Archive of SID

معرفی و مقایسه‌ی روش‌های پیش تیمار زیست توده لیگنوسلولزی برای تولید بیواتانول

اشکان بهبود[۱]، فاطمه محمدی[۲]، محمدرضا صبور[۳]، مجید احتشامی[۴]

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی عمران گرایش محیط زیست، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

۲- دکترای مهندسی عمران گرایش محیط زیست، دانشگاه تهران

۳- دانشیار دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

۴- دانشیار دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

Email:bhdashkan@gmail.com

چکیده

سوخت زیستی که سوخت سبز نیز نامیده می‌شود، سوختی است که از مواد زیست توده تجدید پذیر تولید می‌شود و معمو لاً به عنوان منبع سوخت پاک استفاده می‌شود. سوخت‌های زیستی کربن کمتری دارند بنابراین تأثیری بر گرم شدن زمین ندارند، استفاده از این مواد می‌تواند از ورود زباله‌ها و موارد آلوده کننده دیگر به محیط زیست جلوگیری کند. سه مرحله ضروری برای تبدیل مواد لیگنوسلولزی زیست توده به زیست سوخت وجود دارد که شامل: الف) پیش‌تیمار (پیش تصفیه) ماده خام ب) تبدیل ماده خام به قندهای ساده قابل تخمیر (هیدرولیز یا آبکافت یا تجزیه) ج) تخمیر این قندها به زیست سوخت مدنظر. خواص ذاتی مواد لیگنوسلولزی بومی، آن‌ها را در برابر حمله آنزیمی مقاوم می‌کند. هدف از پیش تیمار از هم گسیختن ساختار کریستالی ماکرو و میکروفیبریل ها به منظور آزادسازی زنجیره‌های پلیمری سلولز و همی سلولز و اصلاح منافذ موجود در مواد لیگنوسلولزی برای هیدرولیز آنزیمی است. پیش تصفیه باید برای دستیابی به این هدف، جلوگیری از تخریب یا از دست دادن کربوهیدرات‌ها، و جلوگیری از تشکیل محصولات جانبی بازدارنده برای هیدرولیز و تخمیر بعدی مؤثر باشد و باید روشی که برای پیش تیمار در نظر می‌گیریم مقرون به صرفه نیز باشد. در این مقاله ابتدا به معرفی زیست توده به عنوان یکی از انرژی‌های نو و تجدیدپذیر می‌پردازیم سپس ساختار زیست توده لیگنوسلولزی را بررسی می‌کنیم و بعد مراحل تولید اتانول از مواد لیگنوسلولزی را معرفی می‌کنیم سپس رو شهای مختلف پیش تیمار مواد لیگنوسلولزی را بررسی می‌کنیم و در آخر هم به مقایسه‌ی این روش‌ها می‌پردازیم.

کلید واژه‌ها: زیست توده، مواد لیگنوسلولزی، زیست سوخت، اتانول، بیواتانول، پیش تیمار

۱_ مقدمه

انرژی همواره نقش بسیار مهمی در زندگی انسان‌ها داشته و از جمله عواملی است که رشد اقتصادی کشورها را امکان‌پذیر می‌کند. بخش قابل توجهی از انرژی مصرفی ما از منابع سوخت فسیلی مانند نفت، ذغال سنگ و گاز طبیعی تأمین می‌شود، این در حالی است که میلیون‌ها سال زمان لازم است تا این منابع سوختی جایگزین شوند بنابراین پیش‌بینی می‌شود که در آینده‌های نه چندان دور این منابع به پایان برسند[۱]. در چند دهه گذشته، مصرف بالای سوخت‌های فسیلی منجر به افزایش استفاده از ذخایر نفتی شده است که نگرانی‌های زیست‌محیطی را در کنار مسائل امنیتی انرژی تشدید کرده است[۲]. انتشار گازهای گلخانه‌ای[1]، محققان را به کشف سوخت‌های جایگزین به ویژه منابع حاصل از مواد تجدیدپذیر مانند زیست توده سوق

[1] GHG

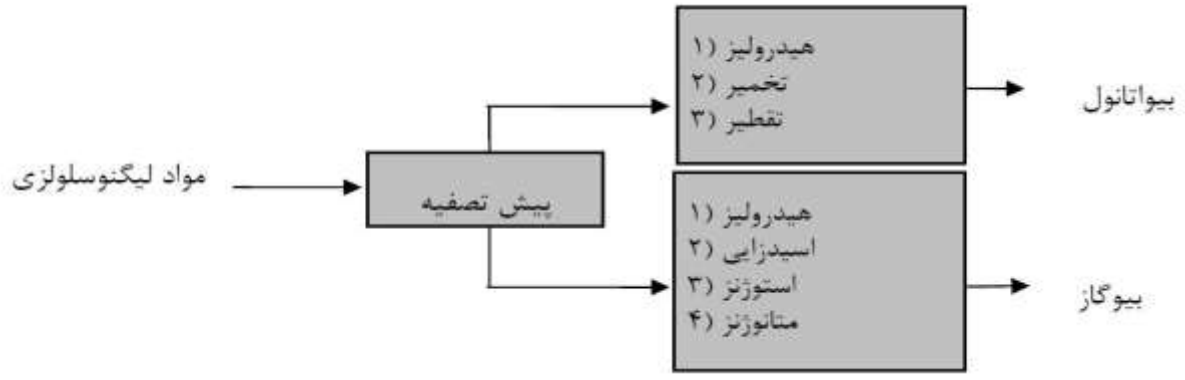
www.SID.ir

Archive of SID

داده است[۳]. نگرانی جهانی در مورد تغییرات آب و هوایی و در نتیجه نیاز به کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای، استفاده از بیواتانول را به عنوان جایگزین یا افزودنی بنزین تشویق کرده است. اتانول زیستی همچنین ممکن است به عنوان ماده خام برای تولید مواد شیمیایی مختلف مورد استفاده قرار گیرد، بنابراین یک صنعت شیمیایی کامل تجدید پذیر را به وجود می‌آورد[۳]. مصرف برق به دلیل شهرنشینی سریع، صنعتی شدن و افزایش جمعیت به طور مداوم در حال افزایش است. ذخایر محدود سوخت‌های فسیلی برای برآوردن تقاضای فزاینده انرژی کافی نخواهد بود. علاوه بر این، این منابع انرژی پاک تولید نمی‌کنند و استفاده از آنها منجر به تخریب محیط زیست می‌شود. بنابراین، برای کاهش وابستگی به سوخت‌های فسیلی و دستیابی به امنیت انرژی بلندمدت، تولید انرژی‌های تجدیدپذیر باید با سرعتی مشابه افزایش یابد. پسماندهای جامد شهری، بقایای کشاورزی، پلاستیک، محصولات جانبی صنعت قند، مواد اولیه جلبکی و سایر پسماندهای تجدیدپذیر باید برای تولید سوخت زیستی استفاده شوند[۴]. همچنین میزان انتشار گازهای گلخانه‌ای منتشر شده در ایران اخیراً از محدودیت‌های پروتکل کیوتو (نام شهری در ژاپن) فراتر رفته است. بنابراین استفاده کارآمدتر از انرژی سوخت‌های فسیلی و افزایش استفاده از انرژی‌های تجدیدپذیر در طرح انرژی ایران مورد توجه چشمگیری قرار گرفته است[۵].

