



بررسی امکان تبدیل ضایعات کاه گندم و برنج به قند قابل تخمیر با ترکیب پیش تیمار فراصوت و سم‌زدایی با پلاسمای سرد

سیده هدی یوسفیان^۱، رحیم ابراهیمی^{۲*}، بهرام حسین زاده سامانی^۳، علی ملکی^۴

۱- دانشجوی دکتری تخصصی، گروه مهندسی مکانیک بیوسیستم، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهرکرد.

۲- استاد، گروه مهندسی مکانیک بیوسیستم، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد، ایران.

۳- دانشیار، گروه مهندسی مکانیک بیوسیستم، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد، ایران.

۴- دانشیار، گروه مهندسی مکانیک بیوسیستم، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد، ایران.

چکیده

اطلاعات مقاله

تاریخ های مقاله :

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۲/۳۱

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۳/۲۵

کلمات کلیدی:

فراصوت،

اتانول زیستی،

پلاسمای سرد،

پسماند کشاورزی،

تخمیر.

یکی از منابع با ارزش تجدیدپذیر، پسماند و ضایعات باقی مانده از محصولات کشاورزی است و می توان با روش های اقتصادی و موثر به مواد قابل مصرف و مورد نیاز بشر مانند قندهای قابل تخمیر تبدیل نمود. در طول فرآیند تبدیل باقی مانده لیگنوسلولزی به قند قابل تخمیر نیاز است تا طی مراحل پیش تیمار و هیدرولیز، ساختارهای پلی ساکاریدی شکسته شوند تا فرآیند تخمیر و تبدیل قند به اتانول زیستی صورت گیرد. بنابراین در این تحقیق امکان تبدیل ضایعات لیگنوسلولزی کشاورزی به قند در طی مراحل پیش تیمار فراصوت، هیدرولیز اسیدی-حرارتی و سم‌زدایی با پلاسمای سرد مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور بعد از جمع آوری کاه گندم و برنج، پیش تیمار فراصوت-اسید (با سه تیمار مختلف بار باگاس، زمان سونیکیت و غلظت اسید) و سپس هیدرولیز اسیدی (با سه تیمار مختلف زمان هیدرولیز، غلظت اسید و دما) روی ترکیبات انجام شد. نتایج داده های شیمیایی نشان داد که در زمان سونیکیت ۳۰ دقیقه، بار باگاس یک درصد و غلظت اسید ۱/۵ درصد قند بالایی آزاد شد و لیگنین قابل حل نیز در بالاترین میزان خود قرار داشت. همچنین در طی هیدرولیز اسیدی-حرارتی نیز، زمان هیدرولیز ۴۵ دقیقه، غلظت اسید ۷/۷% و دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس موجب آزادسازی بیشتر قند و ASL (Acid Soluble Lignin) گردید. علاوه بر داده های شیمیایی، نتایج FTIR، FESEM و آنالیز حرارتی نیز ثابت کرد که ساختارها به خوبی از هم گسیخته شده است و بیومس برای مرحله تبدیل قند به اتانول زیستی آماده شده است. در ادامه روش سم‌زدایی با پلاسمای سرد جهت حذف ترکیبات بازدارنده اسیدی استیک اسید، فرمیک اسید و فورفورال استفاده شد و نتایج نشان داد که پس از سم‌زدایی با پلاسمای سرد مقادیر استیک اسید، فرمیک اسید و فورفورال به ترتیب ۷۳، ۵۸ و ۷۸ درصد در مدت زمان سم‌زدایی ۱۰ دقیقه، فاصله جت ۰/۵ سانتی متر و نسبت گاز آرگون به هوا ۰/۵ کاهش یافت. در نهایت می توان گفت می توان با پیش تیمار فراصوت و هیدرولیز اسیدی-حرارتی ساختاری پلی ساکاریدی ترکیبات لیگنوسلولزی را در هم شکست و سپس ترکیبات بازدارنده ایجاد شده سمی را نیز توسط روش پلاسمای سرد از بین برد تا بهترین نتیجه حاصل گردد.

DOI: 10.22034/FSCT.19.127.225

DOR: 20.1001.1.20088787.1401.19.127.26.9

* مسئول مکاتبات:

rahim.ebrahimi@gmail.com

۱- مقدمه

میزان ضایعات و پسماند محصولات کشاورزی مانند برنج، ذرت و گندم در ایران بالا است، به طوری که سالانه از حدود ۱۰۰ میلیون تن محصولات کشاورزی تولید شده در ایران، حدود ۵/۱۶ میلیون تن آن به صورت ضایعات از چرخه مصرف خارج می‌شود. بنابراین می‌توان از این ضایعات به عنوان یک منبع غنی تجدیدپذیر استفاده نمود. یکی از روش‌های تبدیل ضایعات و پسماند محصولات کشاورزی، تبدیل آن‌ها به قندهای قابل تخمیر و سپس اتانول زیستی می‌باشد. مواد اولیه مورد استفاده در تولید اتانول زیستی را می‌توان بر اساس نوع کربوهیدرات موجود در آن‌ها در سه گروه تقسیم‌بندی کرد: مواد قندی، مواد نشاسته‌ای و مواد لیگنوسلولزی [۱]. محصولات قندی و نشاسته‌ای مانند ذرت و نیلشکر به دلیل ارزش بالای غذایی و تامین نیاز جهانی به نظر می‌رسد که منبع خوبی برای تولید اتانول زیستی هستند اما پسماند لیگنوسلولزی مانند پسماندهای حاصل از کشاورزی به علت قیمت نسبتاً پایین و فراوانی آنها در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۲]. ترکیبات لیگنوسلولزی از سلولز، همی‌سلولز، لیگنین و مقدار ناچیزی ترکیبات دیگر تشکیل شده است [۳] و جهت تولید اتانول زیستی از ترکیبات لیگنوسلولزی و دسترسی به سلولز باید مراحل پیش‌تیمار و هیدرولیز روی مواد انجام گیرد [۴].

مواد لیگنوسلولزی نسبت به حملات شیمیایی و بیولوژیکی بسیار مقاوم است. در واقع، عملیات پیش‌تیمار جهت ایجاد تغییر در ساختار فیزیکی و شیمیایی مواد لیگنوسلولزی به منظور بهبود بازده تبدیل آنها به قندهای قابل تخمیر صورت می‌گیرد [۵]. تا کنون روش‌های متعددی برای پیش‌تیمار مواد لیگنوسلولزی پیشنهاد شده است. این روش‌ها شامل پیش‌تیمارهای فیزیکی، فیزیکی-شیمیایی، شیمیایی و بیولوژیکی می‌باشند [۶]. یکی از پیش‌تیمارهای پرکاربرد مورد توجه محققان، پیش‌تیمار فراصوت می‌باشد.

پیش‌تیمار فراصوت را می‌توان جهت شکست ساختار مواد لیگنوسلولزی استفاده کرد. اثر فراصوت در مواد مختلف توسط فرآیند تشکیل، رشد و متلاشی شدن حباب‌ها با کاویتاسیون اتفاق می‌افتد [۷]. کاویتاسیون در نقاط ضعیفی که از قبل در محیط وجود دارد، مانند شکاف‌های درون ذرات معلق در درون مایع که با گاز پر شده است، رخ می‌دهد [۸]. پس از یک مدت زمان

خاص، حباب‌ها دیگر قادر به جذب انرژی از امواج فراصوت نیستند و نمی‌توانند رشد کنند و از این رو متلاشی می‌شوند. نزدیک مرز جامد، حفره‌ی ناشی از ترکیدن حباب‌ها، نامتقارن بوده و تولید جت‌های پرسرعت مایع می‌کند. جت‌های مایع باعث ایجاد ضربه‌های قوی بر روی سطح مواد جامد می‌شوند [۹ و ۱۰].

بعد از فرآیند پیش‌تیمار، باید سوبسترا هیدرولیز شود. ترکیبات لیگنوسلولزی می‌توانند برای تولید قندهای قابل تخمیر مورد استفاده قرار گیرند. به دلیل پیوندهای موجود در فضای ماتریسی توده لیگنوسلولزی، این ترکیبات در حالت عادی قابل مصرف برای میکروارگانیسم‌های معمولی نیستند. بنابراین لازم است توسط عملیات پیش‌تیمار و سپس هیدرولیز به مواد قابل تخمیر تبدیل شوند. در مرحله بعد با انجام عملیات تخمیر، گلوکز و دیگر قندهای حاصل از هیدرولیز توسط میکروارگانیسم‌های مناسب به محصولات با ارزش مانند اتانول تبدیل می‌شوند. به طور کلی دو روش کلی هیدرولیز آنزیمی و روش‌های هیدرولیز اسیدی (غلیظ و رقیق) جهت هیدرولیز ترکیبات سلولزی وجود دارد [۱۰].

