

Removal of Heavy Metals from Water and Wastewater via Adsorption by Different Types of Polymer Gels

Polymerization

Quarterly, 2023

Volume 13, Number 3

Pages 26-38

ISSN: 2252-0449

Maede Ramezanpour, Mohadeseh Mirzaie, and
Abbas Rezaee Shirin-Abadi*

Department of Polymer and Materials Chemistry, Faculty of Chemistry and Petroleum
Sciences, Shahid Beheshti University, P.O. Box 19839-4716, Tehran, Iran

Received: 10 May 2022, Accepted: 4 Aug 2022

Abstract

Today, the presence of heavy metal ions in the wastewater of various industries is one of the environmental problems of the modern world. Therefore, various methods are used to adsorb and remove heavy metal ions from industrial wastewaters and effluents. One of the effective methods in this field is adsorption by polymer gels, which are divided into different categories including hydrogels, aerogels, microgels and nanogels. These materials are porous cross-linked polymer networks. Having desirable physical and chemical properties such as high surface area, size variety, high durability, variety of solubility, active adsorption centers, and environmental compatibility, they can absorb heavy metal ions such as lead, cadmium, mercury and copper physically and chemically from contaminated aquatic environments without causing secondary destructive effects with high efficiency. The general structure of these gels is similar to each other, and factors such as pore size, mesh size, and the presence of liquid or gas in the pores create different categories. In this article, each types of gels and their unique properties are introduced first, then the general synthesis methods, special optimizations to enhance the adsorption and mechanisms of metal adsorption by gels are reviewed.

Key Words

hydrogel,
aerogel,
microgel,
nanogel,
heavy metals

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

حذف فلزات سنگین از آب و پساب با بر جذب به وسیله انواع مختلف ژل های پلیمری

مأده رمضان پور، محدثه میرزائی، عباس رضایی شیرین آبادی*

تهران، دانشگاه شهید بهشتی، گروه پلیمر و مواد، دانشکده علوم شیمی و نفت، صندوق پستی ۱۹۸۳۹-۴۷۱۶

دریافت: ۱۴۰۱/۲/۲۰، پذیرش: ۱۴۰۱/۵/۱۳

امروزه وجود یون های فلزات سنگین در فاضلاب های صنایع مختلف از مشکلات محیط زیست جهان مدرن به شمار می آید. از این رو، روش های مختلفی برای بر جذب و حذف یون های فلزات سنگین از فاضلاب های صنعتی و پساب ها به کار گرفته می شوند. از روش های مؤثر در این زمینه، بر جذب به وسیله ژل های پلیمری است که به دسته های مختلف هیدروژل، هواژل، میکروژل و نانوجل تقسیم می شوند. این مواد شبکه های پلیمری متخلخل دارای اتصالات عرضی هستند. آن ها با داشتن ویژگی های فیزیکی و شیمیایی مطلوب نظیر مساحت سطح زیاد، تنوع اندازه، دوام زیاد، تنوع انحلال پذیری، وجود مراکز بر جذب فعال و سازگاری با محیط زیست، می توانند یون های فلزات سنگین نظیر سرب، کادمیم، جیوه، مس و فلزاتی از این قبیل را به طور فیزیکی و شیمیایی و بدون ایجاد اثر مخرب ثانویه از محیط های آبی آلوده با بازده زیاد بر جذب کنند. چارچوب کلی ساختار این ژل ها با یکدیگر مشابه بوده و عواملی چون اندازه منافذ، اندازه شبکه ها و وجود مایع یا گاز در منافذ باعث ایجاد دسته بندی های مختلف در ژل ها می شود. در این مقاله، ابتدا هر یک از انواع ژل ها و ویژگی های منحصر به فرد آن ها معرفی و سپس روش های کلی ساخت، بهینه سازی های ویژه به منظور تقویت بر جذب و سازوکارهای بر جذب فلزات به وسیله ژل ها مرور می شود.

چکیده



مأده رمضان پور



محدثه میرزائی



عباس رضایی شیرین آبادی

واژگان کلیدی

هیدروژل،
هواژل،
میکروژل،
نانوژل،
فلزات سنگین

* مسئول مکاتبات، پیام نگار:

ab_rezaee@sbu.ac.ir

مقدمه

آب از اساسی‌ترین نیازها برای ادامه حیات بشر است. با این حال، در نتیجه توسعه سریع شهرنشینی، رشد جمعیت و اختلالات آب و هوایی، افزایش تقاضای آب پاک به نوعی دغدغه جهانی تبدیل شده است. برخی از آلاینده‌های رایج آب را رنگ‌ها، حشره‌کش‌های فنولی، آفت‌کش‌ها و فلزات سنگین تشکیل می‌دهند. در میان این آلاینده‌ها، انتشار فلزات سنگین در محیط زیست در دهه‌های گذشته به دلیل توسعه صنایع مختلف و رشد جمعیت افزایش چشمگیری داشته است [۱]. فلزات سنگین به دلیل خاصیت زیست‌تخریب‌ناپذیری در سراسر زنجیره غذایی در بافت‌های زنده تجمع می‌کنند که باعث آثار منفی بر همه گونه‌های زنده می‌شود. بدین دلیل از آن‌ها به عنوان یکی از مهم‌ترین آلاینده‌های جهانی محیط زیست یاد می‌شود. بنابراین، حذف فلزات سنگین سمی از آب‌های آلوده از اهمیت زیادی برخوردار است [۲].

فرایند بر جذب در مقایسه با سایر فرایندها (مانند انعقاد، رسوب و هم‌رسوبی) برای تصفیه پساب‌های آلوده دارای مزایای منحصر به فردی مانند انعطاف‌پذیری در طراحی، بهره‌برداری و تولید پساب مناسب برای استفاده مجدد بدون وجود آلاینده‌هاست. همچنین، انواع خاص آلاینده‌ها را می‌توان با جاذب مناسب حذف کرد. جاذب‌های پلیمری به دلیل مقرون به صرفه بودن، حمل آسان، دسترس‌پذیری، قابلیت بازاستفاده، مقاومت شیمیایی و استحکام مکانیکی برای بازیابی و حذف یون‌های فلزات سنگین موثرتر هستند. اخیراً، هیدروژل‌ها به دلیل داشتن گروه‌های عاملی یونی فراوان برای حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی استفاده می‌شوند. افزون بر هیدروژل‌ها، سایر انواع ژل‌ها مانند هواژل‌ها، میکروژل‌ها و نانوجل‌ها نیز برای حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی استفاده می‌شوند [۲]. در ادامه به هر یک از انواع ژل‌ها و کاربرد آن‌ها در حذف فلزات سنگین از آب و پساب به طور مفصل پرداخته می‌شود.

هیدروژل‌ها

واژه هیدروژل، برای اولین بار در سال ۱۸۹۴ توسط Lee, Kwon و Park مطرح شد. باید گفت، توصیف آن‌ها از هیدروژل نوعی ژل کلوئیدی ساخته شده از نمک‌های معدنی بود که با تعریف کنونی هیدروژل تفاوت دارد. با این حال در سال ۱۹۶۰، اولین ماده شبکه‌ای شده که با خواص هیدروژلی توصیف شده بود با عنوان هیدروژل پلی‌هیدروکسی اتیل متاکریلات (pHEMA) به منظور

استفاده در بافت‌های انسانی مطرح شد. در واقع، هیدروژل‌ها اولین مواد ساخته شده برای استفاده در داخل بدن بیماران بودند [۳]. به طور کلی، هیدروژل‌ها مواد متخلخلی هستند که از یک شبکه پلیمری آب‌دوست و مقدار زیادی آب تشکیل شده‌اند [۴]. خاصیت تورم منحصر به فرد هیدروژل‌ها و ساختار متخلخل آن‌ها باعث می‌شود یون‌های فلزات سنگین به راحتی به گروه‌های عاملی هیدروژل دسترسی پیدا کنند [۵]. ساختار نرم و مرطوب هیدروژل‌ها به آن‌ها قابلیت استفاده به عنوان مواد زیست‌سازگار در طیف گسترده‌ای از زیست‌حسگرها، سامانه‌های رهایش دارو، دستگاه‌های هوشمند و داربست‌های مهندسی بافت را می‌دهد [۴]. با این حال، هیدروژل‌های پلیمری مرسوم که با ایجاد پیوند عرضی به هم متصل می‌شوند، معمولاً به دلیل توزیع نامنظم نقاط ایجاد اتصالات عرضی و توزیع گسترده طول‌های زنجیرهای شبکه‌ای شده از نظر مکانیکی ضعیف هستند. برای غلبه بر این محدودیت و گسترش کاربردهای عملی آن‌ها، بسیاری از انواع هیدروژل‌ها مانند شبکه‌ای دوگانه با پیوند عرضی موضعی و نانوکامپوزیتی توسعه یافته‌اند. در هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی از نانوذرات معدنی به عنوان اتصال‌دهنده استفاده می‌شود [۴].

