

جداسازی لیگنین با فرآیند لیگنوبوست و تهیه مشتق سولفون دار شده محلول در آب از لیگنین موجود در مایع پخت سیاه سودای باگاس

چکیده

یکی از منابع مهم لیگنین، مایع پخت سیاه موجود در کارخانه‌های خمیر کاغذ سازی است که با توجه به حجم بالای مایع پخت تولید شده تیمار آن هم از نظر اقتصادی و هم از نظر محیط‌زیستی اهمیت زیادی دارد. لیگنین قلیایی به دلیل نامحلول بودن در آب و عدم واکنش‌پذیری، کاربردهای صنعتی محدودی دارد. بنابراین برای افزایش دامنه کاربردهایش نیازمند اصلاح شیمیایی است. این تحقیق با هدف بررسی اصلاح شیمیایی لیگنین و تبدیل آن به فرآورده‌های محلول در آب انجام گرفته است. در این تحقیق ابتدا لیگنین موجود در مایع پخت سودای باگاس با فرآیند لیگنوبوست جدا شد و سپس فرآیند سولفونیشن با استفاده از سولفیت سدیم در سه شرایط واکنشی متفاوت (دمای ۷۵ درجه سانتیگراد و زمان ۶ ساعت، دمای ۹۰ درجه سانتیگراد و زمان ۶ ساعت و دمای ۹۰ درجه سانتیگراد و زمان ۴ ساعت) انجام شد. تغییرات ساختاری لیگنین با استفاده از دستگاه طیف سنج مادون قرمز (FTIR)، وزن مولکولی با استفاده از کروماتوگرافی اندازه‌طردی (SEC)، رفتار حرارتی توسط آنالیز گرما وزن سنجی (TGA) و عناصر مشتقات محلول در آب از طریق دستگاه آنالیز عنصری (CHNS) اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد که لیگنین‌های سولفون شده از نظر مقدار گروه‌های سولفونات با لیگنین اصلاح نشده متفاوت هستند و دارای مقادیر بیشتری از گروه سولفونات هستند. همچنین وزن مولکولی، انحلال‌پذیری و پایداری حرارتی لیگنین‌های سولفون شده به دلیل وجود گروه‌های سولفونات نسبت به لیگنین اصلاح نشده افزایش یافت.

واژگان کلیدی: لیگنین قلیایی، سولفونیشن، سدیم سولفیت، FTIR، لیگنوبوست، انحلال‌پذیری.

زینب خراسانی^۱
علی عبدالخانی^{۲*}
یحیی همزه^۳
فریبرز مومن بیک^۴
سحاب حجازی^۵

^۱ دانش آموخته دکتری گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

^۲ دانشیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

^۳ استاد گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

^۴ استادیار دانشکده شیمی، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران

^۵ دانشیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

مسئول مکاتبات:

abdolkhani@ut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۹/۲۴

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۱/۰۹

مقدمه

در فرآیند تولید خمیر کاغذ است [۱]. ترکیبات شیمیایی موجود در مایع پخت سیاه کارخانه‌های خمیر کاغذسازی بستگی به ماده اولیه به‌کاربرده شده (سوزنی‌برگ، پهن‌برگ یا گیاهان غیرچوبی) و همچنین شرایط موجود در مرحله خمیرکاغذسازی دارد [۲]. مایع پخت سیاه یک ترکیب منحصربه‌فرد از پلیمرهای زیستی و یک منبع انرژی

مایع پخت سیاه^۱ فرآورده جانبی فرآیند خمیرکاغذ-سازی^۲ و محلولی رقیق از لیگنین تخریب‌شده، پلی-ساکاریدها، مواد استخراجی و مواد شیمیایی مورد استفاده

^۱ Black liquor

^۲Pulping

استخراج شده از مایع پخت سیاه می‌تواند به‌عنوان سوخت جامد یا فرآورده‌های زیستی متنوع به‌کار رود. برای تولید فرآورده‌های با ارزش افزوده بالا، لیگنین باید از مایع پخت سیاه فرآیند خمیرکاغذ سازی جدا شود [۷-۸]. روش‌های مختلفی برای جداسازی و خالص‌سازی لیگنین از مایع پخت سیاه وجود دارد. این روش‌ها بر اساس تفاوت انحلال‌پذیری و وزن مولکولی لیگنین بنا شده‌اند و شامل استخراج لیگنین با اسید (اسید سولفوریک)، استخراج کربن دی‌اکسید، اولترافیلتراسیون غشایی^۴ و جداسازی از طریق خشک‌کردن پاششی^۵ است. بر پایه این روش‌های ساده فرایندهای صنعتی جداسازی لیگنین اخیراً پیشنهاد و در مقیاس صنعتی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. این فرایندها با عناوین تجاری لیگنوبوست^۶ و فرآیند لیگنوفر^۷ معرفی شده‌اند در فرآیند لیگنوبوست لیگنین موجود در مایع پخت سیاه با استفاده از دی‌اکسید کربن و اسید سولفوریک ته نشین و جداسازی می‌شود. هزینه‌های اجرایی به واسطه استفاده کمتر از اسید سولفوریک کاهش می‌یابد و همچنین درجه خلوص و بازده لیگینی بدست آمده نسبت به انواع دیگر لیگنین بیشتر است. [۹-۱۷].

