



دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال دوازدهم، شماره‌ی ۴۷
پاییز ۱۴۰۰، صفحات ۲۷-۱۳

مقاله مروری

مروری بر حذف یون‌های فلزات سمی توسط هیدروژل‌های پلیمری

سمانه خدادادی

گروه مهندسی شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران
Samaneh.Khodadadi@yahoo.com

محراب فلاحی سامبران *

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

دریافت: ۱۴۰۱/۰۴/۰۱ بازنگری: ۱۴۰۱/۰۴/۲۵ پذیرش نهایی: ۱۴۰۱/۰۴/۲۷

چکیده

امروزه تحقیقات پیوسته و پژوهش‌های گسترده‌ای در دنیا برای سنتز انواع جاذب‌های نوین، جهت حذف فلزات سمی با ظرفیت جذب یونی بالا به همراه ماهیت غیر سمی و خواص زیست تخریب‌پذیری در حال انجام است. تا کنون ناخالصی‌های مختلف یونی به طرق مختلف حذف شده‌اند. ظرفیت جذب و عملکرد بالا، خواص آب دوستی، قابلیت احیاء و غیرسمی بودن، هیدروژل‌ها را به رقیب خوبی برای حذف آلاینده‌های مختلف آبی از جمله یون‌های فلزات سنگین تبدیل کرده است. هیدروژل‌ها دارای ساختارهای متخلخل، سه بعدی و گروه‌های عاملی شیمیایی حساسی هستند که آنها را قادر می‌سازد تا به راحتی یون‌های فلزی و رنگ‌ها را از فاضلاب گرفته و این آلاینده‌های سمی را با تغییر در شرایط محلول آبی آزاد کنند. ویژگی آبدوست جاذب‌های هیدروژل باعث می‌شود که شبکه‌ای انعطاف‌پذیر از زنجیره‌های پلیمری تشکیل شود که به مولکول‌های آلاینده اجازه می‌دهد تا به سرعت با آب به شبکه نفوذ کرده و کمپلکس‌های پایدار با گروه‌های عاملی را تشکیل دهند. آنها پلیمرهای آبدوست سه بعدی هستند که مقادیر زیادی آب را جذب می‌کنند و متورم می‌شوند تا یک ژل جامد تشکیل دهند و در عین حال ساختار فیزیکی خود را بدون حل شدن حفظ کنند. به دلیل پتانسیل بالایی که آنها برای حذف موثر فلزات سنگین و رنگ‌ها دارند برای تصفیه آب و فاضلاب بسیار مناسب هستند. مقاله حاضر پیشرفت‌های اخیر در تصفیه آب و فاضلاب توسط هیدروژل‌ها و انتخاب‌پذیری، کارایی و قابلیت استفاده مجدد هیدروژل‌ها در این زمینه را مورد بحث و بررسی قرار می‌دهد.

کلیدواژه: یون‌های فلزات سمی، جاذب‌ها، هیدروژل‌ها، ظرفیت جذب.

مقدمه

شهرنشینی و به دنبال آن توسعه سریع تاسیسات آبکاری فلزات، عملیات معدن کاری، دباغی چرم و صنایع آفت کش‌ها منجر به تخلیه عظیم پساب‌های حاوی مواد سمی مانند فلزات سنگین، رنگ‌ها و آلاینده‌های آلی به محیط زیست و به ویژه بدنه‌های آبها می‌شود. به دلیل خاصیت سمی و سرطان زا بودن پساب‌ها، انتشار زباله‌های سمی در محیط زیست باید کنترل شود. تکنیک‌های زیادی برای حذف آلاینده‌های سمی از آب، مانند رسوب شیمیایی، تبادل یونی، [۱] فیلتراسیون غشایی، [۲] انعقاد، [۳] لخته سازی، [۴] شناورسازی، [۵] تصفیه الکتروشیمیایی [۶] جذب استفاده شده است. روش‌های متعددی توسط محققان مختلف برای توسعه جاذب‌های ارزان تر و موثرتر برای حذف یون‌های فلزی و رنگ‌ها از فاضلاب انجام شده است. حذف فلزات از فاضلاب صنعتی به عنوان یکی از کاربردهای مهم فرآیندهای جذب در نظر گرفته می‌شود [۱۲]. انعطاف پذیری در سنتز و اصلاح جاذب، قابلیت احیاء برای کاربردهای چندگانه و در دسترس بودن مواد جاذب مختلف، مانند کربن فعال [۱۳] زئولیت [۱۴] خاک رس [۱۵] مبدل‌های یونی [۱۶] پوست درخت [۱۷] زیست توده [۱۸] لیگنین [۱۹] کیتوسان [۲۰] و دیگر جاذب‌های پلیمری [۲۱ و ۲۲] جذب را به روشی برای تصفیه فاضلاب تبدیل کرده‌اند. در سال‌های اخیر، هیدروژل به دلیل داشتن خواص مکانیکی بهتر و تحمل همزدن شدید خارجی، که برای استفاده مجدد از جاذب‌ها مهم است، توجه ویژه‌ای را به خود جلب کرده است.

مواد و روش‌ها

– سنتز، ساختار و خواص هیدروژل‌ها

هیدروژل‌ها ابرجاذب‌های پلیمری با شبکه سه‌بعدی هستند که به دلیل داشتن گروه‌های عاملی آب‌دوست در ساختار خود قابلیت جذب و نگهداری آب و محلول‌های آبی را حتی تحت فشار دارند. اتصال‌های عرضی، سبب می‌شود که این دسته از پلیمرها در محیط‌های آبی ضمن جذب آب متورم شده اما حل نشوند. این مواد به دو گروه عمده پایه طبیعی و

سنتزی دسته‌بندی می‌شوند. در انواع پایه طبیعی از پلیمرهای طبیعی هم چون پلی‌ساکاریدها مانند کیتوسان، آلژینات، نشاسته، سلولز و مشتقات آن یا پروتئین‌ها نظیر پلاتین و کلاژن استفاده می‌شود [۲۳]. پلیمرهای هوشمند موادی هستند که در برابر محرک‌های خارجی مثل فشار، دما یا pH، تغییر شیمیایی یا فیزیکی پاسخ مناسب می‌دهند. هیدروژل‌ها به عنوان پلیمرهای آبدوست و شبکه‌ای، نمونه‌ای از پلیمرهای هوشمند هستند. هیدروژل‌های آب‌دوست، از شبکه‌های سه بعدی هموپلیمرها یا کوپلیمرها تشکیل یافته‌اند که از اتصال- فیزیکی یا شیمیایی تشکیل می‌شوند و قادرند مقدار زیادی آب را، بدون از دست دادن شکل خود، جذب کنند. اگر هیدروژل‌ها توانایی جذب آب بیشتر از صد در صد وزن خودشان را داشته باشند و با این حال شکل خودشان را حفظ کنند، به عنوان هیدروژل‌های ابرجاذب شناخته می‌شوند. اکثر هیدروژل‌ها، تغییرات فاز را طی می‌کنند، آن‌هایی که قابلیت انتقال فاز را دارند، از زنجیر پلیمر آب‌گریز و آب‌دوست ساخته شده‌اند [۲۴]. هیدروژل‌ها در حالت متورم حالت نرم و الاستیکی دارند. این مواد در مجاورت با آب به دلیل وجود پیوندهای عرضی حاصل از شبکه‌ساز حل نشده بلکه متورم می‌شوند [۲۵] و در حالت هیدراته به محلول‌ها اجازه‌ی نفوذ در ماتریس را می‌دهند. قابلیت جذب آب هیدروژل‌ها از گروه‌های عاملی آب‌دوست در زنجیرهای پلیمر شامل گروه‌های هیدروکسی، آمینی، کربوکسیلی، آمیدی و سولفونی ناشی می‌شود، در حالی که مقاومت آن‌ها در برابر انحلال از اتصالات عرضی بین زنجیره‌های شبکه ناشی می‌شود [۲۶]. هیدروژل‌ها به دلیل خواص و قابلیت‌های منحصر بفرد در صنایع مختلف از جمله غذایی، بسته بندی، داروسازی، کشاورزی و به عنوان جاذب برای حذف آلاینده‌ها در کاربردهای زیست محیطی و نیز در ساخت دستگاه‌های فنی و الکترونیکی استفاده می‌شوند.

زنجیره‌های پلیمر که هیدروژل‌ها را تشکیل می‌دهند، شکل‌های مختلفی را بر اساس برهمکنش‌های ترمودینامیکی بین حلال و پلیمر برای خود انتخاب می‌کنند. در یک حلال

عاملی آب‌دوست و یا پیوندهای کوالانسی بین زنجیرهای پلیمر که می‌تواند از واکنش گروه‌های عاملی با گروه‌های مکمل از قبیل واکنش آمین با کربوکسیلیک اسید بدست آیند [۳۳].

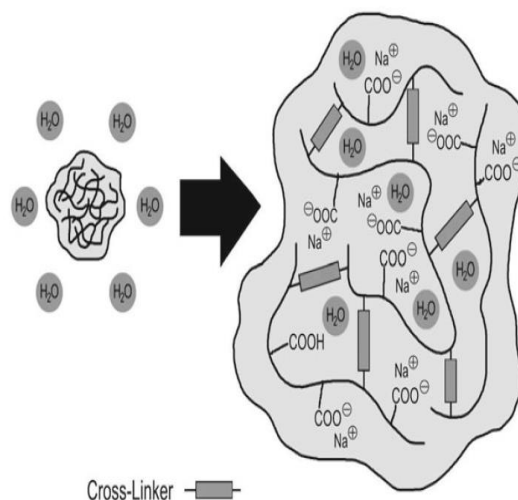
هیدروژل‌ها پلیمرهای شبکه‌ای و سه بعدی هستند که قابلیت نگه‌داری آب را در ماتریس خود دارند. مقدار آب موجود در هیدروژل، ممکن است از ۱۰ درصد تا هزاران برابر وزن زیروژل برسد [۳۴]. زیروژل به پلیمر شبکه‌ای شده‌ای اطلاق می‌شود که هنوز آب جذب نکرده است. ظرفیت جذب آب هیدروژل وابسته به تعداد گروه‌های آب‌دوست و چگالی شبکه‌ای شدن است. با افزایش تعداد گروه‌های آب‌دوست، ظرفیت هیدروژل برای نگه‌داری آب بیشتر می‌شود. در حالی که افزایش چگالی شبکه‌ای شدن، کاهش ظرفیت هیدروژل برای جذب آب را به دنبال دارد. افزایش چگالی شبکه‌ای شدن باعث افزایش خصلت آبگریزی و کاهش در کشش‌پذیری پلیمر شبکه‌ای می‌شود. مقدار آب جذب شده به وسیله هیدروژل خاصیت مهمی از هیدروژل‌هایی است که کاربرد درمانی دارند [۳۵]. طبق ماهیت هیدروژل‌ها همه‌ی آن‌ها در حضور آب، متورم شده و در نبود آن کوچک می‌شوند. وقتی رفتار متورم شدن به وسیله شرایط محیطی مثل دما، pH ایجاد می‌شود، هیدروژل‌ها می‌توانند توجه زیادی را به خود جلب کنند. هیدروژل‌های حساس به محرک‌های بیرونی، توانایی پاسخ‌گویی به کوچک‌ترین تغییر محیط را دارند. زنجیرهای پلیمری آب‌دوست که هیدروژل‌ها را می‌سازند، به هیدروژل‌ها اجازه می‌دهند که تا زمان متورم شدن، آب جذب کنند. وقتی شرایط برای هیدروژل‌ها، جهت تورم مطلوب است، مولکول‌های آب با قسمت آب‌دوست، در زنجیر اصلی پلیمر- پلیمر یا زنجیره‌های جانبی، پیوند هیدروژنی تشکیل می‌دهد [۳۶]. رفتار هیدروژل‌های سوپر-جاذب به ظرفیت تورم و مقدار جذب مایع بوسیله پلیمر خشک و استحکام یا سفتی هیدروژل متورم شده بستگی دارد [۳۷]. این دو خاصیت با توجه به دانسیته اتصالات-عرضی می‌توانند در حین ساخت پلیمر تغییر کنند. وقتی که دانسیته اتصال‌دهنده عرضی کاهش می‌یابد، ظرفیت تورم