ساختار

هیدروژل‌ها دارای ساختار شبکه‌ای سه‌بعدی هستند که قابلیت نگهداری آب را دارند. همچنین، به دلیل گروه‌های عاملی موجود در آن ماهیت آب‌دوست دارند. این مواد غیرسمی و انحلال‌ناپذیر در آب بوده و دارای ساختاری با تخلخل زیاد هستند [۶]. شبکه‌های پلیمری انعطاف‌پذیر سه‌بعدی هیدروژل‌ها با اتصال به گروه‌های آب‌دوست مانند آمین ($R-NH_2$)، آمید ($R-CONH_2$)، هیدروکسیل ($R-OH$)، کربوکسیل ($R-COOH$)، سولفونیک اسید ($R-SO_3H$) و تیول ($R-SH$) می‌توانند مواضع اتصال فعال روی سطح هیدروژل‌ها ایجاد و مقدار زیادی آب را در فاز آبی بر جذب کنند [۷،۸].

روش‌های ساخت

هیدروژل‌ها عموماً از طریق ایجاد اتصالات عرضی بین پلیمرها تهیه می‌شوند. روش‌های پلیمرشدن مانند پلیمرشدن توده‌ای، امولسیون و محلولی برای تهیه هیدروژل‌ها استفاده می‌شوند [۶]. بعضی از عوامل ایجادکننده اتصالات عرضی در هیدروژل‌ها سمی یا مشتق شده از منابع فسیلی هستند. ژلاتین که نوعی پلی‌پتید بوده از منابع مناسب برای ایجاد اتصالات عرضی است. از ژلاتین می‌توان به عنوان عامل ایجادکننده اتصال عرضی در هیدروژل‌های

برپایه پلی ساکارید استفاده کرد. از مزایای این ماده می توان به غیرسمی بودن و زیست تخریب پذیری آن اشاره کرد [۹].

برجذب فلزات و سازوکارهای آن

هیدروژل ها هنگام قرارگیری در آب بدون اینکه حل شوند، متورم شده و فلزات سنگین و مواد مضر مدنظر را با توجه به ساختار شیمیایی و فیزیکی آن ها از آب خارج می کنند [۸]. ظرفیت برجذب فلز هیدروژل ها به عواملی مانند تخلخل و گروه های عاملی موجود در سطح آن بستگی دارد. برای مثال، وجود گروه های عاملی قطبی مانند OH و COOH در هیدروژل ها برجذب فیزیکی یون های فلزات سنگین را امکان پذیر می سازد. همچنین، هیدروژل های برپایه پلی ساکاریدها به عنوان جاذب یون ها یا رنگ های فلزات سنگین ارزیابی شده اند [۹]. هیدروژل های متشکل از مونومرهای مانند آکرلیک اسید (AAc)، آکریل آمید (AAm)، هیدروکسیل اتیل متاکریل آمید (HEMA)، ۲-آکریل آمیدو-۲-متیل-۱-پروپان سولفونیک اسید (AMPS)، N-وینیل ایمیدازول (NI) و ۴-وینیل پیریدین جاذب های بسیار قوی برای یون های فلزات سنگین هستند. هیدروژل های مغناطیسی برپایه پلی (۲-آکریل آمیدو-۲-متیل-۱-پروپان سولفونیک اسید-کو-N-وینیل ایمیدازول) (poly(AMPS-co-NI)) نیز برای حذف یون های فلزات سنگین مناسب هستند. هیدروژل یون دوقطبی پلی (آکریل آمید-۲-m-۳-N، سولفوروپیل N،N-دی متیل آمونیوم اتیل متاکریلات) (poly(AAm-MEDSA)) ظرفیت حذف ضعیفی دارد، زیرا قسمت آنیونی آن با Cr^{3+} به وسیله نیروی الکتروستاتیکی کمپلکس می سازد، اما بخش کاتیونی آن به طور هم زمان با یون های فلزات سنگین دفع می شود.

هیدروژل ها، یون های فلزات سنگین را با انتشار، برجذب و تشکیل کمپلکس کوئوردیناسیونی با یون های فلزی، حذف می کنند. همچنین، هیدروژل هایی که حاوی گروه های عاملی آنیونی COOH و SO_3H هستند، تجزیه شده و یون های فلزی را به طور الکتروستاتیک برجذب می کنند [۵].

برای بهینه سازی هیدروژل ها، روش های فراوانی ارائه شده است. به طور مثال برای افزایش عملکرد برجذب فلز، اصلاح شیمیایی هیدروژل ها به وسیله عامل دار کردن سطح هیدروژل انجام گرفته است. مثالی از این فرایند تبدیل پلی آکریل آمید (PAM) به گروه سولفونات ($R-SO_3$) به وسیله سولفومتیل دار کردن یا تبدیل آن به گروه هیدروکسیل ($R-OH$) با متیل دار کردن یا تبدیل آن به گروه ($R-NH_2$) با واکنش هافمن است [۷].

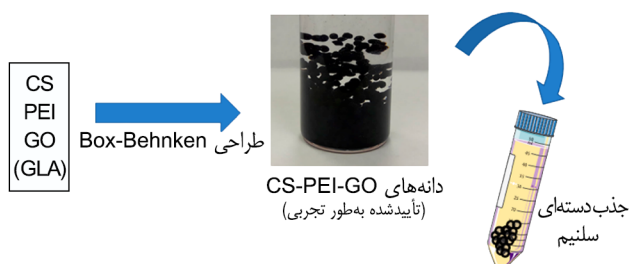
از دیگر روش های بهینه سازی هیدروژل ها در زمینه برجذب فلزات، بهره گیری از روش پلیمرشدن شاخه ای برای تهیه هیدروژل های هیبریدی است. در این حالت، ابتدا یک چارچوب اصلی برای هیدروژل در نظر گرفته می شود. سپس با استفاده از مونومرهای دارای گروه های عاملی فعال برای برجذب کاتیون ها، شاخه هایی روی ساختار چارچوب اصلی ایجاد می شود. در ادامه با ایجاد پیوندهای عرضی، هیدروژل هیبریدی با ویژگی های بهبود یافته به دست می آید. به عنوان مثال، می توان به ساخت هیدروژل هیبریدی به وسیله شاخه دار کردن سدیم آلژینات با مونومرهای آکرلیک اسید اشاره کرد [۱۰].

دانه های هیدروژل نانوکامپوزیت گرافن اکسید

هیدروژل های گرافن اکسید برای موارد مختلف استفاده می شوند. یکی از این موارد کاربرد، حذف فلز سلنیم (Se) از آب است. یکی از فلزات سنگین مضر در آب فلز سلنیم است. اگر چه این فلز به مقدار کمی در داروهای تقویتی استفاده می شود، اما وجود آن در آب و پساب ها خطرناک است و باید با جاذب ها برجذب و جداسازی شود. در سال ۲۰۱۹ گروه پژوهشی Rodrigues با بهینه سازی ترکیب دانه های هیدروژل گرافن اکسید (GO) با کیتوسان (CS) و پلی اتیلن ایمین (PEI) توانستند از طریق برجذب، سلنیم را از آب خارج کنند. در این روش، pH محیط اثر مهمی بر فرایند جداسازی سلنیم داشت. هر چه محیط اسیدی تر باشد، جداسازی و حذف سلنیم بهتر و بیشتر انجام می شد. دلیل این است که در pH اسیدی، گروه های عاملی OH و COOH موجود در گرافن اکسید و کیتوسان پروتون دار می شوند. البته این دانه های هیدروژل در شرایط اسیدی، افزون بر سلنیم، قابلیت برجذب مس (II) و کروم (VI) را نیز دارند (شکل ۱) [۱۱].

میکروذرات هیدروژل کلسیم آلژینات

آلژینات نوعی پلی ساکارید آنیونی طبیعی است که به طور گسترده در گونه های جلبک قهوه ای یافت می شود و عمدتاً به شکل آلژینات



شکل ۱- تهیه دانه های هیدروژل نانوکامپوزیت گرافن اکسید [۱۱].

سدیم وجود دارد. از کاربردهای این هیدروژل‌ها استفاده در حذف فلزات سنگینی همچون Cr^{6+} ، Mn^{2+} ، Cu^{2+} ، Ni^{2+} و Pb^{2+} از آب است. هیدروژل کلسیم آلژینات نیز برای حذف فلزاتی همچون Hg^{2+} ، Cd^{2+} و Zn^{2+} استفاده می‌شود. یون‌های یادشده طبق سازوکار تبادل یون میان یون‌های فلزی محلول و گروه‌های کربوکسیلیک آزاد موجود در سطح هیدروژل‌های کلسیم آلژینات از آب حذف می‌شوند [۱۲].

