دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان
مجله پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل
جلد هجدهم، شماره سوم، ۱۳۹۰
www.gau.ac.ir/journals

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

[*]محمدرضا دهقانی فیروز آبادی[۱] و جلیل روشناسان[۲]

[۱]استادیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان،

[۲]دانشجوی کارشناسی‌ارشد گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

تاریخ دریافت: ۸۷/۶/۲۴ ؛ تاریخ پذیرش: ۸۹/۲/۲۱

چکیده

در این مطالعه، سرعت‌های واکنش لیگنین زدایی مرحله نهایی خمیرسازی کرافت از باگاس مورد مطالعه قرار گرفته است. خمیرسازی کرافت تحت شرایط: قلیای فعال ۱۴/۱۱ درصد (برحسب هیدروکسید سدیم و بر اساس وزن خشک ماده اولیه)، سولفیدیته ۲۵/۱۱ درصد و نسبت لیکور به ماده اولیه ۲۰ به ۱ انجام شد. ۳ دمای بیشینه پخت ۸۵، ۷۰ و ۵۵ درجه سانتی‌گراد و زمان واکنش ۷۲۰-۰ دقیقه (بسته به دمای بیشینه) انتخاب گردید. مقدار اولیه لیگنین کلاسون و لیگنین محلول در اسید باگاس به‌ترتیب برابر با ۱۹/۲۳ و ۱/۸۷ درصد تعیین شد. نتایج نشان داد که سرعت لیگنین‌زدایی با توجه به بازده لیگنین براساس وزن خشک ماده اولیه از یک واکنش مرتبه یک پیروی می‌نماید و می‌توان لیگنین‌زدایی در باگاس را حداقل به سه فاز تقسیم نمود. میزان ثابت سرعت مرحله آخر لیگنین‌زدایی با تغییر دمای بیشینه پخت، تغییر می‌کرد. ثابت سرعت برای سه دمای بیشینه پخت ۸۵، ۷۰ و ۵۵ درجه سانتی‌گراد به‌ترتیب $1/6\times10^{3}\ min^{-1}$، $1/5\times10^{3}min^{-1}$ و $1/4\times10^{3}\ min^{-1}$ تعیین گردید. انرژی فعال‌سازی لیگنین‌زدایی برای فاز نهایی در حدود ۴/۲۷ کیلوژول بر مول محاسبه شد. مقدار لیگنین خمیر در نقاط تلاقی فازهای دوم و سوم در سه دمای پخت ۸۵، ۷۰ و ۵۵ درجه سانتی‌گراد به‌ترتیب برابر با ۴/۶۶، ۵/۲۱ و ۶/۱۷ درصد به‌دست آمد. بنابراین درصد لیگنین موجود در خمیر در نقاط تلاقی تابع درجه حرارت خمیرسازی است و با افزیش دمای پخت، کاهش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: ثابت سرعت، انرژی فعال‌سازی، لیگنین‌زدایی، کرافت، باگاس

---

[*]- مسؤول مکاتبه: m_r_dehghani@mail.ru

مقدمه

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

لیگنین‌زدایی در سوزنی‌برگ و پهن برگ درسه فاز (اولیه، توده‌ای و انتهایی) و با سرعت متفاوت رخ می‌دهد. در فاز اولیه انحلال لیگنین کم است و بازده کربوهیدرات‌ها به سرعت کاهش می‌یابد. همچنین مصرف قلیا در این مرحله زیاد می‌باشد. بیشترین مقدار لیگنین در فاز توده‌ای حذف می‌گردد و انحلال کربوهیدرات‌ها و مصرف قلیا از دیگر فازها کمتر می‌باشد. در ضمن، فاز توده‌ای از دمایی درحدود ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد شروع می‌شود. در فاز انتهایی انحلال لیگنین کم است، ولی تخریب کربوهیدرات‌ها زیاد می‌باشد و مصرف قلیا به‌طور معنی‌داری افزایش می‌یابد. به‌همین علت در بیشتر خمیرسازی‌ها از لیگنین‌زدایی در این مرحله اجتناب می‌شود (سرور جهان و همکاران، ۲۰۰۲).