۲_ زیست توده

زیست توده یک ماده آلی است که نور خورشید را به شکل انرژی شیمیایی ذخیره می‌کند. به صورت تجدید پذیر در دسترس است. زیست توده یک ماده آلی است که از پلیمرهایی تشکیل شده است که دارای زنجیره‌های گسترده‌ای از اتم‌های کربن هستند که به ماکرومولکول ها متصل هستند[۶]. که انتظار می‌رود به‌عنوان ماده اولیه تجدیدپذیر برای تولید مواد شیمیایی و سوخت مورد انتظار باشد. اخیراً، استفاده از زیست توده خوراکی برای تولید بیواتانول با مواد غذایی در تضاد است و این موضوع به ما می‌گوید که زیست توده پسماند غیرغذایی باید برای تولید بیواتانول استفاده شود[۷].استفاده از زیست توده[۱] به دو دسته اصلی تقسیم می‌شود: سنتی و مدرن. استفاده سنتی، به سوزاندن زیست توده در اشکال چوب، لاشه حیوانات و زغال اشاره می‌کند. تکنولوژی زیست انرژی مدرن که منجر به تولید بیوگاز و سوخت‌های زیستی مایع می‌شود[۸].



شکل ۱_گراف پیش تصفیه مواد لیگنوسلولزی قبل از تولید بیواتانول و بیوگاز[۹]

همه زیست توده‌ها حاوی مواد معدنی ذاتی، به ویژه عناصر قلیایی و قلیایی خاکی[۲] هستند، که بر فرآوری (پیش‌تیمار[۱]) تأثیر می‌گذارد زیرا مواد قیری و سایر مواد آلی در خلال تبدیل شدن به مواد معدنی آزاد می‌شوند[۱۰].

[1] Biomass
[2] AAEM

www.SID.ir

Archive of SID

نمونه‌هایی از منابع زیست‌توده‌ای[۸]:

۱) جنگل‌ها و ضایعات جنگلی
۲) محصولات و ضایعات کشاورزی، باغداری و صنایع غذایی
۳) فضولات دامی
۴) فاضلاب‌های شهری و صنعتی
۵) فاضلاب‌ها، پسماندهای آلی صنعتی
۶) ضایعات جامد زباله‌های شهری

۳_ ترکیب و ساختار زیست توده لیگنوسلولزی

لیگنوسلولز بلوک اصلی ساختمان دیواره سلولی گیاه است[۱۱] و بخش بزرگی از پسماندهای جامد شهری[۲]، بقایای محصولات کشاورزی، کودهای حیوانی، منشأ درختان جنگلی، بقایای جنگل یا محصولات انرژی زا را تشکیل می‌دهند[۹]. لیگنوسلولز از سه بخش اصلی تشکیل شده است: سلولز (۳۰-۶۰٪ ماده خشک)، همی سلولز (۱۴-۴۰٪ ماده خشک) و لیگنین (۷-۲۵٪ ماده خشک) [۱۲] به همراه مقادیر کمتری پکتین، پروتئین، مواد استخراجی (مواد غیر ساختاری محلول مانند قندهای غیرساختاری، مواد نیتروژن دار، کلروفیل و موم) و خاکستر[۱۱]. این پلیمرها در یک ماتریس هترو با یکدیگر مرتبط هستند و ترکیب نسبی به نوع، گونه و حتی منبع زیست توده بستگی دارد که همانطور که در جدول ۱ نشان داده شده است، متفاوت است. فراوانی نسبی سلولز، همی سلولز و لیگنین عوامل کلیدی برای تولید انرژی بالقوه هستند. لیگنوسلولز یک ماده به طور گسترده در دسترس است که نمی‌تواند به عنوان غذا توسط مردم یا حیوانات مصرف شود. جدول ۱ سهم بخش‌های اصلی را در نمونه‌های منتخب زیست توده لیگنوسلولزی نشان می‌دهد. مقادیر ترکیب برای مواد متوسط با اهمیت بالا در کشاورزی در سراسر جهان برای برجسته کردن تنوع محتوای آنها ارائه شده است[۱۲].

جدول ۱_ میانگین سهم اجزای اصلی مواد زیست توده لیگنوسلولزی منتخب در مواد خام[۱۲]

نوع زیست توده	درصد سلولز	درصد همی‌سلولز	درصد لیگنین
کاه جو	33/8	21/9	13/8
بلال ذرت	۳۵	16/8	۷
بقایای پنبه	58/5	14/4	21/5
بقایای برنج	36/2	۱۹	۹/۹
باگاس نیشکر	۴۰	۲۷	۱۰
کاه گندم	32/9	۲۴	8/9

۳_۱_ سلولز

سلولز[۳] یک بیوپلیمر با ساختار کریستالی بدون شاخه است که دیواره سلولی گیاهان و همچنین باکتری‌ها، قارچ‌ها و جلبک‌ها را تشکیل می‌دهد[۱۲]. سلولز یک پلیمر نامحلول در آب است[۷] و از چند تا صدها هزار واحد گلوکز تشکیل شده است که توسط پیوندهای β-۱-۴ گلوکزیدیک به هم متصل شده‌اند. هیدرولیز آنزیمی سلولز ممکن است با استفاده از اندوگلوکاناز

[1] pretreatment
[2] MSW
[3] cellulose

www.SID.ir

Archive of SID

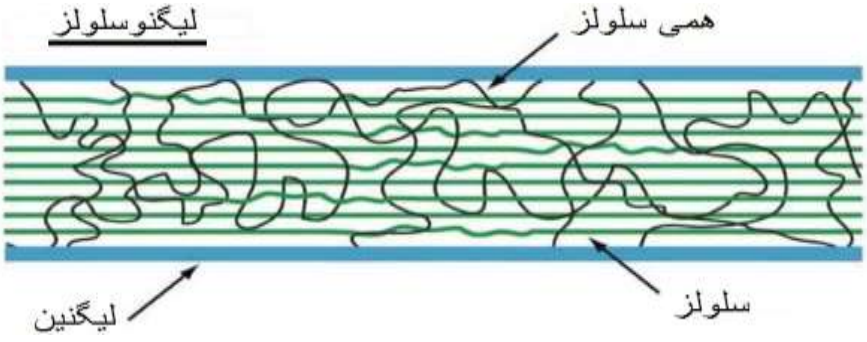
(باندهای داخلی β-۱-۴ گلیکوزیدی را هیدرولیز می‌کند)، اگزوگلوکاناز (مونو و دایمرها را از انتهای زنجیره گلوکز حذف می‌کند) و گلیکوزیداز (دیمرهای گلوکز را هیدرولیز می‌کند). هیدرولیز آنزیمی توسط محلول‌های اسیدهای رقیق و غلیظ مواد لیگنوسلولزی را تجزیه می‌کند. تخریب سلولز به دلیل پایداری بالای میکروالیاف سلولزی و پوشش پلی ساکارید اطراف آنها دشوار است[۱۲].

