

تهیه آلفا سلولوز از خاک اره صنوبر

Preparation of Alpha Cellulose from Poplar Sawdust

محمد پورجوزی^{*}، جمشید محمدی روشنده، شهرام نوائی ارده

تهران، دانشگاه تهران، پردیس ۳، دانشکده فنی، صندوق پستی ۴۳۸۴۱/۱۱۹

دریافت: ۸۲۷/۲۷، پذیرش: ۸۳۲/۶

چکیده

خمیرهای دارای ۹۸-۹۰ درصد آلفاسلولوز ماده اولیه مهمی در تولید مشتقات سلولوزی محسوب می‌شوند. چوب و ضایعات آن منبع مهم تهیه آلفاسلولوز است. برای تهیه آلفاسلولوز از خاک اره صنوبر، سه روش پیش آبکافت با استفاده از آب، سولفوریک اسید ۵ درصد و پتاسیم هیدروکسید ۲۰ درصد برای خروج پنتوزانهای خاک اره و سه نوع مایع پخت شامل مایع پخت کرافت، محلول ۵۰ درصد اتانول در آب به همراه سود ۴ درصد و محلولی مرکب از استیک اسید، استون و اسید کلریدریک برای لیگنین زدایی یا خمیرسازی مورد استفاده قرار گرفت. همچنین، سه نوع مراحل رنگبری شامل CEHEP, HEHEP, CEH برای خروج لیگنین باقیمانده و افزایش خلوص آلفاسلولوز بکار رفت. در پیش آبکافت با پتاسیم هیدروکسید و پخت با محلول کرافت و رنگبری CEHEP حداکثر مقدار آلفاسلولوز و در پیش آبکافت با آب و پخت با محلول استیک اسید، استون و کلریدریک اسید و رنگبری HEHEP حداقل مقدار آلفاسلولوز بدست آمد، در حالی که وضعیت طول زنجیر سلولوزی (درجه پلیمرشدن سلولوز) عکس مقادیر آلفا سلولوز بود.

واژه‌های کلیدی

پیش آبکافت، آلفاسلولوز،
درجه پلیمرشدن، خاک اره،
خمیر

مقدمه

یکنواخت‌اند، خمیرهای آلفا سلولوز یا خمیر حل‌شونده یا سلولوز شیمیایی می‌گویند. درجه پلیمرشدن این خمیرها کمتر از ۱۵۰ نیست و در محلول سدیم هیدروکسید ۱۷/۵ درصد حل نمی‌شوند [۱]. مهمترین کاربرد آلفاسلولوز در ساخت مشتقات سلولوزی است. از آنجا که

بطور کلی به خمیرهایی که مقدار زیادی آلفا سلولوز (۹۰ تا ۹۸ درصد) دارند و مقدار همی سلولوز (پنتوزان) و لیگنین آنها خیلی کم و مواد معدنی و استخراجی آنها نیز ناچیز است و در عین حال دارای شفافیت زیاد و توزیع وزن مولکولی (طول زنجیر سلولوزی)

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار: pjozee@ut.ac.ir

Key Words

prehydrolysis, alpha cellulose,
degree of polymerization, sawdust,
pulp

هیدروکسید و سدیم سولفید)، از دو نوع مایع پخت آلی دیگر شامل محلول اتانول در آب (با نسبت وزنی ۵۰/۵۰) به همراه سود سوزآور ۴ درصد و دیگری شامل محلولی متشکل از کلریدریک اسید و استون و استیک اسید برای مقایسه با عملکرد مایع پخت کرافت استفاده شده است. در حالت مفید بودن و تجاری شدن این دو نوع مایع پخت آلی، این روش مزایایی همچون، سهولت بازیابی مواد شیمیایی، عدم ایجاد مسائل زیست محیطی و ارزانی مایع پخت را در مقایسه با مایع پخت کرافت به همراه خواهد داشت.

روشهای رنگبری خمیر آلفاسلولوز می تواند با روش بدون عنصر کلر (elemental chlorine free, ECF) و نیز روش بدون کلر (total chlorine free, TCF) انجام شود. موضوع مهم در تولید خمیر آلفاسلولوز کیفیت خمیر حاصل است که درجه پلیمر شدن سلولوز (طول زنجیر) از مهمترین شاخصهای کیفی است [۷]. در این مطالعه هدف تولید آلفاسلولوز از خاک اره صنوبر با سه روش پیش آبکافت، سه نوع پخت و سه نوع عملیات رنگبری متفاوت است.

