

A Brief Review on Biorefinery of Natural Polymers (Hemicelluloses and Lignin) in Pulp and Paper Industry

Aliasghar Tatari*, Mohammadreza Dehghani Firouzabadi,
Rahim Yadollahi, and Mansour Ghaffari

Department of Pulp and Paper Industry, Faculty of Wood and Paper Engineering, Gorgan
University of Agricultural Sciences & Natural Resources, Gorgan, Iran

Received: 25 February 2014, Accepted: 10 January 2015

Abstract

According to environmental issues and limited fossil resources, the use of renewable and biodegradable resources has been considered very important. Forest biomass is the most abundant source of renewable and carbon-rich organic matter on land that has a desirable potential as raw material for a wide variety of industrial and domestic products, including paper, lumber, chemicals and advanced materials such as fuel and biodegradable polymers. By-products obtained from bio-refinery lignocellulosic biomass include hemicelluloses derivatives (furfural, xylitol, biodegradable polymers and polymeric paper strength) and lignin derivatives (turpentine, tall oil and raw material for production of plastic & binder) are remarkable. These products can be manufactured with pulp and paper or dissolving pulp from lignocellulosic resources. So one of the important goals in biorefinery is to create value-added in black liquor from lignocellulosic materials cooking in pulp mills, which in addition, in production of pulp and paper there are also some by-products as well. Finally, biorefinery has provided an economic opportunity to enhance the economic strength in this industry.

Key Words

biomass,
bio-refinery,
hemicelluloses,
lignin,
byproducts

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: asghar.tatari2007@yahoo.com

مروری کوتاه بر زیست‌پالایش پلیمرهای طبیعی (همی سلولوزها و لیگنین) در صنایع خمیر و کاغذ

علی اصغر تاتاری^{*}، محمدرضا دهقانی فیروزآبادی، رحیم یداله‌ی، منصور غفاری
گرگان، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ،
گروه صنایع خمیر و کاغذ

دریافت: ۱۳۹۲/۱۲/۶، پذیرش: ۱۳۹۳/۱۰/۲۰

با توجه به مسائل زیست‌محیطی و محدودیت در منابع فسیلی، استفاده از منابع تجدید شونده و زیست‌تخریب‌پذیر مورد توجه واقع شده است. زیست‌توده‌های جنگلی، فراوان‌ترین منبع ماده آلی تجدیدشونده و غنی از کربن روی زمین است که پتانسیل مطلوبی به عنوان مواد اولیه برای تولید طیف گسترده‌ای از محصولات صنعتی و روزمره از کاغذ، الوار و مواد شیمیایی تا سوخت و مواد پیشرفته از قبیل پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر دارد. محصولات جانبی حاصل از زیست‌پالایش زیست‌توده‌های لیگنوسلولوزی از جمله مشتقات حاصل از همی سلولوزها (فورفورال، زایلیتول، پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر و پلیمر مقاومت کاغذ) و همچنین مشتقات حاصل از لیگنین (تربانتین، روغن تال و مواد اولیه ساخت پلاستیک و چسب) درخور توجه است. این محصولات در کنار تولید خمیر و کاغذ یا خمیر حل‌شونده از منابع لیگنوسلولوزی قابل دسترس هستند. بنابراین، زیست‌پالایش یکی از اهداف حائز اهمیت در ایجاد ارزش افزوده از لیکور سیاه حاصل از پخت منابع لیگنوسلولوزی در کارخانه‌های تولید خمیر کاغذ است که می‌تواند به همراه تولید خمیر و کاغذ، محصولات جانبی نیز داشته باشد. در نهایت، از نظر اقتصادی، زیست‌پالایش موجب تقویت بخش اقتصادی این واحدهای تولیدی می‌شود.

بسیارش
فصلنامه علمی-ترویجی
سال چهارم، شماره ۴،
صفحه ۴۳-۳۲، ۱۳۹۳
ISSN: 2252-0449

چکیده



علی اصغر تاتاری



محمدرضا دهقانی فیروزآبادی



رحیم یداله‌ی



منصور غفاری

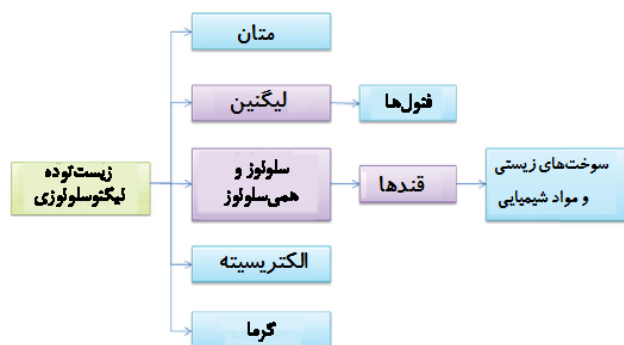
واژگان کلیدی

زیست توده،
زیست‌پالایش،
همی سلولوزها،
لیگنین،
محصولات جانبی

مقدمه

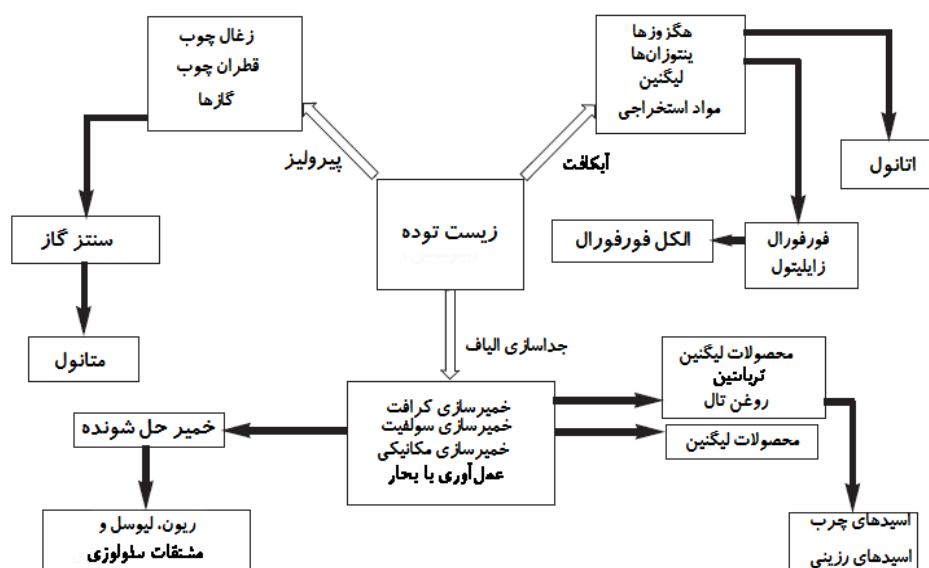
در سال‌های اخیر، به سبب دلیل کاهش ذخایر سوخت‌های فسیلی، نیاز جهانی به انرژی افزایش یافته است. مشکلات آلودگی محیط زیست و حمل و نقل سوخت‌ها، مواد شیمیایی استخراج شده از نفت، گرم شدن زمین و انتشار گازهای گلخانه‌ای مانند کربن دی‌اکسید، متان و نیتروژن مونوکسید گسترش پیدا کرده است. به سبب این مشکلات، مطالعات ویژه‌ای با تمرکز بر جایگزین کردن سوخت‌های زیستی به جای سوخت‌های فسیلی در حال انجام است [۱]. زیست‌پالایش، سامانه جامع تبدیل زیست‌توده به سوخت‌ها، انرژی و مواد شیمیایی است [۲]. در صنعت خمیر و کاغذ، زیست‌پالایش به فناوری‌های پیشرفته تبدیل موثر بخش غیرسلولوزی (همی سلولوزها و لیگنین) زیست‌توده چوبی به سوخت‌های مایع و محصولات با ارزش افزوده زیاد اطلاق می‌شود [۳]. چرخه کلی زیست‌پالایش زیست‌توده در شکل ۱ و روش‌های گرمایی و شیمیایی برای تبدیل چوب (یا زیست‌توده) به محصولات شیمیایی در شکل ۲ ارائه شده است. زیست‌توده حاصل از محصولات کشاورزی و جنگل‌داری با روش‌ها و عمل‌آوری‌های مختلف تبدیل می‌شود. مهم‌ترین ترکیبات شیمیایی زیست‌توده در زیست‌پالایش شامل همی سلولوزها، سلولوز، لیگنین و پوست است که برای تولید مواد شیمیایی، سوخت‌ها، پلیمرها یا خمیرهای حل شونده کاربرد دارند [۴]. همی سلولوزها از جمله پلی‌ساکاریدهای ناهمگن هستند و مسیر زیست‌سنتز آنها با مسیر زیست‌سنتز سلولوز متفاوت است [۵]. نسبت وزنی آن بین ۲۰٪ تا ۳۵٪ وزن چوب و

