

key words

Activated Carbon

Black Liquor

Lignin

Adsorbent

Specific Surface Area

Investigation of effect of lignin-based activated carbon synthesis parameters on its structural properties

Sara Ghane Gardeh¹, Elham S. Moosavi^{2*}, Ramin Karimzadeh^{1*}

1 Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, P.O.Box, 14115-114, Tehran, Iran

2 Chemical and Materials Engineering Department, Buein Zahra Higher Education Centre of Engineering and Technology, Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran

Abstract

Research subject: Activated carbon is a porous absorbent with reasonable specific surface area, pore volume, and pore size distribution for many applications such as adsorption. This material is obtained from various natural sources of carbon. Due to increasing demand for activated carbon, the economical precursors have been highly noticed. In the meanwhile, black liquor, industrial residue from Lignin Kraft process in paper factories, has high amount of carbon which can be used as an appropriate and cheap precursor for activated carbon production, and make high value added.

Research approach: In this study, at first, lignin was extracted from black liquor, prepared from Iran wood & paper industries-Chouka factory, under defined conditions and investigation of pH effect, and then, powdered carbon was synthesized from extracted lignin using chemical activation method by phosphoric acid chemical agent. To consider the effects of activation temperature parameter on activated carbon structure, including specific surface area, pore volume, and pore size distribution, three activation temperature of 400, 500 and 600 °C in impregnation ratio of 2 were investigated. To study the physical and morphological properties of sensitized absorbents, they were analyzed by BET, SEM, and FTIR methods.

Main results: The results confirmed that the highest amount of lignin with a similar structure to the degraded lignin was recovered at pH = 2. Investigation of the effect of activation temperature parameter suggested that the activation temperature of 500 °C can be a reasonable temperature for the synthesis of high specific surface area activated carbon and increasing the temperature above 500 °C is not effective. Among these sensitized adsorbents, the activated carbon sensitized in activation temperature of 500 °C showed the highest specific surface area and the pore volume of 1573.31 m²/g and 0.89 cm³/g respectively, which exhibits the high potential of this precursor as activated carbon adsorbent.

*To whom correspondence should be addressed:
ramin@modares.ac.ir, e.moosavi@bzte.ac.ir

بررسی اثر پارامترهای سنتز کربن فعال مبتنی بر لیگنین بر روی ویژگی‌های ساختاری آن

سارا قانع‌گرده^۱، الهام سادات موسوی^{۲*}، رامین کریمزاده^{۱*}

۱ دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۱۴-۱۴۱۱۵
۲ دانشگاه بین‌المللی امام‌خمينی (ره)، مرکز آموزش عالی فنی‌ومهندسی بوئین‌زهره، گروه مهندسی شیمی و مواد

چکیده

موضوع تحقیق: کربن فعال، جاذب متخلخل با سطح ویژه، حجم حفرات و توزیع اندازه حفرات قابل قبول برای بسیاری از کاربردها از جمله جذب سطحی است. این ماده از منابع متعدد طبیعی حاوی کربن به دست می‌آید. به دلیل افزایش تقاضا برای کربن فعال، پیش‌ماده‌های ارزان‌قیمت بسیار مورد توجه هستند. در این میان مایع سیاه که پسماند صنعتی حاصل از فرایند لیگنین کرافت در کارخانجات کاغذسازی و حاوی مقادیر بالایی از کربن است، می‌تواند به عنوان پیش ماده مناسب و ارزان قیمت برای تولید کربن فعال استفاده شده و ارزش افزوده بالایی ایجاد کند.

روش تحقیق: در این تحقیق، ابتدا لیگنین از پسماند صنعتی مایع سیاه که از کارخانه صنایع چوب و کاغذ ایران تهیه شده است، تحت شرایط مشخص و با بررسی تأثیر pH استخراج شد و سپس کربن پودری با استفاده از روش فعال‌سازی شیمیایی توسط عامل فعال‌سازی شیمیایی فسفریک‌اسید از لیگنین استخراج شده سنتز شد. به منظور بررسی اثر پارامترهای فعال‌سازی بر روی ساختار کربن فعال، شامل مساحت سطح ویژه، حجم حفرات و توزیع اندازه حفرات، سه دمای فعال‌سازی ۴۰۰ و ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد در نسبت عامل فعال‌سازی ۲ مورد بررسی قرار گرفت. جاذب‌های سنتز شده به منظور بررسی خواص فیزیکی و ریختار سطح تحت آزمون‌های BET، FTIR، SEM قرار گرفتند.

نتایج اصلی: نتایج حاکی از آن بود که بالاترین میزان لیگنین با ساختاری مشابه به لیگنین تخریب‌شده، در pH=۲ بازیابی شد. بررسی اثر پارامتر درجه حرارت فعال‌سازی نشان داد که دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌تواند دمای مناسبی برای سنتز کربن فعال با مساحت سطح ویژه بالا باشد و افزایش دمای بالاتر از ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد مؤثر نیست. از میان جاذب‌های سنتز شده، نمونه کربن فعال سنتز شده در دمای فعال‌سازی ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد، دارای بالاترین مساحت سطح ویژه و حجم حفرات کل به ترتیب $1573/31 \text{ m}^2/\text{g}$ و $0/89 \text{ cm}^3/\text{g}$ بود که قابلیت بالای این پیش‌ماده را به عنوان جاذب کربن فعال نشان می‌دهد.

فصلنامه علمی - پژوهشی بین رشته‌ای
سال پنجم، شماره ۳، نسخه ۱
پاییز ۱۴۰۰، صفحه ۸۱-۷۱

کلمات کلیدی

کربن فعال
مایع سیاه
لیگنین
جاذب
سطح ویژه

*مسئولین مکاتبات:

ramin@modares.ac.ir
e.moosavi@bzte.ac.ir

۱ مقدمه

کربن‌های فعال (Activated Carbons) به دلیل تخلخل توسعه یافته، مساحت سطح بزرگ، ویژگی‌های متغیر شیمیایی سطح و درجه بالای واکنش پذیری سطح، به عنوان جاذب‌های مؤثر شناخته می‌شوند. کربن فعال را می‌توان از منابع متعددی از مواد کربن‌دار به عنوان پیش ماده تولید کربن فعال مانند چوب، زغال سنگ، پوست گردو، هسته خرما، هسته زیتون، لیگنین (Lignin) و بسیاری منابع دیگر به دست آورد. با توجه به افزایش تقاضا برای کربن‌های فعال، منابع ارزان قیمت به سرعت نیاز می‌شوند [۱].

