تأثیر پیش تیمار آب داغ و اسید رقیق بر ویژگی‌های شیمیایی ریشه شیرین‌بیان

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

[۱] گروه مهندسی فناوری تولید سلولز و کاغذ، پردیس ۱ دانشگاه شهید بهشتی، زیرآب، سوادکوه، مازندران، ایران.

[۲] گروه مهندسی فناوری تولید سلولز و کاغذ، پردیس ۱ دانشگاه شهید بهشتی، زیرآب، سوادکوه، مازندران، ایران.

[۳] گروه مهندسی فناوری تولید سلولز و کاغذ، پردیس ۱ دانشگاه شهید بهشتی، زیرآب، سوادکوه، مازندران، ایران.

[۴] گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، البرز، ایران.

مسئول مکاتبات:
h_kermanian@sbu.ac.ir

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۶/۲۵
تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۸/۰۳

چکیده

در این تحقیق، ابتدا ریشه شیرین‌بیان که در یک کارخانه در استان کرمان عصاره-گیری شده بود، تحت فرایند پیش هیدرولیز قرارگرفته و سپس ترکیبات شیمیایی (درصد مواد استخراجی، درصد لیگنین، درصد هولوسلولز)، بازده فرایند هیدرولیز و افت وزنی تفاله آن اندازه‌گیری گردید. عملیات پیش هیدرولیز تحت آب داغ، آب داغ و سپس اسیدسولفوریکاسیدسولفوریک ۰/۵ درصد و نیز اسیدسولفوریک با درصدهای ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ درصد بر روی تفاله فوق‌الذکر انجام پذیرفت. نمونه‌ها در آب داغ در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد و در سه زمان ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه، در ترکیب آب داغ و اسیدسولفوریک ۰/۵ درصد در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد و در زمان ۳۰ دقیقه و در اسیدسولفوریک تنها، در دمای ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد و در زمان ۶۰ دقیقه تحت فرایند پیش هیدرولیز قرار گرفتند. نتایج نشان داد در مورد تیمار پیش هیدرولیز با آب داغ، زمان ۶۰ دقیقه ازنظر بازده، افت وزنی، درصد لیگنین و درصد هولوسلولز از عملکرد مطلوب‌تری برخوردار بوده است. همچنین در مورد پیش هیدرولیز حاوی اسیدسولفوریک، سطح اسید ۲ درصد گزینه مناسبی به لحاظ حداکثر درصد هولوسلولز و حداقل درصد لیگنین بوده بطوریکه می‌توان این تیمار را برای تولید محصولات باارزش افزوده بالاتر نظیر بیواتانول از ریشه شیرین‌بیان پیشنهاد داد.

واژگان کلیدی: شیرین‌بیان، پیش هیدرولیز، زیست‌توده، آب داغ، اسید رقیق.

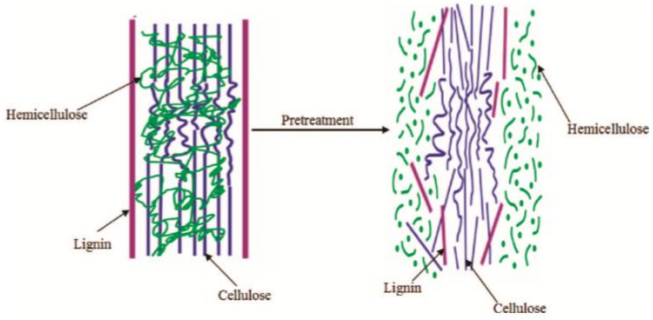
مقدمه

از میان منابع مختلف ماده اولیه، پسماندهای کشاورزی به دلیل عدم کاربرد در مصارف غذایی (قرار نگرفتن در زنجیره‌ی غذایی انسان) و داشتن کاربرد صنعتی جزء اصلی‌ترین منابع تأمین مواد لیگنوسلولزی محسوب می‌شوند [۱]. سلولز، همی‌سلولز و لیگنین از اجزاء اصلی تشکیل‌دهنده ساختار چوب و پسماندهای کشاورزی هستند که در این میان، سلولز و همی‌سلولز منبع مناسبی برای تولید سایر محصولات با ارزش‌افزوده بالا نظیر اتانول می‌باشند. در پروسه تولید اتانول، فاز نخست تخریب ساختار دیواره‌ی سلولی با استفاده از یک روش پیش‌عمل‌آوری مناسب است و در مرحله‌ی بعد، هیدرولیز سلولز و همی‌سلولزها به منوساکارید (قند) هایی نظیر گلوکز و... انجام می‌شود [۲]. در این راستا، یکی از منابعی که می‌تواند به‌عنوان ماده اولیه مورد استفاده قرار گیرد پسماندهای صنعتی حاوی ترکیبات لیگنوسلولزی است.

به‌عنوان‌مثال به‌عنوان، شیرین‌بیان بانام علمی Glycyrrhiza glabra از تیره پروانه آساها (Fabaceae)، گیاهی خودرو و بومی جنوب اروپا، شمال افریقا و نواحی

معتدل آسیا است که از گیاهان علفی چندساله بوده و ارتفاع آن تا یک متر و در نواحی معتدل تا دو متر نیز می‌رسد [۳]. جنس شیرین‌بیان در دنیا دارای ۲۰ گونه و در ایران دارای ۳ گونه است [۴]. پس از عصاره‌گیری صنعتی ریشه این گیاه و استخراج مواد موجود در آن، آنچه بر جای می‌ماند تفاله‌ای است لیگنوسلولزی که غالباً دور ریخته می‌شود و مصرف دیگری برای آن پیش‌بینی نشده است که می‌توان از آن برای تولید محصولاتی با ارزش‌افزوده بالاتر استفاده نمود. در این راستا و به‌منظور دستیابی به محصولات جدید بر پایه کربوهیدرات، پلی‌ساکاریدهای ماده لیگنوسلولزی به دلیل وجود لیگنین، ساختمان منظم و کریستالی و نیز به دلیل پیوندهای فراوانی که در میان اجزای درهم‌پیچیده لیگنوسلولز برقرار است، نمی‌توانند به‌طور مستقیم به قندهای سازنده تجزیه شوند. دراین‌ارتباط و به‌منظور اینکه سلولز در فرآیند قندسازی بیشتر در دسترس قرار گیرد چندین راه وجود دارد که آن را آماده می‌کند تا وقتی به مرحله هیدرولیز وارد شد (مرحله‌ای که قرار است به قندهای ساده تجزیه شود)، آمادگی بیشتری برای تجزیه شدن داشته باشد و یا به‌عبارت‌دیگر، تجزیه‌پذیرتر باشند که به این روش‌ها پیش‌تیمارگفته می‌شود [۵]. در یک طبقه‌بندی کلی، فرآیندهای پیش تیمار جهت تبدیل زیست‌توده به قندهای قابل تخمیر یا انرژی را می‌توان به ۴ نوع تقسیم کرد که عبارت‌اند از: فرآیندهای فیزیکی، شیمیایی، ترموشیمیایی و بیولوژیکی [۶].

