

## بازیابی لیگنین از لیکور سیاه کرافت به روش‌های پیش‌تیمار اکسیژن و دی‌اکسیدکربن

### چکیده

لیکورسیاه فرآورده جانبی خمیرسازی شیمیایی است و سالیانه حدود ۵۰۰ میلیون تن لیکورسیاه در کارخانه‌های خمیرکاغذ دنیا تولید می‌شود که حدود ۹۵ درصد آن برای مصرف سوخت و فقط ۲ درصد آن برای تولید محصولات ویژه باارزش افزوده بالاتر استفاده می‌گردد. به‌منظور بازیابی مؤثرتر لیگنین، رسوب اسیدی لیکورسیاه با استفاده از پیش‌تیمار تزریق گاز اخیراً مورد مطالعه قرار گرفته است. مطالعات انجام‌شده، مزیت روش تزریق گاز توسط دی‌اکسیدکربن به‌عنوان پیش‌تیمار را کاهش مصرف اسید-سولفوریک، افزایش بازده و خلوص لیگنین بیان داشته‌اند. کارخانه‌های خمیرکاغذ کشور پتانسیل بازیابی لیگنین را به که به‌عنوان سوخت سوزانده می‌شود را دارا می‌باشد، از این‌رو این تحقیق به‌منظور بررسی روش‌های نوین بازیابی لیگنین بر روی لیکورسیاه کرافت پهن‌برگان ایران انجام‌شده است. پیش‌تیمار با استفاده از تزریق دی-اکسیدکربن در روش لیگنوبوست و همچنین تزریق دومرحله‌ای اکسیژن-دی‌اکسید-کربن در روش لیگنوفورس تحت فشار ۲ بار و دمای ۸۰ درجه بر روی لیکورسیاه کرافت انجام شد، سپس pH توسط اسیدسولفوریک ۶ مولار به ۲-۳ کاهش یافت و لیگنین با استفاده از شستشو و فیلتراسیون به‌طور کامل بازیابی و در دمای ۵۰ درجه خشک شد. به‌منظور بررسی پایداری حرارتی، ساختار شیمیایی و مورفولوژی و ابعاد لیگنین بازیابی شده آزمون‌های TGA، FTIR، SEM و AFM انجام شد. همچنین میزان اسید مصرفی، بازده و میزان خاکستر محاسبه شد. مقدار اسید مصرفی و درصد خاکستر لیگنین بازیابی شده فرآیندهای تزریق گاز کمتر از روش رسوب اسیدی بدون تزریق گاز بوده است. علاوه بر این روش تزریق اکسیژن-دی‌اکسیدکربن بازده بالاتری را در مقایسه با تزریق دی‌اکسیدکربن نشان داد. نتایج FTIR ساختار شیمیایی مشابهی را در لیگنین‌های بازیابی شده به اثبات رساند. تصاویر AFM و SEM لیگنین تولیدشده به روش پیش‌تیمار تزریق دی‌اکسیدکربن ذرات بزرگتر و همچنین پایداری حرارتی بالاتری در مقایسه با تزریق اکسیژن-دی‌اکسیدکربن نشان داد.

**واژگان کلیدی:** لیکور سیاه پهن‌برگان، تزریق اکسیژن، تزریق دی‌اکسید کربن، لیگنین.

نجمه موسوی<sup>۱</sup>

نورالدین نظرنژاد<sup>۲</sup>

قاسم اسدیپور<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی دکتری صنایع خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران

<sup>۲</sup> دانشیار گروه صنایع چوب و فرآورده‌های سلولزی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران

<sup>۳</sup> دانشیار گروه صنایع چوب و فرآورده‌های سلولزی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران

مسئول مکاتبات:

[nazarnazhad91@gmail.com](mailto:nazarnazhad91@gmail.com)

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۱۲/۰۴

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۴/۰۵

لیکورسیاه فرآورده جانبی صنعت کاغذسازی می‌باشد و یکی از منابع مهم لیگنین تجاری محسوب

### مقدمه

در سال‌های اخیر، برای استفاده هرچه بیشتر از پلیمرهای طبیعی، به‌ویژه سلولز و لیگنین، به‌عنوان مواد تجدیدپذیر تلاش گسترده‌ای انجام شده است.

<sup>۱</sup> by product

اقتصادی مقرون‌به‌صرفه نیست [۷]. مشکل دیگر، انتشار ترکیبات سولفورسیاه شده (TRS) است. این ترکیبات شامل سولفید هیدروژن، متیل-مرکاپتان، دی‌متیل‌سولفید، دی‌متیل‌دی‌سولفید می‌باشد که دارای بوی قوی هستند و اثرات منفی بر سلامت و زندگی بشر خواهد گذاشت. از سویی دیگر، کاهش شدید pH موجب می‌شود ذرات لیگنین بسیار کوچک‌شده و فیلتراسیون آن با مشکل مواجه شود بر همین اساس فرآیندهای مختلفی برای کاهش مصرف اسید معدنی برای دستیابی به مقادیر pH بسیار پایین ابداع شدند که می‌توان به فرآیند لیگنوبوست<sup>۱</sup> [۸] و لیگنوفورس<sup>۲</sup> اشاره نمود [۴]. رسوب‌دهی لیگنین از لیکورسیاه با استفاده از اسیدهای معدنی و پیش‌تیمار دی‌اکسیدکربن، تحت عنوان فرآیند لیگنوبوست مطرح گردید که یک فرآیند جدید و مقرون‌به‌صرفه برای استخراج لیگنین از لیکورسیاه باکیفیت بالا می‌باشد. در روش لیگنو-فورس در مرحله اول تزریق اکسیژن انجام می‌شود و اکسیداسیون سولفور کاهش‌یافته منجر به کاهش انتشار TRS می‌گردد. از سویی دیگر اکسیداسیون به دلیل تولید آلدهید و اسید، مصرف قلیا را کاهش داده و موجب کاهش مصرف اسیدسولفوریک در مرحله رسوب‌دهی لیکورسیاه می‌گردد. Hubbe و همکاران (۲۰۱۹)، بیان داشتند پیش‌تیمار CO<sub>2</sub> موجب افزایش میزان رسوب لیگنین شده است و افزایش دما تا ۸۰ درجه سانتی‌گراد را در فیلتراسیون لیگنین مؤثر دانسته‌اند [۶]. Garcia و همکاران (۲۰۰۹) از روش تزریق CO<sub>2</sub> و اسیدسولفوریک در دمای ۷۰ درجه برای جداسازی لیگنین استفاده نمودند. همچنین جداسازی نمک‌های غیرمعدنی و ناخالصی‌ها با یک مرحله شستشو، صورت پذیرفت. تولید صنعتی لیگنین در دنیا رو به گسترش است طوری‌که در حال حاضر واحد صنعتی FPIinnovations در کانادا ۱۲/۵ کیلوگرم در ساعت لیگنین باکیفیت بالا تولید می‌کند. کارخانه‌های

