

بررسی ویژگی‌های کربن متخلخل تهیه شده از لیگنین اصلاح شده برای حذف فلز سرب

رضا پوربابا^۱

علی عبدالخانی^{۲*}

علی مراد رشیدی^۳

^۱ دانشجوی دکترای مهندسی صنایع خمیر و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

^۲ دانشیار، رشته مهندسی صنایع خمیر و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

^۳ استاد، مرکز توسعه علوم و فن‌آوری‌های نانوکربن، پردیس پژوهشی و توسعه صنایع پایین‌دستی نفت، پژوهشگاه صنعت نفت ایران، تهران، ایران

مسئول مکاتبات:

abdolkhani@ut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۷/۰۲

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۸/۱۸

چکیده

لیگنین به عنوان پلیمر آروماتیک موجود در چوب، با دارا بودن مقدار کربن بالای ۶۰ درصد یک پیش ماده کربنی ارزان قیمت و در دسترس برای سنتز جاذب آلاینده‌های زیست‌محیطی هست. سنتز کربن متخلخل از لیگنین با استفاده از روش فعال‌سازی شیمیایی نیازمند مصرف مقدار زیادی عامل فعال‌ساز هست که منجر به بروز مشکلاتی در فرآیند تولید می‌شود. در این تحقیق به بررسی اثر افزودن آکرلیک اسید به لیگنین در طی فرآیند هیدروترمال برای کاهش مصرف پتاسیم هیدروکسید در طی فرآیند تولید کربن متخلخل از لیگنین پرداخته شد. نتایج نشان داد که افزودن آکرلیک اسید به لیگنین در طی فرآیند هیدروترمال، منجر به افزایش مساحت سطح از $283 \text{ m}^2/\text{g}$ به $653 \text{ m}^2/\text{g}$ شده است. همچنین عملکرد جذب فلز سرب نشان داد که حداکثر ظرفیت جذب سرب 196 mg/g توسط کربن متخلخل سنتز شده است.

واژگان کلیدی: لیگنین، کربن متخلخل، سرب، جذب، آلودگی آب.

مقدمه

که پس‌اب حاصل از فعالیت کارخانه‌های این صنایع به‌طور مستمر به منابع آب شیرین تخلیه می‌شود. سرب به عنوان یک فلز سنگین بسیار مضر، غیرتجزیه شونده، با رنگ خاکستری مایل به آبی، عدد اتمی ۸۲، وزن مولکولی $207/2$ ، دانسیته $11/34$ گرم بر سانتی‌متر مکعب و دمای ذوب $327/46$ سانتی‌گراد هست. این فلز بعد از آرسنیک، به عنوان سمی‌ترین فلز شناخته می‌شود و همراه با گردوغبار محیط، گازهای خروجی از آگزوز اتومبیل، رنگ، غذای آلوده و آب وارد چرخه زیستی موجودات بخصوص انسان‌ها می‌شود [۲]. روش جذب به عنوان یکی از روش‌های جداسازی فلزات سنگین از محیط‌های آبی شناخته می‌شود که از نظر کارایی حذف، هزینه، امکان بازیابی جاذب و انعطاف‌پذیری در طراحی و عملکرد مورد توجه است. جاذب‌های زیادی به‌منظور جداسازی فلزات سنگین

آلودگی آب یکی از مهم‌ترین چالش‌های دنیای امروز هست. آمارها نشان می‌دهد که $1/2$ میلیارد نفر از مردم جهان به آب آشامیدنی سالم دسترسی ندارند. همچنین روزانه ۲ میلیون تن فاضلاب صنعتی، شهری و کشاورزی در منابع آبی تخلیه می‌شود و این امر منجر به مشکلات اساسی برای سلامت انسان‌ها می‌شود، به‌طوری‌که روزانه ۱۴۰۰۰ نفر در اثر آلودگی آب جان خود را از دست می‌دهند. منبع آلودگی آب عوامل مختلفی از جمله مواد آلی، غیرآلی، بیولوژیک و مواد ماکروسکوپی هستند. در این بین فلزات سنگین به دلیل عدم امکان تخریب بیولوژیک یکی از مواد بسیار خطرناک می‌باشند [۱]. در بین فلزات سنگین، آرسنیک، سرب، کادمیوم و کروم از جمله مهم‌ترین فلزات سنگین مورد استفاده در صنایع مختلف است

مورد استفاده قرار می‌گیرند اما رویکردهای حفظ محیط زیست و ضرورت کاهش استفاده از جاذب‌های پایه نفتی، استفاده از مواد زیستی تجدید پذیر مانند سلولز، لیگنین، کیتوزان، نشاسته و سایر پلیمرهای زیستی را توجیه‌پذیر کرده است. به دلیل اینکه مساحت سطح یک اصل اساسی در پدیده جذب هست، موادی که دارای مساحت سطح زیادی هستند به عنوان جاذب مورد توجه هستند. کربن متخلخل با دارا بودن مساحت سطح ۵۰۰-۳۰۰۰ مترمربع بر گرم یکی از مؤثرترین مواد مورد استفاده در فرآیند جذب به شمار می‌رود که از طریق فرآیند کربنیزاسیون و فعال‌سازی از مواد کربنی که درصد کربن آن بالای ۵۰ درصد است، تهیه می‌شود [۳]. لیگنین، هتروپلیمر آروماتیک موجود در دیواره سلولی گیاهان به عنوان دومین پلیمر فراوان در طبیعت و دارا بودن مقدار کربن بالای ۶۰ درصد، به صورت صنعتی از طریق فرآیند خمیر کاغذ سازی و تولید بیواتانول قابل جداسازی است. این پلیمر، علی‌رغم ناهمگونی شیمیایی که به نوع ماده لیگنوسلولزی و فرآیند شیمیایی تهیه آن بستگی دارد، به علت درصد بالای کربن و ساختار فنولی آن به عنوان یک جایگزین عالی برای مواد کربنی پایه نفتی شناخته می‌شود. مطالعات نشان داده است که تولید کربن متخلخل از زیست توده‌های غنی از لیگنین، ویژگی‌های مساحت سطح و حجم تخلخل بالایی را دارا می‌باشند که برای فرآیندهای جذب آلاینده بسیار مناسب است [۴]. سنتز کربن متخلخل شامل ۲ فرآیند اصلی است: کربونیزاسیون و فعال‌سازی. هدف از کربونیزاسیون، کاهش مقدار ترکیبات فرار ماده اولیه از طریق پیرولیز پیش ماده کربنی در دمای ۹۰۰-۳۰۰ درجه سانتی‌گراد و تبدیل به ماده متخلخل با درصد کربن زیاد است. هدف از فعال‌سازی، بهبود مساحت سطح و حجم حفره از طریق ایجاد حفره‌های جدید و توسعه حفره‌های موجود است [۵]. برای تولید کربن متخلخل، روش‌های فعال‌سازی فیزیکی، شیمیایی و فیزیکی-شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در فعال‌سازی فیزیکی از گازهای نظیر دی‌اکسید کربن، بخار آب یا متان استفاده می‌شود در حالی که در فعال‌سازی شیمیایی از موادی نظیر پتاسیم هیدروکسید، سدیم هیدروکسید، کلرید روی و فسفریک اسید استفاده می‌شود. فعال‌سازی فیزیکی-