۳_۲_ همی سلولز

همی سلولز[1] یک هتروپلیمر شاخه‌ای است که از هگزوزها (D-گالاکتوز، L-گالاکتوز، D-مانوز، L-فروکتوز)، پنتوزها (L-رامنوز، آرابینوز، زایلوز)، D-گلوکورونیک اسید و قندهای استیله تشکیل شده است. نسبت قندهای تشکیل دهنده همی سلولز بسته به نوع گیاه، محل کشت و فصل متفاوت است. هیدرولیز شیمیایی همی سلولز در مقایسه با سلولز آسانتر است. ترکیب کیفی همی سلولز به ماده منشأ بستگی دارد. به عنوان مثال، همی سلولز به دست آمده از کاه یا علف عمدتاً از زایلن تشکیل شده است. همی سلولز به دست آمده از درختان مخروطی یا از درخت موی دختر عمدتاً از گلوکومانان تشکیل شده است. گلوکومانان فقط در شرایط قلیایی استخراج می‌شود، در حالی که زایلن در pH تقریباً ۱۰ شروع به حل شدن می‌کند. تخمین زده می‌شود که حذف تقریباً ۵۰ درصد همی سلولزها از مواد خام فرآوری شده ممکن است به طور قابل توجهی بازده تخریب سلولز را افزایش دهد اما همچنین تشکیل ترکیبات بیوتوکسیک مانند فورفورال و مشتقات آن را کاهش می‌دهد. همی سلولز حساس‌ترین به بخش پردازش حرارتی و شیمیایی لیگنوسلولز است[۱۲].

۳_۳_ لیگنین

لیگنین[2] یک هتروپلیمر آمورف و نامحلول در آب است[۱۲] و یک مولکول بسیار پیچیده است که از واحدهای فنیل پروپان به هم پیوسته در یک ساختار سه بعدی ساخته شده است که تجزیه زیستی آن بسیار دشوار است. لیگنین مقاوم‌ترین جزء دیواره سلولی گیاه است و هر چه نسبت لیگنین بیشتر باشد، مقاومت در برابر تخریب شیمیایی و آنزیمی بالاتر است. به طور کلی، چوب‌های نرم دارای لیگنین بیشتری نسبت به چوب‌های سخت و بیشتر بقایای کشاورزی هستند. پیوندهای شیمیایی بین لیگنین و همی سلولز و حتی سلولز وجود دارد. لیگنین یکی از معایب استفاده از مواد لیگنوسلولزی در تخمیر است، زیرا لیگنوسلولز را در برابر تخریب شیمیایی و بیولوژیکی مقاوم می‌کند[۹].



شکل ۲_ ساختمان زیست توده لیگنوسلولزی [۱۳]

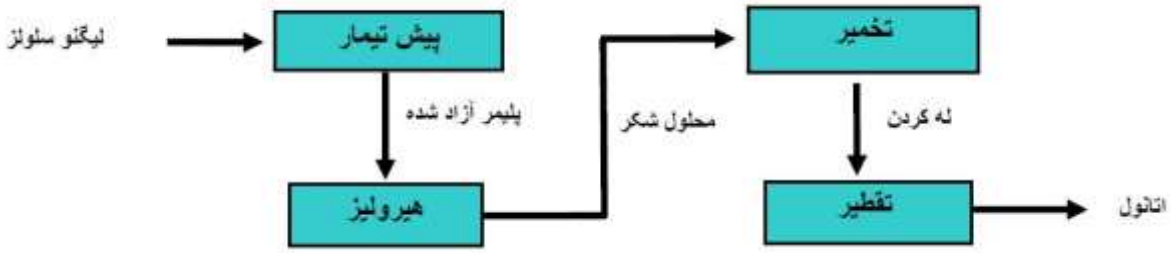
[1] Hemicellulose
[2] Lignin

www.SID.ir

Archive of SID

۴_ مراحل تبدیل مواد لیگنوسلولزی به اتانول

برای تولید اتانول از مواد لیگنوسلولزی، باید (الف) بسته‌های لیگنوسلولز را باز کنیم تا به زنجیره‌های پلیمری سلولز و همی سلولز با فرآیندی به اصطلاح پیش تیمار دسترسی پیدا کنیم، (ب) پلیمرها را برای دستیابی به مونومر هیدرولیز کنیم. (ج) تخمیر قندها به یک محلول اتانول (له کردن) توسط میکروارگانیسم‌ها، و (د) اتانول را از پوره با تقطیر و آبگیری خالص می‌کند[۱۴].



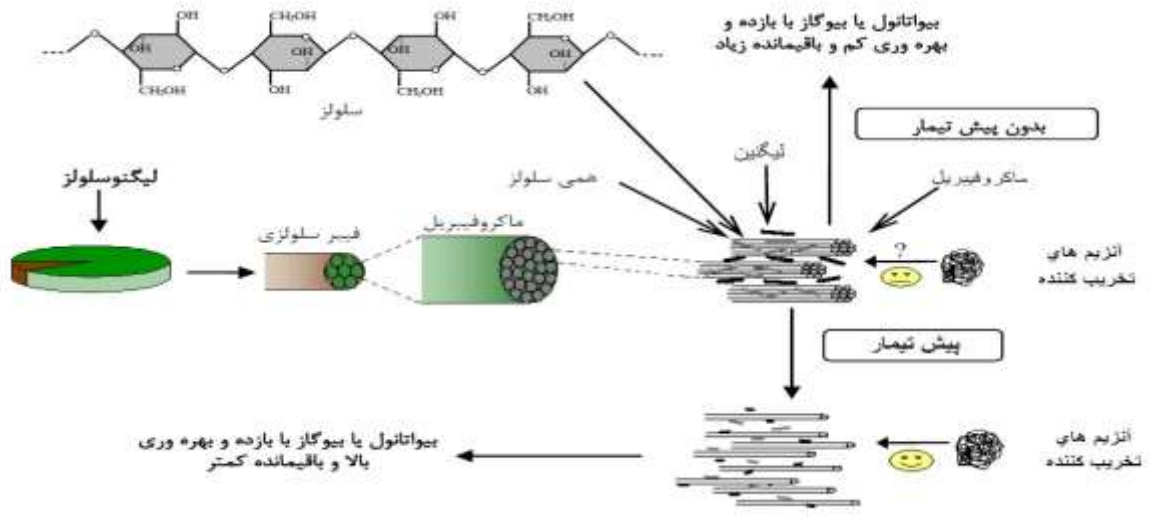
شکل ۳_ گراف واحدهای مختلف در خط اصلی تولید اتانول از مواد لیگنوسلولزی [۱۴]

.

۵_ پیش‌تیمار

خواص ذاتی مواد لیگنوسلولزی بومی، آن‌ها را در برابر حمله آنزیمی مقاوم می‌کند[۹]. هدف از پیش تصفیه حذف لیگنین و همی سلولز، کاهش بلورینگی سلولز و افزایش تخلخل مواد است. پیش تصفیه باید شرایط زیر را برآورده کند: (۱) تشکیل قندها یا توانایی تشکیل قند متعاقباً با هیدرولیز آنزیمی را بهبود بخشد. (۲) از تخریب یا از دست دادن کربوهیدرات جلوگیری کنید. (۳) از تشکیل محصولات جانبی بازدارنده برای فرآیندهای هیدرولیز و تخمیر بعدی جلوگیری کنید. و (۴) مقرون به صرفه باشد[۱۵].

