



Research paper

(Received Nov. 18, 2023

Accepted Dec. 11, 2023)

## Evaluating the efficiency of sodium alginate hydrogels cross-linked with ferric chloride on the removal of nickel from aqueous solutions

Ensieh Alsadat Alavi<sup>1</sup>, Sina Modiri<sup>\*1</sup>, Mahboub Saffari<sup>2</sup>, Hossein Yari<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Polymer Engineering Group, Chemistry and Chemical Engineering Department, Graduate University of Advanced Technology, Kerman, Iran

<sup>2</sup> Department of Environment, Institute of Science and High Technology and Environmental Sciences, Graduate University of Advanced Technology, Kerman, Iran.

<sup>3</sup> Department of Surface Coatings and Corrosion, Institute for Color Science and Technology (ICST), Tehran, Iran

### Abstract

In recent years, research on the widespread use of biodegradable polymers, such as sodium alginate (SA), in removing pollutants from water sources has shown significant growth. The present study aims to evaluate the efficiency of SA hydrogels cross-linked with ferric chloride (for mechanical strength) in optimizing the removal of nickel (Ni) from aqueous solutions. Various factors, including Ni initial concentration, solution pH, amount of adsorbent, and contact time, were considered using response surface methodology (Box-Benken model). Based on the results of FTIR and SEM analyses, activated SA hydrogels were found to have hydroxyl and carboxyl functional groups, and their surface morphology was non-flat and prominent. The Ni removal values in the presence of SA hydrogels varied, with the minimum and maximum removal percentages being 53.39% and 85.43%, respectively. Increasing the initial Ni concentration resulted in a decreasing trend in Ni removal, while increasing contact time, solution pH, and amount of adsorbent led to an increasing trend in Ni removal. The evaluation of the data obtained from Ni removal using the Box-Benken model showed an accurate prediction ( $R^2$  higher than 0.98%) in optimizing Ni removal from aqueous solutions in the presence of SA. The possible mechanisms of Ni removal by SA hydrogel were identified as the formation of Van der Waals bonds (physical adsorption), interaction with carboxylate anions, chelate formation between Ni ions and hydroxyl functional groups, and electrostatic interactions (due to the negative surface charge of SA). Overall, the results of this study demonstrate that SA has a suitable ability to remove Ni from aqueous solutions. However, future studies should investigate, compare, and integrate other activation methods, such as physical activation (combination with inorganic substances) and chemical activation (surface grafting) on the SA polymer, to improve the removal efficiency of heavy elements using this polymer.

**Keywords:** Polymer, Surface adsorption, Heavy metals, Response surface methodology, Aqueous solutions

\*Corresponding Author: Sina Modiri

Email: [s.modiri@kgut.ac.ir](mailto:s.modiri@kgut.ac.ir)  
Phone: 03433776611



مقاله پژوهشی

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۸/۲۷ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۹/۲۰ تاریخ انتشار: ۱۴۰۲/۹/۲۰

## ارزیابی کارایی هیدروژل‌های سدیم آلزینات کراس‌لینک شده با کلرید فریک بر حذف آلاینده نیکل از محلول‌های آبی

انسیه السادات علوی<sup>۱</sup>، سینا مدیری<sup>\*</sup>، محبوب صفاری<sup>۲</sup>، حسین یاری<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup>گروه مهندسی پلیمر، دانشکده شیمی و مهندسی شیمی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران  
<sup>۲</sup>گروه محیط‌زیست، پژوهشگاه علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران  
<sup>۳</sup>گروه پوشش‌های سطح و خوردگی، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران

### چکیده

در سال‌های اخیر، تحقیقات در خصوص استفاده گسترده از پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر، از جمله سدیم آلزینات (SA)، در حذف آلاینده‌های منابع آبی، رشد محسوسی نشان داده است. مطالعه حاضر به منظور ارزیابی کارایی هیدروژل‌های SA کراس‌لینک شده با کلرید فریک (به منظور ایجاد استحکام مکانیکی)، بر بهینه‌سازی حذف نیکل از محلول‌های آبی، متاثر از فاکتورهای مختلف (غلظت اولیه نیکل، pH محلول، میزان جاذب و زمان تماس)، با استفاده از روش سطح پاسخ (مدل باکس-بنکن)، انجام گرفت. بر اساس نتایج آنالیزهای FTIR و SEM، هیدروژل‌های فعال شده SA دارای گروه‌های عامل هیدروکسیل و کربوکسیل بوده و مورفولوژی سطح آن‌ها به صورت غیر مسطح و برجسته بود. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده از مقادیر حذف نیکل در حضور هیدروژل‌های SA، حداقل و حداکثر حذف نیکل در شرایط مختلف آزمایش به ترتیب ۵۳/۳۹ و ۸۵/۴۳٪ بود، که با افزایش غلظت اولیه نیکل، حذف نیکل روند کاهشی داشت؛ در حالی که با افزایش مقادیر متغیرهای زمان تماس، pH محلول و میزان سطوح جاذب کاربردی، حذف نیکل روند افزایشی را نشان داد. ارزیابی برازش داده‌های حاصل از حذف نیکل بر مدل باکس-بنکن در حضور SA، نشان از پیش‌بینی دقیق این مدل (ضریب تعیین  $<0.98$  درصد) در بهینه‌سازی حذف نیکل از محلول‌های آبی داشت. در مطالعه حاضر، تشکیل پیوندهای وان‌دروالس (جذب فیزیکی)، تعامل با آنیون‌های کربوکسیلات، تشکیل کلات بین یون‌های نیکل و گروه‌های عامل هیدروکسیل و تعاملات الکترواستاتیکی (به دلیل داشتن بار سطحی منفی SA)، به عنوان سازوکارهای احتمالی از حذف نیکل توسط هیدروژل SA، معرفی شدند. به طور کلی، نتایج مطالعه حاضر نشان داد، SA توانایی مناسبی از حذف نیکل در محلول‌های آبی را دارا می‌باشد، هرچند که در مطالعات آتی، بررسی، مقایسه و تلفیق سایر روش‌های فعال‌سازی از جمله فعال‌سازی فیزیکی (ترکیب با مواد غیرآلی) و شیمیایی (پیوندزنی سطحی) بر پلیمر SA، می‌تواند در بهبود کارایی راندمان حذف عناصر سنگین توسط این پلیمر، موثر باشد.

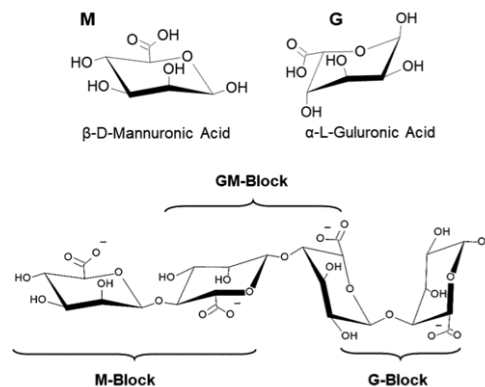
**کلمات کلیدی:** پلیمر، جذب سطحی، عناصر سنگین، روش سطح پاسخ، محلول‌های آبی

## ۱-مقدمه

در دهه‌های اخیر، با پیشرفت و توسعه فناوری و صنایع، انتشار آلاینده‌های مختلف از جمله فلزات سنگین، در منابع مختلف محیط زیست افزایش چشم‌گیری نشان داده است. فلزات سنگین، بر خلاف آلاینده‌های آلی، به دلیل ماندگاری بسیار بالا و زیست تخریب ناپذیر بودن، دارای سمیت بسیار بالایی برای موجودات زنده می‌باشند [۱]. ورود این دسته از آلاینده‌ها به زنجیره غذایی و به تبع آن تجمع در بافت‌های زنده موجودات زنده، می‌تواند سبب ایجاد خطرات غیرقابل جبرانی از جمله سمیت، تداخل در عملکرد آنزیم‌ها، سرطان زایی و یا جهش زایی در ساختار سلولی این موجودات شود [۲]. نیکل، به عنوان یکی از عناصر سنگین سمی محسوب می‌شود که فرایندهای ذوب در معادن نیکل، دفع زباله‌های صنعتی، آبکاری الکتریکی و فرایندهای تولید باتری، سبب رهاسازی این عنصر در محیط زیست می‌شوند [۳]. بر اساس مستندات موجود، قرار گرفتن بیش از حد موجودات زنده در معرض عنصر سنگین نیکل، می‌تواند سبب ایجاد اختلالات مزمنی بر ریه‌ها، سیستم گوارشی، کلیوی، پوستی و استخوان‌ها شود [۴]، که پاکسازی این عنصر (حذف یا کاهش غلظت این عنصر به غلظت قابل قبول) در محیط زیست را طلب می‌کند.

