

## پتانسیل کاربرد لیگنین سولفونات اصلاح شده به عنوان فاز ماتریس برای کنترل رهش کود اوره و پیش بینی الگوی رهش

کیوان شایسته<sup>۱\*</sup>، نادر صادقی<sup>۱</sup>

۱. گروه مهندسی شیمی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

چکیده	مشخصات مقاله
<p>هدف اصلی این تحقیق بررسی پتانسیل استفاده از لیگنین سولفونات اصلاح شده برای کنترل رهش کود اوره است. ابتدا لیگنین سولفونات به روش ترسیب با هیدروکسید کلسیم از لیکور سیاه استخراج گردید. طیف FTIR این ماده حاکی از وجود تعداد بسیار زیادی گروه هیدروکسیل در ساختار این ماده است که نشان دهنده خاصیت انحلال پذیری بسیار بالایی آن در آب دارد. جهت کاهش انحلال پذیری این بایوپلیمر در آب، از اگزالیک اسید استفاده شد. لیگنین سولفونات استیل شده با اگزالیک اسید و اوره با نسبت های وزنی مختلف، ذوب و بعد از اختلاط کامل، در قالب هایی کروی شکل ریخته شد تا گرانول های کروی تولید گردید. در این تحقیق، برای نسبت وزنی برابر لیگنین سولفونات استیل شده به اوره، زمان رهش اوره از حدود ۲ دقیقه به ۴۸ ساعت افزایش یافت. همچنین از یک مدل تحلیلی برای پیش گویی الگوی رهش استفاده شد. نتایج نشان داد که مدل توانسته است با دقت خوبی الگوی رهش را پیشگویی کند.</p>	<p><b>تاریخچه مقاله:</b> دریافت: ۱۰ شهریور ۹۵ دریافت پس از اصلاح: ۱ دی ۹۵ پذیرش نهایی: ۱۶ بهمن ۹۵</p> <p><b>کلمات کلیدی:</b> کنترل رهش اوره لیگنین سولفونات فرایند استیل شدن سیستم ماتریس مدل سازی رهش</p>

## ۱- مقدمه

در دهه‌های اخیر با توجه به افزایش جمعیت، نیاز بشر به غذا افزایش یافته است. امروزه از کودهای شیمیایی به‌عنوان یک ابزار مقرون به‌صرفه از نظر اقتصادی برای رسیدن به حداکثر تولید در واحد سطح استفاده می‌شود. استفاده بیش از اندازه از کودها، صدمات زیادی به خاک، محصول و اکوسیستم، وارد می‌نماید. به‌طور کلی هنگامی که کود در خاک مرطوب قرار می‌گیرد، توانایی نگهداری مواد مغذی خود را نداشته و مواد مغذی را به‌سرعت از دست می‌دهد. کود اوره در جهان به صورت گسترده و بیش از کودهای ازته دیگر مورد استفاده قرار می‌گیرد. درصد بالای نیتروژن (۴۶٪)، قیمت پایین و روش استفاده ساده آن، دلیل استقبال از این کود ازته است [۱-۲]. نیتروژن آماده جذب برای گیاه، به‌دلیل زمان ناکافی برای جذب ریشه، شسته شده و به نقاط دور از دسترس گیاه منتقل می‌شود که همین امر باعث اتلاف ازت و آلودگی آب‌های زیر-زمینی به نیتريت و نترات می‌شود [۳-۴]. منابع متعددی میزان اتلاف نیتروژن را بین ۳۰ تا ۵۰ درصد تخمین زده‌اند که به نحوه کاربرد و شرایط خاک بستگی دارد. همین امر باعث آلودگی محصول، آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی، افزایش دفعات کود پاشی و در نتیجه نیاز به نیروی انسانی بیشتر و اتلاف مالی می‌شود [۵-۶]. یکی از راه‌های جلوگیری از این اتلاف و مضرات ناشی از آن، استفاده از کودهای کنترل رهش است. کنترل رهش، یک تکنیک مهم در زمینه‌های مختلف برای رهش مقدار معین از ماده مورد نظر در زمان مشخصی می‌باشد [۷]. کودهای کنترل رهش از آزاد سازی سریع مواد مغذی جلوگیری کرده و مواد مغذی را همگام با نیازهای گیاه در اختیار آن قرار می‌دهند و بدین وسیله از اتلاف مواد مغذی و مضرات آن جلوگیری خواهد شد.

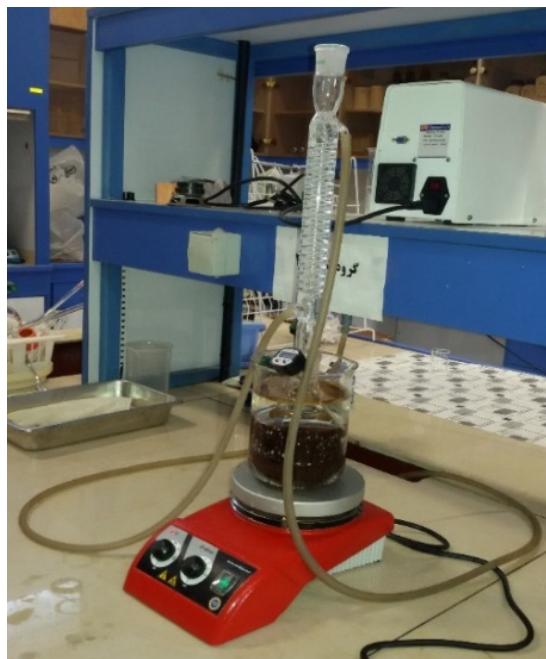
برای تولید کودهای کنترل رهش، روش‌های مختلفی وجود دارد که از جمله می‌توان به روش‌های شیمیایی، کپسوله کردن و سیستم ماتریس اشاره کرد. در سیستم کپسوله کردن، کود با یک مانع فیزیکی مقاوم در برابر آب، پوشش داده می‌شود تا رهش کنترل‌شده‌ای انجام دهد. اوره با پوشش گوگردی و اوره با پوشش پلی اتیلنی نمونه‌هایی از این روش هستند. در روش شیمیایی، کود با آلدئیدهای مختلفی واکنش می‌دهد تا محصول به‌دست آمده حلالیت پایینی در آب داشته باشد. تولید اوره فرمالدهید نمونه‌ای از این روش است [۸]. سومین روش تولید کود کندرها، استفاده از سیستم ماتریسی می‌باشد. در این روش، ماده فعال به شکل یکنواختی در ماتریس پراکنده می‌شود. فرایند رهش از طریق نفوذ در تخلخل‌های

