

بهینه‌سازی عوامل مؤثر بر فرآیند خالص‌سازی خمیر چوب به روش طراحی آزمایش تاگوچی جهت تولید نیتروسلولوز

حسین مهدوی^۱، سعید سلطان آبادی^۲، سید قربان حسینی^۳، کیوان معینی ملکی^۴، میثم نوری^۵

۴ و ۵- کارشناس ارشد، ۳- استاذ، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

(تاریخ وصول: ۱۴۰۲/۱۲/۲۶، تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۲/۱۲)

چکیده

یکی از پلیمرهای زیستی بسیار مهم و ارزشمند حاصل از کارخانه‌های تولیدکننده خمیر چوب، خمیر حل شونده یا آلفا سلولوز است. یکی از مهمترین کاربردهای خمیر حل شونده در صنایع نظامی جهت تولید نیتروسلولوز تجاری است. در این پژوهش، نتایج مطالعات منابع در مورد روش‌های رایج و در حال توسعه، در زمینه تولید آلفا سلولوز ارائه می‌شود. از جمله روش‌های مهم جهت خالص‌سازی خمیر چوب، استخراج قلیایی سرد (CCE) و استخراج قلیایی داغ (HCE) است. این فرآیندها به دلیل سادگی مراحل، مصرف پایین هیدروکسید سدیم، سریع بودن و مصرف انرژی بهینه، به‌عنوان بهترین روش‌های خالص‌سازی خمیر چوب انتخاب شدند و به‌صورت آزمایشگاهی در این پژوهش مورد بررسی دقیق‌تر قرار گرفتند. به‌منظور تعیین شرایط بهینه و اقتصادی برای فرآیند استخراج قلیایی، با استفاده از نرم‌افزار مینی‌تب، آزمایش‌های مختلفی طراحی و اجرا شد و سهم عوامل مختلف شامل غلظت هیدروکسید سدیم، زمان، سرعت هم‌زدن و دمای واکنش جهت خالص‌سازی خمیر چوب صنعتی با محتوای آلفا سلولوز ۸۵٪ و تبدیل آن به خمیر حل شونده دارای آلفا سلولوز ۹۶٪ تعیین شد. بر اساس نتایج آزمایشگاهی، مشخص شد که شاخص غلظت هیدروکسید سدیم بیشترین تأثیر را در فرآیند خالص‌سازی دارد. همچنین خالص‌سازی باید در دمای پایین (۳۰ °C) انجام شود. محصولات با استفاده از آزمون‌ها و دستگاه‌های مختلف آزمایشگاهی شامل، تعیین درصد آلفا سلولوز، تعیین گرانبروی، تعیین درصد خاکستر، استخراج با استون، طیف‌سنجی‌های FT-IR، XRD و ICP و آنالیز TGA، کنترل کیفی شدند. بر اساس این داده‌ها تأیید می‌شود که نمونه بهینه تولید شده از خمیر حل شونده کاملاً مشابه با نمونه لینتر مورد استفاده جهت نیتراسیون و تولید نیتروسلولوز تجاری است.

واژه‌های کلیدی: خمیر چوب، آلفا سلولوز، نیتروسلولوز، طراحی آزمایش، استخراج قلیایی.

Optimizing Effective Factors in Wood Pulp Purification Process Based on the Taguchi Method for Producing the Nitrocellulose

H. Mahdavi, S. Soltanabadi, S. G. Hosseini, K. M. Maliky, M. Nouri

Malek Ashtar University of Technology

(Received: 03/16/2024, Accepted: 05/01/2024)

Abstract

Dissolving pulp or alpha cellulose is one of the most important and valuable biopolymers produced by wood pulp factories. One of the most important applications of dissolving pulp is in military industries to produce of commercial nitrocellulose. In this research, all data of literature about common and developing methods for producing the alpha cellulose are presented. Among the important techniques for purifying wood pulp are cold caustic extraction (CCE) and hot caustic extraction (HCE). These processes were chosen as the best methods for purifying wood pulp owing to their simplicity, low sodium hydroxide consumption and lower production time and optimal energy consumption and these process were investigated precisely in this research. In order to determine the optimal and economic conditions for the caustic extraction process, various experiments were designed by Minitab software and then implemented to determine the contribution of various factors including, concentration of sodium hydroxide, reaction time, speed of stirring and reaction temperature for the purification of industrial wood pulp with 85% alpha cellulose content to 96% dissolving pulp. Based on the experimental data, the concentration of the sodium hydroxide has the highest effect in the purification process. Also this process should be done at low temperature (30 °C). The products were quality controlled by different laboratory methods and equipments including, determination of alpha cellulose content, viscosity value, moisture percentage, ash percentage, extraction with acetone, FT-IR, XRD and ICP spectroscopies along with TGA analysis. These data confirmed that the quality of the produced dissolving pulp sample is same as the linter sample that was used for nitration process and producing of the commercial nitrocellulose.

Keywords: Wood Pulp, Alpha Cellulose, Nitrocellulose, Experimental Design, Alkaline Extraction.

۱- مقدمه

سال‌ها لینتر پنبه در تولید خمیر حل شونده با کیفیت و درجه خلوص زیاد جهت تولید نیتروسولوز مورد توجه بسیاری از تولیدکنندگان خمیر حل شونده قرار گرفته بود. اما به دلیل مشکلاتی نظیر کاهش کشت پنبه، نیاز به مصرف آب و آفت‌کش‌های بیشتر نسبت به سایر گیاهان چوبی و غیرچوبی، نوسانات مربوط به قیمت، افزایش تقاضا در صنعت نساجی و مشکلات مربوط به جمع‌آوری، به تدریج گرایش به سمت استفاده از سایر مواد اولیه در تولید خمیر حل شونده بیشتر شده است [۱۰]. برای تولید نیتروسولوز و سایر اترهای سلولزی و ویسکوز امکان استفاده از خمیر حل شونده حاصل از چوب به جای پنبه وجود دارد [۱۱].

در سال‌های اخیر، تقاضا برای خمیرهای حل شونده افزایش قابل توجهی را نشان داده است و شکاف زیادی بین عرضه و تقاضا ایجاد کرده است [۱۲]. بررسی منابع نشان می‌دهد که روش‌های مختلفی جهت تولید خمیر حل شونده وجود دارند که به اختصار در جدول‌های (۱) و (۲) آورده شده‌اند. از بین این روش‌ها، دو فرآیند تولید غالب که توسط صنایع در سراسر جهان استفاده می‌شوند، شامل فرآیندهای کرافت پیش‌هیدرولیز (PHK) و اسید سولفیت (AS^۲) هستند [۱۳]. عواملی که به‌طور قابل توجهی بر هر دو فرآیند تأثیر می‌گذارند عبارتند از ویژگی‌های مواد خام، شرایط پردازش مانند دما، زمان، نوع و غلظت مواد شیمیایی مورد استفاده در فرآیندهای مختلف (پیش تصفیه، خمیرسازی و پس تیمار) است [۱۴].

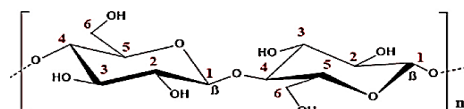
تقریباً ۵۶٪ از خمیر حل شونده تولید شده جهانی از فرآیند کرافت پیش‌هیدرولیز و ۴۲٪ از فرآیند اسید سولفیت تولید می‌شود. از بین این دو، فرآیند کرافت پیش‌هیدرولیز، فرآیند غالب است زیرا خمیرهایی با استحکام مناسب تولید کرده و امکان بازیابی مؤثر مواد شیمیایی را فراهم می‌کند. همچنین انتشار آلاینده‌ها را به حداقل می‌رساند [۱۶]. با این حال، طبق تحقیق مجینا^۸، فرآیند انتخاب‌پذیری در روش سولفیت‌کاری کمیتری دارد و همچنین سفید کردن خمیر به‌دست آمده از این روش دشوارتر است [۱۵]. علاوه بر این، گفته می‌شود که فرآیند اسید سولفیت نسبت به مواد خام مورد استفاده انعطاف کمی دارد و همچنین به زمان‌های پخت طولانی‌تری نیاز دارد [۱۶]. تطبیق‌پذیری پالپ حل شونده در زمینه‌های مختلف اقتصادی و فنی مانند پزشکی، غذا و کالاهای خانگی به دلیل عملکرد، قابلیت بازیافت و مهم‌تر از همه، تجزیه‌پذیری زیستی آن است. نمودار شکل (۲)، مختصری از کاربردهای مختلف محصولات مشتق شده از خمیر حل شونده را نشان می‌دهد.

استخراج قلیایی داغ^۹ و استخراج قلیایی سرد^{۱۰} به‌عنوان دو روش شناخته شده هستند که به افزایش بیشتر خلوص خمیرهای حل شونده پس از فرآیندهای خمیرسازی کمک می‌کنند. HCE یک روش تیمار قلیایی جهت حذف انتخابی همی‌سلولزهای با زنجیره کوتاه از طریق واکنش‌های لیگنین‌زدایی برای خمیرهای اسید سولفیت است [۱۴].

