Research article

Available in: http://jips.ippi.ac.ir

Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian),
Vol. 34, No. 4, 359-371
October-November 2021
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2021.2843.2049

Adsorption from Aqueous Solution Containing Zinc and Copper Ions with Carboxymethylated Kraft Lignin: Mechanism and Kinetic Study

Mahdi Abdollahi* and Arya Gorzin Motaie

Department of Polymer Reaction Engineering, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, P.O. Box 14115-143, Tehran, Iran

Received: 1 February 2021, accepted: 18 September 2021

ABSTRACT

Hypothesis: Lignin-based adsorbents are one of the common materials for removal of heavy metal ions in wastewater treatment and the adsorption of metals extracted in mines. Therefore, it seems that industrial lignin and its carboxymethylated derivative are able to adsorb zinc and copper cations from aqueous solutions under different operating conditions.

Methods: Firs, industrial lignin was carboxymethylated by reacting with sodium chloroacetate. After carboxymethylation of lignin, the characterization tests including FTIR spectroscopy, ^{1}H NMR spectroscopy, acid-base titration, pH_{pzc} (pH point of zero charge) and zeta potential tests were performed. Concentration of ions in aqueous solutions was determined by atomic adsorption technique.

Findings: The results of structural characterization tests showed that the reaction of lignin with sodium chloroacetate removed the aromatic hydroxyl groups of lignin, while the concentration of carboxyl groups increased. Thus, it was found that lignin was carboxymethylated successfully. The results of zinc (II) and copper (II) ions adsorption showed that the maximum adsorption of copper ion in comparison with zinc ion occurs in the presence of the modified industrial lignin adsorbent at a pH close to 4. The kinetic study results showed that the adsorption of both ions follows a pseudo second-order model. In the isotherm studies, the Sips model showed the best performance for both the industrial and modified lignin samples. Maximum adsorption capacities for the zinc and copper ions by carboxymethylated lignin were observed to be 0.25 and 0.37 mmol/g, respectively, showing a significant improvement in comparison with unmodified kraft lignin. However, selectivity of the copper ion decreased in contrast. This improvement could be mainly attributed to the significant increase in active sites on carboxymethylated lignin.

Keywords:
adsorption,
llignin,
carboxymethylation,
ion exchange,
copper (II) and zinc (II) ions

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

Please cite this article using:
Abdollahi M. and Gorzin Motaie A., Adsorption from Aqueous Solution Containing Zinc and Copper Ions with Carboxymethylated Kraft Lignin: Mechanism and Kinetic Study, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **34**, 359-371, 2021.

مقاله پژوهشی

مطالعه سازوکار و سینتیک جذب از محلول آبی دارای یون‌های روی و مس با لیگنین کرافت کربوکسی‌متیل‌دارشده

دسترس‌پذیر در نشانی: http://jips.ippi.ac.ir

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال سی‌وچهارم، شماره ۴،
صفحه ۳۷۱-۳۵۹، ۱۴۰۰
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2021.2843.2049

مهدی عبداللهی*، آریا گرزین مطاعی

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی فرایندهای پلیمریزاسیون، صندوق پستی ۱۴۳-۱۴۱۱۵

دریافت: ۱۳۹۹/۱۱/۱۳، پذیرش: ۱۴۰۰/۶/۲۷

چکیده

فرضیه: جاذب‌های بر پایه لیگنین یکی از مواد متداول برای حذف فلزات سنگین در تصفیه پساب‌ها و برای جذب فلزات در استخراج آن‌ها از معادن هستند. بنابراین به‌نظر می‌رسد، لیگنین صنعتی و به‌ویژه مشتق کربوکسی‌متیل‌دارشده آن قابلیت جذب کاتیون‌های روی و مس از محلول آبی دارای هر دو کاتیون را در شرایط عملیاتی مختلف داشته باشد.

روش‌ها: ابتدا، لیگنین صنعتی در اثر واکنش با سدیم کلرواستات، کربوکسی‌متیل‌دار شد. آزمون‌های شناسایی شامل طیف‌نمایی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR)، طیف‌نمایی رزونانس مغناطیسی هسته پروتون (^{1}H NMR)، تیترکردن اسید-باز، تعیین pH_{pzc} (نقطه pH با بار صفر) و پتانسیل زتا به‌منظور شناسایی نمونه انجام شد. همچنین، غلظت یون‌ها با آزمون جذب اتمی تعیین شد.

یافته‌ها: نتایج آزمون‌های شناسایی ساختاری نشان داد، در اثر واکنش لیگنین با سدیم کلرواستات، گروه‌های هیدروکسیل آروماتیک لیگنین از بین رفته و غلظت گروه‌های کربوکسیل افزایش یافته است. بنابراین استنباط شد، لیگنین با موفقیت کربوکسی‌متیل‌دار شده است. نتایج جذب یون‌های روی (II) و مس (II) نشان داد، بیشترین جذب یون مس در مقایسه با یون روی در مجاورت جاذب لیگنین اصلاح‌شده در pH نزدیک به ۴ اتفاق می‌افتد. نتایج مطالعات سینتیکی نشان داد، جذب هر دو یون از مدل سینتیکی شبه‌درجه دوم پیروی می‌کند. در مطالعات هم‌دما، مدل Sips بهترین عملکرد را برای هر دو نمونه لیگنین صنعتی و لیگنین اصلاح‌شده داشت. بیشترین ظرفیت جذب یون‌های روی و مس برای لیگنین کربوکسی‌متیل‌دارشده، به‌ترتیب ۰/۲۵ و ۰/۳۷ mmol/g به‌دست آمد که نسبت به لیگنین کرافت اصلاح‌نشده بهبود شایان توجهی نشان داد. اما، گزینش‌پذیری یون مس کاهش داشت. این بهبود می‌تواند به‌طور عمده به‌دلیل افزایش در موقعیت‌های فعال روی لیگنین کربوکسی متیل‌دارشده اصلاح‌شده باشد.

واژه‌های کلیدی

جذب سطحی،
لیگنین،
کربوکسی‌متیل‌دارکردن،
تبادل یون،
یون‌های مس (II) و روی (II)

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
Abdollahim@modares.ac.ir

مقدمه

پس از سلولوز، لیگنین فراوان‌ترین پلیمر طبیعی است. به‌عنوان بخش شایان توجهی از مواد لیگنوسلولوزی، لیگنین ٪۲۵ تا ٪۳۵ وزن خشک چوب را تشکیل می‌دهد. در سال ۲۰۱۷ گزارش شد، حدود ۱۳۰ میلیون تُن لیگنین کرافت در جهان تولید شده است که این مقدار شامل ۷۰ میلیون تُن لیگنینی بوده که می‌توانست در صنعت استفاده شود. ایران نیز با توجه به منابع غنی لیگنوسلولوزی (به‌عنوان مثال صنایع کاغذسازی)، ظرفیت زیادی برای استحصال لیگنین دارد. لیگنین در حال حاضر به‌دلیل ارزانی و فراوانی، به‌عنوان سوخت برای تولید گرما و انرژی استفاده می‌شود. گزارش‌های جهانی، منطقه‌ای و کشوری نشان می‌دهد، حدود ٪۵ از لیگنین در صنعت مصرف می‌شود [۱].

با وجود این، کاربرد صنعتی لیگنین و تولید مواد باارزش از آن در دهه گذشته مورد توجه قرار گرفته است. در همین راستا، فناوری جذب فرایندی بهینه و آسان است و در مقیاس صنعتی نیز استفاده می‌شود. با سخت‌ترشدن قوانین درباره آلودگی آب‌ها، استفاده از فرایند جذب سطحی برای فلزات و مولکول‌های آلی مانند رنگینه‌ها با استفاده از مواد لیگنوسلولوزی توجه فراوانی را جلب کرده است [۲].

لیگنین به‌دلیل منشأ گیاهی آن، زیست‌سازگار و زیست‌تخریب‌پذیر است. بنابراین، اصلاح شیمیایی لیگنین، اعم از خام یا صنعتی، می‌تواند راهی برای دست‌یابی به جاذبی اقتصادی، در دسترس و کارآمد برای حذف یون فلزات سنگین باشد. گروه‌های عاملی لیگنین مانند هیدروکسیل، کربوکسیل و متوکسی دارای جفت الکترون پیوندی هستند که می‌توانند با یون فلزات کمپلکس تشکیل دهند و آن‌ها را جذب کنند [۳].

