



دانشگاه گواران و منابع طبیعی

نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل

جلد بیست و هشتم، شماره دوم، ۱۴۰۰

۳۹-۵۸

<http://jwfst.gau.ac.ir>

DOI: 10.22069/jwfst.2021.19106.1925

شناسایی برخی اجزای لجن با استفاده از فنون کروماتوگرافی گازی - طیف‌سنجی جرمی (GC/MS) و تفرق اشعه ایکس (XRD)

نغمه امانی^۱، رامین ویسی^{۲*}، سید اسحاق عبادی^۳ و مجید کیائی^۲

^۱فارغ‌التحصیل دکتری صنایع چوب و کاغذ، واحد چالوس، دانشگاه آزاد اسلامی، چالوس، ایران.

^۲دانشیار گروه صنایع چوب و کاغذ، واحد چالوس، دانشگاه آزاد اسلامی، چالوس، ایران.

^۳استادیار گروه صنایع چوب و کاغذ، واحد چالوس، دانشگاه آزاد اسلامی، چالوس، ایران.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۲/۱۲؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۴/۲۷

چکیده

سابقه و هدف: این پژوهش با هدف استخراج، شناسایی و مقایسه ترکیبات موجود در لجن تیمار شده با فورفورال و اسید استیک انجام شد. برای شناسایی اجزای لجن از فنون کروماتوگرافی گازی - طیف‌سنجی جرمی (GC/MS)، طیف‌سنجی FTIR و تفرق اشعه ایکس (XRD) استفاده شد.

مواد و روش‌ها: نمونه‌های آزمون لجن از کارخانه چوب و کاغذ مازندران به صورت تصادفی انتخاب گردید و با فورفورال و اسید استیک تیمار گردید. سپس طبق آزمون‌های استاندارد TAPPI مواد استخراجی توسط حلال استن از آرد لجن جداسازی گردید و باقی‌مانده مواد استخراجی به داخل یک ویال شیشه‌ای منتقل و به آن واکنشگر BSTFA اضافه شد. نمونه‌ها بعد از آماده‌سازی، به دستگاه GC-MS تزریق شدند. برای شناسایی ترکیبات نیز از دیاگرام زمان بازداری، محاسبه ضریب کواتز و جدول آدامز استفاده گردید.

یافته‌ها: نتایج کروماتوگرام گازی مواد استخراجی نمونه‌های آزمون نشان داد که در لجن، لجن تیمار شده با فورفورال و لجن تیمار شده با اسید استیک به ترتیب ۵۹، ۱۳۸ و ۴۸ ترکیب قابل شناسایی وجود دارد. مقایسه کروماتوگرام‌ها نیز نشان داد که دو ترکیب بیس (۲-تیل هگزیل) فتالات و ۲-متیل-نفتالن به صورت مشترک در هر سه نمونه آزمون وجود دارد. اسکوئلن یکی از روغن‌های هیدروکربنی خالص و معدنی شناسایی شده در لجن تیمار شده با اسید استیک و به میزان ۲/۲۶ درصد بوده است. با توجه به کروماتوگرام‌ها، آلکان‌ها درصد قابل ملاحظه‌ای از کل ترکیبات غیرقطبی را در لجن و نمونه‌های تیمار شده را تشکیل داده‌اند، فراوان‌ترین این ترکیبات آلکان‌های سبک تا نسبتاً سنگین هستند که می‌توان ترکیبات دودکان، تری دکان در لجن، نانو دکان، هگزا دکان و اکتا دکان در لجن تیمار شده با اسید استیک

* مسئول مکاتبه: vaysi_r452@yahoo.com

و آن دکان و هگزا دکان در نمونه‌های تیمار شده با فورفورال را نام برد. هم‌چنین مقایسه کروماتوگرام‌ها نشان داد که ۲ ترکیب ۲-تیل اکریدین و هگزادکان به صورت مشترک در لجن تیمار شده با فورفورال و اسید استیک وجود دارند، به طوری که در لجن اولیه مشاهده نشده است. نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) نیز نشان داد که لجن کارخانه کاغذسازی حاصل از فرایندهای CMP و NSSC از کلسیت ($2\theta=39^\circ$) و مواد کلوییدی تشکیل شده است. بررسی طیف FT-IR نمونه‌ها نشان داد که تیمار اسید استیک باعث تقویت گروه‌های عاملی موجود در سطح الیاف لجن به خصوص در محدوده عدد موجی $1500-1600\text{ cm}^{-1}$ شده است که ارتعاشات کششی بیش تر مربوط به پیوند C-C و ارتعاشات اسکلتی واحدهای آروماتیکی می‌باشد، هم‌چنین عدد موجی 3200 تا 3400 cm^{-1} نیز مربوط به گروه‌های فعال هیدروکسیل می‌باشد.

نتیجه‌گیری: از مهم‌ترین اسیدهای چرب اشباع‌شده و اشباع‌نشده شناسایی شده در لجن را می‌توان تترادکانوئیک اسید، ۷-برموهبتیل ایزوبوتیل فتالیک اسید، پالمیتوئیک اسید، لینوالادیک اسید و ۱،۲-بنزن دی کربوکسیلیک اسید معرفی کرد که در طی تیمار لجن با فورفورال و اسید استیک حذف شده‌اند. این ترکیبات بسته به نوع تیمار می‌توانند اثرات منفی یا مثبتی روی کاربردهای لجن داشته باشند.

واژه‌های کلیدی: پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی FTIR، طیف‌سنجی جرمی (MS)، کروماتوگرافی گازی (GC)، لجن

مقدمه

امروزه، با افزایش جمعیت و بالا رفتن استانداردهای زندگی، در کنار سایر محصولات صنعتی و کشاورزی، تولید و مصرف کاغذ افزایش یافته و در نتیجه میزان و تنوع پسماندهای جامد تولیدشده از آن نیز افزایش نشان می‌دهد. در مقیاس جهانی مقدار تخمین سالانه زباله، ۱۹ بیلیون تن تا سال ۲۰۲۵ خواهد بود (۱۲). از این رو، آلودگی‌های زیست‌محیطی پسماندهای کشاورزی و صنعتی را می‌تواند به یک نگرانی جهانی تبدیل کند، بنابراین، یافتن راه‌حل مناسب اجتماعی، فنی، اقتصادی و زیست‌محیطی به منظور داشتن محیط‌زیست سبزتر و پاک‌تر بسیار مهم و دارای اهمیت است. چندین کشور سعی دارند تا این مشکل را توسط بازیافت پسماندها حل کنند (۱۷). در این ارتباط، مجتمع صنایع چوب و کاغذ مازندران برای تولید سالانه ۷۵۰۰۰ تن کاغذ

فلوتینگ، ۵۲۰۰۰ تن کاغذ روزنامه و ۳۸۰۰۰ تن کاغذ چاپ و تحریر طراحی گردیده است. در این کارخانه، مقدار قابل ملاحظه‌ای لجن از اکسیژن‌دهی سریع فاضلاب در زلال‌سازهای ثانویه تولید می‌شود که به آن لجن می‌گویند (۱۹). متوسط لجن (آلی و غیرآلی) تولیدی در این کارخانه حدود ۱۷۰۰ تن در ماه است که درصد ماده خشک آن ۲۵ درصد است؛ بنابراین، در ماه حدود ۴۲۵ تن ماده خشک تولید می‌شود، به طوری که روزانه حدود ۱۴ تن لجن کاملاً خشک در این کارخانه تولید می‌گردد که بلااستفاده است و عملاً دفن می‌گردد. این لجن نیمه‌خشک شامل مواد آلی و غیرآلی می‌باشد که از اجزای آن می‌توان سدیم، گوگرد، مواد استخراجی، چربی‌ها، موم‌ها استرول‌ها و نرمه‌های فیبری و کربنات کلسیم به همراه پوست درختان را نام برد (۹).

نشان می‌دهد که مولکول‌ها به صورت دایمر جفت می‌شوند که پیوندهای هیدروژنی آن‌ها را به هم متصل کرده است. دایمرها را می‌توان در بخار ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد شناسایی کرد. حسینسیا و همکاران (۲۰۰۵) گزارش کردند که تیمار استری و استیل‌شدن لجن کارخانه کاغذسازی مقاومت کششی و مدول یانگ را بهبود بخشیدند، اما جذب آب کامپوزیت‌ها را کاهش دادند. هم‌چنین حضور اسید استیک و اکلریک سطح مشترک بین لجن کاغذ و ماتریکس PP/EPDM (چندسازه متشکل از پلی‌پروپیلن/ اتیلن پروپیلن دین ترپلیمر) را افزایش می‌دهد (۸).

