دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال یازدهم، شماره‌ی ۴۱
زمستان ۱۳۹۸، صفحات ۱۱-۱

حذف یون‌های فلزات سنگین از آب‌های آلوده با استفاده از جاذب‌های بر پایه هیدروژل

طناز سلطان الذاکرین سرخابی
گروه مهندسی شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران
Email: tannazsoltanzakeri@gmail.com

محراب فلاحی سامبران*
گروه مهندسی شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران
Email: Mehrab.fallahi@aut.ac.ir

چکیده

رشد صنعت امروز نیازهای ما را برآورده می‌کند و باعث بهبود توسعه اقتصادی می‌شود. با این حال، آلاینده‌های صنایع باعث آلودگی منابع آبی می‌شوند که خطر بزرگی برای سلامت موجودات زنده محسوب می‌شود. بنابراین محققان همواره در تلاش بوده‌اند تا روشی کارآمد و موثرتری برای حذف یون‌های سمی فلزات سنگین از منابع آبی توسعه دهند. روش جذب سطحی، نتایج امیدوار کننده‌ای را برای حذف یون‌های فلزات سنگین از خود نشان می‌دهد. به کار گیری این روش در مقیاس بزرگ نیز آسانتر است. بنابراین می‌تواند در کاربردهای عملی به کار گرفته شود. جاذب‌های متعددی توسعه و گزارش شده‌اند. اما در میان آن‌ها هیدروژل‌ها به دلیل قابلیت استفاده مجدد و سهولت تهیه و مصرف، توجهات زیادی را امروزه به خود جلب کرده است. هیدروژل‌ها شبکه‌های ماکرومولکولی هستند که در آب متورم می‌شوند ولی در آب حل نمی‌شوند. قابلیت تورم و جذب آب هیدروژل‌ها عمدتا از گروه‌های عاملی آبدوستی مانند $-NH_2$، $-OH$ ، $-COOH$، $-CONH_2$، $-CONH$ و $-SO_3H$ ناشی می‌شوند که به زنجیر اصلی پلیمری متصل هستند. در حالی که مقاومت آن‌ها در برابر حل شدن ناشی از پیوندهای عرضی بین زنجیرهای شبکه ناشی می‌شود. بنابراین، در این مقاله روش‌های مختلف تهیه جاذب‌های هیدروژلی توضیح داده شده و به طور خلاصه پیشرفت‌های اخیر در استفاده از جاذب‌های هیدروژل برای حذف یون‌های فلزات سنگین آورده شده است. علاوه براین، مکانیسم مربوط به حذف یون‌های فلزات سنگین نیز بررسی و جدیدترین مطالعات در مورد روش جذب سحطی برای تصفیه آب‌های آلوده به یون‌های فلزات سنگین ارائه شده است.

کلید واژه: یون‌های فلزات سنگین، روش جذب سطحی، جاذب‌ها، هیدروژل‌ها، بازده حذف، ظرفیت جذب.

مقدمه

یون‌های ضروری در فرآیند بیوشیمیایی مختلف شرکت می‌کنند که به حفظ فعالیت‌های بیولوژیکی در یک موجود زنده کمک می‌کنند. عناصر ضروری مانند نیتروژن، هیدروژن، گوگرد، کلسیم، پتاسیم، سدیم، منیزیم، فسفر، کلر و عناصر ضروری با مقادیر کم مانند فلور، ید، آهن (Fe)، سرب (Pb)، منگنز (Mn)، مس (Cu)، کروم (Cr)، مولیبدن (Mo)، سلنیم (Se)، کبالت (Co)، روی (Zn) و وانادیوم (V) برای موجودات زنده جهت کنترل و تنظیم فرایندهای اساسی زندگی از جمله متابولیسم، رشد، تغذیه، تنفس، تکثیر و غیره ایجاد ضروری هستند [۳-۱].

فلور از پوسیدگی دندان‌ها جلوگیری می‌کند [۴]، کلسیم برای سلامت استخوان‌ها مفید است [۵]، کروم به تقویت عملکرد انسولین کمک می‌کند [۶]، آهن برای انتقال اکسیژن ضروری است [۷]، مس و روی نقش مهمی در متابولیسم بازی می‌کنند [۸] و ید در تنظیم هورمون‌های تیروئید مفید است [۲]. با این حال، کمبود یا سطح پایین این عناصر ضروری در بدن موجودات زنده منجربه آسیب و بیماری و اختلال در عملکرد سیستم بدن می‌شود [۹].

علاوه بر این، حضور مقادیر بیش از حد یون‌های فلزات ضروری، یون‌های فلزات سمی و یون‌های فلزات غیر ضروری [۱۰] یا شبه فلزات در مکان‌های ناخواسته به عنوان یک آلاینده در نظر گرفته می‌شود که می‌تواند انسان و محیط را تحت تاثیر قرار دهد.

آلاینده‌ها یا یون‌های فلزی سمی شامل Zn، Mn، Cu، Pb، اورانیوم (U)، نقره(Ag)، استرانسیوم (Sr)، تنگستن (W)، سزیم (Cs)، کادمیوم (Cd)، نیکل (Ni)، Mo، آرسنیک(As)، Cr، جیوه (Hg)، سلنیم (Se)، V، آلومینیوم (Al) و Co می‌باشد [۱۱-۱]. کمبود عناصر ضروری بر جذب عناصر غیرضروری تاثیر می‌گذارد.

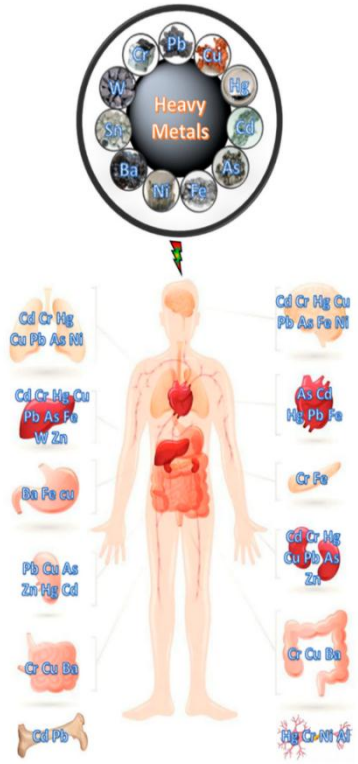
به‌عنوان مثال، وجود سطح بالای فلز روی منجر به کمبود مس می‌شود [۱۲]. کمبود ویتامین D رسوب کلسیم در استخوان‌ها را تحت تاثیر قرار می‌دهد. کمبود آهن جذب Cd را افزایش می‌دهدکه متابولیسم یون‌های ضروری فلز Zn را مختل می‌کند [۱۳]. بنابراین، تجزیه و تحلیل گونه‌های فلزی به شناسایی محدوده ایمن و خطرناک یون‌های فلزات سنگین در سیستم‌های آبی کمک می‌کند. به طور کلی، شناسایی فلزات با استفاده از تکنیک‌های مختلف مانند طیف سنجی اتمی (AAS)[1]، کروماتوگرافی گازی به همراه کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا، روش‌های الکتروشیمیایی و اندازه‌گیری‌های نوری انجام می‌گیرد [۱۷- ۱۴].

تکنیک AAS برای شناسایی As (III) و As(v) استفاده شده است [۲۰- ۱۸]. به غیر از این روش‌ها، اخیرا از طیف سنجی رامان ارتقا یافته سطحی برای تجزیه و تحلیل یون‌های Cr(vi) و Cr(III) در آب استفاده شده است [۲۱].

