

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

اسماعیل رسولی گرمارودی<sup>۱\*</sup> و ایرج محمدی<sup>۲</sup>

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 پذیرش: خرداد ۱۳۹۴

تاریخ دریافت: دی ۱۳۹۳

### 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 رنگ‌بری 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 هگزانورونیک 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، به طوری که 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 می‌یابد.

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

### مقدمه

زمینه‌های فرهنگی، اجتماعی، بهداشتی و اقتصادی ایفا می‌نمایند و در ثانی سهم قابل توجه آنها در ایجاد محدودیت‌های زیست محیطی به لحاظ استفاده از منابع تجدیدناپذیر مثل سوخت‌های فسیلی برای تولید انرژی مورد نیاز، 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

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

بخش رنگ‌بری خمیرکاغذ گردد؛ به طوری که در بررسی تحقیقات مختلف در این خصوص، به بهبود قابلیت رنگ‌بری خمیرکاغذ، کاهش مصرف مواد شیمیایی رنگ‌بری در مرحله کلرزی تا ۹٪ و افزایش روشنی خمیرکاغذ کرافت زیستی با توالی رنگ‌بری مشابه کرافت معمولی تا ۸٪ اشاره شده است (Ahmed Akhtar *et al.*, 1998; Wall *et al.*, 1996; 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 به روشنی یکسان و حتی بالاتر می‌رسند، در عین حال، بار آلودگی پساب حاصل نیز کمتر خواهد بود. از این رو 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 مرمر 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 مرمر که توسط قارچ رنگین‌کمان (*Trametes versicolor*) در زمان‌های ۱ هفته (HP<sub>1</sub>)، ۲ هفته (HP<sub>2</sub>) و ۳ هفته (HP<sub>3</sub>) پیش تیمار شده بودند، به عنوان 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 به منظور تولید خمیر کرافت زیستی و با

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 حد امکان حفظ سلولز و همی‌سلولز است. ولی در عمل به دلیل 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 در نهایت 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 به عنوان قابلیت برای حل برخی از معایب فرایند سنتی کرافت مطرح گردد (Akhtar *et al.*, 1998; Kirk *et al.*, 1993). روش کرافت زیستی علاوه بر مزایایی که در بخش خمیرسازی، فراوری خمیر و ویژگی‌های کاغذ دارد، می‌تواند باعث ایجاد اثرات مثبتی در

بوده است از مصرف مواد شیمیایی در بخش رنگ‌بری بکاهد؟ از این‌رو لیکوره‌های مصرف شده مرحله پایانی رنگ‌بری (بعد از مرحله  $D_1$ ) با کمک دستگاه اسپکتروفوتومتر از نوع UV-200-RS در طول موج‌های ۲۵۷، ۲۸۰، ۲۸۹ و ۳۵۵ نانومتر به ترتیب برای  $\text{ClO}_2^-$ ، لیگنین محلول،  $\text{ClO}_2^-$  و  $\text{ClO}_2$  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 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 به منظور مقایسه میانگین‌ها از آزمون دانکن استفاده گردید. برای تجزیه و تحلیل‌های 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 پیش‌تیمار 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 پیش‌تیمار قارچی خرده‌چوب‌ها 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 پیش‌تیمار، لیگنین با سهولت بیشتر و

هدف دستیابی به کاپای تقریباً یکسان (حدود ۲۰)، در شرایط ۲۲٪ ماده شیمیایی بر مبنای وزن خشک خرده‌چوب، دمای ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد،  $L:W=7:1$ ، سولفیدیت 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  $\text{DED}^2$  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  $\text{Cl}_2$ ، 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 اسپکتروفوتومتر

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 پیش‌تیمار قارچی قادر

1- Liquor: Wood (L:W)

2- Dioxide chlorine (D) Extraction(E) Dioxide chlorine(D)

با افزایش زمان پیش تیمار مقادیر لیگنین به صورت سینوسی تغییر می‌کند. با در نظر گرفتن مراحل کامل رنگ‌بری برای هر تیمار مشاهده می‌شود که تقریباً در مقدار لیگنین خمیر کاغذها یک سیر کاهشی رخ می‌دهد.

