

## Recent Advances and Research Trends in the Eco-friendly Lignin-based Fertilizers: Production Technologies, Process Mechanisms and Performance Appraisal

EHSAN SARLAKI<sup>1</sup>, MOHAMMAD HOSSEIN KIANMEHR<sup>1\*</sup>, ALI MASHAALLAH KERMANI<sup>1</sup>

1. Department of Agrotechnology, College of Abouraihan, University of Tehran, Tehran, Iran.

(Received: May. 4, 2021- Revised: June. 25, 2021- Accepted: July. 17, 2021)

### ABSTRACT

In circular bioeconomy viewpoint, sustainable development of biorefineries requires to use the lignocellulosic biomass completely to produce high value-added bioproducts. The lignin products market was 750 million US\$ in 2018 and is predicted to reach 1460 million US\$ by the end of 2025. In industrial processes, the large amounts of industrial lignins as technical lignins or biorefinery lignins are formed as by-products. Annually, about 150-180 million tons of industrial lignins is generated in worldwide. Most of industrial lignins are directly combusted to obtain heat, which not only is a loss of organic matter but also leads to environmental pollution issues. Therefore, developing the lignin-based fertilizers has become an important research topic for eco-friendly agricultural practices. Interestingly, lignin can be used as slow-release carriers, coating materials, soil conditioners and chelated micro-fertilizers due to its excellent slow-release properties, chelating and other functionalities. Lignin-based fertilizers have several specific properties including the slow dissolution, adsorptivity, biocompatibility, controlled-release, biodegradability, nonvolatility, long-term stability, anti-leaching, low pollution, high fertilizer efficiency, low price and higher biological activity. Lignin can delay the dissolution of the nutrients (nitrogen, phosphate, etc.) in the modified fertilizer to improve the slow-release performance and also delay hydrolysis of urea by inhibiting the soil urease activity and inhibit the conversion of  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  to  $\text{NO}_3^-\text{-N}$ , thereby increasing the utilization of  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ . Lignin-based fertilizers prepared by sustainable chemical, coating and micro-chelation modifications. This review, exhaustively scrutinizes and reports the recent research advances in the lignin extraction methods, underlying mechanisms, characterization and applications of the above methods for preparing lignin-based fertilizers.

**Keywords:** Lignocellulosic Biomass, Industrial Lignins, Biorefinery Lignins, Coating, Ammoxidation, Slow-Release Nitrogen Fertilizer.

---

\* Corresponding Author's Email: [kianmehr@ut.ac.ir](mailto:kianmehr@ut.ac.ir)

## پیشرفت‌های اخیر و روندهای تحقیقاتی در کودهای پایدار زیستی بر پایه لیگنین: فناوری‌های تولید، سازو کارهای فرآیند و ارزیابی عملکرد

احسان سرلکی<sup>۱</sup>، محمد حسین کیانمهر<sup>۱\*</sup>، علی ماشاءالله کرمانی<sup>۱</sup>

۱. گروه فنی کشاورزی، پردیس ابوریحان، دانشگاه تهران، تهران، ایران.

(تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۲/۱۴ - تاریخ بازنگری: ۱۴۰۰/۴/۴ - تاریخ تصویب: ۱۴۰۰/۴/۲۶)

### چکیده

توسعه پایدار پالایشگاه‌های زیستی از دیدگاه اقتصاد زیستی چرخه‌ای، نیاز به استفاده کامل از زیست‌توده‌های لیگنوسلولزی جهت تولید محصولات با ارزش افزوده بالا دارد. بازار تجاری محصولات لیگنین در سال ۲۰۱۸ به ارزش ۷۵۰ میلیون دلار بود و پیش‌بینی می‌شود که تا سال ۲۰۲۵ این مقدار به ۱۴۶۰ میلیون دلار برسد. در فرآیندهای صنعتی، سالانه حدود ۱۵۰-۱۸۰ میلیون تن لیگنین‌های صنعتی در جهان به‌عنوان محصول فرعی فرآیندهای لیگنین تجاری یا لیگنین پالایشگاه زیستی تولید می‌شود. اکثر لیگنین‌های صنعتی به‌طور مستقیم برای تولید گرما و حرارت سوزانده می‌شوند که نه تنها اتلاف مواد آلی است بلکه منجر به آلودگی‌های زیست محیطی می‌شود. امروزه، کودهای بر پایه لیگنین به‌عنوان یک موضوع مهم تحقیقاتی در کشاورزی پایدار و در جهت رفع نگرانی‌های زیست محیطی کودهای شیمیایی تبدیل شده است. از لیگنین‌ها به‌دلیل ویژگی‌های کند-رهش و ترکیبات شیمیایی و ویژگی‌های منحصر به فرد، انحلال آهسته، قابلیت جذب بالا، زیست‌سازگاری، زیست‌تجزیه‌پذیری، غیر فرار بودن، پایداری بلندمدت، آبشویی و آلودگی کمتر، بازده کودی بیشتر، قیمت پایین و فعالیت بیولوژیکی بیشتر می‌توان به‌عنوان حامل‌های کند-رهش، مواد پوششی کودها، اصلاح‌کننده خاک و میکرو کی‌لیت‌ها استفاده کرد. لیگنین می‌تواند انحلال مواد مغذی موجود در کود را به تأخیر بیندازد و از این طریق عملکرد کند-رهش را بهبود بخشد و همچنین با مهار فعالیت اوره‌آز خاک، هیدرولیز اوره را به تأخیر بیندازد. همچنین با جلوگیری از فرآیند تبدیل نیتروژن آمونیومی به نیتروژن نیتراتی می‌تواند باعث افزایش بازده نیتروژن آمونیومی قابل جذب برای گیاه شود. کودهای کند-رهش بر پایه لیگنین از طریق روش‌های شیمیایی، روش‌های پوشش‌دهی و روش‌های کی‌لیت تولید می‌شوند. این مقاله، روش‌های استخراج لیگنین، دیدگاه‌های فرآیندی، مشخصه‌یابی و کاربردهای کودهای مبتنی بر لیگنین را به‌طور دقیق بررسی و پیشرفت‌های تحقیقاتی اخیر در زمینه کودهای بر پایه لیگنین را گزارش می‌کند.

**واژه‌های کلیدی:** زیست‌توده لیگنوسلولزی، لیگنین‌های پالایشگاه زیستی، لیگنین‌های صنعتی، پوشش‌دهی، آموکسیداسیون، کود کند-رهش نیتروژن.

### مقدمه

#### ضرورت توسعه کودهای کشاورزی از دیدگاه فناوری و زیست محیطی

زمین‌های کشاورزی جهت کشت محصول، نیاز به تأمین مداوم مواد کودی دارد. اگر مصرف غذا و گوشت به‌همین روند ادامه یابد، انتظار می‌رود که تقاضا برای غلات و مواد غذایی سه برابر شود (Chen *et al.*, 2018). امروزه افزایش تولید محصولات کشاورزی با رویکرد جدید کشاورزی بر اساس اصلاح و استفاده از سموم و کودهای عمدتاً بر پایه نیتروژن مطرح است (Alemi *et al.*, 2010). نیتروژن به‌عنوان عنصر غذایی بهبود عملکرد گیاه در نظر گرفته می‌شود و بیشترین عنصر مصرفی گیاه است. حدود ۹۰-۸۰ درصد فسفر، ۹۰-۵۰ درصد پتاسیم و ۷۰-۴۰ درصد نیتروژن پس از استفاده در مزرعه اتلاف می‌شوند (Venkata Mohan *et al.*, 2019). تقاضای جهانی کشاورزی برای نیتروژن تا سال ۲۰۵۰ به مقدار ۱۰۷ میلیون تن نیتروژن در سال با حداقل ۵۰ میلیون تن نیتروژن مصرف نشده (واکنش نداده) که توسط گیاهان استفاده

امروزه، تقاضای مواد غذایی-کشاورزی با افزایش جمعیت جهان به‌طور مداوم در حال افزایش است و در سال ۲۰۲۰، حدود ۷۰ درصد از تولید مواد غذایی-کشاورزی جهان به کودها نسبت داده شده است. جمعیت جهان در سال ۲۰۲۰ حدود ۷/۸ میلیارد نفر بود و انتظار می‌رود که تا سال ۲۰۵۰ به نزدیک ۱۰ میلیارد نفر افزایش یابد (Nizami *et al.*, 2017). این افزایش جمعیت باعث ازیاد شهرنشینی، جنگل‌زدایی، افزایش فرسایش و آلودگی زمین‌های کشاورزی خواهد شد. بنابراین، زمین‌های کشاورزی برای تولید مواد غذایی کافی و در مدت زمان کوتاه برای چنین رشد سریع جمعیتی کافی نخواهد بود. در نتیجه، استفاده بی‌رویه از

انرژی آن نهفته است. به منظور افزایش بازده اقتصادی و تجاری پالایشگاه‌های زیستی، به نظر می‌رسد که جهت ارزش‌گذاری تمام بخش زیست‌توده (همچنین بخش لیگنین)، بایستی برای یافتن محصولات جدید تلاش بیشتری شود، به طوری که ارزش بیشتری نسبت به ارزش حرارتی داشته باشد و بتوان از قابلیت‌های ذاتی آن استفاده موثرتری نمود (Sharif Paghaleh *et al.*, 2017).

ارزش‌گذاری لیگنین یک فناوری نوظهور در جهت ایجاد یک اقتصاد زیستی چرخه‌ای و پایدار در دنیا به‌عنوان یک محصول جانبی ارزشمند و فراوان در صنایع لیگنوسولوزی است. در حال حاضر، باقیمانده‌های لیگنین حاصل از صنایع پالپ و کاغذسازی و اتانول سلولوزی و سایر صنایع مرتبط با پالایشگاه‌های زیستی برای تولید گرما و انرژی سوزانده می‌شوند. سالانه حدود ۱۵۰ میلیون تن پالپ‌های سلولوزی در جهان تولید می‌شود که از فرآیند آنها حدود ۱۰۰ میلیون تن لیگنین تولید می‌شود (Lobato-Peralta *et al.*, 2021). فقط مقدار کمی از لیگنین‌های تجاری، حدود ۵ درصد، به مواد با ارزش افزوده تبدیل می‌شوند. لیگنین به‌عنوان یک بیوپلیمر شامل گروه‌های فنولی هیدروکسیل، آلیفاتیک هیدروکسیل، کربوکسیل و متوکسی با ساختار شبکه سه بعدی است. لیگنین از طریق هیومیفیکاسیون طبیعی در خاک به مواد هیومیکی تبدیل می‌شود و از این طریق می‌تواند بر بارورسازی خاک، بهبود ساختار خاک، محدود کردن بیماری‌های خاک و رشد و نمو محصولات زراعی نقش موثری داشته باشد (Mulder *et al.*, 2011). از لیگنین‌ها می‌توان برای تولید ترکیبات مغذی گیاه مانند کودهای هیومیکی و ماده حامل یا پوشش‌دهنده برای کودهای نیتروژنی کند-رهش مانند اوره استفاده کرد. کاربرد لیگنین به‌عنوان ماتریس کودهای کند-رهش می‌تواند بهره‌وری مواد مغذی را به‌طور قابل توجهی بهبود و قیمت فعلی کودهای کند یا کنترل-رهش رایج در بازار را کاهش دهند. به‌طور کلی، کودهای کند-رهش بر پایه لیگنین توسط اصلاح شیمیایی (فرآیند آموکسیداسیون<sup>۱</sup>)، واکنش مانیخ<sup>۲</sup>، اصلاح از طریق پوشش‌دار کردن (بدون اصلاح شیمیایی یا با اصلاح شیمیایی) و اصلاح از طریق کی‌لیت<sup>۳</sup> تولید می‌شوند. در ادامه به بررسی پالایشگاه‌های زیستی، لیگنین، ساختار شیمیایی آن و تولید کودهای بر پایه لیگنین خواهیم پرداخت.

#### پالایشگاه‌های زیستی با هدف ارزش‌گذاری لیگنین

بر اساس تعریف ماده ۴۲۴ آژانس بین‌المللی انرژی (IEA<sup>۵</sup>)، به

نمی‌شود، تخمین زده شده است که می‌تواند یک منبع بالقوه آلودگی به دلیل تلفات نیتروژن در محیط زیست باشد (Chojnacka *et al.*, 2020). دلایل تلفات نیتروژن شامل تلفات ناشی از هدر رفت به شکل گاز آمونیاک، آبشویی، دنیتریفیکاسیون در شرایط رواناب، تثبیت نیتروژن به صورت یون غیر قابل مبادله ای آمونیوم و تثبیت توسط میکروب‌های خاک است. اتلاف نیتروژن به صورت یک عامل بالقوه در آلودگی آب‌های زیرزمینی، یوتریفیکاسیون آب‌های سطحی، باران اسیدی، گرمایش کره زمین و کیفیت محصول، سلامت انسان و دام نقش دارد. (Fertahi *et al.*, 2020; Tajinia *et al.*, 2021). این نگرانی‌ها باعث توجه پژوهشگران بخش کشاورزی برای استفاده موثرتر از نیتروژن و جلوگیری از کاهش مصرف کودهای نیتروژنی شده است. بنابراین ضروری است که تلفات نیتروژن حاصل از کودهای نیتروژنی کاهش داده شود. از دیدگاه اقتصادی، با مصرف جهانی کودهای نیتروژنی در حدود ۱۰۲ میلیون تن در سال ۲۰۰۹، اتلاف نیتروژن در حدود ۲۵ تا ۳۴ میلیون تن با زیان اقتصادی ۱۲/۵ تا ۱۷ میلیارد دلار همراه بوده است. برآورد اتلاف نیتروژن برای ایران با مصرف سالانه حدود ۷ میلیون تن کود نیتروژنی می‌تواند ۳-۴ میلیون تن با ارزش ۲-۱/۵ میلیارد دلار باشد. تخمین زیان اقتصادی ناشی از اتلاف نیتروژن تا سال ۲۰۵۰ در حدود ۲۷/۵ تا ۳۶/۶ میلیارد دلار در جهان و برای ایران ۳/۲۵ تا ۴/۳۵ میلیارد دلار خواهد بود. این یک زیان اقتصادی عظیم در منابع طبیعی، انرژی و پول است و اگر به‌طور کامل مدیریت نشوند، منجر به ضررهای اقتصادی، محیط زیستی و انسانی بیشتری می‌شوند (Sarlaki *et al.*, 2021a, b, c, d).

زیست‌توده‌های لیگنوسولوزی به دلیل ارزانی و تجدیدپذیر بودن، پتانسیل بسیار زیادی دارند تا به محصولات با ارزش افزوده بالا تبدیل شوند. زیست‌توده‌ها به‌عنوان ترکیبی از پلی‌ساکاریدها و لیگنین‌ها، در مقایسه با نفت یک منبع زیستی کاملاً متفاوت هستند (Poveda-Giraldo *et al.*, 2021). بنابراین، فرآیندها، محصولات میانی و محصولات نهایی حاصل از زیست‌توده در اکثر موارد با فرآورده‌های حاصل از پالایشگاه‌های متداول، متفاوت است. مدل‌های فعلی پالایشگاه‌های زیستی اغلب بر ارزش‌گذاری پلی‌ساکاریدها (سلولز، همی‌سلولز، نشاسته) متمرکز هستند و هدف تولید بیواتانول یا بیوگاز به‌عنوان سوخت زیستی است. در این نوع پالایشگاه‌های زیستی، فقط بخشی از ماده خام مورد بهره‌برداری قرار می‌گیرد و ارزش محصول بیشتر در محتوای

<sup>۴</sup> Task 42

<sup>۵</sup> International Energy Agency

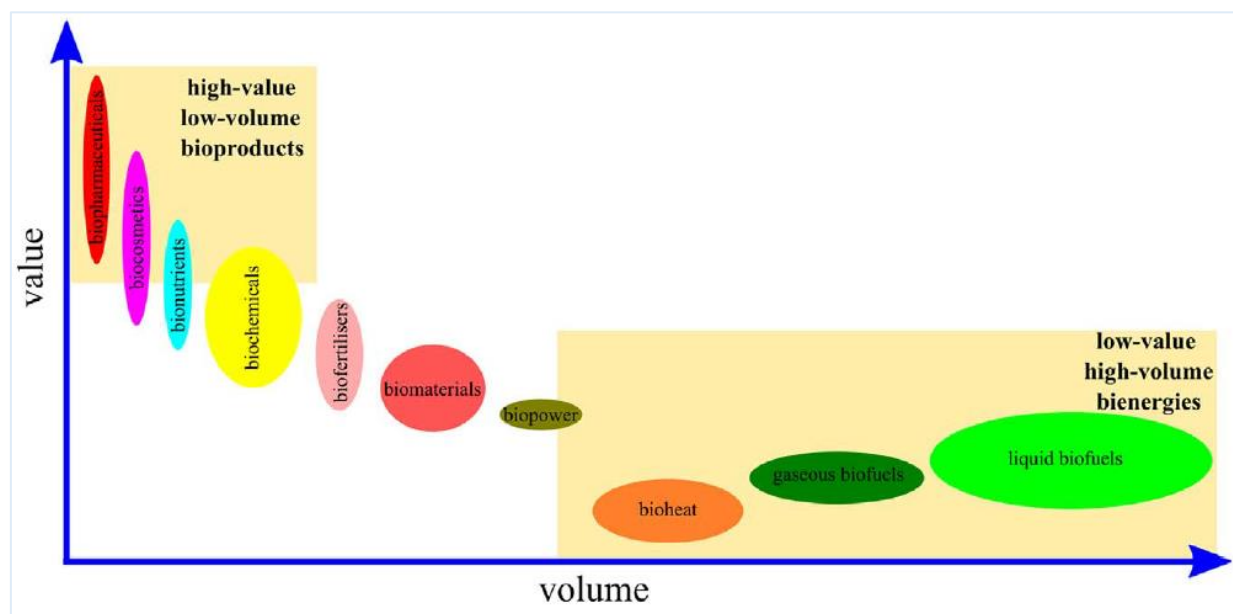
<sup>۱</sup> Ammoxidation

<sup>۲</sup> Mannich Reaction

<sup>۳</sup> Chelation Modification

پلاستیک، مواد شیمیایی زیستی، دارویی و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرند (Budzianowski, 2017). عملیات پالایشگاه زیستی معمولا شامل مراحل پیش‌فرآوری، تبدیل به مواد شیمیایی پلت‌فرم، فرآوری به محصولات و نهایتا جداسازی و پالایش محصولات نهایی است. مواد شیمیایی پایه، محصولات اولیه پایه‌ای هستند که ممکن است از منابع مختلف تولید و به محصولات متعدد دیگری تبدیل شوند. به‌عنوان مثال، گلوکز می‌تواند با هیدرولیز پلی‌ساکارید یا با فرآوری قندها تولید و برای اهداف غذایی و خوراکی استفاده و یا می‌تواند بوسیله تخمیر به اتانول، استون، بوتانول، لاکتیک اسید و بسیاری از محصولات دیگر تبدیل شود. مواد شیمیایی پایه باید در نوع استفاده و محصولات نهایی، تطبیق پذیر باشند (Ghorbani *et al.*, 2021a; Ubando *et al.*, 2020).

