نشریه علوم و مهندسی جداسازی
دوره چهاردهم، شماره اول، سال ۱۴۰۱ ، صفحه ۱-۱۲

Journal of Separation Science and Engineering
Vol. 14, No. 1, (2022), pp. 1-12

# سنتز فوم آلژینات به روش خشک کردن انجمادی- اتصال عرضی و کاربرد آن برای حذف رنگ از محلول های آبی

**وحید جوانبخت * ، مریم کنعانی**

مؤسسه آموزش عالی جهاد دانشگاهی استان اصفهان، ایران، اصفهان

**مشخصات مقاله**

**تاریخچه مقاله:**
**دریافت: ۳۰ شهریور ۱۴۰۰**
**دریافت پس از اصلاح: ۵ بهمن۱۴۰۰**
**پذیرش نهایی: ۵ اسفند ۱۴۰۰**

**کلمات کلیدی:**
جذب سطحی
آلژینات
متیلن بلو
سینتیک
ایزوترم

* عهده دار مکاتبات

javanbakht@jdeihe.ac.ir

**چکیده**

یکی از روش‌های مؤثر در تصفیه پساب‌های رنگی آلاینده محیط زیست، روش جذب سطحی می‌باشد. در این پژوهش جاذب فومی کلسیم آلژینات به روش خشک کردن انجمادی - ایجاد اتصال عرضی سنتز شد و جهت جداسازی رنگ متیلن بلو از محلول آبی مورد استفاده قرارگرفت. جهت بررسی ساختار فوم تولیدشده، مشخصه یابی توسط آنالیزهای مختلف انجام گردید. علاوه بر آن سینتیک فرآیند، ایزوترم جذب، تاثیر پارامترهای مختلف از جمله غلظت رنگ (۱۰-۲ میلی گرم بر لیتر)، pH (۱۱-۳)، میزان تورم و احیای جاذب مورد بررسی قرارگرفت. نتایج نشان داد که جاذب فومی کلسیم آلژینات با مشخصات موردنظر با موفقیت تهیه شد و فرآیند جذب رنگ متیلن بلو توسط جاذب از سینتیک جذب مرتبه دوم و ایزوترم جذب فروندلیچ پیروی می‌کند. میزان جذب متیلن بلو توسط جاذب سنتز شده برابر ۳/۸ میلی‌گرم برگرم جاذب و بازدهی آن ۹۷٪ بود. همچنین افزایش pH اولیه و غلظت محلول رنگ، عملکرد فرآیند جذب را بهبود بخشید. این جاذب قابلیت احیاء داشته و پس از سه مرتبه احیاء همچنان میزان جذب قابل توجهی برای رنگ از خود نشان داد.

حقوق ناشر محفوظ است.

## ۱- مقدمه

رنگ‌ها از جمله مهمترین گروه از آلاینده‌های آب به شمار می‌روند که می توانند کیفیت منابع آبی را به طور چشمگیری کاهش دهند [۱]. آلاینده‌های رنگی تعادل اکوسیستم را بر هم زده و ممکن است بر فعالیت‌های فتوسنتزی در منابع آبی اثرگذار باشند، به این دلیل که مانع نفوذ نور به درون آب می‌شود. لذا با توجه به این مشکلات، حذف رنگ از اهمیت خاصی برخوردار است [۲-۴]. بسیاری از رنگ‌ها مولکول‌های پایداری هستند که در برابر تجزیه توسط نور، مواد شیمیایی، بیولوژیکی و عوامل دیگر مقاوم می باشند. ضمن آن‌که به دلیل منشأ سنتزی و حضور مولکول‌های پیچیده در ساختار رنگ‌ها، فرآیند تصفیه پساب‌های رنگی در برخی موارد با دشواری همراه خواهد بود. رنگ متیلن بلو یک ترکیب آروماتیک است که برای واکنش‌های اکسیداسیون و احیاء استفاده می‌شود و درمقابل عوامل کاهنده بی‌رنگ و درمقابل عوامل اکسیدکننده به رنگ آبی می‌باشد. این ترکیب وقتی در معرض نور قرار می‌گیرد، برانگیخته شده و تولید اکسیژن رادیکالی می‌کند.

در بین روش‌های مختلف حذف آلاینده‌های رنگی از محلول-های آبی، جذب سطحی باتوجه سهولت اجرا و تنوع جاذب‌های در دسترس، روش مناسبی می‌باشد [۵-۸]. از جمله جاذب‌های مناسب برای جذب رنگ‌ها، فوم‌های پلیمری بخصوص پلیمرهای سازگار با محیط زیست را می توان نام برد. آلژینات پلی ساکاریدی است که از جلبک دریایی قهوه‌ای استخراج شده و یکی از عوامل ژل‌ساز می‌باشد. آلژینات شامل خواصی مانند قوام‌دهندگی، تثبیت، تعلیق، پایدارسازی، و تشکیل فیلم می‌باشد [۸-۱۲]. سدیم آلژینات به عنوان یک پلیمر زیستی، در کاربردهای صنعتی مختلفی ازجمله در پزشکی، نساجی، صنایع غذایی، بهداشتی و آرایشی و .... مورد استفاده قرار می گیرد.

جذب سطحی یک فرآیند ترمودینامیکی است که در آن ترکیبات مختلف برای رسیدن به تعادل در حال رقابت هستند. برای انجام پدیده جذب سطحی سه مرحله مجزا باید اتفاق بیافتد: مولکول‌های جذب شونده باید از فاز توده‌ای محلول به سطح ذره جاذب انتقال یابند. در این عمل، مولکول‌های جذب شونده باید از فیلم حلالی که ذره جاذب را احاطه کرده‌است، عبورکند. این مرحله به فرایند نفوذ در فیلم معروف است. سپس مولکول‌های جذب شده باید درون تخلخل های جاذب انتقال یابند. این فرایند به عنوان نفوذ در تخلخل شناخته می‌شود. نهایتاً ذره باید به سطح جاذب جذب گردد.

