



مجله علوم و صنایع غذایی ایران

سایت مجله: www.fsct.modares.ac.ir

مقاله علمی-پژوهشی

استخراج سلولز از پوست ذرت با استفاده از حلال‌های سبز، ارزیابی ویژگی‌ها و خلوص سلولز حاصل

پویا رضوانی^۱، علی فروهر^{۲*}، هاجر شکرچی زاده^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان

۲- استادیار، گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان

۳- استاد، گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان

اطلاعات مقاله

چکیده

تاریخ‌های مقاله :

تاریخ دریافت: ۱۴۰۵/۰۱/۲۲

تاریخ داوری: ۱۴۰۵/۰۲/۳۰

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۵/۰۳/۰۲

کلمات کلیدی:

حلال سبز،

حلال یوتکتیک عمیق،

استخراج سلولز،

برگ ذرت،

ضایعات کشاورزی

DOI: 10.48311/fsct.2026.119780.83104

* مسئول مکاتبات:

forouhar@iut.ac.ir

فرآیند استخراج زیست ترکیبات می‌تواند در تکمیل زنجیره ارزش محصولات کشاورزی با اهمیت باشد. یکی از روش‌های سازگار با محیط زیست برای استخراج ترکیبات مفید، استفاده از حلال‌های یوتکتیک عمیق (DESs) است. پژوهش حاضر با هدف استخراج سلولز از پوست ذرت به کمک حلال یوتکتیک عمیق انجام شد که در آن، کولین کلراید (ChCl) به عنوان پذیرنده پیوند هیدروژنی و گلیسرول (Gly) به عنوان دهنده پیوند هیدروژنی مورد استفاده قرار گرفت. در این پژوهش، ابتدا ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی حلال‌ها، شامل pH و گرانش، با نسبت‌های مولی متفاوت ابه ۱، ابه ۲ و ابه ۳ از ChCl به Gly بررسی شد. سپس برای تعیین مناسب‌ترین نسبت حلال‌ها طی استخراج سلولز، فرآیند استخراج با سه نسبت متفاوت ChCl:Gly انجام و شاخص‌هایی همچون بازده استخراج، میزان هولوسلولز، سلولز، لیگنین و همی سلولز ارزیابی گردید. مشخص شد که با تغییر نسبت کولین کلراید به گلیسرول در حلال یوتکتیک، اختلاف معناداری در pH نمونه‌ها وجود ندارد. کمترین ویسکوزیته مربوط به نمونه با نسبت حد وسط ChCl:Gly بود. مشخص شد که با افزایش نسبت مولی گلیسرول از ۱ به ۳، شاخص رفتار جریان از ۰/۳۶ به ۰/۷۱ افزایش می‌یابد. همچنین نتایج نشان داد که در نسبت‌های ابه ۱، ابه ۲ و ابه ۳، بازده استخراج به ترتیب 69.2 ± 0.28 ، 69.0 ± 0.32 و 70.8 ± 0.17 درصد و محتوای سلولز 44.6 ± 0.45 ، 46.3 ± 0.63 و 48.2 ± 0.11 درصد می‌باشد. همچنین میزان ناخالصی لیگنین در سلولز استخراج شده بوسیله حلال دارای نسبت ابه ۱ کولین کلراید به گلیسرول، به‌طور معناداری کمتر از دو نسبت دیگر بود که نشان‌دهنده کارایی بالاتر حلال دارای این نسبت از ChCl:Gly در خالص‌سازی سلولز است.

۱-مقدمه

افزایش روزافزون جمعیت منجر به افزایش تولید ضایعات و پسماند کشاورزی اعم از پسماند برگ، ساقه و چوب این محصولات شده است. این ضایعات بخش عمده‌ای از پسماندهای کشاورزی را تشکیل می‌دهند و به دلیل ترکیبات تشکیل دهنده لیگنوسلولزی (سلولز، همی سلولز و لیگنین) آن‌ها را به یک منبع ارزشمند برای فرآوری این پسماندها تبدیل می‌کند [۱]. با توجه به این موضوع با فرآوری آن‌ها این امکان فراهم می‌شود تا علاوه بر کاهش پسماند به حفاظت از محیط زیست و دستیابی به محصولات با ارزش افزوده و کارآمد در صنایع مختلف دست پیدا کرد. [۲]. پوست ذرت یکی از پسماندهای مهم کشاورزی بوده که نقش آن حفظ دانه‌های ذرت در برابر آفت، رطوبت، و آسیب‌های محیطی بوده و پس از مصرف دانه ذرت، این پوست باقی‌مانده و عموماً به مصرف خوراک دام می‌رسد. اجزا تشکیل دهنده گیاه ذرت بسته به نوع و گونه آن متفاوت بوده اما به طور کلی می‌توان ذکر کرد که برای رسیدن به ۱ کیلوگرم دانه ذرت خشک حدوداً ۰/۲۲ کیلوگرم پوست ذرت به عنوان پسماند تولید می‌شود [۳].

توسعه فناوری‌های استخراج سلولز از ضایعات کشاورزی و تبدیل آن به محصولات با ارزش افزوده مانند نانوسلولز، فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر و غشاهای تصفیه، یکی از راهکارهای استفاده مناسب از این پسماندها می‌باشد [۱، ۴]. سلولز فراوان‌ترین بیوپلیمر طبیعی روی زمین و جزء اصلی دیواره سلولی گیاهان است. به طور مثال برگ، ساقه و چوب ذرت به ترتیب حدوداً دارای ۴۰، ۴۵ و ۳۶ درصد سلولز است [۳]. این پلیمر نقش کلیدی در استحکام، پایداری و رشد سلول‌های گیاهی دارد و به دلیل ویژگی‌های زیست‌تخریب‌پذیری، غیرسمی بودن و تجدیدپذیری، در صنایع مختلف مورد توجه قرار گرفته است [۵]. سلولز یک پلیمر خطی متشکل از واحدهای β -D-گلوکز است و این واحدها از طریق پیوندهای گلیکوزیدی ۱-۴ به هم متصل شده‌اند [۶]. در زنجیره سلولز، هر دو واحد گلوکز نسبت به هم چرخش ۱۸۰ درجه داشته و این آرایش باعث شکل‌گیری

واحد تکرارشونده سلوبیوز می‌شود [۷]. میکرو فیبریل‌های سلولز، بلند و نازک، با قطر تقریبی ۳ تا ۴ نانومتر بوده و حدود ۵۰۰ الی ۱۴۰۰ واحد D-گلوکز برای تشکیل آن کنار هم قرار می‌گیرند. درجه پلیمریزاسیون سلولز بسته به منبع آن متفاوت است و به فرآیندهای استخراج سلولز بستگی دارد [۸].

حلال‌های رایج مورد استفاده در استخراج سلولز شامل سود (NaOH)، اسید (مانند H_2SO_4 ، HCl) و کلریت سدیم ($NaClO_2$) است که ناخالصی‌هایی از جمله لیگنین و همی سلولز را حذف کرده و باعث رنگبری سلولز حاصل می‌شوند. این حلال‌های شیمیایی، رایج بوده اما دوستدار محیط زیست نیستند و خطراتی را برای انسان و محیط زیست به همراه دارند [۹]. به عنوان مثال هان و جنگ (۲۰۲۳)، با استفاده از تیمار سود ۶ درصد در دمای ۹۵ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت اقدام به حذف ناخالصی‌های موجود در تفاله زیتون از جمله لیگنین کردند. در ادامه با استفاده از آب اکسیژنه ۷/۵ درصد به همراه سود ۵ درصد به مدت ۲ ساعت در دمای ۷۵ درجه سلسیوس تیمار سفید کردن را روی نمونه اعمال کردند. بازده سلولز استخراج شده در این آزمایش برابر ۲۰/۳۶ درصد بوده است [۱۰]. در پژوهشی دیگر سینگ و سینگ (۲۰۱۳) از چوب ذرت برای استخراج سلولز استفاده کردند. آن‌ها از سود ۸ درصد با نسبت ۱:۲۰ (w/v) به مدت ۳/۵ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد استفاده کردند. در مرحله بعد با استفاده از هیپوکلریت سدیم ۵ درصد درصد به مدت ۳ ساعت در دمای ۳۰ درجه سانتی گراد تیمار سفید کردن را اعمال کردند. در پایان سلولز حاصل را در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد در آون خلا خشک کردند. بازده آزمایش آن‌ها ۲۰ گرم سلولز به ازای ۱۰۰ گرم ماده اولیه خشک بود [۱۱]. یکی از چالش‌های استفاده از این مواد، تخریب زیاد و بازده کم سلولز است که نیاز به استفاده از روش‌های نوین و حلال‌های سبز را توجیه می‌کند.