لیگنین می‌تواند به‌عنوان ماده اولیه برای تولید وانیلین، فنول‌ها، کربن‌های فعال و غیره به‌کار رود و یا از طریق فرآیند تبدیل به گاز^۸ به گازهای قابل احتراق مثل هیدروژن، متان و کربن مونوکسید تبدیل شود [۴]. در میان فرآورده‌های مختلف ناشی از لیگنین بدون شک لیگنوسولفونات‌ها مهم‌ترین مشتق تجاری شده هستند [۱۰-۱۱]. برخلاف خود لیگنین، لیگنوسولفونات یک محصول محلول در آب است. این پلیمر آنیونی دارای گروه‌های سولفونیک است که دارای کاربردهای مختلفی همچون سیال روان‌کننده در گل حفاری چاه‌های نفت، عامل پراکنده‌ساز در صنعت سیمان و سرامیک و استحکام بخش بتن‌ها، رنگ‌دانه در مرکب چاپ و صدها کاربرد دیگر است [۱۲]. لیگنوسولفونات به‌صورت تجاری از طریق

تجدیدپذیر در دسترس است [۳]. مقدار مواد جامد مایع پخت سیاه متغیر است و این درحالی است که لیگنین تقریباً ۳۰ تا ۴۵٪ از کل ترکیبات جامد را تشکیل می‌دهد [۴]. ساختار زنجیرهای جانبی، ساختارهای آروماتیک متراکم لیگنین به همراه دیگر ساختارهای مشتق شده از لیگنین، این ماده را نسبت به تخریب بیولوژیکی مقاوم می‌سازد. روش متداول عمل‌آوری مایع پخت سیاه، تغلیظ و سوزاندن آن در بخش بازیابی کارخانه‌های خمیرکاغذسازی برای تولید انرژی و بازیابی مواد شیمیایی غیر آلی است. اما سوزندان لیگنین نه تنها نیازمند ظرفیت و هزینه بالا است، بلکه باعث مشکلات محیط زیستی در طول فرآیند نیز می‌شود [۵]. در حال حاضر، دفع مایع پخت سیاه یا عمل‌آوری آن یکی از مشکلات اصلی کارخانه‌های خمیر کاغذی است که از پسماندهای لیگنوسولوزی و گیاهان غیرچوبی به‌عنوان ماده اولیه استفاده می‌کنند [۶]. از سوی دیگر، استفاده از انرژی‌های فسیلی فقط محدود به مصرف در صنایع یا سوخت خودرو نیست. امروزه حجم بالایی از نیازهای روزمره ما را مواد شیمیایی تشکیل می‌دهد که از مشتقات نفتی هستند، بسیاری از مواد شیمیایی از آفت‌کش گرفته تا پلاستیک که دنیای مدرن برای بقای خود نیازمند استفاده از آن‌هاست، از ترکیبات مختلف نفت خام حاصل می‌شوند. اما محدودیت منابع فسیلی از یک سو و افزایش آلودگی محیط‌زیستی ناشی از کاربرد نفت خام از سوی دیگر استفاده از منابع تجدیدپذیر را روزبه‌روز با اهمیت‌تر و گسترده‌تر نموده است. همین امر سبب شده که لیگنین به‌عنوان ماده طبیعی تجدیدپذیر و در دسترس مورد توجه واقع شود. سالانه حدود ۲۰۰ میلیون تن مایع پخت سیاه در دنیا تولید می‌شود که معادل حدود ۷۰ میلیون تن لیگنین است. فاکتور کلیدی برای کاربرد گسترده این مقدار لیگنین در صنایع مختلف امکان جداسازی این ماده با خلوص مناسب است. لیگنین به سبب مواضع واکنشی^۲ فراوان (گروه‌های فنولی و هیدروکسیل آلیفاتیک) یک گزینه قابل توجه برای اصلاح و ارزش‌آفرینی^۳ از طریق تبدیل به فرآورده‌های با ارزش افزوده بالاست. لیگنین

⁴Membrane ultrafiltration

⁵Spray drying

⁶Lignoboost

⁷Lignoforce

⁸Gasification

¹Condensed aromatic structures

²Reactive sites

³Valorization

[۱۶]. Fatehi و همکاران (۲۰۱۵) در پژوهشی تولید لیگنین محلول در آب را از مایع پخت سیاه خمیر کرافت پهن برگ و از طریق فرآیند سولفومتیلیشن با استفاده از فرمالدهید و سدیم سولفیت بررسی کردند. لیگنین اصلاح شده به عنوان عامل پراکنده‌ساز در صنعت سیمان استفاده شد و قابلیت پراکندگی سیمان را تا حد دو برابر افزایش داد [۱۷]. با انجام فرآیند سولفومتیلیشن مقدار گروه‌های سولفونیک افزایش و انحلال‌پذیری بهبود یافت. همچنین محصول نهایی قابلیت پراکندگی بسیار خوبی داشت. این تحقیق با هدف اصلی ایجاد ارزش افزوده و تنوع محصول در کارخانه‌های خمیر کاغذسازی داخلی انجام شد. هدف از این تحقیق جداسازی لیگنین از مایع پخت سیاه سودای باگاس و تهیه مشتق سولفون دار شده محلول در آب از لیگنین جداسازی شده و اندازه‌گیری ویژگی‌های کاربردی و ساختاری فرآورده‌های تهیه شده از لیگنین بود. در این مطالعه برای اولین بار امکان جداسازی لیگنین مایع پخت سیاه سودای باگاس با فرآیند لیگنوبوست و همچنین امکان تهیه فرآورده‌ی سولفون دار شده از لیگنین سودای باگاس بررسی می‌شود. همچنین ویژگی‌های ساختاری و شیمیایی فرآورده تهیه شده اندازه‌گیری می‌شود.

مواد و روش‌ها

مایع پخت سیاه مورد استفاده در این تحقیق، مایع پخت سیاه به‌دست‌آمده از پخت قلیایی سودای باگاس است که از کارخانه کاغذسازی پارس تهیه شد. همچنین برای انجام فرآیندها از گاز دی اکسید کربن شرکت هوامایع زاگرس، اسید سولفوریک (۹۸٪)، اسید هیدروکلریک (۳۷٪)، هیدروکسید سدیم (NaOH) از شرکت قطران شیمی، سدیم سولفیت از شرکت مرک و رزین کاتیونی و آنیونی از شرکت پرولاپت استفاده شد.

