

مروری بر روش‌های صنعتی استخراج لیگنین از مایع سیاه پخت خمیر کاغذ و کاربردهای صنعتی آن

مصطفی براتی یوسف آبادی^۱، محمدهادی آریائی منفرد^{۲*}، محمد رضا دهقانی فیروز
آبادی^۳، الیاس افرا^۳

۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و
منابع طبیعی گرگان

۲ استادیار گروه علوم و مهندسی کاغذ، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم
کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

۳ دانشیار گروه علوم و مهندسی کاغذ، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم
کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

چکیده ...

لیگنین بعد از سلولز فراوان‌ترین پلیمر زیستی طبیعی است و یکی از منابع مهم ترکیبات آروماتیک در روی زمین محسوب می‌شود. لیگنین درشت مولکول فنولی و دارای ساختار پیچیده‌ای است که بسته به نوع گیاه و فرایند جداسازی، ساختار مولکولی آن به‌طور قابل توجهی تغییر می‌کند. لیگنین عمدتاً در فرایند تولید خمیر کاغذ به‌عنوان محصول جانبی به‌دست می‌آید. در حال حاضر بخش عمده این ماده در کاربردهای با ارزش افزوده بالا استفاده نمی‌شود. وابستگی شدید صنعت به منابع فسیلی برای تولید سوخت و مواد شیمیایی مشکلاتی از جمله کاهش منابع فسیلی سوخت، افزایش انتشار گازهای گلخانه‌ای و افزایش آلودگی‌های زیست محیطی به همراه داشته است که برای رفع این مشکلات تلاش‌های زیادی برای تبدیل زیست توده به سوخت‌های زیستی و مواد شیمیایی شده است؛ با این‌که فناوری‌های تبدیل کربوهیدرات‌ها به مواد با ارزش افزوده مانند خمیر و کاغذ، مونومرهای قند و اتانول، توسعه زیادی یافته است. در این مقاله ابتدا به ساختار و ویژگی‌های لیگنین پرداخته شده است و سپس نحوه استخراج لیگنین را در مقیاس صنعتی و آزمایشگاهی به‌طور کامل توضیح داده است و در انتها به کاربردهای لیگنین در صنایع مختلف اشاره کرده است.

واژه‌های کلیدی:

لیگنین
زیست توده
زیست پالایشگاه
کامپوزیت زیستی
سوخت زیستی

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

Hadiaryaie@gmail.com

۱ مقدمه

ایجاد محصول‌های جدید و نوآورانه لازمه پایداری محصول و رشد آن در زمینه تولید مواد، برای کاربردهای مصرفی و مهندسی است. در روش‌های پیشرفته از مواد جدید کامپوزیت‌های زیستی استفاده می‌شود که باید به مسائلی همچون صرفه جویی در منابع، تغییر در ویژگی‌ها و قابلیت‌ها، وزن سبک، هزینه کم و بهره‌وری اقتصادی در تمام چرخه عمر محصول، توجه شود. ناپود شدن منابع سوخت فسیلی و تأثیرهای زیست محیطی مواد پلاستیکی مبتنی بر نفت، منجر به علاقه شدید جهان به کامپوزیت‌ها و پلیمرهای زیستی تجدیدشونده حاصل از منابع طبیعی تجدیدشونده شده است. مواد خام مورد استفاده در اکثر صنایع از زیست توده‌ها، الیاف و سایر موادی که از چوب استخراج می‌شود تشکیل شده‌اند. با استفاده از این مواد به طور قابل توجهی در مصرف نفت خام صرفه جویی می‌شود [۱].

پلیمرهای زیستی تشکیل دهنده چوب سلولز، همی سلولز و لیگنین هستند که به عنوان مواد اولیه در سوخت‌های زیستی، چندانسازها، تقویت کننده‌ها و تولید سایر مواد شیمیایی کاربرد دارند [۲]. مقدار تولید سالانه لیگنین در این فرایندها پنج میلیون تن است که تنها ۲ درصد از این پلیمر برای کاربردهای صنعتی استفاده می‌شود. امروزه ۲۳۰ هزار تن در سال، مواد نفتی پلاستیک تولید می‌شود. تولید کامپوزیت زیستی پلی الفین جدید حاوی لیگنین صنعتی می‌تواند به ایجاد محصول جدید با ارزش افزوده بالا منجر شود [۳، ۴]. لیگنین اصلی ترین منبع تجدیدپذیر، دارای ساختار آروماتیک، در زمین است. علاوه بر استفاده بالقوه از آن به عنوان پلیمر، انتظار می‌رود که نقش اصلی در تولید مواد شیمیایی آروماتیک، مونومرهای مانند فنول، وانیلین، اسیدفرولیک و ... داشته باشد [۵]. کامپوزیت‌های بر پایه لیگنین دارای ویژگی‌هایی از جمله سفتی بالا، پایداری ابعادی و انتقال حرارتی کم، هستند [۶].

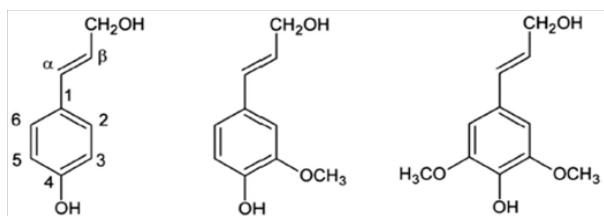
لیگنین هم دسترسی آسان و هم ساختار آروماتیک دارد که باعث علاقه مندی بسیاری از پژوهشگران شده است، اما به دلیل ساختار پیچیده درشت مولکولی لیگنین که به منشأ گیاهی و روش جداسازی بستگی دارد، محدودیت‌های زیادی ایجاد کرده است.

۲ ساختار لیگنین و ویژگی‌های آن

ساختار شیمیایی لیگنین با روش‌های شیمیایی و

طیف‌سنجی متفاوت مورد بررسی قرار گرفته و معمولاً به عنوان پلی فنول در نظر گرفته می‌شود. لیگنین، پلیمری متشکل از واحدهای فنیل پروپان است که از مجموعه‌ای از پیش-ترکیب‌ها تشکیل شده است. این پیش ترکیب‌ها از D-گلوکز و بر اثر مجموعه متنوعی از واکنش‌های آنزیمی ساخته شده‌اند، این پیش ترکیب‌ها عبارتند از p-کوماریل الکل، کانفیریل الکل و سیناپیل الکل (شکل ۱) که از بسپارش این پیش ترکیب‌ها لیگنین ساخته می‌شود. ساختار اصلی لیگنین از دو جزء آروماتیک و زنجیره سه کربنی تشکیل شده که مهم ترین محل واکنش پذیر لیگنین، گروه‌های هیدروکسیل فنولیک و الکی هستند. لیگنین‌ها به سه دسته p-هیدروکسی فنیل، گویاسیل و سیرینجیل طبقه بندی می‌شوند [۴].

