

مقایسه تأثیر ازن‌زنی بر لیگنین‌زدایی باگاس نیشکر و خمیر کاغذ رنگبری نشده آن

چکیده

در این مطالعه از روش پیش تیمار ازن‌زنی کوتاه جهت تسریع استحصال و خالص‌سازی ترکیبات شیمیایی موجود در باگاس و خمیر کاغذ سودا رنگبری نشده آن استفاده شد. به‌منظور بهینه‌سازی و اقتصادی کردن مصرف انرژی، شرایط عملیاتی ازن‌زنی در سه محیط (اسیدی، خنثی و قلیایی) و در بازه‌های زمانی مختلف ۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه مورد ارزیابی قرار گرفت. برای بررسی میزان اثرگذاری محیط و زمان ازن‌زنی بر ساختار شیمیایی باگاس و خمیر کاغذ سودا رنگبری نشده آن، از طیف‌سنجی مادون‌قرمز، پراش اشعه ایکس، سنجش محتوای گروه کربوکسیل از طریق تیتراسیون هدایت‌سنجی و سنجش درجه پلیمریزاسیون استفاده شد. نتایج حاصل نشان داد که محیط اسیدی بالاترین میزان لیگنین‌زدایی و کمترین میزان تخریب سلولز و همی‌سلولز را داشت و به‌عنوان مناسب‌ترین محیط برای فرآیند ازن‌زنی انتخاب شد و از آنجایی که بیشترین حذف لیگنین در ۲۰ دقیقه اول واکنش اتفاق افتاد، بنابراین برای حذف لیگنین، پیش تیمار ازن‌دهی طولانی لازم نیست و ازن‌زنی کوتاه می‌تواند سبب صرفه‌جویی در میزان انرژی و هزینه پیش تیمار شود و علاوه بر آن میزان تخریب سلولز و همی‌سلولزها که ترکیبات ارزشمندی هستند، به‌طور قابل توجهی کاهش می‌یابد.

واژگان کلیدی: ازن، پیش تیمار، مواد لیگنوسلولزی، لیگنین‌زدایی و درجه پلیمریزاسیون.

سیده صدیقه ابراهیمی^{*۱}

یحیی همزه^۲

مهدی روحانی^۳

سهیلا ایزدیار^۴

^۱ دانشجوی دکتری مهندسی صنایع چوب و فرآورده‌های سلولزی، گروه 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 استادیار صنایع چوب و کاغذ، گروه سلولزی و بسته‌بندی، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، پژوهشگاه استاندارد، کرج، ایران

^۴ استادیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

مسئول مکاتبات:

sedighebrahimi@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۵/۰۸

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۷/۲۷

مقدمه

در حال حاضر گستره وسیعی از چندسازه‌ها، فیلم‌ها و پوشش‌های مورد استفاده در صنعت، از پلیمرهای بر پایه مواد نفتی و فسیلی ساخته می‌شوند، اما با توجه به اینکه این‌گونه مواد، تجدیدپذیر و زیست‌تخریب‌پذیر نیستند، مشکلات زیست‌محیطی زیادی را به همراه دارند. برای کاهش وابستگی به فرآورده‌های بر پایه نفت و سوخت‌های فسیلی و جلوگیری هر چه بیشتر از تبعات زیان‌بار زیست‌محیطی آن‌ها، تقاضای گسترده‌ای برای توسعه فناوری‌های نو در زمینه تولید فرآورده‌های زیست‌سازگار

ایجاد شده است [۱]. استفاده از پسماندهای لیگنوسلولزی از نظر اقتصادی و زیست‌محیطی به‌عنوان یک منبع ارزان، فراوان و در دسترس ارزیابی می‌شود. باگاس به‌عنوان یک ماده خام غیرچوبی و محصول جانبی ثانویه کارخانه‌ها استخراج نیشکراس است. با توجه به فراوانی، ترکیبات کربوهیدراتی بالا، لیگنین کم، باگاس و خمیر کاغذ آن می‌تواند به‌عنوان یک ماده خام بالقوه برای تولید مواد لیگنوسلولزی مختلف در نظر گرفته شود [۲]. برای تغییر ساختار زیست‌توده‌های لیگنوسلولزی، معمولاً به یک یا چند مرحله پیش‌فرآوری نیاز است، زیرا ساختار مواد

همکاران (۲۰۱۶)، Rosen و همکاران (۲۰۱۹) و Ortega و همکاران (۲۰۲۱) نشان داده است که ازن زنی کوتاه می-تواند سبب صرفه جویی در میزان انرژی و هزینه پیش تیمار شود، علاوه بر آن میزان تخریب سلولز و همی-سلولزها که ترکیبات ارزشمندی هستند، به طور قابل توجهی کاهش می یابد [۷، ۸]. هدف از این پژوهش بررسی اثرگذاری پیش تیمار ازن در سه محیط (اسیدی، خنثی و قلیایی) در بازه های زمانی مختلف بر تفکیک پذیری و ویژگی های دو نوع زیست توده لیگنوسلولزی (باگاس و خمیر کاغذ رنگبری نشده آن) به منظور صرفه جویی در میزان انرژی، تخریب بیشتر لیگنین و حفظ سلولز و همی سلولز بیشتر می باشد.

مواد و روش ها

مواد

مواد اصلی مورد استفاده در این تحقیق شامل باگاس نیشکر و خمیر کاغذ باگاس رنگبری نشده آن، از کارخانه هفت تپه پارس، هیدروکسید سدیم (مرک)، اسید استیک (پیشگامان نانو مواد ایرانیان) است.

راکتور ازن سازی و ازن زنی نمونه ها

برای فرآیند ازن زنی از دستگاه ازن ساز ساخت شرکت دانش بنیان شمیم شریف (ایران) با قابلیت ازن زنی ۶۰ گرم در ساعت و از یک گازشوی یک لیتری شیشه ای به عنوان راکتور و همزن (به عنوان مکانی جهت اختلاط گاز ازن با مواد لیگنوسلولزی) استفاده شد.

روش ها

باگاس پس از شستشو، در آزمایشگاه خشک شده و توسط خردکن آزمایشگاهی به ذراتی ریز تبدیل گردید و سپس بامش ۴۰ غربال شده و باقی مانده بر روی غربال ۶۰ به عنوان مواد اولیه برای تیمار ازن جمع آوری شد. برای اعمال پیش تیمار ازن، مواد مورد بررسی ابتدا به صورت یک سوسپانسیون با درصد خشکی ۲/۵ درصد درآمده و سپس با ازن تیمار شد. پیش تیمار با ازن بر اساس روش استفاده شده توسط Wen همکاران، ۲۰۲۰ انجام گرفت [۹]. به طوری که هنگام اکسیداسیون با ازن، pH محیط

لیگنوسلولزی پیچیده است و جداسازی ترکیبات آن که حاوی لیگنین، سلولز و همی سلولزهاست، دشوار، پر هزینه و مستلزم استفاده از روش های پیچیده و مواد و حلال های مختلف و مضر برای محیط زیست می باشد. لذا پژوهشگران به دنبال یافتن ترکیبات و فرآیندهای ساده تر، کم هزینه و کم خطرتر و البته دوستدار محیط زیست می باشند [۳]. فن آوری های متنوعی برای پیش فرآوری زیست توده لیگنوسلولزی در دسترس هستند، از جمله فرآیندهای فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی.

