

## Application of Hydrogels in Adsorptive Removal of Aqueous Pollutants

Mehran Alizadeh, Elham Jalilnejad\*, and Reza Rafiee

Faculty of Chemical Engineering, Urmia University of Technology, Postal Code 5716617165,  
Urmia, Iran

Received: 5 December 2018, accepted: 13 February 2019

### ABSTRACT

Heavy metal ions (e.g.,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) and organic pollutants (like dyes) present in industrial wastewaters are one of the major causes of pollution of groundwater sources. These pollutants are toxic to humans, plants and aquatic life and should be removed from wastewater before disposal. Various treatment technologies have been reported to treat pollutants from aqueous media, such as coagulation and flocculation, oxidation, membrane filtration, and adsorption. Most of these methods are associated with some shortcomings and challenges in terms of applicability, efficiency, and cost. Based on economical aspect, flexibility and simplicity of design, and availability of wide range of adsorbents, adsorption is recommended as an effective method for removal of organic/inorganic pollutants from aqueous media. Hydrogels are three-dimensional flexible polymeric networks with extensive applications in the biomedical, pharmaceutical, agriculture, biotechnology and separation processes fields. Due to the unique physical and chemical characteristics of hydrogels, such as hydrophilicity, swelling ability, high adsorption capacity, the presence of various specific functional groups and modifiability, an increasing research interest in the development and application of novel hydrogels in water and wastewater treatment has emerged. Hydrogels have exhibited superior performance in the adsorptive removal of a wide range of aqueous pollutants including heavy metals and toxic dyes. Due to the lack of an overview on applications of hydrogels in adsorption of pollutants, this review investigates the different steps involved in the hydrogel-based treatment systems, the influencing factors and mechanisms of pollutants removal. Major challenges about adsorption kinetics, operational pH range, interference, and hydrogel recovery are discussed. Finally, important considerations like stability, reusability of hydrogels and resource recovery are discussed for economic and sustainability concerns.

#### Keywords:

wastewater treatment,  
adsorption,  
hydrogel,  
aqueous pollutant,  
recovery

(\*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [e.jalilnejad@uut.ac.ir](mailto:e.jalilnejad@uut.ac.ir)

#### Please cite this article using:

Alizadeh M., Jalilnejad E., and Rafiee R., Application of Hydrogels in Adsorptive Removal of Aqueous Pollutants, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 501-520, 2019.

# کاربرد هیدروژل‌ها در حذف آلاینده‌های آبی با روش جذب سطحی

مهران علیزاده، الهام جلیل‌نژاد\*، رضا رفیعی

ارومیه، دانشگاه صنعتی ارومیه، دانشکده مهندسی شیمی، کدپستی ۵۷۱۶۶۱۷۱۶۵

دریافت: ۱۳۹۷/۹/۱۴، پذیرش: ۱۳۹۷/۱۱/۲۴

## چکیده

یون‌های سنگین فلزی (مانند  $\text{Cd}^{2+}$ ،  $\text{Pb}^{2+}$ ،  $\text{Cu}^{2+}$  و  $\text{Mg}^{2+}$ ) و آلاینده‌های آلی موجود در پساب‌های صنعتی (مانند رنگینه‌ها)، از عوامل اصلی آلودگی منابع آبی هستند. این آلاینده‌ها برای انسان، گیاهان و جانوران آبی سمی هستند و باید پیش از دفع، از پساب حذف شوند. روش‌های تصفیه مختلفی مانند انعقاد و لخته‌سازی، اکسایش، فیلترکردن غشایی و جذب سطحی برای حذف آلاینده‌ها از محیط آبی گزارش شده است. اکثر این روش‌ها محدودیت‌ها و معایبی از دیدگاه‌های بازده، عملی بودن و اقتصادی به همراه دارند. روش جذب سطحی از بعد اقتصادی، انعطاف‌پذیری و سهولت طراحی فرایند و گستردگی جاذب‌های در دسترس به‌عنوان روش مؤثری برای حذف انواع آلاینده‌های آلی و غیرآلی موجود در محیط آبی پیشنهاد می‌شود. هیدروژل‌ها شبکه‌های پلیمری سه‌بعدی و انعطاف‌پذیری هستند که کاربردهای فراوانی در زمینه‌های زیست‌پزشکی، دارورسانی، کشاورزی، زیست‌فناوری و فرایندهای جداسازی دارند. با توجه به خواص فیزیکی و شیمیایی ویژه هیدروژل‌ها مانند آب‌دوستی، تورم‌پذیری، ظرفیت جذب زیاد، وجود گروه‌های عاملی ویژه مختلف و اصلاح‌پذیری ساختار آن‌ها، علاقه به پژوهش در زمینه توسعه و استفاده از هیدروژل‌ها به‌عنوان جاذب در سامانه‌های تصفیه افزایش یافته است. هیدروژل‌ها عملکرد چشمگیری در حذف محدوده گسترده‌ای از آلاینده‌های آبی مانند فلزات سنگین و رنگینه‌های سمی با روش جذب سطحی نشان داده‌اند. با توجه به نبود جمع‌بندی از کاربرد هیدروژل‌ها در جذب سطحی آلاینده‌ها، در این مقاله مراحل مختلف سامانه‌های تصفیه بر پایه هیدروژل، عوامل مؤثر و سازوکار حذف آلاینده‌ها مرور شده است. همچنین، چالش‌های اصلی مطرح در این سامانه‌ها نظیر سینتیک و هم‌دمای جذب، محدوده pH عملیاتی، تداخل و بازیابی هیدروژل‌ها بحث و بررسی شده و در نهایت به ملاحظات مهم اقتصادی مانند پایداری، قابلیت باز مصرف هیدروژل‌ها و بازیابی آلاینده‌ها پرداخته شده است.

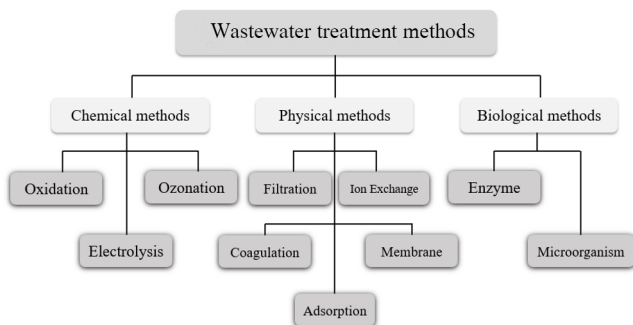
## واژه‌های کلیدی

تصفیه پساب،  
جذب سطحی،  
هیدروژل،  
آلاینده آبی،  
بازیابی

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:  
[e.jalilnejad@uut.ac.ir](mailto:e.jalilnejad@uut.ac.ir)