زیست توده لیگنوسلولوزی (Lignocellulosic Biomass) فراوان ترین ماده گیاهی روی زمین است. از دیدگاه انرژی، زیست توده متراکم ترین شکل انرژی ناشی از نور خورشید در سطح زمین است. بنابراین، به عنوان فراوان ترین منبع تجدیدپذیر در جهان، برای استفاده بالقوه در تولید مواد شیمیایی و مواد زیستی مورد تأیید قرار گرفته است. ترکیبات اصلی زیست توده لیگنوسلولوزی شامل سه جزء پلیمری سلولز، همی سلولز و لیگنین است. این اجزا از نظر ساختار شیمیایی و خصوصیات فیزیکی متفاوت هستند و نقش مکمل در ساخت زیست توده ایفا می‌کنند. از بین سه جزء، لیگنین که به سلولز و همی سلولز در گیاهان چسبیده است، حدود ۲۵-۱۰ درصد از زیست توده لیگنوسلولوزی را تشکیل می‌دهد و دومین پلیمر طبیعی فراوان بعد از سلولز است [۲]. لیگنین در درجه اول یک ماده ساختاری برای افزودن مقاومت و استحکام به دیواره‌های سلول است. تولید جهانی لیگنین تقریباً بین ۲۶ تا ۵۰ میلیون تن در سال است [۳]. ساختار شیمیایی لیگنین به شکل درشت مولکول سه بعدی و بسیار متقاطع است که از سه نوع واحد فنیل پروبان تشکیل شده است: الکل‌های کانیفریل الکل (Coniferyl)، سیناپیل الکل (Sinapyl) و p-کوماریل الکل (p-Coumaryl)، که توسط پلیمری شدن آنزیمی، تعداد زیادی از گروه‌های عملکردی و پیوندها را تولید می‌کند. برای تعیین ساختار، لیگنین باید از دو جز دیگر جدا شود. متأسفانه ساختار پیچیده لیگنین شناسایی و استفاده از آن را دشوار کرده است. با این حال، لیگنین به دلیل دارا بودن گروه‌های عاملی متنوع، قابلیت تجزیه پذیری، تجدیدپذیری، غیرسمی بودن و هزینه پایین، به عنوان زیست توده شگفت‌انگیز و کاربردی در بسیاری از زمینه‌ها مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است [۴].

بیشتر لیگنین تولید شده، به عنوان سوخت در صنعت خمیر کاغذسازی برای بازیابی انرژی استفاده می‌شود و در واقع تنها به میزان ۲ درصد تجاری سازی می‌شود. بنابراین یکی از ارزش‌های بالقوه استفاده از لیگنین، تبدیل شیمیایی گرمایی (Thermochemical) آن

به منظور به دست آوردن مواد کربن با ارزش افزوده بالاست [۵].

لیگنین، که از مایعی به نام مایع سیاه (Black Liquor) که پسماند صنعتی کارخانجات کاغذسازی است، قابل استخراج است، یکی از مواد قابل توجه به عنوان منبع مواد زیست توده (Biomass) است. حجم زیادی از مایع سیاه را می‌توان از فرایند تولید خمیر شیمیایی (Chemical Pulping Process) به دست آورد. مایع سیاه، محلول آبی است که شامل بقایای لیگنین، همی سلولز و سایر مواد شیمیایی است. این ماده به شدت قلیایی است و مقدار pH آن به طور تقریبی ۱۳ است. به طور معمول رنگ سیاه و بوی منجرکننده دارد. ترکیب شیمیایی آن کم و بیش به نوع چوب و شرایط پردازش مورد استفاده در فرایند شیمیایی آن بستگی دارد. به طور کلی، مایع سیاه حاوی حدود ۲۵-۳۵٪ وزنی لیگنین است. لیگنین را می‌توان به حالت پودری از مایع سیاه با استفاده از عملیات مناسب شیمیایی و صاف کردن استخراج کرد [۶].

کاربردهای مختلف کربن فعال به عنوان جاذب قوی و قابل اعتماد در کنار سنتز کربن فعال از منابع متعدد، دارای اهمیت است. کربن فعال در بسیاری از کشورها در تصفیه آب، فاضلاب، تصفیه پساب‌های صنعتی، تصفیه آب‌های زیرزمینی، جذب سموم دفع آفات و نیترات از آب‌های سطحی به کار برده می‌شود. بنابراین، فرایند جذب با استفاده از کربن فعال، روش بالقوه مناسبی برای از بین بردن آلاینده‌ها از محلول‌های آبی است [۷-۹].

همچنین مطالعات نشان داده است که ماهیت ماده اولیه، روش فعال سازی و شرایط فعال سازی، ویژگی‌های تخلخل موجود در کربن‌های فعال از جمله توزیع اندازه منافذ، شکل منافذ و شیمی سطح را تعیین می‌کند. کربن‌های فعال با ساختار منافذ مختلف با تغییر متغیرهای عملیات و عوامل فعال سازی می‌توانند از پیش ماده مشابه تولید شوند و نوع و میزان فعال سازی بر خواص فیزیکی و شیمیایی آن تأثیر می‌گذارد. بنابراین اگرچه کربن فعال هنوز هم به طور گسترده‌ای در صنعت مورد استفاده قرار می‌گیرد، اما توسعه روش‌های مناسب برای تولید آن‌ها و درک ساختار متخلخل آن‌ها هنوز هم ادامه دارد. در نتیجه درک چگونگی ایجاد و توسعه تخلخل، امکان کنترل و پیش بینی عملکرد کربن‌های فعال در حین کاربرد را ممکن می‌سازد [۱۰].

در این تحقیق، به منظور به دست آوردن لیگنین به عنوان پیش ماده‌ای مناسب برای سنتز کربن فعال، ابتدا مایع سیاه که حاصل از فرایند لیگنین کرافت از کارخانه چوب و کاغذ ایران (چوکا) واقع در استان گیلان است، تهیه شد. سپس به منظور استخراج بالاترین میزان لیگنین از مقدار مشخصی از مایع سیاه