بعد از فرآیند هیدرولیز و جهت افزایش بازده تولید اتانول زیستی، می‌توان سم‌زدایی انجام داد. در طول دوره پیش‌تیمار و هیدرولیز، مواد بازدارنده تولید می‌شوند مانند فوران‌ها، استیک و فرمیک اسید و ترکیبات فنولی که فرآیند تخمیر را با مشکل مواجه کرده و بازده تخمیر را کاهش می‌دهند [۱۱]. بدین منظور نیاز است تا با روش‌های خاصی، ترکیبات سمی تولید شده در طول فرآیند را از بین برد. در سال‌های اخیر و با وجود آمدن تکنولوژی‌های نوین، می‌توان با استفاده از گازها با انرژی بالا (پلاسمای سرد) به این هدف رسید [۱۲]. واژه پلاسما به حالت چهارم ماده بعد از حالت‌های جامد، مایع و گاز اشاره دارد که با افزایش انرژی مولکولی گاز، حالت ماده تغییر کرده و گازی از اتم‌ها شکل می‌گیرد که ذرات باردار، الکترون‌ها و یون‌های مثبت آزادانه در آن حرکت می‌کنند [۱۳]. پلاسما شامل ذرات باردار، گونه‌های واکنشگر (برای مثال گونه‌های واکنشگر اکسیژن و گونه‌های واکنشگر نیتروژن)، مولکول‌های برانگیخته و اشعه ماوراءبنفش است [۱۴]. با توجه به تاثیر فراصوت و پیش‌تیمارهای مختلف و فرآیند هیدرولیز بر ایجاد ترکیبات سمی و تاثیر این ترکیبات در جلوگیری از قندسازی، هدف از انجام این تحقیق، بررسی امکان

بررسی قرار گرفت. مایع حاصل از پیش تیمار و هیدرولیز جهت بررسی میزان شکر توسط روش DNS [۱] (Dinitrosalicylic acid (DNS) method)، و میزان لیگنین قابل حل در اسید (ASL: acid soluted lignin) مورد بررسی قرار گرفت که در ادامه توضیح داده شده است.

۲-۲-۱- نمونه استاندارد گلوکز جهت قرائت توسط اسپکتروفتومتر

پس از تهیه ۶ نمونه از محلول قندی، ۱ میلی لیتر محلول از هر لوله برداشته شد و با ۱ میلی لیتر محلول DNS اضافه گردید. سپس لوله‌های آزمایش به مدت زمان ۳۰ دقیقه در حمام آب داغ قرار داده شد تا واکنش صورت گیرد و سپس پس از خروج لوله ها ۰/۳۳ میلی لیتر سدیم پتاسیم تارتارات اضافه شد و سپس داخل حمام آب یخ قرار داده شد. جهت خواندن میزان جذب نمونه ها به هر کدام ۸ میلی لیتر آب مقطر اضافه شد و حجم کل محلول به ۱۰ میلی لیتر رسید. سپس در دستگاه اسپکتروفتومتر (Spectrophotometer, SHIMADZU, UV-1800) با طول موج ۵۴۰ نانومتر میزان جذب ۶۰ نمونه خوانده شد. غلظت محلول گلوکز بر حسب مقادیر جذب شده رسم گردید. جهت واکنش بهتر بین گلوکز و DNS بعد از مخلوط کردن آن را در حرارت قرار داده و جهت متوقف کردن واکنش بین گلوکز و معرف DNS در آب یخ قرار می‌گیرد. بدین منظور از محلول ۱۰٪ قند گلوکز استفاده شد. توسط روش DNS جذب هر کدام از محلول‌های استاندارد بدست آمد و نمودار استاندارد گلوکز براساس جذب (OD) و غلظت گلوکز (g/L) رسم گردید و سپس توسط نمودار استاندارد گلوکز، میزان غلظت نمونه‌های مجهول بدست آمد [۱، ۳ و ۱۹].

اندازه گیری لیگنین قابل حل در اسید براساس استاندارد TAPPI انجام گرفت [۱]. میزان بیومس باقی‌مانده پس از تیمار در هر مرحله و حذف ضریب خاکستر از آن به عنوان لیگنین غیر قابل حل در اسید می‌باشد. البته بیانگر میزان کل لیگنین نیست زیرا قسمت جزئی از لیگنین در زمان هیدرولیز در اسید حل می‌شود که به عنوان لیگنین قابل حل در اسید که با استفاده از جذب در اسپکتروفتومتر ماوراءبنفش اندازه‌گیری می‌شود، معرفی می‌گردد. برای اندازه‌گیری آن پس از تیمارهای اسیدی حین صاف کردن و قبل از شستشو، نمونه‌ای از محلول اسیدی برداشته و توسط اسپکتروفتومتر با طول موج ۲۰۵ نانو متر جذب آن

تولید قند قابل تخمیر از کاه گندم و برنج با استفاده از پیش تیمار فراصوت-اسید، هیدرولیز اسیدی-حرارتی و سپس سم‌زدایی با روش پلاسمای سرد است.

۲- مواد و روش‌ها

کاه برنج و گندم از مزارعی در شمال ایران (استان گیلان) تهیه گردید. بیومس تهیه شده ابتدا با آب معمولی شسته شده و سپس در آون خشک‌کن (Memmert, UN55) با دمای ۶۰ درجه سلسیوس، جهت حذف رطوبت خشک گردید. بعد از خشک شدن محصول و رسیدن به وزن ثابت، باگاس توسط هموژنایزر (Asan Toos Shargh, 1000) خرد شد و توسط الک با شماره مش (mesh size) ۲۰ # الک گردید [۱]. باگاس الک شده در کیسه‌های کاغذی و خشک در دمای اتاق جهت آزمایش‌های بعدی نگهداری شد.

۲-۱- پیش تیمار فراصوت

در این بخش، ۵ گرم باگاس آسیاب شده با ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر در داخل یورین باتل ریخته شده و در محفظه آبی فراصوت (Digital Ultrasonic Cleaner, 2500 ml, CD-4820) در زمان، دمای و غلظت‌های مختلف اسید و با فرکانس ۱۰۰ kHz قرار گرفت. تیمار فراصوت به همراه سولفوریک اسید با غلظت‌های مختلف (v/v%) تهیه شد. بعد از تیماردهی با فراصوت، جهت جداسازی محلول از باگاس فیلتراسیون توسط کاغذ صافی وات انجام شد و جهت خنثی‌سازی اثر اسید سولفوریک، باگاس با آب مقطر و توسط قیف خلا بوخنر شست و شو داده شد. در نهایت باگاس شست و شو داده شده در خشک‌کن آون و در دمای ۶۰ درجه سلسیوس تا رسیدن به حجم ثابت خشک گردید تا برای مرحله هیدرولیز آماده شود [۱ و ۱۹].

۲-۲- هیدرولیز نمونه‌های باگاس

بعد از پیش تیمار فراصوت-اسید، میزان ۱۰ گرم باگاس به همراه ۸۰ میلی لیتر آب مقطر در داخل قوطی آزمایشگاهی (یورین باتل) عایق در مقابل حرارت ریخته شد. یورین باتل‌ها در آون خشک کن در زمان، دما و با غلظت‌های مختلف اسید سولفوریک قرار داده شد. بعد از انجام تست‌های مربوطه، یورین باتل‌ها از آون خارج شده و توسط فیلتر خلا بوخنر بخش جامد و مایع جدا گردید و بخش مایع جهت انجام آزمون‌های مورد نظر مورد

متفاوت (۱۰، ۲۰ و ۳۰ دقیقه) مورد آزمایش قرار گرفت. اجزا مختلف دستگاه پلاسمای سرد در شکل (۱) نشان داده شده است. جهت سم‌زدایی با پلاسمای سرد از سامانه تولید پلاسمای DBD dielectric barrier discharge واقع در آزمایشگاه انرژی‌های تجدیدپذیر دانشکده کشاورزی دانشگاه شهرکرد استفاده گردید. مشخصات دستگاهی این سامانه عبارتند از: الکترود تنگستن مرکزی به قطر ۱ میلی‌متر، الکترود مس رینگی با شعاع داخلی و طول به ترتیب ۵/۵ و ۱۰ میلی‌متر، نازل با تیوپ دی‌الکتریک سرامیک با ضخامت، شعاع داخلی و طول دی‌الکتریک به ترتیب ۱ میلی‌متر، ۴/۵ میلی‌متر و ۱۰ سانتی‌متر می‌باشد و فاصله بین الکترود مرکزی با دی‌الکتریک نیز ۴ میلی‌متر است. تمامی این الکترودهای هم‌محور به یک منبع توان AC با ولتاژ خروجی متغیر بین ۰-۲۰ kV و منبع تولید فرکانس ۲۰ kHz متصل شدند. همچنین میزان جریان تزریق گاز نیز ۵ لیتر بر دقیقه است که توسط یک جریان‌سنج گاز اندازه‌گیری گردید [۱۱]. بعد از سم‌زدایی توسط پلاسمای سرد، میزات ترکیبات سمی (فرمیک اسید، استیک اسید و فورفورال) توسط HPLC مورد بررسی قرار گرفت.

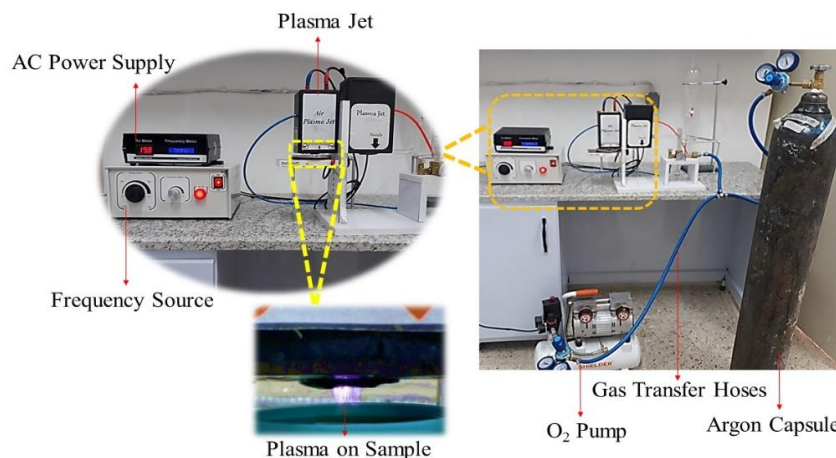


Fig 1 Cold plasma generation equipment

درجه سلسیوس، H_2SO_4 یک میلی مولار در لیتر و Na_2SO_4 ۸ میلی مولار در لیتر به عنوان فاز متحرک با flow rate ۱ میلی‌لیتر در دقیقه تشخیص داده شد [۱۵].

