

A Review on Potential of Hemicellulose for the Production of Bio-Based Materials

Polymerization
Quarterly, 2023
Volume 13, Number 1
Pages 29-41
ISSN: 2252-0449

Pardis Yousefi¹, Sepideh Hamed^{1*}, Esmaeil Rasooly-Garmaroodi¹, and
Mojtaba Koosha²

1. Department of Biorefinery, Faculty of New Technologies Engineering, Shahid Beheshti
University, Zirab Campus, Savadkuh, Mazandaran, Iran.

2. Department of Biosystems, Faculty of New Technologies Engineering, Shahid Beheshti
University, Zirab Campus, Savadkuh, Mazandaran, Iran

Received: 19 Dec 2021, Accepted: 12 March 2022

Abstract

In recent decades, biomass resources have received a lot of attention due to the increasing population growth, oil crisis, limitations and disadvantages of using oil derivatives in all industries, including medicine and pharmaceuticals. A large amount of lignocellulosic waste are generated annually, and currently most of these compounds are either left in the environment or used for low-value applications. Lignocellulosic biomass materials as a renewable, economical, and abundant alternative to fossil resources are promising for the production of diverse value-added products. In recent years, many researchers have focused on biorefinery concept as a green and safety approach. Biorefinery is aimed to efficient conversion of biomass waste into high value-added bio-based products. As the main component of lignocellulosic waste, hemicelluloses are the second most abundant polysaccharide in nature. These heteropolysaccharides are used directly in food, pharmaceutical, papermaking, etc. Also, they are used as precursor polymers for the production and processing of chemicals such as xylitol, ethanol, furfural, etc. Also, they are used as precursor polymers for the production and processing of chemicals such as xylitol, ethanol, furfural, etc. In this article, the use of hemicelluloses in various industries and also the valuable products based on hemicellulose have been reviewed.

Key Words

biorefinery,
biodegradable polymer,
hemicellulose,
xylan,
high value-added product

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: se_hamedⁱ@sbu.ac.ir

مروری بر قابلیت بالقوه همی سلولوزها در تولید محصولات بازارزش افزوده زیاد

بسپارش
فصلنامه علمی
سال سیزدهم، شماره ۱،
صفحه ۴۱-۲۹، ۱۴۰۲
ISSN: 2252-0449

پردیس یوسفی^۱، سپیده حامدی^{۱*}، اسماعیل رسولی گرمارودی^۱، مجتبی کوشا^۲
مازندران، سوادکوه، دانشگاه شهید بهشتی، پردیس زیراب، دانشکده مهندسی فناوری های نوین؛
۱- گروه زیست پالایش و ۲- گروه سامانه های زیستی

دریافت: ۱۴۰۰/۹/۲۸، پذیرش: ۱۴۰۰/۱۲/۲۱

در دهه های اخیر، منابع زیست توده به دلیل رشد روزافزون جمعیت، بحران نفت، محدودیت ها و معایب استفاده از مشتقات نفتی در تمام صنایع اعم از پزشکی و دارویی مورد توجه زیادی قرار گرفته است. سالانه مقادیر زیادی ضایعات لیگنوسلولوزی تولید می شود که در حال حاضر بیشتر این ترکیبات یا در محیط زیست رها شده یا برای کاربردهای کم ارزش استفاده می شوند. مواد زیست توده لیگنوسلولوزی به عنوان جایگزینی تجدیدپذیر، مقرون به صرفه اقتصادی و فراوان برای منابع فسیلی نویدبخش تولید محصولات متنوع دارای ارزش افزوده هستند. هدف از زیست پالایش تبدیل کارآمد ضایعات زیست توده به محصولات زیست پایه بازارزش افزوده زیاد است. همی سلولوزها به عنوان جزء اصلی ضایعات لیگنوسلولوزی، دومین پلی ساکارید فراوان در طبیعت هستند. این هتروپلی ساکاریدها به طور مستقیم در صنایع غذایی، دارویی، کاغذسازی و غیره استفاده می شوند. همچنین، به عنوان پلیمرهای پیش ساز برای تولید و فراوری مواد شیمیایی مانند زایلیتول، اتانول، فورفورال و غیره استفاده می شوند. در این مقاله، کاربرد همی سلولوزها در صنایع مختلف و همچنین محصولات بازارزش برپایه همی سلولوز مرور شده است.

چکیده



پردیس یوسفی



سپیده حامدی



اسماعیل رسولی گرمارودی



مجتبی کوشا

واژگان کلیدی

زیست پالایش،
پلیمر زیست تخریب پذیر،
همی سلولوز،
زایلان،
محصول بازارزش افزوده زیاد

مقدمه

در حال حاضر، مفهوم زیست پالایش به عنوان نوعی ابزار رقابتی هزینه بر برای کاهش انتشار گازهای گلخانه ای و اتکا به سوخت های فسیلی و گذار به سمت اقتصاد برپایه زیست مواد و دوست دار محیط زیست پذیرفته شده است. زیست پالایش را می توان فرایند یا ترکیبی از فرایندها برای تبدیل زیست توده به طیف گسترده ای از محصولات مانند مواد زیست شیمیایی، زیست سوخت ها یا زیست مواد تعریف کرد. با توجه به حجم درخور توجه ضایعات کشاورزی، زیست توده لیگنوسلولوزی یکی از فراوان ترین مواد اولیه برای زیست پالایش در سطح جهان به شمار می رود [۱].

سلولوز، همی سلولوز و لیگنین اجزای اصلی زیست توده لیگنوسلولوزی هستند. همی سلولوز بیشترین جزء زیست توده لیگنوسلولوزی پس از سلولوز است و حدود ۱۵٪ تا ۳۵٪ از زیست توده لیگنوسلولوزی را تشکیل می دهد. همی سلولوزها پلی ساکاریدهای ناهمگن شاخه ای هستند که از واحدهای قندی مختلف D-گلوکوز، D-مانوز، D-زایلوز، L-آرابینوز و مقدار اندکی L-رامنوز و نیز D-گلوکورونیک اسید، O-۴-متیل-D-گلوکورونیک اسید، D-گالاتورونیک اسید تشکیل شده اند. این پلی ساکاریدها دارای زنجیری کوتاه تر از سلولوزها و وزن مولکولی نسبتاً کمی هستند و به عنوان ماده ساختمانی در دیواره سلولی عمل می کنند. مانان ها، زایلان ها و زایلوگلوکان ها سه نوع زیرگروه، اصلی همی سلولوز هستند. فراوان ترین نوع همی سلولوز زایلان است که ترکیب آن در گونه های مختلف، متفاوت است [۲].

پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی همی سلولوز قوی تر از پیوندهای اتری و استری بین مولکولی لیگنین و همی سلولوز هستند و بنابراین مانع جداسازی همی سلولوز می شوند. رایج ترین روش های جداسازی همی سلولوز عبارت از پیش عمل آوری اسید رقیق، استخراج با آب داغ، عمل آوری با بخار آب و ریزموج، استخراج با مایعات یونی، قلیایی و پراکسید قلیایی، روش انفجار بخار، آب کافت و فراصوت هستند. انتخاب روش استخراج

جدول ۱- روش های رایج در استخراج همی سلولوز [۳].

روش استخراج	شکل همی سلولوز بازیابی شده	مقدار قندهای تشکیل شده	هزینه و خطرهای زیست محیطی
اسید رقیق	مونومر	زیاد	پرهزینه و مشکلات دفع زباله
خودآبکافت	اولیگومر	کم	کم هزینه و خطرهای زیست محیطی کم
انفجار بخار	اولیگومر	کم	کم هزینه و خطرهای زیست محیطی کم
عمل آوری قلیایی	اولیگومر	کم	مشکلات زیست محیطی زیاد

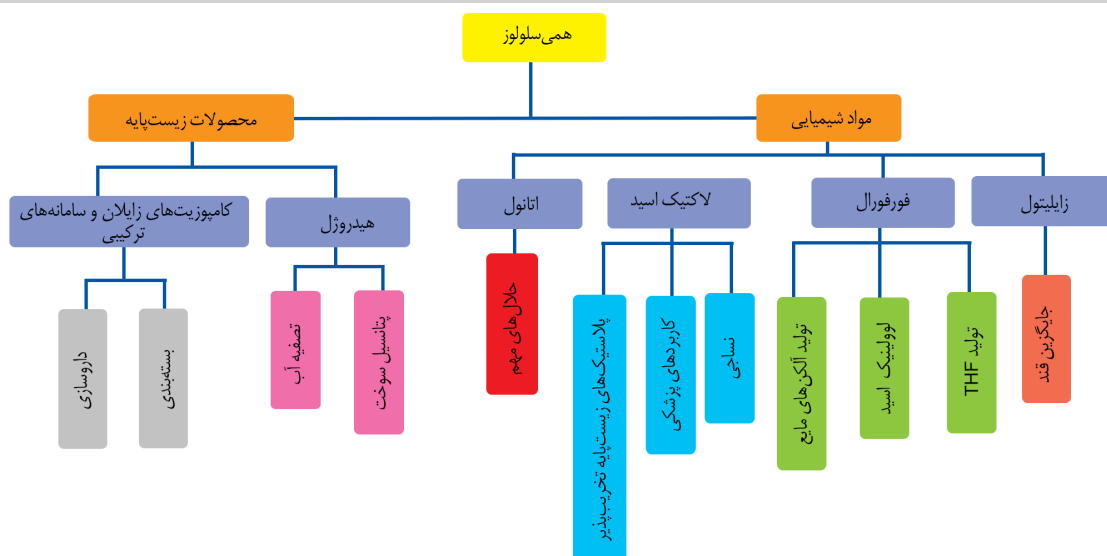
همی سلولوز به محصول نهایی مدنظر بستگی دارد. جدول ۱، اختلاف عمده میان روش های رایج استخراج و اثر آن ها را بر ساختار همی سلولوز نشان می دهد [۳].