ماتریس انجام می‌گیرد. تاکنون موادی همچون پلی اتیلن، پلی سولفون، پلی وینیل کلرید، پلی استایرن و غیره [9-13] جهت تولید کود کنترل رهش استفاده شده است. پلیمرهای مورد استفاده بعضاً زیست تخریب ناپذیر و یا قیمت بالایی دارند که نتوانسته‌اند به موفقیت چندانی در صنعت، دست یابند. ماده-ای که برای تولید کود کنترل رهش استفاده می‌شود باید علاوه بر کاهش میزان رهش، دو فاکتور اساسی یعنی قیمت پایین و زیست تخریب‌پذیری را دارا باشد. لیگنین و مشتقات آن که در لیکور سیاه، پساب کارخانه‌های کاغذسازی به‌وفور یافت می‌شود، دارای ارزش اقتصادی ناچیز و آلاینده‌گی بالا می‌باشد. همچنین از ویژگی‌های بسیار عالی این بایو پلیمر، خاصیت زیست تخریب‌پذیری آن است [14]. این بایو پلیمر در ساختار چوب از فراوانی بالایی برخوردار است؛ لذا تهیه آن به-عنوان محصول جانبی در کنار کارخانجات کاغذسازی بسیار مقرون به‌صرفه می‌باشد. لیگنین بسته به فرایند تولید خمیر کاغذ می‌تواند ساختار متفاوتی داشته باشد؛ اما ۳ گروه ساختاری عمده در همه لیگنین‌ها پاراکوماریل الکل، کانفریل الکل و سیناپیل الکل می‌باشند [15]. اولین بار مولدر و همکارانش لیگنین را برای تهیه یک کود کندرهای زیست تخریب‌پذیر به‌روش ماتریس، پیشنهاد نمودند [۱۶]. پرز [17] با مخلوط کردن اوره و لیگنین در یک راکتور شیشه‌ای به‌روش ماتریس، اوره کنترل رهش تولید کرد. میرر و همکارانش اثر کندرهای لیگنین کرافت آموکسیده را بر روی دو دوره زمانی از رشد گیاه سرگوم بررسی کردند [۱۸]. استفاده از کود کندرها باعث می‌شود که در برداشت دوم از گیاه، هنوز هم مقداری نیتروژن در دسترس گیاه قرار گیرد و باعث رشد آن شود. فرناندز و همکارانش برای تولید اوره کنترل رهش از لیگنین و اتیل سلولز استفاده کردند [۱۹].

در این مطالعه، برای کنترل رهش اوره به‌وسیله لیگنین استیله‌شده از روش ماتریس استفاده شده است. به این ترتیب که با مخلوط کردن لیگنین و اوره تحت شرایط دمایی ذوب، ماتریس‌هایی از لیگنین تهیه گردید. سپس آن‌ها را الک کرده تا گرانول‌ها، با قطره‌های مختلف جدا شوند. از این طریق، اوره در ماتریسی از لیگنین جاسازی شد. سرعت رهش اوره از ماتریس لیگنین را می‌توان با تعیین اندازه گرانول‌های اوره کنترل کرد. مطالعات بسیاری بر روی بهبود خواص فیزیکی و شیمیایی لیگنین (مانند حساسیت آن نسبت به آب) به‌عنوان کنترل کننده رهش انجام گرفته است. در این زمینه استفاده از آنزیم‌ها برای اکسید کردن گروه‌های فنولی، به‌طور وسیعی مورد مطالعه قرار گرفته است [۲۰ و ۲۱]. لیگنین سولفونات جدا

جدول (۱) مشخصات کود اوره

مقدار	مشخصه
۴۶	نیترژن موجود در اوره (t/w %)
۰/۳	رطوبت موجود در اوره (t/w %)
۳	قطر متوسط گرانولها (mm)
۷۵۰	چگالی (kg/m <sup>3</sup> )
۱۳۵	دمای ذوب (°C)
۵۰/۶	وزن مولکولی (kg/kmol)
۰/۳۹	گرمای ویژه (kcal/kg°C)
۲ - ۴	محدوده قطر گرانولها (mm)



شکل (۱) تصویری از سیستم واکنش اصلاح شدن

آنرا با آب مقطر، درون یک بشر ریخته و سپس با کاهش pH از ۱۲/۸ به ۴ به وسیله اسید سولفوریک غلیظ، محلول قهوه‌ای رنگ لیگنین سولفونات جدا گردید. لیگنین سولفونات درون آن در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد در طی ۱۲ ساعت خشک شد [۲۲].