به‌ویژه تصفیه پساب و کنترل آلودگی افزایش یافته است [۴-۶]. شکل ۲ روند در حال رشد گرایش به پژوهش در زمینه استفاده از هیدروژل‌ها را در کاربردهای زیست‌محیطی نشان می‌دهد. هیدروژل‌ها شبکه‌های پلیمری سه‌بعدی و انعطاف‌پذیری هستند که به دلیل وجود تعداد زیادی از گروه‌های آب‌دوست، قابلیت جذب مقدار زیادی آب را در حالت متورم دارند [۸-۱۰]. در حوزه تصفیه آب و پساب، هیدروژل‌ها عملکرد چشمگیری را در جذب انواع مختلف آلودگی‌های غیرآلی (مانند فلزات سنگینی چون کروم و آرسنیک) و نیز آلاینده‌های آلی (مانند رنگینه‌های سمی) نشان داده‌اند [۷، ۱۱]. همچنین، در مقایسه با جاذب‌های معمول، هیدروژل‌ها ظرفیت جذب بیشتری داشته‌اند [۴، ۱۲]. اگرچه مانند رزین‌های تبادل یون، هیدروژل‌ها نیز بسیاری از آلاینده‌ها را از راه برهم‌کنش‌های الکتروستاتیک حذف می‌کنند، اما بر خلاف رزین‌های صلب، هیدروژل‌ها ساختارهای انعطاف‌پذیر با قابلیت جذب آب بیشتر در مقایسه با رزین‌ها دارند. وجود ۴۴ گروه عاملی (مانند  $-OH$ ،  $-NH_2$ ،  $-SO_3H$ ،  $-COOH$  و  $-CONH_2$ ) در شبکه‌های پلیمری هیدروژل، حذف آلاینده‌ها را از راه فرایند جذب سطحی امکان‌پذیر می‌سازد. آلاینده‌ها می‌توانند روی سطح بیرونی و شبکه سه‌بعدی متورم هیدروژل‌ها جذب شوند [۱۳، ۱۴]. نتایج پژوهش‌های راکتور، دمای واکنش، زمان واکنش و نوع و مقدار مواد اولیه می‌تواند هیدروژل‌های بهبودیافته با خواص مطلوب تهیه کرد [۱۵].

هیدروژل‌های ویژه از کوپلیمر شدن بیش از یک نوع مونومر یا با اصلاح محصول پلیمری ساخته می‌شوند. بر اساس کاربردهای ویژه هیدروژل، گروه‌های عاملی خاصی به ساختار آن اضافه می‌شوند. به‌عنوان مثال، گروه‌های عاملی موجود در پلی‌آکریل‌آمید را می‌توان از واکنش سولفومیتیل‌دار کردن به گروه‌های سولفونات، واکنش هافمن به گروه‌های آمین، آبکافت به گروه‌های کربوکسیلات یا از واکنش با فرمالدهید به گروه‌های هیدروکسیل تبدیل کرد [۱۶، ۱۷].



شکل ۱- روش‌های متداول تصفیه پساب.

Fig. 1. Common wastewater treatment methods.

## فهرست مطالب

مقدمه.....	۵۰۳
معرفی هیدروژل‌ها.....	۵۰۴
روش‌های تهیه هیدروژل‌ها.....	۵۰۵
دسته‌بندی هیدروژل‌ها.....	۵۰۷
کاربرد هیدروژل‌ها.....	۵۰۷
استفاده از هیدروژل‌ها در حذف آلاینده‌های آبی با روش جذب سطحی.....	۵۰۸
اثر زمان تعادل و سینتیک جذب.....	۵۰۹
اثر غلظت اولیه و هم‌دمای جذب.....	۵۱۰
اثر محدوده pH عملیاتی.....	۵۱۱
اثر تداخلی.....	۵۱۱
بازیابی و باز مصرف هیدروژل‌ها.....	۵۱۲
بازیابی هیدروژل‌ها.....	۵۱۲
باز مصرف هیدروژل‌ها.....	۵۱۳
بازیابی آلاینده‌های واجذب‌شده.....	۵۱۴
نتیجه‌گیری.....	۵۱۴
اختصارات.....	۵۱۵
مراجع.....	۵۱۵

## مقدمه

آلودگی منابع آبی با آلاینده‌های مختلف آلی و غیرآلی، از بزرگ‌ترین چالش‌های عصر حاضر است. این آلودگی‌ها سلامت انسان و زندگی گیاهان و جانوران را به‌طور جدی تهدید می‌کنند. همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، روش‌های فیزیکی، شیمیایی و زیستی مختلفی برای تصفیه و باز مصرف منابع آبی آلوده به‌کار گرفته شده‌اند. فرایند جذب سطحی آلاینده‌ها از شناخته‌شده‌ترین و پرکاربردترین این فرایندهاست. در فرایند جذب سطحی که در دسته‌بندی روش‌های جداسازی فیزیکی قرار می‌گیرد، آلودگی‌های مختلف موجود در پساب از راه برهم‌کنش‌های فیزیکی یا شیمیایی با گروه‌های عاملی موجود در سطح جاذب، جذب می‌شوند. در این فرایند از جاذب‌های دارای با تخلخل زیاد نظیر کربن فعال، جاذب‌های پلیمری و پسماندهای کشاورزی استفاده می‌شود. استفاده از جاذب‌ها به دلایلی نظیر خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد، سطح ویژه زیاد، ساختار متخلخل و اصلاح‌پذیری، عملکرد گزینشی و حذف مؤثر آلاینده‌ها مورد توجه قرار گرفته است [۱-۳].

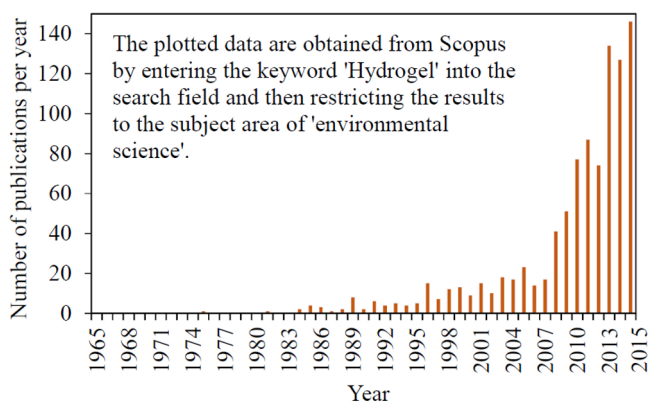
در سال‌های اخیر علاقه به پژوهش و مطالعه در زمینه توسعه هیدروژل‌ها و کاربردهای آن‌ها در زمینه‌های مختلف مانند زیست‌پزشکی، زیست‌فناوری، دارورسانی و فرایندهای جداسازی

گرفته و مقالات پژوهشی جدیدی در سال‌های اخیر در این زمینه منتشر شده است. با توجه به نبود گزارش کلی و جمع‌بندی درباره کاربرد هیدروژل‌ها در فرایند جذب سطحی آلاینده‌ها، در مطالعه حاضر پژوهش‌ها و پیشرفت‌های اخیر در زمینه کاربرد هیدروژل‌ها در حذف آلاینده‌های آبی با روش جذب سطحی و ملاحظات اقتصادی این فرایند مرور و بررسی شده است.

در این مقاله، ابتدا هیدروژل‌ها، روش‌های تهیه و کاربردهای آن به‌طور اجمالی معرفی شده و سپس با تمرکز بر کاربرد هیدروژل‌ها به‌عنوان جاذب آلاینده‌های موجود در پساب، مراحل مختلف سامانه‌های تصفیه هیدروژلی، عوامل مؤثر و سازوکار حذف آلاینده‌ها بررسی شده است. چالش‌های اصلی مطرح در سامانه‌های بر پایه هیدروژل نظیر سینتیک جذب، محدوده pH عملیاتی، اثر تداخلی وجود سایر یون‌ها و بازیابی هیدروژل‌ها نیز بحث و بررسی شده‌اند. همچنین در ادامه، ملاحظات مهم اقتصادی مانند پایداری، قابلیت باز مصرف هیدروژل‌ها و بازیابی آلاینده‌های واجذب‌شده بررسی شدند. گفتنی است در این مقاله، نام هیدروژل‌ها بر اساس مونومرهای آن‌ها بیان شده است. به‌عنوان مثال، هیدروژل ساخته‌شده از مونومر (۳-آکریل آمیدوپروپیل) تری‌متیل‌آمونیم کلرید به‌صورت Poly(APTMAcI) و هیدروژل کوپلیمری (۳-آکریل آمید و پروپیل‌تری‌متیل‌آمونیم کلرید-دی‌متیل آکریل آمید به‌صورت Poly(APTMAcI-co-DMAAm) نشان داده شدند.