شیمیایی نیز شامل استفاده از هردو عامل فعال‌ساز فیزیکی و شیمیایی به‌طور هم‌زمان است. برای دستیابی به کربن متخلخل با مساحت سطح زیاد از طریق فعال‌سازی با پتاسیم هیدروکسید، مقدار پتاسیم هیدروکسید عامل تعیین‌کننده بسیار مهمی است. عموماً نسبت پتاسیم هیدروکسید به ماده کربنی بین ۲ تا ۵ است یعنی برای تهیه کربن متخلخل از ماده کربنی با ویژگی جاذب بودن ۲ تا ۵ برابر وزن ماده اولیه کربنی، پتاسیم هیدروکسید مورد نیاز است. مساحت سطح و حجم حفره، دو ویژگی مهم کربن متخلخل که بسیاری از خواص آن را تعیین می‌کند، متأثر از میزان پتاسیم هیدروکسید مصرفی برای کربن متخلخل است [۶]. پتاسیم هیدروکسید، ماده شیمیایی قلیایی قوی است که از نظر محیط زیستی سمی و خورنده هست [۷]. بنابراین روش‌های کاهش مصرف پتاسیم هیدروکسید در تولید کربن متخلخل مورد توجه محققین قرار گرفته است. Wang و همکاران (۲۰۱۶) از روش تبادل یون برای توزیع یکنواخت پتاسیم هیدروکسید در پیش ماده کربنی استفاده کردند. در روش تبادل یون، با ایجاد یا افزایش گروه عاملی مانند کربوکسیل بر روی سطح پیش ماده کربنی، در مرحله آغشته سازی با پتاسیم هیدروکسید، گروه عاملی پتاسیم کربوکسیلات تشکیل شده و توزیع یون K^+ تسهیل می‌شود. بنابراین با مصرف کمتر پتاسیم هیدروکسید، کربن متخلخل با مساحت سطح و حجم حفره زیاد قابل تهیه است [۸]. Zhang و همکاران (۲۰۱۹) با سنتز کربن متخلخل از لیگنین و پلی‌وینیل کلرید، عملکرد این جاذب را برای جذب تولوئن بررسی و نشان دادند که افزودن پلی‌وینیل کلرید باعث بهبود مساحت سطح کربن متخلخل و میکرو حفرات آن می‌شود [۹]. هدف از این مطالعه نیز، بررسی ویژگی‌های کربن متخلخل تهیه‌شده از لیگنین اصلاح‌شده با آکرلیک اسید باهدف افزایش گروه عاملی کربوکسیلیک اسید و تأثیر آن بر مساحت سطح کربن متخلخل و در نهایت ارزیابی عملکرد جذب آلاینده سرب توسط کربن متخلخل سنتز شده بود.

مواد و روش‌ها

واتمن، سه بار شستشو داده شد تا pH محلول زیر صافی به ۷ برسد. نمونه شاهد بدون اضافه نمودن آکرلیک اسید و پتاسیم پر سولفات با استفاده از روش هیدروترمال، تیمار شده و سپس با پتاسیم هیدروکسید با نسبت وزنی ۲۰ درصد ترکیب شد.

آزمون رزونانس مغناطیسی هسته فسفر ($^{31}\text{PNMR}$)

آزمون $^{31}\text{PNMR}$ به عنوان یک روش کمی برای اندازه‌گیری مقادیر گروه عاملی در مواد شناخته می‌شود که جایگزین روش شیمیایی بوهم و روش FT-IR که روش کیفی برای بررسی گروه عاملی هست، شده است. [۱۰] آزمون ($^{31}\text{PNMR}$) برای اندازه‌گیری تعداد گروه‌های عاملی نمونه‌ها انجام شد. برای انجام آزمون $^{31}\text{PNMR}$ نمونه‌های تهیه‌شده با ۲-کلرو-۴ و ۵-تترامتیل-۱ و ۳-دیوکسافسفولان (TMDP) تیمار شد. برای این کار، نمونه (۳۰ میلی‌گرم) در دی متیل فرمامید/ پیریدین (نسبت ۱:۱ حجمی) حل شده و سپس با ۱۰۰ میکرولیتر محلول ان-هیدروکسی-۵-نوربون-۳ و ۲-دی کربوکسیلیک اسید ایمید (۲۰ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر) و کروم (III) استیل استونات (۵ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر) به عنوان محلول استاندارد داخلی و آسایش دهنده ترکیب شد.

آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

برای انجام آنالیز SEM، نمونه‌ها با یک‌لایه نازک از طلا تحت ولتاژ شتاب‌دهنده ۵ کیلوولت و فشار ۲/۵ تا ۴ پاسکال پوشش دهی شده و برای آنالیز آماده شدند.

آزمون BET

برای آزمون BET، ابتدا نمونه‌ها در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد تحت شرایط خدا به مدت ۱ ساعت قرار داده شد تا رطوبت نمونه خارج شوند و سپس نمونه در داخل دستگاه آزمون BET قرار داده شد.

آزمون‌های جذب

نیترات سرب ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) با جرم مولی ۳۳۱/۲ گرم بر مول، چگالی ۴/۴۹ گرم بر سانتی‌متر مکعب و دمای ذوب ۴۵۸-۴۵۹ درجه سانتی‌گراد، آکرلیک اسید با جرم مولی ۷۲/۰۶ گرم بر مول، نقطه‌جوش ۱۴۱ درجه سانتی-گراد و دانسیته ۱/۰۵ گرم بر سانتی‌متر مکعب (۲۰ درجه سانتی‌گراد) و پتاسیم هیدروکسید با درصد خلوص ۹۰ درصد و دمای ذوب ۳۶۰ درجه سانتی‌گراد از نوع آزمایشگاهی از شرکت مرک تهیه گردید. لیگنین کرافت با متوسط وزن مولکولی ۱۰۰۰۰ گرم بر مول نیز از شرکت سیگما آلد ریچ تهیه شد.

