

Humin-Based Resins, Composites and Copolymers; Conversion of Low-Value By-products of the Biorefining Process into High Value-Added Materials

Fezzeh Aryanasab*

Department of Chemistry, Chemistry and Petrochemistry Research Center, Standard Research Institute (SRI), P.O. Box 31745-139, Karaj, Iran

Received: 20 January 2020, Accepted: 27 April 2020

Abstract

Today, due to the rapid exhaustion of fossil fuels, there is a growing demand for the production of materials based on renewable sources. The production of new and diverse carbon components from biomass sources is the most promising solution to the reduction and eventual replacement of petroleum-derived chemicals. The presence of many functional groups in biomass-derived chemicals often leads to the formation of a various by-products. Carbohydrates are the most abundant source of bio-based carbon and are therefore a viable option for the development of raw materials from biomass. During the acid-catalyzed dehydration of carbohydrates, valuable renewable chemical compounds such as furfural, hydroxymethyl furfural (HMF) and levulinic acid (LA) are formed, which are used as raw materials for the synthesis of other important chemical compounds. During this process, large amounts of carbon and insoluble by-products are formed, which are usually formed by cross-polymerization reactions of HMF and several intermediates resulting from the dehydration of sugars. The formation of these substances, called humines, greatly reduces the efficiency of biorefining processes. The chemical structure of humine has a variety of functional groups that can be used to develop a new set of thermosets and composites, providing an excellent opportunity to increase the amount of renewable carbon in the final products and improve their properties. In this paper, various applications of humins for the preparation of resins, composites and copolymers with high level of bio-based carbon are presented.

Key Words

biorefinery by-products,
humin,
bioresin,
biocomposite,
biocopolymer

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: f_aryanasab@standard.ac.ir

رزین‌ها، کامپوزیت‌ها و کولپلیم‌های بر پایه هیومین؛ تبدیل محصولات جانبی کم‌ارزش فرایند زیست‌پالایش به مواد با ارزش افزوده زیاد

بسیار ش
فصلنامه علمی
سال دهم، شماره ۳
صفحه ۱۵-۳، ۱۳۹۹
ISSN: 2252-0449

فضه آریانسب*

کرج، پژوهشگاه استاندارد، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، گروه پژوهشی شیمی، صندوق پستی ۱۳۹-۳۱۷۴۵

دریافت: ۱۳۹۸/۱۱/۵، پذیرش: ۱۳۹۹/۲/۲۸

چکیده



فضه آریانسب

امروزه به دلیل اتمام سریع سوخت‌های فسیلی، تقاضای فزاینده‌ای برای تولید مواد مبتنی بر منابع تجدیدپذیر وجود دارد. تولید اجزای سازنده کربنی جدید و متنوع از منابع زیست‌توده، امیدوارکننده‌ترین راه حل برای کاهش و در نهایت جایگزینی مواد شیمیایی مشتق‌شده از نفت است. وجود گروه‌های عاملی متعدد در مواد شیمیایی مشتق‌شده از زیست‌توده اغلب به تشکیل محصولات جانبی متنوع منجر می‌شود. کربوهیدرات‌ها فراوان‌ترین منبع کربن زیست‌پایه بوده و بنابراین گزینه مناسبی برای توسعه مواد اولیه از زیست‌توده هستند. در حین فرایند آب‌گیری کاتالیز شده با اسید کربوهیدرات‌ها، ترکیبات شیمیایی تجدیدپذیر با ارزشی مانند فورفورال، هیدروکسی متیل فورفورال (HMF) و لوولینیک اسید (LA) تشکیل می‌شوند که از این ترکیبات به‌عنوان ماده اولیه برای سنتز سایر ترکیبات شیمیایی مهم استفاده می‌شود. طی این فرایند، مقادیر زیادی از محصولات جانبی کربنی و نامحلول تشکیل می‌شوند که معمولاً با واکنش‌های پلیمر شدن عرضی HMF و چند حدواسط ناشی از آب‌گیری قندها، تشکیل می‌شوند. تشکیل این مواد که هیومین نامیده می‌شوند، موجب کاهش بازده زیادی در فرایندهای زیست‌پالایش می‌شود. ساختار شیمیایی هیومین دارای گروه‌های عاملی متنوعی است که می‌تواند برای توسعه گروه جدیدی از مواد گرماسخت و کامپوزیت‌ها به کار رود و فرصت عالی برای افزایش مقدار کربن تجدیدپذیر محصولات نهایی و بهبود خواص آن‌ها ارائه دهد. در این مقاله، کاربردهای مختلف هیومین برای تهیه رزین‌ها، کامپوزیت‌ها و کولپلیم‌های با مقدار کربن زیست‌پایه زیاد ارائه شده است.

واژگان کلیدی

محصولات جانبی زیست‌پالایش،
هیومین،
زیست‌رزین،
زیست‌کامپوزیت،
زیست‌کولپلیم

هیومین به طور جدی مختل شده که به ازدست رفتن مقدار زیادی از خوراک منجر می شود. تشکیل این محصول جانبی جامد، نه تنها کارایی فرایند را کاهش می دهد، بلکه موجب رسوب گیری راکتور می شود و چالش های درخور توجهی در برنامه ریزی و اجرای فرایند به بار می آورد.

به منظور افزایش کارایی فرایند تبدیل کاتالیز شده با اسید هیدروکربن ها، باید از تشکیل هیومین جلوگیری شود یا راه هایی برای ارزش دهی به آن توسعه یابد. جلوگیری کامل از تشکیل هیومین بسیار نامحتمل است، زیرا آب گیری از قندها، آب دهی مجدد به HMF و تشکیل هیومین همگی فرایندهای کاتالیز شده با اسید هستند. افزون بر این، محاسبات DFT پیشنهاد داده است که تشکیل هیومین از نظر ترمودینامیکی ارجح است [7].

با وجود اینکه حدود یک قرن از شناخت هیومین، به عنوان محصول ناشی از واکنش های تخریب طولانی مدت قند در فرایند کاراملی شدن می گذرد، کاربرد اصلی آن هنوز محدود به تولید انرژی و گرما، مانند سوختن و گاز شدن است [8]. با وجود این، داشتن دانش کامل درباره ساختار، ویژگی های شیمیایی و سازوکار تشکیل هیومین برای جلوگیری از تشکیل آن یا یافتن راهی برای ارزش دهی به هیومین لازم است. در هر دو حالت، توجیه اقتصادی برای فرایند زیست پالایش در آینده افزایش خواهد یافت.

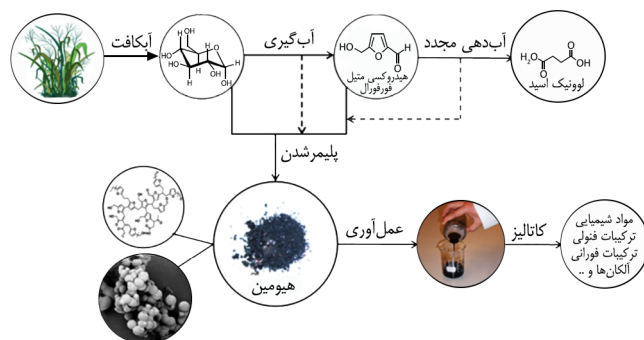
ساختار پلی فورانی هیومین و وجود گروه های عاملی زیاد در ساختار آن، عوامل ساختاری مهمی هستند که باید در نظر گرفته شوند تا بتوان از هیومین برای توسعه زیست مواد گرماسخت جالب یا به عنوان ماتریس برای آغشته سازی و تهیه کامپوزیت ها استفاده کرد. در سال های اخیر، هیومین قابلیت زیادی برای کاربرد در زمینه های مختلف یافته است. از این ترکیب می توان به عنوان منبع H پایدار و نیز برای ساخت سایر ترکیبات شیمیایی با ارزش مانند استیک اسید [9]، کربن فعال [10] و گاز سنتز [11] استفاده کرد. افزون بر این، از هیومین می توان برای تهیه نانوکامپوزیت ها، جاذب ها و مواد الکتروود استفاده کرد. بدین ترتیب، با استفاده از هیومین به عنوان ماده اولیه، سایر مواد پلیمری نیز سنتز می شوند.