همی سلولوزها دارای قابلیت بالقوه برای استفاده در صنایع بسته بندی و زیست پزشکی هستند. ویژگی های منحصر به فرد این مواد همچون دارابودن ساختار پلیمری ناهمگن شاخه ای (این ساختارها براساس ماده اولیه متنوع هستند) و قابلیت تغییر و اصلاح فیزیکی و شیمیایی آن ها را مستعد تهیه محصولات خاص کرده است. ارزش افزوده همی سلولوز برای توسعه پایدار امیدبخش است. جزء زایلان همی سلولوز توسط پژوهشگران در کاربردهای مختلف نظیر تهیه زیست کامپوزیت و تبدیل به مواد شیمیایی باارزش تجاری بررسی شده است. استفاده از پسماندهای کشاورزی و قابلیت پیش عمل آوری و استخراج زایلان از آن ها با بازده زیاد به توسعه محصولات زیست پایه منجر شده است. برخی محصولات حاصل از زایلان در شکل ۱ ارائه شده است. در ادامه به مطالعات اخیر درباره محصولات ارزشمند حاصل از زایلان پرداخته می شود [۴].

کاربردها

صنایع کاغذسازی

پوشش دهی کاغذ در صنعت خمیر و کاغذ نقش مهمی در بهبود کیفیت آن به عنوان نمونه کاهش جذب جوهر ایفا می کند. فرایند پوشش دهی به تولید کاغذ صیقلی مناسب برای چاپ و مقاوم در برابر آب و روغن در کاربردهای بسته بندی منجر می شود. پوشش دهی در صنایع غذایی به عنوان عامل سد رطوبت برای جلوگیری از فساد غذا اهمیت دارد [۵]. در پژوهشی، اتصال دهنده هایی برپایه همی سلولوز به عنوان پوشش کاغذ استفاده شدند و نتایج با ماده متداول پلی وینیل الکل به عنوان پوشش مقایسه شد. نتایج نشان داد، میزان جذب آب برای هر دو نوع پوشش حدود ۲۵٪ کاهش



شکل ۱- مواد شیمیایی و محصولات زیست پایه حاصل از زیلان [۲].

به تبع آن فساد مواد غذایی می‌شوند. اخیراً فیلم‌های چندلایه حاوی حداقل دولایه در ژاپن اختراع شده است که یک لایه آن از فیلم انعطاف پذیر تشکیل شده که بیشتر پلی استر است. در حالی که سایر لایه‌ها شامل نانولوله‌های کربنی و همی سلولوز هستند. فیلم‌های تهیه شده دارای خواص مکانیکی بهتری هستند [۹].

در پژوهشی، خواص فیزیکی فیلم برپایه همی سلولوزهای استخراج شده از کاه گندم با افزودن نانوسلولوز و سیتریک اسید بررسی شد. نتایج نشان داد، خواص سدی فیلم نسبت به آب و بخار آب در مجاورت نانوسلولوز و سیتریک اسید افزایش می‌یابد. افزودن سیتریک اسید به عنوان اتصال دهنده عرضی از یک طرف سبب افزایش مقاومت به آب و از طرفی موجب کاهش استحکام فیلم می‌شود. البته این ضعف با وجود نانوسلولوز جبران شد. مدول کشسانی، کشیدگی، ویژگی‌های نفوذپذیری بخار آب و آب در مقایسه با فیلم کنترل (فیلم همی سلولوز بدون سیتریک اسید و نانوسلولوز) افزایش یافت [۱۰]. پایداری گرمایی و آب‌گریزی همی سلولوز استخراج شده به روش قلیایی از خمیر سوزنی‌برگان کرافت رنگ‌بری شده و کاه گندم پس از استیل‌دار کردن افزایش یافت. این همی سلولوزهای استیل‌دار شده و همی سلولوز گالاتومانان می‌توانند به عنوان فیلم برای بسته‌بندی غذا استفاده شوند. این فیلم‌ها زیست تخریب پذیر و دارای کمترین میزان انتقال اکسیژن و نفوذپذیری آب هستند. افزون بر این، همی سلولوز استیل‌دار شده به منظور تهیه پلیمرهایی برای تولید هیدروژل‌ها گزینه مناسبی هستند [۱۱]. زیلان‌ها آب‌دوست هستند و فیلم‌های تهیه شده از آن‌ها ویژگی‌های سدی خوبی در برابر روغن و چربی‌ها

یافته است. نتایج آزمون‌های نفوذ بخار آب برای هردو نوع پوشش مشابه بود. شفافیت، ماتی و رنگ کاغذ پس از استفاده از هر دو نوع پوشش، تغییر مشهودی نشان نداد. این پژوهش، تأکیدی بر قابلیت استفاده از همی سلولوزها به عنوان جایگزین پوشش‌های سنتزی برای کاغذ به شمار می‌رود [۶].

صنایع بسته‌بندی

در سال‌های اخیر، زیست پلاستیک‌ها به طور فزاینده به علت قوانین زیست محیطی، خواص جذاب، مدیریت پسماند و نگرانی‌های زیست محیطی به کار گرفته شده‌اند. در این میان، فیلم‌های برپایه همی سلولوز به دلیل داشتن شبکه درشت مولکولی متراکم و تحرک کم و نیز ویژگی سدگری عبور اکسیژن، توجه بسیاری را جلب کرده‌اند. وجود پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی و درون مولکولی بی‌شمار، موجب تشکیل فیلم‌های همی سلولوز شکننده تر و آب‌دوست تر می‌شود و کاربردهای عملی آن را محدود می‌کند [۷]. با این حال، عامل محدود کننده برای گسترش کاربرد بسیاری از زیست پلیمرها مانند زیلان، قابلیت ضعیف آن‌ها در تشکیل فیلم بوده که اغلب به منظور بهبود این قابلیت لازم است با سایر اجزا (پلیمرها یا نانوساختارها) ترکیب شوند.

فیلم‌های نانوکامپوزیتی همی سلولوز-پکتین حاوی نانوسلولوز و پلی فنول‌های پوست انبه به عنوان یک بسته‌بندی فعال تهیه و ارزیابی شدند. نتایج نشان داد، وجود بیش از ۵۰٪ وزنی همی سلولوز به بهبود ویژگی‌های سدی و مقاومتی فیلم می‌انجامد [۸]. فیلم‌های همی سلولوز به دلیل دارا بودن خواص سدی، مانع نفوذ اکسیژن و

دارند، اما در برابر آب خواص سدی خوبی ندارند. همچنین، آن‌ها دارای نفوذپذیری کم اکسیژن و مواد آروماتیک و عبور نور زیادی هستند که استفاده از آن‌ها را برای کاربردهای بسته‌بندی مناسب می‌سازد. معایب استفاده از زایلان در بسته‌بندی با اختلاط آن با سایر پلیمرها قابل‌رفع است. نانوکامپوزیت تهیه‌شده با همی سلولوز آمونیوم نوع چهارم‌دارشده و نانولوله‌های رس با نسبت‌های ۱:۱ دارای خواص گرمایی و مکانیکی زیاد و سطح صاف و شفاف بود که مستعد کاربرد در زمینه پوشش و بسته‌بندی است [۱۲]. در پژوهشی، فیلم‌های زیست‌سازگار دارای انعطاف‌پذیری مناسب از زایلان-کیتوسان با نسبت‌های مختلف و روش ریخته‌گری و تبخیر حلال تهیه شدند. نتایج نشان داد، افزایش مقدار زایلان به افزایش آب‌دوستی فیلم منجر شد. با افزودن نانولوله‌های رس به این فیلم استحکام کششی، پایداری گرمایی، نفوذپذیری اکسیژن و بخار آب به‌طور درخور توجهی افزایش یافت [۱۳].