ساخت کربن متخلخل

۵ گرم لیگنین به همراه ۲۰۰ میلی‌لیتر آب در داخل بشر ریخته شده و سپس آکرلیک اسید به نسبت ۵ درصد وزنی لیگنین به همراه پتاسیم پر سولفات به عنوان آغازگر واکنش رادیکالی به میزان ۰/۵ درصد وزنی آکرلیک اسید به محلول لیگنین اضافه‌شده و محلول به مدت ۱ ساعت با سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه هم زده شد. سپس محلول تهیه‌شده به روش هیدروترمال تیمار شد. طبق این روش، نمونه در داخل سیلندر که داخل آن دارای پوشش تفلونی بوده، ریخته شده و در کوره با حرارت ۱۸۰ درجه سانتی-گراد قرار داده شد. پس از طی ۱۲ ساعت، کوره خاموش شده و نمونه در داخل سیلندر به‌طور طبیعی خنک شده و محلول حاصل‌شده در بشر ریخته شده و به میزان ۲۰ درصد وزنی لیگنین، پتاسیم هیدروکسید به آن اضافه شد. نمونه پس از ۱ ساعت هم زدن به آون 100 ± 3 درجه سانتی‌گراد منتقل شد تا خشک شود. پس از خشک شدن، نمونه در داخل کوره لوله‌ای افقی قرار داده شد. حرارت دهی نمونه‌ها در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد با نرخ ۱۰ درجه بر دقیقه انجام شد. مدت قرارگیری نمونه‌ها در این دما ۲ ساعت در نظر گرفته شد. جریان گاز نیتروژن به عنوان گاز خنثی از ابتدای شروع فرآیند حرارت دهی تا زمان خنک شدن کوره و رسیدن به دمای محیط، با مقدار جریان ۲۰ میلی‌متر مکعب بر دقیقه، تنظیم و به کوره افقی تزریق شد. پس از طی این مرحله، نمونه‌ها با استفاده از هیدروکلریک اسید ۰/۱ مولار به مدت ۱ ساعت هم زده‌شده و سپس با استفاده از آب مقطر روی کاغذ صافی

¹ 2-chloro-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholane

² Relaxation Agent

که در آن، q_e ظرفیت جذب (mg/g)، C_e و C_0 برحسب میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب غلظت‌های سرب در شروع و زمان تعادل است. V حجم محلول برحسب لیتر، W وزن جاذب خشک برحسب گرم و R کارایی حذف است.

نتایج و بحث

نتایج بررسی گروه عاملی

تغییرات گروه عاملی کربوکسیل با استفاده از آزمون طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته‌ی فسفر-۳۱ (PNMR) اندازه‌گیری شد.

آزمایش‌های جذب از طریق روش جذب منقطع در داخل بشر انجام شد. از دستگاه جذب اتمی برای تشخیص غلظت فلز سرب در طی زمان‌های مختلف نمونه‌گیری، استفاده شد. مقدار جذب تعادلی q_e برحسب میلی‌گرم بر گرم بر اساس معادله ۱ محاسبه شد. کارایی حذف نیز در غلظت‌های مختلف با استفاده از معادله ۲ تعیین گردید:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (1)$$

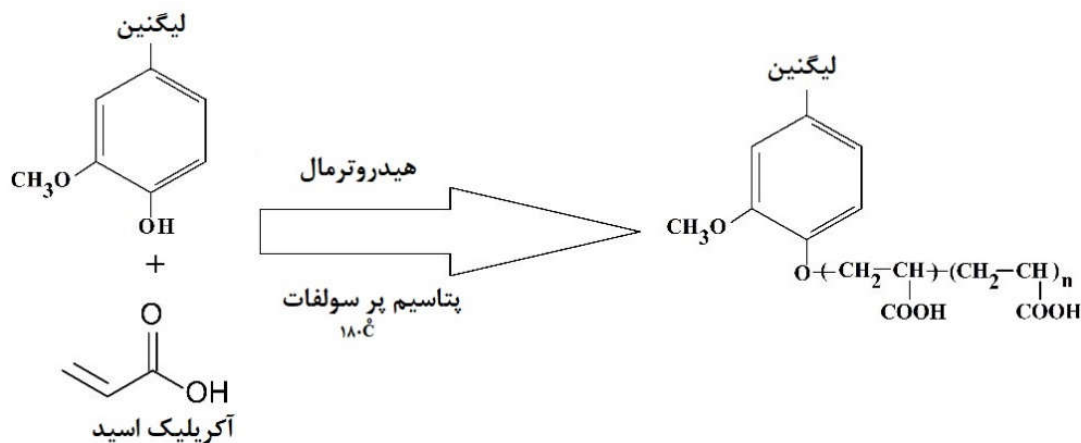
$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100 \quad (2)$$

جدول ۱- نتایج آزمون $^{31}\text{PNMR}$

| گروه عاملی OH فنولی (mmol/g) | گروه عاملی OH آلیفاتیک (mmol/g) | گروه عاملی COOH (mmol/g) | |
|------------------------------|---------------------------------|--------------------------|---------------------------------|
| ۱/۴۸ | ۱/۳۷ | ۰/۱۳ | لیگنین |
| ۱/۴۰ | ۱/۲۸ | ۰/۰۸ | لیگنین هیدروترمال شده |
| ۱/۳۱ | ۱/۳۱ | ۰/۲۵ | لیگنین اصلاح‌شده با آکرلیک اسید |

مقدار گروه‌های عاملی کربوکسیل، هیدروکسیل فنولی و هیدروکسیل آلیفاتیک کاهش یافته است که ناشی از شکل‌گیری پیوندهای C-C به‌جای پیوندهای C-H و C-O حلقه آروماتیک لیگنین در اثر فشار و دمای بالای فرآیند هیدروترمال هست (شکل ۱).