به‌طورکلی پیش تیمار اولین گام مهم برای فرایندهای تبدیل سلولز است (شکل ۱) و همین گام مهم به فرایندهای بعدی به‌عنوان‌مثالبه‌عنوان آنزیم‌ها این امکان را می‌دهد تا برای تغییر ساختار زیست‌توده لیگنوسلولزی به سلولز، پلیمر کربوهیدرات را به قندها تخمیر و تبدیل کنند [۷].



شکل ۱- اثر پیش تیمار روی ساختار ترکیبات لیگنوسلولزی [۸، ۹]

لازم به ذکر است که همه روش‌های پیش تیمار چند هدف را دنبال می‌کنند: کاهش اندازه ذرات که به افزایش سطح در دسترس آنزیم منجر می‌شود، افزایش تخلخل لیگنوسلولز (برای نفوذ آنزیم)، تجزیه همی‌سلولز (آزاد کردن زایلوزها)، شکستن ساختارهای کریستالی سلولز (جدا شدن فیبرهای سلولزی از هم و به وجود آوردن انتهای آزاد برای فعالیت آنزیم) و نیز حذف لیگنین و یا جدا کردن آن از سلولز (برای افزایش دسترسی آنزیم) [۱۰].

Li و همکاران (۲۰۱۳)، در تحقیقی قندسازی آنزیمی از Suaeda salsa به‌عنوان یک ماده خام بالقوه جدید برای تولید اتانول زیستی را موردبررسی قراردادند. در این مطالعه که از پیش تیمار اسید رقیق قبل از قندسازی آنزیمی استفاده شده بود نشان داد که درصد بهینه اسید برای منظور فوق ۲/۶ درصد، زمان ۵۰ دقیقه، نسبت مایع به جامد ۸ به ۱ و دمای ۱۲۵ درجه سانتی‌گراد به‌عنوان بهینه در نظر گرفته و نیز Sueada salsa را به‌عنوان یک ماده خام بالقوه برای تولید اتانول زیستی و محصولات با ارزش افزوده‌ی بالا معرفی نمودند [۱۱].

Al-dajani و همکارانش (۲۰۰۹)، خرده چوب‌های صنوبر را در دو حالت با و بدون اسیدسولفوریک به‌منظور استخراج همی‌سلولزها تحت تیمار با آب داغ قرار دادند. نسبت لیکور به خرده چوب ۴:۱ در دماهای ۲۱۰-۱۳۰

درجه سانتی‌گراد و غلظت اسیدسولفوریک ۰/۰۱، ۰/۱ و ۱ درصد و با زمان تیمار ۱/۵، ۳ و ۴/۵ ساعت برای پیش استخراج به کار گرفته شد. درنتیجه برای استخراج همی‌سلولزها، خود هیدرولیز در دمای ۱۵۰ درجه به مدت ۴/۵ ساعت برای استخراج زایلان با بازده منطقی و بدون تخریب زایلوز به فورفورال، به‌عنوان مناسب‌ترین شرایط برگزیده شد. نتایج نشان داد که در حضور اسیدسولفوریک در مقایسه با خود هیدرولیز، همی‌سلولز بیشتری استخراج می‌شود اما اسیدسولفوریک در مقایسه با خود هیدرولیز در دماهای پایین باعث تبدیل بیشتر زایلوز به فورفورال می‌شود [۱۲].

Guo و همکاران (۲۰۰۹)، در یک تحقیق قندسازی آنزیمی از سه ماده اولیه‌ی مختلف کاه برنج، تفاله نیشکر و علف نقره‌ای که با غلظت‌های مختلف اسید رقیق پیش تیمارشده‌اند را به‌منظور بررسی قندسازی آنزیمی موردبررسی قرار دادند. این مطالعه نشان داد که قابلیت هضم آنزیمی به میزان قابل‌توجهی تحت تأثیر محتوای لیگنین از مواد پیش‌تیمارشده و تیمار انجام‌شده در غلظت‌های مختلف اسید رقیق می‌باشد. نتایج با استفاده از مواد اولیه پیش‌تیمارشده با اسیدسولفوریک رقیق ۱، ۲ و ۴ درصد نشان می‌دهد که محتوای لیگنین کمتر منجر به بازده بالای قند و هم‌چنین باعث بهبود سرعت آزادسازی قند در طول قندسازی آنزیمی می‌شود [۱۳].

Ahmed و همکاران (۲۰۱۳)، تأثیر پیش تیمار SCW[1] و اسید رقیق را بر مرفولوژی، قندسازی آنزیمی و شاخص کریستالیته (Crl) پوست جداشده Melaleuca leucadendron موردبررسی قراردادند. مشخص شد که پیش تیمار SCW به‌طور عمده بخش‌های آمورف زیست‌توده را استخراج کرده ازاین‌رو شاخص کریستالیته افزایش یافته است. کریستال زدایی جزئی سلولز و در معرض قرار دادن نانو فیبرهای سالم سلولز برای پیش تیمار SCW در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده شد. از سوی دیگر، پیش تیمار اسید رقیق در ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد یک کاهش بزرگ در شاخص کریستالیته، افزایش در سطح، یک کاهش در مقدار لیگنین و تبلور زدایی سلولز و همچنین پوست‌کنی و تخریب مقداری از نانو فیبرها را نشان داد. اسید رقیق و پیش تیمارهای SCW زیست‌توده در حدود ۴/۵ برابر افزایش در آزادسازی گلوکز نسبت به زیست‌توده تیمار نشده را نتیجه داد [۱۴].

در حال حاضر، بالغبر ۱۰ واحد تولیدی در سطح کشور در زمینه استخراج عصاره ریشه شیرین‌بیان فعالیت دارند که مجموعاً ۲۰۰۰۰ تن پسماند در سال به‌جای می‌گذارند که می‌تواند به‌عنوان یک ماده اولیه لیگنوسلولزی مناسب برای تولید محصولاتی با ارزش‌افزوده بالاتر مورداستفاده قرار گیرد. در این راستا و به‌منظور استفاده از این پسماند جدید، تحقیق حاضر، اثر پیش تیمار آب داغ و اسید رقیق بر تفاله ریشه شیرین‌بیان عصاره‌گیری شده را از منظر بازده قندسازی، به‌عنوان گام اول تولید سوخت‌های زیستی، موردبررسی قرار داده است تا بتوان پتانسیل پسماند فوق‌الذکر را از این جنبه ارزیابی نمود.

