تیمار باگاس با استفاده از حلال‌های یوتکتیک اسید اگزالیک-کولین‌کلراید و اسید لاکتیک-کولین‌کلراید

جلال شاخص[۱]
یحیی همزه[۲*]
علی عبدالخانی[۳]

[۱] دانشجوی دکتری مهندسی علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

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

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

مسئول مکاتبات:
hamzeh@ut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۳/۲۹
تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۴/۲۲

چکیده

کربوهیدرات‌های باگاس که عمدتاً شامل سلولز و همی‌سلولزها هستند، مواد اولیه مهمی در صنایع شیمیایی می‌باشند؛ چون آنها در مقادیر عظیم از زیست‌توده قابل تهیه‌اند و این موضوع کاربردشان را در مقیاس‌های بزرگ تسهیل کرده است. استحصال و خالص‌سازی ترکیبات شیمیایی موجود در زیست‌توده‌ها کاری دشوار، پرهزینه و مستلزم استفاده از روش‌های پیچیده و مواد و حلال‌های مختلف و مضر برای محیط زیست می‌باشد. لذا پژوهشگران به‌دنبال یافتن ترکیبات و فرایندهایی ساده‌تر، کم هزینه و کم خطرتر و البته دوست‌دار محیط زیست می‌باشند. اخیرا استفاده از حلال‌های یوتکتیک عمیق به‌عنوان یکی از این روش‌ها در فرایندپذیری زیست‌توده‌ها گزارش شده است. این پژوهش به بررسی تاثیرات استفاده از حلال‌های یوتکتیک جدید اسید اگزالیک-کولین‌کلراید و اسید لاکتیک-کولین کلراید در تیمار باگاس نیشکر پرداخته است. نتایج نشان داد که این حلال‌های نوین در انحلال و استخراج کربوهیدرات‌های کوتاه زنجیر و آمورف، بالاخص همی‌سلولزها موثر بوده به‌طوریکه بازده نهایی به‌ترتیب به حدود ۵۰ و ۵۹٪ کاهش یافته و بخش عمده این افت مربوط به همی‌سلولزها بود. نسبت سلولز موجود در هولوسلولز در تمامی تیمارها افزایش یافته و به حدود ۹۰٪ رسیده است. حلال اسید لاکتیک-کولین کلراید در انحلال لیگنین موثرتر بوده به‌طوری‌که میزان لیگنین به ۶/۲٪ کاهش یافت، اما حلال اسید اگزالیک-کولین‌کلراید در حذف لیگنین عملکرد خوبی نداشت و حداقل میزان لیگنین در ماده تیمارشده در حدود ۱۱٪ بود. همچنین افت گرانروی خمیرکاغذ سلولزی حاصل از تیمار اسید لاکتیک-کولین کلراید نسبت به اسید اگزالیک-کولین‌کلراید خیلی کمتر بود، به‌طوری‌که گرانروی خمیرکاغذ سلولزی حاصل از این دو تیمار به‌ترتیب ۱۱/۱ و ۴/۳ سانتی‌پواز بود.

واژگان کلیدی: باگاس، حلال یوتکتیک، اسید اگزالیک، اسید لاکتیک، کولین‌کلراید، لیگنین.

مقدمه

به لحاظ تئوری، از فیبر هر نوع گیاهی می‌توان در تولید کاغذ استفاده کرد. البته استفاده از انواع مشخصی از الیاف هنگامی که مشکلاتی در کیفیت مواد و قوانین اقتصادی و زیست محیطی وجود دارد، بسیار مشکل است. سوابق تحقیق [۱، ۲] نشان می‌دهند که انواع مختلفی از مواد فیبری به میزان کافی در محل مناسبی موجود بوده و قیمت مناسبی دارند و دست کم می‌توان از آنها به‌طور

تجاری برای تهیه خمیرکاغذ استفاده کرد. باگاس، کاه غلات، ساقه ذرت، ساقه پنبه، جوت و کنف از این دسته هستند. در این بین، باگاس به‌عنوان یکی از مواد اولیه با اهمیت در صنعت خمیرکاغذ جهان تبدیل شده است، که علت را می‌توان به وجود توده‌های بزرگ مادهٔ آن در یک منطقه مشخص که سبب کاهش هزینه حمل به کارخانه شده، خصوصیات نسبتاً خوب فیبری و شیمیایی و همچنین اجرای پیش‌تیمار ابتدایی توسط کارخانه تولید شکر برروی آن مرتبط دانست. به نظر می‌رسد باگاس به‌عنوان یکی از مواد اولیه با اهمیت در صنعت خمیرکاغذ جهان مطرح باشد، در سال ۱۹۸۷ باگاس ۱٪ از ماده اولیهٔ سلولزی جهان را تولید می‌کرد. طرح‌های توسعه‌ای زیادی نیز برای احداث کارخانه‌های خمیرکاغذ از باگاس در بیشتر نقاط جهان در دست اقدام می‌باشد [۱، ۲]. از رایج‌ترین روش‌های تولید خمیرکاغذ شیمیایی می‌توان به خمیرکاغذسازی کرافت و سودا اشاره نمود. فرایند تهیهٔ خمیرکاغذ سودا به‌دلیل سادگی در مواد شیمیایی مصرفی و همچنین سادگی فرایند تولید خمیرکاغذ و بازیابی مواد شیمیایی مصرفی، از پرکاربردترین فرایندهای تهیهٔ خمیرکاغذ شیمیایی برای مواد غیرچوبی است [۳، ۴].

اخیراً، محققان به بررسی مواد و فرایندهایی نوین و کاملاً متفاوت برای خالص‌سازی مواد لیگنوسلولزی پرداخته‌اند [۵-۱۴]. در این بین می‌توان به مطالعاتی که برروی تولید و ارزیابی حلال‌های سبز انجام شده اشاره کرد. درواقع حلال‌های سبز باید کم و بیش تابع ویژگی‌هایی شامل حداقل تولید مواد شیمیایی سمی و خطرناک، فرایند ایمن، حلال‌ها و مواد شیمیایی کمکی ایمن‌تر، بازده بالاتر انرژی، کاهش مشتقات تولید، زیست تخریب‌پذیری و ... باشند [۵].

امروزه حلال‌های سبز در تحقیقات و صنعت به‌طور گسترده استفاده می‌شوند. مهمترین مزیت استفاده از این حلال‌ها سازگاری با محیط زیست است. جایگزین‌های سبز جدید برای حلال‌های سنتی از این جهت حائز اهمیت است که قابلیت استفاده در بیشتر فرایندهای سنتزی را دارا بوده و به‌علاوه، سبب جلوگیری از خطرات و مشکلات حلال‌های معمول، شامل سمیت، اشتعال‌پذیری، خورندگی، فراریت می‌شوند [۹]. سیستم‌های انحلالی مهمی که اخیراً تحت عنوان حلال سبز مورد توجه قرار گرفته‌اند شامل مایعات یونی (ILs)[1]، حلال‌های فوق بحرانی (SCFs)[2]، حلال‌های فلوئوری‌شده[3]، حلال‌های یوتکتیک عمیق (DES)[4]، حلال‌های مشتق‌شده از زیست توده[5](BDS)، آب، و سیستم‌های بدون حلال می‌باشند [۵]. در زمینه شیمی کربوهیدرات‌ها، حلال‌های سبز برای خیلی از کاربردها مورد توجه قرار گرفته‌اند و یکی از حلال‌هایی که بیشتر در این زمینه مورد بررسی قرار گرفته است، مایعات یونی می‌باشد [۵]. از مزایایی مایعات یونی، ترکیب مختلف آنیون‌ها و کاتیون‌ها است، اگرچه مشکلات زیست محیطی یکی از موانع رشد استفاده از حلال‌های یونی می‌باشد [۱۵]. برای مقابله با معایب حلال‌های یونی، حلال‌های یوتکتیک به‌عنوان نوع جدیدی از حلال‌ها که تشابهاتی نیز با حلال‌های یونی دارند (شامل قابلیت بازیابی، پایداری حرارتی و شیمیایی، فراریت جزئی، مقاوم در برابر اشتعال، ویسکوزیته متوسط، دمای ذوب پایین)، معرفی شده‌اند. اگرچه این حلال‌ها در بسیاری از خصوصیات و ویژگی‌ها با حلال‌های یونی یکسان هستند، اما به‌طور کلی آنها نوع متفاوتی از حلال‌ها می‌باشند که دارای تفاوت‌هایی با یکدیگر هستند (جدول ۱).