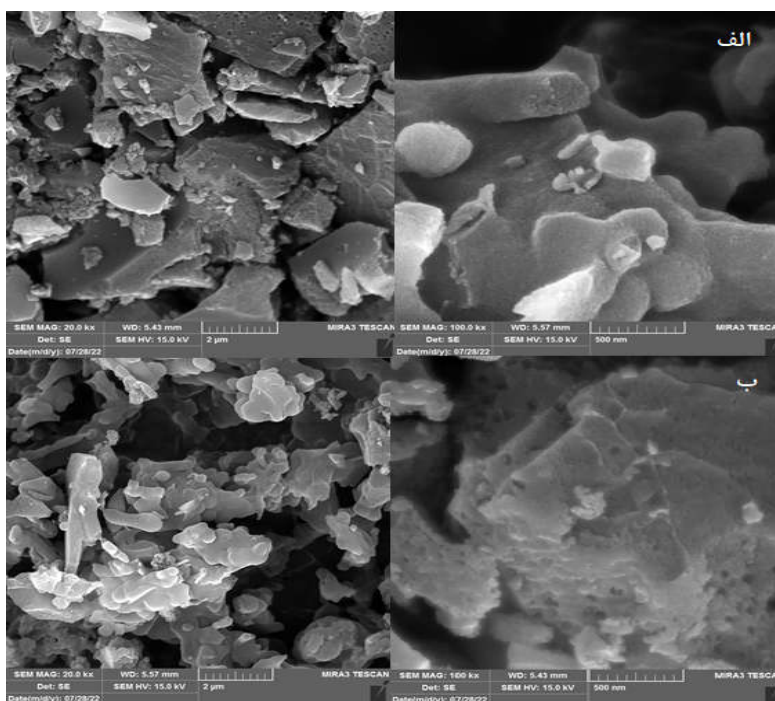
فرآیند هیدروترمال، یک فرآیند کربونیزاسیون شناخته می‌شود که در طی آن، پیوندهای C-C افزایش و میزان گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار نظیر OH و COOH کاهش می‌یابد [۱۱]. همان‌طور که نتایج جدول ۱ نشان می‌دهد، در نمونه لیگنین هیدروترمال شده بدون آکرلیک اسید،



شکل ۱- واکنش احتمالی لیگنین و آکرلیک اسید در حضور پتاسیم پر سولفات در شرایط هیدروترمال

گرفت دو پلیمر انجام می‌شود. یکی از روش‌های مورد استفاده برای افزایش گروه عاملی کربوکسیل در لیگنین، استفاده از فرآیند حرارتی و فشار بالا مانند هیدروترمال یا مایکروویو با استفاده از کاتالیست یا استفاده از موادی نظیر آکرلیک اسید است. Liu و همکاران تغییر مقدار گروه عاملی کربوکسیل روی سطح گلوکز با استفاده از اضافه نمودن آکرلیک اسید در طی فرآیند هیدروترمال برای تهیه کربن متخلخل را بررسی و نشان دادند که اضافه نمودن آکرلیک اسید در سطح گلوکز منجر به افزایش گروه عاملی حاوی اکسیژن روی سطح کربن متخلخل شده است (افزایش نسبی مقدار اکسیژن در آنالیز عنصری و کاهش مقدار عنصر کربن). [۱۲] همچنین، افزایش گروه عاملی کربوکسیل در لیگنین با استفاده از سدیم مونوکلرواستات تحت مایکروویو توسط Li و همکاران بررسی شده است. [۱۳]

باین‌حال، افزودن آکرلیک اسید در فرآیند هیدروترمال، باعث افزایش گروه عاملی کربوکسیل در لیگنین شده است. در واقع در طی واکنش هیدروترمال با حضور آکرلیک اسید و لیگنین، تشکیل رادیکال‌های آزاد آکرلیک اسید از طریق واکنش هیدروترمال و استفاده از پتاسیم پر سولفات امکان‌پذیر است که منجر به تشکیل پلی‌آکرلیک اسید خواهد شد. همچنین با تشکیل رادیکال آزاد در گروه OH حلقه فنولی لیگنین به صورت هم‌زمان، پلی‌آکرلیک اسید با اکسیژن حلقه فنولی واکنش می‌دهد. در طی فرآیند واکنش پلیمریزاسیون با حضور KPS و حرارت ناشی از فرآیند هیدروترمال، رادیکال‌های سولفات ناشی از تخریب KPS منجر به حذف هیدروژن از گروه‌های هیدروکسیل لیگنین شده و رادیکال درشت مولکول لیگنین را می‌سازند و در این حین در واکنش با پلی‌آکرلیک اسید، پلیمریزاسیون ادامه پیدا می‌کند و



شکل ۲- تصاویر SEM کربن متخلخل (الف) کربن متخلخل LAC (ب) کربن متخلخل ALAC

از تصاویر شکل ۲ نمایان است، سطح ویژه و حفرات قابل‌تمایز نمونه ALAC نسبت به نمونه LAC تفاوت مشهودی دارد. تشکیل حفرات بیشتر نمونه ALAC را می‌توان به پراکنش بهتر یون K^+ مرتبط دانست.

تصاویر SEM کربن متخلخل سنتز شده از لیگنین با ۲۰ درصد پتاسیم هیدروکسید (الف) و همچنین کربن متخلخل سنتز شده از لیگنین اصلاح‌شده با آکرلیک اسید (ب) در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که

نتایج مساحت سطح و حجم حفره کربن متخلخل سنتز شده در جدول ۲ نشان داده شده است.

نتایج تخلخل‌سنجی

جدول ۲- نتایج آزمون BET نمونه‌های کربن متخلخل سنتز شده

| نمونه/آزمون | مساحت سطح (m ² /g) | حجم حفره (cm ³ /g) | میانگین قطر حفره (nm) |
|--------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------|
| لیگنین (L) | ۳/۴ | ۰/۰۱۳ | --- |
| کربن متخلخل (LAC) | ۲۸۳ | ۰/۱۲ | ۸/۷۲ |
| کربن متخلخل (ALAC) | ۶۵۳ | ۰/۴۹ | ۱/۷۸ |