هر چند کربن فعال متداول‌ترین جاذب برای جذب مواد آلی و تا حدی یون فلزات در تصفیه آب است. اما، به‌دلیل گران‌بودن و نیز نداشتن قابلیت جذب گزینشی یون‌ها، تلاش‌ها برای جایگزینی آن همچنان ادامه دارد. پاک‌سازی آب به‌مقدار زیادی به کربن فعال نیاز دارد. بنابراین، به جاذب بهبودیافته‌ای نیاز است که به‌راحتی در دسترس، ارزان و برای استفاده دوباره قابلیت بازیابی داشته باشد. در این راستا، مواد ارزان زیادی مانند زغال، تفاله چغندر قند، تفاله‌های چای و قهوه، کاه گندم و لیگنین به‌عنوان جاذب برای حذف فلزات سنگین بررسی شده‌اند [۴].

به‌طور کلی، به‌جز نتایج گزارش‌شده در چند مقاله [۴،۵] لیگنین اصلاح یا فعال‌نشده در جذب یون فلزات، پایین‌تر از کربن فعال قرار می‌گیرد. به‌طوری که در اکثر مواقع جذب آن کمتر از ۱۰ mg/g گزارش شده است. بنابراین، اصلاح لیگنین برای بهبود قابلیت جذب آن ضروری به‌نظر می‌رسد. زیرا، در اثر اصلاح، جایگاه‌های فعال بیشتری برای جذب یون فلزات ایجاد می‌شود. اصلاح شیمیایی لیگنین برای جذب فلزات به سه گروه عاملی سولفودار، نیتروژن‌دار و اکسیژن‌دار دسته‌بندی می‌شود. مهم‌ترین گروه‌های عاملی لیگنین گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل فنولی آن هستند که فلزات را جذب می‌کنند. البته اهمیت هر یک از این گروه‌های عاملی به فلز جذب‌شده و دامنه pH آب نیز بستگی دارد. هنوز سازوکار جذب فلزات به‌وسیله لیگنین به‌طور کامل شناسایی نشده است و پژوهش‌ها درباره افزایش ظرفیت جذب فلزات یا افزایش جذب گزینشی با اصلاح شیمیایی یا فیزیکی آن‌ها ادامه دارد [۵].

در پژوهش حاضر، استخراج و خالص‌سازی لیگنین صنعتی از مایع سیاه (black liquor) و کربوکسی‌متیل‌دارکردن آن برای کاربرد در جداسازی کاتیون‌ها از محلول آبی مورد توجه قرار گرفته است. هر چند استفاده از لیگنین در جذب تک کاتیون فلزات مختلف از محلول آبی گزارش شده است. اما، جذب رقابتی و گزینشی کاتیون فلزات مدنظر این پژوهش با لیگنین بررسی نشده است. بنابراین، در پژوهش حاضر برای اولین بار، قابلیت لیگنین بومی و مشتق کربوکسی‌متیل‌دارشده آن در جذب رقابتی کاتیون‌های روی و مس از محلول آبی دارای هر دو کاتیون در شرایط عملیاتی مختلف بررسی شده است. هدف از این پژوهش، توسعه روش مناسبی برای آماده‌سازی جاذب بر پایه لیگنین و مطالعه و بررسی سینتیک و هم‌دمای جذب برای تعیین سازوکار جذب است.

تجربی

مواد

لیگنین صنعتی از مایع سیاه تهیه‌شده از کارخانه تولید کاغذ (چوکا) در استان گیلان استخراج و خالص‌سازی شد. لیگنین با کلریدریک اسید رقیق از مایع سیاه رسوب داده شد و پیش از استفاده در سنتز جاذب، به‌منظور جداسازی لیپیدها و چربی‌ها از آن، با حل‌کردن در تتراهیدروفوران خالص‌سازی شد [۳]. سدیم کلرواستات (SCA) به‌عنوان عامل اصلاح و مس سولفات ($CuSO_4$) و روی سولفات ($ZnSO_4$) به‌عنوان جذب‌شونده همگی از شرکت Sigma–Aldrich با درجه خلوص ٪۹۸ تهیه شدند. از دی‌متیل سولفوکسید دوتریم‌دار ($DMSO-d_6$) با خلوص ٪۹۹/۶ محصول شرکت Sigma–Aldrich نیز به‌عنوان حلال نمونه ^1H NMR استفاده شد، سدیم هیدروکسید (NaOH) تهیه‌شده از شرکت Merck آلمان به‌عنوان تنظیم‌کننده pH محلول آبی و فعال‌کننده لیگنین در واکنش اصلاح و محلول

هیدروکلریک اسید (HCl) ٪۳۲ خریداری‌شده از شرکت مجللی (ایران) به‌عنوان اسید رسوب‌دهنده در مرحله رسوب‌دهی لیگنین به‌کار گرفته شدند.

دستگاه‌ها

در این مطالعه، طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوریه ساخت شرکت Perkin Elmer مدل 10.03.06 و طیف‌سنج رزونانس مغناطیسی هسته پروتون ^{1}H NMR مدل 400 MHz ساخت شرکت Bruker به‌کار گرفته شدند. برای تعیین غلظت فلز از دستگاه جذب اتمی Perkin Elmer Analyst 100 استفاده شد. غلظت هر فلز سه‌مرتبه اندازه‌گیری و میانگین نتایج گزارش شد. همچنین، منحنی کالیبره‌کردن دستگاه با سه نقطه تعیین شد.

روش‌ها

تهیه لیگنین کربوکسی‌متیل‌دارشده

کربوکسی‌متیل‌دارکردن لیگنین کرافت، مطابق با روش گزارش‌شده در مراجع انجام شد [۸-۶] که طرح واکنش آن در شکل ۱ نشان داده شده است. در این واکنش، مقدار g ۱ از لیگنین صنعتی خالص برداشته شد و در شرایط متغیر غلظت سدیم هیدروکسید (سود) (۰ تا ۱/۵ g به‌ازای g ۱ لیگنین)، نسبت سدیم کلرواستات به لیگنین (از ۱ به ۱ تا ۲ به ۱)، دمای واکنش (۴۵°C تا ۸۵°C) و زمان واکنش (۱۰۰ min تا ۳۰۰ min) با سدیم کلرواستات واکنش داده شد (شکل ۱).

واکنش اصلی در بالن ۱۰۰ mL انجام شد. سرعت چرخش همزن مغناطیسی همواره روی ۱۵۰ rpm ثابت بود. پس از اتمام زمان واکنش (۲۰۰ min)، به محلول زمان داده شد تا کاملاً به دمای محیط برسد و سپس با هیدروکلریک اسید ۱ مولار، pH محلول روی ۳ تنظیم شد تا لیگنین اصلاح‌شده کاملاً رسوب دهد. محتویات واکنش با کاغذ صافی واتمن شماره ۴۲ صاف شد و با آب اسیدی‌شده با HCl در pH حدود ۲، شست‌وشو داده شد تا زمانی که تمام مواد واکنش‌نداده و اضافی از آن جدا شوند. در ادامه، نمونه درون گرم‌خانه قرار گرفت و در دمای ۹۰°C به‌مدت ۱۲ h تا ثابت‌ماندن وزن آن خشک شد. بهترین نمونه سنتزشده از نظر بیشترین غلظت گروه کربوکسی‌متیل انتخاب و برای انجام آزمایش‌های شناسایی آماده‌سازی شد. بهترین شرایط برای کربوکسی‌متیل‌دارکردن لیگنین، از نسبت وزنی لیگنین به سدیم کلرواستات، ۱ به ۱/۳، ۰/۸ g سود به‌ازای g ۱ لیگنین برای حل‌شدن کامل، دمای واکنش ۶۵°C و زمان ۲۰۰ min به‌دست آمد.

طرح آزمایش‌ها و نحوه آماده‌سازی نمونه‌های آزمایشگاهی

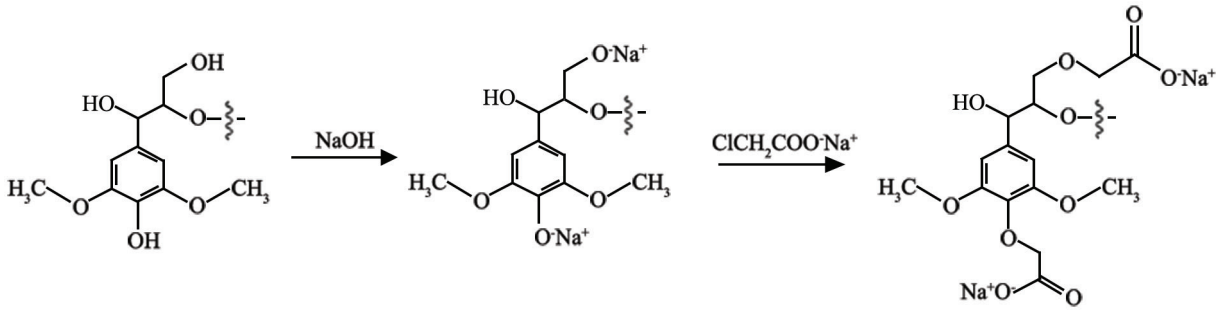
آزمایش‌های جذب با دستگاه تکاننده و به‌طور ناپیوسته انجام شد. سرعت چرخش دستگاه همیشه روی ۲۰۰ rpm و دمای محیط (حدود ۲۵°C) ثابت بود. برای تهیه محلول‌های مس و روی، ابتدا محلول اصلی با غلظت ۱۰۰۰ mg/L تهیه شد. سپس با رقیق‌سازی، غلظت‌های ۰/۱ و ۰/۲، ۰/۵، ۱ و ۲ mmol/L از آن به‌دست آمد. برای تنظیم pH نیز از سود و هیدروکلریک اسید ۰/۱ و ۱ مولار استفاده شد. حجم تمام محلول‌های استفاده‌شده ۲۰ mL بود و پس از انجام هر آزمایش با صاف‌کردن محلول، جاذب جدا می‌شد.

