فصلنامه علوم محیطی، دوره شانزدهم، شماره ۱، بهار ۱۳۹۷

۱۵-۲۸

استخراج زایلان از پسماند مغز باگاس با رویکرد پالایش زیستی

سیده‌شیدا شفیعی امریی، اسماعیل رسولی گرمارودی*، سیدرحمان جعفری پطرودی و امید رمضانی

گروه مهندسی پالایش زیستی، دانشکده مهندسی فناوریهای نوین، پردیس زیراب، دانشگاه شهید بهشتی، مازندران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۵/۱۲/۱۷ تاریخ پذیرش: ۹۶/۱۰/۱۳

شفیعی امریی، ش.، ا. رسولی گرمارودی، ر. جعفری پطرودی و ا. زمانی. ۱۳۹۷. استخراج زایلان از پسماند مغز باگاس با رویکرد پالایش زیستی. فصلنامه علوم محیطی. ۱۶ (۱): ۱۵- ۲۸.

سابقه و هدف: امروزه صنایع خمیر و کاغذ، به دلیل محدودیت‌های تامین ماده اولیه، ناکارآمدی در دست‌یابی به نظام تولید محصولات چندگانه ارزشمند، هدررفت بخش زیادی از مواد اولیه حین فراوری، و نیز با توجه به محدودیت استفاده از سوخت‌های فسیلی در راستای توسعه پایدار، باید به فکر توسعه و اصلاح روش‌های پربازده نظیر پالایش زیستی باشند. پالایش زیستی با به‌کارگیری روش‌های پیش‌تیمار مختلف، ماده اولیه را به اجزای آن تبدیل می‌کند. بدین وسیله می‌توان به محصولات واسط مانند قندها (گلوکز و زایلوز) دست یافت که در گام بعدی قابل تبدیل به محصولات زیست‌پایه با ارزش افزوده بیشتر هستند. این تحقیق، با رویکرد پالایش زیستی و به منظور بررسی پتانسیل یکی از مهمترین پسماندهای صنایع کاغذسازی (مغز باگاس)، با تمرکز بر استخراج همی‌سلولز ارزشمند زایلان برای تولید محصولات با ارزش افزوده بیشتر انجام شد.

مواد و روش‌ها: پس از آماده‌سازی اولیه مغز باگاس، ترکیبات شیمیایی آن بر اساس روش‌های استاندارد تعیین شد. برای سهولت دست‌یابی به کیفیت و کمیت بهتر زایلان، مغز باگاس تحت دو فرایند پیش‌تیمار قلیایی (روش پخت سودا با غلظت‌های هیدروکسید سدیم ۲، ۴، ۶ و ۸ درصد، زمان ۵ و ۱۵ دقیقه و دماهای ۱۱۰و۱۴۰ درجه سانتی‌گراد) و رنگ‌بری با کلریت سدیم فراوری اولیه و سپس بازده و میزان لیگنین آنها ارزیابی شد. نمونه‌های رنگ‌بری‌شده، به منظور استخراج زایلان با درصدهای مختلف هیدروکسید سدیم (۸، ۱۰ و ۱۴درصد) تیمارشدند. برای نمونه‌های استخراج‌شده، افت وزنی، نرخ بازیابی و درصد استخراج زایلان محاسبه شد و تحت طیف‌سنجی FT-IR نیز قرار گرفتند.

نتایج و بحث: نتایج نشان داد که در ترکیبات شیمیایی موجود در مغز باگاس بدون پیش‌تیمار حدود ۲۶٪ زایلان و مقدار ۲۰٪ لیگنین وجود دارد. در فراوری اولیه مغز باگاس، با توجه به در نظر گرفتن بازده بیشتر و لیگنین کمتر در خمیرها، شرایط ۸٪ غلظت هیدروکسید سدیم، زمان استخراج ۵ دقیقه و دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد، و نیز در بخش رنگ‌بری، فرایند ۶ مرحله‌ای به‌دلیل داشتن هولوسلولز بیشتر و لیگنین کمتر خمیر انتخاب شدند. این موضوع نشان می‌دهد که لیگنین‌زدائی (پخت قلیائی) از یک سو، باعث خروج لیگنین می‌شود و از سوی دیگر، استخراج همی‌سلولز را تسهیل می‌کند. بنابراین، می‌توان انتظار داشت که با استخراج قلیایی با هیدروکسید سدیم بتوان استخراج زایلان را از ساختار مغز باگاس بهبود بخشید. در بخش استخراج زایلان نیز با افزایش مصرف هیدروکسید سدیم از ۸ تا ۱۴ درصد نرخ بازیابی زایلان تا ۲۲٪ افزایش یافته که در این شرایط میزان زایلان استخراج‌شده معادل ۴/۵۳ گرم بوده است. طیف‌سنجی FT-IR نیز بیانگر آن

*Corresponding Author. *E-mail Address*: e_rasooly@sbu.ac.ir

است که همی‌سلولز غالب در بین همی‌سلولزهای موجود در مغز باگاس از نوع زایلان بوده و همچنین با پیش‌تیمار قلیایی و رنگ‌بری حضور لیگنین کاهش و با افزایش مصرف هیدروکسید سدیم میزان استخراج زایلان زیاد شده است.

نتیجه‌گیری: مغز باگاس سرشار از کربوهیدرات به‌ویژه زایلان است، به‌طوری‌که انجام پیش‌تیمارهای قلیایی و رنگ‌بری روی آن باعث پایین آمدن میزان لیگنین و دسترسی‌پذیری بیشتر به این کربوهیدرات‌ها می‌شود. در نهایت، استخراج زایلان توسط هیدروکسید سدیم ۱۴ درصد با بیشترین میزان راندمان و درصد زایلان استخراج‌شده به‌عنوان بهینه استخراج پیشنهاد می‌شود که بر اساس مفهوم پالایش زیستی می‌توان از آن برای تولید محصولات مختلف زیست‌پایه استفاده کرد.

واژه‌های کلیدی: زایلان، مغز باگاس، استخراج، پیش‌تیمار، کلریت سدیم.