جدول ۱- مقایسه حلال‌های یونی و یوتکتیک [۱۰].

حلال‌های یونی	حلال‌های یوتکتیک
مواد اولیه گران	مواد اولیه ارزان
سمی	سمیت کم
آماده‌شدن به‌وسیلهٔ سنتز	تهیه به‌وسیلهٔ مخلوط‌کردن
انحلال خوب سلولز و مواد لیگنوسلولزی	انحلال کم سلولز و چوب

[1] Ionic liquids
[2] Supercritical fluids
[3] Fluorinated solvents
[4] Deep eutectic solvents
[5] Biomass-derived solvents

در مقایسه با حلال‌های یونی که برای سنتز آنها از یک آنیون و کاتیون مجزا استفاده می‌شود، در مخلوط‌های یوتکتیک از اسیدهای لویئس[1] و برونستد[2] استفاده می‌گردد [۱۶]. کاربرد اصلی حلال‌های یوتکتیک، در اصلاح و جایگزینی فرآیندهای خطرناک محیط زیستی در عملیات شیمیایی برروی فلزات است. همچنین این نوع حلال‌ها می‌توانند در فرایندهای سنتز زیستی به‌عنوان یک حلال آلی دوستدار محیط زیست به‌کار گرفته شوند [۱۶، ۱۷]. به‌علاوه، حلال‌های یوتکتیک محیط واکنش مناسبی در نانو فرایندهایی نظیر تولید ترکیبات آلی دارای عناصر فلزی، تجمع کلوئیدی، کربن متخلخل و بررسی ساختار DNA/RNA می‌باشند [۱۸]. استفاده از این حلال‌ها برای جداسازی مواد زیستی، مانند سلولز، لیگنین، و پکتین در مراحل ابتدایی بررسی و مطالعه است [۱۱، ۱۹].

حلال‌های یوتکتیک حاصل از اختلاط چند ترکیب شیمیایی هستند که حلال حاصل دارای نقطهٔ ذوب کمتری نسبت به اجزای تشکیل‌دهندهٔ آن است. کاهش نقطهٔ ذوب به‌دلایلی مانند پیوندهای هیدروژنی، شبکه انرژی و تغییرات آنتروپی است [۲۰]. این حلال‌ها از دو بخش گیرندهٔ پیوند هیدروژنی و اهداءکنندهٔ پیوند هیدروژنی تشکیل شده‌اند. معمولا نمک‌های چهارتایی آمونیم، اسیدها و الکل‌ها گیرندهٔ پیوند هیدروژنی و فلزات هالیدی اهداءکنندهٔ پیوند می‌باشند. پیوند هیدروژنی، برای مثال بین یون‌های هالیدی و گیرنده‌های هیدرژونی رخ می‌دهد که این واکنش مسئول کاهش نقطهٔ ذوب حلال‌های یوتکتیک نسبت به ترکیبات اولیه آنها هستند [۶، ۲۱].

در این مقاله به بررسی استفاده از دو حلال یوتکتیک حاصل از اسید اگزالیک-کولین‌کلراید و اسید لاکتیک-کولین کلراید برای تیمار شیمیایی باگاس پرداخته شده است. لذا در این پژوهش ویژگی‌های فرایندی و خصوصیات خمیرکاغذ تولیدی مورد ارزیابی و تجزیه تحلیل قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

باگاس (*Bagassa guianensis*) مورد نیاز از کارخانه کاغذ پارس هفت تپه تهیه شد. جهت آماده‌سازی، در ابتدا نمونه‌ها برای حذف هر گونه آلودگی، با آب شستشو داده شد، سپس در محیط آزمایشگاه تا رسیدن به رطوبت تعادل خشک گردید. نمونه‌ها خشک‌شده توسط آسیاب چکشی به قطعات کوچکتری (۱ تا ۳ میلی‌متر) تبدیل شد و جهت جلوگیری از تبادل رطوبتی و تغییر میزان رطوبت، داخل کیسه‌های پلاستیکی بسته‌بندی گردید. برای تهیه حلال عمیق یوتکتیک، دریافت‌کنندهٔ پیوند هیدروژنی یعنی کولین کلراید به همراه اهداءکنندهٔ پیوند هیدروژنی که در این بررسی اسید اگزالیک و اسید لاکتیک بودند، به‌وسیلهٔ همزن با ۲۵۰ دور در دقیقه مخلوط شدند (جدول ۲).

جدول ۲- شرایط آماده‌سازی حلال یوتکتیک عمیق

نوع حلال	نسبت دریافت‌کننده به اهداءکنندهٔ پیوند هیدروژنی	زمان آماده‌سازی (دقیقه)	درجه حرارت آماده‌سازی (°C)
کولین کلراید-اسید اگزالیک	۱ به ۱	۴۵	۶۰
	۲ به ۱	۴۵	۶۰
	۵ به ۱	۴۵	۶۰
کولین کلراید-اسید لاکتیک	۱ به ۵	۴۵	۶۰
	۱ به ۱۰	۴۵	۶۰
	۱ به ۱۵	۴۵	۶۰

[1] Lewis acids
[2] Brønsted acids

تیمارهای لیگنین‌زدایی نمونه‌های باگاس با استفاده از حلال‌های یوتکتیک اسید اگزالیک-کولین کلراید و اسید لاکتیک-کولین کلراید در درجه حرارت ۶۰ درجهٔ سلسیوس اجرا شدند. تیمارهای لیگنین‌زدایی در شش زمان ۶، ۱۲، ۲۴ و ۳۶ ساعت انجام شدند. درصد ماده جامد ۱۰ درصد در نظر گرفته شد. پس از اتمام تیمار، برای جداسازی بخش جامد از بخش حل‌شده در حلال یوتکتیک، محتویات ظرف پخت برروی کاغذ صافی و بوسیله قیف بوخنر صاف گردید و سپس با اتانول شستشو داده شد.

اندازه‌گیری ویژگی‌های خمیرکاغذ

بازده و میزان لیگنین نامحلول (براساس استاندارد تاپی T22-cm-88) نمونه‌های باگاس تیمارشده اندازه‌گیری شدند. اندازه‌گیری و تهیه هولوسلولز باگاس تیمارشده به روش وایز و همکاران (۱۹۴۶) صورت پذیرفت [۲۲]. همچنین میزان آلفا سلولز براساس استاندارد تاپی T203-cm-99 تعیین شد. حداقل تعداد تکرار برای هر یک از آزمون‌ها ۳ بار بود. به‌منظور تجزیه و تحلیل ویژگی‌های اندازه‌گیری‌شده از آزمون تجزیه واریانس استفاده شد و سپس گروه‌بندی میانگین‌ها با کمک آزمون دانکن در سطح اطمینان ۹۹ درصد صورت پذیرفت.

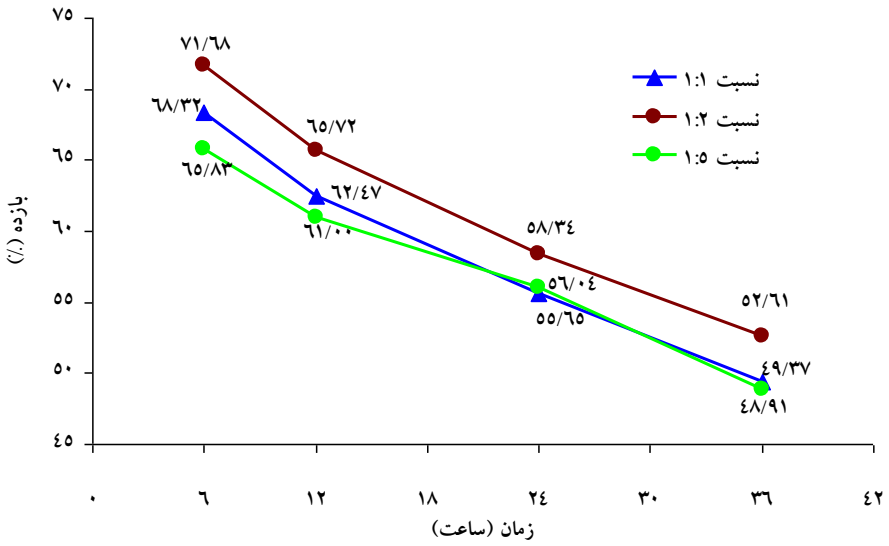
نتایج و بحث

درصد ترکیبات باگاس مورد استفاده در جدول ۳ نشان داده شده است. نتایج به‌دست آمده با پژوهش‌های دیگر محققین در رابطه با میزان ترکیبات باگاس مطابقت داشت [۲۳-۲۵].