### معرفی هیدروژل‌ها

هیدروژل‌ها شبکه‌های پلیمری سه‌بعدی و انعطاف‌پذیری هستند که به دلیل وجود تعداد زیادی گروه‌های آب‌دوست، قابلیت جذب مقدار فراوانی آب را در حالت متورم دارند [۸-۱۰، ۲۵]. Wichterle و Lim، هیدروژل‌ها را نخستین بار در سال ۱۹۶۰ کشف کرده و از هیدروژل PolyHEMA به‌طور موفقیت‌آمیزی برای تولید عدسی‌های تماسی استفاده کردند [۲۶]. این نوآوری به ایجاد زمینه جدیدی در هیدروژل‌های زیست‌پزشکی منجر شد. در سال‌های اخیر، هیدروژل‌های سنتزی به دلیل خلوص و ظرفیت جذب زیاد، ساختار اصلاح‌شده، گروه‌های عاملی مؤثر و پایداری در برابر دما، فشار، آنزیم و بازه‌های گسترده pH، مورد توجه قرار گرفته‌اند، به‌طوری‌که پژوهش‌های فراوانی در زمینه ترکیب پلیمرهای طبیعی و سنتزی برای بهبود خواص و اصلاح ساختاری هیدروژل‌ها انجام شده است [۶، ۱۲]. اتصالات عرضی در هیدروژل‌ها می‌تواند با پیوندهای کووالانسی به‌طور شیمیایی، برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی به‌طور فیزیکی یا ترکیبی از برهم‌کنش‌های فیزیکی و شیمیایی ایجاد شود. موازنه نیروهای حاصل از آب‌دوستی شبکه پلیمری (ناشی از پیوندهای



شکل ۲- مقالات منتشرشده با موضوع هیدروژل در زمینه علوم زیست‌محیطی در ۵۰ سال اخیر [۷].

Fig. 2. Literature on hydrogels in the subject area of environmental science during last 50 years [7].

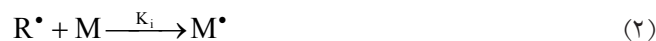
در پژوهش‌های انجام‌شده، افزون بر ظرفیت زیاد جذب و قابلیت اصلاح ساختار، امکان باز مصرف هیدروژل‌ها از راه واجذب آلاینده‌ها و بازیابی ظرفیت جذب طی چرخه‌های متوالی نیز نشان داده شده است که باعث پایداری و مقرون به صرفه‌تر شدن واکنش نهایی می‌شود [۱۸، ۱۹]. با وجود این، مهم‌ترین چالش مطرح در زمینه تبدیل، توسعه و تکامل سامانه‌های بر پایه هیدروژل از مقیاس آزمایشگاهی به کاربردهای عملی، بازیابی هیدروژل از محلول پس از اتمام فرایند جذب یا واجذب، به‌ویژه در هیدروژل‌های دارای ساختار نانو یا میکروذره است [۴]. به دلیل رقابت ناخواسته سایر اجزای موجود در پساب برای جذب شدن، حذف گزینشی و بازیابی آلاینده هدف نیز از چالش‌های مطرح در این زمینه است. افزون بر این، نگرانی‌هایی در زمینه پایداری هیدروژل‌ها و نانوکامپوزیت‌های آن‌ها وجود دارد که سرنوشت و قابلیت باز مصرف آن‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهد [۵، ۱۱].

طی سال‌های اخیر، مطالعات مروری زیادی درباره سایر کاربردهای هیدروژل‌ها در زمینه‌های مختلف انجام شده است. هیدروژل‌های هوشمند به دلیل داشتن خواص منحصر به فرد مانند تورم بازگشت‌پذیر، حساسیت زیاد در برابر محرک‌های محیطی، رسانایی یونی و نفوذپذیری زیاد، خواص سطحی و مکانیکی نوین، زیست‌سازگاری و زیست تخریب‌پذیری زیاد، کاربردهای گسترده‌ای در زمینه‌های زیست‌پزشکی و دارورسانی، ره‌ایش کنترل‌شده مواد مغذی در مصارف کشاورزی، زیست‌حسگرها و عدسی‌های تماسی یافته‌اند [۲۰-۲۴]. افزون بر کاربردهای نامبرده، استفاده از هیدروژل‌ها در فرایندهای جداسازی و تصفیه پساب نیز بسیار مورد توجه قرار

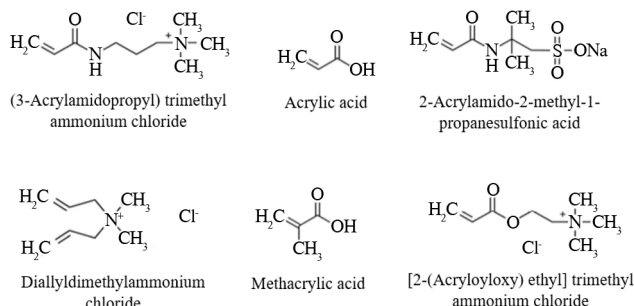
مناسب، هیدروژل تولید می‌شود. به‌طور کلی، در فرمول‌بندی معمول هیدروژل، مونومر با عامل اتصال‌دهنده عرضی واکنش می‌دهد تا شبکه پلیمری سه‌بعدی ایجاد شود [۳۱-۲۹]. ساختارهای شیمیایی برخی از مونومرها و عوامل اتصال‌دهنده عرضی متداول به ترتیب در شکل‌های ۴ و ۵ نشان داده شده است. پلیمر شدن رادیکال آزاد شامل سه مرحله اصلی آغاز، انتشار و اختتام است [۳۴-۳۲]. در مرحله آغاز، رادیکال‌های آزاد ( $R^\bullet$ ) از تفکیک یک آغازگر (I) تولید می‌شوند:



در این معادله،  $K_d$  ثابت سرعت تفکیک و  $n$  تعداد رادیکال‌های آزاد تولید شده است. برای شروع واکنش پلیمر شدن می‌توان از آغازگرهای شیمیایی مانند پتاسیم پرسولفات یا آمونیوم پرسولفات یا تابش‌های الکترومغناطیس مانند امواج گاما یا فرابنفش استفاده کرد [۳۶، ۳۵]. سپس، رادیکال آزاد با مولکول مونومر (M) واکنش می‌دهد تا اولین مونومر رادیکالی ( $M^\bullet$ ) را تولید کند:



در این معادله،  $K_i$  ثابت سرعت شروع نامیده می‌شود. در مرحله انتشار، رادیکال‌های آزاد به دلیل فعالیت بسیار زیاد، به‌طور مداوم به مولکول‌های مونومرها اضافه می‌شوند و موجب تشکیل و رشد درشت‌رادیکال‌ها می‌شوند:



شکل ۴- ساختار شیمیایی برخی مونومرهای رایج استفاده‌شده در تهیه هیدروژل‌ها [۷].

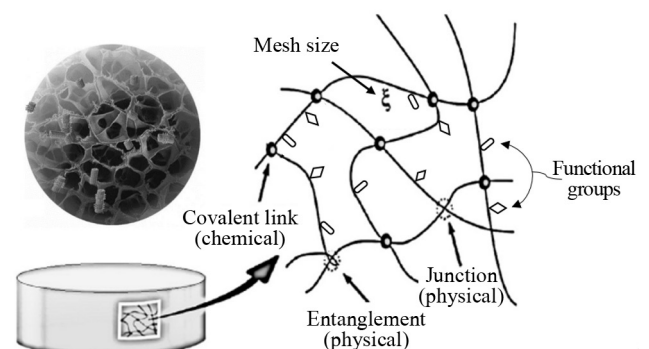
Fig. 4. Chemical structure of some monomers commonly used in the synthesis of hydrogels [7].

