فصلنامه علمی – پژوهشی تحقیقات علوم چوب و کاغذ ایران
شناسه دیجیتال (DOI): 10.22092/IJWPR.2017.110712.1419
جلد ۳۲، شماره ۴، صفحه ۵۲۹-۵۱۸ (۱۳۹۶)

اثر پیش‌تیمار شیمیایی پسماند صنعتی ریشه شیرین‌بیان بر ویژگی‌های خمیرکاغذ آن از منظر پالایش زیستی

زهرا تکزارع[۱]، حسین کرمانیان[۲]، امید رمضانی[۳]، اسماعیل رسولی گرمارودی[۴*] و علی عبدالخانی[۵]

۱- کارشناسی‌ارشد، گروه مهندسی پالایش زیستی، پردیس ۱ دانشگاه شهید بهشتی، زیرآب، سوادکوه، مازندران، ایران

۲- دانشیار، گروه مهندسی پالایش زیستی، پردیس ۱ دانشگاه شهید بهشتی، زیرآب، سوادکوه، مازندران، ایران، پست الکترونیک: h_kermanian@sbu.ac.ir

۳- استادیار، گروه مهندسی پالایش زیستی، پردیس ۱ دانشگاه شهید بهشتی، زیرآب، سوادکوه، مازندران، ایران

۴*- نویسنده مسئول، استادیار، گروه مهندسی پالایش زیستی، پردیس ۱ دانشگاه شهید بهشتی، زیرآب، سوادکوه، مازندران، ایران

۵- دانشیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، البرز، ایران

تاریخ دریافت:خرداد ۱۳۹۶ تاریخ پذیرش: آبان ۱۳۹۶

چکیده

در این تحقیق، ابتدا ریشه شیرین‌بیان (*Glycyrrhiza glabra*) که در کارخانه لیکوریس کرمان عصاره‌گیری شده بود، به‌صورت تفاله صنعتی به‌عنوان ماد اولیه تهیه شد. پس از پیش‌هیدرولیز، تفاله مذکور با اسیدسولفوریک ۲٪ بر اساس وزن خشک نمونه در دمای ۱۳۰°C و در زمان ۶۰ دقیقه، عملیات پخت سودا در دمای ۱۷۰°C، ۲۰NaOH٪، چهار زمان ۱۵، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ دقیقه و نسبت مایع پخت به تفاله ۷ به ۱ انجام شد. خمیرهای سودای تولیدشده از نظر میزان بازده، وازد الک، درصد لیگنین، ماندگاری آب، ویسکوزیته و درجه کریستالیته مورد ارزیابی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که با افزایش زمان پخت بازده خمیر و درصد لیگنین کاهش و ماندگاری آب افزایش می‌یابد. همچنین، ویسکوزیته با افزایش زمان پخت در ۳۰ و ۴۵ دقیقه افزایش می‌یابد که بر اساس بررسی‌ها و تطبیق با سایر داده‌ها به نظر می‌رسد افزایش ویسکوزیته کاذب باشد. به‌علاوه، نتایج بررسی نمونه‌های پیش‌تیمار شده با پراش پرتوایکس نشان می‌دهد که با افزایش زمان پخت از ۱۵ دقیقه تا ۴۵ دقیقه پخت سودا، درجه کریستالیته نمونه‌ها کاهش و در ۶۰ دقیقه افزایش می‌یابد که تطبیق داده‌های ویسکوزیته و روند نزولی حذف لیگنین با افزایش زمان پخت نشان می‌دهد که افزایش کریستالیته ناشی از جذب دوباره همی‌سلولزهایی مانند زایلان در بخش کریستالی سلولز باشد. بنابراین، با توجه به نتایج به‌دست‌آمده و بر اساس دیدگاه پالایش زیستی می‌توان زمان پخت ۳۰ دقیقه را به‌عنوان بهترین گزینه برای تولید محصولات با ارزش افزوده بالاتر در فرایند قندسازی پیشنهاد کرد.

واژه‌های کلیدی: شیرین‌بیان، پخت قلیایی، لیگنین، WRV، کریستالیته.

مقدمه

بحث بحران انرژی جاری که در سراسر جهان بـه گـوش می‌رسد توجه همه را به ماهیت محدود منابع سوخت فسـیلی جلب کرده است. این بحران همراه با افزایش چشمگیر صنعتی شدن بسیاری از کشورهای جهان سوم موجب فشار اقتصادی و بازرگانی زیادی برای دستیابی به منابع مطمـئن و ارزان‌تـر انـرژی شـده اسـت (Sims, 2004 و Demirbas, 2007). از این‌رو، یکی از چالش‌های مهم یـافتن منـابع اولیـه مناسـب

برای تأمین انرژی است کـه در ایـن حـوزه شـاید بتـوان از پسماندهای کشاورزی به‌عنوان یک گزینه مطلوب نـام بـرد، زیرا علاوه بر ارزان بودن، در همه نقاط دنیـا قابـل‌دسـترس می‌باشد. دراین‌ارتباط، یکی از نوآوری‌هـای علـم فنـاوری زیستی، کمک به فراینـدهایی اسـت کـه بتـوان از ضـایعات به‌عنوان منبع عظیم انرژی استفاده اقتصادی کرد. اگرچه تولید انرژی از منابع کشاورزی را مـی‌تـوان بـه دوران خیلـی دور نسبت داد، اما روش‌های نـوین و بهبـود فراینـدهای کسـب منفعت از منابع سرشار انرژی را می‌توان بـه توسـعه علـم و فناوری زیستی مرتبط دانست (Pazuki, *et al.*, 2009). البته پسماندهای کشاورزی را می‌توان علاوه بر تولید سـوخت در تولید محصولات زیست‌پایه دیگر نیز بکار برد که عـلاوه بـر دوستدار محیط‌زیست بودن، ارزش افزوده بالاتری را نیز بـا خود به ارمغان می‌آورد.