### ۲-۲-۲- اصلاح شیمیایی لیگنین سولفونات

جهت اصلاح شیمیایی لیگنین سولفونات از موادی هم‌چون استیک انیدرید، استیک اسید، اگزالیک اسید و غیره که گروه کربونیل دارند استفاده می‌شود [23-25]. گروه کربونیل به استیله شدن گروه‌های هیدروکسیل کمک می‌کند. در این کار از اگزالیک اسید برای این کار استفاده شده است؛ ۲۰ گرم اگزالیک اسید و ۲۰ گرم لیگنین سولفونات خشک را درون یک بالن ریخته و با اضافه کردن ۳۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر به

شده از لیکور سیاه به راحتی درون آب حل می‌شود و برای تبدیل شدن به یک پوشش مناسب، باید مشکل انحلال پذیری آن به خوبی مرتفع گردد. به نظر می‌رسد که دلیل عدم موفقیت پژوهش‌های محدود پیشین، عدم اصلاح مناسب ساختار شیمیایی لیگنین و مشتقات آن می‌باشد؛ لذا هدف از این تحقیق، تغییر مناسب ساختار این پلیمر می‌باشد؛ به طوری که ممانعت از رهش اوره نسبت به تحقیقات قبلی بیشتر کنترل شود. با توجه به ساختار لیگنین سولفونات و گروه‌های عاملی که این پلیمر دارد، باید به دنبال ماده‌ای بود که بتواند با گروه‌های هیدروکسیل این پلیمر، که سبب آب‌دوستی آن می‌شوند، واکنش دهد و آن‌ها را بلوکه کند. هر گروه هیدروکسیل، در اثر استیله شدن، به یک گروه استر تبدیل می‌شود؛ بنابراین در این تحقیق از اگزالیک اسید جهت اصلاح شیمیایی ساختار آن استفاده شده است. لیگنین سولفونات استیله شده با اگزالیک اسید به عنوان فاز ماتریس برای کنترل رهش اوره به کار گرفته می‌شود. در این مقاله به منظور پیشگویی الگوی رهش، مدلی تحلیلی برای رهش اوره از ماتریس لیگنین سولفونات استیله شده درون محیط نامحدود ارائه شده است. همچنین با انجام رهش اوره از ماتریس لیگنین سولفونات اصلاح شده، دقت مدل پیشگو مورد ارزیابی قرار می‌گیرد.

## ۲- مواد و روش‌ها

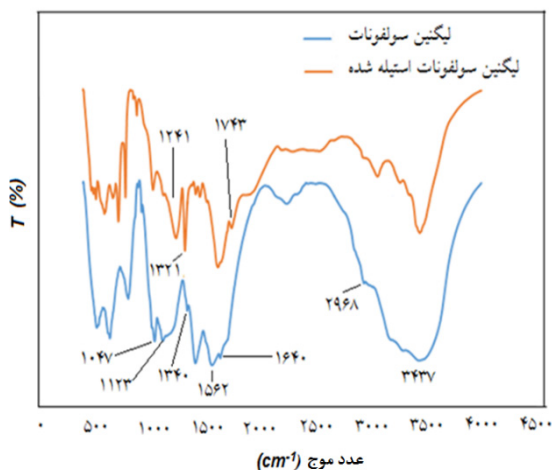
### ۲-۱- مواد

لیکور سولفیت حاوی لیگنین سولفونات از کارخانه چوب و کاغذ مازندران (چوکام)، به عنوان ماده اصلی در این کار مورد استفاده قرار گرفت. اوره با درصد نیترژن ۴۶ و قطر گرانول ۲-۴ میلی‌متر (جدول ۱) از پتروشیمی کرمانشاه تهیه گردید. از اگزالیک اسید، کلسیم هیدروکسید (مرک آلمان) و اسید سولفوریک غلیظ (صنعتی) نیز استفاده شد.

### ۲-۲- روش‌ها

#### ۲-۲-۱- جداسازی لیگنین سولفونات

برای جداسازی لیگنین سولفونات از لیکور سیاه از ترسیب آن به وسیله هیدروکسید کلسیم استفاده شد. بعد از اضافه کردن ۶۰ گرم هیدروکسید کلسیم به ۵۰۰ میلی‌لیتر لیکور سیاه با درصد ماده خشک ۱۴/۸٪ در دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد، به مدت ۳۰ دقیقه اجازه داده شد تا واکنش لازم انجام شود. پس از این مدت، لیگنین سولفونات همراه با کلسیم هیدروکسید رسوب کرده و بعد از شستشوی رسوب با شیره آهک به دفعات،



شکل (۲) طیف FTIR لیگنین سولفونات و لیگنین سولفونات استیله شده با اگزالیک اسید

### ۳- نتایج

#### ۳-۱- شناسایی لیگنین سولفونات و لیگنین سولفونات اصلاح شده

طیف لیگنین سولفونات جدا شده از لیکور سیاه و لیگنین سولفونات استیله شده با اگزالیک اسید در شکل ۲ نشان داده شده است. پیک‌های جذبی موجود در طیف تا حدودی معرف گروه‌های عاملی موجود در ساختار لیگنین سولفونات هستند. با توجه به اینکه لیگنین سولفونات، ساختار فوق‌العاده پیچیده-ای دارد، تحلیل دقیق این ساختار کار دشواری به نظر می‌رسد. فرکانس‌های جذبی در  $1200\text{ cm}^{-1}$  تا  $1403\text{ cm}^{-1}$  نشان‌دهنده ارتعاشات کششی C-O الکلی، فنولی و C-O-C اتری می‌باشند، به طوری که الکل نوع اول در حدود  $1047\text{ cm}^{-1}$  و الکل نوع دوم در حدود  $1123\text{ cm}^{-1}$  جذب را نشان می‌دهند. پیکی که در  $1340\text{ cm}^{-1}$  مشخص است مربوط به ارتعاشات خمشی گروه -OH های فنولی می‌باشد. پیک‌های موجود در  $2968\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی C-H و گروه‌های متیلن است. پیک موجود در  $1562\text{ cm}^{-1}$  نیز مربوط به ارتعاشات کششی C=C حلقه‌های بنزنی گروه‌های فنولی می‌باشد. هم‌چنین پیک  $1640\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی حلقه‌های آروماتیک است. سایر پیک‌های موجود در حدود  $1300\text{ cm}^{-1}$  تا  $1550\text{ cm}^{-1}$  می‌توانند مربوط به ارتعاشات کششی و خمشی گروه‌های مختلف موجود در ساختار لیگنین سولفونات باشند که تفسیر دقیق آن‌ها دشوار است اما پیک پهن  $3437\text{ cm}^{-1}$  طیف مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های OH یا ترکیبات فنولی است