از آنجایی که مواد لیگنوسلولزی بسیار پیچیده هستند، پیش تصفیه آنها نیز ساده نیست. بهترین روش و شرایط پیش تیمار بستگی زیادی به ساختار مواد لیگنوسلولزی دارد. کریستالی بودن سلولز، سطح قابل دسترس و محافظت آن توسط لیگنین و همی سلولز، درجه پلیمریزاسیون سلولز و درجه استیل شدن همی سلولزها از عوامل اصلی تاثیرگذار بر سرعت تخریب بیولوژیکی لیگنوسلولزها توسط آنزیم‌ها هستند[۹].



شکل ۴_ تأثیر پیش تیمار بر دسترسی به آنزیم‌های تجزیه کننده [۹]

www.SID.ir

Archive of SID

۶_ انواع روش‌های پیش تیمار

۶_۱_ پیش‌تیمار فیزیکی

هدف از پیش تیمارهای فیزیکی افزایش سطح ویژه قابل دسترس مواد لیگنوسلولزی به آنزیم‌ها با کاهش اندازه سوبسترای یا بر هم زدن نظم ساختاری آنها است. انواع مختلفی از فرآیندهای فیزیکی، مانند خرد کردن مکانیکی (خرد کردن و آسیاب کردن) و تابش (اشعه گاما، پرتو الکترونی یا مایکروویو) برای بهبود قابلیت هضم مواد لیگنوسلولزی استفاده شده است[۱۶].

۶_۱_۱_ خرد کردن مکانیکی

خرد کردن مکانیکی می‌تواند مواد لیگنوسلولزی را به اندازه‌های مختلف (از میکرومتر تا میلی متر) آسیاب کند. در میان این فرآیندهای خرد کردن مکانیکی، خرد کردن یا/و آسیاب کردن برای پراکنده کردن مواد لیگنوسلولزی بزرگ به قطعات کوچک و تسهیل فرآیندهای پیش تصفیه زیر مورد نیاز است. پس از خرد کردن یا/و آسیاب کردن، می‌توان از روش‌های مختلف آسیاب (فرز گلوله‌ای، آسیاب دو رول، آسیاب چکشی، آسیاب کلوئیدی و آسیاب انرژی ویبرو) برای آسیاب زیست توده لیگنوسلولزی به پودر ریز استفاده کرد. آسیاب می‌تواند به طور قابل توجهی اندازه ذرات و درجه تبلور مواد لیگنوسلولزی را کاهش دهد و در نتیجه هیدرولیز آنزیمی آنها را با افزایش زمان آسیاب بهبود بخشد. با این حال، مصرف انرژی در خرد کردن مکانیکی ارتباط نزدیکی با اندازه ذرات نهایی مواد لیگنوسلولزی دارد. بنابراین، انرژی ورودی نسبتاً بالایی برای دستیابی به نرخ هیدرولیز آنزیمی بالا و بازده قند قابل تخمیر لازم است، که آسیاب را از نظر اقتصادی امکان پذیر نمی‌کند[۱۶].

۶_۱_۲_ تابش

تابش همچنین برای بهبود هیدرولیز آنزیمی مواد لیگنوسلولزی استفاده شده است. از آنجایی که تابش نمی‌تواند همی سلولزها یا لیگنین را از مواد لیگنوسلولزی حذف کند یا اندازه ذرات آنها را کاهش دهد، به طور کلی به عنوان کمک به سایر فرآیندهای پیش تصفیه استفاده می‌شود. گزارش شده است که پیش تیمارهای شیمیایی با کمک مایکروویو مؤثرتر از پیش تیمارهای شیمیایی گرمایشی معمولی هستند. اگرچه پیش تیمار پرتودهی تأثیر مثبتی بر بهبود قابلیت هضم مواد لیگنوسلولزی نشان داد، اما هزینه نصب برای کاربردهای صنعتی بسیار گران است. بنابراین، به جز برای خرد کردن اولیه یا/و آسیاب کردن، سایر فرآیندهای فیزیکی به دلیل هزینه‌های بالای آنها به ندرت مورد استفاده قرار می‌گیرند[۱۶].

۶_۲_ پیش تیمار شیمیایی

آنزیم‌ها نمی‌توانند بدون پیش‌تیمار شیمیایی، مواد لیگنوسلولزی را به طور موثری به قندهای قابل تخمیر تبدیل نمایند[۱۷].

۶_۲_۱_ پیش تیمار قلیایی

پیش تیمار قلیایی متداول‌ترین روشی است که برای حذف لیگنین و همی سلولزها از مواد لیگنوسلولزی و پراکنده کردن مواد لیگنوسلولزی زیست توده به الیاف لیگنوسلولزی استفاده می‌شود. در طول پیش تیمار قلیایی، پیوندهای استری در همی سلولز و لیگنین به راحتی تحت شرایط قلیایی شکسته می‌شوند. پیوندهای اتری در همی سلولزها و لیگنین نیز می‌توانند در دماهای نسبتاً بالا از بین بروند. شکاف این پیوندها به طور قابل توجهی باعث حل شدن همی سلولز و لیگنین می‌شود و در نتیجه سلولز در معرض آنزیم‌ها قرار می‌گیرد. معرف‌های قلیایی مختلفی مانند NaOH، Ca(OH)2، KOH، Na2CO3 و آمونیاک آبی برای پیش تصفیه بسیاری از مواد لیگنوسلولزی استفاده شده است. در بین این معرف‌های قلیایی، NaOH و Ca(OH)2 بیشترین استفاده را دارند[۱۶].

پیش تیمار قلیایی می‌تواند ساختار مواد لیگنوسلولزی را از طریق دو روش تغییر دهد:

۱) متورم کردن سلولز که در دمای پایین اتفاق میافتد

www.SID.ir

Archive of SID

۲) حذف لیگنین و همی سلولز که در دمای بالا اتفاق میافتد.

سلولز را می‌توان در دمای پایین (حدود ۱۵ درجه سانتیگراد) در محلول‌های آبی NaOH متورم یا حل کرد. پس از تورم، ساختار کریستالی سلولز از بین می‌رود که منجر به کاهش قابل توجهی در تبلور زیست توده لیگنوسلولزی می‌شود[۱۶].

ژائو و همکاران (۲۰۰۸) رفتارهای هیدرولیز آنزیمی پیش تیمار شده با NaOH آبی و NaOH/اوره آبی در دماهای مختلف (15c، 23c و 60c) را بررسی کردند. نتایج نشان داد که راندمان هیدرولیز آنزیمی پیش تیمار شده در دمای ۱۵ درجه سانتیگراد بسیار بیشتر از آنهایی بود که در دماهای بالا پیش تیمار شده بودند، و این نشان می‌دهد که توانایی تورم بالای سلولز در NaOH آبی یا NaOH آبی / اوره در دمای پایین احتمالاً منجر به دسترسی بالای مواد لیگنوسلولزی به آنزیم‌ها و باعث افزایش بازده هیدرولیز آنزیمی می‌شود.