بررسی اثر pH

برای بررسی اثر pH بر ظرفیت جذبی جاذب، در محلول تک‌فلزی مس و روی با غلظت ۰/۵ mmol/L و pHهای مختلف ۳، ۴، ۵ و ۶، جاذب با غلظت ۱ g/L اضافه شد. پس از ۶ h غلظت فلز اندازه‌گیری و مقدار جذب آن محاسبه شد. pHهای کمتر از ۳ به‌دلیل وجود H^+ فراوان و کارایی کم جاذب در این محدوده، بررسی نشد.

مطالعات هم‌دمای جذب

برای بررسی اثر غلظت بر فرایند جذب، محلول‌هایی با غلظت‌های



شکل ۱- فرایند کربوکسی‌متیل‌دارشدن لیگنین.

Fig. 1. Process for carboxymethylation of lignin.

۰/۱، ۰/۲، ۰/۵، ۱ و ۲ mmol/L مس و روی از محلول ذخیره تهیه شدند. pH برای مس و روی به‌ترتیب برابر ۵ و ۶ تنظیم و محلول‌ها به‌مدت ۶ h با ۱ g/L جاذب در تماس قرار گرفتند و مقدار جذب آن‌ها تعیین شد.

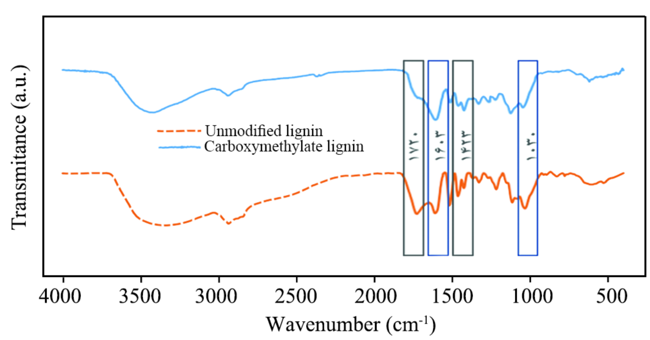
مطالعات سینتیک جذب

برای بررسی اثر زمان تماس جاذب و یون‌های بررسی‌شده بر فرایند جذب، پس از تنظیم pH، محلول آبی دارای یون با غلظت معین آماده و جاذب به آن اضافه شد، در حالی که با همزن مغناطیسی هم‌زده می‌شد. مقدار مناسب جاذب بر اساس گزارش‌های پیشین ثابت و برابر ۱ g/L درنظر گرفته شد [۶،۷]. سپس، نمونه‌برداری از محلول در زمان‌های ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۲۴۰ و ۳۶۰ min انجام و مقدار جذب تعیین شد. گفتنی است، آزمون‌های جذب سه‌مرتبه تکرار شدند و میانگین نتایج همراه با انحراف معیار گزارش شد.

نتایج و بحث

شناسایی جاذب با طیف‌سنجی

طیف FTIR لیگنین و لیگنین کربوکسی‌متیل‌دارشده در شکل ۲ نشان داده شده است. ارتعاش کششی در $۳۱۰۰\ cm^{-1}$ تا $۳۴۰۰\ cm^{-1}$ به OH گروه‌های هیدروکسیل فنولی و کربوکسیلیک اسید و پیک‌های جذب در ۲۸۴۰ و $۲۹۳۰\ cm^{-1}$ به پیوند C-H مربوط هستند. همچنین، سه جذب قوی مربوط به حلقه آروماتیک در ۱۴۵۴، ۱۵۱۰ و $۱۶۰۰\ cm^{-1}$ ظاهر شدند. افزون بر این، جذب در $۱۲۶۳\ cm^{-1}$ به پیوند C=O واحد گواسیل مربوط است. با مقایسه طیف‌های لیگنین و لیگنین اصلاح‌شده، دو پیک در ۱۶۰۳ و $۱۷۲۰\ cm^{-1}$ دیده می‌شود. پیک $۱۷۲۰\ cm^{-1}$ متعلق به گروه کربونیل متصل به حلقه آروماتیک بوده و

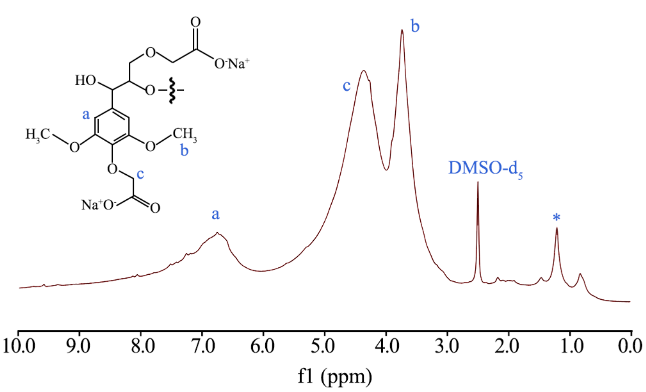


شکل ۲- طیف‌های FTIR لیگنین و لیگنین اصلاح‌شده.

Fig. 2. FTIR spectra of lignin and modified lignin.

پیک $۱۶۰۳\ cm^{-1}$ به کربوکسیلات مربوط است. لیگنین پس از اصلاح دچار کاهش در پیک $۱۷۲۰\ cm^{-1}$ و افزایش چشمگیر در پیک $۱۶۰۳cm^{-1}$ می‌شود که در طیف آن نیز دیده می‌شود. همچنین، تأیید دیگر وجود پیک کربوکسیلات متقارن لیگنین و لیگنین اصلاح‌شده به‌ترتیب در ۱۴۶۰ و $۱۴۲۵\ cm^{-1}$ است که نشان می‌دهد، این پیک پس از واکنش اصلاح به عددهای موجی کوچک‌تر جابه‌جا می‌شود. ارتعاش کششی C-O در عدد موجی $۱۰۳۰\ cm^{-1}$ ظاهر شده است. پیک‌های جذبی گروه کربوکسیلات چسبیده به گروه آروماتیک در ۱۶۰۳، ۱۴۲۳ و $۱۰۳۰\ cm^{-1}$ ظاهر شدند. نتایج FTIR تأیید می‌کند، گروه کربوکسیلات به لیگنین اصلاح‌شده متصل شده است و نتایج مشابه در پژوهش‌های پیشین مؤید این موضوع است [۱۰-۶۸].

همچنین، ساختار لیگنین اصلاح‌شده با روش ^{1}H NMR بررسی شد (شکل ۳). پیک در ۲/۴۹ ppm به حلال $DMSO\text{-}d_5$ دوتریم‌دار و مرتفع‌ترین پیک در ۳/۷۲ ppm به هیدروژن‌های گروه متوکسیل (b) مربوط است. پیک پهن در ۶/۷ ppm به پروتون‌های حلقه آروماتیک نسبت داده شد. تغییر اصلی این طیف نسبت به لیگنین، وجود پیک پهن در ۴/۳۵ ppm بوده که به پروتون‌های گروه متیلن موجود در کربوکسی‌متیل CH_2COO در ساختار لیگنین اصلاح‌شده مربوط است. پهن‌بودن این پیک تا حدی می‌تواند به دلیل جابه‌جاشدن پیک آب و قرارگرفتن در این محدوده باشد [۶۸]. اما، آب همراه حلال دوتریم‌دار معمولاً خیلی زیاد نیست و معمولاً پیکی با شدت مشابه با پیک ظاهرشده برای $DMSO\text{-}d_5$ انتظار می‌رود. بنابراین، ظهور پیک (c) با شدت زیاد را می‌توان به گروه متیلن موجود در کربوکسی‌متیل نسبت داد. این نتایج مشابه با نتایج طیف FTIR نشان‌دهنده موفقیت‌آمیزبودن واکنش اصلاح است (جدول ۱).



شکل ۳- طیف ^{1}H NMR لیگنین اصلاح‌شده.