برای استفاده بهینه از مواد لیگنوسلولزی تفکیک اجزا آن ضروری است، چون هر یک از اجزای سازنده زیست توده خواص متفاوتی دارند و محصولات با کارایی های خاصی از هر یک می توان انتظار داشت. اگرچه فرآیند تهیه خمیر کاغذ یک فرآیند مرسوم جهت تفکیک اجزای لیگنوسلولزی است [۴]، اما محققان به دنبال روش هایی هستند که با سرمایه گذاری کم و در مقیاس کوچک قابل اجرا بوده و آلودگی زیست محیطی کمتری نیز داشته باشد. پیش فرآوری های نوع شیمیایی به دلیل سهولت و سازگاری با محیط زیست متداول ترین روش مورد استفاده می باشد [۵]. در میان اکسیدان های شیمیایی مورد استفاده در پیش فرآوری، ازن نسبت به ترکیباتی که گروه های عاملی با تراکم الکترونی بالا (لیگنین) دارند، بسیار واکنش پذیر عمل کرده و باعث تخریب بیشتر لیگنین شده و دسترسی به سلولز را افزایش می دهد. علاوه بر این، ازن یک اکسیدکننده گزینش پذیر است و در حضور لیگنین، کمتر سبب تخریب کربوهیدرات ها می شود. از مزایای استفاده از ازن کافت می توان به تولید آن در محل استفاده، در دما و فشار محیط اشاره کرد که باعث کاهش مصرف مواد شیمیایی، ذخیره سازی، هزینه های حمل و نقل و مشکلات ایمنی مرتبط با حمل و نقل می شود. همچنین اثر آلودگی جوی در فرآیند حداقل می باشد، چراکه ازن باقیمانده با استفاده از یک بستر کاتالیزوری به راحتی به اکسیژن تجزیه می شود. از جمله معایب استفاده از ازن، میزان مصرف زیاد آن می باشد که ممکن است از نظر مصرف انرژی و عملیاتی مقرون به صرفه نباشد. از این رو پژوهش هایی زیادی در جهت رفع این مشکل صورت گرفته است که نتایج پژوهش های Travaini و

اندازه‌گیری میزان لیگنین موجود در خمیرکاغذ سودای رنگبری نشده باگاس تیمار شده:

اندازه‌گیری عدد کاپا با استفاده از استاندارد T236-Cm-85 انجام گرفت. آنگاه میزان لیگنین باقی‌مانده از طریق رابطه-۲ محاسبه شد [۱۰]:

$$(۲) \quad \text{میزان لیگنین به درصد} = \text{عدد کاپا} \times ۰/۱۵$$

تعیین درصد هولوسلولز

اندازه‌گیری میزان هولوسلولز با استفاده از روش زیر انجام گرفت. ابتدا ۸۰ سی‌سی آب مقطر داغ (دمای ۸۰-۹۰ درجه سانتی‌گراد) در داخل ارلن مایر ۲۵۰ سی‌سی ریخته شد. ۲/۵ گرم از نمونه‌ها عاری از مواد استخراجی از قبل وزن شده، به همراه ۱/۲۵ گرم از کلرید سدیم (با درصد خلوص ۸۰ درصد) و ۰/۵ سی‌سی اسید استیک گلاسیال (۹۹ درصد) به ارلن مایر اضافه گردید. در انتها ارلن مایر به حمام آبگرم (بن ماری) منتقل شده و دمای آن ۷۰ درجه سلسیوس تنظیم شد. در ادامه هر یک ساعت، مجدد ۱/۲۵ گرم کلرید سدیم و ۰/۵ سی‌سی اسید استیک به ارلن اضافه شد و این کار ۵ تا ۶ بار تکرار شد تا یک تود کاملاً سفید حاصل شود. بعد از ۶ ساعت ارلن مایرهای حاوی هولوسلولز از بن ماری خارج و در زیر هود تحت خلأ فیلتر شد. سپس محتویات روی کاغذ صافی به آون ۱۰۵ درجه سلسیوس منتقل و به مدت ۲۴ ساعت نمونه خشک شدند. پس از طی این مدت وزن هولوسلولز با کسر وزن کاغذ صافی به دست آمد. درصد هولوم سلولز طبق رابطه ۳ محاسبه شد:

$$(۳) \quad \text{درصد هولوسلولز} = \left(1 - \frac{\text{وزن ثانویه}}{\text{وزن اولیه}}\right) \times 100$$

تعیین درصد سلولز

اندازه‌گیری میزان سلولز با استفاده از روش زیر محاسبه شد.

بدین منظور در ابتدا ۱۰ سی‌سی محلول سدیم هیدروکسید ۱۷/۵٪ (درصد وزنی) به ارلن حاوی ۲ گرم نمونه هولوسلولز حاصل شده از مرحله قبل افزوده شد، در ادامه طی ۳ مرحله (هر مرحله) ۵ سی‌سی محلول سدیم هیدروکسید ۱۷/۵٪ (درصد وزنی) اضافه گردید. بشر به مدت ۳۰ دقیقه ساکن قرار گرفت. سپس ۳۳ میلی‌لیتر آب مقطر به مواد درون بشر افزوده شد. بشر به‌خوبی هم زده

واکنش برای محیط اسیدی برابر با ۳ (تنظیم با استفاده از اسید استیک)، در محیط آبی برابر با ۷ و در محیط قلیایی برابر با ۱۲ (تنظیم با استفاده از هیدروکسید سدیم)، درصد خشکی جامد برابر با ۲/۵ درصد، نرخ ازن زنی ۵ گرم بر ساعت و دمای محیط (۲۵ درجه سلسیوس) ثابت بود. مدت‌زمان ازن‌زنی در چهار بازه زمانی ۲۰، ۶۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه در نظر گرفته شد. پس از تهیه سوسپانسیون باگاس یا خمیرکاغذ با غلظت مناسب، این سوسپانسیون به مدت ۱۰ دقیقه هم زده شد تا یکنواخت گردد. سپس ازن‌زنی طبق پارامترهای فوق اعمال شد و بعد از آن سوسپانسیون تیمار شده فیلتر و مواد جامد با آب شستشو داده شد تا pH محلول خروجی از آن‌ها خنثی گردد. مواد حاصل پس از آگیری در دمای محیط خشک شد.

تعیین درصد بازده ازن زنی

مواد تیمار شده بعد از ازن‌زنی نمونه‌ها به‌وسیله مش ۴۰۰ فیلتر شده و مواد باقی‌مانده بر روی کاغذ صافی به مدت ۲۴ ساعت در آون ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد خشک شدند. پس از توزین کاغذ صافی محتوی مواد و کم کردن وزن کاغذ صافی از آن درصد بازده از طریق معادله ۱- زیر محاسبه شد:

$$(۱) \quad \text{درصد بازده پس از ازن زنی} = \left(1 - \frac{\text{وزن ثانویه}}{\text{وزن اولیه}}\right) \times 100$$

اندازه‌گیری خصوصیات مواد اولیه تیمار نشده درصد رطوبت

اندازه‌گیری درصد رطوبت طبق استاندارد OM-02-258 انجام گرفت.

اندازه‌گیری درصد مواد استخراجی

اندازه‌گیری میزان مواد استخراجی مطابق با استاندارد T204 cm-97 آیین‌نامه TAPPI انجام گرفت.

تعیین میزان لیگنین

اندازه‌گیری میزان لیگنین کلزون مطابق با استاندارد T222 cm-88 آیین‌نامه TAPPI انجام گرفت.

تحت تیمار ازن قرار گرفته با استفاده از روش فوق انجام شد [۹].

تعیین درجه بسپارش سلولز

برای تعیین و مقایسه درجه پلیمریزاسیون نمونه‌های شاهد (باگاس و خمیر کاغذ سودای قهوه‌ای آن) و نمونه‌های پیش تیمار شده آن‌ها از استاندارد SCAN آیین‌نامه شماره CM 15:88 استفاده شد.