همان طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، لیگنین دارای گروه‌های عاملی متعددی است که گروه‌های هیدروکسیل، گروه غالب بوده و همچنین دارای گروه‌های کربونیل و کربوکسیل نیز است. استفاده از لیگنین به منظور تولید مواد شیمیایی مختلف، مستلزم شناخت دقیق گروه‌های عاملی است که مسئولیت واکنش پذیری را برعهده دارند. در گذشته، برای تعیین مقدار گروه‌های هیدروکسیل، از روش‌های شیمیایی مرطوب (اکسایش پریدات، آمینولیز و غیره) استفاده شده است؛ اما با پیشرفت‌های بیشتر از روش‌های طیف‌سنجی مانند، طیف‌سنجی UV، H^1 NMR، C^{13} NMR، برای اندازه گیری گروه‌های هیدروکسیل در لیگنین استفاده کردند. اما امروزه از روش P^{31} NMR برای اندازه گیری استفاده می‌کنند که ساده ترین روش اندازه گیری است [۷].



سیناپیل الکل کانفیریل الکل p-کوماریل الکل

شکل ۱ سه پیش ترکیب اصلی لیگنین [۷]

۳-۱-۲ لیگنین آنزیم سلولولیتیک ((Cellulolytic) CEL) (enzyme lignin)

استخراج لیگنین آنزیمی از طریق تجزیه سلولز و همی X سلولز موجود در چوب آسیاب شده با استفاده از آنزیم‌های سلولولاز و همی سلولولاز صورت می‌گیرد، نتیجه‌ی آن هضم شدن کربوهیدرات‌ها است. سپس لیگنین از کربوهیدرات آزاد می‌شود و می‌توان با روشی مشابه لیگنین چوب آسیاب شده آن را استخراج کرد. این روش بیشترین بازده را دارد. از نظر ساختاری، لیگنین آنزیم سلولولیتیک، شبیه لیگنین چوب آسیاب شده است [۱۰].

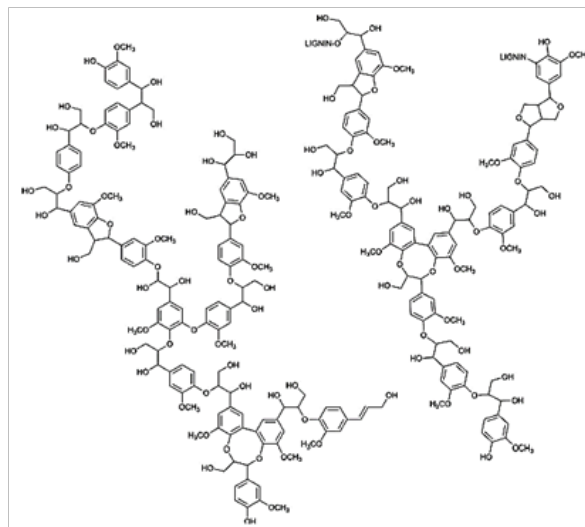
۳-۲ مقیاس صنعتی

۳-۲-۱ لیگنین کرافت (Kraft lignin (KL))

فرایند کرافت، محلول آبی حاوی هیدروکسید سدیم (NaOH) و سولفید سدیم (Na₂S) است که برای حل کردن لیگنین و همی سلولز از چوب و تهیه کاغذ مورد استفاده قرار می‌گیرد. در طول پخت، لیگنین با شکسته شدن پیوندهای آریل اتر پلیمری می‌شود [۱۱]. عمدتاً لیکور سیاه که حاوی لیگنین کرافت است، برای تولید انرژی در واحد خمیرسازی سوزانده می‌شود. مقدار لیکور سیاه به قدری زیاد است که از آن به‌عنوان سوخت در کارخانه‌ها استفاده شده ولی با این حال مقدار قابل توجهی از آن دور ریخته می‌شود. استخراج لیگنین کرافت از لیکور سیاه با اسیدهای معدنی و دی‌اکسید کربن انجام می‌شود. در ساختار لیگنین کرافت، مقداری گوگرد وجود دارد [۶].

۳-۲-۲ لیگنوسولفونات (Lignosulfonates (LS))

در فرایند پخت، مقدار زیادی سولفور به درون ساختار لیگنین وارد شده و به شکل گروه‌های سولفونات (SO₃⁻) به کربن بنزیل از واحد فنیل پروپان در لیگنین متصل می‌شوند [۱۲]. لیگنوسولفونات بسیار آب دوست بوده، در آب حل می‌شود، لیگنوسولفونات دارای ویژگی فعال کننده سطح (Surfactant) است و به‌عنوان پراکنده‌ساز، کاهش آب در بتن، وانیلین، افزودن در دوغاب زغال سنگ یا کاهش گرانیروی استفاده می‌شود. روش‌های مختلفی برای جداسازی لیگنوسولفوناتاز لیکور سیاه پیشنهاد شده است؛ اما قدیمی‌ترین و پرکاربردترین روش برای جداسازی، روش هوارد (Howard) است. در این روش از



شکل ۲ ساختار پیشنهادی برای درشت مولکول لیگنین [۷]

۳ روش‌های استخراج لیگنین

روش‌های زیادی در مورد جداسازی اجزای چوب توصیه شده است، اما به‌طور کلی بر مبنای مقیاس استخراج، به دو دسته آزمایشگاهی و صنعتی تقسیم می‌شوند.

۳-۱ مقیاس آزمایشگاهی

۳-۱-۱ لیگنین چوب آسیاب شده (Milled wood lignin (MWL))

روش استخراج لیگنین چوب آسیاب شده به این ترتیب است که در ابتدا خرده چوب‌ها توسط آسیاب سنگی به ذرات ریزتر تبدیل می‌شوند؛ سپس توسط ۱،۴ دی‌اکسان، پودر چوب ریز، استخراج شده و در نهایت لیگنین استخراج شده در آب رسوب می‌کند [۸]. مقدار بازایی لیگنین چوب آسیاب شده کم است و به‌طور معمول ۲۰-۴۰ درصد از لیگنین بازایی می‌شود. فرایند آسیاب کردن چوب باعث تغییرات ساختاری در لیگنین می‌شود. برخی از اتصالات آریل اتر (اتصالات ۴-β-O) شکسته شده که نتیجه آن به وجود آمدن قطعاتی از لیگنین با وزن مولکولی کم و همین‌طور افزایش گروه‌های آزاد OH فنولیک، است [۹].

آهک زیاد برای رسوب کردن لیگنین استفاده می‌شود [۱۳].

۳-۲-۳ لیگنین سودا (Soda lignin (SL))

لیگنین در فرایند سودا، همانند فرایند کرافت توسط محلول قلیایی از خرده‌چوب خارج می‌شود؛ با این تفاوت که ماده شیمیایی فرایند سودا فقط هیدروکسید سدیم (NaOH) است و در فرایند سودا گوگرد آزاد وجود ندارد. عدم جذب گوگرد توسط لیگنین، باعث شده که برای تولید پلیمر صنعتی مناسب تر باشد. استخراج لیگنین سودا با اسیدسولفوریک انجام می‌شود [۱۴].