طی سال‌های اخیر، تلاش‌های گسترده‌ای در راستای محدود نمودن استفاده از منابع فسیلی در تولید فرآورده‌های مختلف به دلیل اثرات منفی بر محیط زیست به ویژه گرمایش جهانی^۱ و به تبع آن ایجاد تغییرات اقلیمی^۲ صورت گرفته است [۱]. از سوی دیگر، اغلب مواد شیمیایی و پلیمرهای تولیدی از منابع تجدیدناپذیر نفتی (مانند پلاستیک‌ها) زیست تخریب‌پذیر نبوده و نمی‌توانند به‌طور طبیعی تجزیه شوند و بنابراین مشکل تجمع آن‌ها در محیط زیست اکنون به چالش جامعه جهانی تبدیل شده است [۲]. علاوه بر این، رشد شتابان جمعیت جهان و به تبع آن افزایش تقاضا برای مصرف فرآورده‌های مختلف، لزوم توجه به منابع پایدار را برای رفع نیازهای بشر بیشتر کرده است. در نتیجه، انگیزه استفاده از مواد حاصل از منابع تجدیدپذیر به ویژه چوب و مواد لیگنوسولوزی، با توجه به زیرساخت‌های موجود، برای تولید مواد شیمیایی زیستی، پلیمرها و پلاستیک‌های زیستی به شدت رو به افزایش است [۳] و این روندی است که در سال‌های آتی در قالب پالایشگاه‌های زیستی لیگنوسولوزی^۳ به سیر رو به رشد خود ادامه خواهد داد [۴].

یکی از پلیمرهای زیستی بسیار مهم و ارزشمند، خمیر حل شونده^۴ یا آلفا سلولز است [۵]. این محصول در صورت تهیه از منبع چوبی به‌عنوان خمیر حل شونده چوب^۵ یا به اختصار DWP شناخته می‌شود [۶]. از بین محصولات مختلفی که می‌توان از خمیر حل شونده تولید کرد، نیتروسولوز اهمیت ویژه‌ای دارد. بر اساس منابع، منبع خمیر حل شونده مورد نیاز جهت تولید نیتروسولوز می‌تواند از منابع چوبی یا غیر چوبی باشد، اما بیشترین منابع مورد استفاده پنبه و خمیر چوب هستند [۷]. در استفاده تجاری، از نیتروسولوز در ساخت لاک‌ها و رنگ‌های خاص نیز استفاده می‌شود. سلولز یک پلی ساکارید خطی است که می‌تواند زنجیره‌ای تا ده هزار واحد D-گلوکوپیرانوز را تشکیل دهد [۸]. به‌منظور تولید نیتروسولوز، موقعیت‌های کربن C2، C3 و C6 در سلولز را می‌توان در فرآیند نیتراسیون با استفاده از اسید نیتریک جایگزین کرد (شکل (۱)).

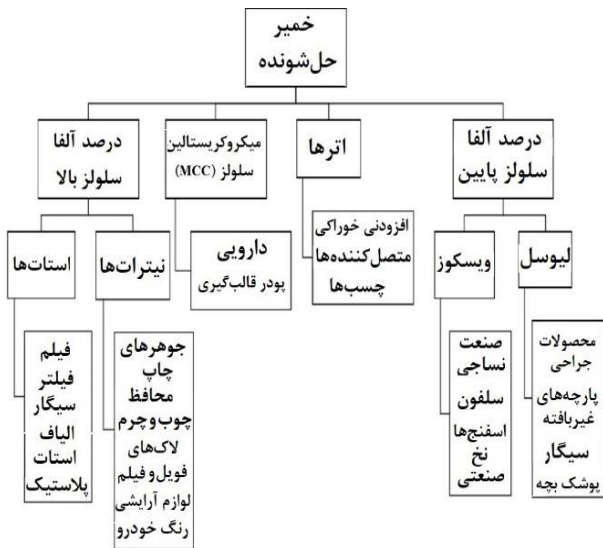
محتوای نیتروژن نیتروسولوز، نقش مهمی در کاربردهای آن دارد. هنگامی که درصد نیتروژن آن کمتر از ۱۲/۵٪ باشد، نیتروسولوز را می‌توان به‌عنوان اجزای تشکیل دهنده رنگ، فیلم و لاک استفاده کرد ولی زمانی که نیتروژن آن بیشتر از ۱۲/۵٪ باشد، می‌توان از آن برای مواد منفجره و پیشرانده‌های مختلف استفاده کرد [۹].



شکل ۱- ساختار شیمیایی سلولز.

6- Prehydrolysis Kraft
7-Acid Sulfite
8- Magina
9- Hot Caustic Extraction
10- Cold Caustic Extraction

1- Global Warming
2- Climate Changes
3- Lignocellulosic Biorefinery
4- Dissolving Pulp
5- Dissolving Wood Pulp(DWP)



شکل ۲- محصولات مختلف صنعتی حاصل از خمیر حل شونده.

کارایی HCE توسط واکنش‌های شیمیایی بین محیط قلیایی و همی سلولزها کنترل می‌شود [۱۷]. سیکستا^۱ شرایط، ۰/۱-۰/۳ مولار NaOH، ۹۰-۱۳۰ °C و زمان واکنش ۶۰-۱۲۰ min را جهت انجام فرآیند HCE توصیه می‌کند [۱۴]. HCE بر اساس واکنش‌های شیمیایی شامل واکنش لیگنین‌زدایی و شکست پیوند گلیکوزیدی صورت می‌گیرد که عامل دوم نقش مهمی در این فرآیند دارد [۱۸]. گفته می‌شود دمای بین ۸۰ تا ۱۲۰ °C لیگنین‌زدایی را در حضور قلیای کافی با توجه به تخریب همی سلولزها و افزایش مقدار خلوص آلفا سلولز فعال تر می‌کند. با این حال، هنگامی که دما از ۱۴۰ °C عبور می‌کند، سلولز نیز شروع به تجزیه می‌کند [۱۷]. HCE فقط برای خمیرهای مشتق شده از اسید سولفیت اعمال می‌شود زیرا فرآیند کرافت پیش هیدرولیز قبلاً تحت واکنش‌های تخریب کربوهیدرات مشابه در شرایط ملایم‌تر قرار گرفته است که باعث می‌شود از واکنش‌های هیدرولیز قلیایی جدید جلوگیری کند [۱۴].

جدول ۱- فرآیندهای کامل تولید خمیر حل شونده.

نام فرآیند	ترکیبات مورد استفاده در خمیرسازی	مزایا	معایب	وضعیت صنعتی	مرجع
کرافت پیش‌هیدرولیز (PHK)	NaOH Na ₂ S	کیفیت بالای خمیر تولیدی امکان بازیابی مؤثر مواد شیمیایی انتشار حداقل آلاینده‌ها	آلاینده‌گی محیط زیست مصرف بالای انرژی و آب	رایج (۵۶٪) تولید DWP (جهانی)	[۱۹]
AS	H ₂ SO ₃ Ca(HSO ₃) ₂ Mg(HSO ₃) ₂	طول فیبر بلندتر نسبت به روش کرافت پیش‌هیدرولیز گرانروی بیشتر نسبت به روش کرافت پیش‌هیدرولیز	آلاینده‌گی محیط زیست انتخاب‌پذیری کم دشوار بودن سفید کردن خمیر حاصل زمان‌های پخت طولانی مصرف بالای انرژی و آب	رایج (۴۲٪) تولید DWP (جهانی)	[۱۵]
SAQ	آنتراکینون NaOH	عدم استفاده از ترکیبات گوگردی و در نتیجه افزایش تولید برق در فرآیند بازیافت پساب	احتباس زیاد زایلان محصول	غیر رایج	[۲۰]
خمیرسازی ارگانوسالو	حلال‌های آلی	انتشار حداقل آلاینده‌ها کمیت و کیفیت بالای محصول مصرف آب کم	قابل اشتعال بودن حلال‌های استفاده شده	غیر رایج	[۲۱]
استخراج آب گرم (HWE)	آنتراکینون NaOH	مناسب جهت تولید پارچه ویسکوز	خلوص نسبتاً کم خمیرهای حل شونده تولید شده با این روش نامناسب بودن خمیر جهت نیتراسیون و تولید NC	غیر رایج	[۲۲]
SO ₂ -تانول-آب (SEW)	به داخل محفظه (بمب) خالص‌سازی که دارای مخلوط سرد اتانول و آب دیونیزه است، دی‌اکسید گوگرد گازی تزریق شده و جهت استخراج استفاده می‌شود	انعطاف‌پذیری بالا در انتخاب مواد خام بازیافت ساده و کارآمد مواد شیمیایی		غیر رایج	[۲۳]
تصفیه با روش اکسیداتیو	آنتراکینون NaOH	درصد بالای آلفا سلولز محصول	درصد کریستالیت بالا محصول و ایجاد مشکل برای فرآیند نیتراسیون	غیر رایج	[۲۴]

جدول ۲- روش‌های تکمیلی مورد استفاده جهت تولید خمیر حل شونده.