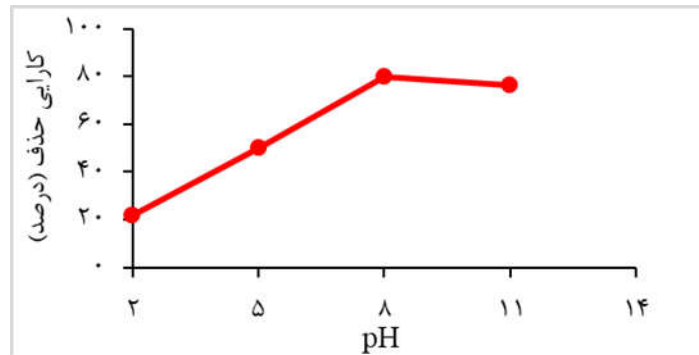
یونیزاسیون ترکیبات بازی یا اسیدی و شارژ سطحی را کنترل می‌کند. در شرایط اسیدی، یون‌های هیدروژن H⁺ به‌وسیله اکسیژن در گروه‌های عاملی روی سطح کربن متخلخل مهار می‌شوند. بنابراین الکترونگاتیوی سطح کربن متخلخل و نیروی جاذبه الکترواستاتیکی بین سرب و کربن متخلخل نسبتاً ضعیف است. در نتیجه یون‌های هیدروژن آزاد که توسط گروه‌های عاملی مهارشده‌اند، منجر به اشغال سطح جاذب شده و کاهش جذب روی سطح جاذب اتفاق می‌افتد. با افزایش pH، تعداد مکان‌های بار منفی در سطح کربن متخلخل افزایش یافته و با ایجاد نیروی جاذبه الکترواستاتیکی بیشتر، جذب سرب روی سطح کربن متخلخل افزایش می‌یابد. همچنین گروه‌های عاملی OH و کربونیل روی سطح جاذب در pH بالاتر باعث جذب بیشتر سرب خواهد شد. با pH=۸ تا ۸۰ درصد حذف سرب به دلیل نزدیکی به pH طبیعی محلول سرب در شرایط آزمایشگاهی به عنوان pH بهینه تعیین گردید. در pH=۱۱ نیز مقدار جذب ۷۶ درصد اندازه‌گیری شد. کاهش مقدار جذب در pH بالاتر احتمالاً به دلیل رسوب سرب در این pH قلیایی و کم شدن غلظت محلول سرب در این pH است. Gao و همکاران (۲۰۱۳) نیز اثر pH بر کارایی جذب نیکل توسط کربن متخلخل تهیه‌شده از لیگنین را بررسی و عنوان کردند که با افزایش pH از ۳ تا ۸، ظرفیت جذب افزایش یافته است [۱۴].

مساحت سطح کربن متخلخل سنتز شده با افزودن ۲۰ درصد وزنی پتاسیم هیدروکسید (نمونه شاهد: LAC) به میزان ۲۸۳ m²/g اندازه‌گیری شد در حالی که در لیگنین اصلاح‌شده با آکرلیک اسید، مساحت سطح به میزان ۶۵۳ m²/g (۲/۳ برابر) بود. ساختار میکرو حفره (>۲ نانومتر) ALAC، نشان‌دهنده بهبود سطح ویژه و حجم حفرات آن هست. دلیل این امر را می‌توان به بهبود پراکنش یون‌های K⁺ از طریق تشکیل گروه عاملی پتاسیم کربوکسیلات در حین اضافه شدن پتاسیم هیدروکسید به لیگنین اصلاح‌شده با روش تبادل یون در بین مولکول‌های لیگنین مرتبط دانست [۸]. در محدوده دمایی ۴۰۰-۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، کربنات پتاسیم به اکسید پتاسیم (K₂O) تجزیه می‌شود. در دمای بالاتر ساختار کربنی در معرض گاز اکسید پتاسیم قرار گرفته و باعث تشکیل میکرو حفره در کربن متخلخل شده است. این در حالی است که در نمونه LAC قطر حفرات در ابعاد مزو (۲ < X < ۵۰ نانومتر) مشاهده شد.

آزمون‌های جذب

بررسی تأثیر pH محلول بر جذب سرب

در شکل ۳ تأثیر pH در محدوده ۲ تا ۱۱ بر جذب سرب با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر (mg/L) با استفاده از کربن متخلخل به میزان ۰/۵ گرم نشان داده شده است. با افزایش pH، از ۲ به ۸، درصد حذف سرب از ۲۲ درصد به ۸۰ درصد افزایش یافته است. pH محلول، مقدار

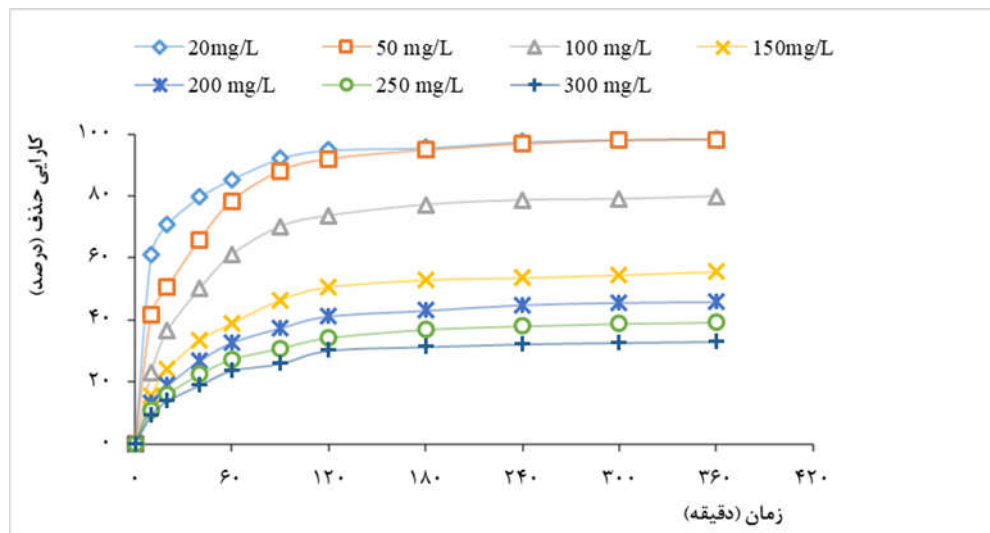


شکل ۳- نمودار تعیین pH بهینه جذب سرب در غلظت ۱۰۰mg/L

تأثیر غلظت اولیه سرب

تأثیر غلظت اولیه سرب در فرآیند جذب توسط کربن متخلخل، با تهیه محلول‌هایی با غلظت‌های ۲۰ تا ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر از سرب و با اندازه‌گیری مقدار حذف در

فواصل زمانی تا رسیدن به شرایط تعادل بررسی شد. با افزایش غلظت از ۲۰ تا ۳۰۰mg/L کارایی حذف ۹۸/۵ به ۳۳ درصد کاهش یافته است. شکل ۴ نمودار حذف سرب در غلظت‌های ۲۰-۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر را نشان می‌دهد:



شکل ۴- نمودار حذف سرب در غلظت‌های ۲۰-۳۰۰ mg/L

ایزو ترم جذب

نتایج مربوط به ایزو ترم‌های جذب لانگمویر و فروندلیچ در جدول ۳ نشان داده شده است. با در نظر گرفتن بیشترین میزان ضرایب هم‌بستگی حذف سرب با کربن متخلخل سنتز شده، ایزو ترم جذب تعیین شد.