ساختار، ویژگی های شیمیایی و سازوکار تشکیل هیومین

تلاش های بسیاری برای کاهش مقدار محصول جانبی هیومین در فرایندهای زیست پالایش انجام شده است، ولی همچنان بازده آن زیاد بوده و بین ۱۴٪ تا ۳۰٪ وزنی است. بر مبنای یافته های پژوهشگران، هیومین از حدود ۵۰٪ تا ۶۵٪ کربن، ۲۹٪ تا ۴۶٪ اکسیژن و ۴٪ تا ۵/۵٪ هیدروژن تشکیل شده است. ساختار آن

زیست توده سلولوزی منبع تجدیدپذیری است که می تواند طی فرایندهای زیست پالایش به سوخت ها یا مواد شیمیایی تبدیل شود. طی آب گیری کاتالیز شده با اسید (ACD)، سلولوز واپلیمر شده و گلوکوز تشکیل می شود. گلوکوز سپس به ۵-هیدروکسی متیل فورفورالدهید (HMF) و سپس HMF به مقادیر مولی برابر از لوولینیک اسید (LA) و فرمیک اسید (FA) تبدیل می شود. همچنین ممکن است در حین تبدیل گلوکوز به HMF، فروکتوز نیز به عنوان یک حدواسط تشکیل شود [1]. لوولینیک اسید در شرایط واکنش پایدار است، بنابراین می توان آن را جداسازی کرده و به عنوان ماده شیمیایی بنیادی برای تهیه طیف گسترده ای از مواد شیمیایی و سوخت ها استفاده کرد. نقطه ضعف اصلی فرایند آبکافت کاتالیز شده با اسید، به ویژه در مقایسه با فرایندهای آنزیمی، این است که واکنش جانبی ناخواسته نیز اتفاق می افتد. مواد جامد قیرمانند تیره رنگ، که به نام هیومین شناخته می شوند، به عنوان محصول جانبی تولید می شوند. اگر بتوان تشکیل هیومین را حذف کرد، آبکافت کاتالیز شده با اسید می تواند گزینه درخور توجه و جذاب تری برای تبدیل زیست توده سلولوزی به سوخت و مواد شیمیایی باشد (شکل ۱).

واژه هیومین اولین بار در سال ۱۸۴۰ برای مواد جامد تشکیل شده طی فرایند آب گیری کاتالیز شده با اسید ساکاروز، به کار برده شد [3]. در فرایند زیست پالایش، تا ۳۰٪ از منبع کربوهیدراتی می تواند به محصول جانبی هیومین تبدیل شود [4]. مقدار هیومین تشکیل شده معمولاً در مقاله ها گزارش نمی شود، اما برخی از نویسندگان تشکیل ۸٪ تا ۲۰٪ مولی هیومین از HMF [5]، ۱۶٪ تا ۳۴٪ مولی هیومین از فروکتوز [5] و ۳۲٪ وزنی از گلوکوز [6] را با استفاده از اسید معدنی همگن در آب، گزارش کرده اند. فرایندهای صنعتی تبدیل کاتالیز شده با اسید با تشکیل مقادیر بسیار زیاد محصول جانبی



شکل ۱- نمایی از تشکیل هیومین به عنوان محصول جانبی در فرایند تولید مواد شیمیایی بنیادی از زیست توده [2].

این مسیر مستلزم تشکیل پیوندهای اتری و استالی بین حلقه‌های فورانی است. این پژوهشگران دریافتند، ۶۰٪ هیومین از حلقه‌های فورانی و ۲۰٪ آن از زنجیره‌های آلیفاتیک تشکیل شده است. گروهی دیگر پیشنهاد کردند، محصول آب دهی مجدد HMF، یعنی ۵،۲-دی‌اکسو-۶-هیدروکسی هگزانال (DHH)، حدواسط کلیدی برای تشکیل هیومین است. مطابق این نظر، گروه‌های کربونیل DHH و HMF تراکم آلدول را طی می‌کنند که به تشکیل هیومین منجر می‌شود [۱۴]. هنوز DHH شناسایی یا جداسازی نشده است، که احتمالاً به دلیل واکنش پذیری زیاد این ترکیب است. اما، مسیر پیشنهادشده براساس تراکم آلدول با افزودن بنزآلدئید به محلول HMF و رخ دادن واکنش آبکافت کاتالیزشده با اسید، به اثبات رسیده است. همان‌طور که انتظار می‌رود، بنزآلدئید وارد ساختار مولکولی هیومین شده و با طیف‌سنجی زیرقرمز (IR) مشاهده شده است. در عوض، اتصال LA به ساختار هیومین مشاهده نشده است. هرچند که تجزیه و تحلیل IR، شبکه‌ای از پیوندهای C=C مزدوج از اجزای آلیفاتیک، حلقه‌های فورانی و نیز وجود بخش‌های کربونیلی را نشان می‌دهد.

اخیراً Cheng و همکاران نوعی برهم‌کنش الکترون‌دهنده-الکترون‌گیرنده را در اجزای هیومین تشخیص داده‌اند. این موضوع نشان می‌دهد، بخش درخور توجهی از هیومین در واقع به وسیله تراکم اولیگومرهای ساخته شده است که با نیروهای ضعیف‌تر از درشت‌مولکول‌های واقعی با هم برهم‌کنش دارند [۱۵]. همچنین، هیومین می‌تواند از راه فرایند کربنی شدن هیدروگرمایی (HTC) تشکیل شود که در شرایط اسیدی نیست. هیومین‌هایی که از راه آلیفاتیک در موقعیت‌های α ، β و گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار (الکل، کتون، آلدئید و اسید) به هم وصل شده‌اند [۱۶].

Van Zandvoort و همکاران چگونگی تشکیل، شکل‌شناسی و ساختار مولکولی هیومین ساخته شده از مواد خام اولیه مختلف را در آزمایشگاه با جزئیات بررسی کردند [۱۲]. همچنین، Hoang و همکاران ساختار شیمیایی هیومین تهیه شده از آب‌گیری D-گلوکوز را به منظور تهیه لولینیک اسید در آزمایشگاه، بررسی کردند. بر مبنای این مطالعات، نویسندگان نشان دادند، هیومین ساختار فورانی متنوع تشکیل شده از راه فرایند آب‌گیری دارد و دارای گروه‌های عاملی الکی، اسیدی، کتونی و آلدئیدی است [۱۷، ۱۸]. در مطالعه‌ای که توسط Constant و همکاران انجام شد، مقدار گروه‌های عاملی کربونیل و آلدئید در هیومین و لیگنین صنعتی با استفاده از رزونانس مغناطیسی هسته فلورور (19F NMR) تعیین و

از حلقه‌های آروماتیکی تشکیل شده است که اغلب آن‌ها فورانی هستند. مشخص شده است که ساختار هیومین به زمان واکنش، دما، ماده خام اولیه و حلال (آب و الکل) بستگی دارد.

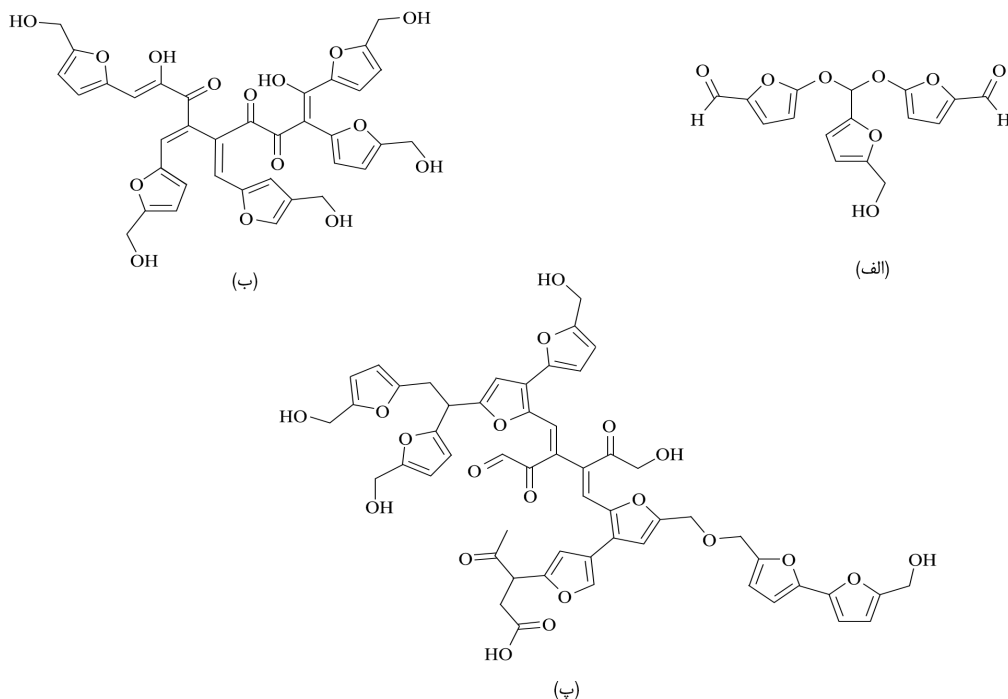
مرور کلی مقاله‌ها در زمینه شرایط، سینتیک و سازوکارهای تشکیل هیومین نشان می‌دهد، عمل‌آوری هیدروگرمایی قندها در شرایط اسیدی ناگزیر به تشکیل هیومین منجر می‌شود. هرچند که این ترکیب به‌وفور تشکیل می‌شود، اما ساختار مولکولی و سازوکار تشکیل آن هنوز به‌طور کامل مشخص نشده است. درک بهتر ساختار و سازوکار تشکیل هیومین در به حداقل رساندن مقدار آن در مبدأ یا شناسایی روش‌های ارزش‌دهی مناسب، بسیار کمک می‌کند.