مقدمه

باگاس ضایعات ماده لیگنوسلولزی است که پس از فشرده شدن و عصاره‌گیری نیشکر در کارخانه شکر به‌عنوان تفاله خارج می‌شود و شامل دو بخش اصلی الیاف و مغز است. مشخصات فیزیکی و شیمیایی باگاس بستگی کامل به درصد میزان قندگیری در کارخانه شکر دارد (Rafiei and Jonoobi, 2006). میزان باگاس تولیدی در دنیا ۶۰ میلیون تن در سال بر حسب وزن خشک است که پس از فرایند مغززدائی در کارخانجات شکر و کاغذ، از این میزان ٪ ۳۵-۳۰ آن یعنی حدود ۲۰ میلیون تن به‌صورت مغز باگاس حاصل می‌شود (FAO, 2013). همچنین پسماند باگاس تولیدشده در کشور معادل ۲ میلیون تن در سال است، که در صورت استفاده کامل از باگاس در کارخانجات تولید شکر و فرایندهای کاغذسازی، می‌توان معادل ۷۰۰-۶۰۰ هزار تن مغز از آن جدا کرد که در حال حاضر تنها بخش اندکی از آن به قیمت ناچیز (کیلویی ۹۰ تومان)، به مصرف خوراک دام رسیده و باقیمانده سوزانده می‌شود و کاربرد تجاری و اقتصادی دیگری نیز برای آن تعریف نشده است. بنابراین با توجه به پتانسیل تولید مغز باگاس در دنیا و نیز ماهیت ذاتی آن که سرشار از قندهای کربوهیدراتی است، می‌تواند به‌عنوان یک ماده باارزش برای تولید محصولات باارزش افزوده بیشتر در قالب مفهوم پالایش زیستی مطرح شود.

بخش سلول‌های پارانشیمی باگاس، که در حدود ٪۳۵-۳۰ آن را تشکیل می‌دهد و مغز[1] نامیده می‌شود، ماهیت غیرفیبری داشته و سرشار از مواد استخراجی و قندی است که در صورت حضور در ماده اولیه کاغذسازی، منجر به مشکلات زیادی در فرایند تولید کاغذ می‌شود که ازجمله می‌توان به مصرف زیاد مواد شیمیایی در پخت و رنگ‌بری، افزایش تولید کف، افزایش هزینه حمل‌ونقل و ذخیره‌سازی، کیفیت پایین خمیر و کاغذ، ویژگی‌های ضعیف لیکور سیاه، کاهش نرخ آبگیری در ماشین کاغذ و دیگر اثرات منفی زیست‌محیطی اشاره کرد (Lois-Correa, 2012). به دلایل ذکرشده کارخانجات کاغذسازی سعی بر آن دارند تا حد امکان مغز را از مجموعه باگاس جدا و مضرات آن را به حداقل برسانند. از طرف دیگر، مغز باگاس به‌دلیل اینکه ساختار شیمیایی آن بیش از ٪۷۰ کربوهیدرات دارد، می‌تواند به‌عنوان یک منبع بالقوه برای تولید فراورده‌های باارزش افزوده بیشتر نظیر بیواتانول استفاده شود (Jain, 2011). بررسی مقدار ترکیبات شیمیایی موجود در باگاس نشان می‌دهد که مغز باگاس علاوه بر ترکیبات متداول هولوسلولزی، دارای مقادیر زیادی پنتوزان نیز هست که یک قند ۵ کربنه است و پتانسیل‌های بالقوه‌ای برای تولید محصولات زیست‌پایه دارد و با استخراج آن از مغز باگاس می‌توان کاربردهای چندجانبه‌ای را در حوزه پالایش زیستی برای آن مطرح کرد (Sanjuan *et al.*, 2001) با گذشتن از پیش‌تیمارهای مختلف و تبدیل به قندهای سازنده قابلیت تولید محصولات مختلف را خواهد داشت.

بر اساس یک طبقه‌بندی کلی فرآیندهای پیش‌تیمار مواد لیگنوسلولزی به چهار دسته: فیزیکی، شیمیایی،

بیولوژیکی و ترکیبی تقسیم می‌شوند (Agbor and Cicek, 2011). تاکنون روش‌های پیش‌تیمار موثر و متنوعی برای هیدرولیز و جزءجزءسازی ترکیبات لیگنوسلولزی شناخته شده‌اند که برخی از آنها عبارتند از: پیش‌تیمار اسید رقیق‌شده، استخراج با آب داغ، استخراج بر پایه انفجار بخار، استخراج قلیایی و AFEX. به‌طور کلی این فرآیندها منجر به ذوب لیگنین و توزیع مجدد آن، انحلال همی‌سلولز و دی‌پلیمریزاسیون آن، آزاد شدن استات از همی‌سلولز و تشکیل فوران از اسید کاتالیزشده حاصل از قندها می‌شوند. در این راستا و در روش پیش‌تیمار شیمیایی، واکنش‌های شیمیایی باعث تخریب ساختار زیست‌توده می‌شود، به‌طوری‌که در فاز بعدی، دسترس‌پذیری آنزیم را برای سلولز بهبود می‌دهند و منجر به لیگنین‌زدایی بیشتر و بهبود هیدرولیز آنزیمی می‌شوند. در این روش از مواد شیمیایی مثل قلیا، ازن، پروکسید یا حلال‌های آلی استفاده می‌شود که بیشتر روی حذف لیگنین متمرکزند و به نوبه خود، تخریب آنزیمی سلولز را افزایش می‌دهند. پیش‌تیمار شیمیایی با اسید منجر به هیدرولیز سلولز یا همی‌سلولزها به قند می‌شود. روش‌های پیش‌تیمار شیمیایی شامل پیش‌تیمار با اسید، قلیا، حلال‌های آلی و مایعات یونی است که هر یک تاثیر معناداری بر ساختار زیست‌توده‌های لیگنوسلولزی دارد. اساساً، پیش‌تیمار مواد لیگنوسلولزی مهمترین نقش را در پالایش زیستی برای استخراج سه جزء اصلی تشکیل‌دهنده این مواد یعنی سلولز، همی‌سلولز و لیگنین ایفا می‌کند. این مواد می‌توانند به وسیله آب، اسید رقیق و یا قلیا پیش‌تیمار شوند و پس از آن فرایند تخمیر برای تولید اتانول زیستی انجام شود. همی‌سلولز معمولا جریان ثانویه برای تولید اتانول محسوب می‌شود که مشکلاتی برای تخمیر آن وجود دارد که در این راستا پیش‌بینی‌های زیست‌محیطی زیادی در حال تجزیه‌وتحلیل است (Carvalheiro *et al.*, 2008). بررسی خصوصیات هیدرولیزی باگاس نیشکر در اثر پیش‌تیمار با اسید سولفوریک رقیق و در محیط تابش مایکروویو نشان می‌دهد که حدود ۴۰ تا ۴۴ درصد وزنی باگاس هیدرولیز شده که از این میزان ۸۰ تا ۹۸ درصد آن را همی‌سلولز تشکیل می‌داد (Chen *et al.*, 2012).