۳-۲-۴ لیگنین ارگانوسالو (Organosolv lignins (OSL))

اسیدها و حلال‌های آلی همچون برای تولید خمیرها، به وسیله حل کردن لیگنین تخریب شده، مورد استفاده قرار می‌گیرد. فرایندهای مختلفی که به طور کلی به عنوان خمیر ارگانوسالو شناخته شده است و لیگنین آن را به نام لیگنین ارگانوسالو، نام‌گذاری کرده‌اند. در دهه ۱۹۹۰ چند فرایند قابل استفاده ارگانوسالو مانند فناوری آسل با استفاده از اتانول به عنوان حلال، ارگانوسالو با استفاده از متانول، روش متانول آنتراکینون سولفیت قلیایی (ASAM)، استوسلو با استفاده از اسیداستیک و میلوکس با استفاده از اسیدپروکسی فرمیک، شد یافته‌اند. به طور ساختاری، لیگنین‌های ارگانوسالو گروه‌های عاملی فنولیک افزایش یافته است که ناشی از اسیدولیتیک یا شکافت قلیایی از اتصال‌های آریل اتر بوده است. واکنش‌های تراکمی به دلیل حضور حلال‌های آلی کاملاً محدود است؛ بنابراین از لحاظ ساختاری بسیار شبیه لیگنین‌های موجود در چوب هستند [۱۵].

۴ نانوذرات لیگنین

بیشتر لیگنین‌ها تنها در pH قلیایی در آب حل می‌شوند که محدودیت بزرگی برای استفاده از لیگنین در بیشتر کاربردهای صنعتی است. به منظور رفع این عیب از جایگزین نانوذرات لیگنین به جای لیگنین استفاده شده است. مواد نانوساختار به ویژه در بازه ۱ تا ۱۰۰ نانومتر، به دلیل افزایش سطح آن‌ها، خواص منحصر به فردی دارند. اثرات متقابل فیزیکی و شیمیایی آن‌ها به واسطه خواص سطحی آن‌ها کنترل می‌شود. نانوذرات لیگنین به جای لیگنین، کاربردهایی همچون نانوذرات سمی، سامانه‌های

دارورسانی، رسانش مولکول‌های آب‌گریز، بالابردن خواص ممانعتی UV، ضدباکتریایی، خواص ضد اکسایش، تقویت‌کننده‌ی پلیمرها یا به عنوان مواد الکتروود دارد [۱۶]. نانوذرات لیگنین به شیوه‌های مختلفی تولید می‌شود. به طور کلی نانوذرات به سه دسته تقسیم می‌شوند: (۱) مونومرها در طول فرایند آماده‌سازی، پلیمری شده تا نانوساختارهای نهایی تشکیل شود، (۲) پلیمر نامحلول تحت فرایند فیزیکی تبدیل به نانوذرات می‌شود، (۳) پلیمر محلول با روش مناسب، اتصالات عرضی می‌دهد.

۵ زیست پالایشگاه

لیگنین فرصت قابل توجهی برای افزایش بهره‌برداری از زیست پالایشگاه لیگنوسلولزی دارد. این ماده خام بسیار فراوان بوده به طوری که ۳۰ درصد از وزن و ۴۰ درصد از محتوای انرژی در زیست توده لیگنوسلولزی را تشکیل می‌دهد. ساختار لیگنین نشان می‌دهد می‌توان نقش اصلی در ساختار ماده شیمیایی جدید، به خصوص در تشکیل مواد شیمیایی آروماتیک، ایفا کند.

وزارت انرژی ایالت متحده (Department of Energy DOE) در سال ۲۰۰۷ مطالعاتی انجام داد و به این نتیجه رسید که سالانه حدود ۱/۳ میلیارد تن زیست توده در ایالت متحده در دسترس است. این مقدار زیست توده ظرفیت آن را دارد که حدود ۱۳۰ میلیارد گالن سوخت حمل و نقل مایع (اتانول، الکل مخلوط، بنزین سبز، دیزل زیستی، دیزل سبز) تولید کند [۱۷].

۵-۱ لیگنین به عنوان سوخت زیستی

کاهش ذخایر نفتی و افزایش انتشار گازهای گلخانه‌ای منجر به علاقه شدید به تولید سوخت‌های جایگزین و غیر فسیلی شده است. اتانول زیستی به دست آمده از زیست توده لیگنوسلولزی به دلیل فراوانی این مواد، جایگزین خوبی به جای اتانول زیستی تهیه شده از مواد غذایی قندی است. لیگنین عمدتاً از فرایند خمیر و کاغذ جداسازی می‌شود. به دست آوردن خمیر سلولز به روش ارگانوسالو بسیار جذاب بوده است زیرا این روش، لیگنینی به شکل مایع می‌دهد که می‌تواند به راحتی سوخت گرم‌خانه‌ها و بویلرها را فراهم کند. همچنین لیگنین ارگانوسالو دارای خاکستر کم تری نسبت به سایر انواع لیگنین‌های صنعتی است که باعث احیای آن می‌شود [۱۵].

بوتادین (Styrene-butadiene Rubber (SBR))/LDH استفاده کردند. تجزیه و تحلیل مکانیکی کامپوزیت ها نشان داد که کامپوزیت لیگنین-SBR/LDH نسبت به LDH/SBR، از لحاظ مدول، مقاومت کششی، مقاومت به پارگی و سختی، بهتر است [۲۱].

لیگنین به عنوان تقویت کننده در کامپوزیت های پلیمری استفاده می شود اما در برخی از کاربردها لیگنین میل ترکیب کم تری با پلیمرهای زیستی نشان می دهد. برخی از محققان تلاش کرده اند که با تغییر لیگنین، سازگاری آن را با پلیمرهای زیستی افزایش دهند. چونج و همکاران به بررسی بهبود ترکیب پذیری بین لیگنین و PLA با استفاده از کاتالیزور و بدون استفاده از حلال برای تولید کوپلیمر لیگنین/PLA پرداختند. لیگنین توسط تریازابیسیکلودسن (Triazabicyclodecene (TBD)) و لاکتید فعال، به درون لیگنین، پیوند و ترکیب شده است که منجر به تشکیل کوپلیمر لیگنین-g- پلی لاکتیک اسید می شود. تجزیه و تحلیل $^1\text{H NMR}$ نشان داد که ظرفیت پیوند لیگنین بالا می رود و پیوندها به طور عمده بر روی آلفاتیك به جای گروه های هیدروکسیل فنول اتفاق می افتد [۷].