هیدروژنی)، اثر موینگی و فشار اسمزی با نیروهای واردشده از طرف زنجیرهای پلیمری اتصال‌یافته عرضی به تورم تعادلی منجر می‌شود. حالت تورم تعادلی به بزرگی نیروهای مخالف بستگی دارد و بسیاری از خواص مهم هیدروژل‌ها مانند خواص نفوذی و انتقالی داخلی و استحکام مکانیکی را تعیین می‌کند. بسیاری از این خواص، نه تنها به درجه تورم وابسته هستند، بلکه به‌طور مستقیم تحت تأثیر ماهیت شیمیایی شبکه پلیمری و شکل‌شناسی آن نیز هستند. با توجه به مقدار زیاد آب، هیدروژل‌ها خواص مشابهی با بافت‌های زیستی دارند که زیست‌سازگاری زیادی را به همراه دارد. افزون بر این، ماهیت نرم و کشسان آن‌ها باعث به حداقل رسیدن واکنش‌های اشتعالی سلول‌های اطراف می‌شود [۲۷، ۲۸].

شکل ۳ نشانگر ساختار شیمیایی هیدروژل است. همان‌طور که دیده می‌شود، هر یک از بخش‌های این شبکه سه‌بعدی معمولاً به‌عنوان مش (mesh) در نظر گرفته می‌شود و فضای خالی مش‌ها با مایع (به‌طور معمول آب) پر می‌شود. مش‌ها افزون بر اینکه باعث حفظ مایع می‌شوند، نیروی کشسانی اعمال می‌کنند که با انبساط و انقباض هیدروژل موازنه می‌شود. بنابراین می‌توان گفت، مش‌ها مسئولیت استحکام هیدروژل را بر عهده دارند [۶].

### روش‌های تهیه هیدروژل‌ها

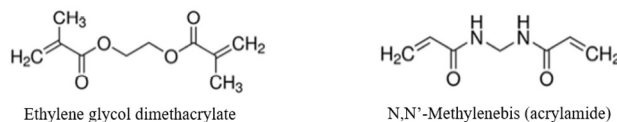
از روش‌های مختلف پلیمر شدن رادیکال آزاد از قبیل پلیمر شدن توده، تعلیقی، امولسیون، محلولی و تابشی برای تهیه هیدروژل‌ها استفاده می‌شود. این روش‌ها ممکن است، تک‌مرحله‌ای یا چندمرحله‌ای باشند. در روش تک‌مرحله‌ای، از پلیمر شدن و اتصال عرضی هم‌زمان مونومرهای چندعاملی برای تهیه هیدروژل استفاده می‌شود. در روش چندمرحله‌ای، ابتدا مولکول‌های پلیمر دارای گروه‌های فعال ایجاد شده و سپس از واکنش این پلیمرها با عوامل اتصال‌دهنده عرضی



شکل ۳- ساختار شیمیایی هیدروژل.

Fig. 3. Chemical structure of a hydrogel.





شکل ۵- ساختار شیمیایی برخی شبکه‌ای کننده‌های رایج استفاده شده در تهیه هیدروژل‌ها [۷].

Fig. 5. Chemical structure of some crosslinkers commonly used in the synthesis of hydrogels [7].

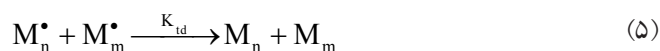
کوچک‌تر تبدیل می‌کنند [۴]. با وجود این، استفاده از روش‌های خردکردن مکانیکی، احتمال آسیب‌های شکل‌شناسی ایجادشده در ساختار هیدروژل‌ها را افزایش می‌دهد [۳۷]. برای جلوگیری از چنین مشکلاتی، پژوهشگران از روش‌های پلیمرشدن ناهمگن استفاده می‌کنند تا به‌طور مستقیم هیدروژل‌هایی با اندازه میکرو یا نانو به‌دست آورند [۳۸،۳۹]. در پلیمرشدن ناهمگن، محیطی که مونومر، آغازگر و پلیمر تولیدشده در آن قرار می‌گیرند، بیش از یک فاز دارد و فاز غنی از مونومر (فاز پراکنده) در فاز غنی از حلال (فاز پیوسته) معلق است. فازهای مختلف موجود در این نوع پلیمرشدن، شامل فازهای آلی و آبی است [۴۰]. زمانی که آب به‌عنوان فاز پیوسته استفاده می‌شود، پیکربندی سامانه به‌طور کلی مستقیم (O/W) نامیده می‌شود. در حالتی که حلال نامحلول در آب فاز پیوسته را تشکیل دهد، پیکربندی سامانه را معکوس (W/O) می‌نامند [۴۱]. سامانه‌های مستقیم مانند تعلیقی، امولسیون و پراکنده، شامل پلیمرشدن مونومرهای آب‌گریز هستند و ذرات پلیمری تولیدشده از راه مراحل اضافی دارای گروه‌های عاملی آب‌دوست می‌شوند. در مقابل، سامانه‌های معکوس مانند امولسیون معکوس، تعلیقی معکوس و پراکنده معکوس برای پلیمرشدن مونومرهای یونی و آب‌دوست ترجیح داده می‌شوند [۴۱،۴۲]. Sahiner نانوذرات هیدروژلی Poly(APTMA/Cl) با اندازه تقریباً یکنواخت ۵ nm را با روش پلیمرشدن میکروامولسیونی معکوس سنتز کرد [۴۳]. کنترل توزیع اندازه ذرات و توزیع یکنواخت گروه‌های عاملی ویژه از ملاحظات مهمی هستند که در پلیمرشدن ناهمگن باید در نظر گرفته شوند [۴۴]. به‌طور عمده، نسبت مواد تشکیل‌دهنده، طراحی همزن، نوع عامل تعلیق و سرعت همزدن، شکل و اندازه ذرات را کنترل می‌کنند [۴۵].

اتصالات عرضی از مهم‌ترین عوامل اثرگذار بر خواص ساختاری هیدروژل‌ها، به‌ویژه پایداری و مقدار تورم آن‌هاست. اتصالات عرضی در هیدروژل‌ها با دو روش فیزیکی یا شیمیایی ایجاد می‌شوند. درجه اتصالات عرضی، محدوده مجاز برای نفوذ درون شبکه‌ای و در نتیجه ظرفیت جذب آب هیدروژل را تحت تأثیر قرار می‌دهد. به‌طور کلی، هر قدر درجه اتصالات عرضی افزایش یابد، قابلیت تورم و ظرفیت جذب هیدروژل کاهش می‌یابد [۴۰]. هیدروژل‌های دارای گروه‌های عاملی ویژه را می‌توان از پلیمرشدن مستقیم مونومرهای عاملی یا با اصلاح محصول پلیمری تولیدشده از واکنش‌های اضافی و ثانویه تهیه کرد. Ozay و همکاران [۱۴] هیدروژل آمینونی را با استفاده از مونومر عاملی AMPS (که دارای یک گروه سولفونات با بار منفی است)، به‌طور مستقیم سنتز کردند. در حالی که Kaşgöz و همکاران [۴۶] ابتدا هیدروژل بر پایه پلی‌آکریل‌امید را سنتز کرده و سپس آن را با

در این معادله،  $K_p$  ثابت سرعت انتشار است. مرحله اختتام معمولاً به دو صورت ترکیب یا تسهیم نامتناسب انجام می‌شود. واکنش ترکیب به اتصال دو زنجیر در حال رشد گفته می‌شود که به ایجاد تک‌زنجیر بسیار بلند منجر می‌شود:



$K_{tc}$  ثابت سرعت اختتام به روش ترکیب نامیده می‌شود. در اختتام با روش تسهیم نامتناسب، یک اتم هیدروژن از انتهای زنجیر جدا شده و به زنجیر دیگر منتقل می‌شود تا آن را اشباع کند. در زنجیر اولیه نیز اجباراً پیوند دوگانه برقرار می‌شود. بدین ترتیب هر دو زنجیر غیرفعال می‌شوند:



در این معادله،  $K_{td}$  ثابت اختتام به روش تسهیم نامتناسب است [۷]. نوع واکنش اختتام، وزن مولکولی متوسط پلیمر تولیدشده را تحت تأثیر قرار می‌دهد. وزن مولکولی متوسط پلیمر حاصل از روش ترکیب، دو برابر وزن مولکولی پلیمر حاصل از روش تسهیم نامتناسب است [۳۴]. برای تسریع واکنش پلیمرشدن، اغلب عامل شتاب‌دهنده (N,N,N',N'-تترامیل‌اتیلن‌دی‌آمین) به محیط واکنش افزوده می‌شود [۳۵]. پس از اتمام واکنش پلیمرشدن، هیدروژل‌های تولیدشده باید برای حذف ناخالصی‌های باقی‌مانده از فرایند آماده‌سازی با آب مقطر شسته شوند. این ناخالصی‌ها شامل مونومرهای واکنش نداد، آغازگرها، عوامل شبکه‌ای‌کننده و محصولات ناخواسته تولیدشده از راه واکنش‌های جانبی هستند [۷].

هیدروژل‌های توده‌ای با استفاده از روش‌های پلیمرشدن همگن تولید می‌شوند که در آن تمام مواد تشکیل‌دهنده به‌طور کاملاً همگن در محیط واحدی مخلوط می‌شوند تا هیدروژل تشکیل شود [۲۹]. برای عملکرد جذب بهتر (به‌عنوان مثال، جذب سریع آلودگی)، اغلب هیدروژل‌ها را با روش‌های مکانیکی از شکل توده به ذراتی با اندازه

هیدروژل‌ها منجر می‌شود که بر این اساس به سه دسته هیدروژل‌های هموپلیمر، کوپلیمر و چندپلیمر (multipolymer) تقسیم می‌شوند. هیدروژل‌ها بسته به ساختار فیزیکی و ترکیب شیمیایی می‌توانند به صورت‌های بی‌شکل، نیمه‌بلوری و بلوری موجود باشند. فیزیکی یا شیمیایی بودن نوع اتصالات عرضی می‌تواند معیار دیگری برای دسته‌بندی این مواد پلیمری باشد. همچنین، هیدروژل‌ها را بر اساس بار الکتریکی روی شبکه، می‌توان به سه دسته خنثی، یونی (آنیونی و کاتیونی) و دومیچیط‌دوست دسته‌بندی کرد [۲۹]. هیدروژل‌های هوشمند نیز دسته جدیدی هستند که به محرک‌های محیطی فیزیکی، شیمیایی و زیست‌شیمیایی پاسخ می‌دهند و تغییرات غیرمنتظره‌ای را در فعالیت‌های رشد، ساختار شبکه، استحکام مکانیکی و نفوذپذیری نشان می‌دهند [۱۵، ۵۲].

### کاربرد هیدروژل‌ها

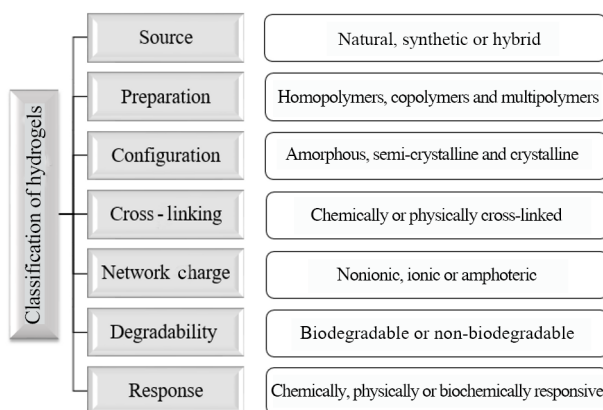
هیدروژل‌ها مجموعه مهمی از مواد با کاربردهای استثنائی و نوین در مهندسی، زیست‌پزشکی و علوم دارویی هستند. در شکل ۷ برخی از کاربردهای هیدروژل‌ها نشان داده شده است. هیدروژل‌ها می‌توانند رفتار اندام‌های بدن انسان را در پاسخ به تغییرات محیطی مانند pH، دما، آنزیم‌ها و میدان الکتریکی تقلید کنند. چنین رفتاری موجب شده است تا کاربردهای زیست‌پزشکی فراوانی از قبیل کاشتنه‌های پزشکی، عضلات یا اندام‌های پروتزی، مفاصل رباتیک، دستگاه‌های تشخیصی برای عضلات مصنوعی، تثبیت کاشتنه استخوان‌ها و کاهش لخته‌شدن خون در رگ‌ها بیابند [۵۳-۵۵]. این مواد پلیمری به‌عنوان گروه نوظهور، به‌دنبال ترکیب خلاقانه خواص ذاتی اجزای تشکیل‌دهنده هستند تا خواص فنی و فناورانه دستگاه‌ها و

فرایند سولفومتیل‌دار کردن به حالت آنیونی تبدیل کردند. افزون بر تهیه هیدروژل‌ها با استفاده از ترکیبات سنتزی، استفاده از مواد خام طبیعی ارزان‌قیمت و غیرسمی مانند هیومات (humate) و کیتوسان نیز مورد توجه پژوهشگران بوده است. Singh و Singhal [۴۷] هیدروژل آنیونی Poly(AAc-co-SA-co-AAm-co-SH) دارای هیومات را به‌عنوان عنصر طبیعی دارای گروه‌های عاملی فراوان تولید کردند. این هیدروژل به دلیل وجود گروه‌های عاملی آنیونی در ساختار آن (فنولی هیدروکسیل و کربوکسیلات) عملکرد موفقی در حذف رنگینه‌های کاتیونی (بلور بنفش و متیلن آبی) از محلول‌های آبی نشان داد. سمندری و همکاران [۴۸] از هیدروژل آنیونی کامپوزیتی کیتوسان برای جذب آلاینده‌های کاتیونی استفاده کردند. کیتوسان پلی‌ساکاریدی با وزن مولکولی زیاد است که به دلیل گروه‌های آمینی موجود در زنجیرهای آن، قابلیت جذب آلاینده‌های آنیونی را دارد. اما این جاذب، عملکرد بسیار ضعیفی در جذب آلاینده‌های کاتیونی نشان داد. در ساختار هیدروژل کامپوزیتی تهیه‌شده توسط این پژوهشگران، از کیتوسان به‌عنوان شبکه پلیمری طبیعی و هیدروکسی آپاتیت (کلسیم فسفات معدنی) به‌عنوان ترکیب عاملی برای جذب آلاینده‌های کاتیونی استفاده شد. هیدروژل کامپوزیتی تولیدشده عملکرد موفقی در جذب آلاینده‌های کاتیونی (رنگینه متیلن آبی و یون فلزی سرب دوظرفیتی) نشان داد. بیشینه ظرفیت جذب برابر با  $1324 \text{ mg/g}$  برای رنگینه متیلن آبی و  $1385 \text{ mg/g}$  برای یون سرب دوظرفیتی گزارش شد.