پیش تیمار قلیایی در دمای بالا، لیگنین و همی سلولزها را به قطعات محلول تجزیه می‌کند و سلولز بیشتری را در معرض آنزیم‌ها قرار می‌دهد. کاه جو پیش تیمار شده با سدیم آبی (0/5-2/0٪) در دمای ۱۰۵ درجه سانتیگراد به مدت ۱۰ دقیقه منجر به حذف حداکثر 84/8٪ لیگنین و حذف 79/5% همی سلولز شد[۱۶].

Ca(OH)2 که آهک نیز نامیده می‌شود، برای پیش تصفیه مواد لیگنوسلولزی مختلف برای هیدرولیز آنزیمی بیشتر استفاده شده است. در مقایسه با پیش تیمار آبی NaOH، پیش تصفیه آهک به دلیل بازیابی آسان آن در واکنش با CO2 هزینه کمتر و مزایای زیست محیطی بهتری دارد[۱۶].

۶_۲_۲_ پیشتیمار اسیدی

از آنجایی که پیوندهای گلوکوزیدی همی سلولزها و سلولز به اسید حساس هستند، می‌توان از پیش تیمار اسیدی برای حل شدن همی سلولزهای جزئی از مواد لیگنوسلولزی و بهبود بیشتر دسترسی آنزیم‌ها به سلولز استفاده کرد. اسیدهای غلیظ و رقیق شده برای پیش تیمار مواد لیگنوسلولزی مختلف استفاده شده است. با این حال، پیش تیمارهای اسید غلیظ احتمالاً باعث تخریب شدید سلولز، غلظت بالای بازدارنده‌ها و خوردگی جدی تجهیزات می‌شوند، بنابراین اسیدهای غلیظ جذابیت کمتری دارند. اسیدهای معدنی رقیق شده مختلفی مانند H2SO4، HCl، H3PO4 و HNO3 برای پیش تیمار مواد لیگنوسلولزی مختلف استفاده شده است[۱۶].

به جز اسیدهای معدنی، برخی از اسیدهای آلی مانند اسیدهای فرمیک، استیک، پروپیونیک، فوماریک، مالیک و اگزالیک نیز برای پیش تصفیه مواد لیگنوسلولزی استفاده شده است. به دلیل اسیدیته نسبتاً کم و حلالیت بالای لیگنین، غلظت نسبتاً بالایی از اسیدهای آلی معمولاً برای پیش تصفیه مواد لیگنوسلولزی استفاده می‌شود[۱۶].

۶_۲_۳_ روش اکسیداسیون جهت حذف لیگنین

روش اکسیداسیون جهت حذف لیگنین یک روش رایج مورد استفاده در پرداخت خمیر کاغذ است. به طور کلی، O2، O3، H2O2، ClO2، NaClO و Cl2 را می‌توان به عنوان معرف اکسیداسیون استفاده کرد. در طی فرآیند جداسازی اکسیداتیو، معرف‌های اکسیداسیون تعداد زیادی رادیکال آزاد می‌کنند که منجر به تکه تکه شدن اکسیداتیو قابل توجه و حذف لیگنین از ساختار لیگنوسلولزی می‌شود.

کاه گندم و چاودار پیش تیمار شده با O3 می‌تواند به طور قابل توجهی محتوای لیگنین خود را کاهش دهد، در حالی که تخریب کمی از همی سلولزها و از دست دادن ناچیز سلولز در طول فرآیند اکسیداسیون جهت حذف لیگنین مشاهده شد . (García-Cubero et al 2009) بازده هیدرولیز آنزیمی تا ۸۹٪ و ۵۷٪ برای کاه گندم و چاودار پیش تیمار شده با O3 در مقایسه با بازده هیدرولیز آنزیمی بدون پیش تیمار که برابر ۲۹٪ و ۱۶٪ بود افزایش پیدا کرد. روش اکسیداسیون جهت حذف لیگنین معمولاً در شرایط نسبتاً ملایم انجام می‌شود و ترکیبات بازدارنده به سختی در طول فرآیند اکسیداسیون تولید می‌شوند. با کمک معرف‌های اکسیداسیون، تقریباً تمام لیگنین را می‌توان از مواد لیگنوسلولزی با باقیمانده اکثر سلولزها و

www.SID.ir

Archive of SID

همی سلولزها حذف کرد، که برای به حداکثر رساندن بازیابی قندهای قابل تخمیر مساعد است. با این حال، از آنجایی که هزینه اکسیداسیون جهت حذف لیگنین بسیار بالاتر از پیش تیمارهای قلیایی یا اسیدی سنتی است، روش اکسیداسیون جهت حذف لیگنین معمولاً به عنوان کمکی به سایر پیش تیمارها، به ویژه پیش تیمارهای قلیایی، برای حذف لیگنین باقیمانده در مواد لیگنوسلولزی استفاده می‌شود[۱۶].

۶_۲_۴_ روش حلال‌های آلی

در روش حلال‌های آلی، حلال‌های آلی عمدتاً برای استخراج لیگنین از مواد لیگنوسلولزی استفاده می‌شوند که می‌تواند حجم منافذ و سطح قابل دسترس مواد لیگنوسلولزی را افزایش داده و محتوای لیگنوسلولزی را به میزان قابل توجهی کاهش دهد. بسیاری از حلال‌های آلی مانند اتانول، متانول، استون، اسید آلی، پراسید آلی، استون و اتیلن گلیکول، برای پیش تصفیه مواد لیگنوسلولزی مختلف استفاده شده‌اند[۱۶].

در مقایسه با سایر پیش تیمارهای شیمیایی، این فرآیند مزایای زیادی دارد، مانند بازیابی آسان حلال با تقطیر، اثرات زیست محیطی کم، و بازیابی لیگنین با کیفیت بالا به عنوان یک محصول جانبی. لیگنین با کیفیت بالا را می‌توان در بسیاری از زمینه‌ها مانند آنتی اکسیدان ها، پخش کننده‌های زیستی، فوم‌های پلی اورتان و رزین‌های اپوکسی استفاده کرد. اگرچه بیشتر حلال‌های مورد استفاده در این فرآیند می‌توانند از راکتور بازیافت شوند تا هزینه عملیاتی کاهش یابد اما قیمت بالا و خطرات بالقوه حمل حجم زیادی از حلال‌های آلی، استفاده از این فرآیند را محدود می‌کند[۱۶].

۶_۲_۵_ پیش تصفیه مایعات یونی (I Ls)

مایعات یونی (ILs) نمک‌هایی هستند که معمولاً از کاتیون‌های آلی بزرگ و آنیون‌های معدنی کوچک تشکیل شده‌اند. خواص ILs ها را می‌توان با تنظیم اجزای تشکیل دهنده کاتیون‌ها و آنیون‌ها تغییر داد. برخی از ILs ها حلال‌های قدرتمندی برای مواد لیگنوسلولزی هستند که می‌توانند سلولز یا زیست توده لیگنوسلولزی را حل کرده و محلول‌های همگن تشکیل دهند. از آنجایی که آنزیم‌ها به سختی در ILs ها زنده می‌مانند، هیدرولیز آنزیمی سلولز را نمی‌توان مستقیماً در ILs ها انجام داد. بنابراین، محلول‌های همگن حاوی مواد لیگنوسلولزی به طور کلی در ضد حلال‌های ILs برای تهیه زیست توده لیگنوسلولزی بازسازی می‌شوند. مواد لیگنوسلولزی بازسازی شده از ILs ها همیشه بلورینگی بسیار کمتر و دسترسی بالاتر به آنزیم‌ها را نسبت به مواد پیش‌تیمار نشده نشان می‌دهند.