-تبدیل فوریه مادون قرمز

در تحقیق حاضر آنالیز تبدیل فوریه‌ی مادون قرمز با دستگاه FTIR (Thermo, AVATAR, USA) انجام شد و باندهای

خوانده شد. جهت صفر کردن دستگاه از اسید سولفوریک ۳٪ استفاده گردید. زمانی که جذب دستگاه بالاتر از ۰/۷ را نشان داد نمونه‌ها رقیق شد تا میزان جذب بین ۰/۱ تا ۰/۷ قرار گیرد. برای محاسبه میزان لیگنین محلول در اسید از رابطه (۱) استفاده شد:

$$ASL (g/L) = \frac{A}{a \times b} \times df \quad (1)$$

در رابطه بالا، A میزان جذب در ۲۰۵ نانومتر، df فاکتور رقت، b طول سل اسپکتروفتومتر که برابر ۱ سانتی‌متر است و a عدد ثابت برابر ۱۱۰۱ g-cm می‌باشد.

۲-۳- سم‌زدایی با پلاسمای سرد

به علت شکست ساختار لیگنین، سلولز و همی‌سلولز طی مرحله پیش‌تیمار و هیدرولیز، ترکیبات سمی ایجاد شده که بازده فرآیند تخمیر را کاهش می‌دهند. بدین منظور نیاز است تا سوبسترا (محلول خروجی از مرحله هیدرولیز) سم‌زدایی گردد. بدین منظور میزان ۵۰ میلی‌لیتر از محصول هیدرولیز داخل پتری‌دیش با روی باز ریخته شد. سپس پتری‌دیش در مقابل جت پلاسمای قرار گرفت. پارامترهای دستگاه جت پلاسمای بهینه‌سازی گردید. پارامترهای مستقل و با فاصله عملیاتی مختلف (۰/۵، ۱ و ۱/۵ سانتی‌متر)، نسبت گاز آرگون به هوا (۰، ۰/۵ و ۱) و زمان‌های

۲-۴- بررسی ساختاری زیست‌توده

-کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا

غلظت اسیدهای بازدارنده (فرمیک اسید، استیک اسید و فورفورال) نمونه‌ها توسط کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC) مجهز به دتکتور UV با ستون C18 در دمای ۲۵

گردد. در ابتدا نقاط استاندارد گلوکز در شکل (۲) نشان داده شده است. مقادیر قند تولید شده بر اساس نمودار استاندارد محاسبه گردید. با توجه به نتایج شکل (۳-۱) با افزایش بار باگاس میزان ASL افزایش یافته است و به ترتیب بار باگاس ۶، ۳ و ۱ درصد به ترتیب بیشترین میزان ASL را دارند. از طرفی در مدت زمان سونیکیت ۳۰ دقیقه و بار باگاس ۶ درصد نیز بالاترین میزان ASL مشاهده شده است. همچنین در اغلب تیمارها مانند تیمار ۴۵ دقیقه و تیمار ۳۰ دقیقه (با بار باگاس ۳ درصد) و تیمار ۶۰ دقیقه با بار باگاس ۶ درصد نیز میزان ASL افزایش یافته است. می توان گفت که بار باگاس و غلظت اسید در زمان سونیکیت تاثیر زیادی روی ASL دارند. همچنین در شکل (۳-۲) اثر زمان، غلظت اسید و بار باگاس روی میزان شکر نشان داده شده است. با افزایش مدت زمان تیمار فراصوت، بازده تولید شکر کاهش یافته است. همچنین افزایش غلظت اسید موجب کاهش تولید شکر در محلول خواهد شد. اسید موجود در محلول پیش تیمار موجب افزایش قابلیت هضم گلوکان و لیگنین شده و تخریب پیوندهای آلکالی می گردد. با افزایش بار باگاس تا ۶٪ میزان شکر تولیدی افزایش خواهد یافت. با افزایش غلظت مواد جامد، ویسکوزیته مواد افزایش یافته و افزایش دسترسی به واحدهای ساختاری باگاس می شود [۱ و ۱۷]. اما از طرفی اگر میزان باگاس افزایش یابد، افزایش زمان پیش تیمار موجب کاهش بازده تولید شکر خواهد شد. بیشترین میزان تولید شکر در بار باگاس ۶٪ است. نتایج نشان می دهد که با افزایش بار باگاس، بازده تولید شکر افزایش می یابد و تغییرات اسید نیز روی بازده تولید شکر تاثیر دارد و باید میزان اسید در یک محدوده خاص باشد.

جذبی در طول موج ۴۰۰ تا ۴۰۰ cm⁻¹ با ۳۳ اسکن بررسی شد [۱۶].

-میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی

با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (Field Emission Scanning Electron Microscope) (FE-) (SEM, TESCAN, Czech, MIRA III) در بزرگنمایی های ۵۰-۵۰۰ میکرومتر از نمونه ها عکس برداری شد و اثر تیمارها بر بافت لیگنوسلولزی مشاهده گردید [۱ و ۳].

-آنالیز حرارتی

آنالیز (TGA- Derivative Thermogravimetric Analysis) (thermogravimetry) (TA, Q600, USA) روشی برای بررسی و کشف نحوه ی رفتار یک ماده در مقابل حرارت می باشد. ۳/۲۹ گرم از ماده مورد نظر در دستگاه قرار گرفت و دستگاه به تدریج و به صورت تناوبی از ۲۵ تا ۹۰۰ درجه سلسیوس با نرخ ۲۰ درجه بر دقیقه و با گاز آرگون به ماده حرارت داده شد تا رفتار ماده در مقابل حرارت بررسی شود و بتوان مشخص نمود که تا چه دمایی و قبل از شروع تخریب به این ماده می توان حرارت داد [۳].

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مقایسه میانگین پیش تیمار فراصوت-اسید

جهت افزایش بازده تولید قند و شکستن ساختارهای پلی ساکاریدی و به دنبال آن افزایش تخمیر قند، فرآیند پیش تیمار فراصوت و رابطه بین میزان زمان سونیکت (دقیقه)، غلظت اسید (%V/V) و بار باگاس (%w/v) توسط مقایسه میانگین بررسی