در سال ۱۸۴۰، Mulder در اولین مطالعه درباره هیومین تهیه شده با آب‌گیری کاتالیزشده با اسید ساکاروز با هیدروکلریک اسید مشخص کرد، ترکیب عنصری هیومین ۶۴٪ تا ۶۵٪ وزنی کربن، ۵٪ وزنی هیدروژن و ۳۱٪ تا ۳۲٪ وزنی اکسیژن است [۳].

رنگ تیره هیومین نشانگر جذب قوی نور مرئی به وسیله پیوندهای II مزدوج در شبکه فورانی است که می‌تواند ناشی از هم‌پوشانی گونه‌های نشرشده در طیف الکترومغناطیسی باشد. طبق اظهار Van Zandvoort هیومین به‌طور عمده خصلت آروماتیک دارد و متشکل از بخش‌های اساساً فورانی است [۱۲].

هیومین از زیست‌درشت‌مولکول‌های بی‌شکل و ناهمگن تشکیل شده است. به نظر می‌رسد، شکل‌شناسی ایده‌آلی از هسته‌های کروی داشته باشد. ساختار شیمیایی هیومین دارای بخش‌های فورفورال و هیدروکسی متیل فورفورال و نیز زنجیره‌های کربوهیدرات، لولینات و آلکوکسی متیل فورفورال است. این بخش‌ها با پیوندهای اتری، استالی یا اتصالات آلیفاتیک به هم متصل شده و تشکیل درشت‌مولکول داده‌اند. ماهیت گروه‌های انتهایی می‌تواند کربوکسیل، کتون، آلدئید و/یا هیدروکسیل باشد. همچنین، وجود حلال‌های مشخص مانند اسیدها یا الکل‌ها در حین واکنش آب‌گیری کربوهیدرات‌ها می‌تواند به پیدایش سایر گروه‌های عاملی مانند گروه‌های آلکوکسی و استر منجر شود.

روش‌های تشکیل و ساختارهای مختلفی برای هیومین پیشنهاد شده، اما هنوز مدل قطعی برای آن تایید نشده است. پیشنهاد شده است، سازوکار تشکیل هیومین نوعی فرایند تراکمی کاتالیزشده با اسید بین حدواسط‌های تشکیل شده آن و احتمالاً با کربوهیدرات‌های اولیه در حین تبدیل آن‌ها به HMF/MMF/LA باشد که به تشکیل شبکه‌ای از حلقه‌های فورانی منجر می‌شود. Sumerskii و همکاران مسیری را با فرض پلیمرشدن تراکمی HMF از راه جانشینی الکترون‌دوستی پیشنهاد کرده‌اند [۱۳].



شکل ۲- ساختار پیشنهادی هیومین توسط: (الف) Sumerskii و همکاران [۱۳]، (ب) Patil و Lund [۱۴] و (پ) Zandvoort و همکاران [۱۶].

به نظر می‌رسد، تشکیل هیومین تقریباً اجتناب‌ناپذیر است. اکنون روش‌های ساخت محصولات با ارزش افزوده زیاد از هیومین مورد تأکید قرار گرفته است.

در آبکافت اسیدی گلوکوز خالص، بازده هیومین می‌تواند به ۲۱٪ تا ۳۶٪ وزنی برسد. برای تولید لوولینیک اسید از راه آبکافت سلولوز، این بازده می‌تواند به ۳۰٪ تا ۵۰٪ برسد. بنابراین، توسعه روش‌های مقرون به صرفه برای تبدیل هیومین به محصولات با ارزش ضروری است. با وجود این، آگاهی محدودی از تغییرات رخ داده در ساختار هیومین در حین ارزش‌دهی وجود دارد که دلیل اصلی آن پیچیدگی ساختار هیومین است. درک واکنش‌پذیری آن‌ها، ارزش‌دهی این ترکیبات را به مقدار زیادی ارتقا می‌دهد.

سنتز کامپوزیت‌های بر پایه هیومین

استفاده از الیاف طبیعی برای تهیه کامپوزیت‌ها از منظر اقتصادی و زیست‌محیطی مزایای زیادی دارد. این مواد چقرمگی، انعطاف‌پذیری و آسانی فرآوری درخور توجهی دارند. از طرفی، آن‌ها دارای حداقل خطر سلامتی، ارزان و به مقدار زیادی در دسترس هستند. این مزایا باعث می‌شود تا این ترکیبات برای کاربردهایی مانند خودرو و کاربردهای ساختاری ویژه، گزینه‌های مناسبی باشند. برای ساخت کامپوزیت با این الیاف، ماتریس‌های

طبقه‌بندی شدند. به دنبال این بررسی‌ها آن‌ها دریافتند، هیومین صنعتی شامل ۶۶٪ وزنی عوامل کربونیلی است. فراوانی چنین گروه‌های عاملی فرصت استفاده از محصولات جانبی هیومینی را در حوزه‌های مختلف فراهم می‌آورد [۱۹]. پژوهشگران ساختارهای متنوعی برای هیومین پیشنهاد کرده‌اند که برخی از آن‌ها در شکل ۲ نشان داده شده است.

تهیه رزین‌ها، کامپوزیت‌ها و کولیمرها برای هیومین

مواد پلیمری سنتز شده از منابع تجدیدپذیر، مانند روغن‌های گیاهی یا زیست‌توده لیگنوسلولوزی، با موفقیت پتانسیل خود را به عنوان گزینه‌های جایگزین پلیمرهای بر پایه نفت نشان داده‌اند.

به دلیل لزوم انتقال از اقتصاد خطی به اقتصاد چرخشی (circular economy)، ارزش‌دهی به پسماندهای صنعتی اهمیت زیادی یافته است. امروزه این انتقال، به دلیل گرانی و اتمام سوخت‌های فسیلی در آینده، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. از پسماندهای صنعتی که برای سنتز پلیمرها استفاده می‌شود، هیومین است. سال‌های متمادی، دانشمندان بر یافتن راهی برای جلوگیری از تشکیل هیومین در فرایندهای زیست‌پالایش تمرکز کرده‌اند.

ترکیب هیومین با پلی(فورفوریل الکل) (PFA) و تهیه کامپوزیت هیومین-PFA با الیاف سلولوزی

با توجه به اینکه ساختار هیومین از حلقه‌های فورانی تشکیل شده است، این ترکیب می‌تواند سازگاری خوب و وابستگی شیمیایی منحصر به فردی با ترکیبات فورانی، مانند فورفوریل الکل (FA)، داشته باشد. از این رو، Pin و همکاران [۲۰] افزودن هیومین، به عنوان درشت‌مونومر، به شبکه پلی(فورفوریل الکل) را به عنوان راهکار خوبی برای تولید مواد همگن و کارآمد، مطالعه و بررسی کردند.

افزودن هیومین به فرمول‌بندی پلی فورانی می‌تواند هزینه تولید رزین را کاهش دهد. فورفوریل الکل به طور غیرمستقیم از تبدیل زیست توده لیگنوسلولوزی و هیدروژن‌دارشدن فورفورال به دست می‌آید که تولید آن در بیست سال اخیر به مقدار زیادی افزایش یافته است. این مشتق فورفورال در شرایط اسیدی تمایل زیادی به پلیمرشدن دارد که موجب تشکیل پلی(فورفوریل الکل) می‌شود. زیست رزین گرماسخت PFA تا اندازه زیادی در کاربردهایی مانند رزین‌های ریخته‌گری، کامپوزیت‌ها و همچنین در چسب‌های چوب و آغشته‌سازی، به‌ویژه با توجه به مقاومت زیاد آن به زیست تخریب، استفاده می‌شود.

نقطه ضعف اصلی شبکه PFA تردی آن است، بنابراین بهبود خواص گرمامکانیکی موضوع مهمی است که باید بدان توجه شود. ترکیب با زیست ترکیبات، مانند واردکردن بخش‌های انعطاف پذیر تری گلیسرید، به طور سودمندی رفتار گرمامکانیکی PFA را بهبود می‌دهد. افزون بر این ثابت شده است، PFA می‌تواند با ترکیبات درشت مولکول ناهمگن مانند تانین یا لیگنین برهم کنش داشته باشد که از محصولات جانبی شناخته شده زیست پالایش هستند.

دلایل مستند انتخاب PFA برای ترکیب با هیومین به شرح زیرند:
۱- PFA پلیمری زیست فورانی است که ترکیب آن با هیومین موجب تشکیل رزین‌های فورانی کاملاً زیستی می‌شود.