جدول ۳- مقایسه درصد ترکیبات شیمیایی تشکیل‌دهندهٔ باگاس

	سلولز (٪)	همی‌سلولزها (٪)	لیگنین (٪)	مواد استخراجی (٪)	خاکستر (٪)
تحقیق حاضر	۴۵/۵۴	۲۰/۳۶	۱۹/۸۷	۵/۳۵	۲/۷۵
زینلی و همکاران (۲۰۱۷)	۴۴/۰۹	۲۳/۸۹	۲۱/۴۲	۷/۱۴	۳/۲۵
ثمریها و خاکی‌فیروز (۲۰۱۱)	۴۷/۴۰	-	۲۰/۳۵	۳/۱۵	۱/۷۴
حمصی و همکاران (۲۰۱۱)	۵۵/۷۵	-	۲۰/۵۰	۳/۲۵	۱/۸۵

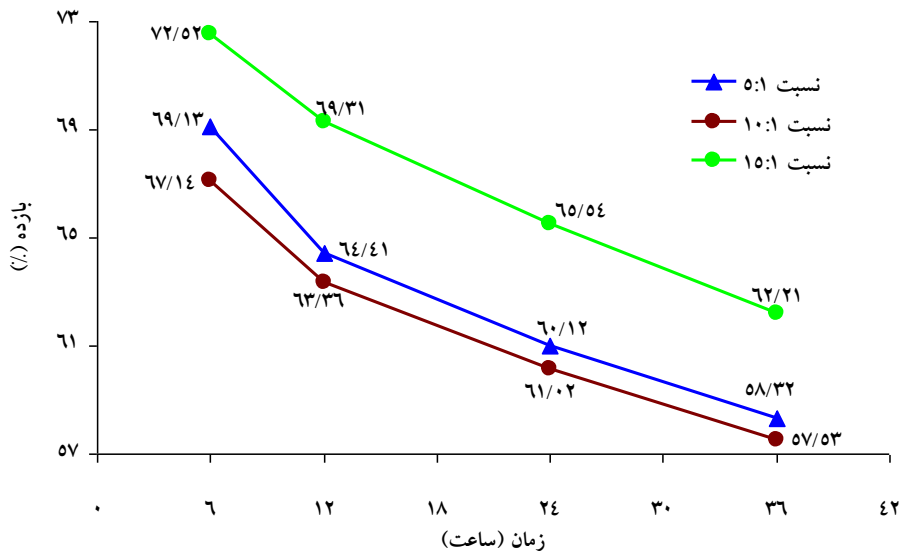
بازده خمیرکاغذسازی با استفاده از حلال یوتکتیک اسید اگزالیک-کولین کلراید در سه نسبت ۱:۱، ۲:۱ و ۵:۱ در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است، بازده تهیهٔ خمیرکاغذ با استفاده از این حلال دو جزئی یوتکتیک نسبتاً کم می‌باشد که دلیل این امر انحلال کربوهیدرات‌ها، بویژه همی‌سلولزها و زنجیرهای سلولزی کوتاه می‌باشد. با توجه به نتایج، این افت بازده در زمان‌های اولیه پخت شدیدتر بوده و در ۶ ساعت اولیه بیشتر از ۳۰ درصد است که در ادامه پخت به‌دلیل کاهش ترکیبات انحلال‌پذیر مادهٔ اولیه و همچنین افزایش مواد حل-شده در مایع پخت این روند کاهش بازده رو به افول گذاشته و با گذشت زمان ۳۶ ساعت تا حدود ۵۰ درصد افت داشته است. درواقع حلال‌های یوتکتیک به‌عنوان عواملی نوین برای پیش‌استخراج و انحلال همی‌سلولزها و کربوهیدرات‌های زنجیر کوتاه از مواد زیستی شناخته شده‌اند و این موضوع هم باعث کاهش بازده شده و هم زمان پخت را افزایش می‌دهد [۶، ۹].



شکل ۱- تغییرات بازده خمیرکاغذ نسبت به زمان در تیمار حلال یوتکتیک اسید اگزالیک - کولین کلراید با نسبت‌های ۱ به ۱، ۱ به ۲ و ۱ به ۵

افزایش زمان پخت در هر کدام از سطوح نسبی اجزای حلال، سبب کاهش بازده شده است (شکل ۱)، اما روند این کاهش با افزایش میزان نسبت کولین کلراید سیر نزولی داشت که دلیل آن کاهش ترکیبات انحلال‌پذیر مادهٔ چوبی به‌ویژه کربوهیدرات‌های زنجیر کوتاه و آمورف (همی‌سلولزها) و همچنین افزایش ترکیبات آلی حل‌شده در مایع پخت می‌باشد [۸، ۱۳].

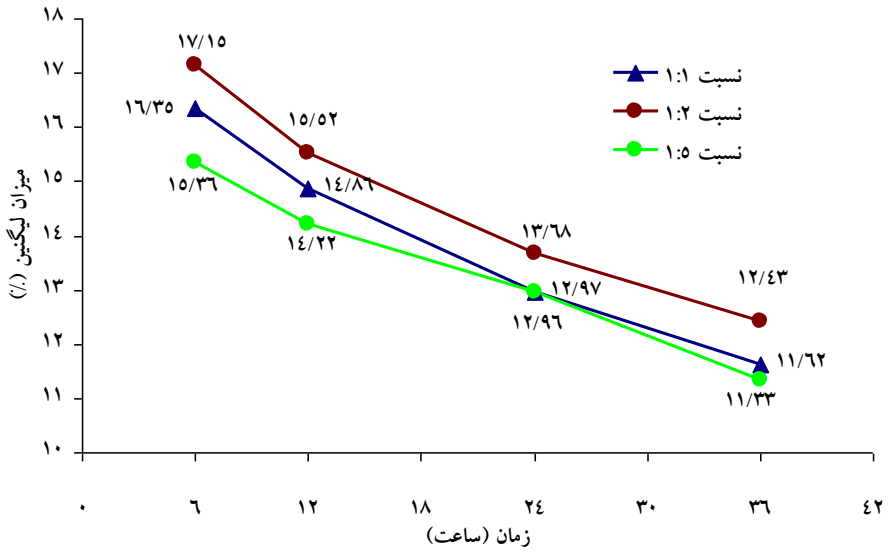
شکل ۲ تغییرات میزان بازده را در تیمارهای مربوط به حلال یوتکتیک اسید لاکتیک-کولین کلراید در سه نسبت ۱:۵، ۱:۱۰ و ۱:۱۵ نشان می‌دهد. درواقع به‌دلیل اسیدیتهٔ کم اسید لاکتیک مقدار نسبتی آن در تیمارهای بیشتر تعیین شد چون در نسبت‌های کمتر، حلال به‌دست آمده کارایی نداشته است [۱۹، ۲۰]. نتایج نشان داد که افت بازده باگاس تیمارشده با حلال یوتکتیک اسید لاکتیک-کولین کلراید کمتر بود، به‌طوری‌که بازده نهایی بعد از ۳۶ ساعت زمان ماند به حدود ۵۹٪ رسید. همچنین با افزایش زمان پخت کاهش شدیدی در میزان بازده رخ نداد، به‌طوری‌که اختلاف بازده بین زمان ماند ۶ ساعت و ۳۶ ساعت درحدود ۱۰ درصد بود. درحالی‌که در تیمار با حلال اسید اگزالیک-کولین کلراید این اختلاف به حدود ۲۰٪ رسید. اسیدیته ملایم‌تر اسید لاکتیک در ترکیب با جزء دوم (کولین کلراید) به تولید حلال یوتکتیکی با ویژگی تخریبی کمتر در شکست کربوهیدرات‌ها و به‌خصوص زنجیرهای منظم سلولزی منجر شده است. البته نتایج مربوط به مقادیر و نسبت‌های سلولز به هولوسلولزها (جدول ۴) نشان داد که در این حلال نیز، تمرکز اصلی انحلال و شکست برروی زنجیرهای آمورف و ناهمگن کربوهیدراتی (بویژه همی‌سلولزها) می‌باشد [۸، ۱۳، ۱۹].