صنعت فرآوری زیست‌توده‌ها به طیف وسیعی از محصولات با ارزش تجاری<sup>۱</sup> (غذا، خوراک، مواد زیستی و مواد شیمیایی) و انرژی (سوخت، نیرو و حرارت)، پالایشگاه‌های زیستی گفته می‌شود (شکل ۱). براساس این تعریف، تقریباً هر عملیات فرآوری زیست‌توده را می‌توان به‌عنوان یک پالایشگاه زیستی طبقه‌بندی کرد. در نتیجه، حتی کارخانه‌های خمیرسازی کاغذ (پالپینگ<sup>۲</sup>) نیز به‌عنوان پالایشگاه‌های زیستی تعریف می‌شوند. پژوهشگران از تعاریف متفاوتی استفاده کرده‌اند که تاکید بیشتری بر همانندی آن با پالایشگاه‌های متداول اما با پیچیدگی‌ها و ادغام فرآیندها دارند. پالایشگاه‌های زیستی امروزه به‌عنوان یک واحد سازنده مرکزی برای اقتصاد زیستی تجدیدپذیر طراحی شده‌اند. پالایشگاه‌های زیستی نیز همانند پالایشگاه‌های متداول، ترکیبات کم ارزش مانند زیست‌توده‌ها را به مواد شیمیایی پلت‌فرم<sup>۳</sup> تبدیل می‌کنند که به‌نوبه خود برای تولید محصولات مختلف مانند سوخت،



شکل ۱- انواع محصولات زیست‌انرژی و مواد زیستی حاصل از پالایشگاه‌های زیستی از دیدگاه ارزش و حجم تولید آن‌ها (Budzianowski, 2017)

و از یک مجتمع لیگنوسلولزی شامل بیوپلیمرهای سلولز، همی سلولز و لیگنین تشکیل شده‌اند. اجزای کوچکتر زیست‌توده‌های گیاهی از مواد معدنی، استخراجی و سایر پلی‌ساکاریدهای گیاهی تشکیل شده‌اند (Lobato-Peralta *et al.*, 2021). دیواره سلولی در مجتمع لیگنوسلولزی از چندین لایه تشکیل شده است. بخش زیادی از سلولز در لایه‌هایی متفاوت از دیواره ثانویه وجود دارند. همی‌سلولز که در مجاورت دسته‌های لیاف سلولز قرار دارند، نقش نرم‌کننده و ماده چسبنده بین لیگنین و سلولز را دارند. فضاهای

از دیدگاه پالایشگاه زیستی، زیست‌توده به توده خشک قابل فرآوری گیاهی یا حیوانی اشاره دارد. زیست‌توده میکروبی، زیست‌توده فسیلی و مواد آلی خاک به صراحت در این تعریف از زیست‌توده گنجانده نمی‌شوند. زیست‌توده‌های حیوانی در مقایسه با زیست‌توده‌های گیاهی بسیار کمتر هستند. زیست‌توده‌های حیوانی مانند لاشه یا پسماندهای کشتارگاه به کنجاله گوشت و استخوان، روان‌کننده‌ها، بیودیزل و بیوگاز تبدیل می‌شوند. بیشتر زیست‌توده‌های گیاهی در دیواره سلولی واقع شده

لیگنوسلولز از نظر شیمیایی بسیار مقاوم می‌شود. بهره‌برداری از اجزای ترکیبات لیگنوسلولزی تنها پس از پیش‌فراوی با روش‌های مختلف (شیمیایی، فیزیکی مکانیکی، بیولوژیکی، فیزیکی شیمیایی) امکان‌پذیر است. بسته به منبع، اجزای مشارکت‌کننده در ساختار ترکیبات لیگنوسلولزی متفاوت است (جدول ۱).

بین دسته‌های الیاف و لایه لاملای میانی بین سلول‌ها، با همی سلولز و لیگنین پر شده است. این مجموعه یک مجتمع لیگنوسلولز را در کنار هم تشکیل می‌دهند. در حالیکه سلولز مقاومت کششی را انتقال می‌دهد، لیگنین باعث سختی و استحکام مجتمع لیگنوسلولز می‌شود (Ghorbani et al., 2021b). با ترکیب لیگنین و سلولز با درجه بلورینگی بالا، ساختار

جدول ۱- ترکیبات مجتمع لیگنوسلولزی در زیست توده‌های مختلف (Zevallos Torres et al., 2020)

زیست توده لیگنوسلولزی	خاستگاه	سلولز (درصد وزنی)	همی سلولز (درصد وزنی)	لیگنین (درصد وزنی)
ساقه ذرت	چین	۳۶/۵	۲۷/۹	۱۵/۳
کاه و کلش ذرت	چین	۳۰/۳	۱۴/۶	۱۶/۱
اکالیپتوس نیلی	اسپانیا	۴۲/۸	۱۷/۱	۲۱/۲
اکالیپتوس نیلی	آمریکا	۳۵/۶	۷/۴	۳۹
هسته کناف	کره جنوبی	۴۳/۴	۱۳-۱۰	۱۳-۱۵/۵
الیاف کناف	مالزی	۵۲/۸	۴۷/۲	۲۰/۳
کاه برنج	چین	۳۵	۲۸	۲۱
کاه برنج	هند	۳۲/۷	۱۵/۶	۲۱/۲
کاه گندم	اسپانیا	۳۴/۵	۲۰/۲	۱۸/۲
کاه گندم	هند	۴۲/۴	۲۰/۲	۱۸
باگاس نیشکر	برزیل	۴۱/۶	۱۸/۹	۲۱/۳
باگاس نیشکر	کوبا	۴۹	۱۵/۶	۲۷/۲
خوشه‌های میوه خالی پالم خرما	برزیل	۳۰/۵	۱۹/۵	۳۲/۲
خوشه‌های میوه خالی پالم خرما	مالزی	۳۳/۵	۲۱/۵	۲۰/۴
خوشه‌های میوه خالی پالم خرما	تایلند	۲۸/۳	۳۶/۶	۳۵/۱
چوب صنوبر	چین	۴۵	۱۹/۷	۲۲/۵

### ساختار و شیمی لیگنین

کربوهیدراتی قرار می‌گیرند. گزینش پذیری بین دیمیرزاسیون و توسعه زنجیره متفاوت است. در حالیکه در دیمیرزاسیون، اتصالات  $\beta$ - $\beta$ ،  $\beta$ -O-4 و  $\beta$ -5 غالب هستند، اتصال الیگومرها منجر به اتصالات 5-5 و 4-O-5 می‌شود. به‌طور کلی،  $\beta$ -O-4 بیشترین سهم را در اتصالات دارد (شکل ۲). گروه‌های دی بنزودیوکسوسین مهم‌ترین نقطه انشعاب در پلی‌ساکارید غیرشاخه‌ای است. با وجود تراکم چرخشی زیاد، اتصال در موقعیت‌های جایگزین شده (به عنوان مثال 4-O-1) احتمالاً به دلیل کاهش درجه آروماتیک، نادر است. علاوه بر واحدها و اتصالات توصیف شده، مقدار کمی مونومر و اتصالات دیگر مانند آلفا و گاما استرها یا استرها نیز وجود دارند (Zevallos Torres et al., 2020).

لیگنین یک پلیمر شاخه‌ای و نامنظم است که فضای بین سلولز و همی سلولز را پر می‌کند. آنالیز ترکیبات لیگنین بیشتر با استفاده از وابسپارش<sup>۴</sup> شیمیایی و آنالیز اجزای حاصله انجام می‌شود. از مهم‌ترین روش‌های آنالیز لیگنین می‌توان به

لیگنین یک پلیمر ناهمگن آروماتیک با اتصالات نامنظم است که در اثر بسپارش<sup>۱</sup> رادیکالی اکسیداسیونی از سه واحد الکل کوماریل، الکل کونیفریل و الکل سیناپیل<sup>۲</sup> تشکیل شده است و همچنین سایر ترکیبات فنولی نیز می‌توانند در ساختار آن حضور داشته باشند (شکل ۲). این الکل‌ها از طریق فرآیندهای احیاء گروه‌های آمین (آمین‌زدایی) با اکسیداسیون فنیل آلانین به سینامیک اسید و پس از آن هیدروکسیلاسیون، متیلاسیون و احیاء انجام می‌شوند. ترکیب لیگنین، بسته به نوع گیاه، می‌تواند متفاوت باشد. به دلیل تنوع مکانی بیشتر آنها، اکسیداسیون مونومرها مطلوب است. با این حال، توسعه زنجیره فقط با اتصال مونو و الیگومرها با زنجیره پلیمری در حال رشد صورت می‌گیرد. محصولات میانی متید کئینون<sup>۳</sup> که به‌طور موقت تشکیل می‌شوند، توسط فنول‌های آلکیلول هیدراته و در کنار گروه‌های OH لیگنول یا سایر هسته دوست‌های موجود (مانند گروه‌های OH

<sup>۴</sup> Depolymerization

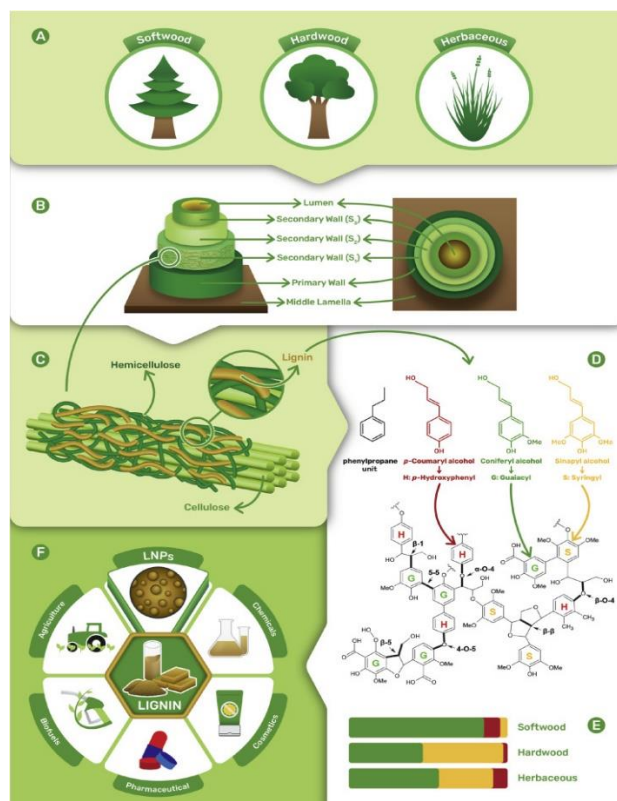
<sup>۱</sup> Polymerization

<sup>۲</sup> *p*-coumaryl alcohol, coniferyl alcohol and sinapyl alcohol

<sup>۳</sup> Quinone methide

کیفیت بالاتری برخوردار است. بازار محصولات لیگنین در سال ۲۰۱۸ به ارزش ۷۵۰ میلیون دلار بود و پیش‌بینی می‌شود که تا سال ۲۰۲۵ این مقدار به ۱۴۶۰ میلیون دلار برسد به‌طوری‌که دارای نرخ رشد مرکب (CGR<sup>۴</sup>) ۸/۸ درصد بین سال‌های ۲۰۱۹ تا ۲۰۲۵ باشد (Ahmad *et al.*, 2021). دامنه کاربرد به نوع لیگنین بستگی دارد. کاربردهای لیگنوسولفونات بیشتر از خواص پلی‌الکترولیتی آنها ناشی می‌شود. از لیگنوسولفونات‌ها به‌عنوان پراکنده‌کننده در سیمان، گچ، قیر، مواد رنگی و مواد شیمیایی کشاورزی استفاده می‌شود. کاربردهای دیگر شامل چسب برای پلت‌سازی خوراک دام، زغال‌سنگ و سنگ معدن است. سایر کاربردها شامل تولید وانیلین و ترکیبات رزینی و مواد پرکننده می‌باشد. به‌دلیل محتوای گوگرد، کاهش واکنش‌پذیری و وزن مولکولی، لیگنین کرافت کاربردهای بسیار کمی در ساخت مواد دارد، مانند کاربرد در امولسیفایر آسفالت، حامل مواد شیمیایی محافظ محصول و در تولید دی‌متیل سولفوکسید. لیگنین کرافت سولفونات دارای دامنه کاربرد مشابهی با لیگنوسولفونات‌ها است. در مورد تولید مواد شیمیایی از طریق وابسپاراش لیگنین تحقیقات ادامه دارد، اما هنوز عملی نشده است (Schneider *et al.*, 2021).

اکسیداسیون پرمنگنات، آب‌کافت با تیواسیدول و مشتق‌سازی و به‌دنبال آن تجزیه کاهشی اشاره کرد. با این حال، امروزه طیف سنجی NMR قدرتمندترین روش برای آنالیز لیگنین در دیواره سلولی است. اگرچه لیگنین‌های تجاری یک ترکیب کاملاً متمایز و متفاوت را نشان می‌دهند، زیرا اکثر فرآیندهای پالپینگ ساختار لیگنین را به شدت تغییر می‌دهند. در پالپینگ کرافت<sup>۱</sup>، بسیاری از پیوندهای اتر آلیفاتیک توسط سولفید شکسته می‌شوند. بدین ترتیب، میزان گوگرد به ۴-۸ درصد افزایش و وزن مولکولی به شدت کاهش می‌یابد. در پالپینگ سولفیت<sup>۲</sup>، لیگنین با شدت کمتری تجزیه، اما گروه‌های سولفونات در لیگنین معرفی می‌شوند. بنابراین لیگنوسولفونات دارای خواص پلی‌الکترولیتی است. در پالپینگ حلال آلی<sup>۳</sup> لیگنین با کمترین تغییرات ساختاری تولید می‌شود. بیشتر لیگنین‌ها به‌منظور بازیابی مواد شیمیایی و تولید انرژی مستقیماً در کارخانه‌های پالپینگ سوزانده می‌شوند. فقط حدود ۵ درصد به‌عنوان مواد شیمیایی در صنعت برای تولید مواد مختلف از لیگنین استفاده می‌شود. با این وجود، بیشتر کاربردهای لیگنین برای محصولات با ارزش پایین و حجم بالا است. در بازار امروز، کیفیت لیگنین به مقدار محتوای گوگرد آن بستگی دارد به‌طوری‌که هرچه مقدار گوگرد کمتر باشد، لیگنین از



شکل ۲- ساختار دیواره سلولی ترکیبات لیگنوسولزی، ساختار شیمیایی، انواع اتصال بین واحدهای اولیه و کاربردهای لیگنین (Schneider *et al.*, 2021).