امروزه با پیشرفت‌های حاصل و پیدایش حلال‌های سبز، تمایل به استفاده از آن‌ها در فرآیندهای مختلف از جمله

استخراج سلولز گسترش یافته است. حلال‌های یوتکتیک عمیق (DESs)^۱ یکی از مهمترین حلال‌های سبز بوده که می‌تواند با کاهش خطرات زیست محیطی، سلولز را با بازده بالا و خلوص مناسب از منابع زیستی استخراج کنند [۱۲]. این حلال‌ها عمدتاً از ترکیبی شامل یک گیرنده پیوند هیدروژنی (HBA)^۲ و یک دهنده پیوند هیدروژنی (HBD)^۳ تشکیل شده‌اند که با برقراری پیوند هیدروژنی منجر به ساخت این حلال‌ها می‌شوند. نمونه‌های رایج گیرنده‌های پیوند هیدروژنی شامل کولین کلراید، نیکوتینیک اسید و ال-آنیلین هستند؛ در حالی که مواد رایج به عنوان دهنده‌های پیوند هیدروژنی، شامل اوره، گلیسرول، اگزالیک اسید، اتیلن گلیکول و مالیک اسید می‌باشند. نقطه یوتکتیک نشان دهنده ترکیب شیمیایی و دمایی است که در آن مخلوطی از دو جامد در کمترین دمای ذوب، نسبت به هر یک از ترکیبات، کاملاً ذوب می‌شود. اولین ترکیب یوتکتیک شناخته شده شامل کولین کلراید با دمای ذوب ۳۰۲ درجه سلسیوس و اوره با دمای ذوب ۱۳۳ درجه سلسیوس با نسبت ۲ به ۱ از کولین کلراید به اوره بوده که نقطه یوتکتیک این ترکیبات ۱۲ درجه سلسیوس می‌باشد. در گذشته طی تحقیقاتی از حلال‌های یوتکتیک عمیق در فرآیند استخراج سلولز استفاده شده است [۱۳، ۱۴]. با این حال همچنان تحقیقاتی از جنبه ترکیب سازنده سیالات یوتکتیک عمیق و نسبت اجزای سازنده با هدف پیشینه سازی راندمان و یا خلوص سلولز در حال انجام می‌باشد. خواص سیالات یوتکتیک عمیق را می‌توان با تغییر نوع و نسبت ترکیبات تشکیل دهنده، دقیقاً تنظیم کرد و امکان سفارشی‌سازی برای کاربردهای خاص را فراهم کرد [۱۵]. از طرفی ویژگی‌های گسترده این حلال‌ها از جمله نقطه ذوب پایین، فشار بخار ناچیز و غیر قابل اشتعال بودن آن‌ها را به حلال‌های دوستدار محیط زیست و ایمن تبدیل کرده است [۱۶].

شن و همکاران (۲۰۲۱) در پژوهشی، نرخ لیگنین زدایی ۸۴/۴ درصد و سلولز باقی مانده در ماده جامد ۷۹/۲ درصد از تیمار چوب صنوبر با استفاده از حلال یوتکتیک عمیق متشکل از کولین کلراید و لاکتیک اسید با نسبت ۱۰ به ۱ از کولین کلراید به اسید لاکتیک به مدت ۹۰ دقیقه در دمای ۱۳۰ درجه سلسیوس را گزارش کردند [۱۷]. در تحقیقی دیگر پان و همکاران (۲۰۱۷) به جداسازی سلولز از کاه برنج با استفاده از حلال یوتکتیک عمیق متشکل از کولین کلراید و اوره با نسبت ۲ به ۱ در دمای ۱۳۰ درجه سلسیوس به مدت ۶ ساعت پرداختند. نتایج این محققان نشان داد که نرخ لیگنین زدایی با استفاده از این ترکیب ۴۳/۱۹ درصد بوده و سلولز باقی مانده در ماده جامد ۲۵/۰۶ درصد می‌باشد [۱۸]. پانیاو و همکاران (۲۰۲۳) در پژوهشی دیگر با استفاده از حلال یوتکتیک عمیق متشکل از ترکیب گلیسرول و اوره با نسبت ۲ به ۱ در دمای ۹۰ درجه سلسیوس به مدت ۳ ساعت اقدام به استخراج سلولز از کاه گندم کردند. نتایج آن‌ها حاکی از آن بود که در آزمایش انجام شده نرخ لیگنین زدایی برابر با ۷۵/۶ درصد بوده و سلولز باقی مانده در ماده جامد برابر با ۷۶/۱۳ درصد است [۱۹].

با توجه به پیشینه تحقیقات در زمینه استخراج سلولز به کمک حلال‌های یوتکتیک عمیق، بررسی‌ها نشان داد که اطلاعات کافی درباره استخراج سلولز از پوست ذرت با استفاده از ترکیب کولین کلراید و گلیسرول و همچنین تعیین نسبت بهینه آن‌ها در دسترس نیست. از این رو، در پژوهش حاضر، استخراج سلولز از پوست ذرت با استفاده از این ترکیب در سه نسبت ۱:۱، ۱:۲ و ۱:۳ (نسبت ثابت ۱ برای کولین کلراید و نسبت متغیر ۱ تا ۳ برای گلیسرول) انجام شد تا کارایی هر یک از این نسبت‌ها در جداسازی و استخراج سلولز به دقت ارزیابی و مقایسه شود. بدین منظور برای تعیین حلال مناسب، مواردی از جمله میزان هولو سلولز حاصل، لیگنین و همی سلولز (به عنوان ناخالصی) باقی مانده در سلولزهای

1- deep eutectic solvents

2- hydrogen bond acceptor

3- hydrogen bond donor

توانی با نرم افزار متلب ۲۰۲۳ با استفاده از داده‌های نرخ برشی و تنش برشی انجام و ضرایب مدل استخراج شد. مدل توانی در رابطه (۱) آورده شده است. در این مدل ضریب k شاخص قوام و n شاخص رفتار جریان است.

$$\tau = k\dot{\gamma}^n \quad (1)$$

۲-۴- استخراج سلولز از پوست ذرت با استفاده از

حلال یوتکتیک عمیق

استخراج سلولز در دمای ۹۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت با استفاده از صفحه داغ و در نسبت ماده جامد به حلال برابر با ۱ به ۱۵ با نسبت‌های مختلف کولین کلراید و گلیسرول انجام شد. ۳ نسبت کولین کلراید به گلیسرول جهت تهیه حلال یوتکتیک شامل ۱ به ۱، ۲ به ۱ و ۳ به ۱ مورد استفاده قرار گرفت تا براساس پارامترهای مورد ارزیابی استخراج شامل بازده، لیگنین، سلولز و همی سلولز، نسبت بهینه تعیین شود. در نهایت سلولزهای حاصل در آون فن‌دار مدل Heraeus در دمای ۵۵ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند [۱۳].

۲-۵- بازده استخراج

برای اندازه‌گیری بازده استخراج انجام شده توسط DESs مطابق رابطه (۲) محاسبات مورد نیاز انجام شد.

$$\text{بازده} (\%) = \frac{\text{وزن سلولز خشک شده}}{\text{وزن پوست اولیه خشک}} \times 100 \quad (2)$$

= بازده استخراج سلولز

۲-۶- اندازه‌گیری لیگنین

در این مرحله، محتوای لیگنین باقی مانده در سلولزهای استخراج شده از برگ ذرت مورد بررسی قرار گرفت. در این روش، از نسبت ماده جامد به اسید ۱۵:۱ از اسید سولفوریک ۷۲٪ در دمای ۳۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت استفاده شد. پس از اتمام مرحله تیمار ۲ ساعت، اسید تا غلظت ۳٪ رقیق شد و به مدت ۴ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس

استخراج شده اندازه‌گیری شد. همچنین ویژگی‌های حلال‌های مختلف مورد استفاده نیز مورد ارزیابی قرار گرفت تا بررسی دقیق‌تری در زمینه انتخاب حلال بهینه صورت گیرد. در نهایت آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه نیز روی سلولز بهینه انجام شد تا گروه‌های عاملی مورد بررسی قرار گیرد.

۲-مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

پسماند پوست ذرت از مزارع موجود در سطح استان اصفهان تهیه و در استخراج سلولز از آن‌ها استفاده شد. کولین کلراید، کلریت سدیم و گلیسرول از شرکت مرک آلمان تهیه و برای ساخت DES مورد استفاده قرار گرفت. هیدروکلریک اسید و استیک اسید گلاسیال نیز از شرکت مجللی تهیه شد.

۲-۲- ساخت حلال یوتکتیک عمیق

برای ساخت حلال مورد نظر، ابتدا کولین کلراید (chcl) و گلیسرول (gly) را با نسبت‌های مولی ۱ به ۱، ۲ به ۱ و ۳ به ۱ از کولین کلراید به گلیسرول ترکیب کرده و در ادامه تحت همزدن مغناطیسی در دمای ۹۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت قرار گرفت تا سیالی کاملاً شفاف حاصل شود [۱۳].

۲-۳- اندازه‌گیری ویژگی‌های حلال‌های ساخته شده

۲-۳-۱- اندازه‌گیری pH

پس از ساخت حلال‌های یوتکتیک عمیق متشکل از کولین کلراید (با نسبت ۱) به عنوان ماده هیدروژن گیرنده و گلیسرول (با نسبت‌های متفاوت ۱ و ۲ و ۳)، pH حلال‌های یوتکتیک عمیق ساخته شده با نسبت‌های مختلف، با استفاده از دستگاه pH متر مدل ۳۳۳۰ از شرکت Jenway انگلیس، در دمای ۲۵ درجه سلسیوس مورد اندازه‌گیری قرار گرفتند.