تجربی

مواد

سولفوریک اسید، اتانول، نیتریک اسید، پتاسیم هیدروکسید، استیک اسید، کلریدریک اسید، استون، سود سوز آور، سدیم سولفید، هیپوسدیم کلریت، کلر گازی، هیدروژن پروکسید، اتیلن دی آمین و مس هیدروکسید (II) مصرفی همگی از داخل کشور تهیه شدند. خاک اره صنوبر از گونه *populus deltoides* نیز از کارگاههای محلی صنایع چوب با اندازه ذرات متوسط ۱mm جمع آوری شد (خاک اره باقیمانده روی الک با مش ۲۰۰).

دستگاهها

برای اندازه گیری گرانروی محلول سلولوز از گرانروی سنج موین ساخت آلمان و برای اعمال فشار در مرحله پیش آبکافت و لیگنین زدایی از ظرف تحت فشار ۲۰ L (راکتور) ساخته شده در دانشکده استفاده شد.

روشها

تهیه آلفاسلولوز

پیش آبکافت خاک اره صنوبر: برای حذف همی سلولوز (پنتوزان) از

سلولوز در حلالهای معمولی حل نمی شود، هدف از ساختن مشتقات سلولوزی تهیه محصولات سلولوزی گرمانرم و محلول در حلالهای معمولی است. بدین ترتیب، برخی از مشتقات سلولوزی را می توان مثل پلیمرهای تجاری به محصولات قالبگیری تبدیل کرد. از مهمترین مشتقات سلولوزی می توان به اترسلولوزها مانند: کربوکسی متیل سلولوز، هیدروکسی اتیل سلولوز، متیل سلولوز، اتیل سلولوز و اترسلولوزها مثل: سلولوز نیترات، سلولوز استات اشاره کرد [۲]. با توجه به اهمیت آلفاسلولوز و تولید مشتقات سلولوزی، ماده اولیه مورد نیاز برای تهیه این ترکیب و روش تهیه آن از اهمیت ویژه ای برخوردار است [۳]. سلولوز چوب عمده ترین منبع اولیه برای تولید مشتقات سلولوزی است و سالانه چندین میلیون تن آلفاسلولوز از چوب گرفته می شود. منبع دیگر سلولوزی برای تولید خمیر آلفاسلولوز و مشتقات سلولوزی، لینتر پنبه است که در فراورده هایی مثل سلولوز استات به منظور ساخت پلاستیکها یا ریون از آن استفاده می شود، زیرا آلفاسلولوز با درجه خلوص بیشتر از ۹۵ درصد لازم است و لینتر پنبه نسبت به سلولوز چوب مناسبتر است [۴]. با توجه به اینکه مهمترین منبع سلولوز، چوب است و چوب نیز از درختان جنگلی استحصال می شود و از طرفی برداشت بی رویه از جنگلها حجم و کمیت درختان را کاهش داده است، بنابراین ضایعات لیگنوسلولوزی حاصل از تبدیل درختان جنگلی و صنایع تبدیل ثانویه چوب (مثل خاک اره، پوشالهای چوب و ریزه های چوبی) می توانند منبع مناسبی برای تولید سلولوز باشند. از نظر کمیت، مقدار خاک اره نسبت به سایر ضایعات لیگنوسلولوزی فراوانی بیشتری دارد [۵]. از طرف دیگر با توجه به اینکه زنجیرهای سلولوزی در خاک اره نیز وجود دارد (اگرچه کوتاه است) تصور می رود که ماده مناسبی برای تولید آلفا سلولوز باشد [۶]. اصولاً خاک اره چون از سطح ویژه بیشتری نسبت به وزن خود برخوردار است و عمل آوریهای مربوط به تهیه سلولوز از آن و عملیات پخت (لیگنین زدایی) در مقایسه با خرده چوبها شدت کمتری دارد [۶]. نوع فرایند خمیرسازی در تولید آلفاسلولوز از چوب، کرافت پیش آبکافت شده و فرایند سولفیت اسیدی است ولی طی دو دهه اخیر کرافت پیش آبکافت شده به دلایل کارایی بهتر و قابلیت استفاده برای انواع گونه های چوبی، فراوانی بیشتری پیدا کرده است. فرایند کرافت پیش آبکافت شده در سطح تجاری احتیاج به عملیات مناسب بازیابی مواد شیمیایی دارد و به علاوه به دلیل وجود گوگرد در مایع پخت، مسائل زیست محیطی را بدنبال دارد. امروزه، فرایندهای خمیرسازی با حلالهای آلی در سطوح آزمایشگاهی و نیمه صنعتی گسترش یافته اند (این فرایندها به فرایندهای دوستدار محیط زیست نیز مشهورند). بنابراین، در این پژوهش علاوه بر مایع پخت کرافت (سدیم