می‌شود که با توجه به روش خمیرسازی به‌صورت قلیایی و سولفون شده در لیکورسیاه موجود می‌باشد. سالانه حدود ۵۰۰ میلیون تن لیکورسیاه در کارخانه‌های خمیرکاغذ دنیا تولید می‌شود که حدود ۹۵ درصد آن برای مصرف سوخت و فقط ۲ درصد آن برای تولید محصولات ویژه با ارزش افزوده بالاتر استفاده می‌گردد [۱]. با توجه به روش‌های مختلف خمیرسازی، سه نوع لیگنین کرافت، سولفیت و سودا قابل استحصال است. سالانه بیش از ۷۰ میلیون تن لیگنین از کارخانه‌های کاغذسازی استخراج می‌شود [۲]. Gao و همکاران (۲۰۱۹) تولید سالانه ۲۲۰ تن لیگنین را تا سال ۲۰۳۰ پیش‌بینی نموده‌اند [۳]. بنابراین جداسازی و استخراج لیگنین از این حجم پسماند لیگنوسولولزی راهکاری ارزشمند برای استفاده حداکثری از زیست‌توده می‌باشد. لیکور سودا و کرافت جزء لیگنین قلیایی محسوب می‌گردند. روش خمیرسازی سودا به‌صورت معمول در استخراج لیگنین از گیاهان غیرچوبی و خمیرسازی کرافت، مهم‌ترین روش پخت برای گونه‌های چوبی است. یون‌های OH<sup>-</sup> و HS<sup>-</sup> مواد شیمیایی فعال پخت کرافت در دمای ۱۷۰-۱۵۰ درجه سانتی‌گراد است. بعد از فرآیند پخت و جداسازی الیاف کاغذسازی، لیکورسیاه حاوی لیگنین حل‌شده و دیگر ترکیبات آلی و غیرآلی است [۴ و ۱]. pH، دما، نوع و غلظت یون‌های فلزی برخی از عوامل تأثیرگذار در جداسازی لیگنین از لیکورسیاه می‌باشد [۵]. روش‌های جداسازی لیگنین از لیکورسیاه، بر تفاوت وزن مولکولی یا قدرت انحلال‌پذیری لیگنین با سایر ترکیبات استوار است. لیگنین بازیابی شده از نظر ساختار شیمیایی و شکل فیزیکی ناهمگن می‌باشد [۶]. برای دستیابی به بازده بالاتر و ساختار همگن‌تر روش‌های مختلف جداسازی در چهار گروه کلی، رسوب‌دهی با کنترل pH، استخراج با کمک حلال، استخراج با استفاده از سیستم دوگانه حلال-آب و تکنولوژی غشا طبقه‌بندی می‌شوند [۱]. برای رسوب‌دهی لیگنین با استفاده از روش کاهش pH، استفاده از اسید معدنی رایج است ولی از جنبه

<sup>2</sup> Lignobost<sup>3</sup> Lignoforce

۲۰۰ گرم از لیکورسیاه کرافت مطابق با TDS مشخص شده و به منظور حذف ناخالصی‌ها با آب گرم رقیق شد. سپس از الک با مش ۲۰۰ عبور داده شد سپس بر روی مش ۴۰۰ جمع‌آوری شد. میزان این ناخالصی‌ها برای لیکور کرافت ۲/۴ درصد بوده و نیاز به رقیق‌سازی و خالص‌سازی داشته است. درصد بالای این ناخالصی‌ها الیاف کاغذ بوده است.

### رسوب ساده لیگنین

لیکور کرافت در حمام آبی به مدت یک ساعت در دمای ۸۰ درجه قرار داد شد و pH اولیه ثبت شد و پس از آن بشر حاوی لیکور از حمام آب خارج گردید. برای رسیدن به اسیدیته ۲ الی ۳، اسیدسولفوریک ۶ مولار به صورت تدریجی در دمای محیط، هم‌زمان به صورت دستی تحت هود آزمایشگاهی برای مکش بخارات ایجاد شده، به هنگام هم زدن اضافه گردید. سپس لیکور واکنش داده شده با اسید به مدت یک ساعت برای تکمیل واکنش مجدداً به حمام آبی انتقال داده شده. نمونه‌ها با کمک مکش پمپ خدا و کاغذ صافی فیلتر گردیدند و شستشوی لیگنین رسوب یافته تا رسیدن به pH آب زیر صافی به حد خنثی ادامه یافت و سپس کیک فیلتر شده در پتری دیش جهت هوا خشک شدن قرار داده شد.

### پیش تیمار تزریقی دی‌اکسید کربن و رسوب

#### لیگنین (Lignoboost)

مراحل آماده‌سازی لیکور و افزودن اسید مطابق آزمایش بالا بوده است با این تفاوت که پیش تیمار با دی‌اکسید کربن تحت فشار ۲ بار و حرارت ۸۰ درجه سانتی‌گراد هم‌زمان با هم زدن تا رسیدن به pH برابر ۹ صورت گرفت. افزودن اسیدسولفوریک ۶ مولار منجر به کاهش pH از ۹ به ۳ شد [۶].

### پیش تیمار تزریقی اکسیژن - دی‌اکسید کربن و

#### رسوب لیگنین (Lignoforce)

برای انجام این روش ابتدا برای کاهش pH تا حدود ۱۰ در حرارت ۸۰ درجه سانتی‌گراد، اکسیژن

خمیر و کاغذ کشور پتانسیل استفاده از لیکورسیاه که معمولاً به عنوان سوخت سوزانده می‌شود را دارا می‌باشند. اگرچه تحقیقات زیادی بر روی بازیابی لیگنین کرافت بومی به روش رسوب سنتی اسیدی در کشور انجام شده است، اما پیش تیمار تزریق گاز در رسوب‌دهی اسیدی و اثر آن روی لیکورسیاه کرافت ایران که حاوی پهن‌برگان منطقه هیرکانی - می‌باشد مطابق با روش‌های نوین بازیابی لیگنین، که در مقیاس صنعتی نیز به بهره‌برداری رسیده است صورت نپذیرفته است. از آنجاکه تزریق گاز می‌تواند به عنوان عامل تأثیرگذار در نرخ فیلتراسیون لیگنین با استفاده از رسوب‌گذاری اسیدی و خلوص و بازده لیگنین بازیابی شده باشد و همچنین کاهش اثرات منفی زیست‌محیطی ناشی از سوزاندن آن را به همراه خواهد داشت. بنابراین این تحقیق باهدف بازیابی لیگنین از لیکورسیاه بومی با استفاده از روش‌های نوین بازیابی، گامی مؤثر برای ایجاد ارزش افزوده به این ماده ارزشمند زیست تخریب-پذیر خواهد بود.