در پژوهشی، پلی‌وینیل الکل و زایلان با نسبت ۳ به ۱ با افزودن گلیسرول و کربنات زیرکونیم آمونیوم (AZC) برای تهیه فیلم مخلوط شدند. افزایش مقدار کربنات آمونیوم زیرکونیم سبب افزایش آب‌گریزی و کاهش آب‌دوستی فیلم شد. با وجود کاهش حل‌پذیری، نفوذپذیری بخار آب تغییر نیافت، استحکام کششی با افزایش مقدار آمونیوم زیرکونیم تغییری نکرد. افزون بر این، افزودن AZC اثر زیادی بر پایداری گرمایی لایه‌های کامپوزیت داشت که موجب افزایش ازدیاد طول تا پارگی شد [۱۴].

تهیه زیست کامپوزیت‌ها

زایلان به دلیل دارابودن خواص زیست‌سازگاری و عدم سمیت در تهیه محدوده وسیعی از کامپوزیت‌ها (مخلوطی از دو یا چند پلیمر) استفاده می‌شود. افزون بر این، پلیمرهای زایلان به دلیل دارابودن گروه‌های هیدروکسیل روی ساختار پایه به‌سهولت با روش‌های شیمیایی قابل اصلاح هستند [۴].

تهیه هیدروژل

هیدروژل‌ها شبکه‌های پلیمری هستند که به‌طور فیزیکی یا شیمیایی اتصال عرضی یافته‌اند. آن‌ها حل‌ناپذیر در آب هستند، ولی قابلیت جذب آب را تا هزاران برابر وزن خشک خود دارند. قابلیت هیدروژل‌ها برای نگهداشت مقادیر زیادی آب مشابه عملکرد بافت‌های زنده بوده که هیدروژل‌ها را برای کاربردهای دارورسانی مناسب ساخته است. هیدروژل‌های برپایه زایلان در کاربردهای گسترده‌ای چون حذف فلزات سنگین، صنایع دارویی و

پزشکی استفاده شده‌اند [۱۵]. به‌عنوان مثال از هیدروژل‌های برپایه زایلان به‌عنوان وسیله تصفیه آب به‌منظور جذب فلزات سنگین مانند نیکل، پالادیم، کادمیم، مس و روی از آب استفاده شده است [۱۶]. هیدروژل‌های مغناطیسی تهیه‌شده از طریق ترکیب زایلان با آکرلیک اسید و آهن اکسید (Fe_3O_4) دارای بیشینه ظرفیت جذب $438/60 \text{ mg}_{\text{methylene blue}} \cdot \text{g}^{-1}$ ارزیابی شد [۱۷].

هیدروژل‌های زایلان به‌دلایلی چون دفاع ایمنی‌شناختی، ممانعت از جهش سلولی، ویژگی‌های ضدسرطانی و پاداکسندگی به‌عنوان سامانه‌های دارورسانی مورد توجه ویژه قرار گرفته‌اند. مهم‌تر اینکه آن‌ها غیرسمی هستند و می‌توانند برای رهایش مداوم و هدفمند داروهای کپسول‌شده استفاده شوند. رهایش هدفمند بدین دلیل است که زایلان در برابر هضم در معده انسان مقاوم است و با آنزیم‌های موجود در روده بزرگ انسان شکسته می‌شود [۳]. دو داروی مدل استیل سالیسیلیک اسید و تتوفیلین در هیدروژل‌های تهیه‌شده از زایلان استخراج‌شده از کاه گندم بارگذاری شدند. آزمایش‌های برون‌تنی این هیدروژل‌ها نشان داد، حساسیت به pH و زیست‌تخریب‌پذیری آن‌ها را برای استفاده به‌عنوان حامل‌های خوراکی دارو مناسب ساخته است [۱۸].

خواص هیدروژل‌های برپایه زایلان با آزوبنزن به‌عنوان پلیمر مشارکتی به‌منظور تولید هیدروژل‌های نورپاسخگو در رهایش گزینشی داروی مدل ویتامین B12 بررسی شد. آزمون‌های برون‌تنی نشان داد، هیدروژل‌ها قابلیت رهایش بهتر دارو در شرایط pH خنثی با تابش UV را دارند [۱۹]. آثار زایلان بر هیدروژل‌های برپایه کیتوسان (مایع در دمای محیط) به‌منظور کاربرد در ترمیم بافت استخوان مطالعه شد. نتایج تزریق هیدروژل به موش‌ها نشان داد، افزودن زایلان به هیدروژل کیتوسان سرعت ترمیم را در مقایسه با کیتوسان به‌طور منفرد افزایش می‌دهد. زایلوگلوکان، گالاتوگلوکومانان و زایلان تقویت‌شده با نانوسلولوز قابلیت بالقوه خوبی برای استفاده در کاربردهای درمان زخم دارند [۱۳].

انواع خاصی از همی سلولوزها برای مهار رشد تومورهای مختلف با القای فعالیت سامانه ایمنی میزبان استفاده شدند. پژوهش‌ها نشان می‌دهد، آرابینوگالاتان قابلیت تحریک فعالیت سلول سمی NK را دارد. بنابراین، می‌تواند سامانه ایمنی را در برابر سلول‌های تومور از طریق پیشگیری از متاستاز آن‌ها به کبد، فعال سازد. توقف چسبندگی میکروب‌های بیماری‌زا به سلول‌های میزبان برای پیشگیری و درمان بیماری‌های میکروبی استفاده می‌شود. در پژوهشی نشان داده شد، مانان دارای قابلیت ممانعت از چسبندگی چند گونه کاندیدا آلبیکانز به ظروف پلاستیکی است. بنابراین،

استفاده از پوشش همی سلولوز مانان روی تجهیزات پزشکی برای پیشگیری از چسبندگی این میکروب مفید است [۳].

همی سلولوز به عنوان زخم پوش نیز استفاده شده است. زخم پوش تجاری Veloderm نوعی زیست فیلم است که در نتیجه فعالیت باکتری استوباکتر زایلینیوم در محیط کشت حاوی منبع مغذی لیگنوسلولوزی نیشکر حاصل می شود. بنابراین، ساختار این فیلم پلیمری برپایه سلولوز و همی سلولوز است. این زخم پوش قابلیت کاهش درد و ایجاد محیط ایده آل را برای ترمیم مجدد پوست دارد [۲۰]. از سوی دیگر در دهه های اخیر، علاقه به زیست پلیمرها به عنوان سامانه رهایش دارو بسیار افزایش یافته است. حامل های دارو قابلیت بهبود عملکرد دارو از نظر اثربخشی، ایمنی و رضایت بیمار را دارند. زایلان به طور کامل با عملکرد آنزیم های زایلاناز و بتا-زایلوزیداز ترشح شده از ریزگان (flora) روده بزرگ انسان تجزیه می شود. این آنزیم ها می توانند پیوند میان مونومرهای همی سلولوز را تجزیه کنند. وجود ریزاندامگانی که این آنزیم ها را در روده بزرگ ترشح می کنند، همی سلولوز را به عنوان پلیمر حامل دارو برای رهایش داروهای اختصاصی به روده بزرگ مطرح می سازد.

زایلان ها کاربردهای فراوانی در علم پزشکی دارند. هیدروکسی آلکالین زایلان ها برای استفاده در پوشش ها فراوری شده اند. تشکیل هیدروژل با استفاده از زایلان استخراج شده از منابع مختلف و کیتوسان در صنعت دارو و پزشکی جایگاه ویژه ای یافته است [۳]. هیدروژل های برپایه کیتوسان و همی سلولوز گزینه های خوبی برای داروهای خوراکی آنتی بیوتیک-ضدانعقاد در معده به شمار می آیند. هیدروژل های شبه هوشمند حساس به pH از طریق اختلاط همی سلولوزها و کیتوسان با استفاده از عامل اتصال عرضی گلو تار آلدهید به عنوان حامل دارو تهیه شدند. این هیدروژل ها برای کنترل رهایش داروی مدل ربیوفلاوین به سیال معده استفاده شدند. ربیوفلاوین در pH کم، حل پذیری بسیار کمی دارد و کمترین تداخل را با ماتریس ژلی دارد. نتایج نشان داد، افزایش مقدار همی سلولوز موجب افزایش تورم هیدروژل می شود. همچنین، نسبت تورم هیدروژل در محیط اسیدی به دلیل دفعه میان گروه های دارای بار مشابه افزایش می یابد.