پراش پرتو ایکس^۲

برای بررسی ساختار کریستالی نمونه‌ها از آزمون پراش پرتو ایکس استفاده گردید. بدین منظور از دستگاه پراش پرتو ایکس Philips -pw ۳۷۱۰ ساخت هلند با ولتاژ شتاب‌دهنده ۴۰ کیلوولت و جریان ۳۰ میلی‌آمپر استفاده شد. برای محاسبه درصد بلورینگی از رابطه ۷ (سگال) استفاده شد [۹].

$$C_{\Pi} = \left(\frac{I_{020} - I_{am}}{I_{\Sigma}} \right) \times 100 \quad (7)$$

که در آن C_{Π} درصد بلورینگی (%)، I_{020} شدت پراش (CPS)، مرتبط با سطح نواحی کریستالین سلولز است که در ناحیه $(\theta = 22/5^\circ)$ ثبت می‌شود. I_{am} شدت پراش (CPS) مربوط به نواحی آمورف سلولز که در ناحیه $(\theta = 18/5^\circ)$ ثبت می‌شود.

آنالیز مادون قرمز تبدیل فوریه^۳

برای تعیین گروه‌های عاملی و تغییرات آن‌ها در اثرپذیری لیگنین، همی سلولزها و سلولز تحت پیش تیمار ازن از آزمون مادون قرمز تبدیل فوریه استفاده شد. بدین منظور از دستگاه اسپکترومتر مادون قرمز دستگاه Nicolet 750 (فلوریدا، ایالات متحده) استفاده شد. طیف از محدوده 4000 cm^{-1} تا 400 cm^{-1} به دست آمد.

شد و به مدت ۱ ساعت به محلول زمان داده شد. پس از گذشت یک ساعت، مایع داخل بشر توسط کاغذ صافی فیلتر شد. شستشو در ابتدا با ۱۰ سی‌سی از محلول سدیم هیدروکسید ۳/۸٪ (درصد وزنی) و سپس ۲ مرحله با آب مقطر ۴۰-۵۰ درجه سلسیوس انجام شد. سپس نمونه به مدت ۳ دقیقه در تماس با محلول اسید استیک ۱۰٪ قرار گرفت. در مرحله آخر رسوب حاصل روی کاغذ صافی توسط آب مقطر گرم شسته و به مدت ۲۴ ساعت در داخل آون با دمای 2 ± 103 سلسیوس قرار گرفت. پس از توزین کاغذ صافی محتوی مواد و کم کردن وزن کاغذ صافی از آن درصد سلولز از طریق رابطه ۴ محاسبه شد:

$$(4) \quad 100 \times \left(\frac{\text{وزن پراش}}{\text{وزن اولیه همولسلولز}} \right) - \text{درصد سلولز}$$

تعیین درصد همی سلولز

اندازه‌گیری میزان همی سلولز از رابطه ۵ محاسبه شد:

$$(5) \quad \text{درصد همی سلولز} = \text{درصد سلولز} - \text{درصد هولسلولز}$$

تعیین مقدار کربوکسیل الیاف

محتوای گروه کربوکسیل نمونه‌های اصلی و اکسید شده با استفاده از روش تیتراسیون هدایت سنجی با استفاده از دستگاه Schott-Konduktometer 855 مارک Schott با مترو تیترا تور و رسانایی سنج^۱ به روش Besbes و همکاران تعیین شد [۹]. به‌طور خلاصه، ۰/۱ گرم از نمونه مرطوب با ۱۵ میلی‌لیتر ۰/۰۱ HCl مولار به مدت ۳۰ دقیقه تیمار شد تا یک سوسپانسیون پایدار به دست آید. سپس سوسپانسیون الیاف با محلول ۰/۰۱ مولار NaOH تیترا شد. بر اساس منحنی هدایت، محتوای گروه کربوکسیل توسط رابطه ۶ تخمین زده شد:

$$(6) \quad C = \frac{(V_1 - V_0) \times C_{NaOH}}{m} \times 100$$

که C محتوای کربوکسیل (میلی مول بر گرم) است، V_0 و V_1 (میلی‌لیتر) حجم معادل محلول NaOH اضافه شده در شرایط با خمیر و بدون خمیر، C_{NaOH} غلظت NaOH و m (گرم) وزن نمونه خشک شده در آون است. اندازه‌گیری‌های گروه کربوکسیل روی الیاف نمونه اصلی و

² X-ray powder diffraction (XRD)

³ Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR)

¹ Metrohm titrator and conductivity

باگاس قهوه‌ای (UBSP) از لحاظ دو پارامتر: نوع محیط (اسیدی (AC)، خنثی (AQ) و قلیایی (AL)) و مدت زمان واکنش در پیش‌فرآوری در جداول ۱ و ۲ آورده شده است.

نتایج

بررسی تأثیر پیش‌تیمار ازن

نتایج حاصل از تأثیر پیش‌تیمار ازن بر روی دو زیست‌توده لیگنوسولوزی باگاس (B) و خمیر کاغذ سودای

جدول ۱. میزان تغییرات درصد لیگنین، سلولز و همی‌سلولز در باگاس (B) و باگاس اکسیدشده با ازن (OB) آن در سه محیط اسیدی (AC)، خنثی (AQ) و قلیایی (AL):

نمونه‌ها	محیط واکنش	لیگنین	سلولز	همی سلولز	مواد استخراجی
B	-	۲۹/۹۶	۳۸/۵۹	۳۲/۶۱	۲/۹۶
OB (min ۲۰)	AC	۲۰/۹	۳۷/۹۶	۲۷/۸۳	۲/۵
OB (min ۶۰)	AC	۱۸/۱	۳۷/۶۵	۲۶/۴۸	۲/۱
OB (min ۱۲۰)	AC	۱۷	۳۷/۱۹	۲۴/۴۸	۲/۰۵
OB (min ۱۸۰)	AC	۱۶/۵۵	۳۷/۲۰	۲۳/۴۱	۲
OB (min ۲۰)	AQ	۲۶/۶۸	۳۷/۷۰	۲۷/۵۶	۲/۷۳
OB (min ۶۰)	AQ	۲۰/۹۷	۳۶/۵۴	۲۴/۳۹	۲/۵۳
OB (min ۱۲۰)	AQ	۱۸/۵۵	۳۵/۳۴	۲۲/۳۵	۲/۰۹
OB (min ۱۸۰)	AQ	۱۶/۸۸	۳۵/۱۷	۲۰/۵۵	۲/۰۶
OB (min ۲۰)	AL	۲۱/۶۱	۳۷/۷۴	۲۷/۲	۲/۶۵
OB (min ۶۰)	AL	۱۹/۳۶	۳۶/۰۵	۲۵/۰۲	۲/۳۸
OB (min ۱۲۰)	AL	۱۷/۲۴	۳۵/۱۳	۲۳/۰۵	۲/۲۲
OB (min ۱۸۰)	AL	۱۶/۸۶	۳۴/۵۳	۲۲/۶	۲/۱۱

جدول ۲. میزان تغییرات درصد لیگنین، سلولز و همی‌سلولزها در خمیر کاغذ قهوه‌ای (UBSP) و در خمیر کاغذ قهوه‌ای اکسیدشده با ازن (OUBSP) در سه محیط اسیدی (AC)، خنثی (AQ) و قلیایی (AL):