گیرونس و همکاران (۲۰۱۰) بیان نمودند که افزایش میزان لجن کارخانه کاغذ در کامپوزیت‌های پلی‌پروپیلن، موادی با مقاومت کششی کم‌تری حاصل می‌شود؛ بنابراین در کامپوزیت‌های در معرض نیروی کششی، لجن کارخانه کاغذ به‌عنوان فیلر و زمانی که مواد تحت نیروی خمشی قرار می‌گیرند، لجن تا حدی مانند تقویت‌کننده عمل می‌کند (۴).

ویسی (۲۰۱۵) با بررسی امکان استخراج، شناسایی و حذف یون‌های فلزی و رزین‌های موجود در خمیر باگاس رنگ‌بری شده با توالی‌های ECF گزارش داد که در ارزیابی از طیف GC/MS، بیش‌ترین مقادیر و مهم‌ترین ترکیبات خمیر رنگ‌بری نشده باگاس شامل ۱ و ۲-بنزن دی کربوکسیلیک اسید، هگزادکانوئیک اسید، هگزادکان، اوکتادکان، p-زایلان، ۴-هیدروکسی-۴-متیل-۲-پنتانول، اتیل بنزن و دودکان دارای می‌باشد. در این ارتباط دو ترکیب p-زایلان، ۱ و ۲-بنزن دی کربوکسیلیک اسید در تمامی نمونه‌ها به‌صورت مشترک وجود داشت. دو ترکیب اوکتادکان و ۹-اوکتادکانوئیک اسید در خمیرکاغذ رنگ‌بری نشده وجود دارد که در طی توالی‌های رنگ‌بری موردنظر از خمیرکاغذ حذف گردیده است. به‌طوری‌که توالی‌های رنگ‌بری

در این ارتباط، دفن پسماند کارخانه کاغذسازی در زمین، علاوه بر اقتصادی نبودن، مسائل زیست‌محیطی و آلودگی آب‌های زیرزمینی را نیز موجب می‌گردد، هم‌چنین برای دفن این الیاف نیاز به سطح وسیعی از زمین می‌باشد. برخی از کارخانه‌ها برای کاهش حجم لجن کارخانه کاغذ، آن را می‌سوزانند، اما این عمل می‌تواند مشکلاتی را برای محیط‌زیست به وجود آورد. در سیستم‌های نوین صنعتی با شناسایی اجزای لجن کارخانه کاغذسازی، می‌توان از این پسماندها در کنار سایر پسماندهای موجود، موادی با پتانسیل دوستدار محیط‌زیست تهیه کرد (۵، ۱۴). در این ارتباط، فورفورال با فرمول شیمیایی $C_5H_4O_2$ در ساختار خود دارای یک حلقه با چهار اتم کربن و یک اتم اکسیژن می‌باشد (۲). فورفورال ماده‌ای آلی است که از منابع تجدیدپذیر، مانند ضایعات کشاورزی و یا صنعتی (چوب؛ ذرت، پوسته برنج، جوی دوسر و کاه گندم) تولید می‌شود (۳). منبع اصلی تجاری فورفورال باگاس و پسماندهای کشاورزی است. فورفورال به‌علت واکنش‌پذیری خوب، قابلیت تشکیل پلیمر قوی، فراریت نسبتاً کم و نیز با توجه به این‌که از بافت گیاهی به‌دست می‌آید، به‌منزله آلدئید برتر شناخته شده است و کاربردهای فراوانی در صنایع شیمیایی، رنگ و رزین داشته است (۲۰). هم‌چنین اسید استیک نیز به‌عنوان یک اسید ضعیف و با فرمول CH_3COOH یا جوهر انگور جزء اسیدهای کربوکسیلیک است و در نام‌گذاری آیوپاک به اتانوئیک اسید معروف است. اسید استیک به‌عنوان ماده واسطه در تولید استات وینیل که ترکیب مهمی در تولید چسب و رنگ می‌باشد، کاربرد دارد. استیک اسید بدون آب و خالص یک مایع بدون رنگ بوده که آب را از محیط اطرافش جذب می‌کند و در دمای ۱۶/۵ درجه سانتی‌گراد به شکل یک جامد کریستالی بی‌رنگ منجمد می‌شود (۱۶). ساختار کریستالی اسید استیک

تیمار می‌توانند اثرات منفی یا مثبتی روی کاربردهای لجن داشته باشند. برای مثال اسکوئلن یکی از روغن‌های هیدروکربنی خالص و معدنی شناسایی شده در برخی ترکیبات در صنعت سرم‌سازی برای از بین بردن بیماری‌های ویروسی حیوانات از آن استفاده می‌شود.

مواد و روش‌ها

تهیه نمونه‌های آزمونی: برای انجام این پژوهش مقدار ۱۰ کیلوگرم لجن از کارخانه چوب و کاغذ مازندران واقع در پهنه‌کلا (کیلومتر ۱۰ جاده سمنان) ساری تهیه و به آزمایشگاه انتقال یافت، سپس حدود ۲ کیلوگرم از آن در آب به مدت ۲۴ ساعت خیسانده شد. توسط دستگاه الیاف بازکن با ۳۰۰ دور بر دقیقه مخلوط گردیدند و در پایان درصد خشکی لجن محاسبه شدند. لازم به توضیح است که در مجتمع صنایع چوب و کاغذ مازندران، از فرآیند سولفیت خنثی (NSSC) و با راندمان ۷۵ درصد و از مخلوط پهن‌برگان شمال ایران، سالانه ۷۵۰۰۰ تن کاغذ فلوتینگ تولید می‌شود، هم‌چنین در این کارخانه از چوب‌های ممرز، راش و صنوبر و با فرآیند تولید شیمیایی-مکانیکی (CMP) و با راندمان حدود ۸۵ درصد، سالانه حدود ۵۲۰۰۰ تن کاغذ روزنامه و ۳۸۰۰۰ تن کاغذ چاپ و تحریر طراحی گردیده است. در این کارخانه، مقدار قابل‌ملاحظه‌ای لجن از اکسیژندهی سریع فاضلاب در زلال‌سازهای ثانویه تولید می‌شود که به آن لجن می‌گویند (۱۹).

آماده‌سازی فورفورال: برای آماده‌سازی فورفورال، ابتدا به لجن مخلوط شده با آب، اسیدکلریدریک غلیظ قطره‌قطره اضافه گردید تا pH به حدود ۲ برسد. در این مرحله فورفورال به‌صورت دوره‌ای همراه با همزنی شدید افزوده می‌شود. سوسپانسیون حاصل به‌مدت یک ساعت تا دمای ۹۰ °C حرارت داده شد.

OD(Ep)P، OD(Ep)D و EH نقش مؤثری در سفیدسازی، حذف ترکیبات شیمیایی موجود و روشنی خمیرکاغذ سودای باگاس داشته‌اند (۲۵).

در سنوات گذشته، اجزای آلی و معدنی لجن کارخانه چوب و کاغذ مازندران تفکیک می‌شد، اما چندین سال است که اجزای آلی و معدنی لجن به‌صورت مخلوط می‌باشد، نتایج آزمون XRD نشان داد که لجن حاصل از فرایندهای CMP و NSSC کشورمان از کربنات کلسیم و مواد کلوییدی تشکیل شده است. با عنایت به نتایج آزمون XRD، یکی از اجزای مهم لجن مواد کلوییدی است که می‌تواند حاوی گروه‌های عاملی و ترکیبات آلی زیادی باشد، بنابراین این اجزا نیاز به شناسایی دارند. در این ارتباط، مواد استخراجی، عمدتاً از ترکیباتی با وزن مولکولی کم تشکیل شده است، کروماتوگرافی گازی-طیف‌سنجی جرمی (GC/MS) یک تکنیک ایده‌آل به‌نظر می‌رسد (۱۵). قدرت تفکیک بالای ستون‌های موئین در سیستم‌های کروماتوگرافی گازی، این روش را به روشی بسیار مؤثر و کارآمد در آنالیز و تعیین مقدار نسبی ترکیبات پیچیده مواد استخراجی تبدیل کرده است. به‌منظور اطمینان از اندازه‌گیری‌های کمی، مشتق‌سازی ترکیبات در روش کروماتوگرافی گازی الزامی است. بدین‌منظور از واکنشگرهای سایلیل‌کننده مانند N، O- بیس (تری متیل سایلیل) برای سایلیل‌دار کردن کامل الکل‌های تریپنی، استرول‌ها و فنول‌ها استفاده می‌شود (۶، ۱۳).