دهقانی و همکاران (۲۰۰۱) ضمن اعلام مرتبه یک بودن فازهای لیگنین‌زدایی کرافت خرده چوب‌های صنوبر، زمان آغاز فاز انتهایی را در دماهای ۱۵۰، ۱۶۰ و ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد برای این گونه مشخص کردند و درصد لیگنین موجود در خمیر را در این نقاط به‌ترتیب ۴/۱۷، ۳/۸۷ و ۳/۵۳ درصد گزارش نمودند. ایشان علاوه بر محاسبه انرژی فعال‌سازی مرحله لیگنین‌زدایی توده‌ای گونه صنوبر به میزان ۱۲۸/۹۶ کیلوژول بر مول، بیان نمودند که در دامنه درجه حرارت پخت ۱۷۰-۱۵۰ درجه سانتی گراد، به ازای هر ۱۰ درجه سانتی‌گراد افزایش دمای پخت، ثابت سرعت لیگنین‌زدایی ۲/۳ برابر می‌شود. سرورجهان و همکاران (۲۰۰۷) نیز فازهای لیگنین‌زدایی خمیرسازی کرافت گونه پهن‌برگ سریع‌الرشد نالیتا را مرتبه یک اعلام نمودند و گزارش کردند که سرعت واکنش لیگنین‌زدایی با افزایش هر ۱۰ درجه سانتی‌گراد از ۱۶۰ به ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد به‌ترتیب۱/۱۱ و ۲/۲۳ برابر می‌شود و مقدار لیگنین و کربوهیدرات‌ها در نقاط انتقالی فازهای توده‌ای به انتهایی با افزایش دمای پخت، کاهش می‌یابد. آنها انرژی فعال‌سازی را برای واکنش لیگنین‌زدایی، ۶/۱۶۴ کالری بر مول به‌دست آوردند.

در گیاهان غیرچوبی نیز فازهای مختلف لیگنین‌زدایی مشاهده شده است، ولی خروج لیگنین در آنها تفاوت قابل ملاحظه‌ای با گونه‌های چوبی دارند. به عنوان مثال پارک و همکاران (۱۹۹۹) گزارش نموده‌اند که در فرایند خمیرسازی قلیایی پوشال برنج حدود ۸۰ درصد لیگنین آن قبل از رسیدن به

دمای ۸۰ درجه سانتی گراد، خارج می‌گردد. نتایج مطالعات اندک سینتیکی انجام گرفته بر روی گونه‌های مختلف غیرچوبی نیز کاملا متفاوت است. برای کاه برخی ازگیاهان غیرچوبی همانند گندم، سه فاز لیگنین زدایی مشخص شده است. با توجه به بررسی منابع، برای کاه گندم در دمای زیر ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد ۶۰ درصد لیگنین حذف می‌شود. در فاز اولیه ۹۰ درصد لیگنین خارج می‌گردد و ادامه پخت در فاز نهایی تنها منجر به خارج شدن ۲-۱ درصد لیگنین می‌گردد (اپلده و همکاران، ۱۹۹۸). در زیر به موارد دیگری از این مطالعات اشاره شده است:

هوانگ و همکاران (۲۰۰۶) سینتیک خمیرسازی سودا- آنتراکینون کاه برنج را مطالعه نمودند و اعلام داشتند که این خمیرسازی در سه فاز صورت می‌گیرد: ۱) فاز توده‌ای که در دماهای پایین‌تر از ۹۰ درجه سانتی‌گراد اتفاق می‌افتد و در حدود ۷۲ درصد لیگنین در این مرحله حذف می‌شود. ۲) فاز مکمل که در دمای ۱۵۰-۹۰ درجه سانتی‌گراد روی می‌دهد و در حدود ۲۰ درصد لیگنین در این مرحله خارج می‌گردد. ۳) فاز نهایی که در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده می‌گردد. آنها در انتها ضمن اعلام مرتبه یک بودن واکنش‌های لیگنین‌زدایی کاه برنج، انرژی فعال‌سازی آن را ۴۹/۷ کیلوژول بر مول گزارش نمودند. شفی و همکاران (۱۹۹۳) سینتیک خمیرسازی کرافت، سولفیت خنثی و سولفیت خنثی آنتراکینون را برای گیاه جوت (*Corchorus capsularis*) بررسی نمودند. پژوهش ایشان نشان داد که سه فاز مشخص لیگنین‌زدایی برای هر سه فرایند وجود دارد و ثابت سرعت لیگنین‌زدایی در فرایندکرافت < سولفیت خنثی آنتراکینون < سولفیت خنثی می‌باشد. براساس گزارش این محققان با افزودن آنتراکینون به خمیرسازی سولفیت خنثی مقدار لیگنین هر دو نقطه انتقالی (نقطه تلاقی فاز اولیه و توده‌ای و نقطه تلاقی فاز توده‌ای و نهایی) کمتر می‌شود. در بین سه روش خمیرسازی انجام شده در این پژوهش، فرآیند سولفیت خنثی آنتراکینون بیشترین بازده کربوهیدرات‌ها با کمترین مصرف Na_2So_3 را به‌دست داد؛ درصورتی‌که کمترین مقدار کربوهیدرات‌ها با بیشترین مقدار مصرف قلیا مربوط به فرایند کرافت بود. بنابراین فرایند سولفیت خنثی آنتراکینون گزینندگی بهتری در خمیرسازی داشت.