۲-۳-۲- اندازه‌گیری ویسکوزیته

ویسکوزیته حلال‌های DES ساخته شده با استفاده از ویسکومتر بروکفیلد مدل DV-II+ Pro و اسپیندل s-21 در سرعت‌های ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ RPM در دمای محیط مورد سنجش قرار گرفتند. سپس با برازش غیر خطی مدل

$$(5) \quad 100 \times = \text{سلولز}$$

$$\frac{\text{وزن سلولز خشک}}{\text{وزن نمونه اولیه}} (\%)$$

$$(6) \quad \text{سلولز} (\%) - \text{هولوسلولز} (\%)$$

$$= \text{همپسلولز} (\%)$$

۲-۹- آنالیز طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوری

(FTIR)

برای بررسی گروه‌های عاملی موجود در نمونه بهینه انتخاب شده به روش آزمون‌های مختلف شیمیایی از جمله بررسی بازده و ناخالصی‌های باقی‌مانده از جمله لیگنین و همی‌سلولز، از آزمون FTIR استفاده شد. در طی این آزمون، نمونه بهینه انتخاب شده با پتاسیم برمید مخلوط و پس از فشرده‌سازی قرص‌های مخصوص دستگاه آماده شد. سنجش در محدوده طول موج $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ با وضوح 4 cm^{-1} انجام شد و گروه‌های عاملی موجود در نمونه بهینه تعیین شد [۱۳].

۲-۱۰- آنالیز آماری

به منظور بررسی آماری داده‌های حاصل از استخراج سلولز با حلال‌های یوتکتیک عمیق و مقایسه ویژگی‌های کمی و کیفی محصول (شامل میزان سلولز، هولوسلولز، همی‌سلولز و لیگنین)، از طرح کاملاً تصادفی (CRD)^۴ استفاده شد. تمامی آزمایش‌ها در سه تکرار انجام گرفت و داده‌ها با استفاده از آزمون آنالیز واریانس یک‌طرفه^۵ مورد آنالیز قرار گرفت. جهت مقایسه میانگین‌ها و تشخیص اختلافات معنادار بین تیمارها (نسبت‌های مختلف حلال)، آزمون تعقیبی کمترین اختلاف معنادار (LSD)^۶ در سطح اطمینان ۹۵ درصد ($p < 0.05$) به کار گرفته شد. کلیه تجزیه و تحلیل‌های آماری در این پژوهش با استفاده از نرم‌افزار SPSS انجام یافت.

قرار گرفت. در ادامه برای خارج کردن محلول اسیدی و جداکردن لیگنین، محتویات صاف شد و برای اطمینان از خروج کامل اسید با استفاده از آب مقطر شستشوی لیگنین صاف شده انجام شد. نهایتاً لیگنین‌ها در آون با دمای ۵۵ درجه سلسیوس خشک و مطابق رابطه (۳) میزان آن اندازه‌گیری شد [۲۰، ۲۱].

$$(3) \quad 100 \times = \text{محتوای لیگنین}$$

$$\frac{\text{وزن لیگنین خشک}}{\text{وزن نمونه اولیه}} (\%)$$

۲-۷- اندازه‌گیری هولوسلولز

ابتدا برای انجام این آزمون ۲ گرم از نمونه را توزین کرده و در ادامه ۱۵۰ میلی لیتر آب مقطر به آن افزوده شد. در ادامه ۵ گرم کلریت سدیم (NaClO_2) و ۱/۰۸ میلی لیتر استیک اسید گلاسیال به نمونه افزوده شد و در دمای ۹۶ درجه سلسیوس به مدت ۹۰ دقیقه تحت همزدن مغناطیسی قرار گرفت. هولوسلولز حاصل به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای ۵۵ درجه سلسیوس خشک شد. در پایان درصد هولوسلولز مطابق رابطه (۴) محاسبه شد. [۲۲].

$$(4) \quad 100 \times = \text{هولوسلولز}$$

$$\frac{\text{وزن هولوسلولز خشک}}{\text{وزن نمونه اولیه}} (\%)$$

۲-۸- اندازه‌گیری سلولز و همی سلولز

برای اندازه‌گیری سلولز، ۲ گرم از هولوسلولز را توزین کرده و ۱۰۰ میلی لیتر سدیم هیدروکسید ۱٪ به آن افزوده و به مدت ۶۰ دقیقه در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس تحت همزدن مغناطیسی قرار گرفت. سلولز حاصل در پایان در آون ۵۵ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. درصد سلولز و همی سلولز حاصل مطابق روابط (۵) و (۶) محاسبه شد [۲۳].

6 -Least significant difference

4 -Completely randomized design

5 -One-way ANOVA

۳- نتایج و بحث

۳-۱- pH

اندازه گیری pH محلول‌های یوتکتیک با نسبت‌های مولی ۱:۱، ۱:۲ و ۱:۳، در دمای محیط نشان داد که این شاخص دارای اختلاف معناداری می‌باشد و مقدار آن به ترتیب برابر با 4.39 ± 0.01 ، 4.09 ± 0.02 و 4.28 ± 0.01 بود. اعداد حاصل با نتایج سازالی و همکاران (۲۰۲۳) نیز مطابقت دارد [۲۴]. این امر نتیجه ثابت نسبی pH در این محدوده است که نشان‌دهنده پایداری شیمیایی حلال‌های سنتز شده می‌باشد و از مزایای اصلی سیستم‌های DES بر پایه کولین کلراید محسوب می‌شود. این ویژگی باعث می‌شود که فرآیند استخراج در شرایط کنترل‌شده و تکرارپذیر انجام شود. با افزایش نسبت گلیسرول به عنوان دهنده پیوند هیدروژنی از ۱ به ۱ به ۲، مقدار pH کاهش یافته و سپس در نسبت ۱ به ۳ مجدداً افزایش نسبی یافته است. این نوسانات در مقدار pH را می‌توان به تغییر در شدت شبکه‌ی پیوندهای هیدروژنی بین کولین کلراید و گلیسرول نسبت داد. در واقع، برهم‌کنش‌های مولکولی در نسبت‌های مختلف، دسترسی به پروتون‌های آزاد را تغییر داده و منجر به تغییر در غلظت یون‌های هیدروژن محیط می‌شود.

۳-۲- ویسکوزیته

شاخص ویسکوزیته حلال‌های یوتکتیک عمیق با سه نسبت مختلف در ۵ نرخ برش ارزیابی شد. تغییرات ویسکوزیته محلول‌ها با نسبت‌های مختلف ChCl:Gly در شکل ۱ آورده شده است. بر اساس نتایج مشخص است که در هر سه نسبت، با افزایش نرخ برش (از ۱۰ به ۴۰)، میزان ویسکوزیته به‌طور قابل‌توجهی کاهش یافته است. این رفتار نشان‌دهنده خاصیت رقیق‌شوندگی با برش یا رفتار غیرنیوتنی در این حلال‌هاست. در مقیاس مولکولی، این پدیده به دلیل شکستن موقت شبکه پیوندهای هیدروژنی بین کولین کلراید و گلیسرول در اثر اعمال نیروی برشی رخ می‌دهد که منجر به تسهیل حرکت لایه‌های سیال روی یکدیگر می‌شود.

به طور کلی ویسکوزیته حلال با نسبت ۱ به ۳ از کولین کلراید به گلیسرول در کلیه نقاط مورد سنجش از ویسکوزیته حلال‌های تهیه شده با دو نسبت دیگر از ChCl:Gly، بیشتر می‌باشد. این موضوع به حضور مقدار بیشتر گلیسرول در این نسبت بازمی‌گردد؛ گلیسرول به دلیل ویسکوزیته ذاتی بالا و شبکه هیدروژنی قوی، سبب می‌شود تا سیستم در این ناحیه رفتاری شبیه به گلیسرول خالص از خود نشان دهد [۲۵، ۲۶]. نتیجه جالب توجه این است که با افزایش نسبت گلیسرول از ۱:۲ به ۱:۳، ویسکوزیته افزایش یافته است. این موضوع نشان می‌دهد که وجود مقدار بهینه‌ای از عامل دهنده پیوند هیدروژنی برای کاهش ویسکوزیته ضروری است. افزایش نسبت گلیسرول در نسبت ۱:۳ احتمالاً منجر به تشکیل شبکه متراکم‌تری از پیوندهای هیدروژنی بین مولکول‌های گلیسرول شده که در نهایت باعث افزایش اصطکاک داخلی و ویسکوزیته حلال گشته است. در ترکیب‌های با نسبت گلیسرول بالا، کولین کلراید عمدتاً نقش نرم‌کننده دارد و بخشی از شبکه را تضعیف می‌کند، اما با افزایش بیشتر گلیسرول، غلظت گلیسرول و تعداد پیوندهای هیدروژنی دوباره آن‌قدر زیاد می‌شود که در شرایط نرخ برشی بالا، حتی پس از جهت‌گیری و شکستن جزئی شبکه، هنوز ساختار باقیمانده بسیار متراکم است و ویسکوزیته بالاتری را نسبت به ۱ به ۲ و حتی ۱ به ۱ حفظ می‌کند [۲۷-۲۹]. در حلال با نسبت ۱:۱ از ChCl:Gly، هرچند ویسکوزیته اولیه زیاد است، اما بخش قابل‌توجهی از این ویسکوزیته ناشی از ناهمگنی‌های ساختاری است که تحت برش شدید، راحت‌تر شکسته می‌شوند، در نتیجه منحنی ویسکوزیته حلال با نسبت ۱ به ۱ افت بیشتری نسبت به ۱ به ۳ نشان می‌دهد [۲۷، ۲۹].