نام روش	ترکیبات و مراحل	مزایا	معایب	نکات	وضعیت صنعتی	مرجع
استخراج قلیایی داغ (HCE)	۰/۱-۰/۳ مولار NaOH دما ۹۰-۱۳۰ °C زمان واکنش ۶۰-۱۲۰ min	افزایش خلوص الفاسولوز	کاهش گرانیوی خمیر مصرف انرژی بالا	تخریب سلولز در دمای بالاتر از ۱۴۰ °C فقط برای خمیرهای تهیه شده از AS	رایج	[۱۴]
استخراج قلیایی سرد (CCE)	غلظت ۱/۵-۳ مولار NaOH دمای ۲۵-۴۰ °C زمان واکنش ۱۰-۶۰ min	افزایش خلوص الفاسولوز کاهش گرانیوی کمتر	احتمال به تبدیل سلولز I (سلولز اولیه) به سلولز II (سلولز بازسازی شده)	قابل استفاده برای هر دو فرآیند کرافت پیش هیدرولیز و AS احتمال تولید سلولز قلیایی در غلظت قلیایی بالاتر از ۱۱٪	رایج	[۶]
محلول سبز	تولید شده از محلول سیاه فرآیند کرافت پیش هیدرولیز	افزایش گرانیوی ذاتی محصول فرآیند کرافت پیش هیدرولیز کاهش مصرف مواد شیمیایی در حین خمیرسازی تا حدود ۲۰٪	افزایش شاخص بلورینگی		مطالعاتی	[۲۵]
استخراج با مایعات یونی	۱- بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم با یون‌های کلرید، فسفات، فرمات و استات پردازش پالپ با نسبت حلال به خمیر ۱:۲۰ به مدت ۳ ساعت در دمای ۶۰ °C	پایین بودن آلودگی زیست محیطی پایداری حرارتی مطلوب غیر فرار	ایجاد چالش‌های پردازش در اثر آنیون‌های هالید مایعات یونی		مطالعاتی	[۲۶]
اولتراسونیک	متغیرهای مهم: بسامد انتقال انرژی از پروپ به سیال (محدوده بسامد ۲۰ KHz تا ۱ MHz)، غلظت پلیمر، شدت امواج صوتی، زمان تیمار و دمای سامانه	بی‌خطر برای محیط زیست کاهش مواد استخراجی خمیر	محدودیت در استفاده از آن برای حجم‌های بالا	شکستن زنجیره پلیمری به دلیل ایجاد فشار مکانیکی توسط امواج التراسونیک	مطالعاتی	[۲۷]
لیزر	لیزرهایی که دارای طول موج در مناطق طیفی UV و IR هستند مناسبند، مانند لیزرهای excimer، CO ₂ و Nd:YAG	افزایش دسترسی و واکنش‌پذیری سلولز به حلال‌های شیمیایی	محدودیت در استفاده از آن برای حجم‌های بالا	این روش شامل وارد کردن انرژی بر روی سطح نمونه در مدت کوتاه است	مطالعاتی	[۲۸]
تیمارهای آنزیمی	آنزیم‌های مناسب شامل، آنزیم سلولازها، همی سلولازها و لیگنینازها، زایلانازها و مانانازها، اندوگلوکانازها	عملکرد بالا انتخاب‌پذیری بالا بهبود میزان دسترسی سلولز به مواد شیمیایی گرانیوی بالای محصول	با توجه به اینکه فرآیندهای صنعتی در دماهای بالا انجام می‌شوند در این حالت آنزیم‌ها دناتوره شده و فعالیت کاتالیزوری آن‌ها کم می‌شود	دمای بهینه برای فعالیت اکثر آنزیم‌ها در حدود ۳۷ °C است	مطالعاتی	[۲۹]
عملیات مکانیکی	فرآوری خمیر کاغذ توسط آسیاب PFI در ۵۰۰۰ تا ۲۵۰۰۰ دور	ایجاد تغییرات قابل توجه در مورفولوژی سلولز	کاهش گرانیوی ذاتی	مناسب قبل از انجام فرآیند CCE	رایج	[۳۰]
پست‌هیدرولیز	آبی: تیمار در دمای ۲۴۰ درجه سلسیوس، زمان‌های تیمار بین ۳ تا ۱۵ دقیقه اسیدی: ۰/۱ مولار هیدروکلراید در دمای ۸۰ °C به مدت ۱۵ تا ۲۴۰ min	درصد الفاسولوز بالا روش مناسب جهت جایگزینی هیدرولیز اسیدی فرآیند کرافت پیش هیدرولیز	افزایش ابعاد کریستالی و درجه بلورینگی در سلولز کاهش گرانیوی کاهش دسترسی به گروه‌های OH		مطالعاتی	[۳۱]

تولید نیتروسولوز است. با توجه به داده‌های پراکنده در زمینه نحوه انجام CCE، در این پژوهش با استفاده از نرم‌افزار مینی‌تب و الگوی تاگوچی، تمامی عوامل مؤثر بررسی شده و سهم هر عامل را مشخص کرده و در نهایت یک حالت بهینه ارائه شود. سپس این حالت بهینه به صورت آزمایشگاهی بررسی شده و محصول حاصل مورد شناسایی و ارزیابی قرار گیرد.

الگوی تاگوچی نشان می‌دهد که صنایع چگونه می‌توانند به کمک طراحی آزمایش‌ها محصولاتی با کیفیت بالاتر و در عین حال با هزینه کمتر تولید کنند. تمرکز این روش بیشتر بر حذف عواملی است که کیفیت محصول را پایین می‌آورند. با استفاده از روش تاگوچی می‌توان تابع‌های گوناگون پاسخ را بر حسب فاکتورهای مشخص شده تخمین زد. نتایج تخمین زده شده ما را در تعیین عواملی که منجر به بهترین نتیجه آزمایش می‌شود، یاری می‌کنند. با اجرای آزمایش‌ها در سطوح بهینه شاخص‌ها و مقایسه نتایج واقعی با مقدار تخمین زده شده، دقت طراحی انجام شده مشخص می‌شود. روش تاگوچی در مقایسه با روش‌های عاملی مزایایی چون کمتر بودن تعداد آزمایش‌ها و در نتیجه کمتر بودن هزینه و زمان آزمایش، قابلیت بررسی اثرهای متقابل و انجام دادن آزمایش‌ها به صورت موازی و در نهایت پیش‌بینی پاسخ بهینه را دارد [۳۳]. در این پژوهش جهت استفاده از توابع تاگوچی از نرم‌افزار مینی‌تب استفاده شد که یک نرم‌افزار کنترل کیفیت آماری است. این نرم‌افزار به‌عنوان یکی از نرم‌افزارهای تخصصی آمار برای کنترل کیفیت، کار بر روی اعداد و تجزیه و تحلیل داده‌های خام شناخته شده است و در بسیاری از واحدهای صنعتی بزرگ و کوچک مورد استفاده قرار می‌گیرد و به وسیله آن می‌توان با تجزیه و تحلیل داده‌های آماری به طراحی آزمایش‌ها پرداخت.

۲- روش تحقیق

۲-۱- دستگاه‌ها و آزمون‌های کنترل کیفیت محصول

طیف‌های زیر قرمز با تهیه قرص KBr در دستگاه Nicolet-800 در ناحیه $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ ثبت گردیده است. با استفاده از دستگاه Pw diffractometer 3710 داده‌های مربوط به طیف XRD جمع‌آوری شدند. تجزیه و تحلیل داده‌های XRD جهت تعیین درصد بلورینگی با نرم‌افزار Excel انجام شد. رفتار حرارتی ترکیب‌های تهیه شده به وسیله دستگاه آنالیز حرارتی TGA/DSC با سرعت گرم شدن 10 K/min و تحت جریان آرگون با سرعت 50 ml/min در محدوده دمایی $50 \text{ }^\circ\text{C}$ تا 700 مورد بررسی قرار گرفت. اندازه‌گیری گرانشی نسبی نمونه‌ها به صورت دستی و با استفاده از ویسکومتر UBELOHDE 51562 ISO-3105 انجام شد. اندازه‌گیری درصد سدیم موجود در نمونه‌ها به وسیله دستگاه ICP مدل Perkin Elmer 5300 DV انجام شد. تعیین درصد آلفا سلولوز بر اساس آزمون TAPPI T 203 cm-99، تعیین گرانشی بر اساس آزمون TAPPI T 230 om-08، تعیین درصد رطوبت