صاف کردن و شستن رسوب حاصل است [۱۱]. در این مطالعه، برای استخراج لیگنین از مایع سیاه از روش رسوب دادن لیگنین توسط اسیدی کردن مایع سیاه استفاده شد. مایع سیاه تهیه شده دارای pH تقریبی ۱۰ بود. برای بررسی اثر pH بر روی میزان رسوب لیگنین استخراج شده، ۳ مقدار مختلف pH اسیدی ۱، ۲ و ۵ انتخاب شد. به منظور کاهش pH، هیدروکلریک اسید ۳۷٪ به صورت آهسته به ۱۰۰ میلی لیتر از مایع سیاه اضافه شد و تا زمان رسیدن به pH مطلوب به طور پیوسته توسط همزن مغناطیسی هم زده شد. پس از رسیدن به pH مورد نظر، محلول به مدت یک ساعت در دمای ۹۰ درجه سانتی گراد به هم خورد. سپس محلول به مدت یک ساعت در دمای محیط قرار داده شد تا محلول کاملاً دوفازی به دست آید. برای جداسازی رسوب تشکیل شده، از پمپ خلا استفاده شد و رسوب کاملاً جدا شد. پس از این مرحله، رسوب به خوبی توسط آب مقطر تا رسیدن به pH خنثی شسته شد و در دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۲ ساعت در گرمکن خشک شد. شکل ۱، نمونه رسوب لیگنین جداسازی شده قبل از خشک کردن توسط پمپ خلا را نشان می دهد:

لیگنین استخراج شده به شکل پودری قهوه‌ای رنگ است که در شکل ۲ مشاهده می کنید:

۲-۳ سنتز کربن فعال از لیگنین استخراج شده
برای سنتز کربن فعال از لیگنین به دست آمده، از

تهیه شده، اثر pH بر روی میزان و ساختار لیگنین بازیابی شده بررسی شد. در نهایت با استفاده از روش فعال سازی شیمیایی توسط عامل فعال سازی شیمیایی فسفریک اسید کربن فعال تهیه شده و تأثیر دمای فعال سازی بر ساختار کربن فعال نهایی سنتز شده از جمله مساحت سطح ویژه، حجم حفرات و توزیع اندازه حفرات مورد بررسی قرار گرفت.

۲ تجربی

۲-۱ مواد آزمایشگاهی

در این تحقیق پسماند صنعتی مایع سیاه جهت استفاده از آن برای سنتز کربن فعال، از کارخانه صنایع چوب و کاغذ ایران - چوکا واقع در استان گیلان تهیه شد. مواد شیمیایی استفاده شده در این پژوهش شامل فسفریک اسید ۸۵٪ تهیه شده از شرکت مرک آلمان و اسیدکلریدریک ۳۷٪ از شرکت دکتر مجللی که به ترتیب برای مرحله فعال سازی پودر لیگنین و رسوب لیگنین از مایع سیاه استفاده شد.

۲-۲ استخراج لیگنین از مایع سیاه

یکی از روش های متداول برای استخراج و بازیابی لیگنین کرافت از مایع سیاه، در آزمایشگاه یا واحدهای صنعتی، استفاده از روش رسوبی (Precipitation Method) یعنی رسوب دادن لیگنین توسط اضافه کردن عامل اسیدی مانند کربن دی اکسید یا اسیدهای معدنی مانند اسیدسولفوریک یا هیدروکلریدریک اسید و سپس



شکل ۱ رسوب لیگنین حاصل از مایع سیاه
Figure 1. Lignin precipitation of black liquor



شکل ۲ پودر لیگنین استخراج شده از مایع سیاه
Figure 2. Extracted Lignin powder from black liquor

جدول ۱ نام گذاری نمونه‌های کربن فعال سنتز شده
Table 1. Marking of synthesized activated carbon samples

Name	Activation Ratio	(°C)Activation Temp
AC-2-400	2	400
AC-2-500	2	500
AC-2-600	2	600

جاذب، از طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) استفاده شده است که دستگاه مورد استفاده دستگاه طیف-سنج تولید شرکت PerkinElmer در محدوده عدد موجی 4000 تا 400 cm^{-1} است. مقداری از نمونه مورد نظر با برمیدپتاسیم، KBr، با نسبت حدود ۱ به ۲۰۰ مخلوط شده و سپس مخلوط به دست آمده به مدت ۲ دقیقه تحت فشار ۱۰ تن قرار می‌گیرد و به شکل قرص در می‌آید. قرص در دستگاه طیف‌سنج قرار داده می‌شود و طیف جذب و عبور فروسرخ اندازه‌گیری می‌شود.

مشخصات سطحی جاذب‌های سنتز شده شامل سطح ویژه، قطر، حجم و توزیع اندازه حفرات توسط هم‌دماهای جذب و واجذب نیتروژن (BET) اندازه‌گیری شد. سامانه BET بر اساس سنجش حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده توسط سطح ماده در دمای ثابت نیتروژن مایع (۷۷ کلوین) است. پس از قرار گرفتن سلول حاوی نمونه مورد نظر در مخزن نیتروژن مایع، با افزایش تدریجی فشار گاز نیتروژن در هر مرحله میزان حجم گاز جذب شده توسط ماده محاسبه می‌شود. سپس با کاهش تدریجی فشار گاز، میزان واجذب ماده اندازه‌گیری می‌شود و در نهایت نمودار حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده توسط ماده بر اساس فشار نسبی در دمای ثابت رسم می‌شود. قبل از انجام آزمایش، نمونه‌ها در دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت چند ساعت تحت خلأ گاززداپی شدند تا سطح آن تمیز شود و آلودگی‌ها از بین برود. دستگاه مورد استفاده دستگاه تولید شرکت، ASAP 2020 Micromeritics بوده است.

میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) به منظور تعیین ریختار سطح ماده اولیه لیگنین و کربن فعال به دست آمده از لیگنین استخراج شده از مایع سیاه مورد استفاده قرار گرفت. ریختار به وسیله FESEM توسط دستگاه Tescan مدل MIRAI ساخت کشور جمهوری چک انجام گرفت.

۳ نتایج و بحث

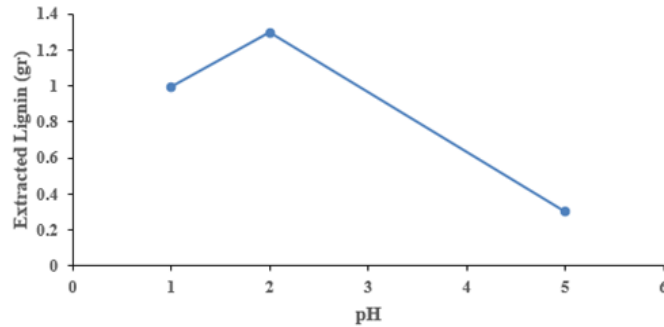
۳-۱- نتایج اثر pH مایع سیاه بر میزان لیگنین استخراج شده
در شکل ۳ مقادیر لیگنین استخراج شده از ۱۰۰ cc مایع

روش فعال‌سازی شیمیایی توسط فسفریک‌اسید ۸۵٪ استفاده شده است که در مقالات مختلف نتایج خوبی از آن گزارش شده است. به منظور آغشته‌سازی پودر لیگنین، مقدار ۳ گرم از پودر لیگنین استخراج شده با نسبت جرمی ۲ (فسفریک‌اسید به لیگنین) با فسفریک‌اسید مخلوط شد. خمیر آغشته شده به فسفریک‌اسید به مدت ۲ شبانه‌روز داخل گرم‌کن در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد تا از نفوذ عامل فعال‌ساز به درون حفرات پودر لیگنین و تبخیر آب درون محلول فسفریک‌اسید تا حد امکان اطمینان حاصل شود. پس از خارج کردن مخلوط پودر لیگنین و عامل فعال‌ساز شیمیایی از درون گرم‌کن، در این مرحله جامد چسبنده‌ای به دست می‌آید که لازم است به صورت دانه‌های کوچک درآورده و داخل کوره قرار داده شود.