طی دهه‌های گذشته، تکنیک‌های متعددی از جمله روش‌های اکسیداسیون - احیا، ترسیب (انعقاد و لخته سازی)، انعقاد الکتریکی، تبادل یونی، جداسازی غشایی، استخراج با حلال، اولترافیلتراسیون، اسمز معکوس، جذب سطحی و ... به منظور حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی توسعه یافته است [۵]. برخی از این روش‌ها به طور گسترده‌ای در صنایع به کار گرفته شده‌اند. با این حال، اشکالات خاصی در این نوع روش‌ها وجود دارد. برای مثال، رزین‌های تبادل یونی از نظر پایداری حرارتی ضعیف هستند و بازسازی آنها دشوار است. ترسیب شیمیایی منجر به مقادیر زیادی لجن می‌شود که ممکن است سبب آلودگی ثانویه شود. در طرف مقابل، جذب سطحی، به عنوان یک روش کارآمد و مقرون به صرفه مورد توجه قرار گرفته است، که در آن مولکول‌های مواد محلول (آلاینده عنصری) به سطح یک جاذب چسبیده و متمرکز می‌شوند. این فرآیند بر اساس تعاملات (از جمله نیروهای وان‌دروالس، تشکیل پل هیدروژنی، جذب الکترواستاتیکی) بین مولکول‌ها یا ذرات مواد محلول و سطح جاذب اتفاق می‌افتد. در دهه‌های اخیر، استفاده از انواع مختلفی از جاذب‌ها، از جمله کربن فعال، نانوکامپوزیت‌های فلزی مانند هیدروکسیدهای فلزی، و دیگر مواد جاذب، به منظور حذف عناصر سنگین از محلول‌های آبی رواج یافته است. با این حال، هزینه بالای تولید این جاذب‌ها سبب شده است که محققان در جستجوی جاذب‌های مقرون به صرفه تر با خصوصیت زیست تخریب پذیر، باشند [۶].

استفاده از پلیمرهای مختلف همچون کیتوسان، لیگنین و ...، به منظور حذف عناصر سنگین از محلول‌های آبی، در مطالعات متعددی بررسی و مورد مطالعه قرار گرفته است [۷]. این نوع جاذب‌ها معمولاً از پلیمرها و یا کامپوزیت‌های پلیمری تشکیل شده‌اند که دارای گروه‌های عاملی برای جذب یون‌های فلزی هستند. این گروه‌های عاملی با یون‌های فلزی در محلول‌های آبی واکنش می‌دهند و آن‌ها را از محلول جدا می‌کنند. آلژینات یکی از پلیمرهای زیستی است که به دلیل خواص مطلوب آن مانند سازگاری زیستی و غیر سمی بودن کاربردهای زیادی دارد [۸]. این پلیمر یک هتروپلیمر پلی آنیونی است که از جلبک‌های قهوه‌ای یا برخی از جنس‌های باکتری استخراج می‌شود. زنجیره بیوپلیمر از  $\alpha$ -L-guluronic acid (G) و  $\beta$ -D-mannuronic acid (M) تشکیل شده است که از طریق پیوندهای ۱-۴-گلیکوزیدی به هم متصل شده‌اند (شکل ۱). این بخش‌های G و M در حوزہ‌های پلی گولورونات (GG)، پلی مانورونات (MM) و مخلوط GM که در امتداد زنجیره‌های آلژینات توزیع شده‌اند، مرتب شده‌اند [۹].



شکل ۱- ساختار شیمیایی زیر واحدهای آلژینات G و M و آرایش آنها در زنجیره زیست پلیمری [۹].

درحالی که اسید آلژینیک در آب محلول نیست، نمک های آن مانند آلژینات های سدیم یا پتاسیم می توانند در آب حل شوند و محلول های آبی چسبناک تشکیل دهند [۹]. هنگامی که یک محلول آبی آلژینات، کاتیون های دو یا سه ظرفیتی خاصی را جذب می کند، تحت پیوندهای متقابل آنی قرار گرفته و هیدروژل های آلژینات یونوتروپیک را تشکیل می دهد. هیدروژل های آلژینات یونوتروپیک برای دهه ها برای کاربردهای زیست پزشکی، علوم محیطی، علوم غذایی و صنایع نساجی و بسیاری از کاربردهای دیگر شناخته شده و مورد استفاده قرار گرفته اند [۹].

اکثریت مطالعات مربوط به هیدروژل های آلژینات یونوتروپیک، از  $Ca^{2+}$  به عنوان یک یون اتصال متقابل استفاده می کنند. در حال حاضر هیدروژل های آلژینات با پیوند متقابل کلسیم ( $Ca^{2+}$ -Alg) به خوبی تثبیت شده اند و به طور تجاری (برای مثال در ماتریکس های کشت سلولی)، در دسترس می باشند. با این وجود، در سال های اخیر، به دلیل شیمی خاص و انحصاری کاتیون های آهن (شیمی هم آرابی و فوتوشیمی) و همچنین مکانیسم مختلف اتصال متقابل کاتیون های سه ظرفیتی به پلیمر آلژینات (که ویژگی های جدیدی را در مقایسه با مواردی که توسط یون های دو ظرفیتی به هم متصل شده اند، ایجاد می کنند)، افزایش چشمگیری در تحقیقات مربوط به هیدروژل های یونوتروپیک  $Fe^{3+}$ -Alg مشاهده شده است [۹]. این پلیمر دارای برخی ویژگی های برجسته ای مانند زیست سازگاری و زیست تخریب پذیری بالایی می باشد. علاوه بر این، گروه های فراوان هیدروکسیل و کربوکسیل موجود در ساختار آن، میل جذبی بالایی برای یون های فلزات سنگین دارند [۱۰-۱۲].

رفتار جذبی عناصر آلاینده در محلول های آبی، عموماً با خواص فیزیکی و شیمیایی جاذب و تأثیرات محیط خارجی (مانند pH محلول آبی، میزان جاذب، زمان تماس جاذب و آلاینده و غلظت آلاینده موجود)، تعیین می شود. بررسی اثرات این عوامل نیازمند وقت، هزینه و آزمایش های زیاد است، که برای رفع این مشکل می توان با استفاده از روش های ریاضی (به منظور پیدا کردن روابط بین متغیرها)، تعداد آزمایش های مورد نیاز را تقلیل داد. روش شناسی سطح پاسخ<sup>۲</sup> یک تکنیک آماری و ریاضی است که برای مدل سازی و تحلیل روابط بین متغیرهای مستقل چندگانه و یک متغیر وابسته استفاده می شود. این روش در طراحی آزمایشات و بهینه سازی برای یافتن شرایط بهینه برای یک فرآیند یا سیستم خاص استفاده می شود، که به محققان اجازه می دهد تا درک صحیحی از چگونگی اثرات متغیرهای ورودی بر پاسخ یا خروجی یک سیستم داشته باشند [۱۳].

با توجه مطالعات انجام گرفته، تحقیقات اندکی از بررسی مکانیسم جذب عناصر سنگین توسط SA کراس لینک شده با کلرید فریک انجام گرفته است، که در این خصوص مطالعات مستندی از حذف آلاینده زیست محیطی نیکل، توسط این پلیمر گزارش نشده است. هدف از مطالعه حاضر، بررسی کارایی حذف آلاینده نیکل در محلول های آبی توسط هیدروژل SA فعال شده با کلرید فریک، تحت تأثیر متغیرهای مختلف (pH، مقدار جاذب، زمان تماس و غلظت اولیه نیکل) با استفاده از روش سطح پاسخ، می باشد. در این مطالعه همچنین، مکانیسم های احتمالی حذف نیکل توسط هیدروژل SA توسط آنالیز طیف سنجی فوریه مادون قرمز<sup>۳</sup> مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

## ۲- مواد و روش ها

### ۲-۱- سنتز هیدروژل SA و خصوصیات آن

در پژوهش حاضر، به منظور سنتز جاذب SA کراس لینک شده با کلرید فریک، ۱/۲۵ گرم SA در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر، توسط همزن مکانیکی، به صورت تدریجی در مدت زمان ۳۰ دقیقه حل شد. سپس ترکیب به دست آمده به صورت قطره قطره توسط یک سرنگ به محلول ۱ درصد کلرید آهن اضافه شد و اجازه داده شد تا به مدت ۳ ساعت درون این محلول قرار گرفته شود و ساچمه های با استحکام مکانیکی بالا تشکیل شود. در ادامه، ساچمه ها از محلول خارج شده، ۳ مرتبه با آب مقطر شستشو داده شد و به نمونه ها زمان داده شد تا در دمای محیط خشک شوند و برای آزمایشات حذف نیکل آماده شوند.