مقایسه ویسکوزیته حلال‌ها با نسبت‌های متفاوت از ChCl:Gly نشان می‌دهد که حلال با نسبت ۱ به ۲ از کولین کلراید به گلیسرول در تمامی نرخ‌های برش، کمترین میزان ویسکوزیته را دارا می‌باشد. این یافته از منظر انتقال جرم بسیار حائز اهمیت است؛ زیرا ویسکوزیته پایین‌تر در نسبت ۱ به ۲، نفوذ حلال به درون ساختار متراکم لیگنوسلولزی برگ

افزایش نرخ برش، ساختار این حلال به سرعت تخریب شده و مقاومت آن در برابر جریان کاهش می‌یابد. این موضوع معمولاً به دلیل وجود شبکه‌های هیدروژنی بسیار متراکم و در هم تنیده در غلظت بالای کولین کلراید است که با اعمال تنش، به راحتی تغییر جهت می‌دهند. همچنین در حلال با نسبت ۱ به ۳ در مقایسه با نمونه‌های دیگر، شاخص رفتار جریان به ۱ نزدیک‌تر شده است. در واقع حضور گلیسرول با نسبت بالا باعث می‌شود تا ساختار حلال یکنواخت‌تر عمل کرده و حساسیت ویسکوزیته به نرخ برش کاهش یابد که این امر در طول فرآیند استخراج به یکنواختی و قابل پیش‌بینی بودن رفتار حلال کمک می‌کند. همچنین بالاترین شاخص قوام مربوط به نمونه با بیشترین میزان گلیسرول می‌باشد.

ذرت را تسهیل کرده و منجر به بهبود استخراج ناخالصی‌ها و آزادسازی بهتر سلولز می‌شود. با این حال در پدیده انتقال جرم در کنار ویسکوزیته عواملی دیگری نیز بر این پدیده تاثیرگذار هستند که برآیند تاثیرات آنها بازده کلی را مشخص می‌کند.

بر اساس نتایج برازش مدل توان که در جدول ۱ آورده شده است، مدل توانی در تمام نمونه‌ها دارای R^2 بالا و RMSE پایین می‌باشد که این امر مناسب بودن مدل توانی را برای پیش‌بینی رفتار رئولوژیک حلال در خلال هم زدن نشان می‌دهد. در تمامی نسبت‌های کولین کلراید به گلیسرول، مقدار $n < 1$ است که نشان‌دهنده رفتار شبه‌پلاستیک یا غیرنیوتنی است. حلال با نسبت ۱:۱ کمترین مقدار شاخص رفتار جریان ($n=0.3617$) را نشان داد. بنابراین بیشترین رفتار غیرنیوتنی در بین نمونه‌ها مربوط به این نمونه می‌باشد. با

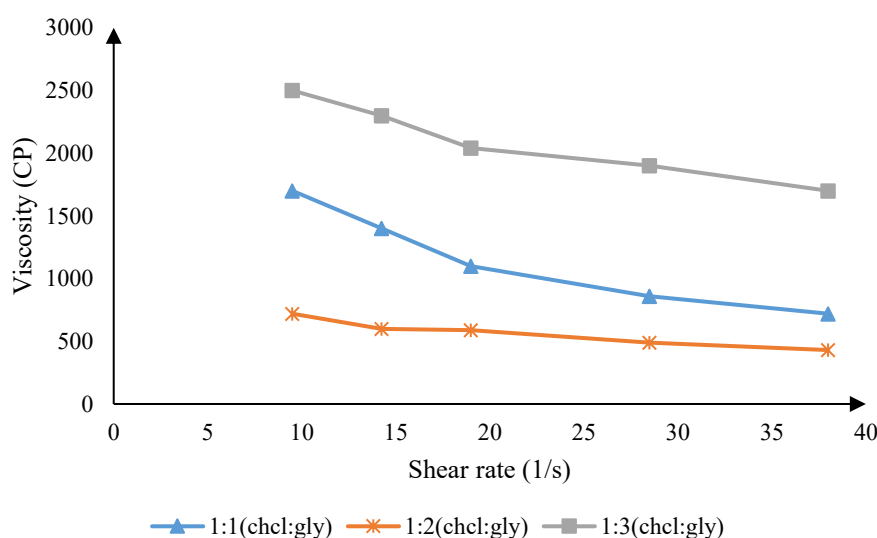


Figure 1- The viscosity of 3 different ratios of DES composed of choline chloride and glycerol at 4 different shear rates (All tests were performed in 3 replicates with 95% level of significance)

Table 1- Results of the solvent power-law model

chcl:gly	k	n	R ²	RMSE
1:1	7.327	0.3617	0.93	0.98
1:2	1.689	0.6273	0.98	0.49
1:3	4.786	0.7178	0.99	0.90

نسبت دیگر از کولین کلراید به گلیسرول به شکل معناداری ($p < 0.05$) بالاتر بود. این بهبود قابل توجه بازده استخراج با استفاده از حلال دارای نسبت ۱ به ۳ کولین کلراید به گلیسرول احتمالا به این دلیل است که با افزایش نسبت گلیسرول (عامل دهنده هیدروژن) از ۱ به ۳، غلظت گروه‌های هیدروکسیل (OH^-) در حلال افزایش می‌یابد. این گروه‌ها توانایی بالایی در برهم‌کنش هیدروژنی با اکسیژن‌های موجود در سلولز و لیگنین دارند. این شبکه پیوندی تقویت‌شده، باعث می‌شود حلال توانایی بیشتری در نفوذ به درون الیاف و حل کردن ماتریس سلولی داشته باشد [۱۲].

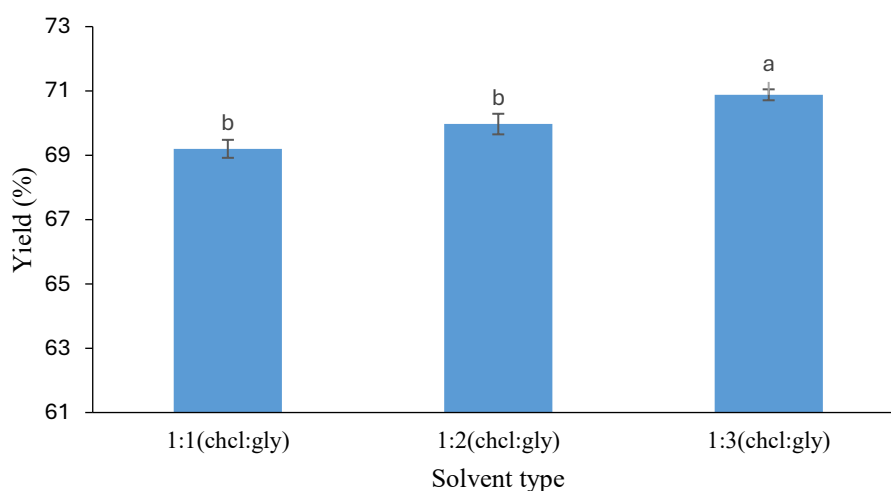


Figure 2- The cellulose extraction yield (All tests were performed in 3 replicates with 95% level of significance)

پیوندهای هیدروژنی بین لیگنین و سلولز افزایش یافته است. قبلا نیز انتخابی بودن حلال‌های یوتکتیک در استخراج گزارش شده است [۳۰]. میزان لیگنین باقی‌مانده در سلولز استخراج‌شده با نسبت‌های مولی مختلف $\text{ChCl}:\text{Gly}$ به این ترتیب بود: نسبت ۱ به ۲ بالاترین میزان لیگنین باقی‌مانده، سپس نسبت ۱ به ۱ و در نهایت نسبت ۱ به ۳ دارای کمترین میزان لیگنین بود. این مشاهده را می‌توان بر اساس تغییرات ویسکوزیته و خصوصیات سطحی حلال سبز با تغییر نسبت مولی دو جزء سازنده آن توجیه کرد. به نظر می‌رسد دلیل نتایج این پژوهش در بخش مربوط به لیگنین، به کارایی متفاوت حلال در نسبت‌های مختلف مولی این دو جزء مرتبط باشد. همان‌طور که پیش‌تر در پژوهش فیروزی و همکاران (۲۰۲۵) نیز اثبات شده است، بازده حذف لیگنین

۳-۳- نتایج حاصل از استخراج سلولز با ۳ نسبت

مختلف حلال یوتکتیک عمیق

۳-۳-۱- بازده استخراج

بازده استخراج سلولز در شکل ۲ آورده شده است. همانگونه که مشخص است بازده استخراج سلولز با استفاده از حلال‌هایی با نسبت‌های ۱ به ۱ و ۱ به ۲ تفاوت معناداری ($p < 0.05$) با یکدیگر نداشتند. از طرفی بازده استخراج سلولز حاصل از حلال با نسبت ۱ به ۳ کولین کلراید به گلیسرول از بازده استخراج محاسبه شده با استفاده از حلال‌های دارای دو

۳-۳-۲- محتوای لیگنین

نتایج حاصل از محتوای لیگنین باقی‌مانده در سلولزهای حاصل از حلال‌های متفاوت (نسبت‌های مختلف $\text{ChCl}:\text{Gly}$) در شکل ۳ آورده شده است. میزان لیگنین در نسبت‌های $\text{ChCl}:\text{Gly}$ به صورت $1:3 > 1:1 > 1:2$ می‌باشد و آن‌ها با یکدیگر تفاوت معنادار داشتند ($p < 0.05$). بنابراین مشخص است که با افزایش میزان گروه هیدروژن دهنده (گلیسرول) علاوه بر افزایش راندمان منجر به حذف بیشتر لیگنین شده است. بنابراین این نتیجه انتخابی بودن مناسب این دسته از حلال‌های سبز را در استخراج سلولز نشان می‌دهد. بنابراین با افزایش گروه هیدروژن دهنده (گلیسرول)، کاهش معنادار لیگنین مشاهده شد. بنابراین قدرت شکستن

نسبت ۱:۳ ترکیب کولین کلراید و گلیسرول برای جداسازی لیگنین از باگاس نیشکر استفاده کردند. آن‌ها در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس و نسبت ماده جامد به سیال برابر ۱:۲۰ به راندمان جداسازی ۸۰/۱۴ درصد دست یافتند. از طرفی محتوای سلولز آن‌ها به طور قابل توجهی افزایش یافته و این حلال مورد استفاده را به عنوان جایگزین مناسب حلال‌های خطرناک معرفی کردند [۳۷].