مطالعات برون تنی نشان داد، رهایش ربیوفلاوین از هیدروژل در شرایط اسیدی بهتر است و در pH بیشتر ماتریس بدون رهایش دارو متلاشی می شود. بنابراین، هیدروژل های مزبور قابلیت بالقوه کاربرد در ابزارهای دارورسانی کنترل شده حساس به pH را (به عنوان مثال رهایش آنتی بیوتیک ها یا داروهای ضد زخم معده در معده) در

محیط فیزیولوژیکی دارند [۲۱]. در پژوهشی، داروی ضد میکروب و ضد باکتری سیپروفلوکساسین درون فیلم کیتوسان-همی سلولوز درون پوشانی شد. این فیلم زیست سازگار دارای فضا و تخلخل کافی برای رهایش دارو بوده و به دلیل استفاده از پلیمرهای طبیعی برای پوست و زخم حساسیت ایجاد نمی کند [۲۲]. نانوذرات با اندازه ۵۰ nm تا ۱۲۰۰ nm از طریق اتصال عرضی گالاکتومانان کربوکسی متیل دارشده با کیتوسان با برهم کنش های الکتروستاتیک به جای اتصال عرضی شیمیایی تهیه شدند. این نانوذرات قابلیت به دام انداختن و رهایش داروی سرم آلبومین گاوی (BSA) را دارا بودند. افزودن گالاکتومانان ها در ساختار نانوذره برهم کنش نانوذره با اپیتلیوم روده کوچک را آسان کرد [۳].

تولید مواد شیمیایی

واحدهای مونومری که سازنده ساختار اصلی زایلان هستند، می توانند به مواد شیمیایی از قبیل اتانول، فورفورال، لاکتیک اسید و زایلیتول تبدیل شوند. تبدیل زایلوز به مواد شیمیایی مختلف با روش هایی همچون کاتالیز با آنزیم ها یا اکسیدهای فلزی انجام پذیر است. در ادامه نمونه هایی از تبدیل زایلوز به مواد شیمیایی یاد شده به همراه فرایندهای استفاده شده بررسی می شود.

اتانول

اتانول از ضایعات لیگنوسلولوزی از طریق تخمیر قندهای موجود حاصل می شود. اما به منظور تولید اتانول، واحدهای قند در زایلان باید به قندهای مونومری شکسته شوند. برای تولید واحدهای قند مونومری از همی سلولوز، باید فرایند آبکافت همی سلولوز رخ دهد. این واکنش با اسید غلیظ یا رقیق و همچنین عمل آوری آنزیمی انجام پذیر است [۲۳]. پیش از انجام فرایند تخمیر، قندها باید از محلول آبکافت شده به دلیل وجود ترکیبات بازدارنده جدا شوند. بازده کلی اتانول، نه تنها به مقدار قندهای تولید شده از آبکافت بستگی دارد، بلکه به چگونگی تخمیر محلول نیز وابسته است. بنابراین، روش پیش عمل آوری مهم است [۲۴].

آبکافت اسیدی با استفاده از غلظت های زیاد اسید (مانند سولفوریک اسید، کلریدریک اسید، نیتریک اسید و فسفریک اسید) یا در دماهای زیاد انجام پذیر است. نتیجه فرایند آبکافت، تولید محصول غنی از قندهای پنتوز است. این روش، قدیمی ترین روش رایج برای آبکافت همی سلولوز به شمار می رود. استفاده از حجم زیاد اسید مشکل خوردگی مواد و تجهیزات را در طول زمان ایجاد می کند و بنابراین، مواد بسیار مقاومی باید استفاده شوند. همچنین،

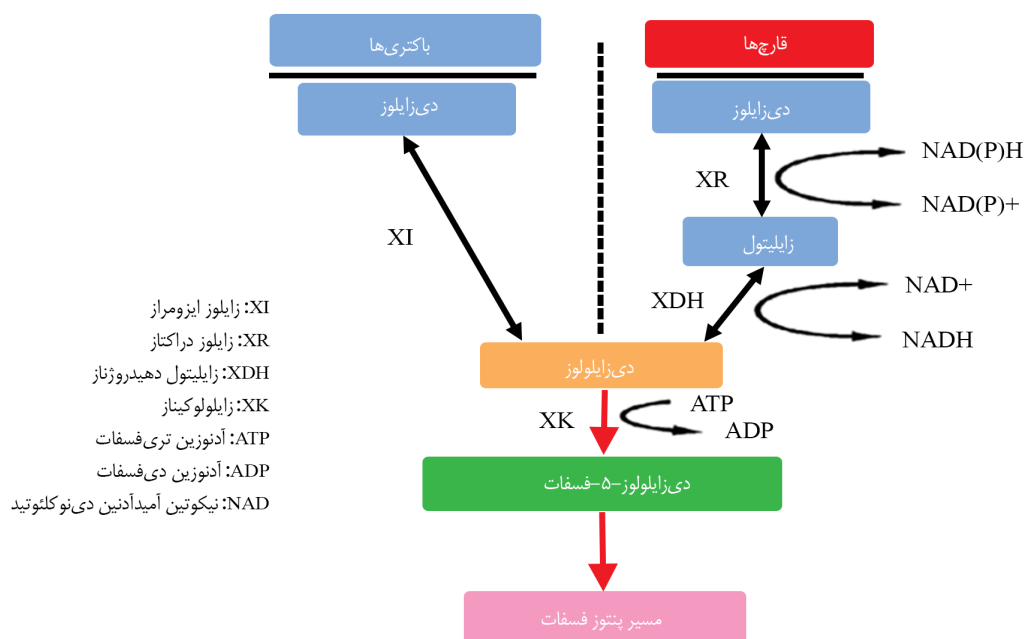
استفاده از اسید به تشکیل شماری از محصولات جانبی نامطلوب مانند استیک اسید، فورفورال، هیدروکسی متیل فورفورال و برخی محصولات تجزیه لیگنین منجر می‌شود که به‌عنوان عوامل بازدارنده تولید اتانول عمل می‌کنند. زمان‌های ماند طولانی و دمای زیاد واکنش موجب افزایش تولید این محصولات جانبی نامطلوب می‌شود. عواملی که بر بازده قندهای مونومری اثر می‌گذارند، عبارت از نسبت جامد-مایع، اندازه ذرات، نوع اسید استفاده‌شده و ماده لیگنوسلولوزی است. نقطه ضعف دیگر، استفاده از روش آب‌کافت اسیدی این است که محلول پس از تکمیل واکنش باید خنثی شود [۲۵].

فرایند دیگر برای آب‌کافت همی سلولوز به قندهای مونومری استفاده از آنزیم‌هاست. برای در دسترس بودن همی سلولوز برای آب‌کافت آنزیمی، معمول است که ضایعات لیگنوسلولوزی تحت پیش‌عمل‌آوری قرار گیرند [۲۶]. گروه ویژه‌ای از آنزیم‌ها به نام زیلانازها که مهم‌ترین آن‌ها ۱،۴-بتازایلاناز و بتازایلوئیداز هستند برای آب‌کافت زیلان استفاده می‌شوند. همچنین، شماری از آنزیم‌ها برای شکستن پیوندهای زنجیرهای جانبی مورد نیاز هستند. آب‌کافت زیلان به‌وسیله آنزیم‌ها به‌دلیل تنوع ساختاری وسیع آن دشوار است و به چند نوع آنزیم مختلف برای تجزیه زیلان نیاز است. آنزیم‌های زیلاناز به‌وسیله ریزاندامگان تولید شده و در منابعی چون جلبک دریایی، حشرات، حلزون‌ها و قارچ‌های خاص یافت می‌شود. ضعف استفاده از روش آنزیمی برای آب‌کافت

زیلان این است که تهیه آنزیم‌ها مقرون به صرفه نیست [۲۷]. واحدهای زیلوئز حاصل از آب‌کافت با استفاده از باکتری‌ها یا قارچ‌ها به اتانول تبدیل می‌شوند. ریزاندامگان استفاده‌شده برای این تبدیل زیستی باید در محدوده وسیعی از دما و pH عمل کنند، تحمل زیادی نسبت به اتانول، فشار اسمزی و بازدارنده‌ها داشته باشند. همچنین، سرعت تولید و بازده اتانول و خلوص آن باید مناسب باشد. مسیرهای متابولیکی برای تولید اتانول از زیلوئز در شکل ۲ نشان داده شده است. مخمرها تحمل زیادی نسبت به اتانول و بسترها دارند و در مجاورت قندهای مختلف قابلیت رشد دارند. مخمرها مناسب‌ترین گزینه برای تولید اتانول هستند، هرچند سرعت تولید آن‌ها کم است. ترجیح مخمرها تبدیل زیستی قندهای هگزوز به اتانول است، اما برخی از آن‌ها می‌توانند قندهای پنتوز را نیز به اتانول تبدیل کنند. گرچه باکتری‌ها برخلاف مخمرها می‌توانند در شرایط بی‌هوازی فعالیت کنند، اما محصولات جانبی نامطلوبی تولید می‌کنند که به افزایش مراحل برای جداسازی اتانول منجر می‌شود [۲۷].