در ایـن راسـتا اسـتفاده از پسـماندهای صـنعتی حـاوی ترکیبات لیگنوسلولزی در اغلب کشورها بـه‌عنـوان یکـی از مواد خام مهم برای بسیاری از صنایع ازجمله صنایع چوب و کاغذ مطرح‌شده است. به‌عنـوان مثـال، شـیرین‌بیـان بـا نـام علمـی *Glycyrrhiza glabra* از تیـره پروانـه آسـاها (*Fabaceae*)، گیاهی خودرو و بومی جنـوب اروپـا، شـمال افریقا و نواحی معتدل آسیاست که از گیاهان علفی چند ساله بوده و ارتفاع آن تا یک متر و در نواحی معتدل تا دو متر نیز می‌رسد (Jatav *et al.*, 2011). جـنس شـیرین‌بیـان در دنیـا دارای ۲۰ گونه و در ایران دارای ۳ گونـه اسـت (Bolory *et al.*, 2009). با توجه به ارزش بالای مواد موجـود در ریشـه گیاه شیرین‌بیان به‌منظور استفاده به‌عنوان دارو و نیـز کـاربرد آن در صنعت و از طرفی با توجه به پراکندگی رویش طبیعی این گیاه در مناطق وسیعی از کره زمین و نیز کشت این گیـاه در سال‌های اخیر در بعضـی از کشـورها، لازم اسـت انـواع مختلف این گیاه در نواحی مختلف شناسایی شوند. این گیـاه در اغلب نقاط ایران به حـد فراوانـی و بـه حالـت خـودرو می‌روید و در بعضی مناطق رشد آن به حدی است که تقریباً تشکیل مزارع جنگل مانندی را داده اسـت. از ایـن گیـاه در ایران تاکنون آن‌طور که باید استفاده نشده و کشت و زرع آن از لحاظ علمی و فنی موردتوجه واقع نشده است. ایـن گیـاه بیشتر در مزارع گندم دیم و آبی کرمانشاه، ایوان، تویسـرکان، لرستان و همچنـین در بعضـی مـزارع دشـت گرگـان دیـده می‌شود. هرچند که مرغوب‌ترین و بیشترین شیرین‌بیان ایران در استان فارس به‌عمل می‌آید، اما خودرو بـودن ایـن گیـاه، پراکندگی رویشگاه‌های آن و فقدان آمار و اطلاعات در مورد وسعت و کیفیت رویشگاه‌ها، سبب شـده اسـت کـه بـرآورد دقیقی از میزان تولید ریشه شیرین‌بیـان در اسـتان فـارس در دست نباشد و تخمین میزان ریشه، فقط بر اساس تجربه و نظر کارشناسی انجام شود. به‌علاوه، به دلیل اینکه برداشـت ایـن محصول به‌عنوان کار جانبی کشاورزان محسوب مـی‌شـود و جمع‌آوری ریشه تنها در مواقعی که از نظر اقتصادی به‌صرفه باشد و یا به هنگام شخم و آماده‌سـازی زمـین‌هـای زراعـی انجام می‌گیرد، امکان تعیین دقیق میزان تولید ریشـه وجـود ندارد. پس از عصاره‌گیری صنعتی ریشه این گیاه و استخراج مواد موجود در آن، آنچه بر جای مـی‌مانـد، تفالـه‌ای اسـت لیگنوسلولزی که اغلب دور ریخته می‌شود و مصرف دیگری برای آن پیش‌بینی نشده است. در حال حاضـر، بـیش از ۱۰ واحد تولیدی در سطح کشـور در زمینـه اسـتخراج عصـاره ریشه شیرین‌بیان فعالیت دارند کـه در مجمـوع ۲۰۰۰۰ تـن پسماند در سال به‌جای می‌گذارند که با توجه به حجم بالای پسماند تولیدشده و اینکه مصرف دیگری برای آن پیش‌بینـی نشده است، می‌توان از آن برای تولید محصـولاتی بـا ارزش افزوده بالاتر استفاده کرد. در این راستا و به‌منظـور دسـتیابی به محصولات جدید بر پایه کربوهیدرات، پلـی‌سـاکاریدهای ماده لیگنوسلولزی به دلیل وجود لیگنین، سـاختمان مـنظم و کریستالی و نیز به دلیل پیوندهای فراوانی که در میان اجزای درهم پیچیده لیگنوسلولز برقرار است، نمـی‌تواننـد بـه طـور مستقیم به قندهای سازنده تجزیه شوند. از این‌رو لازم اسـت پیش‌تیمارهایی بر روی آنها انجـام شـده تـا دسترسـی لازم برای فرایندهای بعـدی ماننـد هیـدورلیز آنزیمـی و تخمیـر به‌منظور دستیابی به محصولات با ارزش مانند سوخت‌هـای زیستی و سایر مواد زیست‌پایه را فراهم کند. بنابراین قبل از هیدرولیز آنزیمی، پیش‌تیمار زیست‌توده امـری ضروریسـت.

انواع فناوری‌های پیش‌تیمار پسماند عبارتند از: فیزیکی، فیزیکی- شیمیایی، شیمیایی و بیولوژیکی (Pecar and Gorsek, 2015). هدف اصلی پیش‌تیمار، افزایش سرعت هیدرولیز و افزایش بازده قندهای قابل تخمیر می‌باشد که این امر به دلیل اصلاح ساختار شبکه پلیمری زیست‌توده (Huang *et al*., 2008)، افزایش سطح ویژه، افزایش اندازه منافذ و هیدرولیز جزئی همی‌سلولزها امکان‌پذیر است (Galb, 2010). به‌طور کلی زیست‌توده بدون پیش‌تیمار نمی‌تواند توسط آنزیم به قند تبدیل شود، به این دلیل که لیگنین دیواره سلولی به‌عنوان یک مانع در برابر حمله آنزیم به سلولز عمل می‌کند. یک پیش‌تیمار ایده‌آل می‌تواند مقدار لیگنین و نواحی کریستالی سلولز را کاهش دهد و باعث افزایش سطح ویژه برای هیدرولیز آنزیمی گردد (Kulsuwan *et al*., 2012).

در این راستا، در این تحقیق به پیش‌تیمار اسیدی و پخت قلیایی به‌عنوان دو مرحله پیش‌تیمار شیمیایی قبل از هیدرولیز آنزیمی پرداخته شده و اثر آن بر روی ویژگی‌های ساختاری خمیر حاصل مورد بررسی قرار گرفته است.

پیش‌تیمار توأمان آب‌گرمایی و قندسازی آنزیمی با هدف تبدیل سلولز و همی‌سلولز برگ و ساقه ذرت به قندهای قابل تخمیر نشان می‌دهد که در شرایط بهینه پیش‌تیمارهای فوق در هر گرم برگ و ساقه ذرت می‌توان به برابر ۷۲ درصد بازده اسمی قند دست‌یافت که از آن در تولید اتانول زیستی استفاده می‌شود (Saha *et al*., 2013).

همچنین، استفاده از پیش‌تیمار اسید رقیق قبل از قندسازی آنزیمی در مواد اولیه لیگنوسلولزی مختلف نشان می‌دهد که پس از پیش‌تیمار اسیدی می‌توان تا بالای ۸۰٪ قندهای همی‌سلولزی و بعد از قندسازی آنزیمی تا بالای ۷۵٪ به قندهای سلولزی دست‌یافت (Li *et al*., 2013 و Cara *et al*., 2008).