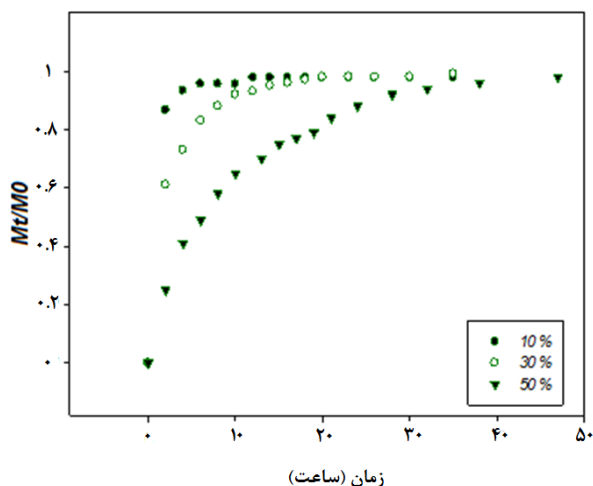
محتویات درون بالن همانند شکل ۱ بر روی هیتر-استیرر قرار داده شد. دمای واکنش به وسیله حمام آب کنترل شد. به منظور جلوگیری از تبخیر آب موجود در محیط واکنش از یک کندانسور که در دهانه بالن قرار می‌گرفت استفاده شد. دمای واکنش ۹۰ درجه سانتی‌گراد و زمان آن ۱۵ ساعت بود. بعد از انجام واکنش، محصول که به صورت رسوب بود با سانتریفوژ جدا شد. بعد از چندین بار شستشو درون آون، در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید.

#### ۲-۲-۳- جاسازی اوره در ماتریس

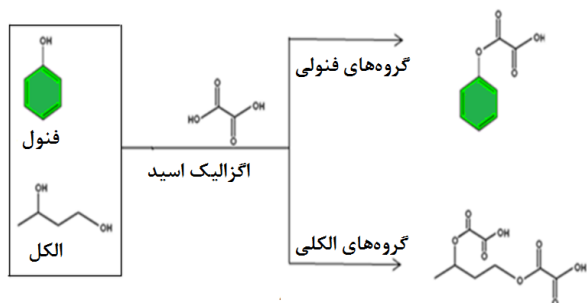
برای جاسازی اوره در ماتریس لیگنین سولفونات استیله شده بدین صورت عمل شد که ابتدا اوره و لیگنین سولفونات استیله شده با نسبت وزنی مشخص، درون یک راکتور شیشه‌ای همزن‌دار در دمای ۱۳۵ درجه سانتی‌گراد مخلوط شدند. به منظور جلوگیری از افت دما، راکتور شیشه‌ای، درون حمام پارافین قرار داشت که دمای آن ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد بود. این فرایند ۲۰ دقیقه طول کشید. پس از اطمینان از اختلاط کامل، محتویات داخل راکتور (محلول مذاب اوره- لیگنین سولفونات استیله شده) را درون قالب‌ها ریخته تا به شکل کره درآید. پس از سرد شدن محتویات داخل قالب، کره‌هایی با قطر ۰/۹ سانتی‌متر به دست آمد.

#### ۲-۲-۴- اندازه‌گیری میزان رهش

اندازه‌گیری میزان رهش به روش کج‌دال با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری میزان رهش به روش کج‌دال با استفاده از دستگاه vap40 مدل Kjeltherm ساخت شرکت Gerhardt آلمان انجام گرفت [۲۶]. برای اندازه‌گیری میزان آزادسازی اوره، یک گرانول کروی با درصد وزنی مشخص از اوره و لیگنین سولفونات استیله شده درون ۵۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر قرار داده شد و با نمونه‌گیری از محلول در زمان‌های مختلف میزان رهش مشخص شد. در هر آزمایش مقدار ۱۰ میلی‌لیتر محلول نمونه را درون استوانه‌های مخصوص دستگاه ریخته و ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر و ۱۰۰ میلی‌لیتر سود ۳۲٪ به محلول اضافه شد و بعد از قرار گرفتن درون دستگاه، بخارهای حاصل از تقطیر در ظرف حاوی اسید بوریک ۲٪ و چند قطره معرف متیل رد و برموکروزول گرین، محلول در متانول جمع‌آوری شد. در انتها، توسط تیتسر کردن با محلول ۰/۰۵ نرمال سدیم هیدروکسید، میزان رهش کود مشخص شد.



شکل (۳) درصد رهش بر حسب زمان برای درصد‌های وزنی مختلف ماتریس



شکل (۴) مکانیسم واکنش استیله شدن لیگنین سولفونات

به مقدار بیشتری انجام خواهد شد. همچنین گروه‌های هیدروکسیل استیله شده به خاصیت آب‌گریزی ماتریس کمک می‌کند.