هیدروژل‌های شبکه‌ای دوگانه

به‌منظور بهبود ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی هیدروژل‌ها و افزایش استحکام و دوام آن‌ها، پژوهشگران به ابداع هیدروژل‌های شبکه‌ای دوگانه پرداختند. این هیدروژل‌ها دارای استحکام مکانیکی زیادی بوده و متشکل از دو شبکه با ساختارها و خواص مختلف هستند [۱۳].

روش‌های ایجاد پیوندهای عرضی

دو شبکه مختلف هیدروژل با سه روش شیمیایی-شیمیایی، شیمیایی-فیزیکی و فیزیکی-فیزیکی دارای پیوندهای عرضی می‌شوند. در استفاده از روش شیمیایی-شیمیایی با استفاده از عوامل ایجادکننده پیوندهای عرضی، دو شبکه مختلف هیدروژل با پیوندهای کووالانسی دارای پیوندهای عرضی می‌شوند. در این حالت، استحکام هیدروژل دوگانه افزایش می‌یابد، اما قدرت بازیابی و خودترمیم در صورت آسیب‌دیدگی کاهش می‌یابد. در ابتدا تنها از این روش برای تولید هیدروژل‌های دوگانه استفاده می‌شد. با توسعه روش‌های فیزیکی برای ایجاد پیوندهای عرضی هیدروژل‌ها، دو روش شیمیایی-فیزیکی و فیزیکی-فیزیکی برای ایجاد هیدروژل‌های دوگانه به‌کارگرفته شد. در این روش‌ها، به‌ترتیب یک یا هر دو شبکه هیدروژل با پیوندهای فیزیکی نظیر پیوند یونی یا پیوند هیدروژنی دارای اتصالات عرضی می‌شوند. در صورت از بین رفتن این پیوندها، امکان خودترمیم بیشتری نسبت به پیوندهای کووالانسی دارند. همچنین از لحاظ کاهش استفاده یا عدم استفاده از عوامل ایجادکننده پیوندهای عرضی شیمیایی، این نوع هیدروژل‌ها دوست‌دار محیط زیست بوده و روش‌های ساخت آن‌ها آلاینده‌های کمتری به محیط زیست وارد می‌کند [۱۳].

ساختار دو شبکه هیدروژل

از لحاظ ساختار دو شبکه، هیدروژل‌های دارای شبکه دوگانه به دو زیرمجموعه آلی-معدنی و آلی-آلی تقسیم می‌شوند. در هیدروژل‌های آلی-معدنی از پلی‌آکرلیک اسید (PAA)، سدیم آلژینات (SA) و هیدروکسی‌پروپیل سلولوز (HPC) برای شبکه

آلی و عمدتاً از گرافن اکسید (GO) یا نوع کاهش‌یافته آن (rGO) به‌عنوان شبکه معدنی استفاده می‌شود. از دیگر موادی که در تهیه شبکه معدنی استفاده می‌شوند، می‌توان به هیدروکسی آپاتیت و نانوذرات سیلیکا اشاره داشت. هیدروژل‌های آلی-آلی نیز عمدتاً به‌صورت هیدروژل‌های کامپوزیتی برپایه ساختارهای آلی مختلف نظیر آلژینات، سلولوز و کیتوسان ساخته می‌شوند که یک شبکه آلی ثانویه با آن‌ها ترکیب می‌شود [۱۳].

سازوکارهای بر جذب

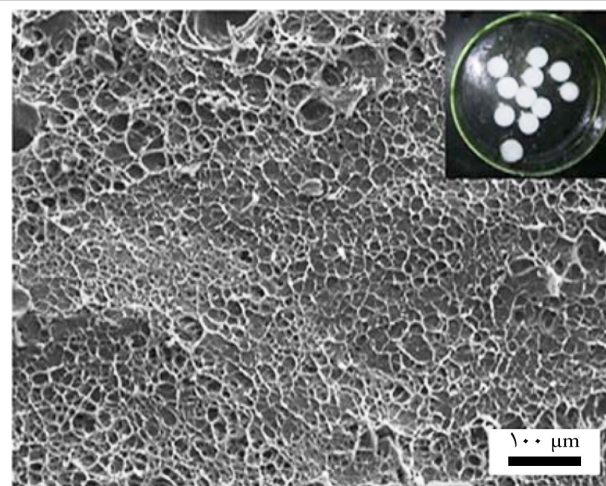
سازوکارهای بر جذب کاتیون‌های فلزی در این هیدروژل‌ها، همانند هیدروژل‌های تک‌شبکه‌ای است و با گروه‌های عاملی موجود در شبکه هیدروژل، به‌صورت تشکیل کمپلکس با کاتیون‌ها یا بر جذب الکتروستاتیکی آن‌ها انجام می‌شود [۵].

هواژل‌ها

هواژل‌ها مواد متخلخلی با ویژگی‌هایی چون استحکام نسبتاً زیاد، چگالی کم، مساحت سطح زیاد، پایداری گرمایی افزایش‌یافته و پایداری‌های شیمیایی مختلف و ساختارهای منحصربه‌فرد هستند. از این رو در جنبه‌های کاربردی مانند هواپیماهای پیشرفته، فضاپیماها و حامل‌های کاتالیزی در دمای زیاد مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۴]. هواژل برای اولین بار توسط Kistler در اواخر دهه ۱۹۳۰ ساخته شد. این مواد می‌توانند چارچوب معدنی، آلی یا کامپوزیتی داشته باشند. از هواژل‌های معدنی رایج می‌توان به هواژل سیلیکا اشاره داشت و هواژل‌های رزورسینول-فرمالدهید نیز به‌عنوان هواژل‌های رایج آلی شناخته می‌شوند [۱۵].

ساختار

با نگاهی به ساختار کلی هواژل‌ها می‌توان متوجه الگوی مشترکی میان تمام آن‌ها شد. این مواد دارای ساختار شبکه‌ای متخلخل با منافذ خالی از مایعات و پر شده از هوا هستند. برخلاف گمان، متخلخل‌بودن ساختار این مواد نه‌تنها باعث کاهش استحکام و بروز سایر معایب نمی‌شود، بلکه باعث ایجاد ویژگی‌های مثبتی مانند کاهش نسبت جرم به حجم و سبکی و نیز افزایش نسبت سطح به حجم می‌شود که افزایش مراکز برهم‌کنش یا واکنش با ترکیبات محیطی را به‌دنبال دارد. شکل‌شناسی هواژل‌ها و منافذ موجود در آن‌ها با میکروسکوپ‌های الکترونی عبوری (TEM) و پویشی (SEM) بررسی می‌شود. ریزنگارهای SEM تهیه‌شده از نوعی هواژل در شکل ۲ نشانگر ساختار متخلخل و منافذ بسیار



شکل ۲- ساختار متخلخل هواژل نانولیفچه‌های سلولوزی با پیوندهای عرضی [۱۶].

زیاد آن است [۱۶].

روش‌های ساخت

الگوی کلی برای ساخت هواژل‌ها بدین شکل است که ابتدا با روش‌های مختلف نظیر پلیمرشدن تعلیقی و سل-ژل اقدام به ساخت چارچوب اصلی هواژل به شکل یک پلیمر اولیه یا نانو ساختار ژلاتینی می‌شود. برای مثال، نانو ساختارهای برپایه آلومینا و سیلیکا با روش سل-ژل ساخته می‌شوند. همچنین در مواردی از پلیمرهای ازپیش ساخته یا طبیعی نظیر سلولوز به عنوان پلیمر اولیه استفاده شده و مراحل بعدی روی آن‌ها اعمال می‌شود [۱۷]. در ادامه برای تشکیل ساختار شبکه‌ای متخلخل، پلیمرهای اولیه با ایجاد پیوندهای عرضی میان رشته‌ها به شکل شبکه درمی‌آیند و ساختار اصلی هواژل را می‌سازند [۱۶].

خشک کردن، مرحله خاصی در تهیه هواژل‌هاست که باعث متمایز شدن آن‌ها از سایر انواع ژل‌ها می‌شود. در این مرحله با استفاده از روش‌هایی چون تعویض حلال با سیال ابربحرانی، خشک کردن انجمادی و تصعید حلال آلی، اقدام به خارج کردن مایع اولیه موجود در منافذ می‌شود [۱۶-۱۹]. عدم امکان خشک کردن هواژل با روش ساده و تبخیر مایع موجود در منافذ، به علت آن است که به هنگام تبخیر مایع و خارج شدن مولکول‌ها از منافذ هواژل، نیروی هم‌چسبی مایع با اعمال فشار منفی باعث درهم شکستن شبکه‌های ژل اولیه و از بین رفتن ساختار آن می‌شود. از این رو، روش‌های مزبور استفاده می‌شوند تا نیروی هم‌چسبی مایعات هنگام خشک شدن حذف شود [۱۹].