پودر لیگنین آغشته شده با عامل فعال‌سازی شیمیایی فسفریک‌اسید با نسبت ۲، به منظور تولید کربن فعال در شرایط دمایی مختلف، در ۳ سطح دمای ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد سنتز شدند. در این مرحله لیگنین آغشته شده به فسفریک‌اسید در مرحله قبل، داخل لوله‌ای از جنس کوارتز بارگذاری شد و سپس لوله به همراه نمونه، داخل کوره‌ی تحت جریان نیتروژن با دبی ۱۵۰ ml/min و نرخ افزایش دما $10^\circ\text{C}/\text{min}$ قرار داده شد و پس از رسیدن به دمای مورد نظر، نمونه داخل کوره به مدت ۱ ساعت در این دما باقی ماند (مدت زمان واکنش و فعال‌سازی). پس از اتمام زمان واکنش، نمونه تحت جریان نیتروژن تا رسیدن به دمای محیط به طور کامل سرد شد. کربن فعال سنتز شده از کوره خارج شده و توسط آب مقطر چندین بار تا رسیدن به محدوده pH خنثی شست‌وشو داده شد و داخل گرم‌کن در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک شد. جدول ۱، نام‌گذاری نمونه‌های کربن فعال سنتز شده در شرایط دمایی مختلف را نشان می‌دهد.

۲-۴ روش‌های تعیین مشخصات کربن فعال

برای تعیین خصوصیات ساختاری کربن‌های فعال سنتز شده در شرایط دمایی مختلف، از آزمون‌های مختلفی استفاده شد. به منظور تحلیل کیفی گروه‌های عاملی موجود بر روی لیگنین استخراج شده و همچنین سطح



شکل ۳ اثر pH مایع سیاه بر روی میزان لیگنین استخراج شده
Figure 3. Effect of black liquor pH on the amount of extracted Lignin

مقادیر pH بالاتر را تأیید می‌کند. بنابراین نتیجه، در ادامه این پژوهش به منظور استخراج لیگنین از مایع سیاه به عنوان پیش‌ماده جهت سنتز کربن فعال pH=۲ انتخاب شده است.

۲-۳ نتایج آزمون FTIR

در این پژوهش، آزمون FTIR به منظور بررسی ساختار گروه‌های عاملی روی سطح لیگنین استخراج شده در مقادیر مختلف pH و همچنین بر روی کربن‌های فعال سنتز شده در شرایط دمایی مختلف انجام شده است.

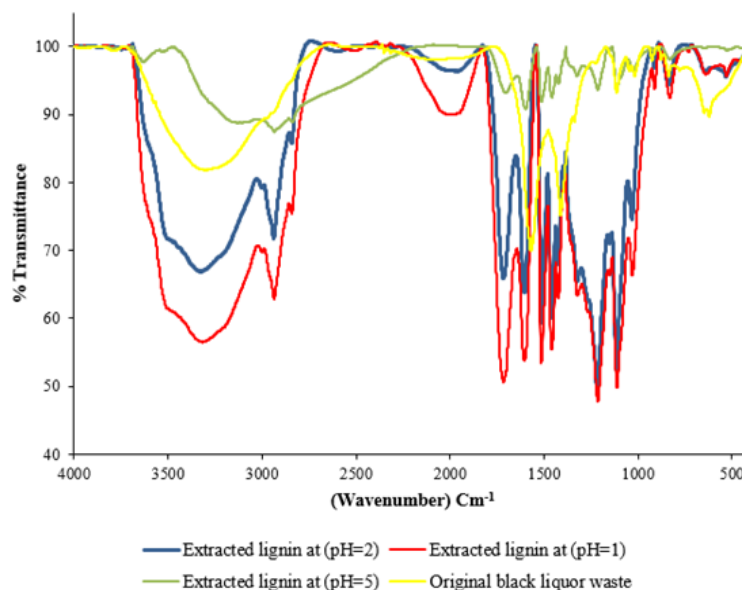
۱-۲-۳ اثر pH بر روی ساختار گروه‌های عاملی لیگنین استخراج شده

شکل ۴ طیف FTIR لیگنین‌های استخراج شده در مقادیر مختلف pH و پسماند خشک مایع سیاه را نشان می‌دهد.

قله جذب نسبتاً گسترده در حدود 3317 cm^{-1} وجود گروه‌های هیدروکسیل (OH) در گروه‌های الکل و فنل در لیگنین را نشان می‌دهد که در رسوبات حاصل از ۲ و pH=۱ و همچنین در مایع سیاه قابل مشاهده

سیاه در مقادیر مختلف pH مایع سیاه نشان داده شده است.

همان‌طور که از شکل ۳ مشخص است، مقدار pH مایع سیاه تأثیر قابل توجهی بر میزان لیگنین استخراج شده دارد و این مقدار در pH=۲ دارای بالاترین مقدار است. علاوه بر این، می‌توان نتیجه گرفت که محیط بسیار اسیدی برای استخراج لیگنین از مایع سیاه لازم است، زیرا همان‌طور که مشاهده می‌شود مقدار بسیار کمی از لیگنین در pH=۵ در مقایسه با ۲ و pH=۱ بازیابی شده است. از آنجایی که میزان لیگنین استخراج شده در pH=۵ نزدیک به صفر بود، بنابراین مقادیر بالاتر pH مورد بررسی قرار نگرفت. همچنین در پژوهش ژانگ و همکاران [۱۲]، می‌توان مشاهده کرد که بالاترین بازده استخراج لیگنین از مایع سیاه به میزان ۱۶/۵٪ در pH=۲ حاصل شده است و با افزایش pH به ۳ و ۴ میزان بازده لیگنین استخراج شده به ترتیب به ۳٪ و ۰٪ کاهش پیدا کرده است که با نتایج حاصل از این پژوهش در تطابق نسبتاً خوبی است و استخراج نشدن لیگنین در