<sup>۲</sup>RSM: Response Surface Methodology

<sup>۳</sup>FTIR

بررسی خصوصیات هیدروژل تهیه شده با استفاده از تکنیک‌های طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (Tensor II from Bruker) به منظور شناسایی گروه‌های عامل و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی<sup>۵</sup> (TESCAN MIRA3) به منظور شناسایی ساختار مورفولوژی سطح، انجام گرفت.

## ۲-۲- بهینه‌سازی حذف نیکل در حضور

در مطالعه حاضر، ارزیابی حذف نیکل از محلول‌های آبی در حضور جاذب SA به روش غیرپیوسته بر پایه روش سطح پاسخ بر مبنای مدل باکس بنکن انجام گرفت. در این پژوهش، فاکتورهای موثر بر حذف نیکل (غلظت اولیه Ni، pH محلول، میزان جاذب، زمان تماس) در حضور جاذب SA، به عنوان متغیرهای مستقل معرفی شدند. بدین منظور، یک محلول ۲۵ میلی لیتر حاوی سطوح مختلف نیکل (۴۰، ۸۰ و ۱۲۰ میلی گرم بر لیتر) تهیه شده از نیترات نیکل ( $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) با pH مشخص (۲/۵، ۵ و ۷/۵؛ تنظیم شده توسط محلول‌های ۰/۱ مولار NaOH و HCl) به لوله فالكون‌های ۵۰ میلی لیتر منتقل شد و جاذب مورد مطالعه در سطوح مختلف (۱/۵، ۱، ۰/۵) گرم بر لیتر) به هر نمونه به صورت جداگانه اضافه شد. نمونه‌ها برای زمان‌های مختلف ۱۵، ۳۰ و ۴۵ دقیقه در دمای  $25 \pm 2$  °C با شدت ۱۵۰ rpm تکان داده شدند و سپس نمونه‌ها در دستگاه گریز از مرکز به صورت جداگانه در ۳۵۰۰ rpm سانتریفیوژ شدند. در انتها، مایع رویی فیلتر شد و غلظت نیکل در محلول عصاره شفاف با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتری جذب اتمی (Varian SpectraAA-10) تعیین شد. درصد حذف نیکل (q) به صورت ذیل محاسبه شد:

$$(۱) \quad q = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100$$

که در این معادله،  $C_i$  و  $C_f$  به ترتیب غلظت اولیه و نهایی نیکل (میلی گرم بر لیتر)، بودند. آزمایش‌های بهینه‌سازی در مطالعه حاضر، با بررسی تأثیر چهار متغیر اصلی شامل غلظت اولیه نیکل، pH محلول، زمان تماس، و میزان جاذب مورد استفاده، اجرا گردید. در این مطالعه، فاکتورها در سه سطح مختلف بالا، متوسط، و پایین تعریف شدند. تعداد آزمایش‌های مورد نیاز با استفاده از مدل باکس بنکن از رابطه  $N=2K(K-1)+C$  محاسبه گردید، که در آن N تعداد نمونه‌های آزمایشی، K تعداد متغیرها (۴ متغیر) و C تعداد متغیرهای مرکزی (۵ نقطه مرکزی) می‌باشند. در این تحقیق، تعداد ۲۹ آزمایش<sup>۶</sup> بر اساس مدل باکس بنکن اجرا شد. در روش سطح پاسخ، برای هر متغیر وابسته (راندمان حذف نیکل) یک مدل تعریف می‌شود که اثرات اصلی و متقابل عوامل را بر روی هر متغیر مستقل (رفتار سیستم) توضیح می‌دهد. معادله مورد استفاده برای مدل روش سطح پاسخ به صورت زیر است:

$$(۲) \quad Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^m \beta_i X_i + \sum_{i=1}^m \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{j=i+1}^m \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon$$

در این معادله، Y به عنوان مقدار پیش‌بینی شده برای پاسخ یا راندمان حذف،  $\beta_0$  به عنوان ضریب رگرسیون ثابت،  $\beta_i$  به عنوان ضریب اثر خطی برای متغیر  $X_i$ ،  $\beta_{ii}$  به عنوان ضریب اثر درجه دوم برای متغیر  $X_i$ ،  $\beta_{ij}$  به عنوان ضریب اثر متقابل متغیرهای  $X_i$  و  $X_j$ ، و  $\varepsilon$  به عنوان خطای مشاهده، در نظر گرفته شده است. برای ارزیابی دقت مدل‌های برازش شده، از معیارهایی همچون ضریب تعیین<sup>۷</sup>، ضریب تعیین پیش‌بینی شده<sup>۸</sup>، ضریب تعیین متعادل شده<sup>۹</sup> و پارامتر کفایت دقت<sup>۱۰</sup> استفاده گردید. معادلات رگرسیون و نمودارهای سطح پاسخ نیز توسط نرم‌افزار Design-Expert (نسخه ۷) به منظور تشخیص بهترین شرایط برای حذف نیکل، تعیین و ارزیابی شدند.

<sup>۵</sup>FE-SEM

<sup>۶</sup>Batch

<sup>۷</sup>Box-Behnken design

<sup>۸</sup>Run

<sup>۹</sup>R<sup>2</sup>

<sup>۱۰</sup>Pred R<sup>2</sup>

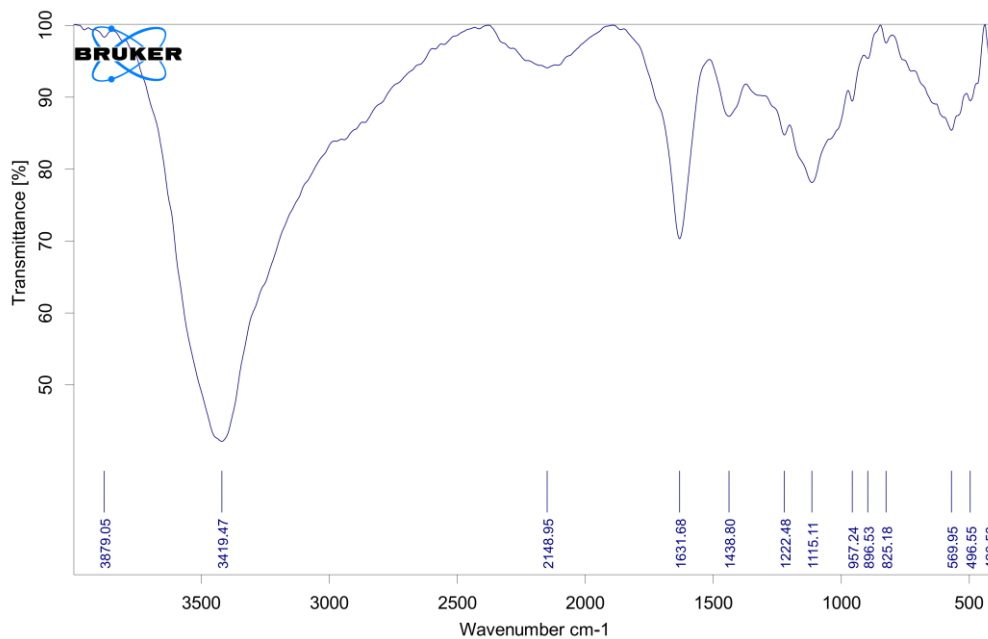
<sup>۱۱</sup>Adj R<sup>2</sup>

<sup>۱۲</sup>Adeq Precision

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- شناسایی گروه‌های عامل و مورفولوژی سطح هیدروژل SA

شکل ۲، نتیجه حاصل از طیف‌سنجی فوریه مادون قرمز نمونه هیدروژل SA کراس‌لینک شده، در مطالعه حاضر را نشان می‌دهد. بر اساس تغییرات طیفی موجود، باندهای جذبی مهمی از گروه‌های عاملی هیدروکسیل و کربوکسیل در این نمونه به چشم می‌آید. در شارپ‌ترین پیک ایجاد شده، ارتعاشات کششی پیوندهای O-H<sup>۳</sup> در محدوده ۳۰۰۰-۳۶۰۰ (۳۴۱۹)  $\text{cm}^{-1}$  ظاهر شده است [۱۴]. پیک‌های مشاهده شده در ۱۶۳۱ و ۱۴۳۸  $\text{cm}^{-1}$  که به ترتیب به ارتعاشات کششی نامتقارن<sup>۴</sup> و متقارن<sup>۵</sup> گروه عامل کربوکسیلات نسبت داده شده است، نیز در این نمونه قابل رویت است. همچنین، پیک‌های ۱۱۱۵ و ۹۵۷  $\text{cm}^{-1}$  که به ترتیب مرتبط با گروه‌های ارتعاش کششی C-O حلقه پیرانوسیل<sup>۶</sup> و کششی C-O با مشارکت فرم‌های C-C-H و C-O-H (and C-O-H deformation) نسبت داده می‌شوند، نیز در این نمونه قابل رویت می‌باشد.