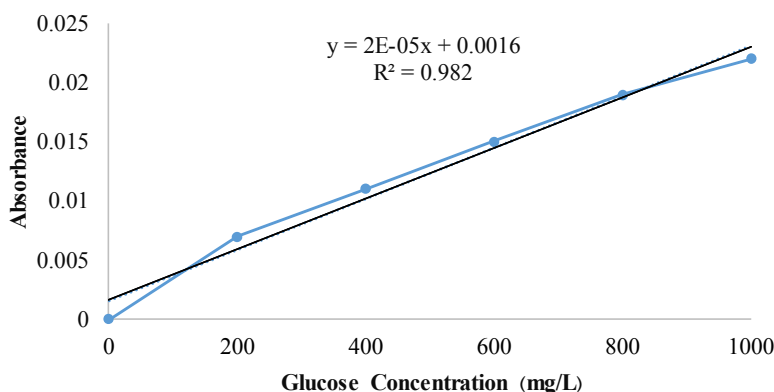


Fig 2 Standard plot of glucose

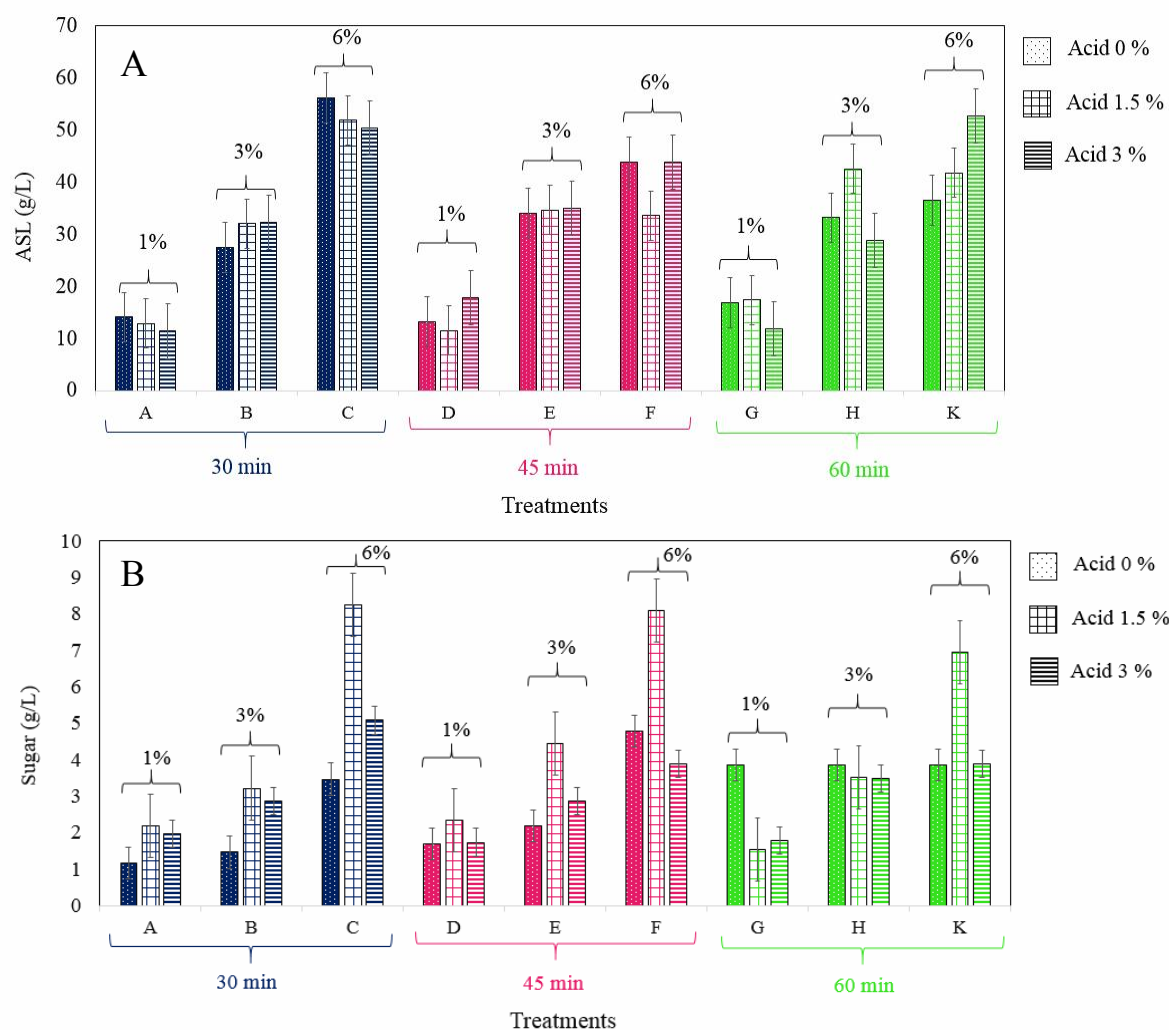


Fig 3 (A) ASL and (B) Sugar changes in ultrasound pretreatment

رشته‌های اتصال بافت‌ها، ساختارهای آوندی و تخلخل می‌گردد. در H_2SO_4 وجود یون H^+ موجب آشفستگی در ساختار زنجیره‌ای هیدروژن و افزایش بازده هیدرولیز می‌گردد. همچنین افزایش دما نیز موجب افزایش حل شدن لیگنین و همی سلولز می‌شود [۱]. همچنین با توجه به نمودار تغییرات زمان هم روند معنی‌داری از خود نشان نداده است و اثر بسیار ضعیفی روی میزان شکر دارد. با توجه به نتایج میزان شکر تولید شده در زمان ۴۵ دقیقه با اسیدهای با غلظت ۱/۵ و ۳ v/v٪ به ترتیب ۴٪ و ۳۲٪ نسبت به اسید با غلظت صفر بیشتر بود. وجود یون های H^+ سولفوریک اسید در طی فرآیند هیدرولیز موجب تخریب شبکه بافت و باندهای هیدروژنی شده و در نهایت

۲-۳- بررسی تیمار هیدرولیز

بعد از فرآیند پیش تیمار فراصوت-اسید بیومس مورد نظر، فرآیند هیدرولیز اسیدی انجام شد. نتایج تغییرات ASL و شکر در مدت زمان‌های ۱۵، ۳۰ و ۴۵ دقیقه در میزان اسید با غلظت مختلف و دماهای متفاوت در شکل (۴) نشان داده شده است. بر اساس نتایج شکل (۴-۱)، با افزایش میزان غلظت اسید از صفر به ۱/۵ v/v٪، میزان تولید شکر افزایش یافت و از غلظت ۱/۵ به ۳ v/v٪ نیز تولید شکر روند نزولی داشت. در اسیدها، گونه‌های فعال پس از تجزیه، رادیکال‌های جدید تولید می‌کنند و به اتصالات کربونیل آسیب وارد شده و موجب حذف و حل شدن لیگنین می‌گردد. افزایش غلظت اسید باعث تخریب باگاس و باز شدن

درجه سلسیوس نیز بیشترین تاثیر را در تولید شکر در طی هیدرولیز داشت. میزان تولید شکر در دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس در زمان ۳۰ دقیقه به ترتیب به مقدار ۷۵٪ و ۵۰٪ در همین دما نسبت به غلظت اسید صفر و ۳٪ v/v بیشتر بود. زمان تاثیر کمی روی بازده تولید شکر دارد اما با افزایش دما، تولید شکر نیز افزایش می‌یابد. اما ترکیب افزایش دما و زمان با هم موجب روند صعودی تولید شکر خواهد شد.

موجب افزایش بازده تولید شکر در طی هیدرولیز خواهد شد و نتایج این تحقیق با دیگر محققان همخوانی دارد [۱۸ و ۱۹]. غلظت اسید ۱/۵٪ v/v دارای بیشترین میزان تولید شکر بود. افزایش دما از ۱۲۰ تا ۱۶۰ درجه سلسیوس موجب افزایش بازده تولید شکر شده است. میزان تولید شکر در غلظت ۱/۵٪ v/v اسید به ترتیب به میزان ۵۴/۱۴٪ و ۴۹/۹۴٪ نسبت به غلظت اسید صفر و ۳٪ بیشتر بود. در طی فرایند هیدرولیز، غلظت اسید ۱/۵٪ v/v نیز دارای بیشترین میزان شکر تولید شده بود و دمای ۱۲۰

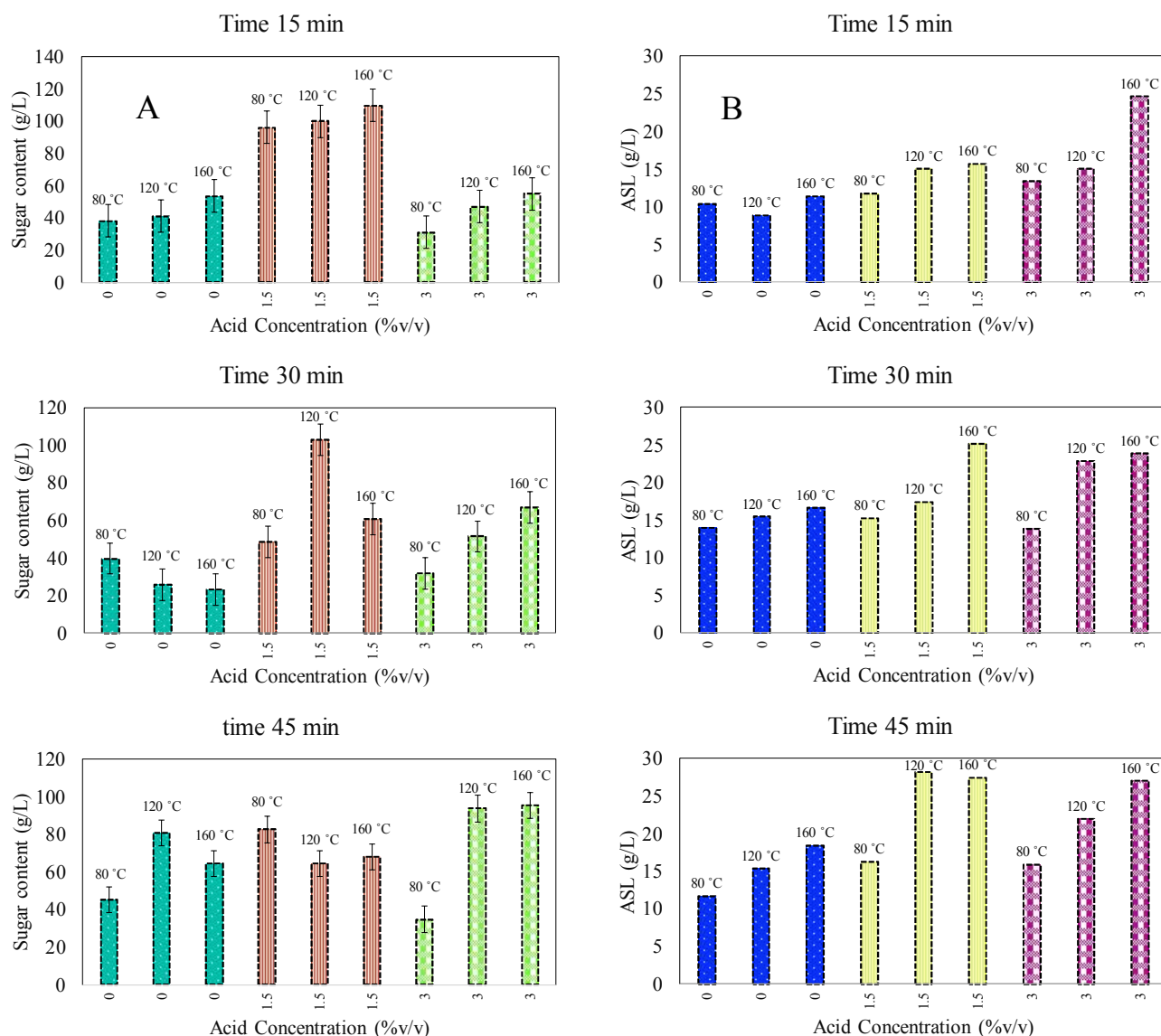


Fig 4 Changes in hydrolysis-acid treatment for (A) sugar and (B) ASL

رخ داده است. که در ادامه نتایج FTIR، FESEM و آنالیز حرارتی وارده شده است و با نتایج شیمیایی مطابقت دارد و تمامی این نتایج بیانگر این هستند که شکست ساختار در ترکیبات لیگنوسلولزی به خوبی صورت گرفته است.

