

**Nadiia CHYKYN,
Olena SEVASTYANOVA,
Bogdan PASALSKIY**

THE SORPTION OF IONS HEAVY METALS BY TECHNICAL LIGNINS

This study investigated the sorption of iron (III) and copper (II) ions from aqueous solutions by various technical lignins, which are waste products from kraft, organosolv and hydrolysis wood processing. In order to understand the sorption mechanism of heavy metals, lignin samples were thoroughly characterized with respect to their elemental composition, their content of functional groups (OH and COOH), which was determined by ^{31}P NMR, and their molecular weight, which was determined by gel-permeation chromatography. The obtained results suggest that lignins can be used for the efficient sorption of iron (III) and copper (II) from aqueous solutions. It seems that polar functional groups present in the lignin structure, especially aliphatic hydroxyl groups, have a major effect on heavy metal sorption capacity. The kraft lignin with the highest content of aliphatic OH groups demonstrated an adsorption capacity twice as high as that of organosolv and hydrolysis lignin. Being natural products, lignin adsorbents can easily be disposed of as ash residue after use and subsequent burning.

Keywords: sorption, lignins, hydrolysis lignin, kraft lignin, extracted lignin, metal ions.

Чикун Н., Севастьянова О., Пасальский Б. Сорбция ионов тяжелых металлов техническими лигнинами. Исследована сорбция ионов железа (III) и меди (II) из водных растворов различными техническими лигнинами, являющимися отходами от крафт-процесса, органической и гидролизной обработки древесины. Для того чтобы понять механизм сорбции тяжелых металлов, рассмотрены и проанализированы образцы лигнина относительно их элементного состава. Содержание функциональных групп (ОН и СООН) было определено с помощью ^{31}P ЯМР, а молекулярные массы – методом гель-проникающей хроматографии. Полученные результаты свидетельствуют о том, что лигнины могут быть использованы для эффективной сорбции ионов железа (III) и меди (II) из водных растворов. Определено, что полярные функциональные группы, присутствующие в структуре лигнина, особенно алифатические гидроксильные группы, имеют основное влияние

на сорбционную емкость тяжелых металлов. Крафт-лигнин с наибольшим содержанием алифатических групп ОН проявляет адсорбционную емкость в два раза больше, чем лигнин, выделенный органическими растворителями, и гидролизный лигнин. Поскольку сорбенты из лигнина являются природными продуктами, их можно легко утилизировать после использования и сжигания, как зольные остатки.

Ключевые слова: сорбция, лигнины гидролизный лигнин, крафт-лигнин, экстрагированный лигнин, ионы металлов.

Background. Heavy metal contamination of aqueous waste streams from certain industries, such as metal plating facilities, mining operations and tanneries, is a serious environmental problem. Heavy metals are not biodegradable and accumulate in living organisms, leading to various diseases and disorders. Cost-effective sorbents for the treatment of such waste streams are sorely needed. Natural materials that are available in large quantities and that require no or little pretreatment, as well as certain waste products from industrial or agricultural processes, may have potential as inexpensive sorbents. Scattered research has already been performed on a wide variety of potential low-cost sorbents. Some of the reported sorbents include bark/tannin-rich materials, chitin/chitosan, dead biomass, seaweed and algae, rice hulls, zeolite, clay, peat, moss, bone gelatin beads, dry leaves, modified wool, modified cotton, waste tea, shells of various type of nuts and stones, and lignin [1].

In particular, the use of lignin, lignin-based chars and activated carbons as adsorbents for the removal of substances from water has gained attention over the last few decades [2; 3]. Lignin is the second most abundant natural raw material after cellulose and is an important structural component of lignocellulosic biomass. Lignin is also nature's most abundant aromatic (phenolic) polymer.

Technical lignins are generally obtained as waste by-products during the processing of wood and other types of biomass. One of the leading industrial processes used to obtain wood pulp (cellulose fibers) is the sulfate process (also known as the kraftprocess) [4–6]. During pulping, lignin present in biomass, is degraded and dissolved in an aqueous solution of sodium hydroxide and sodium sulfide together with carbohydrate degradation products, there by forming a black liquor [7]. Dissolved kraft lignin can be isolated by precipitation occurred on the lowering of pH of black liquor and is known as kraft lignin [8]. One of the biggest advantages of the kraft pulping method is its cost-effectiveness, as all types of trees can be used and the chemicals can be regenerated. On the other hand, as the production of lignin amounts to more than 50 million tons/year, there has been increasing interest in the development of economically viable new applications. Kraft lignin has several characteristic features that distinguish it from native lignin and other technical lignins: amongst other things, it contains a larger amount of phenolic groups due to the extensive cleavage of β -aryl bonds during the kraft pulping process, and it contains sulfur (1–3 %) [9].