هونگ و همکاران (۲۰۲۲) از ترکیب کولین کلراید و اگزالییک اسید با نسبت ۱:۱ برای استخراج سلولز از ضایعات غیر چوبی اسفنج لופا استفاده کردند. دما و زمان آزمایش آن‌ها ۹۰ درجه سلسیوس و ۱۵۰ دقیقه بود. محتوای سلولز حاصل برابر ۷۶/۴ و لیگنین باقی‌مانده آن‌ها ۱۰/۷ بود [۳۸]. سوریاچای و همکاران (۲۰۲۴) از نسبت ۱:۱ ترکیبات کولین کلراید-گلیسرول و کولین کلراید-لاکتیک اسید برای لیگنین زدایی از باگاس نیشکر استفاده کردند. راندمان جداسازی لیگنین این دو ترکیب به ترتیب حدوداً ۶۲ و ۷۰ درصد بوده [۳۹]. این نتایج نشان می‌دهد که نوع HBD تاثیر زیادی در جداسازی لیگنین داشته و علت کمتر بودن لیگنین زدایی گلیسرول نسبت به لاکتیک اسید و اگزالییک اسید مطابق توجیه آمران و همکاران (۲۰۲۲) به دلیل پیوند هیدروژنی ضعیف بین یون کلرید و گروه هیدروکسیل DES و همچنین به دلیل اسیدیته پایین DES است [۳۶]. اما لازم به ذکر است که گرچه ممکن است DES‌های اسیدی منجر به حذف بیشتر ناخالصی‌ها از جمله لیگنین و همی سلولز شوند اما ChCl Gly جایگزینی سبزتر و با خوردندگی کمتر ارائه می‌دهند. از طرفی از نتایج ذکر شده این برداشت حاصل می‌شود که کاهش میزان HBD باعث کاهش راندمان سلولز حاصل و جداسازی لیگنین شده است. همچنین در نسبت ۱:۳، گروه هیدروکسیل بیشتری وجود دارد و مطابق نظریه ژانگ و همکاران (۲۰۱۶) گروه‌های هیدروکسیل آزاد پلی‌ال‌ها با گروه‌های هیدروکسیل آزاد و اتری لیگنین تعامل دارند و همین امر امکان شکستن پیوندهای کمپلکس لیگنین-کربوهیدرات و جداسازی لیگنین را فراهم می‌کند [۴۰]. به طور کلی محتوای لیگنین باقیمانده در بخش سلولز با افزایش

همیشه با افزایش نسبت HBD افزایش نمی‌یابد، بلکه به نسبت بهینه حلال بستگی دارد [۱۳]. بنابراین، احتمال می‌رود که الگوی مشاهده‌شده در پژوهش حاضر نیز دلایل مشابهی داشته باشد. بنابراین افزایش ساده گلیسرول همیشه به حذف بیشتر لیگنین منجر نمی‌شود، بلکه نسبت بهینه حلال برای بیشینه‌سازی حذف لیگنین نیاز به تعیین دارد [۳۱]. از طرفی مطابق نظر برخی از محققان به دلیل تشکیل کمپلکس بین لیگنین و سایر کربوهیدرات‌ها این احتمال وجود دارد که لیگنین به طور کامل حذف نشده و در ماده جامد باقی بماند [۳۲، ۳۳]. فیروزی و همکاران (۲۰۲۵) در پژوهشی نشان دادند که با افزایش نسبت مولی گلیسرول به کولین کلراید در حلال‌های یوتکتیک عمیق ساخته شده نسبت سلولز به لیگنین افزایش پیدا می‌کند [۱۳]. از طرفی شن و همکاران (۲۰۱۹) نیز گزارش کردند که جداسازی لیگنین از چوب صنوبر توسط حلال‌های یوتکتیک متشکل از کولین کلراید و لاکتیک اسید در نسبت ۱:۱۰ بسیار زیاد بوده و نرخ جداسازی ۹۳/۲ درصد داشته است [۳۴]. چن و همکاران (۲۰۱۹) دلیل لیگنین زدایی حلال‌های یوتکتیک عمیق را شکستن اکثر پیوندهای b-O-4 بین لیگنین و کربوهیدرات ذکر کردند. علاوه بر این، به دلیل اصول برهمکنش HBA و HBD، پیوندهای اتری بین واحدهای فنیل پروپان به راحتی شکسته شده و لیگنین زدایی انجام می‌شود. لازم به ذکر است که جداسازی لیگنین ممکن است به دلیل رفتار کاتالیز اسیدی HBD باشد [۳۵].

آمران و همکاران (۲۰۲۲) نیز در پژوهش خود اقدام به لیگنین زدایی از برگ نخل و خوشه آن با استفاده از کولین کلراید و گلیسرول با نسبت‌های مختلف کردند. نتایج آن‌ها نیز حاکی از آن بود که نسبت ۱:۳ بالاترین بازده لیگنین زدایی را داشته و میزان آن برای خوشه میوه و برگ نخل به ترتیب ۲۷/۶ و ۱۶/۱ درصد بوده است. همچنین آن‌ها ذکر کردند که به دلیل وجود یون‌های کلرید در ChCl که پیوندهای $\beta\text{-O-4}$ را هدف قرار می‌دهند و با موفقیت پیوندهای اتری موجود در پیوند لیگنین-کربوهیدرات را می‌شکنند، از دلایل موفقیت در جداسازی لیگنین بوده [۳۶]. نیسا و همکاران (۲۰۲۵) از

نسبت گلیسرول کاهش می‌یابد، اما حذف کامل آن بدون افزودنی‌های اسیدی یا فراوری بیشتر به ندرت حاصل می‌شود [۳۹].

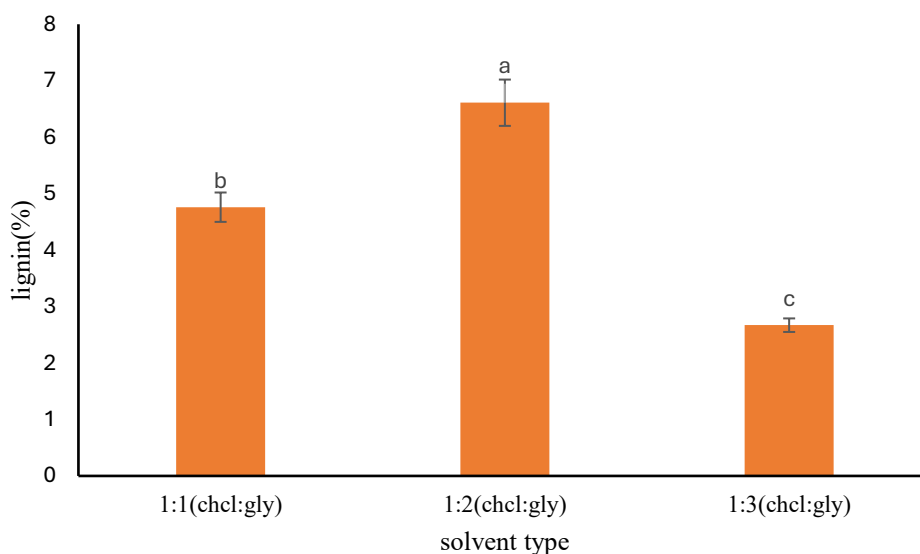


Figure 3- Amount of remaining lignin (All tests were performed in 3 replicates with 95% level of significance)

ChCl:Gly استفاده کردند که بلورینگی سلولز حاصل ۸۱/۴

درصد گزارش شد و نسبت به کنف بدون تیمار، افزایش ۵/۲ درصدی از خود نشان داده است [۱۳].