۳-۳- نتایج FTIR

نمودار FTIR جهت بررسی ترکیبات شیمیایی و گروه‌های عاملی اجزای بیومس استفاده شده است. مقایسه بین FTIR spectra برای سه نمونه باگاس خام، پیش تیمار و هیدرولیز شده در شکل (۵) نشان داده شده است. بر اساس نتایج که در طول موج $400-4000\text{ cm}^{-1}$ پیک رخ داده بین طول موج $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ ارتعاشات کششی اتصالات C-H را نشان می‌دهد. در حالی که پیک‌های با شدت $1400-1600\text{ cm}^{-1}$ ارتعاشات کششی اتصالات C=O و N-H amide را نشان می‌دهد. پیک شدید در این ناحیه نشانگر وجود پروتئین و لیپید ناشی از مصرف کربوهیدرات می‌باشد. این مشاهدات با مطالعات دیگر همخوانی دارد [۱۶]. همچنین مشاهده می‌شود که افزایش در گروه‌های کربوکسیلیک بعد از پیش تیمار و هیدرولیز رخ داده است که نشانگر افزایش فضای فعال و جداسازی ساختار و افزایش ظرفیت جذب است [۲۰].

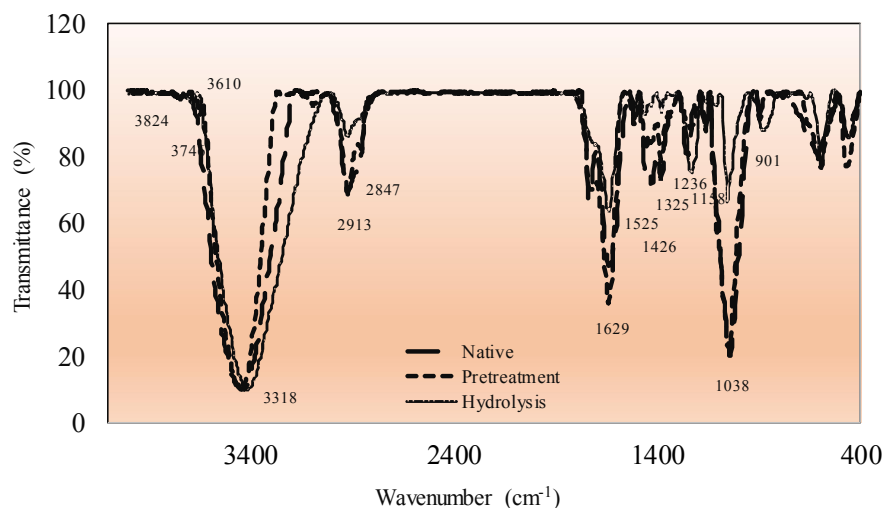


Fig 5 FTIR spectra of bagasse

شکل (۶) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود در نمونه‌های خام یک ساختار سفت و به هم پیوسته بدون هیچگونه شکستگی روی سطوح وجود دارد. بعد از پیش تیمار

میزان ASL تولید شده (g/L) در مدت زمان هیدرولیز در شکل (۴) نشان داده شده است. با توجه به شکل اسید با غلظت ۳ v/v% و در دمای ۱۶۰ درجه دارای بالاترین میزان ASL است و بهترین نتیجه را دارد. همچنین میزان ASL تولید شده در اسید با غلظت ۳% در دمای ۱۶۰ درجه نسبت به اسید با غلظت صفر و ۱/۵ v/v% در همین دما به ترتیب ۰.۵۳% و ۰.۳۶/۲۶% بیشتر بود. با توجه به شکل اسید با غلظت ۱/۵ v/v% بهترین نتیجه تولید ASL در دمای ۱۶۰ درجه سلسیوس بهترین نتیجه حاصل شده است. میزان ASL تولید شده با اسید ۱/۵ v/v% نسبت به نمونه های اسید صفر و ۳ v/v% در همین دما به ترتیب ۰.۳۳% و ۰.۵% بیشتر بوده است.

شکل (۴-ب) تغییرات ASL در مدت زمان هیدرولیز را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج مشاهده می‌شود که اسید ۱/۵ v/v% در دمای ۱۲۰ درجه بالاترین میزان تولید ASL را دارا می‌باشد. همچنین ASL تولید شده در دمای ۱۲۰ درجه در غلظت اسید ۱/۵ v/v% نسبت به غلظت صفر و ۳% در همین دما به ترتیب به میزان ۰.۴۵% و ۰.۴% بیشتر بود. در حالت کلی بیشترین میزان ASL در طی فرآیند هیدرولیز در زمان ۴۵ دقیقه، غلظت اسید ۱/۵ v/v% و با دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس و به میزان ۲۸/۲۴ (g/L)

۳-۴- نتایج FESEM

تصاویر FESEM مربوط به بیومس در سه حالت مختلف خام، پیش تیمار و هیدرولیز در سه اندازه ۵۰، ۱۰۰ و ۵۰۰ میکرومتر در

شکستگی‌ها به دلیل تیمارهای اسیدی، صوت و حرارت رخ داده است. با افزایش تخلخل و شکستگی ساختار، جایگاه‌های فعال ایجاد می‌شود [۲۱-۲۳].

فراصوت-اسید، فضاهای خالی و شکستگی‌های کوچکی ایجاد شده است. بعد از فرآیند هیدرولیز بیومس، ساختار ماده کاملاً از هم جدا شده است و تخلخل و شکستگی‌های بزرگتری روی سطوح ایجاد شده است. با توجه به نتایج، ساختار متخلخل و

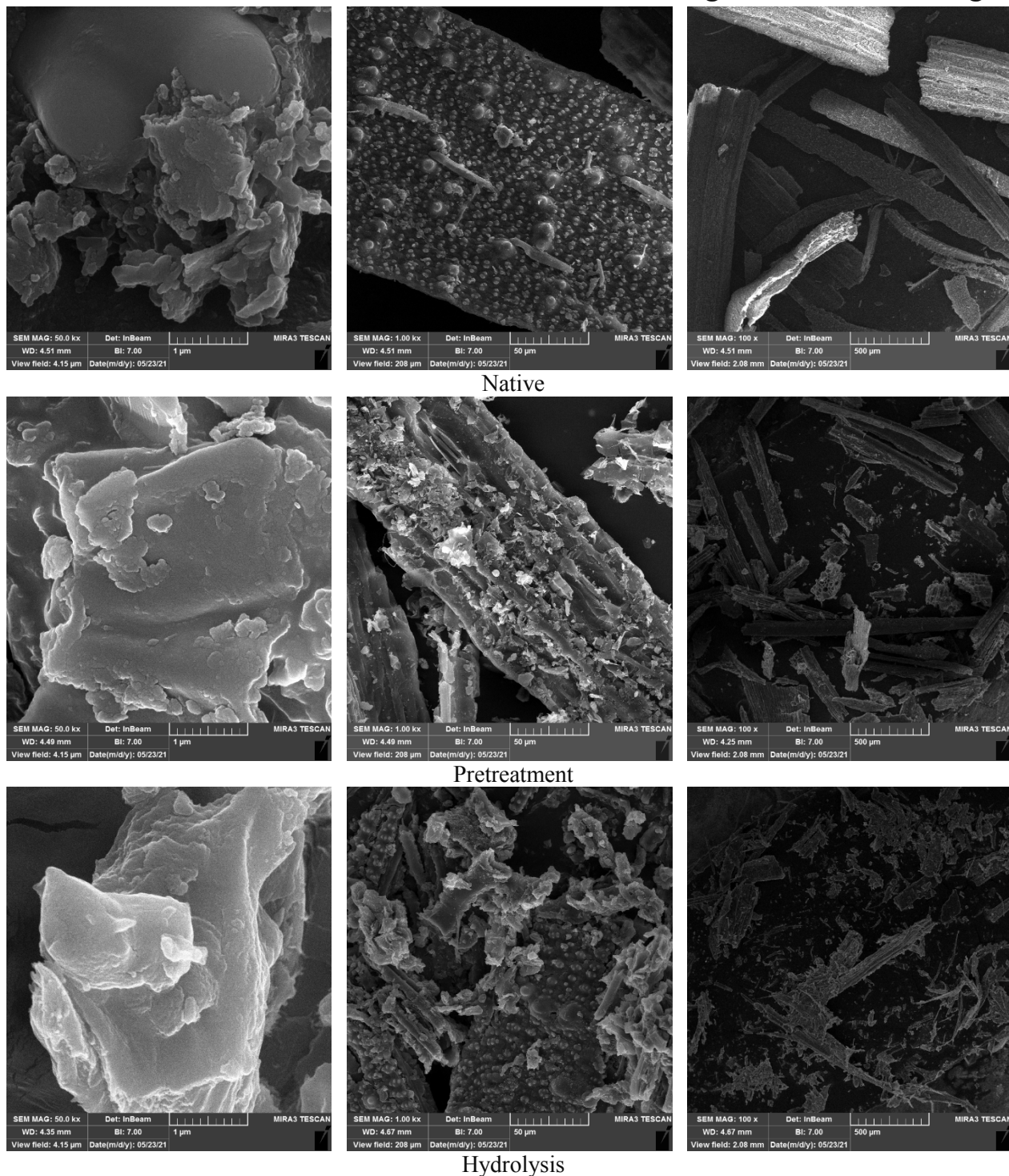


Fig 6 FE-SEM results of native, pretreated and hydrolyzed bagasse in three different dimension