برجذب فلزات و سازوکارهای آن

برای بررسی بازدهی برجذب به وسیله هواژل‌ها، غلظت محلول حاوی کاتیون‌های فلزی به کار رفته، پیش و پس از انجام برجذب اندازه‌گیری می‌شود. این اندازه‌گیری در دفعات مختلف و برحسب زمان انجام می‌شود تا نمودار میزان برجذب برحسب زمان به دست آید. عوامل مختلفی بر میزان برجذب اثرگذارند که در ادامه به چند مورد آن‌ها پرداخته می‌شود.

نتایج به دست آمده از بررسی میزان برجذب در مقادیر pH مختلف، حاکی از این است که در مقادیر pH کم ($pH < 3$) برجذب بسیار کم است و با افزایش pH، قدرت برجذب افزایش می‌یابد. علت این است که با افزایش pH (در محدوده pH اسیدی) برخی گروه‌های عاملی موجود در هواژل نظیر $-COOH$ با ازدست دادن پروتون برای پیونددهی با فلزات مستعدتر می‌شوند. درواقع قدرت کی‌لیت‌کنندگی و تشکیل کمپلکس آن‌ها افزایش می‌یابد. همچنین باید توجه داشت، با نزدیک شدن pH به مقادیر بازی، احتمال تشکیل هیدروکسیدهای نامحلول فلزات سنگین وجود دارد. از این رو، در مقادیر pH بازی به دلیل در دسترس نبودن کاتیون‌ها، عملاً کارایی هواژل‌ها از دست می‌رود [۲۰].

نحوه برجذب کاتیون‌ها به وسیله هواژل‌های جاذب با طیف‌سنجی‌های زیرقرمز (IR) و نورالکترونی پرتو ایکس (XPS) بررسی می‌شود. با بررسی طیف IR هواژل پیش و پس از انجام برجذب مشخص می‌شود، نوارهای جذب گروه‌های عاملی پس از انجام برجذب دچار جابه‌جایی شده که در بسیاری از موارد این جابه‌جایی به سمت بسامدهای بیشتر است. دلیل اصلی این جابه‌جایی، ایجاد پیوند هیدروژنی میان گروه‌های عاملی نیتروژن و اکسیژن‌دار در هواژل با مولکول‌های آب کوئوردینانس شده با یون‌های فلزی است [۲۰]. از این رو، برقراری پیوند هیدروژنی به عنوان یکی از سازوکارهای برجذب شناخته می‌شود.

سازوکار مهم دیگری که در برجذب یون‌های فلزی نقش ویژه‌ای دارد، تبادل کاتیون و کی‌لیت شدن است. این موارد به‌ویژه در هواژل‌هایی روی می‌دهد که حاوی گروه‌های عاملی $-COO^-$ و $-NH_2$ هستند. در این حالت، معمولاً کاتیون‌های با بار $+2$ نظیر Ca^{2+} و Cu^{2+} در کنار کربوکسیلات‌ها هستند که عمل تبادل کاتیون با وجود کاتیون‌های فلزات سنگین انجام می‌گیرد و برجذب انجام می‌شود. همچنین، وجود گروه عاملی آمین به عنوان کی‌لیت‌کننده مناسب برای کاتیون‌ها، باعث برجذب آن‌ها می‌شود. با ایجاد پیک‌های جدید در طیف XPS هواژل پس از انجام برجذب،

ایجاد پیوند گروه عاملی-فلز تأیید می‌شود [۲۱]. بر جذب فیزیکی کاتیون‌ها نیز به عنوان یکی از سازوکارهایی شناخته می‌شود که به دلیل ساختار نانومتخلخل هواژل امکان‌پذیر است.

به منظور بهینه‌سازی ساختار هواژل‌ها از روش‌های مختلف می‌توان بهره گرفت. به عنوان مثال، هنگام تهیه هواژل‌ها برای ایجاد شبکه متخلخل با استفاده از ایجاد اتصالات عرضی، می‌توان از مونومرهای متفاوت با مونومرهای سازنده زنجیرهای اصلی پلیمر استفاده کرد. دلیل آن است که با افزودن مونومر جدید، می‌توان به منظور بهینه‌سازی کارکرد هواژل در بر جذب کاتیون‌های فلزات واسطه، گروه‌های عاملی کی‌لیت‌کننده نظیر NH_2 ، COOH ، OH ، SH و CO-NH به ساختار اولیه افزود [۱۶]. همچنین، بهینه‌سازی‌های دیگری با انجام واکنش‌ها روی گروه‌های عاملی موجود بر پلیمر اولیه و تغییر آن‌ها یا افزودن شاخه‌های جانبی با مونومر جدید انجام‌پذیر است تا ویژگی‌های مطلوب در زمینه بر جذب کاتیون‌ها ایجاد شود. برای مثال در تهیه هواژل بر پایه نانولیفچه‌های سلولوزی از لیفچه‌های سلولوزی استفاده می‌شود که از مواد طبیعی سلولوزدار به دست می‌آیند.

برای ایجاد پیوندهای عرضی از مونومرهایی چون آکرلیک اسید و دی‌آمین‌ها استفاده می‌شود که به عنوان مزیت ثانویه، گروه‌های عاملی جدید به ساختار اصلی می‌افزایند. همچنین، می‌توان به اصلاح هواژل‌های آلژیناتی با اتیلن دی‌آمین نیز اشاره کرد [۱۸].

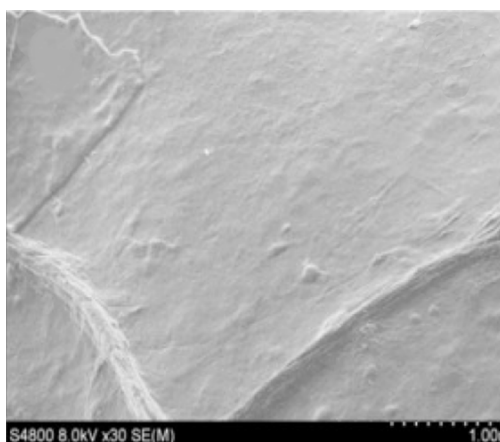
هواژل کامپوزیتی بر پایه سدیم آلژینات

به تازگی هواژل‌های بر پایه آلژینات به دلیل دارا بودن ساختار شبکه‌ای سه بعدی برای حذف فلزات سنگین از فاضلاب مورد توجه قرار گرفته‌اند. سدیم آلژینات به عنوان نوعی جاذب

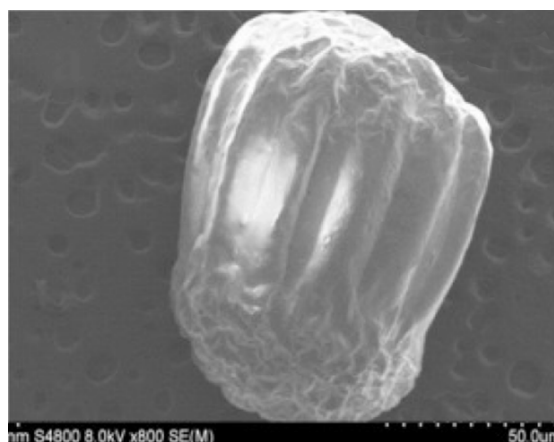
طبیعی مؤثر برای یون‌های فلزات سنگین شناخته می‌شود. این ویژگی ناشی از وجود گروه‌های کربوکسیل (COOH) و هیدروکسیل (OH) در این ترکیب است که به عنوان مراکز کوئوردیناسی و واکنش در مواجهه با یون‌ها عمل می‌کنند. با توجه به محدودیت‌های آلژینات در محیط‌های آبی، مانند تورم و تخریب، پیش از به کارگیری در فرایندهای تصفیه فاضلاب باید بهینه‌سازی شود [۲۲].