ساباتیر و همکاران (۱۹۹۳) سینتیک و فازهای لیگنین زدایی خمیرسازی سودا از باگاس را مورد بررسی قرار دادند. در این پژوهش تاثیر حذف همی‌سلولزها و خشک کردن باگاس بر روی گزینندگی، وسعت و سرعت لیگنین‌زدایی سودا بررسی شده‌است و از سه نمونه باگاس (استاندارد، هوا خشک و هیدرولیز شده)، در دمای ۱۳۵، ۱۵۰ و ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد و قلیای فعال ۸، ۱۲ و ۱۶ درصد (بر

حسب Na_2O) استفاده گردیده است. نتایج پژوهش آنها نشان می‌دهد که لیگنین‌زدایی باگاس فقط در دو فاز (توده‌ای و انتهایی) صورت می‌گیرد. حذف لیگنین در خمیرسازی باگاس خیلی زود شروع می‌شود و مرحله اولیه حذف پلی‌ساکاریدها که در لیگنین‌زدایی چوب وجود دارد، برای باگاس رخ نمی‌دهد. یک معادله نمایی دو مرحله‌ای برای مدل‌سازی سینتیک‌های لیگنین‌زدایی باگاس مناسب تشخیص داده شد.

سرورجهان و همکاران (۲۰۰۲) خمیرسازی سودا و سودا- آنتراکینونSaccharum spontaneum را با استفاده از متغیرهای متفاوتی همچون قلیائیت فعال (برای فرایندهای سودا ۱۰ تا ۱۶ درصد براساس هیدروکسید سدیم و ۸ تا ۱۴ درصد برای سودا- آنتراکینون)، دمای پخت (۱۸۰-۱۵۰ درجه سانتی گراد)، زمان پخت (۰ تا ۱۲۰ دقیقه در دمای بیشینه)، نسبت لیکور به ماده اولیه (۵، ۶ و ۷) مورد بررسی قرار دادند. بر اساس گزارش آنها ثابت سرعت واکنش‌ها در دماهای مختلف، متفاوت است و این ثابت‌های سرعت یک رابطه منظمی با دمای پخت ندارد. ایشان علت آن را حذف مقدار زیادی از لیگنین قبل از رسیدن به دمای بیشینه پخت دانستند. آنها در نهایت اعلام داشتند که با توجه به نتایج نامنظمی که از ثابت‌های سرعت در دماهای متفاوت به‌دست آمده‌است، نمی‌توان انرژی فعال‌سازی را محاسبه نمود.