### مواد و روش‌ها

لیکورسیاه کرافت از کارخانه چوب و کاغذ ایران واقع در رضوان‌شهر استان گیلان تهیه شد. این کارخانه جهت تهیه خمیر کاغذ از گونه‌های پهن‌برگ داخلی استفاده می‌کند. اسیدسولفوریک ۹۷ درصد، از شرکت Schlau- Spain تهیه گردید. همچنین برای عملیات تزریق گاز از کپسول ده لیتری اکسیژن و دی‌اکسید کربن همراه با مانومتر برای تنظیم میزان خروج گاز استفاده شد. pH در طول آزمایش توسط دستگاه Trans- HP3040 ثبت گردید. برای اندازه‌گیری ماده جامد خشک کل (TDS) لیکور کرافت از استاندارد Tappi650 om-05 استفاده شد که معادل ۳۹/۴ درصد بوده است. آزمایش‌های به صورت سه تیمار بدون تزریق گاز، تزریق گاز دی‌اکسید کربن (Lignoboost) و تزریق اکسیژن - دی‌اکسید کربن (Lignoforce) و سه تکرار برای هر تیمار در نظر گرفته شد. بدین منظور برای هر تیمار

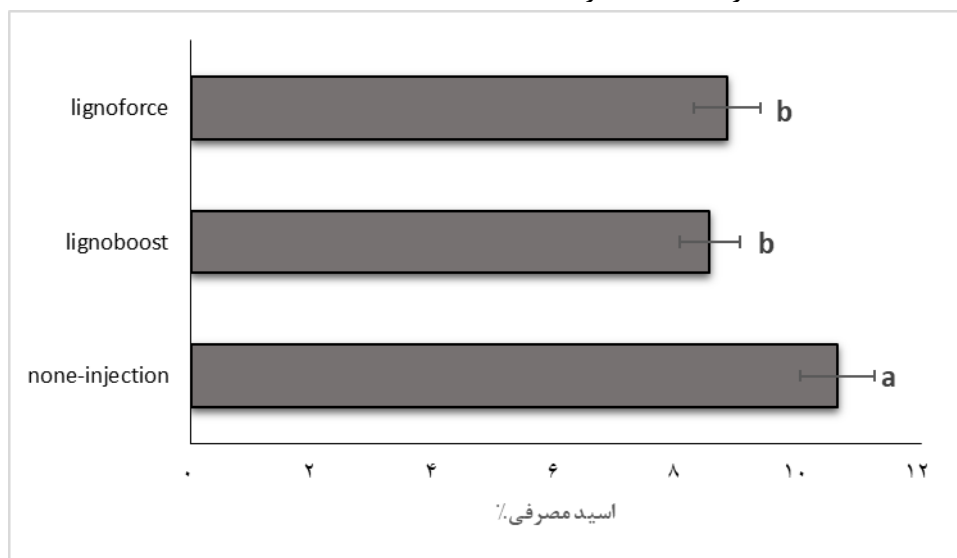
واریانس استفاده شد و مقایسه میانگین‌ها توسط آزمون دانکن در سطح معنی‌داری ۹۵ درصد انجام شد.

## نتایج و بحث

### بررسی میزان اسید مصرفی در بازیابی لیگنین

#### کرافت

شکل ۱- مقایسه میزان اسید مصرفی در لیگنین‌های رسوب یافته به روش‌های مختلف بازیابی را نشان می‌دهد. این میزان در روش سنتی رسوب بیشتر بوده است و در دو روش تزریق گاز تقریباً مشابه بوده است؛ و این کاهش در روش لیگنوفورس مربوط به اکسیداسیون ترکیبات TRS و همچنین اکسید شدن مواد آلی به خصوص کربوهیدرات‌ها به اسیدهای آلی است طوری که گروه‌های اسیدی کربوکسیلیک موجب مصرف قلیا در لیکور سیاه شده و نیاز اسید خواهی آن را کاهش می‌دهد [۱۱].



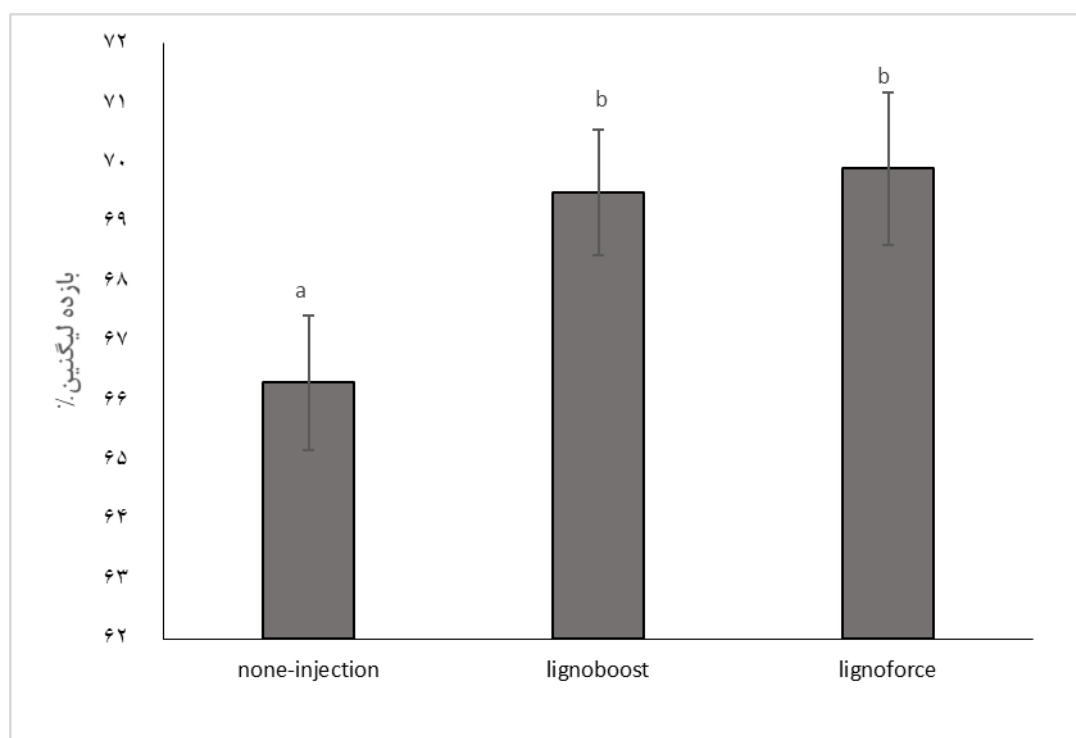
شکل ۱- مقایسه میزان اسید مصرفی برای رسوب لیگنین

بازده داشته‌اند و گروه‌بندی دانکن نیز تفاوت معناداری را بین روش‌های همراه با پیش‌تیمار تزریق گاز در مقایسه با روش بدون تزریق نشان داده است. Kouisni و همکاران (۲۰۱۲) نیز بازده بیشتری را برای لیگنین بازیابی شده با کمک اکسیژن گزارش کردند که علت آن را بالاتر بودن سرعت و نرخ فیلتراسیون بعد از رسوب‌دهی با روش تزریق گاز بیان داشته‌اند.