منابع اصلی یون‌های فلزات سنگین عبارتند از: آفت‌کش‌ها، قارچ کش‌ها، پالایشگاه‌ها، کودها، معادن، سیگار کشیدن، کارخانه‌های شکافت هسته‌ای، صنایع شیمیایی، رنگ، آبکاری، جوشکاری، خودروها، باتری‌ها و غیره [۲۲]. آلودگی محیط زیست توسط فلزات سنگین امروزه از مهم‌ترین مشکلات دنیای پیرامون بشمار می‌آید.

این فلزات سمی، تجزیه ناپذیر و دارای قابلیت تجمع در محیط و بافت های زنده می باشند که عوارضی جدی بدنبال دارد. آلودگی یون‌های فلزی سنگین منجربه آسیب به اندام‌هایی مانند ریه‌ها، کلیه‌ها، سیستم عصبی مرکزی، بینی، پوست، دستگاه گوارش و مغز در بدن انسان می‌شود [۲۳- ۲۸ -۱۰- ۳]. شکل ۱ اندام‌های انسانی تحت تاثیر یون‌های اضافی فلزات سنگین را نشان می‌دهد.

[1] Atomic absorption spectrometry (AAS)

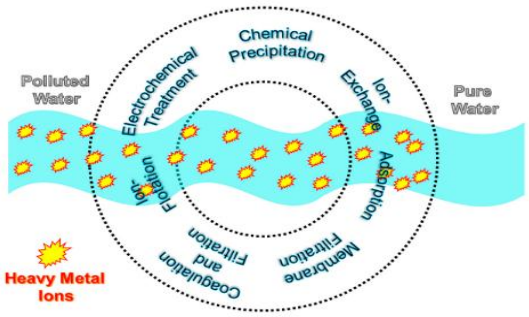


شکل ۱: تصویری از اندام‌های تحت تاثیر فلزات سنگین اضافی

مواد و روش‌ها

- روش‌های حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی

امروزه تامین و تهیه آب تمیز برای جمعیت جهان یکی از چالش‌های اساسی و مهم دنیا است. فلزات سنگین نیز یکی از آلاینده‌های رایج محیط‌های آبی است که سلامت موجودات زنده از قبیل انسان‌ها، حیوانات و گیاهان را به خطر می‌اندازد. فلزات سنگین بر خلاف آلاینده‌های آلی به ترکیبات غیر سمی تبدیل نمی‌شوند و در طبیعت پایدار هستند و به همین دلیل تصفیه محیط‌های آلوده به فلزات به حذف و خارج کردن آن‌ها از محیط متکی است. تا کنون تلاش‌های زیادی برای حذف یون‌های فلزات سنگین از آب آلوده انجام شده است. شکل ۲ روش‌های مختلف تصفیه آب آلوده مانند رسوب دهی شیمیایی[۲] [۲۹-۳۱]، انعقاد و لخته شدن[۳] [۳۲-۳۴]، فیلتراسیون غشایی[۴] [۳۵-۳۷]، شناور سازی یونی[۵] [۳۸-۴۰]، تبادل یونی[۶] [۴۱-۴۴]، تصفیه الکتروشیمیایی[۷] [۴۵،۴۶] و جذب[۸] [۴۷-۵۱] را نشان می‌دهد.



شکل ۲: روش‌های مختلف برای تصفیه آب آلوده به یون‌های فلزات سنگین

رسوب دهی شیمیایی روشی است که به طور گسترده برای حذف فلزات سنگین به کار می‌رود. در این روش یون‌های فلزات سنگین به به صورت رسوبات از آب آلوده جدا می‌شوند. رسوبات به تشکیل کمپلکس‌های یون‌های فلزات سنگین با عوامل رسوب دهنده یا منعقد کننده‌ها ایجاد می‌شوند و می‌توانند با فیلتراسیون یا سانتریفیوژ از محیط آبی جدا شوند. در این روش pH پارامتر مهمی است که باید به دقت تنظیم شود. با افزایش pH به محدوده قلیایی یون‌های فلزات تحت واکنش شیمیایی با ماده رسوب دهنده مانند آهک

[2] Chemical precipitation
[3] Coagulation and Flocculation
[4] Membrane Filtration
[5] Ion Flotation
[6] Ion Exchange
[7] Electrochemical Treatment
[8] Adsorption

تبدیل به هیدروکسید شده و رسوب می‌کنند. البته از نظر ماهیت ماده رسوب دهنده، رسوب‌دهی شیمیایی به نوع رسوب دهی هیدروکسید و سولفید تقسیم می‌شوند. در نوع هیدروکسید، مواد قلیایی سبب افزایش pH و کاهش انحلال پذیری یون‌های فلزات سنگین می‌شوند. در این روش می‌توان از عوامل منعقد کننده مختلف مانند نمک‌های آهن، سولفات آلومینیوم و بعضی پلیمرها برای بهینه سازی و افزایش رسوب دهی یون‌های فلزات استفاده کرد. رسوب دهی شیمیایی از نوع سولفید نیز از نظر مفهوم و اساس کار شبیه هیدروکسید است. سولیفید به عنوان یک باز قوی سبب رسوب یون‌های فلزات سنگین می‌شود. روش رسوب دهی شیمیایی مزایا و معایبی خاص خود را دارد. از مزیت‌های این روش ارزان تر بودن آن است [۳۱-۲۹].

فرایندهای انعقاد و لخته‌سازی برای آماده کردن جامدات غیرقابل ته نشینی (کلوئیدی) و جامدات محلول برای حذف از آب بکار گرفته می‌شوند. جامدات محلول و کلوئیدی می‌توانند بر روی کیفیت آب تأثیر بگذارند و آب را به علت وجود کدورت، رنگ، مزه، فلزات سنگین یا آلودگی‌های میکروبی برای استفاده نامناسب کنند. در این روش یون‌های فلزات سنگین به کمک ماده انعقاد کننده با جذب، تشکیل کمپلکس و رسوب‌دهی از سیستم آب حذف می‌شوند. رویکرد کلی این روش شامل تنظیم pH و اضافه کردن نمک‌های آهن/ آلومینیوم به عنوان منعقد کننده برای غلبه بر نیروی دافعه بین ذرات است که موجب پایداری ذرات کلوئیدی می‌شوند. این روش یک فرآیند فیزیکی شیمیایی ساده، یکپارچه و ارزان است. حذف کامل یون‌های فلزات سنگین با این روش دشوار و نیاز به مواد شیمیایی است و از طرف دیگر مقدار زیادی لجن در حین جداسازی تولید می‌شود [۳۴-۳۲].

فیلتراسیون غشایی یک روش جداسازی غیر مخرب با استفاده از یک حائل نیمه‌تروا است. این روش به تجهیزات بسیار ساده‌ای نیاز دارد و می‌تواند در یک فضای کوچک انجام شود. همچنین این روش درغلظت‌های بالا موثرتر است و نیازی به مواد شیمیایی نداشته و از راندمان بالایی برخوردار است و بهره برداری از آن ساده تر است. با این حال، استفاده از این فناوری، مستلزم سرمایه‌گذاری بالاست و نگهداری از آن هزینه بالایی دارد. طراحی سیستم فیلتراسیون غشایی به طور قابل توجهی می‌تواند متفاوت باشد و انتخاب غشاء برای آن مورد نیاز است. فرآیندهایی مانند اسمز معکوس، اولترافیلتراسیون، نانوفیلتراسیون و الکتروکرافت برای حذف فلزات در این روش استفاده می‌شود [۳۷-۳۵].