سینتیک جذب برای تعیین مکانیزم کنترل فرآیندهای جذب سطحی مانند جذب در سطح، واکنش شیمیایی و یا مکانیزم‌های نفوذ استفاده می‌گردد [۱۳]. در مدل سینتیک مرتبه اول فرض بر این است که سرعت تغییرات جذب جسم حل شونده با زمان به طور مستقیم متناسب می‌باشد. این مدل به صورت معادله زیر می‌باشد:

$$\mathrm{Ln}(q_{eq}-q)=\mathrm{Ln}q_{eq}-\frac{K_1\,t}{2.303} \qquad (۱)$$

q و $q_{eq}$ ($mg\ g^{-1}$) به ترتیب مقدار جذب شده به ازای هر گرم جاذب در زمان t و در حالت تعادل $k_1$ ثابت سینتیک مرتبه اول ($min^{-1}$) هستند. با خطی بودن تغییرات، $k_1$ از شیب نمودار $\mathrm{Ln}(q_{eq}-q)$ در مقابل t تعیین می‌شود. مدل دیگری که برای آنالیز سینتیک جذب وجود دارد مدل شبه مرتبه دوم است که بر این فرض استوار است که فرایند جذب قابل کنترل به وسیله جذب شیمیایی است. فرم خطی سینتیک مرتبه دوم به صورت زیر بیان گردید:

$$\frac{t}{q}=\frac{1}{K_2 q_{eq}^2}+\frac{1}{q_{eq}}t \qquad (۲)$$

$k_2$ ثابت سینتیک مرتبه دوم ($g\ (mg.min)^{-1}$) است. $q_{eq}$ و $k_2$ از شیب و نقطه عرض از مبدا نمودار تعیین می‌شوند. رابطه دیگر مدل الوویچ است که به شکل زیر تعریف می شود:

$$q_t=\frac{ln(\alpha\beta)}{\beta}+\frac{ln(t)}{\beta} \qquad (۳)$$

در این رابطه $\beta$ ثابت دفع و $\alpha$ سرعت جذب اولیه می باشد. مدل دیگر سینتیک جذب، مدل نفوذ درون ذره‌ای است که بیان ریاضی آن به صورت زیر است:

$$q_t=k_p t^{1/2}+C \qquad (۴)$$

که $K_p$ ثابت سرعت نفوذ درون ذره ای برحسب $mg.gr^{-1}.min^{-1/2}$ و C ثابت نفوذ درون ذره‌ای برحسب $mg.gr^{-1}$ تعریف می‌شود. با رسم $q_t$ بر حسب $t^{1/2}$ مقادیر $K_p$ و C بدست می‌آیند.

ایزوترم‌های جذب، خواص جذبی و داده‌های تعادلی هستند که به توصیف چگونگی واکنش آلاینده‌ها با مواد جاذب می‌پردازند و در بهینه‌سازی تعیین مقدار مصرف جاذب نقش اساسی دارند. توزیع مولکول ماده مورد نظر بین فاز محلول و جاذب، معیاری از تعادل در فرایند جذب است و عموماً توسط یک مدل ایزوترم جذب بیان می‌گردد. مدل‌های ایزوترم زیادی برای تحلیل داده‌های

تجربی و توصیف تعادل در جذب مانند فروندلیچ[1]، لانگمویر[2]، و تمکین[3] وجود دارد. این مدل‌ها برای ارائه دیدگاهی راجع به مکانیسم جذب، خواص سطحی، و توصیف داده‌های تجربی جذب به کار می‌روند. ایزوترم فرندلیچ با فرض یک سطح ناهمگن با توزیع غیر یکنواختی از گرمای جذب در روی سطح بدست می‌آید. طبق مدل فروندلیچ فرایند جذب توسط معادله زیر تعریف می شود:

$$Log(q_{eq}) = Log(K_f) + \frac{1}{n} Log(C_{eq}) \quad (۵)$$

که در آن $K_f$ و n ثابت‌های ایزوترم فروندلیچ، $C_{eq}$ غلظت تعادلی بر حسب mg/L و $q_{eq}$ مقدار ترکیب جذب شده در حالت تعادل بر حسب $mg.gr^{-1}$ است. از نمودار خطی $\log(q_{eq})$ در مقابل $\log(C_{eq})$، $K_f$ و $\frac{1}{n}$ می توانند تعیین شوند $\frac{1}{n}$ بیانگر نوع ایزوترم است که اگر $\frac{1}{n}$= ۰ باشد ایزوترم برگشت ناپذیر، ۰<$\frac{1}{n}$< ۱ ایزوترم مطلوب و اگر $\frac{1}{n}$>۱ ایزوترم نامطلوب است.

ایزوترم لانگمویر شامل فرضیاتی است که از آن جمله جذب به صورت تک لایه‌ای، یکنواختی سطح و حذف اثرات متقابل مولکول‌های جذب شده را می توان نام برد. برای جذب تک لایه‌ای معادله لانگمویر به صورت زیر تعریف شد:

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{K q_m} + \frac{C_{eq}}{q_m} \quad (۶)$$

که $q_{eq}$ ($g.mg^{-1}$) ظرفیت جذب تعادلی، $C_{eq}$ ($mgL^{-1}$) غلظت تعادلی، $q_m$ و K پارامترهای لانگمویر به ترتیب مربوط به حداکثر ظرفیت جذب و انرژی همبستگی جذب می باشند. نموداری از $\frac{C_{eq}}{Q_{eq}}$ برحسب $C_{eq}$ پارامترهای لانگمویر را بدست می‌دهد. مشخصه اساسی ایزوترم لانگمویر ثابت بدون بعدی به نام پارامتر تعادل، ($R_L$) است که توسط رابطه زیر تعریف می شود:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (۷)$$

$C_0$ غلظت اولیه ترکیب است. $R_L$ بیانگر نوع ایزوترم است. برای جذب مطلوب ۱>$R_L$>۰، برای جذب نامطلوب $R_L$>۱، برای جذب خطی $R_L$=۱ و برای جذب غیر قابل برگشت $R_L$=۰ است.

ایزوترم تمکین عموماً به شکل زیر استفاده می شود:

$$q_{eq} = \frac{RT}{b} Ln(A_T C_e) \quad (۸)$$

که $A_T$(L/mg) و b(mol/J) ثابت‌های ایزوترم تمکین، R ثابت گازها ((۸/۳۱۴J/(mol.K)) و T دما (K) است [۱۴].

هدف از این پژوهش سنتز جاذب فومی کلسیم آلژینات به روش خشک کردن انجمادی- ایجاد اتصال عرضی و استفاده از آن جهت حذف رنگ متیلن بلو از محلول آبی می باشد. سینتیک، ایزوترم، تاثیر پارامترهای مختلف از جمله غلظت رنگ، pH، میزان تورم، احیا و استفاده مجدد جاذب بررسی شد.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- مواد

مواد مورد استفاده در این پژوهش شامل سدیم آلژینات (سیگما الدریچ[4]) به عنوان ماتریس فوم، اسید کلریدریک (سامچون[5]) و سدیم هیدروکسید (آرمان سینا[6]) جهت تنظیم pH محیط، و کلسیم کلرید (مرک[7]) جهت ایجاد اتصالات عرضی در ساختار فوم می‌باشد.