Fig. 3. ^{1}H NMR spectrum of modified lignin.

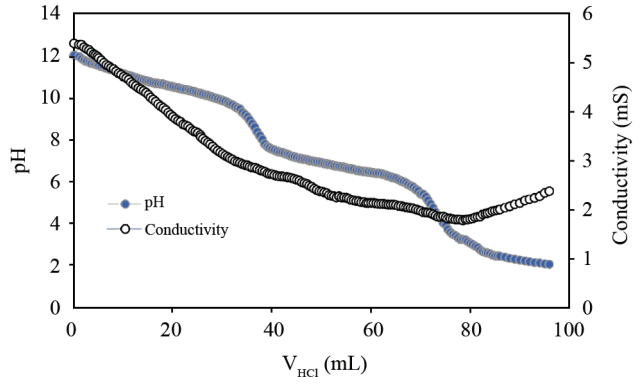
جدول ۱- محدوده جابه‌جایی شیمیایی پیک‌های مربوط به گروه‌های عاملی در طیف ^{1}H NMR.

Table 1. Chemical shift range of peaks related to functional groups in ^{1}H NMR spectrum.

Protons	Chemical shift (ppm)	-
Aliphatic	0.9-1.5	*
Methoxyl	3.4-4.2	b
Methylene of carboxylmethyl	4.3-4.5	c
Aromatic	6.0-7.9	a

تعیین گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل فنولی با روش تیترکردن

همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، سدیم کلرواستات از راه گروه‌های هیدروکسیل با لیگنین واکنش می‌دهد. بنابراین، در اثر این واکنش انتظار می‌رود، غلظت گروه‌های هیدروکسیل کاهش و غلظت گروه‌های کربوکسیل افزایش یابند. بدین دلیل، برای ارزیابی پیشرفت واکنش و تعیین گروه‌های کربوکسیل در محصول از تیترکردن اسید-باز استفاده شد. در شکل ۴ که منحنی تیترکردن لیگنین کربوکسی‌متیل‌دارشده را نشان می‌دهد، هیچ پله‌ای در pH برابر ۱۰/۵ مربوط به گروه هیدروکسیل آروماتیک دیده نمی‌شود. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت، گروه‌های هیدروکسیل آروماتیک به‌طور کامل با عامل اصلاح واکنش داده‌اند. در این حالت، پله اول به نقطه اکی‌والان سدیم هیدروکسید اضافی مربوط است. در مرحله بعد، نوبت به خنثی‌شدن گروه کربوکسیلات می‌رسد. بدین ترتیب، تنها دو پله در منحنی دیده می‌شود. در جدول ۲ مقدار مول کربوکسیلیک اسید در هر گرم لیگنین اصلاح‌شده با استفاده از منحنی تیترکردن محاسبه و نشان داده شده است. برای انجام دقیق‌تر عمل تیترکردن،



شکل ۴- نتایج تیترکردن اسید-باز برای لیگنین اصلاح‌شده.

Fig. 4. Acid-base titration result for modified lignin.

جدول ۲- غلظت عاملیت کربوکسیلیک اسید در لیگنین کربوکسی‌متیل‌دارشده.

Table 2. Concentration of carboxylic acid functionality in carboxymethylated lignin.

n_{COOH}/m'_L (mmol/g)[a]	n_{COOH}/m_{CML} (mmol/g)
6.03	9.06

(a) This parameter has been calculated on the basis of carboxylic acid functionality in the modified sample, indicating carboxylic acid concentration per mass of lignin present in the modified sample.

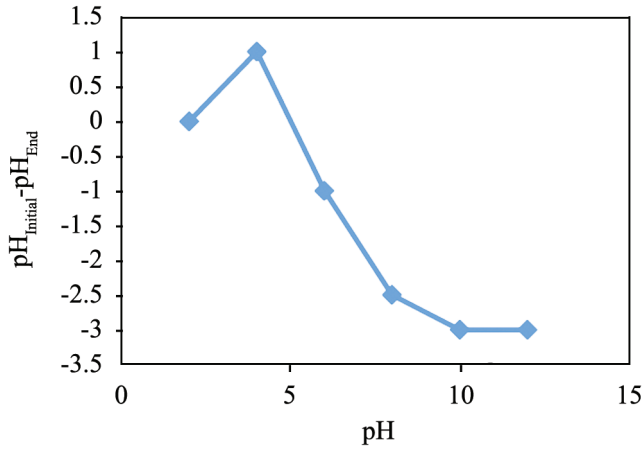
منحنی رسانش نیز رسم شد. در این نمودار، با خنثی‌شدن آخرین گروه کربوکسیلات، منحنی ناگهان تغییر کرده و رسانندگی افزایش یافته است [۱۱،۱۲]. دلیل افزایش شایان توجه رسانندگی، افزودن HCl آزاد به محلول است.

pH_{pzc} جاذب لیگنین

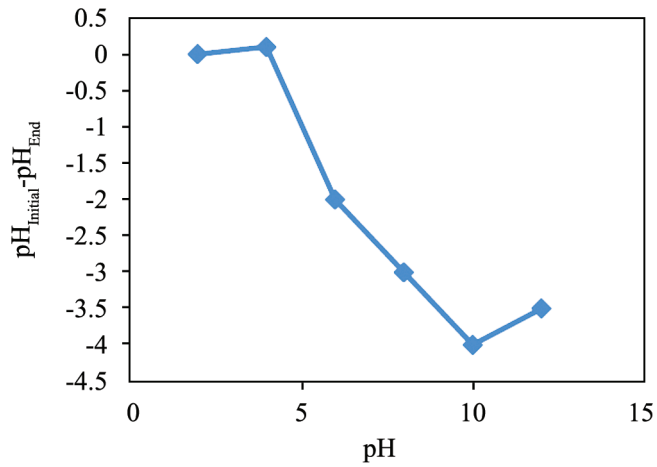
در شیمی فیزیک، نقطه صفر بار یا pzc، مفهومی است که به پدیده جذب مربوط می‌شود. در واقع، این عدد شرایطی را تعریف می‌کند که چگالی بار الکتریکی روی سطح به صفر می‌رسد و با توجه به pH الکترولیت تعیین می‌شود. به‌عنوان مثال، pH_{pzc} برای لیگنین در مقالات ۶/۳۹ گزارش شده است [۱۳]. به‌عبارت دیگر، pzc همان phای است که در آن جاذب درون الکترولیت، روی سطح خود چگالی بار صفر را نشان می‌دهد. نتایج حاصل از آزمایش‌ها در کار حاضر (شکل ۵) نشان داد، pH_{pzc} برای لیگنین اصلاح‌شده نزدیک به ۴ و برای لیگنین نزدیک به ۵ است. این عدد نسبت به اعداد گزارش‌شده در مقاله‌ها اختلاف دارد [۱۳]، به‌طوری که مقدار pH_{pzc} برای لیگنین بیش از ۶ گزارش شده است که می‌تواند به‌دلیل متفاوت‌بودن منبع و نوع لیگنین و مراحل جداسازی آن باشد.

نتایج پتانسیل زتا

در یک سامانه کلوئیدی، اختلاف پتانسیل میان لایه یونی غیرمتحرک و لایه متحرک در جو یونی ذرات باردار، پتانسیل زتا نامیده می‌شود. نتایج پتانسیل زتای مربوط به لیگنین پیش از اصلاح و نیز پس از اصلاح در شکل ۶ قابل مشاهده است. pH هر دو محلول روی ۵ تنظیم شد تا نتایج دو نمونه با هم قابل مقایسه باشند. گفتنی است، لیگنین و لیگنین اصلاح‌شده با افزایش pH بیش از ۶ در آب حل می‌شوند. بدین دلیل، pH باید به مقادیر کمتر از ۶ تنظیم شود. میانگین پتانسیل زتا برای محلول جاذب اولیه و اصلاح‌شده به‌ترتیب ۱۵/۶- و ۲۷/۰- mV به‌دست آمد (شکل ۶). پتانسیل زتا بهترین شاخص برای



(a)



(b)

شکل ۵- تعیین pH_{pzc} برای (a) لیگنین اصلاح‌شده و (b) لیگنین.

Fig. 5. Determinaton of pH_{pzc} for (a) modified lignin and (b) lignin.