مکانیسم استیله شدن گروه‌های هیدروکسیل فنولی و الکی با گزالیک اسید در شکل ۴ نشان داده شده است. ترکیبات فنولی و الکی موجود در ساختار لیگنین سولفونات، حاوی گروه هیدروکسیل می‌باشند. از واکنش بین گروه کربونیل گزالیک اسید با گروه هیدروکسیل لیگنین سولفونات، هیدروکسیل به استر تبدیل شده (بلوکه شدن گروه‌های هیدروکسیل) و پدیده استیله شدن رخ می‌دهد [23].

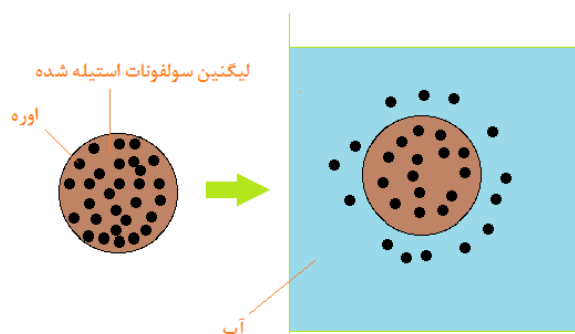
مولدر و همکارانش [16] از لیگنین به عنوان فاز ماتریس برای کنترل رهش اوره استفاده کردند. نتایج، نشان داد که مدت زمان رهش کامل اوره حدوداً ۳۰ دقیقه بوده است که این محدوده‌ی زمانی برای کاربردهای صنعتی، بسیار کم است. واکنش‌پذیری پایین ترکیبات انتخاب شده با لیگنین موجب شده است که این پوشش نتواند سرعت رهش را به میزان قابل توجهی کاهش دهد. در تحقیق دیگری که توسط فرناندز و همکارانش [17] انجام شد، ضمن استفاده از لیگنین کرافت اصلاح شده به عنوان فاز ماتریس برای کنترل رهش اوره، مدت

که نشان دهنده وجود تعداد زیادی از گروه‌های هیدروکسیل الکی و فنولی در ساختار لیگنین سولفونات می‌باشد. این طیف با تحقیق شین و همکاران [27]، ال منصور و همکاران [28] و کارمن و همکاران [29] مطابقت دارد.

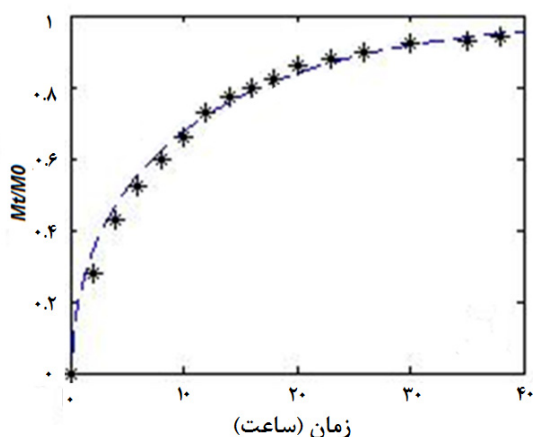
با بررسی طیف لیگنین سولفونات بعد از استیله شدن با اگزالیک اسید، مشخص است پیک مربوط به گروه‌های هیدروکسیل به طور چشمگیر کاهش یافته است. وجود فرکانس جذب حدود  $2968 \text{ cm}^{-1}$  نشان‌دهنده ارتعاشات کششی C-H گروه‌های متیل  $\text{CH}_3$  استیل‌ها است که در طیف لیگنین سولفونات اصلاح نشده، بسیار ضعیف است و در اثر استیله کردن، به وجود آمده است. فرکانس جذبی، در حدود  $1743 \text{ cm}^{-1}$ ، نشان دهنده ارتعاشات کششی C=O کربونیل استری گروه‌های استیل‌دار شده هستند که در اثر استیله کردن به وجود آمده‌اند. این پیک در نمونه اصلی مشاهده نمی‌شود. ارتعاش کششی کربونیل استری معمولاً در حدود  $1735 - 1750 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود. در طیف لیگنین اصلاح شده با اگزالیک اسید، فرکانس جذبی در  $1241 \text{ cm}^{-1}$  و  $1321 \text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده ارتعاشات کششی C-O مربوط به گروه‌های استری و اسیدی می‌باشد که در اثر استیله شدن به وجود آمده‌اند؛ بنابراین، طیف‌ها نمایانگر این است که اگزالیک اسید توانسته است لیگنین سولفونات را آب‌گریز نماید.

### ۳-۲- نتایج اندازه‌گیری میزان رهش

نمودار درصد رهش بر حسب زمان در شکل ۳ برای سه درصد وزنی لیگنین سولفونات استیله شده به اوره (۱۰، ۳۰ و ۵۰) در سیستم ماتریس نشان داده شده است. با افزایش نسبت لیگنین سولفونات استیله شده به اوره، میزان رهش به طور قابل توجهی کاهش یافته است. علت این امر آن است که با افزایش مقدار لیگنین سولفونات، قدرت نفوذ آب به داخل گرانول‌ها محدود شده و زمان بیشتری طول می‌کشد تا آب به داخل جسم، نفوذ کرده و اوره را حل کند و از جسم کروی خارج شود. در واقع مسیر آب برای حل کردن اوره و رهش آن سخت‌تر و پیچیده‌تر می‌شود. همان‌طور که از طیف‌های FTIR برداشت می‌شود، در حین فرایند استیله شدن، همه گروه‌های هیدروکسیل آن استیله نمی‌شود و تعدادی از آن‌ها به حالت فعال باقی می‌ماند. گروه‌های  $\text{NH}_2$  فعال اوره با گروه‌های هیدروکسیل استیله نشده لیگنین سولفونات، وارد واکنش شده که نتیجه این امر کاهش رهش اوره است؛ بنابراین هرچه مقدار لیگنین سولفونات استیله شده، افزایش یابد، این واکنش