<sup>۳</sup> Organosolv pulping

<sup>۴</sup> Compound Growth Rate

<sup>۱</sup> Kraft pulping

<sup>۲</sup> Sulfite pulping

### لیگنین‌های صنعتی و روش‌های استخراج لیگنین

فرآیندهای پالایشگاه زیستی شامل پیش‌فرآوری، تبدیل به مواد شیمیایی پایه، فرآوری به محصولات و پالایش نهایی این محصولات است. در ابتدا، اجزای اصلی زیست‌توده باید پیش‌فرآوری شوند. برای زیست‌توده لیگنوسلولزی، مجتمع لیگنوسلولز نیاز به تجزیه دارد و اجزای آن بسته به کاربرد مورد نظر، به درجه کم یا زیاد جداسازی می‌شوند. در تولید خمیر و کاغذ، این مرحله را پالپینگ و از دیدگاه پالایشگاه زیستی، آن را پیش‌فرآوری می‌نامند (Duan *et al.*, 2020). این پیش‌فرآوری‌ها نه تنها از نظر کاربردی بلکه از نظر اقتصادی و زیست‌محیطی نیز از اهمیت بالایی برخوردار هستند، زیرا غالباً بخش عمده‌ای از مصرف انرژی و مواد شیمیایی مورد نیاز یک پالایشگاه زیستی، در بخش پیش‌فرآوری اتفاق می‌افتد. به همین دلیل امروزه چالش‌های پیش‌فرآوری و استخراج لیگنین بسیار مورد تحقیق قرار گرفته‌اند. در پیش‌فرآوری، غالباً ابتدا فرآیندهای مکانیکی مانند خرد کردن، ریز کردن یا فراصوت اعمال می‌شود تا زیست توده برای فرآیندهای بعدی فیزیکی، شیمیایی یا بیوشیمیایی آماده شود. سپس پیش‌فرآوری با بخار، انفجار بخار، آب داغ مایع، حلال‌ها یا اسیدهای آلی، اسید یا قلیای رقیق یا غلیظ، اکسیدکننده‌ها، انفجار فیبر آمونیاک، پرکولاسیون آمونیاک یا دی اکسید کربن انجام می‌شوند (Venkata Mohan *et al.*, 2019). روش‌های بخاردهی، تیمار آب داغ و اسید رقیق هدف اصلی در هیدرولیز جزئی همی سلولز هستند. از مهم‌ترین اصول پیش‌فرآوری، انحلال لیگنین و استیل‌زدایی همی سلولز است. جدا از عملکرد قلیایی، پیش‌فرآوری‌های آمونیاکی از طریق واکنش‌های اکسیداسیون آمونوم کافت باعث کاهش بلورینگی سلولز و تجزیه لیگنین می‌شوند. پیش‌فرآوری‌های بیوشیمیایی را می‌توان با قارچ‌های پوسیده‌کننده سفید انجام داد که به صورت جزئی لیگنین را تجزیه می‌کنند (Sarlaki *et al.*, 2019a, b). در حال حاضر، بیشترین سهم در پیش‌فرآوری زیست توده‌ها، هنوز توسط فرآیندهای پالپینگ از قبیل پالپینگ‌های کرافت، سولفیت، سودا<sup>۱</sup> و حلال آلی انجام می‌شود. از آنجایی که استفاده از فرآیندهای پالپینگ در ساختار و ویژگی‌های لیگنین تعیین کننده است، در ادامه فرآیندهای آن به طور خلاصه شرح داده می‌شوند.

در پالپینگ سولفیت، زیست توده‌ها یا تراشه‌های چوب با نمک سولفیت در دمای ۱۷۰-۱۴۰ درجه سلسیوس هضم می‌شوند. در لیگنین، این عمل منجر به اتصال سولفیت در

موقعیت‌های بنزیلی می‌شود. بدین ترتیب، لیگنین به لیگنوسولفونات تبدیل شده و به خوبی در آب حل می‌شود. در این فرآیند، لیگنین و همی سلولز حل شده و سلولز به صورت نامحلول باقی می‌ماند. این فرآیندها، پالپ‌هایی با محتوای لیگنین کم و همی سلولز تولید می‌کنند اما بازده عملکرد کمتر و اسیدیته بیشتری دارند. پالپینگ سولفیت بیشتر برای تولید پالپ‌های حلال استفاده می‌شود. در پالپینگ کرافت، زیست توده‌ها یا تراشه‌های چوب در ۱۷۰ درجه سلسیوس با ترکیبی از محلول آب، سدیم هیدروکسید و سدیم سولفید پخته می‌شوند (Ahmad *et al.*, 2021). اصلی‌ترین مسیر تجزیه در پالپینگ کرافت، تشکیل یک متید کئینون با حذف جایگزین بنزیل از یون فنولات است. سولفید که دارای خاصیت هسته‌دوستی مناسبی است، به متید کئینون حمله می‌کند. بنابراین، بنزیلیک سولفید که تازه تشکیل شده است، گروه فنولات مجاور را دفع کرده و پیوند  $\beta$ -O-4 را می‌شکند. به این ترتیب، مجتمع لیگنوسلولز شکسته شده و وزن مولکولی لیگنین کاهش و حلالیت آن افزایش می‌یابد. در این فرآیند اگر هدف حمله‌های هسته‌دوست متید کئینون لیگنین باشد، این عمل منجر به تراکم بیشتر لیگنین خواهد شد. همچنین اگر گروه فنولی هیدروکسی جایگزین شود، می‌توان از طریق پروتون‌زدایی گروه‌های هیدروکسی بنزیلیک، فرآیند وابسپاراش را آغاز کرد. همانند بنزیلیک سولفید، بنزیلیک آلکوکسید به بتا-کربن مجاور حمله کرده و پیوند  $\beta$ -O-4 را می‌شکند. دیگر مسیر تجزیه، یک واکنش جانبی رایج در پالپینگ کرافت است. به واسطه قابلیت هسته‌دوستی بالای سولفید، می‌توان گروه‌های فنولی متوکسی را متیل‌زدایی کرد و متیل سولفید تشکیل داد. این عمل منجر به بوی نامطبوع می‌شود اما می‌تواند به عنوان یک محصول جانبی مورد استفاده قرار بگیرد. لیگنین‌های کرافت معمولاً دارای جرم مولکولی کم و واکنش‌پذیری ضعیفی هستند. بنابراین، آنها بدون اصلاح شیمیایی کاربرد کمی دارند. پالپ کرافت دارای مقاومت مکانیکی بالاتر، بازده جرمی بیشتر و اسیدیته کمتری نسبت به پالپ سولفیت است. بنابراین، این فرآیند متداول‌ترین فرآیند پالپینگ است که در تولید کاغذ استفاده می‌شود (Liao *et al.*, 2020).

پالپینگ سودا عمدتاً برای زیست‌توده‌ها یا تراشه‌های چوب در دمای ۱۶۰ درجه سلسیوس با سدیم هیدروکسید محلول انجام می‌شود. این فرآیند به مانند واکنش‌های پالپینگ کرافت منجر به لیگنین‌زدایی خواهند شد. با این حال، از آنجایی که هیدروکسید

سلولز نامحلول باقی می‌ماند. حلال‌های آلی با عملکرد مناسب، یک پالپ با بازده و کیفیت بالا تولید می‌کنند و به راحتی می‌توانند لیگنین و همی‌سلولز را بدون تغییر و با روش ته‌نشینی جز به جز به صورت خالص بازیابی کنند (Ahmad *et al.*, 2021). با این وجود، استفاده از حلال‌های آلی، فرآیند پرهزینه‌ای است و به فرآیند در شرایط بسته نیاز دارد. در جدول ۲، ترکیبات شیمیایی لیگنین‌های مختلف صنعتی آورده شده است.

یک هسته‌دوست ساده است (قابلیت هسته دوستی کمتری دارد)، این روند منجر به ایجاد یک لیگنین با تغییرات کمتر برای کاربرد در فرمولاسیون رزین است. در پالپینگ با حلال‌های آلی، زیست توده‌ها با حلال‌ها و اسیدهای آلی (فرار)، معمولاً در ترکیب با مقداری آب، فرآوری می‌شوند (Huang *et al.*, 2020). حلال‌های معمول اتانول، متانول، استون، استیک یا فرمیک اسید هستند. لیگنین و همی‌سلولز در این ترکیبات، محلول شده، در حالیکه

جدول ۲- ترکیبات شیمیایی، تولید و اقتصاد انواع لیگنین‌های صنعتی (Huang *et al.*, 2020; Tribot *et al.*, 2019; Bajwa *et al.*, 2019; Eraghi Kazzaz and Fatehi, 2020)

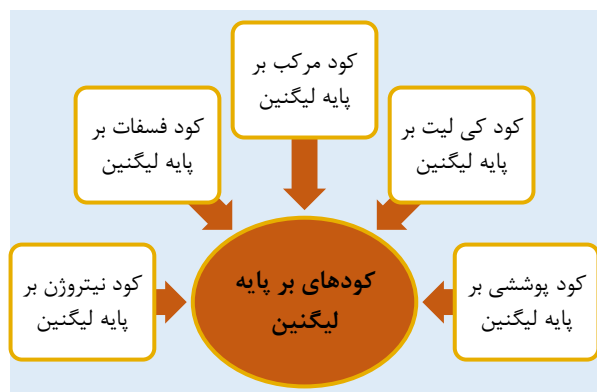
لیگنین هیدرولیز (بیوریفایتری)	لیگنین حلال آلی	لیگنین سولفیت (لیگنوسولفونات)	لیگنین سودا	لیگنین کرافت	ترکیب شیمیایی (درصد)
۱ - ۳	۱/۷	۴ - ۸	۰/۷ - ۲/۳	۰/۵ - ۳	محتوای خاکستر
۴ - ۹	۷/۵	۵/۸	۲/۵ - ۵	۳ - ۶	محتوای رطوبت
۱۰ - ۲۲/۴	۱ - ۳	-	۱/۵ - ۳	۱ - ۲/۳	محتوای قند کربوهیدرات
۲/۹	۱/۹	-	۱ - ۱۱	۱ - ۴/۹	لیگنین محلول در اسید
۰/۵ - ۱/۴	۰ - ۰/۳	۰/۲	۰/۲ - ۱	۰/۹	محتوای نیتروژن
۶/۲	۵/۹	۳/۷	۵/۹	۵/۸	محتوای هیدروژن
۴۷/۴	۶۱/۱	۴۷/۹	۶۱/۹	۶۲/۸	محتوای کربن
۰ - ۱	۰	۳/۵ - ۸	۰	۱ - ۳	محتوای گوگرد
اسیدی	اسیدی	اسیدی	قلیایی	قلیایی	شیمی و ماهیت
قلیا، حلال‌های آلی	حلال‌های غیر آلی	آب	قلیا	قلیا، حلال‌های آلی	حلالیت
فیلتراسیون، استخراج با NaOH	ته‌نشینی با اضافه کردن غیر حلال، شناورسازی با هوا	اولترافیلتراسیون	ته‌نشینی با تغییرات pH و اولترافیلتراسیون	ته‌نشینی با تغییرات pH و اولترافیلتراسیون	روش جداسازی
۵۰۰۰ - ۱۰۰۰۰	۵۰۰ - ۵۰۰۰	۱۰۰۰۰ - ۵۰۰۰۰	۱۰۰۰ - ۳۰۰۰	۵۰۰ - ۱۵۰۰	وزن مولکولی (گرم بر مول)
متوسط به بالا	خیلی بالا	پایین	متوسط به بالا	بالا	مقدار خلوص
۴ - ۱۱	۲/۴ - ۶/۴	۴ - ۹	۲/۵ - ۳/۵	۲ - ۴	شاخص چند پراکندگی
۱۰۸ - ۱۶۵	۸۹ - ۹۷	۱۲۵ - ۱۵۵	۱۵۰ - ۱۵۵	۱۱۰ - ۱۶۵	دمای انتقال شیشه‌ای (T <sub>g</sub> )
پایلویت	پایلویت	صنعتی	صنعتی	صنعتی	مقیاس تولید
۰/۵	۳	۱۴۰۰	۵ - ۱۰	۲۰۰	تولید سالانه (کیلو تن)
۱۵۰ - ۳۰۰	۳۰۰ - ۵۲۰	۱۸۰ - ۵۰۰	۲۰۰ - ۳۰۰	۲۵۰ - ۶۰۰	قیمت (دلار بر تن)
FPInnovations (TMP-BIO™), SEKAB, Changhae Ethanol Co	CIMv, Inbicon DEHEMA/Fraunhofer, Dedini, Lignol	Borregaard Lignotech, Tembec, DomsjoFabriker, Nippon paper chemicals, La Rochette Venizel,	Green value. Northway Lignin Chemical	MeadWestvaco (Indulin™), Domtar Bio-choice lignin (Lignoboost™), FPInnovations (LignoForce™)	مهم‌ترین شرکت‌های تولیدکننده در جهان
الیاف کربن، مشتقات وانیلین، فنولی	پلی‌ال‌های آروماتیک، رزین‌ها، الیاف کربن، مشتقات فنولی، آنتی‌اکسیدان‌ها	دسپرسانت، کودهای کشاورزی، بلایندر، رنگ‌دانه‌ها	اصلاح‌کننده خاک، معرف آزادسازی، جاذب آلودگی، تاخیرکننده آتش	دسپرسانت، الیاف کربن، امولسیفایر، بلایندر، کودهای کشاورزی	کاربردهای اصلی

بودن آن می‌باشد و تنها ۵ درصد از مقدار لیگنین تولید شده در صنعت و کشاورزی مورد استفاده قرار می‌گیرد. لیگنین حاوی بسیاری از گروه‌های فعال است که می‌تواند بوسیله میکروارگانیزم‌های موجود در خاک به آرامی به هوموس تجزیه شود. هوموس که دارای اثر بازدارندگی بر فعالیت آنزیم اوره خاک می‌باشد، بر بهبود ساختمان خاک، بهبود کوددهی و رهش مواد

**کودهای بر پایه لیگنین**  
سالانه چیزی حدود ۱۵۰ میلیون تن لیگنین‌های صنعتی در سراسر جهان تولید می‌شود. حجم بسیار زیادی از آنها مربوط به کارخانجات خمیرسازی کاغذ می‌باشد. ولی با این وجود، لیگنین بیشتر به عنوان یک محصول کم ارزش شناخته می‌شود که دلیل آن ناشناخته بودن ساختار آن است که ناشی از پیچیدگی و آبگریز



بهبود بخشد.



شکل ۳- انواع کودهای بر پایه لیگنین

### روش‌های تولید کودهای کند-رهش بر پایه لیگنین

#### روش‌های شیمیایی

اصلاح لیگنین با استفاده از روش‌های شیمیایی از مدت‌ها قبل موضوع جذاب و چالش برانگیزی برای پژوهشگران بوده است. تاکنون، روش‌های شیمیایی متعددی از جمله هیدروکسی متیلاسیون، دمتیلاسیون، اکسیداسیون، فرآیندهای احیاء، فنولاسیون، اکسیداسیون آمیناسیون (واکنش مانیک<sup>۵</sup>) و آموکسیداسیون (عمل همزمان آمونیاک و اکسیژن) برای افزایش واکنش‌پذیری و عامل‌سازی<sup>۵</sup> لیگنین استفاده شده‌اند. در حال حاضر، بیشتر تحقیقات عمدتاً بر تولید کودهای کند-رهش نیتروژن از لیگنین متمرکز است. از میان این روش‌ها، اصلاح از طریق آموکسیداسیون و واکنش مانیک به دلیل کم هزینه بودن و عملکرد مناسب و کاربری ساده، دو روش معمول برای تولید کودهای کند-رهش نیتروژن بر پایه لیگنین هستند.