مروری کوتاه بر زیست‌پالایش پلیمرهای طبیعی ...



شکل ۱- چرخه کلی زیست‌پالایش زیست‌توده [۱].

درجه پلیمر شدن آن در حدود ۲۰۰ است [۶]. روش استخراج همی سلولوز از زیست‌توده چوبی عامل مهمی برای تعیین ساختار شیمیایی همی سلولوزهای استخراج شده است. این ویژگی خواص این مواد را معین می‌کند. برای استفاده بهینه از زیست‌توده، اطلاع از ترکیبات شیمیایی مسئله‌ای ضروری است. ترکیبات شیمیایی زیست‌توده چوبی را می‌توان با استفاده از استانداردهای تحلیلی تهیه شده توسط آزمایشگاه ملی انرژی‌های تجدیدپذیر و انجمن فنی صنعت خمیر و کاغذ آمریکا (Technical Association of the Pulp and Paper Industry, TAPPI) اندازه‌گیری کرد. جداسازی همی سلولوزها مطابق با انحلال متفاوت آنها در اسید، قلیا، حلال آب و الکل است. استخراج قلیایی نرم، اسیدی نرم، روش‌های مبتنی بر آب داغ، خمیرسازی ارگانوسالو و حلال‌های یونی از مهم‌ترین روش‌های استخراج همی سلولوزاند که در سال‌های اخیر توسعه یافته‌اند [۷].



شکل ۲- روش‌های گرمایی و شیمیایی برای تبدیل چوب (یا زیست‌توده) به محصولات شیمیایی [۶].

مشتقات همی سلولوزها

پلیمرهای زیست تخریب پذیر

پلیمرهای مصنوعی که از منابع فسیلی ساخته می شوند، برای محیط زیست مشکلات جدی ایجاد کرده اند و برای تجزیه کامل به هزاران سال زمان نیاز دارند. افزون بر این، کمبود جدی منابع فسیلی، احداث مکان هایی برای دفع این پلیمرهای تجزیه ناپذیر و ضرورت اجرای طرح های حفاظت از محیط زیست، باعث ایجاد یک شبکه هدفمند از تیم های پژوهشی برای جست و جو و تحقیقات در حوزه پلیمرهای زیست تخریب پذیر در جهان شده است [۸].

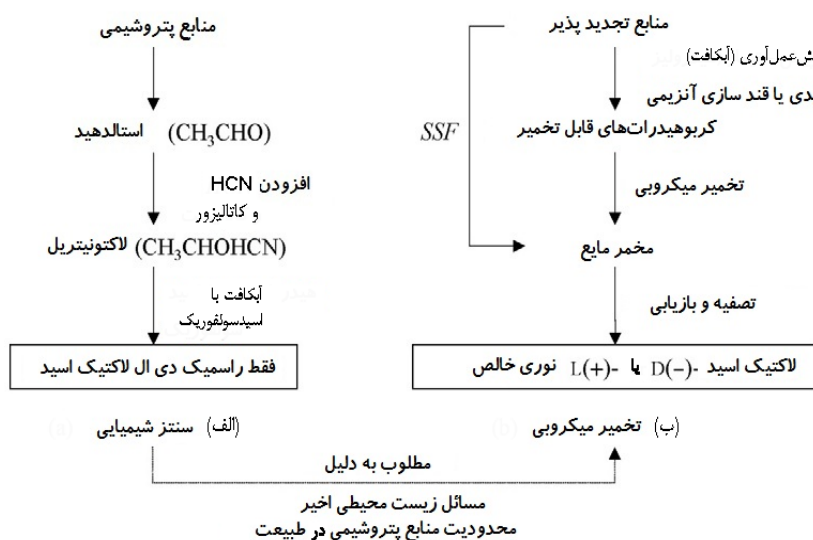
پلیمرهای زیست تخریب پذیر، در محیط طبیعی هوازی و ناهوازی به مواد ساده تر تبدیل و تجزیه می شوند. تولید زیست پلیمرها، فرصت های زیادی را برای تولید پلیمرهای هیبریدی ایجاد می کند [۹]. در دهه های اخیر، تولید باکتریایی اسیدهای آلی برای کاربرد در صنایع غذایی و همچنین به عنوان ماده اولیه برای تولید پلیمرهای زیست تخریب پذیر افزایش یافته است. برای مثال، تولید D-لاکتیک اسید افزون بر L-لاکتیک اسید برای استفاده های سودمند، دارای اهمیت زیادی است. امروزه، پلی لاکتیک اسید (PLA) یک ماده اولیه مهم برای تولید زیست پلاستیک هاست [۴]. PLA پلی استر گرمانرم آلیفاتیک خطی است که پایه اساسی آن لاکتیک اسید است. این پلیمرها می توانند از راه سنتز شیمیایی یا تخمیر کربوهیدرات ها