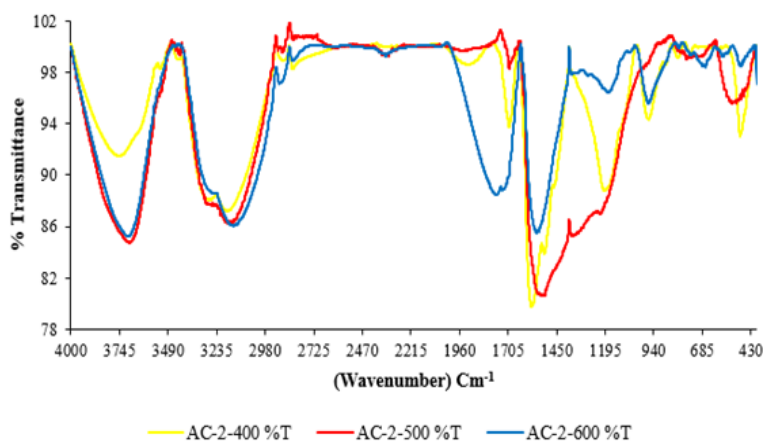
شکل ۴ تأثیر pH بر روی ساختار شیمیایی لیگنین استخراج شده
Figure 4. pH effect on the chemical structure of extracted Lignin

همچنین قله موجود در طول موج $1690-1790\text{ cm}^{-1}$ به گروه‌های کربونیل $\text{C}=\text{O}$ نسبت داده می‌شوند [۱۵]. قله دیگری که در $1530-1590\text{ cm}^{-1}$ مشاهده می‌شود را می‌توان به پیوند ارتعاشی-کششی $\text{C}=\text{C}$ مرتبط دانست [۱۶]. قله‌هایی که در محدوده $960-990\text{ cm}^{-1}$ وجود دارد می‌توان به $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ نسبت داد [۱۷]. بنابراین، نتایج حاصل از FTIR در این بخش حاکی از آن است که کربن فعال با موفقیت از لیگنین استخراج شده از مایع سیاه تهیه‌شده از کارخانه چوکا، سنتز شد.

۳-۳ نتایج حاصل از آزمون BET

در شکل ۶ نمودار جذب و واجذب نیتروژن کربن‌های فعال سنتز شده در نسبت عامل فعال‌ساز ۲ و سه

است. قله‌های کوچک در 2842 cm^{-1} و 2938 cm^{-1} به دلیل کشش $\text{C}-\text{H}$ از تغییر شکل گروه‌های متیل و متیلن است. همچنین تأیید شده است که قله‌های جذب در 1715 cm^{-1} و 1605 cm^{-1} وجود قله‌های کربونیل را در واحد فنیل پروپان موجود در لیگنین توضیح می‌دهد. همچنین از قله حدود 1033 cm^{-1} وجود گروه $\text{C}-\text{O}$ به دلیل حضور الکل یافت می‌شود. قله‌های 1514 و 1460 و 1425 cm^{-1} حاکی از وجود حلقه آروماتیک $\text{C}=\text{C}$ و 837 cm^{-1} گروه‌های آروماتیک $\text{C}-\text{C}$ است. نکته مهم این است که قله‌های موجود در 1323 cm^{-1} و 1111 نشانگر گروه‌های $\text{C}-\text{O}$ و $\text{C}-\text{H}$ در حلقه sinapyl و قله‌های نزدیک 1217 cm^{-1} گروه‌های $\text{C}-\text{O}$ را در حلقه



شکل ۵ آزمون FTIR نمونه‌های کربن فعال سنتز شده در شرایط دمایی مختلف

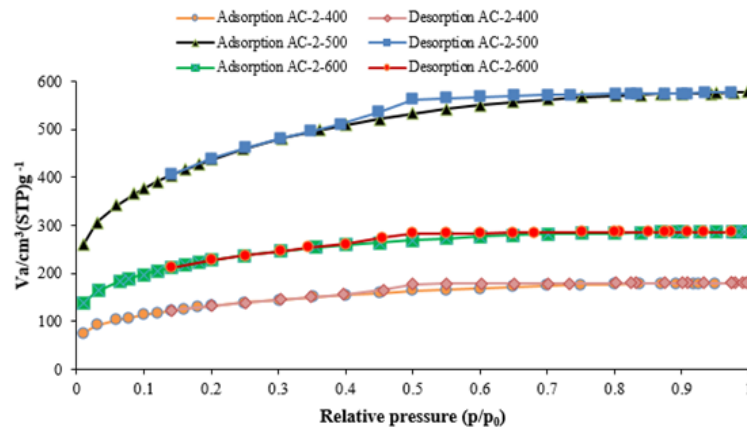
Figure 5. FTIR analysis of activated carbon samples synthesized under different temperature conditions

دمای 400 ، 500 و 600 نشان داده شده است. از شکل نمودارهای حاصل از جذب و واجذب نیتروژن و تطبیق دادن آن‌ها با هم‌دماهای آیوپاک می‌توان نتیجه گرفت که همه کربن‌های فعال سنتز شده از هم‌دمای نوع (I) پیروی می‌کنند که مربوط به ساختار غالباً میکروحفره با سهمی از مزو و ماکروحفره است. همچنین می‌توان گفت این نوع هم‌دما برای مزوحفراتی که ابعاد آن‌ها نزدیک به میکرو هستند نیز نسبت داده می‌شود که این نتیجه با نتایج حاصل از آزمون BET که در ادامه به آن پرداخته خواهد شد، مطابقت دارد و مقادیر میانگین قطر حفرات به دست‌آمده نشان از ساختار کربن‌های فعال سنتز شده‌ای با حضور غالباً مزوحفراتی دارد که اندازه آن‌ها بسیار نزدیک به میکروحفرات است. در تمامی نمودارهای کربن فعال سنتز شده با افزایش فشار نسبی، حلقه کوچک پسماندی قابل مشاهده است که به وجود حفرات با اندازه مزو در جاذب اشاره دارد. در ادامه خواص فیزیکی کربن‌های فعال سنتز شده در شرایط مختلف، شامل مساحت سطح، حجم حفرات و اندازه حفره را در جدول ۲ مشاهده می‌کنید، که در آن مساحت سطح SBET ، مساحت سطح ویژه حاصل از آزمون Smicro ، BET ، مساحت سطح ویژه

گایاسیل نشان می‌دهد. اغلب نشان داده شده است که وجود حلقه‌های سرینگیل و گایاسیل از چوب سخت است [۱۳]. بنابراین، نتایج حاصل از FTIR نشان می‌دهد که لیگنین با موفقیت از مایع سیاه تهیه‌شده از کارخانه چوکا، به‌خصوص در $\text{pH} = 2$ و $\text{pH} = 1$ استخراج شد، زیرا ساختار آن شباهت زیادی به لیگنین دارد.