CCE معمولاً پس از پخت، برای حذف بیشتر همی‌سلولز، جهت تولید خمیر دارای استات انجام می‌شود [۲۰]. استخراج قلیایی سرد، استخراج (انحلال) کربوهیدرات‌های با زنجیره کوتاه و عمدتاً همی‌سلولز است که می‌تواند برای هر دو فرآیند خمیر کرافت پیش‌هیدرولیز و اسید سولفیت مورد استفاده قرار گیرد [۱۷]. طبق تحقیقات سیکستا، میزان خالص‌سازی و محتوای همی‌سلولز باقیمانده (زایلان در خمیر چوب سخت) عمدتاً به غلظت و دمای هیدروکسید سدیم بستگی دارد. سایر عوامل مهمی که ممکن است بر راندمان تصفیه تأثیر بگذارد شامل زمان واکنش، موقعیت CCE در توالی و حضور همی‌سلولزهای محلول است. معمولاً تأکید زیادی بر شستشوی کارآمد در تیمارهای CCE صنعتی می‌شود و خمیر وارد شده به مرحله CCE باید کاملاً شسته شود و تا قوام بالا ($< 35\%$) آگیری شود تا از رقیق شدن محلول هیدروکسید سدیم از طریق دوغاب خمیر جلوگیری شود [۱۴]. CCE یک نوع استخراج قلیایی مؤثر با غلظت قلیایی معمولی $10-8\%$ است. غلظت قلیایی بالاتر از 11% می‌تواند باعث تشکیل سلولز قلیایی شود [۱۸]. در CCE، روش حذف همی‌سلولزها بر اساس تورم/انحلال فیزیکی است. روش حذف همی‌سلولزها از الیاف خمیر از طریق CCE را می‌توان در دو مرحله توصیف کرد: (۱) متورم شدن از طریق برهم‌کنش فیزیکی بین فیبر و هیدروکسید سدیم و (۲) حل شدن که در آن همی‌سلولزها از طریق منافذ دیواره فیبر نفوذ پیدا می‌کنند [۱۸]. CCE یک فرآیند بسیار انتخابی در حذف همی‌سلولز از الیاف خمیر به دلیل تورم عالی الیاف و حلالیت همی‌سلولزها است، با این حال، CCE می‌تواند منجر به تبدیل سلولز I (سلولز اولیه) به سلولز II (سلولز بازسازی شده) شود که واکنش‌پذیری آن به دلیل ساختار بسیار فشرده فیبر با پیوند هیدروژنی بین مولکولی گسترده، نسبتاً کم است. تشکیل سلولز II را می‌توان با انتخاب دقیق شرایط واکنش به حداقل رساند. بر اساس منابع، افزایش غلظت NaOH در فرآیند CCE باعث کاهش واکنش‌پذیری و درجه پلیمریزاسیون (DP) ماده خام می‌شود [۳۲].

بودلیرا^۱ و همکاران نشان دادند که فرآیند CCE در حذف همی‌سلولز در شرایط ملایم با حداقل تأثیر بر لیگنین و بخش سلولز کارآمد است. شاخص‌های اصلی درگیر در فرآیند CCE شامل زمان، دما، فشار، غلظت قلیایی و بار قلیایی است. در صورتی که سایر مراحل فرآیند به خوبی انجام شوند، مقدار همی‌سلولز بیش از $1/5\%$ انتظار نمی‌رود. افزایش زمان به‌طور قابل توجهی بر حداکثر حذف زایلان تأثیر نمی‌گذارد، در حالی که دمای بالاتر، کارایی CCE را کاهش می‌دهد [۳۲]. شرایط توصیه شده برای CCE به صورت غلظت $3-1/5$ مولار NaOH، دمای $25-40 \text{ }^\circ\text{C}$ و زمان واکنش $10-60 \text{ min}$ ذکر شده است [۱۷].

به این ترتیب بر اساس منابع از بین روش‌های CCE و HCE، روش CCE مناسب خالص‌سازی خمیر چوب کرافت موجود در بازار به‌منظور

جولوگیری از تبخیر محلول تیمار نیاز است که باعث افزایش هزینه تمام شده تولید محصول می‌شود. در نتیجه حد بالای دما ۹۵ درجه سلسیوس تعیین شد. همچنین این دما خارج از محدوده مجاز گزارش شده برای CCE است، با این حال و به‌منظور بررسی آزمایشگاهی داده‌های منابع این دما نیز انتخاب شد. در منابع برای غلظت هیدروکسید سدیم سقف ۱۲۰ گرم بر لیتر پیشنهاد شده است که غلظت بالاتر می‌تواند باعث تشکیل سلولز قلیایی شده و همچنین می‌تواند منجر به تبدیل سلولز I (با واکنش‌پذیری بالا) به سلولز II (با واکنش‌پذیری پایین) شود [۱۸]. در نتیجه غلظت ۱۲۰ گرم بر لیتر به‌عنوان حد بالای غلظت انتخاب شد. دو سطح دیگر نیز معادل با نصف غلظت سطح قبلی انتخاب شدند. حد پایین برای محدوده زمان با در نظر گرفتن انجام این واکنش در داخل راکتور با حجم بالا که پر و خالی شدن آن زمان‌بر است، ۳۰ دقیقه در نظر گرفته شد. دو سطح دیگر نیز معادل با دو برابر کردن مقدار زمان سطح قبلی به‌دست آمدند. برای متغییر دور همزن، معمولاً در صنایع مقدار rpm ۲۵۰ و ۱۲۵ به ترتیب به‌عنوان حد بالا و پایین دور هم زدن در نظر گرفته می‌شوند. مقدار rpm ۱۷۵ هم به‌عنوان یک سطح متوسط در نظر گرفته شد.

در ادامه، نرم‌افزار یک آرایه ۹ تایی را ایجاد کرد که شامل شرایط واکنش مربوط به ۹ آزمایش پیشنهادی بودند. این ۹ آزمایش جهت افزایش دقت نتایج دو بار تکرار شدند. برای هر محصول مقدار درصد آلفا سلولز و گرانروی آن اندازه‌گیری شد که نتایج در جدول (۳) ارائه شده‌اند.

در ادامه این داده‌ها وارد نرم‌افزار شدند و خروجی نرم‌افزار در رابطه با سهم هر یک از شاخص‌های ذکر شده، در شکل (۳) نشان داده شده است. بر اساس داده‌های این نمودارها سهم هر یک از شاخصه‌های زمان، دما، غلظت هیدروکسید سدیم و سرعت هم زدن برابر با ۱/۹۳، ۴/۸۵، ۹۰/۶۰ و ۲/۵۹٪ به‌دست آمد که نتایج در شکل (۴) و همچنین جدول تحلیل وردایی (جدول (۴)) نشان داده شده است. بر این اساس، غلظت هیدروکسید سدیم بیشترین اثر را در این فرآیند دارد. همچنین شاخص زمان کمترین اثر را دارد.

در ادامه می‌توان شاخص زمان را از نتایج حذف کرد (به دلیل اهمیت کم) و سایر شاخص‌ها را دوباره درصد بندی کرد. به این ترتیب سهم دما، غلظت هیدروکسید سدیم و سرعت هم زدن به ترتیب برابر با ۲/۷۵، ۸۸/۷۵ و ۰/۶۶٪ به‌دست آمدند. در ادامه شرایط بهینه توسط نرم‌افزار به‌صورت: مقدار دما برابر با ۳۰ °C، زمان ۱۲۰ min، غلظت NaOH ۱۲۰ g/Lit و سرعت هم زدن ۱۲۵ rpm تعیین شد. بر اساس این شرایط بهینه یک آزمایش انجام شد (همراه با یک بار تکرار) و درصد آلفا سلولز محصول برابر با ۹۶٪ و گرانروی آن ۲۰ cp تعیین شد. به این ترتیب تبدیل خمیر چوب به خمیر حل شونده با موفقیت انجام شد. همچنین علاوه بر درصد آلفا سلولز و گرانروی محصول حاصل در ادامه سایر شاخص‌های آن نیز اندازه‌گیری شده و مقایسه خواهند شد.

بر اساس آزمون ISO 287 و تعیین درصد خاکستر بر اساس آزمون TAPPI T 211 انجام شد [۱۴].

۲-۲- مواد استفاده شده در این پژوهش

در این پژوهش ترکیب‌های خمیر چوب صنعتی ۸۵٪، هیدروکسید سدیم، محلول کوپین و اسید استیک به ترتیب ساخت شرکت‌های مرک، آلدریج و ایرانی مورد استفاده قرار گرفتند.

۳-۲- طراحی آزمایش با استفاده از نرم‌افزار مینی‌تب

۳ گرم از خمیر چوب شستشو داده شده با آب و خشک شده به داخل یک بشر ۵۰۰ ml منتقل شد و به آن ۶۰ ml از محلول NaOH با غلظت‌های مختلف (برای هر آزمایش غلظت NaOH در جدول (۳) نشان داده شده است) اضافه شد. سپس تیمار در دماهای مختلف (برای هر آزمایش دمای واکنش در جدول (۳) نشان داده شده است) و در آب مقطر به داخل بشر افزوده شد و به مدت ۱ min همزده شد. سپس این محلول با استفاده از قیف بوختر صاف و الیاف سفید خمیر چوب جمع‌آوری شدند. در ادامه این الیاف دوباره به داخل بشر ۵۰۰ ml منتقل شدند و به مدت ۱۵ min در دمای محیط (۲۸ °C) با ۲۰۰ ml آب شستشو داده شدند. در انتها محلول با قیف بوختر صاف و الیاف جمع‌آوری شدند. این الیاف به مدت ۳ ساعت در آن در دمای ۱۰۰ °C خشک شدند.