مناسب، زنجیرهای پلیمر معمولاً به خاطر برهمکنش‌های خوب بین مولکول‌های حلال و زنجیرهای پلیمر به شکل کلاف تصادفی در می‌آیند. وقتی یک حلال ضعیف استفاده می‌شود، برهمکنش‌های بین زنجیرهای پلیمر قوی‌تر از برهمکنش‌های بین مولکول‌های حلال و پلیمر می‌شود و زنجیرهای پلیمری منقبض شده و شکل یک جسم کروی را به خود می‌گیرند. وقتی که هیدروژل‌ها در معرض تغییرات محیطی قرار می‌گیرند متورم و یا جمع می‌شوند [۲۷]. شبکه سه‌بعدی هیدروژل‌ها مربوط به اتصالات عرضی است. یک روش معمول برای افزایش مقاومت مکانیکی هیدروژل، از طریق افزایش نسبت اتصالات عرضی است. نسبت اتصالات عرضی، از مول‌های عامل اتصال عرضی به مول‌های مونومر محاسبه می‌شود. وقتی که هیدروژل در حالت تورم است، مقاومت مکانیکی کاهش می‌یابد [۲۴].

هنگامیکه زنجیرهای پلیمری توسط نیروهای بین مولکولی و یا نیروهای ثانویه مثل پیوندهای هیدروژنی، یونی، یا نیروی آب‌گریز در کنار هم قرار می‌گیرند، هیدروژل‌های فیزیکی یا برگشت‌پذیر تولید می‌شوند [۲۸]. به‌طور کلی عبارت هیدروژل فیزیکی برای توضیح هر سیستم اتصال عرضی شده به صورت غیرکوالانسی استفاده می‌شود [۲۹]. در این هیدروژل‌ها اتصالات عرضی توسط بخش‌های کریستالی انجام می‌شود. تشکیل مناطق اتصال بین زنجیرهای پلیمری معمولاً توسط اصلاح پارامترهای ترمودینامیکی محیط یعنی تغییر در دما، pH، نوع نمک، قدرت یونی، یا افزودن یک غیرحلال انجام می‌شود [۳۰]. اتصالات عرضی شیمیایی شامل تشکیل پیوند کوالانسی بین زنجیرهای پلیمر و گروه‌های عامل شبکه‌ای کننده‌ها است. این هیدروژل‌ها، غیر قابل حل در آب یا حلال‌های آلی هستند. مگر آن‌که اتصالات عرضی از هم گسسته شوند. عوامل اتصال‌دهنده واکنش‌نیافته، عمدتاً سمی و مضر برای سلامتی انسان هستند. بنابراین پس از تهیه، این عوامل باقی‌مانده با استفاده از روش‌های استخراج از هیدروژل حذف می‌شوند [۳۱-۳۲]. هیدروژل‌های با اتصال عرضی می‌توانند از طریق پلیمری شدن مونومرهای قابل حل در آب در حضور اتصال‌دهنده عرضی و یا با استفاده از گروه‌های

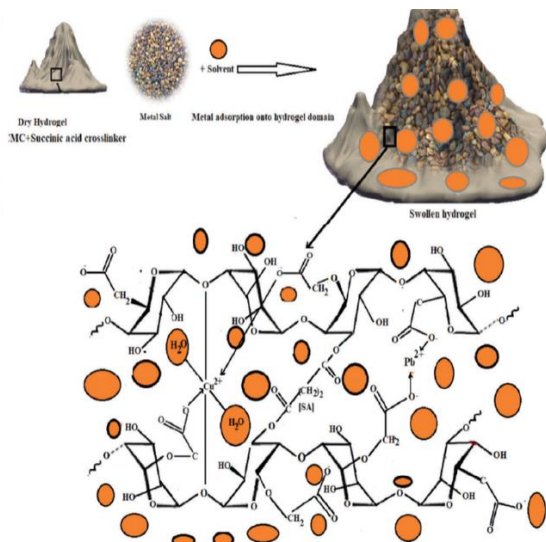
- جذب یون‌های فلزی توسط هیدروژل‌ها
جذب یون فلزات سنگین و رنگ‌ها به دلیل وجود گروه‌های عاملی آبدوست مانند گروه‌های کربوکسیلیک اسید، آمین، هیدروکسیل و گروه‌های اسید سولفونیک است که به عنوان عامل کمپلکس کننده برای حذف یون‌های فلزی از محلول‌های آبی عمل می‌کنند. هیدروژل‌ها تا چندین برابر حجم اولیه خود در محیط‌های آبی متورم می‌شوند که منجر به برهمکنش و جذب رنگ‌ها و یون‌های فلزی به زنجیرهای پلیمر می‌شود که تنها پس از باز شدن هیدروژل در فاز آبی قابل دسترس می‌شوند. شبکه پلیمرهای آبدوست می‌تواند در آب یا سیالات بیولوژیکی متورم شود و مقدار زیادی آب در خود نگه دارد [۴۱]. هیدروژل‌ها می‌توانند احیاء شوند به این خاطر که در آب نامحلول هستند. چرا که دارای پیوند عرض شیمیایی هستند که استحکام مکانیکی آنها را افزایش می‌دهد. اما در عین حال نسبت تورم هیدروژل‌ها را کاهش می‌دهد. تعادل بین نسبت تورم و مقدار اتصال عرضی برای به دست آوردن هیدروژل بهتر حفظ می‌شود [۴۳ - ۴۲]. این ویژگی‌ها در زمینه جذب برای حذف ناخالصی‌های یونی و رنگ‌های آلی مقاوم مورد استفاده قرار می‌گیرند. آن‌ها معمولاً از مونومرهای قطبی تهیه می‌شوند و آن‌ها را با توجه به مواد اولیه شان می‌توان به هیدروژل‌های پلیمر طبیعی، هیدروژل‌های پلیمر مصنوعی و ترکیباتی از دو کلاس تقسیم کرد. هیدروژل‌ها را می‌توان به عنوان ژل‌های دارای پیوندهای عرضی فیزیکی و شیمیایی طبقه بندی کرد. در حالت اول، شبکه‌ها توسط نیروهای فیزیکی، از جمله نیروهای یونی، پیوند هیدروژنی یا نیروهای آبگریز در کنار هم قرار می‌گیرند، در حالی که در حالت دوم، ژل دارای شبکه‌های دارای پیوند عرضی از نوع کووالانسی است. بین کاتیون‌های فلزی با بار مثبت و سایت‌های فعال با بار منفی که در همه جا در ساختار هیدروژل توزیع شده‌اند و این مکان‌های فعال، کل جذب کاتیون‌های فلزی توسط هیدروژل‌ها را کنترل می‌کنند. فراوان ترین گروه‌های عاملی موجود در ساختار هر هیدروژل گروه‌های هیدروکسیل و گروه‌های کربونیل هستند

افزایش، اما سختی و یا استحکام هیدروژل کاهش می‌یابد. کیفیت نهایی بستگی به موازنه بین این دو خاصیت دارد. بنابراین میزان اتصال‌دهنده عرضی در مقدار جذب آب نقش بسزایی دارد. اثرگذاری اتصال‌دهنده عرضی ممکن است تحت تاثیر غلظت مونومر قرار گیرد، طوری که حلالیت اتصال‌دهنده عرضی اغلب با افزایش محتویات آلی غلظت مونومر افزایش می‌یابد. استحکام پلیمرها با غلظت مونومر تغییر می‌کند، و تحت تاثیر نوع واکنش شیمیایی به کاررفته و اندازه ذرات ژل حاصل و هم‌زدن توده در حین واکنش قرار دارد. اگر غلظت مونومر زیاد باشد تبدیل شاخه‌ها به پلیمر اتفاق می‌افتد که منجر به شاخه‌ای شدن و اتصالات عرضی می‌گردد و خواص پلیمر را تحت تاثیر قرار می‌دهد. فاکتور مهم دیگر در تهیه پلیمرهای فوق جاذب خنثی کردن است، که می‌تواند ابتدا یا بعد از پلیمریزاسیون انجام شود. یک باز ارزان قیمت نظیر هیدروکسید سدیم و سدیم کربنات معمولاً به عنوان معرف خنثی ساز بکار می‌روند. انتخاب اتصال‌دهنده عرضی در سنتز پلیمرهای فوق جاذب نیز برای تشکیل محصول نهایی مهم است. شایان ذکر است که مقدار کمی از اتصال‌دهنده عرضی در تهیه فوق جاذب‌ها استفاده می‌شود [۳۸-۴۰]. جذب آب و تورم هیدروژلی بر پایه پلی آکرلیک اسید به طور شماتیک در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱: شماتیک جذب آب و تورم هیدروژلی بر پایه پلیمر آکرلیک اسید

پودر یا گلوله‌های کلسینه ارائه می‌شود که مضر هستند. با این حال از ظرفیت بالای هیدروکسی آپاتیت برای حذف فلزات سنگین دو ظرفیتی از محلول آبی را می‌توان با تبدیل آن به هیدروژل بهره جست. این ژل برای حذف یون‌های فلزی خطرناک و سمی Pb^{2+} آزمایش شده است. سرب دارای پتانسیل سرطانزایی است که باعث اختلال عصبی می‌شود و به همین علت حذف آن از فاضلاب همیشه یکی از دغدغه‌های دانشمندان است.