شکل ۲- تغییرات بازده خمیرکاغذ نسبت به زمان در تیمار حلال یوتکتیک اسید لاکتیک - کولین کلراید با نسبت‌های ۵ به ۱، ۱۰ به ۱ و ۱۵ به ۱

شکل ۳ میزان تغییرات درصد لیگنین را طی فرایند تهیهٔ خمیرکاغذ با استفاده از حلال یوتکتیک اسید اگزالیک-کولین کلراید در نسبت‌های ۱ به ۱، ۱ به ۲ و ۱ به ۵ نشان می‌دهد. همان‌طورکه مشخص است در ۶ ساعت ابتدایی پخت میزان لیگنین از حدود ۲۰٪ به ۱۶/۳۵٪ کاهش یافته و در ادامه فرایند از میزان لیگنین-زدایی کاسته شده است، چنانچه اختلاف میزان لیگنین ۲۴ ساعت پخت با ۳۶ ساعت پخت، تنها ۱/۳۵٪ بود. این موضوع نشان‌دهندهٔ این است که حلال یوتکتیک اسید اگزالیک-کولین کلراید اثر شدیدی برروی لیگنین نداشته و این ترکیب بیشتر برروی انحلال کربوهیدرات‌های آمورف و کوتاه‌زنجیر تمرکز داشته است (جدول ۴). با افزایش نسبت کولین کلراید به اسید اگزالیک از ۱ واحد به ۲ واحد (نسبت ۲ به ۱) انحلال لیگنین افت کمی داشته و روند تغییرات همچنان مشابه ترکیب قبلی می‌باشد. درواقع می‌توان گفت که اثر ناچیز تغییر در انحلال لیگنین می‌تواند مربوط به عدم توازن دو ترکیب اصلی حلال یوتکتیک یعنی گیرندهٔ پیوند هیدروژنی و اهداکنندهٔ پیوند هیدروژنی باشد [۵، ۱۲].

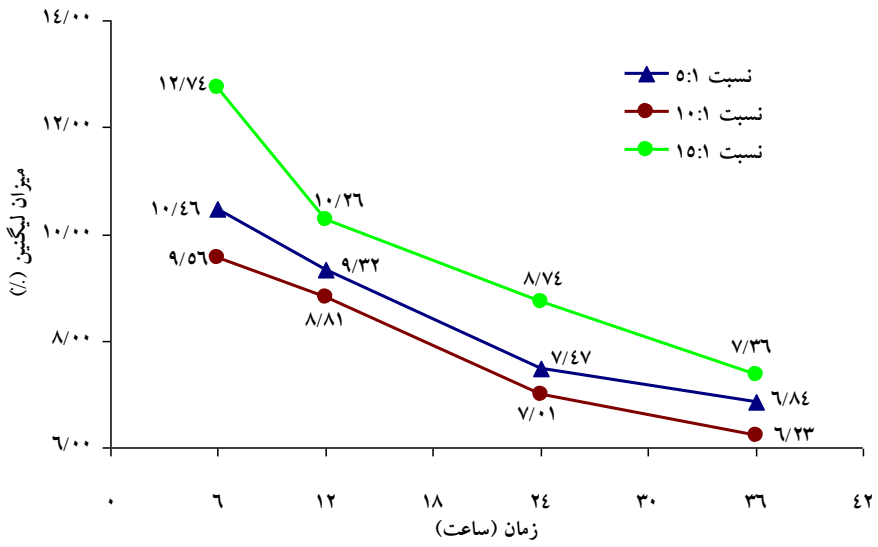
به‌علاوه، در نمودار تغییرات میزان لیگنین باقی‌مانده در فواصل مختلف زمانی تیمار حلال یوتکتیک اسید اگزالیک-کولین کلراید با نسبت ۱ به ۵، مشاهده می‌شود که با افزایش نسبت کولین کلراید به اسید اگزالیک به ۵، انحلال لیگنین تغییر چندانی نداشته و میزان لیگنین باقی‌مانده از روند کاهشی تقریباً یکسانی با نسبت‌های قبلی (۱ به ۱ و ۱ به ۲) پیروی می‌کند [۶، ۱۰].



شکل ۳- تغییرات میزان لیگنین خمیرکاغذ نسبت به زمان در تیمار حلال یوتکتیک اسید اگزالیک - کولین کلراید با نسبت‌های ۱ به ۱، ۱ به ۲ و ۱ به ۵

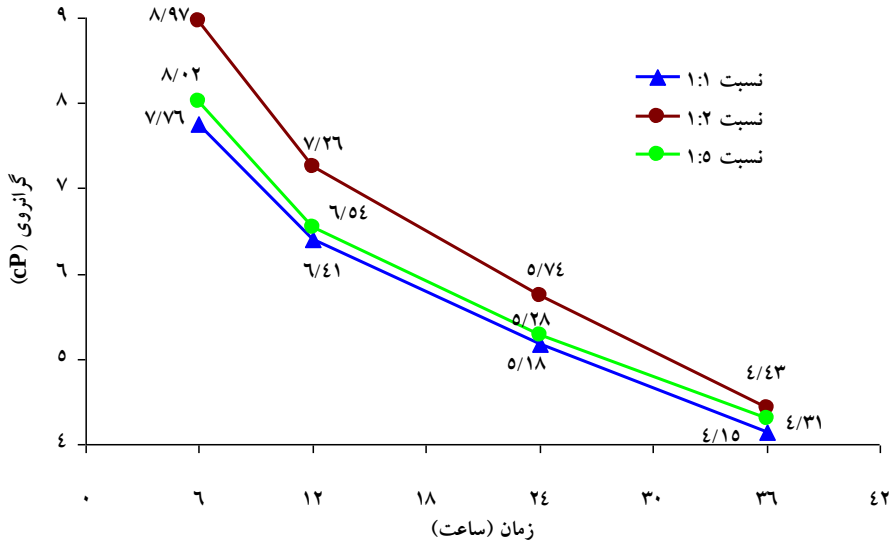
شکل ۴ تغییرات میزان لیگنین باقی‌مانده در باگاس تیمارشده با حلال یوتکتیک اسید لاکتیک-کولین کلراید (نسبت‌های ۱:۵، ۱:۱۰ و ۱:۱۵) را در طول زمان واکنش نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که در نسبت ۱:۱۵ شیب کاهش لیگنین مابین زمان‌های ۶ و ۱۲ ساعت شدید بوده به‌طوری‌که در این بازه زمانی بیشترین میزان افت لیگنین (در حدود ۲/۵٪) اتفاق افتاد. این موضوع نشان‌دهندهٔ فعالیت شدیدتر حلال در زمان‌های ابتدایی پخت است. اما در دو نسبت دیگر (۱:۵ و ۱:۱۰) نمودار از جریان تقریباً یکنواختی در طول زمان تبعیت کرده است. چنان‌چه نتایج نشان می‌دهد، حلال یوتکتیک اسید لاکتیک-کولین کلراید قابلیت بالایی در انحلال و حذف لیگنین داشته، به‌طوری‌که لیگنین موجود در مادهٔ تیمارشده تقریباً نصف مقدار لیگنین مربوط به حلال یوتکتیک اسید اگزالیک-کولین کلراید بود. این موضوع به خاصیت ملایم‌تر حلال حاصل از اسید لاکتیک مربوط می‌باشد، به‌طوری‌که پدیدهٔ هیدرولیز اسیدی کربوهیدرات‌ها در حلال دارای اسید لاکتیک، به‌عنوان جزء اهداءکنندهٔ هیدروژن، کمتر رخ داده و این حلال در تخریب و انحلال لیگنین دارای گزینندگی بیشتری است [۸، ۱۳، ۱۹].