دستگاه‌های مورد استفاده در آزمایش

طیف‌سنجی مادون قرمز^۱

جهت بررسی تغییرات ساختاری لیگنین طی واکنش-های اصلاحی از دستگاه FTIR مدل Mattson Galaxy 6020 استفاده شد. طیف FTIR با وضوح 4 cm^{-1} و تعداد

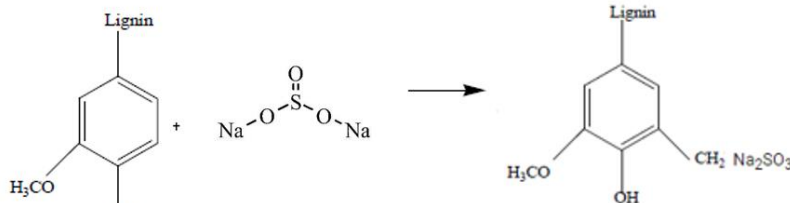
فرایند سولفیت اسیدی تولید می‌شوند. متأسفانه، طی دهه‌های اخیر تعداد فرآیندهای خمیرسازی سولفیت و ظرفیت هریک از این فرآیندهای خمیرسازی در جهان محدود شده و این امر موجب کاهش تولید لیگنوسولفونات شده است. لیگنین به‌دست‌آمده از فرآیندهای قلیایی با وجود فراوانی، آب‌گریز و فاقد ویژگی‌های شیمیایی لیگنوسولفونات‌ها است [۱۷]. لیگنین قلیایی به دلیل نامحلول بودن در آب و عدم واکنش‌پذیری کاربردهای صنعتی محدودی دارد. بنابراین برای افزایش دامنه کاربردهایش نیازمند اصلاح شیمیایی است. کاربردهای نهایی لیگنین قلیایی از طریق افزایش انحلال‌پذیری اش در آب می‌تواند گسترده شود [۱۳]. لیگنین به روش شیمیایی اصلاح شده به عنوان پراکنده‌ساز (بتن، رنگ لباس)، چسب، محلول‌کننده‌ها (در سرکه و روغن)، عامل کی-لیت‌ساز (نفوذ روغن، بهبوددهنده در صنایع غذایی، مواد خام برای تولید شیمیایی)، وانیلین، دی‌متیل سولفوکساید، ساخت تانن‌ها، چرم، کربن فعال کاربرد دارد. لیگنین حاصل از فرایند خمیرسازی سودا نسبت به ماده اولیه لیگنوسولوزی، پتانسیل واکنش‌گری بیشتری دارد. علت این امر، هیدرولیز قلیایی، گسستن پیوندهای آریل اتر در جریان لیگنین زدایی، دارا بودن وزن ملکولی کمتر و مقادیر بیشتر گروه‌های عاملی فعال مانند گروه‌های هیدروکسیل فنلی و آلیفاتیک است. [۱۴]. Paula و همکاران (۲۰۱۰) در تحقیقی غلظت لیگنین ته‌نشین شده با استفاده از فرایند لیگنوبوست را از مایع پخت سیاه کرافت بررسی کردند و دریافتند که اندازه‌گیری غلظت با روش کلارون نتایج دقیق تری در اختیار قرار خواهد داد [۹]. Dalimova و همکاران (۱۹۹۸) در تحقیقی فرآیند سولفومتیلیشن لیگنین دیوکسان حاصل از ساقه گیاه پنبه را به‌منظور تولید لیگنین قابل‌حل در آب بررسی کردند. نتایج نشان داد که در لیگنین سولفومتیل شده تعداد گروه‌های هیدروکسیل، متوکسیل و کربونیل کاهش می‌یابد [۱۵]. Wu و همکاران (۲۰۱۲) در تحقیقی فرآیند اکسیداسیون و سولفومتیلیشن لیگنین قلیایی استخراج شده از ساقه ذرت را بررسی کردند و به این نتیجه رسیدند که لیگنین قلیایی اکسید شده گروه‌های هیدروکسیل فنلی و واکنش‌پذیری بیشتری از نوع اکسید نشده دارد

^۱Fourier-transform infrared spectroscopy

جداسازی و تهنشینی لیگنین از مایع پخت سیاه موجود با استفاده از فرآیند لیگنوبوست (دی‌اکسید کربن و اسید سولفوریک) انجام گرفت. ابتدا مایع پخت سیاه در یک بشر درب دار با استفاده از گاز دی‌اکسیدکربن تا رسیدن PH به ۱۰ اشباع شد و سپس PH محلول مورد نظر با استفاده از اسید سولفوریک ۹۸٪ به ۲ رسانده شد و لیگنین ته نشین شده پس از عبور از صافی و شستشو با آب مقطر با استفاده از خشک کن پاششی به صورت پودر جامد بدست آمد [۷].

سولفونیشن لیگنین

در این فرآیند ۲ گرم (۱/۲۵ mmol) لیگنین اصلاح نشده بر مبنای وزن خشک با ۰/۲ گرم (۱/۵۹ mmol) سولفیت سدیم بر مبنای وزن خشک (نسبت جرمی سولفیت سدیم به لیگنین ۰/۱) در سه شرایط واکنشی مختلف، دمای ۷۵ درجه سانتیگراد و زمان ۶ ساعت، دمای ۹۰ درجه سانتیگراد و زمان ۶ ساعت و دمای ۹۰ درجه سانتیگراد و زمان ۴ ساعت ترکیب شد. تمامی واکنش‌ها در حلال آب و با استفاده از بالون سه دهانه ۵۰۰ ml و همزن مغناطیسی با سرعت ۳۰۰ دور بر دقیقه و با استفاده از ترمومتر و گراهام کندانسور زیر هود انجام شد. pH محلول با استفاده از NaOH ۰/۵ مولار ۱۰ تنظیم شد و محلول تا دمای مورد نظر گرم شد. سپس سولفیت سدیم و سود واکنش نیافته با استفاده ستون رزین کانیونی و آنیونی جدا شد و فرآورده حاصل با استفاده از خشک کن انجمادی به پودر جامد تبدیل شد [۷].



شکل ۱- طرحی از فرآیند سولفونیشن لیگنین [۷].

اسکن ۲۰ در دقیقه و طول موج بین ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ cm^{-1} اندازه گیری شد.