نمونه‌ها	محیط واکنش	لیگنین	سلولز	همی سلولز	مواد استخراجی
UBSP	-	۹/۰۸	۶۳/۳۹	۳۰/۸۱	۲/۳۴
OUBSP (min ۲۰)	AC	۱/۸۱	۶۲/۵۲	۲۷/۳۴	۲/۱
OUBSP (min ۶۰)	AC	۱/۴۷	۶۲/۴۹	۲۷/۱۳	۲/۰۲
OUBSP (min ۱۲۰)	AC	۱/۲۴	۶۲/۴۲	۲۶/۹۵	۱/۹۶
OUBSP (min ۱۸۰)	AC	۰/۶۸	۶۲/۳۸	۲۶/۰۳	۱/۷۸
OUBSP (min ۲۰)	AQ	۲/۹۵	۶۲/۴۴	۲۷/۲۶	۲/۳۶
OUBSP (min ۶۰)	AQ	۱/۸۱	۶۱/۸۱	۲۶/۰۱	۲/۱۵
OUBSP (min ۱۲۰)	AQ	۱/۲۴	۶۱/۸۰	۲۵/۳۰	۱/۹۳
OUBSP (min ۱۸۰)	AQ	۰/۶۸	۶۱/۷۴	۲۵/۱۶	۱/۷۴
OUBSP (min ۲۰)	AL	۲/۹۵	۶۱/۱۱	۲۶/۶۸	۲/۰۵
OUBSP (min ۶۰)	AL	۲/۳۸	۶۰/۹۱	۲۵/۵۵	۲
OUBSP (min ۱۲۰)	AL	۱/۳۴	۶۰/۵۴	۲۴/۰۱	۱/۹۵
OUBSP (min ۱۸۰)	AL	۰/۶۸	۵۹/۷۸	۲۳/۳۲	۱/۷۶

لیگنین‌زدایی در طول فرآیند ازن‌زنی مواد لیگنوسولوزی بوده است. به طوری که محتوای لیگنین باقیمانده در هر سه محیط واکنشی با افزایش مدت‌زمان پیش‌تیمار ازن

بررسی اثر محیط واکنش بر میزان لیگنین‌زدایی با توجه به نتایج حاصل از جدول ۱ مشاهده می‌شود که محیط واکنش یکی از مهم‌ترین عوامل مؤثر بر کارایی

افزایش یافته و منجر به تخریب میکرو ساختار و کاهش شدید درجه پلیمریزاسیون می‌شود. بنابراین، باید زمان بهینه واکنش تعیین گردد. شایان ذکر است که یک واکنش سه فازی و درجه اول با دونقطه انتقال بین زمان و درجه پلیمریزاسیون در طول فرآیند پیش تیمار ازن وجود دارد که با نتایج Pretez (۲۰۱۷) سازگار است [۱۶]. برای هر دو نمونه لیگنوسولوزی اکسید شده با ازن، اولین نقطه انتقال پس از ۲۰ دقیقه و نقطه دوم بعد از ۶۰ دقیقه از فرآیند ازن زنی رخ داد. میزان حذف محتوای لیگنین در مرحله اول در بازه زمانی ۲۰ دقیقه خیلی سریع‌تر و شدیدتر از مرحله دوم ارزیابی شد. به‌مرور از ۶۰ تا ۱۲۰ دقیقه واکنش تخریب لیگنین با سرعت کمتری و شیب ملایم‌تری پیش رفته و بیشترین میزان تخریب لیگنین در ۲۰ دقیقه تخمین زده شد. از ۱۲۰ دقیقه تا ۱۸۰ دقیقه میزان تخریب لیگنین جزئی بوده است. با این حال، مقدار کمی از لیگنین باقی می‌ماند که حذف آن دشوار است [۱۷].

بازده پیش تیمار ازن

بازدهی پیش تیمار ازن زنی در شکل ۱ ارائه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، وزن باگاس و خمیر کاغذ رنگبری نشده آن (بازده تیمار اکسیداسیون با ازن) در هر سه محیط کاهش نشان می‌دهد. میزان کاهش وزن الیاف در اثر تیمار ازن ممکن است ناشی از حذف بیش‌از حد ناخالصی‌ها (لیگنین و هولو سلولوز و مواد غیر سلولی) نسبت به نمونه تیمار نشده (شاهد) باشد.

درجه پلیمریزاسیون

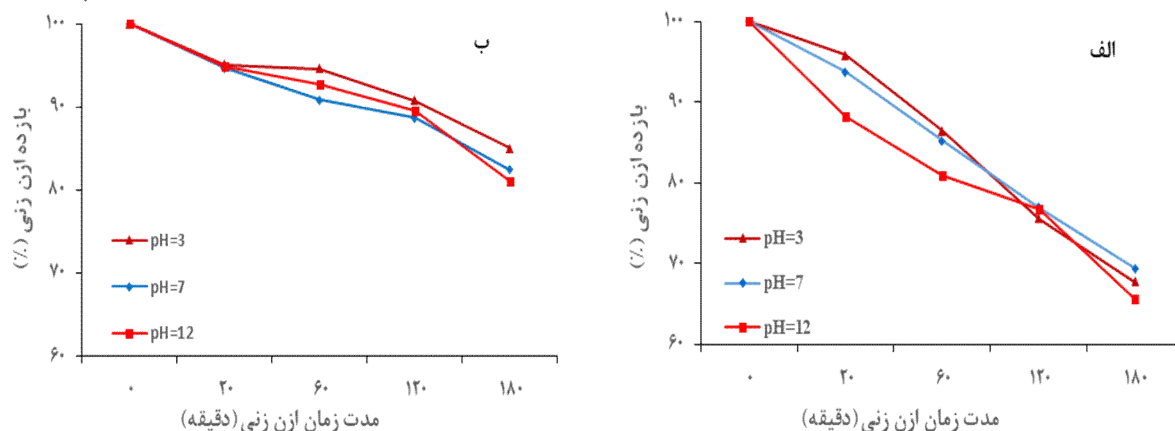
تأثیر پیش تیمار ازن بر درجه پلیمریزاسیون و شدت تخریب سلولوز موجود در OB و B (الف) و همچنین UBSP و OUBSP (ب) در شکل ۲ قابل مشاهده است.

کاهش یافته، اما میزان کاهش لیگنین با افزایش pH محیط از اسیدی به سمت قلیایی روند کاهشی پیدا می‌کند که این امر به دلیل حضور یون‌های هیدروکسید بیشتر در محیط قلیایی است که به عنوان یک آغازگر برای تخریب ازن عمل کرده و پس از آن تجزیه ازن را تسریع می‌کنند و کارایی ازن زنی را کاهش می‌دهند [۱۱]. گاز ازن در محیط اسیدی نسبت به محیط آبی و قلیایی پایدارتر بوده و نیمه عمر طولانی‌تری دارد [۵]. بنابراین، واکنش لیگنین-زدایی بین ازن و نمونه‌های لیگنوسولوزی در شرایط اسیدی مؤثرتر از دو محیط دیگر بوده و افزون بر این، مولکول‌های ازن به میزان کمتری با ترکیبات پلی-ساکاریدی (سلولوز و همی سلولوزها) وارد واکنش می‌شود. در واقع تا زمانی که مقدار کافی لیگنین در فیبر یا روی فیبر موجود باشد، سلولوز و همی سلولوزها توسط پیش تیمار ازن اکسید نمی‌شوند. زیرا اکسیداسیون حلقه‌های آرماتیک در لیگنین به انرژی فعال‌سازی کمتری نسبت به اکسیداسیون گروه‌های OH روی سلولوز و همی سلولوز نیاز دارد [۱۲]. از طرف دیگر به دلیل نیمه عمر کوتاه‌تر ازن در محیط قلیایی و خنثی، سریع‌تر به رادیکال هیدروکسیل تجزیه شده که این خود سبب شروع شکل‌گیری واکنش هیدرولیز سلولوز و تجزیه زنجیره‌های سلولوزی می‌گردد [۱۳]. اگرچه سلولوز خیلی سخت تحت تأثیر قرار می‌گیرد، اتصالات گلیکوزیدی در سلولوز نیز تحت تأثیر ازن قرار گرفته و تا حدی شکسته می‌شوند [۱۴، ۱۵].