تحت فشار ۲ بار در حین هم‌زدن بر روی لیگنین اعمال شد. سپس تزریق دی‌اکسید کربن مطابق روش Lignoboost انجام گردید و در ادامه اسید اضافه شد. مصرف اسید، بازده [۹]؛ و درصد خاکستر [۱۰]، لیگنین رسوب یافته برای هر سه روش رسوب‌دهی بدون تزریق گاز، لیگنوبوست و لیگنوفورس بررسی گردید. وزن سنجی گرمایی توسط دستگاه Q500 TA instruments, waters LLC, USA به منظور تجزیه گرمایی لیگنین‌های بازیابی شده و از میکروسکوپ الکترونی روبشی MIRA3- TESCAN و نیروی اتمی NanoWizard II نیز جهت بررسی مورفولوژی سطح و تعیین اندازه ذرات لیگنین بعد فرآیندهای بازیابی لیگنین استفاده شد همچنین شناسایی شیمیایی لیگنین‌های بازیابی شده توسط اسپکترومتر Aligent technologies carry 630 انجام شد. به منظور تجزیه و تحلیل آماری از نرم‌افزار SPSS با استفاده از تکنیک تجزیه

### تعیین میزان بازده لیگنین‌های بازیابی شده

به منظور دست یافتن به بازده حداکثر، عوامل مختلفی در روش رسوب‌دهی لیکورسیاه اثرگذارند که می‌توان به مقدار ماده جامد خشک، قدرت یونی، منبع لیگنین، دما و نوع اسید اشاره کرد [۵]. درصد بازده لیگنین در تیمارها به صورت وزنی تعیین گردید؛ و نتایج در شکل ۲- نشان داده شد. روش‌های تزریق گاز اثر مثبت‌تری در میزان



شکل ۲- مقایسه بازده لیگنین در روش‌های رسوب‌دهی

### وزن سنجی حرارتی لیگنین بازیابی شده

پایداری حرارتی و تجزیه پلیمرهای آلی معمولاً با استفاده از وزن‌سنجی حرارتی (TGA). این آزمون برای نمونه‌ها تا دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد با نرخ ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه تحت شرایط نیتروژن صورت گرفت. جرم نمونه‌ها بین ۱۰-۱۵ میلی‌گرم در نظر گرفته شد. این منحنی درصد کاهش وزن مواد را با توجه به دمای تخریب حرارتی نشان می‌دهد. در آنالیز TGA هنگامی که دمای دو رویداد حرارتی نزدیک به هم باشد، بررسی آن‌ها در منحنی تغییر وزن بر اساس دما مشکل خواهد بود. از سویی دیگر دمای آغاز و پایان و ماکسیمم دمای تجزیه حرارتی به خوبی مشخص نیست به همین منظور مشتق منحنی وزن برحسب دما به صورت DTG<sup>۱</sup> نشان می‌دهند که معیار خوبی برای مقایسه پایداری حرارتی است [۱]. لیگنین به دلیل ساختار مولکولی خود که عمدتاً از حلقه‌های آروماتیک شاخه‌دار تشکیل شده است، تخریب حرارتی آن در بازه دمایی ۱۰۰ تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد اتفاق می‌افتد و ۳۰ تا ۴۰ درصد لیگنین به دلیل شکل‌گیری ساختارهای آروماتیکی بسیار متراکم، فرار نیستند. تخریب

### مقایسه درصد خاکستر و خلوص لیگنین‌های

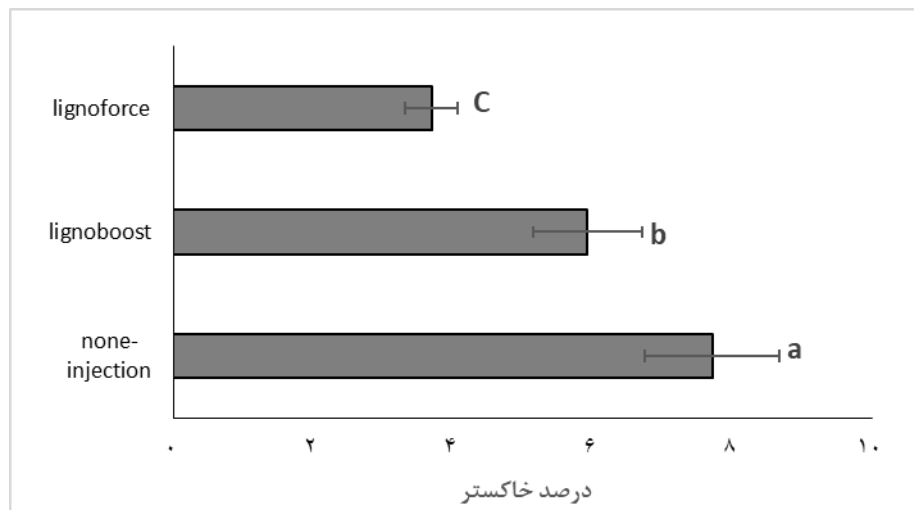
#### بازیابی شده

خلوص لیگنین بازیابی شده از فاکتورهای مؤثر برای استفاده در محصولات بارزش افزوده بالاتر است. لیگنین بازیابی شده حاوی مواد موجود در لیکورسیاه مثل کربوهیدرات‌های تخریب‌شده و یا نمک‌های معدنی می‌باشد. از این رو میزان خاکستر به‌عنوان شاخص مطلوبیت و کارایی لیگنین بازیابی شده محسوب می‌گردد. مقایسه میزان خاکستر لیگنین بازیابی شده از روش‌های مختلف در شکل-۳ نشان داده شده است. همان‌طور که در نمودار مشخص است مقدار خاکستر نمونه شاهد لیگنین بازیابی شده کرافت که لیکور سیاه بدون تیمار است، بیشتر است؛ اما در روش‌های تزریق گاز، این میزان کمتر بوده که نشان‌دهنده مؤثر بودن روش رسوب اسیدی با تزریق گاز در کاهش ناخالصی‌های لیگنین کرافت بوده است. گروه-بندی دانکن نیز با قرار دادن تیمارها در گروه‌های مختلف تفاوت معنی‌داری را بین تیمارها نشان داده است. نتایج میزان خاکستر با نتایج Kouisni و همکاران (۲۰۱۲) مطابقت دارد.