#### اصلاح لیگنین از طریق آموکسیداسیون<sup>۶</sup>

به عمل همزمان آمونیاک و گاز اکسیژن تحت شرایط عملیاتی خاص ( $P \leq 1 \text{ MPa}$ ,  $T \leq 140^\circ\text{C}$ ,  $\text{NH}_3 \leq 10\%$ ) بر یک سوبسترای حاوی لیگنین، آموکسیداسیون گفته می‌شود (Klinger *et al.*, 2013). معمولاً، این روش به یک واکنش در فاز گاز در دمای بالا اشاره دارد که برای تولید نیتریل‌های آلی از آلکن‌ها مانند اکریلونیتریل استفاده می‌شود (Bouxin *et al.*, 2014). همچنین، آموکسیداسیون به فرآیندهای انجام شده در دمای پایین و در محلول نیز اشاره دارند. اصلاح از طریق آموکسیداسیون (اکسیداسیون آمونولیز<sup>۷</sup>) به دلیل تثبیت موثر نیتروژن در درون

مغذی موثر است (Sarlaki *et al.*, 2017). لیگنین نه تنها می‌تواند میزان جذب و ظرفیت جذب را برای فسفر و پتاسیم به میزان قابل توجهی افزایش دهد، بلکه می‌تواند دیگر مواد مغذی را نیز تثبیت کند. لیگنین‌ها همچنین می‌توانند با برخی عناصر کمپاب ترکیب و به عنوان حامل کودی برای آن عناصر تبدیل شوند. به دلیل دارا بودن این مزایا، از لیگنین می‌توان در کشاورزی به عنوان کود، ماده افزودنی و پوششی، عامل کند-رهش و کود کی‌لیت استفاده کرد (شکل ۳). امروزه، به دلیل توسعه بخش کشاورزی، کاربرد کودهای کمپوست و دامی کاهش یافته و به همین دلیل تقاضا برای کودهای آلی-معدنی افزایش یافته است (Sarlaki *et al.*, 2020; Zafari and Kianmehr, 2012, 2014). لیگنین به عنوان یک پلیمر طبیعی، مزایایی از قبیل فراوانی در طبیعت، تنوع در مواد اولیه و قیمت پایین دارد، بنابراین با تولید کودهای آلی-معدنی از آنها، می‌توان در جهت کشاورزی و اقتصاد زیستی پایدار حرکت کرد (Ramirez *et al.*, 1997). از لیگنین‌های صنعتی به دلیل ویژگی‌های کند-رهش کردن، کی‌لیت کردن و سایر عملکردها، می‌توان به عنوان حامل‌های کند-رهش<sup>۱</sup> و مواد پوششی<sup>۲</sup> برای تهیه کودها استفاده کرد. از طریق سه سازو-کار مختلف شامل اصلاح شیمیایی، پوشش‌دهی و کی‌لیت کردن به ترتیب می‌توان کودهای کند-رهش، کودهای پوشش‌دار و کودهای کی‌لیت بر پایه لیگنین تولید کرد. به طور کلی، لیگنین با گروه‌های عاملی مختلفی که واکنش‌پذیری بالایی دارند از طریق مواد اتصال عرضی<sup>۳</sup> یا سایر مواد کمکی و عناصر کودی (به ویژه نیتروژن)، کوپلیمر پیوندی شده و در نتیجه می‌توان یک کود نیتروژن با ویژگی کند-رهش تولید کرد (Huang *et al.*, 2019). علاوه بر این، می‌توان گروه‌های کربوکسیل و کربونیل موجود در لیگنین را به صورت کووالانسی با آمونیاک پیوند و کود نیتروژن کند-رهش تهیه کرد. در مقایسه با کودهای معدنی رایج، کود کند-رهش بر پایه لیگنین به عنوان بیوپلیمری با ساختار ابرمولکولی می‌تواند با هدف انتشار کند مواد مغذی، تحت تاثیر میکروارگانیسم‌های خاک تجزیه شود. بیشتر کودهای معدنی و تجاری حلالیت بالایی در آب و در نتیجه بازده کودی کمتری دارند. کود کند-رهش پوشش‌دار شده با لیگنین می‌تواند میزان بازده مصرف عناصر ماکرو-میکرومغذی را به میزان قابل توجهی

۵ Functionalization

۶ Lignin Ammonoxidation

۷ Oxidative Ammonolysis Modification

۱ Slow-Release Carriers

۲ Coating Materials

۳ Cross-Linking Agent

۴ Mannich

ساختار مولکولی لیگنین، یکی از تجاری‌ترین روش‌ها برای تولید کودهای کند-رهش نیتروژن بر پایه لیگنین است. به‌طور کلی، پژوهشگران تمرکز خود را بر استفاده از اکسیدکننده‌های مختلف ( $H_2O_2$ ,  $O_2$  و غیره) برای تولید کودهای کند-رهش نیتروژن بر پایه لیگنین گذاشته‌اند (جدول ۱). با توجه به شباهت‌های ساختاری بین لیگنین و مواد هیومیکی، ایده استفاده از لیگنین به‌عنوان یک ماده اولیه برای تولید مواد هیومیکی کاملاً شناخته شده است (Capanema *et al.*, 2001a, b; 2002; 2006). با این حال، محتوای کم مواد مغذی به‌ویژه مقدار کم نیتروژن لیگنین، منجر به نتایج نامطلوب برای کاربرد لیگنین به‌عنوان کود کشاورزی شده است. بنابراین، لیگنین به‌منظور عامل‌سازی نیتروژن و بهبود همزمان خواصی مانند افزایش ظرفیت نگهداری آب و ظرفیت تبادل یونی، تحت فرآیند آموکسیداسیون قرار می‌گیرد. آموکسیداسیون لیگنین به‌طور جامع توسط محققان بررسی و مرور شده است (Chen *et al.*, 2020). سازو-کار واکنش آموکسیداسیون لیگنین بسیار پیچیده و بررسی آن دشوار است، زیرا در این فرآیند لیگنین به‌عنوان یک بیوپلیمر ناهمگن با اتصالات عرضی به بیوپلیمرهای ناهمگن با اتصالات عرضی بیشتری تبدیل می‌شود. آموکسیداسیون لیگنین با استفاده از آنالیز عنصری و تیتراسیون کج‌دال تحت شرایط مختلف به‌منظور ارزیابی تثبیت نیتروژن و شکل‌های پیوند یافته آن مورد مطالعه قرار گرفته است. نیتروژن پیوندی با پایداری و هیدرولیتی بالای خود (مقاومت در برابر آب) کاملاً قابل ارزیابی بوده و مربوط به اشکال مختلف نیتروژن پیوندی در ساختار لیگنین است. بخش نیتروژن پیوندی با قابلیت هیدرولیز سریع در ساختار لیگنین به صورت یون آمونیوم است، یعنی از نظر یونی به گروه‌های کربوکسیلات متصل شده است. تحت شرایط شدیدتر، نیتروژن‌های نوع آمید هیدرولیز می‌شوند، در حالیکه قسمت غیر هیدرولیز، نیتروژن آلی پیوندی با اتصالات بسیار قوی<sup>۱</sup> نامیده می‌شود (Fischer and Schiene, 2002). ترکیبات عنصری، pH، حلالیت، مصرف اکسیژن، تشکیل  $CO_2$  و تعیین گروه متوکسی برای تعیین وابستگی آنها به محتوای نیتروژن و فرم‌های اتصال آن، به متغیرهای عملیاتی مانند دمای واکنش، فشار اکسیژن، غلظت قلیا، سرعت همزنی، مقدار pH و نوع ماده اولیه بستگی دارد. نتایج نشان داده‌اند که شرایط اکسیداسیون برای اتصال پیوندی نیتروژن ضرورت دارد و این واکنش شامل دو مرحله

مختلف با سرعت واکنش متفاوت است. واکنش آموکسیداسیون نسبت به فشار اکسیژن دارای واکنش مرتبه اول و نسبت به غلظت آمونیاک دارای واکنش مرتبه ۵/۰ است. در آموکسیداسیون، توسط آب‌کافت از طریق تیواستول<sup>۲</sup> مشخص شده است که مقدار پیوندهای اتر به سرعت کاهش می‌یابند، در حالیکه ساختارهای متراکم تشکیل می‌شوند (Capanema *et al.*, 2006). نوع واکنش آموکسیداسیون شبیه تجزیه قلیایی اکسیداسیون لیگنین (مانند پالپینگ قلیایی لیگنین) همراه با واکنش‌های تراکمی از طریق آمونیاک است. تفاوت اساسی آموکسیداسیون با اکسیداسیون قلیایی لیگنین، نحوه واکنش در ساختارهای فنولی آزاد و ساختارهای فنولی اتری است (شکل ۴). اگر یک گروه هیدروکسی فنولی آزاد در دسترس باشد، تجزیه اکسیداسیون قلیایی از طریق اکسیداسیون یک الکترون از فنولات مربوطه آغاز می‌شود (شکل ۴-الف). سرعت واکنش برای اکسیداسیون فنول‌های اتری بسیار کمتر است، اگرچه لیگنین‌های کاملاً متیله شده نیز مستعد اکسیداسیون هستند. این رادیکال فنوکسی متعاقباً توسط یک رادیکال هیدروکسیل مورد حمله قرار می‌گیرد. از همی‌استال حاصله، متانول حذف و یک ارتو-کتینون تشکیل می‌شود. این تحولات هم به اکسیداسیون تجزیه‌ای حلقه‌های آروماتیک و هم به واکنش‌های تراکم بسیار حساس هستند که در این شرایط ممکن است تثبیت<sup>۳</sup> آمونیاک اتفاق بیافتد. مورد اول منجر به کاهش ساختارهای آروماتیک و اسیدهای کربوکسیلی آلیفاتیک اشباع نشده و آمیدها می‌شود و دومی منجر به تجزیه پلیمرهای بسیار متراکم حاوی نیتروژن (Fischer and Schiene, 2002).

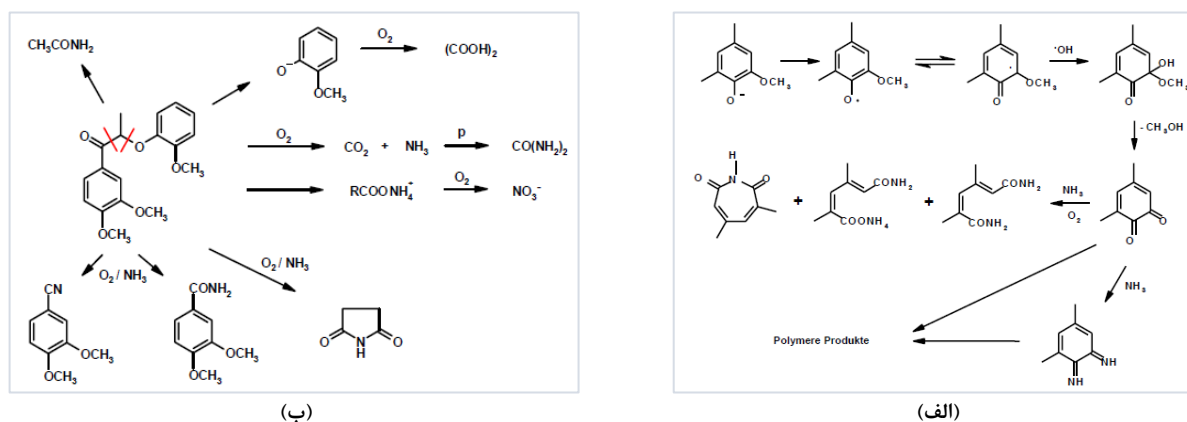
در ساختارهای لیگنینی با گروه‌های کاملاً اتری، زنجیره جانبی تجزیه و اتر 4-O- $\beta$  شکافته می‌شود (شکل ۴-ب). بخش فنولی آزاد شده تحت سازو-کار تجزیه‌کننده بالا، برای ساختارهای فنولی آزاد قرار می‌گیرد. کربن‌های  $C_\beta$  و  $C_\gamma$  در زنجیره جانبی به محصولات با وزن مولکولی کم مانند استامید و اوره تجزیه شده، در حالیکه کربن  $C_\alpha$  به یک ساختار آمید یا نیتریل تبدیل می‌شود. ساختار آروماتیک اتری تحت تاثیر تجزیه قرار نمی‌گیرد. با وجود این یافته‌ها، ترکیب شیمیایی نیتروژن آلی پیوندی با اتصالات بسیار قوی کاملاً مشخص نیست. پژوهشگران، آن را به سیکل‌های ناهمگن<sup>۴</sup> ارتباط داده‌اند. با این حال، شواهد جدیدی وجود دارد که نشان می‌دهد این ماده بیشتر از آمینو کتینون‌ها تشکیل شده است و سیکل‌های ناهمگن از اهمیت کمتری برخوردار هستند

<sup>۱</sup> Incorporation

<sup>۲</sup> Heterocycles

<sup>۱</sup> Strongly Organically Bound

<sup>۲</sup> Thioacetolysis

(Klinger *et al.*, 2013).

شکل ۴- واکنش‌های اکسیداسیون آمونیوم کافت لیگنین: (الف) ساختار لیگنین با گروه‌های فنولی آزاد و (ب) ساختار لیگنین با گروه‌های کاملاً اتری (Mulder *et al.*, 2011).

در مطالعات، آموکسیداسیون لیگنین به‌طور کلی برای دو منظور یکی فرآیند پالپینگ و دیگری برای تولید کودهای نیتروژنی هیومیکی مورد بررسی قرار گرفته است. با توجه به توسعه پالایشگاه‌های زیستی، پیش‌فراوری زیست‌توده‌ها با استفاده از آمونیاک و اکسیژن انجام شده‌اند. با این حال، کاربرد اصلی محصول آموکسیداسیون لیگنین، تولید مواد هیومیکی با خاصیت اصلاح کنندگی خاک است (Klinger *et al.*, 2013). مواد هیومیکی نه تنها به‌عنوان کود نیتروژن با ماندگاری بالا عمل می‌کنند، بلکه باعث افزایش نگهداری آب، ظرفیت تبادل یونی، جذب عناصر سنگین داخل خاک و بهبود میکروفونای خاک نیز می‌شود. این ویژگی نسبت به کودهای معدنی نیتروژنی برتر است و رفتاری شبیه هوموس طبیعی دارد. برای مدت طولانی، تمرکز اصلی تحقیقات بی‌شینه کردن تثبیت نیتروژن در ساختار لیگنین از طریق اجرای فرآیند در فشار اکسیژن بالا و با غلظت آمونیاک بیشتر بود. با این حال، به‌عنوان یک کود کند-رهش، آزادسازی نیتروژن برای طولانی مدت اهمیت داشت و این مهم می‌تواند از طریق تثبیت متعادل اشکال مختلف نیتروژن درون ساختار لیگنین حاصل شود. این عمل می‌تواند از طریق فرآیند در فشار پایین، کار با هوای تحت فشار و آمونیاک رقیق انجام شود. این فرآیند ماده‌ای با نسبت C/N مطلوب‌تر و با توزیع مطلوب‌تر فرم‌های نیتروژن پیوندی تولید می‌کند و در عین حال هزینه‌های فرآیند را تا حد زیادی کاهش می‌دهد. محصول این فرآیند، آزمایش‌های گلخانه‌ای و مزرعه‌ای و همچنین پالایش خاک‌های آلوده را با موفقیت پشت سر گذاشته است. در مطالعه‌ای، پژوهشگران از لیگنین کرافت تحت فرآیند آمونیاسیون<sup>۱</sup> در یک

محلول آمونیاک تحت فشار اکسیژن برای تولید کودهای نیتروژنی استفاده کردند. نتایج آنها نشان داد که لیگنین اصلاح شده با نیتروژن در شرایط مطلوب می‌تواند حاوی ۱۲ درصد نیتروژن باشد (Huang *et al.*, 2018). علاوه بر این، پنج لیگنین تجاری (کرافت، حلال آلی، سودا، آلکالین سولفیت - آنتراکوینون - متانول و جامد تخمیرشده لیگنوسولفونات سدیم) برای تهیه کودهای نیتروژنی کند-رهش از طریق واکنش اکسیداسیون آمونیاکی پیشنهاد دادند و اثر دمای واکنش، زمان و فشار اکسیژن بر محتوای تثبیت و آزادسازی نیتروژن ارزیابی کردند. نتایج آنها نشان داد که مقدار رهش نیتروژن با لیگنین‌های کرافت و حلال آلی بهتر شده و مقدار آزادسازی نیتروژن به شرایط واکنش بستگی داشت. تحت شرایط ۱۵۰ درجه سلسیوس، ۹۰ دقیقه واکنش و فشار اکسیژن ۱۵ بار، ۱۴-۱۳ درصد نیتروژن در ماکرومولکول‌های لیگنین تثبیت شد. آزمایشات گلخانه‌ای آنها نشان داد که تحت شرایط بدون کودی (شاهد)، سورگوم (*Sorghum vulgare L*) کمترین عملکرد (حدود ۱ تن در هکتار) را داشت. با این حال، هنگام استفاده از لیگنین کرافت آموکسید شده به مقدار ۱۳۸۵ کیلوگرم در هکتار، افزایش قابل توجه محصول (حدود ۵ تن در هکتار) حاصل شد (Huang *et al.*, 2018). علت آن وجود مقدار زیادی نیتروژن آلی پیوندی در ساختار محصول بود که باعث تاخیر بیشتر در آزادسازی نیتروژن برای گیاه شد. علاوه بر تأمین مواد مغذی برای محصولات، لیگنین کرافت آموکسید شده می‌تواند باعث تشکیل هوموس شود که برای رشد محصولات مناسب است. همچنین محصول لیگنین آموکسید شده نیز می‌تواند با افزودن آمونیاک و پیش‌اکسیداسیون

در زیست توده‌های پیش‌فرآوری شده با آمونیاک<sup>۳</sup> به‌طور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته است (Huang *et al.*, 2018). به‌طور خلاصه، در طی فرآیند اصلاح از طریق آموکسیداسیون، انتخاب اکسیدکننده، دما، زمان و فشار بر میزان نیتروژن تثبیت شده در ساختار لیگنین تأثیر می‌گذارد (جدول ۳). در میان آنها، انتخاب اکسیدکننده‌های مناسب برای بهبود فرآیند عملیاتی می‌تواند باعث افزایش محتوای نیتروژن لیگنین آموکسیده شود. علاوه بر این، برای لیگنین‌های با واکنش‌پذیری کم، محتوای تثبیت نیتروژن در لیگنین‌های آموکسیدشده کم است. بنابراین، تولید لیگنین با محتوای بالای نیتروژن تثبیت شده با افزایش واکنش‌پذیری شیمیایی لیگنین، یک روش عالی برای تولید کودهای کند-رهش نیتروژنی از لیگنین است.