لاکتیک اسید

لاکتیک اسید دارای اهمیت تجاری زیادی است، بدین دلیل که پلیمرهای حاصل از آن زیست‌تخریب‌پذیر بوده و برای بسته‌بندی، پروتز و داروها می‌توانند استفاده شوند. مشابه تولید اتانول، لاکتیک اسید از قندهای مونومری زیلان از طریق تخمیر تولید می‌شود.



شکل ۲- مسیرهای متابولیکی برای تولید اتانول از زیلوئز با باکتری‌ها یا قارچ‌ها [۲].

زایلیتول

عمده موارد مصرف زایلیتول در صنایع غذایی (شیرین کننده و نگهدارنده)، پزشکی (عامل ضدپوسیدگی دندان) و داروسازی است. این ماده به طور طبیعی و به مقدار کم در برخی میوه ها، سبزیجات و قارچ ها موجود است که البته این مقدار برای اهداف تجاری کافی نیست [۳۲]. زایلیتول می تواند از طریق هیدروژن دار کردن زایلوز تولید شود که پلی ال در نظر گرفته می شود. تولید رایج صنعتی زایلیتول شامل ۵ مرحله اصلی آب کافت اسیدی زایلان، خالص سازی زایلوز، هیدروژن دار کردن کاتالیزی زایلوز، خالص سازی زایلیتول حاصل و بلورش زایلیتول است. تولید صنعتی زایلیتول از طریق هیدروژن دار کردن کاتالیزی زایلوز با Ni-Al_2 با محدوده دمایی $140-180^\circ\text{C}$ و محدوده فشار 31 atm تا 40 atm با زمان واکنش متغیر 3 h تا 5 h انجام می شود. افزون بر این، بازده تولید زایلیتول از روش هیدروژن دار کردن شیمیایی بین 50% تا 60% از زایلان استفاده شده است. با توجه به شرایط واکنش، این فرایند انرژی زیادی مصرف می کند. بنابراین، تخمیر زایلوز برای تشکیل زایلیتول مورد توجه است (شکل ۴) [۳۳].

مخمرها و باکتری ها نیز برای تولید سایر مواد شیمیایی از زایلوز استفاده شده اند. چالش اصلی در استفاده از آنزیم ها برای تبدیل زایلوز به زایلیتول این است که تحت فرایند آب کافت محدوده ای از مواد شیمیایی مانند فورفورال و هیدروکسی متیل فورفورال تولید می شوند که بازدارنده فرایند تخمیرند. به منظور حذف این بازدارنده ها و بهبود تخمیر زایلوز موجود در محلول هیدرولاز، محلول باید سم زدایی شود. روش هایی مانند تبخیر در خلأ، بیش آهک زنی (overliming)، عمل آوری با سولفیت، استخراج با حلال های آلی و رزین های تبادلگر یون به منظور سم زدایی محلول های هیدرولاز استفاده شده اند. باکتری ها قابلیت تبدیل زایلوز به زایلیتول را دارند. با این حال، مخمرها برای تبدیل زایلوز به زایلیتول مؤثرتر عمل می کنند. سویه های مختلف مخمر کاندیدا گزینه های ایده آلی برای تولید زایلیتول به شمار می روند [۳۴].

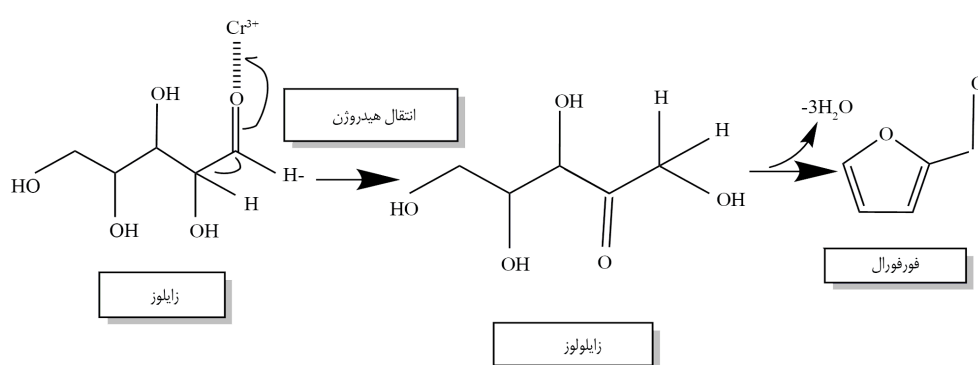
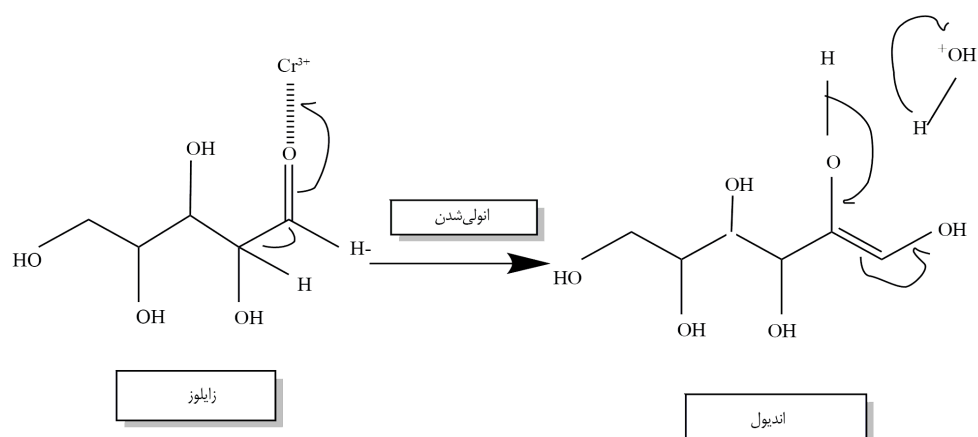
زایلواولیگوساکاریدها

زایلواولیگوساکاریدها اولیگومرهای قندی تشکیل شده از زایلوز هستند و دارای واحدهایی با پیوندهای گلیکوزیدی بتا-۱،۴- زایلوبیوزی هستند. افزون بر این، زایلواولیگوساکاریدها می توانند 25% تا 50% وزن خشک زایلان موجود در لیگنوسلولوز را تشکیل دهند. بخش مهمی از این باقی مانده های زایلان کاربردهای بالقوه زیادی در تولید مواد شیمیایی و بسته بندی، رهایش دارو و

تخمیر قندهای حاصل از زیست توده لیگنوسلولوزی به یک ایزومر منجر شده، در حالی که سنتز شیمیایی موجب تولید مخلوط دو ایزومر می شود. مزایای تولید لاکتیک اسید از همی سلولوز شامل هزینه کمتر جداسازی دو ایزومر و بستر، دمای کمتر تولید و مصرف انرژی کمتر است [۲۸]. تخمیر با قارچ ها به منظور تولید لاکتیک اسید دارای معایبی چون انتقال جرم کم و تولید محصولات جانبی بازدارنده مانند فرمیک اسید و اتانول است. از سوی دیگر، قارچ ها با ترشح آنزیم آمیلاز قابلیت آب کافت نشاسته را دارند که مرحله منفردی برای تبدیل نشاسته به لاکتیک اسید است [۲۹]. باکتری های تولیدکننده لاکتیک اسید می توانند آن را به عنوان اصلی ترین و در برخی موارد تنها محصول تخمیر قند، تولید کنند. در طول سنتز لاکتیک اسید به وسیله باکتری ها، پیروویک اسید پیش ساز است. باکتری های لاکتیک اسید به دماهای کم 20°C تا 40°C برای رشد بهینه نیاز داشته و قابلیت تحمل زیادی در شرایط اسیدی دارند. هر چند در دمای عملیاتی کم به محفظه واکنشگاه سترون برای پیشگیری از آلودگی نیاز است. باکتری های لاکتیک اسید می توانند قندهای پنتوز مانند زایلوز را تخمیر کنند، اما در تخمیر قندهای هگروز مانند گلوکوز بهتر عمل می کنند [۲].