شکل (۵) شماتیک رهش اوره از ماتریس لیگنین سولفونات استیله شده



شکل (۶) میزان تطابق مدل با داده‌های آزمایشگاهی

میزان تطابق مدل (رابطه ۶) با داده‌های آزمایشگاهی در شکل ۶ نشان داده شده است. میزان  $R^2$  برای این حالت ۰/۹۹ است. در مدل به دست آمده برای رهش اوره از ماتریس لیگنین سولفونات استیله شده تنها پارامتر مجهول  $D$  است. برای محاسبه ضریب نفوذ مولکولی ( $D$ ) داده‌های آزمایشگاهی با استفاده از نرم افزار curve fitting با معادله ۶ فیت شد و در حالت بالاترین مقدار  $R^2$  مقدار  $D$  به عنوان پارامتر مجهول به دست آمد. این مقدار برابر  $3/88 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  به دست آمد. در ادامه توضیحاتی در خصوص دلیل افزایش زمان رهش اوره ارائه می‌شود. مطابق شکل ۲، همان‌طور که از طیف FTIR لیگنین سولفونات استیله شده مشخص است، فرایند استیله شدن به طور نسبی انجام شده است. به عبارتی بخشی از یون‌های هیدروکسیل در ساختار لیگنین سولفونات باقی مانده است. اگر لیگنین سولفونات، کاملاً استیله شود دیگر امکانی برای انجام واکنش بین اوره و ساختار ماتریس وجود نخواهد داشت. در این حالت به خاطر توزیع اوره در ساختار لیگنین سولفونات و به دلیل افزایش مقاومت انتقال جرم، زمان رهش کمی افزایش می‌یابد. به محض رسیدن آب به اوره، فرایند انحلال اتفاق می‌افتد. به عبارتی استیله شدن کامل لیگنین

زمان رهش کامل، حدود ۴ ساعت بود. در این پژوهش، به دلیل اصلاح شیمیایی مناسب‌تر نسبت به دو تحقیق ذکر شده، لیگنین سولفونات توانست رهش را ۴۸ ساعت به تأخیر بیاورد. دلیل این امر به واکنش بین اوره و لیگنین سولفونات استیله شده مربوط می‌شود که در ادامه بررسی شده است.

### ۳-۳- مدل سازی فرایند رهش

برای پیش‌گویی الگوی رهش از ماتریس لیگنین سولفونات استیله شده مطابق شکل ۵، یک گراتول کروی را در که درون حجم زیادی از آب قرار گرفته است، در نظر بگیرید. مدل سازی رهش اوره از ماتریس لیگنین سولفونات اصلاح شده در حالت ناپایا از معادله زیر تبعیت می‌کند.

$$PDE: \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} = \frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} \quad (1)$$

با فرض نامحدود بودن محیط، شرایط مرزی و اولیه به صورت زیر می‌باشد.

$$BC1: \frac{\partial C}{\partial r} = 0 \quad @ r = 0 \quad (2)$$

$$BC2: C(r, t) = 0 \quad @ r = R \quad (3)$$

$$IC: C(r, 0) = C_0 \quad @ t = 0 \quad (4)$$

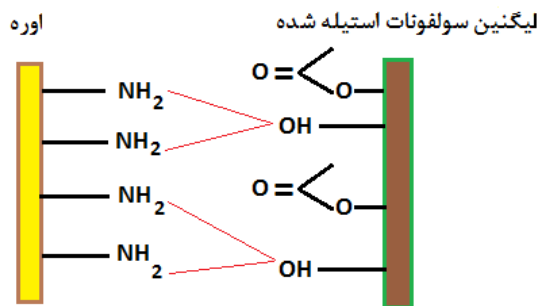
شرط مرزی دوم بیان می‌کند که رهش اوره نمی‌تواند تأثیر قابل ملاحظه‌ای روی غلظت محیط (آب) داشته باشد. در نتیجه در تمام زمان رهش، غلظت اوره در ظرف صفر در نظر گرفته شد. رابطه ۳ بیان می‌کند که به دلیل نامحدود بودن حجم سیال، رهش اوره از ماتریس لیگنین سولفونات استیله شده تغییر قابل ملاحظه‌ای روی غلظت محیط ندارد.

برای حل PDE ابتدا تغییر متغیر سیستم کروی ( $C = \frac{u}{r}$ ) اعمال می‌شود و سپس با روش جداسازی متغیرها و اعمال شروط مرزی و اولیه، توزیع غلظت اوره در ماتریس لیگنین سولفونات استیله شده به دست می‌آید.

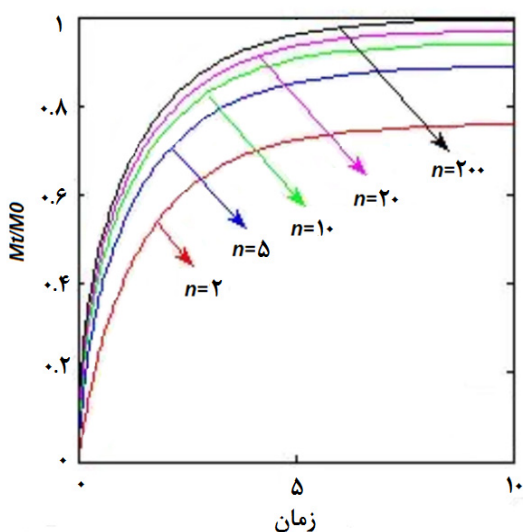
$$C(r, t) = -\frac{2RC_0}{r\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin(\lambda_n r) \exp(-\lambda_n^2 Dt) \quad (5)$$