در این پژوهش سعی بر آن است تا با استفاده از فورفورال و اسید استیک، لجن حاصل از کارخانه کاغذسازی را تیمار کرد تا ترکیبات و اجزای موجود در اجزای کلوییدی لجن با استفاده از فنون کروماتوگرافی گازی-طیف‌سنجی جرمی (GC/MS)، طیف‌سنجی FTIR و تفرق اشعه ایکس (XRD) شناسایی شوند، شناسایی این ترکیبات بسته به نوع

استخراجی و BSTFA، ویال را درون حمام بن ماری با آب °C ۷۰ و به مدت ۱ ساعت قرار داده شد. بعد از گذشت این مدت، نمونه‌ها جهت آنالیز توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی متصل به طیف‌سنجی جرمی (GC/MS) آماده گردید. نمونه‌ها توسط سرنگ همپلتون به بخش Injetion دستگاه GC/MS تزریق شد. پس از تزریق نمونه‌ها، با استفاده از زمان بازداری ترکیب‌ها (T_R)، شاخص بازداری کواتز (I)، طیف جرمی و مقایسه این مؤلفه‌ها با ترکیب‌های استاندارد و یا با اطلاعات موجود در کتابخانه دستگاه (جدول آدامز)، نسبت به شناسایی ترکیب‌های تشکیل‌دهنده مواد استخراجی لجن (جداگانه) اقدام شد. جهت ثبت کروماتوگرام و طیف جرمی مدت ۳۰ دقیقه وقت مورد نیاز است. جهت محاسبه ضریب کواتز از جدول زمان‌بندی بازداری آلکان‌های نرمال و فرمول محاسبه آن (رابطه ۱) استفاده شد (۱۳).

$$I = \frac{100n + 100(trx - trn)}{trn + 1 - trn} \quad (1)$$

که در آن، I ضریب کواتز، t_m زمان بازداری آلکان نرمال، n تعداد کربن‌های آلکان نرمال، t_{rx} زمان بازداری ماده مجهول.

هم‌چنین شاخص‌های کواتز استخراج‌شده با جدول آدامز تطبیق داده شد، که به دو صورت الفبایی و صعودی - نزولی بودن ضرایب کواتز تنظیم شده است.

مشخصات دستگاه GC-MS

- نوع ستون: HP - 5 MS به طول ۳۰ متر و قطر ۰/۲۵ میلی‌متر، نوع گاز حامل: هلیوم با سرعت ۱ mm در دقیقه.

در انتها با سرد نمودن محلول و رساندن pH آن به مقدار پایین‌تر، نمونه تیمار شده جمع‌آوری گردید و از فورفورال ۴۵ درصد، فورفورال ۳ درصد تهیه شد (۲، ۲۰).

آماده‌سازی اسید استیک: ۶۰ cc از محلول اسید استیک ۱۰۰ درصد را به حجم ۲ لیتر رسانده و در بالن ریخته شد. روی همزن برقی به مدت ۲ ساعت قرار داده شد و اسید استیک ۳ درصد تهیه شد (۸ و ۲۰).

اندازه‌گیری ترکیبات شیمیایی: برای اندازه‌گیری ترکیبات شیمیایی نمونه‌ها، ابتدا لجن خشک و لجن تیمار شده با اسید استیک و فورفورال طبق آزمون شماره T 257 sp-14 استاندارد TAPPI آماده گردید (۲۱). سپس درصد مواد استخراجی از مجموع مواد استخراجی محلول در استون به روش سوکسله طی مدت ۷ ساعت به دست آمد.

جداسازی و شناسایی اجزاء شیمیایی مواد استخراج

لجن کارخانه کاغذسازی: بعد از استخراج مواد عصاره‌ای نمونه‌ها (جداگانه)، حلال حاوی مواد استخراجی را از طریق عبور دادن گاز بی‌اثر ازت از سطح ظرف تبخیر کرده و از باقی‌مانده که در واقع همان مواد استخراجی می‌باشند جهت انجام آزمایش استفاده شد. گام بعدی سایلیل‌دار کردن ترکیبات استخراجی جهت بررسی در دستگاه گاز کروماتوگرافی بود، برای این منظور میزان ۰/۰۰۳ گرم از باقی‌مانده مواد استخراجی توزین گردیده و به درون یک ویال شیشه‌ای منتقل گردید. سپس به میزان ۹۰ میکرولیتر واکنشگر بیس (تری متیل سایلیل) تری فلور استامید (BSTFA) به نمونه اضافه شد. درب ویال شیشه‌ای بسته‌شده و دور آن فویل آلومینیومی پیچیده و آن را داخل یونولیت قرار داده تا از فرورفتن ویال در آب جلوگیری شود. جهت انجام واکنش بین مواد

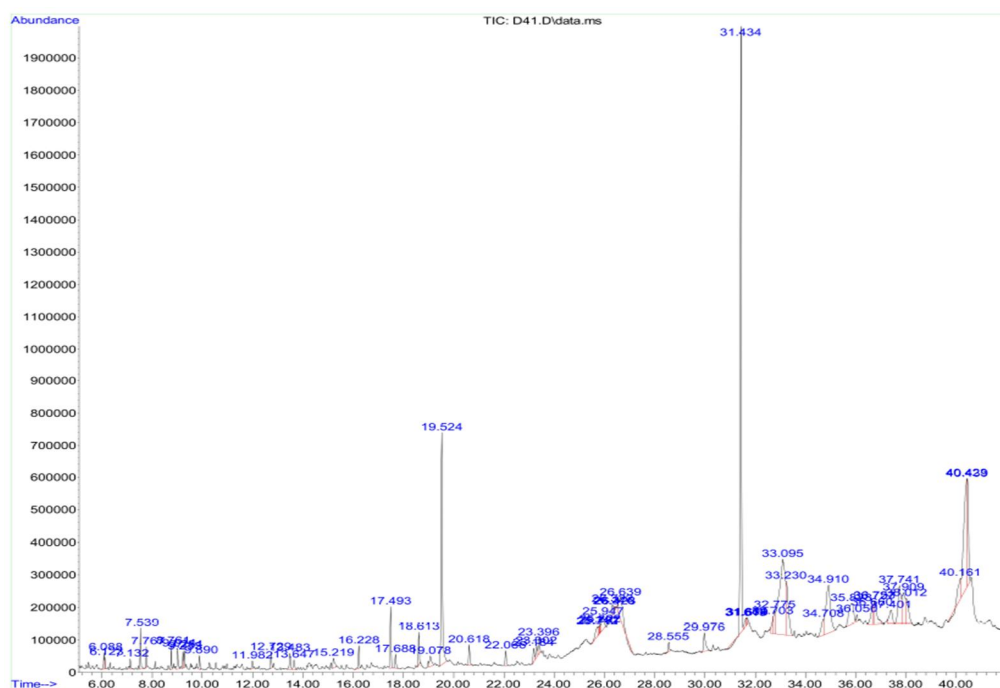
طیف‌سنجی FTIR (مادون‌قرمز فوریه): جهت شناسایی گروه‌های عاملی در لجن خشک و بدون تیمار و ارزیابی وضعیت تیمار استیله شدن لجن تیمار شده با اسید استیک ۳ درصد، از دستگاه FTIR مدل CARY 630 ساخت شرکت AGILENT کشور آمریکا موجود در دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری استفاده گردید. برای این منظور ابتدا لجن خشک‌شده تبدیل به آرد شده و به صورت پودر با ماده برمید پتاسیم مخلوط و به وسیله پرس دستی فشرده‌شده، سپس دیسک تولیدی در سلول دستگاه تحت تابش طیف مادون‌قرمز در دامنه $4000-400\text{ cm}^{-1}$ قرار گرفت. با انجام اسکن از هر نمونه طیف مربوطه جدا شد. در نهایت تجزیه و تحلیل طیف‌سنجی از طریق شدت طیف و جذب در نواحی مختلف انجام شد.

نتایج

نتایج حاصل از کروماتوگرام گازی لجن نشان داد که ۵۹ ترکیب قابل‌شناسایی وجود دارد، به‌طوری‌که (۲-اتیل هگزیل) فتالات (۱۹/۲۴٪)، ۲،۲-دی متیل-N - (۳-متیل فنیل)- پروپان آمید (۱۲/۹۳٪)، N, N-دی متیل-N - تری فارو استیل-p- فنیل اندیامین (۱۲/۰۶٪)، ۱ و ۲-بنزن دی کربوکسیلیک اسید (۷/۰۹٪)، ۱،۲-بنزن دی کربوکسیلیک اسید (۸/۴۶٪)، گاما- سیتوسیتروپول (۵/۹۲٪)، آلفا-آمیرین (۴/۱۴٪)، نفتالن (۰/۳۶٪) و بنزوفنون (۰/۴۱٪) به‌عنوان مهم‌ترین ترکیبات هستند (شکل ۱ و جدول ۱).

مدل دستگاه GC: HP6890 Series، مدل دستگاه MS: Hp 5973 Mass selective Detector، برنامه دمایی: بین $260-60^{\circ}\text{C}$ به ازای هر دقیقه 6°C افزایش دما و انرژی ذراتی که در دستگاه MS به نمونه برخورد می‌کند ۷۰ الکترون‌ولت می‌باشد.