تولید شوند (شکل ۳). PLA از نظر فیزیکی ساختاری مشابه پلاستیک دارد. محصولات به دست آمده از این ماده، کاملاً زیست تخریب پذیراند. این ماده، کاربردهای گوناگونی مثل نخ بخیه، اندام مصنوعی، صنایع نساجی، پزشکی، بسته بندی مواد غذایی و تولید ظروف یک بار مصرف دارد. تاکنون انواع کربوهیدرات ها و مواد نیتروژنی برای تولید لاکتیک اسید به کار رفته اند. انتخاب ماده اولیه مصرفی، با کیفیت مورد انتظار رابطه مستقیم دارد. مواد مختلفی مثل ساکاروز، مالتوز، گلوکوز، مانیتول و غیره به شکل تجاری برای تولید پلی لاکتیک اسید مطالعه شده است. این پلیمر، انعطاف پذیر بوده و قابل تبدیل به اشکال مختلف است [۱۰]. PLA ویژگی های مکانیکی مشابه پلاستیک های تجاری، مثل پلی اتیلن، پلی پروپیلن و پلی استیرن دارد. این پلیمر کاملاً تخریب پذیر، بسیار گران تر از پلاستیک های بر پایه پتروشیمیایی است. اقتصاد تولید پلی لاکتیک اسید با فرایند تخمیر وابسته به عوامل مختلفی است. در میان این عوامل، هزینه مواد اولیه خام بسیار مهم است، به ویژه زمانی که مواد اولیه تولید PLA، قندهایی مثل گلوکوز و ساکاروز باشد. مواد اولیه خام ارزان مثل آب پنیر، ملاس ها، نشاسته، چغندر قند و باگاس یا سایر کربوهیدرات های غنی نیز می توانند برای تخمیر لاکتیک اسید استفاده شوند [۱۱]. تولید پلیمرهای زیست تخریب پذیر از همی سلولوز زایلوز در جدول ۱ آمده است.

استفاده از انیدرید استیک در استیل دار کردن و استری کردن

جدول ۱- تولید پلیمرهای زیست تخریب پذیر از همی سلولوز زایلوز [۴].

اسید آلی	میکروارگانیسم	مواد قابل استفاده	مقیاس
لاکتیک اسید	<i>L. delbrueckii</i>	زایلوز، گلوکوز، نشاسته، سلولوز، کاغذ	تجاری
	<i>A. oryzae</i>	روزنامه، مانوز	
سیتریک اسید	<i>A. niger</i>	ملاس نیشکر، قند ذرت، لیگنوسلولوز، ضایعات کشاورزی و غذایی	تجاری
گلوکونیک اسید	<i>A. niger</i>	گلوکوز، قند ذرت	تجاری
ایتاکونیک اسید	<i>A. terreus</i>	ملاس نیشکر، قند ذرت، زایلوز	تجاری
آسیارتیک اسید	<i>E. coli</i>	فاماریک اسید + آمونیاک	تجاری
مالیک اسید	<i>Brevibacterium</i>	فاماریک اسید	تجاری
سوکسینیک اسید	<i>A. succiniciproducens</i>	گلوکوز، ملاس نیشکر	آزمایشگاهی
	<i>A. succinogenes, E. coli</i> (باز ترکیب)	گلوکوز، زایلوز	
فاماریک اسید	<i>Rhizopus spp.</i>	گلوکوز، ساکاروز، ملاس نیشکر، قند ذرت، نشاسته، زایلوز	آزمایشگاهی



شکل ۳- مقایسه دو روش ساخت لاکتیک اسید: (الف) سنتز شیمیایی و (ب) تخمیر میکروبی [۱۲].

با برنامه ریزی های بلندمدت برای صنعت بسته بندی مواد غذایی در کشور، صنعت تولید پلیمرهای زیستی در دنیا، مشکلات و موانع موجود فعلی در استفاده از مواد بسته بندی سنتی و بالاخره مزیت های موجود در کشور، این صنعت در آینده پتانسیل های عظیمی ایجاد خواهد کرد و سرمایه گذاری در این زمینه باعث سرعت بخشیدن به گسترش فناوری های سبز خواهد شد [۴]. در شکل ۴ روند تخریب یک لیوان تولید شده از پلیمر زیست تخریب پذیر پلی لاکتیک اسید نشان داده شده است. مطابق این شکل، روند تخریب زیستی در مقایسه با پلیمرهای حاصل از نفت، بسیار سریع تر اتفاق می افتد و دوست دار محیط زیست خواهد بود.

پلیمر مقاومت خشک کاغذ

استخراج همی سلولوزهای موجود در ساختار چوب به وسیله

از روش های متداول اصلاح شیمیایی در توسعه پلاستیک های گرمانرم و زیست پلیمرهاست. در مقایسه با سایر روش های اصلاح شیمیایی، استیل دار کردن فرایندی نسبتا ساده و ارزان است که در آن از مواد شیمیایی سبز استفاده می شود و محصولاتی با ویژگی های زیست تخریب پذیری خوب و دوست دار محیط زیست تولید می شود. برای مواد اولیه مختلف، pH های درجات اصلاح و ویژگی های کیفی مختلف ایجاد می کند. برای مثال، شرایط اسیدی برای استیل دار کردن سلولوز، شرایط قلیایی برای نشاسته و شرایط قلیایی ملایم برای پروتئین ها استفاده می شود. در اکثر گزارش ها، در استری کردن به استفاده از انیدرید سوکسینیک و سایر مواد شیمیایی اشاره شده است. به عنوان مثال، باگاس با استفاده از انیدرید سوکسینیک و فرایند استری کردن با موفقیت به مواد قابل قالب گیری تبدیل شده است [۱۱].



(ج)



(ب)



(الف)

شکل ۴- روند تخریب شدن یک لیوان تولید شده از پلیمر زیست تخریب پذیر پلی لاکتیک اسید: (الف) روز اول، (ب) ۲۴ روز بعد و (ج) ۳۱ روز بعد [۴].