شکل ۲- طیف‌سنجی مادون قرمز هیدروژل SA

شکل ۳، تصاویر استخراجی از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی و طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس<sup>۷</sup> نمونه هیدروژل SA در پژوهش حاضر را نشان می‌دهد. بر اساس نتایج، مورفولوژی سطح هیدروژل SA به صورت غیر مسطح و برجسته مشاهده شد، که ۷۶٪ از ترکیب آن بر اساس آنالیز EDX، عنصر سدیم در نقطه مشخص ماده، شناسایی شده است.

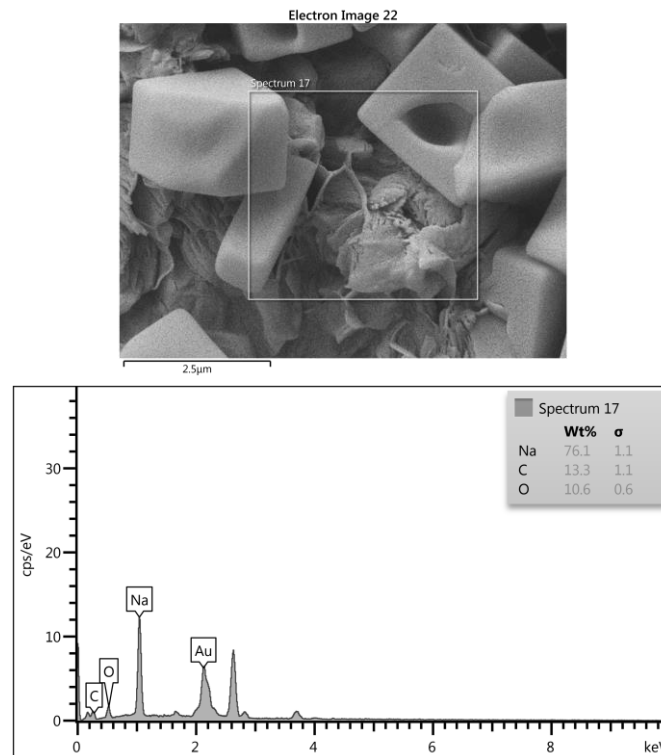
<sup>۳</sup>Stretching vibrations of O-H

<sup>۴</sup>Asymmetric stretching vibrations of carboxylate

<sup>۵</sup>Symmetric stretching vibrations of carboxylate

<sup>۶</sup>C-O stretching vibration of pyranosyl ring

<sup>۷</sup>EDX

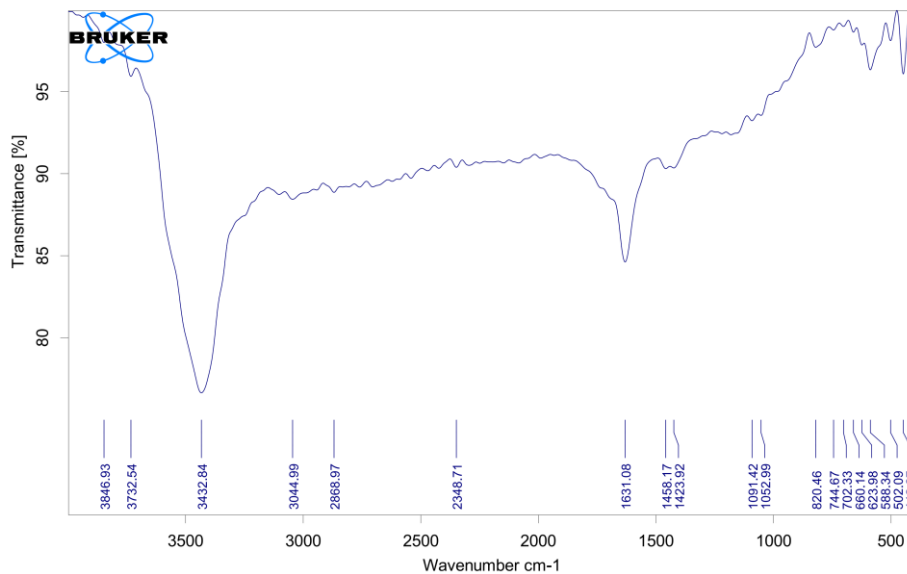


شکل ۳- تصاویر استخراجی از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی و طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس هیدروژل SA

### ۲-۳- حذف نیکل متأثر از متغیرهای مختلف در حضور هیدروژل SA

جدول ۱ مقادیر درصد حذف نیکل، متأثر از فاکتورهای مختلف، در حضور هیدروژل SA را نشان می‌دهد. بر اساس نتایج، کمترین و بیشترین میزان از حذف نیکل، به ترتیب برابر با ۵۹/۳۹ و ۸۵/۴۳ درصد بود. کمترین میزان از حذف نیکل در غلظت اولیه ۱۲۰ ppm، pH ۲/۵، سطح جاذب ۱ گرم بر لیتر و زمان تماس ۳۰ دقیقه بدست آمد. در طرف مقابل، بیشترین میزان حذف نیکل در غلظت اولیه ۸۰ ppm، pH ۷/۵، سطح جاذب ۱/۵ گرم بر لیتر و زمان تماس ۳۰ دقیقه حاصل شد. پژوهشگران مختلفی در مطالعات خود نشان داده‌اند که SA از طریق تشکیل کمپلکس با گروه عامل کربوکسیل، توانایی بالایی در حذف فلزات سنگین (سرب، مس و کادمیم) از محلول‌های آبی دارد [۱۵-۱۷]. در مطالعه‌ای، اسماعیلی و خوشنویسان (۲۰۱۶) به بررسی و بهینه سازی حذف نیکل از پساب‌های صنعتی با استفاده از نانوذرات کیتوسان پوشش داده شده با آلژینات، با استفاده از رویکرد روش سطح پاسخ پرداختند. در این مطالعه، حداکثر راندمان حذف نیکل ۹۴/۴۸٪ گزارش شد، که این میزان از حذف، در حضور ۰/۳ گرم در لیتر جاذب، pH ۳، غلظت اولیه نیکل ۷۰ میلی‌گرم بر لیتر، و زمان تماس ۳۰ دقیقه بدست آمد [۱۸]. ژو و همکاران (۲۰۱۴) در ارزیابی بهینه سازی اثرات ساچمه‌های هیدروژل آلژینات کلسیم متشکل از نانوذرات ماگمیت و آلژینات کلسیم بر حذف یون مس از محلول‌های آبی با استفاده از روش سطح پاسخ، حداکثر حذف مس را در pH ۲، مقدار کاربردی جاذب ۲ گرم در لیتر و غلظت اولیه مس ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر گزارش کردند و مکانیسم اصلی جذب مس در این مطالعه را جذب شیمیایی متعلق به گروه‌های عامل کربوکسیلیک و آمینو موجود در این هیدروژل، معرفی کردند [۱۹]. وانگ و همکاران (۲۰۱۹) نیز، در مطالعه‌ای به بررسی کاربرد یک آئروژل هیبرید نوین کلسیم آلژینات-دی‌سدیم اتیلن دی‌آمین تترا استات (Alg-EDTA) با استفاده از پیوند شیمیایی و فرایند خشک کردن بدون مصرف کننده بر حذف یون‌های فلزات سنگین از آب‌های آلوده پرداختند. نتایج این پژوهش نشان داد که جاذب Alg-EDTA پتانسیل جذب بالایی برای یون‌های فلزات سنگین مانند کادمیم، سرب، مس، کروم سه ظرفیتی و کبالت دارد و می‌تواند بیش از ۸۵٪ از یون‌های فلزی را از محلول مربوطه حذف کند [۲۰]. در ارزیابی کارایی سنتز کامپوزیت گرافن اکساید-آلژینات سدیم با استفاده از تترا اتیل اورتوسیلیکات (به عنوان عامل پیوندزنی) بر حذف برخی عناصر سنگین در محلول‌های آبی، نشان داده شد که این جاذب به دلیل وجود مقادیر بالا از گروه‌های کربوکسیلات ( $-\text{COO}^- \text{Na}^+$ )، توانایی بالایی در جذب یون‌های سرب، روی و کادمیم دارد [۲۱]. تجزیه و تحلیل تغییرات گروه‌های عامل جاذب، قبل و بعد از جذب نیکل

می‌تواند سازوکارهای احتمالی جذب در مطالعه حاضر را نشان دهد. شکل ۴، طیف سنجی فوریه مادون قرمز نمونه SA پس از فرایند جذب نیکل را نشان می‌دهد. بر اساس نتایج، شدت پیک ارتعاشات کششی پیوندهای در محدوده  $3000-3600\text{ cm}^{-1}$  (۳۴۳۲ و  $3419\text{ cm}^{-1}$ ) در نمونه SA پس از فرایند جذب، کاهش مشخصی را نشان داده است (افزایش درصد Transmittance) که نشان از جذب نیکل توسط این گروه عامل دارد. همچنین کاهش در شدت پیک های  $1631$  و  $1438-1423\text{ cm}^{-1}$  که به ترتیب به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن گروه عامل کربوکسیلات نسبت داده شده است، کاهش محسوسی را نشان داده است (افزایش درصد Transmittance)، که نشان از اثر گذاری گروه عامل کربوکسیل در جذب نیکل دارد. همچنین، حذف پیک  $1115\text{ cm}^{-1}$  در نمونه پس از فرایند جذب، که مرتبط با گروههای ارتعاش کششی C-O حلقه پیرانوسیل (نشان‌دهنده گروه کربوکسیلات) است، نشان از اثرگذاری این گروه عامل بر حذف نیکل دارد.