۸ چسب های ساخته شده از لیگنین

مطالعاتی که مهندران و همکاران بر روی کاربرد لیگنین در تولید کامپوزیت های چوبی داشتند نشان داد که لیگنین تأثیر زیادی در چسبندگی چسب فنول فرمالدئید دارد [۲۲]. لیگنین با توجه به داشتن گروه های فنولی فراوان می تواند جایگزین فنول در رزین های فنول-فرمالدئید (Phenol Formaldehyde (PF))، در چسب های مورد استفاده برای تولید چندسازه های بر پایه چوب شود. چنین چسب هایی می توانند در تولید تخته لایه، تخته خرده چوب و دیگر انواع کامپوزیت های چوب کاربرد داشته باشند [۲۳]. رزین های PF دارای معایبی از جمله قیمت و سمیت بالا هستند که استفاده از آن ها را محدود می کند. به منظور رفع این عیب از لیگنین استفاده شده است. لیگنین واکنش پذیری بالایی ندارد و عامل محدودکننده آن در چسب است. اخیراً یوان و همکاران، لیگنوسولفونات آمونیوم اصلاح شده (Modified Ammonium Lignosulfonate (MAL)) و پلی اتیلن ایمین (Polyethylenimine (PEI)) را به عنوان چسب طبیعی در تولید تخته الیاف مورد بررسی قرار دادند. کامپوزیت های

۵-۲ پلیمرهای زیستی از لیگنین

لیگنین، به عنوان افزودنی سیمان باهدف بهبود درجه روانی (Freeness) و افزایش میزان چسبندگی، به عنوان چسب و در مایع حفاری برای چاه های نفت زیر آب، استفاده می شود [۱۸]. از آنجایی که ارزش این محصولات کم و مقدار لیگنین در دسترس زیاد است، تلاش برای استفاده بالقوه از لیگنین برای کسب درآمد بیشتر انجام می شود. لیگنین نسبت به مواد مصنوعی و پلاستیکی دارای مزایایی از جمله زیست تخریب پذیری، داشتن CO_2 طبیعی، دسترسی آسان در پساب های صنعتی، هزینه کم و خواص ضد اکسایش و ضد میکروبی است [۱۹].

۶ لیگنین به عنوان کوپلیمر در کامپوزیت های زیستی

بیشتر محصولات پلاستیکی همچون پلی اتیلن، پلی پروپیلن، پلی متیلنتن و پلی الفین ها، دارای محدودیت هایی از جمله تحمل بار و مقاومت کم هستند. به منظور رفع این محدودیت ها از کامپوزیت الفین با پلیمرهای دیگر استفاده می شود. اخیراً از انواع لیگنین برای تولید کامپوزیت ها استفاده می شود که در میان این لیگنین ها، لیگنین کرافت با وزن مولکولی بالا، بهترین ترکیب را با پلی الفین داده است [۱].

استفاده گسترده از پلیمرهای زیستی باتوجه به پایداری و زیست تخریب پذیری آن ها از اهمیت بالایی برخوردار است. پلی لاکتید (Polylactide (PLA))، پلیمر زیست تخریب پذیری است که از بسپارش پلی لاکتیک به دست می آید. کامپوزیت پلی لاکتید، معایبی از جمله مقاومت به ضربه پایین، مقاومت به پارگی کم، خواص حرارتی پایین و ممانعت کم در برابر اشعه ماورای بنفش، دارد [۲۰]. برای رفع این معایب از لیگنین استفاده شد. کامپوزیت های لیگنین/PLA باعث افزایش خواص حرارتی و مکانیکی PLA شده است.

۷ لیگنین به عنوان تقویت کننده پلیمر

در صنعت لاستیک سازی از لیگنین به عنوان تقویت کننده استفاده می کنند. زایو و همکاران، مخلوط لیگنین-هیدروکسید دولایه (لیگنین-Layered Double Hydroxide (LDH)) را از طریق LDH، آماده و از روش ترکیبی ذوب، برای ساخت کامپوزیت های لاستیک های استایرن-

MAL/ PEL دارای مدول ذخیره سازی بالاتر و ویژگی قدرت پیوندیابی بیشتر است [۲۴].

۹ لیگنین به عنوان افزودنی ضد اکسایش مواد بسته بندی غذایی

موادی که برای بسته بندی مواد غذایی به کار می روند، باید ویژگی ممانعتی خوبی در برابر شرایط محیطی از جمله رطوبت، نور و اکسیژن داشته باشند. انتخاب مواد بسته بندی بسیار مهم است؛ به طوری که باید مواد غذایی درون بسته بندی از عوامل خارجی محافظت شوند و در عین حال از لحاظ اقتصادی و زیست محیطی به صرفه باشد. در این زمینه تحقیق های زیادی بر روی بسته بندی های زیستی انجام شده است [۲۵]. لیگنین دارای ضد اکسایش فعال بوده، به دلیل داشتن گروه های هیدروکسیل فنولی در بسته بندی مواد غذایی مورد توجه قرار گرفته است. افزودن لیگنین به PLA، به خوبی پوشش های نشاسته و لاتکس بوده است و با هدف بهبود ضد اکسایش فعال، اضافه شده است.

فیلم های لیگنین-PLA توسط استخراج جفت پیچ و به دنبال آن پرس داغ مورد استفاده در دو منبع تجاری مختلف از لیگنین های قلیایی و درجه های گرمایی مختلف، تهیه شدند. خواص مکانیکی ترکیب ها، به دلیل اثر متعادل کننده بین تقویت کننده توسط لیگنین با وزن مولکولی بالا و نرم کننده توسط لیگنین با وزن مولکولی کم، مقداری تقلیل یافته است. فعالیت ضد اکسایش ها با افزایش عملیات حرارتی به دلیل تولید مونومر های فنولی آزاد در طول فرایند، افزایش می یابد. محققان به این نتیجه رسیده اند که مواد بسته بندی حاوی لیگنین دارای خواص مکانیکی یکسان و ممانعتی بیشتری هستند و می تواند به عنوان ماده اولیه اصلی بسته بندی استفاده شود [۲۶].

یکی دیگر از ویژگی های لیگنین فعالیت ضد باکتریایی آن است. این ویژگی لیگنین، باعث حفظ مواد غذایی درون بسته بندی از ریزندام واره های خطرناک می شود [۲۷]. این اثر توسط دومنک و همکاران مورد مطالعه قرار گرفت، به این صورت که لیگنین به عنوان ضد اکسایش طبیعی جایگزین ضد اکسایش مصنوعی در مواد بسته بندی مواد غذایی شد و برای حفاظت از مواد، مورد بررسی قرار گرفت [۲۶].

۱۰ لیگنین به عنوان تقویت کننده در صنایع بسته بندی

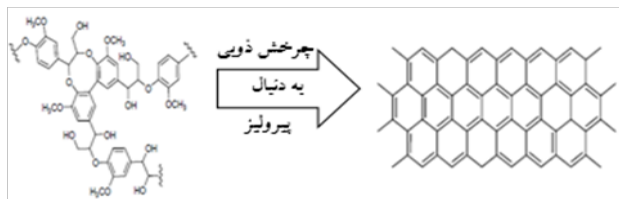
نفوذ پذیری بالای کاغذ های بسته بندی در برابر آب و گاز، عامل محدود کننده ای در صنعت به شمار می آید که برای رفع این محدودیت از روش های پوشش دهی استفاده شده است. پوشش های پلاستیکی، پوشش های مطلوبی برای جلوگیری از نفوذ آب و گاز هستند. این پوشش ها از پلیمر هایی مانند پلی استر، پلی وینیل کلرید و پلی استیرن ساخته می شود. پوشش های پلاستیکی معیبه ای از جمله کمبود منابع فسیلی و آلودگی محیط زیستی را به همراه دارد [۲۸].