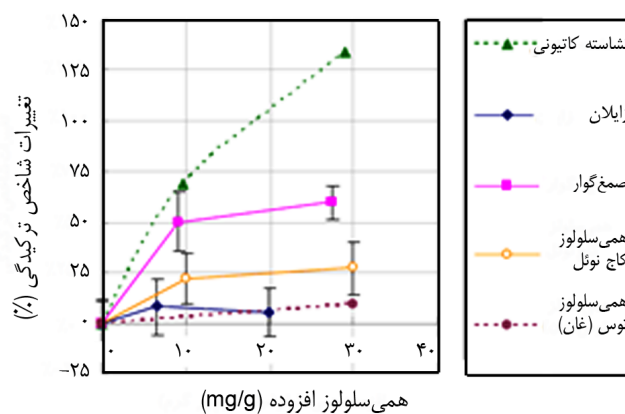
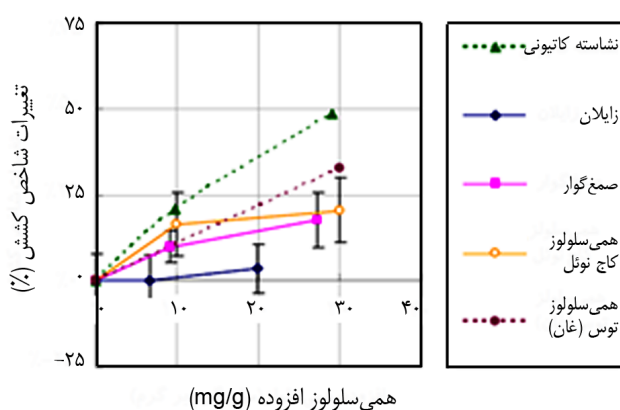
کاتیونی به عنوان افزودنی‌های صنعتی در فرایند ساخت کاغذ استفاده می‌شود. نشاسته کاتیونی از متداول‌ترین عوامل آهارزنی و افزودنی‌های مقاومت در صنعت خمیر و کاغذ است. این روش اصلاح جالب است، چرا که همی سلولوزهای کاتیونی، خود نگه‌دارنده الیاف خمیر آنیونی هستند. پژوهش‌هایی در ارتباط با سنتز همی سلولوزهای کاتیونی انجام شده است. پژوهش‌های ویژه زیادی در باره آثار پارامترهای مختلف مانند دما و نسبت مولار بر خواص همی سلولوزهای اصلاحی انجام شده است. در همه این مقالات پژوهشی، به استفاده از همی سلولوزهای کاتیونی، به عنوان افزودنی مقاومت برای تولید کاغذ اشاره شده است. مطابق با مطالعات انجام شده، با افزودن همی سلولوزهای کاتیونی به خمیرهای سلولوزی، ویژگی‌های مقاومتی کاغذهای دست‌ساز بهبود یافته و در نتیجه صافی سطح و مقاومت پیوند بین الیاف سلولوز نیز بهبود یافته است. همچنین مطالعات پژوهشگران نشان داده است، همی سلولوز کربوکسی متیل‌دار شده می‌تواند به عنوان افزودنی پایانه‌تر در فرایند ساخت کاغذ به کار رود. عملکرد این ماده مشابه کربوکسی متیل نشاسته کاتیونی است. همی سلولوزهای کربوکسی متیل‌دار شده به عنوان افزودنی مقاومت در فرایند ساخت کاغذ نیاز به ترکیب با آلومینیم سولفات $(Al_2(SO_4)_3)$ دارد. دلیل این است که همی سلولوزهای کربوکسی متیل‌دار شده به تنهایی نمی‌تواند نگه‌دارنده الیاف سلولوزی باشند [۷].

تا به امروز، مطالعات زیادی در ارتباط با استخراج همی سلولوزها و تبدیل آن به پلیمر مقاومت خشک انجام شده است که در این بخش به مهم‌ترین آنها اشاره می‌شود.

Perez و همکاران (۲۰۱۱)، در بررسی استخراج همی سلولوز از خرده‌چوب‌های کاج نوئل و غان (توس)، افزودن مجدد آنها را به خمیر کاغذ، بر خواص مکانیکی موثر دانستند. آنها در نتایج

محللول‌های قلیایی و اسیدی به نوع همی سلولوز بستگی دارد. به‌عنوان مثال، همی سلولوز زایلان در عمل‌آوری قلیایی و همی سلولوز مانان در عمل‌آوری اسیدی مقاوم است. همی سلولوزها از نظر فرایندی، دارای اهمیت فراوانی هستند [۱۳]. در طول دو دهه گذشته نیز، جداسازی همی سلولوزهای چوب به‌وسیله بخار آب، مایکروویو، آب داغ و استخراج قلیایی با هدف تهیه هیدروژل بر پایه همی سلولوز برای کاربردهای پزشکی انجام شده است [۱۴]. اخیراً نیز آرایینوزیلان ساقه ذرت برای استفاده به‌عنوان افزودنی در صنایع غذایی پیشنهاد شده است [۱۵]. مواد افزودنی شیمیایی که برای افزایش مقاومت و ارتقای کیفیت نهایی در بخش پایانه تر و خشک کاغذسازی استفاده می‌شود، به دلایل مختلفی مثل ماندگاری کم و عدم پیوندیابی با الیاف سلولوزی سبب بهبود مورد نیاز کیفیت و خواص مقاومتی کاغذ نهایی نمی‌شود. به سبب مشکلات پیش‌گفته، پژوهشگران تلاش دارند تا با استفاده از فناوری‌ها و روش‌های جدید علمی، از راه اصلاح ساختار شیمیایی (کاتیونی کردن، کربوکسی متیل‌دار کردن و اتری کردن) خواص مقاومتی کاغذ را نیز بهبود بخشند [۱۶، ۱۷].

همی سلولوزها دارای پتانسیل مطلوب برای تولید مواد افزودنی کاغذسازی هستند. بدین ترتیب که در کارخانه‌های صنعتی خمیرکاغذسازی، همی سلولوزها با فرایندهای پیش‌استخراج یا از راه لیکور سیاه استخراج می‌شوند. سپس، به وسیله فرایندهای اصلاح شیمیایی (عمدتاً کاتیونی کردن و کربوکسی متیل‌دار کردن) به عنوان یک ماده موثر برای افزایش مقاومت استفاده می‌شوند. کاتیونی کردن همی سلولوزها مشابه سلولوز و نشاسته است. مزایای کاتیونی کردن همی سلولوز، افزایش انحلال‌پذیری و بازدهی پلیمرهای کاتیونی یا آمفولیتیک است که دارای خواص مشابهی با نشاسته کاتیونی، سلولوز و کیتوسان است. این پلیمرهای



شکل ۵- اثر افزودن همی سلولوز بر تغییرات شاخص ترکیب کاغذ [۱۵].

چوب حاوی پنتوزان‌ها تولید می‌شود. فورفورال دارای ویژگی‌های بی‌نظیری است. مواد شیمیایی ویژه، جایگزینی با فنول در تولید رزین‌ها و نیز تولید پلیمرهای ویژه برخی از کاربردهای این ماده است. تولید جهانی فورفورال در حال حاضر سالانه ۲۵۰۰۰۰ تن است [۲۰]. پنتوزان‌ها بر اثر واکنش با کلریدریک اسید یا سایر اسیدهای قوی، ابتدا تبدیل به مونومر می‌شوند. سپس این مونومرها، طبق معادله‌های شیمیایی ۱ و ۲ در شکل ۶ با از دست دادن سه مولکول آب تبدیل به فورفورال می‌شوند. تولید فورفورال از پسماندهای کشاورزی به عنوان منبع همی سلولوز یا پنتوزان‌ها با آبکافت اسیدی در شکل ۶ نشان داده شده است.