شناورسازی ازعملیات واحدی است که برای جداسازی ذرات جامد یا مایع از یک فاز مایع به کارمی رود. مواد قابل شناوری معمولاً در طراحی تجهیزات تصفیه مقدماتی در صنعت نسبت به مواد قابل ته نشینی از اهمیت بیش‌تری برخوردار می باشند. اساس این روش در تولید حباب‌های ریز استوار است. این حباب‌ها به ذرات معلق می‌چسبند و آن‌ها را به سطح مایع هدایت می‌کنند تا از آنجا جمع آوری شوند. شناورسازی یونی نیز یکی از روش‌هایی است که در سال‌های اخیر برای حذف یون‌های فلزات سنگین از محلول‌های آبی تبدیل شده است. شناورسازی یون‌ها شامل حذف یون‌های سنگین توسط تشکیل کمپلکس بین سورفکتانت (با بار مخالف) و یون‌های هدف است. با حرکت حباب‌های گاز در فاضلاب، کمپلکس یون‌های فلزات سنگین روی سطح شناور شده و بنابراین آلاینده‌ها تصفیه می‌شوند. راندمان بالا در حذف غلظت‌های کم فلزات سنگین، نیاز به انرژی کم، زمان واکنش و بهره برداری سریع و تولید حجم لجن ناچیز از مزایای این روش است. غلظت ماده سطحی و عامل کف ساز از پارامترهای کنترل کننده و تاثیر گذار در حذف یون‌های فلزات سنگین است [۴۰-۳۸].

روش تبادل یونی بدلیل تولید محصول خالص، کیفیت حذف، بازیابی بالا و مقرون بصرفه بودن کاربرد فراوانی در حذف فلزات سنگین دارد. تبادل یونی ترکیبی از پدیده جذب سطحی و نفوذ بوده و فرایندی استوکیومتری است. واکنش تبادل یونی را می‌توان به عنوان تعویض داخلی یون‌های موجود در یک سیستم شامل یون‌های موجود در فاز

جامد مبادله کننده یون و یون‌های موجود در فاز محلول تعریف نمود. مبادله کننده‌های یونی مواد جامد غیر قابل حلی هستند که دارای آنیون‌ها یا کاتیون‌های قابل تبادلند. وقتی که مبادله کننده‌های یونی با یک محلول الکترولیتی در تماس قرار می‌گیرند، این یون‌ها می‌توانند با یون‌های موجود در محلول با همان علامت یونی به مقدار معادل استوکیومتری مبادله گردند. مواد دارای کاتیون‌های قابل تعویض، مبادله‌گر کاتیون و مواد دارای آنیون‌های قابل تعویض، مبادله‌گر آنیون نامیده می‌شوند. در واقع در روش تبادل یونی یون‌های نامطلوب جایگزین برخی از یون‌ها می‌شوند. از لحاظ فناوری این روش پیچیدگی خاصی ندارد و حتی در غلظت‌های پایین نیز سرعت و راندمان خوبی دارد. در این فرایند با عبور تحت فشار جریان آلوده به فلزات سنگین از یک ستون حاوی بستر رزین تبادل یونی، یون‌های فلزی به دام افتاده و از محیط آبی حذف می‌شوند. رزین‌های تعویض یونی شامل رزین‌های کاتیونی و آنیونی هستند که به قوی و ضعیف دسته بندی می شوند. رزین های آنیونی توانایی حذف تمامی آنیون‌های آب را دارند. رزین‌های کاتیونی اسیدی به عنوان سختی زدایی به کار می روند. رزین‌های آنیونی و کاتیونی بترتیب توسط اسید و باز قوی احیا می‌گردند. مزیت اصلی این روش بازسازی مواد است. با این حال، تنها یون‌های انتخابی را می‌توان حذف کرد و از هزینه بالایی برخوردار است [۴۴-۴۱]. یون‌های فلزات سنگین با استفاده از تصفیه الکتروشیمیایی با سه مکانیسم انعقاد الکتریکی[۹]، الکتروفلوتاسیون[۱۰] و الکترواکسیداسیون[۱۱] حذف می‌شوند [۴۶-۴۵]. انعقاد الکتریکی فرآیندی است که آالاینده‌های معلق، امولسیونی و محلول موجود در محیط آبی را بوسیله وارد کردن جریان الکتریکی ناپایدار می‌سازد. در این رخداد آالاینده‌ها به صورت آبگریز در آمده و ته نشین شده و یا به صورت مواد کلوئیدی به هم پیوسته و بوسیله شناورسازی الکترولیتی حذف می‌شوند. الکتروفلوتاسیون روشی است که آالاینده‌ها با حباب‌های گاز که در سطح الکترود تشکیل شده‌اند (O_2 و H_2) مورد حمله قرار گرفته و به سطح محلول، آنجا که باید حذف شوند، منتقل می‌شوند. یک عیب اصلی در سلول جدا نشده وجود دارد و آن خطر آتش سوزی و انفجار می‌باشد. اساس همه روش‌های تصفیه الکتروشیمیایی در واقع اعمال جریان برق به الکترودهای یک سل شیمیایی و انجام واکنش-های اکسیداسیون و احیا در الکترودهاست. عملکرد در دما و فشار محیط، مصرف کم مواد شیمیایی و تولید کم لجن از مزیت‌های این روش می‌باشد. همچنین این روش کم هزینه بوده و می‌توان در آن به استخراج فلزات هم دست یافت. با این حال هزینه عملیاتی این روش به دلیل مصرف انرژی زیاد، بالاترست.

جذب سطحی یک روش بسیار ساده، موثر و پرکاربرد برای حذف یون‌های فلزات سنگین است [۵۱-۴۷] و در طراحی جاذب از انعطاف‌پذیرتر بالاتری برخوردار است و تحت تاثیر آالاینده‌های سمی قرار نمی‌گیرد. این روش یک فرایند انتقال جرم است که در آن ماده مورد نظر برای جذب، بر اساس روش‌های فیزیکی یا شیمیایی توسط جاذب از محیط حذف می‌شود. بنابراین، محققان بر توسعه جاذب‌های مناسب تمرکز کرده‌اند. جاذب‌های مبتنی بر پلیمر مانند پلی پیرول [۵۲]، پلی‌آکریلونیتریل آمینه شده [۵۳]، پلی پیرول- پلی آنیلین [۵۴]، زغال زیستی بارگذاری شده با دی اکسید منگنز[۱۲] [۴۸]، ساختارها و چارچوب‌های آلی- فلزی [۵۵]، زئولیت [۵۶]، اکالیپتوس کامالدول[۱۳] [۵۷]، ذرات کروی هیدروژلی کیتوسان- ژلاتین [۵۸]، اکسید گرافن نشانده شده در ذرات هیدروژل [۵۹] و مواد اصلاح‌شده با آلژینات سدیم [۶۰] برای حذف یون‌های سنگین از فاضلاب استفاده می‌شود. بررسی‌های زیادی در مورد حذف یون‌های فلزات سنگین [۶۳-۶۱] با استفاده از جاذب‌های مختلف [۶۸-۶۷-۵۲]

[9] Electrocoagulation
[10] Electroflotation
[11] Electroxidation

[12] Manganese dioxide-loaded biochar
[13] Eucalyptus camaldulensis

وجود دارد. با این حال، استفاده از هیدروژل‌ها به عنوان جاذب کم‌تر مورد بحث و بررسی قرار گرفته است [۷۱-۶۹]. بنابراین تمرکز اصلی این مقاله حذف یون‌های فلزات سنگین از طریق بر جاذب‌های هیدروژلی می‌باشد.