هواژل کلسیم آلژینات اصلاح‌شده با اتیلن دی‌آمین (ECAA)، نمونه‌ای از هواژل‌های آلژیناتی بهینه‌سازی شده است. ابتدا از ترکیب سدیم آلژینات و اتیلن دی‌آمین، آلژینات اصلاح‌شده با اتیلن دی‌آمین (EA) به دست می‌آید. سپس با افزودن دوباره سدیم آلژینات، کلسیم کلرید و استفاده از روش خشک کردن انجمادی، هواژل مزبور (ECAA) به شکل حبه‌مانند تهیه می‌شود. بررسی شکل‌شناسی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) سطح پیوسته و صاف حبه‌ها را نشان می‌دهد (شکل ۳). نتایج بررسی قدرت بر جذب ECAA نشان داد، مطلوب‌ترین میزان بر جذب یون‌های Pb^{2+} و Cu^{2+} در محدوده pH معادل ۳ تا ۷ به دلیل افزایش خاصیت بازی و قدرت کوئوردیناسیونی با یون‌های فلزی است (شکل ۴الف). از سویی پژوهش‌ها نشان داد، با افزایش غلظت اولیه کاتیون‌ها تا 2 mmol/L ظرفیت بر جذب هواژل افزایش می‌یابد و پس از این مقدار، روند تقریباً ثابتی دارد (شکل ۴ب). علت آن است که در این نقطه تمام گروه‌های عاملی فعال موجود با اتصال به یون‌های فلزی اشباع و ظرفیت بر جذب هواژل کامل شده است [۱۸].

بررسی سازوکارهای بر جذب فلزات به وسیله گروه‌های عاملی، دو عمل کلی تبادل کاتیون و کمپلکس‌شدن را نشان می‌دهد.

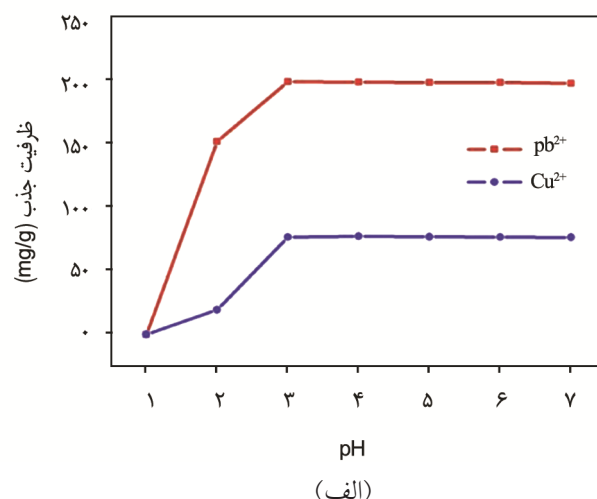
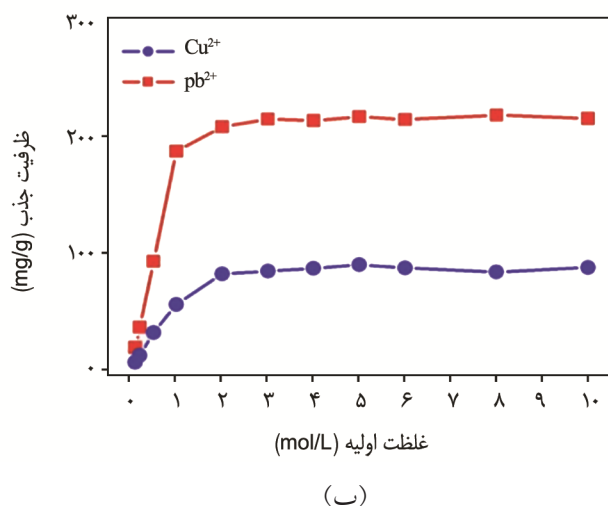


(ب)



(الف)

شکل ۳- ریزنگار SEM سطح هواژل کلسیم آلژینات اصلاح‌شده با اتیلن دی‌آمین [۱۸].



شکل ۴- (الف) اثر pH محلول و (ب) اثر غلظت اولیه کاتیون‌ها بر میزان بر جذب [۱۸].

مرکز، لیفچه‌های با ابعاد مختلف از مخلوط اصلی جدا شده و در نهایت با انجام دیالیز سلولوزی، محلول تعلیقی نانولیفچه‌های سلولوزی به دست می‌آید [۲۵].

به منظور بهینه‌سازی CNFs و افزایش تخلخل آن‌ها، با استفاده از آکریلیک اسید (AA) و N',N'-متیلن بیس (۲-پروپن آمید) (MBA) پیوندهای عرضی در میان نانولیفچه‌ها ایجاد می‌شود. با انجام چرخه یخ‌گشایی هیدروژل پایدار CNFs-AA (CA) به دست می‌آید که با روش خشک کردن انجمادی به هواژل متخلخل CA پیوندهای عرضی تبدیل می‌شود (شکل ۵). با بررسی‌های انجام شده درباره pH محلول‌های بر جذب حاوی کاتیون فلزات سنگین مشخص شد، با افزایش pH، میزان بر جذب Cu²⁺ و Pb²⁺ به طور درخور ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد (شکل ۵الف). دلیل کاهش بر جذب یون‌ها در pHهای اسیدی، وجود پروتون آزاد در محلول و رقابت آن با سایر کاتیون‌ها بر سر اتصال به مراکز بر جذب است. برای مشخص شدن سازوکارهای بر جذب، طیف‌های زیرقرمز هواژل بررسی شدند. ساختار هواژل دارای گروه‌های عاملی COOH، OH و CO-NH₂ است که کاتیون‌های فلزات سنگین به وسیله سه عامل تبادل یون (کی‌لیت‌شدن) و نیروهای الکتروستاتیک و واندروالسی بر جذب این گروه‌ها می‌شوند. از طرفی، عامل چهارم تخلخل ساختار هواژل است که بر جذب فیزیکی را فراهم می‌کند (شکل ۵ب) [۱۶].

استفاده از هواژل کامپوزیت Al₂O₃-SiO₂

هواژل‌های آلومینا مواد نانومتخلخلی با چگالی کم، منافذ بسیار و مساحت سطح زیاد هستند. به دلیل داشتن ساختار منحصربه‌فرد،

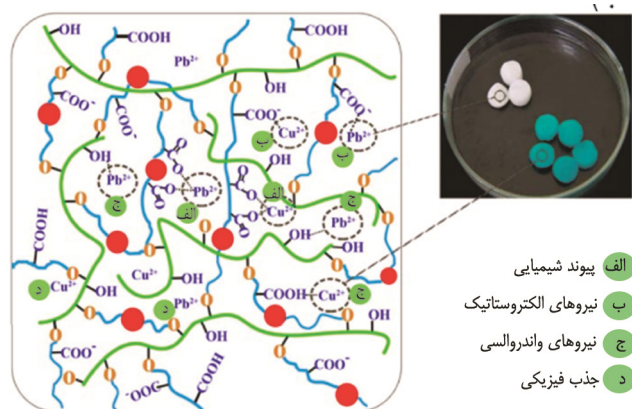
تبادل یون‌های Ca²⁺ آلزینات با Pb²⁺ و Cu²⁺ و ایجاد کی‌لیت میان گروه‌های -NH₂، -CO-NH و -OH با کاتیون‌های مس و سرب به وسیله داده‌های طیفی XPS تأیید می‌شوند [۲۳].

هواژل نانولیفچه‌های سلولوزی با پیوندهای عرضی

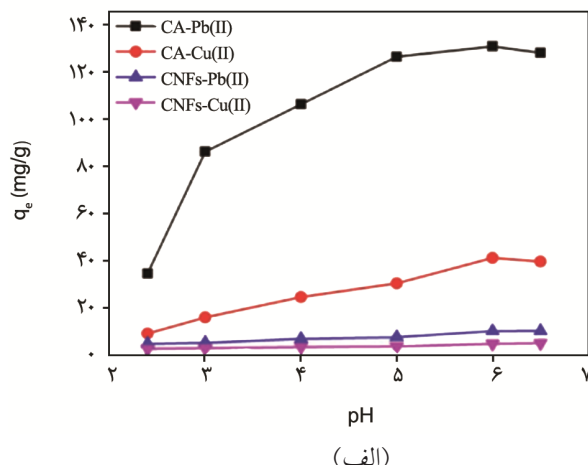
مواد زیستی بسیاری چون پوست پرتقال، پوست بادام زمینی و خاک اره به عنوان جاذب یون‌های فلزات سنگین استفاده می‌شوند. این مواد عمدتاً پس از خشک شدن به صورت پودر برای جذب کاتیون‌ها به کار می‌روند. با اتمام فرایند بر جذب، قابلیت بازاستفاده ندارند و ظرفیت‌های بر جذب کم و نه‌چندان مطلوبی را ارائه می‌کنند. از این رو، با انجام بهینه‌سازی‌های فیزیکی و شیمیایی بر این مواد، می‌توان ظرفیت بر جذب آن‌ها را افزایش داد و قابلیت استفاده دوباره به آن‌ها بخشید.