کروماتوگرافی اندازه طردی^۱

جهت کنترل وزن مولکولی ماده اولیه و فرآورده‌ها جهت تعیین وزن مولکولی ماده اولیه و فرآورده‌ها از دستگاه HPLC Knauer مدل Smartline استفاده شد.

آنالیز گرماوزن‌سنجی^۲

جهت بررسی مقاومت حرارتی نمونه‌ها برای انجام این آزمون از دستگاه TGA 601 مدل Leco استفاده شد. نمونه‌هایی با وزن تقریبی ۵ تا ۷ میلی‌گرم از تیمارهای مورد مطالعه تهیه و در دستگاه TGA قرار داده شد. نمونه‌ها از دمای ۲۵ تا ۶۰۰ درجه سانتیگراد و با سرعت ۱۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه گرم شدند. این آزمون در مجاورت گاز نیتروژن با نرخ جریان ۳۵ میلی‌لیتر بر دقیقه انجام شد.

آنالیز عنصری^۳:

تعیین مقدار عناصر کربن، هیدروژن، نیتروژن و گوگرد برای مطالعه میزان موفقیت فرآیندهای سولفون‌دار کردن امری لازم و ضروری است. برای تعیین این عناصر از دستگاه CHNS مدل Vario EL III استفاده شد.

روش‌ها

جداسازی لیگنین

^۱Size-exclusion chromatography

^۲Thermogravimetric analysis

^۳Elemental analysis

انحلال پذیری

برای تعیین انحلال پذیری در آب، ۰/۲ گرم لیگنین در ۲۰ میلی لیتر آب مقطر توسط مگنت مغناطیسی با سرعت ۱۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۲ ساعت در حمام آب ۳۰ درجه سانتیگراد هم زده شد [۱۷]. سپس نمونه ها به مدت ۵ دقیقه و با سرعت ۱۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ شدند. بخش محلول جدا و بخش نامحلول به مدت ۲۴ ساعت در آن ۶۰ درجه سانتیگراد قرار داده شد. انحلال پذیری مطابق با معادله ۱ بدست آمد.

$$\text{انحلال پذیری } (\%) = \frac{\text{وزن لیگنین حل شده}}{\text{وزن لیگنین اولیه}} = \text{معادله (۱)}$$

همچنین، به منظور تعیین انحلال پذیری لیگنین در pH ۱-۱۴، ۰/۱ مول بر لیتر محلول HCl در ۵۰ میلی-گرم بر لیتر محلول آبی لیگنین در حال همزده شدن اضافه شد. pH ای که در آن محلول شروع به ته نشینی کرد با استفاده از pH متر یادداشت شد [۱۶].

نتایج و بحث

انحلال پذیری

نتایج مربوط به انحلال پذیری در جدول ۱ نشان داده شده است. به طور کلی انحلال پذیری لیگنین در آب

بستگی به مقدار گروه های آبدوست آن دارد. اتصال گروه های سولفونات به لیگنین آبدوستی آن را افزایش می دهد. لیگنین اصلاح نشده و لیگنین اصلاح شده هردو در مقادیر PH بالا انحلال پذیرند و کاهش PH تا ۱۰ منجر به نامحلول شدن لیگنین اصلاح نشده می شود. اما لیگنین های سولفون شده در PH زیر ۲ به صورت نامحلول در می آیند. Wu و همکاران (۲۰۱۲) گزارش کردند با توجه به اینکه مقدار شاخص لگاریتمی تفکیک اسیدی (PKa) برای گروه سولفونیک اسید معادل ۲/۸ است، بنابراین گروه سولفونات موجود در لیگنین اصلاح شده در PH زیر ۲ به شکل پروتونه شده در می آید و همین امر موجب کاهش انحلال پذیری لیگنین اصلاح شده در PH زیر ۲ خواهد شد. در PH بالای ۲ گروه سولفونات دپروتونه است و همین امر موجب آبدوستی و در نهایت انحلال پذیری لیگنین سولفون دار شده می شود [۱۶]. با انجام فرآیند اصلاح شیمیایی یا همان سولفونیشن به دلیل وجود گروه های سولفونات انحلال پذیری افزایش یافته است و همچنین در این رابطه دما و زمان اثر مثبت داشته اند به این معنی که با افزایش دما و زمان واکنش، انحلال پذیری به دلیل افزایش گروه های سولفونات افزایش بیشتری داشته است و در این رابطه زمان اثر مثبت بیشتری داشته است و دلیل افزایش انحلال پذیری از ۴۰ به ۹۱ درصد نیز زمان بیشتر در انجام فرآیند سولفونیشن لیگنین می باشد. [۱۷].

جدول ۱ - مقادیر انحلال پذیری لیگنین و مشتقات محلول در آب آن

| نام نمونه | انحلال پذیری (%) | pH ته نشینی |
|--|------------------|-------------|
| لیگنین شاهد | ۲۰ | ۹ |
| لیگنین سولفون دار شده (دمای ۷۵ درجه و زمان ۶ ساعت) | ۸۰ | ۲ |
| لیگنین سولفون دار شده (دمای ۹۰ درجه و زمان ۶ ساعت) | ۹۱ | ۲ |
| لیگنین سولفون دار شده (دمای ۹۰ درجه و زمان ۴ ساعت) | ۴۰ | ۲ |