به‌علاوه، اثر پیش‌تیمار قلیایی سودای گرم بر روی مواد اولیه غیرچوبی مختلف، افت بازده و کاهش درجه پلیمریزاسیون خمیر را درپی دارد. در این مورد بازده متناسب با نوع ماده اولیه بین ۵۰ تا ۶۵٪ گزارش شده است (Sefidgaran *et al*., 2006، Nahed *et al*., 2012 و Pourtaherian, 1995). همچنین، با به‌کارگیری فرایند سودای سرد مقدار بازده خمیرسازی تا میزان ۷۵٪ قابل افزایش خواهد بود (Kashani, 1996).

این تحقیق، به‌منظور بررسی اثر پیش‌تیمارهای اسیدی رقیق و قلیایی سودا بر پسماند صنعتی تفاله ریشه شیرین‌بیان با هدف کاربرد آن در راستای مفهوم پالایش زیستی در جهت تولید محصولات با ارزش افزوده بالاتر انجام شد. بدیهی است که پسماندهای غیرچوبی حاوی الیاف متنوع و با مقادیر مختلف ترکیبات شیمیایی اصلی مانند لیگنین، همی‌سلولز و سلولز می‌باشند که در صورت سیاست‌گذاری آینده کشور مبنی بر استفاده از پسماندهای غیرچوبی در تولید محصولات زیست‌پایه با ارزش افزوده بالاتر، اطلاع از میزان تأثیر این تنوع ترکیبات شیمیایی و مقادیر هریک بر کارایی عملیات قندسازی (گام اول تولید محصولات با ارزش افزوده بالا) الزامی است تا بتوان راهبرد صحیحی را برای انتخاب نوع ماده اولیه به‌صورت خام یا فراوری‌شده و نوع فرایند پیش‌تیمار برگزید؛ بنابراین سئوال اساسی این است که آیا حذف تمامی لیگنین برای رسیدن به یک هیدرولیز مناسب توسط آنزیم ضروریست؟ پاسخ به این سئوال، مهمترین هدف این تحقیق است. با توجه به اینکه تفاله ریشه شیرین‌بیان به‌عنوان یک پسماند غیرچوبی رایگان در اختیار قرار دارد و استفاده‌ای از آن نمی‌شود، بنابراین استفاده از این پسماند می‌تواند از جنبه اقتصادی مطلوبیت داشته باشد. درنهایت، در صورت حصول نتیجه مطلوب، ماده لیگنوسلولزی جدیدی به صنایع مرتبط معرفی می‌گردد.

مواد و روش‌ها

از ریشه شیرین‌بیان (*G. glabra*) پس از عصاره‌گیری در کارخانه لیکوریس استان کرمان، به‌عنوان ماده اولیه در این تحقیق استفاده شد که بعدازاین به‌عنوان تفاله از آن یاد می‌شود. ابتدا عملیات پیش‌هیدرولیز با اسیدسولفوریک ۲٪

بر اساس وزن خشک نمونه و در حجم ۶۰۰ میلی‌لیتر و در دمای ۱۳۰°C و در زمان ۶۰ دقیقه تحت فرایند پیش‌هیدرولیز قرار گرفتند. پس‌ازآن، تیمار قلیایی (پخت سودا)، تحت شرایط مصرف مواد شیمیایی NaOH ۲۰٪، دمای ۱۷۰°C، نسبت مایع پخت به وزن تفاله ۷ به ۱ و در چهار زمان ۱۵، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ دقیقه بر روی نمونه‌های پیش‌تیمار شده با اسید اعمال گردید.

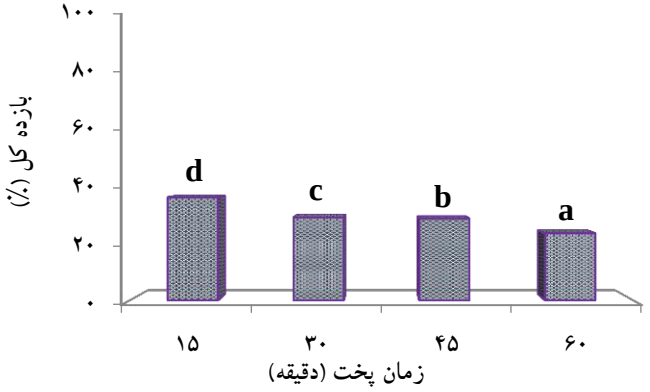
بعد از عملیات خمیرسازی، ابتدا بازده کل و وازد الک از طریق وزن‌سنجی محاسبه و بعد درصد لیگنین بر اساس استاندارد T 222 om-06، مقدار ماندگاری آب (WRV) بر اساس استاندارد TAPPI UM-256 و ویسکوزیته بر اساس استاندارد TAPPI T 222 اندازه‌گیری شد. همچنین طیف‌سنجی پراش پرتوایکس (XRD) نیز به‌منظور بررسی درجه کریستالیته خمیرها در زمان‌های مختلف پخت انجام شده و با استفاده از فرمول Segal محاسبه گردید.

شایان ذکر است که طرح آماری بکار گرفته شده در این تحقیق از نوع کاملاً تصادفی بوده و برای مقایسه میانگین ویژگی‌های اندازه‌گیری شده، از آزمون دانکن استفاده شد. همچنین، برای ترسیم نمودارها از نرم‌افزار Excel و برای تجزیه‌وتحلیل آماری داده‌های به‌دست‌آمده از نرم‌افزار SPSS استفاده گردید.

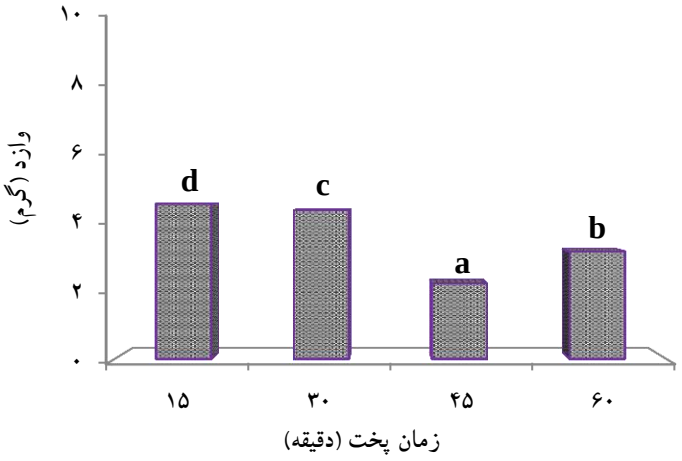
نتایج

شکل ۱ تأثیر زمان پخت بر بازده کل تفاله ریشه شیرین‌بیان پیش‌تیمار شده با اسیدسولفوریک ۲ درصد را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، بیشترین میزان بازده مربوط به زمان پخت ۱۵ دقیقه و کمترین میزان بازده در زمان پخت ۶۰ دقیقه به‌دست آمد. همان طور که دیده می‌شود به‌طور کلی با افزایش زمان پخت، بازده کل کاهش می‌یابد، به‌طوری‌که با افزایش زمان پخت تا ۶۰ دقیقه، حدود ۱۲/۸۳٪ از بازده کاسته شده است. نتایج حاصل از این اندازه‌گیری نشان می‌دهد که زمان اثر معنی‌داری بر مقدار بازده بعد از پخت داشته است، به نحوی که با افزایش زمان پخت، بازده بعد از پخت کاهش پیدا می‌کند که دلیل این مسئله انحلال بیشتر لیگنین و کربوهیدرات طی پخت است (Jahan Latibari *et al.*, 2004).