شکل ۴- طیف‌سنجی مادون قرمز هیدروژل SA پس از فرایند جذب نیکل

وانگ و همکاران (۲۰۱۴) بیان داشتند که برهم‌کنش بین SA و یون‌های فلزی، به خواص فیزیکی و شیمیایی آنها از جمله pH محلول و سایر اجزای رقابتی در سیستم جذب (وجود یون‌های رقیب)، بستگی دارد [۲۲]. بر اساس تحقیقات انجام‌گرفته، مکانیسم‌های جذب توسط SA رامی‌توان با توجه به انواع برهم‌کنش، به دودسته جذب فیزیکی و کاهش شیمیایی، دسته‌بندی کرد [۲۳]. در فرایند جذب فیزیکی ساختار الکتریکی اتم یا مولکول به‌ندرت تغییر می‌کند که به سه دسته کیلاسیون (کلاته شدن)، برهم‌کنش الکترواستاتیکی و تبادل یونی دسته‌بندی می‌شوند [۲۴-۲۵]. در سازوکار کیلاسیون، یون‌ها و مولکول‌ها با یون‌های فلزی پیوند می‌خورند که به‌تبع آن تشکیل دو یا چند پیوند اختصاصی مجزا بین یک لیگاند چنددندانه و یک اتم مرکزی منفرد می‌دهد [۲۶]. در طرف مقابل، کیلاسیون کاتیون‌های فلزی توسط لیگاندها در محلول، ممکن است منجر به تشکیل کمپلکس‌های آنیون فلزی شود که در نتیجه سازوکار کیلاسیون را به سازوکار جذب الکترواستاتیک در گروه‌های عاملی پروتونه تغییر می‌دهد [۲۴]. برهم‌کنش الکترواستاتیکی می‌تواند بر انتخاب‌پذیری جذب یون‌های فلزی با بار سطحی مخالف در مقادیر مشخصی از pH، به‌عنوان سازوکار اصلی معرفی شود [۲۷]. در سازوکار تبادل یونی، یون بین یک محلول الکتروولیت و یک کمپلکس تبادل می‌شود که به‌عنوان یک سازوکار مهم فرایند جذب بر روی SA می‌تواند محسوب شود. در طرف مقابل، ایجاد رسوب در سطح جاذب یا درون منافذ جاذب در فرایند جذب، به‌عنوان فرایند کاهش شیمیایی فلزات کاتیونی بر روی SA در نظر گرفته می‌شود. وجود گروه‌های آمینو، کربوکسیل و هیدروکسیل، عوامل اتصال عرضی، یا برخی از گروه‌هایی عاملی پیوندی می‌توانند یون‌های فلزی جذب شده را در فرایند جذب، در شرایط خاصی کاهش دهد [۲۸]. بنابراین مکانیسم‌های محتمل که به‌طور ترکیبی در جذب نیکل توسط هیدروژل SA در مطالعه حاضر عمل می‌کنند را می‌توان در ۴ بخش معرفی کرد: (۱) گروه‌های عامل کربوکسیلی در ساختار SA با یون‌های نیکل تشکیل کمپلکس‌های ساختاری می‌دهد. (۲) گروه‌های کربوکسیلیک در SA به وسیله



یون‌های فلزی نظیر نیکل به صورت پیوندهای یونی متصل می‌شوند، که این پیوندها منجر به جذب موثر نیکل از محلول می‌گردد. (۳) بار منفی سطح SA به عنوان یک هیدروژل یونی باعث تعاملات الکترواستاتیکی با یون‌های نیکل می‌شود، که این تعاملات سبب حذف نیکل توسط هیدروژل می‌شود. (۴) وجود گروه‌های عامل هیدروکسیل در ساختار SA باعث جذب نیکل از طریق جذب فیزیکی می‌شود، که این گروه‌ها با نیکل به صورت فیزیکی تعامل برقرار می‌کنند و جذب را تسهیل می‌کنند.

در مطالعات گذشته انجام شده، سازوکارهای جذب فرم کاتیونی اورانیوم (VI) توسط جاذب متخلخل آلزینات سدیم تثبیت شده با اسید هیومیک با اتصال عرضی گلوپتارآلدئید، را به کمپلکس اورانیوم (VI) با گروه‌های هیدروکسیل و تبادل یون با گروه عامل کربوکسیل ارتباط داده‌اند [۲۹-۳۱]. تاکور و کومار (۲۰۲۱) در بررسی کارایی سه نوع هیدروژل آلزینات سدیم حاوی آهن صفر ظرفیتی (ZVI)، کربن فعال (AC) و ترکیبی از آهن صفر ظرفیتی - کربن فعال (ZVI-AC) در حذف فلزات سنگین کادمیوم، کروم و سرب از آب، نشان دادند که سدیم آلزینات ZVI-AC بهترین کارایی را در حذف این فلزات از آب دارا است و گروه‌های عامل هیدروکسیل و کربوکسیل موجود در ساختار این هیدروژل را مسئول جذب این فلزات معرفی کردند [۳۲].

جدول ۲، مقادیر بدست آمده از تجزیه واریانس رگرسیون (مدل درجه دوم کاهش یافته) برازش داده شده بر داده‌های آزمایشگاهی حاصل از راندمان حذف نیکل توسط SA را نشان می‌دهد. بر اساس نتایج، مقادیر p-value پایین‌تر از ۰/۰۰۰۱ مدل بدست آمده و همچنین مقادیر p-value بالاتر از ۰/۱ در پارامتر مقدار عدم برازش مدل بدست آمده، نشان از تایید مدل برازش شده در پیش بینی دقیق از مقادیر حذف نیکل تحت تاثیر متغیرهای مختلف، دارد.

مقادیر  $R^2$  (۰/۹۸)،  $Adj R^2$  (۰/۹۷) و  $Pred R-Squared$  (۰/۹۴) بالا و نزدیک به هم بدست آمده از برازش مدل بر داده‌های حذف نیکل، نشان از همبستگی خوب بین مقادیر مشاهده شده و پیش بینی شده (جدول ۱) و قدرت بالای مدل درجه دوم کاهش یافته در پیش‌بینی شرایط آزمایش حاضر توسط هیدروژل SA دارد (جدول ۲). همچنین، مقادیر بالاتر از ۴ پارامتر کفایت دقت که نشان دهنده میزان سیگنال به نویز مناسب است، در مدل برازش شده، نشان از صحت مدل موجود دارد.