۳-۳- نتایج و بحث

در این بخش نتایج مربوط به طراحی آزمایش با نرم‌افزار مینی‌تب و داده‌های بررسی کیفیت و شناسایی طیفی محصولات شامل، درصد آلفا سلولز، تعیین گرانروی، تعیین درصد رطوبت، تعیین درصد خاکستر، استخراج با استون، طیف‌سنجی‌های FT-IR، XRD و ICP و آنالیز TGA ارائه می‌شوند.

۳-۱- طراحی آزمایش با استفاده از نرم‌افزار مینی‌تب جهت بهینه‌سازی تبدیل خمیر چوب به خمیر حل شونده

به‌منظور تعیین شرایط بهینه تیمار خمیر چوب با استفاده از نرم‌افزار مینی‌تب و الگوی تاگوچی، شاخص‌های مهم مربوط به شرایط تیمار شامل زمان، دما، غلظت هیدروکسید سدیم و دور هم زدن در سه سطح در نرم‌افزار تعریف شدند. سطوح بالا و پایین بر اساس محدودیت‌های فرآیند صنعتی و همچنین دامنه مجاز ذکر شده در منابع جهت انجام CCE تعیین شدند. برای دما حد پایین ۳۰ درجه سلسیوس که نزدیک به دمای محیط است و باعث کاهش هزینه تولید و صرفه‌جویی در مصرف انرژی می‌شود، انتخاب شد. با توجه به جوشیدن محلول سود در دمای بالاتر از ۹۵ درجه سلسیوس، به یک سامانه خنک کننده جهت

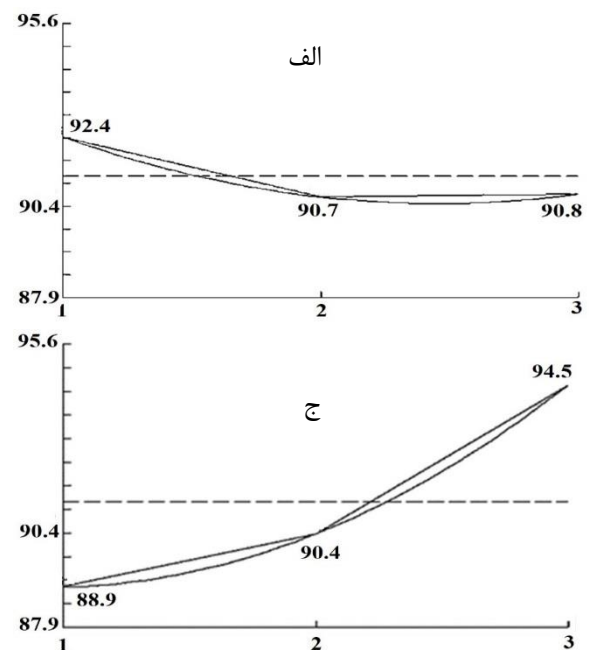
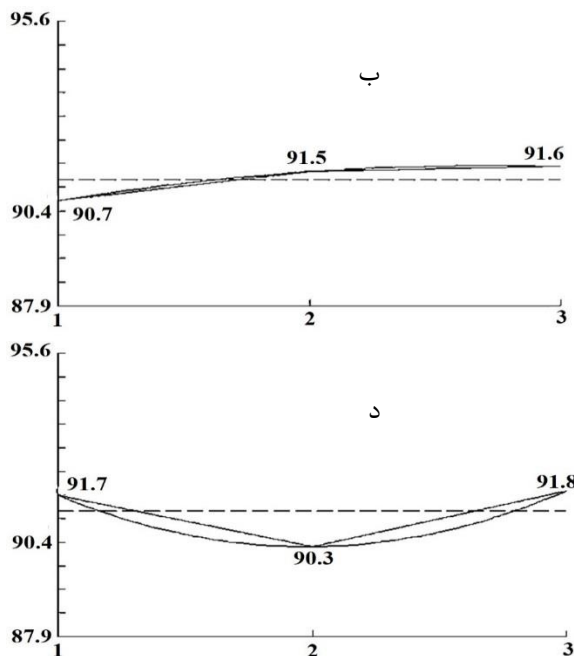
جدول ۳- طراحی آزمایش و نتایج حاصل شده از آزمون‌ها.

شماره آزمایش	دما (°C)	زمان (min)	غلظت (g/l)	دور همزن (RPM)	درصد آلفا سلولز	گرانروی (cp)
۱	۳۰	۳۰	۳۰	۱۲۵	۸۸/۹۱	۲۷/۸۹
۲	۳۰	۶۰	۶۰	۱۷۵	۹۰/۹۱	۲۲/۸۶
۳	۳۰	۱۲۰	۱۲۰	۲۵۰	۹۵/۶۲	۲۰/۰۲
۴	۵۸	۳۰	۶۰	۲۵۰	۸۹/۹۱	۲۵/۲۵
۵	۵۸	۶۰	۱۲۰	۱۲۵	۹۴/۲۷	۱۹/۲۵
۶	۵۸	۱۲۰	۳۰	۱۷۵	۸۷/۷۲	۲۲/۸۶
۷	۹۵	۳۰	۱۲۰	۱۷۵	۹۲/۶۹	۱۹/۹۷
۸	۹۵	۶۰	۳۰	۲۵۰	۸۸/۳۶	۲۰/۷۰
۹	۹۵	۱۲۰	۶۰	۱۲۵	۹۰/۷۸	۱۹/۴۲

جدول ۴- جدول تحلیل وردایی حاصل از تحلیل داده‌ای نرم‌افزار.

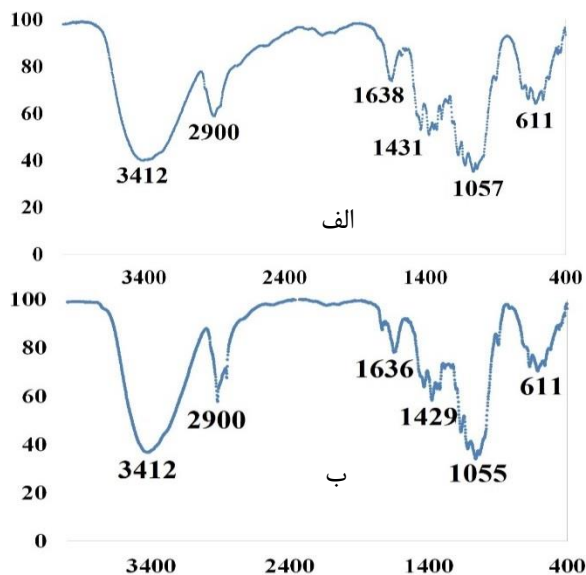
شاخص‌ها	جمع خالص (S')	وردایی (V)	مجموع مربعات (S)	درجه آزادی (f)	درصد (%)
دما	۰/۰۲۵	۰/۰۱۲	۰/۰۲۵	۲	۴/۸۵
زمان	۰/۰۱۰	۰/۰۰۵	۰/۰۱۰	۲	۱/۹۳۴
غلظت	۰/۴۷۶	۰/۲۳۸	۰/۴۷۶	۲	۹۰/۶۰۱
دور همزن	۰/۰۱۳	۰/۰۰۶	۰/۰۱۳	۲	۲/۵۹۴
سایر/خطا				۰	
کل			۰/۵۲۵	۸	۱۰۰

پس از اندازه‌گیری شاخص‌های درصد آلفا سلولز و گرانروی برای ۹ آزمایش انجام شده (همراه با یک بار تکرار) و تحلیل این داده‌ها با تابع تاگوچی در نرم‌افزار مینی‌تب، مشاهده شد که دمای پایین یعنی ۳۰ °C به‌عنوان بهترین دمای انجام CCE انتخاب شد که در این حالت، مقادیر درصد آلفا سلولز و شاخص گرانروی در حالت پیشینه خود قرار دارند. در نتیجه، یافته‌های این طرح همسو با داده‌های منابع نشان می‌دهد که دمای پایین جهت انجام CCE مناسب است. همچنین این داده‌ها نشان می‌دهند که غلظت هیدروکسید سدیم به‌عنوان اصلی‌ترین عامل فرآیند CCE است و نقش سایر شاخص‌ها مانند دما، زمان و دور هم زدن بسیار کم است. بر اساس داده‌های منابع، از اثر هیدروکسید سدیم بر خمیر چوب می‌توان برای خالص‌سازی خمیر چوب استفاده کرد که نتیجه آن حذف تمامی ناخالصی‌های خمیر چوب شامل بتا-سلولز (زنجیره سلولزی با طول کوتاه‌تر از سلولز که در سود ۱۸٪ محلول است ولی با خنثی‌سازی سود، رسوب می‌کند)، گاما-سلولز (یا همان همی‌سلولز، که دارای زنجیره سلولزی استخلاف شده است و طول زنجیره آن نسبت به سلولز کوتاه‌تر است) و لیگنین (این ترکیب بعد از سلولز رایج‌ترین ترکیب در ساختار گیاهان است که ساختار پلیمری داشته و طول زنجیره آن کوتاه‌تر از سلولز است) است. هیدروکسید سدیم با این ناخالصی‌های خمیر چوب واکنش داده و آن‌ها را ضمن تخریب به نمک‌های محلول در آب تبدیل می‌کند. حتی تماس زیاد سود با زنجیره سلولزی نیز می‌تواند آن را تخریب کرده که نتیجه آن کاهش گرانروی خمیر حل‌شونده حاصل است [۱۴]. بر اساس این داده‌ها می‌توان نتیجه گرفت که نقش هیدروکسید سدیم در فرآیند خالص‌سازی خمیر چوب بسیار برجسته است. نتایج آزمایشگاهی ارائه شده در این پژوهش نیز تأیید کننده این واقعیت است.