تفرق اشعه ایکس (XRD): برای بررسی ساختار لجن خشک و چگونگی پراکنده شدن ذرات از دستگاه XRD شرکت کانساران بینالود تهران استفاده شد. این دستگاه تحت ولتاژ ۴۰ kV و جریان ۳۰ mA با لامپ مس با نام تجاری XRD و مدل PW1800 ساخت کارخانه PHILIPS کشور هلند می‌باشد. جهت آماده‌سازی ماده معدنی باید مقدار کمی نمونه پودری روی قطعات شیشه‌ای تمیز ریخته و به آن چند قطره آب اضافه شود. بعد از اختلاط کامل، لایه نازک تقریباً یکنواختی روی سطح شیشه ایجاد می‌شود. بعد از خشک شدن نمونه‌ها در دمای اتاق، نمونه‌ها را در دستگاه قرار می‌دهند و اشعه ایکس با زاویه مشخص به آن تابیده و بازتابش آن ثبت می‌شود. حاصل کار یک فایل حاوی داده‌های خام است. این داده‌ها در نرم‌افزارهای مناسب به‌صورت نمودار ترسیم می‌شود که در یک محور فاصله شبکه‌ای یا زاویه بین اشعه تابش و اشعه بازتابش و در محور دیگر شدت بازتابش قرار دارد. در مرحله بعد کارت‌های استاندارد (کارت‌هایی که در شرایط آزمایشگاه و با نمونه‌های خالص آزمایش شده‌اند) با پیک‌های مجهول انطباق داده می‌شوند. سپس فازهای مختلف شناسایی می‌شود و نتیجه کار به‌صورت یک دیاگرام ارائه می‌شود.



شکل ۱- کروماتوگرام گازی ترکیبات آلی لجن.

Figure 1. Gas chromatogram of sludge organic compounds.

جدول ۱- مهم ترین ترکیبات شناسایی شده لجن حاصل از کارخانه کاغذسازی.

Table 1. The most important compounds identified sludge of paper mill.

سطح زیر منحنی (درصد) Area under the curve(%)	زمان بازداری (دقیقه) Retention time	نام ترکیبات Compounds
0.36	6.088	نفتالن Naphthalene
0.40	6.125	دودکان Dodecane
1.16	7.540	۲-متیل-نفتالن 2-Methyl-naphthalene
0.92	8.760	تری دکان Tridecane
0.61	9.016	۱،۶-دی متیل نفتالن 1,6-Dimethyl naphthalene
0.41	12.731	بنزوفنون Benzofenone
0.44	15.217	تترادکانوئیک اسید Tetradcanoic acid
0.64	16.227	دیازینون Diazinon

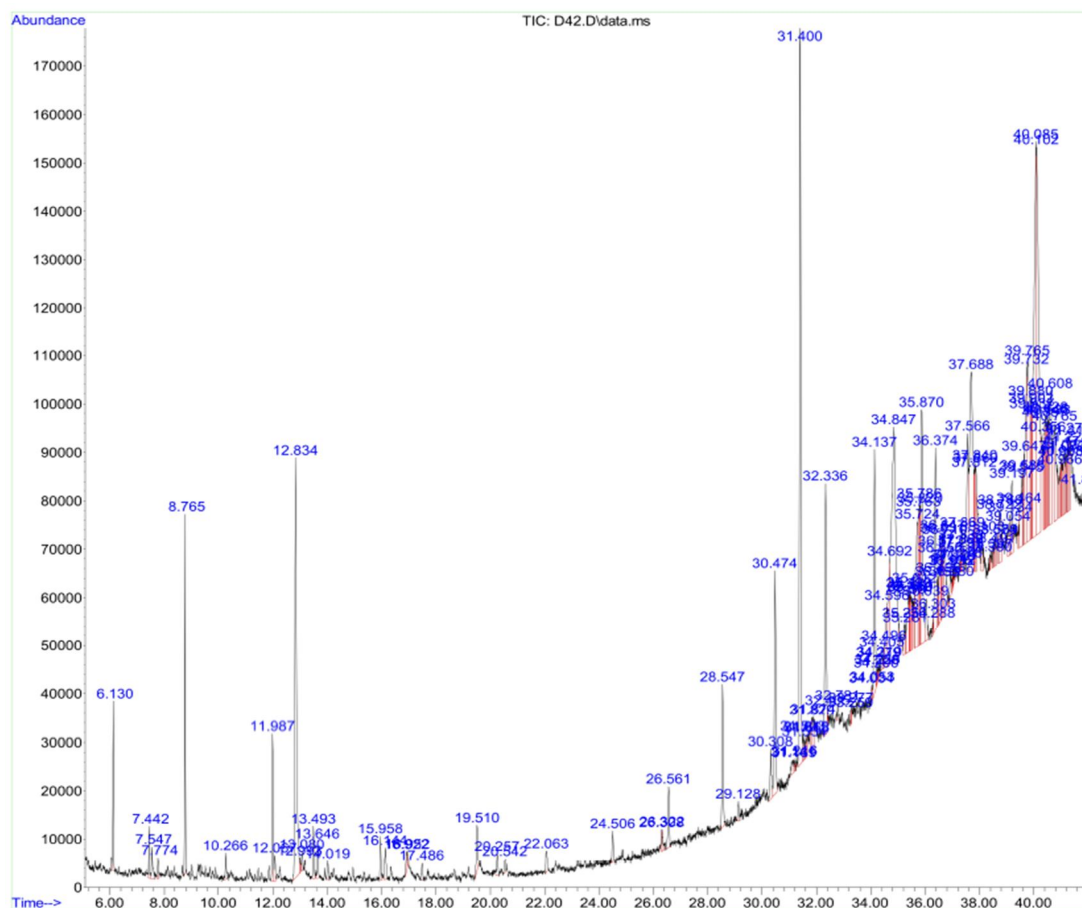
ادامه جدول ۱-

Continue Table 1.

سطح زیر منحنی (درصد) Area under the curve (%)	زمان بازداری (دقیقه) Retention time	نام ترکیبات Compounds
1.63	17.493	۷-برموهپتیل ایزوبوتیل فتالیک اسید 7- Bermohptyl isobutyl phthalic acid
0.44	6.689	۱-هگزادکانول 1-Hexadecane
0.58	19.076	پالمیتولئیک اسید Palmitoleic acid
8.46	19.523	۱،۲-بنزن دی کربوکسیلیک اسید 1,2-Benzene d-carboxylic acid
0.69	20.617	۲،۵-دی-ترت-بوتیل-۱،۴-بنزوکینون 2,5-di-tert-butyl-1,4-benzoquinone
0.47	22.065	بهنیک الکل Behinic alcohol
0.45	23.182	لینوالاتیک اسید Linoleic acid
6.40	26.641	فرایدلان-۳-اوان Freidlan-3-On
0.90	29.974	دی اتیلن گلیکول دی بنزوئیت Diethylene glycol de benzoite
19.24	31.436	بیس (۲-اتیل هگزیل) فتالات Bis (2-ethylhexyl) phthalate
12.06	33.093	N, N- دی متیل -N- تری فارو استیل - p - فنیل اندیامین N, N-dimethyl-N-trifaroacetyl-p-phenylenediamine
3.33	33.228	هگزا هیدرو-۲-فنیل-۳-تی اکسو-۱H-پیرو [1,2-C] ایمیدازول-۱-اوان Hexahydro-2-phenyl-3-t-oxo-1H-pyro [1,2-C] imidazole-1-one
5.92	34.909	گاما- سیتوسیتروئول Gamma-cytocitrol
5.11	35.826	۳-متوکسی-(۳-بتا) -اولین-۱۲-ان 3-Methoxy- (3-beta) -Oleien-12-n
0.83	36.659	لانوستروئول Lanostero
4.14	37.739	آلفا-آمیرین Alpha-Amirin
2.52	37.907	لوپئول Lupeol
12.93	40.439	۲،۲-دی متیل -N-(۳-متیل فنیل)- پروپان آمید 2,2-Dimethyl-N- (3-methylphenyl) -propanamide

هیدروگسترون (۰.۵/۸۱)، ۶.۲-دی-متیل-۶.۲-اکتادی ان (۰.۵/۲۰)، آلفا-آمیرین (۰.۴/۸۵)، ترانس-ژرانیل ژرانیول (۰.۱/۹۶) و ۲-متیل-نفتالن (۰.۰/۴۳) به‌عنوان مهم‌ترین ترکیبات هستند (شکل ۲ و جدول ۲).

نتایج حاصل از کروماتوگرام گازی لجن تیمار شده با فورفورال نیز نشان داد که ۱۳۸ ترکیب قابل شناسایی وجود دارد، به‌طوری‌که (۲-تیل هگزیل) فتالات (۰.۷/۰۵)، ۱۶-پرگ ننولون (۰.۶/۷۶)، آلفا-دی



شکل ۲- کروماتوگرام گازی ترکیبات آلی لجن تیمار شده با فورفورال.