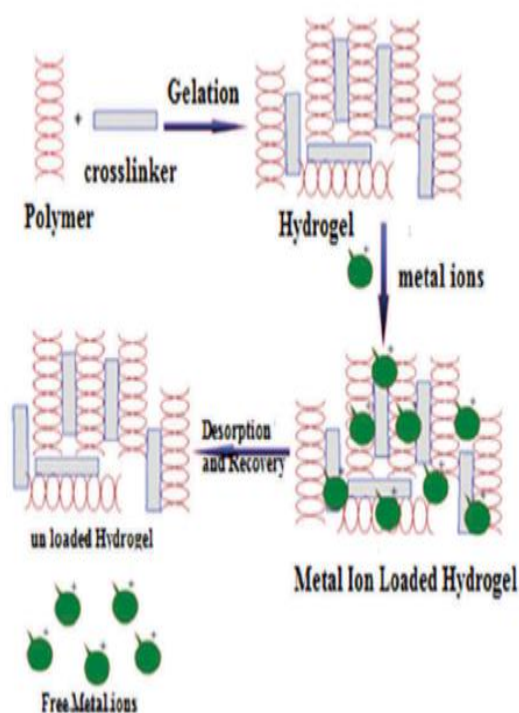


شکل ۲: مکانیسم جذب یون فلزی روی هیدروژل پلیمری با عامل شبکه‌ای کننده

ظرفیت حذف تعادلی ژل‌های کامپوزیتی با محتوای 50.30 و 70 درصد وزنی HAP به ترتیب 178 ، 123 و 209 میلی‌گرم ارزیابی می‌شود. تورم با افزایش محتوای هیدروکسی آپاتیت کاهش می‌یابد، در حالی که افزایش درصد هیدروکسی آپاتیت باعث افزایش جذب یون سرب می‌شود. این تایید می‌کند که جذب به دلیل هیدروکسی آپاتیت صورت می‌گیرد که مسئول حذف یون‌های سرب به دلیل افزایش سایت‌های حذف است. یک هیدروژل دیگری [۴۶] بر پایه پیوند فیزیکی تهیه شد که اختلاط از کیتوسان و CMC به دست آمده بود. این هیدروژل برای جذب یون‌های Cu^{2+} آزمایش شد. جذب یون‌های مس روی هیدروژل سنتز شده بر اساس برهمکنش یون مس با گروه‌های کربوکسیل و گروه‌های آمینه توضیح داده شد. مشخص شد که ظرفیت حذف تعادلی

[۴۴]. گروه‌های عاملی مانند گروه‌های کربوکسیل نقش بسیار مهمی در حذف کاتیون‌های فلزات سنگین دارند که از طریق تشکیل نمک به هم متصل می‌شوند (شکل ۲). علاوه بر مکانیسم جذب، مکانیسم تبادل یونی در جذب کلی فلز توسط هیدروژل‌های حاوی گروه‌های کربوکسیل در ساختار آنها نقش دارد. راندمان پلیمر طبیعی در حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی در مقایسه با هیدروژل شبکه‌ای نیمه در هم نفوذ کننده زیاد نیست. این به دلیل دسترسی کم پلیمرها به شکل طبیعی است که اجازه نمی‌دهد گونه‌های یونی به قسمت توده پلیمر مهاجرت کنند. به عنوان مثال اگرچه سلولز و نشاسته خالص و غیر شبکه‌ای حاوی تعداد زیادی گروه هیدروکسیل هستند، اما هنگام تماس با فلزات سنگین در محلول‌های آبی، این گروه‌های هیدروکسیل به دلیل بلورینگی بالای سلولز و ترکیب آمیلاز نشاسته برای هم‌آرایی کامل با فلزات سنگین در دسترس نیستند. هیدروژل‌ها به دلیل ظرفیت جذب بالا، توانایی احیاء و استفاده مجدد برای فرآیندهای پیوسته، توجهات ویژه‌ای را در تصفیه فاضلاب پیدا کرده‌اند. جذب یون‌های فلزی توسط هیدروژل به صورت شماتیک در شکل ۳ نشان داده شده است.

در پژوهشی [۴۵] مخلوط اکریلیک اسید (AA) و آلژینات سدیم (AG) با نسبت‌های مختلف پس از تخلیه اکسیژن با نیتروژن جهت سنتز هیدروژل AAC/AG تحت تابش قرار گرفتند. این هیدروژل برای جذب یون‌های فلزی آزمایش شد و مشخص شد که هیدروژل‌های AAC/AG تمایل بیشتری به یون‌های Co^{2+} و Ni^{2+} نشان دادند. ترتیب جذب یون‌های فلزی مختلف توسط هیدروژل‌های AAC/AG به ترتیب زیر بود: $Cu^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$. اثر دما و pH بر تورم هیدروژل نشان داد که حساسیت pH با افزایش نسبت AG در هیدروژل تا 10 درصد افزایش می‌یابد و سپس با افزایش نسبت AG به 15 درصد کاهش می‌یابد. در پژوهش دیگری [۴۶] یک هیدروژل کامپوزیتی از هیدروکسی آپاتیت/ پلی‌آکریل آمید تهیه شد. هیدروکسی آپاتیت (HAP) با فرمول شیمیایی $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ یک ماده معدنی اصلی بافت سخت (استخوان و دندان) در بدن انسان است که معمولاً به صورت



شکل ۳: نمایش شماتیک جذب یون فلزی توسط هیدروژل.

هیدروژل پلی [۲-(اکریلامیدو)-۲-متیل-۱-پروپان سولفونیک اسید-کو-ایتاکونیک اسید] در پژوهش دیگری [۵۰] سنتز شد. اهمیت این هیدروژل تمایل آن به حذف یون‌های فلزی در شرایط غیررقابتی، به منظور تعیین اثر عدم وجود/ وجود یون‌های فلزی رقیب برای تشکیل کمپلکس با گروه‌های عاملی پلیمرها بود. علاوه بر این، مشاهده شد که با باقی ماندن ژل برای مدت زمان بیشتر، اسیدیته محلول آبی حاوی یون‌های سرب افزایش می‌یابد. این به تبادل یون‌های H^+ در نتیجه تبادل یون بین یون‌های فلزی و گروه‌های $-COOH$ و SO_2OH نسبت داده شده است. در یک کار تحقیقی دیگری یک هیدروژل شبکه‌ای در هم نفوذ کنند ساخته شد [۵۱] و کارایی آن هم در شرایط متورم و هم خشک مورد مطالعه قرار گرفت و گزارش داده شد که راندمان حذف فلزات با استفاده از هیدروژل متورم شده بیشتر از کامپوزیت خشک بود. Ni^{2+} ، Cr^{3+} و Cd^{2+} مورد مطالعه قرار گرفتند. حداکثر جذب $102/34$ میلی‌گرم بر گرم برای یون‌های Ni^{2+} و سپس برای Cr^{3+} بود. یک سری هیدروژل بر پایه نشاسته پیوند داده شده با پلی (اکریلیک اسید) / سدیم

ژل‌های کامپوزیت برای جذب یون‌های Cu^{2+} نزدیک به $169/49$ میلی‌گرم بر گرم است. این ژل می‌تواند به عنوان یک جاذب کارآمد برای حذف یون‌های Cu^{2+} استفاده شود. از طریق پلیمریزاسیون پیوندی اکریلونیتریل بر روی نشاسته ذرت، سه نوع هیدروژل تهیه شد و از سربیک آمونیوم نترات به عنوان آغازگر استفاده شد [۴۷]. این هیدروژل‌ها برای حذف یون‌های جیوه (II) (یون‌های Hg^{2+}) از محلول‌های آبی استفاده شدند. اثر عواملی مانند مقدار pH محلول، زمان تماس و غلظت جاذب و جذب شونده مورد مطالعه قرار گرفت. داده‌های جذب با ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ مطابقت داشتند. هیدروژل کوپلیمری وینیل پیرولیدون و متاکریلات تهیه شد [۴۸] و تمایل این ژل کوپلیمری به استخراج یون‌های فلزی مختلف (Cu^{2+} ، Ni^{2+} و Cd^{2+}) از فاضلاب مصنوعی تحت شرایط مختلف pH و زمان تماس مورد مطالعه قرار گرفت. ژل ظرفیت اتصال بهتری به ترتیب برای Cu^{2+} ، Cd^{2+} و Ni^{2+} از خود نشان داد. هیدروژل‌های کوپلیمری دیگر بر پایه مشتقات پلی آکریل برای حذف یون‌های Pb^{2+} توسعه داده شدند [۴۹]. ژل ساخته شده به عنوان پلیمر حساس به حرارت، با تغییر دمای محیط یک تغییر حجم برگشت پذیر از خود نشان می‌دهد. بنابراین، هیدروژل را می‌توان تنظیم کرد تا با تغییر دمای خارجی، یون‌های سرب را در صورت نیاز جذب و آزاد کند. مکانیسم انتشار یون سرب بر اساس کوچک شدن هیدروژل بالاتر از دمای محلول بحرانی پایین (LCST) توضیح داده شد. این مکانیسم به عنوان تغییر پیکربندی شبکه‌های کوپلیمری "کشش-انقباض" نامیده می‌شود که با تغییر دمای محیط ایجاد می‌شود (شکل ۴). کاربرد این ماده این بود که به عنوان جاذب برای حذف سرب از محلول‌های آبی استفاده می‌شد و سپس به راحتی یون‌های سرب جذب شده را به عنوان پاسخی به محرک‌های خارجی آزاد می‌کرد.

بیشتر از دانه‌های CS-GLA بود. کارآمدی موثر دانه‌های CS/PAA-GLA بر حذف Cu^{2+} ناشی از این واقعیت است که تشکیل کربوکسیلات‌های دوشاخه با یون‌های فلزی برای گروه‌های کربوکسیل برای سهل الحصول هستند. به دلیل واجذب موثر Cu^{2+} از دانه‌های هیدروژل هیبریدی در pH کمتر از ۴ و استحکام مکانیکی بهبود یافته، ظرفیت جذب دانه‌های احیا شده تا شش چرخه هیچ کاهش نداشت.