جدول ۱- مقادیر حذف نیکل متأثر از فاکتورهای مختلف در حضور جاذب SA

شماره آزمایش	غلظت اولیه نیکل (PPM)	pH	سطح جاذب (گرم در لیتر)	زمان تماس جاذب (دقیقه)	درصد حذف نیکل (داده‌های آزمایشگاهی)	درصد حذف نیکل (پیش‌بینی شده)
۱	۸۰	۵	۱	۳۰	۷۷/۹۵	۷۵/۶۹
۲	۴۰	۲/۵	۱	۳۰	۷۶/۹۴	۷۶/۳
۳	۱۲۰	۵	۱	۱۵	۶۱/۶۴	۶۱/۳۹
۴	۸۰	۷/۵	۱	۱۵	۸۱/۸۳	۸۱/۸۱
۵	۸۰	۵	۰/۵	۴۵	۷۶/۸۳	۷۷/۱
۶	۱۲۰	۲/۵	۱	۳۰	۵۹/۳۹	۵۸/۱
۷	۸۰	۲/۵	۱	۴۵	۷۳/۹۶	۷۴/۵۹
۸	۴۰	۵	۱/۵	۳۰	۷۹/۵۳	۸۰/۲۲
۹	۸۰	۲/۵	۰/۵	۳۰	۷۲/۵۵	۷۲/۶۱
۱۰	۸۰	۵	۱/۵	۴۵	۷۹/۹۳	۷۹/۲۶
۱۱	۸۰	۵	۱/۵	۱۵	۷۶/۲۱	۷۶/۵
۱۲	۸۰	۵	۱	۳۰	۷۶/۲۱	۷۵/۶۹
۱۳	۸۰	۵	۱	۳۰	۷۴/۲۴	۷۵/۶۹
۱۴	۱۲۰	۵	۱/۵	۳۰	۶۴/۵۶	۶۴/۸۶
۱۵	۸۰	۲/۵	۱/۵	۳۰	۷۱/۸۲	۷۱/۹
۱۶	۱۲۰	۵	۱	۴۵	۶۴/۱۹	۶۴/۸۶
۱۷	۸۰	۲/۵	۱	۱۵	۶۹/۳۴	۷۰/۴۹
۱۸	۴۰	۷/۵	۱	۳۰	۸۴/۰۳	۸۵/۳۲
۱۹	۴۰	۵	۱	۱۵	۸۰/۶۵	۷۹/۳۵
۲۰	۱۲۰	۵	۰/۵	۳۰	۶۰/۸۹	۶۰/۸۱
۲۱	۸۰	۵	۰/۵	۱۵	۷۴/۲۴	۷۴/۳۵
۲۲	۱۲۰	۷/۵	۱	۳۰	۶۸/۳۹	۶۹/۰۳

<sup>۱</sup>Lack of fit

۸۱/۴	۸۱/۷۸	۴۵	۱	۵	۴۰	۲۳
۸۳/۲۲	۸۳/۷۶	۴۵	۱	۷/۵	۸۰	۲۴
۷۵/۶۹	۷۵/۱۱	۳۰	۱	۵	۸۰	۲۵
۸۴/۷۴	۸۵/۴۳	۳۰	۱/۵	۷/۵	۸۰	۲۶
۷۵/۶۹	۷۴/۹۷	۳۰	۱	۵	۸۰	۲۷
۷۹/۷۲	۸۰/۴۳	۳۰	۰/۵	۷/۵	۸۰	۲۸
۷۹/۹۶	۷۹/۶۴	۳۰	۰/۵	۵	۴۰	۲۹
۵۸/۱	۵۹/۳۹			حداقل		
۸۵/۳۲	۸۵/۴۳			حداکثر		
۷۴/۷۰	۷۴/۷۰			میانگین		

جدول ۲- تجزیه واریانس مدل برازش شده (Reduced Quadratic Model) بر حذف نیکل در محلول های آبی متاثر از جاذب هیدروژل SA

منابع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	F Value	p-value Prob > F
Model	۱۴۲۵/۵۴	۱۳	۱۰۹/۶۶	۸۵/۹۵	< ۰/۰۰۰۱ significant
Lack of Fit	۱۰/۸	۱۱	۰/۹۸	۰/۸۵۴۲	۰/۸۵۴۲ not significant

R<sup>2</sup>: ۰/۹۸۶; Adj R<sup>2</sup>: ۰/۹۷۵; Pred R<sup>2</sup>: ۰/۹۴۹; Adeq Precision: ۳۴/۶۹

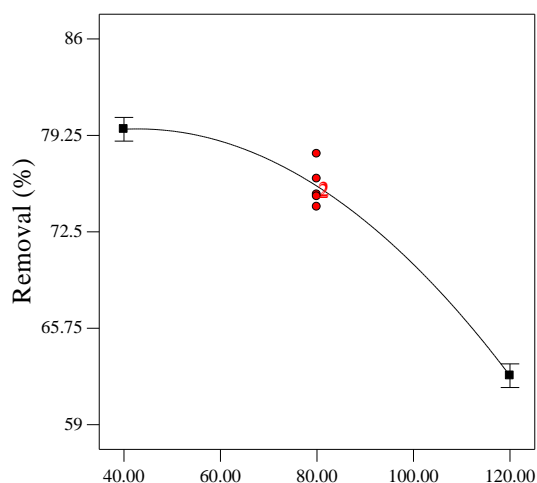
برازش نتایج به دست آمده از حذف نیکل، سبب ایجاد رابطه تجربی بین متغیرهای مستقل و کارایی حذف نیکل توسط هیدروژل SA شده است، که معادله چند جمله ای مربوطه به صورت زیر بدست آمد:

(۳)

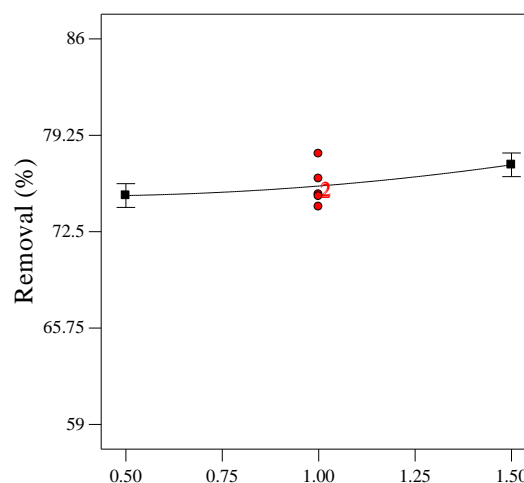
$$\begin{aligned}
 Ni \text{ Removal } (\%) = & 78.65 + (0.15 \times \text{Initial Concentration}) - (10.66 \times \text{Adsorbent Dose}) - (0.81 \times \text{pH}) \\
 & - (0.052 \times \text{Contact Time}) + (0.047 \times \text{Initial Concentration} \times \text{Adsorbent Dose}) \\
 & + (4.78 \times 10^{-3} \times \text{Initial Concentration} \times \text{pH}) \\
 & + (5.94 \times 10^{-4} \times \text{Initial Concentration} \times \text{Contact Time}) + (1.14 \times \text{pH} \times \text{Adsorbent Dose}) \\
 & - (0.01 \times \text{pH} \times \text{Time}) - (2.9 \times 10^{-3} \times \text{Initial Concentration}^2) + (1.64 \times \text{Adsorbent Dose}^2) \\
 & + (0.18 \times \text{pH}^2) + (3.10 \times 10^{-3} \times \text{Contact Time}^2)
 \end{aligned}$$

بر اساس نمودارهای یک بعدی، اثرات به تنهایی هر یک از فاکتورهای مربوطه (شکل ۵)، با افزایش مقادیر غلظت اولیه نیکل، حذف نیکل به صورت نمایی کاهش محسوس نشان داد. در طرف مقابل، با افزایش سطوح جاذب، pH و زمان تماس، روند افزایشی از حذف نیکل توسط هیدروژل SA قابل مشاهده بود. با افزایش مقدار غلظت نیکل در محلول، تعداد یون های نیکل افزایش می یابد و هیدروژل به سرعت اشباع می شود. به عبارت دیگر، تمامی گروه های جذبی در SA به سرعت پر می شوند و این اشباع باعث کاهش توانمندی هیدروژل در حذف نیکل می شود. بیل ماز و همکاران (۲۰۱۹) در مطالعه خود نشان دادند که بار سطحی SA، منفی می باشد که وجود بار منفی و تغییرات افزایش pH می تواند سبب افزایش جذب نیکل در محیط شود [۳۳]. با افزایش pH، مقدار آنیون هیدروکسید افزایش می یابد. این آنیون ها می توانند با یون های نیکل تشکیل هیدروکسید نیکل (Ni(OH)<sub>2</sub>) را بدهند، که این ترکیب غیر قابل حل در آب بوده و طی مرحله سانتیفیوژ به راحتی جدا می شود. همچنین، در محدوده pH اسیدی، گروه های هیدروژنی در SA رهاسازی می شوند و گروه های عامل هیدروکسیل آزاد می شوند. این گروه ها با یون های نیکل تعامل بیشتری داشته، که بهبود حذف نیکل را سبب می شوند. در مطالعه ای، جذب اورانیوم (VI) (فرم کاتیونی اورانیوم) توسط ساچمه های آلژینات کلسیم در آزمایشات غیر پیوسته بررسی شد و نتایج نشان داد که جذب اورانیوم توسط دانه های آلژینات به شدت وابسته به pH است و جذب در محدوده ۳ تا ۷ افزایش یافته است و سپس در محدوده ۷ تا ۹ کاهش یافته است [۳۴].