هیدروژن پراکسید با عملکرد بیشتر و با تثبیت نیتروژن موثرتری تولید شود. در مطالعه‌ای دیگر، پژوهشگران لیگنین‌های آموکسید شده را با فرآیند نفوذ آمونیاک<sup>۱</sup> از چوب صنوبر<sup>۲</sup> جداسازی و فرآوری کردند. این لیگنین به‌دلیل آزادسازی کند و تثبیت عالی نیتروژن در ساختارش، به‌عنوان کود کند-رهش نیتروژن، پتانسیل بالایی داشت. علاوه بر این، اجزای زیست توده‌های مختلف مانند کاه گندم و باگاس نیشکر نیز از طریق پیش‌فرآوری‌های مختلف مستقیماً می‌توانند به کودهای کند-رهش نیتروژن تبدیل شوند. به‌عنوان مثال، پس از پیش‌فرآوری بقایای جامد پالپینگ کاه گندم با سولفیت آمونیوم، لیگنین موجود در محلول از طریق فرآیند آموکسیداسیون به‌طور موفقیت‌آمیزی به یک پلیمر جدید با اثرات آزادسازی پایدار نیتروژن تبدیل شد. در حقیقت، تثبیت نیتروژن

جدول ۳- مرور مقالات در زمینه اصلاح لیگنین از طریق آموکسیداسیون

مرجع	محتوای نیتروژن کند-رهش (درصد)	زمان (دقیقه)	دما (درجه سلسیوس)	نوع اکسیدکننده	نوع لیگنین
Lapierre <i>et al.</i> , 1994	۱۲	۵۰	۱۵۰	اکسیژن	لیگنین کرافت
Meier <i>et al.</i> , 1994	۱۴-۱۳	۹۰	۱۵۰	اکسیژن	لیگنین کرافت/ حلال آلی
Sun <i>et al.</i> , 2014b	-	۲۰	۶۵	هیدروژن پراکسید	لیکور سیاه صنایع کاغذ
Bouxin <i>et al.</i> , 2014	۱/۱-۳/۷	۱۲۰	۱۰۰-۸۰	سولفوریک اسید	لیگنین صنوبر
Huang <i>et al.</i> , 2018	۴/۹	۹۰	۹۰	هیدروژن پراکسید	لیگنین پالپینگ کاه گندم
Li <i>et al.</i> , 2017	۱۱/۲۵	۴۸۰	۸۰	هیدروژن پراکسید	لیگنین باگاس نیشکر

فرآیندهای اصلاح بعدی آن، از اهمیت بالایی برخوردار است. در چند دهه گذشته، افزایش واکنش‌پذیری لیگنین با استفاده از فرآیندهای فنولاسیون و وابسپارش<sup>۵</sup> حاصل شده است. به‌عنوان مثال، تحت شرایط اسیدی توسط واکنش مانیک به‌طور انتخابی، از یک آمین ثانویه در مدل G-lignin و لیگنین کرافت نرم‌چوب استفاده شد. این مطالعه نشان داد که لیگنین آمینه‌شده<sup>۶</sup> به‌دلیل آب‌دوستی بالا، پروتوناسیون<sup>۷</sup>، پراکندگی<sup>۸</sup> و بار مثبت، دارای پتانسیل کند-رهش کردن نیتروژن است. سه گروه آمین شامل دی متیل آمین، اتان دی آمین و دی اتیلن تری آمین تحت واکنش مانیک در ساختار ماکرومولکولی لیگنین فنولی کرافت<sup>۹</sup> شدند. در شرایط بهینه واکنش، محتوای نیتروژن در لیگنین آمینه می‌تواند تا ۱۰/۲ درصد افزایش یابد. رفتار آزادسازی نیتروژن لیگنین‌های آمینه در خاک نیز با آزمایش آبشویی از طریق استوانه خاک برآورد شد (Jiao *et al.*, 2019). نتایج نشان داد که مقدار آبشویی یون‌های آمونیوم و نترات از لیگنین‌های آمینه به‌تدریج پس از ۲۸ روز افزایش می‌یابد، در حالیکه برای نمونه کنترل (اوره)

### اصلاح لیگنین از طریق واکنش مانیک

علاوه بر واکنش آموکسیداسیون، در سال‌های اخیر واکنش مانیک نیز به یک روش جذاب برای تثبیت گروه‌های نیتروژنی آمین در لیگنین تبدیل شده است. به‌طور کلی، واکنش مانیک به‌منظور اصلاح لیگنین می‌تواند تحت شرایط اسیدی، خنثی یا قلیایی انجام شود. جدول ۴، به‌طور خلاصه شرایط تولید کود نیتروژن کند-رهش بر پایه لیگنین را از طریق اصلاح واکنش مانیک نشان می‌دهد. براساس این گزارش‌ها، در مقایسه با لیگنین‌های آموکسیدشده، لیگنین‌های آمونیده‌شده<sup>۴</sup> توسط واکنش مانیک از مزایای بیشتری به‌عنوان یک ماتریس کند-رهش برای مولکول‌های اوره برخوردار بوده‌اند. این امر عمدتاً به‌دلیل برهمکنش قوی بین مولکول‌های اوره و لیگنین آمونیده شده است که منجر به تثبیت گروه‌های قطبی (مانند گروه‌های آمین، کربوکسیل و کربونیل) در لیگنین می‌شوند. متأسفانه، واکنش‌پذیری کم لیگنین، کارایی واکنش‌های شیمیایی با آن را مشکل می‌کند. بنابراین، افزایش واکنش‌پذیری شیمیایی لیگنین در جهت بهبود

۶ Aminated Lignin

۷ Protonation

۸ Dispersion

۹ Grafted Onto

۱ Ammonia Permeation

۲ Poplar Wood

۳ Ammonia-Based Biomass Pretreatments

۴ Ammoniated Lignin

۵ Depolymerization

لیگنین رخ می‌دهد و واحد H در لیگنین، واکنش‌پذیری شیمیایی بالایی دارد (Wang et al., 2021). به‌طور کلی، هرچه لیگنین واکنش‌پذیری شیمیایی بیشتری از خود نشان دهد، تثبیت نیتروژن در لیگنین‌های آمینه‌شده در طی واکنش مانیک بیشتر می‌شود. بنابراین، فرآیندهای فنولاسیون/وابسپارش و واکنش مانیک به‌طور مداوم می‌توانند برای توسعه کودهای نیتروژن‌کند-رهش بر پایه لیگنین استفاده شوند. کودهای لیگنین تولید شده توسط واکنش مانیک می‌توانند به‌عنوان یک کود نیتروژن تجدیدپذیر با هزینه کم و عملکرد بالا برای کاربردهای کشاورزی در نظر گرفته شوند.

فقط یک تغییر جزئی مشاهده شده بود. این نتایج نشان داد که لیگنین آمینه پس از ۲۸ روز شروع به تجزیه و آزادسازی کند نیتروژن در محیط خاک می‌کند، بنابراین می‌تواند مواد مغذی گیاه را برای مدت طولانی‌تری تأمین کند. لیگنین‌های آمینه با محتوای نیتروژن نسبتاً بالا (۸/۲-۶/۹ درصد) نیز از طریق واکنش مانیک بین هگزان-دی‌آمین و لیگنین به‌کمک فراصوت به‌دست آمده است. علاوه بر این، روشی برای افزایش واکنش‌پذیری لیگنین‌های قلیایی توسط وابسپارش ملایم تحت یک فرآیند سبز نیز پیشنهاد شده بود و جزء لیگنین با واکنش مانیک تحت شرایط اسیدی با محلول آبی دی‌متیل آمین اصلاح شد. نتایج نشان داد که واکنش مانیک عمدتاً در موقعیت‌های 5،H3 و G5 در ساختار

جدول ۴- شرایط تولید کود کند-رهش نیتروژن بر پایه لیگنین توسط واکنش مانیک

مرجع	محتوای نیتروژن کند-رهش (درصد)	زمان (دقیقه)	دما (درجه سلسیوس)	سیستم واکنشی	نوع گروه آمین	نوع لیگنین
Jiao et al., 2019	۵/۴ - ۱۰/۲	۵-۳	۸۰-۶۰	/Formaldehyde sodium hydroxide	Dimethylamine/ethanediamine diethylenetriamin	لیگنین قلیایی فنولی
Wang et al., 2014	۶/۹ - ۸/۲	۳	۹۰-۶۰	/Formaldehyde ultrasound	Hexane-diamine	لیگنین قلیایی
Wang et al., 2018	۳/۴ - ۴/۲	۴	۶۰	/Formaldehyde acetic acid	Dimethylamine	لیگنین قلیایی
Wang et al., 2017	۱۲	۳	۶۰	/Formaldehyde sodium hydroxide	Hexane-diamine	لیگنین قلیایی
Wang et al., 2021	۴/۱۱ - ۷/۲۶	۴۰	۸۰	Microwave heating	Ethylenediamine	لیگنین قلیایی

نیتروژنی آمونیاک بهتر بوده است (Meier et al., 1994). از لیگنوسولفونات نیز برای تهیه کودهای نیتروژنی کند-رهش استفاده شده است. به‌طور کلی، سدیم لیگنوسولفونات‌ها از پالپینگ صنعتی گاه می‌توانند در ترکیب با اوره تولید شوند. در این محصول، بخشی از نیتروژن موجود در اوره به آمونیاک تبدیل شده و می‌تواند از نظر شیمیایی با لیگنین پیوند برقرار کند. در اثر آب‌کافت و تجزیه لیگنین در خاک، نیتروژن پیوندی در محصول به آهستگی آزاد و در نتیجه باعث بهبود نیتروژن‌رسانی کود می‌شود. در مطالعه‌ای، محلول مایع ۳۰ درصد از ترکیب اوره و سدیم لیگنوسولفونات به‌کمک همزنی در حمام آب در یک pH مشخص تهیه شد (Yiqin et al., 2009). آنها ابتدا محصول تولیدی را تغلیظ و سپس از طریق خشک‌کن انجمادی، خشک کردند تا یک محصول اصلاح شده حاصل شود. شرایط بهینه برای محصول کند-رهش نیتروژن شامل دمای ۷۰ درجه سلسیوس، pH=4، زمان واکنش ۴ ساعت، نسبت اوره به لیگنوسولفونات ۱/۶ به گزارش شد که تحت این شرایط مقدار نیتروژن کل در محصول لیگنوسولفونات اصلاح شده با اوره ۵/۸۳ درصد با محتوای نیتروژن آمونیوم ۰/۴۸ و نیتروژن آلی بیش از ۹۰ درصد بود

#### کودهای نیتروژن، فسفات و مرکب بر پایه لیگنین

کودهای نیتروژنی کند-رهش بر پایه لیگنین شامل کودهای نیتروژنی تولیدشده از لیگنین اصلاح‌شده با آمونیاک، کود اوره-لیگنین و کودهای نیتروژنی لیگنوسولفونات هستند. کود نیتروژنی دارای ویژگی‌های انحلال کند، آزادسازی آهسته، عدم فراریت، کاهش آبشویی و عملکرد بالا هستند (Beig et al., 2020). به عنوان مثال، لیگنوسولفونات تخمیری به‌دست آمده از لیگنین قلیایی و روش پالپینگ سولفیت، می‌تواند از طریق آموکسیداسیون در فاز مایع به کود نیتروژن کند-رهش نیتروژن تبدیل شود. در این واکنش، لیگنین قلیایی در یک محلول مایع و رقیق آمونیاک در یک نسبت مشخص حل شده و سپس یک کاتالیزور به آن اضافه می‌شود. لیگنین اکسید شده با آمونیاک با محتوای نیتروژن ۱۵ درصد در اثر آموکسیداسیون تحت دما و فشار اکسیژن تولید می‌شود. سپس، از طریق واکنش آموکسیداسیون کاتالیزوری، می‌توان نیتروژن را در لیگنین تثبیت کرد و از این طریق نسبت C/N را کاهش و زیست‌تجزیه‌پذیری را افزایش داد. آزمایش‌های گلدانی نشان داده‌اند که عملکرد محصول با این کود نیتروژنی کند-رهش بر پایه لیگنین ۸۲ درصد از کود

(Yiqin et al., 2009).

مرکب استفاده کرد. لیکور سیاه صنایع پالپینگ حاوی مقدار زیادی لیگنین و سایر مواد آلی است که می‌تواند مستقیماً به‌عنوان مواد اولیه کودهای مرکب آلی استفاده شود. با افزودن عوامل ژل‌کننده و عوامل اتصال عرضی تحت عمل هم‌زنی، لیکور سیاه از طریق خشک کردن با هوا جامد می‌شود. عوامل ژل‌کننده از نوع پروتئینی حاوی بسیاری از گروه‌های هیدروکسیل هستند. عوامل اتصال عرضی پس از هم‌زنی با گروه‌های هیدروکسیل و ترکیبات حاوی یون‌های فلزی خاص تهیه می‌شوند. ماده جامد با فسفات دی آمونیوم، پتاسیم کلرید و آمونیوم کلرید مخلوط می‌شود تا کودهای مرکب پس از دانه‌بندی، خشک شدن و غربال‌سازی تهیه شوند. هنگامی که از این کودهای مرکب بر پایه لیگنین در آزمایش‌های مزرعه‌ای برنج استفاده شد، عملکرد به‌طرز چشمگیری افزایش یافت (Meisheng, 2001). کودهای مایع مرکب با عناصر مختلف را می‌توان از لیگنوسولفونات و کودهای حاوی نیتروژن، فسفر یا پتاسیم تهیه کرد. لیگنوسولفونات باید حاوی مقدار مناسبی  $Zn$ ,  $Cu$ ,  $Fe$ ,  $Mg$ ,  $Ca$  و سایر عناصر باشد. از این کودها می‌توان در باغبانی و کوددهی درختان میوه استفاده کرد.

#### کودهای پوشش‌دار بر پایه لیگنین

استفاده طولانی مدت از کود اوره، به دلیل حلالیت زیاد در آب و آلودگی‌های محیط زیستی مانند یوتریفیکاسیون آب‌های سطحی، آلودگی هوا و اسیدی شدن خاک، باعث اتلاف مقدار زیادی نیتروژن می‌شود. بنابراین، تولید نوعی ماده پوشش‌دهنده با ویژگی‌های زیست تجزیه‌پذیری و اقتصادی برای کود اوره بسیار مهم است. به‌طور کلی، لیگنین خام یا اصلاح شده به‌عنوان ماده اولیه پوششی استفاده و سپس بر سطح یک کود رایج پاشش و پس از آن خشک، خنک و غربال می‌شود تا کود کند-رهش بر پایه لیگنین تهیه شود (Legras-Lecarpentier et al., 2019). سازو-کار کند-رهش، عمدتاً از ویژگی‌های انسداد فیزیکی<sup>۱</sup> و جذب<sup>۲</sup> مواد پوشش‌دهنده استفاده می‌کند به‌طوری‌که مانع از ورود مولکول‌های آب به داخل کود و جریان یافتن عناصر اصلی آن و در نتیجه باعث انتشار کند مواد مغذی می‌شود (شکل ۵).

به‌طور کلی، آزادسازی مواد مغذی در کود کند-رهش پوشش‌دهی شده با لیگنین دارای دو سازو-کار گسیختگی<sup>۳</sup> و انتشار<sup>۴</sup> است (Lawrencina et al., 2021; Sadeghi and Behin, 2020). سازو-کار گسیختگی به این صورت است که بخار آب در لایه پوششی نفوذ می‌کند، هسته کود را حل می‌کند و سپس ماده مغذی محلول شده با ایجاد فشار اسمزی زیاد باعث شکستن لایه

از آنجایی که لیگنین دارای ساختار شبکه‌ای ویژه و تعداد زیادی از گروه‌های هیدروکسیل، کربوکسیل، کربونیل و سایر گروه‌های فعال است، می‌تواند با یون‌های  $Ca$ ,  $Al$ ,  $Fe$  و غیره ترکیب شود. این ویژگی می‌تواند فرصت تماس بین این یون‌های فلزی و فسفات‌های فعال را کاهش داده و در نتیجه باعث کاهش مقدار فسفر در کلونیده‌های خاک شود (Huang et al., 2019). اصلاح کودهای حاوی لیگنین می‌تواند ته‌نشینی شیمیایی فسفات را کاهش و میزان بهره‌وری کود فسفات را افزایش دهد. این امر منجر به صرفه‌جویی در کودها و افزایش بهره‌وری می‌شود. به‌عنوان مثال، با ترکیب و اختلاط مقدار معینی از لیگنین قلیایی، دی آمونیوم فسفات، مواد چسبنده و مواد افزودنی در یک واکنش تحت دمای خاص، می‌توان کودهای فسفات بر پایه لیگنین را سنتز کرد (Lin et al., 1998). نتایج نشان داده‌اند که پس از اصلاح، ته‌نشینی شیمیایی فسفات کاهش و میزان استفاده از کودهای فسفاته افزایش یافت که در نتیجه می‌تواند باعث صرفه‌جویی در کود و افزایش بهره‌وری آن شود. نتایج آزمایش‌ها نشان می‌دهد که محتوای فسفر موجود در خاک می‌تواند حدود ۲۰-۱۰ درصد افزایش یابد. تثبیت لیگنین می‌تواند به‌طور موثری از اثر تثبیت کود فسفات محلول بر اجزای خاک جلوگیری کند. یک آزمایش مزرعه‌ای دو ساله نشان داد که عملکرد گندم زمستانه و ذرت تابستانه به‌ترتیب ۱۸/۵ و ۱۴/۴ درصد افزایش داشتند (Kexing and Dehan, 1998). علاوه بر این، لیگنین استخراج شده از لیکور سیاه صنایع پالپ دارای واکنش‌پذیری بالا و با قابلیت تبادل یونی بسیار قوی است. از این لیگنین می‌توان برای تولید کودهای فعال فسفات استفاده کرد. به‌عنوان مثال، گروه‌های هیدروکسیل فنولی و هیدروکسیل الکلی در مولکول‌های لیگنین می‌توانند یون‌های فلزی با ظرفیت بالا مانند یون‌های  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  و غیره را مبادله کنند و در نتیجه محتوای فسفر موجود در خاک افزایش می‌یابد. این مبادله باعث افزایش تبدیل فسفر از حالت معدنی به فسفر قابل دسترس و افزایش میزان استفاده از فسفر در کودهای فسفات بر پایه لیگنین شود. خشک کردن سوپرفسفات‌های معمولی دشوار است، اما، با تثبیت لیگنین و به‌دلیل قابلیت جذب زیاد آب توسط لیگنین، می‌توان سوپرفسفات کلسیم معمولی را به پودر تبدیل کرد. کود فسفات بر پایه لیگنین دارای بهره‌وری بیشتری بوده و می‌توان به‌راحتی از آن استفاده کرد و کیفیت خاک را بهبود بخشید. علاوه بر کودهای نیتروژنی و فسفات بر پایه لیگنین، از لیگنین می‌توان برای تهیه کودهای