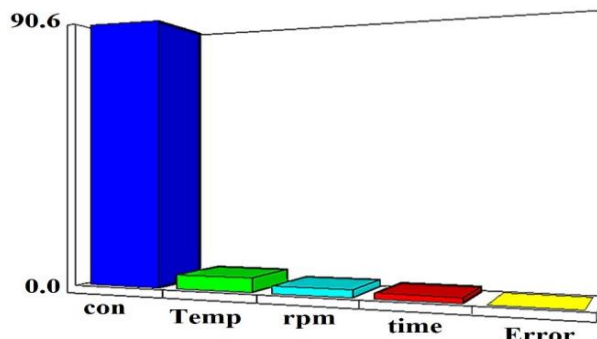
شکل ۳- الف) نمودار اثر شاخص دما، ب) نمودار اثر شاخص زمان، ج) نمودار اثر شاخص غلظت و د) نمودار اثر شاخص دور هم زن بر پاسخ درصد آلفا سلولز.

C (۱۲۲۵ و 1114 cm^{-1}) به ترتیب برابر با 2 cm^{-1} و صفر مشاهده می‌شود. در نتیجه این دو ترکیب دارای گروه‌های عاملی یکسانی هستند.



شکل ۵- طیف FT-IR مربوط به: الف- لینتر و ب- نمونه بهینه.

نتایج مطالعات تجزیه حرارتی: در این بخش نمودار TGA مربوط به دو نمونه لینتر (شکل (۶-الف)) و بهینه (شکل (۶-ب)) مورد بررسی قرار می‌گیرند. در طیف مربوط به نمونه بهینه، پایداری حرارتی محصول تا دمای $288\text{ }^{\circ}\text{C}$ اثبات می‌شود. این محصول تنها یک نوار تجزیه در محدوده $288\text{--}385\text{ }^{\circ}\text{C}$ و قله نوار در $364\text{ }^{\circ}\text{C}$ را دارا است. طی این مرحله از تجزیه، نمونه بهینه مقدار 80% از جرم خود را از دست می‌دهد. در ادامه طیف مربوط به لینتر مورد بررسی قرار می‌گیرد. همانند نمونه بهینه در این ماده نیز یک نوار تجزیه مشاهده می‌شود و پایداری حرارتی لینتر تا دمای $289\text{ }^{\circ}\text{C}$ اثبات می‌شود. نوار تجزیه این محصول نیز در محدوده $289\text{--}389\text{ }^{\circ}\text{C}$ و قله نوار در $367\text{ }^{\circ}\text{C}$ مشاهده می‌شود. در طی این مرحله، لینتر 80% از جرم خود را از دست می‌دهد. مقایسه داده‌های مربوط به هر دو طیف نشان می‌دهد که نوار موجود در طیف نمونه بهینه مشابه با نوار تجزیه هر دو نمونه تقریباً برابر است. از این داده‌ها می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند خالص‌سازی موفق بوده و کیفیت نمونه بهینه در حد لینتر است. لینتر است و تنها مقدار جزئی $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ به سمت دمای پایین جابه‌جا شده است. همچنین درصد کاهش وزن مربوط به نوار تجزیه هر دو نمونه تقریباً برابر است. از این داده‌ها می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند خالص‌سازی موفق بوده و کیفیت نمونه بهینه در حد لینتر است. در ادامه به بررسی دمای‌های افت وزنی مربوط به هر دو نمونه پرداخته می‌شود. بر اساس این داده‌ها (جدول (۵))، اختلاف دماهای مربوط به افت وزنی مشاهده شده برای مقادیر ۵ و 50% درصد وزنی در هر دو نمونه بسیار پایین و برابر با $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ است. همچنین در هر دو نمونه پس از تجزیه تا دمای $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، مقدار 15% درصد خاکستر باقی مانده است.



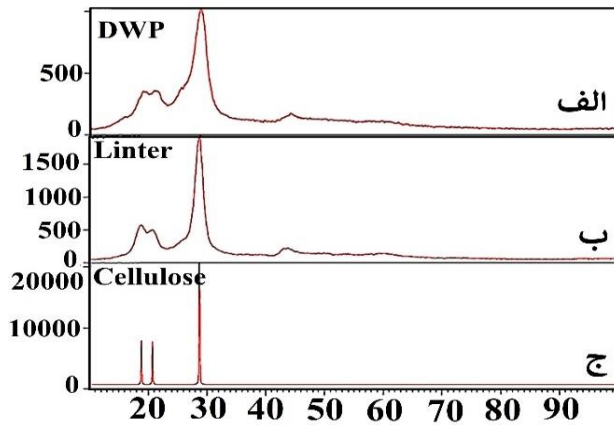
شکل ۴- نمودار ستونی مربوط به سهم هر شاخص شامل زمان (time)، دما (Temp)، غلظت هیدروکسید سدیم (con) و سرعت هم زدن (rpm).

۳-۲- نتایج مطالعات طیفی و کنترل کیفیت خمیر حل شونده

در این بخش داده‌های طیفی مربوط به آلفا سلولز تهیه شده از خمیر چوب با روش حالت بهینه تعیین شده با نرم‌افزار مینی‌تپ ارائه شده و با نتایج حاصل از آلفا سلولز استاندارد (لینتر) مقایسه شده است. بر اساس آزمایش‌های انجام شده، حالت بهینه دارای بیشترین خلوص آلفا سلولز (96%) است و در نتیجه به‌عنوان محصول اصلی انتخاب شده و داده‌های طیفی آن تهیه و بررسی شد. این داده‌ها شامل طیف‌های FT-IR، TGA به همراه مطالعات ICP و همچنین تحلیل نتایج آزمون‌های تعیین درصد رطوبت، تعیین درصد خاکستر و استخراج با استون است.

نتایج مطالعات طیفی FT-IR: در طیف FT-IR مربوط به آلفا سلولز (نمونه بهینه) (شکل (۵-ب))، وجود نوار در بسامد 3412 cm^{-1} تأیید کننده ارتعاش کششی گروه‌های الکلی در این ترکیب است. افزون بر آن بسامدهای موجود در 2920 cm^{-1} و 2853 cm^{-1} که به ترتیب به ارتعاش‌های کششی نامتقارن و متقارن گروه‌های CH_2 آلیفاتیکی نسبت داده می‌شود، تأیید کننده بخش دیگری از ساختار زنجیره سلولز است. در ادامه نوارهای موجود در بسامدهای 1429 cm^{-1} و 1372 cm^{-1} در این طیف مشاهده می‌شوند که به ترتیب به ارتعاشات خمشی نامتقارن و متقارن گروه‌های CH_2 مربوط هستند. همچنین نوار موجود در بسامد 1317 cm^{-1} تأیید کننده وجود گروه‌های C-O در این ساختار است. در نهایت دو نوار مربوط به ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن گروه C-O-C در بسامدهای 1227 cm^{-1} و 1114 cm^{-1} مشاهده می‌شود که وجود گروه‌های اتری را در این ساختار نشان می‌دهد.

مقایسه طیف FT-IR مربوط به این ترکیب با لینتر (شکل (۵-الف)) نشان دهنده انطباق قابل قبول این دو طیف است. به طوری که اختلاف بسامدهای مربوط به ارتعاشات گروه‌های الکلی در لینتر (3412 cm^{-1}) نسبت به نمونه بهینه برابر با صفر، خمشی نامتقارن و متقارن گروه‌های CH_2 (1372 cm^{-1} و 1431)، به ترتیب 2 cm^{-1} و صفر، گروه‌های O-C (1317 cm^{-1}) برابر با صفر، کششی متقارن و نامتقارن گروه‌های C-O-



شکل ۷- طیف XRD مربوط به، الف- خمیر چوب، ب- لینتر و ج- سلولز کریستالی گزارش شده در منابع است.