شکل ۱- رابطه درصد آلفا سلولوز بدست آمده با نوع خمیرسازی و نوع مراحل رنگبری در پیش آبکافت با آب.

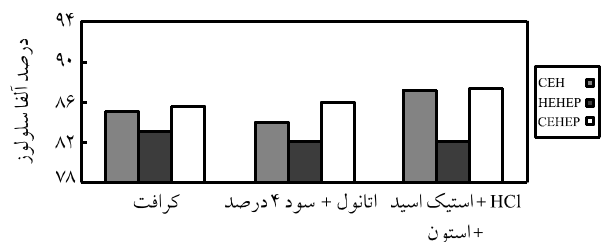
ارزیابی کیفی آلفا سلولوز: برای ارزیابی کیفی آلفا سلولوز از درجه پلیمر شدن آن (DP) استفاده شد و برای اندازه گیری مقدار DP از روش حل کردن خمیر آلفا سلولوز در کمپلکسهای فلزی مانند CED (اتیلن دی آمین مس II) استفاده شد و اندازه گیری مقدار گرانیوی آن طبق روش T۲۰۳Om-۸۶ به کمک گرانیوی سنج موین انجام گرفت. سپس، از معادله مارک - هوینک (Mark-Huwink) درجه پلیمر شدن سلولوز محاسبه شد (معادله ۱).

$$v = K_p (DP)^\alpha \quad (1)$$

ضریب K_p و α ثابتهای تجربی مربوط به نوع حلال و پلیمراند. K_p و α برای اتیلن دی آمین مس II و سلولوز به ترتیب ۱۰ و ۰/۸ در نظر گرفته شد [۴].

نتایج و بحث

تجزیه شیمیایی خاک اره صنوبر در جدول ۱ و داده های حاصل از آزمایشهای تجربی در جدول ۲ خلاصه شده است. اثر سه روش پیش آبکافت (آب، سولفوریک اسید، پتاسیم هیدروکسید)، سه نوع لیگنین زدایی (محلول پخت کرافت، اتانول با سود ۴ درصد، کلریدریک اسید، استیک اسید و استون) و سه نوع روش رنگبری CEHEP.



شکل ۲- رابطه درصد آلفا سلولوز بدست آمده با نوع خمیرسازی و نوع مراحل رنگبری در پیش آبکافت با سولفوریک اسید.

خاک اره صنوبر سه روش انتخاب شد که عبارتند از:

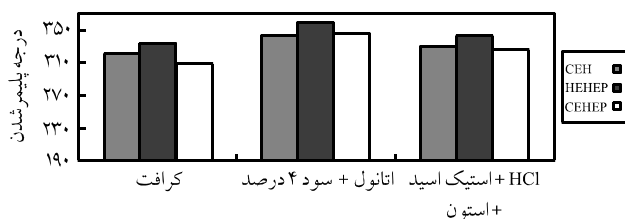
- پیش آبکافت خاک اره با آب به مدت ۲/۵h.
- پیش آبکافت خاک اره با سولفوریک اسید ۵ درصد به مدت ۱/۵h و
- پیش آبکافت خاک اره با پتاسیم هیدروکسید ۲۰ درصد به مدت ۱/۵h.
- کلیه پیش آبکافتها در دمای ۱۵۰°C انجام شده است.
- لیگنین زدایی: برای حذف لیگنین از خاک اره های پیش آبکافت شده سه روش پخت انتخاب شد که عبارتند از:
- پخت با محلول کرافت: قلیایی فعال ۱۶ درصد، قلیایی مؤثر ۱۲ درصد، دما ۱۶۵°C، زمان پخت ۱/۵h و فشار ۷ atm در راکتور تحت فشار.
- پخت با محلول اتانول در آب (۵۰/۵۰) و سود ۴ درصد در دمای ۲۰۰°C، به مدت ۱/۵h و فشار ۱۰ atm در راکتور تحت فشار.
- پخت با کلریدریک اسید، استون و استیک اسید (به نسبت وزنی ۷/۲/۱) به مدت ۳h، و فشار ۴ atm و دمای ۱۳۰°C در راکتور تحت فشار.
- در کلیه پختها خاک اره به حالت شناور در راکتور قرار گرفت، بنابراین در پخت کرافت نسبت مایع پخت به خاک اره ۵/۱ و در دو پخت دیگر ۷/۱ در نظر گرفته شد.
- رنگبری: کلیه خمیرهای پخت شده به روشهای زیر رنگبری شدند:
- CEH: کلر زنی (C)، استخراج قلیایی (E)، سدیم هیپوکلریت (H).
- HEHEP: سدیم هیپوکلریت (H)، استخراج قلیایی (E)، سدیم هیپوکلریت (H)، استخراج قلیایی (E)، هیدروژن پروکسید (P).
- CEHEP: کلر زنی (C)، استخراج قلیایی (E)، هیپوکلریت (H)، استخراج قلیایی (E)، هیدروژن پروکسید (P).