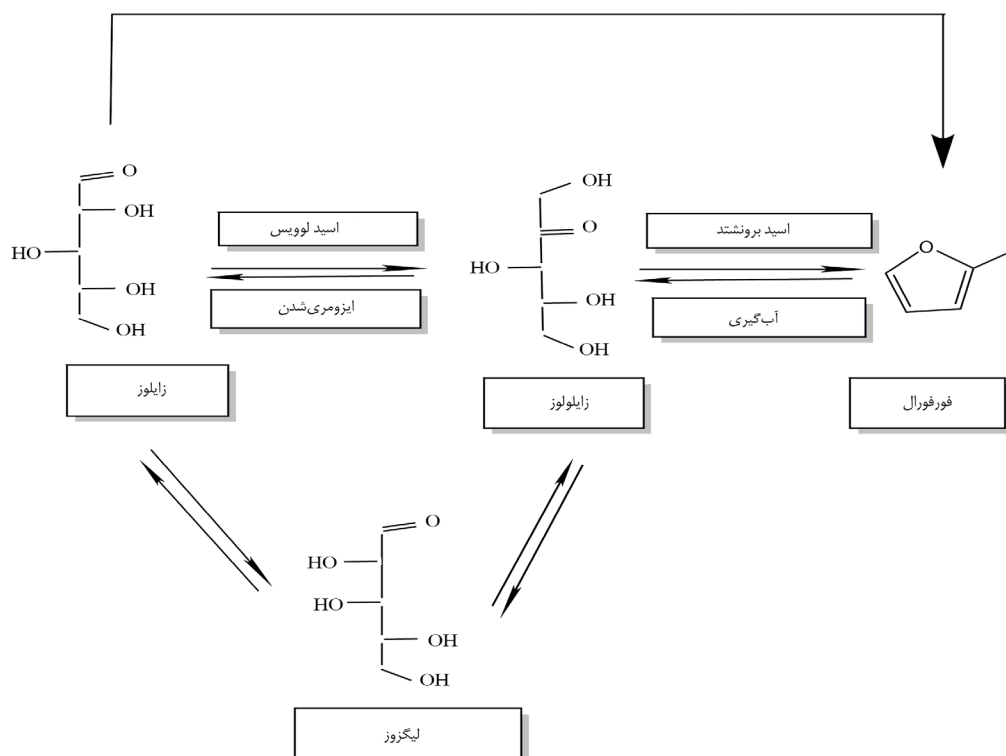
فورفورال

فورفورال فراوان ترین ماده شیمیایی حاصل از زیست توده لیگنوسلولوزی با تولید سالانه 200000 t/y است. در حال حاضر، مسیر سنتزی برای تولید فورفورال وجود ندارد و این ماده تنها از زیست توده لیگنوسلولوزی حاصل می شود. فورفورال از طریق آب کافت زایلان و سپس آبگیری واحدهای مونومری زایلوز تشکیل می شود. فورفورال کاربردهای زیادی به عنوان یک افزودنی در محصولات مانند جوهر، دارو ضد اسید معده، عوامل چسبنده و طعم دهنده دارد. این ماده می تواند به عنوان حلال برای استخراج گزینشی مواد آروماتیک از روغن و دیزل نیز استفاده شود. فورفورال برای تولید طیف وسیعی از مواد شیمیایی مانند فوران، زیست سوخت ها، اسیدها، الکل ها، رزین ها و غیره استفاده می شود [۳۰]. دو فرایند یک و دومرحله ای برای تولید فورفورال وجود دارد. در فرایند تک مرحله ای، آب کافت زایلان و آبگیری واحدهای مونومری زایلوز به فورفورال هم زمان رخ می دهد. فرایند دومرحله ای شامل ابتدا آب کافت زایلان و سپس آب زدایی با حلقه ای شدن (cyclodehydration) واحدهای زایلوز است. دو سازوکار واقعی برای تشکیل فورفورال از زایلوز در شکل ۳ ارائه شده است [۳۱].



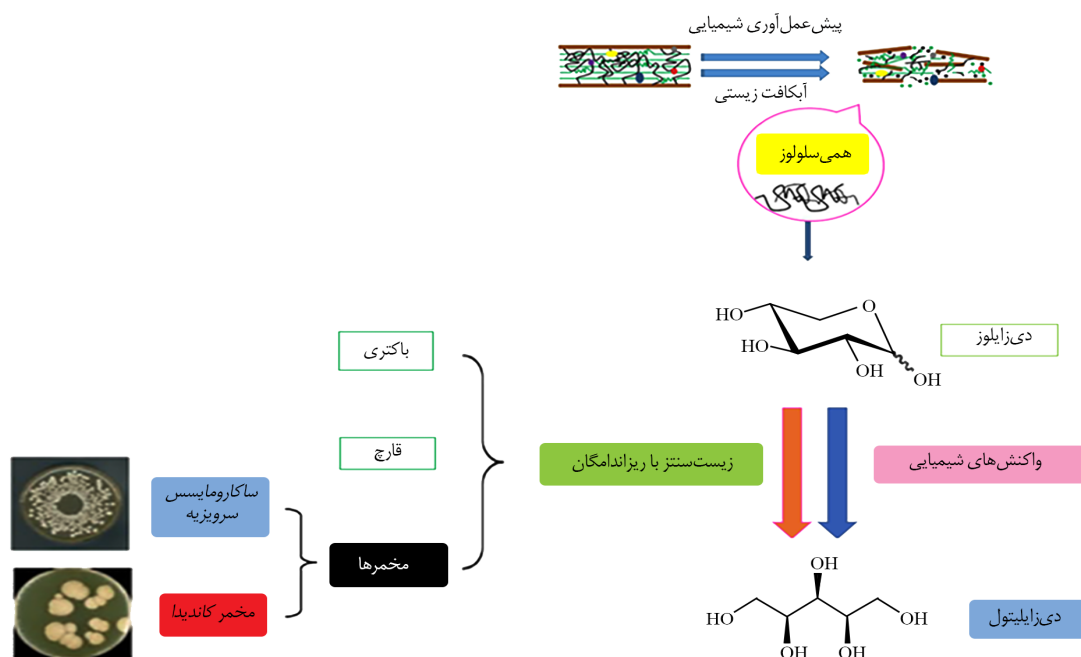
(الف)

اسید پرونشتد



(ب)

شکل ۳- سازوکارهای تولید فورفورال از زایلوز با کاتالیزگرهای: (الف) اسید لوویس و (ب) اسید لوویس و پرونشتد [۳۱].



شکل ۴- تولید زایلیتول از زایلوز [۳۳].

کاربردهای پزشکی دارند. تولید زایلواولیگوساکاریدها از طریق تجزیه پیوند گلیکوزیدی در زنجیر زایلان رخ می دهد. همچنین، آبکافت آن ها با استفاده از عوامل شیمیایی، دما یا عوامل زیستی مانند آنزیم ها ممکن است رخ دهد.

روش شیمیایی

تولید زایلواولیگوساکارید از طریق روش استخراج قلیایی و آبکافت انجام می شود. در روش آبکافت، زیست توده فقط با آب در دمای زیاد پیش عمل آوری شده که به تولید استیک اسید منجر می شود. با جدایی گروه های استیل از زنجیر زایلان، پیوندها در دماهای زیاد ناپایدار می شوند. گروه های استیل روی شاخه زایلان، وظیفه اسیدی کردن محیط با $\text{pH}=4$ را دارند که عملکرد و درجه پلیمر شدن زایلواولیگوساکارید تولیدی را کنترل می کنند. در این پیش عمل آوری، غلظت زایلواولیگوساکارید به تجزیه زایلان و زایلوز بستگی دارد [۳۵]. در روش استخراج قلیایی، یون های هیدروکسید موجود در عامل های قلیایی پیوندهای هیدروژن سلولوز و همی سلولوز را می شکنند و بخش همی سلولوز ماده را حل می کنند. افزون بر این، استخراج قلیایی با شکستن پیوندهای استر با لیگنین، باعث کاهش همی سلولوز می شود و بدون تخریب سایر ترکیبات آن را از بین می برد [۳۶].

آبکافت آنزیمی

زایلان دارای پیوندها و شاخه های جانبی مختلف است، از جمله

پیوندهای کووالانسی و یونی که این مولکول ها را به هم پیوند داده اند. این پیوندها عملکرد برخی از آنزیم ها را برای جداسازی محدود می کنند، زیرا برای رخداد واکنش، برخورد مستقیم آنزیم با بستر ضروری است. از آنجا که لیگنوسلولوز نوعی هتروپلی ساکارید است، برای بهبود عملکرد آنزیم باید پلی ساکارید مدنظر را جدا کرد. آنزیم اندو-۱، ۴-بتا زایلاناز، هتروپلی ساکاریدها را به اولیگومر تبدیل می کند. آنزیم اندو-۱، ۴-بتا زایلاناز شاخه اصلی زایلان را با درجه جایگزینی کم جدا می کند. برای آبکافت کامل همی سلولوز، آنزیم های کمکی فعال بر شاخه های اصلی ضروری هستند و وجود یا عدم وجود آن ها ممکن است زایلواولیگوساکارید شاخه دار یا بدون شاخه ایجاد کند. زایلواولیگوساکاریدهای شاخه دار می توانند با آبکافت آنزیمی بدون آنزیم های کمکی تولید شوند. چنین شاخه هایی ممکن است بر میزان آبکافت زایلان اثر بگذارد که به مقدار این آنزیم ها بستگی دارد [۳۷].