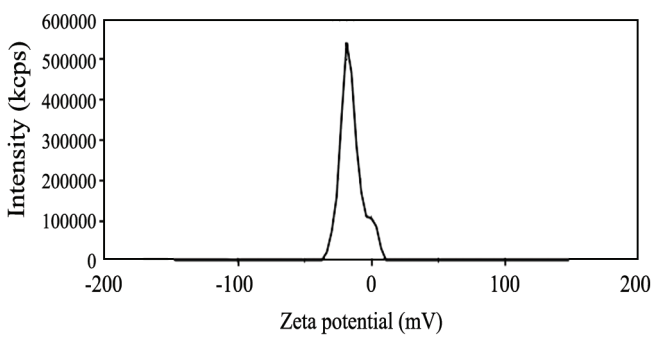
تعیین وضعیت الکتریکی سطح ذرات و نشان‌دهنده مقدار تجمع بار در لایه غیرمتحرک و شدت جذب یون‌های مخالف روی سطح ذره است. همچنین بزرگ‌تربودن عدد پتانسیل زتا، به‌جز از مثبت یا منفی‌بودن آن، به معنی بیشتربودن نیروی دافعه الکتروستاتیکی و در نتیجه پایداری بیشتر محلول نیز است. بار سطحی بیشتر به جذب بیشتر یون فلزات نیز منجر می‌شود.

اثر pH بر کارایی جذب

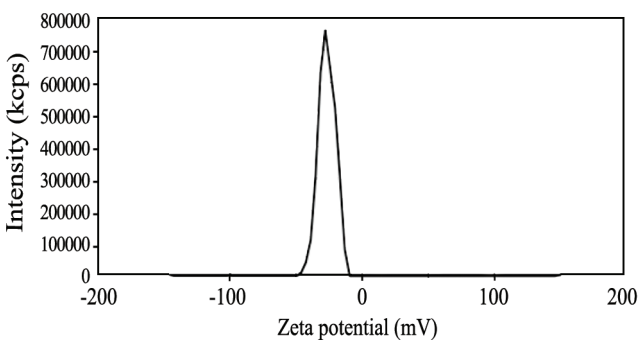
در لیگنین با افزایش pH از ۳ به ۶ جذب مس دو برابر و جذب روی سه برابر شد (شکل ۷). به‌نظر می‌رسد، هر دو یون در pH برابر ۶ بهترین جذب را نشان می‌دهند. با وجود این، اگر بیشترین جذب مس و کمترین جذب روی برای جذب گزینشی و رقابتی مس مدنظر باشد، pH برابر ۴ مناسب‌تر خواهد بود. در لیگنین اصلاح‌شده، بیشترین مقدار جذب برای یون مس در pH نزدیک به ۵ دیده شده است، در حالی که بیشترین جذب روی در pH برابر ۶ بود. از سوی دیگر، بهترین pH برای جداسازی گزینشی دو یون در نزدیکی ۴ رخ می‌دهد، جایی که نسبت جذب مس به روی ۱/۹۴ است. بدین ترتیب در این pH، مس حدود دو برابر روی جذب خواهد داشت.

اثر زمان تماس بر جذب

سینتیک جذب به‌منظور درک بهتر دینامیک جذب فلز روی جاذب و تهیه یک مدل پیش‌بینی‌کننده بررسی شد. این اطلاعات می‌تواند برای طراحی سامانه‌های بزرگ‌تر استفاده شود. تقریباً تمام فرایندهای جذب وابستگی زمانی دارند. مدل‌های شبه‌درجه اول و شبه‌درجه



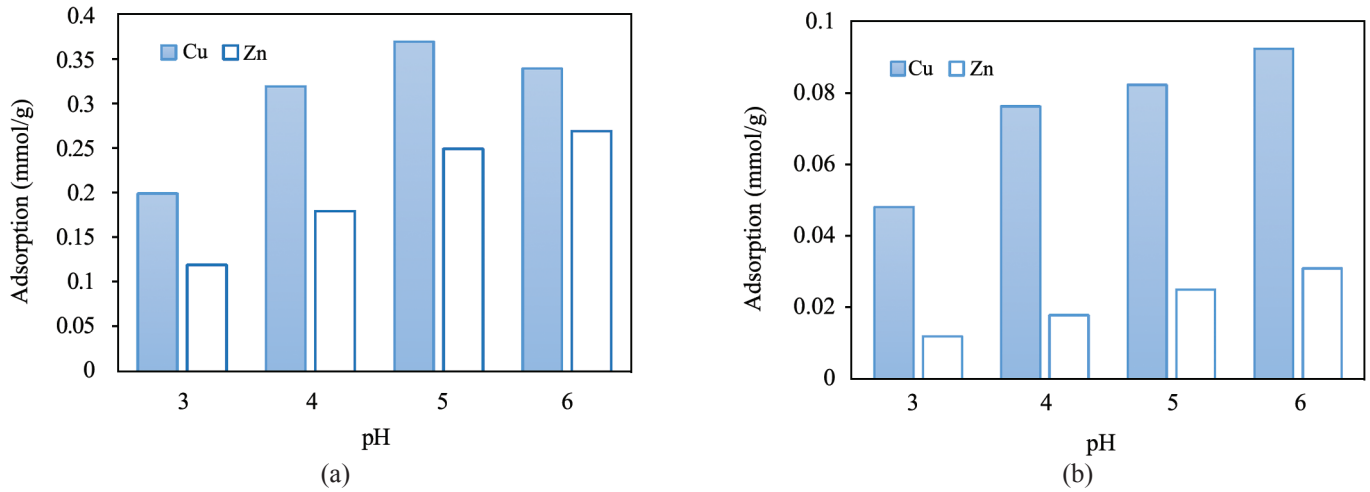
(a)



(b)

شکل ۶- نتایج پتانسیل زتا برای (a) لیگنین و (b) لیگنین اصلاح‌شده.

Fig. 6. Results of zeta potential for (a) lignin and (b) modified lignin.



شکل ۷- اثر pH بر جذب یون‌های روی و مس به‌وسیله (a) لیگنین کربوکسی‌متیل‌دارشده و (b) لیگنین (شرایط: زمان تماس ۶ h، مقدار جاذب ۱ g/L و غلظت اولیه ۰/۵ mmol).

Fig. 7. pH effect on adsorption of zinc and copper ions by (a) carboxymethylated lignin and (b) lignin (condition: time contact 6 hours, 1 g/L adsorbent, and 0.5 mmol/L initial concentration).

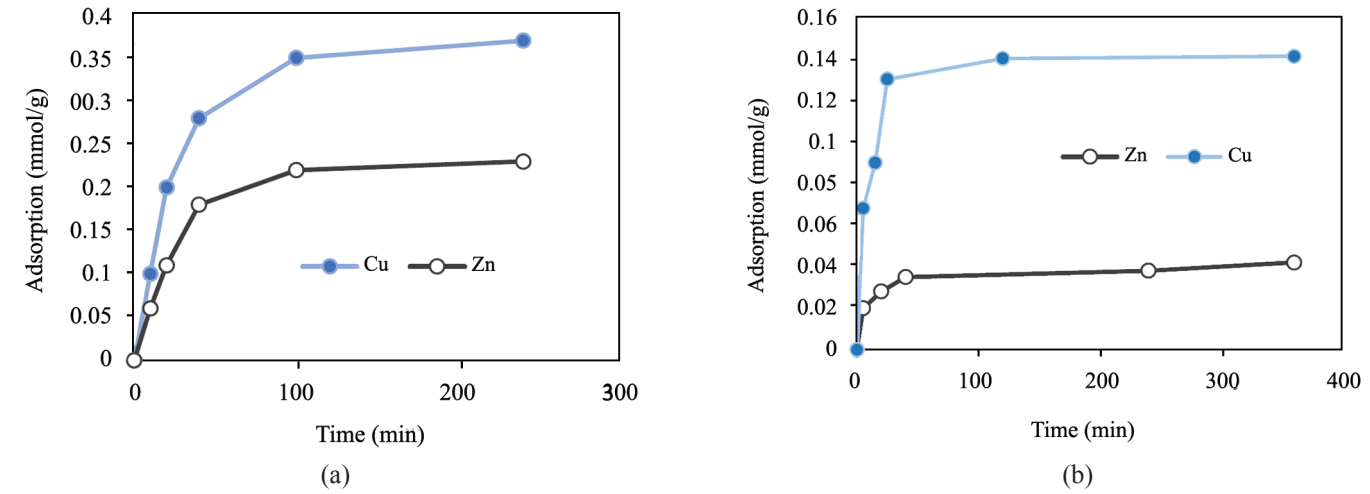
دوم از جمله مدل‌های سینتیکی پیش‌بینی‌کننده این نوع جذب هستند [۱۴].

$$Q_t = Q_e(1 - e^{k1t}) \quad (۱)$$

$$Q_t = \frac{Q_e^2 k_2 t}{(1 + Q_e k_2 t)} \quad (۲)$$

معادله شبه‌درجه دوم به جذب یون فلزات با پیوند شیمیایی مانند نیروهای والانسی، تبادل یون و کوئوردیناسیون اشاره دارد. همچنین، نفوذ درون‌ذره‌ای نیز می‌تواند یکی از دلایل کندبودن جذب باشد. اما، اگر داده‌های سینتیکی ما بر معادله درجه اول برازش شود، می‌توان نتیجه گرفت، این جذب به‌طور عمده فیزیکی است [۱۵].