زایلیتول

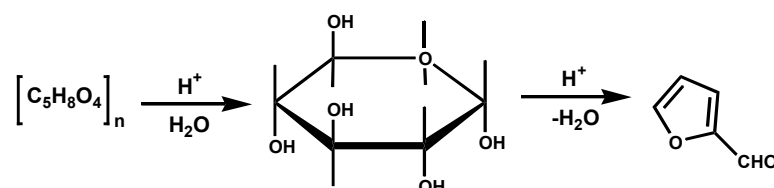
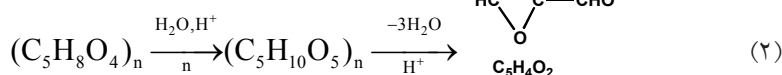
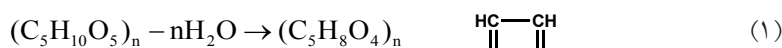
با توجه به افزایش روز افزون بیماری‌های ناشی از افزایش وزن و مصرف بیش از حد مواد غذایی، در سال‌های اخیر طراحی و تولید محصولات کم‌کالری (رژیمی) از اهمیت زیادی برخوردار شده است. مطالعات حاصل از اثر زایلیتول بر سلامت دندان نشان داده است، اگر چه این ماده به وسیله میکروب‌های دهان به اسید تبدیل می‌شود، ولی برای دندان بی‌ضرر و حتی مفید است. زیرا، زایلیتول در پلاک دندانی تخمیر نمی‌شود. قندهای مشابه آن، ایزومالت، مانیتول و سوربیتول (قند دیابتی) هستند [۲۲]. در این راستا، طی چند دهه اخیر، ترکیباتی با عنوان جانشینان شکر همانند زایلیتول و سوربیتول معرفی شده‌اند تا مصرف ساکاروز و به دنبال آن پوسیدگی دندان‌ها کاهش یابد. زایلیتول خالص ماده‌ای سفیدرنگ است که خواص ظاهری و طعم آن مشابه شکر است [۲۳]. این ترکیب یک قند پنج کربنی الکلی است که به طور طبیعی و در مقادیر کم در میوه و سبزیجات وجود دارد. در حال حاضر، زایلیتول به روش شیمیایی و در مقیاس صنعتی تولید می‌شود. در سال‌های اخیر، توجه زیادی به تبدیل زیستی D-زایلوز از پسماندهای لیگنوسلولوزی به زایلیتول شده است [۲۴]. زایلیتول از مهم‌ترین قندهای صنعتی استفاده شده

خود آورده‌اند که افزودن همی سلولوز بر شاخص خواص مکانیکی کاغذها اثر مثبت داشته است. نتایج این بررسی و مقایسه آن با سایر افزودنی‌های مقاومت کاغذ در شکل ۵ نشان داده شده است [۱۸]. منصور (۲۰۱۲) در بررسی زایلان صنوبر، غان، کاه گندم و ساقه برنج به عنوان افزودنی مقاومت کاغذ در مخلوط با لیکور سفید تازه به این نتیجه رسید، با استفاده از زایلان حاصل از ساقه برنج، کاه گندم و غان خمیر محکم‌تری به دست می‌آید. افزون بر این، خمیرهای حاوی زایلان ساقه برنج و غان آسان‌تر از سایر خمیرها عمل‌آوری می‌شوند [۱۹].

Bigand و همکاران (۲۰۱۳)، در بررسی کاتیونی کردن دو نوع همی سلولوز (گالاکتومانان و زایلان) با ۳،۲-اپوکسی پروپیل تری‌متیل آمونیوم کلرید (ETA) به عنوان عامل کاتیونی تحت شرایط قلیایی، به این نتیجه رسیدند، کاتیونی کردن همی سلولوز بهبود خواص مکانیکی (شاخص‌های ترکیدگی، کشش و پارگی) کاغذهای دست‌ساز را به دنبال دارد. همی سلولوز گالاکتومانان موثرتر از همی سلولوز زایلان است. در هر دو مورد درجه استخلاف کاتیونی ۰/۳ بهینه بوده است و عدم بهبود خواص مکانیکی با افزایش درجه استخلاف (DS) کاتیونی مشاهده می‌شود [۱۷].

فورفورال

به طور کلی، زیست توده حاصل از پسماندهای کشاورزی که محتوی پنتوزان‌ها (قندهای آلدوزی) باشد، می‌تواند برای تولید فورفورال استفاده شود. فورفورال مایعی شفاف، بی‌رنگ، سیال و با بویی شبیه بنزالدهید است. فرمول مولکولی آن $C_5H_4O_2$ است. هنگامی که فورفورال در معرض اکسیژن و نور آفتاب قرار می‌گیرد، دچار خوداکسایش و تیرگی رنگ می‌شود. همچنین، از نظر گرمایی در محیط فاقد اکسیژن بسیار پایدار است. به طور نظری هر ماده‌ای که محتوی پنتوزان‌ها باشد، می‌تواند برای تولید فورفورال استفاده شود. از نظر فنی، فورفورال به وسیله آبکافت اسیدی زیست‌توده



شکل ۶- تولید فورفورال از پسماندهای کشاورزی به عنوان منبع همی سلولوز یا پنتوزان‌ها به وسیله آبکافت اسیدی [۲۱].

جدول ۲- خواص فیزیکی و شیمیایی زایلیتول [۲۲].

خواص	زایلیتول
فرمول شیمیایی	$C_5H_{12}O_5$
وزن مولکولی (mol/g)	۱۵۲/۱۵
ظاهر	سفید، پودر بلوری
بو	ندارد
انحلال پذیری در دمای $20^{\circ}C$ (g/100g water)	۱۶۹
pH در آب (1 g/10 mL)	۵-۷
دمای ذوب ($^{\circ}C$)	۹۳-۹۴/۵
دمای جوش در ۷۶۰ mmHg ($^{\circ}C$)	۲۱۶
چگالی (چگالی حجمی) در دمای $15^{\circ}C$ (g/mL)	۱/۵۰
مقدار کالری (cal/g)	۴/۰۶ (۱۶/۸۸ J/g)
جذب رطوبت در ۴ روز و در دمای $20-22^{\circ}C$ (%)	۰/۰۵
در رطوبت نسبی ۶۰٪	۹۰
در رطوبت نسبی ۹۲٪	
چگالی ویژه محلول آبدار در دمای $20^{\circ}C$ ، گرماگیر	۱/۰۳
۱۰٪	۱/۲۳
۶۰٪	
گرمای محلول	۳۶/۶۱ cal/g (۱۵۳/۷۶ J/g)
گرانروی محلول در دمای $20^{\circ}C$ (cP)	۱/۲۳
۱۰٪	۴/۱۸
۴۰٪	۸/۰۴
۵۰٪	۲۰/۶۳
۶۰٪	
شیرینی نسبی	بیشتر از سوربیتول و مانیتول
چرخش ویژه	غیرفعال نوری

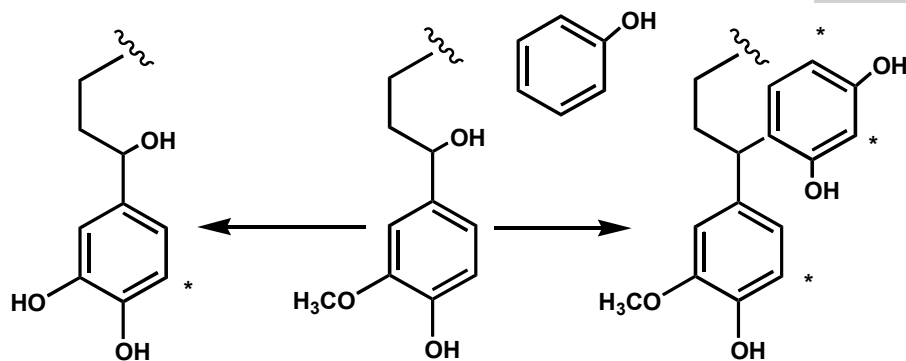
در بخش‌های مختلف مانند دارویی، تغذیه دام، تولید مواد شیمیایی خاص و به‌ویژه گزینه‌ای مناسب برای بیماران دیابتی است [۲۵]. خواص فیزیکی و شیمیایی زایلیتول در جدول ۲ آمده است. این ماده قابلیت تبدیل به فیلم‌های خوراکی را نیز دارد.