سلولوز یکی از مواد زیستی فراوان در طبیعت است که در صنایع بسیاری استفاده شده و یکی از استفاده‌های اصلی آن در حوزه پلیمر، استحکام‌بخشی به کامپوزیت‌هاست. نانولیفچه‌های سلولوزی (CNFs) تارچه‌های مشتق شده از مواد زیستی حاوی سلولوز هستند که دارای طول‌های میکرومتری بوده و ضخامت آن‌ها در اندازه‌های نانومتری است. این نانولیفچه‌ها از ویژگی‌های مطلوبی چون مساحت سطح ویژه زیاد، مقاومت مکانیکی خوب، زیست‌تخریب‌پذیری و دوام زیاد برخوردار هستند [۲۴].

در یکی از روش‌های استفاده شده برای ساخت هواژل نانولیفچه‌های سلولوزی، خمیر چوب اکالیپتوس با سولفوریک اسید رقیق ترکیب می‌شود که باعث آب‌کافت اسیدی و به دست آمدن لیفچه‌های سلولوزی می‌شود. سپس با استفاده از نیروی گریز از



(ب)



(الف)

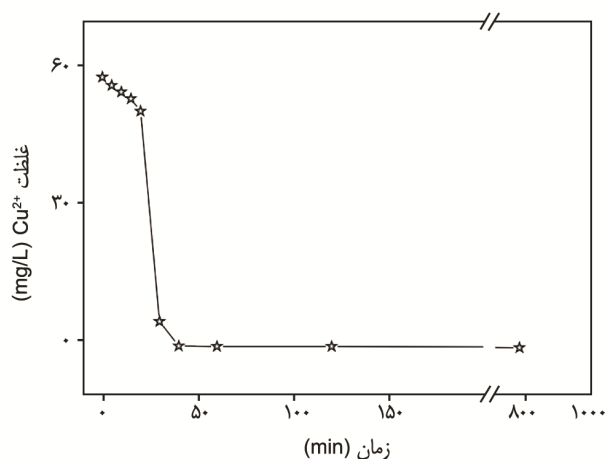
شکل ۵- الف) اثر pH بر میزان بر جذب کاتیون‌ها و ب) سازوکارهای بر جذب کاتیون‌های فلزات سنگین به وسیله هواژل CA [۱۶].

آزمایش‌های انجام شده برای بررسی قدرت بر جذب کاتیون‌های Cu^{2+} به وسیله هواژل، نشانگر این است که در صورت استفاده از محلول‌های رقیق حاوی کاتیون مس با گذشت ۴۰ min از افزودن هواژل به محلول، تقریباً تمام مس موجود در محلول به وسیله هواژل بر جذب می‌شود (شکل ۶) [۱۷].

بازدهی بسیار زیاد بر جذب به وسیله هواژل را می‌توان به مساحت سطح بسیار زیاد، منافذ دسترس پذیر و تخلخل زیاد (که نقش ویژه در انتشار کاتیون‌ها در ساختار هواژل دارند)، توزیع مناسب Al، Si و O در هواژل و تعداد گروه‌های عاملی اکسیژن دار نظیر Si-O-Si و Si-O-Al در سطح آن نسبت داد [۲۶].

میکروژل‌ها

میکروژل‌ها ذرات ژل کلونیدی هستند که از شبکه‌های پلیمری



شکل ۶- نمودار تغییر غلظت کاتیون مس بر حسب زمان [۱۷].

ویژگی‌هایی چون استحکام نسبتاً زیاد، پایداری گرمایی افزایش یافته و پایداری‌های شیمیایی مختلف دارند. از این رو در جنبه‌های کاربردی چون هواپیماهای پیشرفته، فضاپیماها و حامل‌های کاتالیزی در دمای زیاد مورد توجه قرار گرفته‌اند. با این حال، این هواژل‌ها به دلیل مشکلاتی چون کاهش مساحت سطح در دماهای بیش از 1000°C به دلیل تغییر فاز ذرات آلومینا و پایداری گرمایی اولیه کم دارای محدودیت کاربرد هستند [۱۴].

با بهینه‌سازی هواژل‌های آلومینا و افزودن مواد دارای گروه‌های عاملی ویژه به آن‌ها می‌توان کاربردهای نوینی چون بر جذب و حذف یون‌های فلزی از آب و فاضلاب ایجاد کرد. از انواع هواژل‌های کامپوزیتی بر پایه آلومینا، هواژل کامپوزیتی آلومینا-سیلیکا ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) است که به دلیل داشتن مساحت سطح و تعداد زیاد گروه‌های عاملی اکسیژن دار در سطح آن، بازدهی زیادی در بر جذب یون‌های فلزی سنگین نشان می‌دهد.

برای ساختن هواژل کامپوزیت $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ، ابتدا محلولی از Al_2O_3 با افزودن آلومینیم کلرید شش‌آبه به مخلوط آب و اتانول تهیه می‌شود. سپس با واکنش دادن تترااتیل ارتوسیلیکات (TEOS) و آب، محلولی از SiO_2 تشکیل می‌دهد و آن را با محلول آلومینای تهیه شده ترکیب می‌کنند. برای ایجاد پیوندهای عرضی میان دو جزء، پروپیلن اکسید افزوده شده و پس از انجام واکنش، فرایند تعویض حلال با اتانول و مخلوط اتانول-استونیتیل انجام می‌شود. در ادامه برای خشک کردن هیدروژل تشکیل شده و تبدیل آن به هواژل از روش خشک کردن با تصعید حلال آلی استفاده می‌شود. در انتها با گرمادهی هواژل در محدوده دمایی 1200°C - 600°C با استفاده از کوره بی‌شعله، اکثر پیوندهای Si-OH به Si-O-Si- تغییر می‌یابند و هواژل آماده می‌شود.

سه بعدی دارای پیوندهای عرضی تشکیل شده‌اند. این مواد قابلیت این را دارند تا در پاسخ به محرک‌های خارجی نظیر دما، pH، قدرت یونی، میدان الکتریکی و فعالیت‌های آنزیمی به‌طور درخور توجهی منبسط یا منقبض شوند. همچنین، نرم‌بودن و متخلخل بودن از سایر ویژگی‌های این مواد است [۲۷].

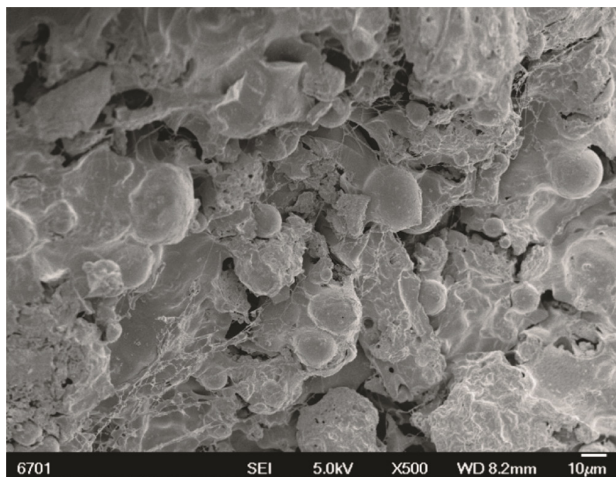
روش‌های ساخت

در زمینه تهیه میکروژل‌های جاذب فلزات، کارهای ارزشمندی مانند میکروژل‌های نانوکامپوزیت دارای گروه‌های عاملی COOH - و CONH_2 - انجام شده است که حذف فلزات را با سازوکارهای تبادل کاتیون و کی‌لیت کردن انجام می‌دهند. همچنین، می‌توان به میکروژل‌های تخریب‌پذیر پاسخگو به CO_2 اشاره داشت. این میکروژل‌ها با روش پلیمرشدن تعلیقی معکوس ساخته می‌شوند و درجه‌های مختلفی از لحاظ پیوندهای عرضی دارند. به‌طور گزینشی یون‌های Cr(VI) و As(V) را با برهم‌کنش‌های الکتروستاتیک برگشت‌پذیر برجذب می‌کنند و پس از اتمام برجذب به‌راحتی تخریب‌پذیر هستند [۲۸].

نمونه دیگری از این مواد، میکروژل‌های مغناطیسی برپایه کامپوزیت خاکستر بادی-پلی‌آکریلیک اسید (FA/PAA) هستند. این میکروژل‌ها نیز به روش پلیمرشدن تعلیقی معکوس ساخته می‌شوند و خاکستر بادی مغناطیسی استفاده‌شده در ساخت این میکروژل‌ها حاوی اکسیدهای آهن مغناطیسی بوده و به‌عنوان ایجادکننده پیوندهای عرضی در تهیه میکروژل نقش دارد. این میکروژل‌ها با دربرداشتن گروه‌های کربوکسیل به‌دست‌آمده از پلی‌آکریلیک اسید، می‌توانند یون‌های Pb^{2+} را با بازده مناسبی برجذب کنند و با افزودن محلول اسیدی و ابرجذب این یون‌ها صورت می‌گیرد. از این رو، میکروژل مجدد قابل استفاده است [۲۹].