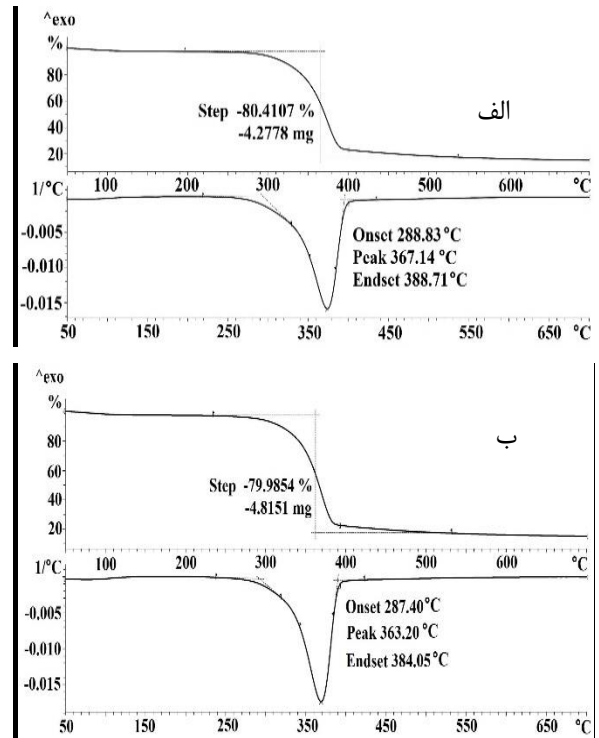
نتایج آزمون تعیین درصد رطوبت: این آزمون به منظور تعیین درصد آب موجود در نمونه‌ها انجام شد. بر اساس اندازه‌گیری‌های انجام شده، درصد رطوبت برای نمونه بهینه و لینتر به ترتیب برابر با $0.1 \pm 0.3\%$ و $0.1 \pm 0.2\%$ تعیین شد که دارای همخوانی است.

نتایج آزمون تعیین درصد خاکستر: این آزمون به منظور تعیین درصد مواد معدنی موجود در نمونه‌ها انجام شد. بر اساس اندازه‌گیری‌های انجام شده، درصد خاکستر برای نمونه بهینه و لینتر به ترتیب برابر با $0.5 \pm 0.1\%$ و $0.5 \pm 0.2\%$ تعیین شد که دارای همخوانی است.

نتایج آزمون استخراج با استون: این آزمون به منظور تعیین درصد مواد محلول در استن نمونه‌ها شامل اسیدهای چرب، الکل‌های چرب، هیدروکربن‌ها، استرهای اسیدهای چرب، کتون‌های استروئیدی و استرول‌ها انجام شد تا در مورد مراحل شستشوی خمیر چوب تصمیم‌گیری شود. بر اساس اندازه‌گیری‌های انجام شده، درصد مواد محلول در استن برای هر دو نمونه بهینه و لینتر برابر با 0.6% تعیین شد. در نتیجه خمیر چوب تیمار شده نیاز به شستشوی بیشتری ندارد.

نتایج ICP: این آزمون به منظور تعیین درصد سدیم موجود در نمونه‌ها انجام شد تا معلوم شود که آیا مراحل شستشوی خمیر چوب پس از واکنش با هیدروکسید سدیم مناسب است و یا نیاز به شستشوی بیشتری دارد. بر اساس اندازه‌گیری‌های انجام شده، درصد سدیم برای نمونه بهینه و لینتر به ترتیب برابر با 0.2% و 0.3% تعیین شد. در نتیجه فرآیند شستشوی خمیر چوب تیمار شده مناسب است.

نتایج آزمون تعیین گرانروی: از جمله شاخصه‌های مهم جهت مقایسه کیفیت محصول بهینه با لینتر، مقدار گرانروی آن است. گرانروی یک ماده پلیمری مانند خمیر حل شونده ارتباط مستقیم با طول زنجیره پلیمری آن دارد به طوری که هر چه طول زنجیره افزایش یابد، گرانروی آن نیز افزایش می‌یابد. بر اساس مقایسه مقدار گرانروی لینتر و نمونه بهینه شده، مشخص است که طول زنجیره سلولزی در



شکل ۶- نمودار TGA مربوط به، الف- لینتر و ب- نمونه بهینه.

جدول ۵- داده‌های به دست آمده از نمودار TGA مربوط به نمونه‌های بهینه و لینتر.

شاخصه‌ها	نمونه بهینه	لینتر
دمای ۵٪ افت وزنی	۲۹۸	۳۰۳
دمای ۵۰٪ افت وزنی	۳۶۷	۳۷۲
دمای بیشترین افت وزنی	۷۰۰	۷۰۰
وزن جرم باقی مانده (%)	۱۵	۱۵

نتایج مطالعات طیف XRD: بررسی داده‌های طیف XRD نشان می‌دهد که برای نمونه بهینه و لینتر، الگوهای پراش یکسان است (شکل (۷)). مقایسه این طیف‌ها با طیف سلولز کریستالی [۳۴] نشان می‌دهد که برای نمونه بهینه و لینتر انطباق قابل قبولی وجود دارد. تنها تفاوت مربوط به وجود اجزای آمورف در نمونه بهینه و لینتر نسبت به سلولز کریستالی است. به دلیل وجود این بخش‌های آمورف، نوارها در محل خود پهن شده‌اند. از این مطالعه می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند خالص‌سازی به درستی انجام شده و خلوص خمیر چوب شستشو داده شده در حد لینتر است. بر اساس اندازه‌گیری مساحت قله‌های موجود در طیف XRD و نسبت آن به کل مساحت طیف، مقادیر بلورینگی برای لینتر و نمونه بهینه شده به ترتیب برابر با $64/6\%$ و $56/1\%$ درصد تعیین شد که همسو با نتایج گزارش شده در منابع است [۱۴].

۹ آزمایش (همراه با یک بار تکرار) انجام شده و تحلیل این داده‌ها با تابع تاگوچی در نرم‌افزار، مشاهده شد که دمای پایین و اولین سطح دما یعنی ۳۰ درجه سلسیوس به‌عنوان بهترین دمای انجام CCE انتخاب شد. در نتیجه، یافته‌های این طرح به‌صورت همسو با داده‌های منابع نشان می‌دهد که دمای پایین جهت انجام CCE مناسب است. همچنین یک نمونه بر اساس پیشنهاد نرم‌افزار به‌عنوان نمونه بهینه تهیه شد و مورد شناسایی قرار گرفت. همچنین جهت مقایسه کیفیت آن با لینتر به‌عنوان استاندارد، داده‌های طیفی و کنترل کیفیت مربوط به لینتر نیز تهیه شد.

مراجع

- [1] Månberger, A. "Reduced Use of Fossil Fuels Can Reduce Supply of Critical Resources"; *Biophys. Econom. Sustainability*, 2021, 6, 6.
- [2] Tokiwa, Y.; Calabia, B. P.; Ugwu, C. U.; Aiba, S. "Biodegradability of Plastics"; *Int. J. Mol. Sci.* 2009, 10, 3722-3742.
- [3] Mujtaba, M.; Fernandes Fraceto, L.; Fazeli, M.; Mukherjee, S.; Savassa, S. M.; Araujo de Medeiros, G.; do Espírito Santo Pereira, A.; Mancini, S. D.; Lipponen, J.; Vilaplana, F. "Lignocellulosic Biomass from Agricultural Waste to the Circular Economy: A Review with Focus on Biofuels, Biocomposites and Bioplastics"; *J. Clean. Prod.* 2023, 402, 136815.
- [4] Ashraf, M. T.; Torres, A. I.; Cybulska, I.; Fang, C.; Thomsen, M. H.; Schmidt, J. E.; Stephanopoulos, G. "Optimization of Lignocellulosic Waste Biorefinery Using Multi-Actor Multi-Objective Mathematical Framework"; Elsevier: Amsterdam, 2016.
- [5] Vera, R. E.; Vivas, K. A.; Urdaneta, F.; Franco, J.; Sun, R.; Forfora, N.; Frazier, R.; Gongora, S.; Saloni, D.; Fenn, L.; Zhu, J. Y.; Chang, H.-m.; Jameel, H.; Gonzalez, R. "Transforming Non-Wood Feedstocks Into Dissolving Pulp via Organosolv Pulping: An Alternative Strategy to Boost the Share of Natural Fibers in the Textile Industry"; *J. Clean. Prod.* 2023, 429, 139394.
- [6] Balkissoon, S.; Andrew, J.; Sithole, B. "Dissolving Wood Pulp Production: A Review"; *Biomass Convers. Biorefin.* 2023, 13, 16607-16642.
- [7] Urbański, T. "Chemistry and Technology of Explosives"; Pergamon Press: United Kingdom, 1964.
- [8] Talbot, J. M.; Yelle, D. J.; Nowick, J.; Treseder, K. K. "Litter Decay Rates Are Determined by Lignin Chemistry"; *Biogeochem.* 2012, 108, 279-295.
- [9] Mark, H. F.; Bikales, N. M.; Kroschwitz, J. I. "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Emulsion Polymerization to Fibers, Manufacture"; Wiley: New York, 1986.
- [10] <https://www.factmr.com/report/1614/dissolving-pulp-market.html>, 2024.
- [11] Li, L.; Frey, M. "Preparation and Characterization of Cellulose Nitrate-Acetate Mixed Ester Fibers"; *Polymer*, 2010, 51, 3774-3783.
- [12] Quintana, E.; Valls, C.; Roncero, M. B. "Dissolving-Grade Pulp: A Sustainable Source for Fiber Production"; *Wood Sci. Tech.* 2024, 58, 23-85.
- [13] Dong, Y.; Ji, H.; Dong, C.; Zhu, W.; Long, Z.; Pang, Z. "Preparation of High-Grade Dissolving Pulp from Radiata Pine"; *Ind. Crops. Prod.* 2020, 143, 111880.
- [14] Sixta, H.; Potthast, A.; Krottschek, A. W. "Handbook of Pulp"; Wiley: New York, 2006.