جدول ۱- ظرفیت جذب مقایسه ای برخی از هیدروژل‌ها برای یون

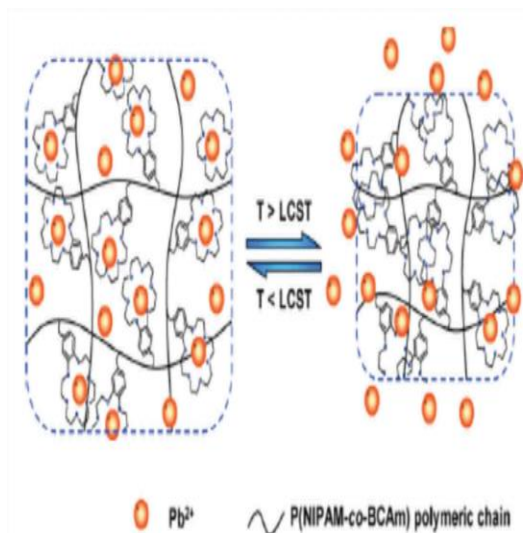
های مس (II)

S. No.	Hydrogel	Maximum absorption for Cu^{2+} ions (mg g^{-1})
1	Chitosan-CMC hydrogel	170
2	Starch-g-poly (acrylic acid) sodium humate	177
3	Polycarboxylate starch based hydrogel	128.26
4	Polyacrylic acid hydrogel With linker glutaraldehyde (GLA)	120.27
	Without Linker GLA	66.27
5	Cellulose graft polyacrylamide hydroxyapatite	175

جذب تعادل تجربی (II) Cu روی دانه‌های CS-GLA و CS/PAA-GLA به ترتیب ۶۶/۲۷ و ۱۲۰/۲۷ میلی‌گرم بر گرم بود. هیدروژل‌های متخلخل یکنواختی [۵۵] بر پایه N-وینیل ایمیدازول برای جذب Pb^{2+} سنتز شد. پژوهش‌گران این پروژه ایمیدازول را به‌عنوان کلات کننده یون فلزی انتخاب می‌کنند زیرا پلیمرهای دارای لیگاند‌های کمپلکسی حاوی نیتروژن، ظرفیت جذب بالایی برای کاتیون‌های فلزی چند ظرفیتی نشان می‌دهند که دلیل آن میل ترکیبی قوی بین اتم نیتروژن و کاتیون‌های فلز است. ضمن بررسی تأثیر pH محیط، میزان جذب در اثر pH نیز مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش‌های جذب در محدوده pH برابر ۲ الی ۵ انجام شد. pH محیط دو نوع تأثیر بر جذب فلز دارد: تأثیر بر حلالیت و

هیومات (St-g-PAA/SH) برای جذب Cu^{2+} از محلول آبی تهیه شد [۵۲]. گزارش شد که این هیدروژل ظرفیت جذب بالاتری را در محدوده pH ۷/۵ نشان می‌دهد. نتایج طیف FTIR هیدروژل‌ها قبل و بعد از جذب یون‌های Cu^{2+} نشان داد که کمپلکس‌سازی مکانیسم اصلی جذب است. ایزوترم جذب با مدل لانگمویر مطابقت داشت. ظرفیت جذب هیدروژل سنتز شده با جاذب دیگر برای حذف یون مس مقایسه شد. نتایج به وضوح مزیت این ماده را نسبت به مواد دیگر نشان می‌دهد. ظرفیت جذب برای یون Cu^{2+} گزارش شده ۱۷۷/۹ میلی‌گرم بر گرم است. در مقایسه با برخی دیگر از هیدروژل‌های بر پایه پلیمرهای طبیعی (جدول ۱)، ظرفیت پلیمرهای طبیعی برای جذب یون‌های فلزی بیشتر است. ممکن است به دلیل تعداد فراوان سایت فعال موجود برای تعامل باشد. در مرجع [۵۳] تهیه هیدروژل‌های بر پایه نشاسته پلی کربوکسیلاته به عنوان جاذب Cu^{2+} گزارش شد. مطالعات نشان داد که جذب Cu^{2+} به ساختار هیدروژل و محرک‌های خارجی بستگی دارد. هیدروژل تهیه شده از نشاسته اکسید شده بالاترین جذب را در بین تمام این سری از نشاسته‌های کاربردی نشان داد. داده‌های جذب تطابق خوبی با ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیخ نشان دادند. نویسندگان طیف FTIR هیدروژل‌های یونی را گزارش کردند، که تأیید کرد هیدروژل‌های جذب Cu^{2+} با کیلاسیون یون‌های Cu^{2+} با گروه‌های CO_2H و $\text{C}=\text{O}$ یا OH - هیدروژل رخ داده‌اند. حداکثر ظرفیت جذب ۱۲۸/۲۶ میلی‌گرم در ۲ ساعت در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد و ۵۰ ppm از یون‌های Cu^{2+} به دست آمده است. در پژوهش دیگری [۵۴] از گلو تار آلدئید (GLA) برای تهیه یک مرحله-ای دانه‌های هیدروژل بر پایه آمیزه پلی آکرلیک اسید (PAA) و کیتوسان (CS) استفاده شد. برای مقایسه، دانه‌های CS-GLA بدون PAA نیز تهیه شده است. دانه‌های CS/PAA دارای پیوند عرضی با GLA پایداری بهتری در محلول‌های با pH پایین تر و استحکام مکانیکی بالاتری نسبت به دانه‌های CS-GLA بدون PAA داشتند. علاوه بر این، ظرفیت جذب دانه‌های CS/PAA-GLA برای یون‌های مس

Zn^{2+} از محلول های آبی استفاده شده است. اثرات مقادیر AA، شبکه ساز، pH و غلظت اولیه یون فلزی بر ظرفیت جذب مورد مطالعه قرار گرفته است. جذب تعادلی در ۶۰ دقیقه و ظرفیت جذب Pb^{2+} ، Cd^{2+} و Zn^{2+} به ترتیب ۸۵۹، ۴۹۵ و ۲۷۴ میلی گرم بر گرم گزارش شده است. رفتار ژل های ساخته شده از کوپلیمریزاسیون پیوندی آکریلیک اسید (AA) و همی سلولز غنی از زایلان نسبت به جذب یون های فلزی برگشت پذیر بوده و می تواند به راحتی برای دفعات متعددی جهت مطالعات جذب/واجذب به کار گرفته شود. ظرفیت های جذب تمایل قابل توجهی با افزایش pH نشان داده است. کاهش جذب در مقادیر pH پایین (کمتر از ۴/۵) به تبدیل گروه های COO^- به $COOH$ نسبت داده شده است. بنابراین باعث کاهش توانایی آنها در اتصال یون های باردار مثبت می شود. با این حال، در مقادیر pH بالاتر، $COOH$ پروتون از دست داده و تبدیل به یون منفی می شوند و از این رو لیگاندهای دارای بار منفی به راحتی فلزات با بار مثبت را جذب می کنند. در مقایسه با سایر هیدروژل ها، همی سلولز غنی از زایلان شبکه ای شده با AA ظرفیت جذب بالایی برای یون Pb^{2+} از خود نشان می دهد [۵۹] (جدول ۲).



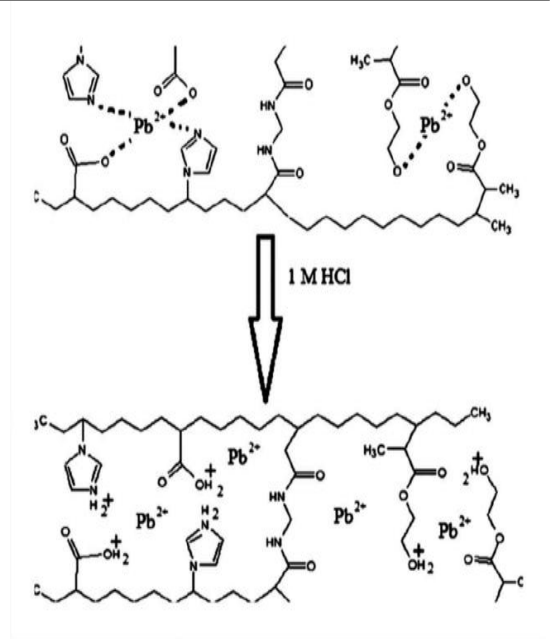
شکل ۴: جذب و آزادسازی یون های سرب در پاسخ به تغییر دما.

گونه زایی یون فلز در محلول آبی و بار کلی لیگاند جاذب. حداکثر ظرفیت جذب در pH برابر ۵/۴ بود. حداکثر ظرفیت جذب برای Pb^{2+} با استفاده از هیدروژل برابر با ۳۰/۳۸ میلی گرم بر گرم تعیین شد. مکانیسم جذب سرب بر اساس مکانیسمی که در شکل ۵ آورده شده است بسیار ماهرانه توضیح داده شده است. یک هیدروژل پلی الکترولیتی سوپرجاذب بر پایه پلی (اتیلن گلیکول) -۲۰۰ و آکرلیل کلراید به منظور حذف فلزات سمی طراحی و سنتز شد [۵۶]. جذب یون فلزی (سرب، نیکل، مس و آهن) به عنوان تابعی از pH و دما مورد مطالعه قرار گرفت. بالاترین ظرفیت جذب برای Pb^{2+} و به ترتیب برای یونهای Ni^{2+} ، Cu^{2+} و Fe^{2+} بود. در این پژوهش توانایی کیلیت بالا، به ویژه برای Pb^{2+} تا ثابت پایداری بالای کمپلکس سرب با اسید کربوکسیلیک در کل سری فلزات واسطه توضیح داده شده است. اهمیت هیدروژل با بازیابی بالای آن (بیشتر از ۹۷٪) که برای تمام یون های فلزی با اسید کلریدریک یک نرمال به عنوان عامل شست و شو به دست می آید، روز به روز بیشتر هم می شود. اولین بار گزارش شد که هیدروژل های بر پایه ۴-وینیل پیریدین (VP) با ۲-هیدروکسی اتیل متاکریلات (HEMA) و کامپوزیت های مغناطیسی براب حذف یون های فلزات خاکی کمیاب با استفاده تهیه و تست شد [۵۷]. هیدروژل سنتز شده برای حذف UO^{2+} و Th^{4+} از محیط های آبی مورد استفاده قرار گرفت، زیرا 4-VP یک ماده جالبی است که می تواند با اتم نیتروژن خود با یون های فلزی کمپلکس شود و بیشتر برای ایجاد بار و گروه های آنگریز به کار رود و علاوه بر این می تواند به آسانی پلیمریزه شود. مکانیسم پیشنهادی جذب اورانیوم در شکل ۶ نشان داده شده است. پیریدین دارای توانایی قوی برای تشکیل یون کمپلکس است که منجر به برهمکنش قوی یون های اورانیوم با هیدروژل می شود. یک سیستم هیدروژل زیست جاذب متخلخل جدید گزارش شده است [۵۸] که با پیوند کوپلیمریزاسیون پیوندی آکریلیک اسید (AA) و همی سلولز غنی از زایلان به دست آمده و با موفقیت از آن برای جذب فلزات سنگین (Pb^{2+} ، Cd^{2+} و

جدول ۲: ظرفیت جذب مقایسه ای برخی هیدروژل‌ها برای یون‌های

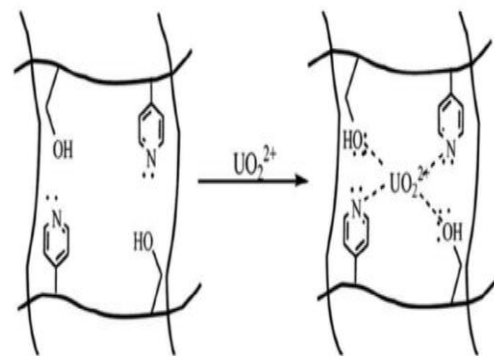
سرب (II)

S. No.	Hydrogel	Absorption Capacity For Pb ²⁺ (mg g ⁻¹)
1	Acrylic acid and Xylan-rich Hemicelluloses	859
2	Hydroxyapatite-polyacrylamide	209
3	Chitosan/magnetite composite beads	63.33
4	Carrageenan/AA hydrogel	202.0
5	4-Vinylpyridine-grafted poly (acrylic acid) hydrogels	117.9
6	Chitosan/magnetite composite beads	63.33