- هیدروژل‌ها و روش‌های تهیه آن‌ها

هیدروژل‌ها مواد پلیمری آبدوستی هستند که بدون حل شدن می‌توانند مقادیر زیادی آب جذب و آن را در شبکه سه بعدی خود حفظ کنند. این مواد زنجیرهای پلیمری سنتزی یا طبیعی متصل به هم هستد که از طریق عوامل شبکه‌ای ساز به هم وصل شده‌اند تا مواد آبدوستی با ساختار ماکرو مولکولی و یک ژل را تولید کنند. آن‌ها می‌توانند چندین برابر وزن خود متورم شوند. این پلیمرهای سه بعدی و متخلخل به دلیل وجود گروه‌های آبدوستی مانند آمیدو، آمینو، کربوکسیل، هیدروکسیل و غیره در زنجیرهای خود از توانایی قابل ملاحظه‌ای در جذب و حفظ آب برخودار هستند. زنجیرهای پلمیر در ساختار هیدروژل‌ها می‌توانند از طریق پیوندهای کوالانسی دائمی مانند هیدروژل‌های بر پایه مونومرهای آکریلیک به هم متصل شوند و یا از طریق برهمکنش‌های فیزیکی مانند پیوندهای هیدروژنی، برهمکنش‌های یونی، برهمکنش‌های واندروالسی و گره خوردگی فیزیکی تشکیل ساختار شبکه‌ای دهند. بر اساس روش تولید دو نوع هیدروژل وجود دارد : ژل‌های شیمیایی (ترموست) یا ژل‌های فیزیکی (ترموپلاستیک). ژل‌های شیمیایی از طریق پیوندهای کوالانسی با استفاده از روش‌های مختلفی از جمله پلیمریزاسیون در حضور عامل شبکه‌ای کننده یا شبکه‌ای کردن پلیمر ساخته شده توسط حرارت، فراصوت و غیره بدست می‌آیند. ژل‌های فیزیکی شبکه‌های آمورف پلیمرهای آبدوستی هستند که همدیگر را توسط برهمکنش‌های غیرکوالانسی مانند نیروهای واندروالسی، پیوندهای هیدروژنی و غیره نگه می‌دارند.

هیدروژل‌های آب‌دوست با استفاده از پلیمریزاسیون درجای مونومرهای قطبی تهیه می‌شوند. تکنیک‌های پلیمریزاسیون توده‌ای[14]، پلیمریزاسیون امولسیونی[15] و پلیمریزاسیون محلولی[16] برای تهیه هیدروژل استفاده می‌شود. پلیمریزاسیون توده‌ای تکنیک ساده‌ای است که در آن فقط از مونومرها و آغازگرها استفاده می‌شود. واکنش در دمای بالا انجام می‌شود و به دلیل درجه پلیمریزاسیون بالا که ناشی از غلظت بالای مونومرهاست، هیدروژل بسیار ویسکوز تولید می‌کند. این هیدروژل‌ها در آب نرم خواهند شد [۷۲]. پلیمریزاسیون امولسیونی و یا پلیمریزاسیون سوسپانسونی معکوس[17]، پلیمریزاسیون آب در روغن می‌باشد. پلیمریزاسیون در ذارت کلوئیدی که در فاز اولیه فرآیند تشکیل می‌شوند، صورت می‌گیرد. در این روش از مونومرها، شروع‌کننده‌ها و شبکه‌ای کننده‌ها استفاده می‌شود. مواد فعال سطحی برای پایدار سازی ذرات استفاده می‌شوند که پس از تهیه ذرات هیدروژل به راحتی قابل شست‌وشو هستند [۵۹- ۵۸]. در پلیمریزاسیون محلولی مونومرهای یونی یا خنثی با هم تشکیل پیوند عرضی می‌دهند. پلیمریزاسیون به طور کلی با تابش اشعه ماورابنفش یا شروع‌کننده ردوکس آغاز می‌شود. بعد از پلیمریزاسیون با غوطه‌ور سازی در آب و رخداد جدایش فازی، حلال‌های استفاده شده حذف و هیدروژل‌ها خالص می‌شوند [۷۳]. گروه‌های عاملی شبکه پلیمری برهمکنش‌هایی به صورت یونی یا کئوردیناسیونی خواهند داشت. این هیدروژل‌ها در هیچ حلالی حل نمی‌شوند [۷۴]، آب‌دوست هستند و دارای ساختار سه بعدی منحصربه‌فردی هستند [۷۵]، درجه تورم نسبتا بالایی دارند [۵۹-۵۸] و شامل یک یا چند اتمی هستند که می‌توانند با یون‌های فلزات سنگین تشکیل پیوند کوئوردیناسیونی داده [۷۷-۷۶] و مجددا استفاده شوند [۷۹-۷۸- ۷۵]. مشخصه‌های هیدروژل‌های تهیه شده را می‌توان با استفاده از تکنیک‌های مختلف شناسایی کرد. اتصالات

[14] Bulk polymerization
[15] Emulsion polymerization
[16] Solution polymerization
[17] Inverse suspension polymerization

عرضی پلیمر را می‌توان با طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)[18] تایید کرد [۷۵-۷۸].

ترکیب شیمیایی هیدروژل‌ها با طیف‌سنجی فوتون الکترون اشعه ایکس (XPS)[19] قابل مطالعه است [۷۶].

مورفولوژی و تخلخل هیدروژل‌ها توسط میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی (SEM)[20] قابل مشاهده است [۷۶-۷۷]. استحکام هیدروژل‌ها را می‌توان با استفاده از آزمون تست فشار تعیین کرد.

تست گرماسنج روبشی تفاضلی (DSC)[21] و آنالیز توزین حرارتی (TGA)[22] برای تعیین رفتار حرارتی و پایداری هیدروژل‌ها به کار می‌رود [۸۰].

نسبت تورم هیدروژل‌ها، R_s نیز می‌تواند به صورت زیر تعریف و محاسبه شود:

$$R_s = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100 \qquad (۱)$$

که W_s وزن هیدروژل متورم شده و W_d وزن اولیه هیدروژل قبل از غوطه‌ورشدن در آب می‌باشد.

اندازه‌گیری رفتار واجذب هیدروژل‌ها نیز ضروری است و برای این کار، به هیدروژل اجازه داده می‌شود تا دمای اتاق در آب متورم شود و تغییرات جرم هیدروژل در بازه‌های زمانی مختلف محاسبه می‌شود.

سپس با استفاده از معادله ۲ مقدار حفظ آب در هیدروژل که با W_r نشان داده داده می‌شود، تخمین زده می‌شود:

$$W_r = \frac{W_t - W_d}{w_s} \times 100 \qquad (۲)$$

که W_t جرم کل نمونه است که در یک بازه زمانی اندازه-گیری می‌شود و W_s مربوط به وزن هیدروژل در حالت متورم و W_d مربوط به هیدروژل در حالت خشک می‌باشد.

جذب یون‌های فلزات سنگین توسط هیدروژل‌ها را نیز می-توان با استفاده از طیف سنج نشر نوری پلاسمای جفت شده القایی (ICPOES)[23] اندازه‌گیری کرد [۸۰]. ظرفیت یا بازده جذب (Q_e) و درصد راندمان حذف (RE) به ترتیب با استفاده از معادلات ۳ و ۴ محاسبه می‌شوند: [۸۱- ۷۷- ۵۹- ۵۸]:

$$(Q_e) = \frac{A - B \times V}{W_d} \qquad (۳)$$

$$RE(\%) = \frac{A - B}{A} \times 100 \qquad (۴)$$

که A و B به ترتیب غلظت تعادلی اولیه (قبل آزمایش جذب) و نهایی (بعد از آزمایش جذب) یون‌های فلزات سنگین هستند. V حجم یون‌های فلزی مورد استفاده برای آزمایش جذب و W_d وزن هیدروژل خشک استفاده شده است. با استفاده از ICPOES غلظت (A و B) یون‌های فلزات سنگین اندازه‌گیری می‌شود.