مواد و روش‌ها

از ریشه شیرین‌بیان(G. glabra) پس از عصاره‌گیری در کارخانه لیکور یشاستان کرمان، به‌عنوان ماده اولیه پیش هیدرولیز در این تحقیق استفاده شد که بعدازاین به‌عنوان تفاله از آن یاد می‌شود. عملیات پیش هیدرولیز تحت آب داغ، آب داغ و سپس اسیدسولفوریک ۰/۵ درصد و نیز اسیدسولفوریک با درصدهای ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ درصد ($A_{0.5}$، A_1، $A_{1.5}$ و A_2) بر روی تفاله فوق‌الذکر انجام پذیرفت. نمونه‌ها در آب داغ (W) در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد و در سه زمان ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه (W_{30}، W_{60} و W_{90})، در ترکیب آب داغ و اسیدسولفوریک ۰/۵ درصد (WA) در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد و در زمان ۶۰-۳۰ دقیقه ($W_{30}A_{60}$، $W_{60}A_{60}$ و $W_{90}A_{60}$) و در اسیدسولفوریک تنها (A)، در دمای ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد و در زمان ۶۰ دقیقه تحت فرایند پیش هیدرولیز قرار گرفتند. لازم به ذکر است که همه فرایندهای فوق با نسبت مایع پیش هیدرولیز به وزن تفاله ۶ به ۱ انجام شده است. همچنین پس از شستشوی نمونه‌های حاصل از پیش هیدرولیزهای فوق-الذکر، ابتدا درصد بازده فرایند هیدرولیز و سپس میزان افت وزنی نمونه‌ها در اثر فرایند موردنظر بر اساس روابط ۱ و ۲ محاسبه گردید.

1- subcritical water

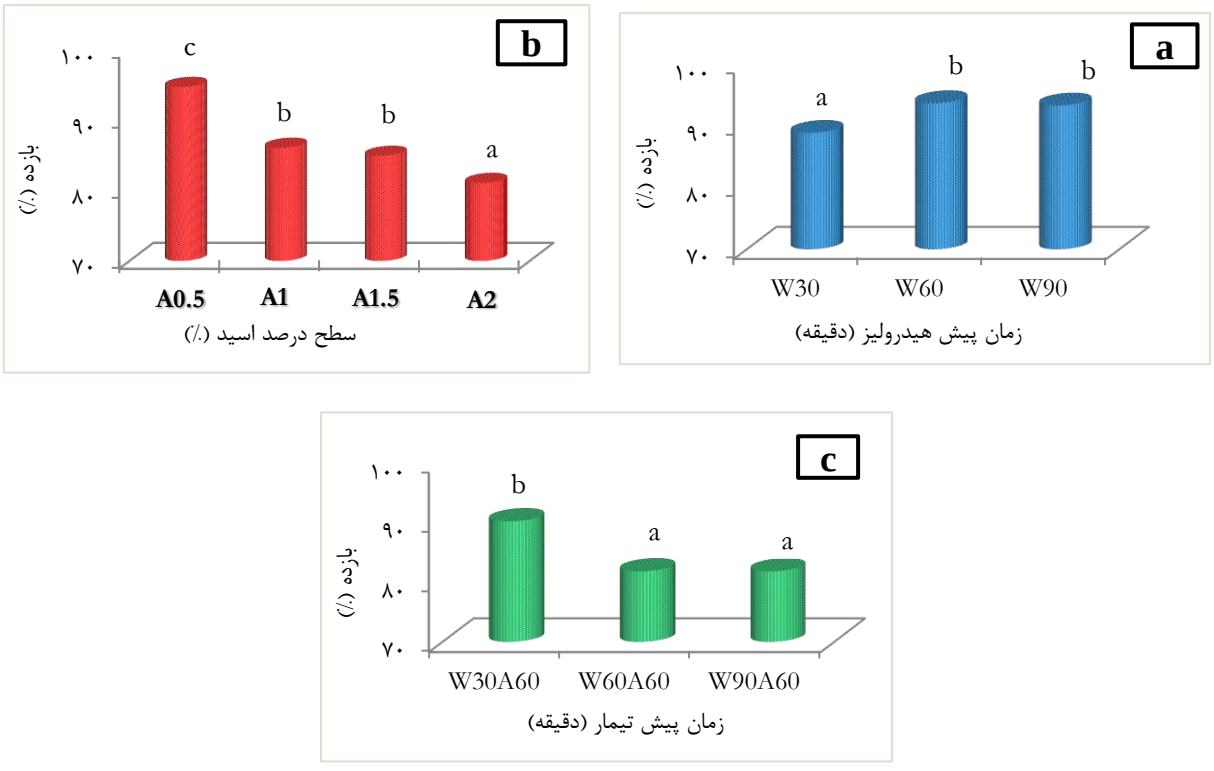
$$\text{بازده \%} = \frac{\text{وزن کاملاً خشک نمونه بعد از هیدرولیز پیش}}{\text{وزن کاملاً خشک اولیه}} \times 100 \quad (۱)$$

$$\text{میزان افت وزنی (\%)} = \frac{\text{وزن کاملاً خشک نمونه بعد از هیدرولیز پیش}-\text{وزن کاملاً خشک اولیه}}{\text{وزن کاملاً خشک اولیه}} \times 100 \quad (۲)$$

سپس نمونه‌های پیش هیدرولیز شده توسط دستگاه آسیاب به پودر تبدیل‌شده و پس از طبقه‌بندی آن به‌وسیله مش‌های مختلف (۴۰، ۶۰ و ۸۰)، نمونه‌هایی جهت تعیین ترکیبات شیمیایی تفاله ریشه شیرین‌بیان بر اساس استانداردهای مربوطه مورداستفاده قرار گرفت. در این راستا، درصد مواد استخراجی (قابل‌حل در الکل و استن) بر اساس استاندارد T 264 cm-07، درصد لیگنین بر اساس استاندارد T 222 om-06، درصد خاکستر بر اساس استاندارد T211 om-93 و درصد هولوسلولز بر اساس استاندارد فرانسوی SNPE انجام شد.

نتایج و بحث

همان‌گونه که در شکل ۱ دیده می‌شود در تیمار تفاله ریشه شیرین‌بیان با آب داغ (قسمت a)، با افزایش زمان، بازده پیش هیدرولیز افزایش یافته است. هرچند زمان ۹۰ دقیقه اندکی کاهش نسبت به زمان ۶۰ دقیقه را نشان می‌دهد ولی این کاهش ازنظر آماری معنی‌دار نیست. دلیل افزایش بازده به دلیل افت وزنی کمتر ریشه شیرین‌بیان در زمان‌های بالاتر است (شکل ۲a). همچنین مطابق بخش a شکل‌های ۳ و ۴ این موضوع می‌تواند ناشی از رسوب مجدد مواد استخراجی و مواد معدنی موجود در ریشه شیرین‌بیان نیز باشد که پس از استخراج در زمان‌های بالاتر مجدداً بر روی الیاف تراکم حاصل نموده‌اند. قبل ذکر آنکه آب داغ باعث تورم نمونه‌ها شده (افزایش تخلخل) و مواد قابل‌حل در آب گرم و تا حدودی همی‌سلولزها را جدا کرده و حل می‌کند که با افزایش زمان پیش هیدرولیز این امر بیشتر جلوه‌گر می‌شود [۱۰] و به نظر می‌رسد که این همی‌سلولزها، در زمان‌های بالاتر، مجدداً بر روی الیاف رسوب‌کرده‌اند.