یافته‌های مشابهی را Zheng و همکاران [۴۹] برای استفاده از کیتوسان به‌عنوان پایه پلیمری طبیعی و آتاپولگیت (attapulgit) به‌عنوان ترکیب عاملی گزارش کردند. با جایگزین کردن این ماده غیرآلی منیزیم آلومینیم سیلیکاتی در ساختار کیتوسان، حداکثر ظرفیت جذب برابر با  $2433 \text{ mg/g}$  برای حذف رنگینه کاتیونی مالاشیت سبز از محلول آبی دیده شد.

### دسته‌بندی هیدروژل‌ها

همان‌طور که در شکل ۶ نشان داده شده است، پژوهش‌های موجود در زمینه هیدروژل‌ها دسته‌بندی‌های متفاوتی را برای آن‌ها ارائه می‌کند. هیدروژل‌های پلیمری براساس منشأ ترکیبات سازنده، به سه دسته هیدروژل‌های طبیعی، سنتزی و هیبریدی دسته‌بندی می‌شوند [۶، ۵۰]. هیدروژل‌های هیبریدی مخلوط سازگاری از مواد غیرآلی یا پلیمری (آلی) هستند و برتری‌هایی نظیر خواص مکانیکی بهتر و کاهش هزینه‌های تصفیه را نسبت به هیدروژل‌های معمول دارند [۵۱]. تفاوت در روش تهیه و پلیمرشدن، به دسته‌های متفاوتی از



شکل ۶- دسته‌بندی هیدروژل‌ها بر اساس خواص مختلف.

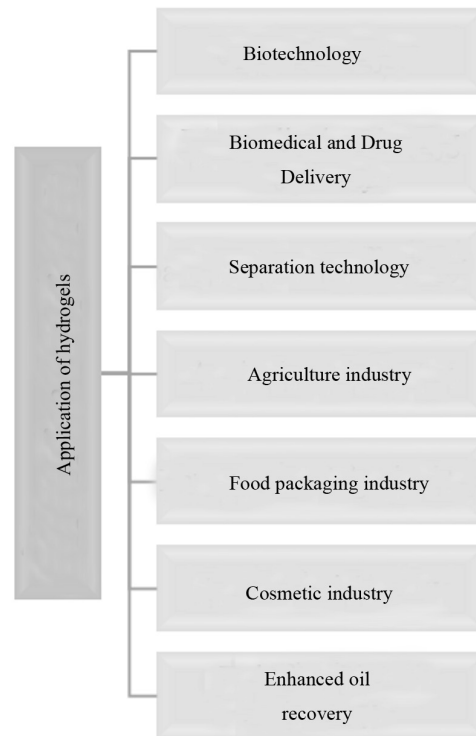
Fig. 6. Classification of hydrogels based on the different properties.

مانند ظرفیت جذب و سینتیک بررسی شده و سایر جنبه‌های مربوط نظیر بازیابی هیدروژل، قابلیت باز مصرف از آن طی چرخه‌های متوالی و بازیابی آلاینده‌ها به ندرت مطالعه شده است. در سال‌های اخیر Tang و همکاران [۱۸] و Wu و همکاران [۱۹] پژوهش‌های نسبتاً جامعی را در زمینه سامانه‌های تصفیه بر پایه هیدروژل انجام دادند و جنبه‌های مهمی مانند واجذب، بازیابی و قابلیت باز مصرف هیدروژل‌ها را در چرخه‌های متوالی بررسی کردند. با توجه به این مطالعات، در شکل ۸ فرایند کلی تصفیه بر پایه هیدروژل نشان داده شده و در بخش‌های بعدی درباره جنبه‌های مربوط این مقاله بحث شده است.

در بسیاری از مطالعات حذف آلاینده‌های غیر آلی مانند آرسنیک، کادمیم، کروم و سرب با استفاده از هیدروژل‌ها بررسی شده است. در اکثر مطالعات با توجه به وجود گروه‌های عاملی ویژه در مونومرها (که بار مخالف با یون‌های آلاینده دارند)، برهم‌کنش‌های الکتروستاتیکی به‌عنوان سازوکار اصلی حذف یون‌های آلاینده با استفاده از هیدروژل‌ها مطرح شده است [۱۳، ۴۹، ۶۸]. در مواردی که هیدروژل دارای گروه‌های عاملی اسیدی یا بازی است، تبادل یون به‌عنوان سازوکار حذف گزارش شده است [۶۹، ۷۰]. افزون بر آلاینده‌های غیر آلی، حذف آلاینده‌های آلی نیز با استفاده از هیدروژل‌ها بررسی شده است. در اکثر این مطالعات، از رنگینه‌ها به‌عنوان آلاینده آلی در بررسی قابلیت جذب هیدروژل استفاده شد. از آنجا که هیدروژل‌ها به‌طور عمده دارای گروه‌های عاملی قطبی یا یونی هستند، رنگینه‌های بررسی‌شده در پژوهش‌ها، کاتیونی و آنیونی بودند. بسته به ماهیت شیمیایی رنگینه و هیدروژل، سه نوع سازوکار برای جذب رنگینه‌ها روی هیدروژل گزارش شده است: (۱) برهم‌کنش الکتروستاتیک بین گروه‌های عاملی دارای بار مخالف رنگینه و هیدروژل، (۲) پیوند هیدروژنی و (۳) برهم‌کنش‌های آب‌گریز بین اجزای غیرقطبی مولکول‌های رنگینه و هیدروژل [۷۱]. در اکثر موارد، ترکیبی از سازوکارها مانند برهم‌کنش‌های الکتروستاتیک و آب‌گریز گزارش شده است [۷۲، ۷۳].

#### اثر زمان تعادل و سینتیک جذب

تعیین مرحله کنترل‌کننده سرعت در فرایند جذب سطحی، عامل کلیدی برای انتخاب مدل سینتیکی و تعیین سازوکار جذب است. بدین منظور، مدل‌های سینتیکی مختلف بررسی شده و مقدار ضریب هم‌بستگی رگرسیون خطی ( $R^2$ ) به‌عنوان شاخصی برای تعیین مناسب‌ترین مدل استفاده شده است. در جدول ۱، نتایج برخی از پژوهش‌های انجام‌شده در زمینه استفاده از هیدروژل‌ها در حذف آلاینده‌های آبی گزارش شده است. نتایج حاصل از مطالعات نشان



شکل ۷- کاربرد هیدروژل‌ها در زمینه‌های مختلف.

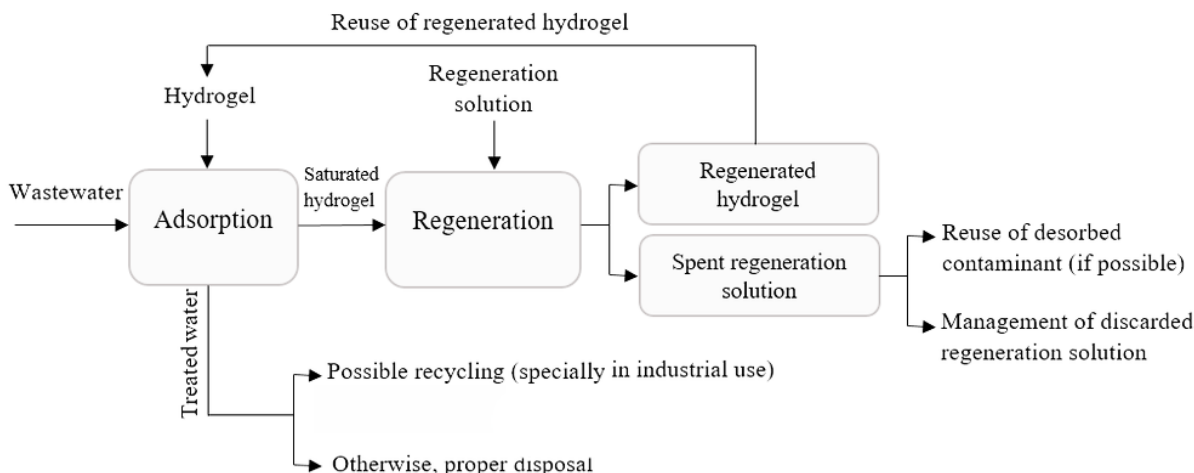
Fig. 7. Application of hydrogels in different subject areas.

