بررسی تولید خمیرکاغذبا استفاده ازفرآیندحلال آلی گاماوالرولاکتون (GVL) از چوب توس

شکوفه شکری[۱]
سحاب حجازی[۲*]
علی عبدالخانی[۳]
هربرت سیکستا[٤]

[۱] دانش آموخته دکتری صنایع خمیر و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

[۲] دانشیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، ایران

[۳] دانشیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، ایران

[۴] پروفسور گروه محصولات و سیستمهای زیستی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه آلتو، اسپو، فنلاند

مسئول مکاتبات:
shedjazi@ut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۴/۰۴
تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۴/۰۳

چکیده

در این تحقیق امکان استفاده از گاما والرو لاکتون به عنوان یک حلال آلی سبز برای تولید خمیرکاغذ از چوب توس مورد بررسی قرار گرفت. عوامل متغیر پخت شامل نسبت های مختلف مایع پخت به خرده‌چوب توس (۳ و ۵)، دما (۱۷۰ و ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد)، و زمان(۶۰ و ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه) در نسبت ثابت گاماوالرولاکتون به آب ۵۰ /۵۰ بودند. میزان بازده، وازده، عدد کاپا ،گرانروی و گزینش پذیری پخت های مختلف تعیین گردیدند. بر اساس نتایج به دست آمده،نسبت مایع پخت به خرده چوب ۵، دمای ۱۷۰ درجه سانتیگراد و زمان ۱۸۰ دقیقه بعنوان تیمار بهینه پخت گاماوالرولاکتون تعیین شد. پس از اندازه گیری لیگنین غیر قابل حل و قابل حل در اسید، اندازه گیری قندهای مونوساکارید در خمیرکاغذ با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی مبدل آنیونی با کارایی بالا (HPAEC-PAD) و اندازه گیری هیدروکسی متیل فورفورال،فورفورال واسیدهای آلی درمایع پخت بااستفاده ازدستگاه کروماتوگرافی مایع باکارایی بالا (HPLC) توازن ترکیبات خمیرکاغذتولیدی بافرآیندگاماوالرلاکتون – آب ازچوب توس براساس وزن خشک چوب وخمیرکاغذ محاسبه گردید.اندازه‌گیری توزیع وزن مولکولی خمیر کاغذبااستفادهازدستگاه کروماتوگرافی نفوذژلی (GPC) انجام شد.نتایجاین تحقیق حاکی از آن است که تولید خمیرکاغذ از چوب توس با استفاده از فرآیند پاک گاماوالرولاکتون موفقیت آمیز می باشد.

واژگان کلیدی: خمیر کاغذ، فرآیند حلال آلی، گاماوالرولاکتون، عدد کاپا ، گرانروی.

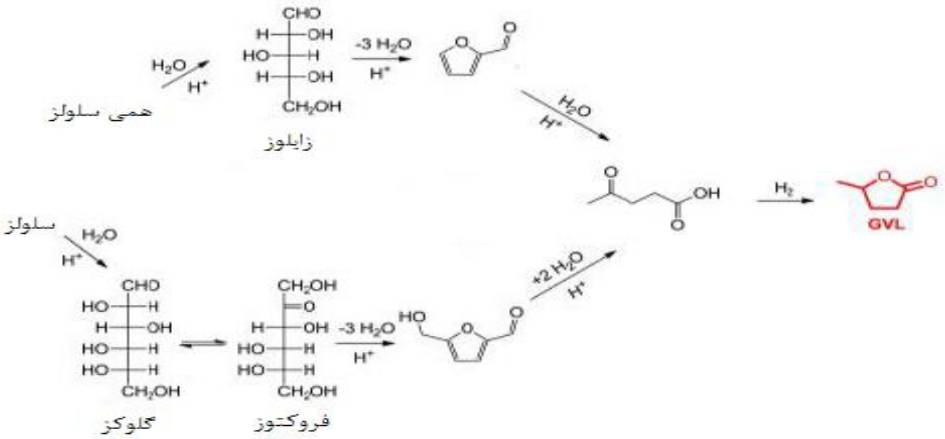
مقدمه

به دلیل نگرانی های محیط زیستی حلالهای پایه آلی بعنوان یک روش پخت جایگزین فرآیندهای خمیرکاغذسازی کرافت و سولفیتمورد بحث قرار گرفته اند.جداسازی ترکیبات تشکیل دهنده یک ماده لیگنوسلولزی با حلال آلی یک فناوری امیدبخش بوده که بر اساس پخت زیست توده لیگنوسلولزی در یک حلال آلی(آبی) در دماهای بالا می باشد[۱]. در طی جداسازی، همی سلولزها هیدرولیز می شوند، لیگنین جدا شده و در فاز مایع حل می شود که در مرحله بعد می تواند بوسیله افزودن آب رسوب داده شدهو سلولز در ماده جامد باقی‌مانده به جا می‌ماند[۲]. تاکنون فرآیندهای حلال آلی متنوعی نظیر Alcell، NAEM، Acetosolv، Acetocell، Formacell، Ester، Organocell و Milox بر روی گونه

های چوبی و غیرچوبی مختلفی مورد آزمایش قرار گرفته‌اند.

اخیراً گاما-والرولاکتون (GVL) با فرمول شیمیایی ($C_5H_8O_2$) بعنوان حلال آلی برای تبدیل زیست توده معرفی شده که یک روش ساده و موفق برای پهن برگان می باشد[۳] که با استفاده از آن هیدرولیز ترکیبات چوب و گزینش پذیری محصولات واکنش افزایش یافته و انرژی فعال سازی کمتری نیز دارد[۳،۴،۵] و مهم ترین خصوصیات یک محیط واکنشی مطلوب، از جمله امکان استفاده از آن برای تولید محصولات مصرفیانرژی و کربن پایه را دارد[۶]. گاماوالرولاکتون در ابتدا بوسیله محققان لهستانی بعنوان یک حلال سبز امیدبخش برای جداسازی توده زیستی پیشنهاد شد[۳]. گاماوالرو لاکتون یک نوع متداول لاکتون هاست (شکل ۱) که یک مایعتجدید پذیر،غیر سمی، غیر فرار (فشار بخار ۰/۴۴ میلی بار در ۲۵ درجه سانتیگراد[۳،۷]، بدون رنگ و شفاف با دانسیته ۱۰۴۶ Kg/m^3 مشابه دانسیته آب است که با آب حالت آزئوتروپ ندارد ودارای حلالیت پذیری زیادی در آب برای کمک کردن به جداسازی مواد زیستی می باشد بدون اینکه میزان قابل توجهی از پروکسیدها را در طول زمان تشکیل دهد. این ماده وزن ملکولی ۱۰۰/۱۲ ، نقطه جوش ۲۰۷ونقطه اشتعال بالای ۸۱ درجه سانتیگرادو نقطه ذوب پایین (۳۱- درجه سانتیگراد) [۳،۷] دارد. همچنین بوی قابل تشخیص GVL به راحتی باعث تشخیص نشت آن می شود و مهمتر اینکه یک ماده پایدار است که در شرایط استاندارد تخریب و اکسید نمی شود و حتی پس از ماهها انبارش در حضور آب و اکسیژن در دمای اتاق تجزیه نمی شود.این خصوصیات آنرا ماده ای مطمئن برای ذخیره و انتقال در مقیاس بالا و کاربرد برای تجزیه زیست توده می کند[۳].

گاماوالرولاکتون بعنوان حلال سبز می تواند از سلولز و همی‌سلولزها تولید شود. در طی پخت چوب، پلی ساکاریدهایC5 و C6 در دمای بالا در واکنش های هیدروژن زدایی تحت تاثیر قرار گرفته کهبه ترتیب تبدیل به فورفورال و هیدروکسی متیل فورفورال می شوند. در محیط واکنش و در حضور آب به ترتیب واکنش های هیدروژن زدایی فورفورال به لوولنیک اسید و هیدروکسی متیل فورفورال به لولنیک اسید و فورانیک اسید آغاز می شود. سپس لوولنیک اسید می تواند از طریق سیستم کاتالیزوری همگن یا ناهمگن هیدروژن‌دار شود و به گاماوالرولاکتون تبدیل شود[۸،۹،۱۰] جزئیات مکانیسم تولید گاماوالرو لاکتون در شکل ۱ نشان داده شده است.