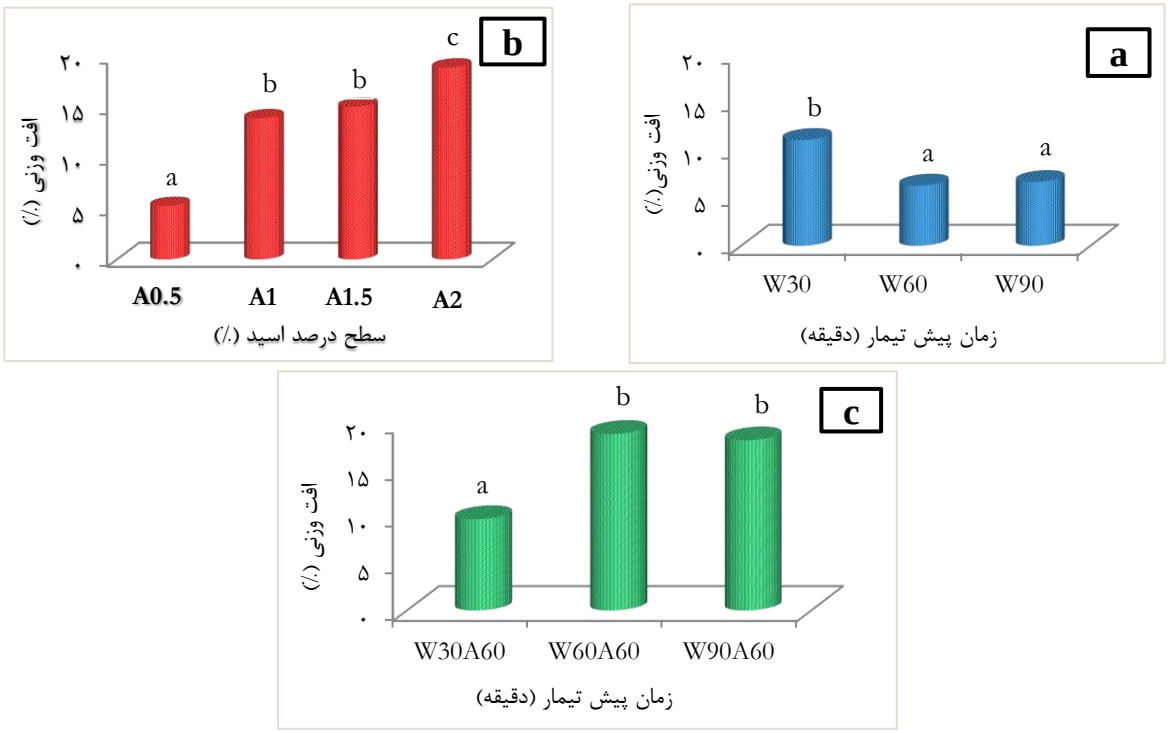


شکل ۱- بازده پیش هیدرولیز نمونه‌ها در شرایط مختلف

در پیش هیدرولیز با اسیدسولفوریک (قسمت b)، مشاهده می‌شود که با افزایش سطح درصد اسیدسولفوریک از ۰/۵ درصد به ۲ درصد، بازده کاهش یافته است. از آنجائی که اسید بیشتر بر روی همی‌سلولزها اثر تخریبی دارد، با افزایش درصد مصرف اسید، میزان تخریب همی‌سلولزها افزایش یافته و بازده کاهش می‌یابد که این روند را در شکل مذکور می‌توان مشاهده کرد [۱۵]. همچنین در نمونه‌هایی که ابتدا با آب داغ و سپس با اسیدسولفوریک ۰/۵ درصد پیش هیدرولیز شده‌اند (قسمت c) نیز روندی مشابه با شکل b مشاهده می‌شود.

با افزایش زمان پیش تیمار (قسمت c)، بازده سیر نزولی نشان می‌دهد؛ زیرا با افزایش زمان واکنش‌های بین مایع پخت (آب) و ماده سلولی بهتر و سریع‌تر صورت گرفته و ترکیبات حاصل از تجزیه ماده و انحلال آن ازجمله لیگنین و مقدار کمی همی‌سلولز و سلولز و نیز ترکیبات معدنی از خمیرکاغذ جدا شده و وارد مایع پخت (لیکور) می‌گردند؛ بنابراین با افزایش زمان، بازده نمونه کاهش می‌یابد [۱۶].

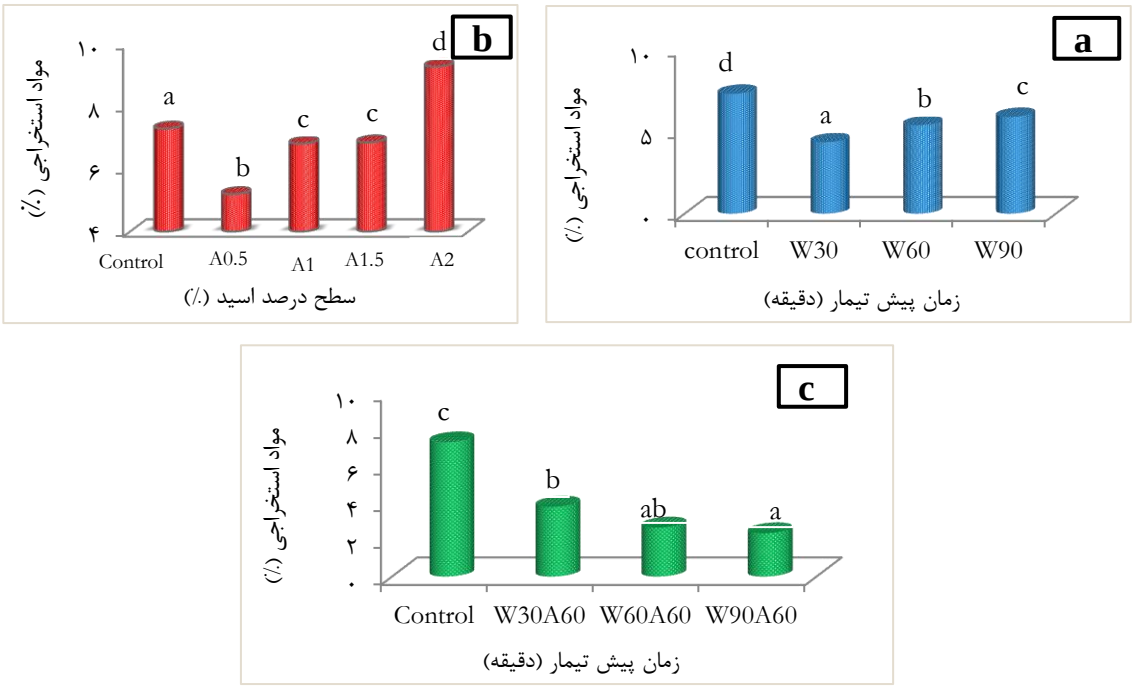
همچنین، شکل ۲ نتایج حاصل از افت وزنی ریشه شیرین‌بیان را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش زمان پیش تیمار روند افت وزنی در جهت عکس روند بازده است. بدیهی است که افت وزنی کمتر به معنای بالاتر بودن بازده است.