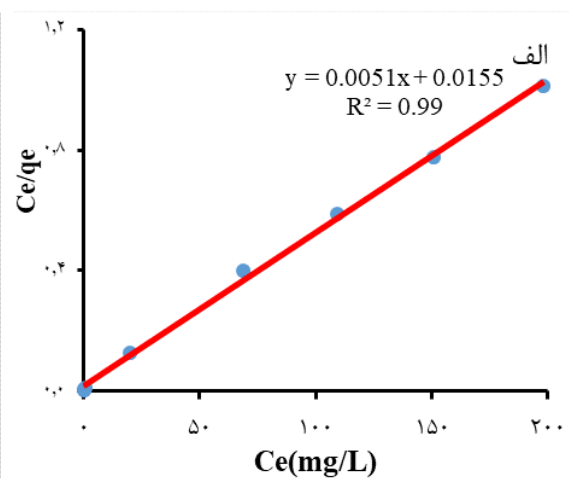
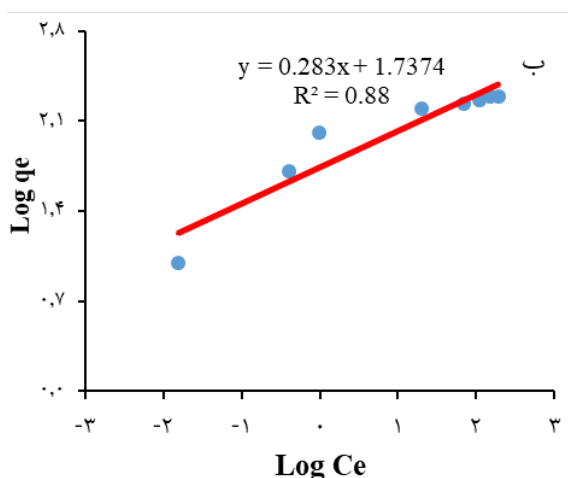
تعیین ظرفیت جذب نشان می‌دهد که با افزایش غلظت سرب، ظرفیت جذب (qt) از مقدار ۶۶/۵ mg/g برای غلظت ۲۰mg/l تا ۲۵۴/۴ mg/g برای غلظت ۳۰۰mg/l افزایش یافته است. دلیل این امر را می‌توان افزایش نیروی محرکه ناشی از افزایش غلظت برای غلبه بر مقاومت انتقال جرم بین فاز مایع و جامد به‌منظور دسترسی به مکان‌های اتصال فعال روی سطح کربن متخلخل بیان کرد [۱۵]. این نتایج نیز با نتایج Gao و همکاران (۲۰۱۳) مطابقت داشته است [۱۴].

جدول ۳- پارامترهای مدل ایزو ترم لانگمویر و فروندلیچ

| مدل ایزو ترم لانگمویر | | | مدل ایزو ترم فروندلیچ | | |
|-----------------------|--------------------------------|-------|--------------------------------|-------|-------|
| Q_{max} (mg/g) | K_L (L.mg ⁻¹) | R^2 | K_f (L.mg ⁻¹) | 1/n | R^2 |
| ۱۹۶/۰۷ | ۰/۳۲۹ | ۰/۹۹ | ۵۴/۶۲ | ۰/۲۸۳ | ۰/۸۸ |

الف) با بیشترین مقدار ضریب تعیین $R^2=0/99$ در مقایسه با مدل فروندلیچ (شکل ۵-ب) ($R^2=0/88$)، مکانیسم جذب را بهتر توضیح می‌دهد. مدل لانگمویر نشان می‌دهد که مکانیسم جذب سرب بر روی کربن متخلخل یک‌لایه و همگن بوده و ظرفیت جذب حداکثر تک لایه معادل ۱۹۶ میلی‌گرم بر گرم هست. سایر مطالعات انجام شده نیز نشان می‌دهد که فرآیند جذب سرب توسط کربن متخلخل بر اساس مدل ایزو ترم لانگمویر هست که مدل جذب فیزیکی و تک‌لایه‌ای را بیان می‌کند [۱۶].

K_L ثابت لانگمویر (L/mg) و نشان‌دهنده تمایل ایجاد پیوند مکان‌های جذب هست که اثر متقابل بین جاذب و ماده جذب‌شونده را بیان می‌کند. در صورتی که این عدد بالا باشد، نشان‌دهنده اثر متقابل زیاد بین جاذب و ماده جذب‌شونده هست. K_f (mg/g)، ثابت فروندلیچ و ظرفیت جذب در غلظت واحد را نشان می‌دهد. $1/n$ شدت جذب سطحی است. در $1/n=0$ فرآیند جذب برگشت‌ناپذیر، $0<1/n<1$ فرآیند جذب مطلوب و در $1/n>1$ فرآیند جذب نامطلوب است. بررسی پارامترهای مربوط به مدل‌های ایزو ترم در جدول ۳ نشان می‌دهد که مدل لانگمویر (شکل ۵-



شکل ۵- نمودار خطی ایزو ترم‌های جذب الف) لانگمویر ، ب) فروندلیچ

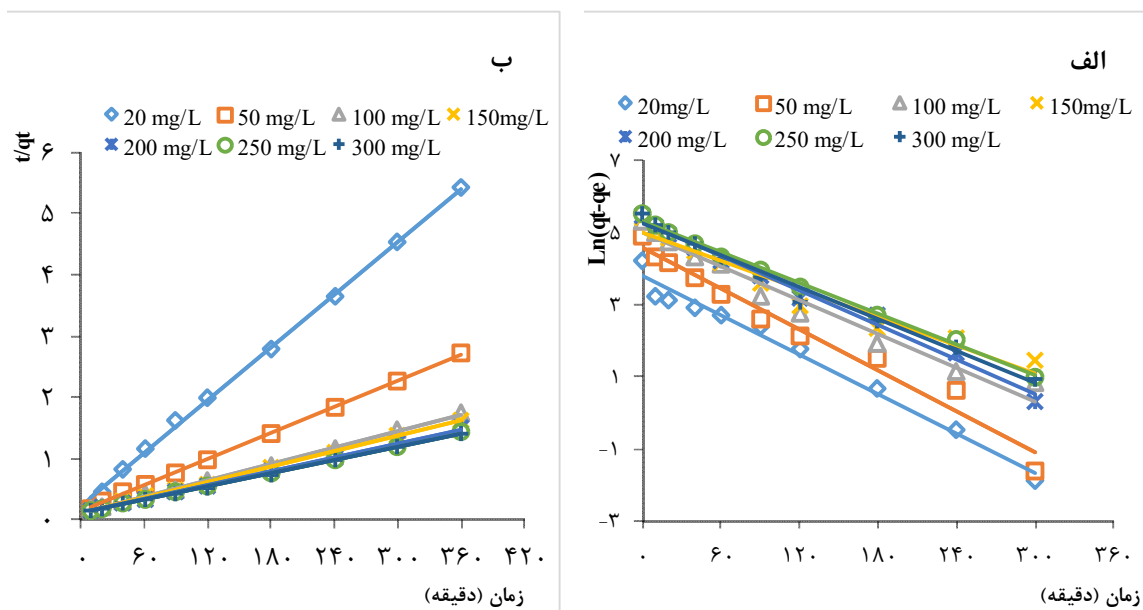
همچنین نزدیکی اعداد q_e محاسباتی به مقدار q_e اندازه‌گیری شده، مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم برآزش بهتری را با داده‌های تجربی در کل محدوده غلظت‌های اولیه را نشان می‌دهد، بنابراین مدل سینتیکی بهتری در مقایسه با مدل سینتیکی شبه مرتبه اول هست. در مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم، تعداد مکان‌های فعال جذب و تعداد یون‌های آلاینده در فاز مایع دارای اهمیت می‌باشند. بنابراین این مدل، جذب شیمیایی را توصیف می‌کند و