برجذب فلزات

در زمینه برجذب فلزات سنگین، افزایش مراکز برجذب و مساحت سطح برهم‌کنش‌کننده یکی از راهبردهای افزایش ظرفیت برجذب است. در این ارتباط، میکروژل‌ها مساحت سطح ویژه زیادی دارند و مراکز برجذب دسترس‌پذیر بسیاری در شبکه سه‌بعدی آن‌ها می‌تواند وجود داشته باشد. این مسئله قابلیت زیاد آن‌ها را به‌عنوان جاذب‌های گزینشی به‌طور ضمنی تأیید می‌کند [۲۸]. در مقایسه با سایر جاذب‌های جامد نظیر تبادلهای یونی و رزین‌های کی‌لیت‌کننده، این مواد از مزیت‌هایی چون آماده‌سازی سریع، واجذب کاتیون‌ها با مواد شیمیایی ساده، قابلیت استفاده دوباره و امکان انجام عملیات‌های



شکل ۷- ریزنگار SEM از سطح نمونه FA/PAA [۲۹].

نیمه‌پیوسته برخوردار هستند (شکل ۷) [۳۰].

کربومرهای کامپوزیت برای حذف فلزات سنگین

یکی از انواع میکروژل‌های شناخته‌شده، کربومرها هستند که کربوپل نیز نامیده می‌شوند. این مواد پلیمرهای تشکیل‌شده از آکریلیک اسید (AA) هستند که با استفاده از آلایل‌ترها یا پلی‌الکل‌ها دارای پیوندهای عرضی شده‌اند.

به‌طور کلی، کربومرها با روش پلیمرشدن رسوبی و در دماهای 20°C تا 90°C ساخته می‌شوند. در روش پلیمرشدن رسوبی، از حلالی استفاده می‌شود که قابلیت حل کردن مونومرها را دارد، اما پلیمر ایجادشده در آن نامحلول است. بدین ترتیب پس از پلیمرشدن، پلیمر مدنظر به‌دلیل نامحلول بودن در حلال رسوب می‌کند و قابل جداسازی است [۳۱].

اخیراً از کربومرهای کامپوزیت با مس هگزاسیانوفرات (CuHCF) به‌منظور حذف یون‌های سزیم رادیواکتیو از محیط‌های آبی استفاده شده است. برای ساخت این کامپوزیت‌ها از کربومر، مس (II) سولفات و پتاسیم هگزاسیانوفرات استفاده شده که طی فرایند ساخت مس هگزاسیانوفرات به‌وجودآمده به‌وسیله کربومر کپسول می‌شود. همچنین، به‌عنوان مرکز فعال برای برجذب یون‌های سزیم از طریق سازوکار تبادل یون عمل می‌کند [۳۲].

نانوژل‌ها

واژه نانوژل معرف ذرات هیدروژل پراکنده آبی است که از شبکه‌های پلیمری نانومقیاس با پیوندهای عرضی ایجادشده به روش فیزیکی یا شیمیایی تشکیل می‌شود [۳۳]. درواقع این مواد، نانوذراتی از هیدروژل‌ها هستند که در محدوده اندازه 100 nm تا 200 nm

فیزیکی پلیمرها برای ایجاد نانوذلهای متنوع استفاده کرده‌اند. این روش شامل گردایش پلیمرهای آب‌دوستی است که می‌توانند با یکدیگر برهم‌کنش‌های آب‌گریزی و الکتروستاتیکی داشته باشند یا ایجاد پیوند هیدروژنی کنند.

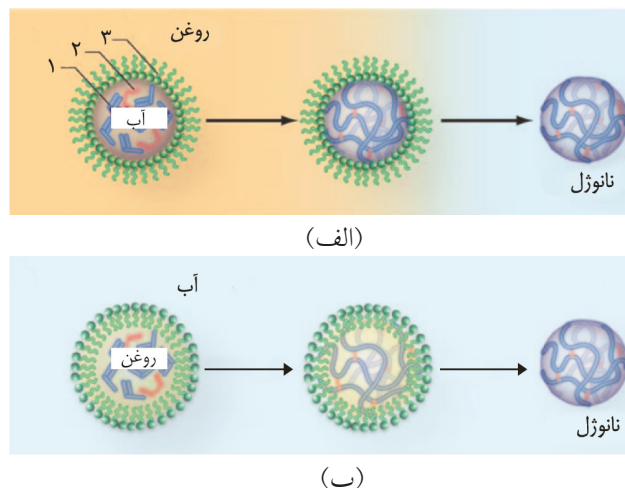
روش سنتز شیمیایی در محیط‌های ناهمگن کلوئیدی می‌تواند موقعیت‌های مناسبی را برای ایجاد تنوع در ساختار یا ویژگی‌های نانوذله‌ها فراهم کند. در معدودی از مطالعات از میکروامولسیون‌های معکوس آب-روغن به‌عنوان محیط پلیمرشدن مونومرهای اصلی به‌همراه مونومرهای ثانویه دوعاملی برای ایجاد پیوندهای عرضی و اطمینان از تشکیل شبکه‌های پایدار نانومقیاس استفاده شده است. در اولین مطالعه انجام‌شده بدین روش، کوپلیمرشدن مونومرها در میسل معکوس انجام شد. این رویکرد در مطالعات بعدی به ساخت نانوگرانول‌های پلیمری منجر شد (شکل ۸) [۳۳].

نتیجه‌گیری

به‌منظور حذف یون‌های فلزات سنگین از فاضلاب‌ها و پساب‌ها، بر جذب با ژل‌های پلیمری مورد توجه قرار گرفته است. در این مقاله، روش‌های بهبودیافته ساخت هر یک از ژل‌ها به‌منظور افزایش قابلیت بر جذب کاتیون‌ها بیان و سازوکارهای بر جذب فیزیکی و شیمیایی آن‌ها بررسی شد. از خواص مشترک تمام ژل‌های پلیمری می‌توان به مساحت سطح زیاد و متخلخل بودن اشاره داشت. تفاوت ژل‌های مختلف ناشی از اندازه و مواد پرکننده منافذ درونی آن‌هاست. منافذ درونی این ژل‌ها نقش مهمی در بر جذب فیزیکی یون‌های فلزی دارند و بر جذب شیمیایی نیز به‌وسیله گروه‌های عاملی سطحی آن‌ها صورت می‌گیرد. همچنین با ایجاد تنوع در گروه‌های عاملی موجود در ژل‌ها، افزایش پایداری و بهبود قابلیت بازاستفاده آن‌ها می‌توان بازده بر جذب و اهمیت کاربرد روزمره آن‌ها را افزایش داد.

مراجع

1. Pathan S. and Bose S., Arsenic Removal Using Green Renewable Feedstock-Based Hydrogels: Current and Future Perspectives, *ACS. Omega*, **3**, 5910-5917, 2018.
2. Jiang L. and Liu P., Design of Magnetic Attapulgit/Fly Ash/



شکل ۸- سنتز شیمیایی نانوذله‌ها با کوپلیمرشدن در محیط‌های کلوئیدی: (الف) کوپلیمرشدن مونومرها (۱) و عوامل ایجاد پیوند عرضی دوعامل‌کردی (۲) در میکروامولسیون‌های w/o تثبیت‌شده با سطح‌فعال‌ها (۳) موجب تولید نانوذلهایی می‌شود که می‌توان آن‌ها را پس از حذف سطح‌فعال‌ها و حلال آلی به محیط‌های آبی منتقل کرد و (ب) واکنش‌های کوپلیمرشدن را می‌توان در امولسیون‌های o/w انجام داد که می‌توان آن‌ها را با افزودن سطح‌فعال‌ها تثبیت کرد [۳۳].

قرار دارند. از ویژگی‌های نانوذله‌ها می‌توان به تخریب‌پذیری، یک‌بارمصرف‌بودن، تنوع اندازه، مساحت سطح زیاد و محتوای آب زیاد اشاره کرد. این مواد به‌دلیل وجود گروه‌های عاملی در پلیمرهای سازنده آن‌ها، قابلیت تورم و انقباض زیادی نیز دارند. از معایب کار با نانوذله‌ها می‌توان به هزینه‌بری فرایندهای حذف حلال و سطح‌فعال‌ها در انتهای ساخت، وجود ویژگی‌های نامحتمل به‌دلیل باقی‌ماندن مقادیر کم سطح‌فعال‌ها و مونومرها، وجود ذرات ناخالص میکرومتری و عدم امکان افزایش مقیاس تولید به‌آسانی اشاره کرد [۳۴].