سامانه‌های استفاده‌شده در کاربردهای زیست‌فناوری و دارویی مانند زیست‌حسگرها، عدسی‌های تماسی، دستگاه‌های پروتز و ضبط عصبی و دستگاه‌های دارورسان پاسخگو به محرک را افزایش دهند [۵۶-۵۸]. اخیراً رهایش کنترل‌شده مواد مغذی از هیدروژل‌های دارای کود به محصولات کشاورزی، به‌عنوان رویکردی جالب توجه بررسی شده است. نتایج حاصل نشان داد، هیدروژل‌ها با رهایش کنترل‌شده آب ذخیره‌شده می‌توانند رطوبت خاک را در زمان نسبتاً طولانی حفظ کنند. افزون بر این، وجود هیدروژل موجب افزایش مقدار تخلخل خاک می‌شود و اکسیژن‌رسانی به ریشه گیاه را بهبود می‌بخشد [۵۹، ۶۰]. استفاده از هیدروژل‌ها در تولید محصولات آرایشی و بهداشتی، صنایع بسته‌بندی مواد غذایی و ازدیاد برداشت نفت از کاربردهای مهم دیگر این مواد است [۶۱-۶۵]. همچنین، در زمینه فرایندهای جداسازی و به‌ویژه در حوزه تصفیه پساب، هیدروژل‌ها به‌عنوان جاذب‌های دارای ویژگی‌های جذبی مطلوب، عملکرد خوبی را در حذف آلاینده‌ها نشان داده‌اند [۴-۷، ۶۶، ۶۷].

#### استفاده از هیدروژل‌ها در حذف آلاینده‌های آبی با روش جذب سطحی

هیدروژل‌های مختلفی برای حذف آلاینده‌های آلی و غیر آلی با روش جذب سطحی بررسی شده‌اند. در اکثر این مطالعات فقط جنبه‌هایی





شکل ۸- طرحی از فرایند تصفیه پساب بر پایه هیدروژل.

Fig. 8. Schematic of a hydrogel based wastewater treatment process.

انتقال نفوذی کند آلاینده‌ها به موقعیت‌های جذب موجود در ساختار هیدروژل است.

در پژوهشی، Tang و همکاران بازده حذف  $Cr^{4+}$  را با استفاده از شکل توده‌ای و ذره‌ای (با اندازه هیدرودینامیکی متوسط  $10 \mu m$ ) هیدروژل مقایسه کردند. اندازه کوچک‌تر ذرات بدون اینکه ظرفیت جذب را تحت تأثیر قرار دهد، به‌طور شایان توجهی زمان لازم برای حذف را کاهش داد. این زمان از ۲ h در حالت توده‌ای هیدروژل به حدود ۵ min در حالت ذره‌ای کاهش یافت، زیرا اندازه کوچک‌تر ذرات (مساحت سطح ویژه زیاد)، موقعیت‌های جذب موجود را به‌طور چشمگیری افزایش می‌دهد [۴]. گفتنی است، اندازه کوچک‌تر ذرات، هیدرودینامیک راکتورهای بستر ثابت را نیز تحت تأثیر قرار می‌دهد. اندازه بسیار کوچک ذرات باعث افزایش مقاومت هیدروستاتیکی و کاهش سرعت سیال عبوری می‌شود. بنابراین اندازه بهینه ذرات، عامل برقرای توازن بین سینتیک جذب و شرایط هیدرودینامیکی است [۷۷،۷۸]. در راکتورهای CSTR، جداسازی هیدروژل از محلول پس از اتمام فرایند جذب یا واجذب، ضروری است. اگر اندازه ذرات خیلی ریز باشد (به‌عنوان مثال در محدوده میکرو یا نانو)، جداسازی هیدروژل از محلول آبی به چالش جدی تبدیل می‌شود [۷۹]. جداسازی ذرات ریز هیدروژل با روش‌های متداول مانند ته‌نشینی ناممکن بوده و استفاده از سایر روش‌ها مانند نیروی مرکزگریز نیز با مصرف انرژی زیادی همراه است [۴]. نتایج پژوهش‌های اخیر نشان می‌دهد، با ترکیب هیدروژل‌ها و نانوذرات مغناطیسی، می‌توان هیدروژل‌ها را با ایجاد میدان مغناطیسی از محلول جدا کرد [۸۰،۸۱].

می‌دهد، به‌طور کلی مدل سینتیکی شبه‌درجه دوم بهترین تطابق را با داده‌های جذب دارد و بیانگر این موضوع است که گروه‌های عاملی در مقایسه با ویژگی‌های ساختاری هیدروژل‌ها نقش عمده‌ای را در فرایند جذب سطحی ایفا می‌کنند (به‌عنوان مثال از راه برهم‌کنش‌های الکتروستاتیک) [۷۴]. مدل سینتیکی مرتبه دوم نشان می‌دهد، جذب شیمیایی مرحله کندکننده سرعت است و فرایندهای جذب سطحی را کنترل می‌کند. در این مدل، سرعت اشغال مکان‌های جذب متناسب با مجذور تعداد مکان‌های اشغال‌نشده است. معادله ریاضی این مدل به شکل معادله (۶) نشان داده می‌شود:

$$d_{q_t/d_t} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (6)$$

با انتگرال‌گیری از معادله (۶) و اعمال شرایط اولیه  $q(0) = 0$  معادله (۷) به‌دست می‌آید:

$$t/q_t = 1/K_2q_e^2 + (1/q_e)t \quad (7)$$

در این معادله،  $K_2$  ثابت سرعت واکنش (g/mg.min) است. با رسم نمودار  $t/q_t$  برحسب  $t$  به‌دست آمده از داده‌های تجربی، مقدار  $q_e$  و  $K_2$  را می‌توان از شیب و عرض از مبدأ خط حاصل تعیین کرد [۷۵،۷۶]. افزون بر ظرفیت جذب زیاد، سینتیک سریع (زمان تعادل کوتاه) نیز از ویژگی‌های مطلوب سامانه‌های تصفیه بر پایه جذب سطحی از دیدگاه عملی به‌شمار می‌رود. با وجود این، زمان‌های تعادل طولانی برای استفاده از هیدروژل‌های توده‌ای گزارش شده که در نتیجه

جدول ۱- حذف آلاینده‌های آبی با روش جذب سطحی با استفاده از هیدروژل‌ها.

Table 1. Adsorptive removal of aqueous pollutants by hydrogels.