### ۲-۲- مشخصه یابی

برای بررسی ویژگی‌های سطحی و مورفولوژی از میکروسکوپ الکترونی روبشی FESEM مدل MIRA3 از کمپانی TESCAN استفاده شد. برای مشخص کردن گروههای عاملی، ساختار مولکولی و پیوندهای شیمیایی طیف سنجی مادون قرمز فوریه FTIR در محدوده ۴۰۰۰-۶۰۰ $cm^{-1}$ از دستگاه AVATAR ساخت کمپانی Thermo استفاده شد. برای اندازه گیری ویژگی های سطح و تخلخل از آنالیز BET توسط دستگاه BELSORP-MINI II شرکت BEL. استفاده شد. جهت تعیین غلظت محلول رنگی از اسپکتروفوتومتر مدل UV-2601 از کمپانی Rayleigh استفاده گردید.

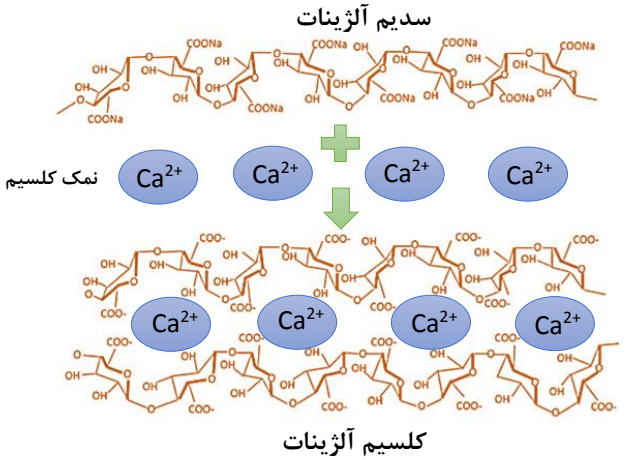
### ۲-۲- روش انجام آزمایش

#### ۲-۲-۱- سنتز فوم کلسیم آلژینات

در این پژوهش، برای تهیه فوم کلسیم آلژینات، ابتدا درون یک بشر ۱۰۰سی سی آب مقطر ریخته و نمک آلژینات به میزان ۴ درصد وزنی به آرامی به آن اضافه شد. در حین اضافه کردن آلژینات، محلول حاصل توسط همزن مکانیکی با دور ۱۲۰۰rpm

[1] Freundlich
[2] Langmuir
[3] Temkin
[4] Sigma-Aideirich
[5] Samchun
[6] Arman sina
[7] Merk

برای مدت۱ساعت همزده و مخلوط گردید و نهایتاً به صورت یک ژل یکنواخت زرد رنگ تبدیل شد. پس از آن، ژل حاصل به روش خشک کن انجمادی، خشک و تبدیل به فوم شد، بدین ترتیب که ژل حاصل درون پتری دیش ریخته و به مدت ۵ ساعت ابتدا تا دمای ۸۰- درجه سانتی گراد فریز شد و بعد از آن به مدت ۲۴ ساعت داخل فریز دراير تحت خلاء قرار گرفت و فوم آلژینات سنتز گردید. برای ایجاد اتصالات عرضی و استحکام بخشی به فوم حاصل، محلول ۵ درصد وزنی کلرید کلسیم استفاده شد. این فوم به مدت ۴ ساعت درون محلول کلرید کلسیم قرار گرفت، سپس ۵ مرتبه توسط آب مقطر شستشو داده شده و نهایتاً به مدت ۲۴ ساعت درون آون در دمای ۵۵ درجه سانتی گراد خشک و فوم کلسیم آلژینات تشکیل شد. یکی از کاربردیترین ویژگیهای آلژینات، توانایی آن در ایجاد اتصال عرضی در محلولهای آبی به وسیله مکانیسمی از طریق بخش کربوکسیلیک اسید آویزان با یون کلسیم و دیگر کاتیونهای دو ظرفیتی برای تشکیل شبکه سه بعدی میباشد. این مکانیسم ژلسازی به وسیله مدل "egg-box"توضیح داده می شود (شکل ۱) که در آن یک کاتیون دو ظرفیتی با۴گروه –COOH واکنش می‌دهد و فوم کلسیم آلژینات تشکیل خواهد شد.




**شکل ۱. مکانیسم پیشنهادی تشکیل فوم کلسیم آلژینات**

### ۲-۲-۲- تست تورم

جهت بررسی میزان تورم جاذب کلسیم آلژینات، ۰/۲گرم از آن در بشر حاوی مقداری آب مقطر قرار گرفت و میزان تغییرات وزن آن در زمان‌های ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۲۰، ۲۴۰، ۱۲۰۰ دقیقه بررسی شد و میزان جذب آب توسط جاذب محاسبه شد:

$$Degree\ of\ swelling = \frac{(W_{wet}-W_{dry})}{W_{dry}} \times 100 \quad (۹)$$

دراین رابطه $W_{dry}$ و $W_{wet}$ به ترتیب وزن جاذب خشک اولیه و جاذب متورم در زمانهای مختلف می باشد.

### ۲-۲-۳- آزمایش سینتیک جذب

جهت بررسی سینتیک فرآیند جذب سطحی، از محلول مادر رنگ متیلن بلو با غلظت اولیه ۱۰۰۰mg/L، ۵۰ سی سی محلول ۵mg/L تهیه و به آن ۰/۰۵ گرم جاذب کلسیم آلژینات اضافه شد و درون شیکر با سرعت چرخش۲۰۰rpm و دمای ۲۵ درجه سانتی گراد قرار داده شد و در زمان‌های ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۲۰، ۲۴۰ و ۱۲۰۰ دقیقه با نمونه گیری از محلول، میزان غلظت رنگ باقی مانده به دست آمد و نمودار تغییرات غلظت برحسب زمان رسم شد.

### ۲-۲-۴- آزمایش ایزوترم جذب

در این آزمایش از محلول مادر رنگ متیلن بلو با غلظت اولیه ۱۰۰۰mg/L، غلظت های ۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰mg/L ساخته شد و به میزان ۲۰ سی سی از این محلولها درون ارلن ریخته و ۰/۰۲ گرم از جاذب آلژینات به آن اضافه شد. سپس ارلنها درون شیکر با سرعت چرخش۲۰۰rpm و دمای ۲۵ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت قرار گرفتند. پس از اتمام زمان تماس جاذب و محلول، جاذب ها از محلول جداسازی شد و میزان غلظت رنگ باقی مانده تعیین گردید. بدین ترتیب تغییرات ظرفیت جذب تعادلی نسبت به غلظت تعادلی محلول یعنی ایزوترم جذب به دست آمد.

### ۲-۲-۵- آزمایش تاثیر pH بر فرآیند جذب رنگ

در ابتدا ۵ ارلن حاوی ۲۰ سی سی محلول ۱۰mg/L رنگ تهیه و pHهای هر یک از آنها در ۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱ با استفاده از هیدروکلریک اسید ۰/۱ مولار و سدیم هیدروکسید۰/۱ مولار تثبیت شد. سپس ۰/۰۲ گرم از جاذب آلژینات به آن اضافه شد و درون شیکر با سرعت چرخش۲۰۰rpm و دمای ۲۵ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت قرار گرفت. پس از اتمام فرآیند، میزان غلظت رنگ باقی مانده تعیین و نهایتاً میزان جذب رنگ رخ داده به دست آمد.