ارزیابی خمیرهای آلفا سلولوز

ارزیابی کمی آلفا سلولوز: بعد از پیش آبکافت، بازده پیش آبکافت و بعد از پخت علاوه بر بازده خمیرسازی، مقدار کاپا (لیگنین باقیمانده خمیر) به روش انجمن فنی صنایع خمیر و کاغذ (Technical Association of Pulp and Paper Industry, TAPPI) با شماره T۲۳۶Om-۸۵ و پس از رنگبری مقدار آلفا سلولوز به روش T۲۰۳Om-۹۳ اندازه گیری شد.

جدول ۱- تجزیه شیمیایی خاک اره صنوبر.

درصد وزنی	مواد
۵۱	آلفا سلولوز
۲۶	لیگنین
۲۱	همی سلولوز (پنتوزان)
۲	مواد استخراجی و معدنی



شکل ۵ - رابطه درجه پلیمر شدن آلفا سلولوز بدست آمده با نوع خمیرسازی و نوع مراحل رنگبری در پیش آبکافت با سولفوریک اسید.

هیدروکسید در حمله به پیوندهای اتری موجود در لیگنین و گسستن اتصالات اصلی لیگنین است. طبیعی است که مایع پخت کرافت به دلیل فراوانی این یونها در مقایسه با اتانول همراه سود ۴ درصد، عملکرد بهتری خواهد داشت و عملکرد تقریباً ضعیف محلول سوم به دلیل نبود یونهای هیدروکسید است. سومین مرحله در تهیه آلفا سلولوز، رنگبری است. هدف از رنگبری خروج لیگنین، پنتوزان و ناخالصیهای دیگر غیر از سلولوز است. با توجه به عدم دستیابی به سایر مواد رنگبر از عنصر کلر به دو شکل CEH و CEHEP استفاده شد. اگر چه مسائل زیست محیطی در سطح صنعتی وجود دارد. در رنگبری به روش HEHEP از ترکیبات کلر به جای عنصر کلر استفاده و نسبت به روشهای با کلر عنصری مسائل زیست محیطی کمتری دارد. پس از رنگبری، ارزیابی کمی (شکلهای ۳-۱) و کیفی آلفا سلولوز (درجه پلیمر شدن در شکلهای ۶-۴) انجام شد. بدون توجه به نوع پیش آبکافت و خمیرسازی، رنگبری با عنصر کلر (CEH و CEHEP) نسبت به رنگبری با ترکیبات کلر (HEHEP) و نیز در مقایسه دو نوع رنگبری با عنصر کلر، روش CEHEP به دلیل دو بار عملیات استخراج قلیایی و استفاده از پروکسید از نظر مقدار آلفا سلولوز برتری داشت، زیرا کلر، لیگنین باقیمانده در خمیر را به محصولات تخریبی قابل حل در آب و قلیا تبدیل می کند. آثار اصلی هیپوکلریت صرفاً تخریب لیگنین به روش خنثی سازی ترکیبات اسیدی تشکیل شده است، بنابراین عملکرد آن به عنصر کلر نمی رسد.