همچنین، نتایج حاصل از مقدار لیگنین باقی‌مانده در مادهٔ تیمارشده با حلال یوتکتیک اسید لاکتیک-کولین کلراید نشان داد که نسبت ۱:۱۰ دارای بیشترین عملکرد انحلال لیگنین می‌باشد (شکل ۴). با افزایش و کاهش میزان اسید لاکتیک به کولین کلراید از قابلیت لیگنین-زدایی حلال کاسته می‌شود. درواقع به‌دلیل خاصیت اسیدیته ملایم و ضعیف اسید لاکتیک، برای تولید حلال یوتکتیکی با عملکرد مناسب، میزان افزودن اسید لاکتیک به حلال یوتکتیک بیشتر از جزء دریافت‌کنندهٔ پیوند هیدروژنی (کولین کلراید) می‌باشد [۱۹، ۲۰].



شکل ۴- تغییرات میزان لیگنین خمیرکاغذ نسبت به زمان در تیمار حلال یوتکتیک اسید لاکتیک - کولین کلراید با نسبت‌های ۵ به ۱، ۱۰ به ۱ و ۱۵ به ۱

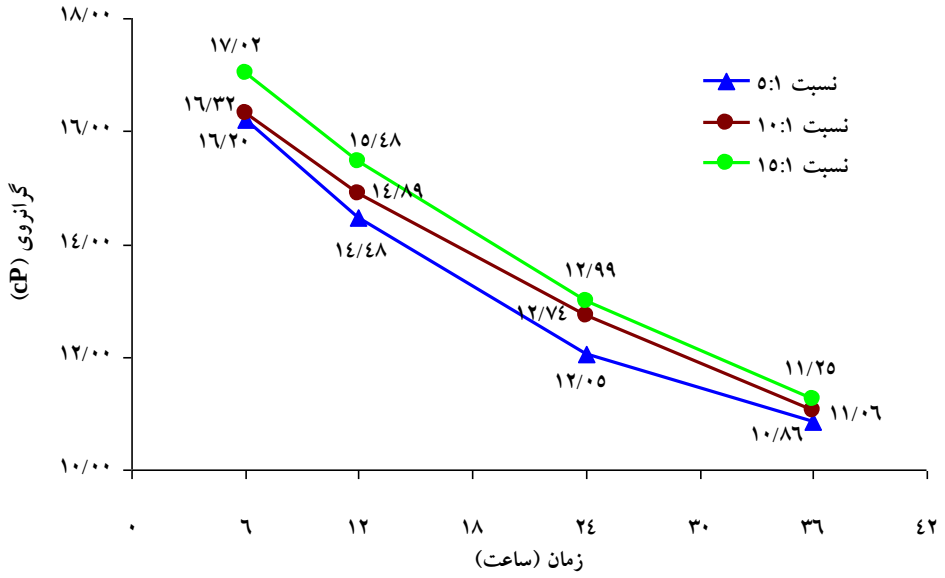
نتایج به‌دست آمده از میزان گرانروی خمیرکاغذ تیمارشده با حلال یوتکتیک اسید اگزالیک-کولین کلراید نشان داد که افت گرانروی مواد کربوهیدراتی در زمان‌های اولیهٔ تیمار (زمان واکنش ۶ ساعت) شدید بود و با افزایش زمان واکنش کاهش گرانروی با همان شدت ادامه یافته است و مطابق با کاهش بازده، تخریب کربوهیدرات‌ها نیز ادامه داشته است (شکل ۵). افت گرانروی در پایان ۳۶ ساعت زمان واکنش ۵۰٪ نسبت به کمترین زمان واکنش (۶ ساعت) نرخ کمتری داشت. همچنین، در بین نسبت‌های مختلف کولین کلراید به اسید اگزالیک تفاوت چشمگیری وجود نداشته و افت گرانروی در تمامی نسبت‌ها از یک روند مشابه تبعیت می‌کند. در بین این نسبت‌ها، حلال یوتکتیک با نسبت ۲ واحد کولین کلراید به ۱ واحد اسید اگزالیک دارای بیشترین مقادیر گرانروی می‌باشد (شکل ۵).



شکل ۵- تغییرات میزان گرانروی خمیرکاغذ نسبت به زمان در تیمار حلال یوتکتیک اسید اگزالیک - کولین کلراید با نسبت‌های ۱ به ۱، ۱ به ۲ و ۱ به ۵

عدم حذف گستردهٔ لیگنین در این فرایند و کاهش شدید بازده و گرانروی و انحلال بخش زیادی از همی‌سلولزها نشان‌دهندهٔ این است که نقطهٔ اثر حلال یوتکتیک اسید اگزالیک-کولین کلراید برروی کربوهیدرات‌های ساختاری و بویژه کربوهیدرات‌های ناهمگن و آمورف می‌باشد، به‌طوری‌که پس از تخریب همی‌سلولزها که به‌عنوان اتصال‌دهنده‌های لیگنین به ساختار فیبریل‌ها شناخته شده‌اند [۵، ۱۲، ۲۶]، بخشی از لیگنین از مادهٔ چوبی جدا شده و با افزایش زمان فرایند کاهش لیگنین در مقایسه با افت بازده و کاهش گرانروی کم است. این موضوع باتوجه به اینکه لیگنین حل‌شده در مایع یوتکتیک دچار تغییرات ساختاری نمی‌شود و ساختار آن همانند لیگنین MWL می‌باشد نیز توجیه‌پذیر بوده زیرا نشان‌دهندهٔ عدم تاثیر این حلال برروی ساختار پلیمری لیگنین می‌باشد [۸، ۱۲].

شکل ۶ تغییرات میزان گرانروی باگاس تیمارشده با حلال یوتکتیک اسید لاکتیک-کولین کلراید (نسبت‌های ۱:۵، ۱:۱۰ و ۱:۱۵) را در طول زمان واکنش نشان می‌دهد. همان‌طورکه مشاهده می‌شود گرانروی خمیرکاغذ تولیدشده با این حلال نسبت به حلال یوتکتیک اسید اگزالیک-کولین کلراید از میزان بیشتری (بیشتر از دو برابر) برخوردار بوده که نشان‌دهندهٔ تخریب کمتر زنجیرهای کربوهیدراتی (بویژه سلولز) توسط این حلال می‌باشد. درواقع ملایمت بیشتر اسید لاکتیک سبب ایجاد این ویژگی در حلال یوتکتیک دوجزئی اسید لاکتیک-کولین کلراید شده که سبب کاهش پدیدهٔ هیدرولیز اسیدی در طول تیمار می‌شود [۸، ۱۳، ۱۹]. نتایج نشان داد که در بین نسبت‌های حلال، تفاوت چندانی در تغییرات گرانروی، به‌خصوص در زمان‌های انتهایی تیمار وجود نداشت (شکل ۶).



شکل ۶- تغییرات میزان گرانروی خمیرکاغذ نسبت به زمان در تیمار حلال یوتکتیک اسید لاکتیک - کولین کلراید با نسبت‌های ۵ به ۱، ۱۰ به ۱ و ۱۵ به ۱

جدول ۴ مقادیر مربوط به آلفا سلولز و هولوسلولز موجود در خمیرکاغذ ایجادشده در هر مرحله را نشان می‌دهد. برای مقایسه با این مقادیر، مقدار هولوسلولز و آلفا سلولز خمیرکاغذ سودای باگاس (با عدد کاپای ۲۰) اندازه‌گیری و در جدول درج گردید. نتایج نشان داد که تیمار باگاس با حلال یوتکتیک اسید اگزالیک-کولین کلراید به‌طور عمده سبب تخریب و انحلال کربوهیدرات‌های موجود در الیاف شده و حذف لیگنین توسط این حلال در بهترین شرایط کمتر از ۵۰٪ اتفاق افتاده است. انحلال کربوهیدرات‌ها بیشتر در همی‌سلولزها که وزن مولکولی کمتر و ساختاری ناهمگن‌تر دارند، اتفاق افتاده به‌طوری‌که با افزایش زمان تیمار در تمامی نسبت‌ها، درصد آلفا سلولز به هولوسلولز افزایش می‌یابد (جدول ۴). میزان تخریب و حذف لیگنین با استفاده از این تیمار به

حدی کم بود که پس از گذشت ۶ ساعت از تیمار و کاهش بیش از ۳۰٪ بازده، میزان لیگنین تنها در حدود ۴٪ نسبت به لیگنین موجود در باگاس تیمارنشده (۱۹/۸۷٪) افت داشت.