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. به علاوه اینکه با در نظر گرفتن هر مرحله رنگ‌بری به طور مستقل، ملاحظه می‌شود که

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

بازده کلی رنگ‌بری (%)	خمیر رنگ‌بری نشده						خمیر رنگ‌بری شده		
	مرحله D <sub>1</sub>		مرحله E		مرحله D <sub>0</sub>		بازده عدد کاپا	بازده	تیمار
	بازده رنگ‌بری (%)	میکرو کاپا	بازده رنگ‌بری (%)	میکرو کاپا	بازده رنگ‌بری (%)	میکرو کاپا			
۹۳/۴	۹۹/۰۱	۳/۱۱	۹۴/۴۶	۳/۴۳	۹۶/۲۵	۴/۳۹	۲۰/۹	۴۴/۴۹	HR
۹۳/۰۷	۹۹/۱۶	۱/۶۷	۹۸/۳۰	۴/۹۵	۹۵/۴۸	۶/۳۸	۲۱/۰۰	۴۵/۰۱	HP <sub>1</sub>
۸۸/۲۱	۹۹/۵۰	۰/۸۵	۹۸/..	۱/۲۰	۹۵/۲۴	۲/۰۰	۱۹/۹۱	۴۳/۵	HP <sub>2</sub>
۹۳/۷۹	۹۸/۴۹	۱/۲۸	۹۵/..	۱/۱۸	۹۳/۹۸	۳/۸۳	۱۹/۸۶	۴۵/۸۹	HP <sub>3</sub>

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.

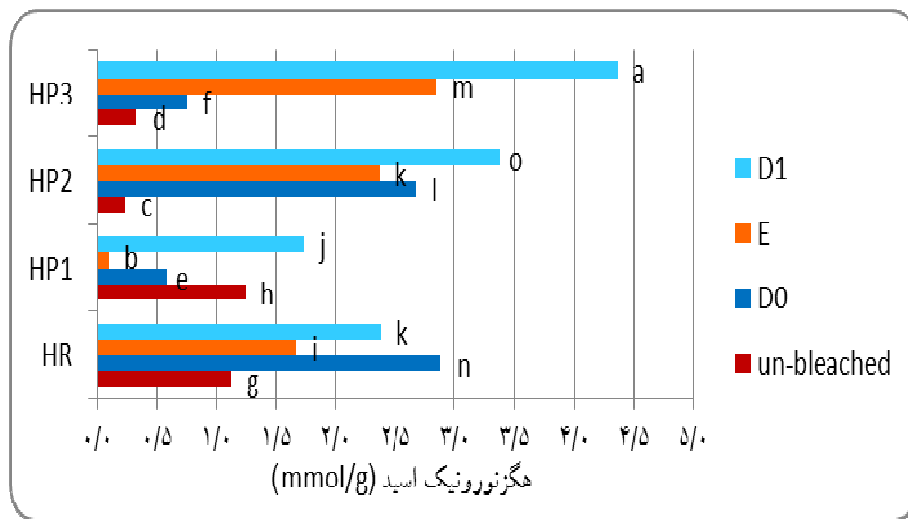
همچنین با پیشرفت مراحل رنگ‌بری از فاز اول (D<sub>0</sub>) به فاز سوم (D<sub>1</sub>) بازده رنگ‌بری افزایش پیدا کرده است که قابل انتظار است. نکته قابل توجه اینکه، در هفته سوم پیش تیمار قارچی، افت در بازده مشاهده می‌شود. همان‌گونه که در جدول ۲ نشان داده شده با افزایش

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

بازده کلی رنگ‌بری (%)	خمیر رنگ‌بری نشده									خمیر رنگ‌بری شده			
	وزن مولکولی (M <sub>v</sub> )			DP			ویسکوزیته (mL/g)			وزن مولکولی (M <sub>v</sub> )	DP	ویسکوزیته (mL/g)	تیمار
	D <sub>1</sub>	E	D <sub>0</sub>	D <sub>1</sub>	E	D <sub>0</sub>	D <sub>1</sub>	E	D <sub>0</sub>				
۱۴۵۹/۴	۱۶۸۱/۹	۱۵۳۱/۴	۱۴۱۴/۴	۱۶۴۸/۹	۱۴۹۰/۱	۱۰۹۴/۵	۱۲۶۱/۴	۱۱۴۸/۶	۱۵۰۰/۲	۱۴۵۷/۲	۱۱۲۵/۱	HR	
۱۶۳۸/۹	۱۶۸۵/۱	۱۶۸۰/۸	۱۶۰۳/۴	۱۶۵۲/۴	۱۶۴۷/۸	۱۲۲۹/۲	۱۲۶۳/۸	۱۲۶۰/۶	۱۳۴۸/۷	۱۲۹۸/۹	۱۰۱۱/۶	HP <sub>1</sub>	
۱۳۵۸/۵	۱۶۲۸/۴	۱۴۵۰/۱	۱۳۰۹/۱	۱۵۹۲/۴	۱۴۰۴/۷	۱۰۱۸/۹	۱۲۲۱/۳	۱۰۸۷/۶	۱۳۸۳/۵	۱۳۳۵/۱	۱۰۳۷/۶	HP <sub>2</sub>	
۱۳۳۱/۶	۱۴۷۳/۵	۱۴۳۸/۸	۱۲۸۱/۱	۱۴۲۹/۳	۱۳۹۲/۹	۹۹۸/۷	۱۱۰۵/۱	۱۰۷۹/۱	۱۲۹۲/۹	۱۲۴۰/۸	۹۶۹/۷	HP <sub>3</sub>	