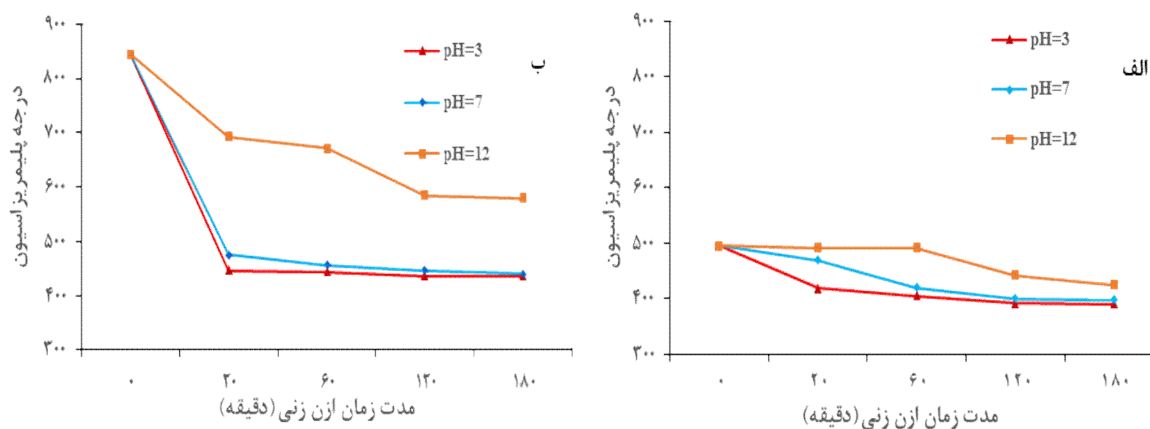
بررسی اثر زمان پیش تیمار ازن بر میزان

لیگنین زدایی

زمان پیش تیمار بر سطح واکنش اثر می‌گذارد. اگر زمان واکنش بیش‌از حد کوتاه باشد، ازن نمی‌تواند به اندازه کافی با لیگنین واکنش نشان دهد و از طرفی با طولانی‌تر شدن فرآیند ازن زنی میزان واکنش هیدرولیز سلولوز ناگزیر



شکل ۱- بازده ازن زنی OB و B (الف) OUBSP و UBSP (ب) و در هر سه محیط (AC) (AQ) و (AL)



شکل ۲- تأثیر پیش تیمار ازن بر درجه پلیمریزاسیون سلولز موجود در B و OB (الف) و همچنین UBSP و OUBSP (ب) در هر سه محیط مورد مطالعه

باقی مانده در داخل الیاف بستگی دارد [۱۹،۲۰]. از آنجایی که زایلان قادر است با پیوند هیدروژنی به سطح میکروفیبریل‌های سلولزی متصل می‌شود و با ایجاد یک ترکیب مارپیچی بسیار مشابه سلولز، ساختاری متراکم می‌سازد، از مناطق آمورف در برابر هیدرولیز محافظت می‌کند [۲۱،۲۲]. ازن در pH بالا تجزیه شده و گونه‌های رادیکالی را به وجود می‌آورد که مولکولی بسیار ناپایدار با یک الکترون جفت نشده هست. تجزیه ازن در آب شامل یک سری فرآیند انتقال الکترون و واسطه‌های رادیکال‌های هیدروکسیل است [۲۳]. تخریب کربوهیدرات‌ها نیز ممکن است ناشی از تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل

درجه تسطیح پلیمریزاسیون^۴ (LODP) به عنوان یک عدد آپودکتیک^۵ (به وضوح ثابت شده یا خارج اختلاف) بوده و نشان دهنده طول کریستال‌های سلولزی برای هر منبع سلولزی که از میکروفیبریل‌های دارای ساختار متناوب مناطق آمورف همراه با کریستال‌های مقاوم است. هنگامی که، تمام مناطق آمورف میکروفیبریل سلولزی تخریب شد، طول کریستال‌های سلولزی یا (LODP) به دست می‌آید [۱۸]. نتایج برخی پژوهش‌ها بیانگر آن بوده که LODP خمیر کاغذ به مقدار همی سلولز، به ویژه زایلان

⁴ Levelling- off degree of polymerization

⁵ Apodictic

پیش تیمار، روند افزایشی داشته است که می‌تواند ناشی از تشکیل رادیکال هیدروکسیل و به دنبال آن شروع واکنش هیدرولیز سلولز و تجزیه زنجیره‌های سلولزی [۲۵] و شکل‌گیری گروه کربوکسیل طی واکنش با ازن باشد که حاصل آن شکسته شدن پیوندهای گلیکوزیدی در سلولز می‌باشد. از آنجایی که پایداری گاز ازن در محیط قلیایی نسبت به دو محیط خنثی و اسیدی پایین‌تر است، رادیکال هیدروکسیل با سرعت بالاتری تشکیل شده و گاز ازن به جای واکنش با لیگنین، با سلولز و همی‌سلولزها وارد واکنش شده و به دنبال آن تخریب سلولز و همی‌سلولزها در محیط قلیایی بالاتر بوده است [۲۵].

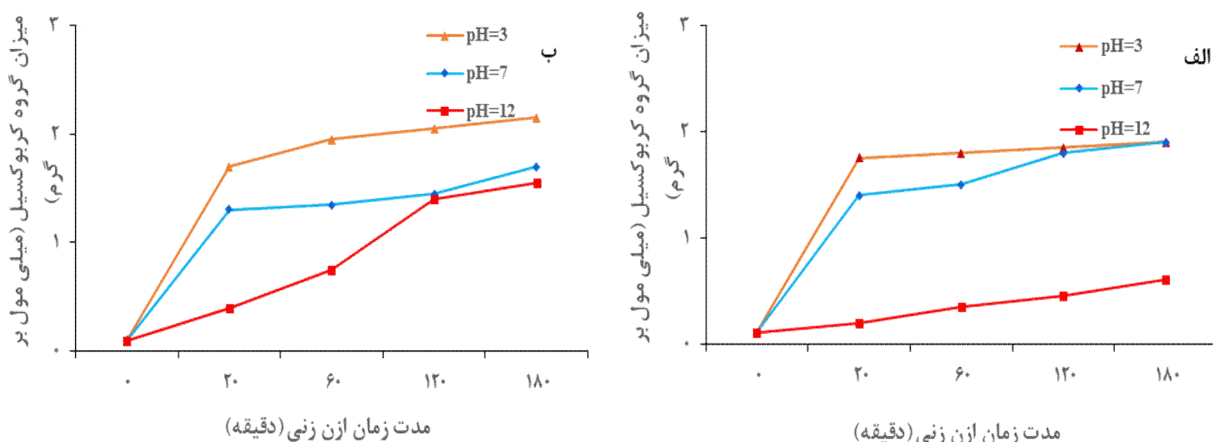
میزان گروه کربوکسیل

شکل ۳ تأثیر تیمار ازن بر محتوای گروه کربوکسیل نمونه‌ها را نشان می‌دهد که تقریباً معکوس شکل ۲ (تغییرات درجه پلیمریزاسیون) است. با افزایش pH محیط واکنش، تشکیل کربوکسیل در مواد مورد بررسی روند کاهشی داشته، طوری که محیط اسیدی دارای بیشترین مقدار و محیط قلیایی کمترین میزان گروه کربوکسیل را دارا بود. اکسیداسیون سلولز با ازن می‌تواند گروه‌های هیدروکسیل سلولز را به گروه‌های کربوکسیل یا کربونیل تبدیل کند [۹]. افزایش گروه کربوکسیل الیاف نشان-دهنده افزایش میزان تأثیرگذاری ازن بر الیاف می‌باشد [۹]. در هر محیط نیز با افزایش مدت‌زمان ازن‌زنی، اکسیداسیون انتخابی بر روی گروه هیدروکسیل نوع اول کربن شماره ۶ به گروه کربوکسیل اتفاق می‌افتد. البته اکسیداسیون می‌تواند هم‌زمان در کربن شماره ۲ و ۳ نیز اتفاق بیافتد [۹].