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

مواد و روش‌ها

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

ملاحظه می‌باشد، هر دو نوع لیگنین در مورد باگاس و خمیرهایی از آن که امکان اندازه‌گیری عدد کاپا برای آنها میسر نبود (به‌دلیل وازد زیاد) اندازه‌گیری گردید. لیگنین غیرمحلول در اسید براساس آیین‌نامه تاپی استاندارد *T222om-98* اندازه‌گیری شد و بر اساس استاندارد *UM*-250 همین آیین‌نامه، به وسیله دستگاه اسپکتروفوتومتر و در محدوده جذب اشعه *UV*، مقدار لیگنین محلول در اسید در طول موج ۲۰۵ نانومتر تعیین گردید. مقدار خاکستر نیز طبق آیین نامه تاپی استاندارد *T211om-93* اندازه‌گیری گردید. پس از انجام چندین پخت آزمایشی، عوامل ثابت و متغیر زیر به‌عنوان شرایط پخت در نظر گرفته شد: مقدار باگاس مورد استفاده در هر دیگ پخت معادل ۷۰ گرم باگاس خشک، نسبت مایع پخت به باگاس اولیه: ۲۰ به ۱، سولفیدیته: ۲۵/۱۱ درصد و قلیائیت فعال: ۱۴/۱۱ درصد بر مبنای هیدروکسیدسدیم یا ۷/۰۵ گرم در لیتر به عنوان عوامل ثابت و دمای بیشینه پخت: ۸۵، ۷۰ و ۵۵ درجه سانتی‌گراد و زمان پخت در دمای بیشینه با توجه به دمای خمیرسازی ار ۷۲۰–۰ دقیقه، به‌عنوان عوامل متغیر در نظر گرفته شد. براساس آیین نامه TAPPI استاندارد T222om-98 لیگنین غیرمحلول در اسید خمیر و براساس استاندارد TUM-250 لیگنین محلول در اسید خمیر اندازه‌گیری شد. با جمع این دو مقدار، لیگنین کل باقیمانده در خمیر به‌دست آمد. لازم به ذکر است که از این روش برای اندازه‌گیری لیگنین خمیرهای با بازده بیشتر این تحقیق (با وازد زیاد) استفاده گردید. از روش تعیین عدد کاپا، برای اندازه‌گیری مقدار لیگنین باقی‌مانده در خمیرهای با بازده و وازد کمتر این پژوهش استفاده شد. بر این اساس، از استاندارد T226os-76 آیین‌نامه تاپی استفاده گردید. بازده خمیر از طریق رابطه $Y = \frac{Wp}{Ww}$ محاسبه شد. در این رابطه، Y= درصد بازده خمیر، W_p= وزن کاملاً خشک خمیر و W_w=وزن کاملاً خشک ماده اولیه می‌باشد. برای تعیین درصد لیگنین خمیر براساس وزن خشک ماده اولیه نیز درصد بازده خمیر در درصد لیگنین خمیر براساس وزن خشک خمیر ضرب گردید. برای محاسبه ثابت سرعت فاز نهایی نیز از رابطه $kt = \ln\left(\frac{L_o}{L}\right)$ استفاده گردید. در این رابطه L_o و L به‌ترتیب مقدار درصد لیگنین در ابتدای فاز نهایی و مقدار درصد لیگنین باقی‌مانده در خمیر (براساس وزن خشک ماده اولیه) می‌باشند. در نهایت جهت محاسبه انرژی فعال‌سازی، لگاریتم طبیعی ثابت سرعت، در مقابل عکس درجه حرارت‌های پخت بر حسب کلوین در یک نمودار ترسیم گردید (نمودار آرنیوس) و شیب رگرسیون برازش کننده نقاط به‌دست آمد. براساس رابطه $\frac{Ea}{R}$= شیب خط، انرژی فعال‌سازی (E_a) محاسبه شد. در این رابطه R ثابت گازها می‌باشد.

نتایج و بحث

نظر به این‌که برای بررسی سرعت لیگنین‌زدایی، اطلاع از مقدار دقیق لیگنین ماده اولیه ضروری است، مقدار لیگنین غیرمحلول و محلول در اسیدباگاس تعیین گردید و سپس مجموع این دو مقدار به‌عنوان مقدار کل لیگنین باگاس مورد استفاده، گزارش شد. همچنین مقدار خاکستر و مواد استخراجی محلول در الکل – استن تعیین گردید که نتایج آنها نیز در جدول ۱ آمده‌است.

جدول ۱- مقادیر برخی از ترکیبات شیمیایی باگاس

لیگنین محلول در اسید (درصد)	لیگنین غیر محلول در اسید (درصد)	لیگنین کل (درصد)	مواد استخراجی (درصد)	خاکستر (درصد)
۱/۸۷	۱۹/۲۵	۲۱/۱۲	۴/۴۴	۱/۹۶

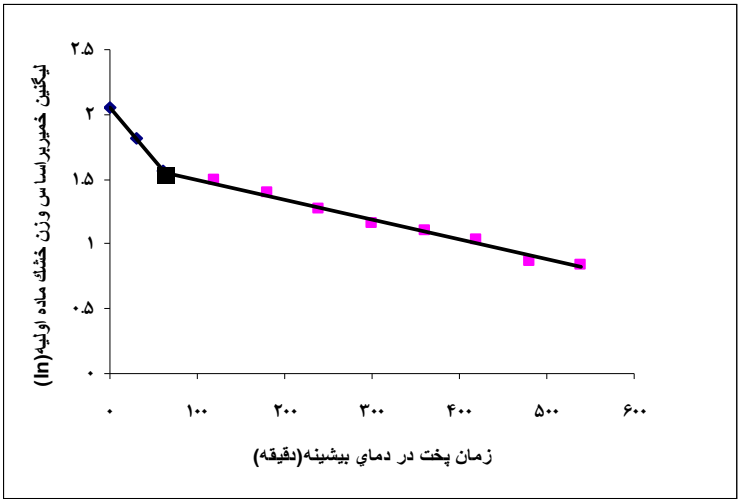
با توجه به نتایج به‌دست آمده از خمیرسازی در دماهای مختلف پخت، زمانی که ln لیگنین باقی‌مانده در خمیر (براساس وزن خشک ماده اولیه) در مقابل زمان پخت در یک نمودار رسم شود، می‌توان فاز یا فازهای لیگنین‌زدایی و نقاط انتقالی بین آنها را تعیین نمود. همان‌گونه که در شکل ۱ الی ۳ مشاهده می‌شود، برای دماهای ۸۵، ۷۰ و ۵۵ درجه سانتی‌گراد دو خط با دو شیب مختلف به‌دست آمده که بیانگر دو فاز متفاوت لیگنین‌زدایی است. از آنجا که امتداد رگرسیون خطی سمت چپ عدد ۳/۰۵ (مقدار لگاریتم طبیعی ۲۱/۱۲ که همان درصد لیگنین اولیه باگاس مورد استفاده می‌باشد) را قطع نمی‌نماید (حتی با احتساب مدت زمان رسیدن به دمای بیشینه پخت)، می‌توان نتیجه گرفت که حداقل سه فاز لیگنین‌زدایی در خمیرسازی کرافت از باگاس وجود دارد. به‌دست آمدن سه خط با سه شیب متفاوت که نشانگر مرتبه یک بودن واکنش‌های با سرعت متفاوت سه فاز لیگنین‌زدایی است، در نتایج مطالعات سینتیکی خمیرسازی قلیایی از گیاهان غیرچوبی محققان دیگری نظیر شفی و همکاران (۱۹۹۳) و هوانگ و همکاران (۲۰۰۷) نیز آمده است.