شکل ۵: نمایش تصویری جذب سرب

مشخص شده که که هیدروژل به جذب فلزات به ترتیب Zn²⁺ > Mn²⁺ > Pb²⁺ > Cd²⁺ حساس است. مطالعه برخی خواص این جاذب مانند قابلیت تورم، ظرفیت جذب و بازیابی فلز در پژوهش مذکور انجام شده است. این جاذب برای جذب فلزات سنگین از آبهای رودخانه اورونتس استفاده شد. محققان پیشنهاد کرده‌اند که هیدروژل DEAE-D/ECH می‌تواند برای حذف مواد شیمیایی در محیط زیست و رهاسازی کنترل شده کودها و آفت کش‌ها در منطقه کشاورزی نیز مورد استفاده قرار گیرد و تضمین کند که جاذب بالقوه ای برای تصفیه آلودگی یون‌های فلزات سنگین (Zn²⁺, Mn²⁺ و Pb²⁺) در فاضلاب و پساب آبی باشد. هیدروژل کامپوزیتی چاپ شده یونی (قالب یونی) Cu²⁺-(ICH)Cu²⁺ با خواص اصلاح شده، مانند ویسکوالاستیسیته و استحکام مکانیکی تهیه [۶۲] و مشخص شده است که این هیدروژل‌ها برای جذب یون‌های Cu²⁺ از محلول‌های آبی مناسب هستند. رفتار Cu²⁺-(ICH) وابستگی به pH نشان می‌دهد و بالاترین جذب یون فلزی در pH برابر ۵ رخ می‌دهد. هیدروژل‌های کامپوزیتی چاپ شده مسی پنج برابر انتخاب پذیری بالاتری نسبت به نمونه‌های بدون چاپ و الگو برای یون‌های Cu²⁺ نشان دادند. بنابراین، هیدروژل‌های چاپ شده یونی Cu²⁺



شکل ۶: نمایش تصویری جذب یون اورانیوم

یک سیستم هیدروژل کیتوسان اصلاح شده شیمیایی با پیوندهای عرضی دیان هیدرید پیرولیتیک برای جذب یونهای مس (II) گزارش شده است [۶۰]. این مطالعه نشان می‌دهد که هیدروژل تهیه شده بر پایه کیتوسان اصلاح شده می‌تواند به عنوان یک جاذب زیستی کارآمد برای حذف یون‌های مس از فاضلاب استفاده شود. یک هیدروژل دیگری از دی‌اتیل آمینو اتیل دکستران پیوند شده عرضی با اپی کلروهیدرین (DEAE-D/ECH) از طریق واکنش زنجیرهای شاخه‌ای بین مولکولی سنتز شده است [۶۱].

دفع زیادی استفاده کرد. این سیستم ظرفیت جذب بسیار بالایی نسبت به یون‌های Zn^{2+} ، Fe^{3+} ، Cd^{2+} و Cs^{+} از خود نشان داد. گروه دیگری از محققین [۶۶] با استفاده از کوپلیمریزاسیون پیوندی هیدروژل‌های پلی آکریلیک اسید/نشاسته ساختند و برای بدست آوردن هیدروژل سه بعدی از شبکه سازی از طریق اصلاح با اپی کلروهیدرین استفاده کردند. این هیدروژل دارای پیوندهای عرضی با موفقیت برای حذف یون‌های کادمیوم از محلول‌های آبی در فرآیند جذب استفاده شد. سنتز یک جفت هیدروژل زیست سازگار اصلاح شده بر پایه کیتوسین نیز گزارش شده است [۶۷]. محققان این هیدروژل را از طریق واکنش کیتوسین با ۴،۴-دی فرمیل-دیفنوکسی اتان یا ۴،۴-دی فرمیل-۲،۲-دی متوکسی-دیفنوکسی اتان تحت محیط‌های واکنشی متفاوت سنتز کردند. به هیدروژل‌ها اجازه داده شد تا با فلزات مختلف تحت شرایط pH مختلف واکنش دهند. این مطالعه نشان داد که جذب یون‌های فلزی یون‌های Hg^{2+} ، Zn^{2+} ، Co^{2+} ، Cu^{2+} و Pb^{2+} به pH حساس است. یکی از این جفت هیدروژل‌ها بیشترین حساسیت را برای یون Hg^{2+} در pH برابر ۵ نشان داد. یک هیدروژل مغناطیسی توسط Fe_3O_4 -پلی (-) L-سیستین/۲-هیدروکسی اتیل آکریلات (Fe_3O_4 -P(Cys/HEA)) سنتز و با موفقیت برای حذف Pb^{2+} ، Cd^{2+} ، Ni^{2+} و Cu^{2+} از محلول‌های آبی استفاده شد [۶۸]. مطالعات FT-IR نشان داد که هیدروژل کوپلیمری از ۲-هیدروکسی اتیل آکریلات و L-سیستین به دلیل وجود گروه‌های $-NH_2$ و $-SH$ است. این هیدروژل مغناطیسی اصلاح شده توسط سولفیدریل برای جذب یون فلزات سنگین تحت شرایط متغیر pH، دما، غلظت اولیه فلز سنگین، زمان تماس و محلول‌های فلزات سنگین، رفتار حساس به pH را نشان می‌دهد اما تحت تأثیر دما قرار نمی‌گیرد و فرآیند جذب از معادله سرعت شبه درجه دوم در برازش جذب تک لایه لانگمویر پیروی می‌کند. در این پژوهش نشان داده شده است که با استفاده از طیف‌سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس، اتصال یون‌های فلزی به هیدروژل مغناطیسی به دنبال واکنش

یک سیستم جذب بسیار کارآمد به ویژه برای یون Cu^{2+} می‌باشد. یک هیدروژل جدید دیگر از پلی (هیدروکسی اتیل متاکریلات/مالثیمیک اسید) (p(HEA/MALA)) تهیه کردند که در حذف یون‌های فلزی مانند یون‌های Ni^{2+} ، Cd^{2+} ، Pb^{2+} و Cu^{2+} از محلول‌های آبی مؤثر است [۶۳]. سینتیک جذب یون‌های Ni^{2+} ، Cd^{2+} ، Pb^{2+} و Cu^{2+} به p(HEA/MALA) از مدل سینتیک شبه مرتبه دوم و نرخ جذب یون‌ها از ترتیب Ni^{2+} ، Cd^{2+} ، Pb^{2+} و Cu^{2+} پیروی کردند. طیف XPS این هیدروژل با و بدون یون‌های فلزی کلات نشان داد که یون‌های Ni^{2+} ، Cd^{2+} ، Pb^{2+} و Cu^{2+} از طریق کیلاسیون گروه‌های $-NH_2$ و تبادل یونی گروه‌های $-COOH$ جذب شده‌اند. با توجه به نتایج جذب رقابتی، اولویت جذب چند جزئی یون‌ها بدین ترتیب بود: Cu^{2+} ، Pb^{2+} ، Ni^{2+} و Cd^{2+} بود. مطالعات pH نشان داد که شرایط خارجی نقش مهمی در جذب یون‌های فلزی دارد. پژوهشی [۶۴] یک هیدروژل کامپوزیت از سلولز دارای شاخه‌های پیوندی پلی آکریل آمید/هیدروکسی آپاتیت گزارش کرده که در جذب یون‌های فلزی از محلول‌های آبی آنها بسیار مؤثر است. این اثر بر روی یون Cu^{2+} مطالعه شده است. اثرات زمان، pH و غلظت اولیه محلول Cu^{2+} بر جذب و همچنین برخی از پارامترهای ترمودینامیکی مورد بررسی قرار گرفته است. حداکثر ظرفیت جذب ۱۷۵ میلی‌گرم بر گرم هیدروژل کامپوزیتی خشک بود. پژوهشگران دیگری [۶۵] از یک رویکرد جدید در تهیه هیدروژل جذب کننده یون فلزی استفاده کردند. آنها یک اکسیداسیون به واسطه کاتالیزور TEMPO (رادیکال نیتروکسی اکسیداسیون را با هیپوکلریت/برمید کاتالیزه می‌کند) بر روی هیدروژل سلولز تهیه شده به کمک حلال اوره / LiOH انجام دادند. آنها با موفقیت گروه کربوکسیلیک را به سطح هیدروژل منتقل کردند بدون اینکه به خواص ساختاری و نانومتخلخل آن آسیبی وارد شود. ثابت شد که این سیستم در جذب یون مس (II) بسیار مؤثر است و مشخص شد که دارای اتصال برگشت پذیر است. این ژل را می‌توان برای چرخه‌های جذب

نویسندگان ادعا کردند که حذف اساساً تحت تأثیر نفوذ آب به هیدروژل است که فلزات سنگین را به ویژه در غیاب سایت‌های قوی برای اتصال، به داخل آن حمل می‌کند. ظرفیت جذب بالای هیدروژل برای حذف آرسنیک با توجه به ماهیت خطرناک یون‌های (V) As بسیار مهم است. هیدروژل‌های دیگری برای حذف یون‌های آرسنیک با ظرفیت جذب تقریباً مشابه هیدروژل‌های پلی (۳-اگریلامیدوپروپیل) تری متیل آمونیوم کلراید یا پایین تر [۷۲-۷۵] سنتز شده اند (جدول ۳).

کیتوسان پیوند شده با سوکسینیل سنتز شد [۷۶] و کاربرد آن برای حذف همزمان روی و رنگ کاتیونی در نظر گرفته شد. اصلاح کیتوسان با پیوند گروه‌های کربوکسیلیک سوکسینیک هیدرید بر روی زنجیره اصلی کیتوسان انجام شد. مطالعات pH تأیید کرد که pH بهینه برای جذب رنگ و همچنین روی برابر با ۵ است. ظرفیت جذب قبل و بعد از پیوند زنی باعث بهبود جذب رنگ و همچنین افزایش جذب روی با افزایش پیوند سوکسینیل بر روی زنجیره‌های اصلی پلیمر شد.

ظرفیت جذب نیز تقریباً تا ۴۰ سیکل یکسان باقی مانده است و بنابراین قابلیت استفاده مجدد هیدروژل‌های سنتز شده نیز وجود داشته است. هیدروژلی از اسید-نشاسته ساگو کربوکسیله برای حذف یون‌های فلزی دو ظرفیتی مانند مس، سرب و کادمیوم از محلول‌های آبی تهیه شد [۷۷]. نشاسته ساگو یک پلیمر زیستی است که برای اهداف مختلف استفاده می‌شود.

در مرجع مذکور از این ماده به عنوان یک ماده سازگار با محیط زیست برای هدف جذب استفاده شده است و با تکنیک‌های مختلفی مانند تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز حرارتی (TGA) مورد شناسایی قرار گرفته است.