### ۲-۲-۶- آزمایش احیاء

در این آزمایش، محلول ۵ mg/L متیلن بلو به میزان ۵۰ سی سی درون ارلن ریخته و به آن ۰/۰۵ گرم جاذب کلسیم آلژینات اضافه شد و درون شیکر با سرعت چرخش۲۰۰rpm و دمای ۲۵ درجه سانتی گراد قرار داده شد. پس از ۲ ساعت، نمونه از محلول خارج و درون محلول اسید HCl ۱ مولار به مدت ۱ ساعت قرار داده شد. پس از احیای جاذب، با مقدار زیادی آب مقطر شستشو داده و دوباره درون محلول جدیدی از متیلن بلو با شرایط اولیه قرار داده شد و فرآیند جذب دوباره تکرار شد و در هر مرحله میزان جذب تعیین شد. این کار برای ۴ مرتبه انجام شد و میزان قابلیت استفاده مجدد از جاذب مورد بررسی قرار گرفت.

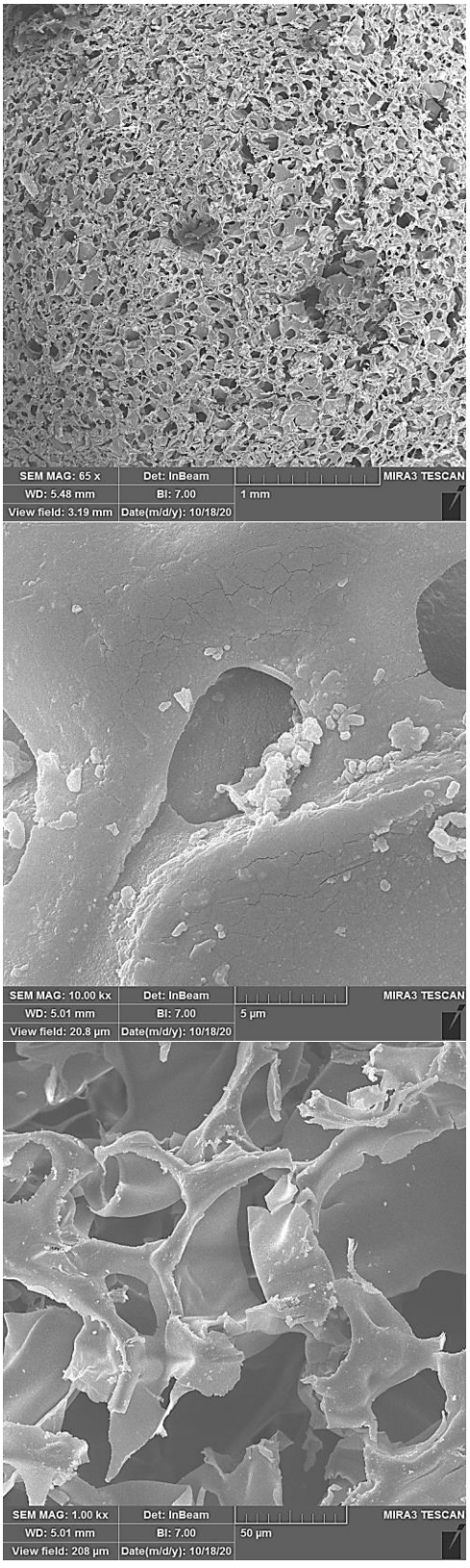
## ۳- ارائه و تحلیل نتایج

### ۳-۱- نتایج شناسایی مواد

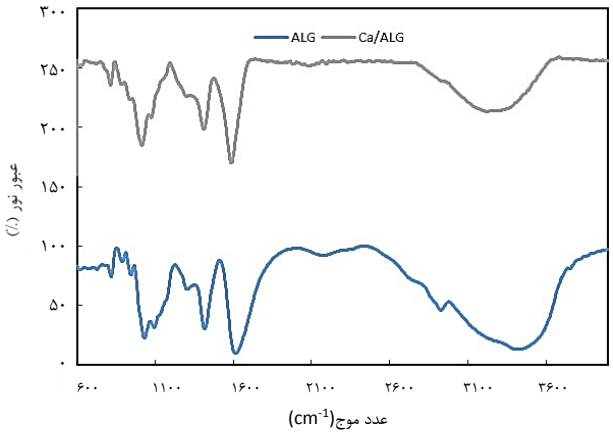
آنالیز FESEM برای شناسایی مورفولوژی جاذب سنتزی مورد استفاده قرارگرفت. نتایج حاصل (شکل ۱) نشان می دهد که فوم سنتز شده دارای تخلخل قابل توجه و دارای توزیع مناسب قطر حفرات می باشد که برای فرآیند جذب حائزاهمیت می باشد.

از آنالیز FTIR برای شناسایی گروه های عاملی استفاده شد که نتایج در شکل ۲ مشاهده می شود. نتایج مربوط به آنالیز سدیم آلژینات پیک پهنی در$cm^{-1}$ ۳۴۲۲/۴۷ را نشان می دهد که مربوط به پیوندهای کششی O-H است. پیک $cm^{-1}$۲۹۲۶/۲۶ نشان دهنده باندکششی گروه‌های C-H- آلیفاتیک است و باندهای متقارن و نامتقارن گروه کربوکسیلات به ترتیب در پیک های $cm^{-1}$ ۱۴۱۷/۲۹و $cm^{-1}$۱۶۱۵/۲۶ مشخص شده‌اند. پیک $cm^{-1}$ ۱۰۳۱/۵۲ نیز مربوط به پیوند کششی C-O و پیک $cm^{-1}$ ۶۲۱/۴۶ نشان دهنده پیوند C-H می‌باشد. در نتایج مربوط به آنالیز فوم کلسیم آلژینات، پیک $cm^{-1}$۳۲۲۵/۳۵ نشان دهنده وجود پیوند هیدروژنی و مربوط به گروه عاملی O-H می‌باشد. پیک های $cm^{-1}$۱۵۸۸/۰۱ و $cm^{-1}$۱۴۱۲/۷۹ به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن گروه های کربوکسیل آزاد است. پیوند کششی C-O-C نیز با پیک$cm^{-1}$ ۱۰۱۶/۲۰ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود پهنای ارتعاشات کششی O-H در کلسیم آلژینات باریک تر از سدیم آلژینات می باشد که علت آن می تواند ناشی از شرکت گروه های هیدروکسیل و کربوکسیلات آلژینات برای ایجاد اتصالات عرضی و درنتیجه کاهش پیوند هیدروژن بین گروه های عملکردی هیدروکسیل باشد. ارتعاش کششی نامتقارن یون کربوکسیلات به پیکهای پایین منتقل می‌شود، که این می تواند به دلیل جایگزینی یون های فلز کلسیم با یون های سدیم در آلژینات سدیم باشد.