آبکافت آنزیمی همی سلولوز و تبدیل آن به زایلواولیگوساکارید برای حصول شرایط اقتصادی تر باید بهینه شود. برخی عوامل میکروزیستی و جنبه های زیست شیمیایی آبکافت آنزیمی به وسیله اندوزایلاناز می تواند در تولید زایلواولیگوساکارید اثرگذار باشد. وجود و واکنش آنزیم و غلظت بستر ایده آل، زمان و دما برای بهینه سازی این فرایند زیستی ضروری است. افزون بر این، وجود مقادیر کمی از بتا زایلاناز برای به دست آوردن غلظت بیشتر از زایلواولیگوساکارید و تبدیل آن به زایلوز با اهمیت است [۳۸].

بیماری را دارد. همچنین می‌توان از آن در کشاورزی، برای رشد محرک‌های رشد و در صنایع داروسازی، برای تولید داروهای مرتبط با کنترل چاقی و درمان عفونت‌های دستگاه گوارش استفاده کرد [۴۱]. فعالیت زیستی زایلواولیگوساکارید بستگی به درجه پلیمرشدن در محدوده ۲ تا ۱۲ دارد. آن‌ها که دارای کمتر از ۴ واحد مونومر هستند، کاربردهای پروبیوتیک دارند. زیرا، باعث تقویت باکتری‌های مفید در دستگاه روده انسان مانند بیفیدوباکتری‌ها می‌شوند که رشد باکتری‌های بیماری‌زا را مهار می‌کنند. این باکتری‌ها به‌طور گزینشی از زایلواولیگوساکارید برای رشد خود و در نتیجه تولید SCFA استفاده می‌کنند که مربوط به پیشگیری از سرطان روده بزرگ است [۴۳].

نتیجه‌گیری

در حال حاضر، حجم زیاد ضایعات لیگنوسلولوزی تولیدشده در ایران یا سوزانده شده یا برای دفع به محل‌های تخلیه منتقل می‌شود. همی سلولوزها به‌عنوان پلی‌ساکاریدهای طبیعی و دوست‌دار محیط زیست، منبع نویدبخشی برای استفاده بهینه از ضایعات لیگنوسلولوزی به‌شمار می‌روند. از مطالب پیش‌گفته مشهود است که همی سلولوزهای استخراج‌شده از این پسماندها به‌عنوان منابع پاک و تجدیدپذیر قابلیت بالقوه‌ای در تولید محصولات باارزش افزوده دارند. طیف وسیعی از محصولات شیمیایی ارزشمند مانند اتانول، لاکتیک اسید، زایلیتول و غیره از روش‌هایی مانند تخمیر قابل‌دستیابی هستند. همچنین، جزء زایلان همی سلولوزها کاربرد گسترده‌ای در تهیه زیست‌کامپوزیت‌ها و هیدروژل‌های مصرفی در صنایع بسته‌بندی و کاغذسازی، آرایشی و بهداشتی و دارورسانی دارد. مقاومت درخور توجه زایلان در برابر اسید معده نویدبخش کاربرد بالقوه آن در اهداف نوین دارورسانی هدفمند است.

مراجع

1. Ajao O., Marinova M., Savadogo O., and Paris J., Hemicellulose Based Integrated Forest Biorefineries: Implementation Strategies, *Ind. Crops Prod.*, **126**, 250-260, 2018.
2. Naidu D.S., Hlangothi S.P., and John M.J., Bio-based Products from Xylan: A Review, *Carbohydr. Polym.*, **179**, 28-41, 2018.
3. Farhat W., Venditti R.A., Hubbe M., Taha M., Becquart F., and Ayoub A., A Review of Water-Resistant Hemicellulose-Based Materials: Processing and Applications, *ChemSusChem*, **10**,

زایلان معمولاً در ترکیب با گروه‌های جانبی مانند باقی‌مانده‌های آرابینوفورانوزیل و گروه‌های استیل یافت می‌شود که می‌تواند به تشکیل زایلواولیگوساکارید شاخه‌دار با خواص زیستی متنوع منجر شود [۳۹]. زایلواولیگوساکاریدها کاملاً بلوری هستند و جرم مولکولی متفاوتی دارند. شیرینی آن‌ها تقریباً ۳۰٪ ساکاروز است و هیچ طعم و مزه‌ای ندارند. آن‌ها در طیف گسترده‌ای از pH (۸-۲/۵) و دما (تا ۱۰۰ °C) پایدارند، غیربیماری‌زا و کم‌کالری بوده و دارای خواص خوبی برای مواد غذایی هستند [۴۰].

زایلواولیگوساکاریدها در معده انسان تخریب نمی‌شوند و به دستگاه روده دست‌نخورده می‌رسند. افزون بر این، زایلواولیگوساکاریدها باعث افزایش تکثیر ریزاندامگان مفید می‌شوند [۴۱]. زایلواولیگوساکارید حاوی اوریک اسید به‌عنوان شاخه جانبی، به دلیل جایگزینی فنولیک اسید، دارای خاصیت ضداکسندگی و ضدحساسیتی است. اگرچه سازوکار کاهش آثار منفی تنش اکسایشی به‌وسیله زایلواولیگوساکارید به‌خوبی شناخته نشده است، اما رژیم غذایی حاوی آن علائم تنش اکسایشی را کاهش می‌دهد. همچنین، به دلیل قابلیت کنترل وزن بدن، هموستاز گلوکوز و لیپیدها و حساسیت به انسولین می‌تواند در شرایط متابولیکی دیابت اثر مفیدی داشته باشد. این ویژگی‌ها را می‌توان به تولید اسیدهای چرب زنجیرکوتاه (SCFA) در روده بزرگ نسبت داد که باعث افزایش جذب سدیم و آب در روده و بهبود پرنوشی (استسقا) می‌شود. یکی دیگر از عملکردهای زیستی زایلواولیگوساکارید، کاهش تخریب پروتئین ماهیچه‌ها برای تولید انرژی است، زیرا طی تخمیر اولیگومرها، استیک اسید تولید و به‌وسیله سامانه گردش خون جذب می‌شود و به‌عنوان منبع انرژی به‌کار می‌رود [۴۲].

از آنجا که زایلواولیگوساکارید می‌تواند جایگزین آنتی‌بیوتیک‌ها در خوراک دام باشد، آثار مثبتی بر سلامت حیوانات و مشابه آنتی‌بیوتیک‌ها، بدون احتمال ایجاد مقاومت در برابر باکتری‌های

305-323, 2017

4. Shi R., Niu Y., Gong M., Ye J., Tian W., and Zhang L., Antimicrobial Gelatin-Based Elastomer Nanocomposite Membrane Loaded with Ciprofloxacin and Polymyxin B Sulfate in Halloysite Nanotubes for Wound Dressing, *Mater. Sci. Eng. C*, **87**, 128-138, 2018.
5. Singh R., Shukla A., Tiwari S., and Srivastava M., A Review on Delignification of Lignocellulosic Biomass for Enhance-