دو گانه انجام می‌شود: یکی کیلاسیون و دیگری تبادل یونی بین گروه‌های عاملی و یون‌های فلزی. علاوه بر این، راندمان بازیافت (Cys/HEA) با $Fe_3O_4.P$ استفاده از ۰/۱ مولار اتیلن دی آمین تترااستیک اسید ۹۰٪ بود. یک هیدروژل هیبریدی جدید از آتاپولزیت/پلی (اسید اکریلیک-کو-اگریلامید) [ATP/P(AA-AM)] با استحکام مکانیکی بالا از طریق کوپلیمریزاسیون سوسپانسیون معکوس AA و آکریل آمید (AM) و آتاپولزیت (MF-ATP) به عنوان شبکه ساز ساخته شد [۶۹]. هیدروژل‌های ATP/P(AA-AM) نسبت به جذب یون‌های فلزی به ویژه Pb^{2+} و Cu^{2+} حساس هستند و انتخابی عمل می‌کنند.

ژل‌ها در چرخه‌های متعدد جذب/واحد چند بار مورد استفاده مجدد قرار گرفتند. هیدروژل‌های بر پایه همی سلولز سنتز شد و کاربرد آن‌ها برای حذف یون‌های آرسنیک و کروم از فاضلاب مورد مطالعه قرار گرفتند [۷۰]. گزارش شده است که هر دو یون در مقادیر قابل توجهی جذب هیدروژل‌ها شدند و جذب یون‌های کروم در pHهای ۳ و ۹ دارای بیشترین مقدار بوده است، در حالی که یون‌های As در pH برابر ۹ (در مقایسه با مقادیر pH اسیدی) بیشتر جذب شدند.

نویسندگان تغییرات در ظرفیت جذب را در مقادیر مختلف pH برای As و Cr را به تغییر ماهیت یون‌های فلزی در مقادیر مختلف pH نسبت دادند. نویسندگان ادعا کردند که هیدروژل‌های بر پایه زیستی برای صنایع معدنی به‌عنوان یک ماده پایدار برای تصفیه فاضلاب‌های بسیار آلوده آن‌ها بسیار مورد توجه هستند. هیدروژل‌های پلی (۳-اگریلامیدوپروپیل) تری متیل آمونیوم کلراید برای حذف (V) As تهیه و سنتز شد [۷۱].

همانطور که یون‌های (V) در صنعت یافت می‌شوند و می‌توانند در محیط و بافت‌ها انباشته شوند و باعث بیماری‌ها و اختلالات مختلف در موجودات زنده شوند. هیدروژل سنتز شده ظرفیت بسیار خوبی برای حذف (V) As با راندمان حذف تقریباً ۹۹/۷٪ از خود نشان می‌دهد.

جاذب، زمان تماس و غلظت خوراک اولیه و همچنین خواص مربوط به احیاء بررسی شده است. حداکثر راندمان حذف در pH برابر با ۶ به دست آمده است. در pH پایین، گروه‌های اسیدی هیدروژل عمدتاً به شکل غیر یونیزه هستند و هیچ برهم‌کنشی بین این گروه‌ها و یون‌های فلزی رخ نمی‌دهد. با افزایش pH از ۲ به ۶، پروتون زدایی گروه‌های اسیدی احتمال برهم‌کنش بین گروه‌های یونی هیدروژل و یون‌های فلز را افزایش می‌دهد. با این حال، pH بالاتر از ۶ رسوب فلزات رخ می‌دهد، بنابراین pH مناسبی که در آن اندازه‌گیری جذب انجام شد، همین مقدار ۶ بود [۸۰]. یک مطالعه جامع بر روی یک هیدروژل سوپرجاذب جدید ساخته شده از آکرلیک اسید، آلژینات سدیم و هیومات سدیم (AAC/NaAlg/SH) انجام شد [۸۱]. این سوپرجاذب‌های سنتز شده برای جذب مولکول‌های رنگ متیلن بلو (MB)، مولکول‌های رنگ کریستال ویولت (CV) و یون‌های $\text{Cu}^{2+}/\text{Pb}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ استفاده شدند. اثرات پارامترهای تجربی مختلف، مانند زمان تماس، غلظت و غلظت فلزات/رنگ اولیه بر روی فرآیند جذب مورد بررسی قرار گرفت. اخیراً، هیدروژل مغناطیسی [۸۲] بر اساس ژل شدن مخلوط کربوکسی متیل نشاسته-گرافت-پلی وینیل لیمیدازول، پلی (وینیل الکل) و Fe_3O_4 در اسید بوریک ساخته شد و برای حذف رنگ‌ها و یون‌های فلزات مورد بررسی قرار گرفت. Pb^{2+} ، Cu^{2+} و Cd^{2+} توسط این هیدروژل حذف شدند. جذب تعادلی یک رنگ کاتیونی، CV و یک رنگ آزو آنیونی، سرخ کنگو (CV) نیز مورد مطالعه قرار گرفت و مشخص شد که از مدل جذب از لانگمویر پیروی می‌کند. ویژگی اضافی ژل حساسیت مغناطیسی آن به دلیل ادغام نانوذرات Fe_3O_4 بود. حداکثر ظرفیت جذب ۹۵/۵۸ میلی گرم بر گرم برای یون‌های Cd^{2+} به دست آمد.

نتیجه‌گیری

آلودگی شیمیایی آب توسط فلزات سنگین یک مشکل زیست محیطی جدی به دلیل سمیت بالقوه آنها برای انسان است. توسعه فن آوری‌هایی که می‌تواند آلاینده‌های سمی

جدول ۳- ظرفیت جذب مقایسه‌ای برخی از هیدروژل‌ها برای یون‌های

As (V)		
S. No.	Materials	Adsorption Capacity of As (V) (mg g^{-1})
1	Poly(3-acrylamidopropyl) trimethylammonium chloride hydrogels	97.0
2	Nano p(4-vinylpyridine)-based hydrogels	95.0
3	Iron-PVA hydrogel microspheres	99.4
4	Fe (III)-doped alginate gels	94%
5	Chitosan/ $\text{Cu}(\text{OH})_2$ and chitosan/ CuO composite	>95

اثر دما، زمان تماس، مقدار نمونه، غلظت اولیه محلول فلز و دمای واکنش برای یافتن مناسب‌ترین شرایط برای حداکثر جذب یون‌های فلزی نیز بررسی شده است. هیدروژل پلی آکرلیک اسید دارای پیوندهای شاخه‌ای لیگنین با ظرفیت جذب بالا برای یون‌های سرب که یک آلاینده بالقوه و سمی در فاضلاب صنایع باتری است، سنتز شد [۷۸]. این مطالعه ظرفیت جذب بالای یون‌های Pb^{2+} را به مقدار ۲۳۵ میلی گرم در گرم را نشان داده که نسبتاً بهتر است. سنتز هیدروژل آکریل آمید/کروتونیک اسید نیز برای جذب انتخابی یون‌های فلزی بسیار سمی Hg^{2+} گزارش شده است [۷۹]. از آنجایی که ترکیبات آمیدی به آسانی با یون‌های جیوه در شرایط عادی واکنش می‌دهند و ترکیبات مونوآمیدو-جیوه یا دی آمیدو-جیوه می‌دهند. اعتقاد بر این است که پیوند جیوه-آمید بیشتر کووالانسی است تا کوئوردیناسیونی. گروه‌های آمید در آکریل آمید دارای پیوند جیوه منحصر به فرد با گزینش پذیری بسیار بالا هستند. بر اساس این اصل کلیدی، نویسنده این پژوهش پیش‌بینی کرده است که هیدروژل‌های بر پایه پلی آکریل آمید سنتز شوند و به‌طور انتخابی برای یون‌های Hg^{2+} استفاده شوند. هیدروژل دیگری بر پایه صمغ کتیرا/گرافن اکسید تهیه شد و برای جذب Pb^{2+} ، Cd^{2+} و Ag^{3+} مورد بررسی قرار گرفت. حداکثر ظرفیت جذب برای Pb^{2+} ، Cd^{2+} و Ag^{3+} به ترتیب ۱۴۲/۵۰، ۱۱۲/۵۰ و ۱۳۲/۱۲ میلی گرم در گرم بود. همچنین تأثیر pH، دوز

- [7] Gang, R.M.; Li, M.; Yang, C.; Sun, Y.Z.; Chen, J., 2005, Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption onto peanut hull. *Journal Hazardous Materials*, 121: 250.
- [8] Gupta, V.K.; Carrott, P.J.M.; Ribeiro, C.; Suhas, M.M.L., 2009, Low cost adsorbents: growing approach to wastewater treatment-A review. *Critical Reviews in Environment AI Science and Technology*, 39: 842.
- [9] Wang, J.; Juan, L., 2015, One-pot synthesis of IPN hydrogels with enhanced mechanical strength for synergistic adsorption of basic dyes. *Soft Materials*, 13: 160–166. doi:10.1080/1539445X.2015.1047957.
- [10] Annadurai, G.; Juang, R.S.; Lee, D.J., 2002, Use of cellulose-based waste for adsorption of dyes from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 92: 263. doi:10.1016/S0304-3894(02)00017-1.
- [11] Arami, M.; Limaee, N.Y.; Mahmodi, N.M., 2006, Investigation on the adsorption capability of egg shell membrane towards model textile dyes. *Chemosphere*, 65: 1999. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.04.056.
- [12] Talarposhti, A.M.; Donnelly, T.; Anderson, G.K., 2001, Color removal from a simulated dye wastewater using a two-phase anaerobic packed bed reactor. *Water Research*, 35: 425. doi:10.1016/S0043-1354(00)00280-3.
- [13] Kadirvelu, K.; Palanival, M.; Kalpana, R.; Rajeswari, S., 2007, Activated carbon from an agricultural byproduct for the treatment of dyeing industry wastewater. *Bioresource Technology*, 74: 263. doi:10.1016/S0960-8524(00)00013-4.
- [14] Meshko, V.; Markovska, L.; Minchev, M.; Rodrigues, A. E., 2001, Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite. *Water Research*, 35: 3357. doi:10.1016/S0043-1354(01)00056-2.
- [15] Vengris, T.; Binkien, R.; Sveikauskait, A.N., 2001, copper and zinc removal from waste water by a modified clay sorbent. *Applied Clay Science*, 18: 183. doi:10.1016/S0169-1317(00)00036-3.
- [16] Syed, A.N.; Shalla, A.H.; Ganai, A.S.; Kahan, A.M., 2007, Synthesis, Characterization and analytical application of cation exchangers; Titanium (IV) molybdosilicate. *Colloid and Surfaces an Engineering Aspect*, 302: 2413.
- [17] Sen, A.; Pereira, H.; Olivella, M.A.; Villaescusa, I., 2015, Heavy metals removal in aqueous environments using bark as a biosorbent. *Int. Journal Environment Sciences Technological*, 12: 391.
- [18] Babel, S.; Kurniawan, T.A., 2003, Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 97: 219. doi:10.1016/S0304-3894(02)00263-7.
- [19] Nair, V.; Panigrahy, A.; Vinu, R., 2014, Development of Novel Chitosan-Lignin Composites for Adsorption of Dyes and Metal Ions from Wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 254: 491. doi:10.1016/j.cej.2014.05.045.
- [20] Wang, J.; Chen, C., 2014, Chitosan-based biosorbents: modification and application for biosorption of heavy metals and radionuclides. *Bioresource Technology*, 160: 129. doi:10.1016/j.biortech.2013.12.110.
- [21] Nabi, S.A.; Shalla, A.H., 2009, Synthesis, characterization and analytical application of hybrid; Acrylamide zirconium (IV) arsenate a cation exchanger, effect of dielectric constant on distribution coefficient of metal ions. *Chemical Engineering Journal*, 254: 657. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.07.011.
- [22] Shahadat, M.; Shalla, A.H.; Raieisi, A.S., 2012, Synthesis, Characterization, and Sorption Behavior of a Novel Composite Cation Exchange Adsorbent. *Industrial Engineering Chemical Researcher*, 51(47): 15525. doi:10.1021/ie3014555.
- [23] Flory, P.J., 1953, *Principle of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca Ny.
- [24] Anseth, K., C. Bowman, and L. Brannon-Peppas, Mechanical properties of hydrogels and their experimental determination. *Biomaterial*, 1996.17:p. 1647-1657, doi: 10.1016/0142-9612(96)87644 7.
- [25] Jian, Tang., Takuya Katashima., Xiang Li., Yoshiro Mitsukami, Yuki Yokoyama, Naoyuki Sakumichi, Ung-il Chung., 2020, Mitsuhiro Shibayama, and Takamasa Sakai,