۳-۲-۲ نتایج آزمون FTIR کربن‌های فعال سنتز شده

در این قسمت به بررسی نتایج آزمون FTIR انجام شده بر روی کربن‌های فعال سنتز شده، پرداخته خواهد شد. نمودار شکل ۵ نتایج FTIR را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل ۵ مشخص است همه نمونه کربن‌های سنتز شده قله پهنی را در بازه cm^{-1} $3700-3750$ نشان می‌دهند که می‌توان به ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل (OH) موجود در سطح کربن و همچنین جذب آب توسط کربن فعال نسبت داد [۱۴]. قله‌های مشاهده شده در $3100-3200\text{ cm}^{-1}$ و $2830-2890\text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن پیوند $\text{C}-\text{H}$ اختصاص داده می‌شود که نماینده گروه‌های آلکیل مانند گروه‌های متیل (CH_3) و متیلن (CH_2) هستند. قله ضعیف ظاهر شده در 2347 cm^{-1} ممکن است به دلیل وجود ارتعاشات پیوند باشد.



شکل ۶ همدمای جذب و واجذب نیتروژن کربن‌های فعال سنتز شده
Figure 6. Nitrogen adsorption-desorption isotherm of synthesized activated carbons

بودن انرژی فعال‌سازی برای انجام واکنش گرماکافت و ناقص بودن گرماکافت، باعث ایجاد تخلخل ناچیز می‌شود. در مورد عوامل فعال‌سازی اسیدی به‌خصوص عوامل حاوی فسفر، دمای فعال‌سازی مناسب معمولاً در محدوده ۴۰۰ تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد است. زیرا محققان به این نتیجه رسیدند که پایداری حرارتی پیوند فسفات در دمای بالاتر از ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد ضعیف می‌شود. در نتیجه به هم پیوستگی خوشه‌های پلی‌آروماتیک باعث فروپاشی و کوچک شدن حفرات می‌شود [۱۸]. همچنین همان‌طور که از نتایج جدول ۲ قابل مشاهده است، افزایش دمای بالاتر از ۵۰۰ °C مؤثر نیست و مساحت سطح و حجم حفرات به دلیل جمع شدن گرمایی (Heat Shrinkage) حفرات کاهش می‌یابد و ساختار کربن جمع می‌شود [۱۹]. بنابراین، بهترین نمونه‌ی سنتز شده از لحاظ SBET در بین

حفرات میکرو، Smeso مساحت سطح ویژه حفرات مزو، Vtot اندازه حجم کل ویژه حفرات، Vmicro حجم ویژه حفرات میکرو، Vmeso حجم ویژه حفرات مزو و Dp اندازه میانگین قطر حفرات است.

نتایج حاصل از آزمون BET حاکی از آن است که کربن فعال با مساحت سطح ویژه بالا از لیگنین استخراج‌شده از مایع سیاه توسط عامل فعال‌سازی فسفریک‌اسید به‌دست آمده است. همان‌طور که از نتایج جدول ۲ قابل نتیجه‌گیری است، با افزایش دمای فعال‌سازی از ۴۰۰ °C به ۵۰۰ °C، SBET افزایش می‌یابد و سپس با افزایش دمای بیشتر تا دمای ۶۰۰ °C کاهش می‌یابد. این موضوع می‌تواند به این دلیل باشد که با افزایش دمای فعال‌سازی، واکنش شیمیایی بین ماده اولیه لیگنین و عامل فعال‌سازی فسفریک‌اسید افزایش می‌یابد. عناصر ناهمگن مانند هیدروژن و اکسیژن به

جدول ۲ نتایج حاصل از آزمون BET

Table 2. Results of BET analysis

Sample Name	SBET (m ² /g)	Smicro (m ² /g)	Smeso (m ² /g)	Vtot (cm ³ /g)	Vmicro (cm ³ /g)	Vmeso (cm ³ /g)	Dp (nm)
AC-2-400	474.6	90.1	384.5	0.277	0.035	0.242	2.3
AC-2-500	1573.3	268.1	1305.1	0.891	0.103	0.787	2.2
AC-2-600	812.6	209.9	602.7	0.442	0.086	0.355	2.1

تمامی نمونه‌های کربن فعال سنتز شده در دمای ۵۰۰ °C و نسبت عامل فعال‌سازی ۲ یعنی نمونه با نام‌گذاری AC-۲-۵۰۰ به‌دست‌آمده است. بنابراین نتایج گفته شده، یک مقدار بهینه برای متغیر دما وجود دارد که اجازه می‌دهد تا مساحت سطح و حجم حفرات بالا به دست آید و اگر دما بالاتر از حد مطلوب باشد، مساحت سطح و حجم منافذ احتمالاً به دلیل فروپاشی ساختار متخلخل توسط ضعیف شدن پل‌های فسفات، کاهش یابد.

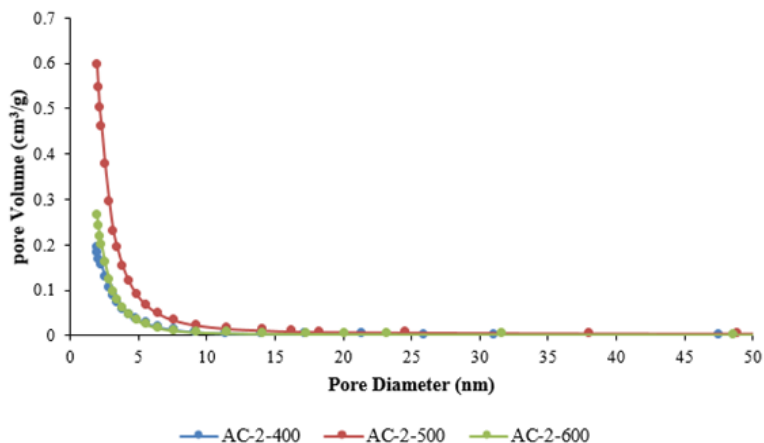
در شکل ۷ نمودار توزیع اندازه حفرات کربن‌های فعال سنتز شده در نسبت عامل فعال‌سازی ۲ را که از نمودار