در معادله‌های (۱) و (۲)، Q_t مقدار جذب در زمان معین و Q_e مقدار



شکل ۸- سینتیک جذب یون‌های مس و روی به‌وسیله (a) لیگنین اصلاح‌شده و (b) لیگنین اصلاح‌نشده (شرایط: زمان ۶ h، مقدار جاذب ۱ g/L و pH برای روی و مس به‌ترتیب ۵ و ۶).

Fig. 8. Adsorption kinetic of zinc and copper ions on (a) modified lignin and (b) unmodified lignin (condition: 6 hours, 1 g/L adsorbent, and pH=5 and 6 for zinc and copper, respectively).

جذب در نقطه حالت تعادلی و k و t به‌ترتیب بیانگر ثابت معادله و زمان است. شکل ۸ اثر زمان تماس بر جذب یون‌های مس و روی با لیگنین و لیگنین اصلاح‌شده را نشان می‌دهد. pH برای مس و روی به‌ترتیب حدود ۵ و ۶ است، این pHها به‌عنوان شرایط بهینه برای جذب انتخاب شده بودند. غلظت اولیه هر محلول ۰/۵ mmol/L و مقدار جاذب نیز ۱ g/L تنظیم شد. آزمون‌های جذب برای هر آلاینده به‌طور جداگانه و در دمای ثابت محیط حدود ۲۵°C انجام شد. همان‌طور که در نمودارهای سینتیکی شکل ۸ دیده می‌شود، سینتیک جذب دارای دو مرحله جذب سریع و به‌دنبال آن جذب کند است. با افزایش زمان، جذب به حالت تعادل نهایی می‌رسد.

جذب سریع اولیه به جذب یون‌ها روی سطح و در مرحله دوم به انتقال، پخش و جذب به سطوح داخلی جاذب مربوط است. همچنین، با اصلاح لیگنین، جهش شایان توجهی در جذب روی و مس دیده می‌شود. با افزایش ظرفیت جذب در لیگنین اصلاح‌شده نسبت به لیگنین، مدت زمان لازم برای رسیدن به حداکثر جذب یعنی جذب تعادلی افزایش چشمگیری نشان داد (شکل ۸ (a)). این رفتار را می‌توان به وجود موقعیت‌های فعال بیشتر در مقایسه با لیگنین اصلاح‌نشده نسبت داد. البته ناهمگنی سامانه که در آن جاذب لیگنین به‌صورت ذرات جامد در محلول پراکنده شدند نیز می‌تواند دلیل دیگری برای طولانی‌شدن فرایند جذب باشد [۱۶،۱۷]. در جدول ۳ نتایج برازش مدل‌های جذب روی داده‌های تجربی برای هر دو لیگنین آمده است. نتایج نشان می‌دهد، هر چند هر دو مدل جذب، برازش خوبی با داده‌های تجربی دارند. اما، داده‌ها تطابق بیشتری با مدل جذب شبه‌درجه دوم دارند. در تفسیر مدل شبه‌درجه دوم گفته می‌شود، سازوکار غالب جذب، جذب شیمیایی است، برخلاف شبه‌درجه اول که غالباً جذب فیزیکی دارد. اما به‌نظر می‌رسد، تا حدی همگن‌بودن سطح لیگنین دلیلی است که جذب را کمی به‌تأخیر می‌اندازد و باعث می‌شود تا داده‌ها مطابقت بیشتری با مدل شبه‌درجه دوم داشته باشند. در پایان با توجه به مقادیر R^2 می‌توان نتیجه گرفت، سرعت نهایی جذب در هر دو جاذب، در مرحله جذب شیمیایی تعیین می‌شود [۱۱].

اثر غلظت اولیه جاذب بر جذب

اثر غلظت اولیه جاذب بر جذب در شکل ۹ نشان داده شده است. به‌منظور بررسی هم‌دمای جاذب لیگنین و تعیین بیشترین ظرفیت جذب یون‌های فلزی، داده‌های جذب تعادلی با استفاده از مدل‌های هم‌دمای موجود بررسی شد. نمودار هم‌دمای جذب از رسم منحنی ظرفیت جذب برحسب غلظت تعادلی یون فلزی به‌دست آمد.

مدل هم‌دمای جذب Langmuir به جذب تک‌لایه‌ای مربوط است و جذب سطحی در جایگاه‌های ویژه یکسان و یکنواخت رخ می‌دهند. در این مدل، پیوندهای سطحی ناشی از نیروها، فیزیکی درنظر گرفته می‌شوند [۱۸]. معادله Langmuir به شرح زیر است:

$$Q_e = \frac{Q_m b C_e}{(1 + bC_e)} \quad (۳)$$

هم‌دمای جذب Freundlich

فرض همگن‌بودن سطح جاذب که در Langmuir درنظر گرفته شده است، در بسیاری از شرایط صادق نیست. بدین دلیل Freundlich، جذب روی سطوح ناهمگن را توصیف می‌کند [۱۹]. رابطه هم‌دمای جذب Freundlich به‌شکل معادله (۴) است:

$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (۴)$$

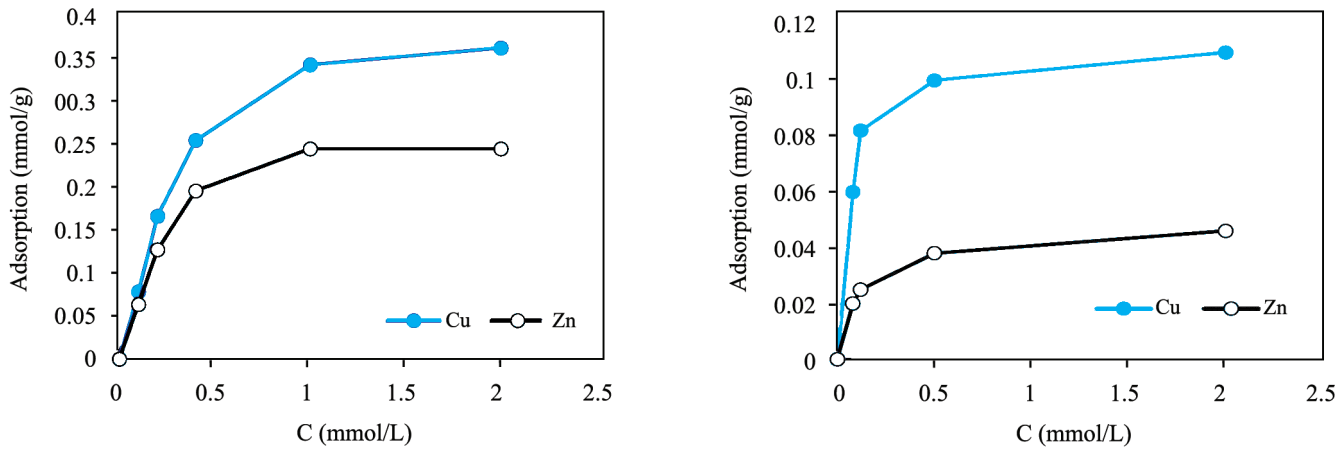
هم‌دمای جذب Sips ترکیبی از مدل هم‌دمای Langmuir و Freundlich به‌شمار می‌آید. معادله مربوط، تجربی بوده و دارای سه پارامتر است. بنابراین، طبق این رابطه، سازوکار جذب نه به‌طور کامل تک‌لایه بوده و نه کاملاً چند لایه است. معادله این هم‌دما به‌صورت معادله (۵) است [۲۰]:

$$Q_e = \frac{Q_m b C_e}{(1 + bC_e)} \quad (۵)$$

جدول ۳- پارامترهای سینتیکی برای جذب مس و روی با لیگنین و لیگنین اصلاح‌شده.

Table 3. Kinetic parameters for copper and zinc adsorption by lignin and modified lignin.

Parameter	Cu	Zn
pH	5	6
Time (min)	360	360
Equilibrium adsorption (mmol/g)	0.142±0.0107	0.043±0.0038
Pseudo first order model		
Q_e (mmol/g)	0.139	0.037
K_1 (min^{-1})	0.0950	0.104
R^2	0.959	0.926
Pseudo second order model		
Q_e (mmol/g)	0.146	0.0402
K_2 (min^{-1})	0.090	4.046
R^2	0.970	0.980



شکل ۹- هم‌دمای جذب یون‌های مس و روی به‌وسیله (a) لیگنین اصلاح‌شده و (b) لیگنین (شرایط: زمان ۶ h، مقدار جاذب ۱ g/L، pH برای روی و مس به‌ترتیب برابر ۵ و ۶).