نمونه بهینه شده اندکی بلندتر از لینتر است که می‌تواند یک ویژگی مثبت برای نمونه بهینه شده باشد. در اثر فرآیندهای مختلف صنعتی که بر روی خمیر حل شونده جهت تبدیل آن به محصولات مختلف انجام می‌شود، زنجیره پلیمری آن گسسته شده و در نتیجه گرانی و کیفیت آن کاهش می‌یابد، در نتیجه بالا بودن گرانی و خمیر حل شونده می‌تواند باعث افزایش کیفیت محصولات حاصل از آن شود. بر اساس آزمایش‌ها و آزمون‌های مختلف (جدول (۶)) تأیید می‌شود که نمونه بهینه به‌دست آمده از روش CCE کاملاً مشابه با نمونه لینتر مورد استفاده در منابع جهت نیتراسیون و تولید نیتروسولوز تجاری است. به این ترتیب فرآیند تبدیل خمیر چوب کرافت به خمیر حل شونده با موفقیت انجام شد.

جدول ۶- شاخصه‌های اندازه‌گیری شده برای نمونه بهینه و لینتر.

ردیف	نام نمونه		آزمون	واحد
	نمونه بهینه شده	لینتر [۱۴]		
۱	۹۶	۹۷	درصد آلفا سلولوز	
۲	۲۰	۱۷	گرانی	
۳	۳/۰ ± ۰/۱	۲/۰ ± ۰/۱	درصد رطوبت	
۴	≤ ۰/۰۵	۰/۲ ± ۰/۰۵	درصد خاکستر	
۵	۵۶/۱	۶۴/۶	درصد بلورینگی	
۶	۰.۲۹۲۰, ۰.۳۴۱۲	۰.۲۹۰۰, ۰.۳۴۱۲	FT-IR (cm ⁻¹)	
	۰.۱۴۲۹, ۰.۲۸۵۳	۰.۱۴۳۱, ۰.۱۳۷۲		
	۰.۱۳۱۷, ۰.۱۳۷۲	۰.۱۲۲۵, ۰.۱۳۱۷		
	۱۱۱۴, ۱۲۲۷	۱۱۱۴		
۷	۲۸۸	۲۸۹	(°C) Onset	TGA
	۳۸۵	۳۸۹	(°C) Endset	
	۳۶۴	۳۶۷	(°C) Peak	
	۸۰	۸۰	Weight loss (%)	
۸	نمونه در حلال THF حل نشد		GPC	
۹	۰/۶	۰/۶	استخراج با استون	
۱۰	الگوی پراش نمونه‌های بهینه و لینتر برهم منطبق‌اند		XRD	
۱۱	۰/۰۲	۰/۰۳	ICP-Na ⁺	

۴- نتیجه‌گیری

به‌منظور تعیین شرایط بهینه انجام CCE، دمای فرآیند در طی یک طراحی آزمایش (طرح‌ریزی آزمایش با استفاده از نرم‌افزار مینی‌تب) از ۳۰ تا ۹۵ °C و به‌صورت سه مرحله افزایش یافت. با افزایش دما شرایط انجام فرآیندها از حالت CCE خارج و به حالت HCE نزدیک شد. پس از اندازه‌گیری شاخص‌های درصد آلفا سلولوز و گرانی برای

- [27] Li, M.; Fang, G.; Cai, Z.; Liang, L.; Zhou, J.; Wei, L. "Combination of Ultrasonication/Mechanical Refining with Alkali Treatment to Improve the Accessibility and Porosity of Bamboo Cellulose Fibers for the Preparation of Magnetic Bionanocomposite Cellulose Beads"; *J. Bioresour. Bioprod.* 2018, 3, 40.
- [28] AR, O. "Laser and Ultrasound Radiation Pretreatment of Cellulose in Dissolving Wood Pulp"; Ph.D. Thesis, University of KwaZulu-Natal, 2017.
- [29] J, G. "Extraction of Hemicelluloses from Softwood and Hardwood Cellulosic Fibers by Enzymatic Treatments"; Ph.D. Thesis, Université Grenoble Alpes, 2020.
- [30] Miao, Q.; Chen, L.; Huang, L.; Tian, C.; Zheng, L.; Ni, Y. "A Process for Enhancing the Accessibility and Reactivity of Hardwood Kraft-Based Dissolving Pulp for Viscose Rayon Production by Cellulase Treatment"; *Bioresour. Tech.* 2014, 154, 109-113.
- [31] Borrega, M.; Larsson, P. T.; Ahvenainen, P.; Ceccherini, S.; Maloney, T.; Rautkari, L.; Sixta, H. "Birch Wood Pre-Hydrolysis vs Pulp Post-Hydrolysis for the Production of Xylan-Based Compounds and Cellulose for Viscose Application"; *Carbohydr. Polym.* 2018, 190, 212-221.
- [32] Bodhlyera, O.; Zewotir, T.; Ramroop, S.; Chunilall, V. "Analysis of the Changes in Chemical Properties of Dissolving Pulp During the Bleaching Process Using Piecewise Linear Regression Models"; *Cellul. Chem. Tech.* 2015, 49, 3-4.
- [33] Rao, R. S.; Kumar, C. G.; Prakasham, R. S.; Hobbs, P. J. "The Taguchi Methodology as a Statistical Tool for Biotechnological Applications: A Critical Appraisal"; *Biotech. J.* 2008, 3, 510-523.
- [34] Nishiyama, Y.; Langan, P.; Chanzy, H. "Crystal Structure and Hydrogen-Bonding System in Cellulose I β from Synchrotron X-Ray and Neutron Fiber Diffraction"; *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 9074-9082.
- [15] Magina, S. "Improvement of Acid Sulphite Eucalypt Pulp Brightness"; M.S. Thesis, Aveiro University, 2007.
- [16] Sixta, H.; Iakovlev, M.; Testova, L.; Roselli, A.; Hummel, M.; Borrega, M.; Van Heiningen, A.; Froschauer, C.; Schottenberger, H. "Novel Concepts of Dissolving Pulp Production"; *Cellul.* 2013, 20, 1547-1561.
- [17] IP, N. "Hot Caustic Extraction of Spruce Sulfite Dissolving Pulp"; M.S. Thesis, Karlstads University, 2012.
- [18] V, C. "Structure, Accessibility and 'Reactivity' of Cellulose I as Revealed by Cp/Mas ^{13}C -NMR Spectroscopy and Atomic Force Microscopy"; Ph.D. Thesis, University of KwaZulu-Natal, 2009.
- [19] Chen, C.; Duan, C.; Li, J.; Liu, Y.; Ma, X.; Zheng, L.; Stavik, J.; Ni, Y. "Cellulose (Dissolving Pulp) Manufacturing Processes and Properties: A Mini-Review"; *Bioresour.* 2016, 11, 5553-5564.
- [20] <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/cellulose-acetate-market-1193.html>, html, 2024.
- [21] Sixta, H.; Harms, H.; Dapia, S.; Parajo, J. C.; Puls, J.; Saake, B.; Fink, H. P.; Röder, T. "Evaluation of New Organosolv Dissolving Pulps. Part I: Preparation, Analytical Characterization and Viscose Processability"; *Cellul.* 2004, 11, 73-83.
- [22] Borrega, M.; Sixta, H. "Purification of Cellulosic Pulp by Hot Water Extraction"; *Cellul.* 2013, 20, 2803-2812.
- [23] Iakovlev, M.; You, X.; Van Heiningen, A.; Sixta, H. "SO $_2$ -ethanol-water (SEW) Fractionation Process: Production of Dissolving Pulp from Spruce"; *Cellul.* 2014, 21, 1419-1429.
- [24] Ehman, N.; Rivero, G.; Area, M.; Felissia, F. "Dissolving Pulps by Oxidation of the Cellulosic Fraction of Lignocellulosic Waste"; *Cellul. Chem. Tech.* 2017, 51, 9-10.
- [25] Um, B.-H.; Van Walsum, G.P. "Acid Hydrolysis of Hemicellulose in Green Liquor Pre-Pulping Extract of Mixed Northern Hardwoods"; *Appl. Biochem. Biotech.* 2009, 153, 127-138.
- [26] Hasanov, I.; Raud, M.; Kikas, T. "The Role of Ionic Liquids in the Lignin Separation from Lignocellulosic Biomass"; *Energies*, 2020, 13, 4864.