سینتیک جذب

سینتیک‌های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای مطالعه سینتیک جذب روی جاذب‌ها مورداستفاده قرار می‌گیرند. شکل ۶ منحنی‌های نتایج سینتیک جذب را با استفاده مدل‌های اشاره شده نشان می‌دهد. پارامترهای مربوط به این مدل‌ها نیز در جدول ۴ ارائه شده‌اند. با توجه به در نظر گرفتن مقدار R^2 که در مدل سینتیک شبه مرتبه اول کمتر از مدل سینتیک شبه مرتبه دوم بود و

واقعی نزدیکتر هست. همچنین اطلاعات به دست آمده از این مدل نشان می‌دهد که اتصال شیمیایی اهمیت بیشتری در مقایسه با نفوذ آلاینده در حفرات جاذب در تعیین نرخ‌های جذب دارد که متأثر از دما، غلظت اولیه، pH، مقدار جاذب و ماهیت جاذب دارد [۱۶].

عامل محدودکننده در آن جذب سطحی هست. نتایج این مطالعه نیز نشان داد که مدل سینتیک رتبه دوم توصیف بهتری برای اتصال سرب بر سطح کربن متخلخل سنتز شده ارائه می‌دهد. همچنین زمانی که از این مدل استفاده می‌شود، ظرفیت جذب پیش‌بینی شده به ظرفیت جذب



شکل ۶- مدل‌های سینتیک جذب سرب با استفاده از کربن متخلخل سنتز شده؛ الف) مدل سینتیک شبه مرتبه اول. ب) مدل سینتیک شبه مرتبه دوم

جدول ۴- پارامترهای سینتیکی مدل‌های شبه مرتبه اول و دوم برای جذب سرب بر کربن متخلخل سنتز شده

| پارامترهای مدل شبه مرتبه دوم | | | پارامترهای مدل شبه مرتبه اول | | | ظرفیت جذب (mg/g) | غلظت اولیه سرب (mg/L) |
|------------------------------|---------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|---------------------------|------------------|-----------------------|
| R ² | K ₂ (g/mg.min) | q _{e,cal} (mg/g) | R ² | K ₁ (mg/g.min) | q _{e,cal} (mg/g) | | |
| ۰/۹۹ | ۰/۰۰۰۹۳۶ | ۶۹/۴ | ۰/۹۸ | -۰/۰۰۰۰۶۰۷ | ۴۴/۱ | ۶۶/۵ | ۲۰ |
| ۰/۹۹ | ۰/۰۰۰۳۸۸ | ۱۴۰/۸ | ۰/۹۷ | -۰/۰۰۰۰۶۳۳ | ۹۷/۶ | ۱۳۲/۶ | ۵۰ |
| ۰/۹۹ | ۰/۰۰۰۱۷۳ | ۲۲۲/۲ | ۰/۹۶ | -۰/۰۰۰۰۵۱۶ | ۱۴۵/۰ | ۲۰۴/۹ | ۱۰۰ |
| ۰/۹۹ | ۰/۰۰۰۱۱۹ | ۲۷۷/۷ | ۰/۹۸ | -۰/۰۰۰۰۴۹۳ | ۱۹۳/۰ | ۲۵۴/۴ | ۳۰۰ |

منفی) هستند، منجر به اثر متقابل الکترواستاتیکی با سطح سرب شده است. علاوه بر این، امکان واکنش‌های گیرنده-پذیرنده^۳ الکترون π-π بین اسکلت شش ضلعی^۴ کربن

مکانیسم جذب

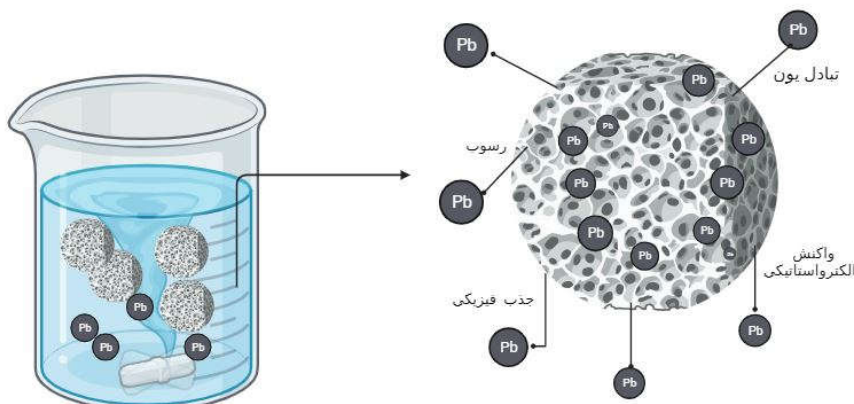
فرآیند جذب سرب بر سطح کربن متخلخل سنتز شده از لیگنین براساس گروه‌های عاملی موجود در سطح کربن متخلخل قابل توضیح است. این گروه‌های عاملی که حاوی عامل‌های اکسیژن‌دار (گروه‌های اسیدی یا با شارژ

³ Donor-Acceptor

⁴ Hexagonal Skeleton

سرب با کربن متخلخل گزارش شده است [۱۵؛ ۱۶].

متخلخل که از لیگنین سنتز شده است و یون سرب وجود دارد (شکل ۷). این نوع از واکنش در سایر مطالعات جذب



شکل ۷- مکانیسم جذب یون سرب بر کربن متخلخل

نتایج نشان داد که حداکثر ظرفیت جذب (q_{max}) برای جذب سرب، ۱۹۶ میلی‌گرم بر گرم هست که عملکرد مناسب جاذب را نشان می‌دهد. همچنین، ایزو ترم جذب لانگمویر و مدل سینتیک شبه مرتبه دوم به عنوان مدل‌های بررسی جذب سرب روی کربن متخلخل تطابق بهتری را از خود نشان دادند. نتایج این تحقیق نشان داد که با تشکیل پتاسیم کربوکسیلات در مرحله فعال‌سازی سنتز کربن متخلخل، می‌توان درصد مصرف پتاسیم هیدروکسید را برای سنتز کربن متخلخل با مساحت سطح زیاد کاهش داد و از این طریق، معایب مرتبط با سنتز کربن متخلخل با استفاده پتاسیم هیدروکسید از جمله مصرف بالای پتاسیم هیدروکسید و خوردگی تجهیزات تولید را به حداقل رساند.