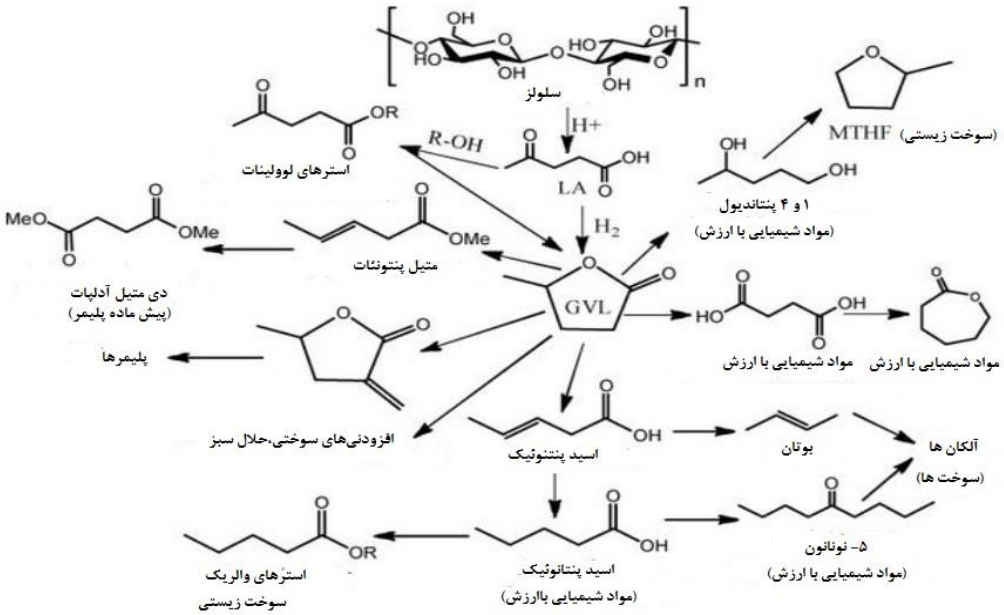


شکل ۱-تولید گاماوالرولاکتون از سلولز و همی سلولزها [۹]

به تازگی، GVLبه دلیل انرژی مشابه احتراق به اتانول (۲۹،۷MJ/kg) به عنوان سوخت مایع بالقوه پیشنهاد شده است. در واقع این ماده را می توان برای تولید سایر ترکیبات شیمیایی و افزودنی های سوخت مانند بتن، پنتانوئیک اسید، ۲- متیل تترا هیدروفوران (MTHF) ، ۱ و ۴- پنتانیدیول و ۵ نانونن فرآوری نمود[۶].

گاماوالرولاکتون کاربردهای زیادی بعنوان یک افزودنی غذایی و عطر داشته و بعنوان واسطه در ترکیبات آلی قابل

استفاده است. همچنین یک ماده واسطه شیمیایی مهم است که می تواند به سوخت و مواد شیمیایی با ارزش افزوده تبدیل گردد. در واقع این ماده را می توان برای تولید سایر ترکیبات شیمیایی و افزودنی های سوخت مانند بتن، پنتانوئیک اسید، ۲- متیل تترا هیدروفوران (MTHF) ، ۱ و ۴- پنتانیدیول و ۵ نانونن فرآوری نمود. [۶]. شکل ۲ مواد شیمیایی قابل سنتز از گاماوالرولاکتون را نشان می دهد.



شکل ۲- مواد شیمیایی قابل سنتز از گاماوالرولاکتون [۱۱]

GVL با آب یک مخلوط دوگانه تشکیل می دهد که در این حالت آب قدرت هیدرولیکی بطرف همی سلولز ها را فراهم میکنددر حالیکه GVL اجزاء لیگنین را حل می کند. مخلوطGVL-آب مزایای روشنی را در رابطه با فشار واکنش نسبت به اغلب فرآیندهای حلال آلی معروف مانند Alcell که ترکیب دوگانه آب– الکل به‌کار گرفته می شود دارد[12]. برای مثال در دمای تخریب ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد و نسبت وزنی اتانول-آب ۵۰ به ۵۰، میزان فشار ۱۸ بار می باشد در حالی‌که در سیستمGVL–آب فشار حدود ۹/۹ بار است که باعث کاهش هزینه سیلندرهای مقاوم به فشار می شود [۱۳].

Elsayed و همکاران [۱۴] رفتار اجزاء خاک اره کاج اسکات را در ترکیب گاماوالرولاکتون-آب بررسی کرد. نتایج نشان داد که جزء سلولزی در هر درصد از محتوای گاماوالرولاکتون-آب بخوبی محافظت می شود، در حالی‌که لیگنین زدایی در زمانیکه مایع پخت دارای ۵۰-۶۰ درصد گاماوالرولاکتون است حداکثر می شود. با افزایش میزان آب به دلیل تخریب آبی خروج همی سلولزها افزایش می‌یابد که با نتایج حاصل از پهن‌برگان تطابق دارد، اما لیگنین زدایی به دلیل سرسختی توده سوزنی‌برگ در محدوده کمتری انجام می‌پذیرد. افزایش زمان واکنش بیش از ۱۲۰ دقیقه لیگنین‌زدایی را بهبود نمی‌دهد در حالی‌که افزایش دمای واکنش تا ۲۱۰ درجه سانتی‌گراد لیگنین‌زدایی و خروج همی‌سلولزها را همراه با کاهش بازده سلولز افزایش می‌دهد.

Le و همکاران [۱۵] ترکیب ۵۰ و ۶۰ درصد گاماوالرولاکتون و آب، دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۶۰ تا ۱۸۰ دقیقه را برای خرده چوب اکالیپتوس مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که بعد از زمان ۶۰ دقیقه، حدود ۷۵ درصد همی‌سلولزها و بیش از ۹۰ درصد لیگنین از چوب حذف، در حالی‌که سلولز از نظر کمی حفظ شده است. افزایش زمان واکنش بیشتر از ۶۰ دقیقه به آرامی حذف ترکیبات چوب را افزایش می‌دهد اما به شکل قابل توجهی گرانروی کاهش می‌یابد. استفاده ۵۰ درصد گاماوالرولاکتون بجای ۶۰ درصد در مایع پخت مزیت کمی را در لیگنین‌زدایی و خروج همی‌سلولزها دارد

و گرانروی خمیرکاغذ نیز در این حالت کمتر است. ترکیب آب و گاماوالرولاکتون با درصد گاماوالرولاکتون بیشتر در مایع پخت و زمان واکنش کوتاه‌تر می‌تواند برای تولید خمیرکاغذ مناسب باشد. همچنین ترکیب مایع پخت با درصد گاماوالرولاکتون کمتر و زمان واکنش طولانی‌تر می تواند برای تولید خمیر حل شونده مناسب باشد.

مواد و روش‌ها

مواد

خرده چوب توس طبق استاندارد SCAN-CM ۴۰-۰۱ [۱۶] غربال و در دمای کمتر از ۲۰ درجه سانتی‌گراد نگهداری شد. گاماوالرولاکتون با خلوص بیش از ۹۸ درصد وزنی از شرکت سیگما آلدریچ دریافت گردید.

روش‌ها

اندازه گیری ترکیبات شیمیایی موجود در چوب توس

برای اندازه گیری مواد استخراجی چوب توس از استاندارد SCAN-CM 49:03 استفاده شد [۱۷].

پس از خارج شدن مواد استخراجی،خرده چوب‌ها هوا خشک شدند و اندازه گیری قند و لیگنین موجود در خرده چوب های باقیمانده طبق استاندارد-NREL/TP-510 42623انجام شد [۱۸].

پخت خمیر در دایجستر ۸ محفظه‌ای روغنیسیلیکونی چرخان (oil bath) تحت شرایط ارائه شده در جدول ۱ انجام شد.