با استفاده از قانون فیک در  $r=R$  شار انتقال اوره از ماتریس در هر لحظه تعیین می‌شود. سپس مقدار جرم رهش یافته بعد از گذشت زمان  $t$  با انتگرال گیری از زمان صفر تا  $t$  به دست می‌آید. با تقسیم  $M_t$  بر کل اوره جاسازی شده در ماتریس ( $M_0$ ) رابطه ۶ حاصل می‌شود [30].

$$\frac{M_t}{M_0} = \frac{6C_0}{\pi\rho_s} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} (1 - \exp(-\frac{n^2\pi^2}{R^2} Dt)) \quad (6)$$



شکل (۷) واکنش بین اوره و لیگنین سولفونات استیل شده



شکل (۸). تاثیر افزایش مقدار n بر نمودار رهش در معادله 3

عملکرد بسیار مناسبی در کنترل رهش اوره داشت و توانست رهش اوره را ۴۸ ساعت به تاخیر بیاورد. همچنین در این مقاله، با مدل سازی تحلیلی رهش اوره، فرایند رهش به خوبی پیشگویی شد. نتایج تجزیه و تحلیل داده‌های تجربی با مدل نشان داد که مدل با  $R^2$  برابر با ۰/۹۹ رهش واقعی را پیشگویی نمود.

## منابع

1. B. Ni, M. Liu, Sh. Lu (2009) "Multifunctional slow-release urea fertilizer from ethyl cellulose and superabsorbent coated formulations", *Chem. Eng. J.*, 155, 892-898.
2. O.A. Salman (1988) "Polymer coating on urea prills to reduce dissolution rate", *J. Agric. Food Chem.*, 36, 616-621.
3. F.H. Otey, D. Trimnell, R.P. Westhoff, and B.S. Shasha (1984) "Starch matrix for controlled release of urea fertilizer", *J. Agric. Food Chem.* 32, 1095-1098.
4. N. Junejo, M.M. Hanafi, Y.M. Khanif, W.M.Z. Wan Yunus (2009) "Effect of Cu and palm stearin coatings on the thermal behavior and ammonia volatilization loss of urea", *Res. J. Agric. & Biol. Sci.*, 5, 608-612.

سولفونات تنها باعث کاهش انحلال ماتریس در آب می‌شود. اما نتایج این تحقیق علاوه بر کاهش حلالیت ماتریس، کاهش رهش اوره را نیز تایید می‌کند. دلیل افزایش زمان رهش از حدود ۲ دقیقه به حدود دو روز را می‌توان به صورت زیر تشریح نمود. مطابق شکل ۲، طیف FTIR نشان می‌دهد که استیل‌شدن ماتریس به طور کامل انجام نگرفته است. پس تعدادی از گروه‌های هیدروکسیل لیگنین سولفونات به صورت فعال باقی مانده است. در نتیجه این گروه‌های هیدروکسیل استیل‌نشده با گروه‌های فعال  $NH_2$  اوره واکنش می‌دهد و باعث استحکام بیشتر ازت در ساختار لیگنین سولفونات می‌شود. ایجاد این پیوندها موجب می‌شود که آب به سختی به داخل گرانول‌ها نفوذ کند. همچنین فرایند انحلال اوره در آب نیز سخت‌تر انجام شود. شکل ۷ شماتیکی از ارتباط اوره را با ماتریس لیگنین سولفونات اصلاح شده نشان می‌دهد.

بر اساس رابطه ۶، کسر جرم منتقله به جرم قابل انتقال بعد از زمان  $t$  توسط  $\Sigma$  که معرف مجموع بی نهایت جمله می‌باشد ارائه شده است. باید بررسی شود که با استفاده از چند جمله اول این سیگما، جواب ثابت می‌شود. به عبارتی خطای برشی، قابل اغماض است. نمودار رهش برای  $n$  های مختلف در شکل ۸ نشان داده شده است.

نتایج بیانگر آنست که وقتی سیگما از ۲۰۰ بزرگ‌تر انتخاب شود جواب‌ها بر همدیگر منطبق خواهند شد. به عبارتی خطای برشی به کمترین مقدارش خواهد رسید. لذا تا ۲۰۰ جمله اول سیگما برای پیش‌گویی رهش ازت مورد استفاده قرار گرفت.

## ۴- جمع بندی

لیکور سیاه کارخانه‌های کاغذسازی، ارزش افزوده پایینی برای این صنعت دارد. همچنین این پساب بسیار آلاینده است. این بایوپلیمر نیز از جمله پلیمرهای فراوان زیست تخریب پذیر می‌باشد؛ بنابراین فاکتورهای یک ماده مناسب برای کنترل رهش اوره را دارا می‌باشد. پس از جداسازی این پلیمر، طیف-های FTIR نشان داد که گروه‌های هیدروکسیل فراوان در ساختار این ماده، سبب آب‌دوستی بالای آن شده‌اند. با واکنش اگزالیک اسید و لیگنین سولفونات که نتیجه آن استیل‌شدن گروه‌های هیدروکسیل بود، حلالیت لیگنین سولفونات در آب، کاهش یافت. بخشی از گروه‌های هیدروکسیل که در فرایند اصلاح شیمیایی، استیل نشد با اوره واکنش داده و ساختار قوی، بین ماتریس و اوره ایجاد می‌کند. گروه‌های استیل‌نشده نیز باعث خاصیت آب‌گریزی ماتریس می‌شود. لیگنین سولفونات استیل‌نشده با اگزالیک اسید به عنوان فاز ماتریس،