شکل ۲- افت وزنی حاصل از پیش هیدرولیز با شرایط مختلف

شکل ۳ نتایج حاصل از پیش هیدرولیزهای مختلف حاصل از مواد استخراجی قابل حل در الکل و استن را نشان می‌دهد. در قسمت a نمونه شاهد دارای بیشترین درصد مواد استخراجی است. در زمان ۳۰ دقیقه درصد مواد استخراجی دارای کمترین میزان است و با افزایش زمان به ۶۰ و ۹۰ دقیقه درصد مواد استخراجی اندکی افزایش یافته به‌طوری‌که از میزان شاهد مقدار آن کمتر است. آب داغ به‌تنهایی فقط باعث بازشدن الیاف از هم شده و باعث جدا شدن بعضی از ترکیبات می‌شود و بنابراین این ترکیبات بر روی الیاف رسوب می‌کند و این افزایش را نشان می‌دهد. همچنین شکل درصد بازده و افت وزنی نیز تأییدکننده این مطلب است.

شکل b افزایش سطح درصد اسید بر روی درصد مواد استخراجی را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با افزایش سطح درصد اسید، حضور مواد استخراجی افزایش یافته است به‌طوری‌که سطح اسید ۰/۵ درصد دارای کمترین درصد مواد استخراجی و سطح اسید ۲ درصد دارای بیشترین درصد مواد استخراجی است.



شکل ۳- درصد مواد استخراجی نمونه‌های با پیش هیدرولیزهای مختلف

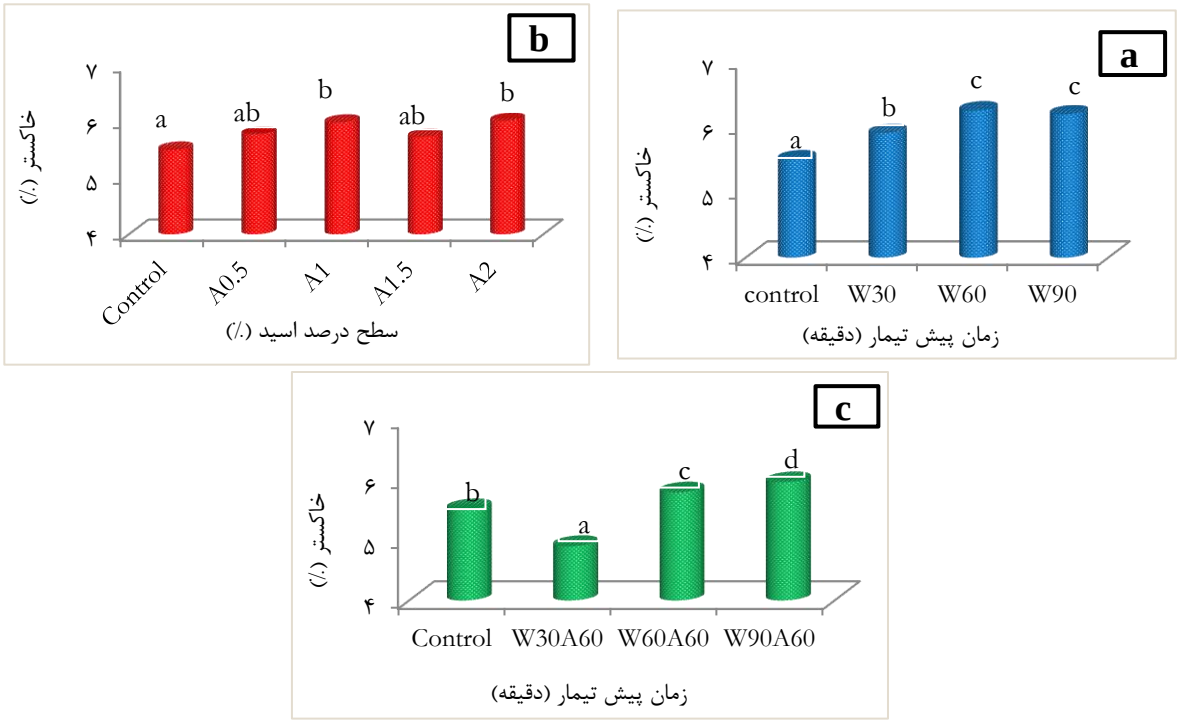
در قسمت c، مشاهده می‌شود که استفاده از آب داغ در زمان‌های مختلف و سپس استفاده از اسیدسولفوریک ۰/۵ درصد در زمان ۶۰ دقیقه باعث کاهش درصد مواد استخراجی شده است. دلیل این امر می‌تواند ناشی از خروج بیشتر مواد استخراجی و لیگنین، در اثر استفاده از اسید به همراه آب داغ، باشد (شکل ۵). از سوی دیگر، در درجه حرارت بالا و فشار، آب به‌عنوان یک عامل تجزیه‌کننده مواد آلی عمل نموده و این امر در مجاورت اسید تشدید شده است [۱۷].

شکل ۴ نتایج حاصل از پیش هیدرولیزهای مختلف حاصل از درصد خاکستر را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل قسمت a مشخص است با افزایش زمان پیش تیمار درصد خاکستر نیز سیر افزایشی داشته است به‌جز در تیمار W_{90} که اندکی کاهش نسبت به تیمار W_{60} را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج ارائه‌شده در اشکال ۳ و ۵، به نظر می‌رسد پیش تیمار با آب داغ بیشتر بر روی مواد استخراجی و لیگنین اثرگذار بوده و باعث خروج بیشتر آن‌ها گردیده و لذا با خروج بیشتر آن‌ها نسبت درصد مواد معدنی (خاکستر) در مقایسه با سایر ترکیبات بیشتر نشان شده است. گفتنی است با توجه به نتایج به‌دست‌آمده اساساً به معنای افزایش درصد خاکستر در تیمارهای موردبررسی نبوده است.

در قسمت b با افزایش سطح درصد اسید، درمجموع درصد خاکستر افزایش می‌یابد به‌طوری‌که در تیمار A_1 بیشترین درصد خاکستر و تیمار $A_{1.5}$ کمترین درصد خاکستر را دارا است.

نتایج قسمت c شکل مذکور نشان می‌دهد که استفاده از تیمار آب داغ با زمان‌های مختلف و سپس استفاده از سطح ثابت اسید، سیر افزایشی را برای تیمارها در مورد درصد خاکستر در پی دارد و تنها $W_{30}A_{60}$ نسبت به نمونه شاهد از درصد خاکستر پایین‌تری برخوردار است. استفاده از آب داغ در مرحله‌ی اول باعث تورم الیاف شده و استفاده

از اسید در مرحله ۲ باعث تخریب دیواره‌ی سلولی شده بطوریکه مقایسه نتایج شکل ۴ و ۶ نشان می‌دهد که هر جا درصد هولوسلولز بیشتر باشد مقدار خاکستر پائین تر و هر جا کمتر باشد مقدار خاکستر بیشتر است.