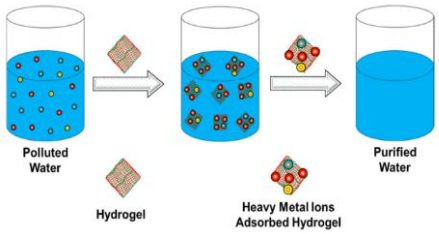
- حذف یون‌های فلزات سنگین توسط هیدروژل‌ها

حذف یون‌های فلزات سنگین توسط هیدروژل‌ها به عوامل زیادی مانند pH، غلظت یون فلز، توانایی تشکیل کمپلکس یون‌های فلزی، شعاع یونی یون‌های فلزی، انرژی هیدروتاسیون یون‌های فلزی، ساختار هیدروژل، درجه تورم هیدروژل، زمان جذب، شرایط آزمایشگاهی و سایت‌های فعال در دسترس هیدروژل بستگی دارد. این عوامل برهم-کنش بین هیدروژل و یون‌های فلزات سنگین تحت تاثر قرار می‌دهد. آزمایش‌های جذب در سیستم‌های تک و چندگانه گزارش شده است. برخی هیدروژل‌ها که برای جذب یون استفاده می‌شوند، بارها بازیابی شده و چندین بار مورد استفاده قرار می‌گیرند.

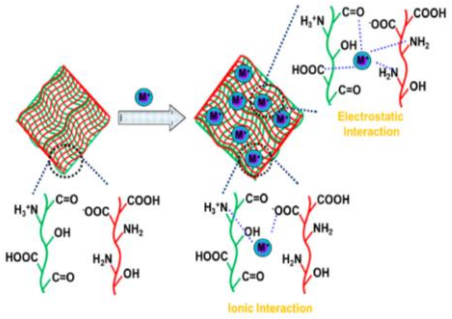
حذف یون‌های فلزات سنگین توسط جاذب‌های هیدروژلی به طور شماتیک در شکل ۳ نشان داده شده است. همانطوری

[18] Fourier transform infrared spectrometer (FTIR)
[19] X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)
[20] Scanning electron microscope (SEM)
[21] Differential scanning calorimetry (DSC)
[22] Thermogravimetric analysis (TGA)
[23] Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICPOES)

که در شکل ۴ نشان داده شده است، پلیمرها دارای گروه‌های عاملی مانند کربونیل، هیدروکسیل، کربوکسیلیک اسید، گروه کربوکسیلات و گروه‌های آمینی هستند.



شکل ۳: نمایش حذف یون‌های فلزات سنگین از آب آلوده توسط جاذب هیدروژلی به طور شماتیک



شکل ۴: نمایش مکانیسم فرآیند حذف یون‌های فلزات از آب آلوده توسط جاذب هیدروژلی به طور شماتیک

برهم‌کنش‌های یونی یا الکترواستاتیک بین گروه‌های عاملی پلیمرها و یون‌های فلزات سنگین موجب تشکل کمپلکس می‌شود. علاوه براین، راندمان حذف به تمایل گروه‌های عاملی پلیمرها نسبت به یون‌های فلزی بستگی دارد. در تحقیقات مختلف هیدروژل‌های سیستم تک یونی به محلول تک یونی فلزات سنگین و هیدروژل‌های سیستم چندگانه به محلول دارای چند یون فلزی اضافه شده‌اند. در هر دو مورد، هیدروژل‌ها یون‌های فلزات سنگین را جذب کرده‌اند. هیدروژل‌هایی با شبکه‌ای کردن مونومرهای ۲- آکریل-آمیدو-۲- متیل پروپان سولفونیک اسید و ۲- متاکریل اکسیل اتیل دی متیل- ۳ سولفوپروپیل آمونیوم هیدروکسید توسط ان، ان- متیلن بیس آکریل‌آمید تهیه شده‌اند. هیدروژل‌های تهیه شده برای حذف یون‌های فلزات سنگین Fe (III)، Hg (II)، Cr (III) استفاده شده‌اند [۷۰].

از هیدروژل پلی آکریلیک اسید برای حذف یون‌های Cu (II) و Ni (II) از آب استفاده شده است [۷۷]. از هیدروژل-های پاسخگو به میدان مغناطیسی بر پایه ۲- آکریل آمیدو-۲- متیل-۱-پروپان سولفونیک اسید برای حذف فلزات سنگین Cd (II) ، Pb (II)، Fe (III)، Co (II)، Cr (III)، Ni (II) و Cu (II) استفاده شده است [۸۲]. هیدروژل‌های بدست آمده از نوعی گیاه برزیلی به عنوان جاذب یون‌های Fe (III)، Mg (II)، Cr (III) و Zn (II) گزارش شده‌اند. هیدروژل‌های پلی (ونیل پیرولیدون / آکریلیک اسید) کلاته کننده نیز یون-های Fe (III)، Cu (II) و Mn (II) را حذف کرده‌اند [۸۴]. هیدروژل مغناطیسی بر پایه وینیل پیریدین یون‌های فلزی اورانیوم و توریم را از محیط‌های آبی حذف کرده است [۸۵]. هیدرولیز کنترل‌شده پلی آکریل آمید، منجربه تولید هیدروژل پلی آکریل آمید – پلی آکریلیک اسید شده که برای بازیابی و جداسازی یون‌های Cu (II) و Cd (II) استفاده شده است [۸۶]. هیدروژل لاپونیت/ پلی وینیل پیرولیدین نیز یون Cu (II) را به طور موثر حذف کرده است [۸۷]. علاوه بر این، مونومرهای یونی برای تهیه هیدروژل‌ها استفاده می-شوند و واحدهای یونی باعث بهبود برهم‌کنش پلیمرها با یون‌های فلزات سنگین می‌شوند. به عنوان مثال وانادیوم به طور موثر با راندمان ۹۹/۷ درصد توسط هیدروژل کاتیونی پلی (۳- آکریل‌آمیدوپروپیل) تری‌متیل آمونیوم کلراید حذف شده است. هیدروژل‌های بر پایه سولفونیک اسید برای حذف یون‌های Cd (II)، Co(II) ، Cu (II) و Fe (III) استفاده شده است [۸۸]. هیدروژل‌های بر پایه هیدروکسی اتیل متاکریلات برای حذف انتخابی یون‌های Fe (II)، Cu (II) و Cr (VI) به ترتیب نزولی استفاده شده است [۸۹]. هیدروژل‌های بر پایه پروپان سولفونیک اسید مغناطیسی قابلیت حذف انتخابی یون‌های فلزات سمی Cu(II)، Fe (II) ، Cd (II) و Pb (II) را از خود نشان داده‌اند [۹۰]. پس از حذف یون‌های فلزات سنگین، هیدروژل‌ها بازیابی شده و مجددا مورد استفاده قرار می‌گیرند. به عنوان مثال هیدروژل پلی وینیل الکل تقویت شده با نانو لوله‌های چند جداره کربنی

چهار بار برای حذف یون Pb (II) استفاده شده و بازده جذب در سیکل چهارم بیش از ۸۰ درصد گزارش شده است [۹۱]. هیدروژل‌های پلی (آکریلیک اسید – کو- هیدروکسی اتیل متاکریلات) به عنوان جاذب انتخابی یون‌های Pb (II) از میان یون‌های Pb (II)، Cu (II) و Zn (II) استفاده شده است [۷۶]. هیدروژل‌های بر پایه کیتوسان که از کیتوسان و پلی آکریلیک اسید و ان–ان- متیلن بیس آکریل آمید تهیه شده بود، یون‌های Cr (VI) را به طور موثر با بازده ۹۴/۷۲ درصد حذف کرده است [۹۲]. هیدروژل زیست‌توده ضایعاتی سویا- پلی آکریلیک اسید برای حذف یون Cr (III) استفاده شده است [۹۳].