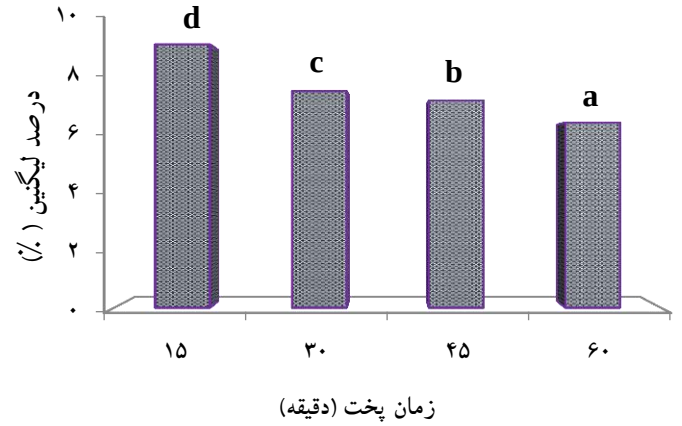
نتایج حاصل از تغییر زمان پخت بر میزان درصد لیگنین خمیر در شکل ۳ آمده است که نشان می‌دهد با افزایش زمان پخت، میزان درصد لیگنین نمونه‌ها کاهش یافته است، به‌طوری که در مدت زمان ۶۰ دقیقه با مقدار ۶/۴۸ درصد دارای کمترین میزان درصد لیگنین بوده است. طبق بررسی‌های Lavarack و همکاران (۲۰۰۲) نیز، افزایش زمان، لایه‌های محافظ لیگنین اطراف الیاف همی‌سلولزها را نرم کرده و سبب خروج لیگنین از دیوارهای الیاف می‌شود.



شکل ۱- بازده پخت سودای تفاله ریشه شیرین‌بیان در زمان‌های مختلف



شکل ۲- میزان وازد الک ناشی از پخت سودای تفاله ریشه شیرین‌بیان در زمان‌های مختلف



شکل ۳- درصد لیگنین پخت سودای تفاله ریشه شیرین‌بیان در زمان‌های مختلف

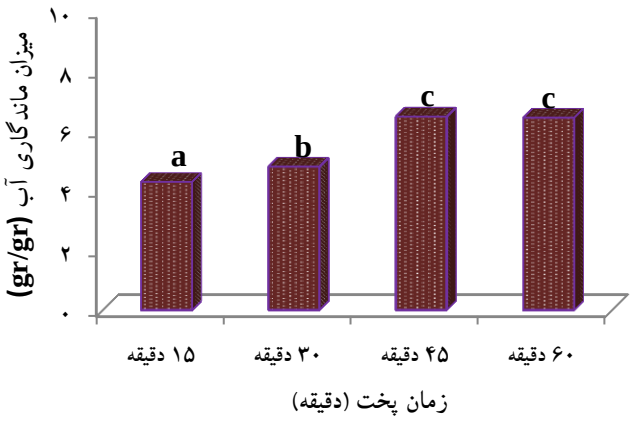
بر اساس نتایج به‌دست آمده، با افزایش زمان، لیگنین باقیمانده خمیرکاغذ به‌طور معنی‌داری کاهش یافته است. علت این مسئله را می‌توان افزایش شدت و وسعت واکنش در اثر افزایش زمان و درنتیجه، افزایش انحلال لیگنین دانست (Latibari *et al.*, 2004).

شکل ۴ مقدار ماندگاری آب (WRV) تفاله ریشه شیرین‌بیان پیش‌تیمار شده با اسیدسولفوریک ۲ درصد را بعد از عملیات خمیرسازی نشان می‌دهد. میزان ماندگاری آب در خمیر تفاله ریشه شیرین‌بیان حاصل از تیمار ۴۵ دقیقه دارای بیشترین میزان ماندگاری آب بوده و بعدازآن، تیمار ۶۰ دقیقه قرار دارد و کمترین میزان ماندگاری آب مربوط به تیمار ۱۵ دقیقه می‌باشد. همان طور که دیده می‌شود، بین تیمار ۴۵ دقیقه و تیمار ۶۰ دقیقه تفاوت معنی‌داری وجود ندارد.

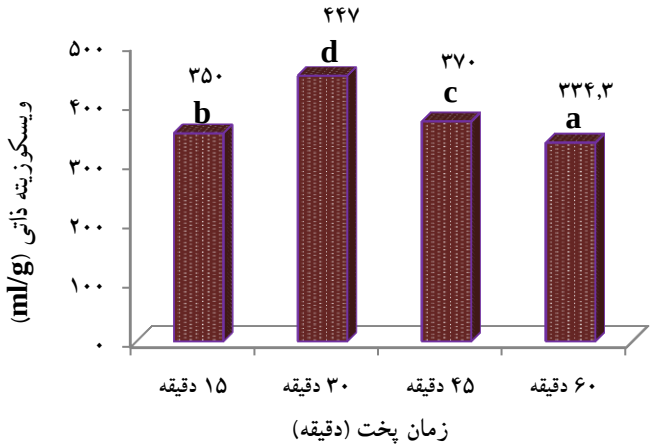
شکل ۵، ویسکوزیته نمونه‌های بعد از پخت تفاله ریشه شیرین‌بیان پیش‌تیمار شده با اسیدسولفوریک ۲ درصد را نشان می‌دهد. این شکل بیانگر این مطلب است که مقادیر ویسکوزیته خمیر ریشه شیرین‌بیان در تیمارهای ۳۰ و ۴۵ دقیقه افزایش یافته و پس‌ازآن در ۶۰ دقیقه کاهش می‌یابد.

ازآنجایی‌که براساس اطلاعات ارائه شده در شکل ۷، کریستالیته در این نمونه‌ها کاهش پیدا کرده، به نظر می‌رسد که ویسکوزیته به‌دست آمده در مورد تیمارهای مذکور کاذب باشد.