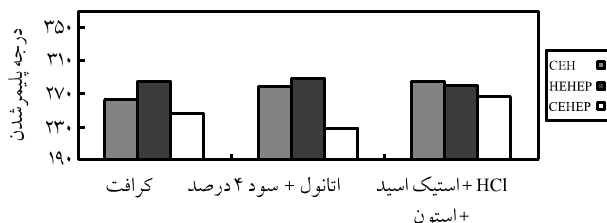


شکل ۶ - رابطه درجه پلیمر شدن آلفا سلولوز بدست آمده با نوع خمیرسازی و نوع مراحل رنگبری در پیش آبکافت با پتاسیم هیدروکسید.



شکل ۳ - رابطه درصد آلفا سلولوز بدست آمده با نوع خمیرسازی و نوع مراحل رنگبری در پیش آبکافت با پتاسیم هیدروکسید.

روی خاک اره صنوبر بررسی و نتایج آن در شکلهای ۶-۱ نشان داده شده است. نتایج حاصل از پیش آبکافت و مقدار پنتوزان اولیه خاک اره صنوبر نشان می دهد که حدود ۶۰ تا ۷۰ درصد پنتوزان از آن خارج می شود و بقیه این ترکیب در پیش آبکافت کاملاً قابل استخراج نیست و مراحل بعدی یعنی پخت و رنگبری نیز تا حدی پنتوزان را از بین می برد. مشاهده شد که پتاسیم هیدروکسید در مقایسه با سولفوریک اسید و سولفوریک اسید نیز در مقایسه با آب بازده کمتری دارد یعنی در خروج پنتوزان نسبت به آب مؤثرتر واقع می شود که این موضوع به این دلیل است که مواد قندی با اسیدها بهتر واکنش می دهند. به علاوه، مشاهده می شود که صرف نظر از نوع مایع پخت، لیگنین زدایی از خاک اره های پیش آبکافت شده با پتاسیم هیدروکسید در مقایسه با آب و آب نیز در مقایسه با سولفوریک اسید منجر به کاهش بیشتر عدد کاپا و بازده خمیرسازی می شود. این امر احتمالاً به این دلیل است که پتاسیم هیدروکسید در حذف پنتوزان خاک اره مؤثر عمل کرده و زمینه برای انجام واکنشهای لیگنین زدایی هر سه نوع مایع مساعد می شود. بدون توجه به نوع پیش آبکافت، مایع پخت کرافت نسبت به محلول اتانول ۵۰ درصد و همراه با سود ۴ درصد و این محلول نیز نسبت به محلول مرکب استیک اسید و کلریدریک اسید و استون به کاهش بیشتر عدد کاپا و بازده خمیرسازی منجر می شود. علت این امر عملکرد مؤثر سود در لیگنین زدایی به دلیل قطبی بودن شدید این ماده و نقش یونهای



شکل ۴ - رابطه درجه پلیمر شدن آلفا سلولوز بدست آمده با نوع خمیرسازی و نوع مراحل رنگبری در پیش آبکافت با آب.

جدول ۲- نتایج حاصل از عملیات پیش آبکافت، پخت و رنگبری خاک اره صنوبر و ارزیابی کمی و کیفی آن.