همچنین، قندسازی سونو-آنزیمی باگاس نیشکر، به‌منظور حذف همی‌سلولز و لیگنین برای تولید بیواتانول، بیانگر حذف ۸۰/۸ درصد همی‌سلولز و ۹۰/۶ درصد لیگنین بوده است. در این پژوهش، که هدف دست‌یابی به ۳۸/۴ gr/l گلوکز بود، نشان داد که احتمالا بهبود عملکرد به‌خاطر تورم سلولز و قندسازی آنزیمی در اثر استفاده از تیمار اولتراسونیک بوده است و در نهایت ۹۱/۲۲ درصد اتانول در ۳۶ ساعت به دست آمد (Velmurugan and Muthukumar, 2012).

تاثیر شرایط استخراج بر بازده همی‌سلولز و بهینه‌سازی آن در صنعت نیز نشان می‌دهد که استخراج قلیایی کارایی بیشتری نسبت به استخراج اسیدی دارد (Celebioglu *et al.*, 2012). در این ارتباط، جداسازی همی‌سلولز باگاس در دماهای مختلف، تفاوت‌هایی در ساختار و خصوصیات آنها را نشان داد به‌طوری که وزن مولکولی همی‌سلولز در دماهای پایین‌تر (۲۰، ۲۵، ۳۰ درجه سانتی‌گراد)، نسبت به دماهای بالاتر (۳۵ تا ۵۰ درجه سانتی‌گراد) بیشتر است. با این حال، تفاوت در بازده، ترکیبات شیمیایی، ویژگی‌های ساختاری و پایداری حرارتی همی‌سلولزها چندان محسوس نیست (Bian *et al.*, 2012).

امروزه به‌دلیل محدودیت‌های تامین ماده اولیه صنایع خمیر و کاغذ، ناکارآمدی این صنایع در دست‌یابی به محصولات ارزشمند، و هدررفت بخش زیادی از مواد اولیه در حین فراوری، و نیز با توجه به محدودیت استفاده از سوخت‌های فسیلی در راستای توسعه پایدار، صنایع مذکور باید به فکر توسعه و اصلاح روش‌های پربازده نظیر پالایش زیستی باشند. پالایش زیستی با به‌کارگیری روش‌های پیش‌تیمار مختلف،

ماده اولیه را به اجزای آن تبدیل می‌کند که بدین وسیله می‌توان به محصولات واسطی نظیر قندها (گلوکز و زایلوز) دست یافت که در گام بعدی قابل تبدیل به محصولات زیست‌پایه با ارزش افزوده بیشتر است. در این راستا، مغز باگاس با توجه به مقدار بالای تولید سالیانه آن در دنیا (۲۰ میلیون تن) و نیز مقدار قابل‌توجه آن در ایران (حدود ۷۰۰ هزار تن) (FAO, 2013) و با توجه به ساختار شیمیایی سرشار از کربوهیدرات آن، می‌تواند پسماند صنعتی در دسترسی برای تولید محصولات باارزش زیست‌پایه‌ای همچون بیواتانول باشد که علاوه بر تولید محصولی با ارزش افزوده بیشتر از یک ماده بی‌ارزش، می‌توان با جایگزینی بخشی از آن با بنزین موجود در کشور از منظر اقتصادی و زیست‌محیطی نیز به آن مطلوبیت بخشید. بنابراین این تحقیق با هدف ارزیابی میزان استخراج زایلان و بررسی نرخ آن از پسماند مغز باگاس به‌جامانده از کارخانه کاغذسازی پارس هفت‌تپه اهواز انجام شده است.

مواد و روش‌ها

ماده اولیه و تعیین ترکیبات شیمیایی

مغز باگاس، به‌عنوان ماده اولیه از کارخانه کاغذسازی پارس واقع در هفت‌تپه استان خوزستان، با رطوبت ۱۰درصد تهیه و پس از شست‌وشو، در هوای آزاد خشک شد. در ابتدا، نمونه‌های مغز باگاس به‌وسیله آسیاب خانگی و مطابق با استاندارد TAPPI آیین‌نامه شماره T 257 cm-02 به پودر تبدیل شد (TAPPI, 2006) و سپس پودر مورد نیاز آزمایش‌ها به کمک دستگاه غربال لرزشی آزمایشگاهی و با استفاده از الک‌هایی با مش ۴۰، ۶۰ و ۸۰ تهیه شد. به این ترتیب که پودر مغز باگاس عبور کرده از الک مش ۴۰ و باقی‌مانده روی الک مش ۶۰ (P40/R60) برای تعیین خاکستر و مواد استخراجی و پودر مغز باگاس عبور کرده از الک مش ۶۰ و باقی‌مانده روی الک مش ۸۰ (P60/R80) برای تعیین لیگنین و سلولز استفاده شد. در هریک از آزمایش‌ها اندازه‌گیری ترکیبات شیمیایی مغز باگاس در سه تکرار انجام شد.

همچنین ترکیبات شیمیایی مغز باگاس شامل خاکستر، مواد استخراجی محلول در حلال آلی و درصد لیگنین بر اساس استاندارد TAPPI و به ترتیب طبق آیین‌نامه‌های شماره T 211 om-93، T 204 cm-07 و T 222 om-06 تعیین شد (TAPPI, 2006). مقدار هولوسلولز مطابق با استاندارد شماره D-1104-56 آیین نامه ASTM اندازه‌گیری شد (ASTM, 1978). مقدار سلولز بر اساس روش Kurschner-Hoffer (1965) اندازه‌گیری شد (Obolenskaya *et al.*, 1965). درصد همی‌سلولز نیز با تفاضل میزان هولوسلولز و سلولز به دست آمده طبق روش‌های فوق محاسبه شد.

فراوری اولیه مغز باگاس

برای سهولت دست‌یابی به کیفیت و کمیت بهتر زایلان، مغز باگاس طی دو فرایند پیش‌تیمار قلیایی و رنگ‌بری فراوری اولیه شد. برای انجام پیش‌تیمار قلیایی از روش پخت سودا با غلظت‌های هیدروکسید سدیم ۲، ۴، ۶ و ۸ درصد، زمان ۵ و ۱۵ دقیقه و دماهای ۱۱۰و۱۴۰ درجه سانتی‌گراد در یک سیستم منقطع در آزمایشگاه و به وسیله دایجستر دومخزنی گردان به حجم ۲ لیتر و با قابلیت تنظیم دما استفاده شد. پس از انجام پیش‌تیمار، خمیرها (مغزهای پخته‌شده) به خوبی شسته شد و پس از خشک شدن در هوای آزاد، بازده خمیر طبق رابطه ۱ و میزان لیگنین و عدد کاپا بر اساس استاندارد T236 om-99 تعیین شد.

$$\text{بازده بعد از غربال}(\%) = \frac{\text{وزن کاملاً خشک خمیرکاغذ بعد از الک}}{\text{وزن کاملاً خشک لینتر پنبه}} \quad (۱)$$

پس از آن به دلیل وجود برخی ذرات ریز ناخالصی و رنگ قهوه‌ای، خمیرها بر اساس روش Wise et al.