روش‌های ساخت

شبکه‌های پلیمری سازنده نانوذله‌ها به دو روش فیزیکی و شیمیایی ساخته می‌شوند. چند گروه پژوهشی مختلف از روش خودگردایش

- Poly(acrylic acid) Ternary Nanocomposite Hydrogels and Performance Evaluation as Selective Adsorbent for Pb^{2+} Ion, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2**, 1785-1794, 2014.
3. Yahia L., History and Applications of Hydrogels, *J. Biomed.*

- Sci.*, **4**, 13, 2015.
4. Liu R., Liang S., Tang X.-Z., Yan D., Li X., and Yu Z.-Z., Tough and Highly Stretchable Graphene Oxide/Polyacrylamide Nanocomposite Hydrogels, *J. Mater. Chem.*, **22**, 14160-14167, 2012.
 5. Chowdhury N., Solaiman, Roy C.K., Firoz S.H., Foyez T., and Imran A.B., Role of Ionic Moieties in Hydrogel Networks to Remove Heavy Metal Ions from Water, *ACS Omega*, **6**, 836-844, 2021.
 6. Perumal S., Atchudan R., Edison T.N.J.I., Babu R.S., Karpagavinayagam P., and Vedhi C., A Short Review on Recent Advances of Hydrogel-Based Adsorbents for Heavy Metal Ions, *Metals*, **11**, 864, 2021. doi: 10.3390/met11060864
 7. Badsha M.A.H., Khan M., Wu B., Kumar A., and Lo I.M.C., Role of Surface Functional Groups of Hydrogels in Metal Adsorption: From Performance to Mechanism, *J. Hazard. Mater.*, **408**, 124463, 2021.
 8. Godiya C.B., Martins Ruotolo L.A., and Cai W., Functional Biobased Hydrogels for the Removal of Aqueous Hazardous Pollutants: Current Status, Challenges, and Future Perspectives, *J. Mater. Chem.*, **8**, 21585-21612, 2020.
 9. Wahlstrom N., Steinhagen S., Toth G., Pavia H., and Edlund U., Ulvan Dialdehyde-Gelatin Hydrogels for Removal of Heavy Metals and Methylene Blue from Aqueous Solution, *Carbohydr. Polym.*, **249**, 116841, 2020.
 10. Wang W., Kang Y., and Wang A., One-Step Fabrication in Aqueous Solution of a Granular Alginate-Based Hydrogel for Fast and Efficient Removal of Heavy Metal Ions, *J. Polym. Res.*, **20**, 101, 2013.
 11. Bandara P.C., Perez J.V.D., Nades E.T., Nannapaneni R.G., Krakowiak K.J., and Rodrigues D.F., Graphene Oxide Nanocomposite Hydrogel Beads for Removal of Selenium in Contaminated Water, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **1**, 2668-2679, 2019.
 12. Duc T.H., Vu T.K., Dang C.T., Nguyen V.H., La D.D., Kim G.M. et al., Synthesis and Application of Hydrogel Calcium Alginate Microparticles as a Biomaterial to Remove Heavy Metals from Aqueous Media, *Environ. Technol. Innov.*, **22**, 101400, 2021.
 13. Yang F., Yu P., Yang Z., Zhang X., and Ma J., Double-Network Hydrogel Adsorbents for Environmental Applications, *Chem. Eng. J.*, **426**, 131900, 2021.
 14. Wu X., Shao G., Shen X., Cui S., and Wang L., Novel Al₂O₃-SiO₂ Composite Aerogels with High Specific Surface Area at Elevated Temperatures with Different Alumina/Silica Molar Ratios Prepared by a Non-Alkoxide Sol-Gel Method, *RSC Adv.*, **6**, 5611-5620, 2016.
 15. Shaheed N., Javanshir S., Esmkhani M., Dekamin M.G., and Naimi-Jamal M.R., Synthesis of Nanocellulose Aerogels and Cu-BTC/Nanocellulose Aerogel Composites for Adsorption of Organic Dyes and Heavy Metal Ions, *Sci. Rep.*, **11**, 18553, 2021.
 16. Tian C., She J., Wu Y., Luo S., Wu Q., and Qing Y., Reusable and Cross-Linked Cellulose Nanofibrils Aerogel for the Removal of Heavy Metal Ions, *Polym. Compos.*, **39**, 4442-4451, 2017.
 17. Liu X.G., Mao Q.S., Jiang Y., Li Y., Sun J.L., and Huang F.X., Preparation of Al₂O₃-SiO₂ Composite Aerogels and their Cu²⁺ Absorption Properties, *Int. J. Min. Met. Mater.*, **28**, 317-324, 2021.
 18. Huang Y. and Wang Z., Preparation of Composite Aerogels Based on Sodium Alginate, and Its Application in Removal of Pb(2+) and Cu(2+) from Water, *Int. J. Biol. Macromol.*, **107**, 741-747, 2018.
 19. Pekala R.W., Organic Aerogels from the Polycondensation of Resorcinol with Formaldehyde. *J. Mater. Sci.*, **24**, 3221-3227, 1989.
 20. Ye J., Wu Q., Peng C., Xu H., Zhang J., Xie T. et al., Surface Migration of Pb(II) From Water and Soil Using an Aerogel/Graphite Felt Primary Cell System, *Chemosphere*, **294**, 133666, 2022.
 21. Wang M., Wang Z., Zhou X., and Li S., Efficient Removal of Heavy Metal Ions in Wastewater by Using a Novel Alginate-EDTA Hybrid Aerogel, *Appl. Sci.*, **9**, 547, 2019.
 22. Bajpai S.K. and Sharma S., Investigation of Swelling/Degradation Behaviour of Alginate Beads Crosslinked with Ca²⁺ and Ba²⁺ Ions, *React. Funct. Polym.*, **59**, 129-140, 2004.
 23. Wang J. and Li Z., Enhanced Selective Removal of Cu(II) from Aqueous Solution by Novel Polyethylenimine-Functionalized Ion Imprinted Hydrogel: Behaviors and Mechanisms, *J. Hazard. Mater.*, **300**, 18-28, 2015.
 24. Nair S.S. and Yan N., Bark Derived Submicron-Sized and Nano-Sized Cellulose Fibers: From Industrial Waste to High Performance Materials, *Carbohydr. Polym.*, **134**, 258-266, 2015.
 25. Tian C., Yi J., Wu Y., Wu Q., Qing Y., and Wang L., Preparation of Highly Charged Cellulose Nanofibrils Using High-Pressure Homogenization Coupled with Strong Acid Hydrolysis Pretreatments, *Carbohydr. Polym.*, **136**, 485-492, 2016.
 26. Mi X., Huang G., Xie W., Wang W., Liu Y., and Gao J., Preparation of Graphene Oxide Aerogel and Its Adsorption for Cu²⁺ Ions, *Carbon*, **50**, 4856-4864, 2012.
 27. Li Z. and Ngai T., Microgel Particles at the Fluid-Fluid Interfaces, *Nanoscale*, **5**, 1399-1410, 2013.
 28. He Z. et al., Degradable CO₂-Responsive Microgels with Wrinkled Porous Structure for Enhanced, Selective and Recyclable Removal of Anionic Dyes, Cr(VI) and As(V), *Eur. Polym. J.*, **149**, 110374, 2021.

29. Jiang L. and Liu P., Novel Magnetic Fly Ash/Poly(acrylic acid) Composite Microgel for Selective Adsorption of Pb(II) Ion: Synthesis and Evaluation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 2924-2931, 2014.
30. Liu P., Jiang L., Zhu L., and Wang A., Novel Approach for Attapulgit/Poly(acrylic acid) (ATP/PAA) Nanocomposite Microgels as Selective Adsorbent for Pb(II) Ion, *React. Funct. Polym.*, **74**, 72-80, 2014.
31. Jaworski Z., Szychaj T., Story A., and Story G., Carbomer Microgels as Model Yield-Stress Fluids, *Rev. Chem. Eng.*, **38**, 2021.
32. El-Bahy S.M., Fadel D.A., El-Bahy Z.M., and Metwally A.M., Rapid and Highly Efficient Cesium Removal by Newly Synthesized Carbomer Encapsulated Potassium Copper Hexacyanoferrate Composite, *J. Environ. Chem. Eng.*, **6**, 1875-1885, 2018.
33. Kabanov A.V. and Vinogradov S.V., Nanogels as Pharmaceutical Carriers: Finite Networks of Infinite Capabilities, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 5418-5429, 2009.
34. Shailesh D.G., Pooja S.M., Yogesh M.P., Ashwini D.C., and Milind J.U., Overview of Nanogel and Its Applications, *GSC Biol. Pharm. Sci.*, **16**, 040-061, 2021.