جدول ۱- شرایط مختلف پخت گاماوالرولاکتون

شماره تیمار	نسبت مایع پخت به خرده چوب	زمان	دما
۱	۳	۶۰	۱۷۰
۲		۱۲۰	
۳		۱۸۰	
۴	۳	۶۰	۱۸۰
۵		۱۲۰	
۶		۱۸۰	
۷	۵	۶۰	۱۷۰
۸		۱۲۰	
۹		۱۸۰	
۱۰	۵	۶۰	۱۸۰
۱۱		۱۲۰	
۱۲		۱۸۰	

پس از پخت، خمیر کاغذ حاصل و مایع پخت در فیلتر پارچه ای از یکدیگر جدا شده و بلافاصله خمیر کاغذ با استفاده از مخلوط ۵۰ درصدی آب و گاماوالرولاکتون شستشو شده و مجددا فیلتر گردید. سپس خمیر کاغذ با آب جوش دیونیزه بطور کامل شسته شده و فیلتر گردید. پس از پخت، خمیرکاغذها با استفاده از دستگاه غربال با مش ۰/۳۵غربال شدند و میزان وازده غربال و بازده تولید خمیرکاغذ تعیین گردید. خمیر کاغذ حاصل و مایع پخت در دمای زیر ۲۰ درجه سانتیگراد جهت انجام مراحل بعدی نگهداری شدند.

تعیین عدد کاپا

آزمون تعیین میزان لیگنین باقیمانده در خمیرکاغذها(عددکاپا) طبقاستاندارد SCAN-C 1:00انجام گرفت [۱۹].

اندازه گیری گرانروی

برای اندازه گیری گرانروی خمیرکاغذ از استاندارد SCAN-CM 15:88 استفاده شد[۲۰]. گرانروی محلول یک خمیرکاغذمیزان میانگین درجه پلیمریزاسیون سلولز را تعیین می‌کند. در نتیجه این تست میزان نسبی تخریب(کاهش در وزن ملکولی سلولز) را در نتیجه خمیرکاغذ سازی و رنگبری نشان میدهد[۲۱].

اندازه گیری قندهای مونوساکارید در خمیرکاغذ با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی مبدل آنیونی با کارایی بالا(HPAEC-PAD)

اندازه گیری قند موجود در خمیرکاغذ طبق استاندارد NREL/TP-510-42623انجام شد[۱۸]. اندازه گیری مونوساکاریدها با استفاده از دستگاه HPAEC-PAD در سیستم Dionex ICS- 3000 که با ستون Carbo Pac PA20 مجهز بود، انجام شد.میزان قند موجود در خمیر کاغذ با استفاده از فرمول جانسون(۱۹۷۰) محاسبه گردید[۲۲].

اندازه گیری لیگنین غیرقابل حل در اسید(کلازون) خمیرکاغذ

اندازه گیری لیگنین موجود در خمیرکاغذ طبق استاندارد NREL/TP-510-42623انجام شد[۱۸]. پس از حل کردن آرد چوب بمدت یکساعت در اسید سولفوریک ۷۲ درصد در حمام آب با دمای ۳±۳۰ و هیدرولیز محلول در اتوکلاو به مدت یک ساعت، محلول حاصل با استفاده از کروسیبل فیلتر شد و کروسیبل‌ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۵ درجه سانتیگراد آون قرار گرفتند.

اندازه گیری لیگنین حل شده در اسید خمیرکاغذ

مایع جمع آوری شده در زیر کروسیبل با استفاده از آب مقطر رقیق شد وبا استفاده از دستگاه Spectrometer- Shimadzu UV-2550 میزان جذب در طول موج ۲۰۵ نانومتر که مربوط به جذب لیگنین می باشد اندازه گیری شد.

اندازه گیری قند و لیگنین موجوددر مایع پخت باقیمانده فرآیند گاماوالرولاکتون

قند و لیگنین موجود در مایع پخت طبق استاندارد NREL/TP-510-42618اندازهگیری شدند[۲۳].

اندازه گیری هیدروکسی متیل فورفورال، فورفورال و اسیدهای آلی در مایع پخت با استفاده از دستگاهکروماتوگرافی مایع با کارایی بالا(HPLC)

اندازه گیری ترکیبات فورانیک (فورفورال و هیدرووکسی متیل فورفورال) و اسیدهای آلی (فرمیک اسید، استیک اسید و لوولنیک اسید) در مایع پخت با دستگاهHPLCکه با سیستم Dionex UltiMate 3000 (Dionex, Sunnyvale, CA, USA)و با آشکارسازهایRI و UV diode arrayو ستون۳۰۰×۷,۷ mmکربوهیدرات کلسیم HyperREZ XPمجهز بود انجام شد. شوینده اسید سولفوریک ۰/۰۰۵ مول بر لیتر بود. دمای ستون و آشکارساز RI به ترتیب ۷۰ و ۵۵ درجه سانتیگراد بود.

اندازه‌گیری توزیع وزن ملکولی با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی نفوذ ژلی(GPC)

اندازه‌گیری توزیع وزن ملکولی خمیرکاغذ با دو تکرار بوسیله روش کروماتوگرافی نفوذ ژلی که پس از آماده سازی محلول سلولز وارد سیستم DionexUltimate 3000شد که با ۴ ستون PLgel MIXED-A با ابعاد ۷×۵/ ۳۰۰ میلیمتر و آشکارساز ضریب شکست نور Shodex RI-101که با مخلوط کلرید لیتیم و دی متیل استامید بعنوان شوینده مجهز بود، انجام شد. استانداردهای Pullulan (۳۴۳ Da–۷۰۸ kDa، سرویس استاندارد پلیمر GmbH, Mainz، آلمان و ۱۶۰۰ Da ، Fluka GmbH، آلمان) برای کالیبراسیون سیستم استفاده شد. استاندارد توزیع وزن ملکولی بر اساس فرمولی که بوسیله Berggren و همکاران پیشنهاد شده است تبدیل شد.

تجزیه و تحلیل آماری

تجزیه و تحلیل داده های این بررسی با استفاده از آزمون LSD و نرم افزار آماری SAS در سطح اعتماد ۹۹ درصد انجام گرفت.

نتایج و بحث

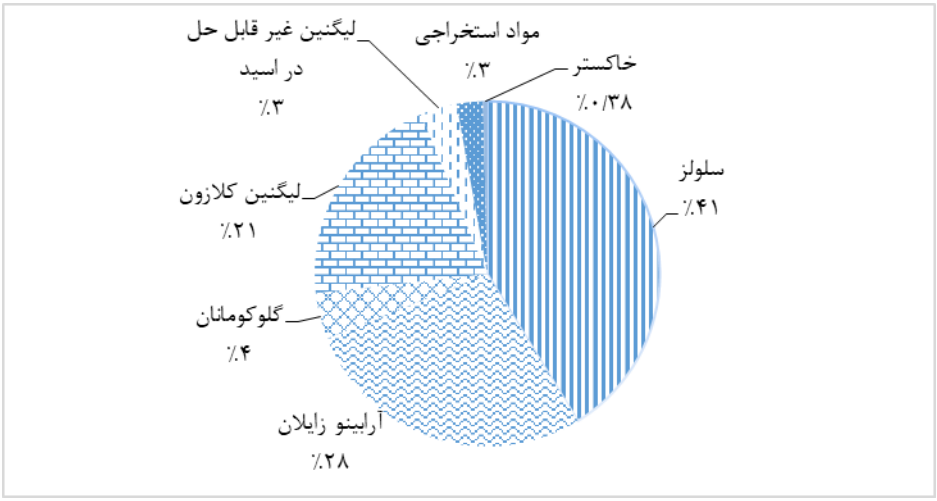
ترکیبات شیمیایی چوب توس

توزیع ترکیبات شیمیایی گونه توس مورد آزمایش در شکل ۳ ارائه شده است.میزان ترکیبات موجود در چند گونه چوبی دیگر از قبیل راش اروپایی، افرا و اکالیپتوس نیز جهت مقایسه در جدول شماره ۳ مشاهده می گردد.

اکالیپتوس نسبت به گونه های توس، راش و افرا دارای سلولز بیشتر و لیگنین کمتری است. گونه توس با وجود سلولز مشابه با افرا، دارای لیگنین کمتر و گلوکورونوزایلان بیشتری (مشابه با راش اروپایی) می‌باشد. با توجه به نتایج حاصله ترکیب شیمیایی توس تقریبا مشابه گونه راش می باشد.