(1946) به کمک کلریت سدیم رنگ‌بری شدند. به این ترتیب که به ازای هر گرم وزن خشک پودر مغز باگاس عاری از مواد استخراجی، ۱/۵ گرم کلریت سدیم را در ۱۶۰ سی‌سی آب حل کرده و با اسید استیک pH آن به ۴/۵ رسانده شد. سپس محلول حاصل روی خمیر ریخته و در دمای بین ۷۰ تا ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت قرار داده شد. در پایان خمیرها با آب کاملا شست‌وشو داده شدند. این مرحله ۲، ۳ و ۶ بار تکرار شد تا نمونه به‌طور کامل سفید شود. در آخرین مرحله نمونه پس از شست‌وشوی کامل با آب، با ۱۰۰ cc استن نیز شست‌وشو داده شد. بازده با روش توزین و عدد میکروکاپا با استفاده از دستور کار شماره UM 24 آیین‌نامه TAPPI تعیین شد.

استخراج زایلان

۲۰ گرم خمیر رنگ‌بری‌شده مغز باگاس در هیدروکسید سدیم ۸، ۱۰ و ۱۴ درصد و در دمای محیط (۳۰ درجه سانتی‌گراد) با L:W=۲۰:۱، به مدت ۹۰ دقیقه توسط همزن هم‌زده شد. پس از آبگیری محلول فوق روی قیف بوخنر، توسط ۱۰۰ سی‌سی هیدروکسید سدیم ۲ درصد شست‌وشو انجام شد. محلول غنی از زایلان به‌دست‌آمده به بشر منتقل و دو برابر حجم آن اتانول اضافه شد و توسط اسید استیک ۱۰ درصد pH محلول به ۶ رسانده شد. در نهایت زایلان استخراج‌شده روی قیف بوخنر صاف شده و توسط اتانول و اتیل‌اتر شست‌وشو داده شد (Petroudy *et al*., 2015). سپس ویژگی‌های نرخ بازیابی و درصد زایلان استخراج‌شده به ترتیب بر اساس روابط ۲ و ۳ محاسبه شد. همچنین، از مواد جامد باقی‌مانده روی قیف بوخنر نیز درصد افت وزنی مطابق رابطه ۴ محاسبه شد.

$$\text{نرخ بازیابی}(\%) = \frac{\text{وزن خشک زایلان}}{\text{وزن خشک خمیر}} \qquad (۲)$$

$$\text{زایلان استخراج‌شده}(\%) = \frac{\text{وزن خشک زایلان}}{\text{وزن خشک خمیر}} \qquad (۳)$$

$$\text{افت وزنی}(\%) = \frac{\text{وزن خشک جامد باقیمانده}}{\text{وزن خشک خمیر اولیه}} \qquad (۴)$$

بررسی زایلان استخراج شده با دستگاه FT-IR

در این بخش از روش قرص‌های KBr استفاده شد. مقدار ۲ میلی‌گرم از زایلان به صورت پودر نرم با ۲۰۰ میلی‌گرم برومید پتاسیم مخلوط و پس از تهیه قرص توسط دستگاه Bruker IFS66S تحلیل شدند. لازم به ذکر است کلیه اندازه‌گیری‌ها در دامنه فرکانس $۴۰۰۰-۵۰۰ cm^{-1}$ انجام شد (Sun and Tomkinson, 2002; Egues *et al.*, 2015).

نتایج و بحث

تعیین ترکیب شیمیایی مغز باگاس

نتایج مربوط به ترکیبات شیمیایی مغز باگاس در جدول شماره ۱ آمده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود درصد همی‌سلولز موجود در مغز باگاس در حدود ۲۶٪ است که با توجه به ساختار همی‌سلولز موجود در باگاس، به نظر می‌رسد بخش اعظم آن مربوط به همی‌سلولز زایلان باشد (Sanjuan *et al*., 2001) میزان پنتوزان موجود در مغز باگاس را حدود ۳۱/۷ ٪ گزارش کرده‌اند که حاوی مونوساکاریدهای زایلوز (٪ ۲۳/۰۵)، گالاکتوز (٪ ۵/۹۵) و آرابینوز (٪ ۲/۶۷) است. همچنین مقادیر سلولز، مواد استخراجی و خاکستر به‌دست‌آمده در این تحقیق با نتایج گزارش‌شده محقق فوق در مورد مغز باگاس مطابقت دارد و تنها میزان لیگنین به‌دست‌آمده در این تحقیق (٪۲۰) بیشتر از میزان لیگنین گزارش‌شده آنها (حدود ۱۶٪) بوده است. Bianfang *et al*. (2013)، میزان همی‌سلولز مغز باگاس را ۳۱/۱۸ درصد گزارش کرده‌اند. اختلاف در میزان همی‌سلولزهای موجود در گزارش‌های مختلف می‌تواند ناشی از نوع باگاس رشدیافته در مناطق جغرافیایی مختلف باشد.

جدول ۱ - میزان ترکیبات شیمیایی مغز باگاس
Table 1. Chemical compounds in bagasse pith

ترکیبات شیمیایی Chemical compounds	مقدار (٪) Content (%)
خاکستر Ash	5.3
مواد استخراجی Extractives	1
لیگنین Lignin	20
سلولز Cellulose	48.75
هولوسلولز Holocellulose	73.33
همی‌سلولز Hemicellulose	26.25
مواد حل‌شده در هیدروکسید سدیم ۱ درصد Soluble material in 1% NaOH	60

ارزیابی شرایط فراوری اولیه مغز باگاس

جدول ۲ جزئیات شرایط پیش‌تیمارهای قلیایی سودا روی مغز باگاس را نشان می‌دهد. همان‌طور که قبلاً نیز گفته شد در این مرحله نهایت تلاش برای خروج لیگنین از مغز باگاس صورت پذیرفت تا به کمک آن بتوان به خمیری دست یافت که حاوی لیگنین کمتری برای ورود به مرحله بعدی باشد. بنابراین بر اساس ارزیابی شرایط اعمال‌شده قلیایی روی مغز باگاس، تیمار ۸٪ هیدروکسید سدیم با دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد و ۵ دقیقه، به دلیل داشتن بازده بیشتر و حداقل میزان لیگنین به‌عنوان گزینه مطلوب این مرحله انتخاب و به مرحله رنگ‌بری هدایت شد.