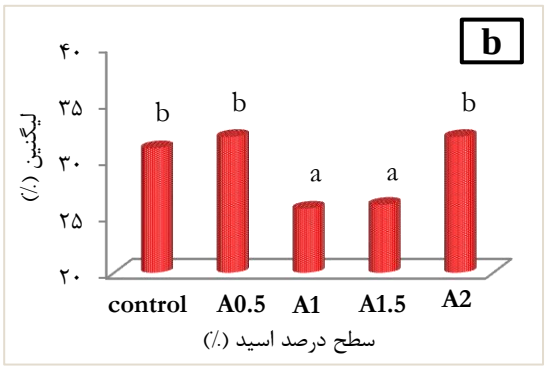
شکل ۴- درصد خاکستر نمونه‌های با پیش هیدرولیزهای مختلف

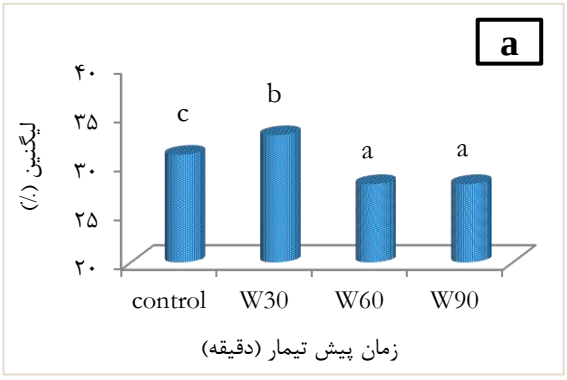
درصد لیگنین نمونه‌های پیش هیدرولیز شده در شکل ۵ نشان داده‌شده است. همه شرایط پیش تیمار در قسمت‌های a، b و c شکل مذکور از روند مشابهی پیروی می‌کنند. شکل a نشان می‌دهد که در استفاده از آب داغ، افزایش زمان باعث خروج بیشتر لیگنین شده است. لازم به ذکر است که افزایش احتمالی لیگنین در زمان ۳۰ دقیقه ناشی از خروج مواد استخراجی است که درصد لیگنین را به‌صورت محاسباتی بیشتر نشان می‌دهد که این موضوع در مورداستفاده از اسید به میزان ۰/۵ درصد و نیز استفاده توأم آب داغ و اسید (تیمار $W_{30}A_{60}$) نیز مشاهده می‌شود (شکل b و c). اساساً استفاده از اسید در تیمارهای مختلف منجر به خروج لیگنین گردیده است و تنها در مورد تیمار اسید ۲٪ مشاهده می‌شود که لیگنین در خمیر زیاد شده که می‌تواند ناشی از تخریب کربوهیدرات‌ها باشد زیرا با افزایش تخریب کربوهیدرات‌ها گروه‌های اسیدی جدید به وجود می‌آیند که این امر با افت بیشتر pH باعث تراکم مجدد لیگنین بر روی سطح الیاف می‌گردد [۱۸].

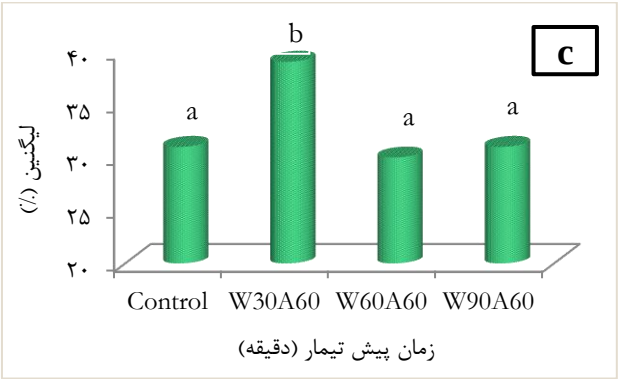
با افزایش زمان پیش هیدرولیز، درصد فعال اسید باقیمانده در مایع سیاه به‌سرعت کاهش می‌یابد زیرا مایع پیش تیمار فرصت کافی برای نفوذ در الیاف سلولزی را پیداکرده و واکنش انجام داده و سبب جدا شدن الیاف از یکدیگر می‌شود؛ بنابراین مقدار زیادی از اسید فعال موجود در محیط کاسته شده و برای جداسازی لیگنین مصرف می‌گردد. به میزان دلیل درصد لیگنین با افزایش زمان پیش هیدرولیز کاهش می‌یابد [۱۹].

زیاد کردن مواد شیمیایی (شکل b)، سرعت لیگنین‌زدایی را افزایش می‌دهد. سرعت واکنش ترکیبات تشکیل‌دهنده الیاف با مایع پیش تیمار، به دلیل زیادشدن غلظت اسیدسولفوریک، بیشتر می‌شود؛ بنابراین، جدا شدن لیگنین شدت می‌یابد که شکل بازده نیز تأییدکننده این مطلب است. در اثر اعمال تیمار اسید رقیق (۰/۵ درصد) درصد بالایی از سلولز و با مقدار کمی لیگنین به‌وسیله تیمار

با اسید رقیق تخریب‌شده که نشان می‌دهد پیوند عرضی بین لیگنین و همی‌سلولز به حداقل رسیده است [۲۰].







شکل ۵- درصد لیگنین پیش هیدرولیزهای مختلف

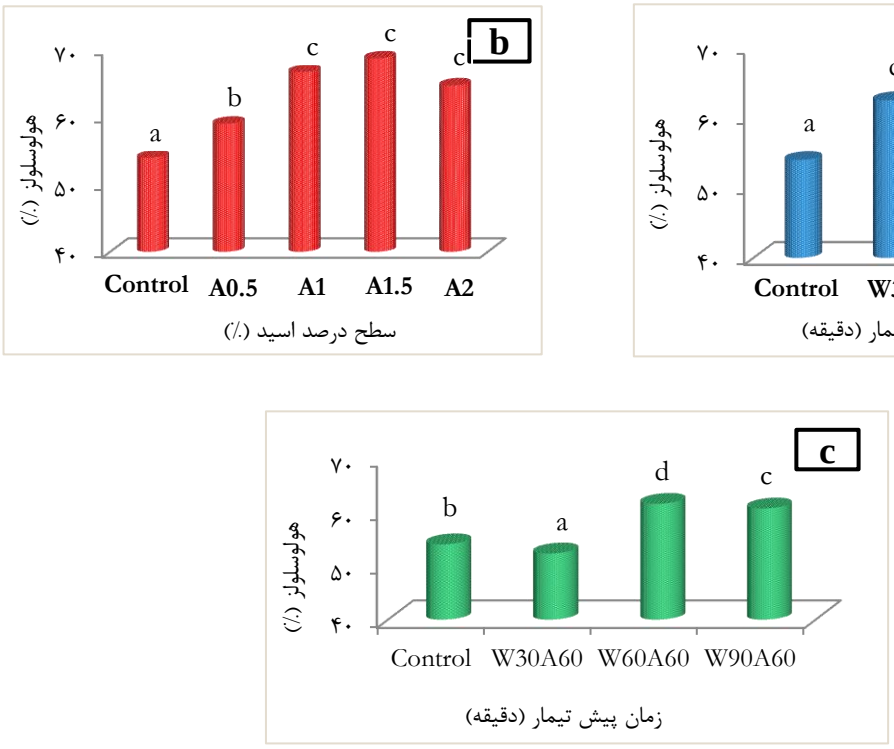
در مدت‌زمان انجام پیش تیمار اسیدی، لیگنین به‌سرعت در محیط اسیدی رسوب می‌کند. میزان رسوب لیگنین حل‌شده در پیش تیمار اسیدی، سطح درصد اسید ۲ درصد به نسبت اسید ۱ درصد بیشتر و واضح‌تر است. در جریان پیش تیمار شیمیایی، همی‌سلولز و یا لیگنین ممکن است به مونومرهای سازنده تجزیه شوند. همچنین، برهم‌کنش لیگنین- سلولز- همی‌سلولز نیز تا حدودی از میان می‌رود و به همین دلیل زیست‌توده بیشتر برای هیدرولیز آنزیمی آماده می‌شود [۶]. همچنین در قسمت a پیش تیمار منجر به تشکیل زیست‌توده با ساختار فیبری بسیار متخلخل در ارتباط با کاهش لیگنین و گروه‌های استیل می‌شود [۲۱].