در آنالیز BET اساس کار اندازه گیری تخلخل و سطح ویژه، بر پایه جذب سطحی می‌باشد. اگر شرایط به گونه‌ای باشد که در آن یک لایه کامل از مولکول جذب شونده روی سطح به وجود آید، با تعیین ضخامت متوسط یک مولکول، می‌توان سطحی که یک مولکول اشغال کرده است را به دست آورد و بنابراین می‌توان سطح کل نمونه را اندازه گیری کرد. نتایج حاصل از نمودارهای BET، ایزوترم جذب/دفع نیتروژن و BJH در شکل ۳ نشان می دهد که جاذب کلسیم آلژینات سنتز شده به ترتیب دارای سطح ویژه، حجم کل منافذ، و میانگین قطر منافذ برابر $1/25 m^2.g^{-1}$، $cm^3$. $0/006 g^{-1}$ و ۲۱ nm می باشد که آن را در گروه ساختارهای مزوپور قرار می دهد.




**شکل ۲. نتایج FESEM فوم جاذب کلسیم آلژینات**

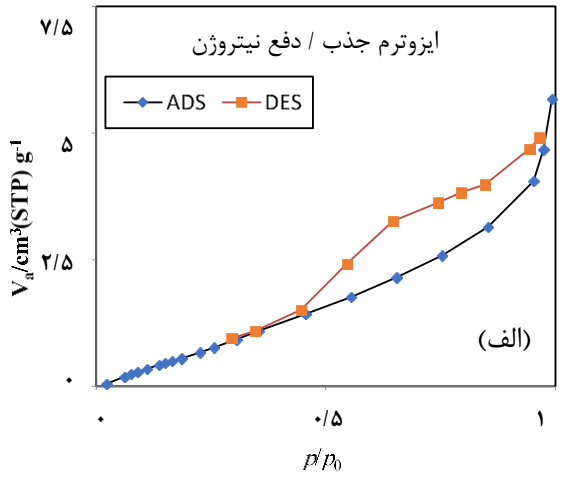


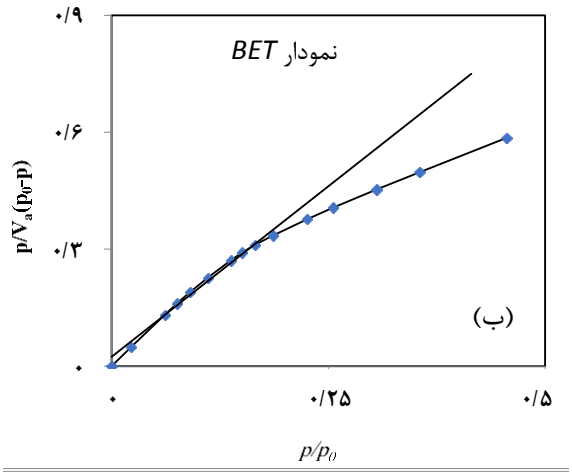

**شکل ۳. طیف سنجی FTIR سدیم آلژینات و کلسیم آلژینات**

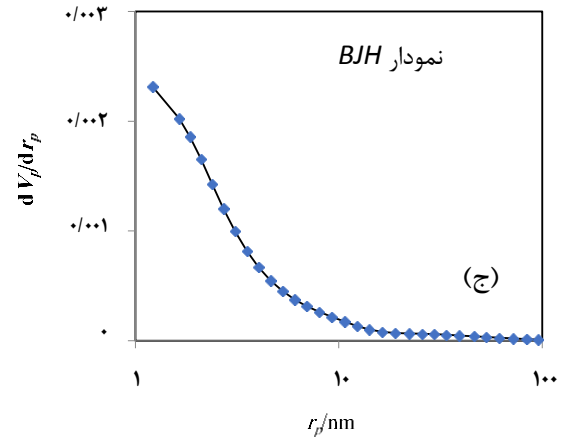
## ۳-۲- آزمایشات جذب رنگ

### ۳-۲-۱- سینتیک

سینتیک به خواص فیزیکی و شیمیایی مواد بستگی دارد و یکی از پارامتر های مهم در فرآیند جذب سطحی می‌باشد. انطباق داده های تجربی سینتیک با مدل های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، الوویچ و نفوذ درون ذره ای انجام شد. شکل ۵ نتایج حاصل مربوط به تغییرات غلظت و میزان جذب در زمان های مختلف و همچنین مدلسازی های مربوط را نشان می‌دهد و پارامترهای محاسبه شده برای هریک از مدل ها نیز در جدول ۱ آمده است. از مقایسه شکل های رسم شده و ضرایب همبستگی به دست آمده به این نتیجه رسیدیم که مدلهای مورد استفاده قادر هستند فرآیند جذب سطحی رنگ توسط جاذب فومی را به خوبی توصیف کنند ولی مدل شبه مرتبه دوم تطابق بیشتری با داده های تجربی فرآیند جذب دارند. همچنین مطالعات سینتیکی نشان می‌دهد که با افزایش زمان، سرعت جذب کاهش پیدا می‌کند تا جایی که به تعادل رسیده و تغییراتی در غلظت مشاهده نمی شود که در اینجا در زمان حدود ۸۰ دقیقه این پدیده دیده می شود. همچنین باتوجه به مدل نفوذ درون ذره ای می‌توان چنین بیان کرد که فرآیند در سه مرحله اتفاق می افتد: در مرحله اول نفوذ از بالک مایع به لایه مرزی مایع می باشد. مرحله دوم نفوذ رنگ مربوط به جذب در فیلم اطراف جاذب می باشد و مرحله سوم هم، مرحله اشباع جاذب و تعادل جذب می باشد.