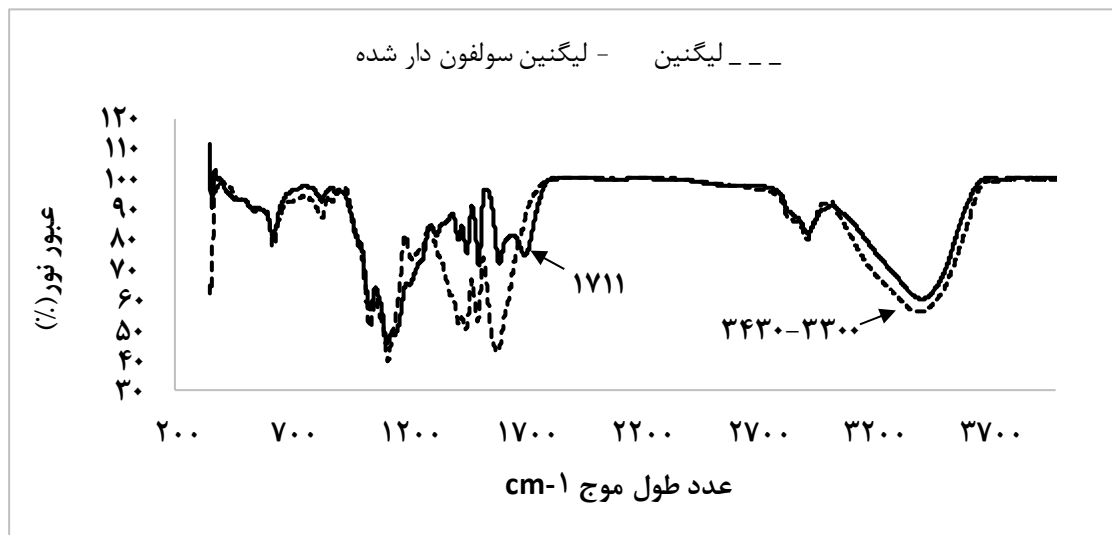
اصلاح نشده و لیگنین های اصلاح شده دارای الگوی عمومی تقریباً یکسان است. شکل های ۲ تا ۴ نشان می دهد ساختار لیگنین های مطالعه شده، پس از اصلاح شیمیایی، تغییر زیادی نمی کند و فقط از شدت بعضی

طیف سنجی مادون قرمز (FTIR)

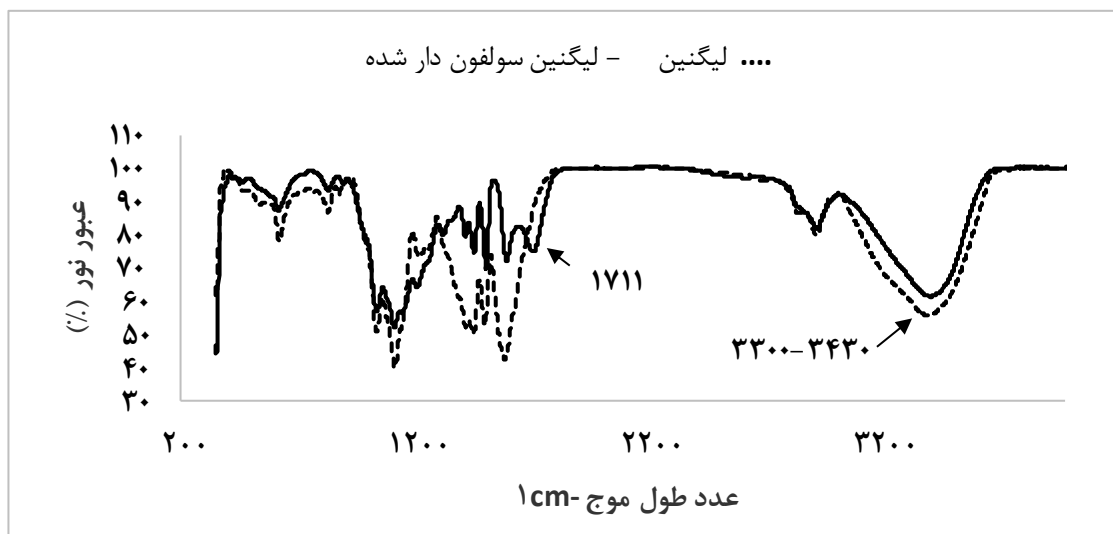
تغییرات ساختاری لیگنین های اصلاح نشده و لیگنین های اصلاح شده در شکل های ۲ تا ۴ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود طیف های لیگنین

پیک‌ها کاسته و بر شدت برخی پیک‌ها افزوده می‌شود. نتایج آزمون FTIR لیگنین خام و لیگنین‌های اصلاح شده نشان می‌دهد پیک پهن و قوی در طول موج ۳۴۰۰-۳۴۳۰ مربوط به گروه‌های هیدروکسیل فنلی لیگنین است که در لیگنین اصلاح شده نسبت به لیگنین اصلاح نشده شدت کمتری می‌یابد. در لیگنین‌های سولفون شده جذب در طول موج ۲۹۴۰ که نشان‌دهنده ارتعاش پیوند C-H در CH_2 است نسبت به لیگنین اصلاح نشده افزایش داشته است. همچنین پیک موجود در طول موج ۱۶۰۰ مربوط به پیوند C=C است که در لیگنین خام شدت بیشتری دارد.

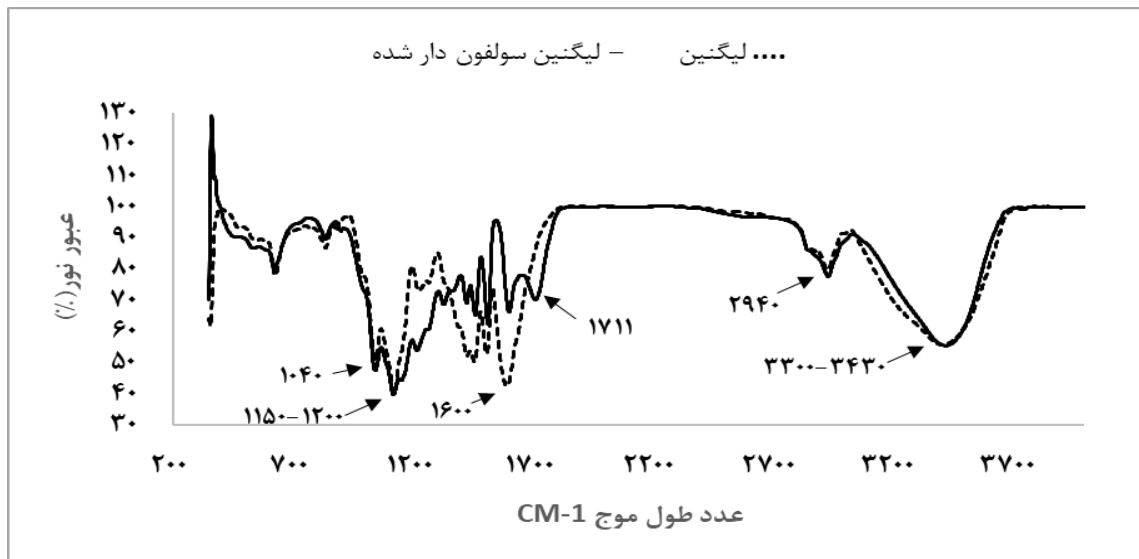
پیک موجود در طول موج ۱۷۱۱ که مربوط به کشش پیوند C=O می‌باشد در لیگنین سولفون شده شدت بیشتری نسبت به لیگنین خام دارد [۱۷]. همچنین افزایش شدت پیک‌ها در محدوده ۱۲۰۰ تا ۱۴۰۰ نشان‌دهنده کشش پیوند C-O در حلقه آروماتیک لیگنین و همچنین کشش پیوند C=O در واحد گویاسیل است. افزایش شدت پیک در محدوده ۱۱۵۰-۱۲۰۰ و ۱۰۴۰-۱۱۱۰ مربوط به حضور گروه‌های سولفونات می‌باشد که نشان‌دهنده اتصال گروه‌های سولفونات به لیگنین اصلاح شده است [۷].