نتایج تحقیق حاضر نشان می‌دهد که لیگنین‌زدایی باگاس، خیلی زود و در همان دماهای اولیه شروع می‌شود؛ به‌طوریکه هنگام رسیدن دمای دیگ پخت به دمای بیشینه ۸۵ درجه سانتی‌گراد، بیش از ۶۳ درصد لیگنین باگاس خارج شده‌است. این مطلب مطابق با نتایج ساباتیر و همکاران (۱۹۹۳) و همچنین سرورجهان و همکاران (۲۰۰۲) می‌باشد. آنها نیز چنین اشاره نموده‌اند که حتی قبل از رسیدن دمای پخت به دمای بیشینه، مقدار قابل ملاحظه‌ای از لیگنین باگاس خارج می‌گردد. این در حالی است که لیگنین‌زدایی چوب با

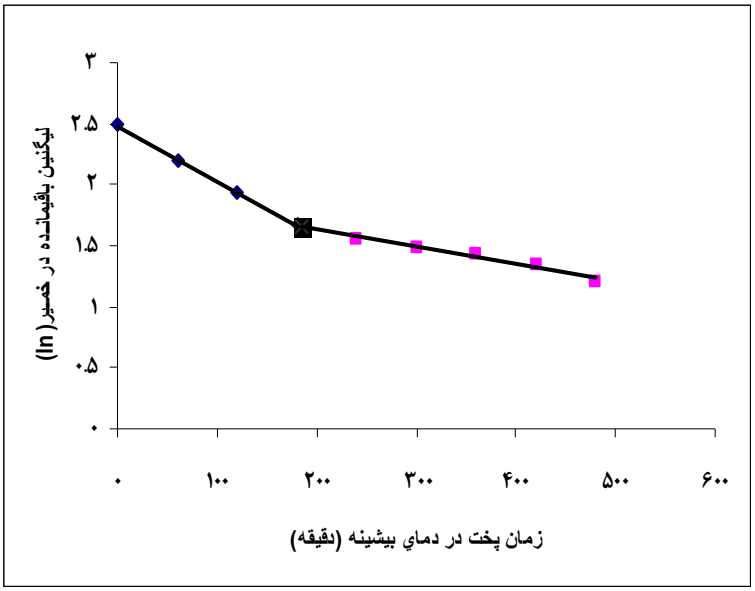
بالاتر رفتن دمای دیگ از درجه حرارت ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد تازه آغاز می‌شود (دهقانی و همکاران؛ ۲۰۰۱). بنابراین به نظر می‌رسد دلیل اینکه ساباتیر و همکاران (۱۹۹۳) فقط دو فاز آن هم با معادله نمایی (برخلاف معادله‌های خطی به‌دست آمده در این تحقیق و بسیاری از پژوهش‌های دیگر) برای لیگنین‌زدایی سودا از باگاس به دست آورده‌اند، انتخاب سه دمای ۱۳۵، ۱۵۰ و ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد که براساس نتایج این تحقیق دو فاز مرتبه یک پیشین، قبل از رسیدن به دمای ۱۳۵ درجه سانتی‌گراد سپری گردیده‌اند. سرورجهان و همکاران (۲۰۰۲) نیز به‌دلیل انتخاب اشتباه دماهای بالاتر پخت (۱۸۰–۱۵۰ درجه سانتی‌گراد) برای مطالعات سینتیکی سودای *Saccharum spontaneum*، خود اذعان نموده‌اند که به‌دلیل حذف مقدار زیادی از لیگنین قبل از رسیدن به دمای بیشینه پخت و حصول روابط نامنظم بین ثابت‌های سرعت و دمای پخت، امکان محاسبه انرژی فعال‌سازی وجود نداشت. در جدول ۲، معادلات فازهای به‌دست آمده در دماهای مختلف خمیرسازی قید شده است. با توجه به اینکه برای هر یک از سه دمای پخت ۸۵، ۷۰ و ۵۵ درجه سانتی‌گراد معادلات دو فاز متفاوت به‌دست آمده است، مختصات نقاط تلاقی این دو فاز محاسبه گردید که اعداد مربوطه درهمان جدول مندرج است. همانگونه که مشاهده می‌شود مقدار لیگنین باقی‌مانده در خمیر (براساس وزن خشک ماده اولیه) در نقاط تلاقی دو فاز در دماهای ۸۵، ۷۰ و ۵۵ به‌ترتیب ۴/۶۶، ۵/۲۱ و ۶/۱۷ درصد می‌باشد. یعنی این که در یک سیستم مشخص، درصد لیگنین موجود در خمیر در نقاط تلاقی، تابع درجه حرارت پخت می‌باشد؛ به این ترتیب که با افزایش درجه حرارت پخت، مقدار لیگنین موجود در خمیر در نقاط تلاقی کاهش می‌یابد. این موضوع در نتایج تحقیق دهقانی و همکاران (۲۰۰۱) و همچنین سرورجهان و همکاران (۲۰۰۷) نیز اشاره شده است.