درجه پلیمر شدن سلولوز	آلفا سلولوز (%)	عملیات رنگبری	بازده خمیرسازی (%)	عدد کاپا	عملیات پخت یا لیگنین زدایی	بازده پیش آبکافت (%)	عملیات پیش آبکافت
۳۲۱	۸۹	CEH	۵۴/۳۳	۶۶	کرافت	۸۶	آب
۳۳۵	۸۸	HEHEP					
۳۱۰	۹۰/۵	CEHEP					
۳۴۵	۸۷	CEH	۵۵/۵	۶۸	اتانول ۵۰ درصد با سود ۴ درصد	۸۶	آب
۳۵۹	۸۶	HEHEP					
۳۴۶	۹۰	CEHEP					
۳۳۱	۸۵	CEH	۵۷	۷۲	استیک اسید، کلریدریک اسید و استون	۸۶	آب
۳۴۲	۸۰	HEHEP					
۳۲۸	۸۴	CEHEP					
۲۶۲	۸۵	CEH	۵۶	۷۱	کرافت	۸۵	سولفوریک اسید ۵ درصد
۲۸۵	۸۳	HEHEP					
۲۴۶	۸۵/۵	CEHEP					
۲۷۸	۸۴	CEH	۵۷/۷	۷۳	اتانول ۵۰ درصد با سود ۴ درصد	۸۵	سولفوریک اسید ۵ درصد
۲۸۹	۸۲	HEHEP					
۲۲۷	۸۶	CEHEP					
۲۸۲	۸۷	CEH	۵۹	۷۷	استیک اسید، کلریدریک اسید و استون	۸۵	سولفوریک اسید ۵ درصد
۲۸۱	۸۲	HEHEP					
۲۶۷	۸۷/۳	CEHEP					
۲۱۰	۹۲	CEH	۴۹	۶۴	کرافت	۸۲	پتاسیم هیدروکسید ۲۰ درصد
۲۱۵	۸۹	HEHEP					
۲۰۲	۹۳/۷	CEHEP					
۲۲۶	۸۹/۵	CEH	۵۱	۶۷	اتانول ۵۰ درصد با سود ۴ درصد	۸۲	پتاسیم هیدروکسید ۲۰ درصد
۲۲۸	۸۸	HEHEP					
۱۹۳	۹۱/۵	CEHEP					
۲۳۷	۸۹	CEH	۵۳	۷۱	استیک اسید، کلریدریک اسید و استون	۸۲	پتاسیم هیدروکسید ۲۰ درصد
۲۴۵	۸۸	HEHEP					
۲۳۲	۹۰/۵	CEHEP					

اتصالات گلیکوزیدی زنجیر سلولوزی است (شکلهای ۴-۶).

نتیجه گیری

همبستگی زیادی بین کمیت آلفا سلولوز و کیفیت آن (درجه پلیمر شدن زنجیر سلولوزی) وجود دارد، بدین معنا که در عمل آوری خاک اره برای

اما از نظر درجه پلیمر شدن سلولوز (DP) عکس این حالت رخ می دهد یعنی ترکیبات کلر (روش HEHEP) زنجیر بلند سلولوزی و استفاده از عنصر کلر (CEH و CEHEP) زنجیر نسبتاً کوتاه سلولوزی ایجاد می کنند و در این مورد نیز روش دو بار استخراج قلیایی، عملکرد کمتری نسبت به روش یک بار استخراج قلیایی (یعنی CEH) دارد. علت این امر حمله شدید کلر به زنجیر سلولوزی و ایجاد محیط مناسب برای گسستن

زنجیر سلولوزی (یا حداکثر درجه پلیمرشدن سلولوز) بدست آمد ولی مقادیر تقریباً کمتری آلفا سلولوز حاصل شد.

قدردانی

بدین وسیله از حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه تهران در اجرای این طرح پژوهشی به شماره ۶۱۳۳/۷۵۷ قدردانی می شود.

تولید آلفا سلولوز، معمولاً افزایش مقدار آلفا سلولوز موجب کاهش درجه پلیمرشدن زنجیر سلولوز می شود بدین ترتیب که در پیش آبکافت با پتاسیم هیدروکسید و پخت با مایع کرافت و رنگبری CEHEP حداکثر مقدار آلفا سلولوز بدست آمد، ولی کمترین طول زنجیر سلولوزی حاصل شد (با یک استثنا) و در پیش آبکافت با آب و پخت با محلول اتانول ۵۰ درصد به همراه سود ۴ درصد و رنگبری HEHEP، بلندترین

مراجع

1. Kuckurek M., *Pulp and Paper Manufacture*, 4, Tappi, Atlanta, Georgia, USA, 324-344, 1989.
2. Fengel D. and Wegener R., *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reaction*, Wolter de Gruyter, Berlin, 482-483, 1989.
3. Nevell T.P. and Zeronian S.H., *Cellulose Chemistry and its Application*, Ellis Horwood, Chichester, West Sussex, UK, 17-21, 1987.
4. Krassig H.A., *Cellulose: Structure, Accessibility and Reaction*, Gordon and Breoch Sience, Switzerland, 68-70, 1993.
5. Din Woody J., *Timber, its Nature and Behaviour*, Van Nostrand Reinhold, New York, 15-16, 1979.
6. Marra A., *Technology of Wood Bonding*, Van Nostrand Reinhold, New York, 5-11, 1992.
7. Woodings C., *Regenerated Cellulose Fibers*, Woodhead, Cambridge England, 22-28, 2001.