مشتقات لیگنین

مواد اولیه تولید پلاستیک و چسب

لیگنین کوپلیمری غیریکنواخت متشکل از واحدهای فنیل پروپان است که اتصالات شیمیایی آن عمدتاً پیوندهای اتری و کربن-کربن است. مهم‌ترین نقش این ماده در چوب، استحکام بخشیدن به

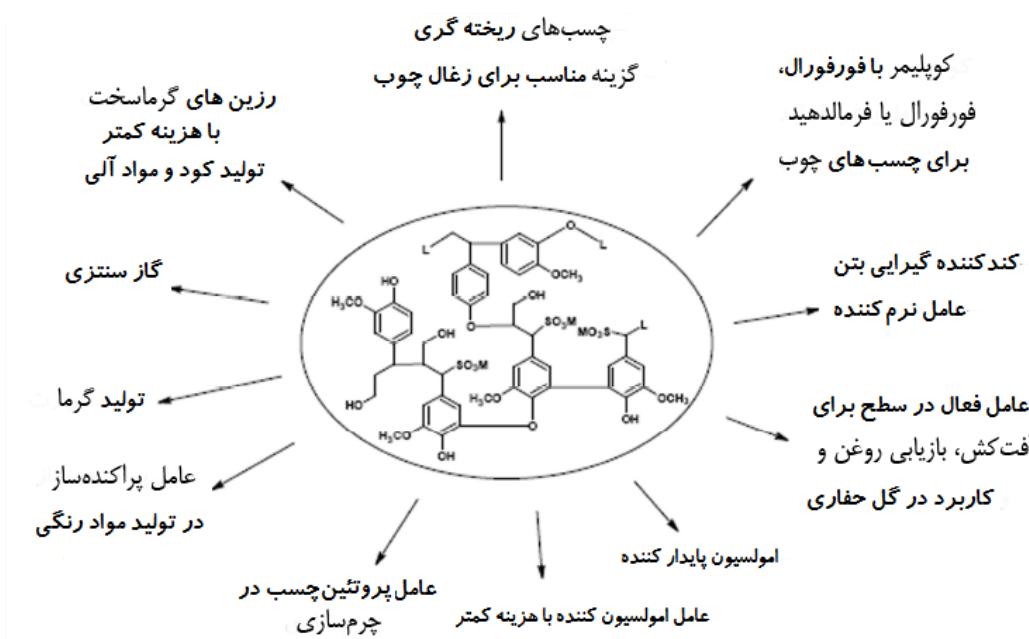
آن است، به‌طوری که همانند سیمان در دیواره سلولی عمل می‌کند. همچنین، سبب جابه‌جایی آسان‌تر آب و مواد مغذی می‌شود [۲۶]. لیگنین به عنوان یک پلیمر طبیعی فراوان و دسترس‌پذیر، اهمیت زیادی در تولید فراورده‌های جانبی خمیرهای کاغذ شیمیایی (سودا، کرافت و سولفیت) دارد. به‌همین جهت، انجام پژوهش‌های بیشتر به منظور شناسایی دقیق‌تر ساختار و تولیدات فراورده‌های جانبی بیشتر، امری ضروری به نظر می‌رسد [۲۷]. در کارخانه‌های خمیر کاغذسازی، پس از اضافه کردن مواد شیمیایی تازه (لیکور سفید) به دیگ پخت (digester)، ترکیب مواد لیگنوسلولوزی با این لیکور و سپس ماندن آنها در زمان مشخص و خارج کردن الیاف جدا شده،



شکل ۷- واکنش‌های شیمیایی تولید رزین‌های فنول فرمالدهید از لیگنین [۳۰].

برای ترکیب با پلیمرهای حاصل از مواد نفتی به منظور افزایش زیست تخریب پذیری پلاستیک استفاده می‌شود. چسب‌های حاصل از لیگنین که با فرایندهای ویژه تولید می‌شوند، این قابلیت را دارند که با سمیت کمتر، دسترس پذیری بیشتر و قیمت ارزان تر نسبت به چسب‌های تولید شده از راه سنتز شیمیایی، استفاده شوند [۲۹]. برای تولید رزین‌ها، اگر لیگنین بدون سولفور هستند. برای چسب‌های فنول فرمالدهید، ۵۰٪ لیگنوسولفونات یا لیگنین کرافت می‌تواند به جای فنول اضافه شود. با توجه به نتایج مطالعات در این زمینه، افزودن مقدار یاد شده به فنول باعث تغییر معنی دار ویژگی‌های چسب نشده است. به عنوان مثال چسب‌های تهیه شده از لیگنین اصلاح شده با موفقیت در تولید تخته چن‌دلا استفاده شده است. کاربرد

لیکور سفید به علت عواملی همچون انحلال لیگنین، دما و غیره به لیکور سیاه تغییر می‌کند. لیکور سیاه نهایی در تبخیرکننده‌ها به لیکور غلیظ ۵۰٪ تا ۸۰٪ برای مصارف سوخت یا تولید سایر محصولات استفاده می‌شود. در حال حاضر، گازسازی از لیکور سیاه (BLG) به عنوان یک گزینه مناسب برای بازیابی مواد شیمیایی و انرژی توسعه یافته است. در فرایند گازسازی، بخش اصلی آلی در لیکور سیاه تبدیل به گاز سنتزی (syngas) می‌شود. این گاز می‌تواند برای مواردی چون زیست سوخت‌ها، مثل دی متیل اتر، متانول، سوخت‌های هیدروژن یا برای تولید الکتریسیته استفاده شود [۲۸]. امروزه نیز پتانسیل‌های زیادی برای استفاده از لیگنین به عنوان یک گزینه مناسب به منظور تولید پلاستیک و مواد اولیه ساخت چسب یافت شده است. پلیمرهای حاصل از لیگنین، عمدتاً



شکل ۸- کاربردهای متداول لیگنوسولفونات (نوعی لیگنین) برای تولید مواد شیمیایی و پلیمرها [۲۹].

به شرح جدول ۳ گزارش کرده است.