جدول ۲- ترکیبات شیمیایی موجود در برخی از پهن‌برگان[۲۴]

گونه	سلولز	لیگنین	گلوکومانان	گلوکورونوزایلان	سایر پلی ساکاریدها	مواد استخراجی
راش اروپایی	۳۹/۴	۲۴/۸	۱/۳	۲۷/۸	۴/۲	۱/۲
افرا	۴۰/۷	۲۵/۲	۳/۷	۲۳/۶	۳/۵	۲/۵
اکالیپتوس	۵۱/۳	۲۱/۹	۱/۴	۱۹/۹	۳/۹	۱/۳



شکل ۳- توزیع ترکیبات شیمیایی چوب توس

ویژگی‌های خمیرکاغذ

خصوصیات خمیرکاغذ حاصل از پخت گاماوالرولاکتون –آب شامل بازده خمیرکاغذ،وازده غربال،عددکاپا،گرانروی ودرجه پلیمریزاسیون خمیرکاغذاندازه گیری و نتایج آن درجدول شماره ۳ مشاهده می گردد.

نسبت مایع پخت به چوب، زمان پخت و دمای پخت بر میانگین بازده خمیرکاغذ تاثیر گذاشته و بازده خمیرکاغذ در همه تیمارها در سطح ۹۹ درصد نسبت به یکدیگر تفاوت معنی‌داری دارند. با افزایش نسبت مایع پخت به چوب، افزایش زمان پخت از ۶۰ دقیقه به ۱۲۰ دقیقه بازده افزایش یافته اما از زمان ۱۲۰ دقیقه به ۱۸۰ دقیقه کاهش می‌یابد در حالیکه در آزمایشی که توسط Le[۱۵] با نسبت ۵۰/۵۰ گاماوالرولاکتون و آب بعنوان مایع پخت بر روی گونه اکالیپتوس انجام شد با افزایش زمان از ۶۰ دقیقه تا ۱۸۰ دقیقه بازده خمیر کاغذکاهش می یابد. همچنین با افزایش دما بازده خمیرکاغذ افزایش می‌یابد.با افزایش شدت شرایط پخت از لحاظ نسبت مایع پخت به چوب، زمان و دمای پخت وازده غربال کاهش می یابد. در نسبت مایع پخت به چوب ۵، زمان ۱۲۰ دقیقه و دمای ۱۸۰درجه سانتی‌گراد با زمان ۱۸۰ و دمای ۱۷۰ و ۱۸۰ اختلاف معنی داری در وازده غربال وجود ندارد.

جدول ۳- نتایج اندازه گیری خصوصیات خمیرکاغذ گاماوالرولاکتون توس

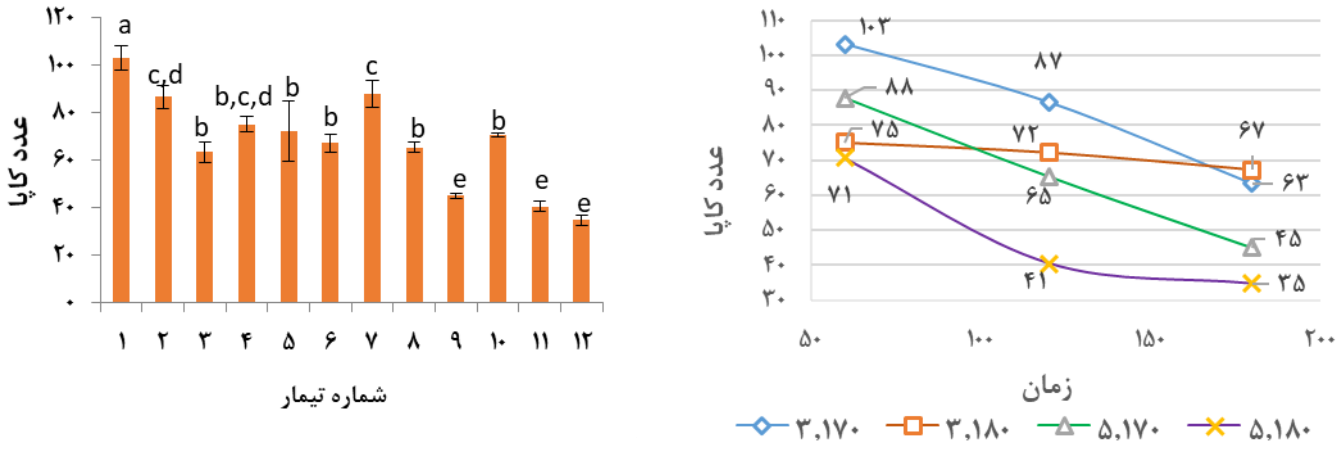
شماره تیمار	بازده خمیرکاغذ	وازده غربال	عدد کاپا	گرانروی	درجه پلیمریزاسیون
۱	۲۵/۹۳^{a}	۵۳/۴۴^{a}	۱۰۳/۱۶^{a}	۸۳۸^{a}	۲۳۷۲
۲	۶۵/۷۲^{b}	۲/۷۸^{b,d}	۸۶/۶۵^{c,d}	۱۱۱۸^{c}	۳۴۷۰
۳	۵۸/۸۴^{c}	۱/۱۰^{b,d}	۶۳/۳۸^{b}	۱۱۳۶^{c}	۳۵۴۰
۴	۶۳/۹۰^{d}	۲/۲۸^{b,d}	۷۵/۱۷^{b,c,d}	۱۲۲۶^{b}	۳۹۱۴
۵	۵۸/۲۵^{e}	۰/۱۳^{b,d}	۷۲/۲۹^{b}	۹۹۶^{d}	۲۹۸۱
۶	۵۴/۰۲^{f}	۰^{b}	۶۷/۱۹^{b}	۷۶۱^{e}	۲۰۹۱
۷	۲۸/۳۷^{g}	۵۰/۱۸^{c}	۸۷/۷۹^{c}	۹۱۸^{f}	۲۶۷۷
۸	۶۳/۰۸^{h}	۱/۹۶^{b,d}	۶۵/۴۱^{b}	۱۲۸۴^{b}	۴۱۶۰
۹ (b)	۵۹/۵۸^{i}	۰^{b}	۴۵/۰۶^{e}	۱۱۵۸^{c}	۳۶۳۳
۱۰	۶۲/۵۴^{j}	۲/۹۳^{d}	۷۰/۷۰^{b}	۱۱۱۱^{c}	۳۴۴۱
۱۱(a)	۵۷/۰۱^{k}	۰^{b}	۴۰/۵۰^{e}	۱۰۱۷^{d}	۳۰۶۴
۱۲	۵۳/۲۳^{l}	۰^{b}	۳۴/۶۷^{e}	۸۱۳^{a,e}	۲۲۸۰

نسبت مایع پخت به چوب، زمان و دمای پخت بصورت مجزا تاثیر معنی داری بر عدد کاپا داشتند. با افزایش نسبت مایع پخت به خرده چوب از ۳ به ۵ عدد کاپا کاهش می یابد که مطابق با نتایج Pye[۱۲] است. در اثر افزایش زمان پخت، فرصت بیشتری برای لیگنین زدایی فراهم شده که در نتیجه عدد کاپا کاهش می یابد.در نسبت مایع پخت به چوب ۳، افزایش زمان از ۶۰ به ۱۲۰ تاثیر معنی داری بر عدد کاپا ندارد در حالی‌که در نسبت بیشتر مایع پخت افزایش زمان تاثیر معنی داری در کاهش عدد کاپا داشته است که تاثیر مثبت میزان گاماوالرولاکتون برای لیگنین زدایی را تایید میکند. در هر دو نسبت مایع پخت به چوب،در زمانهای کمتر با افزایش دما عدد کاپا کاهش می یابد اما در زمان ۳ ساعت، افزایش دما تاثیر معنی داری بر عدد کاپا ندارد که نشانمی‌دهدبا افزایش زمان پخت تا حد امکان لیگنین باقیمانده کاهش یافته است بطوری‌که افزایش دما باعث افزایش معنی داری در لیگنین زدایی نمی شود.عدد کاپا در شرایط نسبت مایع پخت به چوب ۵، زمان ۶۰ دقیقه و دمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد(تیمار ۱۰) با شرایطی که نسبتمایع پخت به چوبمشابه بود و زمان ۱۲۰ دقیقه و دمای ۱۷۰ درجه سانتیگراد(تیمار ۸) تفاوت معنی داری ندارد،به عبارت دیگر در نسبت مایع پخت به چوب۵ یکساعت زمان پخت بیشتر معادل ده درجه افزایش دما باعث کاهش عدد کاپا می شود.