موجود در فاضلاب را به طور موثر و کارآمد حذف کند نیاز به زمان دارد. جذب روی پلیمرها و هیدروژل‌ها ارزان تر و روش‌های رایج برای حذف آلاینده‌ها از فاضلاب است. بازیافت هیدروژل‌ها و کمترین احتمال باقی مانده های سمی این تکنیک را از نظر اقتصادی مهم و از نظر تجاری قابل دوام می‌کند. علاقه فزاینده‌ای به سنتز جاذب‌های ارزان قیمت جدید مورد استفاده در تصفیه فاضلاب وجود دارد و در این بررسی هیدروژل‌های مختلف توسط محققان مختلف برای حذف یون‌های فلزی استفاده شده است. علاوه بر این، برای افزایش ظرفیت جذب نانولوله‌ها، نانوذرات مغناطیسی و اکسید گرافن برای بهبود کارایی هیدروژل‌ها ترکیب شده اند. این مواد برای افزایش استحکام مکانیکی و ارائه عملکردهای اضافی برای برهمکنش یون‌های فلزی با جاذب استفاده شده‌اند. استحکام مکانیکی عامل مهمی برای استفاده از هیدروژل برای کاربرد در تصفیه فاضلاب در حذف رنگ‌ها، یون‌های فلزی و هیدروکربن‌های پلی آروماتیک است. بنابراین در آینده، فرصت زیادی برای سنتز هیدروژل با ترکیب مواد اضافی با سطح ویژه بالاتر برای افزایش استحکام مکانیکی و خواص جذب وجود خواهد داشت.

منابع

- [1] Deng, K.; Long, T.; Zhao, H.; Zhu, L.; Chen, J., 2012, Application of Porous N-Methylimidazolium Strongly Basic Anion Exchange Resins on Cr (VI) Adsorption from Electroplating wastewater. *Separation Science and Technology*, 47: 256. doi:10.1080/01496395.2011.622331.
- [2] Guven, O.; Ben, M.; Karadag, E.; Saraydin, D., 1999, A review on the radiation synthesis of copolymeric hydrogels for adsorption and separation purposes. *Radiation Physics and Chemistry*, 56: 381. doi:10.1016/S0969-806X(99)00326-6.
- [3] Zhao, S.; Zhou, F.; Cao, L.; Li, M.; Zuo, D.; Liu, H., 2012, Removal of anionic dyes from aqueous solutions by adsorption of chitosan-based semi-IPN hydrogel composites. *Composites Part B: Engineering*, 43: 1578. doi:10.1016/j.compositesb.2012.01.015.
- [4] Kavianinia, I.; Plieger, P.G.; Kandile, N.G.; Harding, D. R.K., 2012, Fixed-bed column studies on a modified chitosan hydrogel for detoxification of aqueous solutions from copper (II). *Carbohydrate Polymers*, 87: 893.
- [5] Kesenci, K.; Say, R.; Denizli, A., 2002, Removal of heavy metal ions from water by using poly (ethyleneglycoldimethacrylate-co-acrylamide) beads. *European Polymer Journal*, 38: 1448. doi:10.1016/S0014-3057(01) 00311-1.
- [6] Essawy, H.A.; Ibrahim, H.S., 2004, Synthesis and characterization of poly (vinylpyrrolidone-co-methylacrylate) hydrogel for removal and recovery of heavy metal ions from wastewater. *Reactive and Functional Polymers*, 61:432. doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2004.08.003.

- [42] Lee, K.Y.; Rowley, J.A.; Eiselt, P.; Moy, E.M.; Bouhadir, K. H.; Mooney, D.J., 2000, Controlling Mechanical and Swelling Properties of Alginate Hydrogels Independently by Cross-Linker Type and Cross-Linking Density. *Macromolecules*, 33(11): 4291. doi:10.1021/ma9921347.
- [43] Vallés, E.; Durando, D.; Katime, I.; Mendizábal, E.; Puig, J.E., 2000, Equilibrium swelling and mechanical properties of hydrogels of acrylamide and itaconic acid or its esters. *Polymer Bulletin*, 44: 109. doi:10.1007/s002890050580
- [44] Herman, S.R.; Oréfice, L.; Mansur, A.P., 2004, Characterization of poly(vinyl alcohol)/poly (ethylene glycol) hydrogels and PVA-derived hybrids by smallangle X-ray scattering and FTIR spectroscopy. *Polymers*, 45(21): 7193. doi:10.1016/j.polymer.2004.08.036.
- [45] Horia, M.; El-Din, N.; Manal, F.; Taleb, A.; El-Naggar, A.W.M., 2008, Metal sorption and swelling characters of acrylic acid and sodium alginate based hydrogels synthesized by gamma irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 266: 2607. doi:10.1016/j.nimb.2008.03.215.
- [46] Zhao, L.; Mitomo, H., 2008, Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution onto chitosan Entrapped CM-cellulose hydrogels synthesised by irradiation. *Journal of Applied Polymer Science*, 110: 1388. doi:10.1002/app.28718.
- [47] Hashem, A.; Ahmad, F.; Fahad, R., 2008, Application of some starch hydrogels for the removal of Mercury(II) Ions from aqueous solutions. *Adsorption Science & Technology*, 26: 563. doi:10.1260/026361708788059866.
- [48] Essawy, H.A.; Ibrahim, H.S., 2004, Synthesis and characterisation of (polyvinylpyrrolidone-co-methylacrylate) hydrogel for removal and recovery heavy metal ions from waste water. *Reactive & Functional Polymers*, 61: 421. doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2004.08.003.
- [49] Ju, X.J.; Zhang, S.B.; Zhou, M.Y.; Xie, R.; Yang, L.; Chu, L.Y., 2009, Novel heavy-metal adsorption material: ion-recognition P(NIPAM-co-BCAm) hydrogels for removal of lead(II) ions. *Journal of Hazardous Materials*, 167: 114. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.12.089.
- [50] Selva, C.; Gurdag, G., 2008, Competitive heavy metal removal by Poly(2-(acrylamido)-2-methyl-1-propanesulfonic acid-co-itaconic acid) Hydrogel. *Polym Advancement Technological*, 19: 1209. doi:10.1002/pat.1113.
- [51] Tang, Q.; Sun, X.; Li, Q.; Jihuai, W.; Lin, J., 2009, Synthesis of Polyacrylate/polyethylene glycol interpenetrating network hydrogel and its sorption of heavy metal ions. *Science and Technology of Advanced Materials*, 10: 015002. doi:10.1088/1468-6996/10/1/015002.
- [52] Zheng, Y.; Hua, S.; Wang, A., 2010, Adsorption Behavior of Cu²⁺ from aqueous solutions onto starch- poly(acrylic acid)/sodium humate hydrogels. *Desalination*, 263: 170. doi:10.1016/j.desal.2010.06.054
- [53] Chauhan, K.; Chauhan, G.S.; Ahn, J.H., 2010, Novel polycarboxylated starch-based sorbents for Cu²⁺ ions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49:2548.
- [54] Jie Dai, J.; Yan, H.; Yang, H.; Cheng, R., 2010, Simple method for preparation of chitosan/poly(acrylic acid) blending hydrogel beads and adsorption of Copper(II) from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 165: 240. doi:10.1016/j.cej.2010.09.024.
- [55] Zhang, F.M.; Çubuk, S.; Yetimoğlu, E.K.; Kahraman, M. V., 2011, Uptake of Pb²⁺ Using N-vinyl Imidazole based uniform porous hydrogels. *Separation Science and Technology*, 46: 1984. doi:10.1080/01496395.2011.579080.
- [56] Roy, P.K.; Swami, V.; Kumar, D.; Rajagopal, C., 2011, Removal of toxic metals using Superabsorbent polyelectrolytic hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science*, 122: 2415. doi:10.1002/app.34384.
- [57] Zay, O.; Ekici, S.; Aktas, N.; Sahiner, N., 2011, p(4- vinyl pyridine) hydrogel use for the removal of UO₂²⁺ and Th⁴⁺ from aqueous environments. *Journal of Environmental Management*, 92: 3121. doi:10.1016/j.jenvman.2011.04.005.
- [58] Peng, X.W.; Lin-Xin Zhong, L.X.; Ren, J.L.; Sun, R.C., 2012, Highly effective Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by macroporous xylan-rich Hemicelluloses *Macromolecules* 53 (19),8244-8254, doi: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.macromol.0c01221.
- [26] Lugaio, A.B., S.O. Rogero, and Malmonge, S., 2002, Rheological behaviour of Irradiated wound dressing poly (vinyl pyrrolidone) hydrogels. *Radiation Physics and Chemistry*, 63(3-6): p. 543-546, doi: https://doi.org/10.1016/S0969-806X(01)00551-5.
- [27] Kopecek, J., 2003, Smart and genetically engineered biomaterials and drug Delivery systems. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 20: p. 1-16., doi: https://doi.org/10.1016/s0928-0987(03)00164-7.
- [28] Rogelio Rodriguez-Rodriguez, Hugo Espinosa-Andrews, Cristina Velasquillo-Martinez, Zaira Yunuen Garcia-Carvajal, Composite hydrogels based on gelatin, chitosan and polyvinyl alcohol to biomedical applications: a review,69-2020, doi: https://doi.org/10.1080/00914037.2019.1581780.
- [29] Rachael, H., Schmedlen, Kristyn, S., Masters, Jennifer, L., 2002, West . Photocrosslinkable Polyvinyl Alcohol Hydrogels That Can Be Modified With Cell Adhesion Peptides for Use in Tissue Engineering *Nov:23(22):4325-32*. doi: 10.1016/s0142-9612(02)00177-1.
- [30] Yueyue, D., Yihan, J., Jingtuo, W., Minghui, Z., 2017, Pd Nanoparticles stabilized by a simple Ph-sensitive P(acrylamide-co-acrylic acid) copolymer: A recyclable and highly active Catalyst System in aqueous medium,324, 303-312,(2017) doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.030.
- [31] Geever, L., D. Devine, M. Nugent, J. Kennedy, J. Lyons, and C., 2006, Higginbotham, The synthesis, characterization, phase behaviour and swelling of temperature sensitive physically crosslinked poly(1-vinyl-2-pyrrolidinone)/poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels. *European Polymer Journal*, 42(1): p. 69-80, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2005.09.027.
- [32] Geever, L., D. Devine, M. Nugent, J. Kennedy, J. Lyons, A. Hanley, C., 2006, and Higginbotham, Lower critical solution temperature control and swelling behaviour of physically crosslinked thermosensitive copolymers based on N-isopropylacrylamide. *European Polymer Journal*, 42: p. 2540-2548, doi: 10.3144/expresspolymlett.2011.83.
- [33] Peppas, N., P. Bures, W., Leobandung, and Ichikawa, H., 2000, Hydrogels in pharmaceutical formulations. *European Journal of Pharmaceutical and Biopharmaceutics*. 50: p. 27-46. doi: 10.1016/s0939-6411(00)00090-4.
- [34] Seddiki, N., Aliouche, D., 2013, Synthesis, characterization and rheological behavior of Ph sensitive poly(acrylamide-co-acrylic acid) hydrogels,10,539-547-doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.11.027.
- [35] Hoffman, A.S., 2002, Hydrogels for Biomedical Applications, *Adv. Drug Del. Rev.*, 43, 3-12, doi: https://doi.org/10.1016/j.addr.2012.09.010.
- [36] Pal, K., Banthia, A.K., and Majumdar, D.K., 2009, Polymeric Hydrogels: Characterization and Biomedical Application-A Mini Review, *Des. Monomers Polym.*, 12, 197-220, doi: https://doi.org/10.1163/156855509X436030
- [37] Majid, S., Yomen, A., Mohammad, T., Hany, K., 2018, Environmentally Friendly Chitosan-g-poly(acrylic acid-co-acrylamide)/Ground Basalt Superabsorbent Composite for Agricultural Applications, 26,3937-3948- doi: https://doi.org/10.1007/s10924-018-1269-5.
- [38] Wei-Min Chenga, Xiang-Ming Hua, Yan-Yun Zhao, Ming-Yue Wu, Zun-Xiang Hu and Xing-Teng Yu., 2017, Preparation and swelling properties of poly(acrylic acid-co-acrylamide) composite hydrogels, 17(1): 95-106, doi: 10.1515/epoly-2016-0250.
- [39] Wei, W., Yuan, L., Hu, G., 2008, et al. Monodisperse chitosan microspheres with interesting structures for protein drug delivery. *Advanced Materials*, 20, 2292-2296.
- [40] Hu L, Chu LY, Yang M et al., 2007, Preparation and characterization of novel cationic pH responsive poly (N,N-dimethylamino ethyl methacrylate) microgels. *Journal of Colloid and Interface Science*, 311, 110-117.
- [41] Enas, M.A.: 2015, Hydrogel: preparation, characterization, and applications: A review. *Journal of Advanced Research*, 6: 105. doi:10.1016/j.jare.2014.03.002.