استفاده از مواد طبیعی تجدید پذیر برای پوشش دهی کاغذ های بسته بندی، منجر به کاهش آلودگی محیط زیست می شود. نشاسته ماده طبیعی است که برای پوشش دهی به کار می رود. این ماده پوشش دهی مزایایی از جمله تجدید پذیری، زیست سازگاری دارد. اما نشاسته به علت آب دوستی، ویژگی ممانعتی مطلوبی به کاغذ بسته بندی نمی دهد و همچنین ویژگی های مکانیکی کم تری نسبت به پوشش های پلاستیکی دارد. به منظور رفع این مشکل از موادی تجدید پذیر به عنوان تقویت کننده پوشش های نشاسته استفاده شده است [۲۸].

لیگنین ماده تقویت کننده ای است که به منظور تقویت ویژگی های مکانیکی و ممانعتی پوشش های نشاسته استفاده می شود. بهات و همکاران [۲۹] به بررسی استفاده از لیگنین به عنوان تقویت کننده پوشش های نشاسته پرداخته است. نتایج نشان داد که استفاده از لیگنین به عنوان تقویت کننده، منجر به بهبود خواص ترمومکانیکی و خواص ممانعتی با کاهش قابل توجهی در نفوذ پذیری بخار آب و بهبود مقاومت در برابر آب شده است.

۱۱ لیگنین به عنوان ماده پیشگام در تولید الیاف کربن

با افزایش تقاضا در راستای نسبت وزن به کارایی و تمایل به مواد ارزان قیمت در سال های اخیر توجه تولید کنندگان به تولید الیاف کربن جلب شده است. به دلیل هزینه بالای مواد اولیه الیاف کربن، همچون پلی اکریلونیتریل ((Polyacrylonitrile (PAN)، قیر، ابریشم مصنوعی، رزین های فنولی، استفاده از این الیاف برای



شکل ۳ تولید الیاف کربن از لیگنین [۱۷]

بعدی درهم آمیخته الکتریکی می‌تواند به عنوان مایع جمع‌کننده و لیتیوم عمل کند. در مقایسه با باتری‌های معمولی که دارای مواد غیرفعال هستند، این باتری‌ها دارای قیمت و حجم کم‌تر هستند. مواد آند، خواص الکتروشیمیایی مناسبی را در کاربرد و انرژی بالا نشان می‌دهد. الکترودهای مبتنی بر لیگنین در مقایسه با آندهای مبتنی بر کربن دارای خواص الکتروشیمیایی تقریباً برابری بوده، اما از هزینه کم‌تر فرایند و مواد برخوردار هستند [۳۴].

۱۳ کاربرد لیگنین در تهیه وانیلین

بررسی‌های شاکری و همکاران در زمینه‌ی تهیه وانیلین از مایع پخت کرافت گونه کاج آلداریکا بوده است. هدف از این بررسی تهیه وانیلین به عنوان محصول جانبی کارخانه کاغذ بود که با رسوب دادن لیگنین و اکسید کردن آن ساخته می‌شود [۳۵].

۱۴ جایگزین لیگنین به عنوان کربن سیاه

لیگنین می‌تواند جایگزین مناسبی برای دوده در تایرها لاستیکی شود. لیگنین پس از کربن دار شدن، خواص مشابهی نسبت به دوده در ساختار و هدایت حرارتی دارد [۳۶]. استفاده از لیگنین سبب کاهش قیمت تمام شده لاستیک می‌شود.

۱۵ استفاده از لیگنین به عنوان افزودنی در گل حفاری

امروزه شرکت‌های نفت و گاز به شدت در حال تنظیم مقرراتی برای افزودنی‌های نفتی سازگار با محیط زیست هستند، با استفاده از مواد افزودنی به عنوان انرژی

کاربردهای صنعتی محدود شده است. الیاف کربنی در لوازم جانبی جو زمین، لوازم ورزشی و خودروهایی لوکس مورد استفاده قرار می‌گیرد [۳۰]. علاوه بر این، تولید ضایعات سمی مانند سیانید هیدروژن (در طول فرایند PAN)، باعث آلودگی محیط زیست می‌شود. به منظور رفع این معضل‌ها، جایگزین کردن ماده اولیه مناسب به جای این مواد، انجام شد. ساختار کربنی لیگنین این ویژگی را به آن داده است که بتوان از آن به عنوان ماده اولیه در تولید مواد کربنی گرافیتی استفاده کرد [۳۱]. مواد کربنی مبتنی بر لیگنین مانند الیاف و نانوالیاف توسط تعدادی از دانشمندان مورد تحقیق قرار گرفت. بسته به روش‌های فرایند، برای مثال، فرایند ذوب، چرخش خشک یا چرخش الکتریکی امکان آماده‌سازی الیاف کربن مبتنی بر لیگنین با قطر چندنانومتر تا چند میلی‌متر را فراهم می‌کند (شکل ۳). ریزساختار و خواص الیاف کربن را می‌توان به راحتی با انتخاب اصلاح شیمیایی پیش‌سازهای لیگنین و مولفه‌های کربن‌سازی، انجام داد [۳۲].

نانوالیاف کربنی با قطر ۲۰۰ نانومتر که با استفاده از ریسندگی الکتریکی از لیگنین ساخته شده است. در بررسی‌های جدید، پوشش‌های نانوالیاف با سطوحی صاف و بدون نقص از لیگنین کرافت سوزنی برگان که توسط استخراج حلال قبل از ریسندگی الکتریکی خالص شده است، تولید می‌شود. ترکیب ساختاری الیاف کربن مبتنی بر لیگنین، اهمیت زیادی در بهبود مقاومت مکانیکی مواد دارد.

۱۲ لیگنین برای ذخیره انرژی در باتری

کاربرد جدید مواد کربنی مبتنی بر لیگنین، استفاده از این مواد به عنوان الکترود در باتری‌های یون لیتیوم (Lithium-ion Batteries (LIBs))، است. نانومواد کربنی، همچون گرافن، نانولوله‌های کربن، کربن‌های متخلخل، و نانوالیاف کربن، به دلیل رسانایی الکتریکی و سطح ویژه بالا، قابلیت زیادی به عنوان ماده الکترود برای کاربرد در دستگاه‌های ذخیره انرژی دارد [۳۳]. الکترود باتری یک پارچه ارزان قیمت از لیگنین ارگانوسالو پهن برگان توسط ذوب ۸-۱۵ میکرومتر الیاف به درون پلی اتیلن، تهیه شده است که تشکیل ماتریس الیاف لیگنین با ضخامت ۱/۲ سانتی‌متر را می‌دهد. این معماری سه

یا درشت مولکول‌ها هستند که برای تشکیل ماتریس‌های پلیمر نامحلول، به یکدیگر متصل می‌شوند. این سازه‌ها می‌توانند پنجاه تا هزار برابر وزن خشک خودشان مایع جذب کنند. آن‌ها برای کاربردهای پزشکی بسیار جذاب هستند؛ چون کاملاً سازگار با محیط زیست هستند و درحالی که در محیط آبی قرار گرفته‌اند می‌توانند داروها، پپتیدها و پروتئین‌های سلولی را از تخریب محافظت کنند. هیدروژل‌ها همچنین می‌توانند به صورت مایع به درون بدن موجودات زنده تزریق شوند و با لیگاند‌های چسبندگی سلولی به راحتی برای کاربردهای خاص اصلاح شوند [۱۸].