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

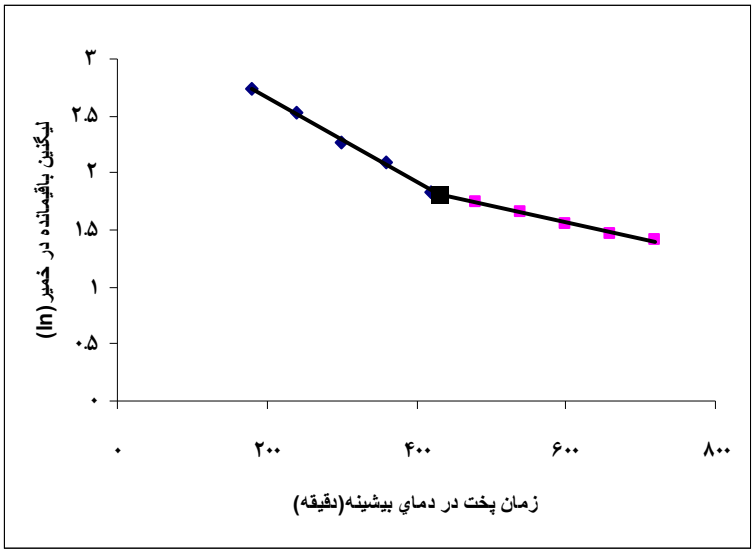
دما (درجه سانتی‌گراد)	معادله	R	مختصات نقطه تلاقی (x,y)
۵۵	$Y= - ۰/۰۰۳۸ X+ ۳/۴۳۴$	۰/۹۹	(۴۲۹/۱ ،۱/۸۳)
	$Y= -۰/۰۰۱۴ X + ۲/۴۲۴$	۰/۹۹	
۷۰	$Y = - ۰/۰۰۴۵ X + ۲/۴۸۲$	۰/۹۹	(۱۸۴/۹ ،۱/۶۵)
	$Y = -۰/۰۰۱۵X + ۱/۹۲۶$	۰/۹۸	
۸۵	$Y = -۰/۰۰۸۱X+ ۲/۰۵۱۵$	۰/۹۹	(۶۳/۷۵ ،۱/۵۶)
	$Y= -۰/۰۰۱۵X + ۱/۶۳۲۵$	۰/۹۹	



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



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

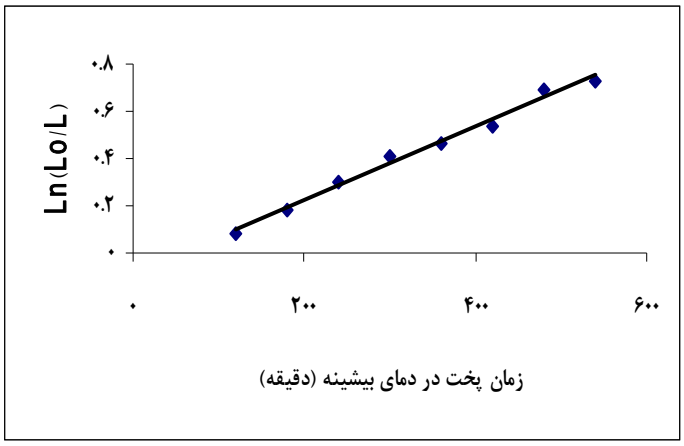


شکل ۳- رابطه بین زمان پخت و لگاریتم طبیعی لیگنین باقیمانده در خمیر در دمای ۵۵ درجه سانتی‌گراد