Figure 2. Gas chromatogram of treated sludge organic compounds by furfural.

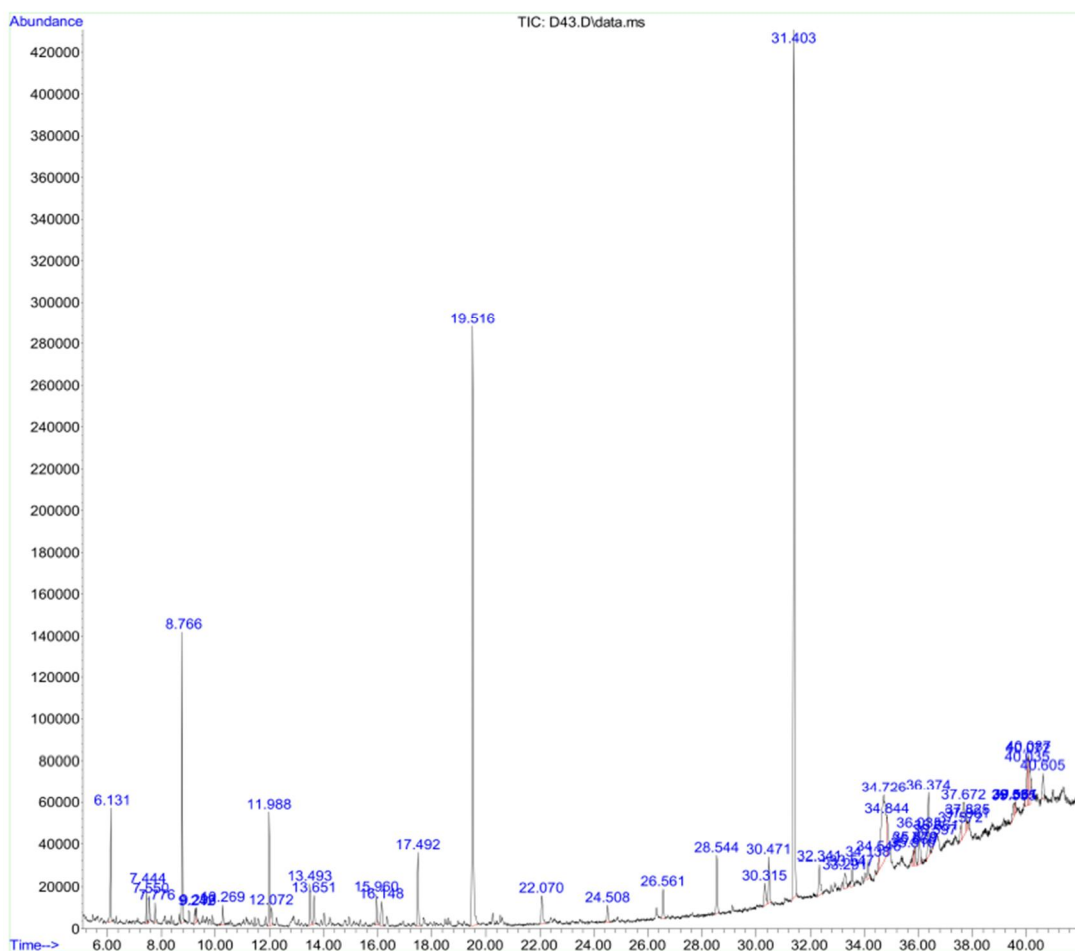
جدول ۲- مهم‌ترین ترکیبات شناسایی شده در لجن تیمار شده با فورفورال.

Table 2. The most important compounds identified treated sludge by furfural.

سطح زیر منحنی (درصد) Area under the curve (%)	زمان بازداری (دقیقه) Retention time	نام ترکیبات Compounds
0.70	6.130	۶،۴،۲-تری متیل-اکتان 6,4,2-trimethyl-octane
0.24	7.442	ان دکان n-Decane
0.43	7.550	۲-متیل-نفتالن 2-Methyl-naphthalene
2.53	8.765	هگزادکان Hexadecane
5.20	12.833	۶،۲-دی متیل-اکتادی ان 6,2-dimethyl-6,2-octadiene
0.39	13.494	پنتادکانال Pentadcanal
0.33	15.957	هگزاکوسان Hexacosan
1.25	28.550	تتراکوننتان Tetraconate
2.13	30.472	اکتا کواسان Octacosan
7.05	31.339	بیس (۲-اتیل هگزیل) فتالات Bis (2-ethylhexyl) phthalate
2.56	32.334	هپتاکوآسان Heptacosan
2.23	34.136	هگزاکوسان Hexacosan
4.57	35.872	ای کواسان E-Cosan
1.96	36.375	ترانس-ژرانیل ژرانیول Trans-Geranium Geranium
4.85	37.688	بتا-آمیرین Beta-amirin
6.76	40.085	۱۶-پرگ ننولون 16-Nenolone Perge
5.81	40.104	آلفا-دی هیدروگسترون Alpha-dihydrogesterone
1.49	40.765	۲-اتیل اکریدین 2- Ethyl acridine

نتایج حاصل از کروماتوگرام گازی لجن تیمار شده با اسید استیک نشان داد که ۴۸ ترکیب قابل شناسایی وجود دارد، به طوری که (۲-اتیل هگزیل) فتالات (۲۸/۷۷٪)، بوتیل فتالات (۲۰/۵۰٪)، اکتا دکان (۷/۸۱٪)، ۳،۳،۵-تری متیل-دکان (۵/۲۰٪)، اسکوالن (۲/۲۶٪)، هگزا دکان (۲/۵۵٪) و ۲-متیل-نفتالن (۱/۶۱٪) به عنوان مهم ترین ترکیبات هستند (شکل ۳ و جدول ۳).

نتایج حاصل از کروماتوگرام گازی لجن تیمار شده با اسید استیک نشان داد که ۴۸ ترکیب قابل شناسایی وجود دارد، به طوری که (۲-اتیل هگزیل) فتالات (۲۸/۷۷٪)، بوتیل فتالات (۲۰/۵۰٪)، اکتا دکان (۷/۸۱٪)، ۳،۳،۵-تری متیل-دکان (۵/۲۰٪)، اسکوالن (۲/۲۶٪)، هگزا دکان (۲/۵۵٪) و ۲-متیل-نفتالن (۱/۶۱٪) به عنوان مهم ترین ترکیبات هستند (شکل ۳ و جدول ۳).



شکل ۳- کروماتوگرام گازی ترکیبات آلی لجن تیمار شده با اسید استیک.

Figure 3. Gas chromatogram of treated sludge organic compounds by acetic acid.

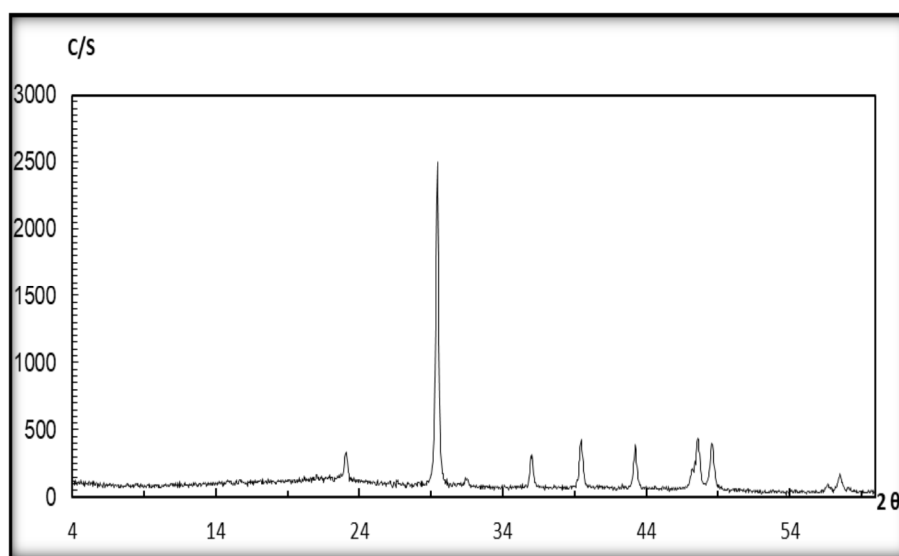
جدول ۳- مهم‌ترین ترکیبات شناسایی شده در لجن تیمار شده با استیک اسید.

Table 3. The most important compounds identified treated sludge by acetic acid.