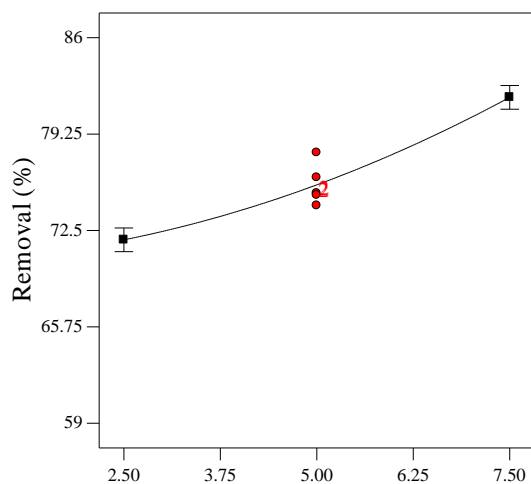
بررسی اثرات متقابل فاکتورهای مؤثر بر حذف نیکل توسط جاذب SA (شکل ۶)، موید اثرات تغییرات تک بعدی فاکتورهای مورد بررسی می‌باشد، به نحوی که تغییرات اثرات pH و غلظت اولیه نیکل، بیشترین اثرات را بر حذف نیکل دارا بود و اثرات زمان تماس و دوز جاذب، نامحسوس تر بود. با افزایش زمان تماس جاذب با محلول، این امکان وجود دارد که تمامی گروه‌های جذبی در هیدروژل SA که به طور کامل اشباع نشده اند، فرصت بیشتری برای حذف نیکل از محلول آبی داشته باشند. همچنین با افزایش سطوح جاذب، تعداد گروه‌های جذبی افزایش می‌یابد و این امکان پیشرفت حذف نیکل را بهبود می‌بخشد.



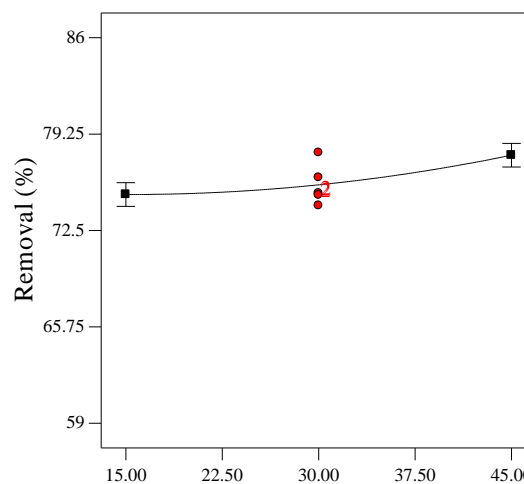
A: Initial concentration



B: Adsorbent Doses

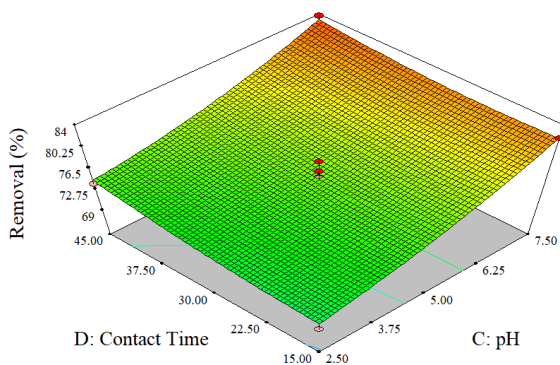
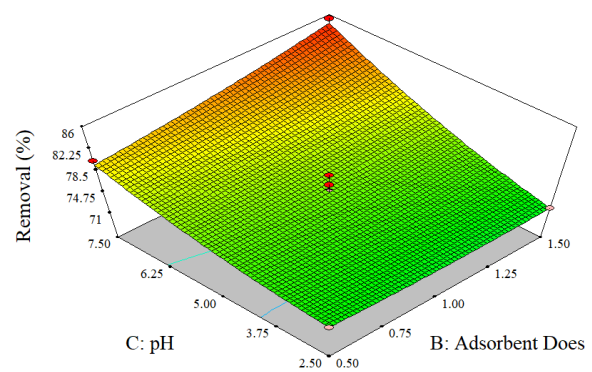
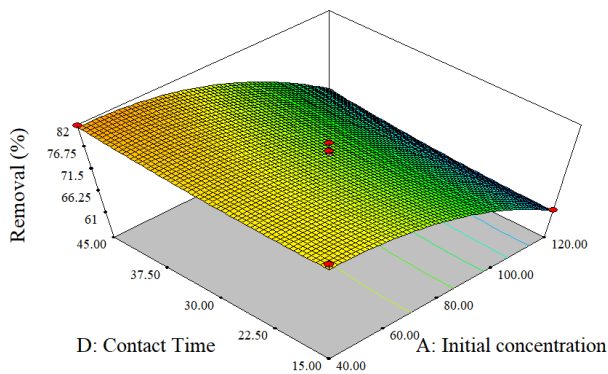
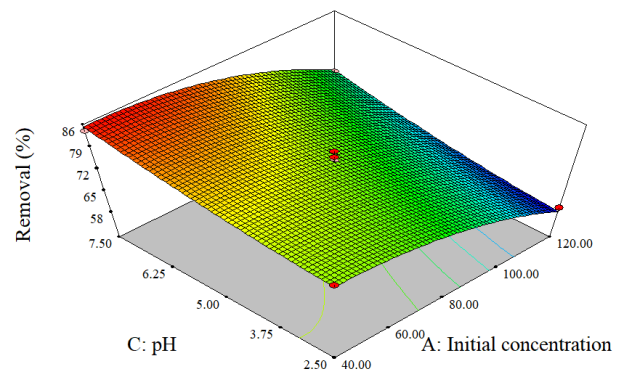
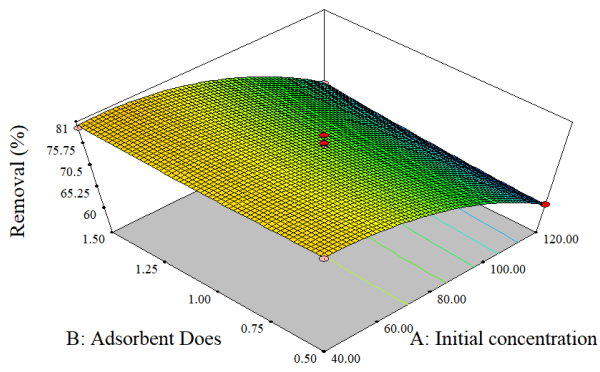


C: pH



D: Contact Time

شکل ۵- نمودارهای یک‌بعدی اثرات فاکتورهای مختلف بر حذف نیکل در حضور هیدروژل SA



شکل ۶- نمودارهای سه‌بعدی اثرات متقابل فاکتورهای مختلف بر حذف نیکل در حضور جاذب SA

### ۳-۳- بهینه‌سازی مدل

هدف اصلی از طراحی آزمایش و بهینه‌سازی، دستیابی به مقادیر بهینه متغیرها برای حذف نیکل توسط هیدروژل SA است. نتایج بهینه‌سازی بر اساس قرار گرفتن متغیرها در محدوده معمول و میزان حذف نیکل در بیشینه خود انجام گرفت، که بر این اساس حداکثر راندمان حذف نیکل ۸۵/۴۶٪ در غلظت اولیه نیکل ۴۰/۱۶۱ میلی‌گرم بر لیتر، pH ۷/۴۸، دوز جاذب ۱/۰۴ گرم بر لیتر و زمان تماس ۱۹/۹۸ دقیقه با مطلوبیت یک، بدست آمد. به منظور صحت سنجی مقادیر بدست آمده از مدل بدست آمده برای جاذب SA، مقادیر بدست آمده از بهینه‌سازی در شرایط آزمایشگاه ارزیابی و نتایج بدست آمده از پارامتر حذف نیکل (۸۴/۵۸٪) در شرایط ذکر شده، نشان از صحت بهینه‌سازی حذف نیکل داشت.

#### ۴- نتیجه گیری

در دهه‌های اخیر استفاده از جاذب‌های پایه پلیمری در جذب آلاینده‌های غیرآلی از منابع آبی، روند روبه‌رشدی داشته است. در مطالعه حاضر، به منظور کاربرد آلترینات سدیم در حذف نیکل از محلول‌های آبی، از استراتژی ساخت هیدروژل با استفاده از کراس‌لینک کننده کاتیون سه ظرفیتی آهن (کلرید فریک) استفاده شد. بر اساس نتایج بدست آمده، وجود گروه‌های عامل کربوکسیل و هیدروکسیل در ساختار SA سبب جذب مقادیر قابل قبولی از نیکل از محلول‌های آبی شد، که تشکیل پیوندهای وان در والس (جذب فیزیکی) و تعاملات الکترواستاتیکی (به دلیل داشتن بار سطحی منفی SA)، به عنوان مکانیسم‌های اصلی جذب نیکل در این مطالعه معرفی شدند. بررسی اثرات متغیرهای مورد بررسی در حذف نیکل در حضور هیدروژل SA، نشان از اثرات مستقیم متغیرهای pH محلول، میزان جاذب و زمان تماس؛ و اثرات معکوس غلظت اولیه نیکل در حذف نیکل داشت. ارزیابی مدل روش سطح پاسخ باکس بنکن بر مقادیر حذف نیکل، نشان از پیش بینی مناسب این مدل از حذف نیکل در حضور جاذب SA داشته است. به طور کلی، نتایج این تحقیق تأکید دارد که SA در حذف نیکل از محلول‌های آبی نسبتاً قابل قبول عمل نموده و در مطالعات آینده، تلفیق و ارتقاء با روش‌های متنوع فعال‌سازی (از جمله ترکیب با مواد غیرآلی و پیوندزنی سطحی) و همچنین تعیین بهترین مقادیر کمی ماده کراس‌لینک کننده (با انجام فرایند کراس‌لینک کردن، ظرفیت جذب فلز بر روی SA، به دلیل پر شدن مکان‌های جذبی کاهش می‌یابد) قابل بررسی است؛ تا بتوان بهبود راندمان حذف عناصر سنگین توسط این پلیمر را به ارمغان آورد.