Hydrolysis lignin (HL), which is a by-product of the acid hydrolysis of wood and agricultural waste to sugars, is used to produce feed yeast

carbohydrates and their derivatives (such as xylitol and furfural), as well as ethanol. Hydrolysis occurs in the presence of sulfuric acid. This technology was developed in the USSR and used predominantly from 1930 until the end of the 1980s [10]. HL, which is formed by high-temperature acid hydrolysis, is significantly different from natural lignin and other types of technical lignins, as it has a reduced number of carbonyl and hydroxyl group sand a large number of newly formed C-C bonds, resulting in a highly condensed structure. The formation of free radicals in the lignin structure during hydrolysis triggers polymerization reactions, which, in turn, lead to changes in the lignin structure and result in a very high degree of condensation [10]. HL is usually an amorphous, brown powdered substance with a density of 1.25–1.45 g/cm³ and a specific smell. Lignin can have a particle size ranging from a few millimeters to less than a micron. In HL, the content of lignin itself can vary between 40–88 %, the content of carbohydrates from 13 to 45 %, the content of resinous substances (lignohumin complex) from 5 to 19 %, and that of mineral elements from 0.5 to 10 %. Hydrolysis lignin is often used for the preparation of carbon adsorbents [10].

It is impossible to isolate lignin from wood without changing its structure. As a result, the structure of technical lignins is very different from that of native lignins. One of the most promising methods used to obtain pure lignin with a less-modified structure and lower molecular weight is the organosolv method, which uses ethanol and acidified water as a cooking liquor [11; 12]. For a number of reasons, however, this method has not gained wide industrial application.

Depending on the isolation process used and the origin of the native lignin, technical lignins are usually powders that are beige to dark brown in colour. Lignin is practically insoluble in water and most organic solvents [4]. The structure of lignins is inhomogeneous and depends on the type of wood, method of isolation and other processing used [13].

In order to improve the economy of traditional pulping processes, especially for modern biorefineries that use lignocellulosic raw materials, it is important to utilize technical lignins in larger, industrial quantities. Therefore, the use of lignins as sorbents is very promising.

The aim of this study was to investigate the adsorption capacities of various technical lignins, such as kraft, organosolv and hydrolysis lignins, for heavy metal ions (iron (III) and copper (II)) in aqueous solutions, and to correlate them with both the lignin structure and the isolation method.

Material and methods. The study was conducted using the following four types of lignin:

OS (Organosolv spruce lignin). Lignin obtained from softwood (spruce) using technology that is similar to Lignol technology and that is based on the treatment of wood with a water and ethanol (50/50 v/v) solution and employing sulfuric acid (H₂SO₄) as a catalyst (1.2 % w/w) [11].

KS (Kraft softwood lignin). Lignin obtained from softwood (spruce) using LignoBoosttechnology (Innventia AB, Stockholm, Sweden) [8].

AldS (Aldrich lignin). Lignin obtained from softwood provided by Sigma-Aldrich (Sweden).

Entegnin. An entero-sorbent based on HL (75 %), with the addition of potato starch and calcium stearate. This is a commercially available product.

The study on the adsorption of iron and copper salts from the water solutions was performed using spectrophotometric methods, as well as by Iodometry [14].

Elemental analysis (C, H, N and S) was performed on a chromatographic analyzer Flash EA 1112 (external service provided by the Elemental Analysis Unit of the Santiago de Compostela University, USC, Santiago de Compostela, Spain).

The average weight, average numerical molecular weight (M_w , M_n) and polydispersity index (PDI) of the technical lignin were determined by gel-penetrating chromatography [15].

The number of functional hydroxyl and carboxyl groups in the lignin was measured using ^{31}P NMR spectroscopy analysis with 90-degree pulse angle and inverse gated proton decoupling and a delay time of 10 seconds [16].

Results and Discussions. Technical lignins, obtained from various plants, differed significantly in chemical composition from that of the native lignins. The technical lignins may also contain some process elements (metal ions) and carbohydrate impurities, which result from the degradation of celluloses or hemicelluloses.