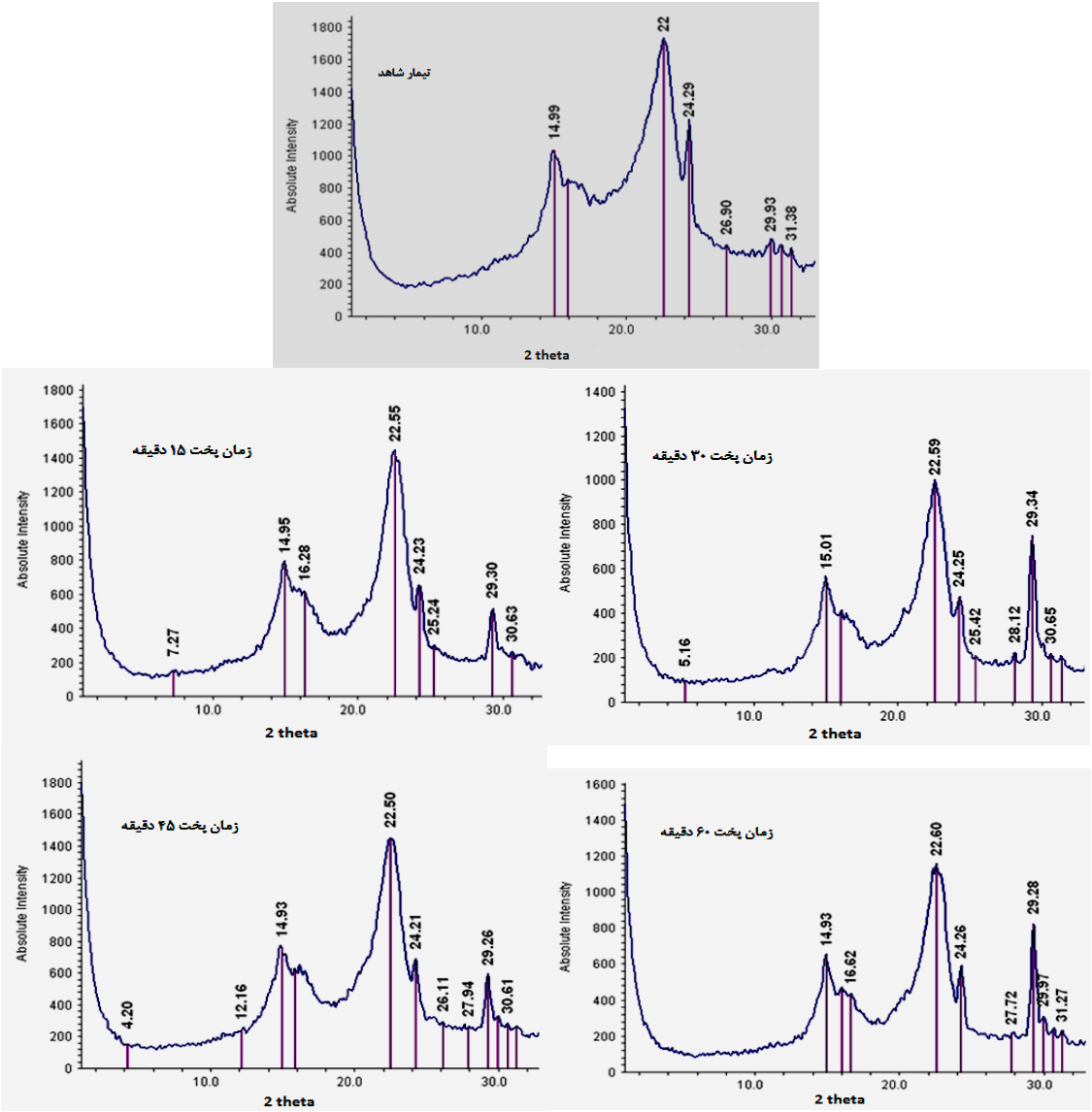
در شکل ۶، طیف‌سنجی پراش پرتوایکس خمیر تفاله ریشه شیرین‌بیان و خمیر پیش‌تیمار شده با اسیدسولفوریک ۲ درصد نشان داده شده است.



شکل ۴- مقدار ماندگاری آب بعد از پخت سودای تفاله ریشه شیرین‌بیان در زمان‌های مختلف



شکل ۵- ویسکوزیته نمونه‌های بعد از پخت سودای تفاله ریشه شیرین‌بیان در زمان‌های مختلف

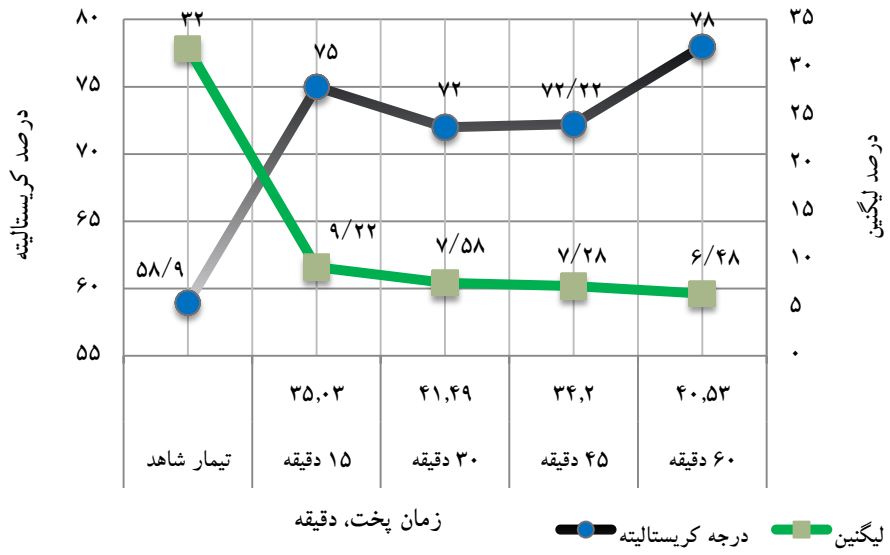


شکل ۶- پراش پرتوایکس خمیر تفاله ریشه شیرین‌بیان و خمیر پیش‌تیمار شده با اسیدسولفوریک ۲ درصد

همان طور که مشاهده می‌شود، در نمونه شاهد حاصل از پیش‌تیمار ریشه شیرین‌بیان، یک پیک برجسته در زاویه ۲θ=۲۲/۵ ° است که شدت آن برابر با ۱۷۰۰ است و در زاویه ۱۵° و ۲θ=۱۶/۵ نیز دارای پیک است که معرف ناحیه آمورف می‌باشد. درجه کریستالیته پیش‌تیمار تفاله ریشه شیرین‌بیان (اسید ۲ درصد)، با استفاده از فرمول Segal برابر ۵۸/۹۵ درصد تعیین شد. همچنین در خمیر سودای ریشه شیرین‌بیان پخت شده با زمان‌های ۱۵، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ دقیقه، یک پیک برجسته در زاویه ۲θ=۲۲/۵° مشاهده می‌شود که شدت آن به‌ترتیب برابر با ۱۴۸۰، ۱۰۴۰، ۱۴۶۰ و ۱۲۰۰ است و در زاویه ۱۵° و ۲θ=۱۶/۵ دارای دو پیک است که با افزایش زمان خمیرسازی، پیک‌ها پهن شده که گویای تخریب بیشتر سلولز و کاهش درجه کریستالیته سلولز می‌باشد. درجه کریستالیته خمیر تفاله ریشه شیرین‌بیان حاصل از پخت‌های مختلف به‌ترتیب ۷۵، ۷۲، ۷۲/۲۲ و ۷۸ درصد تعیین شد (Texeira *et al.*, 2010 و Janardhnan & Sain, 2011).