#### ۵- منابع

1. Gautam, P. K., Gautam, R. K., Banerjee, S., Chattopadhyaya, M. C., and Pandey, J. D., Heavy metals in the environment: fate, transport, toxicity and remediation technologies. Nova Sci Publishers, 2016. 60: p. 101-130.
2. Mishra, S., Bharagava, R. N., More, N., Yadav, A., Zainith, S., Mani, S., and Chowdhary, P., Heavy metal contamination: an alarming threat to environment and human health. Environmental biotechnology: For sustainable future, 2019. P. 103-125.
3. Das, K. K., Reddy, R. C., Bagoji, I. B., Das, S., Bagali, S., Mullur, L., and Biradar, M. S., Primary concept of nickel toxicity—an overview. Journal of basic and clinical physiology and pharmacology, 2018. ۳۰(2): p. 141-152.
4. Genchi, G., Carocci, A., Lauria, G., Sinicropi, M. S., and Catalano, A., Nickel: Human health and environmental toxicology. International journal of environmental research and public health, 2020. 17(3): p. 679.
5. Saleh, T. A., Mustaqem, M., & Khaled, M., Water treatment technologies in removing heavy metal ions from wastewater: A review. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 2022. 17: p. 100617.
6. De Gisi, S., Lofrano, G., Grassi, M., and Notarnicola, M., Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. Sustainable Materials and Technologies, 2016. 9: p. 10-40.
7. Ahmad, M., Ahmed, S., Swami, B. L., and Ikram, S., Adsorption of heavy metal ions: role of chitosan and cellulose for water treatment. Langmuir, 2015. 79: p. 109-155.
8. Ahmad, A., Mubarak, N. M., Jannat, F. T., Ashfaq, T., Santulli, C., Rizwan, M., and Ali, S., A critical review on the synthesis of natural sodium alginate based composite materials: An innovative biological polymer for biomedical delivery applications. Processes, 2021. 9(1): p. 137.

9. Roquero, D. M., Othman, A., Melman, A., and Katz, E., Iron (III)-cross-linked alginate hydrogels: A critical review. *Materials Advances*, 2022. 3(4): p. 1849-1873.
10. Gao, X., Guo, C., Hao, J., Zhao, Z., Long, H., and Li, M., Adsorption of heavy metal ions by sodium alginate based adsorbent-a review and new perspectives. *International journal of biological macromolecules*, 2020. 164: p. 4423-4434.
11. Lakouraj, M. M., Mojerlou, F., and Zare, E. N., Nanogel and superparamagnetic nanocomposite based on sodium alginate for sorption of heavy metal ions. *Carbohydrate Polymers*, 2014. 106: p. 34-41.
12. Thakur, S., Sharma, B., Verma, A., Chaudhary, J., Tamulevicius, S., and Thakur, V. K., Recent progress in sodium alginate based sustainable hydrogels for environmental applications. *Journal of cleaner production*, 2018. 198: p. 143-159.
13. Khuri, A. I., and Mukhopadhyay, S., Response surface methodology. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics*, 2010. 2(2): p. 128-149.
14. Daemi, H., and Barikani, M., Synthesis and characterization of calcium alginate nanoparticles, sodium homopolymannuronate salt and its calcium nanoparticles. *Scientia Iranica*, 2012. 19(6): p. 2023-2028.
15. Lagoa, R., and Rodrigues, J. R., Kinetic analysis of metal uptake by dry and gel alginate particles. *Biochemical engineering journal*, 2009. 46(3): p. 320-326.
16. Papageorgiou, S. K., Katsaros, F. K., Favvas, E. P., Romanos, G. E., Athanasekou, C. P., Beltsios, K. G. and Falaras, P., Alginate fibers as photocatalyst immobilizing agents applied in hybrid photocatalytic/ultrafiltration water treatment processes. *Water research*, 2012. 46(6): p. 1858-1872.
17. Esmat, M., Farghali, A. A., Khedr, M. H., and El-Sherbiny, I. M., Alginate-based nanocomposites for efficient removal of heavy metal ions. *International journal of biological macromolecules*, 2017. 102: p. 272-283.
18. Esmaeili, A., and Khoshnevisan, N., Optimization of process parameters for removal of heavy metals by biomass of Cu and Co-doped alginate-coated chitosan nanoparticles. *Bioresource Technology*, 2016. 218: p. 650-658.
19. Zhu, H., Fu, Y., Jiang, R., Yao, J., Xiao, L., & Zeng, G., Optimization of copper (II) adsorption onto novel magnetic calcium alginate/maghemite hydrogel beads using response surface methodology. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014. 53(10): p. 4059-4066.
20. Wang, M., Wang, Z., Zhou, X., & Li, S., Efficient removal of heavy metal ions in wastewater by using a novel alginate-EDTA hybrid aerogel. *Applied Sciences*, 2019. 9(3): p. 547.
21. Abd-Elhamid, A. I., Elgoud, E. A., & Aly, H. F., Alginate modified graphene oxide for rapid and effective sorption of some heavy metal ions from an aqueous solution. *Cellulose*, 2022. 29(11): p. 6231-6245.
22. Wang, J., & Chen, C., Chitosan-based biosorbents: modification and application for biosorption of heavy metals and radionuclides. *Bioresource Technology*, 2014. 160: p. 129-141.

23. Gao, X., Guo, C., Hao, J., Zhao, Z., Long, H., & Li, M., Adsorption of heavy metal ions by sodium alginate based adsorbent-a review and new perspectives. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020. 164: p. 4423-4434.
24. Guibal, E., Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. *Separation and Purification Technology*, 2004. 38(1): p. 43-74.
25. Fomina, M., & Gadd, G. M., Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. *Bioresource Technology*, 2014. 160: p. 3-14.
26. Volesky, B., Removal and recovery of heavy metals. *Biosorption of Heavy Metals*, 1990. 7-43.
27. Tran, H. N., Nguyen, D. T., Le, G. T., Tomul, F., Lima, E. C., Woo, S. H., ... & Chao, H. P., Adsorption mechanism of hexavalent chromium onto layered double hydroxides-based adsorbents: A systematic in-depth review. *Journal of Hazardous Materials*, 2019. 373: p. 258-270.
28. Dambies, L., Guimon, C., Yiacoumi, S., & Guibal, E., Characterization of metal ion interactions with chitosan by X-ray photoelectron spectroscopy. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2001. 177(2-3): p. 203-214.
29. Shuibo, I. E., Yi, D. U. A. N., & Yingjiu, L. I. U., Characteristics and mechanism of uranium (VI) adsorption on glutaraldehyde crosslinked humic acid-immobilized sodium alginate porous membrane. *CIESC Journal*, 2013. 64(7): p. 2488-2496.
30. Bae, W., Weichang, X., Shuibo, X., & Yangbin, G., Study on biosorption of uranium by alginate immobilized *Saccharomyces cerevisiae*. *Uranium Mining and Metallurgy*, 2005. 24.
31. Yu, J., Wang, J., & Jiang, Y., Removal of uranium from aqueous solution by alginate beads. *Nuclear Engineering and Technology*, 2017. 49(3): p. 534-540.
32. Thakur, A. K., & Kumar, M., Efficacy of green alginate beads for multi-metal removal from aqueous solution. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 2021. 3: p. 100100.
33. Yilmaz, T., Maldonado, L., Turasan, H., and Kokini, J., Thermodynamic mechanism of particulation of sodium alginate and chitosan polyelectrolyte complexes as a function of charge ratio and order of addition. *Journal of Food Engineering*, 2019. 254: p. 42-50.
34. Yu, J., Wang, J., & Jiang, Y., Removal of uranium from aqueous solution by alginate beads. *Nuclear Engineering and Technology*, 2017. 49(3): p. 534-540.