نتیجه گیری

بررسی ویژگی مساحت سطح کربن متخلخل سنتز شده از لیگنین اصلاح‌شده با آکرلیک اسید نشان داد افزودن ۵ درصد وزنی آکرلیک اسید به لیگنین در فرآیند هیدروترمال، منجر به افزایش گروه عاملی کربوکسیل شده و در طی فرآیند تهیه کربن متخلخل از لیگنین اصلاح‌شده یون پتاسیم از طریق روش تبادل یون روی گروه عاملی کربوکسیل قرار گرفته و منجر به تشکیل پتاسیم کربوکسیلات شده است. در نتیجه توزیع بهتر پتاسیم در توده پیش ماده کربنی، با انجام فرآیند فعال‌سازی مساحت سطح آن از $283 \text{ m}^2/\text{g}$ به $653 \text{ m}^2/\text{g}$ رسیده است. همچنین کربن متخلخل سنتز شده برای بررسی عملکرد جذب سرب به عنوان یکی از فلزات سنگین استفاده شد و

منابع

- [1] Bolisetty, S., Peydayesh, M. and Mezzenga, R., 2019. Sustainable technologies for water purification from heavy metals: review and analysis. *Chemical Society Reviews* 48(2):463-487.
- [2] Kumar, A., A. Kumar, C.-P. MMS, A.K. Chaturvedi, A.A. Shabnam, G. Subrahmanyam, R. Mondal, D.K. Gupta, S.K. Malyan. and S.S. Kumar., 2020. Lead toxicity: health hazards, influence on food chain, and sustainable remediation approaches. *International journal of environmental research and public health* 17(7):2179.
- [3] de Sá, A., A.S. Abreu, I. Moura. and Machado, A.V., 2017. Polymeric materials for metal sorption from hydric resources. P. 289-322 in *Water purification*. Elsevier.

- [4] Correa, C.R., T. Otto. and Kruse, A., 2017. Influence of the biomass components on the pore formation of activated carbon. *Biomass and bioenergy* 97:53-64.
- [5] Ayinla, R.T., Dennis, J., Zaid, H., Sanusi, Y., Usman, F., and Adebayo, L., 2019. A review of technical advances of recent palm bio-waste conversion to activated carbon for energy storage. *Journal of cleaner production* 229:1427-1442.
- [6] Wang, J. and S. Kaskel., 2012. KOH activation of carbon-based materials for energy storage. *Journal of Materials Chemistry* 22(45):23710-23725.
- [7] Hui, T.S. and M.A.A. Zaini., 2015. Potassium hydroxide activation of activated carbon: a commentary. *Carbon letters* 16(4):275-280.
- [8] Wang, B., C. Zhu, Z. Zhang, W. Zhang, X. Chen, N. Sun, W. Wei, Y. Sun. and H. Ji., 2016. Facile, low-cost, and sustainable preparation of hierarchical porous carbons from ion exchange resin: an improved potassium activation strategy. *Fuel* 179:274-280.
- [9] Zhang, N. and Y. Shen., 2019. One-step pyrolysis of lignin and polyvinyl chloride for synthesis of porous carbon and its application for toluene sorption. *Bioresource technology* 284:325-332.
- [10] Sun, R.C., 2020. Lignin source and structural characterization. *ChemSusChem* 13(17):4385-4393.
- [11] Ruan, X., Y. Liu, G. Wang, R.L. Frost, G. Qian. and D.C. Tsang., 2018. Transformation of functional groups and environmentally persistent free radicals in hydrothermal carbonisation of lignin. *Bioresource technology* 270:223-229.
- [12] Demir-Cakan, R., N. Baccile, M. Antonietti. and M.-M. Titirici., 2009. Carboxylate-rich carbonaceous materials via one-step hydrothermal carbonization of glucose in the presence of acrylic acid. *Chemistry of materials* 21(3):484-490.
- [13] Li, Y., R. Zhao, Y. Pang., X. Qiu. and D. Yang., 2018. Microwave-assisted synthesis of high carboxyl content of lignin for enhancing adsorption of lead. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 553:187-194.
- [14] Gao, Y., Q. Yue, B. Gao, Y. Sun, W. Wang, Q. Li. and Y. Wang., 2013. Preparation of high surface area-activated carbon from lignin of papermaking black liquor by KOH activation for Ni (II) adsorption. *Chemical Engineering Journal* 217:345-353.
- [15] Alghamdi, A.A., A.-B. Al-Odayni, W.S. Saeed, A. Al-Kahtani, F.A. Alharthi. and T. Aouak., 2019. Efficient adsorption of lead (II) from aqueous phase solutions using polypyrrole-based activated carbon. *Materials* 12(12):2020.
- [16] Sajjadi, S.-A., A. Meknati, E.C. Lima, G.L. Dotto, D.I. Mendoza-Castillo, I. Anastopoulos, F. Alakhras, E.I. Unuabonah, P. Singh. and A. Hosseini-Bandegharai., 2019. A novel route for preparation of chemically activated carbon from pistachio wood for highly efficient Pb (II) sorption. *Journal of Environmental Management* 236:34-44.

Investigation of the properties of modified lignin-derived porous carbon for Lead removal

Abstract

Lignin, a polymer found in wood with carbon content up to 60 %, has potential applications in producing porous carbon as an adsorbent material, but its synthesis using chemical activation requires a large amount of activating agent, which can cause production problems. To address this issue, the study examined the effect of adding acrylic acid to lignin during the hydrothermal process to reduce potassium hydroxide consumption in porous carbon production. Results showed that adding acrylic acid increased surface area from 283 m²/g to 653 m²/g, and also, the maximum lead adsorption capacity of 196 mg/g was achieved by the synthesized porous carbon.

Keywords: Lignin, Porous Carbon, Lead, Adsorption, Water Pollution.

R. Pourbaba¹
A. Abdolkhani^{2*}
A. Rashidi³

¹ Department of Wood and Paper Sciences and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

² Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

³ Nanotechnology Research Center, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran

Corresponding author:
abdolkhani@ut.ac.ir

Received: 2023/09/24
Accepted: 2023/11/09