Fig. 9. Adsorption isotherm of zinc and copper ions on (a) modified lignin and (b) lignin (condition: 6 hours, 1 g/L adsorbent, and pH=5 and 6 for zinc and copper, respectively).

در معادله‌های (۳) تا (۵)، Q_e نشان‌دهنده جرم ماده جذب‌شده (در حالت تعادل) به‌ازای جرم جاذب (mmol/g) و C_e نشان‌دهنده غلظت تعادلی در محلول (mmol/L) است. همچنین، b ثابت Langmuir و K_F و n ثابت‌های مدل‌های Freundlich و Sips هستند.

برازش مدل‌های مختلف هم‌دمای غیرخطی Langmuir، Freundlich و Sips روی داده‌های تجربی انجام شد. البته برای بررسی دقیق‌تر، پارامترهای هر مدل به‌همراه ضریب هم‌بستگی آن در جدول ۴ آمده است. هر چند هر سه مدل انطباق خوبی با داده‌های تجربی داشتند.

جدول ۴- پارامترهای مدل‌های هم‌دمای جذب یون‌های روی و مس مربوط به لیگنین و لیگنین اصلاح‌شده.

Table 4. Parameters of isothermal models of zinc and copper ions adsorptions for lignin and modified lignin.

Isotherm model	Parameter	Lignin		Modified Lignin	
		Cu	Zn	Cu	Zn
Operation condition	Equilibrium adsorption (mmol/g)	0.13±0.011	0.05±0.0024	0.37±0.0148	0.25±0.0109
	pH	5	6	5	5
	Equilibrium time (min)	360	360	240	240
Langmuir	Q_m	0.112	0.0479	0.352	0.0237
	b (L/mmol)	18.307	8.831	88.26	71.18
	R^2	0.92	0.99	0.93	0.98
Freundlich	K	0.103	0.404	0.358	0.241
	n	6.725	4.233	744.12	118.8
	R^2	0.96	0.97	0.96	0.93
Sips	Q_m	0.106	0.0507	0.349	0.256
	b (L/mmol)	224.77	5.416	25.56	7.96
	n	0.722	0.827	2.883	14.456
	R^2	0.96	0.99	0.97	0.99

اما، مدل هم‌دمای جذب Sips بهترین انطباق را داشت. زیرا این هم‌دما، مدل مناسبی برای جاذب‌هایی با سطح ناهمگن مانند لیگنین است و رفتار جذبی آن‌ها را به‌خوبی پیش‌بینی می‌کند [۱۹].

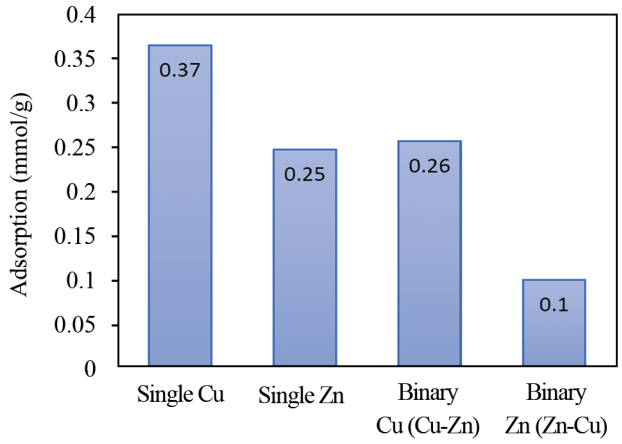
جذب رقابتی

بررسی جذب رقابتی در سامانه دوجزئی از اهداف اصلی این پژوهش بود. با عامل‌دارکردن لیگنین، سعی بر آن بود که جذب به نفع مس تغییر کند و جذب یون روی کمتر شود. در آزمایش‌های اولیه، اگرچه لیگنین بدون هیچ تغییری، جذب گزینشی مس را به‌خوبی انجام داد. اما، مقدار جذب بسیار کم بود. مقدار جذب برای لیگنین در سامانه دوجزئی، همان‌طور که در شکل ۱۰ پیداست، به‌ترتیب ۰/۱ و ۰/۰۲ mmol/g برای یون‌های مس و روی بود. با کربوکسی‌متیل‌دارکردن لیگنین، جذب هر دو یون، در سامانه تک‌جزئی و نیز دوجزئی، افزایش شایان توجهی نشان داد. با وجود این، جذب گزینشی تا حدی کاهش یافت. نتایج ارائه‌شده در شکل ۱۰ نشان می‌دهد، جذب گزینشی مس نسبت به روی از ۵ در لیگنین به ۲/۶ در لیگنین کربوکسی‌متیل‌دارشده کاهش یافت. بر اساس این نتایج می‌توان نتیجه گرفت، در شرایط آزمون، گروه‌های کربوکسیل قابلیت لیگنین در جذب یون روی را به‌مراتب بیشتر از یون مس افزایش داده است. مطابق نتایج شکل ۱۰، جذب مس و روی در لیگنین اصلاح‌شده به‌ترتیب ۰/۲۶ و ۰/۱ mmol/g بوده است. افزایش مقدار جذب در اثر اصلاح می‌تواند به‌دلیل اضافه‌شدن گروه کربوکسیلیک اسید به‌جای هیدروکسیل فنولی و افزایش موقعیت‌های فعال جذب باشد. این مسئله هر چند باعث بهبود چشمگیر جذب روی در مقایسه با مس شد. اما همچنان مس، فلز غالب در جذب رقابتی باقی ماند. رفتار گزینشی یک فلز در یک سامانه دو یا چندجزئی با استفاده از متغیر گزینش‌پذیری معین شده و با نماد ∂_{ij} نشان داده می‌شود. برای تعیین گزینش‌پذیری باید متغیر دیگری با نام نسبت توزیع (K_i) نیز تعیین شود [۱۲،۲۰]:

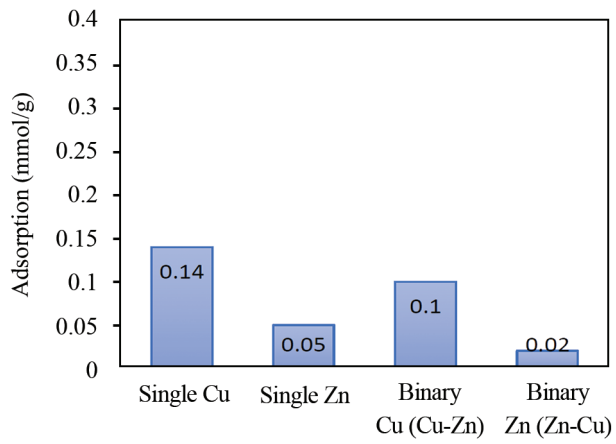
$$\partial_{ij} = \frac{K_i}{K_j} \qquad (۶)$$

$$K_i \text{ or } K_j = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \times \frac{v}{w} \qquad (۷)$$

در معادله‌های (۶) و (۷)، V بیانگر حجم محلول (L)، W جرم جاذب (g) و C غلظت محلول در ابتدا و انتهای جذب است. اگرچه در شکل ۱۰ مقدار جذب هر دو یون پس از اصلاح با افزایش روبه‌رو شد. اما، گزینش‌پذیری یا جذب مس نسبت به روی از ۵ به ۲/۶ کاهش یافت. مقایسه نتایج کار حاضر با نتایج پژوهش‌های پیشین در جدول ۵ آمده است. همان‌طور که از این جدول مشخص است، لیگنین کربوکسی‌متیل‌دارشده توانسته جذبی نزدیک به نمونه لیگنین سولفومتیل و آمین‌دارشده گزارش‌شده در مرجع ۲۲ را نشان دهد. با وجود این به‌نظر می‌رسد، اصلاح با ترکیبات نیتروژن‌دار و گوگردار به جذب بیشتری منجر شده است. گفتنی است، اغلب ترکیبات آمین‌دار (به‌ویژه پلی‌اتیلن ایمین) و گوگرددار (به‌ویژه دی‌تیوکربامات) نسبت به عامل اصلاح‌کننده استفاده‌شده در پژوهش حاضر یعنی سدیم کلرواستات، گران‌قیمت هستند.



(a)



(b)

شکل ۱۰- نتایج جذب رقابتی یون‌های مس و روی به‌وسیله (a) لیگنین اصلاح‌شده و (b) لیگنین (شرایط: pH برابر ۴، زمان ۶ h و مقدار جاذب ۱ g/L).

Fig. 10. Competitive adsorption results of copper and zinc ions on (a) modified lignin and (b) lignin (condition: 6 hours, 1 g/L adsorbent, and pH=4).

جدول ۵- مقایسه نتایج کار حاضر با نتایج گزارش‌شده در کارهای پیشین.