شکل ۲- طیف FTIR لیگنین شاهد و لیگنین سولفون دار شده در دمای ۷۵ درجه سانتیگراد و ۶ ساعت



شکل ۳- طیف FTIR لیگنین شاهد و لیگنین سولفون دار شده در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد و ۶ ساعت



شکل ۴- طیف FTIR لیگنین شاهد و لیگنین سولفون دار شده در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد و ۴ ساعت

گزارشی اعلام کردند تیمار با سولفیت سدیم به دلیل گستردگی زنجیرها به طور کمی سبب تسریع در واکنش کندانس شدن لیگنین نیز می شود [۷]. همچنین با افزایش دمای واکنش از ۷۵ درجه سانتیگراد به ۹۰ درجه سانتیگراد و زمان از ۴ ساعت به ۶ ساعت در فرآیند سولفونیشن، وزن مولکولی به دلیل جایگزینی بیشتر گروه-های هیدروکسیل با گروه‌های سولفونات و هم چنین کندانس بیشتر لیگنین افزایش بیشتری یافته است.

توزیع وزن مولکولی

همان‌طور که در جدول ۲ مشاهده می شود وزن مولکولی لیگنین‌های سولفون شده در مقایسه با لیگنین اصلاح نشده افزایش قابل توجهی داشته است. در واقع با انجام فرآیند سولفونیشن وزن مولکولی لیگنین افزایش یافته است [۱۱-۷]. این افزایش در وزن مولکولی به دلیل جایگزینی گروه‌های هیدروکسیل با گروه‌های سولفونات می‌باشد [۱۷]. Inwood و همکاران نیز (۲۰۱۴) در

جدول ۲- مقادیر وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی لیگنین و مشتقات محلول در آب آن

| نام نمونه | میانگین وزنی وزن مولکولی (M_w) | میانگین عددی وزن مولکولی (M_n) | شاخص پراکندگی (M_w/M_n) | پیک وزن مولکولی |
|--|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------|-----------------|
| لیگنین شاهد | ۱۶۳۳ | ۱۴۵۶ | ۱/۱۲۲ | ۹۰۹۳ |
| لیگنین سولفون دار شده (۷۵ درجه و ۶ ساعت) | ۶۳۸۴ | ۹۸۰ | ۶/۵۱۲ | ۹۵۱۸ |
| لیگنین سولفون دار شده (۹۰ درجه و ۶ ساعت) | ۱۵۲۶۵ | ۳۶۹۶ | ۴/۱۳۰ | ۱۴۶۲ |
| لیگنین سولفون دار شده (۹۰ درجه و ۴ ساعت) | ۱۴۵۷۱ | ۵۰۰۱ | ۲/۹۱۴ | ۴۴۷۸ |

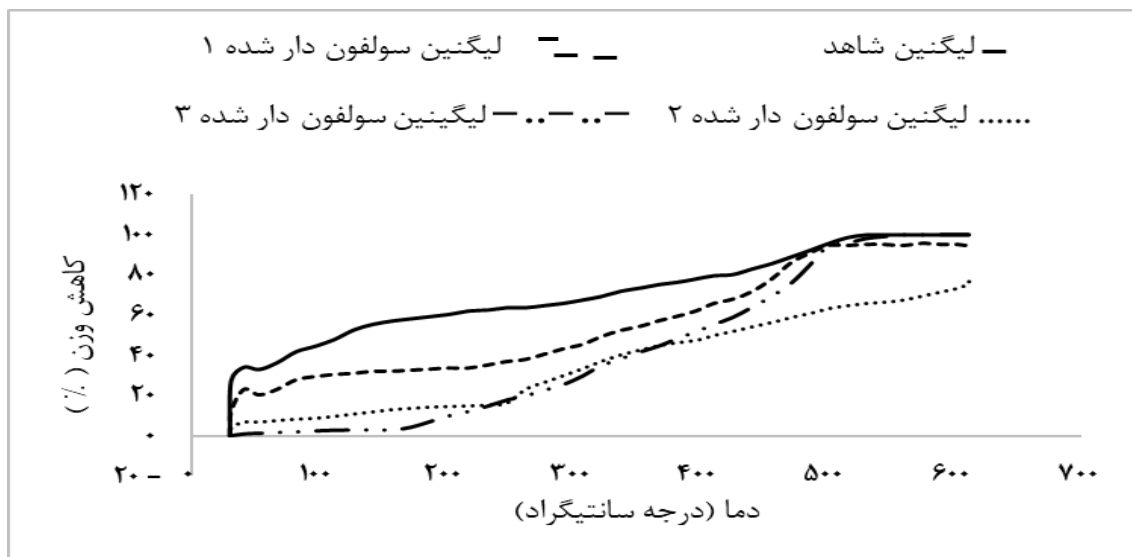
آغاز شده و لیگنین در دمای ۶۰۰ درجه تنها حدود ۶۰٪ از وزن خود را از دست داده است. Inwood و همکاران (۲۰۱۴) هم در بررسی فرآیند سولفونیشن لیگنین کرافت اعلام کردند گروه‌های سولفونات از پایداری حرارتی بالایی برخوردارند و همین امر موجب افزایش پایداری حرارتی لیگنین سولفون شده می شود. همچنین با افزایش دما و زمان واکنش در فرآیند سولفون دار کردن، افزایش در