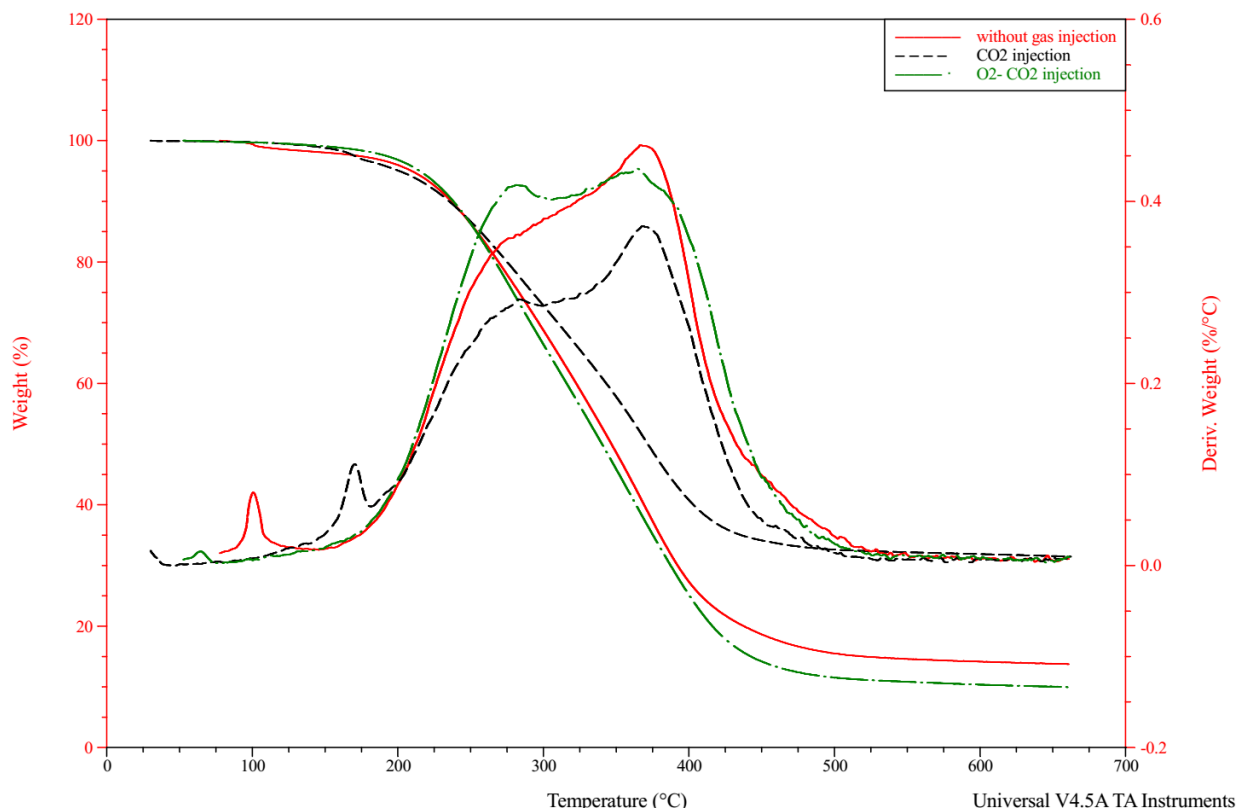
<sup>۱</sup> Derivative Thermal Gravimetric

شیمیایی لیگنین است و مورد مطالعات زیادی قرار گرفته است. در شکل ۳-۴ منحنی DTG پایداری حرارتی بالاتری را برای لیگنین بازیابی شده به روش لیگنوبوست که روش تزریقی با پیش‌تیمار CO<sub>2</sub> می‌باشد، نشان داده است. مطابق نمودار، کمترین افت جرم و بیشترین پایداری حرارتی مربوط به روش لیگنوبوست یا تزریق دی‌اکسید کربن بوده است تجزیه حرارتی و میزان افت جرم در روش سنتی بازیابی و روش Lignoforce بیشتر بوده است. منحنی ترموگرام سه نوع لیگنین بازیابی شده تقریباً مشابه ثبت شده که نشان‌دهنده عدم تغییر در ساختار شیمیایی لیگنین است [۱۴].

لیگنین در سه مرحله انجام می‌شود. مطابق شکل-۴ تجزیه حرارتی اول بین دمای ۳۰ تا ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد اتفاق می‌افتد که مربوط به تبخیر حرارتی آب موجود در لیگنین می‌باشد. مرحله دوم و اصلی تجزیه حرارتی بین دمای ۲۸۰ تا ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد ثبت شد و علت آن شکسته شدن واحدهای سیرینجیل، گواسیل و پراهایدروکسی و تبدیل آن‌ها به گازهای فرار مثل CO<sub>2</sub>، CO و CH<sub>4</sub> می‌باشد. مرحله نهایی تخریب در دمای بالاتر از ۳۵۰ درجه رخ می‌دهد. در این مرحله، مواد فراری چون فنول‌ها، الکل‌ها و اسیدهای آلهید به صورت گاز تجزیه و حذف می‌گردند [۱۲ و ۱۳]. تجزیه حرارتی لیگنین فرآیند پیچیده‌ای به دلیل ترکیبات آروماتیکی متنوع در ساختار



شکل ۳- مقایسه درصد خاکستر لیگنین بازیابی شده از روش‌های رسوب‌دهی



شکل ۴- وزن سنجی گرمایی TGA و مشتق آن DTGA لیگنین‌های بازیابی شده

نشان‌دهنده حضور گروه‌های هیدروکسیلی موجود در نشاسته و لیگنین می‌باشد [۱۴ و ۱۵].