**شکل ۴. نمودارهای BET، ایزوترم جذب/دفع نیتروژن وBJH مربوط به کلسیم آلژینات**

**جدول ۱. پارامترهای محاسبه شده برای هریک از مدل های سینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم، الوویچ و نفوذ درون ذره ای**

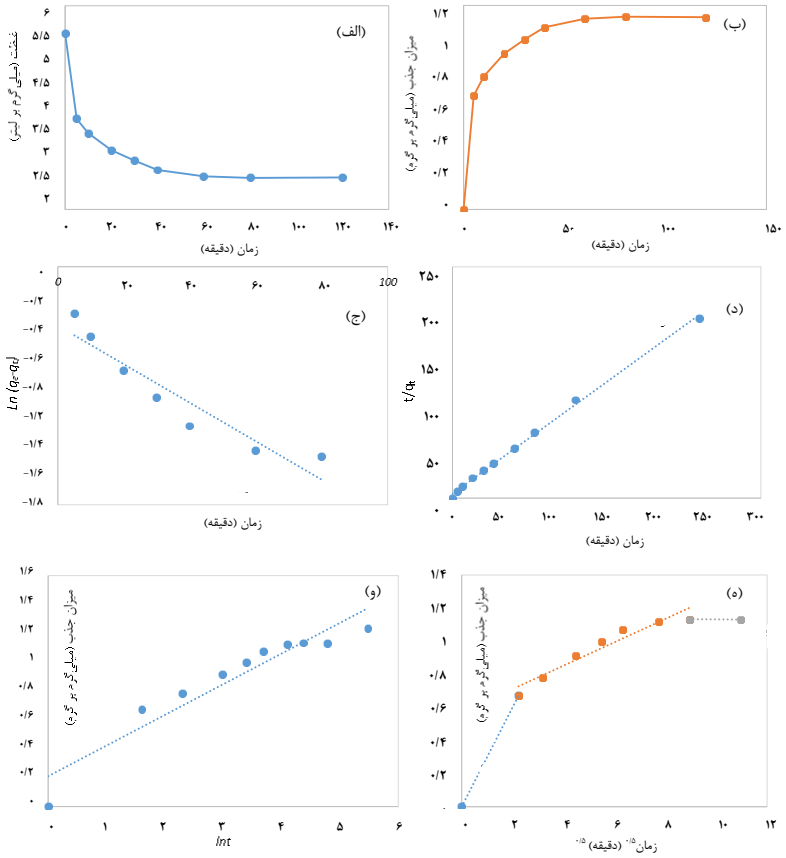
| سینتیک شبه مرتبه اول | | | سینتیک شبه مرتبه دوم | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $R^2$ | $q_e$ | K | $R^2$ | $q_e$ | K |
| ۰/۸۹۵۸ | ۱/۲۴۲۳ | ۰/۱۳۶۹ | ۰/۹۹۸۰ | ۰/۵۸۴۸ | ۰/۰۰۷۳ |
| نفوذ درون ذره ای | | | الوویچ | | |
| $K_3$ | $K_2$ | $K_1$ | $R^2$ | β | α |
| ۰/۰۰۰۰ | ۰/۰۷۰۷ | ۰/۲۹۹۸ | ۰/۹۰۵۹ | ۴/۷۰۸۰ | ۰/۵۷۱۶ |

### ۳-۲-۲- ایزوترم

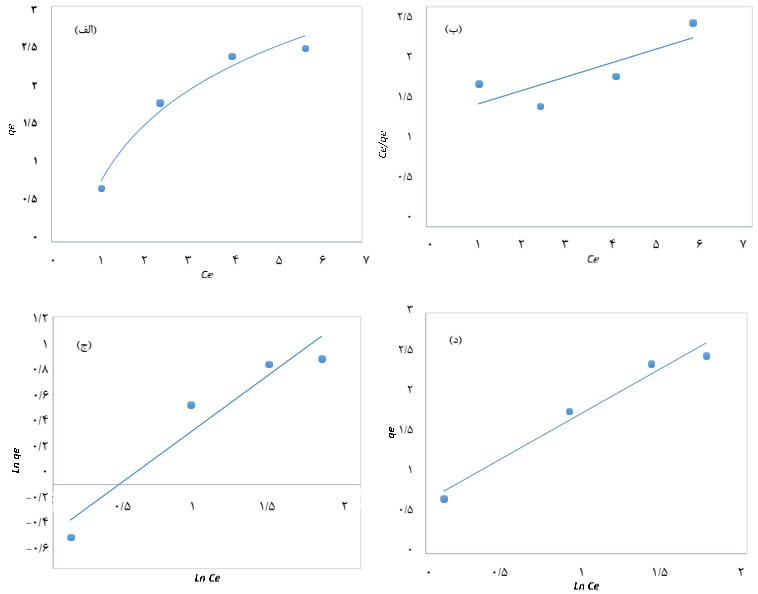
ایزوترم‌های جذب نمودارهایی هستند که رابطه بین میزان جذب تعادلی($q_e$) و غلظت تعادلی ماده جذب شدنی باقیمانده در محلول ($C_e$) را در یک دمای مشخص ثابت نشان می‌دهند که می توانند توسط برخی مدل‌های ایزوترم توصیف گردند. زمان رسیدن به تعادل جذب (جایی‌که غلظت ماده جذب شونده در محلول دیگر تغییر نکند) را می‌توان ازطریق یک آزمایش اولیه سینتیک جذب، تعیین‌کرد. جهت انجام آزمایشات جذب، سعی می‌شود زمان اعمال شده بیش از زمان تعادلی بدست آمده از آزمایشات سینتیکی باشد. تعادل فرآیند جذب، توسط انطباق داده‌های آزمایشگاهی با مدل-های لانگمیر، فروندلیچ و تمکین انجام شد. نتایج بدست آمده در شکل ۶ و جدول ۲ نشان می‌دهند که در تمامی موارد، باتوجه به تطبیق‌های انجام شده، داده‌های آزمایشگاهی هماهنگی قابل قبولی با مدل‌های فروندلیچ و تمکین دارند ولی در عین حال مدل تمکین انطباق بیشتری نسبت به سایر مدل‌ها نشان می‌دهد.

**جدول ۲. نتایج تطبیق داده های ایزوترم حاصل از آزمایشات با فرم خطی شده مدل های مورد استفاده لانگمیر، فروندلیچ و تمکین**

| فروندلیچ | | |
|---|---|---|
| $R^2$ | n | K |
| ۰/۹۱۹۷ | ۱/۲۴۳۴ | ۰/۷۰۹۴ |
| لانگمویر | | |
| $R^2$ | $q_m$ | K |
| ۰/۶۵۸۴ | ۶/۱۲۷۴ | ۰/۱۳۴۳ |
| تمکین | | |
| $R^2$ | β | K |
| ۰/۹۶۸۳ | ۱/۱۳۲۵ | ۱/۷۵۳۵ |




**شکل ۵. تغییرات (الف) غلظت و (ب) ظرفیت جذب در زمان های مختلف و مدلسازی های مربوط به مدل های سینتیکی (ج) شبه درجه اول، (د) شبه درجه دوم، (و) الوویچ و (ه) نفوذ درون ذره ای**