غیرانتخابی باشد [۲۳]. بخش عمده همی‌سلولزها به‌خصوص زیلان در باگاس و خمیر کاغذ سودا رنگبری نشده آن در اثر حمله ازن به پیوندهای گلیکوزیدی موجود میکروفیبریل‌های سلولز، باعث حذف مناطق آمورف شد و به دنبال آن DP به‌سرعت کاهش یافت تا زمانی که به یک‌فاز ثابت LODP رسید، که نشان‌دهنده طول کریستالی سلولز می‌باشد.

شکل ۲ بیانگر آن است که با افزایش pH، شدت تخریب سلولز افزایش یافته است، از طرفی شدت تخریب سلولز با افزایش طول مدت‌زمان ازن زنی در هر سه محیط مورد بررسی روند صعودی داشته است. برای مثال درجه پلیمریزاسیون سلولز برای خمیر کاغذ سودا رنگبری نشده باگاس در ابتدا در محیط اسیدی ۴۴۶/۸ بود در حالیکه، درجه پلیمریزاسیون در محیط آبی و قلیایی به ترتیب ۷/۷- و ۴۷۴ و ۶۹۲/۲ و برای باگاس در محیط اسیدی، خنثی و قلیایی به ترتیب ۴۱۸/۲، ۴۶۸/۷ و ۴۹۱/۱ بود. شدت تخریب سلولز در محیط اسیدی از محیط خنثی کمتر و DP محیط قلیایی بیشترین مقدار بود، که این به دلیل غلظت بالای یون H^+ در محیط اسیدی باشد که تجزیه ازن در این محیط به رادیکال هیدروکسیل را تسهیل کرده است، که اثر منفی بر لیگنین زدایی داشت [۲۴]. شدت تخریب سلولز در محیط خنثی تا حدودی پایین می‌باشد که ناشی از بالا بودن غلظت یون هیدروکسیل OH^- در سلولز متورم شده بوده و می‌تواند دسترسی سلولز را به رادیکال‌های هیدروکسیل بهبود دهد. نتایج حاصل از شکل ۲ نشان می‌دهد که اکسیداسیون نمونه‌ها با ازن در محیط اسیدی نسبت به دو محیط دیگر مؤثرتر بوده است.

شدت تخریب سلولز تحت تأثیر فرآیند ازن‌زنی در هر سه محیط اسیدی، آبی و قلیایی، با طولانی‌تر شدن فرآیند



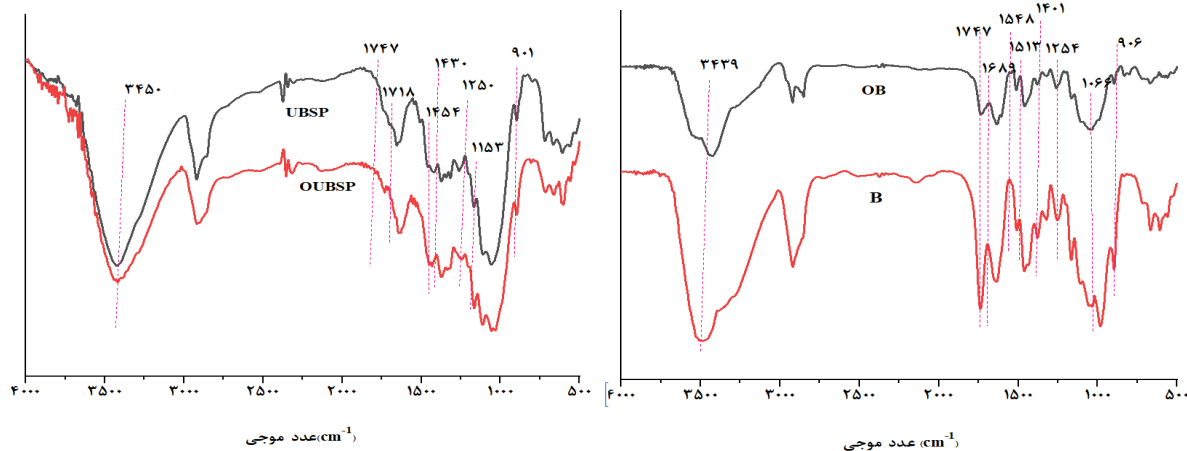
شکل ۳- تأثیر پیش تیمار ازن بر محتوای گروه کربوکسیل موجود در B و OB (الف) و همچنین UBSP و OUBSP (ب) در هر سه محیط مورد مطالعه

۱۴۳۵ مربوط به گروه‌های CH_2 موجود در ساختار لیاف است. این طول موج در ساختار مواد تشکیل‌دهنده سلولز مشترک و به صورت ارتعاش‌های کششی است. پیک موجود در $1245-1255 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش‌های خمشی پیوندهای موجود در ساختار همی‌سلولز است [۲۶]. یک 1747 cm^{-1} می‌تواند به گروه‌های استیل و اورونیک استر همی‌سلولزها نسبت داده شود. تضعیف این پیک‌ها پس از تیمار ازن نشان می‌دهد که همی‌سلولزها تا حدی حذف شده‌اند [۱۰]. پیک به دست آمده در 1609 cm^{-1} نشانگر تشکیل گروه کربوکسیل و کربونیل در ساختار سلولز است، که اثرگذاری فرآیند ازن‌زنی را تأیید می‌کند [۲۶]. عدد موجی $1170-1165 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه‌های C-O-C موجود در ساختار سلولز است. همچنین پیک موجود در ناحیه $1100-1200 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه‌های C-C نامتقارن و نشانگر ساختار لیگنین موجود در باگاس است [۲۶]. پیک جذب در ناحیه 1159 cm^{-1} نشان‌دهنده تغییر شکل نامتقارن پیوند C-O-C در ترکیبات سلولز و همی‌سلولز است [۱۰]. در عدد موج تقریبی $1050-1040 \text{ cm}^{-1}$ می‌توان پیک مرتبط با الکل نوع اول را دید [۱۰]. پیک‌های مربوط به محدودده $900-1800 \text{ cm}^{-1}$ به علت کشش C-C و C-O و ارتعاش حلقه و پیوند β -گلیکوزیدی از واحدهای قند هستند. کاهش شدت پیک این گروه‌های عملکردی، تخریب سلولز را بیان می‌کند [۱۰].

نتایج اسپکترومتری مادون قرمز تبدیل فوریه

FTIR

این آزمون به بررسی تغییرات ایجاد شده در ترکیبات شیمیایی و گروه‌های عاملی موجود در باگاس نیشکر و خمیرکاغذ سودای رنگبری نشده آن در اثر تیمار ازن پرداخته است. شکل ۴ طیف FTIR نمونه‌های اکسید شده و اکسید نشده از باگاس و خمیرکاغذ رنگبری نشده آن را نشان می‌دهد. پیک 3425 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه‌های OH موجود در باگاس است. این پیک به دلیل وجود گروه‌های OH در ساختار مواد موجود در باگاس مشترک است، که در نمونه‌های اکسید شده، این محدوده با کاهش شدت پیک همراه بوده، که می‌تواند نشان‌دهنده کاهش محتوای گروه هیدروکسیل باشد. پیک دیده شده در ناحیه $1745-1735 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش‌های کششی به پیوند C موجود در گروه‌های کربونیل و کربوکسیل است که در ساختار لیگنین و به ویژه پکتین دیده می‌شود. ارتعاش‌های خمشی پیوند C موجود در صفحه کربن-کربن (C=C) از حلقه‌های آروماتیک در لیگنین در ناحیه پیک $1513-1454 \text{ cm}^{-1}$ دیده می‌شود [۲۶]. این گروه عاملی را در ساختار لیگنین به فراوانی می‌توان دید، در حالی که پیک 1236 cm^{-1} مربوط به کشش C-O گروه آریل در لیگنین می‌باشد. تضعیف این پیک‌ها پس از تیمار ازن نشان می‌دهد که لیگنین تا حدی حذف شده است [۱۰]. پیک مربوط در ناحیه $1430- \text{ cm}^{-1}$