19. Fernández-Pérez (2008) "Lignin and ethylcellulose as polymers in controlled release formulations of urea", *Journal of Applied Polymer Science*, 108, 3796-3803.
20. C. Crestini (2000) "The reactivity of phenolic and non-phenolic residual kraft lignin model compounds with Mn(II)-peroxidase from *Lentinula edodes*", *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2000, 8, 433-438.
21. R. Bolle, and W. Aehle (2000) "Lignin based paint", Patents.573312
22. N. Sadeghi, K. Shayesteh and S. Lotfiman, Effect of Modified Lignin Sulfonate on Controlled-Release Urea in Soil. *Journal of Polymers and the Environment*, 2016: p. 1-8.
۲۳. مسعودی فر؛ س، (۱۳۹۱) "اصلاح شیمیایی لیگنین جهت استفاده به عنوان پوشش برای تولید کود کنترل رهش اوره" پایان نامه کارشناسی ارشد رشته مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه رازی، ۷۰ صفحه
۲۴. کالم ا. اس. هیل (ترجمه احمدجهان لتیباری) (۱۳۹۱) "اصلاح چوب" دانشگاه آزاد اسلامی، ۳۶۰ صفحه
25. S. Laurichesse and L. Avérous (2014) "Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers" *Progress in Polymer Science*, 39, 1266-1290
26. C S. James, (1995) "Analytical chemistry of foods". Blackie academic Professional Press.
27. Q. Shen, T. Zhang and M.-F. Zhu (2008) "A comparison of the surface properties of lignin and sulfonated lignins by FTIR spectroscopy and wicking technique", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 320, 57-60.
28. N. El Mansouri and J. Salvadó (2007) "Analytical methods for determining functional groups in various technical lignins" *Industrial Crops and Products*, 26, 116-124.
29. G B.Carmen, B. Dominique, R J. Gosselink , J E. Van Dam ( 2004) "Characterization of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy" *Ind. Crops Prod.* 20, 205-218.
۳۰. صادقی، ن، (۱۳۹۴) "مطالعه آزمایشگاهی رهش نیتروژن از کود اوره با پوشش لیگنین سولفونات" پایان نامه کارشناسی ارشد رشته مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه محقق اردبیلی، صفحه ۱۷۸
5. A. Jarosiewicz, M. Tomaszewska (2003) "Controlled-release NPK fertilizer encapsulated by polymeric membranes", *J. Agric. Food Chem*, 51 , 413-417.
6. O. A. Salman (1989) "Polyethylene-coated urea Improved storage and handling properties", *Ind. Eng. Chem. Res*, 28 , 630-632.
7. R. Ito, B. Golman, K. Shinohara (2003) "Controlled release with coating layer of permeable particles", *J. Control. Release* 92 ,361-368.
8. Guertal, E.A (2009) "Slow-release nitrogen fertilizers in vegetable production: a review". *Hort Technology*, 19, 16-19.
9. Salman, O.A (1989) "Polyethylene-coated urea. Improved storage and handling properties" *Ind. Eng. Chem. Res*, 28, 630-632.
10. S M. Al-Zahrani (2000) "Utilization of polyethylene and paraffin waxes as controlled delivery systems for different fertilizers" *Ind. Eng. Chem. Res*, 39, 367-371.
11. M M.Hanafi, S M. Eltaib and M B. Ahmad (2000) "Physical and chemical characteristics of controlled release compound fertilizer" *Eur. Polym. J.* 36, 2081-2088.
12. A. Jarosiewicz and M. Tomaszewska (2003) "Controlled-release NPK fertilizer encapsulated by polymeric membranes" *J. Agric. Food Chem*, 51, 413-417.
13. R. Liang and M Z. Liu (2006) "Preparation and properties of a double-coated slow-release and water-retention urea fertilizer" *J. Agric. Food Chem*, 54, 1392-1398.
14. D W. Glennie, J L. McCarthy (1962) "*Pulp and Paper Science and Technology*" New York: McGraw-Hill Book Company, Inc., pp. 82-107.
15. E. Dorrestijn, L G. Laarhoven, IWCE .Arends , P.Mulder (2000) "The occurrence and reactivity of phenoxyl linkages in lignin and low rank coal" *J Anal Appl Pyrolysis* , 54:153-92.
16. W J. Mulder (2011) "Lignin based controlled release coatings", *Industrial Crops and Products*, 34, 915-920.
17. M. Fernandez-Perez, M.V.-S., F. Flores-Cespedes, I. Daza-Fernandez (2011) "Ethylcellulose and lignin as bearer polymers in controlled release formulations of chloridazon", *Carbohydrate Polymers*, 83, 1672-1679.
18. Ramı (2001) "Slow-release effect of N-functionalized kraft lignin tested with Sorghum over two growth periods", *Bioresource Technology*, 76, 71-73.



## The potential application modified lignin sulfonate matrix to controlled-release urea and predict the release profile

Keyvan Shayesteh<sup>1\*</sup>, Nader Sadeghi<sup>2</sup>

1. Department of Chemical Engineering, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran

---

### ABSTRACT

The main aim of this paper is to investigate the potential usage of acetylated Lignin sulfonate for controlling urea fertilizer release. Initially, lignin sulfonate was isolated from black liquor, based on precipitation calcium hydroxide. FTIR spectrum of this material showed that it is high soluble in water, due to the large number of hydroxyl groups in its structure. Oxalic acid was used to reduce this biopolymer solubility in water. Different weight ratios of acetylated Lignin sulfonate and urea were melted. After complete mixing, they were poured in the spherical template, to produce spherical granules. In this study, time-release urea increased from about 2 min to 48 hr, for equal weight ratio of acetylated Lignin sulfonate to urea. One analytical model was used to predict the release profile. The results showed that the model could predict the release profile accurately.

---

### ARTICLE INFO

Article history:

Received: September 01, 2016

Revised in: December 21, 2016

Accepted: February 04, 2017

---

Key words:

Urea control release

Lignin Sulfonate

Acetylation process

Matrix system

Release modeling

---

All right reserved.

\* Corresponding author

k.shayesteh@uma.ac.ir

---