۳-۵- آنالیز TGA-DTG

نتایج آنالیز حرارتی بیانگر خواص حرارتی، خنک شوندگی و شرایط ایزوترمال نمونه‌ها به صورت تابعی از دما می باشد. نتایج ترموگرام سه نمونه خام، پیش تیمار و هیدرولیز شده باگاس بین محدوده دمایی ۲۵-۹۰۰ درجه سلسیوس با نرخ تغییرات دمایی ۲۰ °C/min در شکل (۷) نشان داده شده است. در این نمودار محور عمودی بیانگر جرم نمونه و محور افقی نشان‌دهنده دما است. سیر نزولی نمودار این واقعیت را نشان می‌دهد که با افزایش دما جرم نمونه در حال کاهش است. نمودار از جرم اولیه نمونه (میانگین ۳/۵ گرم) شروع می‌شود. در ابتدا شیب نمودار ثابت است و به صورت افقی حرکت می‌کند. این سیر افقی نمودار نشان دهنده این است که ماده خالص است و دارای مواد ناخالصی و یا رطوبت نیست. در صورتی که ماده ناخالصی به همراه داشت شیب نمودار در ابتدا نیز به صورت نزولی بود که نشان‌دهنده کاهش جرم ناخالصی با افزایش دما است. با افزایش دما دیگر نمودار افقی نخواهد بود. این دما، دمای تخریب ماده

است و از این دما به بعد ماده رو به نابودی خواهد رفت. دمای تخریب از آن جهت اهمیت دارد که بیان می‌کند با ماده تا چه بازه‌ای دمایی می‌توان کار کرد و اگر دما از دمای تخریب بالاتر برود باعث از بین رفتن نمونه می‌شود [۲۴]. این شیب نزولی ادامه پیدا خواهد کرد تا زمانی که دوباره به شیب صفر و نمودار افقی می‌رسد. در این دما (۹۰۰ درجه سلسیوس) کل نمونه از بین رفته است و به گاز تبدیل شده که دستگاه مقدار صفر را نشان می‌دهد و دیگر با افزایش دما تغییری در شیب نمودار وجود ندارد. در این نمودار نمونه‌های پیش تیمار و هیدرولیز دارای رفتار متفاوتی با نمونه خام بودند که نشان دهنده تغییرات ساختاری نمونه پیش تیمار و تاثیر امواج فراصوت روی تغییر بافت را نتیجه می‌دهد. همچنین پیک کریستالیزاسیون در نمونه خام در ناحیه ۳۳۵/۳۳ درجه سلسیوس و برای نمونه‌های پیش تیمار و هیدرولیز در ناحیه دمایی به ترتیب ۱۹۹/۱۳ و ۹۷/۷۳ درجه سلسیوس رخ داده است. در تحقیقی Hassan و همکاران (۲۰۲۰) نیز به نتایج مشابهی در این مورد دست یافتند [۲۴].

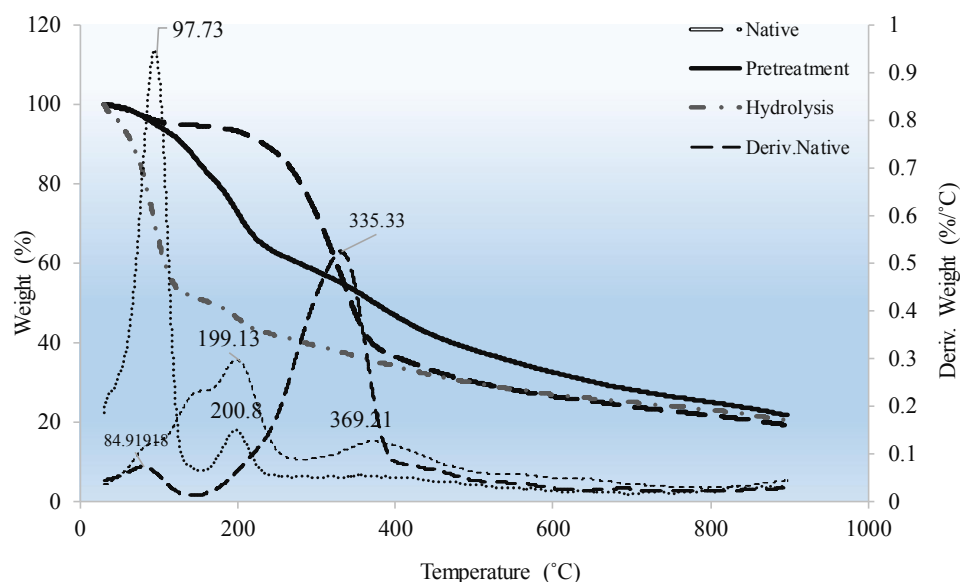


Fig 7. TGA-DTG results of native, pretreated and hydrolyzed samples thermos gram

داخل سلول‌ها [۲۷] و تاثیر روی آنزیم‌ها و کاهش بازده عملکرد آن‌ها [۲۸] تقسیم می‌شوند. بعد از انجام فرآیند پیش تیمار و هیدرولیز، محصول در مقابل تیمارهای مختلف پلازما قرار گرفت و سپس میزان اسیدهای استیک اسید، فرمیک اسید و فورفورال توسط روش HPLC اندازه گیری شد.

۳-۶- سم زدایی با پلاسمای سرد

ترکیبات بازدارنده سمی موجب کاهش رشد و عملکرد مخمر در طی فرآیند تخمیر شده و تولید اتانول را کاهش می‌دهد [۲۵]. مکانیسم بازدارندگی اسیدهای بازدارنده به سه بخش نفوذ به دیواره سلولی و آسیب به سلول [۲۶]، آشفته‌گی توازن یون‌ها

نشان داده شده است

با توجه به شکل (۸)، پارامترهای مستقل سم‌زدایی با پلاسمای سرد مانند زمان، فاصله جت و میزان گاز و اثرات متقابل آن‌ها

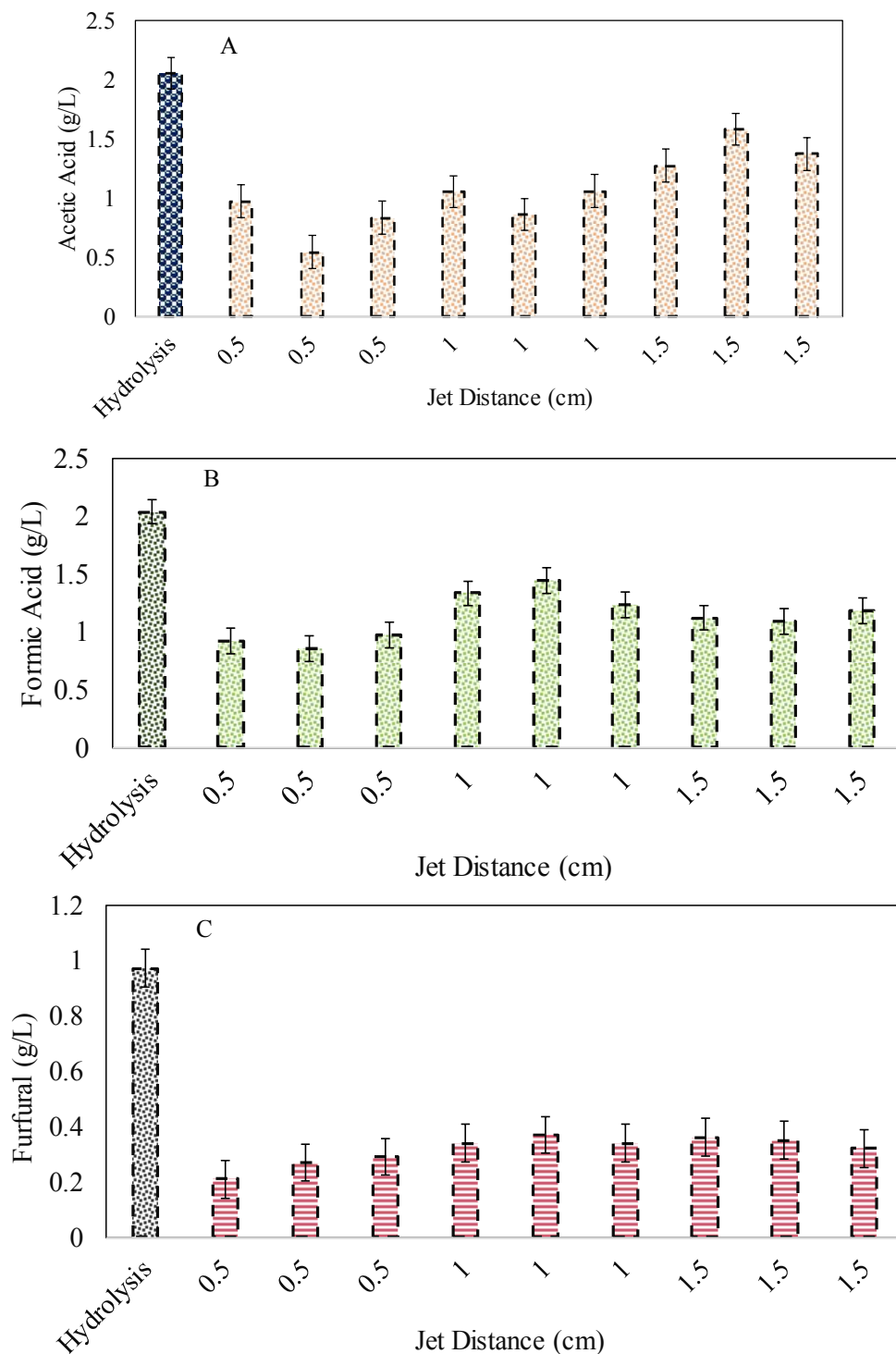


Fig 8 Effect of plasma variables on the (A) acetic acid, (B) formic acid and (C) furfural in detoxification