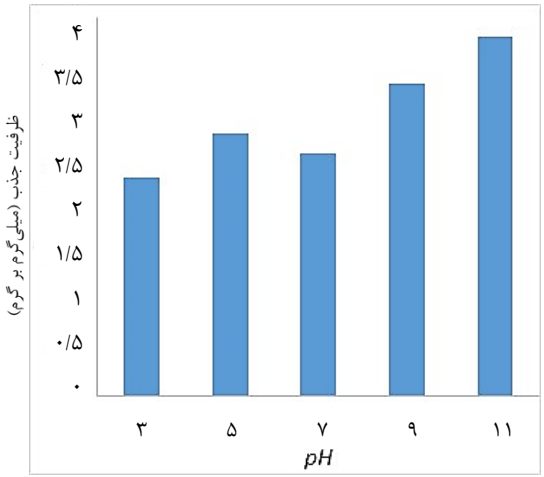

**شکل ۶. (الف) ایزوترم تعادلی جذب رنگ از محلول با غلظت‌های اولیه مختلف، و انطباق داده‌های ایزوترم حاصل توسط مدل‌های ایزوترم (الف) فرندلیچ، (ب) لانگمویر و (ج) تمکین**

### ۳-۲-۳- اثر pH بر جذب رنگ

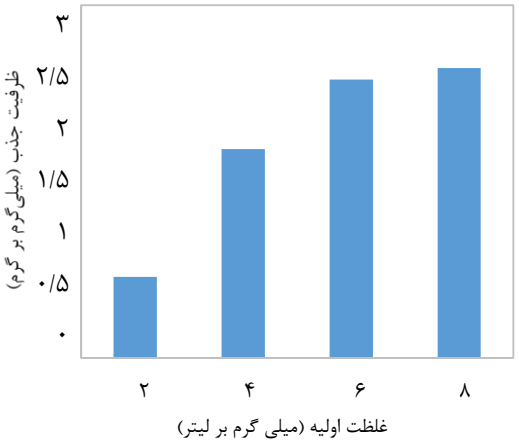
pH به عنوان یکی از پارامتر مؤثر بر جذب، برخواص شیمیایی محلول فلزی، فعالیت گروه‌های عاملی در جاذب و رقابت‌های یونی مؤثر است. همان‌طورکه در شکل ۷ مشاهده می‌شود با افزایش pH اولیه محلول رنگی، میزان جذب نیز افزایش می‌یابد. سایت‌های سطحی جذب رنگ کاتیونی متیلن بلو واقع بر جاذب و نیز ویژگی-های شیمیایی محلول آبی، درتأثیرpH برجذب دخیل هستند. pH با تغییر حالت رنگ در محلول، در میزان جذب آن توسط جاذب مؤثراست. درpH پایین لیگاندهای سطح جاذب با یون‌های هیدرونیوم ($H_3O^+$) پیوند برقرار کرده و در اثر نیروهای دافعه ایجاد شده، اجازه نزدیکی مولکولهای مثبت کاتیونی رنگ به جاذب را نمی‌دهند. به عبارت دیگر در pH پایین به‌دلیل غلظت بالای پروتون‌ها و درنتیجه پروتون‌دارشدن سایت‌های پیوندی، میزان بار منفی بر روی این سایت‌ها کاهش می‌یابد و لذا سبب کاهش یا جلوگیری از پیوند یافتن مولکولهای مثبت کاتیونی رنگ می‌گردد. هنگامی‌کهpH افزایش می‌یابد، بیشتر لیگاندها رهایی یافته و بارمنفی آن‌ها موجب جذب رنگ بر سطح جاذب می‌شود.

### ۳-۲-۴- اثر غلظت اولیه بر ظرفیت جاذب

شکل ۸ نشان دهنده تاثیر غلظت اولیه بر ظرفیت جاذب کلسیم آلژینات فومی می‌باشد. همانطور که در شکل مشخص است با افزایش غلظت، ظرفیت جذب نیز افزایش یافته است زیرا با افزایش غلظت، نیروی محرکه مربوط به انتقال جرم افزایش می‌یابد و درنتیجه میزان رنگ بیشتری را می‌تواند به سطح جاذب منتقل کند و همین امر باعث افزایش ظرفیت جذب می گردد.



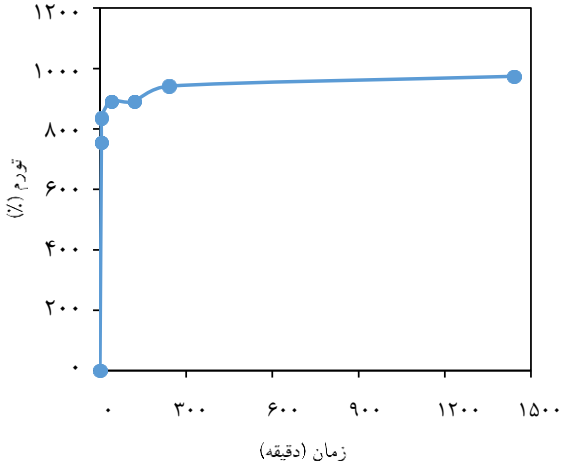

**شکل ۷. تأثیر pH اولیه محلول بر ظرفیت جاذب**




**شکل ۸. نمودار اثر غلظت اولیه محلول رنگ بر ظرفیت جاذب**

### ۳-۲-۵- نتیجه تست تورم

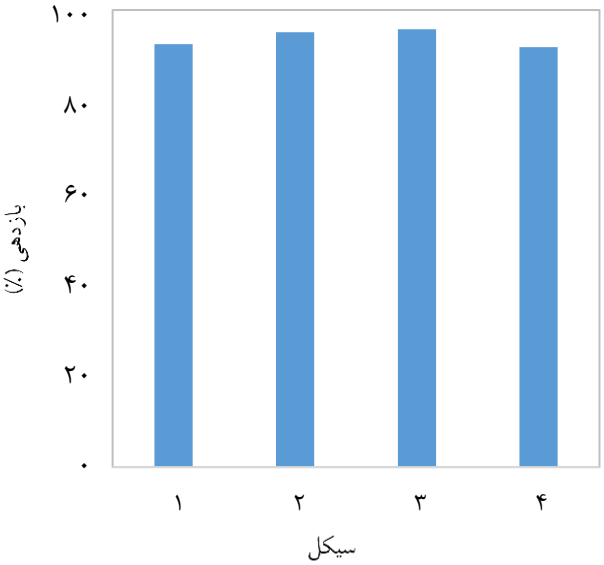
همانطور که در شکل ۹ مشخص است با افزایش زمان میزان تورم مهره ها افزایش یافته تا اینکه پس از مدت زمان مشخصی این مقدار ثابت شده است. نتایج نشان دهنده جذب مقدار قابل توجهی از آب است که ساختار هیدروژلی فوم سنتزشده را تایید می نماید.