Entegnin was one of the technical lignins chosen to compare the sorption properties of ions on heavy metals. It is produced by a number of companies and is commercially available as an entero-sorbent. Entegnin is based on hydrolysis lignin. KS and AldS samples are both kraft-type lignins, but have different degrees of purity depending on the source. AldS lignin purchased from Sigma-Aldrich had the highest level of purity. The organosolv lignin (OS) used in the present study was isolated from spruce wood chips in the laboratory.

The chemical composition and molecular weight properties (M_n , M_w and PDI) for the technical lignins used in this study are listed in *Table 1*.

Table 1

Chemical composition and M_w , M_n , PDI of lignins

	OS	KS	AldS
Klason Lignin (%)	94.3	88.5	n/a
Acid soluble lignin (%)	3.1	2.3	
Ash (%)	3.2	2.5	
Total Sugars (%)	0.5	1.0	
C (%)	68.8	63.7	62.6
H (%)	6.3	6.1	5.9
N (%)	0.08	0.10	0.58
S (%)	0.20	1.45	2.53
M_n	1065	1540	1733
M_w	3081	7195	6657
PDI	2.89	4.67	3.84

The Klasonlignin content in the organosolv (OS) and kraft (KS) lignins varied by 5.8 %, although this difference was not due to the acid soluble lignin. The KS lignin contained less ash than the OS lignin, due to the Lignoboost purification process, but a slightly higher content of sugars. The weighted average molecular weight (M_w) was significantly higher for the kraftlignins, with an insignificant difference between KS and AldS. The PDI was also higher for the KS and AldS than for the OS lignin, confirming the inhomogeneous composition that is typical for kraftlignins.

Structurally, lignin consists of phenylpropan units and a large number of various polar groups: aromatic and aliphatic hydroxyl, carbonyl and carboxyl groups. This results in the polyelectrolyte properties of lignin. The presence of these polar groups determines the absorption ability of lignin towards the polar molecules and ions of the metals. The contents of various groups in the lignin samples, obtained by using nuclear magnetic resonance ^{31}P NMR, are presented in *Table 2*.

Table 2

Amount of functional groups in lignin based on ^{31}P NMR

Functional groups	AldS	OS	KS
	mmol/g		
OH_{aliph}	2.43	0.75	1.75
OH_{phen} condensed	1.54	1.20	1.48
OH_{phen} guaiacyl	1.91	1.79	2.56
OH_{phen} total	3.45	2.99	4.04
COOH	0.44	0.23	0.40

The ^{31}P NMR results indicate that the content of OH_{aliph} (aliphatic OH-groups) was generally higher in the kraftlignins (AldS and KS) and 1.4–3.2 times higher than in the OS lignin. The total content of the phenolic OH-groups, OH_{phen} , was also higher in the kraftlignins, especially in the KS lignin. So, as shown by ^{31}P NMR analysis, OS contained a lower number of each type of functional group. Between the two kraftlignins, AldS lignin had an almost 40 % higher number of aliphatic OH-groups than KS lignin, while the total number of functional groups was higher for KS lignin.

The sorption of iron (III) and copper (II) from the model solutions of salts (*Fig. 1, 2*) was studied at the Kyiv National University of Trade and Economics. The obtained results demonstrate that all types of investigated lignin have sorptionability. The highest level of sorption was observed for the iron (III) ions. At the same solution concentration levels, the lignin samples absorbed about five times more ions of iron (III) than copper (II) ions. The greatest adsorption capacity was seen for the AldS, which has a high content of aliphatic hydroxyl groups (oh_{aliph}). The OS lignin and entegnin have a 1.5–2 times lower sorption capacity than the AldS. As can be seen in *Table 2*, the OS lignin generally has a lower content of hydroxyl groups, both aliphatic and phenolic, which likely explains its lower adsorption capacity. The increase in the number of total sugars in the KS,

which increases the polarity, may also have contributed to an increase in its sorption capacity as compared to the OS lignin.

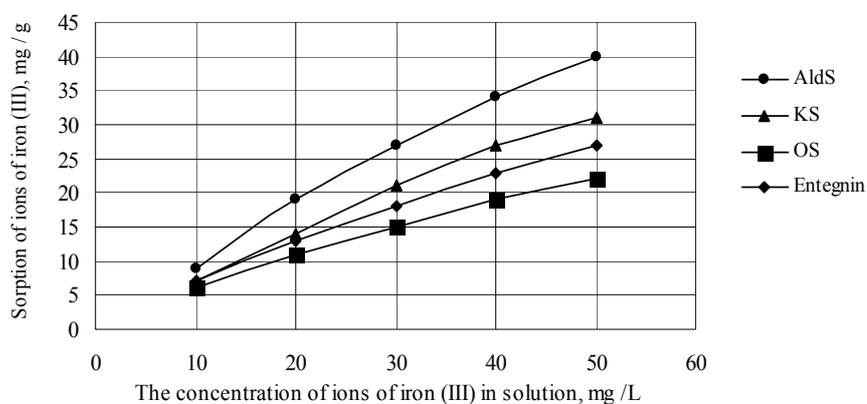


Fig. 1. Sorption of iron (III) (mg/g) by technical lignins from aqueous solutions and its dependence on the concentration of metal ion