Table 5. Comparison of results of this work with those reported results in the previous works.

Lignin type	Modification	Temperature (°C)	pH	Ion	Adsorption (mg/g)	Ref.
Alkali	Carboxymethylated	25	6	Cu	24	This work
			5	Zn	16	
Bagasse	Amin grafting	25	6	Pb	52	21
				Cu	45	
Alkali	Sulfomethylation and amination	25	6	Pb	33	22
				Cu	25	
Alkali	Dithiocarbamate	25	6	Cu	75.9	23
				Pb	103	
Alkali	Polyethyleneimine grafting	25	6	Cu	98	24
				Zn	78	
				Ni	53	

نتیجه‌گیری

لیگنین در اثر واکنش با سدیم کلرواستات با موفقیت کربوکسی‌متیل‌دار شد و ساختار آن با آزمون‌های طیف‌نمایی زیرقرمز تبدیل فوریه و رزونانس مغناطیسی هسته پروتون و تیترکردن اسید-باز شناسایی شد. pH بهینه برای حذف آلاینده‌های روی و مس با جاذب‌های بررسی‌شده در این مطالعه، به‌ترتیب حدود ۵ و ۶ به‌دست آمد. با وجود این، با مدنظر قراردادن جذب گزینشی مس نسبت به روی در سامانه دوجزئی، pH برابر ۴ را می‌توان بهترین pH درنظر گرفت. در همه شرایط، غلظت مس جذب‌شده به‌مراتب بیشتر از روی بود. زمان تعادل برای جذب آلاینده مس و روی با جاذب لیگنین و لیگنین اصلاح‌شده به‌ترتیب ۵۰ و ۱۲۰ min به‌دست آمد. گفتنی است، در هر دو جاذب، بخش زیادی از جذب در مرحله اول جذب سینتیکی و در کمتر از ۳۰ min صورت می‌گیرد، اما به‌دلیل ظرفیت جذب بیشتر لیگنین اصلاح‌شده، زمان بیشتری برای رسیدن به جذب تعادلی نیاز است.

همچنین نتایج هم‌دمای جذب نشان داد، جذب یون‌های روی و مس به‌وسیله جاذب‌ها، از مدل هم‌دمای Sips به‌خوبی پیروی می‌کند که نشان‌دهنده ماهیت ناهمگن جاذب است. همچنین، ترکیبی از جذب چندلایه فیزیکی و تک‌لایه شیمیایی را به‌عنوان سازوکار جذب پیشنهاد می‌کند. در ادامه، داده‌های سینتیکی فرایند جذب یون‌های مس و روی بر سطح جاذب لیگنین و لیگنین اصلاح‌شده، بهترین تطابق را با معادله شبه‌مرتبه دوم نشان دادند که حاکی از ماهیت شیمیایی جذب است. این نتایج به وجود گروه‌های عاملی فراوان کربوکسیل و هیدروکسیل در دو جاذب و سطح مقطع و تخلخل کم آن‌ها نسبت داده شده است.

مراجع

1. Huang H., Ramaswamy S., Tschirner U.W., and Ramarao B.V., A Review of Separation Technologies in Current and Future Biorefineries, *J. Environ. Chem. Eng.*, **62**, 1-21, 2008.
2. Li Z., Ge Y., and Wan L., Fabrication of a Green Porous Lignin-Based Sphere for the Removal of Lead Ions from Aqueous Media, *J. Hazard. Mater.,* **285**, 77-83, 2014.
3. Habashi R.B. and Abdollahi M., Functional Groups and Structural Characterization of Unmodified and Functionalized Lignin by Titration, Elemental Analysis, ^{1}H NMR and FTIR Techniques, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **30**, 405-418, 2018.
4. Waltersson J., The Metal Binding Properties of Kraft Lignin,

Energy and Fuels, **32**, 5969-5977, 2009.

5. Ge Y. and Li Z., Application of Lignin and Its Derivatives in Adsorption of Heavy Metal Ions in Water: A Review, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **6**, 7181-7192, 2018.
6. Li Y., Zhao R., Pang Y., Qiu X., and Yang D., Microwave-Assisted Synthesis of High Carboxyl Content of Lignin for Enhancing Adsorption of Lead, *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.,* **553**, 187-194, 2018.
7. Li H., Dong X., da Silva E.B., de Oliveira L.M., Chen Y., and Ma L.Q., Mechanisms of Metal Sorption by Biochars: Biochar Characteristics and Modifications, *Chemosphere*, **178**, 466–478, 2017.
8. Konduri M.K., Kong F., and Fatehi P., Production of Carboxymethylated Lignin and Its Application as a Dispersant, *Eur. Polym. J.*, **70**, 371–383, 2015.
9. Adebayo M.A., Prolar L.D.T., Lima E.C., Puchana-Rosero M.J., Cataluña R., Saucier C., Umpierres C.S., Vaghetti J.C.P., da Silva L.G., and Ruggiero R., Adsorption of Procion Blue MX-R Dye from Aqueous Solutions by Lignin Chemically Modified with Aluminium and Manganese, *J. Hazard. Mater.*, **268**, 43-50, 2014.
10. Guo X., Zhang S., and Shan X., Adsorption of Metal Ions on Lignin, *Eur. Polym. J.*, **151**, 34-142, 2008.
11. Simonin J.P., On the Comparison of Pseudo-first Order and Pseudo-second Order Rate Laws in the Modeling of Adsorption Kinetics, *Chem. Eng. J.*, **214**, 331-342, 2016.
12. Arshadi M., Amiri M.J., and Mousavi S., Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Investigations of Ni(II), Cd(II), Cu(II) and Co(II) Adsorption on Barley Straw Ash, *J. Environ. Chem. Eng.*, **6**, 34-52, 2014.
13. da Silva L.G., Ruggiero R., de M. Gontijo P., Pinto R.B., Royer B., Lima E.C., Fernandes T.H.M., and Calvete T., Adsorption of Brilliant Red 2BE Dye from Water Solutions by a Chemically Modified Sugarcane Bagasse Lignin, *Chem. Eng. J.*, **168**, 620-628, 2011.
14. Gan L., Zhou M., Yang D., and Qiu X., Preparation and Evaluation of Carboxymethyl Lignin as Dispersant for Aqueous Graphite Suspension Using Turbiscan Lab Analyzer, *J. Dispers. Sci. Technol.*, **34**, 644-650, 2013.
15. Gan L., Zhou M., and Qiu X., Preparation of Water-Soluble Carboxymethylated Lignin from Wheat Straw Alkali Lignin, *Adv. Mater. Res.*, **55**, 1293-1298, 2012.
16. Brdar M. and Marina S., Comparison of Two and Three Parameters Adsorption Isotherm for Cr(VI) onto Kraft Lignin, *Eur. Polym. J.,***183**, 108-111, 2012.
17. Simonin J.P., On the Comparison of Pseudo-first Order and Pseudo-second Order Rate Laws in the Modeling of Adsorption Kinetics, *Chem. Eng. J.*, **214**, 331-342, 2016.
18. Sciban M.B., and Klasnja M.T., Study of the Biosorption of Different Heavy Metal Ions onto Kraft Lignin, *Ecol. Eng.*, **4**, 1301-1308, 2013.
19. Liang F.B., Song Y.L., Huang C.P., Zhang J., and Chen B.H., Adsorption of Hexavalent Chromium on a Lignin-Based Resin: Equilibrium, Thermodynamics, and Kinetics, *J. Environ. Chem. Eng.*, **4**, 131-138, 2016.
20. Baig K.S., Doan H.D., and Wu J., Multicomponent Isotherms for Biosorption of Ni^{2+} and Zn^{2+}, *Desalination*, **249**, 429-439, 2009.
21. Liu X.L., Zhu H.X., Qin C.R., Zhou J.H., Zhao J.R., and Wang S.F., Adsorption of Heavy Metal Ion from Aqueous Single Metal Solution by Aminated Epoxy-Lignin, *Bioresources*, **8**, 2257-2269, 2013.
22. Ge Y., Li Z., Kong Y., Song Q., and Wang K., Heavy Metal Ions Retention by Bi-functionalized Lignin: Synthesis, Applications, and Adsorption Mechanisms. *J. Ind. Eng. Chem.*, **20**, 233-242, 2014.
23. Ge Y., Xiao D., Li Z., and Cui X., Dithiocarbonate Functionalized Lignin for Efficient Removal of Metallic Ions and the Usage of the Metal-Loaded Bio-sorbents as Potential Free Radical Scavengers, *J. Mater. Chem. A,* **2** , 2136-2145*,* 2014.
24. Qin L., Ge Y., Deng B., and Li Z., Poly(ethylene imine) Anchored Lignin Composite for Heavy Metals Capturing in Water, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.,***44** , 125-144*,* 2017.