from 8.5 to 14.5% for all second pre-extraction methods. On the other hands, strength amounts of pulp from hot water pre-extracted Kenaf chips were often lower than pulp samples pre-extracted by acid catalyzed hot water.

Keywords: Kenaf; Pre-extraction; Soda-anthraquinone; Hot water

*Corresponding Author; Email: mtasadollahzade@gmail.com