شکل بخار آب و همچنین به شکل مواد فرار آلی حاوی کربن حذف می‌شوند که منجر به مصرف بیشتر عنصر کربن و در نتیجه تشکیل منافذ بیشتر می‌شود. علاوه بر این دمای مناسب فعال‌سازی با توجه به نوع عامل فعال‌سازی تعیین می‌شود. محدوده دمای بهینه به ماده اولیه، منبع گرمایش، روش مخلوط‌سازی و ... وابسته است. دمای بیش از حد بالا ممکن است باعث کاهش بازده کربن و مساحت سطح شود. چرا که دمای بالا ممکن است باعث ایجاد پیوندهای اضافی بین مواد در فاز جامد و تبخیر مواد شود. علاوه بر این دمای فعال‌سازی پایین به دلیل کم

سنتز شده شامل مزو حفراتی است که اندازه‌های بسیار نزدیک به میکرو حفرات دارند، که این نتیجه از مقادیر میانگین قطر حفرات کربن‌های فعال سنتز شده از جدول ۲ نیز واضح است.

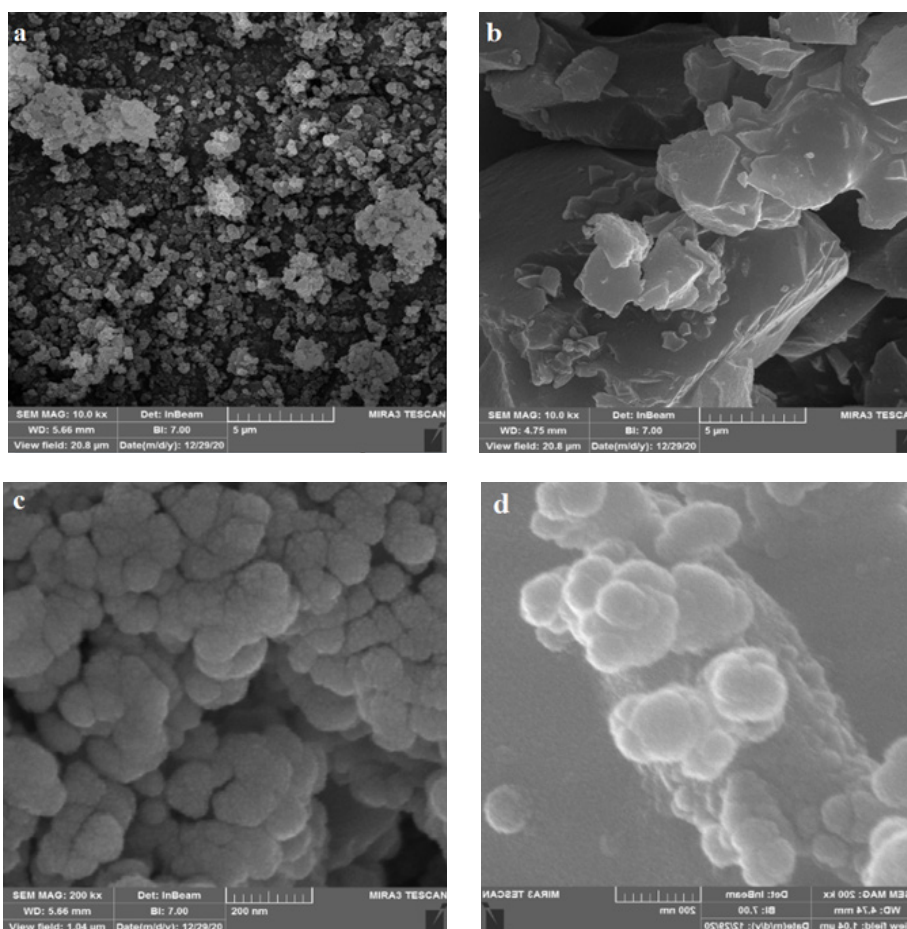
۳-۴ آزمون FESEM

BJH حاصل شده است، مشاهده می‌کنید. همان‌طور که از نمودارها مشخص است، در تمامی کربن‌های فعال سنتز شده، توزیع اندازه حفرات عمدتاً در محدوده زیر ۵ نانومتر و نزدیک به ۲ نانومتر قرار گرفته است که حاکی از آن است بخش عمده ساختار کربن فعال‌های



شکل ۷ نمودار توزیع اندازه حفرات کربن‌های فعال سنتز شده

Figure 7. Pore size distribution of synthesized activated carbons



شکل ۸ تصویر FESEM ماده اولیه لیگنین استخراج شده (a, c) - تصویر FESEM نمونه AC-۲-۵۰۰ (b, d)
Figure 8. FESEM image of the extracted lignin raw material (a, c) - FESEM image of AC-2-500 (b, d)

مایع سیاه حاصل از کارخانه صنایع چوب و کاغذ چوکا استفاده شد. نتایج نشان داد که برای بازیابی بالاترین میزان لیگنین با ساختاری مشابه به لیگنین تخریب شده، لازم است تا محیط به شدت اسیدی شود یعنی میزان pH مایع سیاه تأثیر قابل توجهی بر میزان لیگنین استخراج شده دارد که در میان ۳ pH اسیدی ۱ و ۲ و ۵، این مقدار در pH=۲ دارای بالاترین مقدار است و مقدار لیگنین بازیابی شده در pH=۵ در مقایسه با ۲ و pH=۱ بسیار کم است. علاوه بر این، نتایج حاصل از آزمون FTIR نشان داد که لیگنین با موفقیت از مایع سیاه تهیه شده از کارخانه چوکا، به خصوص در ۲ و ۱= pH استخراج شد، زیرا ساختار آن شباهت زیادی به لیگنین دارد.

بررسی اثر پارامتر مهم و تأثیرگذار در سنتز کربن فعال شامل درجه حرارت فعال سازی نشان داد که دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد می تواند دمای مناسبی برای سنتز کربن فعال با مساحت سطح ویژه بالا باشد و افزایش دمای بالاتر از ۵۰۰ درجه سانتی گراد مؤثر نیست. در نتیجه نمونه با بالاترین مساحت سطح ویژه و حجم کل حفرات تحت دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد و نسبت عامل فعال سازی ۲، برابر $S_{BET} = 1573/3173 \text{ m}^2/\text{g}$ و $V_{tot} = 0.89 \text{ cm}^3/\text{g}$ حاصل شد. با توجه به موارد ذکر شده می توان نتیجه گرفت که لیگنین حاصل از پسماند صنعتی مایع سیاه توانایی خوبی برای تبدیل شدن به کربن فعال را دارد.

میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی به منظور تعیین ریختار سطح ماده اولیه لیگنین و کربن فعال به دست آمده از لیگنین استخراج شده از مایع سیاه مورد استفاده قرار گرفت.

در شکل ۸ تصاویر به دست آمده از آزمون FESEM دو نمونه AC-۲-۵۰۰ که بر اساس نتایج آزمون BET دارای بیشترین مساحت سطح ویژه بود و همچنین ماده اولیه لیگنین استخراج شده از مایع سیاه نشان داده شده است. برای هر نمونه ۲ تصویر در فواصل ۵ میکرومتر و ۲۰۰ نانومتر آورده شده است. همان طور که از تصاویر قابل مشاهده است ماده اولیه لیگنین قبل از فرایند فعال سازی و تبدیل شدن به کربن فعال دارای منافذ و حفرات ناچیزی است که به دلیل حضور مواد فرار یا سایر ترکیبات موجود در پیش ماده اولیه است که درون آن وجود دارد. بعد از فعال سازی لیگنین به کمک عامل فعال ساز شیمیایی فسفریک اسید، ساختار متفاوت می شود و شاهد به وجود آمدن حفرات با اندازه ها و اشکال مختلف روی سطح و درون لیگنین هستیم که نتیجه واکنش لیگنین با فسفریک اسید است. این پدیده نشان می دهد که عامل فعال ساز شیمیایی استفاده شده در تولید حفرات در ماده خام اولیه مؤثر بوده است.

۴ نتیجه گیری

در این پژوهش به منظور دست یابی به جاذب کربن فعالی با سطح BET قابل قبول، از پسماند صنعتی

مراجع

- [1] Hu Z. and Srinivasan M.P., Preparation of High-Surface-Area Activated Carbons from Coconut Shell, Microporous and Mesoporous Materials, 1999 ,18-11 ,(1)27.
- [2] Hu, L., Pan H., Zhou Y. and Zhang M., Methods to Improve Lignin's Reactivity as A Phenol Substitute and as Replacement for Other Phenolic Compounds: A Brief Review, Bioresources, 2011 ,3525-3515 ,(3)6.
- [3] Akpan E.I. and Adeosun S.O., Sustainable Lignin for Carbon Fibers: Principles, Techniques, and Applications, Springer, pp. 2019 ,50-1.
- [4] Lee S.H., Doherty T.V., Linhardt R.J. and Dordick J.S., Ionic Liquid-Mediated Selective Extraction of Lignin from Wood Leading to Enhanced Enzymatic Cellulose Hydrolysis, Biotechnology and Bioengineering, ,(5)102 2009 ,1376-1368.
- [5] Rosas J.M., Berenguer R., Valero-Romero M.J., Rodríguez-Mirasol J. and Cordero T., Preparation of Different Carbon Materials by Thermochemical Conversion of Lignin, Frontiers in Materials, 2014 ,46-29 ,(1)1.
- [6] Kim D., Cheon J., Kim J., Hwang D., Hong I., Kwon O.H., Park W.H. and Cho D., Extraction and Characterization of Lignin from Black Liquor and Preparation of Biomass-Based Activated Carbon There-From, Carbon Letters, -81 ,(1)22 2017 ,88.
- [7] Tadda M.A., Ahsan A., Shitu A., ElSergany M., Arunkumar T., Jose B., Razzaque M.A. and Nik N.N., A Review on Activated Carbon: Process, Application and Prospects, Journal of Advanced Civil Engineering Practice and Research, ,(1)2 2016 ,13-7.
- [8] Alizadeh M., Nasehi P., Moghaddam M.S., Agarwal S. and Gupta V.K., Electrochemical Sensing of Phenol in Different Water Sources by a Titanium Oxide Nanotubes/Single-Wall Carbon Nanotubes Nanocomposite-Ionic Liquid Amplified Sensor, International Journal of Electrochemical Science, 2021 ,(7)16.
- [9] Nasehi P., Moghaddam M.S., Abbaspour S.F. and Karachi N., Preparation and Characterization of a Novel Mn-Fe₂O₄ Nanoparticle Loaded on Activated Carbon Adsorbent for Kinetic, Thermodynamic and Isotherm Surveys of Aluminum Ion Adsorption., Separation Science and Technology, 2020 ,1088-1078 ,(6)55.
- [10] Li W., Yang K., Peng J., Zhang L., Guo S. and Xia H., Effects of Carbonization Temperatures on Characteristics of Porosity in Coconut Shell Chars and Activated Carbons Derived From Carbonized Coconut Shell Chars, Industrial Crops And Products, 2008 ,198-190 ,(2)28.
- [11] Mussatto S.I., Fernandes M. and Roberto I.C., Lignin Recovery from Brewer's Spent Grain Black Liquor, Carbohydrate Polymers, ,(2)70 2007 ,223-218.
- [12] Zhang J., Yu L., Wang Z., Tian Y., Qu Y., Wang Y., Li J. and Liu H., Spherical Microporous/ Mesoporous Activated Carbon from Pulping Black Liquor, Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2011 ,1183-1177 ,(9)86.
- [13] Higuchi T., Biochemistry of Wood Components: Biosynthesis and Microbial Degradation of Lignin, Wood Research: Bulletin of the Wood Research Institute Kyoto University, 2002 ,51-43 ,(1)89.
- [14] Zhou A., Ma X. and Song C., Effects of Oxidative Modification of Carbon Surface On the Adsorption of Sulfur Compounds in Diesel Fuel, Applied Catalysis B: Environmental, -3)87 2009 ,199-190 ,(4).
- [15] Yang T. and Lua A.C., Characteristics of Activated Carbons Prepared from Pistachio-Nut Shells by Physical Activation, Journal of Colloid and Interface Science, 2003 ,417-408 ,(2)267.
- [16] Tan I.A., Ahmad A.L. and Hameed D.B., Preparation of Activated Carbon from Coconut Husk: Optimization Study on Removal of 2,4-Trichlorophenol Using Response Surface Methodology, Journal of Hazardous Materials, 2008 ,717-709 ,(2-1)153.
- [17] Duggan O. and Allen S.J., Study of the Physical and Chemical Characteristics of a Range of Chemically Treated, Lignite Based Carbons, Water Science and Technology, ,(7)35 1997 ,27-21.
- [18] Gao Y., Yue Q., Gao B. and Li A., Insight into Activated Carbon from Different Kinds of Chemical Activating Agents: A Review, Science of the Total Environment, .2020 ,141094
- [19] McKee D.W., Mechanisms of the Alkali Metal Catalyzed Gasification of Carbon, Fuel, ,(2)62 1983 ,175-170.