همچنین برای تکمیل مراحل فراوری اولیه، نمونه منتخب مرحله قبل، با کلریت سدیم اسیدی رنگ‌بری شد که نتایج آن به‌صورت جدول شماره ۳ آورده شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود چهار نوع رنگ‌بری ۱، ۲، ۳ و ۶ مرحله‌ای روی نمونه فوق‌الذکر انجام شده است که نمونه حاصل از رنگ‌بری ۶ مرحله‌ای به‌دلیل داشتن حداقل لیگنین و حداکثر میزان هولوسلولز به‌عنوان نمونه مناسب برای استخراج زایلان در نظر گرفته شد. Petroudy *et al*. (2014)، در تولید خمیر حل‌شونده و با استفاده از رنگ‌بری دو مرحله‌ای خمیر باگاس گزارش کرده‌اند که می‌توان به خمیری با مقادیر بالایی از همی‌سلولز زایلان دست یافت.

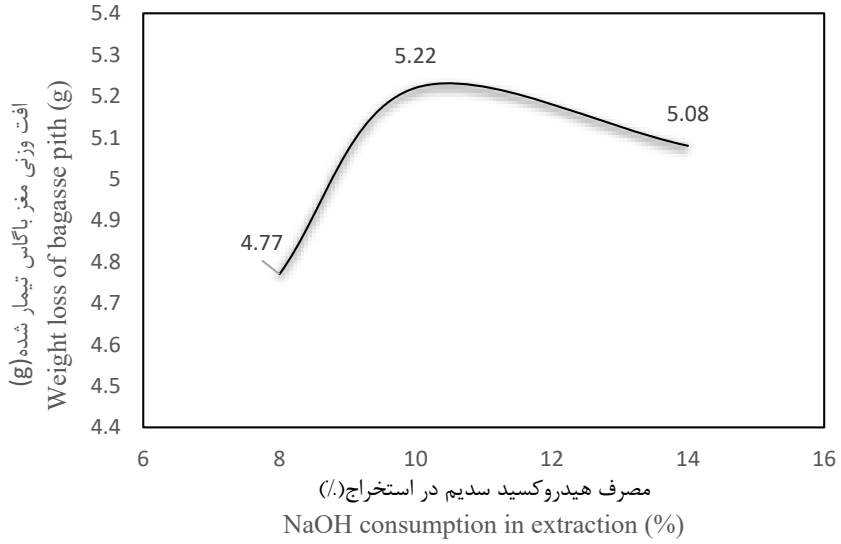
جدول ۲ - ارزیابی شرایط پیش‌تیمار قلیایی سودا روی مغز باگاس
Table 2. Evaluation of soda alkali pre-treatment on bagasse pith

مصرف قلیا (٪) Alkali consumption (%)	زمان (دقیقه) Time (Min)	دما (°C) Temprature (°C)	بازده(٪) Yield (%)	کاپا Kappa	میزان لیگنین (٪) Lignin content (%)
2	5	110	37.5	75.75	12.84
		140	41	59.8	10.19
	15	110	35	78.3	13.16
		140	39.75	67.7	11.20
4	5	110	40.75	64.16	10.64
		140	40.5	64.3	10.74
	15	110	39	66.23	11.09
		140	41.75	61.72	10.48
6	5	110	42.5	55.7	9.49
		140	44	59.15	9.81
	15	110	43.5	59.21	9.94
		140	45	53.8	9.16
8	5	110	49.75	40.89	6.87
		140	48.5	43.37	7.28
	15	110	49	42.52	7.02
		140	47.5	45.7	7.69

جدول ۳- ارزیابی خمیر رنگ‌بری‌شده با کلریت سدیم

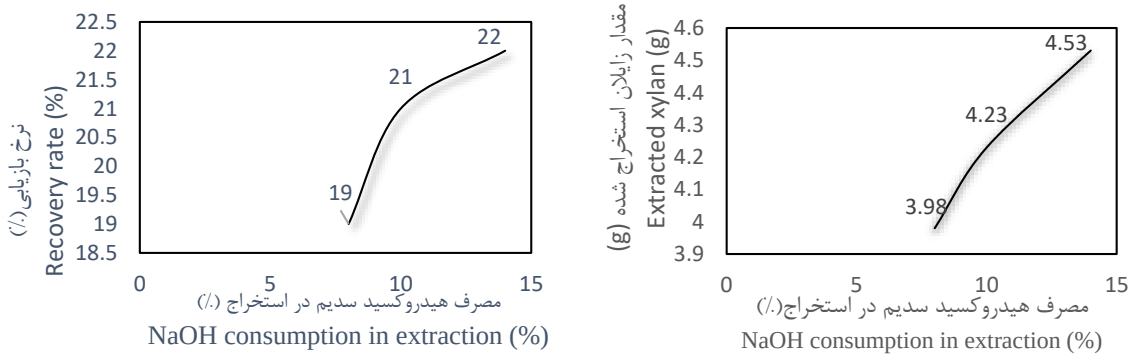
Table 3. Evaluation of bleached pulp by sodium chlorite

نوع رنگبری Bleaching type	میکروکاپا Microkappa	لیگنین(٪) Lignin (%)	هولوسلولز(٪) Holocellulose (%)	خاکستر(٪) Ash (%)
۱ مرحله‌ای One-step	14.3	2.50	---	---
۲ مرحله‌ای Two-step	5.00	0.84	84	3
۳ مرحله‌ای Three-step	11.67	1.90	---	---
۶ مرحله ای Six-step	4.84	0.81	88	3