در مقایسه با نتیجه بالا، حلال یوتکتیک اسید لاکتیک-کولین کلراید عملکرد بهتری داشته، به‌طوری‌که تخریب و انحلال لیگنین همراه با کاهش میزان کربوهیدرات‌های سلولزی اتفاق افتاده و خمیرکاغذ تولیدی دارای درصد بالایی سلولز بود (جدول ۴). در بین نسبت‌های مختلف اجزای تشکیل‌دهندهٔ این حلال، نسبت ۱۵ قسمت اسید لاکتیک در ترکیب با یک قسمت کولین کلراید دارای بهترین عملکرد بود و خمیرکاغذ حاصل در زمان انتهایی دارای بیش از ۹۰ درصد هولوسلولز و حدود ۱۰ درصد همی‌سلولز بود. لذا خمیرکاغذ حاصله قابلیت حذف مقادیر اندک لیگنین باقی‌مانده و همی‌سلولزها را در تیمارهای بعدی جهت تولید آلفا سلولز دارد.

تمامی خمیرکاغذهای تولیدشده توسط حلال‌های یوتکتیک در مقایسه با خمیرکاغذ سودای باگاس دارای درصد سلولز بیشتری بوده و در تمامی تیمارها نسبت سلولز به هولوسلولز (سلولز + همی‌سلولزها) بین ۱۵ تا ۲۰٪ بیشتر از خمیرکاغذ سودای باگاس بود. این موضوع نشان‌دهندهٔ تخریب و انحلال همی‌سلولزها و کربوهیدرات‌های کوتاه زنجیر توسط هر دو حلال یوتکتیک بود. کاهش میزان لیگنین درحدود کمتر از ۵۰٪ در حلال یوتکتیک اسید اگزالیک-کولین کلراید، می‌تواند درنتیجهٔ انحلال اتصال‌دهنده‌های همی‌سلولزی مابین لیگنین و میکروفیبریل‌ها باشد، به‌طوری‌که لیگنین جداشده در حلال به‌صورت تقریباً طبیعی و مشابه لیگنین MWL می‌باشد [۸، ۱۲].

جدول ۴- تغییرات مقدار سلولز و هولوسلولز خمیرکاغذ در طی تیمار با حلال‌های یوتکتیک اسید اگزالیک-کولین کلراید و اسید لاکتیک-کولین کلراید

نوع حلال	نسبت دریافت‌کننده به اهداءکنندهٔ پیوند هیدروژنی	نوع ترکیب	زمان پخت (ساعت) ۶	۱۲	۲۴	۳۶
اسید اگزالیک-کولین کلراید	۱ به ۱	هولوسلولز	۸۱/۱۶	۸۲/۵۳	۸۳/۳۹	۸۵/۲۴
		سلولز	۶۹/۱۷	۷۳/۳۲	۷۴/۸۱	۷۶/۳۶
		نسبت سلولز به هولوسلولز	۸۵/۲۳	۸۸/۸۴	۸۹/۷۱	۸۹/۵۸
	۲ به ۱	هولوسلولز	۸۰/۲۵	۸۱/۷۳	۸۲/۶۶	۸۳/۹۲
		سلولز	۶۷/۸۱	۷۱/۶۸	۷۳/۵۹	۷۵/۱۵
		نسبت سلولز به هولوسلولز	۸۴/۵۰	۸۷/۷۰	۸۹/۰۳	۸۹/۵۵
	۵ به ۱	هولوسلولز	۷۸/۹۶	۸۰/۶۶	۸۱/۲۲	۸۲/۳۰
		سلولز	۶۷/۰۰	۷۰/۰۸	۷۱/۱۳	۷۲/۱۴
		نسبت سلولز به هولوسلولز	۸۴/۸۵	۸۶/۸۸	۸۷/۵۸	۸۷/۶۶
اسید لاکتیک-کولین کلراید	۱ به ۵	هولوسلولز	۸۳/۶۱	۸۵/۰۸	۸۶/۷۳	۸۸/۰۱
		سلولز	۷۲/۵۴	۷۴/۴۲	۷۶/۰۱	۷۸/۲۳
		نسبت سلولز به هولوسلولز	۸۶/۷۶	۸۷/۴۷	۸۷/۶۴	۸۸/۸۹
	۱ به ۱۰	هولوسلولز	۸۵/۹۰	۸۷/۱۵	۸۸/۳۴	۹۰/۸۲
		سلولز	۷۴/۰۴	۷۶/۲۱	۷۸/۳۷	۸۰/۲۴
		نسبت سلولز به هولوسلولز	۸۶/۱۹	۸۷/۴۵	۸۸/۷۱	۸۸/۳۵
	۱ به ۱۵	هولوسلولز	۸۲/۱۵	۸۵/۰۶	۸۶/۴۵	۸۷/۷۱
		سلولز	۷۲/۰۲	۷۳/۶۵	۷۵/۴۹	۷۸/۰۲
		نسبت سلولز به هولوسلولز	۸۷/۶۷	۸۶/۵۹	۸۷/۳۲	۸۸/۹۵
خمیرکاغذ قهوه‌ای سودای باگاس		هولوسلولز	۹۵/۶۷			
		سلولز	۶۶/۵۵			
		نسبت سلولز به هولوسلولز	۶۹/۵۶			

جدول ۵ مقادیر بازده، لیگنین، گرانروی و روشنی خمیرکاغذ تهیه‌شده توسط فرایند سودا را در دو نوع خمیرکاغذ قبل از رنگبری و رنگبری‌شده با توالی HEH را به‌صورت مقایسه‌ای نشان می‌دهد. چنانچه مشهود است خمیرکاغذ قهوه‌ای سودای باگاس با بازده ۵۱/۵٪ تقریباً با بازده‌های تیمارهای حلال یوتکتیک اسید اگزالیک-کولین کلراید در زمان ۳۶ ساعت هم‌ردیف است، این در حالی است که فرایند حلال یوتکتیک اسید لاکتیک-کولین کلراید بازده تهیهٔ خمیرکاغذ بیشتری داشت، این موضوع از این جهت حائز اهمیت است که با استفاده از حلال یوتکتیک اسید لاکتیک-کولین کلراید هدررفت مواد لیگنوسلولزی کمتر اتفاق می‌افتد. تفاوت اصلی مابین خمیرکاغذ قهوه‌ای سودای باگاس با باگاس تیمارشده با حلال یوتکتیک اسید اگزالیک-کولین کلراید در میزان لیگنین و گرانروی خمیرکاغذ تولیدی است؛ به‌طوری‌که میزان لیگنین ۳ درصدی خمیرکاغذ سودای باگاس در مقایسه با ۱۱/۸ درصد لیگنین باقی‌مانده در خمیرکاغذ حاصل از حلال یوتکتیک اسید اگزالیک-کولین کلراید، نشان‌دهندهٔ انحلال گزینشی‌تر لیگنین در فرایند سودا بوده، درحالی‌که انحلال کربوهیدرات‌ها در فرایند یوتکتیک اسید اگزالیک-کولین کلراید غالب می‌باشد. اما در رابطه با حلال یوتکتیک اسید لاکتیک-کولین کلراید انحلال لیگنین بهبود یافته، به‌طوری‌که توسط این فرایند، میزان لیگنین باقی‌مانده در خمیرکاغذ درحدود نصف مقدار لیگنین در فرایند حلال یوتکتیک اسید اگزالیک-کولین کلراید است. اگرچه میزان لیگنین مادهٔ تیمارشده در حلال یوتکتیک اسید لاکتیک-کولین کلراید بیشتر از فرایند سودا است اما نسبت به بازده بالای خمیرکاغذسازی در این فرایند (حدود ۶۰ درصد)، مقدار لیگنین باقی‌مانده در سطح پایینی قرار گرفته است.