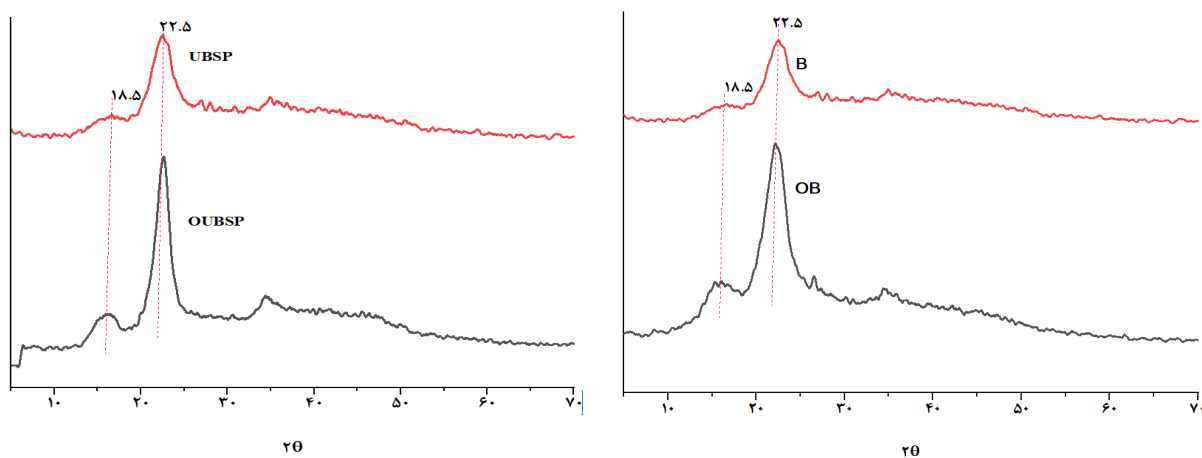
شکل ۴- طیف‌سنجی FTIR نمونه‌های B و OB و همچنین UBSP و OUBSP در محیط اسیدی

باگاس و خمیرکاغذ رنگبری نشده آن قرار داشتند و همچنین مناطق آمورف سلولز و همی سلولزها در اثر تیمار ازن حذف شدند [۲۷] و این تغییرات ممکن است دلیل افزایش بلورینگی در نمونه‌های تیمار شده باشد [۱۱]. نمونه‌های تیمار شده در مقایسه با نمونه‌های تیمار نشده، شدت پیک بالاتری را نشان می‌دهند. بلورینگی نمونه‌های شاهد (باگاس و خمیرکاغذ رنگبری نشده آن) به ترتیب ۶۵/۲۷ و ۶۹/۳۳ بود که در اثر تیمار ازن به ترتیب ۶۹/۳۳، ۷۳/۹۱ افزایش یافت. این پدیده به دلیل شرایط پایدار در محیط اسیدی رخ داده است و در نتیجه، تبدیل مناطق آمورف مواد فیبری به اندازه کافی حذف شد و درجه کریستالینته افزایش یافت [۹].

نتایج طیف‌سنجی پراش (تفرق) اشعه ایکس

XRD

طیف‌سنجی پراش (تفرق) اشعه ایکس به منظور مطالعه ساختار بلورین باگاس و خمیرکاغذ سودای باگاس رنگبری نشده خام (به عنوان شاهد) و اکسید شده با ازن مورد استفاده قرار گرفت. شکل ۵ الگوهای حاصل از نمونه‌های خام و اکسید شده از باگاس و خمیرکاغذ رنگبری نشده آن را نشان می‌دهد. برای خمیرکاغذ سودای باگاس (شاهد) و باگاس (شاهد)، در ناحیه 2θ برابر با $18/5$ درجه نشان‌دهنده منطقه‌های آمورف (بی‌شکل) و پیک‌های بزرگ در ناحیه 2θ برابر $22/5$ درجه، نشان‌دهنده منطقه‌های بلوری سلولز نوع یک هستند. لیگنین و سایر اجزای غیرسلولزی که قبل از تیمار ازن زنی بر روی سطوح فیبر



شکل ۵- طیف XRD نمونه‌های B و OB و همچنین UBSP و OUBSP در محیط اسیدی

نتیجه‌گیری

دهد و از طرفی با طولانی‌تر شدن فرآیند ازن‌زنی میزان واکنش هیدرولیز سلولز ناگزیر افزایش یافته و منجر به تخریب میکرو ساختار و کاهش شدید درجه پلیمریزاسیون می‌شود. از آنجایی که بیشترین میزان لیگنین‌زدایی در ۲۰ دقیقه اول واکنش اتفاق افتاد، بنابراین برای لیگنین‌زدایی تیمار ازن‌زنی طولانی لازم نیست و با تیمارهای کوتاه می‌توان به نتایج لیگنین‌زدایی مناسب با کمترین میزان تخریب سلولز و همی‌سلولزها دست‌یافت و از این طریق در میزان مصرف انرژی و هزینه تیمار صرفه‌جویی کرد.

سپاسگزاری

از شرکت دانش‌بنیان شمیم شریف که در این تحقیق مرا یاری نمودند، قدردانی می‌گردد.

پیش تیمار ازن به عنوان یک اکسیدان کارآمد برای تغییر ساختار باگاس و خمیر کاغذ رنگبری نشده آن عمل کرد. ازن در هر سه محیط واکنش (اسیدی، خنثی و قلیایی) توانست لیگنین را بدون تأثیر بر سلولز تجزیه کرده و آن را به ترکیبات محلول با وزن مولکولی کم تبدیل کند. در میان سه محیط واکنش (اسیدی، خنثی و قلیایی)، محیط اسیدی بیشترین میزان لیگنین‌زدایی و کمترین میزان تخریب سلولز و همی‌سلولزها را داشت و به عنوان مناسب‌ترین محیط برای فرآیند ازن‌زنی انتخاب شد. مدت‌زمان واکنش، پارامتر مهم دیگری بود که در این مقاله مورد ارزیابی قرار گرفته. زمان پیش تیمار بر سطح واکنش اثرگذار بود. اگر زمان واکنش بیش‌ازحد کوتاه باشد، ازن نمی‌تواند به اندازه کافی با لیگنین واکنش نشان