برای مواد لیگنوسلولزی حاوی لیگنین، به دلیل اینکه اجزا به شدت در هم آمیخته و به هم چسبیده‌اند، شرایط پیش تصفیه شدیدتری برای حل این مواد لیگنوسلولزی در ILs ها مورد نیاز است. در ضمن اکثر ILs ها بسیار گران هستند[۱۶].

۶_۳_ پیش‌تیمار فیزیکی-شیمیایی

۶_۳_۱_ روش انفجاری با بخار

روش انفجاری با بخار یکی از متداول‌ترین روش‌های فیزیکوشیمیایی مورد استفاده برای پیش تصفیه مواد لیگنوسلولزی است. در طول روش انفجاری با بخار، مواد لیگنوسلولزی خرد شده به مدت چند ثانیه (به عنوان مثال ۳۰ ثانیه) تا چند دقیقه (به عنوان مثال ۲۰ دقیقه) در معرض بخار اشباع با فشار بالا در دمای بالا (بین ۱۶۰ تا ۲۶۰ درجه سانتی گراد) قرار می‌گیرند و سپس فشار فوراً به فشار اتمسفر کاهش می‌یابد. مواد لیگنوسلولزی حجیم با آزاد شدن سریع فشار به الیاف جدا شده منفجر می‌شوند. در طی این فرآیند، همی سلولزها و لیگنین را می‌توان به درجات مختلفی از مواد لیگنوسلولزی تجزیه و حذف کرد[۱۶].

افزایش دما تا حد معینی می‌تواند به طور مؤثر قندهای همی سلولزی را آزاد کند. با این حال، از دست دادن قند به طور پیوسته با افزایش بیشتر دما افزایش می‌یابد که منجر به کاهش بازیابی کل قند می‌شود. رویز و همکاران انفجار بخار را برای

www.SID.ir

Archive of SID

پیش تصفیه ساقه‌های آفتابگردان قبل از هیدرولیز آنزیمی در دمایی در محدوده ۱۸۰ تا ۲۳۰ درجه سانتیگراد مورد مطالعه قرار دادند. بالاترین عملکرد گلوکز در ساقه‌های آفتابگردان پیش تیمار شده با بخار در دمای ۲۲۰ درجه سانتی گراد به دست آمد، در حالی که بالاترین بازیابی همی سلولز در دمای پیش تیمار ۲۱۰ درجه سانتی گراد به دست آمد[۹].

نمونه‌های کاه گندم پیش تیمار شده با بخار در دمای ۱۷۰ تا ۲۲۰ درجه سانتیگراد برای بررسی رفتارهای هیدرولیز آنزیمی آنها استفاده شد (هورن و همکاران، ۲۰۱۱). نتایج نشان داد که حداکثر بازده هیدرولیز آنزیمی پس از انفجار بخار در دمای ۲۱۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۰ دقیقه به دست آمد. اگرچه بازده گلوکز مشابهی را می‌توان تحت شرایط شدیدتر نیز به دست آورد، بازدارنده‌هایی مانند ترکیبات معطر و محصولات جانبی کم‌آب تحت شرایط انفجار بخار شدید تشکیل شدند که بر فرآیند تخمیر بعدی تأثیر بدی گذاشت. بنابراین، یک مرحله شستشو برای سم زدایی لازم است. شستشو با آب می‌تواند محتویات بازدارنده را در مواد لیگنوسلولزی منفجر شده با بخار کاهش دهد که برای فرآیندهای هیدرولیز آنزیمی و تخمیر مفید است[۱۶].

از آنجایی که تعداد زیادی از هیدرولیز آنزیمی و بازدارنده‌های تخمیر تحت شرایط انفجار بخار شدید تشکیل شده‌اند، معرف‌های آغشته‌کننده مختلفی برای بهبود جداسازی همی سلولزها در شرایط انفجار بخار نسبتاً ملایم استفاده شده‌اند. در میان انواع معرف‌های اشباع کننده، SO2 و H2SO4 به طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته‌اند. مارتین و همکاران (۲۰۰۲) هیدرولیز آنزیمی و تخمیرپذیری باگاس نیشکر آغشته به SO2 و H2SO4 را که توسط انفجار بخار در دمای ۲۰۵ درجه سانتیگراد به مدت ۱۰ دقیقه پیش تیمار شده بود بررسی کردند. بازده بالاتر زایلوز و قند کل برای باگاس نیشکر آغشته به SO2 به دست آمد، در حالی که عملکرد گلوکز بالاتر اما عملکرد قند کل کمتر برای باگاس آغشته به H2SO4 مشاهده شد. H2SO4 هیدرولیز پلی ساکاریدها را تسریع کرد و تشکیل هیدرولیز آنزیمی و مهارکننده‌های تخمیر را کاتالیز کرد. با این حال، محتویات نسبتاً کمی از بازدارنده‌ها در هیدرولیزهای باگاس نیشکر آغشته به SO2 و غیر اشباع مشاهده شد[۱۶].

۶_۳_۲_ پیش تصفیه آب داغ مایع (هیدروترمال)

مواد لیگنوسلولزی در آب داغ مایع[1] یکی از روش‌های پیش تصفیه هیدروترمال است که چندین دهه پیش برای پیش تصفیه مواد لیگنوسلولزی به کار رفته است[۹]. دمای هیدروترمال معمولاً در محدوده وسیعی از ۱۶۰ تا ۲۴۰ درجه سانتیگراد است[۱۶].

صنایع خمیر کاغذ آب تحت فشار بالا می‌تواند به داخل زیست توده نفوذ کند، سلولز را هیدراته کند و همی سلولز و بخشی از لیگنین را حذف کند. مزیت اصلی عدم افزودن مواد شیمیایی و عدم نیاز به مواد مقاوم در برابر خوردگی برای راکتورهای هیدرولیز در این فرآیند است. کاهش اندازه مواد اولیه یک عملیات بسیار پر انرژی برای حجم عظیمی از مواد در مقیاس تجاری است. نیازی به کاهش اندازه در پیش تیمار LHW وجود ندارد. علاوه بر این، فرآیند نیاز بسیار کمتری به مواد شیمیایی برای خنثی سازی هیدرولیز تولید شده دارد و در مقایسه با بسیاری از فرآیندها مانند پیش تصفیه اسید رقیق، مقادیر کمتری از بقایای خنثی سازی تولید می‌کند. کربوهیدرات‌های همی سلولز به صورت الیگوساکاریدهای محلول در مایع حل می‌شوند و می‌توانند از فراکسیون‌های سلولزی نامحلول و لیگنین جدا شوند. LHW می‌تواند سطح قابل دسترس و حساس سلولز را بزرگتر کرده و آن را برای آنزیم‌های هیدرولیتیک قابل دسترس تر کند[۹].