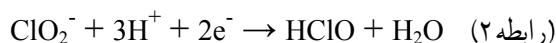
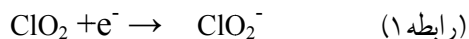
این افزایش در ویسکوزیته خمیر ذکر شود ( Nikkhah & Resalati, 2012 همان گونه که در شکل ۱ نیز مشاهده می شود در طی یک روند طبیعی معمولاً با پیشرفت رنگ بری از فاز اول به فاز سوم رنگ بری خمیرهای شیمیایی، میزان هگزورونیک اسیدها زیاد می شود که این موضوع در مورد خمیرهای با تیمار قارچی نیز ملاحظه می شود؛ اما همان طوری که در شکل مذکور نیز مشخص است در مورد نمونه های رنگ بری نشده، پیش تیمار قارچی باعث کاهش گروه های هگزورونیک اسید می شود که به ویژه در هفته دوم پیش تیمار کاملاً مشهود است.

به طور کلی پس از رنگ بری نیز روند ویسکوزیته سیر نزولی پیدا می کند ولی در تیمار HP<sub>1</sub> 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 به طور مستقل، منحنی تغییرات ویسکوزیته به صورت یک سهمی بوده، به طوری که در کلیه تیمارها، فاز استخراج از نظر ویژگی های مذکور در اوج قرار دارد. بنابراین به نظر می رسد افزایش انحلال و خروج ترکیبات کلرولینگنیسی تشکیل شده در فاز D<sub>0</sub> در این مرحله (استخراج) و متعاقب آن خلوص بیشتر الیاف می تواند دلیل



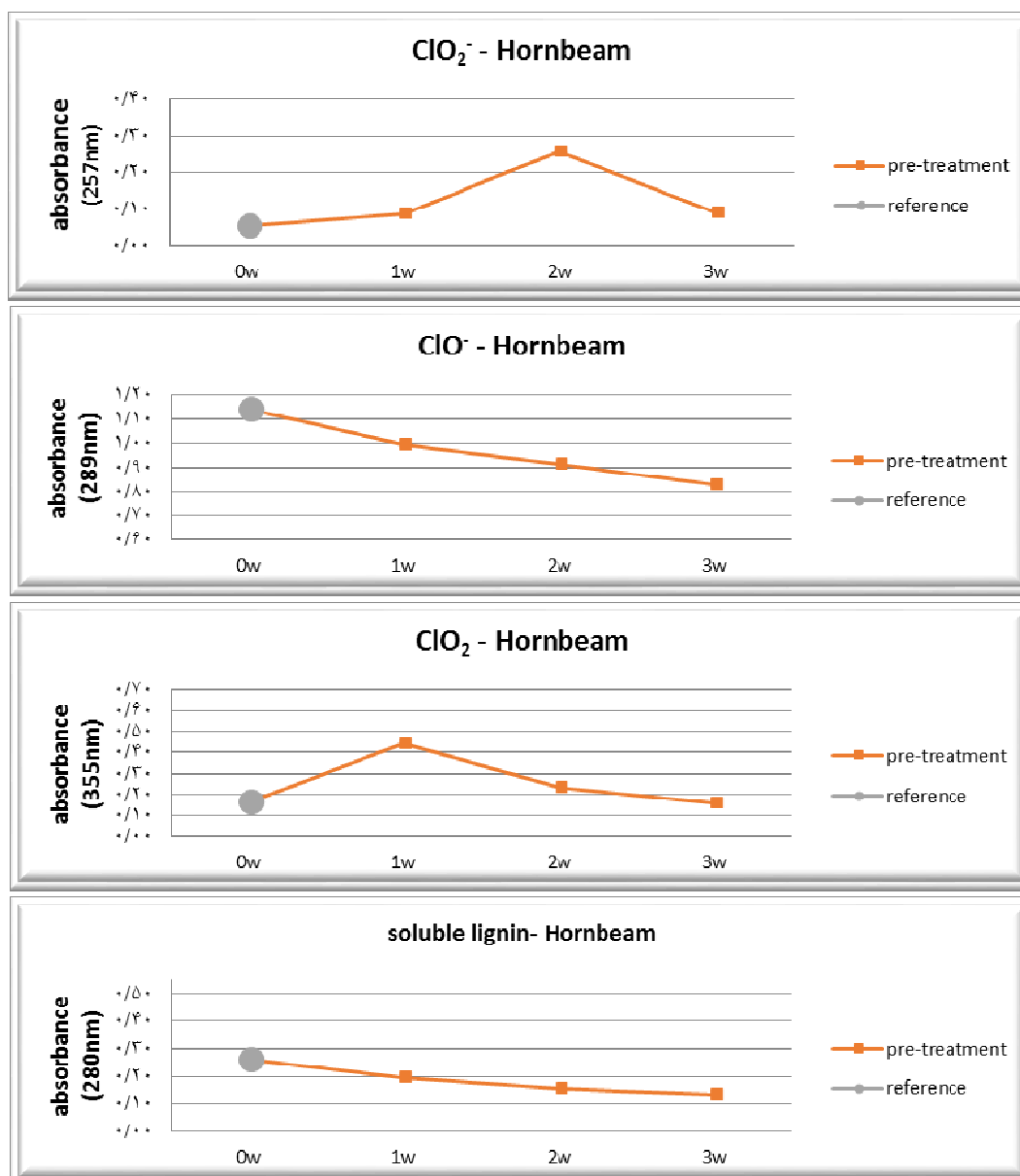
شکل ۱- مقایسه مقدار هگزورونیک اسید در تیمارهای مختلف خمیرهای ممرز