سطح زیر منحنی (درصد) Area under the curve (%)	زمان بازداری (دقیقه) Retention time	نام ترکیبات Compounds
1.95	6.130	۲-متیل-اکتان 2-Methyl-octane
1.61	7.549	۲-متیل-نفتالن 2-Methyl-naphthalene
5.20	7.864	۵،۳،۳-تری متیل-دکان 5,3,3-trimethyl-Decane
1.42	10.268	نانو دکان Nano decane
2.55	11.986	هگزا دکان Hexa decane
1.18	13.494	۱۳-متیل تترادکانال 13-Methyl tetradcanal
20.50	19.514	بوتیل فتالات Butyl phthalate
1.20	22.069	بهنیک الکل Behenic alcohol
1.88	28.545	هگزاتری اکتان Hexa tri octane
1.56	30.472	هگزااکوسان Hexaacusan
28.77	31.403	بیس (۲-اتیل هگزیل) فتالات Bis (2-ethylhexyl) phthalate
1.28	32.339	۲-متیل تتر اکسون 2- Methyl tetra oxone
7.81	34.727	اکتا دکان Octadecane
2.26	36.375	اسکوالن Squalene
1.89	40.085	۲-اتیل اکریدین 2- Ethyl acridine

مربوط به کلسیت، پیک‌های $2\theta=24/9$ و $2\theta=45$ مربوط به آراگونیت و در نهایت پیک $2\theta=26/3$ ، $2\theta=38/7$ و $2\theta=46$ مربوط به پلی مورف واتریت هستند (۱).

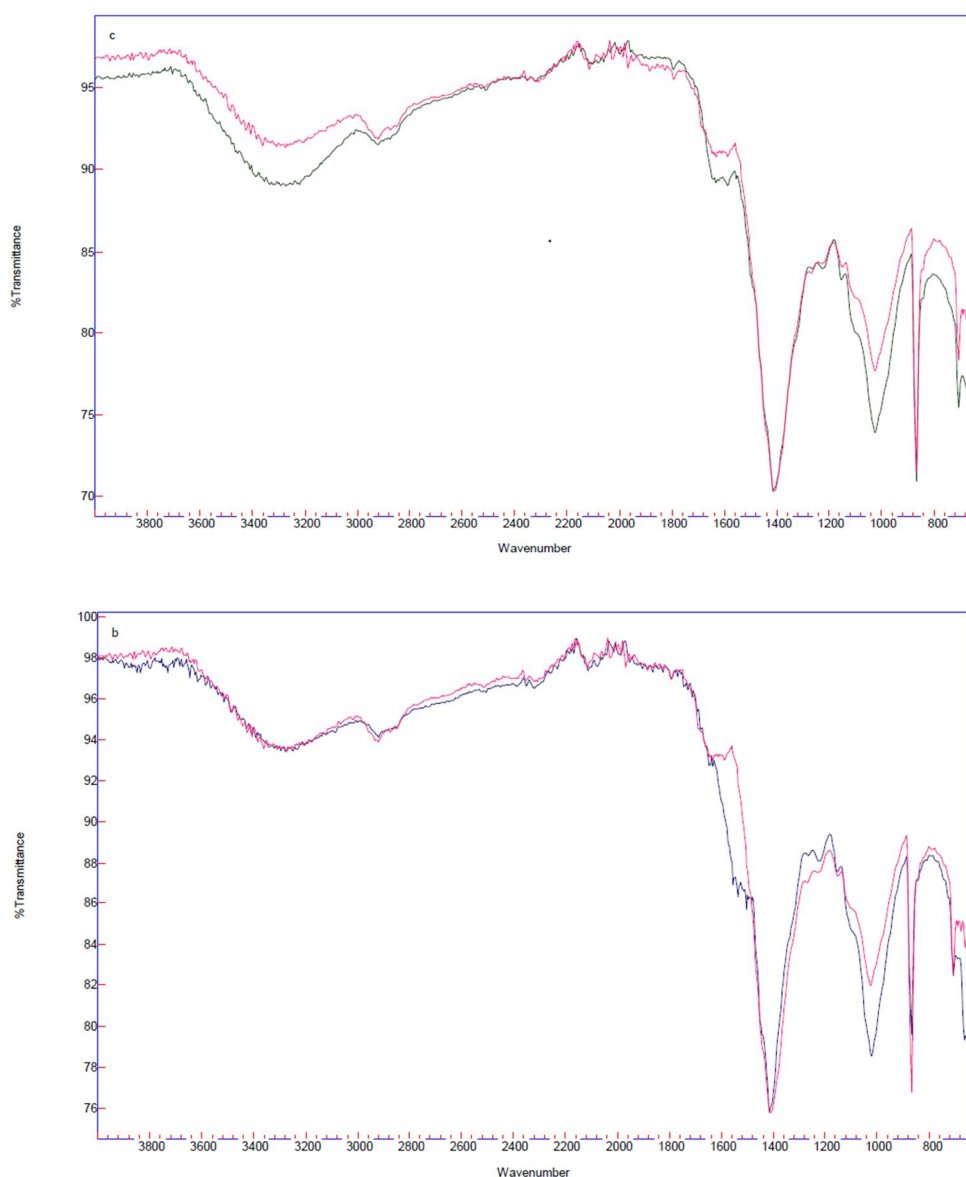
تفرق اشعه ایکس (XRD): نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس نشان داد که لجن کارخانه کاغذسازی از کلسیت ($2\theta=39$) و مواد کلوییدی تشکیل شده است (شکل ۴). پیک‌های $2\theta=29$ ، $2\theta=39$ و $2\theta=47/7$



شکل ۴- آنالیز لجن به وسیله XRD.
Figure 4. Sludge analysis by XRD.

هم‌چنین بررسی طیف FT-IR نمونه‌های لجن تیمارنشده و لجن تیمارنشده با فورفورال نشان داد که تیمار لجن فعال، باعث تقویت و فعال شدن ارتعاشات کششی فورفورال در محدوده عدد موجی 1590 cm^{-1} و در اجزای کلوییدی لجن فعال گردیده است، هم‌چنین عدد موجی 3200 تا 3400 cm^{-1} نیز مربوط به گروه‌های فعال هیدروکسیل می‌باشد (۱۸) (شکل ۵).

نتایج طیف‌سنجی FTIR (مادون‌قرمز فوریه): بررسی طیف FT-IR نمونه‌های لجن تیمارنشده و لجن تیمارنشده با اسید استیک نشان داد که تیمار اسید استیک باعث تقویت و فعال شدن گروه‌های عاملی موجود در سطح الیاف لجن به‌خصوص در محدوده عدد موجی $1500-1600\text{ cm}^{-1}$ شده است که ارتعاشات کششی مربوط به پیوند C-C و بیش‌تر ارتعاشات اسکلتی واحدهای آروماتیکی می‌باشد.



شکل ۵- مقایسه طیف FT-IR نمونه‌های لجن تیمارنشده و لجن تیمار شده با فورفورال (بالا) و لجن تیمار شده با اسید استیک (پایین).

Figure 5. Comparison of FT-IR spectra of samples of untreated sludge and sludge treated by furfural (top) and sludge treated by acetic acid (bottom).

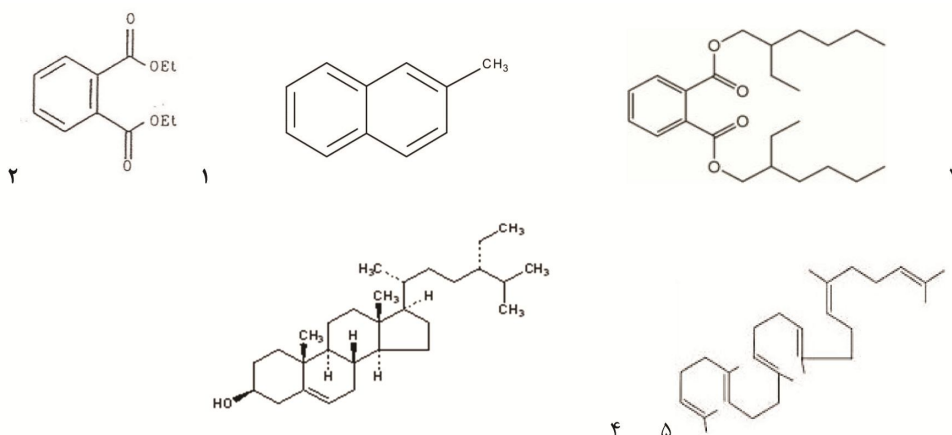
۵۹، ۱۳۸ و ۴۸ ترکیب قابل شناسایی وجود دارد. با توجه به نتایج حاصل از کروماتوگرافی گازی-طیف‌سنجی جرمی یکی از ترکیبات مهم شناسایی شده بیس (۲-اتیل هگزیل) فتالات است که در هر سه نمونه‌های آزمون مشاهده گردید، این ترکیب با وزن مولکولی $390/56 \text{ g/mol}$ و نقطه ذوب ۵۰ درجه سانتی‌گراد و دمای جوش ۳۸۵ درجه سانتی‌گراد با

بحث

این پژوهش با هدف استخراج، شناسایی و مقایسه ترکیب موجود در لجن تیمار شده کارخانه کاغذسازی با فورفورال و اسید استیک انجام شد. نتایج کروماتوگرام گازی مواد استخراجی نمونه‌های آزمون نشان داد که در لجن، لجن تیمار شده در فورفورال و لجن تیمار شده با اسید استیک به ترتیب

سانتی‌گراد با فرمول شیمیایی $C_{29}H_{50}O$ می‌باشد. اسکولن یکی از روغن‌های هیدروکربنی خالص و معدنی شناسایی شده در لجن تیمار شده با استیک اسید و به میزان ۲/۲۶ درصد بوده است، این ترکیب در صنعت سرم‌سازی برای از بین بردن بیماری‌های ویروسی حیوانات از آن استفاده می‌شود. اسکولن پیش ترکیب تری ترپنویدها و استروئیدهاست که از طریق دیمشدن دم به دم فarnیزیل پیروفسفات (FPP) سنتز می‌شود (۱۴) (شکل ۶).