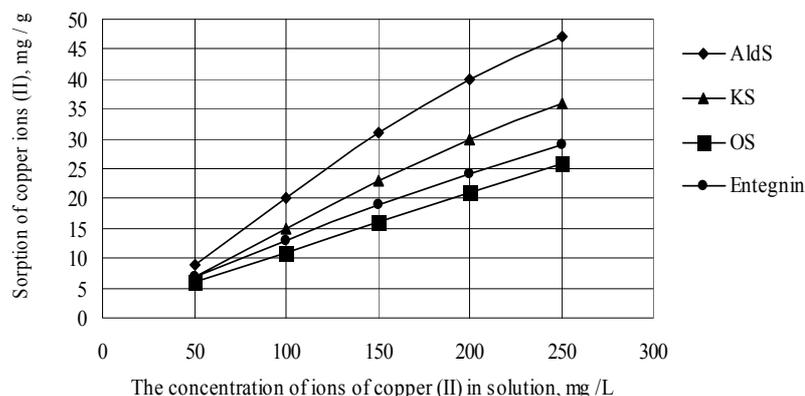


Fig. 2. Sorption of copper (II) ions (mg/g) by technical lignins from aqueous solutions and its dependence on the concentration of metal ion

Entegnin, due to its isolation process, has a highly condensed structure, which resulted in a lower number of functional groups than the kraftlignin (see Table 2). This probably makes it less effective for the sorption of metals in its original form. Carbonization (i. e., the production of activated carbon) may be needed to improve the entegnin's adsorption capacity [4].

Conclusion. The present study showed that kraftlignins, which contain a higher number of polar groups (aliphatic OH, phenolic OH and carboxylic groups), have a higher sorption capacity than the organosolv and hydrolysis lignins. This suggests that the sorption of heavy metals is due not only to the spatial structure of lignin (which consists of three-dimensional, cross-linked, aromatic polymers), but also to the presence of various polar functional groups in the technical lignins. The higher content of aliphatic hydroxyl groups in the lignin structure seems to play a more important role in the sorption process.