با کنار هم دیدن شکل‌های بازده، خاکستر و لیگنین (b) ملاحظه می‌شود که افزایش غلظت اسید به‌ویژه در تیمار A_2 علیرغم داشتن لیگنین بالاتر در مقایسه با سایر تیمارها، ولی به دلیل داشتن بازده مناسب و خاکستر کمتر می‌تواند مطلوب‌تر باشد. همچنین شکل (c) نشان می‌دهد که تیمار ترکیبی ($W_{60}A_{60}$) به‌طورکلی به دلیل داشتن بازده مناسب (شکل ۱)، خاکستر پایین (شکل ۴) و داشتن محدوده‌های لیگنین مناسب مطلوب است.

شکل ۶، درصد هولوسلولز نمونه‌هایی که تحت پیش هیدرولیز قرارگرفته‌اند را نشان می‌دهد. در قسمت a، با افزایش زمان پیش هیدرولیز، درصد هولوسلولز از روند مشخصی پیروی نمی‌کند و طبیعی است که هرچه زمان کمتر باشد اثر تخریبی بر روی کربوهیدرات‌ها کمتر است. هدف استفاده از آب داغ حل کردن مواد همی سلولزی برای بهتر در معرض قرار گرفتن سلولز زیست‌توده و جلوگیری از تشکیل مواد بازدارنده است. در این روش میزان محصولات حل‌شده زیاد ولی از غلظت کمتری برخوردار است. همچنین در این روش میزان حل شدن زایلان زیاد خواهد بود [۱۵].

با نگاهی به شکل b می‌توان دریافت که هرچه سطح درصد اسیدسولفوریک افزایش یابد میزان درصد هولوسلولز نیز افزایش‌یافته است به‌طوری‌که سطح اسید ۱/۵ درصد از

میزان هولوسلولز بالاتری برخوردار است. به جزء در سطح اسیدسولفوریک ۲ درصد (A_2) که نسبت به تیمار قبلی خود ($A_{1/5}$) از درصد هولوسلولز پایین‌تری برخوردار است؛ که این امر می‌تواند به این دلیل باشد که با زیاد کردن درصد مواد شیمیایی، سرعت لیگنین‌زدایی افزایش‌یافته و بر جداسازی سریع سلولز اثر می‌گذارد. سرعت واکنش ترکیبات تشکیل‌دهنده الیاف با لیکور، به دلیل زیادشدن غلظت اسید، بیشتر می‌شود؛ بنابراین، تخریب و حل شدن کربوهیدرات‌ها شدت می‌یابد. به‌طورکلی با استفاده از اسیدهای رقیق در پیش تیمار شرایط واکنش باعث حذف قابل توجهی از همی‌سلولز و لیگنین می‌شود [۱۷].



شکل ۶-درصد هولوسلولز نمونه‌های پیش هیدرولیز شده

اصلی‌ترین واکنش در مدت زمان استفاده از اسید، هیدرولیز مواد همی‌سلولزی مخصوصاً زایلان است چراکه گلوکومانان به نسبت زایلان در مقابل اسید مقاوم‌تر است [۱۵]. میزان حل شدن اجزای همی‌سلولزی در پیش تیمار اسیدی با غلظت بیشتر نسبت به اسید رقیق‌تر بیشتر و واضح‌تر است.

در شکل c تیمار ($W_{60}A_{60}$) از میزان هولوسلولز بالاتری برخوردار است. همچنین این شکل نشان می‌دهد که با تغییر سطح تیمارها، اختلاف معنی‌داری بین تیمارها مشاهده‌شده است. اضافه کردن اسید بعد از پیش تیمار با آب داغ، کاتالیز کردن عمل حل شدن همی‌سلولز، پایین آوردن دمای موردنیاز فرایند و هیدرولیز شدن بهتر آنزیمی را باعث می‌شود. به عبارتی این روش پیش تیمار، تجزیه همی‌سلولز (آزاد کردن زایلوزها از همی‌سلولز) را به دنبال دارد [۱۰]. در حضور اسیدسولفوریک، همی‌سلولز بیشتری استخراج می‌شود اما اسیدسولفوریک در دماهای پایین باعث تبدیل بیشتر زایلوز به فورفورال می‌شود [۱۲].

در مورد هولوسلولز (a) نتایج به‌دست‌آمده نشان می‌دهد که تیمار W_{60}، هرچند دارای مقادیر بازده بالاتر و لیگنین کمتری است ولی از مقدار هولوسلولز پایین‌تری برخوردار است. لذا با مقایسه شکل‌های ۱، ۳ و ۶، شکل‌های مربوط به بازده و مواد استخراجی و هولوسلولز

برای این نوع تیمار مشاهده می‌شود که تیمار W_{30} می‌تواند مطلوب‌تر باشد. با مقایسه شکل‌های (b) حاصل از آزمون‌های مختلف قبلی نشان می‌دهد که اولاً تیمار A_2 از سطح هولوسلولز بالا و لیگنین در نمونه‌های حاصل از این سطح از تیمار، از مقدار پایین‌تری برخوردار است. همچنین از سطح مواد استخراجی و لیگنین قابل قبولی برخوردار است.

ازآنجایی‌که بر اساس شکل‌های (c) اشکال ۱، ۳، ۵ و ۶ خمیر حاصل از تیمار ترکیبی (WA)، سطح تیمار ($W_{60}A_{60}$) به ترتیب از بازده مناسب، مواد استخراجی قابل‌قبول، درصد لیگنین پایین‌تر برخوردار است و نیز با توجه به وجود اختلاف معنی‌دار بین تیمارهای با درصد هولوسلولز بالا گزینه مناسب برای این تیمار، سطح ($W_{60}A_{60}$) پیشنهاد می‌گردد.

نتیجه‌گیری

این تحقیق با تمرکز بر تأثیر پیش تیمار آب داغ و اسید رقیق بر ویژگی‌های شیمیایی ریشه شیرین‌بیان به دنبال دستیابی به شرایط بهینه پیش تیمار بوده است تا ضمن تولید محصولی با کیفیت مطلوب، از آن بتوان در تولید اتانول زیستی و مراحل مختلف قندسازی استفاده نمود. لذا بر اساس نتایج به‌دست‌آمده از کلیه شرایط پیش هیدرولیز و آزمودن دامنه گسترده‌ای از ویژگی‌های ساختاری خمیرهای حاصله و نیز به ترتیب با اولویت قرار دادن مقدار هولوسلولز، مواد استخراجی، درصد لیگنین، خاکستر، بازده و افت وزنی برای هر نوع تیمار به‌طور خلاصه به شرایط ذیل دست یافت:

در مورد تیمار آب داغ: تیمار W_{30} گزینه مناسبی برای انجام پیش هیدرولیز است.