طبق شکل ۴ در نسبت مایع پخت به چوب ۳ و ۵ بطور مجزا، زمان ۱۲۰ دقیقه و دمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد(تیمار ۵ و ۱۱)، با زمان ۱۸۰ دقیقه و دمای ۱۷۰ (تیمار ۳ و ۶) و ۱۸۰ درجه سانتیگراد(تیمار ۹ و ۱۲) اختلاف معنی داری ندارند. به عبارت دیگر از نظر عدد کاپا تیمارهای ۳، ۵ و ۶ مشابه هستند. همچنین تیمارهای ۹، ۱۱ و ۱۲ در سطح ۹۹ درصد اختلاف معنی داری در عدد کاپا ندارند و میتوان گفت با زمان یکساعت کمتر و دمای ده درجه بیشتر در نسبت مایع پخت به چوب یکسان می توان به عدد کاپا مشابه رسید.نتایج نشان می‌دهد برای رسیدن به عدد کاپای مناسب نسبت مایع پخت ۵ بر ۳ مزیت دارد، زیرا میزان گاماوالرولاکتون بیشتری برای لیگنین زدایی خرده چوب توس در دسترس است. بیشترین میزان لیگنین زدایی در نسبت ۵ و زمان ۱۲۰ دقیقه و دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد(تیمار ۱۱)و همچنین نسبت ۵ و زمان ۱۸۰ دقیقه و دمای ۱۷۰ و ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد(تیمار ۹ و ۱۲) می‌باشد که تفاوت معنی داری با یکدیگر ندارند. به بیان دیگر نسبت مایع پخت به چوب ۵ و دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد به اندازه کافی شرایط را برای لیگنین زدایی فراهم می‌آورند، بطوری‌که در این شرایط زمان پخت تاثیر معنی داری در

کاهش عدد کاپا نخواهد داشت. لذا بین متغیرهای انتخاب شده به ترتیب، نسبت مایع پخت به چوب، زمان و دما بیشترین تاثیر را در لیگنین زدایی دارند و در دماهای بالا(حدود ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد) زمان پخت در لیگنین زدایی تاثیر زیادی ندارد.

نتایج حاصل از تست لیگنین خمیرکاغذ با روش کروماتوگرافی مبدل آنیونی با کارایی بالا(HPAEC)نیز نتایج فوق را تایید می کند.



شکل ۴- اثر عوامل متغیر بر عدد کاپای خمیرکاغذگاماوالرولاکتون

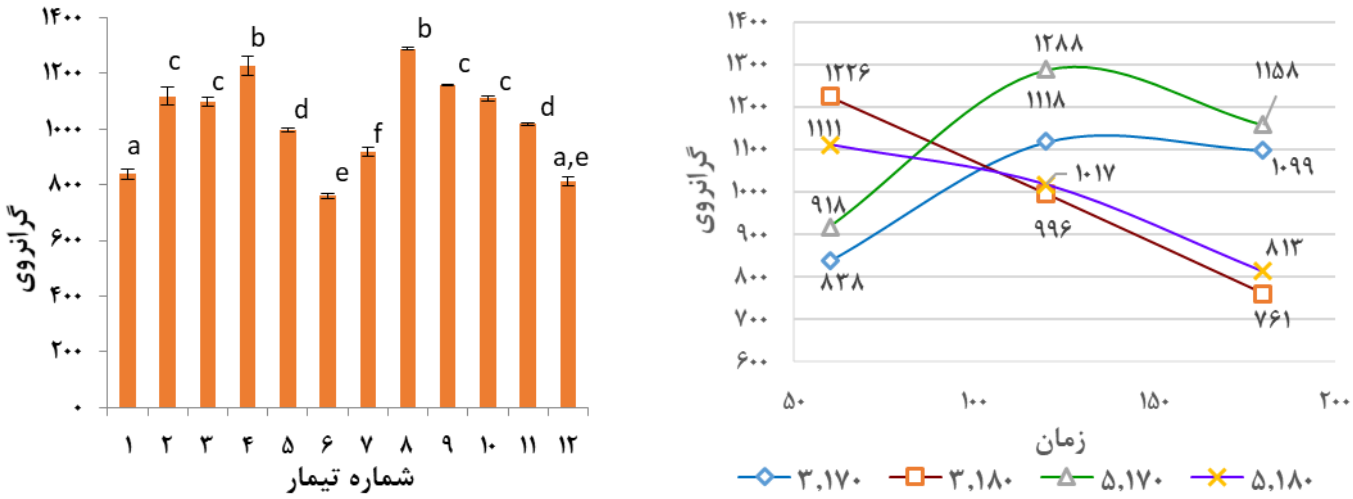
ارقام تعیین شده در پایین نمودار سمت راست: رقم اول نسبت مایع پخت به چوب، رقم دوم دما(درجه سانتی‌گراد)

نسبتهای مختلف مایع پخت به چوب، زمان و دما بر گرانروی نیز موثر است. افزایش نسبت مایع پخت به چوب باعث افزایش گرانروی می شود. (شکل ۵-سمت چپ). طی بررسی که توسط Le[۱۵] انجام شد، افزایش درصد گاماوالرولاکتون اثر مشابهی بر گرانروی داشت. با افزایش نسبتمایع پخت به چوب، افزایش زمان از ۶۰ به ۱۲۰ دقیقه و افزایش دما از ۱۷۰ به ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد گرانروی زیاد می‌شود. اما با افزایش زمان تا ۱۸۰ دقیقه به دلیل تخریب ساختار سلولز گرانروی کاهش می‌یابد.در هر دو نسبت مایع پخت به چوب ۳ و ۵، در زمان ۶۰ دقیقه افزایش دما باعث افزایش گرانروی می‌شود در حالی‌که در زمان ۱۲۰ دقیقه با افزایش دما گرانروی کاهش می‌یابد و این کاهش در دمای ۱۸۰ دقیقه شدیدتر می‌گردد. زمانی که دما به ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد می‌رسد نسبت‌های مختلف مایع پخت بر چوب و زمان‌های بالای (۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه) تاثیری بر گرانروی ندارند. بیشترین گرانروی مربوط به نسبت مایع پخت به چوب ۵ و زمان ۱۲۰ دقیقه و دمای ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد است(تیمار شماره ۸)(شکل ۵- سمت راست).

گزینش پذیری شرایط مختلف پخت

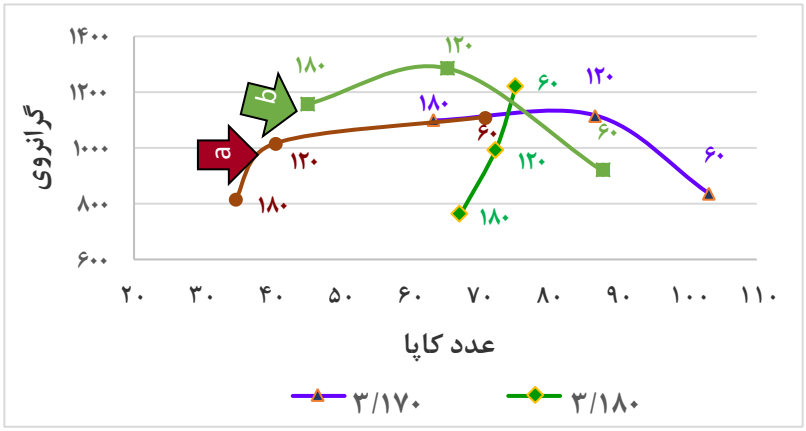
طبق شکل شماره ۶در نسبت مایع پخت به چوب ۳، در دمای ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد با افزایش زمان پخت از ۶۰ به ۱۲۰ دقیقه، عدد کاپا کاهشمی یابدو افزایش گرانروی به شکل قابل ملاحظه ای اتفاق افتاد اما در افزایش زمان از ۱۲۰ به ۱۸۰ دقیقه، همراه با کاهش عدد کاپا گرانروی کمی کاهش می‌یابد که نشان‌دهنده تخریب ساختار کربوهیدرات‌ها در این شرایط است. در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد با افزایش زمان پخت بدون کاهش زیاد عدد کاپا، افت شدیدی در گرانرویمشاهده می‌شود. در نسبت مایع پخت به چوب ۵، در دمای ۱۷۰ درجه سانتیگراد، الگویی مشابه با دمای ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد با نسبت مایع پخت به چوب ۳ اتفاق می‌افتد اما کاهش گرانروی از دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد به ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد بیشتر است. بیشترین میزان گرانروی مربوط به دمای ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۱۲۰ دقیقه در این شرایط است.در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد از زمان ۶۰ دقیقه به ۱۲۰ دقیقه کاهش شدید عدد کاپا اتفاق می‌افتد بدون اینکه گرانروی کاهش بارزی داشته باشد ولی از زمان