همچنین گرانروی خمیرکاغذ قهوه‌ای سودا در حدود ۲۷ سانتی پوآز بود، حال‌آنکه میزان گرانروی در تیمارهای حلال یوتکتیک پایین‌تر می‌باشد. مقدار بسیار کمتر گرانروی خمیرکاغذ حاصل از حلال یوتکتیک اسید اگزالیک-کولین کلراید (درحدود ۴/۳)، نشان‌دهندهٔ گزینشی عمل‌کردن حلال یوتکتیک کولین کلراید-اسید اگزالیک در تخریب کربوهیدرات‌ها است. انحلال شدید کربوهیدرات‌ها و افت گرانروی در پژوهش‌های دیگر نیز مشاهده و گزارش شده است [۷-۱۰]. اما خمیرکاغذ تولیدشده در حلال یوتکتیک اسید لاکتیک-کولین کلراید از گرانروی بیشتری برخوردار بود. به‌طوری‌که پس از رنگبری خمیرکاغذ حاصل از ۳۶ ساعت تیمار با حلال یوتکتیک اسید لاکتیک-کولین کلراید، با استفاده از توالی رنگبری سه مرحله‌ای هیپوکلریت - استخراج قلیایی - هیپوکلریت (مشابه با رنگبری خمیرکاغذ سودای باگاس)، گرانروی آن بیشتر از خمیرکاغذ رنگبری‌شدهٔ سودای باگاس بود (جدول ۵). میزان روشنی خمیرکاغذهای تولیدی در تیمار حلال یوتکتیک و پخت سودا در یک محدوده بوده و تفاوت زیادی نداشت، البته کمتربودن روشنی تیمارهای حلال یوتکتیک اسید اگزالیک-کولین کلراید را می‌توان به‌حضور بیشتر لیگنین که ترکیبی رنگی است مربوط دانست.

جدول ۵- مقایسه ویژگی‌های خمیرکاغذهای حاصل از حلال‌های یوتکتیک با خمیرکاغذهای سودای باگاس قبل و بعد از رنگبری

نوع خمیرکاغذ	سودای رنگبری نشده	سودای رنگبری شده	اسید اگزالیک - کولین کلراید (۳۶ ساعت)	اسید لاکتیک - کولین کلراید (۳۶ ساعت)	اسید لاکتیک - کولین کلراید (۳۶ ساعت) رنگبری شده
گرانروی (cP)	۲۶/۹۳	۶/۹۱	۴/۳۰	۱۱/۰۶	۸/۲۴
بازده (٪)	۵۱/۵	۴۸/۵	۵۰/۳۰	۵۹/۴	۵۳/۴
لیگنین (٪)	۳/۱۵	۰/۶۴	۱۱/۷۹	۶/۸۱	۱/۰۲
روشنی (٪)	۳۶/۷	۸۰/۸	۳۲/۲	۴۱/۷	۷۹/۶

گرانروی خمیرکاغذ سودا پس از رنگبری، افت شدیدی داشته که نشان‌دهندهٔ عدم حذف بهینه و گزینشی لیگنین از خمیرکاغذ طی توالی رنگبری HEH (هیپوکلریت-استخراج قلیایی-هیپوکلریت) است، اما با این حال

خمیرکاغذ سودای رنگبری‌شده نیز گرانروی بیشتری نسبت خمیرکاغذ حاصل از تیمار حلال یوتکتیک اسید اگزالیک - کولین کلراید داشته و لیگنین خمیرکاغذ رنگبری‌شده فرایند سودا نسبت به خمیرکاغذ تولیدشده توسط این حلال یوتکتیک بسیار کمتر می‌باشد (جدول ۵). اما گرانروی خمیرکاغذ رنگبری‌شده حاصل از تیمار حلال اسید لاکتیک-کولین کلراید نسبتاً بالا بود و تقریباً ۱/۵ واحد بیشتر از گرانروی خمیرکاغذ رنگبری‌شده سودا تعیین گردید. با توجه به مقدار زیاد لیگنین موجود در خمیرکاغذ تولیدشده در تیمارهای حلال یوتکتیک اسید اگزالیک-کولین کلراید، حذف لیگنین در فرایند رنگبری بعدی امکان‌پذیر نبود، اما خمیرکاغذ تولیدشده توسط حلال یوتکتیک اسید لاکتیک-کولین کلراید قابلیت رنگبری و حذف مقادیر ناچیز لیگنین را دارد، چون از لحاظ تکنیکی خمیرکاغذی قابلیت رنگبری با حذف لیگنین دارد که عدد کاپای آن در محدودهٔ عدد کاپای ۲۰ باشد (مقدار لیگنین باقی‌مانده در حدود ۵٪) و همچنین از گرانروی بالایی برخوردار بوده و درطی فرایند خمیرکاغذسازی آسیب زیادی به کربوهیدرات‌های ساختاری وارد نشده باشد [۲۵]. همچنین، خمیرکاغذ تولیدی توسط حلال یوتکتیک اسید لاکتیک-کولین کلراید به‌دلیل میزان همی‌سلولزهای اندک و نسبت سلولز بالا آن قابلیت تولید آلفا سلولز را توسط تیمارهای بعدی خواهد داشت (جدول ۴).

نتیجه‌گیری

نتایج این پژوهش نشان داد که حلال یوتکتیک اسید اگزالیک-کولین کلراید در تیمار الیاف باگاس یک عامل تجزیه‌کنندهٔ کربوهیدرات‌ها به واحدهای قندی سازنده بوده و بیشترین تاثیر آن برروی همی‌سلولزهای کوتاه زنجیر می‌باشد. ازآنجایی‌که این حلال در تخریب و انحلال لیگنین تاثیر بسزایی ندارد، استفاده از حلال یوتکتیک اسید اگزالیک-کولین کلراید برای تولید خمیرکاغذ مناسب نمی‌باشد، به‌طوری‌که حذف لیگنین در بیشترین مقدار نیز کمتر از ۵۰٪ بود. همچنین تیمار توسط این حلال سبب افت شدید گرانروی گردید که رابطه مستقیم با درجه پلیمریزاسیون کربوهیدرات‌ها دارد؛ به‌طوری‌که میزان گرانروی خمیرکاغذ تولیدی در این روش در مقایسه با خمیرکاغذ قهوه‌ای فرایند سودا درحدود ۸۴٪ کاهش داشت. احتمالا بتوان از این حلال در اجرای پیش‌تیمار قبل از فرایند پخت، جهت حذف و کاهش پلیمرهای کربوهیدراتی کوتاه زنجیر استفاده نمود؛ که در نتیجه آن از هدررفت مواد شیمیایی پخت توسط این مواد قندی و افت pH جلوگیری می‌گردد. همچنین از این حلال یوتکتیک می‌توان در حذف همی‌سلولزهای موجود در خمیرکاغذ مختلف، در تولید آلفا سلولز استفاده نمود.

اما در ارتباط با حلال یوتکتیک اسید لاکتیک-کولین کلراید نتایج نشان داد که این حلال قابلیت تجزیه و انحلال همزمان لیگنین و کربوهیدرات‌های همی‌سلولزی و کوتاه زنجیر را داشته، به‌طوری‌که تیمار باگاس با این حلال در بازده حدود ۶۰٪ مقدار لیگنین تا بیش از ۶۵٪ کاهش داده و همی‌سلولزها را تا ۵۰٪ حذف نموده است. بنابراین حلال یوتکتیک اسید لاکتیک-کولین کلراید قابلیت تولید خمیرکاغذ را داشته و همچنین ماده تیمارشدهٔ حاصل از آن می‌تواند برای خالص‌سازی بیشتر و تولید آلفا سلولز تحت تیمارهای بعدی مورد استفاده قرار گیرد. خمیرکاغذ حاصله نیز از گرانروی نسبتاً بالاتری برخوردار بوده و این نشان‌دهندهٔ عدم تخریب و هیدرولیز اسیدی زنجیرهای سلولزی توسط این حلال و در محیط اسیدی واکنش بوده است.