(1983). واکنش های مربوط به دی اکسید کلر در سیستم رنگ بری به صورت زیر نشان داده می شود (Gierer 1982).



ارزیابی لیکور مصرف شده با روش طیف سنجی

مقادیر pH عامل تعیین کننده ترکیب لیکور مصرف شده رنگ بری بوده، به طوری که هنگامی که pH نهایی در دامنه ۲-۴ باشد از کلریت چشم پوشی می شود، در عین حال که اسید هیپوکلرو در تعادل با کلر بوده و دو ترکیب ClO<sub>2</sub> و HClO در سیستم وجود خواهند داشت ( Kolar et al.,



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

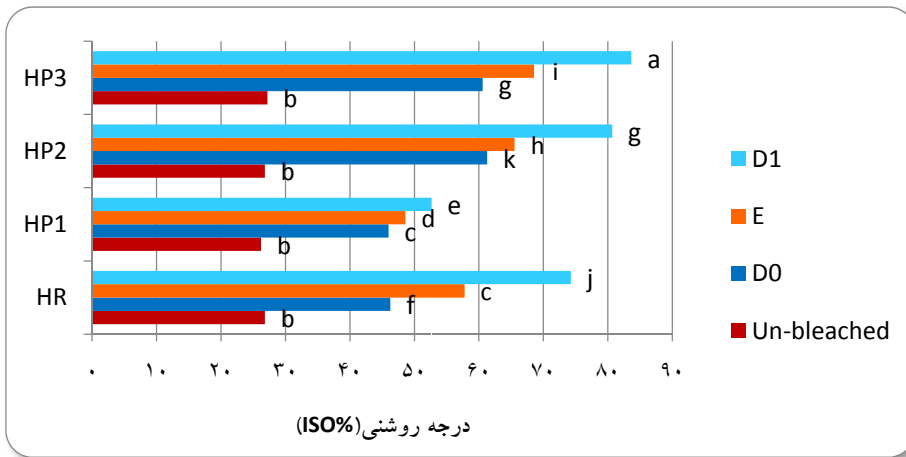
مصرف شده خود را نشان داده است.

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 پیش تیمار در نمونه‌های خمیر

بر اساس نمودارهای شکل ۲ تا یک هفته پیش تیمار ماده شیمیایی فقط به صورت  $\text{HClO}$  به مصرف تخریب لیگنین رسیده و پس از آن 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،  $\text{HClO}_2$  کمتر مصرف شده که در نمودار مربوطه به صورت مقادیر جذب بیشتر در لیکور

است و هر قدر این زمان بیشتر شده این افزایش بیشتر خودش را نشان داده است.