۱۲۰ دقیقه به ۱۸۰ دقیقه بدون کاهش قابل توجهی در عدد کاپا افت شدید گرانرویمشاهده می‌گردد. لذا این شرایط با توجه به تخریب شدید کربوهیدرت ها نمی‌تواند تیمار مناسبی باشد.بهترین گزینش پذیری تیمار،با توجه به عدد کاپای کم و عدم افت شدید گرانرویمربوط به شرایط دمای ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۱۸۰ دقیقه با نسبت مایع پخت به چوب ۵ می باشد.



شکل ۵- اثر عوامل متغیر بر گرانروی خمیرکاغذگاماوالرولاکتون

ارقام تعیین شده در پایین نمودار سمت راست: رقم اول نسبت مایع پخت به چوب، رقم دوم دما(درجه سانتی‌گراد)



شکل۶- گزینش پذیری تیمارهای مختلف پخت گاماوالرولاکتون

ارقام تعیین شده در پایین نمودار: رقم اول نسبت مایع پخت به چوب، رقم دوم دما(درجه سانتی‌گراد)

جدول توزیع ترکیبات شیمیایی در خمیرکاغذها بر پایه وزن خشک چوب و خمیرکاغذ

همانطور که در جدول ۴ مشاهده می شودبا افزایش زمان پخت در شرایط مشابه دما و نسبت مایع پخت به چوب میزان فورفورال، هیدروکسی متیل فورفورال و اسیدهای آلی در مایع پخت افزایش می یابد(جدول شماره ۶). میزان فورفورال مربوط به تخریب پنتوزان های موجود در همی‌سلولزها و هیدروکسی متیل فورفورال مربوط به هگزوزها موجود در همی‌سلولزها و سلولز خمیر کاغذ است. قند اصلی موجود در مایع پخت زایلان بود که به ترتیب در تیمارهای بهینه ۸۵ و ۸۳/۸۰ درصد از کل قند موجود در مایع پخت را تشکیل می‌دهد.

جدول ۴- توازن ترکیبات خمیرکاغذ تولیدی با فرآیند گاماوالرلاکتون- آب از چوب توس بر اساس وزن خشک چوب

شماره تیمار	مایع پخت / چوب	زمان	دما	ترکیبات خمیرکاغذ (بر پایه وزن خشک چوب)(٪)											
				خمیرکاغذ			مایع پخت						خاکستر	مواد استخراجی	مجموع
				سلولز	همی سلولزها	لیگنین	سلولز	همی سلولزها	لیگنین	فورفورال	هیدروکسی متیل فورفورال	اسیدهای آلی			
چوب توس	-	-	-	۴۰/۲۹	۳۱/۳۱	۲۳/۴	-	-	-	-	-	-	۰/۳۸	۲/۴۱	۹۷/۷۸
۱	۳	۶۰	۱۷۰	۱۵/۱۹	۶/۲۴	۴/۵۰	۰/۰۸	۵/۹۶	۱۲/۸۴	۰/۱۱	۰/۰۱	۱/۲۵	۰/۱۶	-	۴۶/۱۸
۲	۳	۱۲۰	۱۷۰	۴۲/۱۷	۱۳/۵۳	۱۰/۰۳	۰/۱۲	۲/۳۵	۱۳/۵۶	۰/۶۰	۰/۰۵	۲/۴۱	۰/۳۱	-	۸۴/۸۱
۳	۳	۱۸۰	۱۷۰	۴۰/۹۰	۱۱/۴۳	۶/۵۱	۰/۱۱	۲/۱۶	۱۶/۲۷	۱/۴۲	۰/۰۹	۳/۱۸	۰/۲۰	-	۸۲/۰۷
۴	۳	۶۰	۱۸۰	۴۱/۳۷	۱۱/۹۵	۱۰/۵۷	۰/۱۰	۲/۲۶	۱۲/۷۳	۰/۵۲	۰/۰۴	۲/۳۱	۰/۲۵	-	۸۱/۸۷
۵	۳	۱۲۰	۱۸۰	۴۱/۵۰	۹/۵۸	۷/۱۸	۰/۱۰	۲/۷۵	۱۴/۴۰	۲/۲۲	۰/۱۴	۳/۸۰	۰/۱۳	-	۸۱/۶۶
۶	۳	۱۸۰	۱۸۰	۴۰/۰۲	۶/۷۰	۶/۴۰	۰/۰۶	۱/۵۹	۱۷/۲۷	۳/۶۴	۰/۲۶	۴/۳۲	۰/۰۹	-	۸۱/۱۵
۷	۵	۶۰	۱۷۰	۱۶/۹۶	۶/۵۹	۴/۸۲	۰/۰۹۸	۲/۴۷	۱۳/۰۷	۰/۱۵	۰/۰۲	۱/۶۸	۰/۱۵	-	۴۵/۸۵
۸	۵	۱۲۰	۱۷۰	۴۱/۷۵	۱۲/۸۶	۸/۴۳	۰/۱۱۲	۲/۹۱	۱۴/۶۷	۰/۶۲	۰/۰۵	۲/۷۴	۰/۲۵	-	۸۴/۱۹
۹(b)	۵	۱۸۰	۱۷۰	۴۲/۵۷	۱۱/۴۵	۵/۶۵	۰/۱۳۳	۲/۹۴	۱۹/۰۱	۱/۵۰	۰/۱۰	۳/۷۰	۰/۱۹	-	۸۶/۹۷
۱۰	۵	۶۰	۱۸۰	۴۲/۹۲	۱۲/۰۳	۷/۶۰	۰/۱۸	۴/۵۱	۱۴/۶۳	۰/۴۷	۰/۰۴	۲/۴۳	۰/۲۸	-	۸۴/۸۰
۱۱(a)	۵	۱۲۰	۱۸۰	۴۳/۰۵	۹/۲۷	۴/۶۹	۰/۱۲	۲/۲۵	۱۶/۹۳	۲/۰۴	۰/۱۲	۴/۰۴	۰/۱۴	-	۸۲/۵۱
۱۲	۵	۱۸۰	۱۸۰	۴۱/۹۴	۷/۶۶	۳/۶۴	۰/۱۲	۱/۲۱	۲۳/۰۱	۳/۷۴	۰/۲۵	۴/۵۵	۰/۰۶	-	۸۶/۱۱

طبق نتایج جدول ۵، میزان درصد خلوص سلولز در تیمارهای مختلف با افزایش شدت شرایط تیمار افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر با افزایش زمان و دما و نسبت مایع پخت به چوب میزان خروج همی‌سلولزها و لیگنین افزایش یافته و درصد خلوص سلولز افزایش می‌یابد. بطوریکه بیشترین خلوص ۷۸/۷۹درصد مربوط به تیمار ۱۲ است.از سوی دیگر میزان لیگنین کلازون و لیگنین قابل حل در اسید با افزایش زمان کاهش می یابد که با نتایج حاصل از عدد کاپای خمیرکاغذ مطابقت دارد.