۲- شبکه PFA طی پلیمرشدن تراکمی کاتالیز شده با اسید ایجاد می‌شود که این روش یکی از مسیرهای فرضی برای تشکیل هیومین نیز بوده است.

۳- با توجه به کاربردهای کامپوزیت، واردشدن هیومین به شبکه متراکم و دارای اتصالات عرضی PFA می‌تواند خواص گرمامکانیکی را بهبود دهد. هدف اولیه پژوهش Pin، تهیه رزین‌های گرماسخت همگن هیومین-PFA بوده است.

نتایج این پژوهش نشان داد، مقادیر زیادی از هیومین (۵۵٪ w/w یا ۷۵٪ w/w) را می‌توان به طور موفقیت آمیزی به شبکه گرماسخت پلی فورانی وارد کرد که راه حل خوبی برای دست یابی به رزین‌های

گرماسخت و گرمانرم متنوعی استفاده شده است. ماتریس‌های گرمانرم استفاده شده متداول شامل پلی پروپیلن (PP)، پلی اتیلن (PE) و پلی استیرن (PS) هستند. پلی استرها، اپوکسیدها و رزین‌های فنولی نیز به مقدار زیاد به عنوان رزین گرماسخت به کار رفته‌اند. استفاده از زیست مواد جایگزین مانند پلی لاکتیک اسید (PLA) و پلی هیدروکسی آلکانوات (PHA) نیز مطالعه شده است. در سال‌های اخیر ماتریس‌های زیستی جدید، مانند گرمانرم‌های بر پایه نشاسته یا ماتریس‌های گرماسخت بر پایه دانه سویا نیز بررسی شده‌اند. با این حال، در بیشتر کاربردهای صنعتی از رزین‌های پایه نفتی استفاده می‌شود.

در کامپوزیت‌های الیاف طبیعی، مشکل اصلی کمبود چسبندگی در سطح مشترک به هنگام استفاده از ماتریس‌های آب‌گریز با الیاف طبیعی بسیار آب‌دوست است. برهم‌کنش‌های خوب در سطح مشترک، نقش اساسی در تعیین خواص نهایی کامپوزیت‌ها دارند که در بردارنده انتقال خوب تنش است. با جلوگیری از جذب آب از محیط اطراف، الیاف طبیعی در برابر محیط محافظت می‌شوند که این مسئله باعث کاهش چشمگیر افت خواص نهایی می‌شود. برای غلبه بر مشکل کمبود چسبندگی، باید از روش‌های معمول افزایش چسبندگی بین دو فاز نظیر اصلاح شیمیایی سطح ماتریس-الیاف با استفاده از عوامل جفت‌کننده یا با استفاده از پیوندزنی مولکول‌های کوچک با گروه‌های شیمیایی آب‌دوست استفاده شود. روش احتمالی دیگر استفاده از ماتریس‌های زیستی است که می‌توانند به خوبی با گروه‌های آب‌دوست در الیاف طبیعی برهم‌کنش داشته باشند. به عنوان مثال، استفاده از پروتئین سویای جداسازی شده به عنوان ماتریس، به ایجاد کامپوزیت‌های الیاف طبیعی با چسبندگی بسیار خوب بین سطوح مشترک منجر می‌شود.

استفاده از هیومین برای تهیه این کامپوزیت‌ها منجر به مزیت‌های متعددی می‌شود:

- ترکیب ماتریس هیومین با الیاف طبیعی، که یکی از زمینه‌های پژوهشی بسیار جذاب امروزی است، تهیه کامپوزیت‌های کاملاً سبز را ممکن می‌سازد.

- گروه‌های عاملی موجود در هیومین، احتمال به دست آوردن پیوستگی بسیار خوب با الیاف طبیعی را ممکن می‌سازد که مشکل مربوط به سازگاری را حل می‌کند.

- استفاده از هیومین به عنوان رزین کاملاً متناسب با مفهوم ارزش‌دهی به محصولات جانبی است که موجب فراهم آوردن محصولات با ارزش از این مواد می‌شود.

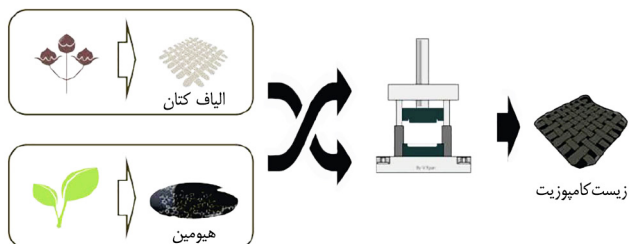
سولفوریک اسید یا مالئیک انیدرید به‌عنوان آغازگر استفاده شود، رفتار متفاوتی مشاهده می‌شود.

این پژوهشگران بدین نتیجه دست یافتند که ترکیب مقادیر زیادی از هیومین در رزین‌های PFA به همراه الیاف-ماتریس‌های سلولوزی به تشکیل زیست‌کامپوزیت‌ها منجر می‌شود که پتانسیل زیادی برای کاربردهای ساختمانی مانند انواع کف‌پوش‌ها، دیوارپوش‌ها و غیره دارند. در حقیقت مواد ساختمانی تجدیدپذیر تهیه می‌شوند، زیرا افزون بر مزایای فناورانه، قیمت هیومین در مقایسه با فورفوریل الکل به مقدار درخور ملاحظه‌ای کمتر است. الیاف و ماتریس‌های لیگنوسلولوزی متفاوتی با رزین‌های هیومین آغشته شده‌اند که به تشکیل کامپوزیت‌های جالب توجهی منجر شده است (شکل ۳).

تهیه کامپوزیت کاملاً سبز از رزین هیومین و الیاف کتان

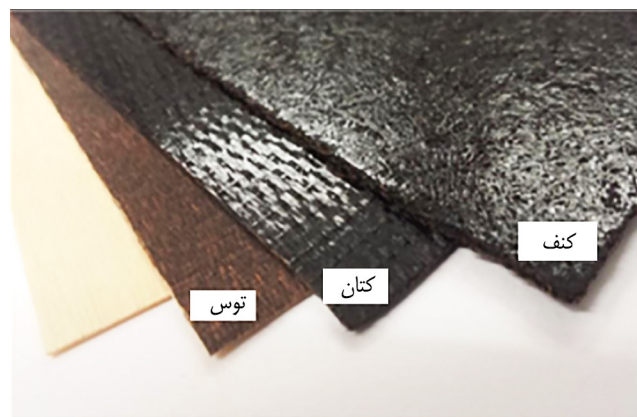
Sangregorio و همکاران برخی از خواص فیزیکی-شیمیایی اصلی هیومین را بررسی کردند که نشان‌دهنده قابلیت این ترکیب برای ایجاد اتصالات عرضی در شرایط مختلف است [۲۲]. آن‌ها نشان دادند، برحسب شرایط عمل‌آوری استفاده‌شده، به‌دست آوردن پلیمر گرماسخت با خواص مختلف امکان‌پذیر است.

الیاف کتان گروهی از مواد تجدیدپذیر هستند که در تهیه زیست‌کامپوزیت‌ها استفاده می‌شوند. در این مطالعه، ابتدا هیومین خام صنعتی در دمای ۱۲۰ °C و در مجاورت پاراتولون سولفونیک اسید، به‌عنوان کاتالیزگر اسیدی، به مدت ۲۴ h عمل‌آوری گرمایی شد. در این شرایط اتصالات عرضی در رزین به‌وجود می‌آید و دمای انتقال شیشه‌ای آن به مقدار درخور توجهی افزایش می‌یابد. این زیست‌پلیمر گرماسخت، به‌عنوان ماتریس در کامپوزیت‌های الیاف کتان آزمایش شده و بدین وسیله تهیه کامپوزیت‌های ۱۰۰٪ زیستی امکان‌پذیر شده است (شکل ۴). کامپوزیت‌ها با قالب‌گیری فشاری تهیه شدند. با اعمال شرایط مختلف، موادی با دمای انتقال شیشه‌ای و خواص مکانیکی متفاوت به‌دست آمدند. پس از تهیه



شکل ۴- نمایی از تشکیل کامپوزیت ۱۰۰٪ زیستی از هیومین و الیاف کتان [۲۲].