آنالیز گرم‌وزن‌سنجی (TGA)

مقدار کاهش وزن نمونه‌ها در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود تخریب و کاهش وزن در لیگنین خام در همان دماهای اولیه آغاز و سپس افزایش یافته است و در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد لیگنین اصلاح نشده به طور کامل به خاکستر تبدیل شده است. اما در لیگنین سولفون شده تخریب در دماهای بالاتر

شود. البته این افزایش می تواند مرتبط با افزایش وزن مولکولی فرآورده‌ها نیز باشد [۷-۱۷].

مقدار گروه های سولفونات سبب افزایش اتصالات بین مولکولی و افزایش حجم مولکولی و در نتیجه باعث بالا رفتن پایداری لیگنین در دمای مشخص می



شکل ۵- نمودار کاهش وزن لیگنین شاهد و لیگنین سولفون دار شده ۱ (دمای ۷۵ و زمان ۶ ساعت)، سولفون دار شده ۲ (دمای ۹۰ و زمان ۶ ساعت) و سولفون دار شده ۳ (دمای ۹۰ و زمان ۴ ساعت)

سولفونیشن، برای تبدیل لیگنین به مشتقات محلول در آب با موفقیت انجام شده است. نتایج نشان داد که مقادیر سولفونات در لیگنین‌های اصلاح شده نسبت به لیگنین اولیه افزایش یافته است. همچنین در این رابطه اثر دما و زمان را نمی‌توان نادیده گرفت به طوری که با افزایش زمان واکنش مقدار گروه‌های سولفونات افزایش یافت و بررسی طیف FTIR نشان داد که فرایند اصلاح لیگنین با موفقیت انجام شده است. انحلال‌پذیری لیگنین اصلاح شده با افزایش دما و زمان واکنش در فرآیند سولفونیشن افزایش یافت. همچنین وزن مولکولی لیگنین بعد از انجام فرآیند سولفونیشن و به دلیل وجود گروه‌های سولفونات افزایش قابل توجهی داشت و با افزایش دما و زمان واکنش وزن مولکولی نیز افزایش بیشتری یافت و همین امر نیز موجب افزایش پایداری حرارتی لیگنین‌های بدست آمده شد. لیگنین به روش شیمیایی اصلاح شده به عنوان پراکنده-ساز (بتن، رنگ لباس)، چسب، محلول کننده‌ها (در سرکه و روغن)، عامل کی‌لیت ساز (نفوذ روغن، بهبود دهنده در صنایع غذایی، مواد خام برای تولید شیمیایی)، وانیلین، دی‌متیل سولفوکساید، ساخت تانن‌ها، چرم، کربن فعال و غیره کاربرد دارد.

تجزیه عنصری (Elemental analysis)

مقدار عناصر کربن، هیدروژن، نیتروژن و گوگرد لیگنین و مشتقاتش در جدول ۳ نشان داده شده است. بین لیگنین خام و لیگنین سولفون شده تفاوت زیادی از نظر مقدار گروه‌های سولفونات وجود دارد. همانطور که مشاهده می شود در لیگنین‌های اصلاح شده مقدار گروه های سولفونات افزایش و هیدروژن کاهش یافته است. همچنین نتایج نشان می‌دهد با افزایش مدت زمان واکنش مقدار گروه‌های سولفونات هم افزایش یافته است. در این راستا Fatehi و همکاران (۲۰۱۵) هم در بررسی فرآیند سولفومتیلیشن لیگنین کرافت گزارش کردند که با سولفونیشن لیگنین مقدار سولفور افزایش و هیدروژن کاهش یافته است [۱۷]. درصد اکسیژن با کم کردن جمع کربن، هیدروژن، نیتروژن و سولفور از ۱۰۰ به دست آمد. همچنین ارزش حرارتی لیگنین با استفاده از آنالیز عنصری بدست آمد [۱۶-۱۸].

نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از بررسی ویژگی‌های کاربردی و ساختاری لیگنین و مشتقاتش نشان داد که فرآیند

جدول ۳- مقادیر عناصر کربن هیدروژن سولفور و نیتروژن در لیگنین شاهد و مشتقات محلول در آب آن

| نام نمونه | C/N Ratio | Content (%) | ارزش حرارتی (HHV Mj kg ⁻¹) |
|---|-----------|-------------|--|
| لیگنین شاهد | ۹۱/۶۵ | N : ۰/۵۳۸ | ۱۹/۸۸۴ |
| | | C: ۴۹/۳۱ | |
| | | S: ۱/۷۶۷ | |
| | | H: ۵/۷۰۳ | |
| | | O: ۴۲/۶۸۲ | |
| لیگنین سولفون دار شده (۷۵ درجه و ۶ ساعت) | ۶۶/۴۴ | N: ۰/۷۴۳ | ۱۸/۶۳۷ |
| | | C: ۴۹/۳۷ | |
| | | S: ۳/۲۷۹ | |
| | | H: ۴/۴۵۸ | |
| | | O: ۴۲/۱۵ | |
| لیگنین سولفون دار شده (۹۰ درجه و ۶ ساعت) | ۸۳/۶۲ | N: ۰/۵۸۸ | ۱۸/۶۰۹ |
| | | C: ۴۹/۱۷ | |
| | | S: ۳/۵۰۲ | |
| | | H: ۴/۴۸۱ | |
| | | O: ۴۲/۲۵۹ | |
| لیگنین سولفون دار شده (۹۰ درجه و ۴ ساعت) | ۹۰/۲۳ | N: ۰/۵۴۴ | ۱۹/۵۷۶ |
| | | C: ۴۹/۰۹ | |
| | | S: ۳/۰۱۵ | |
| | | H: ۵/۳۴۳ | |
| | | O: ۴۲/۰۰۸ | |