<sup>۲</sup> Rupture Mechanism

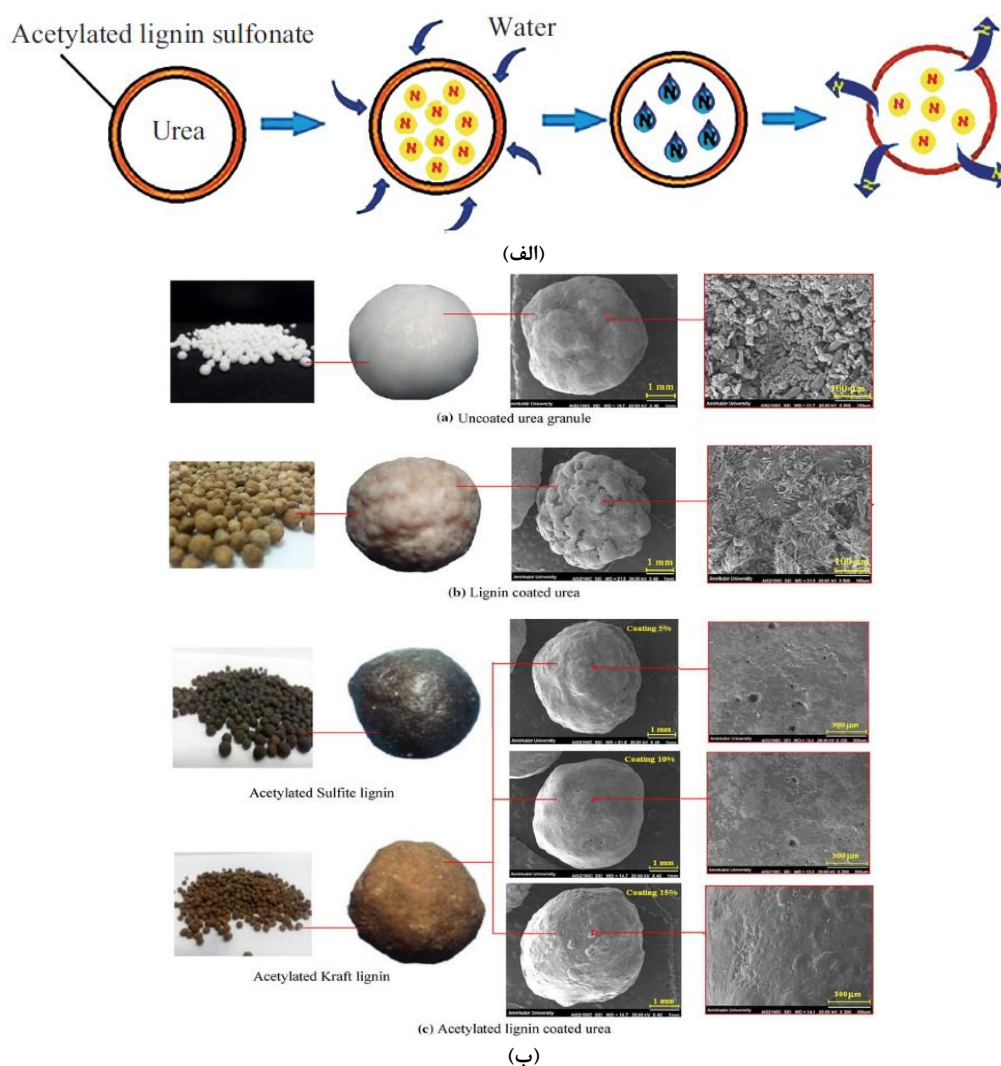
<sup>۴</sup> Diffusion Mechanism

<sup>۱</sup> Physical Obstruction

<sup>۲</sup> Adsorption

و از یک دستگاه دمنده و گرمادهی برای مدت زمان ۱۰ دقیقه استفاده کردند و پس از آن محلول پودر لیگنین خشک شده را از طریق یک نازل تهیه کردند. پوشش‌دهی با تنظیم دقیق زمان پوشش‌دهی و سرعت جریان محلول پوشش‌دهی برای دستیابی به ضخامت مطلوب پوشش‌دهی، بهینه‌سازی شد. در ادامه، آنها میزان آزادسازی نیتروژن را در یک خاک تیمار شده با اوره پوشش‌دهی شده با لیگنین به‌عنوان تابعی از غلظت پوشش‌دهی با یک اوره پوشش‌دار گوگرد مقایسه کردند. نتایج آنها نشان داد که با افزایش درصد پوشش‌دهی از ۵ به ۱۵ درصد میزان آزادسازی نیتروژن، ۲۰ درصد کاهش یافت. با ۱۵ درصد پوشش‌دهی لیگنین، ۶۷ درصد کاهش میزان آزادسازی نیتروژن در مقایسه با اوره پوشش داده شده با گوگرد حاصل شد (Sadeghi *et al.*, 2017).

پوششی و آزادسازی مواد مغذی کود می‌شود. سازو-کار انتشار به این صورت است که لایه پوششی در برابر فشار اسمزی زیاد درون هسته کود مقاومت ایجاد می‌کند و به فشار اسمزی ایجاد شده توسط اختلاف غلظت داخل و خارج لایه پوششی متکی است و ماده مغذی کود را آزاد می‌کند (Azeem *et al.*, 2014). شکل ۵- الف، سازو-کار آزادسازی مواد مغذی یک کود کند-رهش پوشانده شده با لیگنین را نشان می‌دهد. Behin and Sadeghi (2016)، از لیگنین جداسازی شده از لیکور سیاه با فناوری غشا (غشای پلی‌اتیل سولفون)، برای پوشش‌دهی اوره استفاده کردند. لیگنین استخراج شده با افزودن استیک اسید ابتدا استیل‌ه شد تا فعالیت آبدوستی لیگنین کاهش یابد. لیگنین اصلاح شده قبل از استفاده برای پوشش‌دهی اوره در یک راکتور بستر سیال، در آب مقطر شسته و در کوره خشک شد (شکل ۵-ب). برای این منظور، آنها گرانول اوره را در یک دستگاه پوشش‌دهنده بستر سیال قرار داده



شکل ۵- (الف) سازو-کار آزادسازی نیتروژن از کود اوره با پوشش لیگنین اصلاح شده و (ب) انواع لیگنین پوشش‌دهی شده بر اوره (Sadeghi *et al.*, 2017).

لیگنین را می‌توان با ترکیبات دیگر مخلوط کرد و بدون هیچ‌گونه

کودهای پوشش‌دار بر پایه لیگنین بدون اصلاح شیمیایی

مطالعه‌ای دیگر پژوهشگران اثر اتیل سلولز و دی بوتیل سباتکات را به‌عنوان مواد پوششی در تهیه فرمولاسیون مبتنی بر لیگنین در دستگاه بستر سیال نوع Wurster ارزیابی کردند (Fernández-Pérez *et al.*, 2011). نتایج آنها نشان داد که تشکیل ترکیب پلیمری مبتنی بر لیگنین تحت تأثیر اثر متقابل پیوند هیدروژن قرار می‌گیرد. علاوه بر این، پژوهشگران دیگری از مخلوط لیگنین کرافت کاج و رزین به‌عنوان پوشش استفاده و فرآیند پوشش گرانول اوره را مطالعه کردند (Fernández-Pérez *et al.*, 2008). به‌طور خلاصه، کودهای کند-رهش بر پایه لیگنین در مقایسه با کودهای رایج، می‌توانند بهره‌وری استفاده از مواد مغذی و محافظت از محیط زیست را بهبود دهند. در حقیقت، آگریزی لیگنین اصلاح نشده یک عامل مهم برای تولید کودهای کند-رهش است، بنابراین بهبود آگریزی لیگنین از طریق روش‌های مختلف برای افزایش کاربرد لیگنین در زمینه کودهای پوشش‌دار با ویژگی آگریزی بالا بسیار اهمیت دارد.

#### کودهای پوشش‌دار بر پایه لیگنین با اصلاح شیمیایی

از نظر تئوری، هر چه آگریزی لیگنین قوی‌تر باشد، عملکرد آزادسازی کود کند-رهش پوشش‌دار شده بهتر انجام می‌شود. تولید مواد پوششی بر پایه لیگنین بوسیله اصلاح شیمیایی، امروزه توجه بیشتری را به کودهای کند-رهش جلب کرده است به‌عنوان مثال، پژوهشگران در مطالعه‌ای، لیگنوسولفونات استیل شده را به سطح گرانول اوره در یک ستون بستر سیال پوشش‌دهی کردند (Sadeghi *et al.*, 2017). نتایج آنها نشان داد که اوره پوشش‌دار شده می‌تواند تا حدی آزادسازی مواد مغذی اوره را به تأخیر بیندازد. کود جدید کند-رهش بر پایه لیگنین نیز در یک مطالعه دیگر تهیه شد (Rotondo *et al.*, 2018). لیگنین با استفاده از محلول فرمالدئید، هیدروکسی متیله شد، سپس با رزین فنول-فرمالدئید برای تهیه پوشش HML-PF پیوند داده شدند. علاوه بر این، یک لایه پوششی از کود نیز با مخلوط کردن لیگنین استیله و سلولز استیله در یک نسبت مشخص ایجاد کردند. به‌طور ویژه، لیگنین کرافت اصلاح شده روی سطح کود سوپرفسفات (کلسیم فسفات قلیایی  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  و گچ  $(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ ) پوشانده شد تا انتشار فسفر با گذشت زمان مشاهده شود (Fertahi *et al.*, 2019). نتایج آنها نشان داد که آزادسازی مواد مغذی فسفر با پوشش‌های مختلف بر پایه لیگنین متفاوت است و به فرمولاسیون پوشش بستگی دارد. پوشش اوره

اصلاح شیمیایی ماده‌ای پوشش‌دار به‌عنوان کود کند-رهش تهیه کرد (جدول ۵). در مطالعه‌ای، پژوهشگران از لیگنین به‌عنوان ماده اولیه و پارافین به‌عنوان ماده آب‌بند<sup>۱</sup> برای تولید نوع جدیدی از کود پوشش‌دار با استفاده از روش پوشش‌دهی دورانی استفاده کردند (Aro and Fatehi, 2017). نتایج آنها نشان داد که میزان آزادسازی اولیه ماده مغذی در کود کند-رهش پوشش‌دار شده از طریق آزمایش هیدرواستاتیکی آب<sup>۲</sup>، ۱۴/۶ درصد و میزان آزادسازی کامل ماده مغذی در ۲۸ روز ۵۸/۱ درصد بود. کود کند-رهش پوشش‌دار، آزادسازی پایداری از نیتروژن را در اوره نشان داد. علاوه بر این، لیگنین می‌تواند در یک سیستم پراکنده حل شده و به‌شکل مایع غشایی درآید و بدین ترتیب کود کند-رهش پوشش‌دار تهیه شود. در کودهای اوره پوشش‌دار شده، از لیگنین به‌عنوان لایه پوششی با تنظیم ضخامت لایه در دستگاه پوشش‌دهنده دورانی<sup>۳</sup> استفاده می‌شود (Shayesteh *et al.*, 2020). نتایج حاصل از تغذیه معادل و وزن معادل کود توسط آزمایش‌های گلدانی نشان داد که کود کند-رهش با پوشش لیگنین می‌تواند به میزان قابل توجهی مقدار زیست توده و نسبت مصرف نیتروژن را در ذرت افزایش دهد. در مقایسه با اوره طبیعی بدون پوشش، بیشترین نسبت مصرف نیتروژن، ۱۲/۵ درصد افزایش یافت (Gu *et al.*, 2019). در مطالعه‌ای دیگر، از یک لیگنین کرافت نرم‌چوب، دو لیگنوسولفونات و یک لیگنین کتان سودا به‌عنوان مواد اولیه برای تهیه پوشش کودی تحت شرایط مختلف با استفاده از پلاستیسایزر<sup>۴</sup> استفاده شد. نتایج نشان داد که اکثر پوشش‌های بر پایه لیگنین دارای نقص بودند. آزادسازی سریع‌تر مواد مغذی اوره از گرانول‌های پوشش‌دار ممکن است به دلیل عملکرد نامناسب دستگاه پوشش دهنده بوده باشد (Mulder *et al.*, 2011). بنابراین، تحقیق در مورد بهبود فرآیند پوشش‌دار کردن و کیفیت محصول برای آزمایش‌های آینده مورد توجه بیشتری قرار گرفتند. علاوه بر این، لیگنین‌های کرافت تجاری با ساختاری آگریزی که شامل گروه‌های حلقه‌ای بنزن هستند برای بهبود آگریزی پوشش به سیستم نشاسته-اوره-بورات اضافه می‌شوند. بنابراین، تثبیت لیگنین می‌تواند باعث کاهش ظرفیت جذب آب در پوشش شود که در نتیجه تأخیر در آزادسازی مواد مغذی اوره را به همراه دارد و به این روش پوشش قادر است تا یک ماه سالم باقی بماند. این نتایج نشان می‌دهند که لیگنین در تهیه پوشش‌ها، به‌ویژه در تهیه غشاهای لایه‌ای برای کودهای کند-رهش، چشم‌انداز گسترده‌ای دارد. در

۴ Plasticizer

۱ Sealing Agent

۲ Hydrostatic Water Experiment

۳ Rotating Drum Coating Machine



اوره‌آز و میکروارگانسیم‌های نیتروژن‌کاسیون، کود نیتروژن بسیار موثری می‌تواند باشد. به‌تازگی، کودهای سوپرفسفات تریپل پوشش داده شده نیز از طریق اتصال عرضی بین لیگنین حاصل از پسماند زیتون<sup>۲</sup> و بیوپلیمر k-carrageenan با افزودنی پلی اتیلن گلیکول (PEG) به‌دست آمده است (Antonsson *et al.*, 2008). نتایج آنها نشان داد که به‌دلیل تورم زیاد<sup>۳</sup> و خاصیت جذب آب<sup>۴</sup>، ترکیب جدید lignin/PEG، خصوصیات رهش پایدار از پوشش‌های تهیه شده در آزادسازی فسفر موثرتر هستند. چندین محقق دیگر مجموعه‌ای از اصلاحات شیمیایی لیگنین را برای افزایش آبریزی پوشش و بهبود عملکرد آزادسازی پایدار مانند لیگنین در ترکیب با مواد مختلف را مطالعه کرده‌اند (جدول ۶).