#### میکروسکوپ الکترونی روبشی

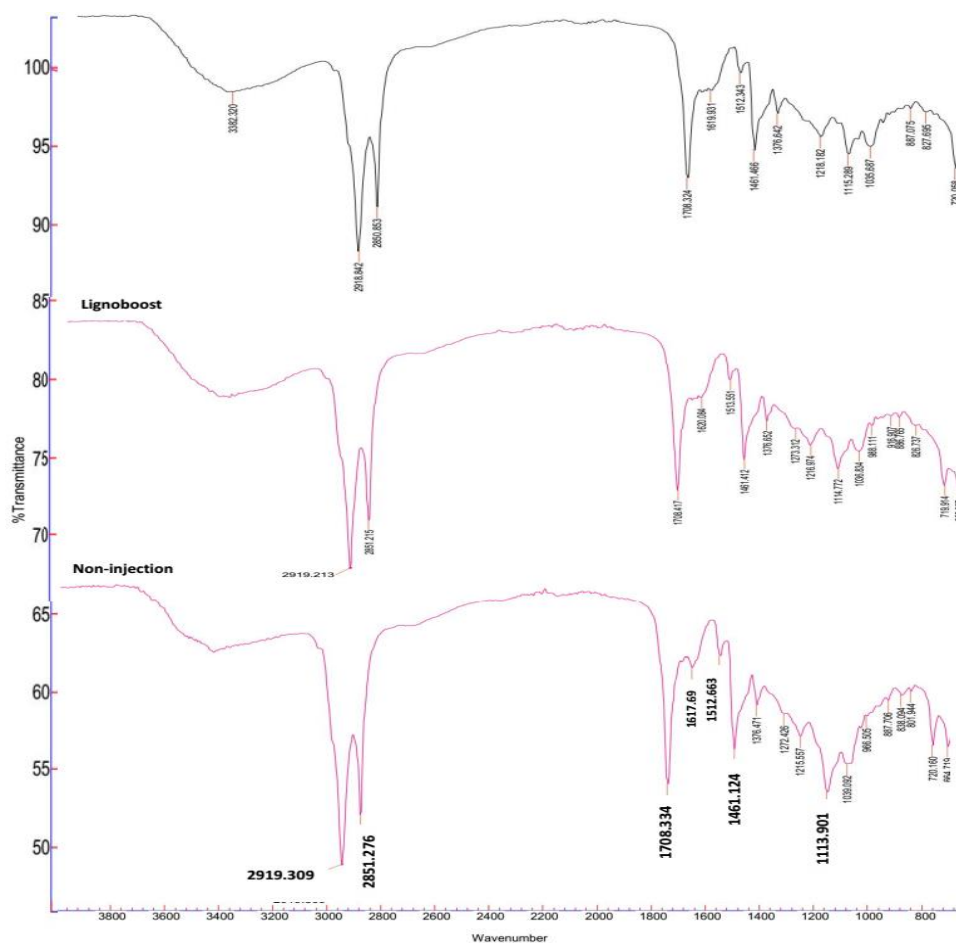
به منظور بررسی مورفولوژی ذرات لیگنین بازیابی شده، لیگنین به صورت جامد و محلول با استفاده از میکروسکوپ الکترونی (SEM) تحت آنالیز قرار گرفت. تصاویر حاصل از لیگنین جامد به دلیل قرارگیری لایه‌های مختلف لیگنین بر روی هم تصاویر واضح و مشخصی نبوده است؛ بنابراین تصویربرداری SEM از سوسپانسیون رقیق ۵ درصد لیگنین انجام شد. شکل ۶- تصاویر لیگنین از سه روش بازیابی را نشان می‌دهد. لیگنین حاصل از روش بدون تزریق گاز شامل ذرات ریز و درشت بسیار بوده که موجب ناهمگنی و ناپیکناختی بیشتر آن شده است. در لیگنین بازیابی شده از روش لیگنوفورس همگنی بیشتر و سطح یکنواخت‌تر نسبت به روش‌های دیگر مشاهده شد. بررسی این تصاویر با نتایج AFM نیز مطابقت دارد.

#### طیف‌سنجی مادون قرمز فوری

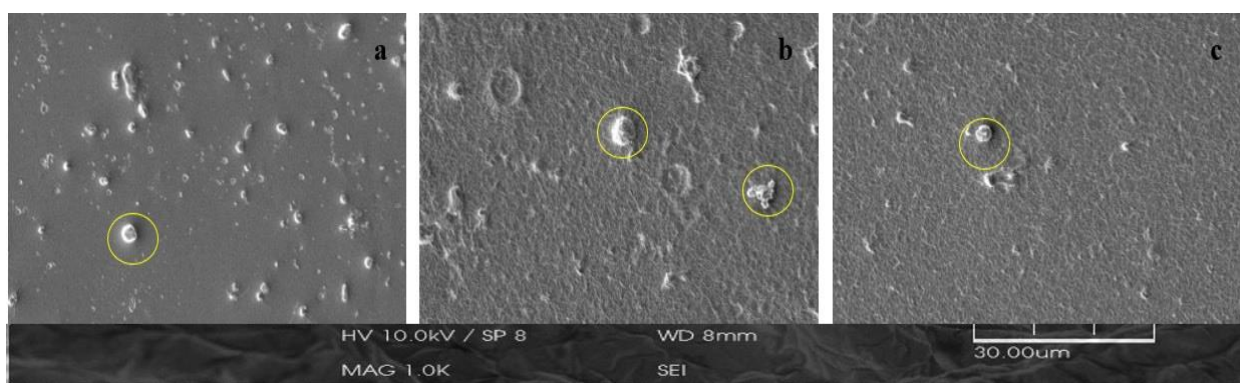
نتایج تجزیه و تحلیل طیف‌سنجی مادون قرمز فوری FTIR در شکل ۵- نشان داده شده است. یک میلی‌گرم از نمونه‌ها به صورت تصادفی برداشته و کلیه تست‌ها در محدوده طیف  $4000-800 \text{ cm}^{-1}$  انجام شد. طیف‌های ثبت شده از لیگنین‌های بازیابی شده ساختار شیمیایی مشابهی داشته‌اند و جذب کششی گروه‌های کربونیل در  $1700 \text{ cm}^{-1}$  مشخص شده‌اند. در همه نمونه‌های لیگنین، پیک‌های مشاهده شد در  $1708 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به استری شدن گروه‌های فنولی و الکی زنجیره پروپان است که طی فرآیند خمیرسازی رخ می‌دهد. باندهای  $1500 \text{ cm}^{-1}$  تا  $1600 \text{ cm}^{-1}$  از ارتعاشات ترکیبات آروماتیکی گروه‌های هیدروکسیل فنولی می‌باشد. پیک‌های  $1300 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به واحدهای سیرینجیل و  $1200 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به واحدهای گواسیل نشان‌دهنده وجود این ساختارها در لیگنین می‌باشد. پیک‌های ظاهر شده در  $3300 \text{ cm}^{-1}$

<sup>۶</sup> Scanning Electron Microscopy

<sup>۷</sup> Fourier Transform Infrared Spectrometer



شکل ۵- طیف سنجی مادون قرمز فوریه لیگنین های بازیابی شده



شکل ۶- تصاویر SEM لیگنین کرافت به صورت محلول رقیق شده و جامد، (a) بازیابی بدون تزریق گاز (b) بازیابی توسط پیش تیمار دی-اکسیدکربن (Lignoboost) (c) بازیابی توسط پیش تیمار اکسیژن-دی اکسیدکربن (Lignoforce)

تزریق گاز بین ۰ تا ۳۰۰ نانومتر نشان داده است. پراکنش ابعاد در لیگنین پیش تیمار شده در روش لیگنوبوست در محدوده ۴۰ تا ۴۰۰ نانومتر و در لیگنین اکسید شده به روش لیگنوفورس اندازه و ذرات بین ۲۰ تا ۱۸۰ نانومتر بوده است و منحنی پراکنش نرمال تری را نشان داده است.