REFERENCES

1. *A review of potential low-cost sorbents for heavy metals* / [S. E. Bailey, O. J. Trudy, R. M. Bricka, D. D. Adrian] // *Water Research*. — 1999. — Vol. 33, N. 11. — P. 2469—2479.
2. *Carrott S. Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: A review* / S. P. J. M. Carrott, R. M. M. L. Carrott // *Bioresource Technology*. — 2007. — Vol. 98, N. 12. — P. 2301—2317.
3. *Preparation of carbon adsorbents from liginosulfonate by phosphoric acid activation for the adsorption of metal ions* / [M. Myglovets, O. I. Poddubnaya, O. Sevastyanova, M. E. Lindström, B. Gawdzik, M. Sobiesiak, M. M. Tsyba, V. I. Sapsay, D. O. Klymchuk, A. M. Puziy] // *Carbon-2014*. — Vol. 80. — P. 771—783.
4. *Lyhnyn. Chto takoe lyhnyn, proyskhozhdnyye, poluchenye, svoystva yprymenyelyhnyna* / Way of access : www.proektant.ua/content/239.html.
5. *Yvanov Yu. S. Sovremennyye sposoby varkysul'fatnoytsellyulozy* : Uchebnoye posobyie / Yu. S. Yvanov. — SPb. : HOUVPOSPbHTURP, 2005. — 63 s.
6. *Sixta H. Chemical Pulping Processes: Handbook of Pulp* / H. Sixta, A. Potthast, A. W. Krottschek ; Ed. by Herbert Sixta. — Weinheim : Wiley-VCH Verlag, 2006. — 1291 p.
7. *Sjöström E. In Wood Chemistry: Fundamentals and Applications* / E. Sjöström. — Chapter 7. — Orlando : Academic Press Inc., 1981. — P. 124—139.
8. *Tomani P. The Lignoboost process* / P. Tomani // *Cellulose Chem. Technol.* — 2010. — Vol. 44 (1—3). — P. 53—58.
9. *Gierer J. The reactions of lignin during pulping – A description and comparison of conventional pulping processes* / J. Gierer // *SvenskPapperstidning*. — 1970. — Vol. 73 (18). — P. 571—596.
10. *Carbon adsorbents from industrial hydrolysis lignin: The USSR/Eastern European experience and its importance for modern biorefineries : Review Article* / [M. L. Rabinovich, O. Fedoryak, G. Dobeles, A. Andersone, B. Gawdzik, M. E. Lindström, O. Sevastyanova] // *Sust. Energy Rev.* — 2016. — Vol. 57. — P. 1008—1024.
11. *Biorefining of softwood using ethanol organosolv pulping: preliminary evaluation of process streams for manufacture of fuel-grade ethanol and co-products* / [X. Pan, C. Arato, N. Gilkes, D. Gregg, W. Mabee, K. Pye, Z. Xiao, X. Zhang, J. Saddler] // *Biotechnol Bioeng.* — 2005. — Vol 90 (4). — P. 473—481.
12. *Bioethanol production from bio-organosolv pulp of Pinusradiata and Acacia dealbata* / [C. Munoz, R. Mendonc, J. Baeza, A. Berlin, J. Saddler, J. Freer] // *J. Chem. TechnolBiotechnol.* — 2007. — Vol. 82. — P. 767—774.
13. *Assesment of technical lignins for uses in biofuels and biomaterials: structure-related properties, proximate analysis and chemical modification* / [O. Gordobil, R. Moriana, L. Zhang, J. Labidi] // *Ind. Crop. Prod.* — 2016. — Vol. 83. — P. 165—155.
14. *Puziy O. Fosforovmisni vuhletsevi sorbenty dlya ochystky vody* / O. Puziy, B. Pasal's'kyy, N. Chykun // *Mizhnar. nauk.-prak. zhurn. "Tovary i rynky"*. — 2014. — № 1. — S. 159—166.
15. *Comparative Evaluation of Three Lignin Isolation Protocols for Various Wood Species* / [A. Guerra, I. Filpponen, L. A. Lucia, D. S. J. Argyropolous] // *J. Agric. Food Chem.* — 2006. — Vol. 54. — P. 9696—9705.

16. Granata A. 2-Chloro-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholane, a reagent for the accurate determination of the uncondensed and condensed phenolic moieties in lignins / A. Granata, D. S. J. Argyropoulos // J. Agric. Food Chem. — 1995. — Vol. 43. — P. 1538—1544.

Стаття надійшла до редакції 15.02.2016.

Чикун Н., Севастьянова О., Пасальський Б. Сорбція йонів важких металів технічними лігнінами.

Постановка проблеми. У деяких галузях виробництва, наприклад, гальванічне одержання металів, видобуток корисних копалин, шкіряне виробництво тощо, відходи забруднюють водою металами, що є серйозною екологічною проблемою. Важкі метали не піддаються біологічному розкладанню й накопичуються в живих організмах. Саме тому вкрай необхідні економічно ефективні сорбенти для очищення водойм від таких відходів.

Натуральні матеріали, які доступні у великих кількостях і практично не потребують попередньої обробки, а також певні побічні продукти промислових або сільськогосподарських виробництв, можуть використовуватися як недорогі сорбенти. Такими можуть бути кора дерев, хітин, водорості, рисове лушпиння, цеоліт, глина, торф, мох, кістковий желатин, сухе листя, лігнін тощо.

Гідролізний лігнін – побічний продукт кислотного гідролізу деревини та відходів сільського господарства при одержанні сахаридів і їх похідних (ксиліту і фурфуролу) та етанолу. Він характеризується щільнішою структурою, має меншу кількість карбонільних і гідроксильних груп порівняно з технічними лігнінами. Останні отримують у вигляді відходів побічних продуктів при обробці дерева й інших видів біомаси з метою одержання целюлози або інших продуктів. Провідним промисловим процесом отримання целюлози є крафт-процес, у результаті якого виділяють крафт-лігнін. Одним із перспективних методів одержання чистого лігніну з менш зміненою природною структурою та нижчою молекулярною масою є метод, у якому використовується етанол як розчинник лігніну. У світі виробляють понад 50 млн т лігніну на рік. Ось чому росте інтерес до технологій його можливого використання, наприклад, як до сорбентів для очищення промислових стоків, що є перспективним напрямом дослідження.