**شکل ۹. نمودار تورم فوم در زمانهای مختلف**

### ۳-۲-۶- نتیجه تست احیاء

شکل ۱۰ نشان دهنده احیاء جاذب و استفاده مجدد از آن در فرآیند جذب رنگ می‌باشد. همانطور که در شکل قابل مشاهده است پس از ۳ مرتبه احیاء و استفاده مجدد از جاذب ها مشخص شد که جاذب فومی کلسیم آلژینات ظرفیت جذب قابل قبولی را همچنان نشان می دهند و این نشان دهنده این است که از این جاذب ها می‌توان در عملیات های مکرر جذب رنگ استفاده کرد.




**شکل ۱۰. نمودار نتایج آزمون احیاء جاذب و استفاده مجدد**

## ۴- نتیجه گیری

در این مطالعه جاذب فومی کلسیم آلژینات به روش خشک کردن انجمادی- اتصال عرضی سنتز و جهت حذف رنگ متیلن بلو از محلول آبی استفاده شد. جهت بررسی مورفولوژی و ساختار جاذب از آنالیز FESEM، برای بررسی گروه های عاملی از آنالیز FTIR ، و در نهایت از آنالیز BET برای اندازه گیری سطح ویژه جاذب استفاده شد. سینتیک، ایزوترم، تاثیر پارامترهای مختلف از جمله غلظت رنگ، pH ، میزان تورم و احیای جاذب بررسی شد. نتایج نشان داد که سنتز بصورت موفقت آمیزی انجام شد و جذب رنگ متیلن بلو توسط جاذب کلسیم آلژینات از سینتیک مرتبه دوم پیروی می‌کند و همچنین ایزوترم جذب تابع معادله فروندلیچ بود. میزان تورم قابل توجه جاذب‌ها نیز در ابتدا با افزایش زمان بیشتر شد و پس از مدت زمان ۸۰ دقیقه به اشباع رسید. این جاذب‌ها قابلیت احیاء داشته و پس از ۳ مرتبه احیاء همچنان میزان جذب آن‌ها قابل توجه بود.

## منابع:

[1] S. Rezaei, et al. (2021) "Optimization by Response Surface Methodology of the Adsorption of Anionic Dye on Superparamagnetic Clay/Maghemite Nanocomposite". *Russian Journal of Applied Chemistry*. 94(4). 533-548.

[2] M. Sadeghi, et. al. (2021) "Photocatalytic and photo-fenton processes by magnetic nanophotocatalysts for efficient dye removal". *J Mater Sci: Mater Electron*, 32. 5065–5081.

[3] M. Mohammadian, et. al. (2021) "Photo-assisted advanced oxidation processes for efficient removal of anionic and cationic dyes using Bentonite/TiO2 nano-photocatalyst immobilized with silver nanoparticles". *Journal of Molecular Structure*. 1239. 130496.

[4] Z. Hamami, et. al. (2021) "Biosynthesis of copper oxide nanoparticles using biomass, peel, and extract polysaccharides of *S. Tuberosum* for ultrasound-assisted adsorption of azo direct red 80 contaminants. *Ceramics International*, 47(17). 24170-24181.

[5] Z. Vaez, et. al. (2020) "Synthesis, characterization and photocatalytic activity of ZSM-5/ZnO nanocomposite modified by Ag nanoparticles for methyl orange degradation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 388. 112064.

[6] R. Nowruzi, et. al. (2020) "Synthesis of a chitosan/polyvinyl alcohol/activate carbon biocomposite for removal of hexavalent chromium from aqueous solution. *International journal of biological macromolecules.* 147. 209-216.

[7] Mahmoodi, M. et. al. (2021) "Fabrication of Zn-based magnetic zeolitic imidazolate framework bionanocomposite using basil seed mucilage for removal of azo cationic and anionic dyes from aqueous solution. *International Journal of Biological Macromolecules*. 167. 1076-1090.

[8] N. Marsiezade, et. al. (2021) "Novel hollow beads of carboxymethyl cellulose/ZSM-5/ZIF-8 for dye removal from aqueous solution in batch and continuous fixed bed systems. I*nternational Journal of Biological Macromolecules.* 162. 1140-1152.

[9] J. Kazemi, et. al. (2021) "Alginate beads impregnated with magnetic Chitosan@ Zeolite nanocomposite for cationic methylene blue dye removal from aqueous solution. *International journal of biological macromolecules*. 154. 1426-1437.

[10] K. Badvi, et. al. (2021) "Enhanced photocatalytic degradation of dye contaminants with TiO2 immobilized on ZSM-5 zeolite modified with nickel nanoparticles. *Journal of Cleaner Production.* 280(2).

[11] V.K. Gupta, et al., (2020) "Sequestration of toxic congo red dye from aqueous solution using ecofriendly guar gum/activated carbon nanocomposite. *International journal of biological macromolecules*. 158. 1310-1318.

[12] R. Aravindhan, et. al. (2007) "Equilibrium and thermodynamic studies on the removal of basic black dye using calcium alginate beads. Colloids and Surfaces A. 299.232-238.

[13] K. Kadirvelu, et. al. (2003) "Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. *Bioresource technology*. 87(1). 129-132.

[14] A. Lopez , et al. (2021) "Ozonation of azo dye in a semi-batch reactor: A determination of the molecular and radical contribution. *Chemosphere*. 66. 2120-2126.

# Preparation of alginate foam via freeze-drying and post-cross-linking method and its application for dye removal from aqueous solution

**Vahid Javanbakht*, Mayam Kanani**

ACECR Institute of Higher Education (Isfahan Branch), Isfahan, Iran

**ABSTRACT**

Adsorption is as an effective method for treatment of dyed wastewater contaminant the aqueous environments. In this study, an alginate-based foam adsorbent was prepared via freeze-drying and post-cross-linking method and then used to remove methylene blue dye from aqueous solutions. Characterization using different analyzes, kinetics, isotherm, swelling, and regeneration experiments, and the parameters affecting the dye adsorption process such as dye concentration (2-10 mg/L), pH (3-11) were investigated. The findings obtained from the adsorption process indicated that the adsorption of methylene blue using synthetic adsorbents has good conformity with conventional kinetic and isotherm models and the kinetics and isotherm are adjusted with the pseudo-second-order and the Freundlich models, respectively. The adsorption capacity of methylene blue was 3.80 mg/g with 97% removal efficiency for alginate-based foam. With the increase in initial solution pH and dye concentration, better adsorption performance was observed. The prepared adsorbent presented remarkable chemical stability and was readily recyclable after three reuse cycles.

All right reserved.

**ARTICLE INFO**

Article history:
**Received: September 21, 2021**
**Received in revised form: January 28, 2022**
**Accepted: February 24, 2022**

**Key words:**
Adsorption
Alginate
Methylene blue
Kinetics
Isotherm

* Corresponding author
javanbakht@jdeihe.ac.ir