در زمان پخت ۱۵ دقیقه، زمان پایین پخت باعث فعالیت

ملایم قلیا بر روی زنجیره‌های سلولزی می‌شود. قلیا باعث تخریب نواحی آمورف زنجیره‌های سلولزی شده که تخریب و حذف این نواحی باعث کریستالی شدن بیشتر زنجیره‌های سلولزی می‌شود. به‌علاوه، خروج بیشتر لیگنین در زمان یادشده نیز می‌تواند به افزایش درصد کریستالیته سلولز کمک کند. در زمان ۳۰ تا ۴۵ دقیقه، کاهش کریستالیته دیده می‌شود که ممکن است به دلیل شکست پیوندهای بین زنجیره‌های سلولزی باشد که این موضوع خود را به‌صورت کاهش ویسکوزیته نشان می‌دهد (داده‌های ارائه شده در شکل ۵، بیانگر ویسکوزیته کاذب به صورت افزایش در این دو زمان می‌باشد). در زمان پخت ۶۰ دقیقه، افزایش کریستالیته مشاهده شده است، دلیل این امر می‌تواند به دلیل پدیده کریستالی شدن کمکی[1] باشد. به این صورت که در زمان پخت قلیایی، واکنش پیوندیابی گلیکوزیدی انتقالی[2] رخ می‌دهد.



شکل ۷- اثر زمان‌های مختلف پخت بر روی میزان کریستالیته سلولز

در این واکنش پیوندهای گلیکوزیدی همی‌سلولز با لیگنین شکسته شده و متعاقب آن همی‌سلولزها با پیوندهای گلیکوزیدی جدیدی به سلولز می‌پیوندند (نفوذ همی‌سلولزهایی مانند زایلان در سلولز) که این امر موجب کریستالی شدن زایلان بر روی سطح سلولز شده، در نتیجه کریستالیته آن افزایش می‌یابد (Grace *et al.*, 1989 و Wickholm *et al.*, 2001). البته مروری بر پیک‌های پراش اشعه ایکس در شکل ۶ نیز این موضوع را تأیید می‌کند.

در پاسخ به این سئوال که آیا حذف تمامی لیگنین برای رسیدن به یک هیدرولیز مناسب توسط آنزیم ضروری است یا خیر، می‌توان این‌طور اذعان داشت که برای دست یافتن به بازده تولید قند بالا، نیاز است که بخشی یا مقدار بیشتری از لیگنین حذف شود؛ بنابراین برای تحقق بخشیدن به این امر، خمیرسازی باید انجام شود تا بتوان هم از درصد لیگنین نمونه کاست و هم بازده قندسازی را افزایش داد.

۱- در پخت های قلیایی با رخ دادن واکنش پیوندیابی گلیکوزیدی انتقالی (Transglycosidation)، پیوند گلیکوزیدی همی سلولز با لیگنین شکسته شده و بدینوسیله همی‌سلولزها با پیوند گلیکوزیدی به سلولز انتقال می یابند. به این حالت اصطلاحاً نفوذ همی سلولز در سلولز یا جذب همی سلولز در سلولز گفته می‌شود. بعبارت دیگر، در این رویداد همی سلولز بر روی سطح سلولز کریستاله می شود که به این پدیده کریستالی شدن کمکی (Co-crystalization) اطلاق می گردد.

۲- به توضیح زیرنویس شماره یک مراجعه شود.

بحث

این تحقیق، به‌منظور بررسی اثر پیش‌تیمار شیمیایی سودا بر پسماند صنعتی تفاله ریشه شیرین‌بیان با هدف کاربرد آن در راستای مفهوم پالایش زیستی در جهت تولید محصولات با ارزش افزوده بالاتر انجام شد که نتایج زیر به‌دست‌آمده است:

با افزایش زمان پخت، بازده خمیر و درصد لیگنین کاهش و قابلیت نگهداشت آب افزایش می‌یابد. دلیل این موضوع این است که با افزایش زمان پخت، مایع پخت برای نفوذ در الیاف و انجام واکنش فرصت کافی خواهد داشت، بنابراین با انجام این عملیات، میزان الیاف پخته نشده و درشت کاهش یافته و با جدا شدن لیگنین و مقدار کمی همی‌سلولز و سلولز و نیز ترکیبات معدنی از خمیرکاغذ، بازده کاهش می‌یابد (Fooladi, 2014 و Jahan Latibari *et al.*, 2004). به دلیل بالا بودن درصد مواد شیمیایی (۲۰٪)، مقدار قلیای باقیمانده می‌تواند لیگنین را بدون اینکه واکنش تراکمی به دنبال داشته باشد، حل کند. از طرفی چون در مراحل اولیه پخت تخریب کربوهیدرات‌ها بیشتر از لیگنین است، بنابراین کاهش درصد قلیاییت فعال در مراحل اولیه پخت بیشتر مربوط به انحلال مواد استخراجی و کربوهیدرات‌ها می‌باشد تا انحلال لیگنین. برای دستیابی به لیگنین‌زدایی بیشتر باید این درصد مواد شیمیایی در زمان‌های طولانی‌تر مصرف شود که در این صورت، کاهش بازده اجتناب‌ناپذیر است و شکل ۱ و شکل ۳ نیز بیانگر این مطلب می‌باشند (Karimi Motlagh *et al.*, 2014). از سوی دیگر، با خروج بیشتر ترکیبات سازنده دیواره سلولی و متعاقب آن ایجاد منافذ بیشتر در ساختار دیواره، حجم خالی در آن زیاد می‌شود که به نوعی می‌تواند با جایگزین شدن مولکول‌های آب در آن به نگهداشت آب نیز کمک کند. این موضوع، با توجه به کاهش عدد بازده (شکل ۱) و نیز کاهش درصد لیگنین (شکل ۳) ناشی از افزایش زمان پخت نیز می‌تواند به‌ترتیب گویای خروج کربوهیدرات و لیگنین از دیواره شود که درمجموع باعث افزایش قابلیت نگهداشت آب می‌گردد. از این‌رو انتظار بر این است که با کاهش مقدار لیگنین یک مانع و بازدارنده برای فعالیت آنزیم در مرحله هیدرولیز بعدی کاهش یافته، بنابراین بازده فرایند قندسازی که سرآغاز مرحله تخمیر و تولید محصولات با ارزش می‌باشد، افزایش یابد (Fooladi, 2014).