جدول ۵- توازن ترکیبات خمیرکاغذ تولیدی با فرآیند گاماوالرلاکتون - آب از چوب توس بر اساس وزن خشک خمیرکاغذ

شماره تیمار	محتویاتخمیرکاغذ (برپایهوزنخشکخمیرکاغذ)(٪)									
	مایع پخت/چوب	زمان	دما	خمیرکاغذ					خاکستر	مواد استخراجی	مجموع
				سلولز	زایلان	مانان	لیگنین کلازون	لیگنین قابل حل در اسید			
چوب توس	-	-	-	۴۰/۲۹	۲۷/۱۱	۴/۲۲	۲۰/۰۵	۳/۳۴	۰/۳۸	۲/۴۱	۹۷/۸۰
۱	۳	۶۰	۱۷۰	۵۸/۵۷	۲۰/۱۱	۳/۹۸	۱۵/۱۸	۲/۱۶	۰/۶۳	-	**۱۰۰**
۲	۳	۱۲۰	۱۷۰	۴۶/۱۶	۱۶/۹۴	۳/۶۵	۱۳/۳۵	۱/۹۰	۰/۴۷	-	**۱۰۰**
۳	۳	۱۸۰	۱۷۰	۶۹/۵۲	۱۵/۷۱	۳/۷۲	۹/۶۸	۱/۳۸	۰/۳۳	-	**۱۰۰**
۴	۳	۶۰	۱۸۰	۶۴/۷۵	۱۵/۶۹	۳/۰۲	۱۴/۶۷	۱/۸۷	۰/۴۰	-	**۱۰۰**
۵	۳	۱۲۰	۱۸۰	۷۱/۲۴	۱۳/۴۲	۳/۰۲	۱۱/۰۱	۱/۳۱	۰/۲۳	-	**۱۰۰**
۶	۳	۱۸۰	۱۸۰	۷۴/۰۹	۱۱/۷۶	۲/۳۰	۱۰/۸۶	۰/۹۹	۰/۱۷	-	**۱۰۰**
۷	۵	۶۰	۱۷۰	۵۹/۸۰	۱۹/۸۷	۳/۳۵	۱۴/۸۶	۲/۲۲	۰/۵۲	-	**۱۰۰**
۸	۵	۱۲۰	۱۷۰	۶۶/۲۳	۱۶/۷۲	۳/۶۵	۱۱/۸۹	۱/۴۸	۰/۳۹	-	**۱۰۰**
۹(b)	۵	۱۸۰	۱۷۰	۷۱/۴۴	۱۵/۷۶	۳/۴۷	۸/۱۰	۱/۲۳	۰/۳۱	-	**۱۰۰**
۱۰	۵	۶۰	۱۸۰	۶۸/۶۲	۱۶/۰۳	۳/۲۰	۱۰/۵۹	۱/۵۶	۰/۴۵	-	**۱۰۰**
۱۱(a)	۵	۱۲۰	۱۸۰	۷۵/۵۱	۱۳/۶۹	۲/۵۶	۷/۲۲	۱/۰۰	۰/۲۱	-	**۱۰۰**
۱۲	۵	۱۸۰	۱۸۰	۷۸/۷۹	۱۱/۹۳	۲/۴۵	۵/۹۶	۰/۸۷	۰/۱۱	-	**۱۰۰**

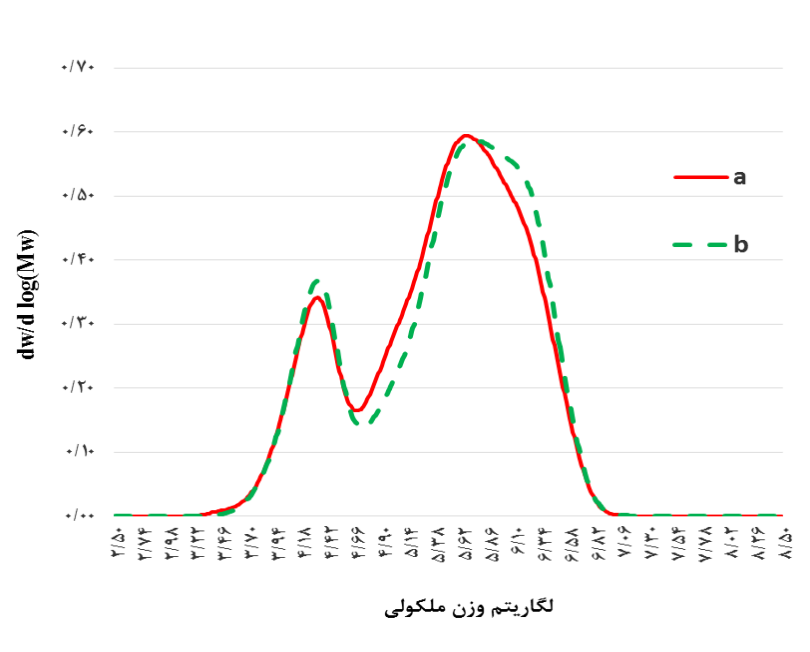
نمودار توزیع وزن مولکولی پخت های بهینه

بر اساس نمودار توزیع وزن مولکولی تیمارهای بهینه خمیرکاغذ رنگبری نشده گاماوالرولاکتون و آب، پیک‌های کوتاه تر در سمت چپ نمودار با لگاریتم وزن مولکولی کمتر مربوطه به همی‌سلولزها می‌باشد و پیک‌های بزرگتر در سمت راست نمودار مربوط به سلولز موجود در خمیرکاغذ است (شکل شماره ۵).

همانطور که در نموار مشاهده می‌شود تفکیک سلولز و همی‌سلولز در تیمار b به شکل بهتری انجام شده است. از سوی دیگر طبق جدول شماره ۶ خمیرکاغذ حاصل از تیمار bدارای ضریب بسپارش(DPI) بیشتری نسبت به تیمار a می‌باشد. همچنین میزان درصد مولکول‌ها با درجه بسپارش ۲۰۰۰ در تیمار b بیشتر است که نشان می‌دهد پلیمرهای زنجیر بلند در این تیمار بیشتر می‌باشند که بیان کننده ساختار سالم تر سلولز باقیمانده است. مولکول های با درجه بسپارش کمتر از ۱۰۰ مربوط به همی‌سلولز موجود در خمیرکاغذ می‌باشند.

جدول ۶- وزن ملکولی و میزان بسپارش تیمارهای بهینه

تیمار	Mn	Mw	Mz	Mz+1	DP50	DP100	DP2000	DPI
11a	۶۱/۴۵۳	۷۳۱/۳۵۶	۲۱۲۸/۷۰۶	۳۴۹۷/۸۷۴	۱/۸۰۱	۷/۸۱۵	۵۱/۸۱۲	۱۱/۹۰
9b	۶۴/۴۷۹	۸۰۷/۸۸۷	۲۱۸۶/۵۱۶	۳۴۶۸/۶۵۴	۱/۵۳۶	۷/۶۹۰	۵۵/۶۸۳	۱۲/۵۳



شکل ۷- توزیع وزن ملکولی تیمارa و b

نتیجه گیری

طی بررسی بعمل آمده در بین همه تیمارها، دوتیمارa و b دارای خصوصیات بهتری هستند. از نظر عدد کاپا اختلاف معنی داری با یکدیگر نداشته اما تیمارa بازده خمیرکاغذ بیشتری (حدود ۸ درصد) نسبت به تیمار b دارد. وازده غربال در هر دو خمیرکاغذ صفر درصد بوده است. از سوی دیگر گرانرویتیمارb بیشتر از تیمار a (حدود ۱۴۱ سانتی پواز) می‌باشد که در نتایج کروماتوگرافی گازی نیز این نتیجه تایید شده و علیرغم اینکه درصد خلوص سلولز خمیرکاغذ۷۱/۴۴ درصد بوده (حدود ۴ درصد کمتر از تیمار a)، اما طبق جدول ۹ با ضریب بسپاشیدگی ۱۲/۵۳ (بیشتر از تیمار a)، درجه بسپارش بیشتر از ۲۰۰۰ که مولکولهای بلند زنجیر را نشان می‌دهد معادل ۵۵/۶۸ و میزان بسپارش کمتر از ۱۰۰ که ملکولهای کوتاه زنجیر را نشان می‌دهد معادل ۷/۶۹ (کمتر از تیمار a) نشاندهنده آسیب کمتر سلولز باقیمانده در این تیمار می‌باشد. لذا می

توان پیش بینی نمود که این خمیر کاغذ پس از رنگبری و رسیدن به درجه روشنی مناسب، خواص رئولوژیکی بهتری را در مصارفی همچون خمیر حل شونده و یا تولید الیاف سلولزی با فرآیند ریسیدن خواهد داد. گزینش پذیری پخت در شرایط تیمار bبهتر می‌باشد.