حسین و همکاران (۲۰۲۱) در پژوهشی با استفاده از حلال یوتکتیک عمیق chcl:Gly (با نسبت مولی ۱ به ۲) گزارش نمودند که با انجام واکنش در نسبت ۱ به ۲۰ از ماده جامد به حلال، در دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۵ ساعت، ۵۲ درصد وزنی لیگنین اولیه موجود در کاه برنج حذف می‌گردد، در حالی که بیش از ۹۱ درصد از گلوکان (سلولز) در ماده جامد باقی می‌ماند. این میزان بالای حفظ گلوکان نشان‌دهنده کارایی مناسب این حلال در استخراج سلولز و حذف انتخابی لیگنین است. یکی از دلایل وجود گلوکان بسیار زیاد حاصل از تیمار آن‌ها می‌تواند به دلیل دما و زمان (۱۵۰ درجه سلسیوس و ۱۵ ساعت) بسیار طولانی آن‌ها باشد. از طرفی حذف ۲۹/۶ درصد از زایلان نیز می‌تواند نشان دهنده حذف موثر همی‌سلولز باشد [۳۱]. رودریگز و همکاران (۲۰۲۴) از نسبت ۱:۵ ترکیب کولین کلراید و لاکتیک اسید برای تیمار چوب ذرت استفاده کردند و موفق شدند میزان همی‌سلولز را از ۳۷/۲۶ به ۱۸/۶۰ درصد کاهش

۳-۳-۳- محتوای هولوسلولز، سلولز و همی‌سلولز

نتایج حاصل از این بخش در شکل ۴ آمده است. مطابق نتایج حاصل، میزان سلولز به صورت $۱:۲ > ۱:۳ > ۱:۴$ بود. از طرفی دیگر میزان هولوسلولز حاصل از استخراج با استفاده از حلال با نسبت ۱:۳ ChCl:Gly در برابر نسبت ۱:۱ تفاوت معناداری داشت و همی‌سلولز آن به طور معناداری کمتر از نسبت ۱:۱ ChCl:Gly بود. این موضوع نیز تایید کننده بیشتر بودن میزان سلولز حاصل از نسبت ۱:۳ است زیرا هولوسلولز ترکیبی از سلولز و همی‌سلولز است که با توجه به کمتر بودن همی‌سلولز، نشان از بیشتر بودن سلولز حاصل از نسبت ۱:۳ دارد. افزایش میزان گروه هیدروژن دهنده (گلیسرول) منجر به حفظ بیشتر سلولز شده و سلولز خالص افزایش یافته است و این نتیجه نشان می‌دهد که ساختار سلولزی کمتر آسیب دیده و خلوص نهایی بالاتر می‌رود. این نتیجه با تحقیق نیرسا و همکاران (۲۰۲۵) نیز همخوانی دارد [۳۷]. فیروزی و همکاران نیز گزارش کردند که حلال یوتکتیک عمیق متشکل از کولین کلراید و گلیسرول باعث افزایش بازده و خلوص سلولز می‌شود. آن‌ها در یکی از تیمارهای خود از نسبت ۱:۴

مطابق نتایج حاصل از تحقیقات ذکر شده و همانطور که در شکل ۴ نیز مشخص است نسبت ۲به۱ و ۳به۱ منجر به حذف میزان بیشتری از همی سلولز شده و با نتایج ذکر شده در بالا نیز مطابقت دارد. بر اساس این نتایج، حلال‌های یوتکتیک عمیق با نسبت ۳به۱ از کولین کلراید به گلیسرول انتخابی‌تر عمل نموده است زیرا توانسته‌اند همی سلولز را راحت‌تر حل کنند و همچنین سلولز را بهتر حفظ کنند.

از نتایج حاصل، این استنباط می‌شود که با توجه به یکسان بودن تمام شرایط استخراج و تفاوت در نسبت‌های مولی ساخته شده از حلال‌های یوتکتیک عمیق، نسبت ۳به۱ به طور معناداری منجر به افزایش راندمان استخراج، افزایش سلولز و کاهش ناخالصی‌هایی همچون لیگنین و همی سلولز شده و نسبت مناسب تری برای استخراج سلولز از برگ ذرت است.

داده و میزان سلولز را ۳۸/۶۹ به ۶۸/۸۹ درصد افزایش دهند [۴۱]. ژانگ و همکاران (۲۰۱۶) نیز در پژوهش خود با استفاده از نسبت ۲به۱ از کولین کلراید به گلیسرول به تیمار چوب ذرت پرداختند و نتیجه آن‌ها حاکی از افزایش میزان گلوکز نسبت به نمونه تیمار نشده بوده و این افزایش گلوکز خود می‌تواند دلیلی بر افزایش میزان و خلوص سلولز باشد [۴۰].

می‌توان عنوان کرد که افزایش نسبت گلیسرول (از ۱:۱ به ۱:۳) عموماً بازده و خلوص سلولز را افزایش می‌دهد اما ممکن است حلالیت و بازده لیگنین را کاهش دهد [۳۶]. با توجه به این موضوع، در نسبت‌های ۲به۱ یا ۳به۱ از کولین کلراید به گلیسرول با کاهش آلودگی به همی سلولز و لیگنین می‌توان به خلوص بیشتری از سلولز دست یافت. خصوصاً می‌توان ذکر کرد که نسبت ۳به۱ باعث حذف قابل توجهی از لیگنین و همی سلولز شده و منجر به افزایش بازده و خلوص سلولز حاصل می‌شود [۳۶، ۱۳].

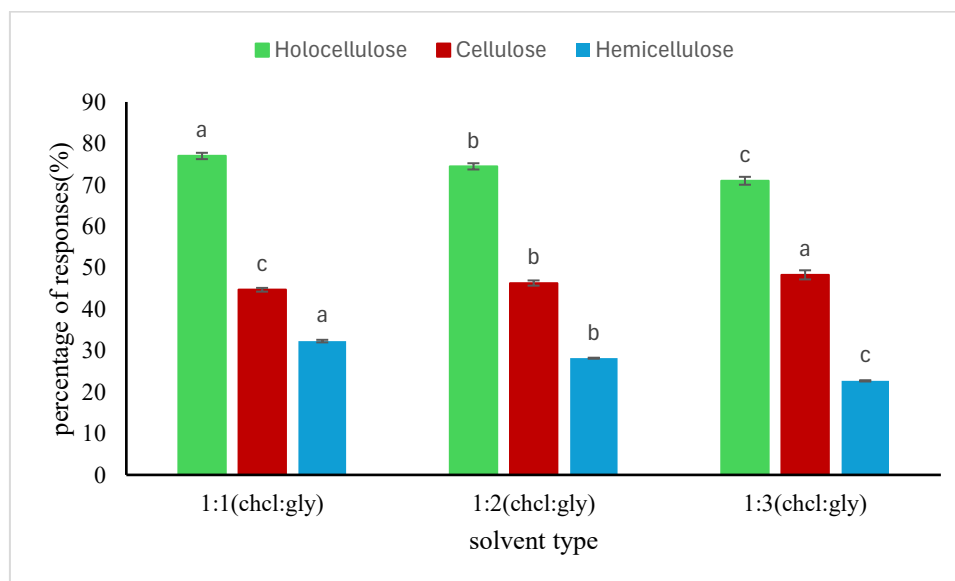


Figure 4- Amount of holocellulose, cellulose and remaining hemicellulose (All tests were performed in 3 replicates with 95% level of significance)

آزمون FTIR انتخاب شد تا گروه‌های عاملی آن مورد بررسی قرار گیرد. مطابق شکل ۵ نتایج طیف FTIR نمونه مورد نظر به این صورت است که در عدد موج 897 cm^{-1} پیک مربوط به پیوند C-H و کشش پیوند C-O-C اتصالات گلیکوزیدی ($4 \rightarrow 1$) دیده می‌شود که این پیک مربوط به سلولز است. در عدد موج 1050 cm^{-1} ارتعاشات کششی مربوط به گروه‌ها

۳-۳-۴- نتیجه FTIR سلولز بهینه

با توجه به اینکه سلولز حاصل از تیمار با حلال یوتکتیک عمیق متشکل از کولین کلراید و گلیسرول با نسبت ۳به۱ دارای کمترین ناخالصی و بیشترین خلوص میان سایر نمونه‌ها بود، به همین دلیل به عنوان نمونه برگزیده برای

گزارش شده نیز همخوانی دارد. عدد موج 1375 cm^{-1} نیز نشان دهنده سلولز بوده و عدد موج 1427 cm^{-1} نیز نشانگر پیوند CH_2 و خمش متقارن این گروه است که مربوط به سلولز می‌باشد. عدد موج 2920 cm^{-1} نشان از ارتعاش کششی پیوند C-H دارد که مربوط به سلولز بوده. همچنین عدد موج 3420 cm^{-1} نیز ارتعاش کششی پیوند O-H است. نتایج مذکور همگی با تحقیق فیروزی و همکاران (۲۰۲۵) و پژوهش انجام شده توسط آن و همکاران (۲۰۲۵) همخوانی داشته و الگوی پیک‌های حاصل را تایید می‌کند [۳، ۱۳، ۲۳، ۴۲].