ویسکوزیته با افزایش زمان پخت در ۳۰ و ۴۵ دقیقه افزایش می‌یابد که بر اساس بررسی‌ها و تطبیق با سایر داده‌ها به نظر می‌رسد افزایش ویسکوزیته کاذب باشد که ناشی از اضافه شدن گروه‌های کربوکسیل در پیش‌تیمار اسیدی تفاله و بعد پخت قلیایی است. وقتی که یک ماده لیگنوسلولزی با اسید پیش‌تیمار می‌شود، در اثر اکسید شدن سلولز توسط اسید، گروه‌های کربوکسیل بر روی کربن شماره ۶ جایگزین شده و با افزایش وزن مولکولی در اندازه‌گیری ویسکوزیته خطا ایجاد کرده و باعث افزایش ویسکوزیته می‌شوند (Frass *et al.*, 2002). گفتنی است وقتی نمونه‌های پیش‌تیمار شده با اسید تحت تأثیر پخت قلیایی قرار می‌گیرند، میزان گروه‌های هگزانورونیک اسید آنها که حاوی گروه‌های کربوکسیل هستند نیز افزایش می‌یابد؛ بنابراین انتظار بر این است که ویسکوزیته آنها نیز افزایش پیدا کند (Santos et al., 2015) که این موضوع در زمان‌های ۳۰ و ۴۵ دقیقه قابل مشاهده است.

با افزایش زمان پخت، درجه کریستالیته نمونه‌ها ابتدا کاهش و بعد در ۶۰ دقیقه افزایش می‌یابد. بنابراین به نظر می‌رسد که این افزایش کریستالیته، ناشی از جذب دوباره همی‌سلولزهایی مانند زایلان در بخش کریستالی سلولز طی پدیده کریستالی شدن کمکی باشد. البته با تغییر در میزان مناطق آمورف و کریستالی، درصد کریستالیته سلولز نیز تحت تأثیر قرار می‌گیرد. علت افزایش کریستالیته در اثر زمان‌های مختلف پخت نسبت به نمونه شاهد (پیش‌تیمار اسیدی)، نحوه قرارگیری و چیدمان زنجیره‌های گلوکوزیدی در مولکول‌های سلولز پس از حذف نواحی آمورف است (Texeira *et al.*, 2010 و Janardhnan & Sain, 2011). در زمان ۱۵ دقیقه، زمان پایین پخت باعث فعالیت ملایم قلیا بر روی زنجیره‌های سلولزی می‌شود. قلیا باعث تخریب نواحی آمورف زنجیره‌های سلولزی شده که تخریب و حذف

این نواحی باعث کریستالی شدن بیشتر زنجیره‌های سلولزی می‌شود. به‌علاوه، خروج بیشتر لیگنین در زمان یادشده نیز می‌تواند به افزایش درصد کریستالیته سلولز کمک کند. در زمان ۳۰ تا ۴۵ دقیقه، کاهش کریستالیته دیده می‌شود که ممکن است به دلیل شکست پیوندهای بین زنجیره‌های سلولزی باشد که این موضوع خود را به صورت کاهش ویسکوزیته نشان می‌دهد (داده‌های ارائه شده در شکل ۵، بیانگر ویسکوزیته کاذب به صورت افزایش در این دو زمان می‌باشد). در زمان پخت ۶۰ دقیقه، افزایش کریستالیته مشاهده شده است، دلیل این امر می‌تواند به دلیل پدیده کریستالی شدن کمکی باشد. به این صورت که در زمان پخت قلیایی واکنش پیوندیابی گلیکوزیدی انتقالی رخ می‌دهد. در این واکنش پیوندهای گلیکوزیدی همی‌سلولز با لیگنین شکسته شده و متعاقب آن همی‌سلولزها با پیوندهای گلیکوزیدی جدیدی به سلولز می‌پیوندند (نفوذ همی‌سلولزهایی مانند زایلان در سلولز) که این امر موجب کریستالی شدن زایلان بر روی سطح سلولز شده، در نتیجه کریستالیته آن افزایش می‌یابد (Grace *et al*., 1989 و Wickholm *et al*., 2001). مروری بر پیک‌های پراش اشعه ایکس در شکل ۶ نیز این موضوع را تأیید می‌کند. بر اساس دیدگاه پالایش زیستی می‌توان زمان پخت ۳۰ دقیقه را به‌عنوان بهترین گزینه برای تولید محصولات با ارزش افزوده بالاتر به‌عنوان مثال در ادامه فرایند قندسازی پیشنهاد کرد.

در پاسخ به این سئوال که آیا حذف تمامی لیگنین برای رسیدن به یک هیدرولیز مناسب توسط آنزیم ضروری است یا خیر، می‌توان این‌طور اذعان داشت که برای دست یافتن به بازده تولید قند بالا نیاز است که بخشی یا مقدار بیشتری از لیگنین حذف شود؛ بنابراین برای تحقق بخشیدن به این امر، خمیرسازی باید انجام شود تا بتوان هم از درصد لیگنین نمونه کاست و هم بازده قندسازی را افزایش داد. البته با حذف تمامی لیگنین، پیوندهای گلیکوزیدی بین لیگنین و همی‌سلولز شکسته می‌شود. این همی‌سلولزهای آزاد با پیوندهای گلیکوزیدی دیگر به سطح دیواره سلولز متصل می‌شوند و به‌نوعی پدیده کریستالی شدن کمکی رخ می‌دهد؛ بنابراین حذف تمامی لیگنین به معنای افزایش درجه کریستالیته است. در نمونه خام و پیش‌تیمار شده تفاله ریشه شیرین‌بیان حدود ۳۳ درصد لیگنین حضور دارد و به نظر می‌رسد که رساندن این مقدار به حدود ۶-۵ درصد برای عملیات قندسازی و تولید محصولاتی با ارزش افزوده بالاتر مناسب باشد.

منابع مورد استفاده

-Bolory Moghaddam, E. and Hemmati, K. H., 2009. The impact of harvest time and the amount of glycyrrhizin in licorice root diameter. Journal of Plant Production, 16 (2): 29-45.

-Cara, C., Ruiz, E., Oliva, J., M., Saez, F. and Castro, E., 2008. Conversion of olive tree biomass into fermentable sugars by dilute acid pretreatment and enzymatic saccharification, Science Direct. Bioresource Technology, 99: 1869–1876.