با استفاده از پلی لاکتیک اسید (PLA) در ترکیب با لیگنین کرافت چوب نرم به روش پوشش غوطه‌وری<sup>۱</sup> تهیه شد. لیگنین با استریفیکاسیون در جهت افزایش آبریزی لایه پوششی یا با روش آمیناسیون در جهت تثبیت نیتروژن آلی پیوندی در ساختار لیگنین، عامل‌سازی شد. ماده پوششی PLA منافذ زیادی داشت، در حالیکه پوشش تولید شده از ترکیب مشتقات PLA با لیگنین بسیار همگن بود و منافذی نداشت. ضخامت لایه پوشش به‌طور کلی با تکرار فرآیند پوشش به ۸۱ درصد وزنی هسته اوره قابل تنظیم بود. پس از پوشش، آزادسازی اوره در آب به‌ترتیب تا ۲۰ الی ۳۰ و ۶ الی ۱۰ برابر برای اوره بدون پوشش و اوره پوشش‌دار شده با PLA به تأخیر افتاد. اوره پوشش‌دار شده با لیگنین به‌دلیل آزادسازی کند نیتروژن آلی پیوندی و مقاومت در برابر هیدرولیز

جدول ۵- مرور مقالات در زمینه کودهای پوشش‌دار بر پایه لیگنین بدون اصلاح شیمیایی

مرجع	سیستم پوشش‌دهنده	نوع کود	مواد افزودنی	نوع لیگنین
Wang <i>et al.</i> , 2003	Drum coating (70 °C)	اوره	لیگنوسولفونات	لیکور سیاه
Mulder <i>et al.</i> , 2011	Turning pan coater (70 °C)	اوره	Alkenyl succinic/ anhy-dride	لیگنین کرافت نرم‌چوب
Fernández-Pérez <i>et al.</i> , 2008	Wurster-type fluidized-bed	اوره	/Ethylcellulose dibutylsebacate	لیگنین کرافت
García <i>et al.</i> , 1996, 1997	-	اوره	Rosin/linseed oil	لیگنین کرافت کاج
Li <i>et al.</i> , 2018	Rotating inner coating	اوره	Poly(acrylic acid- co -acrylamide)/attapulgitite	لیگنین قلیایی

جدول ۶- مرور مقالات در زمینه کودهای پوشش‌دار بر پایه لیگنین با اصلاح شیمیایی

مرجع	شرایط واکنش	نوع کود	نوع پلیمر	نوع لیگنین
Sadeghi <i>et al.</i> , 2017	75 °C, 5–10 min	اوره	Ethanol/oxalic acid	لیگنوسولفونات
Li <i>et al.</i> , 2017	60 °C, 4 h	اوره	Poly(lactic acid (PLA)	لیگنین کرافت نرم‌چوب
Rotondo <i>et al.</i> , 2018	45 °C, 2.5–5 h	سوپرفسفات	Formaldehyde and phenol-formaldehyde resin	لیگنین کرافت
Fertahi <i>et al.</i> , 2019	70 °C, 2 h	تریپل سوپرفسفات	K-carrageenan biopolymer	لیگنین تفاله زیتون
Antonsson <i>et al.</i> , 2008	70 °C, 2.5 h	-	Linseed oil	لیگنین کرافت نرم‌چوب
Sadeghi and Behin, 2020	90 °C, 15 h	اوره	Oxalic acid	لیگنین لیکور سیاه

بر آزادسازی پایدار کود-رهنش تهیه شده از آن تأثیر بگذارد. علاوه بر این، لیگنین دارای جذب‌های متفاوتی نسبت به یون‌های مختلف است. از طریق آنالیزهای فیزیکی شیمیایی لیگنین لیکور سیاه و ارزیابی جذب و سازو-کار یون‌های مختلف فلزی، مشخص شده است که تمایل لیگنین<sup>۶</sup> برای جذب یون‌های فلزی مختلف به‌صورت Ni (II) > Zn (II) > Cd (II) > Cu (II) > Pb (II) است. رابطه بین ظرفیت جذب فلز در لیگنین‌های حاصل از زیست توده

### کودهای کی‌لیت بر پایه لیگنین

ساختار لیگنین شامل گروه‌های عاملی واکنش‌پذیر فراوانی مانند گروه هیدروکسیل آلیفاتیک، گروه هیدروکسیل فنولی و گروه کربونیل است و جفت الکترون غیر اشتراکی روی اتم اکسیژن در این گروه‌ها می‌تواند یک پیوند کی‌لیت<sup>۵</sup> با یک یون فلزی تشکیل و یک ترکیب کی‌لیت ایجاد کند (Li *et al.*, 2018). توانایی کی‌لیت کردن لیگنین می‌تواند بر ظرفیت جذب آن و در نتیجه

۴ Water Retention Properties

۵ Chelating Bond

۶ Affinity of Lignin

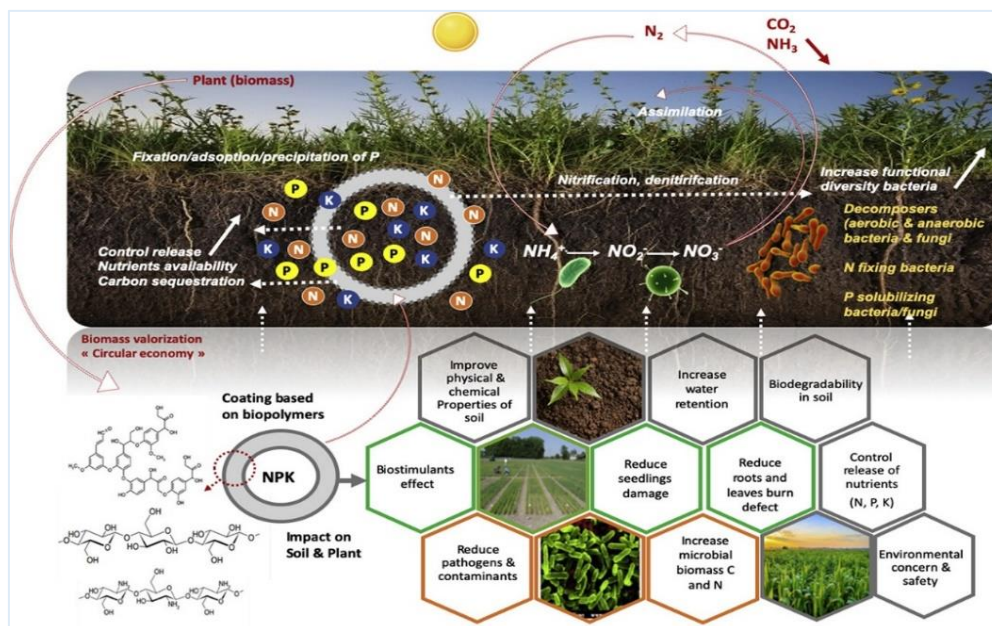
۱ Dip-Coating Method

۲ Olive Pomace Biomass Lignin

۳ High Swelling

کیلوگرم لیگنین روی اضافه شد، زیست توده ذرت تقریباً معادل ۲۰ میلی گرم در کیلوگرم روی معدنی بود (Yanli *et al.*, 2012). این نتیجه نشان داد که لیگنوسولفونات روی به طور واضح، زیست توده محصول تیمار شده را بهبود می بخشد و ثابت می کند که لیگنوسولفونات روی یک کود میکرو-کی لیت بسیار کارآمد و با مزایای اقتصادی است. همچنین، لیگنین های قلیایی که توسط مونومر اکریلیک اسید پیوند زده می شوند، می توانند برای تهیه کودهای آهن لیگنین قلیایی با هدف حفظ آب و آزادسازی آهسته عناصر غذایی استفاده شوند (Li *et al.*, 2018). روند آماده سازی این نوع کودها به صورت زیر است. ابتدا لیگنین قلیایی در محلول NaOH حل و پس از آن هیدروژن پراکسید حاوی ۰/۰۲ گرم هپتاهیدرات سولفات آهن اضافه می شود. کود آهن بر پایه لیگنین قلیایی با هم زنی در دمای ۶۰ درجه سلسیوس به دست می آید. سپس کود حاصله با اسید پلی اکریلیک مخلوط و پس از آن ۰/۱ گرم پتاسیم پرسولفات برای شروع پلیمریزاسیون به آن اضافه می شود. پس از ۳۰ دقیقه، pH به ۵ تنظیم و پس از آن واکنش ۲ ساعت انجام می شود. پس از خنک سازی یک ژل الاستیک-مانند به دست می آید و پس از آن با شستشو با اتانول بی آب و خشک کن انجمادی، یک کود آهن بر پایه لیگنین (Iron fertilizer of poly (acrylic acid)-grafted alkali lignin [ALS-g-P(AA) iron fertilizer] حاصل می شود (Li *et al.*, 2018). نتایج نشان داده اند که میزان آزادسازی یون های آهن از لیگنین قلیایی پیوند شده با پلی اکریلیک اسید در طی ۱۲ روز واکنش تورم اولیه متوسط است که کمتر از PAA است. منحنی آزادسازی یون های Fe به دلیل آزادسازی کنترل شده یون های Fe که باعث جذب گروه های آروماتیک، گروه های هیدروکسیل فنولی و پیوند دوگانه مزدوج در لیگنین می شود، یک منحنی S-شکل بود. آنها گزارش دادند که بازده کود به مدت ۲۲ روز می تواند حفظ شود. به طور کلی، آنها خواص آزادسازی اولیه و سریع این کود را برای عناصر غذایی گیاهان مناسب ارزیابی کردند (Yanli *et al.*, 2012).

(لیگنین های کرافت و حلال آلی) و خصوصیات شیمیایی محلول مورد بررسی قرار گرفت (Guo *et al.*, 2008). اصلاح سطح این جاذب های زیستی با استفاده از روش های فیزیکی یا شیمیایی، ظرفیت جذب فلزات را افزایش می دهد، بنابراین کاربرد آنها در تهیه کودهای عناصر کمیاب مبتنی بر لیگنین، افزایش یافت. لیکور سیاه کرافت با کلسیم استات در pH=13 کی لیت و Ca-lignin رسوب دهی شد (Sipponen *et al.*, 2017). نتایج میکروسکوپ الکترونی، طیف سنجی مادون قرمز و سطح ویژه نشان دادند که Ca-lignin از مولکول هایی تشکیل شده بود که خیلی نزدیک بهم پیوندزنی شده اند و به صورت زنجیره های کی لیت شده ای سازمان یافته اند. ارزیابی ها حاکی از آن است که Ca-lignin از مولکول هایی با تراکم کمتر و به صورت زنجیره های کی لیت شده با کلسیم تشکیل شده است. به طور کلی، افزایش فرآیند کی لیت کردن لیگنین با کنترل ساختار و کاتیون های فلزی برای تهیه کودهای عنصر کمیاب بر پایه لیگنین<sup>۱</sup> بسیار مفید است (Harmita *et al.*, 2009). همچنین، کودهای کی لیت شده را می توان با مشتقات لیگنین تهیه کرد و با استفاده از عناصر کمیاب مانند آهن و روی، کاربرد آن را بهبود داد (Li *et al.*, 2018). کود لیگنین قلیایی کی لیت شده با عنصر روی می تواند جایگزین مناسبی برای روی اتیلن دی آمین تتراستات (Zn-EDTA) باشد که بسیار گران است. روش آماده سازی این نوع کودها به شرح زیر است. ابتدا pH محلول لیگنوسولفونیک اسید توسط محلول NaOH تنظیم می شود تا محلول مایع سدیم لیگنوسولفونات با pH=14 تهیه شود. پس از افزودن سولفات روی با نسبت وزنی ۱ به ۶، محلول تحت عمل هم زنی در دمای ۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۵ ساعت واکنش می دهد. کود لیگنوسولفونات روی پس از فیلتراسیون، با حذف مواد نامحلول به دست می آید (Huang *et al.*, 2019). در خاک آهکی، میزان آزادسازی روی از لیگنوسولفونات روی به غنای روی در آن خاک ارتباط دارد. با روی کافی، روی به آهستگی آزاد و با روی ناکافی، روی سریع آزاد می شود. یک آزمایش گلدانی نشان داد که وقتی ۲ میلی گرم در



شکل ۶- کاربردها و روندهای تحقیقاتی آینده لیگنین در کشاورزی (Ahmad et al., 2021; Fertahi et al., 2021)

لیگنین کامل نیستند، اما اعتقاد بر این است که پژوهشگران بایستی توجه بیشتری به آنها نشان دهند تا بتوانند تولید و استفاده از کودهای کند-رهش بر پایه لیگنین را بهبود بخشند. بنابراین برای بهبود استانداردهای مربوطه، به توسعه فرآیند تهیه کودهای کند-رهش بر پایه لیگنین و استفاده از آنها در کشاورزی پایدار نیاز است. در آینده، کودهای کند-رهش بر پایه لیگنین چشم‌انداز و کاربرد بسیار گسترده‌ای در جهت حفاظت از محیط زیست کشاورزی و توسعه پایدار پالایشگاه‌های زیستی از دیدگاه اقتصادی و محیط زیستی خواهند داشت.

"هیچ‌گونه تعارض منافع توسط نویسندگان وجود ندارد"

## REFERENCES

- Ahmad, U.M., Ji, N., Li, H., Wu, Q., Song, C., Liu, Q., Ma, D., Lu, X. (2021). Can lignin be transformed into agrochemicals? Recent advances in the agricultural applications of lignin. *Industrial Crops and Products*. 170, 113646. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113646>
- Alemi, H., Kianmehr, M.H., Borghae, A.M. (2010). Effect of pellet processing of fertilizer on slow-release nitrogen in soil. *Asian J. Plant Sci*. 9, 74–80.
- Antonsson, S., Henriksson, G., Johansson, M., Lindström, M.E. (2008). Low Mw-lignin fractions together with vegetable oils as available oligomers for novel paper-coating applications as hydrophobic barrier. *Industrial Crops and Products*. 27, 98–103. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2007.08.006>
- Aro, T and Fatehi, P. (2017). Production and Application of Lignosulfonates and Sulfonated Lignin. *ChemSusChem* 10, 1861–1877. <https://doi.org/10.1002/cssc.201700082>
- Azeem, B., KuShaari, K., Man, Z.B., Basit, A., Thanh, T.H. (2014). Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer. *J. Control. Release* 181, 11–21. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2014.02.020>
- Bajwa, D.S., Pourhashem, G., Ullah, A.H., Bajwa, S.G. (2019). A concise review of current lignin production, applications, products and their environmental impact. *Industrial Crops and Products*. 139, 111526. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111526>
- Behin, J and Sadeghi, N. (2016). Utilization of waste lignin to prepare controlled-slow release urea. *Int. J. Recycl. Org. Waste Agric*. 5, 289–299. <https://doi.org/10.1007/s40093-016-0139-1>
- Bouxin, F.P., David Jackson, S., Jarvis, M.C. (2014).

- Isolation of high quality lignin as a by-product from ammonia percolation pretreatment of poplar wood. *Bioresour. Technol.* 162, 236–242. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.03.082>
- Budzianowski, W.M. (2017). High-value low-volume bioproducts coupled to bioenergies with potential to enhance business development of sustainable biorefineries. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 70, 793–804. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.260>
- Capanema, E. A., Balakshin, M. Y., Chen, C. L., Gratzl, J. S. (2006). Oxidative ammonolysis of technical lignins. Part 4. Effects of the ammonium hydroxide concentration and pH. *J. Wood Chem. Technol.* 26, 95–109.
- Capanema, E. A., Balakshin, M. Y., Chen, C. L., Gratzl, J. S., Kirkman, A. G. (2002). Oxidative ammonolysis of technical lignins. Part 3. Effect of temperature on the reaction rate. *Holzforschung*, 56, 402–415.
- Capanema, E. A., Balakshin, M. Y., Chen, C. L., Gratzl, J. S., Kirkman, A. G. (2001). Oxidative ammonolysis of technical lignins Part 2. Effect of oxygen pressure. *Holzforschung*, 55, 405–412.
- Capanema, E. A., Balakshin, M. Y., Chen, C. L., Gratzl, J. S., Kirkman, A. G. (2001). Oxidative ammonolysis of technical lignins Part 1. Kinetics of the reaction under isothermal condition at 130°C. *Holzforschung*, 55, 397–404.
- Chen, J., Fan, X., Zhang, L., Chen, X., Sun, S., Sun, R.-C. (2020). Research Progress in Lignin-Based Slow/Controlled Release Fertilizer. *ChemSusChem* 13, 4356–4366. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/cssc.20200455>
- Chen, J., Lü, S., Zhang, Z., Zhao, X., Li, X., Ning, P., Liu, M. (2018). Environmentally friendly fertilizers: A review of materials used and their effects on the environment. *Sci. Total Environ.* 613–614, 829–839. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.186>
- Chojnacka, K., Moustakas, K., Witek-Krowiak, A. (2020). Bio-based fertilizers: A practical approach towards circular economy. *Bioresour. Technol.* 295, 122223. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2019.122223>
- Duan, Y., Pandey, A., Zhang, Z., Awasthi, M.K., Bhatia, S.K., Taherzadeh, M.J. (2020). Organic solid waste biorefinery: Sustainable strategy for emerging circular bioeconomy in China. *Ind. Crops Prod.* 153, 112568. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112568>
- Eraghi Kazzaz, A and Fatehi, P. (2020). Technical lignin and its potential modification routes: A mini-review. *Industrial Crops and Products.* 154, 112732. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112732>
- Fernández-Pérez, M., Garrido-Herrera, F.J., González-Pradas, E., Villafranca-Sánchez, M., Flores-Céspedes, F. (2008). Lignin and ethylcellulose as polymers in controlled release formulations of urea. *J. Appl. Polym. Sci.* 108, 3796–3803. <https://doi.org/10.1002/app.27987>
- Fernández-Pérez, M., Villafranca-Sánchez, M., Flores-Céspedes, F., Daza-Fernández, I. (2011). Ethylcellulose and lignin as bearer polymers in controlled release formulations of chloridazon. *Carbohydr. Polym.* 83, 1672–1679. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.10.024>
- Fertahi, S., Bertrand, I., Amjoud, M., Oukarroum, A., Arji, M., Barakat, A. (2019). Properties of Coated Slow-Release Triple Superphosphate (TSP) Fertilizers Based on Lignin and Carrageenan Formulations. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 7, 10371–10382. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b00433>
- Fertahi, S., Ilsouk, M., Zeroual, Y., Oukarroum, A., Barakat, A. (2021). Recent trends in organic coating based on biopolymers and biomass for controlled and slow release fertilizers. *J. Control. Release* 330, 341–361. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2020.12.026>
- Fischer, K and Schiene, R. (2002) Nitrogenous Fertilizers from Lignins — A Review. In: Hu T.Q. (eds) *Chemical Modification, Properties, and Usage of Lignin*. Springer, Boston, MA. [https://doi.org/10.1007/978-1-4615-0643-0\\_10](https://doi.org/10.1007/978-1-4615-0643-0_10)
- García, C., Vallejo, A., García, L., Cartagena, M.C., Díez, J.A. (1997). Nitrogen use efficiency with the application of controlled release fertilizers coated with kraft pine lignin. *Soil Sci. Plant Nutr.* 43, 443–449. <https://doi.org/10.1080/00380768.1997.10414768>
- García, M.C., Díez, J.A., Vallejo, A., García, L., Cartagena, M.C. (1996). Use of Kraft Pine Lignin in Controlled-Release Fertilizer Formulations. *Ind. Eng. Chem. Res.* 35, 245–249. <https://doi.org/10.1021/ie950056f>
- Ghorbani, M., Kianmehr, M.H., Arabhosseini, A., Sarlaki, E., Aghashahi, A., Assadi-Alamouti, A. (2021b). Improving the nutritive value of wheat straw by applying the combined chemical - oxidation treatment in-vitro for use as ruminant feed. *Animal Production Research*, In press, In press.
- Ghorbani, M., Kianmehr, M.H., Sarlaki, E., Ahrari, R., Azadegan, B. (2021a). Improving sustainability and slow-release property of pelletized agrowaste compost fertilizer assisted by biodegradable coating. *Iranian Journal of Soil and Water Research*, In press, In press.
- Gu, H., Zhang, Y., Li, X., Li, W., Huang, S. (2019). Lignin improves release behavior of slow-release fertilizers with high content of urea. *J. Appl. Polym. Sci.* 136, 48238. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/app.4823>
- Guo, X., Zhang, S., Shan, X. (2008). Adsorption of