سایر کاربردهای لیگنین

بیشتر لیگنین جدا شده در فرایندهای خمیرسازی سوزانده می‌شود. لیگنوسولفات‌ها فرایند سولفیت اسیدی و مقدار کمی از خمیر سولفیت نیمه شیمیایی (neutral sulfite semi-chemical, NSSC) و لیگنین کرافت سولفون‌دار شده به دست می‌آید. لیگنین به‌روشن شیمیایی اصلاح شده و به عنوان پراکنده‌ساز (بتن، رنگ لباس)، در دیوارهای گچی، چسب (عامل کنترل در گرد و غبار جاده، غذای حیوانات)، محلول‌کننده‌ها (در سرکه و روغن)، عامل کی‌لیت‌ساز (نفوذ روغن، بهبود دهنده در صنایع غذایی، مواد خام برای تولید شیمیایی)، وانیلین (سوزنی‌برگان)، دی‌متیل سولفوکسید (لیگنین کرافت)، ساخت تانن‌ها، چرم، چسبده‌ها، پراکنده‌ساز، کربن سیاه و غیره کاربرد دارد. با این مصارف بیان شده، تنها ۱ تا ۲٪ لیگنین در خمیرسازی جدا می‌شود. لازم به یادآوری است، اغلب لیگنین به‌فروش می‌رسد، چون ارزان‌تر از تولیدات بر پایه نفت است [۳۲].

اقتصاد زیست‌پالایش

امروزه به دلیل آگاهی مردم از مشکلات زیست‌محیطی ایجاد شده به وسیله محصولات بر پایه نفت، تولید محصولات بر پایه منابع تجدیدپذیر رشد زیادی داشته است. به طور کلی، صنعت پتروشیمی در آینده از زیست‌پالایش به عنوان یک مکمل و به تدریج به عنوان گزینه مناسبی برای جایگزینی کامل محصولات بر پایه نفت استفاده خواهد کرد [۲۸]. تولید و استفاده از سوخت‌های بر پایه نفت، علاوه بر منبع قابل توجه آلودگی‌های زیست‌محیطی جزو عوامل اساسی در اقتصاد کشورهاست. برای مثال، نوسانات کم در قیمت سوخت‌هایی مانند گازوئیل می‌تواند کارایی اقتصاد را تحت تأثیر قرار دهد. از دیدگاه اقتصادی نیز زیست‌پالایش اقتصاد جدیدی ایجاد خواهد کرد. اقتصاد لیگنوسلولوزی مشابه اقتصاد مواد شیمیایی نفت است. زیرا زیست‌سوخت‌ها و مواد زیست‌شیمیایی به عنوان مواد صنعتی، به تدریج از لحاظ قیمت با صنایع پایه نفتی رقابت خواهد کرد. مانع بزرگی برای تجاری شدن زیست‌پالایش وجود دارد و آن استفاده از سوخت‌های فسیلی برای تامین انرژی مورد نیاز فرایند است که باید به نحوی تامین شود. پژوهش‌ها در این زمینه، قطعاً در آینده نتایج مفیدی ارائه خواهد کرد و ایجاد یک شبکه هدفمند متشکل از دانشمندان را خواستار

لیگنین برای تولید چسب نه‌تنها دوست‌دار محیط زیست بوده، بلکه بسیار مقرون به صرفه است [۳۰]. واکنش‌های شیمیایی تولید رزین‌های فنول فرمالدهید از لیگنین در شکل ۷ و سایر کاربردهای لیگنوسولفونات در شکل ۸ ارائه شده است.

تربانتین

لیکور سیاه حاصل از خمیرسازی کرافت محتوی مقدار زیادی لیگنین تخریب شده، همی‌سلولوزها و اسیدهایی با وزن مولکولی کم است. به علاوه، مواد استخراجی هم در این لیکور وجود دارند که می‌توانند به شکل تربانتین (turpentine) یا روغن تال بازیابی شوند. در خمیرسازی کرافت سوزنی‌برگان، مواد استخراجی فرار، غالباً تبدیل به مونوترپن‌ها می‌شوند. این مواد می‌توانند در بازده حدودا ۱۰ kg/ton از خمیر استخراج شوند. پس از تقطیر و حذف ناخالصی‌ها مثل متیل مرکاپتان (الکل گوگرددار) و دی‌متیل سولفیت با هم به ترکیبات ترپن‌دار تبدیل می‌شوند. در بسیاری از کشورها، تربانتین به وسیله استخراج مستقیم با حلال از چوب تهیه می‌شود که غالباً تربانتین سولفات متداول است. تولید جهانی تربانتین در حدود ۲۴۰۰۰۰ تن در سال است. کاربرد اصلی آن به عنوان ماده اولیه برای تولید مواد شیمیایی و رزین‌ها، عطرها و چاشنی‌هاست [۶].

Jani (۲۰۰۸) در رساله دکتری خود به این نکته اشاره می‌کند که ویژگی‌های پساب کارخانه‌های مختلف خمیر و کاغذ وابسته به عوامل زیادی از جمله نوع خمیرسازی، سامانه رنگبری استفاده شده و همچنین نوع ماده سلولوزی مصرفی (سوزنی‌برگان یا پهن‌برگان) است [۳۱]. وی ترکیبات شیمیایی موجود در لیکور سیاه کرافت را

جدول ۳- ترکیبات شیمیایی متنوع در لیکور سیاه کرافت [۳۱].

نوع ترکیب	درصد بر اساس وزن
لیگنین	۳۰-۴۵
همی‌سلولوزها و قندها	۱
اسیدهای هیدروکسی	۲۵-۳۵
مواد استخراجی	۳-۵
استیک اسید	۲-۵
فرمیک اسید	۳-۵
متانول	۱
سولفور	۳-۵
سدیم	۱۷-۲۰

خواهد بود [۲۰]. با توجه به مزایای زیاد زیست پالایش برای تولید فراورده‌های مختلف، پیش‌بینی می‌شود، در آینده زیست پالایش، مهم‌ترین فناوری برای تهیه زیست سوخت و مواد شیمیایی صنعتی شود [۳۳، ۳۴].

نتیجه‌گیری

با توجه به تجدیدپذیری و فراوانی منابع لیگنوسلولوزی از جمله زیست توده‌های جنگلی، تبدیل آن به مواد شیمیایی و انرژی با توجه به محدودیت منابع فسیلی ضروری است. در این بررسی، محصولات جانبی حاصل از همی سلولوزها و لیگنین مطالعه شد.