منابع

- [1] Sadeghi Nik, U.B., Khosravani, A., Mohebbi, B. and Yousefi, H., 2018. The effect of dissolution time on wettability and certain properties of cellulose film produced using ionic liquid. *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 9(2), pp.223-234.
- [2] Kahramani, S., Hijazi, S., Izdiyar, S., Fisher, S., & Abdulkhani, A., 2022. Production of nanocrystals and nanofibrils from undyed and dyed soda pulp with ECF dyeing sequence and comparison of their morphological and thermal properties. *Publication: Iran wood and paper industries Year: 13* (4).
- [3] Shakhsh, J., Hamzeh, Y. and Abdolkhani, A., 2020. Chemical treatment of Bagasse by oxalic acid-choline chloride and lactic acid-choline chloride deep eutectic solvents. *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 10(4), pp.559-573.
- [4] Jindal, M., Uniyal, P. and Bhaskar, T., 2023. Reductive catalytic fractionation as a novel pretreatment/lignin-first approach for lignocellulosic biomass valorization: A review. *Bioresource Technology*, p.129396.
- [5] Parchei Esfahani, M., Wu, C. and De Visscher, A., 2020. Theoretical estimation of the apparent rate constants for ozone decomposition in gas and aqueous phases using ab initio calculations. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 98(1), pp.274-280.
- [6] Travaini, R., Martín-Juárez, J., Lorenzo-Hernando, A. and Bolado-Rodríguez, S., 2016. Ozonolysis: An advantageous pretreatment for lignocellulosic biomass revisited. *Bioresource Technology*, 199, pp.2-12.
- [7] Rosen, Y., Mamane, H. and Gerchman, Y., 2019. Short ozonation of lignocellulosic waste as energetically favorable pretreatment. *Bioenergy Research*, 12, pp.292-301.
- [8] Ortega, J.O., Vargas, J.A.M., Metzker, G., Gomes, E., da Silva, R. and Boscolo, M., 2021. Enhancing the production of the fermentable sugars from sugarcane straw: A new approach to applying alkaline and ozonolysis pretreatments. *Renewable Energy*, 164, pp.502-508.
- [9] Wen, Y., Yuan, Z., Qu, J., Wang, C. and Wang, A., 2020. Evaluation of ultraviolet light and hydrogen peroxide enhanced ozone oxidation treatment for the production of cellulose nanofibrils. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(7), pp.2688-2697.

- [10] Bahrami, B., Behzad, T., Zamani, A., Heidarian, P. and Nasri-Nasrabadi, B., 2018. Optimal design of ozone bleaching parameters to approach cellulose nanofibers extraction from sugarcane bagasse fibers. *Journal of Polymers and the Environment*, 26, pp.4085-4094.
- [11] Vickers, N.J., 2017. Animal communication: when i'm calling you, will you answer too? *Current biology*, 27(14), pp. R713-R715.
- [12] Gilli, E., Schmied, F., Diebald, S., Horvath, A.T., Teichert, C. and Schennach, R., 2012. Analysis of lignin precipitates on ozone treated kraft pulp by FTIR and AFM. *Cellulose*, 19, pp.249-256.
- [13] Perincek, S.D., Duran, K., Korlu, A.E. and Bahtiyari, İ.M., 2007. An investigation in the use of ozone gas in the bleaching of cotton fabrics. *Ozone: Science and Engineering*, 29(5), pp.325-333.
- [14] Kobayashi, M., Asano, T., Kajiyama, M. and Tomita, B., 2005. Effect of ozone treatment of wood on its liquefaction. *Journal of Wood Science*, 51, pp.348-356.
- [15] Maqsood, H.S., Bashir, U., Wiener, J., Puchalski, M., Sztajnowski, S. and Militky, J., 2017. Ozone treatment of jute fibers. *Cellulose*, 24, pp.1543-1553.
- [16] Peretz, R., Gerchman, Y. and Mamane, H., 2017. Ozonation of tannic acid to model biomass pretreatment for bioethanol production. *Bioresource Technology*, 241, pp.1060-1066.
- [17] Mamleeva, N.A., Autlov, S.A., Fionov, A.V., Bazarnova, N.G. and Lunin, V.V., 2009. The oxidative destruction of lignin in the ozonation of wood. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 83, pp.745-751.
- [18] Borrega, M., Ahvenainen, P. and Kontturi, E., 2018. Impact of hydrothermal and alkaline treatments of birch kraft pulp on the levelling-off degree of polymerization (LODP) of cellulose microfibrils. *Cellulose*, 25, pp.6811-6818.
- [19] Håkansson, H., Ahlgren, P. and Germgård, U., 2005. The degree of disorder in hardwood kraft pulps studied by means of LODP. *Cellulose*, 12, pp.327-335.
- [20] Håkansson, H., Germgård, U. and Sens, D., 2005. Influence of xylan on the degradability of laboratory kraft pulps from hardwood and reed canary grass in acid hydrolysis. *Cellulose*, 12, pp.621-628.
- [21] Simmons, T.J., Mortimer, J.C., Bernardinelli, O.D., Pöppler, A.C., Brown, S.P., Deazevedo, E.R., Dupree, R. and Dupree, P., 2016. Folding of xylan onto cellulose fibrils in plant cell walls revealed by solid-state NMR. *Nature communications*, 7(1), p.13902.
- [22] Falcoz-Vigne, L., Ogawa, Y., Molina-Boisseau, S., Nishiyama, Y., Meyer, V., Petit-Conil, M., Mazeau, K. and Heux, L., 2017. Quantification of a tightly adsorbed monolayer of xylan on cellulose surface. *Cellulose*, 24, pp.3725-3739.
- [23] Ghorbani, M., Kianmehr, M.H., Arabhosseini, A., Sarlaki, E., Asadi Alamouti, A. and Sadeghi, R., 2020, February. Ozonolysis: a novel and effective oxidation technique for lignocellulosic biomass pretreatment. In *Proceedings of 12th National Congress on Biosystems Engineering and Agricultural Mechanization* (pp. 5-7).
- [24] Liu, M., Chen, X. and Tian, X., 2018. Ozone oxidation of kraft bamboo pulp for preparation of nanofibrillated cellulose. *International Journal of Polymer Science*, 2018.
- [25] Valls, C., Cusola, O. and Roncero, M.B., 2022. Evaluating the potential of ozone in creating functional groups on cellulose. *Cellulose*, 29(12), pp.6595-6610.
- [26] Zinali, M., Taherkhani, R., Hakim, S.H., and Soltani, S., Optimizing the production process of carboxymethyl cellulose from bagasse (waste) Nishakr, 2020. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, Volume 40, Number 2, 2020.
- [27] Roncero, M.B., Colom, J.F. and Vidal, T., 2003. Cellulose protection during ozone treatments of oxygen delignified Eucalyptus kraft pulp. *Carbohydrate polymers*, 51(3), pp.243-254.

Comparison of the effect of ozonation on the lignin removal of sugarcane bagasse and its unbleached paper pulp

Abstract

In this study, a short ozonation pretreatment method was used to accelerate the extraction and purification of chemical compounds in bagasse and its unbleached soda paper pulp. In order to optimize and economize energy consumption, the operating conditions of ozonation were evaluated in three mediums (acidic, neutral and alkaline) and in different time intervals of 20, 60, 120 and 180 minutes. To investigate the effectiveness of medium and time of ozone on the chemical structure of the bagasse and its unbleached soda paper pulp, the infrared spectroscopy, X-ray diffraction, the content of the carboxyl group was used through conductivity titration and polymerization degree measurement. The results showed that the acidic medium had the highest amount of lignin removal and the least amount of cellulose and hemicellulose destruction and was chosen as the most suitable medium for the ozonation process and since the highest lignin removal occurred in the first 20 minutes reaction, so to remove lignin, the long ozone pretreatment is not required and short ozone can save energy and cost of pretreatment and in addition, cellulose and hemicelluloses destruction which are valuable compounds, are significantly reduced.

Keywords: Ozone, Pretreatment, Lignocellulosic materials, Delignification and Degree of polymerization.

S. Sedigheh Ebrahimi^{1*}

Y. Hamzeh²

M. Roohani³

S. Izadyar⁴

¹ Ph.D Student of Wood and Cellulose Products Engineering, Department of Wood and Paper Sciences and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

² Professor, Department of Science and Wood and Paper Industries and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

³ Assistant Prof., Research Group of Cellulosic Materials and Packaging, Research Department of Chemistry and Petrochemistry, Standard Research Institute, Iran

⁴ Assistant Professor, Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

Corresponding author:
sedighebrahimi@yahoo.com

Received: 2023/07/30

Accepted: 2023/10/19