C-O و C-C مرتبط با سلولز مشاهده می‌شود. عدد موج 1163 cm^{-1} نشان دهنده ارتعاشات پیوند گلیکوسیدیک O-C-O است. این پیک می‌تواند نشان دهنده سلولز موجود در دیواره سلولی باشد. عدد موج 1249 cm^{-1} مربوط به کشش گروه‌های استیل در لیگنین و همی سلولز است همچنین عدد موج 1474 cm^{-1} مربوط به کشش C-H در لیگنین و همی سلولز است. از طرفی عدد موج 1637 cm^{-1} نشان دهنده ارتعاش پیوند آروماتیک C=C مربوط به لیگنین بوده و عدد موج 1735 cm^{-1} نیز نشان از اتصال استری بین لیگنین و همی سلولز است. تمام این موارد نشان دهنده حضور مقداری ناخالصی در نمونه است که با آنالیزهای شیمیایی

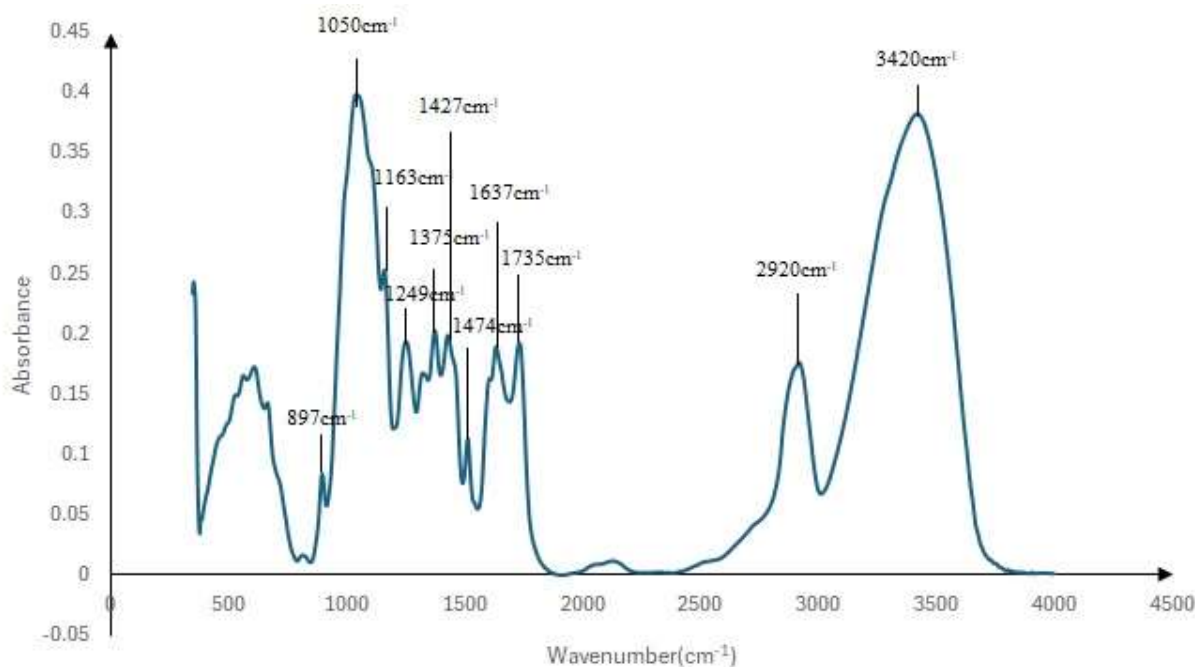


Figure 5- FTIR spectra of the optimized sample (cellulose obtained from the solvent with a 1:3 ratio (chcl:Gly))

هیدروژن (گلیسرول) تا نسبت ۱:۳، منجر به شکستن موثرتر پیوندهای هیدروژنی بین سلولز و لیگنین و همی سلولز شد. رابطه بین نسبت مولی حلال‌های DES و راندمان استخراج سلولز به صورت مستقیم با توانایی این حلال‌ها در برهم‌زدن پیوندهای هیدروژنی درونی الیاف گیاهی مرتبط است. بهبود عملکرد علی‌رغم ویسکوزیته بالاتر، ناشی از غلظت بالاتر عامل اهدا کننده هیدروژن (گلیسرول) است که تمایل بیشتری برای شکستن ساختار لیگنین-سلولز دارد. با وجود اینکه نسبت ۱:۲ از نظر رتولوزی بهینه‌ترین است، نسبت ۱:۳

۴- نتیجه‌گیری کلی

استفاده از حلال‌های یوتکتیک عمیق مانند ترکیب کولین کلراید و گلیسرول می‌تواند به عنوان روشی دوست دار محیط زیست برای استخراج موثر سلولز از ضایعات ذرت مطرح شوند. در پژوهش حاصل نسبت ۱ به ۳ از کولین کلراید به گلیسرول به عنوان نسبت برگزیده برای استخراج سلولز از پوست ذرت انتخاب شد زیرا در مقایسه با دو نسبت دیگر از نظر بازده و خلوص سلولز حاصل، برتری داشت و عملکرد بهتری از خود نشان داد. افزایش غلظت عامل دهنده

دسترس‌ی به داده‌ها

داده‌های پژوهش در متن آورده شده است و خارج از قوانین این نشریه به اشتراک گذاشته نمی‌شوند.

تعارض منافع

نویسندگان اعلام می‌دارند که هیچ‌گونه تعارض (تضاد) منافع مالی یا شخصی در رابطه با این پژوهش وجود ندارد.

بیانیه تامین مالی

این پژوهش هیچ‌گونه حمایت مالی خاصی از نهادهای دولتی، تجاری یا غیرانتفاعی دریافت نکرده است.

مشارکت نویسندگان

بدین‌وسیله تأیید می‌گردد که تمامی نویسندگان در مراحل طراحی، تحلیل، نگارش و تأیید نسخه نهایی این مقاله مشارکت فعال داشته‌اند.

از نظر شیمیایی برتری مطلق دارد و به عنوان حلال نهایی برای استخراج سلولز از برگ ذرت پیشنهاد می‌شود. دلیل این انتخاب با بیشتر بودن معنادار بازده نسبت به ۳ (۷۰/۸۸±۰/۱۷) نسبت به حلال‌ها با نسبت به ۲ (۶۹/۰±۹۷/۳۲) و به ۱ (۶۹/۲±۰/۲۸) همچنین حذف بهتر ناخالصی‌ها از جمله لیگنین و همی‌سلولز و باقی‌ماندن کمتر این ناخالصی‌ها در سلولز حاصل از نسبت به ۳ از کولین کلراید به گلیسرول نسبت به سایر نسبت‌ها (میزان لیگنین باقی‌مانده در سلولز حاصل از نسبت به ۳ برابر ۲/۶۷±۰/۱۲ و لیگنین باقی‌مانده در سلولز حاصل از نسبت به ۲ و به ۱ به ترتیب برابر ۶/۶۱±۰/۴۱ و ۴/۷۶±۰/۲۶) همچنین همی‌سلولز باقی‌مانده در سلولز حاصل از نسبت به ۳، به ۲ و به ۱ از کولین کلراید به گلیسرول به ترتیب برابر ۲۲/۰±۷/۱۵، ۲۸/۰±۱۶/۱۲ و ۳۲/۲۹±۰/۳۱ برتری نسبت به ۳ را نشان می‌دهد. همچنین میزان سلولز حاصل در این نسبت برابر ۴۸/۲۸±۱/۱ بوده که به طور معنادار بیشتر از سلولز حاصل از نسبت به ۲ (۴۶/۰±۳/۶۳) و به ۱ (۴۴/۰±۶۸/۴۵) بوده است.

۷-منابع

- [1] Riseh, R.S., et al., *Agricultural wastes: A practical and potential source for the isolation and preparation of cellulose and application in agriculture and different industries*. Industrial Crops and Products., 2024. **208**: p. 117904.
- [2] Amani, H., H. Amir, and F. Talebnia, *Cellulose Extraction and Investigation of Carboxymethyl Cellulose Production from Some Agricultural Wastes*. Nashrieh Shimi va Mohandesi Shimi Iran., 2016. **35**(2): p. 113-120
- [3] Woźniak, M., et al., *Chemical and structural characterization of maize stover fractions in aspect of its possible applications*. Materials, 2021. **14**(6): p. 1527.
- [4] Sharma, M., et al., *A review of valorization of agricultural waste for the synthesis of cellulose membranes: Separation of organic, inorganic, and microbial pollutants*. International Journal of Biological Macromolecules., 2024. **277**: p. 134170.
- [5] Rongpipi, S., et al., *Progress and opportunities in the characterization of cellulose—an important regulator of cell wall growth and mechanics*. Frontiers in Plant Science., 2019. **9**: p. 1894.
- [6] Baghaei, B. and M. Skrifvars, *All-cellulose composites: A review of recent studies on structure, properties and applications*. Molecules, 2020. **25**(12): p. 2836.
- [7] McNamara, J.T., J.L. Morgan, and J. Zimmer, *A molecular description of cellulose biosynthesis*. Annual Review of Biochemistry., 2015. **84**(1): p. 895-921.
- [8] Abolore, R.S., S. Jaiswal, and A.K. Jaiswal, *Green and sustainable pretreatment methods for cellulose extraction from lignocellulosic biomass and its applications: a review*. Carbohydrate Polymer Technologies and Applications, 2023. **7**: p. 100396.
- [9] Romruen, O., et al., *Extraction and characterization of cellulose from agricultural by-products of Chiang Rai Province, Thailand*. Polymers, 2022. **14**(9): p. 1830.
- [10] Han, W. and Y. Geng, *Optimization and characterization of cellulose extraction from olive pomace*. Cellulose, 2023. **30**(8): p. 4889-4903.
- [11] Singh, R.K. and A.K. Singh, *Optimization of reaction conditions for preparing*