شکل ۱- افت وزنی مغز باگاس پیش‌تیمارشده در جریان استخراج زایلان

Fig. 1- Weight loss of pre-treated bagasse pith during xylan extraction



شکل ۲- نرخ بازیابی و مقدار زایلان استخراج‌شده از مغز باگاس پیش‌تیمارشده

Fig. 2- Recovery rate and extracted xylan of pre-treated bagasse pith

استخراج زایلان

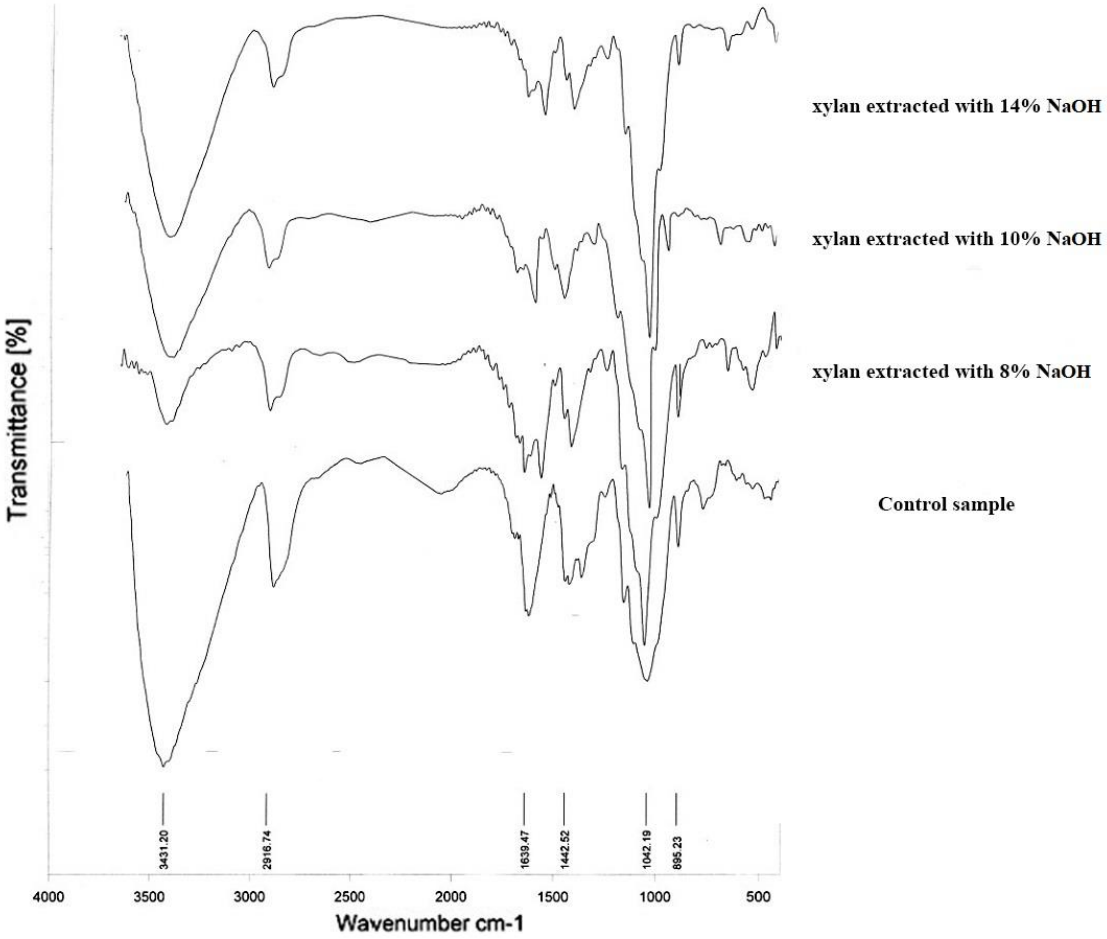
شکل ۱ افت وزنی مغز باگاس پیش‌تیمارشده را حین استخراج زایلان آن با ۸، ۱۰ و ۱۴ درصد هیدروکسید سدیم نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود میزان افت وزنی تا ۱۰ درصد افزایش یافته و پس از آن در ۱۴ درصد اندکی کاهش می‌یابد.

برهم‌کنش‌های بین همی‌سلولز و لیگنین در دیواره سلولی گیاهان استخراج آنها را از مواد لیگنوسلولزی

سخت می‌کند (Moine *et al.*, 2007). در این راستا، لیگنین‌زدائی (پخت قلیائی) از یک سو، باعث خروج لیگنین می‌شود و از سوی دیگر، استخراج همی‌سلولز را تسهیل می‌کند (Jacobs and Dahlman, 2001). بنابراین، می‌توان انتظار داشت که با استخراج قلیایی با هیدروکسید سدیم بتوان استخراج زایلان را از ساختار مغز باگاس بهبود بخشید. همچنین، با افزایش میزان غلظت هیدروکسید سدیم از ۸ به ۱۴ درصد در مرحله استخراج، میزان نرخ بازیابی زایلان با ۳٪ افزایش از ۱۹ به ۲۲ درصد می‌رسد. هم‌راستا با این موضوع ملاحظه می‌شود که مقدار زایلان استخراج‌شده از کمتر از ۴ گرم به ۴/۵ گرم افزایش می‌یابد. Petroudy *et al.* (2015)، با رنگ‌بری دو مرحله‌ای باگاس با استفاده از کلریت سدیم با استفاده از ۸٪ هیدروکسید سدیم به میزان استخراج زایلان ۲۱درصد دست یافتند که اندکی بیشتر از نتایج به‌دست‌آمده در این تحقیق است. Hauli *et al.* (2013)، میزان نرخ بازیابی زایلان را از باگاس با استفاده از تیمار قلیایی ۱۰٪ هیدروکسید سدیم و بدون رنگ‌بری ۴۹ درصد گزارش کرده‌اند.

بررسی‌های Bian *et al.* (2012)، نشان می‌دهد که در روش قلیایی می‌توان تا ۴۰/۲ درصد همی‌سلولز را استخراج کرد به‌طوری‌که شرایط بهینه استخراج را در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد، ۱۰ درصد قلیا و زمان ۲۴ ساعت گزارش کرده‌اند.

طیف‌سنجی FT-IR نمونه‌های مغز باگاس تیمارشده (شاهد) و زایلان‌های استخراج‌شده در غلظت‌های مختلف هیدروکسید سدیم (۸، ۱۰ و ۱۴ درصد) نیز در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ۳- طیف FT-IR نمونه‌های زایلان استخراج‌شده از مغز باگاس در غلظت‌های مختلف هیدروکسید سدیم

Fig. 3- FT-IR spectra of extracted xylan from bagasse in various NaOH concentration

همان‌طور که مشاهده می‌شود باند جذب $895cm^{-1}$ بیانگر پیوندهای گلیکوزیدی از نوع β بین واحدهای زایلوپیرانوز زنجیره اصلی زایلان است به‌طوری‌که با افزایش غلظت هیدروکسید سدیم در مرحله استخراج بر میزان این نوع پیوندها افزوده شده است. همچنین، باند جذب cm^{-1} ۱۰۴۲ گویای پیوندهای C-O، C-C و C-O-C است که بیانگر زایلان غالب در همی‌سلولزهای قابل‌حل در قلیا است که همان‌طور که ملاحظه می‌شود با افزایش میزان غلظت قلیا میزان زایلان استخراج‌شده نیز بیشتر می‌شود به‌طوری‌که این طیف داده‌های شکل ۲ را تأئید می‌کند (Jacobs and Dahlman, 2001; Moine *et al.*, 2007).