در مورد تیمار اسیدسولفوریک: سطح اسید ۲ درصد (A_2) گزینه مناسبی برای پیش هیدرولیز است.

در مورد تیمار ترکیبی (آب داغ و اسیدسولفوریک): سطح تیمار ($W_{60}A_{60}$) برای انجام پیش هیدرولیز مناسب است.

در پایان با کنار هم گذاشتن تمام تیمارها (W، A و WA) و مشاهده آزمون‌های شکل‌های هرکدام از آن‌ها می‌توان اینطور نتیجه گرفت که تیمار اسید (A_2) از عملکرد بالاتری نسبت به بقیه تیمارها برخوردار بوده و لذا این سطح از تیمار برای انجام پیش هیدرولیز پیشنهاد می‌شود.

مراجع

[1] Inoue, S.and Yoshimura, T., 2009. Hydrothermal treatment with phosphoric acid for enzymatic saccharification of rice straw. The 6th Biomass-Asia Workshop, 18-19 November, Hiroshima.

[2] Endo, T., Tanaka, N., Sakai, M., Teramoto, Y. and Lee, S.H., 2006. Enhancement mechanism of enzymatic saccharification of wood by mechanochemical treatment. In: the Third Biomass-Asia Workshop, 11/15-17, Tokyo and Tsukuba, p. 105.

[3] Jatav, V. S. K., 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.

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

[5] Ranaey Siyadat, A., Niknam, K. and Barshan Tashnizi, M., 2011. Cellulase key of energy, Industrial Research and Training Centre of Iran, First Edition, Tehran, 679p. (In Persian).

[6] Wood, T. M. and Mccrae, S. i., 1978. The Cellulose of Trichoderma Koningii. Biochemistry Journal, 171: 61-72.

[7] Vijai, K. G. and Maria, G. T., 2013. Biofuel technologies, Springer-Verlog, Berlin Heidelberg, 534p.

[8] Mosier, N., Wyman, C., Dale, B., Elander, R., Lee, Y. Y., Holtzapple, M. and Ladisch, M., 2005. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. Bioresource Technology, 96(6): 673–686.

[9] Taherzade, M. and Karimi, k., 2008. Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogass Production. International Journal of Molecular Sciences, 9: 1621- 1651.

[10] Sendelius, J., 2005. Steam Pretreatment optimization for Sugarcane Bagass in bioethanol production, M.Sc. thesis, Lund Institute of technology, Lund University, Sweden.

[11] 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 Enjineers, 44 (6): 904-910.

[12] Al-dajani., Waleed, W. and Ulrike, W., 2009. Pre-extraction of hemicelluloses and subsequent kraft pulping, Part II: acid and autohydrolysis. TAPPI Journal,8: 30-37.

[13] Guo, G.L., Hsu, D.Ch., Chen, W.H., Chen, W. and Hwang, W.S., 2009. Characterization of enzymatic saccharification for acid-pretreatedlignocellulosic materials with different lignin composition. Enzyme and Microbial Technology, 45: 80–87.

[14] Ahmed, I. A., Santoso, Sh. P., Tran-Nguyen, Ph. L. H., Ismadji, S. and JU, Y., 2013. Impact of pretreatments on morphology and enzymatic saccharification of shedding bark of Melalenca Leucadendron. Bioresource Technology, 139: 410- 414.

[15] Rabbani Esfahani, M., 2010. Compare the types of pretreatment of lignocellulosic biomass to ethanol to natural biological method, 8th Iranian student conference of chemical engineering, technical faculty, Razi University, Kermanshah. (In Persian).

[16] Hossein, M. A., 2011. C Investigation on Properties of Soda and Soda/AQ Pulps from Corn Stalk. Journal of Wood & Forest Science and Technology, 18(2): 57-72. (In Persian).

[17] Teramoto, Y., Tanaka, N., Lee, S.H. and Endo, T., 2008. Pretreatment of Eucalyptus Wood Chips for Enzymatic Saccharification Using Combined Sulfuric Acid-Free Ethanol Cooking and Ball Milling. Biotechnology and Bioengineering, 99: 75-85.

[18] Rasooly Garmaroody, E., 2011. The Effect of Wood Biological Pre-treatment on kraft Pulp and Paper Properties of Hornbeam and Poplar, Ph.D. Thesis, Gorrgan university of Agricultural Sciences and Natural resources. (In Persian).

[19] Fooladi, H., 2011. Optimization of Cotton Linter Pulping for α Cellulose production (case study: Parchin chemical industries Co.), shid Beheshti University .(In Persian).

[20] Wang, W., Yuan, T., Cui, B. and Dai, Y., 2013. Investigating lignin and hemicellulose in white rot fungus-pretreated wood that affect enzymatic hydrolysis. Bioresource Technology, 134: 381–385.

[21]Uju Abe, K., Uemura, N., Oshima, T., Goto, M. and Kamiya, N., 2013. Peraceticacid-ionic saccharification of lignocellulosic biomass. Bioresource Technology, 134: 87-94.

Effect of hot water and dilute acid pretreatment on the chemical properties of liquorice root

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

[1] Assistant professor, Department of Cellulose and Paper Technology, Shahid Beheshti University, Zirab campus, Savad koh, Mazandaran, Iran.

[2] MSc. Student, Department of Cellulose and Paper Technology, Shahid Beheshti University, Zirab campus, Savad koh, Mazandaran, Iran.

[3] Assistant professor, Department of Cellulose and Paper Technology, Shahid Beheshti University, Zirab campus, Savad koh, Mazandaran, Iran.

[4] Assistant professor, Department of Cellulose and Paper Technology, Shahid Beheshti University, Zirab campus, Savad koh, Mazandaran, Iran.

[5] Associated professor, Department of Wood and Paper Science and Technology , Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Alborz, Iran.

Corresponding author:
H_kermanian@sbu.ac.ir

Received: 2015.09.16
Accepted: 2015.10.25

Abstract

In this study, previously extracted liquorice root was pre-hydrolyzed and the resulting chemical compositions (extractives, lignin content, holocellulose percent), the hydrolysis process yield and weight loss were measured. Pre-hydrolysis process was done by hot water, followed by 0.5 percent sulfuric acid and also alone sulfuric acid with different concentrations (0.5, 1, 1.5 and 2 percent). The samples were pre-hydrolyzed in hot water at 150 °C and 30, 60 and 90 minutes as well as in the mixture of hot water and 0.5 % sulfuric acid at 150 °C and 30 minutes and also in pure sulfuric acid, at 130 °C and at 60 minutes. The results showed that the pre-hydrolyzed treatment with hot water in 60 minutes was the best treatment in respect of weight loss, lignin content and holocellulose percent. Also, in the case of pre-treatment with sulfuric acid, 2% level of acid was a good option in terms of maximum holocellulose percent and minimum lignin content, so it can be suggested to produce higher value-added products such as bioethanol from licorice root.

Keywords: licorice root, pre-hydrolysis, biomass, hot water, dilute acid.