بسیار ارزان‌تر است. سامانه‌های همگن شامل پلی(فورفوریل الکل) و هیومین از راه پلیمرشدن کاتالیزشده با اسید تهیه شده‌اند. رزین‌های هیومین-PFA گرانبه‌تری کمی دارند و با آغشته‌سازی پرکننده سلولوزی با آن‌ها و پس از پخت نهایی، کامپوزیت‌هایی با اتصالات عرضی تشکیل می‌شوند. استحکام کششی کامپوزیت‌های برپایه هیومین-PFA دو برابر بیش از کامپوزیت‌های حاصل از PFA خالص یا کامپوزیت‌های لیگنین-PFA است. اتصال هیومین باعث کاهش تردی ماتریس فورانی می‌شود که یکی از بزرگ‌ترین معایب کامپوزیت‌های PFA خالص است و باعث افزایش پیوندها در سطح مشترک با الیاف سلولوز می‌شود. مشاهدات SEM که در توافق با داده‌های آزمون کشش بودند، حاکی از بیشتربودن شکست الیاف در کامپوزیت‌های هیومین-PFA نسبت به سایر کامپوزیت‌هاست. در پژوهشی دیگر در سال ۲۰۱۶ Mija و همکاران امکان استفاده از هیومین صنعتی حاصل از فرایند آب‌گیری فروکتوز در حلال متانول و در مجاورت کاتالیزگر اسیدی را به‌عنوان جزء تشکیل‌دهنده رزین بررسی کردند [۲۱]. در قسمت اول این مطالعه نشان داده شد، شناسایی مناسب هیومین از نظر حل‌پذیری، رفتار جریان و مقاومت گرمایی، به‌منظور یافتن پارامترهای بهینه فراوری محلول‌های هیومین و نیز مخلوط‌های واکنش‌پذیر کمکی برای آغشته‌سازی یا تهیه کامپوزیت‌ها، ضروری است. در قسمت دوم پژوهش، نمای کوتاهی از ساختارهای شیمیایی پس از واکنش کمکی با PFA فورانی داده شده است. کار قبلی Pin و همکاران [۲۰] نشان داد، چسبندگی سطحی قوی بین الیاف سلولوزی و رزین‌های هیومین وجود دارد. همچنین، هیومین با بهبود چسبندگی سطحی بین سلولوز و رزین‌های برپایه پلی(فورفوریل الکل) و مستقل از آغازگر استفاده‌شده، مدول و استحکام کششی رزین‌های PFA خالص را بهبود می‌دهد. این مطالعه نشان داد، زمانی که از



شکل ۳- چوب و الیاف نساجی مختلف آغشته‌شده با هیومین [۲۱].

توسعه مواد نوحاسته برای کاربردهای مختلف با استفاده از مونومرهای کمکی دوست دار محیط زیست، ارزان قیمت و غیرسمی است. بدین منظور، تردی ذاتی شبکه‌های هیومین باید برطرف شود، زیرا استفاده از آن‌ها را در بسیاری از کاربردهای صنعتی محدود می‌سازد. شبکه‌های هیومین دارای اتصالات عرضی درونی تنها تغییر شکل اندکی را تاب می‌آورند و به آسانی می‌شکنند. راهبرد به‌کاررفته برای ایجاد سفتی در رزین‌های هیومین پلی‌فورانی شکننده، ایجاد اصلاحات شیمیایی در ساختار بنیادی آن‌هاست. با وارد ساختن بخش‌های انعطاف‌پذیرتر، با استفاده از کولیمر شدن هیومین با زنجیرهای انعطاف‌پذیرتر مانند اترهای دی‌گلیسیدیل آلیفاتیک، این امر محقق می‌شود. افزون بر این، اصلاحات شیمیایی مزبور می‌تواند موجب کاهش چگالی اتصالات عرضی ذاتی هیومین شود. برای تولید شبکه چقرمه، برخی الزامات وجود دارد. در وهله اول، باید سازگاری خوبی بین ماتریس هیومین و گلیسیدیل‌ها وجود داشته باشد. بدین معنی که لازم است، هر دو جزء پیش از پخت کاملاً امتزاج‌پذیر باشند. افزون بر این، هیومین باید با گلیسیدیل‌ها واکنش دهد تا اتصالات شیمیایی بین بهبوددهنده (گلیسیدیل‌ها) و ماتریس (هیومین) به وجود آید.

ساخت گرماسخت‌های زیستی با استفاده از هیومین و فلوروگلوکوسینول گلیسیدیل‌دار شده

امروزه، بسیاری از رزین‌های اپوکسی از دی‌گلیسیدیل اتر بیس فنول A (DGEBA) به‌دست می‌آیند که ترکیب پایه نفتی و سرطان‌زاست. از آنجا که این ترکیب می‌تواند در اثر آب‌کافت گرماسخت‌های اپوکسی در محیط رها شود، لازم است تا با زیست‌ترکیبات ایمن جایگزین شود. استفاده از زیست‌پلیمرهای اپوکسی به جای DGEBA دو مزیت جایگزینی بیس فنول A و استفاده از منابع تجدیدپذیر را به همراه دارد.

در سال ۲۰۱۹ گروهی از پژوهشگران در فرانسه، واکنش هیومین با تری‌گلیسیدیل اتر فلوروگلوکوسینول (TGPh) را در مجاورت N,N' -بنزیدیل‌دی‌متیل‌آمین (BDMA) به‌عنوان کاتالیزگر بازی و $6,6'$ -تریس(دی‌متیل‌آمینومتیل) فنول، به‌عنوان شتاب‌دهنده، بررسی کردند [۲۳]. TGPh مونومر اپوکسی زیستی است که از فلوروگلوکوسینول استخراج شده از جلبک‌ها، به‌دست می‌آید. TGPh از واکنش فلوروگلوکوسینول با اپی‌کلروهیدرین در مجاورت بنزیدیل تری‌اتیل‌آمونیم کلرید، مطابق شکل ۵، تهیه می‌شود. این پژوهشگران نشان دادند، کولیمر شدن از راه تشکیل پیوندهای اتری انجام شده است. انواع ایجاد اتصالات عرضی احتمالی در شرایط

کامپوزیت، مدول کشسانی و تنش در نقطه شکست نمونه ارزیابی شد. نتایج به‌دست آمده نشانگر افزایش چشمگیری در خواص مکانیکی این کامپوزیت نسبت به نوع دارای الیاف کتان خام بود. تصویر SEM نمونه شکسته‌شده پس از آزمون کشش نشان می‌دهد، الیاف آب‌دوست در رزین ماتریس به‌طور همگن جایگیری شده‌اند، در نتیجه به ایجاد برهم‌کنش خوبی میان فازها منجر شده است. بهبود درخور توجه خواص مکانیکی نیز در واقع به توزیع یکنواخت رزین روی الیاف و پیوستگی متقابل آن‌ها مربوط است. خواص کششی خوبی با آزمون کشش و تجزیه مکانیکی دینامیکی (DMA) اندازه‌گیری شده است. در نهایت، بررسی متمرکز رفتار جذب آب کامپوزیت توسط Sangregorio و همکاران نشان داد، خصلت آب‌گریزی کامپوزیت هیومین در مقایسه با الیاف کتان بسیار بیشتر است.

در این پژوهش، برای اولین بار تهیه کامپوزیت همگن و پایدار الیاف کتان-هیومین با قالب‌گیری فشاری گزارش شده است. هیچ رزین یا سازگارکننده دیگری در تهیه این نوع کامپوزیت استفاده نشد.

تهیه کولیمر با استفاده از هیومین و رزین‌های اپوکسی

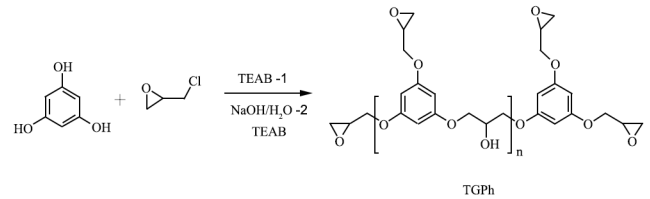
از ویژگی‌های مشترک هیومین‌ها، به‌عنوان مواد گرماسخت پلی‌فورانی، تردی ذاتی بوده که نتیجه مستقیم ساختار شبکه‌ای آن‌هاست. شبکه‌های هیومین که دارای اتصالات عرضی داخلی هستند، تغییر شکل ناچیزی دارند و خیلی راحت می‌شکنند. این ویژگی استفاده از آن‌ها را در بسیاری از کاربردهای صنعتی محدود می‌سازد. بدین دلیل، استفاده از راهبرد کولیمر شدن، از راه ترکیب هیومین با اترهای آلیفاتیک بر پایه اپوکسید، به‌عنوان روشی برای افزایش چقرمگی هیومین‌ها استفاده شده است.