مراجع

1. Tan T., Yu J., and Shang F., *Biorefinery Engineering, Comprehensive Biotechnology*, 2nd ed., Academic, UK, 815-828, 2011.
2. Santos P.C. and Demuner B., *Biorefinery and the Pulp and Paper Industry*, Powerpoint, 2010.
3. قاسمیان ع، غفاری م، اکبر پور ا. و محمود کیا م، پالایش زیستی در صنعت چوب و کاغذ، مجموعه مقالات دومین همایش بین‌المللی تغییر اقلیم و گاه‌شناسی درختی در اکوسیستم‌های خزری، ساری، ۱۳۸۹.
4. Bajpai P., *Biorefinery in the Pulp and Paper Technology*, Academic, UK, 2013.
5. شوستروم ا، شیمی چوب، ترجمه میرشکرایی سیداحمد، آیت، تهران، ۱۳۸۱.
6. Pulp and Paper Chemistry and Technology, *Wood Chemistry and Wood Biotechnology*, Vol. 1, Ek M., Gellerstedt G., and Henriksson G. (Eds.), de Gruyter, Germany, 2009.
7. Postma D., *Chemical and Physical Modification of Wood Based Hemicelluloses for Use in the Pulp and Paper Industry*, MSc. Thesis, Faculty of Engineering at Stellenbosch University, 2012.
8. Pei L., Schmidt M., and Wei W., *Conversion of Biomass into Bioplastics and their Potential Environmental Impacts, Biotechnology of Biopolymers*, Elnashar M. (Ed.), InTech, 2011, Available from: <http://www.intechopen.com/books/biotechnology-of-biopolymers/conversion-of-biomass-into-bioplastics-and-their-potential-environmental-impacts>.
9. Middleton J.C. and Tipton A.J., Synthesis Biodegradable Polymers as Orthopedic Devices, *Biomaterials*, **21**, 2335-2346, 2002.
10. اصلاحی نوپاشانی ا، لطفی م، قادری نسب ا، مروری بر تولید پلی‌لاکتیک اسید (PLA) از زیست توده، سپارش، ۳، ۷۵-۶۶، ۱۳۹۲.
11. Xu H. and Yang Y., *Degradable Polymers and Materials: Principles and Practice*, 2nd ed., ACS Symposium Series, ACS, Washington DC, 2012.
12. Jung Wee Y., Nam Kim J., and Won Ryu H., Biotechnological Production of Lactic Acid and Its Recent Applications, *Food Technology, Biotechnology*, **44**, 163-172, 2006.
13. تاتاری ع، زینلی ف، همی سلولوزها: آثار، انواع و کاربردهای آنها به عنوان پلیمرهای مقاومت خشک کاغذ، سپارش، ۳، ۲۵-۱۳، ۱۳۹۲.
14. Hui S., Ying-kai X., and Guo-zhi X., Isolation of Hemicelluloses from Wood Chips via Extraction with Kraft Green Li- quor, *Chem. Res. Chinese Universities*, **26**, 667-671, 2010.
15. Yoshida T., Sakamoto M., and Azuma J., Extraction of Hemi- celluloses from Corn Pericarp by the NaOH- Urea Solvent System, *J. Procedia Chem.*, **4**, 294-300, 2012.
16. رودی ح، ابراهیمی ق، همزه ی، بهروز اشکیکی ر، محمد نژاد م، بررسی اثر درجه استخلاف نشاسته کاتیونی در تشکیل چندلایه‌های نشاسته کاتیونی و آنیونی روی الیاف بازیافتی، مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، ۲۵، ۱۱-۱۸، ۱۳۹۱.
17. Bigand V., Pinel C., Da Silva Perez D., Rataboul F., Petit-Co- nil M., and Huber P., Influence of liquid or Solid Phase Prepa- ration of Cationic Hemicelluloses on Physical Properties of Paper, *Bio Resources*, **8**, 2118-2134, 2013.

18. Da Silva Perez D., Huber P., and Petit-Conil M., Extraction of Hemicelluloses from Wood Chips and some Examples of Usage in the Papermaking Process, *Colloque Interfibres*, Bordeaux, France, 6-8 September, 2011.
19. Ahmad Mansour Z., *Xylan as Strength Enhancing Additive*, MSc. Thesis, School of Chemical Science and Engineering, KTH Royal Institute of Technology, Sweden, 2012.
20. Aryaie Monfared M.H., Shakeri A., and Cherani P.R., Chemicals and Biofuels Production from Cellulosic Waste, *The 1st Iranian Conference on Supplying Raw Materials and Development of Wood & Paper Industries (In Persian)*, 2009.
21. Wankasi D., Tarawou T.J., and Yabefa J.A., Furfural Production from the Peels of Ripe Pawpaw (*CaricaPapaya* L.) and Pineapple (*AnanasComosus*) Fruits by Acid Catalyzed Hydrolysis, *Am. J. Food Nutrition*, **1**, 136-140, 2011.
22. نوذری ن., بهینه‌سازی تولید قند زایلیتول, پایان‌نامه کارشناسی ارشد, دانشگاه صنعتی شریف, تهران, ۱۳۸۸.
23. پوراسلامی ح.ر., فرخ گیسور ا., و امیرراد ف., بررسی مقایسه‌ای تاثیر دو نوع آدامس‌های حاوی زایلیتول و سوکروز بر تجمع پلاک باکتریال نزد گروهی از دانشجویان دندانپزشکی کرمان, *مجله دندانپزشکی جامعه اسلامی دندانپزشکان*, ویژه‌نامه دندانپزشکی کودکان, ۲۸-۳۳, ۱۳۸۳.
24. Ghindea R., Csutak O., Stoica I., Tanase A.M., and Vassu T., Production of Xylitol by Yeasts, *Romanian Biotechnol. Lett.*, **15**, 5217-5222, 2010.
25. Neeru C., Chandrajit B., and Vidyasagar J., Biological Production of Xylitol from Corn Husk and Switchgrass by *Pichia* Stiptis, *Res. J. Chem. Sci.*, **3**, 58-64, 2013.
26. عبدالخانی ع., میرشکرایی س.ا., همزه ی., حجازی س., نوری ا., مطالعه ساختار شیمیایی لیگنین از راه انحلال چوب در حلال یونی ۱- بوتیل ۳- متیل ایمیدازولیوم کلرید, *مجله علوم و تکنولوژی پلیمر*, ۲۴, ۲۸۹-۲۷۹, ۱۳۹۰.
27. میرشکرایی س.ا., مطالعه تاثیر تغییرات ساختاری لیگنین‌های قلیایی بر اثر واکنش‌های کاهشی و متیل‌دار شدن بر شاخص‌های نوری کاغذ لیگنین‌دار, *مجله تحقیقات علوم چوب و کاغذ ایران*, ۲۶, ۲۵-۱۰, ۱۳۹۰.
28. Sanden B. and Pettersson K., *Systems for Perspectives on Bio-refineries*, Chalmers University of Technology, 2013.
29. Zabaleta A.T., Lignin Extraction, *Purification and Depolymerization Study*, PhD. Thesis, Universidad del País Vasco, 2012.
30. Kontturi E., *Hemicelluloses and Lignin Applications: Selected Cases from Literature*, Alto University, Finland, 2013.
31. Jani H.R., *Catalytic Wet Air Oxidation of Pulp and Paper Mills Effluent*, PhD. Dissertation, RMIT University, 2008.
32. Northey R.A., *Wood Chemistry, PSE 406/chemical. E 470*, Lecture 20, Uses of Wood Chemicals, Powerpoint.
33. تاتاری ع., دهقانی فیروزآبادی م., غفاری م., اکبرپور ا., ایمانی م., زیست‌پالایش همی‌سلولوزها و اهمیت آن در صنایع خمیر و کاغذ, چهارمین همایش بین‌المللی چالش‌های زیست‌محیطی و گاه‌شناسی درختی, پژوهشکده اکوسیستم‌های خزری, دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری, ۱۳۹۳.
34. تاتاری ع., دهقانی فیروزآبادی م., روش‌های استخراج و کاربرد همی‌سلولوزها در صنایع خمیر و کاغذ, اولین همایش ملی مدیریت منابع طبیعی, دانشگاه گنبدکاوس, ۱۳۹۲.