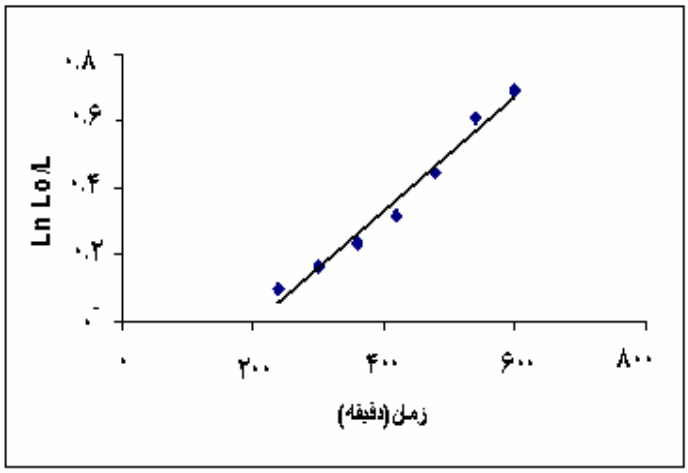
برای محاسبه ثابت سرعت هر فاز، دانستن مقدار درصد لیگنین در ابتدای آن فاز ضروری است. در این تحقیق مقدار لگاریتم طبیعی لیگنین در ابتدای فاز نهایی سه درجه حرارت ۸۵، ۷۰ و ۵۵ درجه سانتی‌گراد به‌طور دقیق مشخص شده است که به‌ترتیب برابر با ۱/۵۶، ۱/۶۵ و ۱/۸۳ درصد می‌باشد. رگرسیون‌های خطی رابطه بین $\ln\left(\frac{L_o}{L}\right)$ و زمان پخت در دمای بیشینه فازهای نهایی سه دمای پخت ۸۵، ۷۰ و ۵۵ درجه سانتی‌گراد ترسیم (شکل‌های ۴ الی ۶) و از طریق محاسبه شیب رگرسیون‌های خطی حاصل، ثابت‌های سرعت فاز نهایی خمیرسازی در سه دمای یادشده محاسبه شد که نتایج در جدول ۳ مندرج است.

جدول ۳- معادله‌ها و ثابت‌های سرعت مرحله آخر لیگنین‌زدایی سه دمای مختلف خمیرسازی.

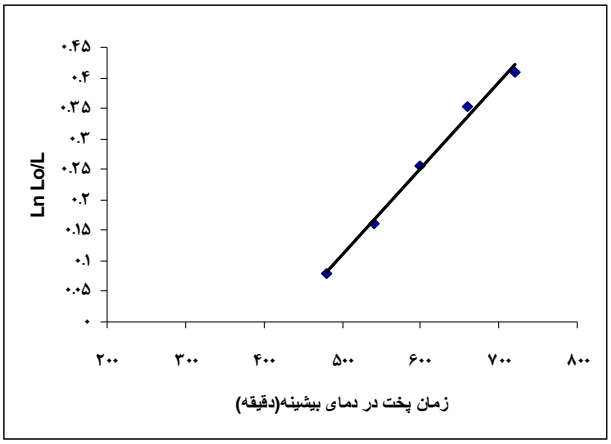
دما (درجه سانتی‌گراد)	معادله	R	ثابت سرعت (min^{-1})
۵۵	Y=0/0014X+0/5986	۰/۹۹	۱/۴×۱۰$^{-۳}$
۷۰	Y=0/0015X+1/1324	۰/۹۸	۱/۵×۱۰$^{-۳}$
۸۵	Y=0/0016X+0/1393	۰/۹۹	۱/۶×۱۰$^{-۳}$



شکل ۴- رگرسیون خطی رابطه بین $\ln\left(\frac{L_o}{L}\right)$ و زمان پخت دردمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد.