فرمول شیمیایی $C_{24}H_{38}O$ که در شکل ۴ نشان داده شده است. مقایسه کروماتوگرام‌ها نیز نشان داد که ترکیب ۲-متیل-نفتالن به صورت مشترک در هر سه نمونه آزمون وجود دارد که با فرمول عمومی $C_{11}H_{10}$ می‌باشد، به طوری که وزن مولکولی آن $142/2g/mol$ ، نقطه ذوب و نقطه جوش آن به ترتیب ۳۲-۳۵ و ۲۴۲ درجه سانتی‌گراد است. دیگر ترکیب مهم گاما-سیتوسترول می‌باشد که در لجن و به میزان ۵/۹۲ درصد وجود دارد، این ترکیب با وزن مولکولی آن $414/7g/mol$ و نقطه ذوب ۱۴۰-۱۳۶ درجه



شکل ۶- ساختار ۱، ۲- بنزن دی کربوکسیلیک اسید (۱)، ۲-متیل-نفتالن (۲)، بیس (۲- اتیل هگزیل) فتالات (۳)، گاما-سیتوسترول (۴) و اسکولن (۵) شناسایی شده در لجن تیمار شده با فورفورال و اسید استیک (۱۴ و ۲۴).

Figure 6. Structure of 1, 2-benzene d-carboxylic acid (1), 2-methyl-naphthalene (2), bis (2-ethylhexyl) phthalate (3), gamma-cyosterol (4) and squalene (5) identified in the treated sludge by furfural and acetic acid (14, 24).

کروماتوگرام‌ها نشان داد که ۲ ترکیب ۲-اتیل اکریلین و هگزادکان به صورت مشترک در لجن تیمار شده با فورفورال و اسید استیک وجود دارند، به طوری که در لجن اولیه مشاهده نشده است. از مهم‌ترین اسیدهای چرب اشباع شده و اشباع نشده شناسایی شده در لجن را می‌توان تترادکانویک اسید، ۷-برموهبتیل ایزوبوتیل فتالیک اسید، پالمیتوئیک اسید، لینوالادیک اسید و ۱،۲-بنزن دی کربوکسیلیک اسید معرفی کرد که در

با توجه به کروماتوگرام‌ها، آلکان‌ها درصد قابل‌ملاحظه‌ای از کل ترکیبات غیرقطبی را در لجن و نمونه‌های تیمار شده تشکیل داده‌اند، فراوان‌ترین این ترکیبات آلکان‌های سبک تا نسبتاً سنگین هستند که می‌توان ترکیبات دودکان، تری دکان در لجن، نانو دکان، هگزا دکان و اکتا دکان در لجن تیمار شده با اسید استیک و آن دکان و هگزا دکان در نمونه‌های تیمار شده با فورفورال را نام برد. هم‌چنین مقایسه

نقش زیادی در دوام و مصرف چوب این‌گونه داشته باشند (۷، ۲۴). این ترکیبات بسته به نوع تیمار می‌توانند اثرات منفی یا مثبتی روی کاربردهای لجن داشته باشند.

هم‌چنین نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) نیز نشان داد که لجن کارخانه کاغذسازی از کلسیت ($2\theta=39^\circ$) و مواد کلوییدی تشکیل شده است. کربنات کلسیم سه شکل پلی مورفی تحت عنوان کلسیت، واتریت و آراگونیت دارد. پلی مورف اصلی که شکل پایدارتر کربنات کلسیم است در پرکننده‌های استفاده‌شده در صنایع کاغذسازی، همان پلی مورف کلسیت است. کلسیت نوعی از ساختار کریستالی کربنات کلسیم است که با آراگونیت و واتریت متفاوت است (۱۰). پیک‌های $2\theta=29^\circ$ ، $2\theta=39^\circ$ و $2\theta=47/7^\circ$ مربوط به کلسیت، پیک‌های $2\theta=24/9^\circ$ و $2\theta=45^\circ$ مربوط به آراگونیت و درنهایت پیک $2\theta=26/3^\circ$ ، $2\theta=38/7^\circ$ و $2\theta=46^\circ$ مربوط به پلی مورف واتریت هستند (۱).

بررسی طیف FT-IR نمونه‌های لجن تیمارنشده و لجن تیمارشده با اسید استیک نشان داد که تیمار اسید استیک باعث تقویت و فعال شدن گروه‌های عاملی موجود در سطح الیاف لجن فعال به خصوص در محدوده عدد موجی $1500-1600\text{ cm}^{-1}$ شده است که ارتعاشات کششی بیشتر مربوط به پیوند C-C، ارتعاشات اسکلتی واحدهای آروماتیکی و عدد موجی 3200 تا 3400 cm^{-1} نیز مربوط به گروه‌های فعال هیدروکسیل می‌باشد (۱۸) که خود باعث تقویت، فعال شدن، دسترسی و تقویت بیشتر تر گروه‌های عاملی موجود در اجزای کلوییدی و سطح لجن، باعث تقویت و افزایش سطح اتصال، سطح پیوندی و در نتیجه افزایش مقاومت اتصال می‌گردد.

طی تیمار لجن با فورفورال و اسید استیک حذف شده‌اند. بعضی از این ترکیبات غیرقطبی و عمدتاً شامل ترکیبات آلی اسیدهای چرب و ترکیبات رزینی می‌باشند که در آب نامحلول هستند. در صنایع تولید خمیر کاغذ به روش‌های اسیدی، به دلیل انحلال کم این ترکیبات در محیط اسیدی، مشکلاتی را در تولید خمیر و کاغذ ایجاد می‌کنند که مهم‌ترین آن‌ها مشکل قیر (Pitch) در تولید کاغذ است. در این حالت، این ترکیبات از طریق پلیمر شدن، ترکیبات تیره‌رنگ و سنگینی را ایجاد می‌کنند که به‌صورت لکه‌های سیاهی در کاغذ تولیدی دیده می‌شود (۱۵، ۲۳). در این ارتباط، نتایج حاصل از GC/MS نشان داد که ۳۵ ترکیب در خمیر رنگ‌بری نشده باگاس وجود دارد که ۱ و ۲- بنزن دی کربوکسیلیک اسید، هگزا دکانوئیک اسید، هگزا دکان، اوکتادکان، p-زایلان، ۴-هیدروکسی-۴-متیل-۲-پنتانول، اتیل بنزن و دودکان دارای بیش‌ترین مقادیر و مهم‌ترین از این ترکیبات هستند. دو ترکیب p-زایلان، ۱ و ۲-بنزن دی کربوکسیلیک اسید در تمامی نمونه‌ها به‌صورت مشترک وجود داشت. دو ترکیب اوکتادکان و ۹-اوکتادکانوئیک اسید در خمیر کاغذ رنگ‌بری نشده وجود دارد که در طی توالی‌های رنگ‌بری موردنظر از خمیر کاغذ حذف گردیده است. بررسی و مقایسه ترکیبات آلی موجود در چوب افاقیا و لیلکی نشان داد که دو ترکیب ۱،۲-بنزن دی کربوکسیلیک اسید و رزورسینول در این دو گونه به‌صورت مشترک وجود دارد. به نظر می‌رسد با توجه به مقادیر بالای رزورسینول (۱۹/۷۴٪) در افاقیا و ۱،۲-بنزن دی کربوکسیلیک اسید (۹۰/۳۸٪) در لیلکی، این ترکیبات از عوامل مهمی در دوام و مصرف این چوب‌ها باشند (۲۴). در شرایط حفاظت چوب، ترکیبات فینان ترین کربوکسیلیک اسید، رزین اسید، گاما- سیتوسترول و بنزیل ایزوسیانات و غیره می‌تواند