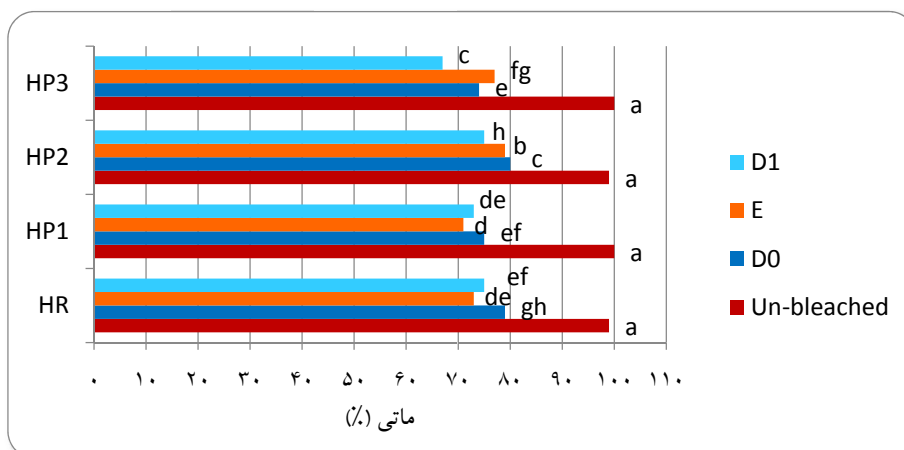
گونه مورد پژوهش مشاهده می‌شود که در یک میزان مشخص مصرف مواد شیمیایی رنگ‌بری، درجه روشنی در نمونه‌های پیش تیمار شده در مقایسه با نمونه شاهد بالاتر



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

این رو در هنگام شکل‌گیری بر روی توری، بیشتر در هم رفته و فضای کاغذ را می‌بندند. داده‌های ارائه شده در شکل مذکور نیز گویای آن است که با افزایش زمان پیش تیمار قارچی این افت بیشتر نمایان می‌شود.

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



شکل ۴- مقایسه ماتی تیمارهای مختلف خمیرهای ممرز

## بحث

در این تحقیق، خمیر کرافت زیستی گونه چوبی مرز 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 همی سلولز 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 هگزورونیک اسیدها تشدید شده که اندازه‌گیری عدد کاپا را با خطا مواجه نموده و بیشتر از مقدار واقعی اندازه‌گیری شود (Rasooly Garmaroody 2011 و Sues 2010). گفتنی است که روند کاهش ویسکوزیته (جدول ۲) و نیز افزایش میزان هگزورونیک اسیدها (شکل ۱) با افزایش زمان پیش تیمار مؤید همین مطلب است. گروه‌های هگزورونیک اسید اساساً در خمیر سازی قلیایی و به‌ویژه کرافت پهن‌بران 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. هگزورونیک 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 هگزورونیک اسید موجود در خمیر زیادتر است این امر باعث می‌شود که بخشی از مواد رنگ‌بری توسط این گروه‌های اسیدی مصرف شده، از این‌رو کارایی دی‌اکسید کلر در رنگ‌بری کمتر می‌شود که این موضوع خود را به‌صورت کاهش بازده رنگ‌بری نشان می‌دهد. روند کاهش

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 هگزورونیک 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 (Klemm 1998) که در مورد همه نمونه‌های خمیر این موضوع رخ داده است. همچنین، با افزایش زمان پیش تیمار، 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. به‌علاوه، افزایش کاذب ویسکوزیته در هفته دوم ناشی از عمل استیل‌سیون هنگام فرایند کرافت است که در گونه‌های پهن‌برگ و از جمله مرز 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 پیش تیمار 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)



- Department of Forest service, Madison, U.S.A.
- Copur, Y. and Tozluoglu, A., 2007. The effect of AQ and NaBH<sub>4</sub> 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, *Holzforchung*, 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, chapter 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,

(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، به طوری که 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 بدین وسیله 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*. *Holzforchung*, 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. 5<sup>th</sup> 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. *Holzforchung*, 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.

- 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-hydrolyzed soda-AQ dissolving pulp from populus 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. *Priventon and lacking of pollution in pulp and paper industry*. 1st conference of Priventon and lacking of pollution in process industries. Tehran.

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

E. Rasooly Garmaroody<sup>1\*</sup> and I. Mohammadi<sup>2</sup>

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<sup>2</sup> 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-kraft pulp, fungal pre-treatment, hornbeam.