۶_۳_۳_ روش انفجاری آمونیاک(AFEX)

در فرآیند AFEX، مواد لیگنوسلولزی در دمای حدود ۶۰ تا ۱۰۰ درجه سانتیگراد و فشار بالا (۲۵۰۳۰۰ psi) برای مدتی در معرض آمونیاک مایع قرار می‌گیرند و سپس فشار به طور ناگهانی آزاد می‌شود. آمونیاک مایع باعث تورم لیگنوسلولز و تغییر

[1] LHW

www.SID.ir

Archive of SID

ساختار بلوری سلولز از سلولز اصلی I به سلولز III می‌شود. آزاد شدن سریع فشار باعث اختلال فیزیکی و کاهش کریستالی مواد لیگنوسلولزی می‌شود[۱۶].

یکی از مزایای عمده پیش تصفیه AFEX عدم تشکیل برخی از انواع محصولات جانبی بازدارنده است که در سایر روش‌های پیش تصفیه مانند فوران‌ها در پیش تصفیه اسید رقیق و انفجار بخار تولید می‌شوند. با این حال، بخشی از قطعات فنلی لیگنین و سایر مواد استخراجی دیواره سلولی ممکن است بر روی سطح سلولزی باقی بماند. بنابراین، شستشو با آب ممکن است برای حذف بخشی از این اجزای بازدارنده ضروری باشد، اگرچه میزان فاضلاب حاصل از فرآیند را افزایش می‌دهد. با این حال، استفاده از فرآیند AFEX در مقایسه با برخی از فرآیندهای دیگر دارای معایبی است. AFEX روی زیست توده‌ای که دارای لیگنین کمتری است مؤثرتر است و پیش تیمار AFEX در مقایسه با سایر فرآیندهای پیش تصفیه مانند پیش تیمار اسید رقیق، همی سلولز را به طور قابل توجهی حل نمی‌کند. علاوه بر این، آمونیاک باید پس از پیش تصفیه برای کاهش هزینه و حفاظت از محیط زیست بازیافت شود[۹].

۶_۳_۴_ روش انفجاری CO_2

CO_2 یک حلال مهم استخراج تجاری و صنعتی با مزایای بسیاری از جمله هزینه کم، غیر سمی بودن، غیر قابل اشتعال بودن، بازیابی آسان و اثرات زیست محیطی کم است. CO_2می‌تواند از طریق فضاهای میانی مثل گاز پخش شود و مواد را مانند مایع حل کند[۱۶].

لیگنین زدایی با دی اکسید کربن در فشارهای بالا می‌تواند توسط حلال‌های کمکی مانند اتانول-آب یا اسید استیک-آب بهبود یابد و می‌تواند به طور مؤثر حذف لیگنین را افزایش دهد. مولکول‌های دی اکسید کربن باید از نظر اندازه با مولکول‌های آب و آمونیاک قابل مقایسه باشند و باید بتوانند در منافذ کوچک قابل دسترسی به مولکول‌های آب و آمونیاک نفوذ کنند[۹].

۶_۴_ روش بیو لوژیکی

میکروارگانیسم‌ها همچنین می‌توانند برای تیمار لیگنوسلولزها و افزایش هیدرولیز آنزیمی استفاده شوند. میکروارگانیسم‌های مورد استفاده معمولاً لیگنین و همی سلولز را تجزیه می‌کنند اما بخش بسیار کمی از سلولز را تجزیه می‌کنند، زیرا سلولز نسبت به سایر قسمت‌های لیگنوسلولز در برابر حمله بیولوژیکی مقاوم‌تر است[۹].

میکروارگانیسم‌هایی مانند قارچ‌های قهوه‌ای، سفید و نرم پوسیده برای تجزیه لیگنین و همی سلولز مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در میان این قارچ‌ها، قارچ‌های پوسیده سفید پرمصرف‌ترین میکروارگانیسم‌ها هستند. قارچ‌های پوسیده سفید مختلفی مانند: Ceriporiopsis ،Cyathus stercoletus ،Ceriporia lacerata ،Phanerochaete crysosporium subvermispora، Pycnoporus cinnabarinus و Pleurotus ostreatus برای پیش تیمار مواد لیگنوسلولزی مختلف استفاده شده‌اند. آنزیم‌های اصلاح‌کننده لیگنین، مانند لاکاز، لیگنین پراکسیدازها، و پراکسیدازهای منگنز تولید شده از قارچ‌های پوسیده سفید، اثرات آشکاری بر تخریب لیگنین نشان دادند[۱۶].

۷_ مقایسه انواع روش‌های پیش تیمار مواد لیگنوسلولزی

برای چندین دهه، فرآیندهای مختلف پیش تصفیه برای بهبود قابلیت هضم آنزیمی مواد لیگنوسلولزی مختلف توصیف و بررسی شده است. تمام این فرآیندهای پیش تصفیه برای کاهش مقاومت لیگنوسلولزی به آنزیم‌ها عمدتاً از طریق کاهش محتوای لیگنین و همی سلولز، افزایش سطح در دسترس، و کاهش بلورینگی سلولز، افزایش تخلخل یا تغییر ساختار لیگنین انجام می‌شود. اثرات اصلی این فرآیندهای پیش تصفیه بر ترکیبات شیمیایی و ساختار مواد لیگنوسلولزی در جدول ۲ خلاصه و نشان داده شده است. مزایا و معایب این فرآیندهای پیش تصفیه نیز در جدول ۳ خلاصه شده و نشان داده شده است. به طور کلی، پیش تیمارهای شیمیایی، به ویژه پیش تیمارهای قلیایی و اسیدی، می‌توانند به طور مؤثر همی سلولزها و لیگنین

www.SID.ir

Archive of SID

موجود در مواد لیگنوسلولزی را با هزینه کم حذف کنند. فرآیندهای پیش تصفیه فیزیکوشیمیایی می‌توانند همی سلولزها را حل کنند، ساختار لیگنوسلولز را مختل کنند و سطح ویژه قابل دسترس مواد لیگنوسلولزی را به آنزیم‌ها با اثرات زیست محیطی کم افزایش دهند. اگرچه برخی از روش‌های پیش تصفیه مانند آسیاب، فرآیند لال‌های آلی و پیش تصفیه ILS ها نیز می‌توانند قابلیت هضم مواد لیگنوسلولزی را به طور قابل توجهی بهبود بخشند اما هزینه‌های عملیاتی بالای آنها کاربرد تجاری آنها را به شدت محدود می‌کند[۱۶].