صمغ زانتان (Xanthan Gum) پلی ساکاریدی است که می‌تواند برای تولید هیدروژل‌های تخریب پذیر زیستی مورد استفاده قرار گیرد. صمغ زانتان، واکنش پذیری و خواص ترموشیمیایی محدودی دارد. انتظار می‌رود که این ویژگی‌ها با اضافه کردن لیگنین به صمغ زانتان بهبود یابد، درحالی که ویژگی‌های اکسایش گرمایی و فعالیت ضد میکروبی افزایش یافته است [۳۹].

لیگنین همچنین برای تولید هیدروژل مقاوم در برابر حرارت استفاده شده است که رفتار ژل‌های مختلف را در دماهای گوناگون نشان می‌دهد. این امر با واکنش بین لیگنین اسیداستیک با N- ایزوپروپیل اکریل آمید ((N-isopropylacrylamide (NIPAAm)) در حضور N,N'-متیلن بیس اکریل آمید (N,N'-Methylenebisacrylamide (MBAAm))) به عنوان اتصال‌دهنده و H₂O₂ به عنوان آغازگر به دست می‌آید. تجزیه و تحلیل گرماسنجی پویایی تفاضلی (Differential Scanning Calorimetry (DSC)) نشان داد که دمای محلول بحرانی پایین‌تر از هیدروژل تقریباً برابر با ۳۱ درجه سانتی‌گراد بود. این مواد حاوی اندازه منافذ بین ۱۰۰-۲۰ میکرومتر هستند که با تغییر غلظت لیگنین قابل تنظیم هستند [۱۸].

لیگنین کربن پرمفد می‌تواند همچنین به عنوان محیط پخش کنترل شده برای مولکول‌های آسیب‌دیده مانند دارو و عوامل درمانی عمل کند. آزمایش‌هایی با کاپتوپریل، دارویی برای درمان فشارخون بالا، انجام شد. کربن سنتز شده دارای عرض منفذ در محدوده ۱۲/۰-۲/۵ نانومتر است. این کربن اصلاح شده نشان‌دهنده جذب و پخش کنترل شده کاپتوپریل در مایع معده شبیه‌سازی شده به مدت ۵۰ ساعت در نتیجه پرمفد به نظر می‌رسند. به علت پتانسیل مولکول‌های بزرگ

تجدیدشونده، این امر تحقق می‌یابد. مایع حفاری، که ۱۵ تا ۱۸ درصد از هزینه کل حفاری را شامل می‌شود، از اهمیت فراوانی برخوردار است. گل حفاری در سه خانواده، خانواده گل حفاری بر پایه روغن، مخلوط گل گاز هوادار شده (گل کلاسیک با نیتروژن) یا اسفنج‌های آبی، طبقه‌بندی می‌شوند. اجزای اصلی مایع حفاری، شامل آب، روغن/گاز و افزودنی‌های شیمیایی است [۳۷].

خانواده WBM بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرد که از پلیمرها و خاک رس در آب با انواع مختلف افزودنی، در محلول آبی تشکیل شده است. مواد افزودنی برای روان کردن مسیر برای استفاده از مته، استفاده می‌شود. عملکرد مایع بر پایه آب به طور مستقیم به خواص فیزیکی مطلوب مانند گرانشی، چگالی و pH، بستگی دارد که این امر با استفاده از افزودنی‌های گل به دست می‌آید. همچنین فرایند حفاری باید با کم‌ترین هزینه ممکن و آسیب به محیط زیست انجام شود [۳۸].

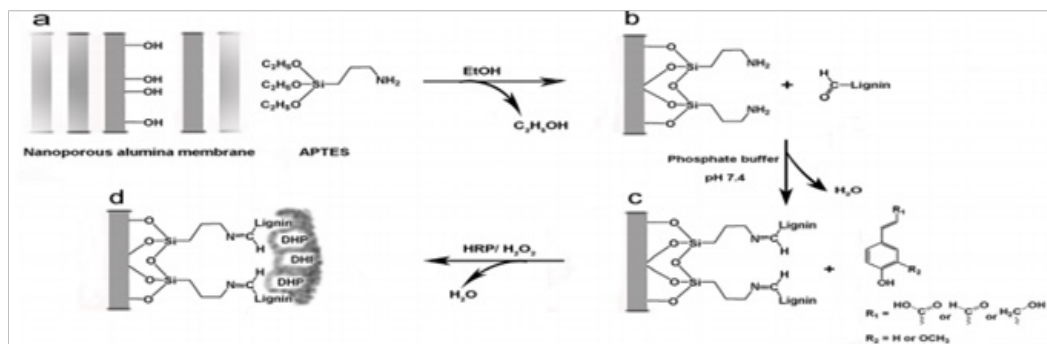
مواد افزودنی در گل حفاری از لحاظ فنی و زیست‌محیطی باید مطلوب باشد. لیگنین به عنوان ماده افزودنی در گل حفاری استفاده می‌شود. مولکول‌های لیگنین به سطح خاک رس جذب شده، از اتصال توسط نیروهای جذاب الکتروشیمیایی بین ذرات رس جلوگیری می‌کند [۳۸].

زهران و همکاران [۳۹] بر روی گل حفاری، تحقیق‌هایی انجام دادند. در این مطالعه به تولید افزودنی گل حفاری با کوپلمری شدن پیوند رادیکال آزاد لیگنوسولفونات (LS) با ۲- پروپن آمید (Am)، اسید پروپنویک (AA)، و متیلن بیس اکریل آمید (MBAm) در حضور پراکسید هیدروژن به عنوان آغازگر تولید کوپلیمر LS-g-p(Am-co-AA-co-MBAm) پرداخته است. نتایج نشان داده است که کوپلیمر حاصل می‌تواند عملکرد قابل توجهی در کنترل pH در درجه حرارت‌های مختلف داشته باشد.

۱۶ لیگنین در کاربردهای زیست پزشکی

۱۶-۱ ترکیبات لیگنین در داروسازی کنترل شده

هیدروژل‌ها به علت ساختار ذاتی و شباهت ساختاری آن‌ها با ماتریس خارج سلول، مواد جذابی در مهندسی بافت هستند و بنابراین قابلیت بالایی در تکثیر بافت سلولی و بقا دارند. هیدروژل‌ها شبکه‌های سه بعدی از زنجیرهای پلیمری از جور پلیمرهای هیدرولیکی، کوپلیمرها



شکل ۴ طرح‌واره سنتز (LNTs) فعال‌سازی غشای آلومینا با APTES؛ محل‌های واکنشی فقط در یکی از دیواره‌های منافذ نشان داده شده است. سطوح بالا و پایین غشای غیرفعال شده با استفاده از بخش خاکستری نشان داده شده است. (b) واکنش بر پایه شیف (Schiff) بین آمینو در غشای فعال APTES و قطعات آلدهید در لیگنین تیوگلیکولات منجر به تشکیل لایه پایه می‌شود؛ فقط یک دیوار منافذ نشان داده شده است. (c) اسید هیدروکسی سینامیک، هیدروکسی سینامالدهید، یا هیدروکسی سینامیل الکل اضافه شده‌اند و (d) پلیمری شدن لایه بیرونی پایه لیگنین به وسیله واکنش کاتالیز شده توسط پراکسید از ریشه خردل $\text{HRP} / \text{H}_2\text{O}_2$ به منظور تشکیل DHP نشان داده است [۴۰].