منابع

- [1] Rastegarfar, N., Behrooz, R. and Bahramifar, N., 2011. Elimination of Phenol and Color from Pulping Black Liquor Using Electrocoagulation Process. *Journal of Water & Wastewater*, 2:45-52. (In Persian).
- [2] Cardoso, M., Domingos, O. and Passos, M., 2009. Chemical composition and physical properties of black liquors and their effects on liquor recovery operation in Brazilian pulp mills. *Fuel*, 88: 756-763.
- [3] Frederick W. J., Noopila, T. and Hupa M., 1991. Combustion Behaviour of Black Liquor at High Solids Firing, *Tappi Journal*, 74(12):163-170.
- [4] Jin, W., Tolba, R., Wen, J., Li, K. and Chen, A., 2013. Efficient extraction of lignin from black liquor via a novel membrane-assisted electrochemical approach. *Electrochimica Acta*, 107: 611- 618.
- [5] Hupa ,M. Solin, P. and Hyöty, P., 1987. Combustion Behaviour of Black Liquor Droplet. *Journal of Pulp and Paper Science*, 13(2).
- [6] Issa, R., Abou-Sekkina, M., Khedr, A. and Helece, W., 2011. New treatment of the black liquor produced from pulping of rice straw. *Chemical Physics*, 33: 2276-2278.

- [7] Inwood, J., 2014. Sulfonation of Kraft lignin to water soluble value added products. *Bioresources*, 13(1):53-70.
- [8] Vishtal, A. and Kraslawski, A., 2011. Challenges in industrial applications of technical lignins. *Bioresources*, 6(3): 3547-3568.
- [9] Paula, S., 2010. Precipitation of lignin from Kraft black liquor. *Bioresources*, 4(3): 3547-3568.
- [10] Agrawal, A., Kaushik, N. and Biswas, S., 2014. Derivatives and applications of lignin. *The SciTech Journal*, 1(7): 30-36.
- [11] Kamoun, A., Jelidi, A. and Chaabouni, M., 2003. Evaluation of the performance of sulfonated esparto grass lignin as a plasticizer–water reducer for cement. *Cement and Concrete Research*, 33: 995–1003.
- [12] Qian, Y., Deng, Y., Yi, C., Yu, H. and Qiu, X., 2011. Solution behaviors and dsorption characteristics of sodium lignosulfonate under different PH conditions. *Bioresources*, 6: 4695-4686.
- [13] He, W. and Fatehi, P., 2015. Preparation of sulfomethylated softwood Kraft lignin as a dispersant for cement admixture. *RSC Advances*, 10: 3-19.
- [14] kordkheili, H., Najafi, S., Behrooz, R. and Pizzi, A., 2015. Investigation Changes in Structure and Thermal Properties of Glyoxalated Soda and Kraft Lignin. *Journal of Forest and Wood Product*, 68: 169-179. (In Persian).
- [15] Dalimova, G. N., Madzhidova, V. E. and Abduazimov, Kh. A., 1998. sulfomethylation of lignin. *Chemistry of Natural Compounds*, 34(2): 179-181.
- [16] Wu, H., Chen, F., Feng, Q. and Yue, X., 2012. Oxidation and sulfomethylation of alkali lignin extracted from corn stalk. *BioResources*, 7(3): 2742-2751.
- [17] Konduri, M. and Fatehi, P., 2015. Production of water soluble hardwood Kraft Lignin via sulfomethylation using formaldehyde and sodium sulfite. *Sustainable Chemistry & Engineering*, 3(6): 1-34.
- [18] Jadidian, F., Talaeipoor, M., Mahdavi, S. and Hamassi, A.H., 2016. Evaluation of thermal energy and activated carbon production from bagasse pith. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 31(1):181-193. (In Persian).

Extraction of lignin with lignoboost process and production of water-soluble sulfonated derivatives from lignin of bagasse soda black liquor

Abstract

An important source of lignin is the spent pulping liquor, known as black liquor. Due to high volume produced of black liquor, its treatment is very important for economic and environmental reasons. Alkali lignin can be extracted from black liquor in pulping process to produce value-added chemicals, but its limited water solubility hampers its end-use applications. In this work, first, bagasse soda lignin was extracted from black liquor with lignoboost process and was modified with sodium sulfite under three different treatment conditions (75°C , 6 h and 90 °C , 6 h and 90 °C , 4 h) . The structure changes, and molecular weight, thermal behavior and elemental analysis of the product were, respectively, assessed by using FTIR, SEC, TGA and CHNS. The results showed the sulfonated lignins are different from unmodified lignin in the amount of sulfonate group and have more sulfonate groups. Also, the molecular weight, solubility and thermal behavior in sulfonated lignins were increased due to sulfonate group compared to the unmodified lignin.

Keywords: alkali lignin, sulfonation, sodium sulfite, lignoboost, FTIR, solubility.

Z. Khorasani¹
A. Abdolkhani^{2*}
Y. Hamzeh³
F. Momenbeik⁴
S. Hedjazi⁵

¹ Ph.D., Department of wood and paper science and technology, Faculty of natural resources, University of Tehran, Karaj, Iran

² Associate Prof., Department of wood and paper science and technology, Faculty of natural resources, University of Tehran, Karaj, Iran

³ Prof., Department of wood and paper science and technology, Faculty of natural resources, University of Tehran, Karaj, Iran

⁴ Assistant prof., Department of analytical chemistry, University of Isfahan, Isfahan, Iran

⁵ Associate Prof., Department of wood and paper science and technology, Faculty of natural resources, University of Tehran, Karaj, Iran

Corresponding author:
abdolkhani@ut.ac.ir

Received: 2018/12/15

Accepted: 2019/01/29