منابع

1. Akbari Amri, M., Kaboodi Torabi, N., Resalati, H., Asadpoor, GH., and Dehghani Firooz abadi, M.R. 2015. The effect of cationic modification of precipitated calcium carbonate (PCC) on the optical and physical properties of paper. Tehran, J. of Forest and Wood Product. 68: 1. 221-233. (In Persian)
2. Donger, P., Driscoll, M., Amidon, T., and Bujanovic, B. 2015. Lignin-Furfural based adhesive. Energies. 8: 8. 7897-7914.
3. Ghafari, R., Doost Hosseini, K., Mirshokraiee, S.A., and Abdolkhani, A. 2015. The study of thermal behavior and diffusion of furfural modified aldehyde resin urea form. Tehran, J. of Forest and Wood Product. 68: 3. 479-490. (In Persian)
4. Girones, J., Pardini, G., Vilasea, F., Pelach, M.A., and Mutje, P. 2010. Recycling of paper mill sludge as filler/reinforcement in polypropylene composites. J. of Polymer and Environment. 18: 3. 407-412.
5. Horace, K., Moo, Y., and Charles, E.O. 1999. The future of paper industry waste management. P 81-99, In: *Proceedings of the Middle Atlantic Regional Conferenc*, Department of Civil and Environmental Engineering, Lehigh University, Bethlehem, PA, USA.
6. Hossieni, S.V. 1991. Chromatography methods. Center of edition. Tehran. Iran. Press, pp. 29-38. (In Persian)
7. Hosseini, S. Kh. 2009. Identification of extractives chemical components in Iranian walnut by GC/MS methods. J. of Agriculture Science. 12: 4. 126-132. (In Persian)
8. Husseinsyah, S., Ismail, H., and Bakar, A. 2005. The effect of paper sludge content and size on properties of PP/EPDM composites. J. of Reinforced Plastic and Composites Polymer. 24: 2. 147-159.
9. Jungil, S., Hyun-Joong, K., and Phi-Woo, L. 2001. Role of paper sludge particle size and extrusion temperature on performance of paper sludge-thermoplastic polymer composites. J. of Applied Polymer Science. 82: 11. 2709-2718.
10. Keiko, S., Tomohiko, Y., and Masami, T. 2002. Synthesis of aragonite from calcined scallop shell at ambient temperatures and their morphological characterization by FE-SEM. J. of the Mining and Materials Processing Institute of Japan. 118: 8. 553-558.
11. Khazraie, L. 2006. Separating and Identification of lipophilic compounds in wood and bark extractives in beech by GC-MS methods. Thesis of master science, Payame-noor Univ. Tehran, 1p. (In Persian)
12. Lertsutthiwong, P., Khunthon, S., Siralermukul, K., Noomun, K., and Chandkrachang, S. 2008. New insulating particleboards prepared from mixture of solid wastes from tissue paper manufacturing and corn peel. Bioresource Technology J. 99: 11. 4841-4845.
13. Meszaros, E., Jakab, E., and Varhegyi, G. 2007. TG/MS, Py-GC/MS and THM-GC/MS study of the composition and thermal behavior of extractive components of Robinia pseudoacacia. J. of Analytical and Applied Pyrolysis. 79: 1-2. 61-70.
14. Mirshokraiee, S.A. 1995. Pulp and paper technology. Payame noor Publication. Tehran. Iran. Press, 500p. (In Persian)
15. Mirshokraiee, S.A. 2002. Wood chemistry. Aieg Publication. Tehran. Iran. Press, 194p. (In Persian)
16. Moghadami, F. 2017. Acetic acid production by native strain *Acetobacter* sp. M.J. of biosafety. 10: 1. 29-39. (In Persian)
17. Pappu, A., Saxena, M., and Asolekar, S.R. 2007. Solid wastes generation in India and their recycling potential in building materials. J. of Building and Environment. Science Direct. 42: 6. 2311-2320.
18. Passoni, V., Scarica, C., Levi, M., Turri, S., and Griffini, G. 2016. Fractionation of industrial softwood kraft lignin: Solvent selection as a tool for tailored material properties.

- J. of ACS Sustainable Chemistry and Engineering. 4: 4. 2232-2242.
19. Pourmahmoudi, S., Torabi Vostikolaee, I., and Omidbakhsh Amiri, E. 2017. Simulation of liquor concentration unit in Mazandaran wood and paper industry. Tehran, J. of Wood and Paper Science Research. 32: 4. 565-575. (In Persian)
 20. Schafer, M., and Raffael, E. 2000. On the formaldehyde Release of Wood. Holzalsroh-Und Werkstoff. 58: 4. 259-264.
 21. Technical Association of Pulp and Paper Industry. 2009. Standard Test Methods. Tappi Press, Atlanta, GA. USA.
 22. Torkman, J. 1992. Analyzing of bark extractives in five species of Iranian hard woods trees. Thesis of master science, Tarbiat Modares University. Pp: 1-2. (In Persian)
 23. Vaysi, R. 2011. Identification of the extractives chemical compounds in newsprints by GC-MS methods. Asian J. of Chemistry. 23: 11. 5155-5156.
 24. Vaysi, R. 2013. Identification and comparison of chemical components in sweet locust and false acacia wood extractions by GC-MS methods. Tehran, J. of Wood and Paper Science and Technology. 28: 4. 755-762. (In Persian)
 25. Vaysi, R., and Ali, I.K. 2015. A Study on the Possibility of extraction, identification and removal of metallic ions and resins in bleached bagass pulp by ECF stages. Iranian J. of Wood and Paper Science Research. 30: 1. 72-84. (In Persian)



Identification of some sludge components using methods of gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS) and X-ray diffraction (XRD)

N. Amani¹, R. Vaysi^{*2}, S.E. Ebadi³ and M. Kiaei²

¹Ph.D., Dept. of Wood Science and Paper Technology, Chalous Branch, Islamic Azad University, Chalous, Iran,

²Associate Prof., Dept. of Wood Science and Paper Technology, Chalous Branch, Islamic Azad University, Chalous, Iran,

³Assistant Prof., Dept. of Wood Science and Paper Technology, Chalous Branch, Islamic Azad University, Chalous, Iran

Received: 05.02.2021; Accepted: 07.18.2021

Abstract

Background and Objectives: This study aimed to extract, identify and compare the compounds in sludge treated with furfural and acetic acid. Gas chromatography-mass spectrometry (MS/GC), FTIR spectroscopy and X-ray diffraction (XRD) techniques were used to identify the components of sludge.

Materials and Methods: For this purpose, test samples of sludge from Mazandaran Wood and Paper Factory were randomly selected and treated with furfural and acetic acid. According to TAPPI standard tests, the extractive materials were then separated/isolated from sludge flour by acetone solvent and the residual of the extractive materials were transferred to a glass vial and BSTFA reagent was added to it. After preparation, the samples were injected into GC-MS. The retention-time diagram, quartz coefficient calculation and Adams table were used to identify the compounds.

Results: The results of gas chromatogram of the extractive materials of the test samples showed that in sludge, sludge treated in furfural and sludge treated with acetic acid, there are 59, 138, and 48 identifiable compounds, respectively. Comparison of chromatograms also showed that two bis (2-ethylhexyl) phthalate and 2-methyl-naphthalene compounds were commonly present in 3 test samples. Squelin is one of the pure and mineral hydrocarbon oils of the identified in sludge treated with acetic acid at the rate of 2.26%. According to chromatograms, alkanes have formed a remarkable percentage of all non-polar compounds in sludge and treated samples. The most abundant of these compounds are light to relatively heavy alkanes, which can be mentioned to compounds of Dodecanese, 3-decane in sludge, nano-decane, hexadecane and octa-decane in sludge treated with acetic acid and on-decane and hexadecane in the treated samples with furfural. Comparison of chromatograms also indicated that 2-compounds of 2-ethyl acridine and hexadecane were in the sludge treated with furfural and acetic acid so that it was not observed in the primary sludge. The results of X-ray diffraction (XRD) analysis also showed that the sludge of the paper factory resulting from CMP and NSSC processes is composed of calcite ($2\theta=39$) and colloidal materials. FT-IR spectrum showed that acetic acid treatment has strengthened and activated the functional groups present on the sludge surface, especially in the range of 1500-1600 cm^{-1} wave number. In addition, the tensile vibrations are mostly related to the C-C bond and the skeletal vibrations of the aromatic units. Also, the wave number 3200 to 3400 cm^{-1} is related to the active hydroxyl groups.

*Corresponding author: vaysi_r452@yahoo.com

Conclusion: The most important saturated and unsaturated fatty acids in sludge can be introduced tetradcanoic acid, 7-bromoheptyl isobutyl phthalic acid, palmitoleic acid, linoladic acid and 2,1-benzene d-carboxylic acid, which during sludge treatment with furfural and acetic acid have been removed. Depending on the type of treatment, these compounds can have negative or positive effects on sludge applications.

Keywords: FTIR spectroscopy, Gas chromatography (GC), Mass spectrometry (MS), Sludge, X-ray diffraction (XRD)