رزین‌های اپوکسی طبقه‌ای از پلیمرهای گرماسخت هستند که به‌دلیل تنوع بسیار خوبی از ویژگی‌ها مانند چسبندگی، عملکرد مکانیکی، مقاومت گرمایی و پایداری در برابر محیط‌های شیمیایی، به‌طور گسترده استفاده می‌شوند. امروزه، مونومرهای اپوکسی را می‌توان از روغن‌های گیاهی یا سایر زیست‌مواد اولیه تهیه کرد. ترکیب مونومرهای اپوکسی سازگار با محیط زیست با هیومین، امکان تولید کولیمرهای با ارزش افزوده زیاد را فراهم می‌کند. ورود ساختارهای فورانی به شبکه‌های پلیمری باعث بهبود چقرمگی و ایجاد پایداری گرمایی زیادی در گرماسخت‌های اپوکسی می‌شود. هدف از تهیه کولیمرهای هیومینی، نه تنها ارزش‌دهی به محصولات جانبی هیومینی حاصل از زیست‌پالایش است، بلکه

عامل دار کردن سطح و غیره استفاده می‌شود. گلیسرول که محصول جانبی حاصل از تصفیه زیست‌دیزل است، می‌تواند به شکل اصلی یا پس از اصلاحات شیمیایی، به عنوان مونومر در سنتز پلیمرها و مواد به کار رود.

هر دو اصلاح‌کننده شیمیایی استفاده شده برای ساختار هیومین، یعنی PEGDE و GDE، غیرسمی بوده و در کاربردهای زیست‌پزشکی استفاده می‌شوند. همچنین، آن‌ها با ایجاد اتصالات عرضی با ساختارهای مدنظر، پتانسیل خوبی برای تولید مواد دارند. افزون بر این، به دلیل گرانروی و جرم مولی نسبتاً کم، این دو ترکیب گزینه‌های خوبی برای اصلاح ساختار هیومین هستند. در پژوهش Mija، در واکنش پلیمرشدن از N,N'-دی‌متیل‌بنزیل آمین (BDMA) به عنوان آغازگر استفاده شده است. سازوکار پیشنهادی برای این واکنش در شکل ۷ نشان داده شده است.

به منظور دست‌یابی به درک اساسی از کولیمیرهای به دست آمده، ساختار، رفتار و خواص آن‌ها با فن‌هایی مانند FTIR، شکل‌شناسی، DSC، TGA، DMA و آزمون کشش بررسی شده است. این بررسی‌ها نتایج بسیار مهمی را نشان دادند: کولیمیرهای هیومین به دست آمده دارای ویژگی الاستومری و انعطاف‌پذیر هستند. این انعطاف‌پذیری در شکل ۸ نشان داده شده است. کرنش کششی در نقطه شکست این کولیمرها به حدود ۶۰٪ می‌رسد که از نظر کاربرد هیومین به عنوان ماده ساختاری، مزیت بسیار مهمی است. این اولین گزارش درباره سنتز کولیمیرهای الاستومری برپایه هیومین است که راه را برای استفاده از این مواد نوظهور در کاربردهای صنعتی هموار می‌کند.

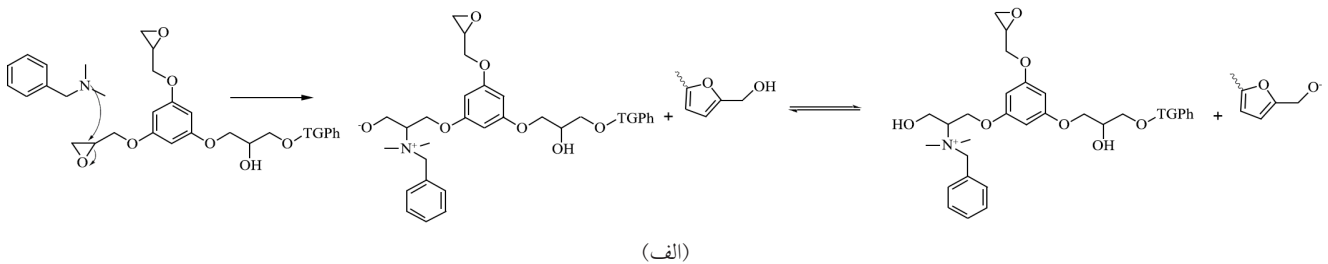


شکل ۵- نمایی از سنتز TGPh از فلوروگلوکوسینول و اپی کلروهیدرین [۲۳].

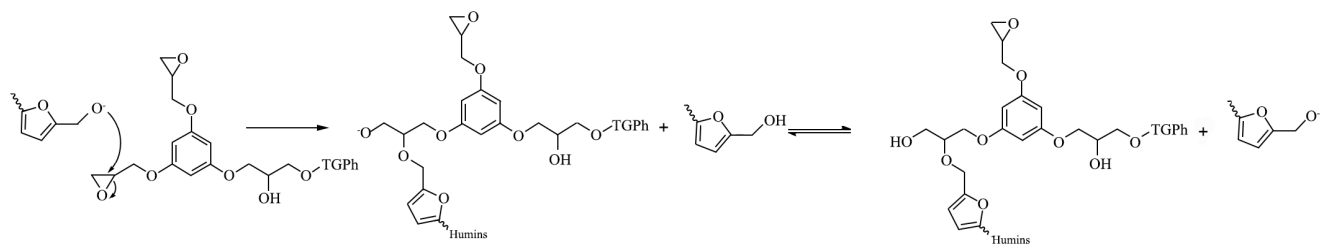
مختلف واکنش مطالعه شده است. خواص گرمامکانیکی کامپوزیت حاصل بررسی نشده است. ساختار محصول به دست آمده از واکنش کولیمیرشدن با استفاده از فنون ATR-FTIR و NMR بررسی و اتصال بین دو سامانه توضیح داده شده است. این پژوهشگران نشان داده‌اند، پخت رزین از راه تشکیل پیوند بین گروه‌های عاملی هیدروکسی هیومین و اپوکسیدهای فلوروگلوکوسینول (مطابق شکل ۶) انجام می‌گیرد.

شبکه‌های پلی‌فورانی دارای اتصالات عرضی با خواص الاستومری برپایه هیومین

به منظور اصلاح شیمیایی ساختار پایه هیومین، Mija و همکاران [۲۴] دو اتر دی‌گلیسیدیل آلیفاتیک، پلی‌اتیلن گلیکول دی‌گلیسیدیل اتر (PEGDE) و گلیسرول-۳،۱-دی‌گلیسیدیل اتر (GDE) را برای کولیمیرشدن با هیومین انتخاب کردند. پلی‌اتیلن گلیکول (PEG) ترکیب غیرسمی بوده که توسط سازمان غذا و داروی آمریکا (FDA) تایید شده است. بنابراین، در کاربردهای مختلف بسیاری مانند پژوهش‌های زیست‌پزشکی، رهایش دارو،

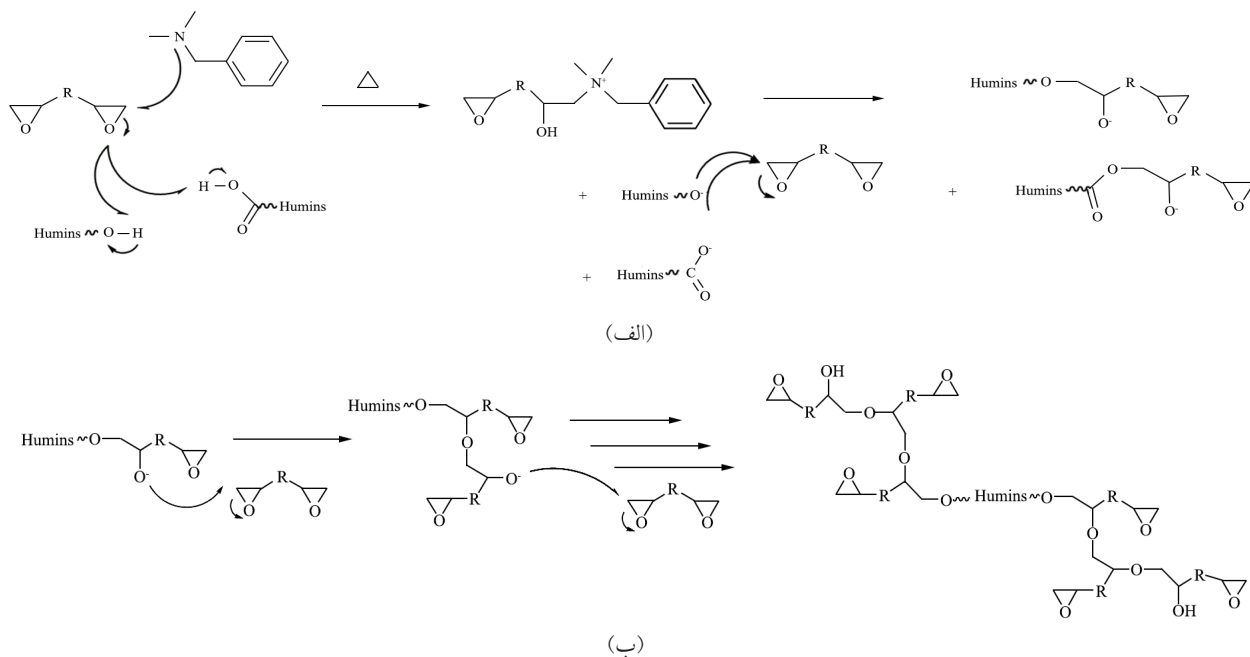


(الف)



(ب)

شکل ۶- سازوکار پیشنهادی برای واکنش هیومین و TGPh: (الف) مرحله آغاز و (ب) مرحله انتشار [۲۳].