کوپلیمرها در کامپوزیت‌های زیستی، تقویت‌کننده پلیمر، تولید چسب، افزودنی ضد اکسایش در صنعت بسته‌بندی، تقویت‌کننده در صنعت بسته‌بندی، ماده پیشگام در یافکربن، ذخیره انرژی در باتری، تولید وانیلین، جایگزین دوده، افزودنی گل حفاری، به منظور دارورسانی کنترل شده و در نانولوله‌های مبتنی بر لیگنین برای رسانش DNA است.

کامپوزیت‌های پلی‌الفین/لیگنین و همچنین کامپوزیت‌های PVA/لیگنین بهترین ترکیب را در صنعت زیست-کامپوزیت نشان می‌دهند. در صنعت لاستیک‌سازی از لیگنین به عنوان تقویت‌کننده استفاده می‌کنند. کامپوزیت لیگنین-LDH /SBR دارای مدول، مقاومت کششی، مقاومت به پارگی و سختی بهتری نسبت به کامپوزیت LDH/SBR است. در صنعت چسب، لیگنین تأثیر زیادی در چسبندگی چسب فنول فرم آلدهید دارد، به دلیل داشتن گروه‌های فنولی فراوان جایگزین فنول در چسب می‌شود و مزایایی از جمله قیمت تمام شده و سمیت کم‌تره همراه دارد.

در صنعت بسته‌بندی مواد غذایی به منظور رفع حملات باکتریایی و ریزاندام‌واره‌های خطرناک به درون بسته‌بندی و آلوده کردن مواد غذایی از پوشش‌های لیگنین/PLA می‌توان استفاده کرد. همچنین در صنعت بسته‌بندی از لیگنین به عنوان تقویت‌کننده فیلم‌های پوششی نشاسته استفاده می‌شود که منجر به افزایش ویژگی‌های

توسط پرمغذها جذب می‌شوند، این کربن‌ها می‌توانند برای کاربردهایی همچون جذب رنگ، اتصال پروتئین، کنترل آلودگی، کاتالیز، حمل و نقل مولکولی و کاربردهای پخش کنترل شده دیگر مفید باشد [۴۰].

۱۶-۲ نانولوله مبتنی بر لیگنین در رسانش DNA

سنتز نانولوله لیگنین (LNTs) (Lignin Nanotubes) و نانوسیم‌های لیگنین (LNWs) (Lignin nanowires)، کارآمد و مقرون به صرفه است و به عنوان حامل‌های زیست‌کامپوزیتی برای رسانش DNA و عوامل درمانی استفاده می‌شود.

سنتز LNTs و نانوسیم‌ها بر پایه اتصال بین لیگنین و غشای آلومینا است. سپس با افزودن پراکسیداز کاتالیز شده از پلیمر هیدروژن‌زدایی (DHP لیگنین مصنوعی)، غشا در اسید فسفریک رقیق حل می‌شود. تصویر کاملی از سنتز LNTs در شکل ۴ نشان داده شده است. بسته به نوع مونومرهایی که برای رسوب DHP مورد استفاده قرار می‌گیرند، نانوسیم‌های جامد یا نانولوله‌های توخالی سنتز شده، در موارد متنوعی به کار گرفته می‌شود.

۱۷ نتیجه‌گیری

مهم‌ترین کاربردهای لیگنین در صنایع مختلف شامل تولید اتانول و سوخت زیستی، پلیمرهای زیستی، به عنوان

لیگنین به عنوان محصول جانبی در کارخانه‌های خمیر و کاغذ، فرصت زیادی را برای استفاده در کاربردهای صنعتی ایجاد می‌کند. با توجه به این که بیشتر لیگنین به منظور تولید انرژی در کارخانه‌ها سوخته می‌شود؛ می‌توان با مقدار کمی هزینه اولیه به تولید محصول جدیدی از لیگنین پرداخت.

مکانیکی و ممانعتی پوشش شده است. با توجه به ساختار کربنی، لیگنین می‌تواند به عنوان ماده پیشگام در تولید الیاف کربنی مورد استفاده قرار گیرد و همچنین جایگزین خوبی برای دوده در تایرهای لاستیکی است. استفاده از لیگنین به عنوان ماده افزودنی در گل حفاری مزایایی از جمله سازگاری با محیط زیست و قیمت تمام شده کم تر را به همراه دارد.