. با توجه به نتایج با افزایش مدت زمان تیماردهی پلاسما ی سرد و افزایش فاصله جت، میزان استیک اسید موجود در نمونه‌ها افزایش یافت (شکل ۸-۸). با توجه به اینکه هدف یافتن بهترین و کمترین میزان استیک اسید است به نظر می‌رسد فاصله کمتر جت با سطح نمونه و زمان مناسب می‌تواند موجب از بین رفتن و کاهش استیک اسید شود. میزان استیک اسید تولید شده بعد از فرآیند هیدرولیز ۲/۰۵۲ گرم در لیتر می‌باشد و بعد از سم‌زدایی به میزان ۰/۵۴۳ در زمان ۱۰ دقیقه، فاصله جت ۰/۵ سانتی‌متر و نسبت گاز آرگون به اکسیژن ۰/۵ صورت گرفته است.

در شکل (۸-۸)، تاثیر متغیرهای تیمار سم‌زدایی با پلاسما ی سرد بر میزان فرمیک اسید نشان داده شده است. فاصله جت تا سطح محصول دارای تاثیر بسزایی روی کاهش میزان فرمیک اسید داشته است. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش فاصله جت از نمونه، میزان تولید اسید فرمیک افزایش می‌یابد. از طرفی افزایش زمان تیماردهی پلاسما ی سرد نیز تاثیر خوبی روی افزایش میزان تولید اسید فرمیک داشته است. با توجه به نتایج، میزان فرمیک اسید از میزان ۲/۰۳۵ گرم بر لیتر بعد از هیدرولیز به ۰/۸۵۲ گرم بر لیتر بعد از سم‌زدایی رسیده است. همچنین می‌توان گفت فاصله جت ۰/۵ سانتی‌متر و زمان تیماردهی ۱۰ دقیقه بهترین مقادیر جهت سم‌زدایی بیومس از نظر اسیدهای بازدارنده بود.

با توجه به شکل (۸-۸) نتایج نشان می‌دهد که با افزایش زمان تیماردهی و فاصله جت، میزان فورفورال نیز افزایش می‌یابد و برعکس با کاهش آن، میزان فورفورال نیز روند نزولی دارد. با توجه به نتایج، میزان فورفورال موجود در بیومس بعد از هیدرولیز ۰/۹۷ گرم بر لیتر بود که به مقدار ۰/۲۱ گرم بر لیتر بعد از سم‌زدایی رسید. کمترین میزان فورفورال و فاصله جت ۰/۵ سانتی‌متر و مدت زمان تیماردهی ۱۰ دقیقه رخ داده است. اسید های ارگانیک و مشتقات فوران ها از هیدرولیز سلولز و همی-سلولز تولید می‌شوند و ترکیبات فنولی توسط لیگنین تولید می‌گردند. در این بین اگر بیومس مورد نظر دارای مقادیر بالاتر سلولز و همی سلولز باشد، ترکیبات ارگانیک و فوران بیشتری تولید می‌کند و در نتیجه به دلیل کمبود لیگنین نیز ترکیبات فنولی کمتری تولید خواهد شد. در تحقیقی، باگاس چغندر در دمای ۱۷۰ درجه سلسیوس با سولفوریک اسید تیمار شد و میزان بالای اسید ارگانیک تولید گردید و میزان ترکیبات فنولی بعد از سم-

زدایی در کمترین مقدار خود قرار داشت. Lin و همکاران (۲۰۲۰) تحقیقی بر افزایش تولید قند توسط سم‌زدایی با پلاسما ی سرد اتمسفر در هیدرولیز با اسید سولفوریک باگاس نیشکر انجام دادند. بعد از تیمار پلاسما، کاهش معنی‌داری در میزان ترکیبات سمی (۳۱٪ فرمیک اسید، ۴۵٪ استیک اسید، ۸۰٪ هیدروکسی‌متیل‌فورفورال و ۱۰۰٪ فورفورال) ایجاد شد [۱۱]. در تحقیقی تاثیر پلاسما ی سرد (آرگون و دی‌اکسیدکربن) بر خواص نشاسته با توان ۱۲۰ وات جهت کاهش مقاومت نشاسته در برنج، ذرت و سیب‌زمینی بررسی شد و نتایج نشان داد که با کمک این تیمار میزان کریستالیتی نشاسته به میزان ۵/۵٪ کاهش یافته است [۱۲]. کاهش میزان کریستالیتی نیز موجب افزایش میزان قند و افزایش تخمیر خواهد شد. در مطالعه‌ای روی بررسی اثر پلاسما روی ترکیبات لیگنوسلولزی انجام دادند. در این تحقیق پیش تیمار پلاسما با اکسیژن در محیط اسیدی با اسید سولفوریک ۱٪ مورد بررسی قرار گرفت. ولتاژ و مدت زمان در تیمار پلاسما به ترتیب ۷۰ کیلوولت و ۲۰ دقیقه بود و با توجه به نتایج، استفاده از پیش-تیمار پلاسما موجب افزایش تولید بیواتانول به میزان ۱۸/۶۴۲ گرم بر لیتر با بازده ۷۴٪ می‌شود [۲۹].

۴- نتیجه گیری نهایی

-یکی از روش‌های کاهش ضایعات حاصل از محصولات کشاورزی، تبدیل آن‌ها به مواد مورد نیاز بشر است. ضایعات کاه گندم و برنج از جمله مهمترین ضایعات هستند که سوزاندن آن‌ها در زمین‌های کشاورزی، اثرات جبران‌ناپذیری در طبیعت دارد. بنابراین ضرورت دارد که توسط روش‌های جدید، ترکیبات مستحکم لیگنوسلولزی را به مواد قابل مصرف تبدیل نمود. در این تحقیق به بررسی امکان تبدیل ضایعات کاه گندم و برنج به قند قابل تخمیر جهت تولید اتانول زیستی پرداخته می‌شود. بدین منظور پس از فرآیند پیش تیمار فراصوت-اسید و هیدرولیز اسیدی-حرارتی، میزان شکر تولید شده و لیگنین حل شده توسط این ترکیبات مورد بررسی قرار گرفت و نتایج داده‌های شیمیایی، FTIR، FESEM و آنالیز حرارتی نشان‌دهنده شکست مناسب ساختار لیگنوسلولزی است. همچنین در ادامه نیز این ترکیبات تحت سم‌زدایی با پلاسما ی سرد قرار گرفت تا ترکیبات بازدارنده

- xylanases from chili post harvest residue. *Bioresource technology*, 242, 146-151.
- [6] Yang, B., & Wyman, C. E. (2008). Pretreatment: the key to unlocking low-cost cellulosic ethanol. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining: Innovation for a sustainable economy*, 2(1), 26-40.
- [7] Goshadrou, A. (2021). A novel sequential ultrasound-rhamnolipid assisted [EMIM] OAc pretreatment for enhanced valorization of invasive Cogongrass to bioethanol. *Fuel*, 290, 119997.
- [8] Ngan, N. V. C., Chan, F. M. S., Nam, T. S., Van Thao, H., Maguyon-Detras, M. C., Hung, D. V., & Van Hung, N. (2020). Anaerobic digestion of rice straw for biogas production. *Sustainable Rice Straw Management*, 65-92.
- [9] Sindhu, R., Kuttiraja, M., Binod, P., Sukumaran, R. K., & Pandey, A. (2014). Physicochemical characterization of alkali pretreated sugarcane tops and optimization of enzymatic saccharification using response surface methodology. *Renewable Energy*, 62, 362-368.
- [10] Alvira, P., Tomás-Pejó, E., Ballesteros, M., & Negro, M. J. (2010). Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: a review. *Bioresource technology*, 101(13), 4851-4861.
- [11] Lin, S. P., Kuo, T. C., Wang, H. T., Ting, Y., Hsieh, C. W., Chen, Y. K., ... & Cheng, K. C. (2020). Enhanced bioethanol production using atmospheric cold plasma-assisted detoxification of sugarcane bagasse hydrolysate. *Bioresource Technology*, 123704.
- [12] Gao, S., Liu, H., Sun, L., Liu, N., Wang, J., Huang, Y., ... & Wang, M. (2019). The effects of dielectric barrier discharge plasma on physicochemical and digestion properties of starch. *International journal of biological macromolecules*, 138, 819-830.
- [13] Okyere, A. Y., Bertoft, E., & Annor, G. A. (2019). Modification of cereal and tuber waxy starches with radio frequency cold plasma and its effects on waxy starch properties. *Carbohydrate polymers*, 223, 115075.
- [14] Ito, S., Sakai, K., Gamaleev, V., Ito, M., Hori, M., Kato, M., & Shimizu, M. (2020). Oxygen radical based on non-thermal atmospheric pressure plasma alleviates lignin-

مانند استیک اسید، فرمیک اسید و فورفورال از بین برود. نتایج نشان داد که روش سمزدایی با پلاسمای سرد، روشی کاربردی جهت از بین بردن ترکیبات بازدارنده اسیدی است تا فرآیندی هموار جهت تبدیل ضایعات به قند قابل تخمیر و در نهایت اتانول زیستی (کاربرد به عنوان حلال و پایه ضدعفونی کننده های الکلی، ماده اولیه در سنتز مواد شیمیایی، سلول های سوختی و به عنوان سوخت) ایجاد شود.