نتیجه‌گیری

آلودگی آب با فلزات سنگین نیاز به اقدامات فوری دراد. در میان روش‌های موجود مانند رسوب دهی شیمیایی، تبادل یونی، تصفیه الکتروشیمیایی، فیلتراسیون غشایی، انعقاد، شناوری سازی یونی و جذب، جذب یک روش بسیار ساده، موثر و مقرون به صرفه تر است. روش‌های مورد استفاده برای تهیه جاذب هیدروژلی ارائه شد. همچنین تحقیقات انتخابی با تمرکز بر بهبود جاذب‌ها برای حذف موثر یون‌های فلزات سنگین و برهم‌کنش‌های محتمل بین جاذب و یون‌های فلزات سنگین به طور مختصر مورد بحث قرار گرفت. در این مقاله هیدروژل‌ها به عنوان جاذب موثر برای حذف یون‌های فلزات سنگین مورد بحث قرار گرفت. هیدروژل‌ها در حذف یون-های فلزات سنگین از قابلیت بازیافت و استفاده مجدد برخوردار هستند. با این حال مطابق نتایج گزارش شده راندمان حذف با افزایش سیکل روند کاهشی از خود نشان می‌دهد. بنابراین تحقیقات و پژوهش آینده باید بر توسعه هیدروژل‌هایی متمرکز شود که با افزایش سیکل، کارایی خود را بتواند حفظ کند. علاوه بر این، هیدروژل‌ها اغلب یک یون فلزی خاص یا تعداد کمی از یون‌های فلزی را حذف می‌کنند و حذف کامل یون‌های فلزی دشوار است. بنابراین، تحقیقات بیشتر باید با تمرکز بر توسعه جاذب‌های موثر جهت حذف همزمان و کامل چند یون از فلزات سنگین انجام شود تا جاذب‌ها بتوانند برای کاربردهای عملی در جهت حذف یون‌های چندگانه فلزات سنگین مورد استفاده قرار گیرند.

منابع

[1] Maret,W., 2016, The Metals in the Biological Periodic System of the Elements: Concepts and Conjectures. Int. J. Mol. Sci. 17, 66.

[2] Mertz, W., 1981, The essential trace elements. Science, 213, 1332–1338.

[3] Arif, N., Yadav, V., Singh, S., Singh, S., Ahmad, P., Mishra, R.K., Sharma, S., Tripathi, D.K., Dubey, N.K., Chauhan, D.K, 2016, Influence of High and Low Levels of Plant-Beneficial Heavy Metal Ions on Plant Growth and Development. Front. Environ. Sci, 4, 69.

[4] Hausen, H., 2003, Fluoride toothpaste prevents caries. Evid. Based Dent. 4, 28.

[5] Vannucci, L., Fossi, C., Quattrini, S., Guasti, L., Pampaloni, B., Gronchi, G., Giusti, F., Romagnoli, C., Cianferotti, L., Marcucci, G., 1930, et al. Calcium Intake in Bone Health: A Focus on Calcium-Rich Mineral Waters. Nutrients 2018, 10.

[6] Hua, Y., Clark, S., Ren, J., Sreejayan, N., 2012, Molecular mechanisms of chromium in alleviating insulin resistance. J. Nutr. Biochem. 23, 313–319.

[7] Abbaspour, N., Hurrell, R., Kelishadi, R., 2014, Review on iron and its importance for human health. J. Res. Med. Sci. 19, 164–174.

[8] Roohani, N., Hurrell, R., Kelishadi, R., Schulin, R., 2013, Zinc and its importance for human health: An integrative review. J. Res. Med. Sci. 18, 144–157.

[9] Mertz, W. Human Requirements: Basic and Optimal. Ann. N. Y. Acad. Sci. 1972, 199, 191–201.

[10] Bansal, S.L., Asthana, S., 2018, Biologically Essential and Non-Essential Elements Causing Toxicity in Environment. J. Environ. Anal. Toxicol. 8, 1–5.

[11] Chronopoulos, J., Haidouti, C., Chronopoulou-Sereli, A., Massas, I., 1997, Variations in plant and soil lead and cadmium content in urban parks in Athens, Greece. Sci. Total Environ. 196, 91–98.

[12] Maret, W., Sandstead, H.H., 2006, Zinc requirements and the risks and benefits of zinc supplementation. J. Trace Elements Med. Biol. 20, 3–18.

[13] Plum, L.M., Rink, L., Haase, H., 2010, The Essential Toxin: Impact of Zinc on Human Health. Int. J. Environ. Res. Public Health 7, 1342–1365.

[14] Uluozlu, O.D., Tuzen, M., Soylak, M., 2009, Speciation and separation of Cr (VI) and Cr (III) using coprecipitation with Ni2+/2 Nitroso- 1-naphthol-4-sulfonic acid and determination by FAAS in water and food samples. Food Chem. Toxicol. 47, 2601–2605.

[15] Richtera, L., Nguyen, H.V., Hynek, D., Kudr, J., Adam, V., 2016, Electrochemical speciation analysis for simultaneous determination of Cr(iii) and Cr(vi) using an activated glassy carbon electrode. Analyst 141, 5577–5585.

[16] Fytianos, K., 2001, Speciation Analysis of Heavy Metals in Natural Waters: A Review. J. AOAC Int. 84, 1763–1769.

[17] Amrane, C., Bouhidel, K.E., 2019, Analysis and speciation of heavy metals in the water, sediments, and drinking water plant sludge of a deep and sulfate-rich Algerian reservoir. Environ. Monit. Assess. 191, 73.

[18] Shamsipur, M., Fattahi, N., Assadi, Y., Sadeghi, M., Sharafi, K.,2014, Speciation of As (III) and As(V) in water samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry after solid phase extraction combined with dispersive liquid–liquid