- [73] Santos, A.; De Oliveira, F.W.F.; Silva, F.H.A.; Maria, D. A.; Ardisson, J.D.; Macêdo, W.A.D.A.; Palmieri, H.E.L.; Franco, M.B., 2012, Synthesis and characterization of iron-PVA hydrogel microspheres and their use in the arsenic solution. *Chemical Engineering Journal*, 210: 432–443. (V) removal from aqueous solution. doi:10.1016/j.cej.2012.08.078.
- [74] Mina, J.H.; Hering, J.G., 1998, Arsenate sorption by Fe(III)-doped alginate gels. *Water Research*, 32: 1544–1552. doi:10.1016/S0043-1354(97)00349-7.
- [75] Elwakeel, K.Z.; Guibal, E., 2015, Arsenic(V) sorption using chitosan/Cu(OH)₂ and chitosan/CuO composite sorbents. *Carbohydrate Polymers*, 134: 190–204. doi:10.1016/j.carbpol.2015.07.012.
- [76] Kyzas, G.Z.; Sifaka, I.P.; Konstantinos, P.; Chrissafis, J.; Bikiaris, N.D., 2015, Synthesis and adsorption applications of Succinyl Grafted Chitosan for the simultaneous removal of zinc and cationic dye from binary hazardous mixtures. *Chemical Engineering Journal*, 259: 438. doi:10.1016/j.cej.2014.08.019.
- [77] Basri, S.N.; Zainuddin, N.; Hashim, K.; Yusof, A.N., 2016, Preparation and characterization of irradiated Carboxymethyl sago starch-acid hydrogel and its application as metal scavenger in aqueous solutions. *Carbohydrate Polymers*, 138: 34. doi: 10.1016/j.carbpol.2015.11.028.
- [78] Sun, Y.; Ma, Y.; Fang, G.; Li, S.; Fu, Y., 2016, Synthesis of acid hydrolysis. Lignin-g-poly(acrylic acid)hydrogel composites and adsorption of lead ions. *Bioresources*, 11(3): 5731. doi:10.15376/biores.11.3.5731-5742.
- [79] Saraydin, D.; Yildirim, E.S.; Karadag, E.; Guven, O., 2018, Radiation synthesized acrylamide/Crotonic acid hydrogels for selective Mercury(II) ion adsorption. *Advances in Polymer Technology*, 37(3): 822. doi:10.1002/adv.21725.
- [80] Sahraei, R.; Ghaemy, M., 2017, Synthesis of modified gum tragacanth/graphene oxide composite hydrogel for heavy metal ions removal and preparation of silver nanocomposite for antibacterial activity. *Journal of Carbohydrate Polymers*, 157: 823. doi:10.1016/j.carbpol.2016.11.031.
- [81] Agnihotri, S.; Singhal, R., 2017, Synthesis and Characterization of Novel Poly (Acrylic Acid/Sodium Alginate/Sodium Humate) Superabsorbent Hydrogels. Part II: the Effect of SH Variation on Cu²⁺, Pb²⁺, Fe²⁺ Metal Ions, MB, CV Dye Adsorption Study. *Journal of Polymers and Environment*, 34(4): 663.
- [82] Pour, Z.S.; Ghaemy, M., 2015, Removal of dyes and heavy metal ions from water by magnetic hydrogel beads based on poly(vinyl alcohol)/carboxymethyl starch-g-poly(vinyl imidazole). *RSC Adv*, 5: 64106. doi:10.1039/C4RA14244F.
- based hydrogel. *Journal Agricultural Food Chemical*, 60: 3909. doi:10.1021/jf300387q.
- [59] Jang, S.H.; Jeong, Y.G.; Min, B.G.; Lyoo, W.S.; Lee, S.C.A., 2008, Preparation and lead ion removal property of hydroxyapatite/polyacrylamide composite hydrogels. *J.Hazard.Mater*, 159: 294–299. doi:10.1016/j.jhazmat.02.018.
- [60] Kaviani, I.; Plioger, P.G.; Kandile, N.G.; Harding, R. K.D., 2012, Fixed bed column studies on a modified chitosan hydrogel for detoxification of aqueous solutions from copper(II). *Carbohydrate Polymers*, 90: 875. doi: 10.1016/j.carbpol.2012.06.014.
- [61] Celile, D.; Dinç, C.O., 2012, Synthesis of diethylaminoethyl dextran hydrogel and its heavy metal ion adsorption characteristics. *Carbohydrate Polymers*, 90: 1159. doi:10.1016/j.carbpol.2012.06.068.
- [62] Wang, J.; Li, X., 2013, Ion imprinted composite hydrogels with excellent mechanical strength for selective and fast removal of Cu²⁺. *Industrial Engineering Chemical Research*, 52: 572. doi:10.1021/ie3022016.
- [63] Wu, N.; Li, Z., 2013, Synthesis and characterization of poly(HEA/MALA) hydrogel and its application in removal of heavy metal ions from water. *Chemical Engineering Journal*, 15-16: 894. doi:10.1016/j.cej.2012.11.084.
- [64] Samneh, S.S.; Saeed, S.S.; Gazim, G., 2013, Cellulosegraft-polyacrylamide/hydroxyapatite composite hydrogels with possible applications in removal of Cu(II) ions. *Journal of Reactive and Functional Polymers*, 73: 1523. doi:10.1016/j.reactfunctpolym.07.007.
- [65] Isobe, N.; Chen, X.; Kim, U.J.; Kimura, S.; Wada, M.Saito, T.; Isogai, A., 2013, Tempo-oxidised cellulose hydrogel as a high-capacity and reusable heavy metal ion adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 260:195. doi:10.1016/j.jhazmat.05.024.
- [66] Abdel-Halim, E.S.; Al-Deyab, S.S., 2014, Preparation of poly(acrylic acid)/starch hydrogel and its application for cadmium ion removal from aqueous solutions. *Reactive & Functional Polymers*, 75: 1. doi:10.1016/j.reactfunctpolym.12.003.
- [67] Kandile, N.G.; Nasr, A.S., 2014, New hydrogels based on modified chitosan as metal biosorbent agents. *International Journal of Biological Macromolecules*, 64: 328. doi:10.1016/j.ijbiomac.12.022.
- [68] Hua, R.; Li, Z., 2014, Sulfhydryl functionalized hydrogel with magnetism: synthesis/characterization/adsorption behavior study for heavy metal removal. *Chemical Engineering Journal*, 249: 189. doi:10.1016/j.cej.2014.03.097
- [69] Liu, P.; Jiang, L.; Zhu, L.; Wang, A., 2014, Novel covalently cross linked Attapulgit/Poly(Acrylic acid-co- acrylamide) hybrid hydrogels by inverse suspension polymerization: synthesis, optimization, evaluation Adsorbents for toxic heavy metals. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53: 4277. doi: 10.1021/ie4038054.
- [70] Dax, D.; María, M.S.; Xu, C.; Willför, S.; Mendoca, T. R.; Sánchez, J., 2014, Cationic hemicellulose based hydrogels for arsenic and chromium removal from aqueous solutions. *Carbohydrate Polymers*, 111: 797. doi: 10.1016/j.carbpol.2014.04.065.
- [71] Sahiner, N.; Demicri, S.; Sehiner, M.; Yilmaz, M.; Al-Lohedan, H., 2015, The use of superporous p (3-acrylamidopropyl) trimethyl ammonium chloride cryogels for removal of toxic arsenate anions. *Journal of Environmental Management*, 152: 66. doi:10.1016/j.jenvman.01.024.
- [72] Sahinera, N.; Ozay, O.; Aktas, N.; Blake, D.A.; John, T.V., 2011, Arsenic (V) removal with modifiable bulk and nano p(4-vinylpyridine)-based hydrogels: the effect of hydrogel sizes and quaternization agents. *Desalination*, 279: 344–352. doi:10.1016/j.desal.06.028.