جدول ۲_ اثرات فرآیندهای مختلف پیش تصفیه بر ترکیبات و ساختار مواد لیگنوسلولزی [۱۶]

روش‌های پیش تیمار	حذف لیگنین	حذف همی‌سلولز	افزایش سطح دسترسی	تبلور زدایی سلولز	افزایش تخلخل	تولید بازدارنده‌ها
خرد کردن	_	_	H	H	_	L
پیش‌تیمار قلیایی	H	H	H	_	H	L
پیش‌تیمار اسیدی	M	H	H	_	M	H
روش اکسیداسیون جهت حذف لیگنین	H	_	_	_	H	L
روش حلال‌های آلی	H	L	H	_	M	L
مایعات یونی (ILs)	M	L	H	H	H	L
روش انفجاری با بخار	L	H	H	L	H	H
پیش‌تیمار هیدروترمال	M	H	M	_	M	H
روش انفجاری آمونیاک (AFEX)	M	L	H	H	H	L
روش انفجاری CO2	L	L	H	_	H	L
روش بیولوژیکی	H	M	H	_	H	L

H: اثر بالا؛ M: اثر متوسط؛ L: اثر کم

www.SID.ir

Archive of SID

جدول ۳_ مزایا و معایب عمده فرآیندهای پیش تصفیه برای پیش تصفیه مواد لیگنوسلولزی [۱۶]

روش‌های پیش تیمار	مزایای عمده	معایب عمده
خرد کردن	سطح ویژه قابل دسترسی را افزایش می‌دهد و بلورینگی را کاهش می‌دهد	مصرف انرژی بالا
پیش‌تیمار قلیایی	کاهش محتوای لیگنین و همی سلولز و کاهش هزینه	آلودگی بالا و هزینه بازیافت شیمیایی بالا
پیش‌تیمار اسیدی	کاهش محتوای همی سلولز و کاهش هزینه	مشکل بازیابی مواد شیمیایی
روش اکسیداسیون جهت حذف لیگنین	حذف مؤثر لیگنین	هزینه بالای مواد سفید کننده
روش حلال‌های آلی	جداسازی و بازیابی لیگنین با کیفیت بالا	قیمت بالای حلال‌های آلی
مایعات یونی (ILs)	بلورینگی لیگنوسلولز را به طور مؤثر کاهش می‌دهد	هزینه بالای IL ها
روش انفجاری با بخار	حل شدن همی سلولزها به ساختار لیگنین و صرفه اقتصادی نیز دارد	هزینه تجهیزات بالا و تولید بازدارنده
پیش‌تیمار هیدروترمال	همی سلولزها را حل کرده و قندها را از همی سلولزها بازیابی می‌کند	هزینه تجهیزات بالا
روش انفجاری آمونیاک (AFEX)	باعث متورم شدن سلولز و افزایش سطح ویژه در دسترس می‌شود	هزینه بالای تجهیزات و آمونیاک
روش انفجاری CO2	سطح ویژه قابل دسترسی را افزایش می‌دهد	هزینه تجهیزات بالا
روش بیولوژیکی	لیگنین و همی سلولز را تجزیه می‌کند	دوره طولانی قبل از درمان

۸_ نتیجه گیری

با توجه به مقاومت قوی بومی مواد لیگنوسلولزی، فرآیندهای مختلف پیش تصفیه به طور جامع برای غلبه بر این مقاومت با آزادسازی عواملی که هیدرولیز آنزیمی آنها را محدود می‌کنند، بررسی می‌شوند. با این حال، یک فرآیند پیش تصفیه مناسب از نظر اقتصادی و زیست محیطی برای تولید پایدار اتانول زیستی سلولزی ایجاد نشده است. یک پیش تیمار مناسب نه تنها باید قابلیت هضم مواد لیگنوسلولزی را تا حد زیادی بهبود بخشد، بلکه بازیابی لیگنین و همی سلولزها را نیز تسهیل کند. پیش تیمارهای ترکیبی احتمالاً مزایای خود را ترکیب می‌کنند و هزینه آنها را در تولید بیواتانول سلولزی کاهش می‌دهند، که پتانسیل زیادی برای کاربرد در مقیاس بزرگ در پالایشگاه زیستی نشان می‌دهد.

www.SID.ir

Archive of SID

۹_ منابع:

[1] "bab6ec000d786c9c4dd5ec641495c42480a7db54 @ www.ecolib.ir." [Online]. Available: https://www.ecolib.ir/2358/انرژی-های-تجدیدپذیر-و-اهمیت-آن‌ها-در-ا/.

[2] L. Axelsson, M. Franzén, M. Ostwald, G. Berndes, G. Lakshmi, and N. H. Ravindranath, "Perspective: Jatropha cultivation in southern India: Assessing farmers' experiences," *Biofuels, Bioprod. Biorefining*, vol. 6, no. 3, pp. 246–256, 2012, doi: 10.1002/bbb.

[3] M. O. S. Dias, A. V. Ensinas, S. A. Nebra, R. Maciel Filho, C. E. V. Rossell, and M. R. W. Maciel, "Production of bioethanol and other bio-based materials from sugarcane bagasse: Integration to conventional bioethanol production process," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 87, no. 9, pp. 1206–1216, 2009, doi: 10.1016/j.cherd.2009.06.020.

[4] N. Kumar *et al.*, "Chemosphere Anaerobic digestion of sugarcane bagasse for biogas production and digestate valorization," *Chemosphere*, vol. 295, no. January, p. 133893, 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.133893.

[5] F. Mohammadi, A. Roedl, M. A. Abdoli, M. Amidpour, and H. Vahidi, "Life cycle assessment (LCA) of the energetic use of bagasse in Iranian sugar industry," *Renew. Energy*, vol. 145, pp. 1870–1882, 2020, doi: 10.1016/j.renene.2019.06.023.

[6] T. Bhaskar, B. Bhavya, R. Singh, D. V. Naik, and A. Kumar, "Thermochemical Conversion of Biomass to Biofuels," pp. 51–77, 2011, doi: 10.1016/B978-0-12-385099-7.00003-6.

[7] A. Manuscript, "Green Chemistry," no. 207890.

[8] "wikipedia," *wikipedia*.

[9] M. J. Taherzadeh and K. Karimi, *Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production : A Review*. 2008.

[10] A. Nzihou, B. Stanmore, N. Lyczko, and D. Pham, "The catalytic effect of inherent and adsorbed metals on the fast / fl ash pyrolysis of biomass : A review," *Energy*, vol. 170, pp. 326–337, 2019, doi: 10.1016/j.energy.2018.12.174.

[11] P. Kumar, D. M. Barrett, M. J. Delwiche, and P. Stroeve, "Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production," pp. 3713–3729, 2009.

[12] K. Kucharska, P. Rybarczyk, I. Hołowacz, and R. Łukajtis, "Pretreatment of Lignocellulosic Materials as Substrates for Fermentation Processes," pp. 1–32, doi: 10.3390/molecules23112937.

[13] "67553 @ www.intechopen.com." [Online]. Available: https://www.intechopen.com/chapters/67553.

[14] E. H. Processes and F. O. R. Ethanol, *Enzyme-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: a review*, vol. 2. 2007.

[15] Y. Sun and J. Cheng, "Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production : a review q," vol. 83, pp. 1–11, 2002.

[16] S. Sun, S. Sun, X. Cao, and R. Sun, "Bioresource Technology The role of pretreatment in improving the enzymatic hydrolysis of lignocellulosic materials," *Bioresour. Technol.*, 2015, doi: 10.1016/j.biortech.2015.08.061.

[17] H. Motamedi, A. Hedayatkhah, and M. A. Bahnamiry, "A review of Bioethanol production through biomass bioprocessing," *Hum. Environ.*, no. 49, 2019.

www.SID.ir