### بررسی اندازه ذرات لیگنین بازیابی شده با

#### میکروسکوپ نیروی اتمی

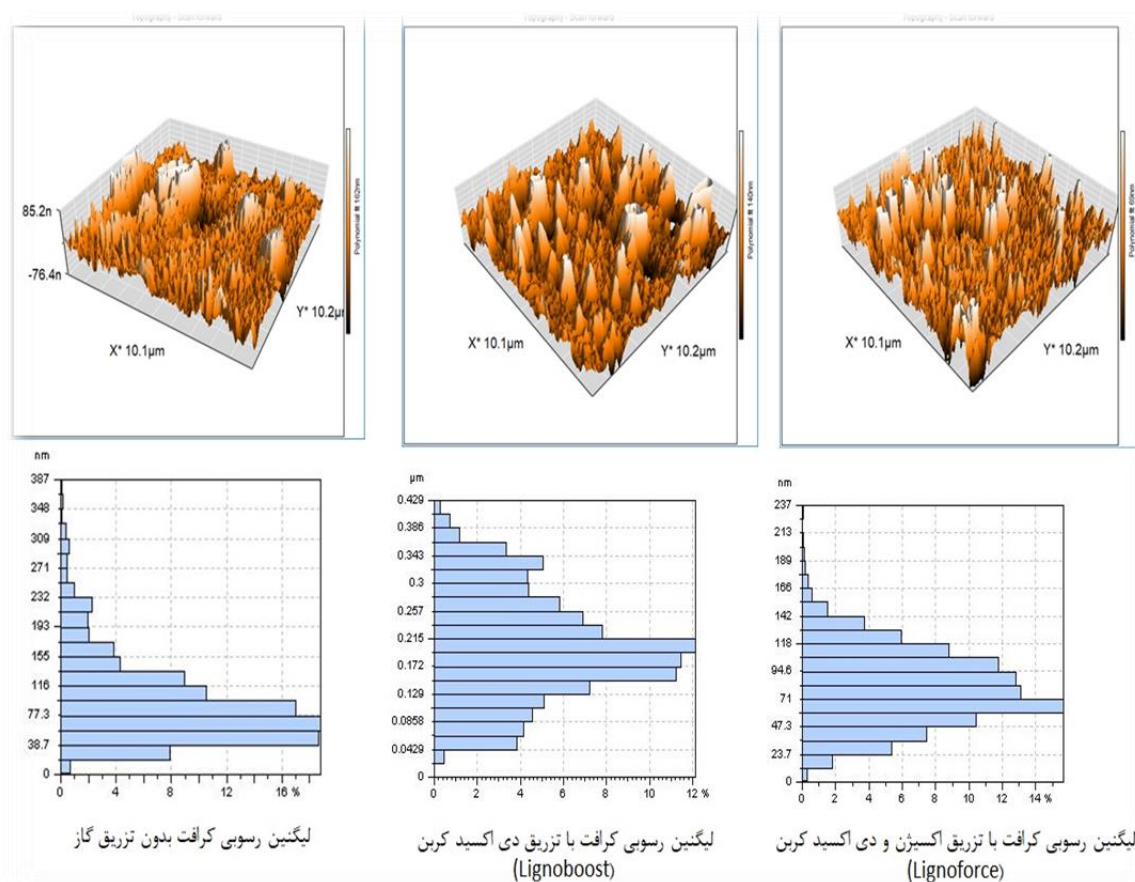
تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)؛ توزیع ذرات لیگنین بازیابی شده کرافت را در شکل ۷- در روش بدون

<sup>^</sup> Atomic force microscopy



پیشین، نتایج AFM در این آزمایش، اندازه ذرات کوچک‌تری را برای لیگنین بازیابی شده از روش لیگنوفورس نسبت به لیگنوبوست نشان داده است. این تفاوت ممکن است به علت نوع منبع و ساختار لیگنین که در این تحقیق لیکورسیاه کرافت پهن‌برگان بوده است، پروسه تولید و یا تیمار اولتراسونیک که قبل از تصویربرداری و آنالیز، توسط اپراتور دستگاه انجام شد، بوده باشد.

این نتایج نشان می‌دهد که متوسط اندازه ذرات در روش لیگنین بازیابی اکسیدشده لیگنوفورس کرافت کمتر از دو روش دیگر است. نتایج Kouisni و همکاران (۲۰۱۲) که بر روی لیکورسیاه کرافت درسوزنی‌برگان انجام شده است، اندازه ذرات لیگنین لیگنوبوست ۰/۲-۰/۱ میکرومتر و برای لیگنین تیمار شده با اکسیژن و دی‌اکسید کربن در روش لیگنوفورس بین ۵ تا ۱۰ میکرومتر بوده است و فیلتراسیون بهتر لیگنین اکسیدشده به دلیل ذرات درشت‌تر آن بوده است. در واقع برخلاف نتایج مطالعات



شکل ۷- تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) از روش‌های مختلف بازیابی لیگنین

## نتیجه‌گیری

برای لیگنین‌های بازیابی شده نشان داد. ترموگرام TGA، پایداری حرارتی لیگنین بازیابی شده به روش لیگنوبوست را بهتر از سایر روش‌ها ثابت کرد. میکروسکوپ نیروی اتمی نیز ذرات با ابعاد کوچکتر را برای لیگنین بازیابی شده به روش لیگنوفورس نشان داده است. در مقایسه با دو روش، پایداری حرارتی لیگنین بازیابی شده به روش لیگنوبوست بهتر و اندازه ذرات آن نیز بزرگتر از روش لیگنوفورس بوده است. نتایج به‌دست‌آمده از این تحقیق در مقایسه با نتایج تحقیقات انجام‌شده در خارج از کشور، در بررسی بازده و خاکستر و درصد اسید مصرفی لیگنین بازیابی شده مشابه بوده است و پیش‌تیمار تزریق گاز، در رسوب اسیدی لیکورسیاه پهن برگان ایران نیز مؤثر بوده است و استفاده از این روش‌ها را در مقیاس صنعتی امکان‌پذیر می‌باشد.