[37] Khulbe, K.C., Matsuura, T., 2018, Removal of heavy metals and pollutants by membrane adsorption techniques. Appl. Water Sci. 8, 19.
[38] Taseidifar, M., Makavipour, F., Pashley, R.M., Rahman, A.F.M.M., 2017, Removal of heavy metal ions from water using ion flotation. Environ. Technol. Innov. 8, 182–190.
[39] Polat, H., Erdogan, D., 2007, Heavy metal removal from waste waters by ion flotation. J. Hazard. Mater. 148, 267–273.
[40] Chang, L., Cao, Y., Fan, G., Li, C., Peng, W., 2019, A review of the applications of ion floatation: Wastewater treatment, mineral beneficiation and hydrometallurgy. RSC Adv. 9, 20226–20239.
[41] Zewail, T., Yousef, N., 2015, Kinetic study of heavy metal ions removal by ion exchange in batch conical air spouted bed. Alex. Eng. J. 54, 83–90.
[42] Dabrowski, A., Hubicki, Z., Podkoscielny, P., Robens, E., 2004, Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. Chemosphere 56, 91–106.
[43] Bashir, A., Malik, L.A., Ahad, S., Manzoor, T., Bhat, M.A., Dar, G.N., Pandith, A.H., 2019, Removal of heavy metal ions from aqueous system by ion-exchange and biosorption methods. Environ. Chem. Lett. 17, 729–754.
[44] Vaaramaa, K., Lehto, J., 2003, Removal of metals and anions from drinking water by ion exchange. Desalination 155, 157 170.
[45] Tran, T.K., Leu, H.J., Chiu, K.F., Lin, C.Y., 2017, Electrochemical Treatment of Heavy Metal-containing Wastewater with the Removal of COD and Heavy Metal Ions. J. Chin. Chem. Soc. 64, 493–502.
[46] Tran, T.K., Chiu, K.F., Lin, C.Y., Leu, H.J., 2017, Electrochemical treatment of wastewater: Selectivity of the heavy metal's removal process. Int. J. Hydrog. Energy 42, 27741–27748.
[47] Zhao, G., Huang, X., Tang, Z., Huang, Q., Niu, F., Wang, X.K., 2018, Polymer-based nanocomposites for heavy metal ions removal from aqueous solution: A review. Polym. Chem. 9, 3562–3582.
[48] Zhang, H., Xu, F., Xue, J., Chen, S., Wang, J., Yang, Y., 2020, Enhanced removal of heavy metal ions from aqueous solution using manganese dioxide-loaded biochar: Behavior and mechanism. Sci. Rep. 10, 6067.
[49] Vo, T.S., Hossain, M.M., Jeong, H.M., Kim, K., 2020, Heavy metal removal applications using adsorptive membranes. Nano Converg. 7, 36.
[50] Al-Senani, G.M., Al-Fawzan, F.F., 2018, Adsorption study of heavy metal ions from aqueous solution by nanoparticle of wild herbs. Egypt. J. Aquat. Res. 44, 187–194.
[51] Salam, O.E.A., Reiad, N.A., ElShafei, M.M., 2011, A study of the removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorbents. J. Adv. Res. 2, 297–303.
[52] Mahmud, H.N.M.E., Huq, A.K.O., Yahya, R.B., 2016, The removal of heavy metal ions from wastewater/aqueous solution using polypyrrole-based adsorbents: A review. RSC Adv. 6, 14778–14791.
[53] Deng, S., Bai, R., 2004, Removal of trivalent and hexavalent chromium with aminated polyacrylonitrile fibers: Performance and mechanisms. Water Res. 38, 2424–2432.
[54] Bhaumik, M., Maity, A., Srinivasu, V., Onyango, M.S., 2012, Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using polypyrrolepolyaniline nanofibers. Chem. Eng. J. 181–182, 323–333.
[55] Chen, Y., Bai, X., Ye, Z., 2020, Recent Progress in Heavy Metal Ion Decontamination Based on Metal–Organic Frameworks. Nanomaterials 10, 1481.
[56] Baker, H.M., Massadeh, A.M., Younes, H.A., 2009, Natural Jordanian zeolite: Removal of heavy metal ions from water samples using column and batch methods. Environ. Monit. Assess. 157, 319–330.
[57] Gebretsadik, H., Gebrekidan, A., Demlie, L., 2020, Removal of heavy metals from aqueous solutions using Eucalyptus Camaldulensis: An alternate low-cost adsorbent. Cogent Chem. 6, 1720892.
microextraction based on the solidification of floating organic drop. Talanta 130, 26–32.
[19] Liang, P., Peng, L., Yan, P., 2009, Speciation of As (III) and As(V) in water samples by dispersive liquid-liquid microextraction separation and determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry. Microchim. Acta 166, 47–52.
[20] Smichowski, P., Marrero, J., Ledesma, A., Polla, G., Batistoni, D.A., 2000, Speciation of As (iii) and As(v) in aqueous solutions using baker's yeast and hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometric determination. J. Anal. At. Spectrom. 15, 1493–1497.
[21] Dvoynenko, O., Lo, S. L., Chen, Y. J., Chen, G.W., Tsai, H. M., Wang, Y. L., Wang, J. K., 2021, Speciation Analysis of Cr (VI) and Cr (III) in Water with Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. ACS Omega 6, 2052–2059.
[22] Singh, R., Gautam, N., Mishra, A., Gupta, R., 2011, Heavy metals and living systems: An overview. Indian J. Pharmacol. 43, 246–253.
[23] Meshitsuka, S., Ishizawa, M., Nose, T., 1987, Uptake and toxic effects of heavy metal ions: Interactions among cadmium, copper and zinc in cultured cells. Experientia 43, 151–156.
[24] Shen, X., Lee, K., König, R., 2001, Effects of heavy metal ions on resting and antigen-activated CD4+ T cells. Toxicology 169, 67–80.
[25] Obasi, P.N., Akudinobi, B.B., 2020, Potential health risk and levels of heavy metals in water resources of lead–zinc mining communities of Abakaliki, southeast Nigeria. Appl. Water Sci. 10, 184.
[26] Fu, Z., Xi, S., 2020, The effects of heavy metals on human metabolism. Toxicol. Mech. Methods 30, 167–176.
[27] Gautam, R.K., Sharma, S.K., Mahiya, S., Chattopadhyaya, M.C., 2014, Chapter 1 Contamination of Heavy Metals in Aquatic Media: Transport, Toxicity and Technologies for Remediation. In Heavy Metals in Water: Presence, Removal and Safety, Royal Society of Chemistry: London, UK, pp. 1–24.
[28] Jaishankar, M., Tseten, T., Anbalagan, N., Mathew, B.B., Beeregowda, K.N., 2014, Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. Interdiscip. Toxicol. 7, 60–72.
[29] Pohl, A., 2020, Removal of Heavy Metal Ions fromWater andWastewaters by Sulfur-Containing Precipitation Agents. Water Air Soil Pollut. 231, 503.
[30] Zhang, Y., Duan, X., 2020, Chemical precipitation of heavy metals from wastewater by using the synthetical magnesium hydroxyl carbonate. Water Sci. Technol. 81, 1130–1136.
[31] Chen, Q., Luo, Z., Hills, C., Xue, G., Tyrer, M., 2009, Precipitation of heavy metals from wastewater using simulated flue gas: Sequent additions of fly ash, lime and carbon dioxide. Water Res. 43, 2605–2614.
[32] Hargreaves, A.J., Vale, P., Whelan, J., Alibardi, L., Constantino, C., Dotro, G., Cartmell, E., Campo, P., 2018, Coagulation–flocculation process with metal salts, synthetic polymers and biopolymers for the removal of trace metals (Cu, Pb, Ni, Zn) from municipal wastewater. Clean Technol. Environ. Policy 20, 393–402.
[33] Amuda, O.S., Amoo, I., Ipinmoroti, K., Ajayi, O., 2006, Coagulation/flocculation process in the removal of trace metals present in industrial wastewater. J. Appl. Sci. Environ. Manag. 10, 159–162.
[34] Teh, C.Y., Budiman, P.M., Shak, K.P.Y., Wu, T.Y., 2016, Recent Advancement of Coagulation–Flocculation and Its Application in Wastewater Treatment. Ind. Eng. Chem. Res. 55, 4363–4389.
[35] Blöcher, C., Dorda, J., Mavrov, V., Chmiel, H., Lazaridis, N., Matis, K., 2003, Hybrid flotation—membrane filtration process for the removal of heavy metal ions from wastewater. Water Res. 37, 4018–4026.
[36] Cao, D. Q., Wang, X., Wang, Q. H., Fang, X. M., Jin, J. Y., Hao, X. D., Iritani, E., Katagiri, N., 2020, Removal of heavy metal ions by ultrafiltration with recovery of extracellular polymer substances from excess sludge. J. Membr. Sci. 606, 118103.