باند جذب $1442\ cm^{-1}$ گویای پیوندهای C-H و $1639cm^{-1}$ مربوط به حضور آب در نمونه است که با استخراج قلیایی و با افزایش غلظت هیدروکسید سدیم از مقادیر آنها کاسته می‌شود. باندهای ۲۹۱۶ و $3430\ cm^{-1}$ به ترتیب مربوط به پیوندهای C-H و OH هستند. مهمترین ویژگی این طیف‌ها که می‌تواند زایلان را از بقیه پلی ساکاریدها متمایز کند وجود پیک قوی در ناحیه جذبی $1510\ cm^{-1}$ تا ۱۵۶۰ است که می‌توان آن را به ارتعاش باند دوگانه C=O مربوط دانست که آن را نیز می‌توان به گروه‌های کربونیل نسبت داد. همچنین وجود جذب در ناحیه $1043\ cm^{-1}$ به ارتعاش خمشی گروه عاملی COH در زایلان باگاس ربط دارد. عدم وجود باند cm^{-1} ۱۵۲۰، که مربوط به گروه‌های کربنیل در ساختار آروماتیک لیگنین است، بیانگر آن است که پیش‌تیمار قلیایی و متعاقب آن رنگ‌بری با کلریت سدیم توانسته‌اند قسمت اعظم لیگنین را حذف کنند که این یافته نتایج ارائه‌شده در جدول ۵ و ۶ را تأئید می‌کند (Moine *et al.*, 2007; Jacobs and Dahlman, 2001).

نتیجه‌گیری

محدودیت‌های تأمین ماده اولیه صنایع خمیر و کاغذ و به موازات آن هدررفت بخش زیادی از مواد اولیه در حین فراوری، از جمله چالش‌هایی است که صنایع مذکور همواره با آن مواجه بوده و همیشه راهکاری مناسب برای رفع آنها را جست‌وجو می‌کنند. با توجه به الزام انطباق توسعه این صنایع با مبانی توسعه پایدار، بررسی راهکارهای مناسب که دارای توجیه اقتصادی، زیست‌محیطی و فنی باشند می‌تواند در اولویت باشد. یکی از روش‌های نوین، پیاده‌سازی پالایش زیستی است. این تحقیق با هدف استخراج زایلان از مغز باگاس به‌عنوان یک پسماند بی‌ارزش صنعت کاغذسازی متمرکز شده تا با ارزیابی این ماده از منظر پالایش زیستی بتواند پتانسیل‌های آن را برای تولید محصولات زیست‌پایه و با ارزش افزوده بیشتر معرفی کند. در این راستا، ارزیابی ترکیبات شیمیایی مغز باگاس نشان داد این ماده سرشار از کربوهیدرات بوده که می‌توان از آن برای تولید قند و مواد با ارزش افزوده بالا استفاده کرد. همچنین، پیش‌تیمار مغز باگاس باعث پایین آمدن میزان لیگنین و دسترسی‌پذیری بیشتر به کربوهیدرات شد. در این پژوهش، پیش‌تیمار ۸٪ ،۵ دقیقه با دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد با ۶/۸ درصد لیگنین و ۴۹/۷۵ درصد بازده به‌عنوان پیش‌تیمار بهینه پیشنهاد می‌شود. از سوی دیگر برای کاهش حداکثری لیگنین و حفظ همزمان کربوهیدرات‌ها، از رنگ‌بری انتخابی کلریت سدیم اسیدی استفاده شد تا به‌صورت گزینشی لیگنین را به حداقل برساند. در این تحقیق، رنگ‌بری مرحله‌ای کلریت سدیم با ۰/۸۱ درصد لیگنین به‌عنوان رنگ‌بری بهینه پیشنهاد می‌شود. در نهایت، استخراج زایلان توسط هیدروکسید سدیم ۱۴ درصد با بیشترین میزان راندمان و درصد زایلان استخراج‌شده به‌عنوان بهینه استخراج پیشنهاد می‌شود که می‌توان آن را در حوزه‌های مختلف به کار گرفت.

سپاسگزاری

نویسندگان بر خود لازم می‌دانند از زحمات سرکار

خانم دکتر سپیده حامدی عضو هیئت علمی گروه مهندسی فناوری سلولز و کاغذ دانشگاه شهید بهشتی که در انجام آزمایش‌های بخش بیولوژیک همکاری داشته‌اند صمیمانه تشکر کنند.

پی نوشت‌ها

[1] Pith

[۲] فرایند مغززدائی از ساقه نیشکر در کارخانجات تولید شکر و کاغذ به ترتیب به منظور دست‌یابی به شکر بیشتر و کیفیت بهتر کاغذ با کمک دستگاه‌هایی به نام پیت‌زدا انجام می‌شود.

[3] Ammonia Fiber Explosion

[4] Technical Association of Pulp and Paper Industry

منابع

Rafiei, A. and Jonoobi, M., 2006. Sugar cane; industrial plant. Monthly Journal of Wood and Paper. 21, 24-27. (In Persian with English abstract).

FAO, 2013. FAOSTAT. Available online at: http://.faostat.fao.org/site/567.

Lois-Correa, J.A., 2012. Depithers for efficient preparation of sugar cane bagasse fibers in pulp and paperi. Ingeniería Investigación y Tecnología. 13(4), 417-424.

Jain, R.K., Thakur Vasanta, V., Pandey, D. and Mathur, R.M., 2011. Bioethanol from bagasse: Pith a lignocellulosic waste biomass from paper/suger industry. Indian Pulp and Paper Technical Association Journal. 23(1), 169-173.

Sanjuan, R., Anzaldo, J., Vargas, J., Turrado, J. and Patt, R., 2001. Morphological and chemical composition of pith and fibres from Mexican sugarcane bagasse. Holzals Roh-und Werkstoff. 59, 447–450.

Agbor, V.B., Cicek, N., Sparling, R., Berlin, A. and Levin, D.B., 2011. Biomass pretreatment: Fundamental toward application: Review paper. Biotechnology Advanced. 29, 675-685.

Carvalheiro, F., Duarte, L.C. and Gírio, F.M., 2008. Hemicellulose biorefineries: a review on biomass pretreatments. Journal of Scientific and Industrial Research. 67, 849-864.

Chen, W-H., Song-Ching, Ye. and Sheen, H-K., 2012. Hydrolysis characteristics of sugarcane bagasse pretreated by dilute acid solution in a microwave irradiation environment. Applied Energy. 93, 237-244.

Velmurugan, R. and Muthukumar, K., 2012. Sono-assisted enzymatic saccharification of sugarcane bagasse for bioethanol production. Biochemical Engineering Journal. 63, 1- 9.

Celebioglu, H., Cekmecelioglu, D., Dervisoglu, M. and Kahayaoglu, T., 2012. Effect of extraction conditions on hemicellulose yields and optimization for industrial processes. International Journal of Food Science and Technology. 47, 2597-2605.

Bian, J., Peng, F., Peng, X.P., Xu, F., Sun, R.C. and Kennedy, J.F., 2012. Isolation of hemicelluloses from sugarcane bagasse at different temperatures: Structure and properties. Carbohydrate Polymers. 88(2), 638-645.