تقدیر و تشکر

این پژوهش با حمایت علمی و مالی صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور (INSF) در قالب طرح پژوهشی به شماره ۹۶۰۰۷۱۱۶ انجام شده است. لذا از صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور که شرایط انجام این پژوهش را فراهم کردند، قدردانی می شود.

منابع

[1] Atchison, J.E., 1987. The future of non-wood fibers in pulp and papermaking, Secondary fibers and non-wood pulping. In: Pulp and paper manufacture. Vol. 3. Hamilton, F. and Leopold, B., (Eds.). TAPPI Press, Atlanta, G.A. P. 17.

[2] Zeinaly, F., 2009. Investigation on the effects of using kenaf kraft and soda pulps on the recycled packing paper properties. M.Sc. thesis, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran. (In Persian).

[3] Sixta, H., 2006. Handbook of pulp, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 1352 p.

[4] Smook, G.A., 1992. Handbook for Pulp & Paper Technologists, Tappi press, Vancouver, Canada, 419 p.

[5] Angeles, F., Cai, C., Sandoval, M., Xu, Y., Liu, J., Hernáiz, M.J. and Linhardt, R.J., 2015. Green solvents in carbohydrate chemistry: from raw materials to fine chemicals. Chemical Reviews, 115: 6811-6853.

[6] Kumar, A.K., Parikh, B.S., Shah, E., Liu, L.Z. and Cotta, M.A., 2016. Cellulosic ethanol production from green solvent-pretreated rice straw. Biocatalysis and Agricultural Biotechnology, 7: 14-23.

[7] Li, X. and Row, K.H., 2016. Development of deep eutectic solvents applied in extraction and separation. Journal of Separation Science, 00: 1-15.

[8] Majová, V., Horanová, S., Škulcová, A., Šima, J. and Jablonský, M., 2017. Deep eutectic solvent delignification: impact of initial lignin. Bioresources, 12(4): 7301-7310.

[9] Škulcová, A., Majová, V., Šima, J., and Jablonský, M., 2017. Mechanical properties of pulp delignified by deep eutectic solvents. Bioresources, 12(4): 7479-7486.

[10] Smith, L.E., Abbott, A.P. and Ryder, K.S., 2014. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications. Chemical Reviews, 114: 11060-11082.

[11] Vasco, C.A., Ma, R., Quintero, M., Geleynse, S., Guo, M., Ramasamy, K.K., Wolcott, M. and Zhang, X., 2016. Unique low-molecular-weight lignin with high purity extracted from wood by deep eutectic solvents (DES): a source of lignin for valorization. Royal Society of Chemistry, 16: 2-8.

[12] Yusof, R., Abdulmalek, E., Sirat, K. and Abdul Rahman, M.B., 2014. Tetrabutylammonium bromide (TBABR)-based deep eutectic solvents (DESs) and their physical properties. Molecules, 19: 8011-8026.

[13] Zhang, C.W., Xia, S.Q. and Ma, P.S., 2016. Facile pretreatment of lignocellulosic biomass using deep eutectic solvents. Bioresource Technology, 219: 1-5.

[14] Anastas, P.T. and Kirchhoff, M.M., 2002. Origins, status, and future challenges of green chemistry. ACS. Chem. Res., 35: 686-694.

[15] Petkovic, M., Seddon, K.R., Rebelo, L.P.N. and Pereira, C.S., 2011. Ionic liquids: a pathway to environmental acceptability. Chemical Society Reviews, 40(3): 1383-1403.

[16] Smith, E.L., Fullarton, C., Harris, R.C., Saleem, S., Abbott, A.P., Ryder, K.S. and Trans., K., 2010. Metal finishing with ionic liquids: scale-up and pilot plants from IONMET consortium, Transactions of the Institute of Metal Finishing. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 88(6): 285-291.

[17] Russ, C. and König, B., 2012. Low melting mixtures in organic synthesis-an alternative to ionic liquids. Green Chemistry, 19(11): 2969-2982.

[18] Wagle, D.V., Zhao, H. and Baker, G.A., 2014. Deep eutectic solvents: sustainable media for nanoscale and functional materials. Accounts of Chemical Research, 47(8): 2299-2308.

[19] Ren, H., Chen, C., Wang, Q., Zhao, D. and Guo. S., 2016. The properties of choline chloride-based deep eutectic solvents and their performance in the dissolution of cellulose. BioResources, 11(2): 5435-5451.

[20] Abbott, A.P., Boothby, D., Capper, G., Davies, D.L. and Rasheed, R.K., 2004. Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: versatile alternatives to ionic liquids. Journal of the American Chemical Society, 126(29): 9142-9147.

[21] Vigier, K.D., Chatel, O. and Jérôme, G., 2015. Contribution of deep eutectic solvents for biomass processing: opportunities, challenges, and limitations. Chem. Cat. Chem., 7(8): 1250-1260.

[22] Browning, B.L., 1967. Methods of Wood Chemistry, 1st ed., John Wiley & Sons., New York, p. 384.

[23] Hemmasi, A. H. Samariha, A. Tabei, A. Nemati M. and Khakifirooz, A., 2011. Study of morphological and chemical composition of fibers from Iranian sugarcane bagasse. American-Eurasian Journal of Agricultural & Environmental Sciences, 11(4): 478-481.

[24] Samariha, A. and Khakifirooz, A., 2011. Application of NSSC pulping to sugarcane bagasse. BioResources, 6(3): 3313-3323.

[25] Zeinaly, F., Saraeian, A.R., Gabov, K. and Fardim, P., 2017. Determination of carbohydrates in sugarcane bagasse pulp in different TCF bleaching sequences. Cellulose Chemistry and Technology J, 50(2): 285-292.

[26] Hon, D.N.S. and Shiraishi, N., 2001. Wood and Cellulosic Chemistry. 2nd Ed., Marcel Dekker, Inc., New York, p. 914.

Chemical treatment of bagasse by oxalic acid-choline chloride and lactic acid-choline chloride deep eutectic solvents

Abstract

Bagasse carbohydrates, which are mainly consist of cellulose and hemicelluloses, are important raw materials in chemical industries; because they can be easily prepared from biomass in large scale, their application is simplified in large scale. Derivation and purification of biomass chemicals are difficult, costly and require the use of complex methods with environmentally dangerous chemicals and solvents. Therefore, researchers are looking for simpler, cheaper, safer and environmentally friendly compounds and processes. The use of deep eutectic solvents has been reported as one of these methods in biomass processing. In this study, the use of new oxalic acid-choline chloride and lactic acid-choline chloride deep eutectic solvents for bagasse treatment was investigated. Results indicated that these new solvents were effective in the solubilization and extraction of short-chain and amorphous carbohydrates, especially hemicelluloses; as the final processing yields were respectively reduced to about 50 and 59%, and the main part of degradation belonged to the hemicelluloses. Cellulose to holocellulose ratio was increased in all treatments to about 90%. The lactic acid-choline chloride solvent was effective in lignin solvation, as the lignin content was reduced to 6.2%, while oxalic acid-choline chloride solvent did not have an ideal efficiency toward lignin removal, and the least amount of lignin in treated product was about 11%. Also, the viscosity drop of cellulosic pulp in lactic acid-choline chloride solvent-treatment was much less compared to oxalic acid-choline chloride solvent-treatment, as the cellulosic pulp viscosity for these treatments were 11.1 and 4.3 cp., respectively.

Keywords: bagasse, deep eutectic solvent, oxalic acid, lactic acid, choline chloride, lignin.

J. Shakhes[1]
Y. Hamzeh[2*]
A. Abdulkhani[3]

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

[2] Professor, Department of wood and paper science and technology, Faculty of natural resources, University of Tehran, Karaj, Iran

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

Corresponding author:

hamzeh@ut.ac.ir

Received: 2019/06/19
Accepted: 2019/07/13