- ment of Ethanol Production Potential, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **32**, 713-728, 2014.
6. Kisonen V., Xu C., Bollström R., Hartman J., Rautkoski H., Nurmi M., Hemming J., Eklund P., and Willför S., O-acetyl Galactoglucomannan Esters for Barrier Coatings, *Cellulose*, **21**, 4497-4509, 2014
8. Zhang X., Xiao N., Chen M., Wei Y., and Liu C., Functional Packaging Films Originating from Hemicelluloses Laurate by Direct Transesterification in Ionic Liquid, *Carbohydr. Polym.*, **229**, 115336, 2020.
8. Mugwagwa L.R. and Chimphango A.F.A., Physicochemical Properties and Potential Application of Hemicellulose/Pectin/ Nanocellulose Biocomposites as Active Packaging for Fatty Foods, *Food Packag. Shelf Life*, **31**, 100795, 2022.
9. Huang B., Liu M., and Zhou C., Chitosan Composite Hydrogels Reinforced with Natural Clay Nanotubes, *Carbohydr. Polym.*, **175**, 689-698, 2017.
10. Mendes F.R.S., Baštos M.S.R., Mendes L.G., Silva A.R.A., Sousa F.D., Monteiro-Moreira A.C.O., Cheng H.N., Biswas A., and Moreira R.A., Preparation and Evaluation of Hemicellulose Films and their Blends, *Food Hydrocoll.*, **70**, 181-190, 2017.
11. Guan Y., Zhang B., Tan X., Qi X.-M., Bian J., Peng F., and Sun R.-C., Organic-Inorganic Composite Films Based on Modified Hemicelluloses with Clay Nanoplatelets, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2**, 1811-1818, 2014.
12. Chen G.-G., Qi X.-M., Guan Y., Peng F., Yao C.-L., and Sun R.-C., High Strength Hemicellulose-Based Nanocomposite Film for Food Packaging Applications, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **4**, 1985-1993, 2016.
13. Bush J.R., Liang H., Dickinson M., and Botchwey E.A., Xylan Hemicellulose Improves Chitosan Hydrogel for Bone Tissue Regeneration, *Polym. Adv. Technol.*, **27**, 1050-1055, 2016.
14. Chen X.-f., Ren J.-l., and Meng L., Influence of Ammonium Zirconium Carbonate on Properties of Poly(vinyl alcohol)/ Xylan Composite Films, *J. Nanomater.*, **16**, 179-179, 2015.
15. Anthony R., Xiang Z., and Runge T., Paper Coating Performance of Hemicellulose-Rich Natural Polymer from Distiller's Grains, *Prog. Org. Coat.*, **89**, 240-245, 2015.
16. Xiang Z., Tang N., Jin X., and Gao W., Fabrications and Applications of Hemicellulose-Based Bio-adsorbents, *Carbohydr. Polym.*, **278**, 118945, 2021.
17. Sun X.-F., Liu B., Jing Z., and Wang H., Preparation and Adsorption Property of Xylan/Poly(acrylic acid) Magnetic Nanocomposite Hydrogel Adsorbent, *Carbohydr. Polym.*, **118**, 16-23, 2015.
18. Chakdar H., Kumar M., Pandiyan K., Singh A., Nanjappan K., Kashyap P.L., and Srivastava A.K., Bacterial Xylanases: Biology to Biotechnology, *3 Biotech*, **6**, 1-15, 2016.
19. Cao X., Peng X., Zhong L., and Sun R., Multiresponsive Hydrogels Based on Xylan-Type Hemicelluloses and Photoisomerized Azobenzene Copolymer as Drug Delivery Carrier, *J. Agric. Food Chem.*, **62**, 10000-10007, 2014.
20. Ferreira L.M., Blanes L., Gragnani A., Veiga D.F., Veiga F.P., Nery G.B., Rocha G.H.H.R., Gomes H.C., Rocha M.G., and Okamoto R., Hemicellulose Dressing Versus Rayon Dressing in the Re-epithelialization of Split-Thickness Skin Graft Donor Sites: A Multicenter Study, *J. Tissue. Viability*, **18**, 88-94, 2009.
21. Fundador N.G.V., Enomoto-Rogers Y., Takemura A., and Iwata T., Xylan Esters as Bio-Based Nucleating Agents for Poly(L-lactic acid), *Polym. Deg. Stab.*, **98**, 1064-1071, 2013.
22. Bao Y., Zhang H., Luan Q., Zheng M., Tang H., and Huang F., Fabrication of Cellulose Nanowhiskers Reinforced Chitosan-Xylan Nanocomposite Films with Antibacterial and Antioxidant Activities, *Carbohydr. Polym.*, **184**, 66-73, 2018.
23. Tatari A.A. and Zeynali F., Hemicelluloses: Effects, Types and Their Applications as Dry Strength Polymers of Paper, *Polymerization (Persian)*, **3**, 13-25, 2014.
24. Galbe M. and Zacchi G., A Review of the Production of Ethanol from Softwood, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **59**, 618-628, 2002.
25. Rivas S., Raspolli-Galletti A.M., Antonetti C., Santos V., and Parajó J.C., Sustainable Production of Levulinic Acid from the Cellulosic Fraction of Pinus Pinaster Wood: Operation in Aqueous Media Under Microwave Irradiation, *J. Wood Chem. Technol.*, **35**, 315-324, 2015.
26. Canilha L., Chandel A.K., Suzane dos Santos Milessi T., Antunes F.A.F., Luiz da Costa Freitas W., das Graças Almeida Felipe M., and da Silva S.S., Bioconversion of Sugarcane Biomass into Ethanol: An Overview about Composition, Pretreatment Methods, Detoxification of Hydrolysates, Enzymatic Saccharification, and Ethanol Fermentation, *J. Biomed. Biotechnol.*, **2012**, 989572, 2012.
27. Gírio F.M., Fonseca C., Carvalho F., Duarte L.C., Marques S., and Bogel-Lukasik R., Hemicelluloses for Fuel Ethanol: A Review, *Bioresour. Technol.*, **101**, 4775-4800, 2010.
28. Gao C., Ma C., and Xu P., Biotechnological Routes Based on Lactic Acid Production from Biomass, *Biotechnol. Adv.*, **29**, 930-939, 2011.
29. Dusselier M., Van Wouwe P., Dewaele A., Makshina E., and Sels B.F., Lactic Acid as a Platform Chemical in the Biobased Economy: The Role of Chemocatalysis, *Energy Environ. Sci.*, **6**, 1415-1442, 2013.
30. Yan K., Wu G., Lafleur T., and Jarvis C., Productio, Properties and Catalytic Hydrogenation of Furfural to Fuel Additives and Value-Added Chemicals, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **38**, 663-676, 2014.
31. Ye L., Han Y., Wang X., Lu X., Qi X., and Yu H., Recent

- Progress in Furfural Production from Hemicellulose and its Derivatives: Conversion Mechanism, Catalytic System, Solvent Selection, *Molecul. Catal.*, **515**, 111899, 2021.
32. Mohamad N.L., Mustapa Kamal S.M., and Mokhtar M.N., Xylitol Biological Production: A Review of Recent Studies, *Food Rev. Inter.*, **31**, 74-89, 2015.
 33. Suhartini S., Rohma N.A., Mardawati E., Kasbawati, Hidayat N., and Melville L., Biorefining of Oil Palm Empty Fruit Bunches for Bioethanol and Xylitol Production in Indonesia: A Review, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **154**, 111817, 2022.
 34. Raj K. and Krishnan C., Improved Co-production of Ethanol and Xylitol from Low-Temperature Aqueous Ammonia Pretreated Sugarcane Bagasse Using Two-Stage High Solids Enzymatic Hydrolysis and Candida Tropicalis, *Renewable Energy*, **153**, 392-403, 2020.
 35. Machado G., Leon S., Santos F., Lourega R., Dullius J., ElizabeteMollmannM.,andEichlerP.,LiteratureReviewonFurfural Production from Lignocellulosic Biomass, *Nat. Resour.*, **7**, 115-129, 2016.
 36. Farhat W., Venditti R., Quick A., Taha M., Mignard N., Becquart F., and Ayoub A., Hemicellulose Extraction and Characterization for Applications in Paper Coatings and Adhesives, *Ind. Crops Prod.*, **107**, 370-377, 2017.
 37. Moreira L.R.S. and Filho E.X.F., Insights into the Mechanism of Enzymatic Hydrolysis of Xylan, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **100**, 5205-5214, 2016.
 38. Akpinar O., Erdogan K., Bakir U., and Yilmaz L., Comparison of Acid and Enzymatic Hydrolysis of Tobacco Stalk Xylan for Preparation of Xylo-oligosaccharides, *LWT Food Sci. Technol.*, **43**, 119-125, 2010.
 39. Samanta A.K., Jayapal N., Jayaram C., Roy S., Kolte A.P., Senani S., and Sridhar M., Xylo-oligosaccharides as Prebiotics from Agricultural By-products: Production and Applications, *Bioact. Carbohydr. Diet. Fibre*, **5**, 62-71, 2015.
 40. Hirayama M., Novel Physiological Functions of Oligosaccharides, *Pure Appl. Chem.*, **74**, 89-94, 2002.
 41. Carvalho A.F.A., Neto P.d.O., da Silva D.F., and Pastore G.M., Xylo-oligosaccharides from Lignocellulosic Materials: Chemical Structure, Health Benefits and Production by Chemical and Enzymatic Hydrolysis, *Food Res. Int.*, **51**, 75-85, 2013.
 42. Singh R.D., Banerjee J., and Arora A., Prebiotic Potential of Oligosaccharides: A Focus on Xylan Derived Oligosaccharides, *Bioact. Carbohydr. Diet. Fibre*, **5**, 19-30, 2015.
 43. Moure A., Gullón P., Domínguez H., and Parajó J.C., Advances in the Manufacture, Purification and Applications of Xylo-oligosaccharides as Food Additives and Nutraceuticals, *Process Biochem.*, **41**, 1913-1923, 2006.