لذا شرایط تیمار مایع پخت به چوب ۵، زمان ۱۸۰ دقیقه و دمای ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد بعنوان شرایط مطلوب پخت ۵۰ درصدی گاماوالرولاکتون و آب برای چوب توس با توجه به حفظ بهتر ساختار سلولز باقیمانده پیشنهاد می‌گردد. همچنین نکته حائز اهمیت امکان استفاده از فورفورال و هیدروکسی متیل فورفورال موجود در مایع پخت باقی مانده در یک واکنش جانبی و تبدیل آنها به گاماولرولاکتون و بازگشت آن ها به فرآیند می باشد.

سپاسگزاری

از جناب آقای پروفسور هربرت سیکستا و آقای هوی کوانگ لی و همچنین پرسنل آزمایشگاه گروه بایوریفاینری و محصولات بیولوژیکی دانشگاه آلتو کشور فنلاند، بخاطر حمایت‌ها و راهنمایی‌هایشان و همچنین فراهم آوردن امکانات و مواد اولیه در مراحل مختلف انجام آزمایشات قدردانی می‌گردد.

منابع

[1] Wildschut, J., Smit, A. T., Reith, J. H.and Huijgen,W. J. J., 2013.Ethanol-based organosolv fractionation of wheat straw for the production of lignin and enzymatically digestible cellulose.Bioresour. Technol, 35:58 – 66.

[2] Snelders, J., Dornez, E., Benjelloun-Mlayah, B., Huijgen, W. J. J.,De Wild. P. J., Gosselink.R. J. A., Gerritsma, J. and Courtin. C. M., 2014. Biorefining of wheat straw using an acetic and formic acid based organosolv fractionation process. Bioresour. Technol, 156: 275 –282.

[3] Horvath, I.T., Mehdi, H., Fabos, V., Boda, L. and Mika, T., 2008. γ-Valerolactone - a sustainable liquid for energy and carbon-based chemicals. Green chemistry, 10(2):238-242.

[4] Mellmer, M.A., Alonso, D.M., Luterbacher, J.S., Gallo, J.M.R. and Dumesic, J.A., 2014. Effects of γ-valerolactone in hydrolysis of lignocellulosic biomass to monosaccharides. Green Chemistry, 16(11): 4659-4662.

[5] Fang, W. and Sixta, H., 2015. Advanced Biorefinery based on the Fractionation of Biomass in g-Valerolactone and Water. ChemSusChem,8(1):73-76.

[6] Alonso, D.M., Wettstein, S. G. and Dumesic, J. A., 2013. Gamma-valerolactone, a sustainable platform molecule derived from lignocellulosic biomass. Green Chem,15(3):584 –595.

[7] Emel'yanenko, V. N., Kozlova, S. A., Verevkin S. P. and Roganov, G. N.. Chem. Thermodyn. Thermochem., 2008. Vapour pressures and enthalpies of vapourization of a series of the γ-lactones.40:11-916.

[8] Fengel, D. and Wengener, G., 1984. Wood: chemistry, ultrastructure, reactions. Walter de Gruyter, Berlin and New York, Germany, 613p.

[9] Tang, X., Zeng, X., Li, Z., Hu, L., Sun, Y., Liu, S., Lei, T. and Lin, L., 2014. Production of γ-valerolactone from lignocellulosic biomass for sustainable fuels and chemicals supply. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 40: 608-620.

[10] Sheldon, R.A., 2014. Green and sustainable manufacture of chemicals from biomass: state of the art. Green chemistry,16(3):950-963.

[11] Yan, K., Yang, Y., Chai, J. and LU, Y., 2015. Catalytic reactions of gamma-valerolactone: A platform to fuels and value-added chemicals. Applied Catalysis B: Environmental, 179: 292-304.

[12] Pye, E. K. and Lora, J. H. 1991. The Alcell process- a proven alternative to kraft pulping. Tappi, 74:113-118.

[13] Laure, S., Leschinsky, M., Froehling, M., Schultmann, F. and Unkelbach, G., 2014.Assessment of an organosolv lignocellulose biorefinery concept based on a material flow analysis of a pilot plant. Cellulose chemistry and technology, 48(9-10):793798.

[14] Elsayed, S., Lê, Q., Borrega, M . and Sixta, H., 2017. γ-valerolactone/water Fractionation of Softwood. In: NWBC.March 28-30 Stockholm, Sweden.

[15] Le, Q., MA, Y., Borrega, M. and Sixta, H.,2016. Wood biorefinery based on γ-valerolactone/water fractionation. Green chem, 18:5466-5476.

[16] Scan, Scandinacian pulp, paper and broard, Testing committee. Wood chips for pulp preparation, Size distribution, SCAN-CM 40:10, 2001.

[17] Scan, Scandinacian pulp, paper and broard, Testing committee. Wood chips for pulp production and pulp, Content of acetone-soluble matter, SCAN-cm 49:03, 2003.

[18] Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass, Laboratory Analytical Procedure (LAP), NREL/TP-510-42623,2011.

[19] Scan, Scandinacian pulp, paper and broard, Testing committee. Chemical pulp, Kappa number, SCAN-C 1:00, 2000.

[20] Scan, Scandinacian pulp, paper and broard, Testing committee. pulps, Viscosity, SCAN-CM 15:88, 1988.

[21] Standard Test Methods for viscosity of pulp (capillary viscometer method), Annual Book of ASTM, Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials, T230-om-99,1999.

[22] Janson, J., 1970. Calculation of the polysaccharide composition of wood and pulp. Paperi ja Puu, 52(5):323-329.

[23] Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass Laboratory Analytical Procedure (LAP), NREL/TP-510-42618,2011.

[24] Sixta, H., 2006. Handbook of pulp and paper, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 1352 p.

Investigation on pulp production using γ-valerolactone organosolv process from birch wood

Abstract

In this study, the possibility of using γ-valerolactone as a green organic solvent for production of pulp from birch wood was investigated. The variables of cooking condition were different Liquor/Wood ratios (3 and 5), temperature (170 and 180$^{\circ c}$), and time (60, 120 and 180 minutes) in the constant ratio of γ-valerolactone to water 50/50.The amount of yield, rejects, kappa number, viscosity and selectivity of different cooking conditions were determined. Based on the results, the L/W ratio 5, temperature 170 ° C and time 180 minutes was selected as the optimal treatment for γ-valerolactone cooking. After measuring the insoluble and soluble lignin in acid, the monosaccharides in the pulp were ascertained by high-performance anion-exchange chromatography (HPAEC-PAD) and the hydroxylmethyl furfural, furfural and organic acids in liquor were by high performance liquid chromatography (HPLC)and the mass balance of the pulp compositions produced by the γ-valerolactone-water process was calculated based on the dry weight of wood and pulp. The molar mass distribution of pulp was measured by gel permeation chromatography (GPC). The results of this research show the success in the production of pulp from birch wood by clean γ-valerolactone process.

Keywords: pulp, organosolv process, γ-valerolactone, kappa number, viscosity.

Sh. Shokri[1]
S. Hedjazi[2*]
A. Abdolkhani[3]
H. Sixta[4]

[1] Ph.D., Department of wood and paper sciences and technology, Faculty of natural resources, University of Tehran, Karaj, Iran

[2] Associate Prof., Department of wood and paper sciences and technology, Faculty of natural resources, University of Tehran, Karaj, Iran

[3] Associate Prof., Department of wood and paper sciences and technology, Faculty of natural resources, University of Tehran, Karaj, Iran

[4] Professor., Department of bioproducts and biosystems, School of chemical engineering, Aalto University, Espoo, Finland

Corresponding author:
shedjazi@ut.ac.ir

Received: 2018/06/25
Accepted: 2019/06/24