- metal ions on lignin. *J. Hazard. Mater.* 151, 134–142.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.065>
- Harmita, H., Karthikeyan, K.G., Pan, X. (2009). Copper and cadmium sorption onto kraft and organosolv lignins. *Bioresour. Technol.* 100, 6183–6191.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.06.093>
- Huang, C., Ragauskas, A.J., Wu, X., Huang, Y., Zhou, X., He, J., Huang, Caoming, Lai, C., Li, X., Yong, Q. (2018). Co-production of bio-ethanol, xylonic acid and slow-release nitrogen fertilizer from low-cost straw pulping solid residue. *Bioresour. Technol.* 250, 365–373.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.11.060>
- Huang, D., Li, R., Xu, P., Li, T., Deng, R., Chen, S., Zhang, Q. (2020). The cornerstone of realizing lignin value-addition: Exploiting the native structure and properties of lignin by extraction methods. *Chem. Eng. J.* 402, 126237.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126237>
- Huang, J., Fu, S., Gan, L.B.T.-L.C. and A. (Eds.) (2019). Chapter 4 - Lignin Chemicals and Their Applications. Elsevier, pp. 79–134.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813941-7.00004-7>
- Jiao, G-J., Peng, P., Sun, S-L., Geng, Z-C., She, D. (2019). Amination of biorefinery technical lignin by Mannich reaction for preparing highly efficient nitrogen fertilizer. *International Journal of Biological Macromolecules*, 127 (15): 544–54.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.01.076>
- Kexing, L, and Dehan, W. (1998). Preliminary report on the activation of phosphate rock powder by papermaking waste liquid and lignin. *Guangdong Paper*, 10(3):14–5.
- Klinger, K.M., Liebner, F., Hosoya, T., Potthast, A., Rosenau, T. (2013). Ammoxidation of lignocellulosic materials: formation of nonheterocyclic nitrogenous compounds from monosaccharides. *J. Agric. Food Chem.* 61, 9015–9026. <https://doi.org/10.1021/jf401960m>
- Lapierre, C., Monties, B., Meier, D., Faix, O. (1994). Structural investigation of kraft lignins transformed via oxo-ammoniation to Potential nitrogenous fertilizers. *Holzforschung* 48, 63–68.  
<https://doi.org/10.1515/hfsg.1994.48.s1.63>
- Lawrencia, D., Wong, S.K., Low, D.Y.S., Goh, B.H., Goh, J.K., Ruktanonchai, U.R., Soottitawat, A., Lee, L.H., Tang, S.Y. (2021). Controlled Release Fertilizers: A Review on Coating Materials and Mechanism of Release. *Plants (Basel, Switzerland)* 10, 238.  
<https://doi.org/10.3390/plants10020238>
- Legras-Lecarpentier, D., Stadler, K., Weiss, R., Guebitz, G.M., Nyanhongo, G.S. (2019). Enzymatic Synthesis of 100% Lignin Biobased Granules as Fertilizer Storage and Controlled Slow Release Systems. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 7, 12621–12628.  
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b02689>
- Li, H., Xiong, L., Chen, Xuefang, Wang, C., Qi, G., Huang, C., Luo, M., Chen, X. (2017). Enhanced enzymatic hydrolysis and acetone-butanol-ethanol fermentation of sugarcane bagasse by combined diluted acid with oxidate ammonolysis pretreatment. *Bioresour. Technol.* 228, 257–263.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.12.119>
- Li, J., Wang, M., She, D., Zhao, Y. (2017). Structural functionalization of industrial softwood kraft lignin for simple dip-coating of urea as highly efficient nitrogen fertilizer. *Industrial Crops and Products*. 109, 255–265.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.08.011>
- Li, T., Lü, S., Ji, Y., Qi, T., Liu, M. (2018). A biodegradable Fe-fertilizer with high mechanical property and sustainable release for potential agriculture and horticulture applications. *New J. Chem.* 42, 19129–19136.  
<https://doi.org/10.1039/C8NJ04381G>
- Li, T., Lü, S., Wang, Z., Huang, M., Yan, J., Liu, M. (2021). Lignin-based nanoparticles for recovery and separation of phosphate and reused as renewable magnetic fertilizers. *Sci. Total Environ.* 765, 142745.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142745>
- Li, T., Lü, S., Zhang, S., Gao, C., Liu, M. (2018). Lignin-based multifunctional fertilizer for immobilization of Pb (II) in contaminated soil. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 91, 643–652.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.06.025>
- Liao, J.J., Latif, N.H.A., Trache, D., Brosse, N., Hussin, M.H. (2020). Current advancement on the isolation, characterization and application of lignin. *Int. J. Biol. Macromol.* 162, 985–1024.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.06.168>
- Lin, C., Jim, Y., Zhongzheng, L. (1998). The application of lignin in fertilizers. *China Paper*, 10(2):68–70.
- Lobato-Peralta, D.R., Duque-Brito, E., Villafán-Vidales, H.I., Longoria, A., Sebastian, P.J., Cuentas-Gallegos, A.K., Arancibia-Bulnes, C.A., Okoye, P.U. (2021). A review on trends in lignin extraction and valorization of lignocellulosic biomass for energy applications. *J. Clean. Prod.* 293, 126123.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126123>
- Meier, D., Zúñiga-Partida, V., Ramírez-Cano, F., Hahn, N.-C., Faix, O. (1994). Conversion of technical lignins into slow-release nitrogenous fertilizers by ammoxidation in liquid phase. *Bioresour. Technol.* 49, 121–128.  
[https://doi.org/10.1016/0960-8524\(94\)90075-2](https://doi.org/10.1016/0960-8524(94)90075-2)
- Meisheng, X. (2001). Papermaking black liquor solidification technology and organic compound

- fertilizer fertilizer efficiency test. *Environment and Development*, 16(2):17–8.
- Mulder, W.J., Gosselink, R.J.A., Vingerhoeds, M.H., Harmsen, P.F.H., Eastham, D. (2011). Lignin based controlled release coatings. *Industrial Crops and Products*. 34, 915–920. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.02.011>
- Nizami, A.S., Rehan, M., Waqas, M., Naqvi, M., Ouda, O.K., Shahzad, K., Miandad, R., Khan, M.Z., Syamsiro, M., Ismail, I.M.I., Pant, D. (2017). Waste biorefineries: Enabling circular economies in developing countries. *Bioresour. Technol.* 241, 1101–1117. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2017.05.097>
- Poveda-Giraldo, J.A., Solarte-Toro, J.C., Cardona Alzate, C.A. (2021). The potential use of lignin as a platform product in biorefineries: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 138, 110688. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110688>
- Ragauskas, A.J., Beckham, G.T., Biddy, M.J., Chandra, R., Chen, F., Davis, M.F., Davison, B.H., Dixon, R.A., Gilna, P., Keller, M., Langan, P., Naskar, A.K., Saddler, J.N., Tschaplinski, T.J., Tuskan, G.A., Wyman, C.E. (2014). Lignin Valorization: Improving Lignin Processing in the Biorefinery. *Science* (80) 344, 1246843. <https://doi.org/10.1126/science.1246843>
- Ramirez, F., Gonzalez, V., Crespo, M., Meier, D., Faix, O., Zúñiga, V. (1997). Amoxidized kraft lignin as a slow-release fertilizer tested on orghum vulgare. *Bioresour Technol.*, 61(1): 43–6.
- Rotondo, F., Coniglio, R., Cantera, L., Di Pascua, I., Clavijo, L., Dieste, A. (2018). Lignin-based coatings for controlled P-release fertilizer consisting of granulated simple superphosphate. *Holzforschung* 72, 637–643. <https://doi.org/10.1515/hf-2017-0176>
- Sadeghi, N. and Behin, J. (2020). Modeling of nitrogen release in urea-modified lignin matrix. *Journal of Modeling in Engineering.* 18, 1–11. <https://doi.org/10.22075/jme.2019.15484.1538>
- Sadeghi, N., Shayesteh, K., Lotfiman, S. (2017). Effect of Modified Lignin Sulfonate on Controlled-Release Urea in Soil. *Journal of Polymers and the Environment.* 25, 792–799. <https://doi.org/10.1007/s10924-016-0848-6>
- Sarlaki, E., Kermani, A.M., Kianmehr, M.H., Asefpour Vakilian, K., Hosseinzadeh-Bandbafha, H., Ma, N.L., Aghbashlo, M., Tabatabaei, M., Lam, S.S., (2021a). Improving sustainability and mitigating environmental impacts of agro-biowaste compost fertilizer by pelletizing-drying. *Environ. Pollut.* 285, 117412. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117412>
- Sarlaki, E., Kianmehr, M.H., Ghorbani, M. (2021b). Analytical methods for assessing the quality of sugarcane bagasse compost and improving the physicochemical properties toward densification. *Environmental Sciences*, In press, In press.
- Sarlaki, E., Kianmehr, M.H., Ghorbani, M., Azadegan, B. (2021c). Optimization of pelletizing process of sugarcane bagasse compost using response surface methodology and evaluation of release rate of nitrogen from pellet. *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 52 (4), 1117-1133.
- Sarlaki, E., Sharif Paghaleh, A., Kianmehr, M.H., Asefpour Vakilian, K. (2021d). Valorization of lignite wastes into humic acids: Process optimization, energy efficiency and structural features analysis. *Renewable Energy*, 163, 105–22. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.08.096>.
- Sarlaki, E., Sharif Paghaleh, A., Kianmehr, M.H., Asefpour Vakilian, K. (2019a). Extraction and purification of humic acids from lignite wastes using alkaline treatment and membrane ultrafiltration. *Journal of Cleaner Production*, 235, 712-23. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.07.028>.
- Sarlaki, E., Sharif Paghaleh, A., Kianmehr, M.H., Asefpour Vakilian, K. (2020). Chemical, Spectral and Morphological Characterization of Humic Acids Extracted and Membrane Purified from Lignite. *Chemical & Chemistry Technology*, 14:353–61. <https://doi.org/10.23939/chcht14.03.353>.
- Sarlaki, E., Sharif Paghaleh, A., Kianmehr, M.H., Mirsaedghazi, H. (2017). Effect of processing temperature on membrane ultrafiltration of lignite coals-derived humic alkaline extracts, membrane performance and humic acid purity. *Iranian Journal of Biosystems Engineering*, 48:475–89. <https://doi.org/10.22059/ijbse.2017.63813>.
- Sarlaki, E., Sokhandan Toomaj, M., Sharif Paghaleh, A., Kianmehr, M.H., Nikousefat, O. (2019b). Extraction of humic acid from lignite coals using stirred tank reactors (STRs): Assessment of process parameters and final product characterization. *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 50:1111–25. <https://doi.org/10.22059/ijswr.2018.260201.667947>.
- Schneider, W.D.H., Dillon, A.J.P., Camassola, M. (2021). Lignin nanoparticles enter the scene: A promising versatile green tool for multiple applications. *Biotechnol. Adv.* 47, 107685. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2020.107685>
- Sharif Paghaleh, A., Sarlaki, E., Kianmehr, M.H., Shakiba, N. (2017). Study of spectral, structural and chemical characteristics of humic acids isolated from coalfield of Iran. *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 48:1145–58. <https://doi.org/10.22059/ijswr.2018.228746.667639>.
- Shayesteh, K., Mohammadzadeh, ghasem, Zamanloo, M. (2020). Study and optimization of parameters affecting the acetylation process of lignin sulfonate biopolymer. *Int. J. Biol. Macromol.* 163,

- 1810–1820.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.09.014>
- Sipponen, M.H., Rojas, O.J., Pihlajaniemi, V., Lintinen, K., Österberg, M. (2017). Calcium Chelation of Lignin from Pulping Spent Liquor for Water-Resistant Slow-Release Urea Fertilizer Systems. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5, 1054–1061. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02348>
- Tajinia, R., Kianmehr, M.H., Sarlaki, E., Sharif Paghaleh, A., Mirsaeedghazi, H. (2020). Extracting humic acids from spend mushroom compost (SMC) by alkaline treatment and membrane ultrafiltration. *Iranian Journal of Biosystems Engineering*, 50, 847–61. <https://doi.org/10.22059/ijbse.2019.269856.665118>
- Tribot, A., Amer, G., Abdou Alio, M., de Baynast, H., Delattre, C., Pons, A., Mathias, J.-D., Callois, J.-M., Vial, C., Michaud, P., Dussap, C.-G. (2019). Wood-lignin: Supply, extraction processes and use as bio-based material. *Eur. Polym. J.* 112, 228–240. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.01.007>
- Ubando, A.T., Felix, C.B., Chen, W.-H. (2020). Biorefineries in circular bioeconomy: A comprehensive review. *Bioresour. Technol.* 299, 122585. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2019.122585>
- Venkata Mohan, S., Dahiya, S., Amulya, K., Katakajwala, R., Vanitha, T.K. (2019). Can circular bioeconomy be fueled by waste biorefineries — A closer look. *Bioresour. Technol. Reports* 7, 100277. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biteb.2019.100277>
- Wang, B., Chen, T.-Y., Wang, H.-M., Li, H.-Y., Liu, C.-F., Wen, J.-L. (2018). Amination of biorefinery technical lignins using Mannich reaction synergy with subcritical ethanol depolymerization. *Int. J. Biol. Macromol.* 107, 426–435. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.09.012>
- Wang, B., Wen, J.-L., Sun, S.-L., Wang, H.-M., Wang, S.-F., Liu, Q.-Y., Charlton, A., Sun, R.-C. (2017). Chemosynthesis and structural characterization of a novel lignin-based bio-sorbent and its strong adsorption for Pb (II). *Industrial Crops and Products*. 108, 72–80. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.06.013>
- Wang, D.H., Peng, J.J., Liao, Z.W.J. (2003). Preparation of Urea Coated with Lignin (LCU) and Its Fertilizer Efficiency Test. *Agro-Environ. Sci.* 22, pp. 185–188.
- Wang, H., Chen, X., Zhang, L., Li, Z., Fan, X., Sun, S. (2021). Efficient production of lignin-based slow-release nitrogen fertilizer via microwave heating. *Industrial Crops and Products*. 166, 113481. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113481>
- Wang, X., Zhang, Y., Hao, C., Dai, X., Zhou, Z., Si, N. (2014). Ultrasonic-assisted synthesis of aminated lignin by a Mannich reaction and its decolorizing properties for anionic azo-dyes. *RSC Adv.* 4, 28156–28164. <https://doi.org/10.1039/c4ra03133d>
- Yanli, M., Ruru, W., Guizhen, F. (2012). Preparation and sustained release properties of polyacrylic acid grafted alkali lignin-based iron fertilizer. *Journal of Agricultural Engineering*, 28(18): 208–14.
- Yiqin, Y., Baoyu, L., Yunfeng, C., et al. (2009). Study on Preparation of slow-release nitrogen fertilizer by sodium lignin lignosulfonate. *Zhonghua Paper*, 29(13): 55–8.
- Zafari, A., Kianmehr, M.H. (2012). Effect of raw material properties and die geometry on the density of biomass pellets from composted municipal solid waste. *BioResources* 7, 4704–4714.
- Zafari, A., Kianmehr, M.H. (2014). Factors affecting mechanical properties of biomass pellet from compost. *Environ. Technol. (United Kingdom)* 35, 478–486.
- Zevallos Torres, L.A., Lorenci Woiciechowski, A., de Andrade Tanobe, V.O., Karp, S.G., Guimarães Lorenci, L.C., Faulds, C., Soccol, C.R. (2020). Lignin as a potential source of high-added value compounds: A review. *J. Clean. Prod.* 263, 121499. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121499>