۵- تشکر و قدردانی

این مقاله با حمایت صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور (Iran National Science Foundation: INSF) با کد طرح ۹۹۰۲۳۹۸۴ انجام شده است. همچنین این تحقیق برگرفته از رساله دکتری مصوب دانشگاه شهرکرد می باشد.

۶- منابع

- [1] Niju, S., Nishanthini, T., & Balajii, M. (2020). Alkaline hydrogen peroxide-pretreated sugarcane tops for bioethanol production—a process optimization study. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 10(1), 149-165.
- [2] Velmurugan, R., & Muthukumar, K. (2011). Utilization of sugarcane bagasse for bioethanol production: sono-assisted acid hydrolysis approach. *Bioresource technology*, 102(14), 7119-7123.
- [3] Millati, R., Wikandari, R., Ariyanto, T., Putri, R. U., & Taherzadeh, M. J. (2020). Pretreatment technologies for anaerobic digestion of lignocelluloses and toxic feedstocks. *Bioresource technology*, 304, 122998.
- [4] Yu, K. L., Chen, W. H., Sheen, H. K., Chang, J. S., Lin, C. S., Ong, H. C., ... & Ling, T. C. (2020). Production of microalgal biochar and reducing sugar using wet torrefaction with microwave-assisted heating and acid hydrolysis pretreatment. *Renewable Energy*, 156, 349-360.
- [5] Sindhu, R., Binod, P., Mathew, A. K., Abraham, A., Gnansounou, E., Ummalyma, S. B., ... & Pandey, A. (2017). Development of a novel ultrasound-assisted alkali pretreatment strategy for the production of bioethanol and

- Biochar production from microalgae cultivation through pyrolysis as a sustainable carbon sequestration and biorefinery approach. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 20(9), 2047-2055.
- [23] Zheng, H., Guo, W., Li, S., Chen, Y., Wu, Q., Feng, X., ... & Chang, J. S. (2017). Adsorption of p-nitrophenols (PNP) on microalgal biochar: analysis of high adsorption capacity and mechanism. *Bioresource technology*, 244, 1456-1464.
- [24] Hassan, S. S., Ravindran, R., Jaiswal, S., Tiwari, B. K., Williams, G. A., & Jaiswal, A. K. (2020). An evaluation of sonication pretreatment for enhancing saccharification of brewers' spent grain. *Waste Management*, 105, 240-247.
- [25] Silva-Fernandes, T., Santos, J. C., Hasmann, F., Rodrigues, R. C. L. B., Izario Filho, H. J., & Felipe, M. G. A. (2017). Biodegradable alternative for removing toxic compounds from sugarcane bagasse hemicellulosic hydrolysates for valorization in biorefineries. *Bioresource technology*, 243, 384-392.
- [26] Klinke, H. B., Thomsen, A. B., & Ahring, B. K. (2004). Inhibition of ethanol-producing yeast and bacteria by degradation products produced during pre-treatment of biomass. *Applied microbiology and biotechnology*, 66(1), 10-26.
- [27] Liu, Y., Chen, J., Lu, X., Ji, X., & Wang, C. (2019). Reducing the agitation power consumption in anaerobic digestion of corn straw by adjusting the rheological properties. *Energy Procedia*, 158, 1267-1272.
- [28] Qin, L., Li, W. C., Liu, L., Zhu, J. Q., Li, X., Li, B. Z., & Yuan, Y. J. (2016). Inhibition of lignin-derived phenolic compounds to cellulase. *Biotechnology for biofuels*, 9(1), 1-10.
- [29] Ravindran, R., Sarangapani, C., Jaiswal, S., Cullen, P. J., & Jaiswal, A. K. (2017). Ferric chloride assisted plasma pretreatment of lignocellulose. *Bioresource technology*, 243, 327-334.
- derived phenolic toxicity in yeast. *Biotechnology for biofuels*, 13(1), 1-13.
- [15] Casabar, J. T., Ramaraj, R., Tipnee, S., & Unpaprom, Y. (2020). Enhancement of hydrolysis with *Trichoderma harzianum* for bioethanol production of sonicated pineapple fruit peel. *Fuel*, 279, 118437.
- [16] Bach, Q. V., Chen, W. H., Lin, S. C., Sheen, H. K., & Chang, J. S. (2017). Wet torrefaction of microalga *Chlorella vulgaris* ESP-31 with microwave-assisted heating. *Energy Conversion and Management*, 141, 163-170.
- [17] Nikolić, S., Mojović, L., Rakin, M., Pejin, D., & Pejin, J. (2011). Utilization of microwave and ultrasound pretreatments in the production of bioethanol from corn. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 13(4), 587-594.
- [18] Abd-Rahim, F., Wasoh, H., Zakaria, M. R., Ariff, A., Kapri, R., Ramli, N., & Siew-Ling, L. (2014). Production of high yield sugars from *Kappaphycus alvarezii* using combined methods of chemical and enzymatic hydrolysis. *Food Hydrocolloids*, 42, 309-315.
- [19] Teh, Y. Y., Lee, K. T., Chen, W. H., Lin, S. C., Sheen, H. K., & Tan, I. S. (2017). Dilute sulfuric acid hydrolysis of red macroalgae *Eucheuma denticulatum* with microwave-assisted heating for biochar production and sugar recovery. *Bioresource technology*, 246, 20-27.
- [20] Rajapaksha, A. U., Chen, S. S., Tsang, D. C., Zhang, M., Vithanage, M., Mandal, S., ... & Ok, Y. S. (2016). Engineered/designer biochar for contaminant removal/immobilization from soil and water: potential and implication of biochar modification. *Chemosphere*, 148, 276-291.
- [21] Gan, Y. Y., Ong, H. C., Show, P. L., Ling, T. C., Chen, W. H., Yu, K. L., & Abdullah, R. (2018). Torrefaction of microalgal biochar as potential coal fuel and application as bio-adsorbent. *Energy Conversion and Management*, 165, 152-162.
- [22] Yu, K. L., Show, P. L., Ong, H. C., Ling, T. C., Chen, W. H., & Salleh, M. A. M. (2018).



Investigation of the possibility of converting wheat and rice straw wastes to fermentable sugar by combining ultrasound pretreatment and cold plasma detoxification

Yoosefian, S. H. ¹, Ebrahimi, R. ^{2*}, Hosseinzadeh Samani, B. ³, Maleki, A. ⁴

1. Ph.D Student, Department of Mechanical Engineering of Biosystems, Shahrekord University, Shahrekord, Iran.
2. Professor, Department of Mechanical Engineering of Biosystems, Shahrekord University, Shahrekord, Iran.
3. Associate Professor, Department of Mechanical Engineering of Biosystems, Shahrekord University, Shahrekord, Iran.
4. Associate Professor, Department of Mechanical Engineering of Biosystems, Shahrekord University, Shahrekord, Iran.

ARTICLE INFO

Article History:

Received 2022/ 05/ 21

Accepted 2022/ 06/ 15

Keywords:

Ultrasound,
Bioethanol,
Cold Plasma,
Agricultural Waste,
Fermentation.

DOI: 10.22034/FSCT.19.127.225

DOR: 20.1001.1.20088787.1401.19.127.26.9

*Corresponding Author E-Mail:
rahim.ebrahimi@gmail.com

ABSTRACT

One of the valuable sources of renewable energy is waste and straws left over from agricultural products and can be converted into consumable and needed human materials such as fermentable sugars by economical and effective methods. During the process of converting the remaining lignocellulose to fermentable sugar, polysaccharide structures are required to be broken down during the pretreatment and hydrolysis steps to carry out the process of fermentation and conversion of sugar to bioethanol. Therefore, in this study was investigated the possibility of converting agricultural lignocellulosic waste to sugar during the ultrasound-acid pretreatment, acid-thermal hydrolysis and cold plasma detoxification. For this purpose, after collecting wheat and rice straw, ultrasound-acid pretreatment (with three different treatments of bagasse load, sonicate time and acid concentration) and then acid hydrolysis (with three different treatments of hydrolysis time, acid concentration and temperature) on biomass were performed. The results of chemical data showed high sugar were released at 30 min time of sonication, bagasse load of 1% and acid concentration of 1.5% and soluble lignin was at its highest level. Also, during acid-thermal hydrolysis, hydrolysis time of 45 min, acid concentration of 1.5% and temperature of 120 °C caused further release of sugar and ASL. In addition to the chemical data, the results of FTIR, FESEM and thermal analysis proved that the structures are well disintegrated and the biomass is prepared for the conversion of sugar to bioethanol. Then, cold plasma detoxification method was used to remove such as acetic acid, formic acid and furfural and the results showed that after cold plasma detoxification, acid inhibitory compounds levels were 73, 58 and 78% decreased during 10 min of detoxification, jet distance of 0.5 cm and argon gas to air ratio 0.5. Finally, it can be said that lignocellulosic compounds can be broken down by ultrasonic pretreatment and acid-thermal hydrolysis of structural polysaccharides, and then the toxic inhibitory compounds can be eliminated by cold plasma method to achieve the best results.