مراجع

1. Chung Y. L., Olsson J. V., Li, R. J., Frank C. W., Waymouth R. M., Billington S. L., Sattely E. S., A Renewable Lignin-Lactide Copolymer and Application in Biobased Composites, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 1, 1231-1238, **2013**.
2. Moon R.J., Martini A., Nairn J., Simonsen J., Youngblood J., Cellulose Nanomaterials Review: Structure, Properties and Nanocomposites, *Chem. Soc. Rev.*, 40, 3941-3994, **2011**.
3. Schorr D., Diouf P. N., Stevanovic T., Evaluation of Industrial Lignins for Biocomposites Production, *Industrial Crops and Products*, 52, 65-73, **2014**.
4. Hatakeyama H., Hatakeyama T., Lignin structure, Properties, and Applications, *Adv. Polym. Sci.*, 232, 1-63, **2010**.
5. Azadi P., Inderwildi O.R., Farnood R., King D.A., Liquid Fuels, Hydrogen and Chemicals from Lignin: A Critical Review Renew, *Sustain. Energy Rev.*, 21, 506-523, **2013**.
6. Nagele H., Pfitzer J., Nagele E., Inone E.R., Eisenreich N., Eckl W., Eyerer P., Arboform- A Thermoplastic, Processable Material from Lignin and Natural Fibers, In: Hu, T.Q. (Ed.), Chemical Modification, Properties, and Usage of Lignin. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, USA, 101-120, **2002**.
7. Duval A., Lawoko M., A Review on Lignin-Based Polymeric, Micro- and Nano-Structured Materials", *React. Funct. Polym.*, 85, 78-96, **2014**.
8. Hage R.E., Brosse N., Chrusciel L., Sanchez C., Sannigrahi P., Ragauskas, A., Characterization of Milled Wood Lignin and Ethanol Organosolve Lignin from Miscanthus, *Polym. Degrad. Stab.*, 94, 1632-1638, **2009**.
9. Ikeda T., Holtman K., Kadla J.F., Chang H., Jameel H., Agric. J., Studies on the Effect of Ball Milling on Lignin Structure Using a Modified DFRC Method, *Food Chem.*, 50, 129-135, **2002**.
10. Wu W., Wang Z., Jin Y., Matsumoto, Y. Zhai, H., Isolation of Cellulolytic Enzyme Lignin from Rice Straw Enhanced by LICI / DMSO Dissolution and Regeneration, *Bio Resources*, 9, 4382-4391, **2014**.
11. Chakar F. S., Ragauskas A. J., Review of Current and Future Softwood Kraft Lignin Process Chemistry, *Industrial Crops and Products*, 20, 131-141, **2004**.
12. Lora J., Chapter 10 – Industrial Commercial Lignin's: Sources, Properties and Applications, Monomers, *Polymers and Composites from Renewable Resources*, 225-241, **2008**.
13. Chakrabarty K., Krishna K. V., Saha P., Ghoshal A. K., Extraction and Recovery of Lignosulfonate from its Aqueous Solution using Bulk Liquid Membrane, *J. Membr. Sci.*, 330, 135-144, **2008**.
14. Mousavioun P., Doherty W.O.S., Chemical and Thermal Properties of Bagasse Soda Lignin, *Industrial Crops and Products*, 31, 52-58, **2010**.
15. Torrea M. J. I., Morala A., Hernández, M. D., Cabezas E., Tijero A., Organosolv lignin for Biofuel, *Industrial Crops and Products*, 45, 58-63, **2013**.
16. Beisl S., Miltner A., Friedl A., Lignin from Micro- to Nano-size: Production Methods, *Int. J. Mol. Sci.*, 18, 1-31, **2017**.
17. Holladay J. E., Bozell J. J., White J. F., Johnson D., Top Value-Added Chemicals from Biomass Volume II—Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin, *Pacific Northwest National Laboratory Prepared for the U.S. Department of Energy*, 1-79, **2007**.
18. Windeisen E., Wegener G., Chemical Characterization and Comparison of Thermally Treated Beech and Ash wood, *Materials Science Forum*, 599, 143-158, **2009**.
19. Uraki Y., Sugiyama Y., Koda K., Kubo S., Kishimoto T., Kadla J. F., Thermal Mobility of β -O-4-Type Artificial Lignin, *Biomacromolecules*, 13, 867-872, **2012**.
20. Bhardwaj R., Mohanty A. K., Advances in the Properties of Poly lactides Based Materials: A Review, *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 1, 191-209, **2007**.
21. Xiao S., Feng J., Zhu J., Wang X., Yi C., Su S., Preparation and Characterization of Lignin-Layered Double Hydroxide/ Styrene-Butadiene Rubber Composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 130, 1308-1312, **2013**.
22. Mahendran A. R., Wuzella G., Aust N., Mueller U., Kandelbauer A., Processing and Characterization of Natural Fibre Reinforced Composites using Lignin Phenolic Binder, *Polym. Compos.*, 21, 199-206, **2013**.
23. Culbertson C., Treasure T., Venditti R., Jameel H., Gonzalez R., Life Cycle Assessment of Lignin Extraction in a Softwood Kraft Pulp Mill, *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 1-29, **2016**.
24. Yuan Y., Guo M., Liu F., Preparation and Evaluation of Green Composites using Modified Ammonium Lignosulfonate and Polyethylenimine as a Binder, *Bioresour.* 9, 836, **2014**.
25. Silvestre C., Duraccio D., Cimmino S., Food Packaging Based on Polymer Nanomaterials, *Prog. Polym. Sci.*, 36, 1766-1782, **2011**.
26. Domenek S., Louaifi A., Guinault A., Baumberger S., Potential of Lignins as Antioxidant Additive in Active Biodegradable

- Packaging Materials, *J. Polym. Environ.*, 21, 692–701, **2013**.
27. Richter A.P., Brown J.S., Bharti B., Wang A., Gangwal S., Houck K., Cohen Hubal E.A., Paunov V.N., Stoyanov S.D., Velev O.D., An Environmentally Benign Antimicrobial Nanoparticle Based on a Silver-Infused Lignin Core, *Nat. Biotechnol.*, 10, 817–823, **2015**.
28. Shawaphun S., Manangan T., Paper Coating with Biodegradable Polymer for Food Packaging, *Sci. J. UBU*, 1, 51-57, **2010**.
29. Bhat R., Abdullah N., Din R. H., Tay G. S., Producing Novel Sago Starch Based Food Packaging Films by Incorporating Lignin Isolated from Oil Palm Black Liquor waste, *J. Food Eng.*, 119, 707-713, **2013**.
30. Huang X., Fabrication and Properties of Carbon Fibers, *Mater.*, 2, 369–403, **2009**.
31. Kadla J. F., Kubo S., Venditti R. A., Gilbert R. D., Compere A. L., Lignin-Based Carbon Fibers for Composite Fiber Applications, *Carbon*, 40, 2913-2920, **2002**.
32. Ten E., Vermerris W., Recent Developments in Polymers Derived from Industrial Lignin, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1-13, **2015**.
33. Dahn J. R., Zheng T., Liu Y., Xue J. S., Mechanisms for Lithium Insertion in Carbonaceous Materials, *Sci.*, 270, 590-593, **1995**.
34. Tenhaeff W. E., Rios O., More K., McGuire M. A., Highly Robust Lithium Ion Battery Anodes from Lignin: An Abundant, Renewable, and Low-Cost Material, *Adv. Funct. Mater.*, 24, 86-94, **2014**.
35. Shakeri A., Maghsodlou R. S., Ghasemian A., Oxidative Production of Vanillin from Industrial Lignin Using Oxygen and Nitrobenzene: A Comparative Study, *Int. J. Farm. & Alli. Sci.* 2, 1165-1171, **2013**.
36. Kannangara M. S., Development and Integration of Acid-Precipitation Based Lignin Biorefineries in Kraft Pulping Mills, Ph.D. Thesis, Montreal University, **2015**.
37. Khodja M., Khodja-Saber M., Paul Canselier J., Bergaya F., Drilling Fluid Technology Performances and Environmental Considerations, *Products and Services; from R&D to Final Solution*, 13, 228-256, **2012**.
38. Zahran M. A., El-Sherbiny I. M., Abd El-Raheem H. M., Basuni M. M., Synthesis, Characterization and Aqueous Properties of a Newly Prepared Lignin-Based Graft Copolymer as a Drilling Mud Additive, *Int. J. Thin. Fil. Sci. Tec.*, 6, 1-9, **2017**.
39. Raschig I. E., Hitruc E. G., Vasile C., Semi-Interpenetrating Polymer Networks Containing Polysaccharides II. Xanthan/Lignin Networks: ASpectral and Thermal Characterization, *High Perform. Polym.*, 23, 219, **2011**.
40. Caicedo H. M., Dempere L. A., Vermerris W., Template-Mediated Synthesis and Bio-Functionalization of Flexible Lignin-Based Nanotubes and Nanowires, *Nanotechnology*, 23, 1-12, **2012**.