Мета роботи – дослідити сорбційні властивості лігнінів залежно від їх способу одержання і складу до йонів важких металів (Fe^{3+} , Cu^{2+}).

Матеріали та методи. Дослідження проведено з чотирма типами лігнінів:

- OS – лігнін, одержаний із дерев хвойних порід із використанням технології, в основі якої – екстракція водним етанолом, в присутності сульфатної кислоти як каталізатора;

- KS-лігнін – із дерев хвойних порід за унікальною технологією *LignoBoost* (*Innventia AB, Stockholm, Sweden*);

- AldS-лігнін – із дерев хвойних порід, наданий *Sigma-Aldrich* (Швеція);

- ентегнін – ентросорбент, основою якого є гідролізний лігнін (75 %) з добавкою картопляного крохмалю та кальцію стеарату.

Дослідження сорбції йонів Fe^{3+} , Cu^{2+} проведено з розчинів солей методами спектрофотометрії та йодометрії відповідно. Елементний аналіз (C, H, N і S) досліджено на хроматографічному аналізаторі *Flash EA 1112*. Середньочислові та середньовагові молекулярні маси (M_w , M_n), індекс полідисперсності (PDI) технічних лігнінів визначено гел-проникаючою хроматографією. Кількість функціональних груп (гідроксильних і карбоксильних) у лігніні – методом ЯМР ^{31}P .

Результати дослідження. Встановлено, що вміст лігніну в зразках OS і KS різниться на 5.8 %, хоча це відбувається не за рахунок лігніну, розчинного в кислоті. KS містить менше золи, проте більше сахаридів. Індекс полідисперсності для OS і KS вище 1.1, що свідчить про полідисперсність лігнінів. Більша дисперс-

ність характерна для KS. Результати ЯМР ^{31}P показали, що вміст аліфатичних гідроксильних груп ($\text{OH}_{\text{аліф.}}$) переважає в крафт-лігнінах, особливо в AldS у 1.4–3.2 рази. Разом з тим сумарна кількість фенольних гідроксильних груп ($\text{OH}_{\text{фен.}}$) також більша в крафт-лігнінах, особливо для KS. OS містить меншу кількість карбоксильних груп (COOH).

Результати дослідження сорбції йонів Fe^{3+} , Cu^{2+} із модельних розчинів їх солей лігнінами свідчать, що всі типи досліджуваних лігнінів проявляють здатність до сорбції. Краще сорбуються із розчинів йони Fe^{3+} . При однаковій концентрації розчинів сорбція йонів Fe^{3+} приблизно в п'ять разів більша, ніж йонів Cu^{2+} . Найбільшу ефективність серед сорбентів проявляє AldS, який має підвищений вміст $\text{OH}_{\text{аліф.}}$. OS і ентегнін (ентеросорбент) мають значно меншу сорбційну здатність, майже в 1.5–2 рази. OS характеризується нижчим вмістом гідроксильних груп (аліфатичних і фенольних), що, ймовірно, пояснює його невисоку сорбційну здатність. Ентегнін – через його процес виділення – має структуру, конденсовану з меншою кількістю функціональних груп, ніж крафт-лігнін.

Сорбційну здатність технічних лігнінів і гідролізного лігніну (ентенгін) можна пояснити їх просторовою структурою, яка формується сумішшю тривимірних сітчастих полімерів і полідисперсністю. Підвищена сорбційна здатність йонів Fe^{3+} , Cu^{2+} для AldS обумовлена великою кількістю $\text{OH}_{\text{аліф.}}$. Збільшена кількість сахаридів, яка підвищує полярність, теж приводить до зростання сорбції для KS.

Висновки. Результати дослідження показують, що крафт-лігніни (KS, AldS), які містять більшу кількість полярних груп ($\text{OH}_{\text{аліф.}}$, $\text{OH}_{\text{фен.}}$ і карбоксильних груп), мають вищу сорбційну здатність, ніж OS і гідролізний лігнін. Це свідчить про те, що сорбція важких металів обумовлена не тільки просторовою структурою лігнінів (які є тривимірними, зшитими, ароматичними вуглеводними полімерами), а й наявністю різних полярних функціональних груп у технічних лігнінах. Вищий вміст аліфатичних гідроксильних груп у структурі лігніну відіграє вагомий роль у процесі сорбції.

Оскільки лігнінові сорбенти є природними продуктами, їх можна легко утилізувати після використання та спалювання, як зольні залишки.

Ключові слова: сорбція, лігніни, гідролізний лігнін, крафт-лігнін, екстрагирований лігнін, йони металів.