- carboxymethyl cellulose from corn cobic agricultural waste*. Waste and Biomass Valorization, 2013. **4**: p. 129-137.
- [12] Zdanowicz, M., K. Wilpiszewska, and T. Szychaj, *Deep eutectic solvents for polysaccharides processing. A review*. Carbohydrate Polymers., 2018. **200**: p. 361-380.
- [13] Firouzi, M., et al., *Green solvent-based extraction of cellulose from hemp bast fibers: From treatment efficacy to characterizations and optimization*. International Journal of Biological Macromolecules., 2025. **288**: p. 138689.
- [14] Ferreira, C. and M. Sarraguça, *A comprehensive review on deep eutectic solvents and its use to extract bioactive compounds of pharmaceutical interest*. Pharmaceuticals, 2024. **17**(1): p. 124.
- [15] Shishov, A., et al., *Deep eutectic solvents or eutectic mixtures ?Characterization of tetrabutylammonium bromide and nonanoic acid mixtures*. The Journal of Physical Chemistry B., 2022. **126**: p. 3889-3896.
- [16] El Achkar, T., H. Greige-Gerges, and S. Fourmentin, *Basics and properties of deep eutectic solvents: a review*. Environmental Chemistry Letters., 2021. **19**: p. 3397-3408.
- [17] Shen, B., et al., *Synergistic effects of hydrothermal and deep eutectic solvent pretreatment on co-production of xyloligosaccharides and enzymatic hydrolysis of poplar*. Bioresource technology, 2021. **341**: p. 125787.
- [18] Pan ,M., et al., *Physicochemical transformation of rice straw after pretreatment with a deep eutectic solvent of choline chloride/urea*. Carbohydrate Polymers., 2017. **176**: p. 307-314.
- [19] Panyamao, P., et al., *Efficient isolation of cellulosic fibers from coffee parchment via natural acidic deep eutectic solvent pretreatment for nanocellulose production*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering., 2023. **11**(38): p. 13962-13973.
- [20] Hatfield, R. and R.S. Fukushima, *Can lignin be accurately measured?* Crop Science., 2005. **45**(3): p. 832-839.
- [21] Chen, Y., et al., *Effect of high residual lignin on the properties of cellulose nanofibrils/films*. Cellulose, 2018. **25**(11): p. 6421-6431.
- [22] Álvarez, A., et al., *Novel method for holocellulose analysis of non-woody biomass wastes*. Carbohydrate Polymers., 2018. **189**: p. 250-256.
- [23] An, Q., et al., *Valorization of citrus pomace for cellulose extraction and double-crosslinked cellulose hydrogel fabrication*. Food Hydrocolloids., 2025. **167**: p. 111442.
- [24] Sazali, A.L., et al., *Physicochemical and thermal characteristics of choline chloride-based deep eutectic solvents*. Chemosphere, 2023. **338**: p. 139485.
- [25] Agieienko, V. and R. Buchner, *A comprehensive study of density, viscosity, and electrical conductivity of (choline chloride+ glycerol) deep eutectic solvent and its mixtures with dimethyl sulfoxide*. Journal of Cleaner Energy Development., 2020. **66**(1): p. 780-792.
- [26] Faraone, A., et al., *Glycerol hydrogen-bonding network dominates structure and collective dynamics in a deep eutectic solvent*. The Journal of Physical Chemistry B., 2018. **122**(3): p. 1261-1267.
- [27] Stettler, A., G.A. Baker, and G. Blanchard, *The importance of hydrogen bonded networks in the dynamic heterogeneity of deep eutectic solvents*. The Journal of Physical Chemistry B, 2025. **129**(25): p. 6300-6308.
- [28] Abdullah, G.H. and M.A. Kadhom, *Studying of two choline chloride's deep eutectic solvents in their aqueous mixtures*. International Journal of Engineering Research and Development., 2016. **12**(9): p. 73-80.
- [29] Turner, A.H. and J.D. Holbrey, *Investigation of glycerol hydrogen-bonding networks in choline chloride/glycerol eutectic-forming liquids using neutron diffraction*. Physical Chemistry Chemical Physics., 2019. **21**(39): p. 21782-21789.
- [30] Ma, Y., et al., *Mechanism insights for the roles of hydrogen bonds on the dissolution and separation of lignin in LA-ChCl system*. Industrial Crops and Products., 2024. **222**: p. 119911.
- [31] Hossain, M.A., et al., *Effects of polyol-based deep eutectic solvents on the efficiency of rice straw enzymatic hydrolysis*. Industrial Crops and Products., 2021. **167**: p. 113480.
- [32] Gupta, R. and Y. Lee, *Investigation of biomass degradation mechanism in pretreatment of switchgrass by aqueous ammonia and sodium hydroxide*. Bioresource Technology., 2010. **101**(21): p. 8185-8191.
- [33] Zhang, J., et al., *Selective removal of lignin to enhance the process of preparing fermentable sugars and platform chemicals from lignocellulosic biomass*. Bioresource Technology., 2020. **303**: p. 122846.
- [34] Shen, X.-J., et al., *Structural and morphological transformations of lignin macromolecules during bio-based deep eutectic solvent (DES) pretreatment*. ACS sustainable chemistry & engineering, 2019. **8**(5): p. 2130-2137.
- [35] Chen, Y., et al., *High-purity lignin isolated from poplar wood meal through dissolving*

- treatment with deep eutectic solvents*. Royal Society Open Science, 2019. **6**(1): p. 181757.
- [36] Amran, S.K., et al. *Lignin-derived oil palm biomass using deep eutectic solvent*. in *MSF.Trans Tech Publ*, 2022. 1077: p.145-151.
- [37] Nissa, R.C., et al., *Optimization of DES-based Pretreatment for Enhanced Lignin Removal from Sugarcane Bagasse: An Experimental and Response Surface Methodology Approach*. Sugar Technology, 2025: p. 1-12.
- [38] Hong, S., et al., *Production and characterization of lignin containing nanocellulose from luffa through an acidic deep eutectic solvent treatment and systematic fractionation*. Industrial Crops and Products., 2020. **143**: p. 111913.
- [39] Suriyachai ,N., et al., *Optimization of Cellulose Recovery Using Deep Eutectic Solvent Fractionation: A Response Surface Method Approach*. Energies, 2024. **17**(17): p. 4257.
- [40] Zhang, C.-W., S.-Q. Xia, and P.-S. Ma, *Facile pretreatment of lignocellulosic biomass using deep eutectic solvents*. Bioresource Technology., 2016. **219**: p. 1-5.
- [41] Rodrigues, B.G., et al., *Optimizing corncob pretreatment with eco-friendly deep eutectic solvents to enhance lignin extraction and cellulose-to-glucose conversion*. International Journal of Biological Macromolecules., 2024. **283**: p. 1374432.
- [42] Liu, X., et al., *Revisiting the contribution of ATR-FTIR spectroscopy to characterize plant cell wall polysaccharides*. Carbohydrate Polymers, 2021. **262**: p.117935.



Scientific Research

Extraction of Cellulose from Corn Leaves Using Green Solvents: Evaluation of the Properties and Purity of the Obtained Cellulose

Pouya Rezvani¹, Ali Forouhar^{*2}, Hajar Shekarchizadeh³

1- M.Sc. Student, Department of Food Science and Technology, College of Agriculture, Isfahan University of Technology, Isfahan

2- Assistant Professor, Department of Food Science and Technology, College of Agriculture, Isfahan University of Technology, Isfahan

3- Professor, Department of Food Science and Technology, College of Agriculture, Isfahan University of Technology, Isfahan

ARTICLE INFO

ABSTRACT

Article History:

Received: 2026/04/11

Review: 2026/05/20

Accepted: 2026/05/23

Keywords:

Green Solvents,

Deep Eutectic Solvent,

Cellulose Extraction,

Corn leaves,

Agricultural Waste

DOI: 10.48311/fsct.2026.119207.83060

*Corresponding Author E-

forouhar@iut.ac.ir

The extraction process of biocompounds can be important in completing the value chain of agricultural products. One of the environmentally friendly methods for extracting useful compounds is the use of deep eutectic solvents (DESs). The present study aimed to extract cellulose from corn leaves using a deep eutectic solvent, in which choline chloride (ChCl) was used as a hydrogen bond acceptor and glycerol (Gly) as a hydrogen bond donor. In this study, first, the physicochemical properties of the solvents, including pH and viscosity, were investigated with different molar ratios of 1:1, 1:2, and 1:3 of ChCl to Gly. Then, to determine the most appropriate ratio of solvents during cellulose extraction, the extraction process was performed with three different ratios of ChCl:Gly and indicators such as extraction efficiency, holocellulose, cellulose, lignin, and hemicellulose were evaluated. It was found that there was no significant difference in the pH of the samples by changing the ratio of choline chloride to glycerol in the deep eutectic solvent. The lowest viscosity was for the sample with the middle ratio of ChCl:Gly. It was found that with increasing the molar ratio of glycerol from 1 to 3, the flow behavior index increased from 0.36 to 0.71. The results also showed that in the ratios of 1:1, 1:2 and 1:3, the extraction efficiency was 69.2 ± 0.28 , 69.9 ± 0.32 and 70.88 ± 0.17 percent, respectively, and the cellulose content was 44.68 ± 0.45 , 46.3 ± 0.63 and 48.28 ± 1.1 percent. Also, the amount of lignin impurity in the cellulose extracted by the solvent with the ratio of 1:3 choline chloride to glycerol was significantly lower than the other two ratios, indicating a higher efficiency of the solvent with this ratio than ChCl:Gly in purifying cellulose.