TAPPI Standard Methods, 2009. Fibrous Materials and Pulp Testing. Technical Association of Pulp and Paper Industry, Atlanta.

ASTM D1104-56, 1978. Method of test for holocellulose in wood. Available online at: http: // www. astm. org/ Standards/ D1104. htm.

Obolenskaya, A.V., Tshegolev, V.P., Akim, G.L., Kossoviz, N.C. and Emelyannova, I.Z., 1965. Prakti cheskie raboti pokhimii Drevesinii Tzelulozi (in Russian) Moscow, Russia.

Wise, L.E., Murphy, M. and Addieco, A.D., 1946.

Chlorite holocellulose, its fractionation and bearing on summative wood analysis and on studies on the hemicelluloses. Paper Trade Journal. 122(2), 35–43.

Petroudy, S.R., Ghasemian, A., Resalati, H., Syverud, K. and Chinga-Carrasco, G., 2015. The effect of xylan on the fibrillation efficiency of DED bleached soda bagasse pulp and on nanopaper characteristics. Cellulose. 22(1), 385-395.

Sun, R.C. and Tomkinson, J., 2002. Characterization of hemicelluloses obtained by classical and ultrasonically assisted extractions from wheat straw. Carbohydrate Polymer Journal. 50, 263–271.

Egues, I., Sanchez, C., Mondragon, I.J. and Labidi, I., 2012. Effect of alkaline and autohydrolysis processes on the purity of obtained hemicelluloses from corn stalks. Bioresource Technology. 103, 239–248.

Bianfang, L., Zh. S., Wang, G., Chen, Y., Ren, Zh., Xu, Q. and Yan, Y., 2013. Acid pretreatment of bagasse pith at low temperature with steam-assisted heating. Journal of Renewable and Sustainable Energy. 5(4), 1-9

Djafari Petroudy S.R., Syverud K., Chinga-Carrasco G., Ghasemian, A. and Resalati, H., 2014. Effects of bagasse microfibrillated cellulose and cationic polyacrylamide on key properties of bagasse paper. Carbohydrate Polymers. 99, 311–318

Moine, C., Krausz, P., Chaleix, V., Sainte-Catherine, O., Kraemer, M. and Gloaguen, V., 2007. Structural characterization and cytotoxic properties of a 4-O-methylglucuronoxylan from *Castanea Sativa*. Journal of Natural Products. 70(1), 60-66.

Jacobs, A. and Dahlman, O., 2001. Characterization of the molar masses of hemicelluloses from wood and pulps employing size exclusion chromatography and matrix-assisted laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometry. Biomacromolecules. 2 (3), 894-905.

Hauli, I., Sarkar, B., Mukherjee, T., Chattopadhyay, A. and Mukhopadhyay, S.K., 2013. Alkaline extraction of xylan from agricultural waste, for the cost effective production of xylooligosaccharides, using thermoalkaline xylanase of thermophilic Anoxybacillus sp. Ip-C., International Journal of Pure and Applied Bioscience. 1(6), 126-131.

Environmental Sciences Vol.16 / No.1 / Spring 2018

15-28

Xylan extraction of bagasse pith in a bio-refinery approach

Seyyedeh Sheyda Shafiei Amrehei, Esmaeil Rasooly Garmaroody, Seyed Rahman Djafari Petroudy and Omid Ramezani*

Department of Cellulose and Paper Technology, Faculty of New Technologies, Zirab Campus, Shahid Beheshti University, Mazandaran, Iran

Received: 2017.3.7 **Accepted:** 2018.1.3

Shafiei Amrehei, Sh., Rasooly Garmaroody, E., Djafari Petroudy, R. and Ramezani, O., 2018. Xylan extraction of bagasse pith in a bio-refinery approach. Environmental Sciences. 16 (1), 15-28.

Introduction: Nowadays, dues to limitations in raw material supplies, the pulp and paper industries face problems in achieving an efficient system for producing multiple and valuable products. Moreover, the loss of a large portion of raw material during processing and restrictions on the use of fossil fuels with regard to sustainable development, need to be addressed through the development and reform of efficient methods such as bio-refinery. By using various pre-treatment methods, bio-refinery breaks down raw material to their parts to obtain intermediate products such as sugars (glucose and xylose) that can be transformed into bio-based products with high value-added at the next step. By using a bio-refinery approach to evaluate the potential of the most important papermaking industrial waste, this study was carried out by focusing on xylan hemicellulose extraction for the production of high value-added products.

Materials and methods: After the first preparation of bagasse pith, its chemical compounds were determined using the standard methods. For ease in obtaining a better quality and quantity of xylan, bagasse pith was treated with two process of alkali pre-treatment (soda cooking with 2, 4, 6 and 8% alkali concentration for 5 and 15 minutes and at a temperature of 110 and 140 ˚C) and bleaching with sodium chlorite. This was then evaluated in terms of yield and lignin content. For the xylan extraction, the bleached pulps were treated with NaOH in different dosages (8, 10 and 14 %). Extracted samples were characterized by weight loss, recovery rate, percentage of xylan extraction as well as FT-IR spectroscopy.

Results and discussion: Results showed that 26% of xylan and 20% of lignin in chemical compounds are present in the untreated bagasse pith. During the first processing of bagasse pith, the conditions of an 8% concentration for NaOH, an extraction time of 5 minutes and a temperature of 110 ˚C were selected due to the greater yield and less lignin of the pulps, as well as a 6-step bleaching process in part due to greater holocellulose and less lignin. This showed that delignification (alkali cooking) led to lignin removlg as well as

*Corresponding Author. *E-mail Address*: e_rasooly@sbu.ac.ir

facilitating of the hemicellulose extraction. Hence, it can be expected improve of the xylan extraction with alkali extraction. In xylan extraction, increasing of NaOH consumption from 8 to 14 percent increased the recovery rate of xylan to 22% so that, under these conditions, the extracted xylan content was 4.53 g. FT-IR spectra also confirmed that lignin decreased with alkali pre-treatment and bleaching and, by increasing NaOH consumption, xylan extraction was increased which is, of course, the major hemicellulose in bagasse pith.

Conclusion: Bagasse pith is rich in the carbohydrate specific xylan so that its alkali pre-treatment and bleaching led to lignin loss and more accessibility to this carbohydrate. Finally, xylan extraction using 14% NaOH was suggested as the optimized extraction method due to greatest yield and percentage of extracted xylan. Hence, it can used to produce bio-based products in a bio-refinery concept.

Keywords: Xylan, Bagasse pith, Extraction, Pre-treatment, Sodium chlorite.