-Demirbas, A., 2007. Progress and recent trends in biofuels. Progress in Energy and Combustion Science, 33(1):1–18.

-Fooladi, H., 2014. Optimization of pulping of cotton linter for making alpha cellulose pulp (case study: Parchin industries). MSc. thesis, Department of cellulose and paper technology, Faculty of new technologies engineering, Shahid Beheshti University, Tehran.

-Grace, T. M., Malcolm, E. W. and Kocurek M. J., 1989. Pulp and Paper Manufacture Series, Volume 5. Alkaline Pulping. TAPPI Press, USA, 637 p.

-Jahan latibari, A., Hosseini, A., Resalati, H. and Fakhrian, A., 2004. Determination of optimized conditions of pulping of wheat straw in NSSC process for Making Fluting Paper. Iranian Journal of natural resources, 59(4): 903-920.

-Janardhnan S. and Sain M., 2011. Targeted disruption of hydroxyl chemistry and cryatallinity in natural fibers for the isolation of cellulose nano- fibers via enzymatic treatment. Bioresources, 6(2): 1242-1250.

-Jatav, V. S., Singh, S., Khatri, P. K. and Sharma, A., 2011. Recent pharmacological trend of Glycyrrhiza glabra linn. International Journal of Pharmaceutical Frontier Research, 1(1): 170- 185.

-Karami motaghi, L., Hosseinkhani, H. and Golbabaei, F., 2014. Comparing the soda and kraft delignification performance and the pulping yield of Salix nigra wood. Iranian Journal of Wood and Paper Science Research, 29 (2): 324-334.

-Kashani, P., 1996. Investigation of paper strength made of wheat straw and rice straw in cold soda method. MSc. thesis, Faculty of wood and paper engineering, Gorgan University of agricultural science and

saccharification of corn stover for efficient ethanol Production, Industrial corps and products, 44:367–372.

-Santos R. B., Gomide J. L. and Hart P. W., 2015. Kraft pulping of reduced metal content eucalyptus wood: process impact. Bioresoutces, 10(4): 6538-6547.

-Sefidgaran, R., Resalati, H. and Kazemi Najafi, S., 2006. A Study of the Potentials of Producing Soda Pulps from Colza Straw for Making Fluting Paper, Iranian Journal of Natural Resources, 59(2):433-445.

-Segal. L. Creely, J. J., Martin, A. E. and Conrad, C. M., 1959. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using X-ray dif-fractometer. Textile Research Journal, 29(10): 786-794.

-Sims, R. E. H., 2004. Renewable energy: A response to climate change. Solar Energy, 76: 9–17.

-Teixeira, E. D. M., Carolia, A. C., Alexandra, M., Leite, F. L. and Ribeiro, C. O., 2010. Cellulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers. Cellulose, 17: 595-606.

-Wickholm, K., Hult, E. L. and Larsson, P. T., 2001. Quantification of cellulose forms in complex cellulose materials: a chemometric model. Cellulose, 8(2): 139-148.

natural resources, Gorgan.

-Lavarack, B. P., Grinb, G. J. and Rodmanc, D., 2002. The acid hydrolysis of sugarcane bagasse hemicellulose to produce xylose, arabinose, glucose and other products. Biomass and Bioenergy, (23): 367–380.

-Li, S., Li, J., Hu, X., Li, M., Yan, Zh., Li, Sh. and Fan, Ch., 2013. Study on enzymatic saccharification of Suaeda salsa as a new potential feedstock for bio - ethanol production. Journal of the Taiwan Institute of chemical Engineers, 44 (6): 904 - 910.

-Nahed A. ABD El-Ghany, 2012. Organosolv Pulping of Cotton Linter. Effect of dioxane and Anthraquinone on Cotton Linter Properties. Cellulose Chemistry and Technology, 46 (1-2): 137-145.

-Pazuki, M., Hosseinnia, A., Eshaghpour, H. and Banifatemi, M., 2009. Innovations of biotechnology science and energy production from agricultural waste. 1st Iranian conference of renewable energies, Islamic Azad University, Takestan branch, 7. Agu.

-Pourtaherian, R., 1995. Investigation of anatomical, chemical and pulping properties of wheat straw in soda method, MSc. thesis, Faculty of wood and paper engineering, Gorgan university of agricultural science and natural resources, Gorgan.

-Saha, B., Yoshida, T., Cotta, M., and Sonomoto, K., 2013. Hydrothermal Pretreatment and enzymatic

The effect of chemical pre-treatment of industrial waste of licorice root on pulp properties in bio-refinery concept

Z. Takzare[1], H. Kermanian[2,*], O. Ramazani[3], E. Rasooly Garmaroody[4*] and A. Abdolkhani[5]

1-MSc., Graduated, Department of Bio-refinery, Shahid Beheshti University, Zirab campus, Savadkooh, Mazandaran, Iran
2-Associated prof., Department of Bio-refinery, Shahid Beheshti University, Zirab campus, Savadkooh, Mazandaran, Iran
3-Assistant prof., Department of Bio-refinery, Shahid Beheshti University, Zirab campus, Savadkooh, Mazandaran, Iran
4*- Corresponding author, Assistant prof., Department of Bio-refinery, Shahid Beheshti University, Zirab campus, Savadkooh, Mazandaran, Iran, Email: e_rasooly@sbu.ac.ir
5-Associated prof., Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, Tehran University, Karaj, Alborz, Iran

Received: May, 2017 Accepted: Nov., 2017

Abstract

In this study, the liquorice roots (*Glycyrrhiza glabra*) which were extracted in the Liquorice factory of Kerman,was used as raw material. The residues, after pre-hydrolysis with 2% sulfuric acid at 130°C in 60 minutes was cooked at temperature of 170°C, chemicals charge of 20% NaOH, and four cooking times of 15, 30, 60 and 90 minutes and liquor to fiber ratio of 7:1. Soda pulps yield, lignin percentage, water retention value (WRV), viscosity and crystallinity were measured. Results showed that at longer cooking time, pulp yield and lignin percentage are decreased and WRV increased. Also, pulp viscosity after 30, 45 minutes cooking was increased by increasing in cooking time which is probably the consequence of false viscosity. In addition, based on characterization of pulp samples by XRD, progressive cooking times from 15 to 45 minutes, decreased the sample crystallinity and at 60 minutes time, its value was increased. Correlating the pulp viscosity with trend of lignin removal on progressive cooking time, it can be due to precipitation of hemicellulose like xylan on the crystalline region of cellulose chain. Therefore, according to the results and based on bio-refinery concept, cooking time of 30 minutes can be suggested as the option time for production of high value-added products in scarification process.

Keywords: Licorice root, alkaline cooking, lignin, WRV, crystallinity.