در سال‌های اخیر بازیابی لیگنین از لیکورسیاه با مفهوم پالایش زیستی موردتوجه پژوهشگران قرار گرفته است و روش‌های نوین بازیابی باهدف بهبود فرآیند و رفع مشکلات در روش‌های سنتی رسوب لیگنین از لیکورسیاه موردبررسی قرار گرفته است. این مطالعه به‌منظور دست‌یابی به خلوص بیشتر و بالابردن کیفیت لیگنین بازیابی شده از لیکورسیاه کرافت بومی صورت گرفته است. در این بررسی افزایش بازده و کاهش میزان خاکستر لیگنین و درصد اسید مصرف‌شده برای لیگنین‌های بازیابی شده به روش‌های لیگنوبوست و لیگنوفورس که از روش‌های نوین بازیابی به شمار می‌روند، به اثبات رسید. همچنین، طیف‌سنجی زیر قرمز فوریه ساختار شیمیایی مشابهی را

## منابع

- [1] Mousavioun, P. and Doherty, W.O.S., 2020. Chemical and thermal properties of fractionated bagasse soda lignin. *Industrial crops and products*, 31(1):52-58
- [2] Duval, A., and Lawoko, M., 2014. A review on lignin-based polymeric, micro and nano-structured materials. *Reactive & Functional Polymers*, 85:78-96.
- [3] Gao, Y., Qu, W., Liu, Y., Hu, H., Cochran, E. and Bai, X., 2019. Agricultural residue-derived lignin as the filler of polylactic acid composites and the effect of lignin purity on the composite. *Journal of Applied Polymer Science*.47915. DOI: 10.1002/app.47915.
- [4] Kouisni, L., Maki, P.K. and Paleologou, M., 2012. The Lignoforce system: a new process for the production of high-quality lignin from black liquor. *Journal of science & technology*, 2(4):6-10.
- [5] Hubbe, M.A., Alen, R., Paleologou, M., kannangara, M. and Kihlman, J., 2019. Lignin Recovery from spent alkaline pulping liquors using acidification, membrane separation, and related processing steps: a review. *Bioresources*, 14(1):2300-2351.
- [6] Zhu, W., Westman, G., and Theliander, H., 2014. Investigation and Characterization of Lignin Precipitation in the Lignoboost Process, *Journal of wood chemistry and technology*, 34:77-97.
- [7] Fatehi, P W. GAO, Y. Sun, M. Dashtban., 2016. Acidification of pre-hydrolysis liquor and spent liquor of neutral sulfite semichemical pulping process. *Bioresources Technology*, 218:518-525.
- [8] Tomani, P., 2010. The Lignoboost process. *Cellulose chemistry and technology*, 44(1-3): 53-58.
- [9] Alekhina, M., Ershova, O., Ebert, A., SHeikkinen, S. and Sixta, H., 2015. Softwood Kraft lignin for value-added applications: Fractionation and structural characterization. *Industrial Crops and Products*, 66:220–228.
- [10] Azimvand, J., Didehban, KH. And Mirshokrai, S.A., 2018. Preparation and Characterization of Lignin Polymeric Nanoparticles Using the Green Solvent Ethylene Glycol: Acid Precipitation Technology, *Bioresources*, 13(2):2887-2897.

- [11] Kouisni, L., Gagne, A., Maki, K., Holt-Hindle, P. and Paleologou, M., 2016. LignoForce System for the Recovery of Lignin from Black Liquor: Feedstock Options, Odor Profile, and Product Characterization. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 4:5152-5159.
- [12] Sameni, J., Krigstin, S., Santos Rosa, D., Leao, A. and Sain, M., 2014. Thermal characteristics of lignin residue from industrial processes, *Bioresource*, 9(1):725-737.
- [13] Zhang, S., Wang, Z., Zhang, Y., Pan, H. and Ta, L., 2016. Adsorption of methylene blue on organosolv lignin from rice straw. *Procedia Environmental Sciences*, 31:3-11.
- [14] Watkins, D., Nuruddin, Md., Hosur, Mahesh., Tcherbi-Narteh, A. and Jeelani, sh., 2015. Extraction and characterization of lignin from different biomass resources. *Material technology*, 4(1):26-32.
- [15] Garcia, A., Toledano, A., Serrano, L., Egues, I., M. González, M., F. Marin, F. and Labidi, J., 2009. Characterization of lignins obtained by selective precipitation *Separation and Purification Technology*, 68:193-198.
- [16] Weizhen Zhu, W., and Theliander, H., 2015. Precipitation of Lignin from Softwood Black Liquor: An Investigation of the Equilibrium and Molecular Properties of Lignin. *Bio Resources*, 10(1):1696-1714.
- [17] Dai, L., Liu, R., Hu, L., Zou, Z., and CH, Si., 2017. Lignin Nanoparticle as a Novel Green Carrier for the Efficient Delivery of Resveratrol. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 5:8241-8249.
- [18] Wallmo, H., Richards, T., and Theliander, H., 2007. Lignin precipitation from kraft black liquors: Kinetics and carbon dioxide absorption, *Paperi Ja Puu-Paper and Timber*, 89:436-442.

## Recovery of lignin from Kraft black liquor by oxygen and carbondioxide pretreatment from hardwood Kraft black liquor

### Abstract

Black liquors are produced as a byproduct of chemical pulping and About 500 million tons of black liquor are produced annually in pulp mills around the world, of which about 95% for fuel consumption and only 2% for the production of special products with higher added value are used. In order to recover more effectively, acidic precipitation of black liquor using gas injection pretreatment has been studied recently. Previous studies have shown the advantage of carbon dioxide injection as pretreatment to reduce sulfuric acid consumption, increase yield and purity of lignin. The Iranian's pulp and paper mills have the potential to recover lignin, which is burned as fuel. Therefore, this study was performed to investigate new methods of lignin recovery on hardwood Kraft black liquor in Iran. Pretreatment was done using carbon dioxide injection in lignoboost method as well as two-stage oxygen-carbon dioxide injection in Lignoforce method under 2 bar pressure and 80 ° C on Kraft black liquor, Then, the pH was decreased to 2-3 using 6 M sulfuric acid to precipitate the lignin, which was then separated by filtration and washed with water. Finally, the recovered lignin was dried at 50° C. TGA, FTIR, SEM and AFM tests were performed to evaluate the thermal stability, chemical structure, morphology and dimensions of recovered lignin. Also, acid consumption, yield and ash content were calculated. The amount of acid consumed and the ash percentage of lignin recovered from gas injection processes was less than the non-injection method. In addition, the oxygen-carbon dioxide injection method showed higher efficiency compared to the carbon dioxide injection. FTIR results demonstrated a similar chemical structure in the recovered lignin. AFM and SEM images of lignin produced by pretreatment with carbon dioxide injection showed larger particles as well as higher thermal stability compared to oxygen-carbon dioxide injection.

**Keywords:** Hardwood black liquor, Oxygen injection, Carbon dioxide, lignin.

**N. Mousavi**<sup>1</sup>  
**N. Nazarnezhad**<sup>2\*</sup>  
**Gh. Asadpour**<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Ph.D. Student of pulp and paper Industry, Agricultural Sciences and Natural Resources of Sari University. Iran

<sup>2</sup> Associate Professor, Department of wood and paper industry. Sari Agriculture Science and Natural Resources University, Sari, Iran

<sup>3</sup> Associate Professor, Department of wood and paper industry. Sari Agriculture Science and Natural Resources University, Sari, Iran

Corresponding author:  
[nazarnezhad91@gmail.com](mailto:nazarnezhad91@gmail.com)

Received: 2021/02/22  
Accepted: 2021/06/26