شکل ۷- خلاصه‌ای از برهم کنش‌های احتمالی میان هیومین، دی‌اپوکسیدهای آلیفاتیک و BDMA [۲۴].

به عنوان سخت‌کننده رایج Capcure 3-800 به فرمول‌بندی اضافه شد. این ترکیب به عنوان سخت‌کننده صنعتی دمای کم به فروش می‌رسد. از مشخصه‌های اصلی آن عدم نیاز به استفاده از آغازگر بر پایه آمین نوع سوم است. این ویژگی اجازه می‌دهد، مفهوم مواد دوست‌دار محیط زیست بیشتر محقق شود. زیرا به کاتالیزگر-آغازگر نیازی نیست. ساختار شیمیایی ELO و Capcure 3-800 در شکل ۹ نشان داده شده است.

به منظور بهینه‌سازی حداکثر مقدار هیومین، نسبت‌های مختلفی از هیومین-ELO-Cap بررسی شدند. بررسی‌های ساختاری فرایند کوپلیمر شدن، نشانگر تشکیل نوعی زیست‌رزین ترپلیمر بود. در پژوهش یادشده، خواص گرمامکانیکی زیست‌رزین حاصل مطالعه شد تا بر قابلیت آن برای تولید مواد با پتانسیل کاربرد صنعتی، تاکید شود. خواص گرمامکانیکی با رثومتی، تجزیه دینامیکی مکانیکی (DMA)، آزمون‌های سختی و مقاومت گرمایی این پلیمرها با گرماوزن‌سنجی (TGA) بررسی شدند. زیست‌رزین‌هایی تا ۶۰٪ دارای هیومین ساخته شدند. با احتساب سهم ELO زیستی در رزین نهایی، مقدار زیست‌رزین‌ها تا حدود ۷۰٪ وزنی به دست آمد. پایداری گرمایی رزین‌ها خوب گزارش شد. سختی ماده حاصل قابل کنترل بوده و در زیست‌رزین سنتزی، مقدار سختی بین Shore A ۶۴ و Shore D ۴۹، از الاستومر تا گرماسخت صلب، به دست آمد. این نوع از مواد مطابق با اصول اقتصاد چرخشی هستند که در آن، محصولات جانبی به عنوان جزئی از مواد با ارزش

گرماسخت‌های بر پایه هیومین و روغن بزرک (تخم کتان) اپوکسیددارشده

در سال‌های اخیر، تولید زیست‌مواد با به کارگیری روغن‌های گیاهی اپوکسیددارشده بسیار رایج شده است. روغن‌های گیاهی به دلیل در دسترس بودن و تنوع جهانی، مواد شیمیایی باارزشی برای تولید ترکیبات کارآمد هستند. به عنوان مثال، روغن تخم کتان اپوکسیددارشده (ELO) به عنوان جزء اصلی برای رزین‌های گرماسخت با ایجاد

اتصالات عرضی با انیدریدها به کار رفته است [۲۵]. با در نظر گرفتن نتایج پژوهش‌های انجام شده در این زمینه، Licsandru و Mija قدم بعدی این پژوهش‌ها، یعنی راهبرد طراحی و ساخت زیست‌رزین بر پایه هیومین و ELO را مطرح کردند [۲۶]. به منظور کوپلیمر شدن دو محصول، یک جزء سوم،



شکل ۸- انعطاف‌پذیری کوپلیمرهای بر پایه هیومین [۲۴].

است. اسفنج‌های هیومین ساختار متخلخل مناسبی دارند که ممکن است، نقش مهمی در کاربردهای آینده در زمینه‌های شناخته شده مانند حذف آلاینده‌ها از آب، بستر کاتالیزگر، مواد الکتروود و کاربردهای انرژی داشته باشند که مزیت آشکاری برای محصولات جانبی زیست‌پالایش است.

سازوکار تشکیل اسفنج با ترکیبی از تجزیه و تحلیل‌های گرمایی و رئولوژیکی بررسی شد. پارامترهای موثر بر تشکیل اسفنج بررسی و بهینه‌سازی شدند. اسفنج تشکیل شده با روش کنترل شده دارای سلول‌های بسته و/یا باز بوده که قطر سلول‌ها بین ۰/۲ mm تا ۳/۵ mm بود.

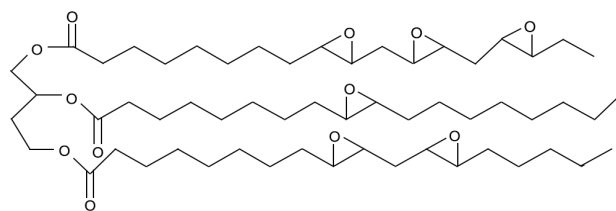
سنتز چسب هیومین-فنول فرمالدهید

چسب فنول فرمالدهید (PF) از پرکاربردترین چسب‌های چوب است. روش‌های معمول تهیه چسب PF هنوز متکی بر فنول پایه‌نفتی است که از موانع اصلی تهیه چسب‌های PF به روش سبز است. اخیراً، به‌کاربردن منابع فنولی جایگزین و ارزان برای تهیه رزین PF مورد توجه قرار گرفته است. منابع تجدیدپذیر، مانند لیگنین و روغن‌های تفکافت زیست‌توده، برای جایگزینی فنول نفتی در تهیه چسب PF، به‌کار گرفته شده‌اند. همانند لیگنین، هیومین پلیمر کم‌ارزشی است که می‌تواند در محلول‌های قلیایی تجزیه و حل شود. خاصیت محلول‌بودن هیومین در شرایط قلیایی نشان می‌دهد که می‌توان از آن به‌عنوان منبع جایگزین برای تهیه مواد شیمیایی با ارزش افزوده زیاد استفاده کرد.

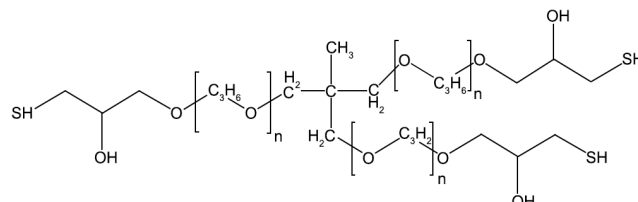
در سال ۲۰۱۷ گروهی از پژوهشگران سنتز چسب هیومین-فنول فرمالدهید (HPFA) را گزارش کردند [۲۸]. بدین منظور، ابتدا هیومین از راه فرایند هیدروگرمایی، برای به‌دست‌آوردن محصولات محلول قلیایی که عمدتاً متشکل از رزین‌های فنولی بوده، به‌کار رفته است. محصولات محلول قلیایی سپس با جایگزینی جزئی گروه‌های فنولی با فرمالدهید واکنش داده و چسب‌های هیومین-فنول فرمالدهید (HPFA) به‌دست آمدند. طبق اظهار این پژوهشگران، خواص فیزیکی شیمیایی HPFA شامل گرانروی، استحکام پیوند، pH، مقدار فرمالدهید و فنول آزاد و مقدار جامد مطابق با استاندارد مرتبط است.

نتیجه‌گیری

با توجه به قیمت به‌نسبت زیاد و اتمام سریع سوخت‌های فسیلی،



(الف)



(ب)

شکل ۹- ساختار شیمیایی: (الف) روغن بزرک اپوکسیددار شده (ELO) و (ب) Capcure 3-800 [۲۶].

افزوده، کاربرد جدیدی پیدا می‌کنند.

تهیه اسفنج‌های صلب مشتق شده از هیومین

هیومین حاصل از فرایندهای صنعتی ساختار بسیار پیچیده‌ای دارد و به‌عنوان ماتریسی پیچیده در نظر گرفته می‌شود. افزون بر اولیگومرهای هیومین، سایر ترکیبات شیمیایی موجود در حین فرایند صنعتی ACD در محیط (مانند حلال‌ها، محصولات، محصولات جانبی و کاتالیزگر) نیز در ماتریس به دام می‌افتند. بنابراین، واکنش به مواد ناهمگن و بسیار پیچیده‌تری منجر می‌شود. از طرفی، خالص‌سازی چنین محصولات جانبی پیش از کاربرد واقعی آن‌ها به‌عنوان ماده خام اولیه، مطلوب نیست. زیرا زمانبر، اغلب دست‌نیافتنی و در مقیاس صنعتی از نظر اقتصادی مقرون‌به‌صرفه نیست.