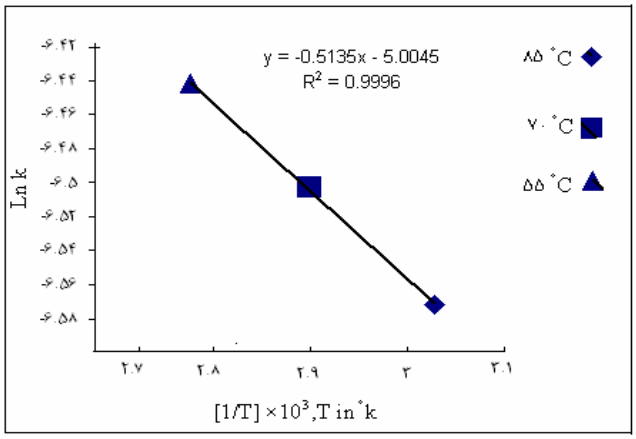


شکل ۵- رگرسیون خطی رابطه بین $\ln\left(\frac{L_o}{L}\right)$ و زمان پخت دردمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد.



شکل ۶- رگرسیون خطی رابطه بین $\ln\left(\frac{L_o}{L}\right)$ و زمان پخت دردمای ۵۵ درجه سانتی‌گراد.

برای محاسبه انرژی فعال‌سازی، نمودار آرنیوس برای مرحله لیگنین زدایی انتهایی باگاس ترسیم گردید (شکل ۷). با توجه به شیب رگرسیون خطی مربوطه، انرژی فعال‌سازی این فاز محاسبه شد. این مقدار برابر با ۴/۲۷ کیلوژول بر مول به‌دست آمد. یعنی برای انحلال هر مولکول گرم لیگنین در مرحله لیگنین‌زدایی انتهایی باگاس ۴/۲۷ کیلوژول بر مول انرژی نیاز است.



شکل ۷- نمودار آرنیوس برای مرحله لیگنین‌زدایی انتهایی باگاس

هوانگ و همکاران (۲۰۰۷)، سرورجهان و همکاران (۲۰۰۷)، دهقانی و همکاران (۲۰۰۱) انرژی فعال‌سازی به مراتب بیشتری را برای واکنش لیگنین‌زدایی کاه برنج (۴۹/۷ کیلوژول بر مول)، خرده چوب نالیتا (۶ کالری بر مول) و خرده چوب صنوبر (۱۲۹ کیلوژول بر مول) به‌دست آوردند. متفاوت بودن ماده اولیه مورد استفاده، شرایط خمیرسازی و همچنین فاز لیگنین‌زدایی می‌تواند از دلایل اختلاف انرژی فعال‌سازی محاسبه شده در این تحقیق در مقایسه با نتایج سایر محققان باشد.

منابع

1. Dehghani Firouzabadi, M., Resalati, H., and Mirshokraei S.A. 2001. Bulk and residual delignification of *populus deltoids* in sulfate pulping. Pp: 376-381. In: Proceeding of the second international Iran and Russia conference, Agriculture and natural resources, Moscow, Russia.
2. Epelde, G., Lindgren, I.C.T., and Lindstrom, M.E. 1998. Kinetics of wheat straw delignification in soda and kraft pulping. Journal of wood chemistry and technology, 18:1.69-82.
3. Huang, G., Shi, J.X., and Langrish, T.A.G. 2007. NH_4oH-KoH pulping mechanisms and kinetics of rice straw. Bioresource Technology, 98:1218-1223.
4. Park, S.Y., Koda, K., Matsumoto, Y., Meshitsuka, G., Yama, K.I. 1999. Kinetic comparison between delignification and silice removal during alkaline pulping of rice straw. Tappi Journal, 53:11.1492-1499.
5. Sabatier, J., Peniche, C.F. and Fernandez, N. 1993. Soda pulping of bagasse: delignification phases and kinetics. Holzschung, 47:313-317.
6. Shafi, M., Akhtaruzzaman, A.F.M and Mian, A.J. 1993. Kinetics of jute pulping. Holzforschung, 47:491-496.
7. Sarwar Jahan, M., Khalidul Islam, M., AJM Moynul Hasan. and Nasima, D.A. 2002. Investigation on soda and soda–anthraquinone (AQ) pulping of *Saccharum sponataneum*. TAPPSA.
8. Sarwar Jahan, M., Rubaiyat, A. and Sabina, R. 2007. Delignification kinetics of *Trema orientalis* (nalita) in kraft pulping. Korea Tappi J. 39:5.7-11.

Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources

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

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

***M. Dehghani Firouzabadi[1] and J. Roushenasan[2]**

[1]Assistant Prof., Dept. of Pulp and Paper, Gorgan University of Agricultural Science and Natural Resources, [2]M.Sc. Student, of Wood Science and Technology, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources

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

Abstract

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

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

*Correponding Author; Email: m_r_dehghani@mail.ru