aqueous medium using hydrogels based on novel crosslinkers. J. Appl. Polym. Sci. 138, 50242.
[78] Van Tran, V., Park, D., Lee, Y.C., 2018, Hydrogel applications for adsorption of contaminants in water and wastewater treatment. Environ. Sci. Pollut. Res. 25, 24569–24599.
[79] Lv, Q., Hu, X., Zhang, X., Huang, L., Liu, Z., Sun, G., 2019, Highly efficient removal of trace metal ions by using poly (acrylic acid) hydrogel adsorbent. Mater. Des. 181, 107934.
[80] Anceschi, A., Caldera, F., Bertasa,M., Cecone, C., Trotta, F., Bracco, P., Zanetti, M., Malandrino, M., Mallon, P.E., Scalarone, D., 2020, New Poly(_-Cyclodextrin)/Poly(Vinyl Alcohol) Electrospun Sub-Micrometric Fibers and Their Potential Application forWastewater Treatments. Nanomaterials 10, 482.
[81] Wahlström, N., Steinhagen, S., Toth, G., Pavia, H., Edlund, U., 2020, Ulvan dialdehyde-gelatin hydrogels for removal of heavy metals and methylene blue from aqueous solution. Carbohydr. Polym. 249, 116841.
[82] Ozay, O., Ekici, S., Baran, Y., Akta.s, N., Sahiner, N., 2009, Removal of toxic metal ions with magnetic hydrogels.Water Res. 43, 4403–4411.
[83] Carvalho, H.W.P., Batista, A.P.L., Hammer, P., Luz, G.H.P., Ramalho, T.C., 2010, Removal of metal ions from aqueous solution by chelating polymeric hydrogel. Environ. Chem. Lett. 8, 343–348.
[84] Ali, A.E.H., Shawky, H., El Rehim, H.A., Hegazy, E., 2003, Synthesis and characterization of PVP/AAc copolymer hydrogel and its applications in the removal of heavy metals from aqueous solution. Eur. Polym. J. 39, 2337–2344.
[85] Ozay, O., Ekici, S., Aktas, N., Sahiner, N., 2011, P(4-vinyl pyridine) hydrogel use for the removal of UO22+ and Th4+ from aqueous environments. J. Environ. Manag. 92, 3121–3129.
[86] Li, W., Zhao, H., Teasdale, P., John, R., Zhang, S., 2002, Synthesis and characterisation of a polyacrylamide–polyacrylic acid copolymer hydrogel for environmental analysis of Cu and Cd. React. Funct. Polym. 52, 31–41.
[87] Wang, Y.M., Shang, D.J., Niu, Z.W., 2013, Removal of Heavy Metals by Poly (Vinyl Pyrrolidone)/Laponite Nanocomposite Hydrogels. Adv. Mater. Res. 631–632, 291–297.
[88] Atta, A., Ismail, H.S., Mohamed, H.M., Mohamed, Z.M., 2011, Acrylonitrile / acrylamidoxime / 2-acrylamido- 2 methylpropane sulfonic acid-based hydrogels: Synthesis, characterization and their application in the removal of heavy metals. J. Appl. Polym. Sci. 122, 999–1011.
[89] Chauhan, G.S., Chauhan, S., Sen, U., Garg, D., 2009, Synthesis and characterization of acrylamide and 2-hydroxyethyl methacrylate hydrogels for use in metal ion uptake studies. Desalination 243, 95–108.
[90] Ozay, O., Ekici, S., Baran, Y., Kubilay, S., Akta¸s, N., Sahiner, N., 2010, Utilization of magnetic hydrogels in the separation of toxic metal ions from aqueous environments. Desalination 260, 57–64.
[91] Zulfiqar, M., Lee, S.Y., Mafize, A.A., Kahar, N.A.M.A., Johari, K., Rabat, N.E., 2020, Efficient Removal of Pb (II) from Aqueous Solutions by Using Oil Palm Bio-Waste/MWCNTs Reinforced PVA Hydrogel Composites: Kinetic, Isotherm and Thermodynamic Modeling. Polymers 12, 430.
[92] Vilela, P.B., Dalalibera, A., Duminelli, E.C., Becegato, V.A., Paulino, A.T., 2019, Adsorption and removal of chromium (VI) contained in aqueous solutions using a chitosan-based hydrogel. Environ. Sci. Pollut. Res. 26, 28481–28489.
[93] Zhang, M., Song, L., Jiang, H.; Li, S., Shao, Y., Yang, J., Li, J., 2017, Biomass based hydrogel as an adsorbent for the fast removal of heavy metal ions from aqueous solutions. J. Mater. Chem. A 5, 3434–3446.
[58] Perumal, S., Atchudan, R., Yoon, D.H., Joo, J., Cheong, I.W., 2019, Spherical Chitosan/Gelatin Hydrogel Particles for Removal of Multiple Heavy Metal Ions fromWastewater. Ind. Eng. Chem. Res. 58, 9900–9907.
[59] Perumal, S., Atchudan, R., Yoon, D.H., Joo, J., Cheong, I.W., 2020, Graphene oxide-embedded chitosan/gelatin hydrogel particles for the adsorptions of multiple heavy metal ions. J. Mater. Sci. 55, 9354–9363.
[60] Zhao, Y., Zhan, L., Xue, Z., Yusef, K.K., Hu, H., Wu, M., 2020, Adsorption of Cu (II) and Cd (II) from Wastewater by Sodium Alginate Modified Materials. J. Chem. 5496712.
[61] Arora, R., 2019, Adsorption of Heavy Metals–A Review. Mater. Today Proc. 18, 4745–4750.
[62] Fu, F., Wang, Q., 2011, Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. J. Environ. Manag. 92, 407–418.
[63] Hong, Y., Liao,W., Yan, Z., Bai, Y., Feng, C., Xu, Z., Xu, D., 2020, Progress in the Research of the Toxicity Effect Mechanisms of Heavy Metals on Freshwater Organisms and Their Water Quality Criteria in China. J. Chem. 9010348.
[64] Lata, S., Singh, P.K., Samadder, S.R., 2015, Regeneration of adsorbents and recovery of heavy metals: A review. Int. J. Environ. Sci. Technol. 12, 1461–1478.
[65] Ngah, W.W., Hanafiah, M.A.K.M., 2008, Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. Bioresour. Technol. 99, 3935–3948.
[66] Wołowiec, M., Komorowska-Kaufman, M., Pruss, A., Rzepa, G., Bajda, T., 2019, Removal of Heavy Metals and Metalloids from Water Using Drinking Water Treatment Residuals as Adsorbents: A Review. Minerals 9, 487.
[67] Prabhu, P.P., Prabhu, B., 2018, A Review on Removal of Heavy Metal Ions from Wastewater using Natural/Modified Bentonite. MATEC Web Conf. 144, 02021.
[68] Renu., Agarwal, M., Singh, K., 2019, Heavy metal removal from wastewater using various adsorbents: A review. J. Water Reuse Desalination 7, 387–419.
[69] Muya, F.N., Sunday, C.E., Baker, P., Iwuoha, E., 2016, Environmental remediation of heavy metal ions from aqueous solution through hydrogel adsorption: A critical review. Water Sci. Technol. 73, 983–992.
[70] Chowdhury, N., Solaiman., Roy, C.K., Firoz, S.H., Foyez, T., Bin Imran, A., 2021, Role of Ionic Moieties in Hydrogel Networks to Remove Heavy Metal Ions fromWater. ACS Omega 6, 836–844
[71] Shalla, A.H., Yaseen, Z., Bhat, M.A., Rangreez, T.A., Maswal, M., 2019, Recent review for removal of metal ions by hydrogels. Sep. Sci. Technol. 54, 89–100.
[72] Jafari, M., Najafi, G.R., Sharif, M.A., Elyasi, Z., 2020, Superabsorbent polymer composites derived from polyacrylic acid: Design and synthesis, characterization, and swelling capacities. Polym. Polym. Compos. 26, 1–7.
[73] Thakur, S., Arotiba, O., 2018, Synthesis, characterization and adsorption studies of an acrylic acid-grafted sodium alginate-based TiO2 hydrogel nanocomposite. Adsorpt. Sci. Technol. 36, 458–477.
[74] Wang, Q., Xie, X., Zhang, X., Zhang, J., Wang, A., 2010, Preparation and swelling properties of pH-sensitive composite hydrogel beads based on chitosan-g-poly (acrylic acid)/vermiculite and sodium alginate for diclofenac-controlled release. Int. J. Biol. Macromol. 46, 356–362.
[75] Zheng, Y., Wang, A., 2010, Removal of heavy metals using polyvinyl alcohol semi-IPN poly (acrylic acid)/tourmaline composite optimized with response surface methodology. Chem. Eng. J. 162, 186–193.
[76] Chen, J.; Jiang, X.; Yin, D.; Zhang,W Preparation of a Hydrogel-Based Adsorbent for Metal Ions through High Internal Phase Emulsion Polymerization. ACS Omega 2020, 5, 19920–19927.
[77] Mishra, A., Nath, A., Pande, P.P., Shankar, R., 2021, Treatment of gray wastewater and heavy metal removal from