در سال ۲۰۱۸ گروهی از پژوهشگران دانشگاه Nice تهیه اسفنج‌های هیومین را با فرایند گرمادهی ساده، بدون نیاز به هیچ‌گونه عمل‌آوری قبلی با کنترل زیاد شکل‌شناسی، تخلخل و مقدار کربن، گزارش کرده‌اند [۲۷]. در روش ارائه‌شده این پژوهشگران، نیازی به جداسازی یا خالص‌سازی هیومین نیست و می‌توان آن را به‌طور مستقیم روی هیومین صنعتی به‌کار برد. با استفاده از مزیت وجود گروه‌های عاملی هیدروکسی، آلدهید، کتون و اسید، این پژوهش برای دست‌یابی به واکنش‌های ایجاد اتصالات عرضی بین ساختاری هدایت شد که موجب تشکیل مواد متخلخل گرماسخت می‌شود. این پژوهشگران نشان دادند، با استفاده از عمل‌آوری گرمایی ساده در دمای بیش از ۱۸۰ °C، به‌دست‌آوردن گرماسخت‌های متخلخل، با خواص قابل تنظیم، فقط با شروع از هیومین صنعتی خام ممکن

افزون بر مزیت حرکت به سمت اقتصاد چرخشی، موادی با مقدار زیاد کربن زیست‌پایه و هزینه کمتر تولید شوند. در این مقاله، ضمن معرفی هیومین و ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن، کاربردهای مختلف گزارش شده برای این ترکیب، در زمینه تولید رزین‌ها، کامپوزیت‌ها و کاپلیمرهای با مقدار زیاد کربن زیست‌پایه ارائه شد. همچنین برخی از سایر کاربردها، از جمله استفاده از هیومین در تهیه اسفنج‌ها و چسب‌ها نیز مرور شد. طبق گزارش‌های ارائه شده در تمام این کاربردها، خواص کامپوزیت‌ها و کاپلیمرهای تهیه شده تا اندازه زیادی بهبود یافته است.

مراجع

- Patil S.K.R., Heltzel J., and Lund C.R.F., Comparison of Structural Features of Humins Formed Catalytically from Glucose, Fructose, and 5-Hydroxymethylfurfuraldehyde, *Energy Fuels*, **26**, 5281-5293, 2012.
- Zandvoort I.V., Towards the Valorization of Humin By-products: *Characterization, Solubilization and Catalysis*, PhD Thesis, Utrecht University, March 2015.
- Mulder G.J., Untersuchungen über die Humussubstanzen, *J. Prakt. Chem.*, **21**, 203-240, 1840.
- Hayes D.J., Ross J.M., Hayes H.B., and Fitzpatrick S.W., *In Biorefineries-Industrial Processes and Products*, Kamm B., Gruber P.R., and Kamm M. (Eds.), John Wiley and Sons, New York, 139-164, 2006.
- Kußer B.F.M. and van der Baan H.S., The Influence of the Initial and Catalyst Concentrations on the Dehydration of D-fructose, *Carbohydr. Res.*, **54**, 165-176, 1977.
- Weingarten R., Cho J., Xing R., Conner W.C., and Huber G.W., Kinetics and Reaction Engineering of Levulinic Acid Production from Aqueous Glucose Solutions, *ChemSusChem*, **5**, 1280-1290, 2012.
- Yang G., Pidko E.A., and Hensen E.J.M., Mechanism of Brønsted Acid-catalyzed Conversion of Carbohydrates, *J. Catal.*, **295**, 122-132, 2012.
- Hoang T.M.C., Lefferts L., and Seshan K., Valorization of Humin Based Byproducts from Biomass Processing-A Route to Sustainable Hydrogen, *ChemSusChem*, **6**, 1651-1658, 2013.
- Kang S., Zhang G., Yang Q., Tu J., Gao X., Qin F.G.F., and Xu Y., A New Technology for Utilization of Biomass Hydrolysis Residual Humins for Acetic Acid Production, *BioResources*, **11**, 9496-9505, 2016.
- Kang S., Lin X., Jiang S., Peng Z., Lu Y., Guo J., Li J., and Zeng W., Valorization of Humins by Phosphoric Acid Activation for Activated Carbon Production, *Biomass Convers. Biorefin.*, **8**, 889-897, 2018.
- Agarwal S., van Es D., and Heeres H.J., Catalytic Pyrolysis of Recalcitrant, Insoluble Humin Byproducts from C6-Sugar Biorefineries, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **123**, 134-143, 2017.
- van Zandvoort I., Wang Y., Rasrendra C.B., van Eck E.R.H., Bruijninx P.C.A., Heeres H.J., and Weckhuysen B.M., Formation, Molecular Structure, and Morphology of Humins in Biomass Conversion: Influence of Feedstock and Processing Conditions, *ChemSusChem*, **6**, 1745-1758, 2013.
- Sumerskii I.V., Krutov S.M., and Zarubin M.Ya., Huminlike Substances Formed Under the Conditions of Industrial Hydrolysis of Wood, *Russ. J. Appl. Chem.*, **83**, 320-327, 2010.
- Patil S.K.R. and Lund C.R.F., Formation and Growth of Humins via Aldol Addition and Condensation during Acid Catalyzed Conversion of 5-Hydroxymethylfurfural, *Energy Fuels*, **25**, 4745-4755, 2011.
- Cheng Z., Everhart J., Tsilomelekis G., Nikolakis V., Saha B., and Vlachos D., Structural Analysis of Humins Formed in the Brønsted Acid Catalyzed Dehydration of Fructose, *Green Chem.*, **20**, 997-1006, 2018.
- Zandvoort I., van Koers E.J., Weingarth M., Bruijninx

- P.C.A., Baldus M., and Weckhuysen B.M., Structural Characterization of ^{13}C -Enriched Humins and Alkali-Treated ^{13}C Humins by 2D Solid-State NMR, *Green Chem.*, **17**, 4383-4392, 2015.
17. Filiciotto L., *Structural Insights and Valorization of Humins: A Catalytic Approach*, PhD Thesis, University of Cordoba, September 2019.
18. Hoang T.M.C., van Eck E.R.H., Gardeniers J.G.E., Lefferts L., and Seshan K., Humin Based By-products from Biomass Processing as a Potential Carbonaceous Source for Synthesis Gas Production, *Green Chem.*, **17**, 959-972, 2015.
19. Constant S., Lancefield C.S., Weckhuysen B.M., and Bruijninx P.C.A., Quantification and Classification of Carbonyls in Industrial Humins and Lignins by ^{19}F NMR, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **5**, 965-972, 2017.
20. Pin J.M., Guigo N., Mija A., Vincent L., Sbirrazzuoli N., and van der Waal J.C., Valorization of Biorefinery Side-Stream Products: Combination of Humins with Polyfurfuryl Alcohol for Composite Elaboration, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2**, 2182-2190, 2014.
21. Mija A., van der Waal J.C., Pin J.M., Guigo N., and de Jong E., Humins as Promising Material for Producing Sustainable Carbohydrate-derived Building Materials, *Constr. Build. Mater.*, **139**, 594-601, 2017.
22. Sangregorio A., Guigob N., van der Waala J.C., and Sbirrazzuolib N., All 'Green' Composites Comprising Flax Fibres and Humins' Resins, *Compos. Sci. Technol.*, **171**, 70-77, 2019.
23. Cantarutti C., Dinu R., and Mija A., Biorefinery By-products and Epoxy Biorenewable Monomers: A Structural Elucidation of Humins and Triglycidyl Ether of Phloroglucinol Crosslinking, *Biomacromolecules*, **21**, 517-533, 2020.
24. Dinu R. and Mija A., Cross-linked Polyfuran Networks with Elastomeric Behaviour Based on Humin Biorefinery By-products, *Green Chem.*, **21**, 6277-6289, 2019.
25. Boquillon N., Use of an Epoxidized Oil-based Resin as Matrix in Vegetable Fibers-Reinforced Composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 4037-4043, 2006.
26. Licsandru E. and Mija A., From Biorefinery by-Product to Bioresins. Thermosets Based on Humins and Epoxidized Linseed Oil, *Cellul. Chem. Technol.*, **53**, 963-969, 2019.
27. Tosi P., van Klink G.P.M., Celzard A., Fierro V., Vincent L., Jong E.D., and Mija A., Auto-Crosslinked Rigid Foams Derived from Biorefinery Byproducts, *ChemSusChem*, **11**, 2797-2809, 2018.
28. Shimin K., Jinxia F., Gang Z., Wentao Z., Huibin Y., and Yongjun X., Synthesis of Humin-Phenol-Formaldehyde Adhesive, *Polymers*, **9**, 373-382, 2017.