Hydrogel	Pollutant	Initial pollutant concentration (mg/L)	$q_e^1$	$t_e^2$	pH <sup>3</sup>	Kinetic model <sup>4</sup>	Isotherm <sup>5</sup>	Ref.
Removal of inorganic pollutants								
Poly(AMPS)	Cd (II)	500	141	12 h	-	-	L	14
Poly(AMPS-co-VI)	Cd (II)	250	83	12 h	-	-	L	81
Poly(4-VP)-HCl macrogel	CN <sup>-</sup>	100-250	47	24 h	9	-	L	10
Poly(4-VP)-HCl microgel	CN <sup>-</sup>	100-250	56	2 h	9	-	L	10
Poly(AAc-co-CS)	Cu <sup>2+</sup>	200	302	20 min	5-6	PSO	L	9
Poly(AAc-co-CS)	Pb <sup>2+</sup>	200	612	20 min	5-6	PSO	L	9
Chitin/TiO <sub>2</sub> hydrogel	As (V)	0.1-10	3.1	4 h	3	E	L	88
Poly(APTMAcI)/La	F <sup>-</sup>	20	137	10 min	7	PSO	S	89
Hydrogel-biochar composite	As	3	28	48 h	6	PSO	L	90
Poly(AAc-co-MMA)/GO	Pb (II)	2.2	216	30 min	3-6	PSO	L	91
Removal of organic pollutants								
Poly(DEAEMA)/starch	Direct red 81	25-250	112	50 min	1	-	L	92
Polyaniline/ $\gamma$ -alumina	Remazol red 133	50	72	20 min	2	PSO	L	93
Poly(APTMAcI)/ $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Acid red 27	25	833	5 min	2-11	PSO	L	7
Poly(AAc)	Basic red 29	10-5000	1123	-	-	PFO	L	94
Poly(APTMAcI-co-DMAAm)	Acid red 18	100-180	250	1 h	11	PFO	F	95
Poly(AAm-co-DADMAcI)/silica	Methyl orange	30	31	30 min	7	PSO	F	36
Cellulose/chitosan hydrogel	Congo red	30	40	115 min	-	PSO	L	96

(1) Adsorption capacity (mg/g), (2) Equilibrium time, (3) pH value (or range) at which maximum adsorption occurs, (4) PFO=Pseudo first order; PSO=Pseudo second order; E=Elovich, and (5) L=Langmuir; F=Freundlich; S=Sips.

افزایش می‌یابد. ظرفیت جذب هیدروژل‌ها به هم‌دمای جذب و مدل‌های سینتیکی وابسته است [۸۴]. هم‌دمای جذب، معادلاتی برای تشریح حالت تعادل جزء جذب‌شونده بین فاز جامد و سیال هستند. طبق نتایج مطالعات انجام‌شده در زمینه استفاده از هیدروژل‌ها در تصفیه پساب، هم‌دمای جذب Langmuir در اکثر مطالعات بهترین تطابق را با داده‌های جذب داشته است (جدول ۱). هم‌دمای Langmuir بر این فرضیات استوار است که سطح جاذب به دلیل وجود تعداد محدودی موقعیت‌های جذب تعادلی، به لحاظ توزیع انرژی همگن است، هیچ برهم‌کنشی بین مولکول‌های جذب‌شونده وجود ندارد و فقط یک لایه از این مولکول‌ها می‌تواند روی سطح جذب شود. گفتنی است، تطابق خوب چنین مدل‌هایی لزوماً بدین

#### اثر غلظت اولیه و هم‌دمای جذب

غلظت اولیه یون آلاینده ظرفیت جذب را تحت تأثیر قرار می‌دهد. بر اساس نتایج پژوهش‌های انجام‌شده، با افزایش غلظت اولیه، ظرفیت جذب فلزات  $Zn^{2+}$ ،  $CO^{2+}$  و  $Mn^{2+}$  افزایش می‌یابد. اما، سرعت این افزایش ظرفیت با رسیدن غلظت به ۱۵۰ mg/L دچار کاهش شدیدی می‌شود. کاهش سرعت جذب بیانگر این موضوع است که فقط تعداد محدودی از موقعیت‌های جذب خالی روی جاذب وجود دارد و فرایند جذب تقریباً به تعادل رسیده است [۸۲، ۸۳]. غلظت اولیه، نیروی محرکه لازم برای غلبه بر مقاومت ناشی از انتقال جرم یون‌های فلزی به سطح جاذب را فراهم می‌کند. بنابراین، هر چقدر غلظت اولیه بیشتر باشد، نیروی محرکه بیشتر می‌شود و در نتیجه ظرفیت جذب

هیدروژل‌ها، برای کاربردهای عملی ضروری است [۵۸۱]. نتایج پژوهش‌ها نشان می‌دهد، ماهیت شیمیایی گروه‌های عاملی موجود در هیدروژل، اثر زیادی بر محدوده pH عملیاتی دارد [۴، ۵۸۱]. در حالت ایده‌آل، هیدروژل‌ها باید طوری طراحی شوند که قابلیت حذف آلاینده‌ها را در محدوده گسترده‌ای از pH داشته باشند. Ajmal و همکاران [۱۰۲] اثر مقادیر مختلف pH محلول بر حذف یون‌های فلزی  $Cd^{2+}$  و  $Cr^{3+}$  را با استفاده از هیدروژل آنیونی Poly(MAA-co-AN) بررسی کردند. جذب سطحی کمی در مقادیر کم pH (مقادیر کمتر از ۴) دیده شد. با افزایش مقدار pH به ۵، مقدار جذب به‌طور شایان توجهی بهبود یافت. این افزایش مقدار جذب به پرتون‌زدایی گروه‌های کربوکسیلیک هیدروژل در مقادیر زیاد pH نسبت داده می‌شود که به برهم‌کنش‌های الکتروستاتیک بین این گروه‌ها و یون‌های دارای بار مثبت منجر می‌شود. Tang و همکاران [۴] هیدروژل  $Poly(APTMACl)/\gamma-Fe_2O_3$  را برای حذف آلاینده‌های آنیونی سنتز کردند. بررسی FTIR نشان داد، تری‌متیل‌آمونیم  $[N^+(CH_3)_3]^-$  گروه عاملی کلیدی این هیدروژل سنتزی است. با اندازه‌گیری پتانسیل زتا مشخص شد، وجود این گروه عاملی در ساختار مونومر، دلیل بار مثبت سطح هیدروژل در محدوده گسترده‌ای از pH است. همچنین بر اساس نتایج آزمون‌های جذب، ظرفیت جذب هیدروژل صرف‌نظر از pH محلول ثابت بوده است که می‌تواند به دلیل ماهیت کاتیونی دائمی هیدروژل باشد. نتایج چنین پژوهش‌هایی نشان می‌دهد، با طراحی اصولی فرمول‌بندی شیمیایی هیدروژل‌ها، می‌توان قابلیت آن‌ها را در حذف آلاینده‌ها در محدوده‌های گسترده‌ای از pH افزایش داد.

#### اثر تداخلی

از آنجا که پساب معمولاً مخلوطی از اجزای مختلف است، باید عملکرد هیدروژل در شرایط چندجزئی بودن آلاینده‌ها ارزیابی شود. Wu و همکاران [۱۰۳] جذب یون‌های فلزی ( $Ni^{2+}$ ،  $Cu^{2+}$ ،  $Cd^{2+}$  و  $Pb^{2+}$ ) را بر هیدروژل Poly(HEA-co-MALA) در شرایط تک‌جزئی و چندجزئی و غلظت‌های یکسان مقایسه کردند. نتایج حاصل نشان داد، مقدار جذب یون آلاینده هدف در شرایط چندجزئی، به دلیل رقابت ایجادشده در اثر وجود سایر یون‌ها، کاهش می‌یابد. در پژوهشی Lo و همکاران [۱۰۴] اثر وجود آنیون‌های موجود در پساب بر جذب  $Cr^{6+}$  را به‌وسیله هیدروژل کاتیونی Poly(APTMACl)/ $\gamma-Fe_2O_3$  بررسی کردند. آنیون‌های موجود با ایجاد رقابت بر موقعیت‌های کاتیونی هیدروژل، به‌ویژه در غلظت‌های زیاد، مانع از جذب  $Cr^{6+}$  شدند. چنین رفتار جذب غیرگزینشی، موجب کاهش مقدار جذب آلاینده هدف و

معنی نیست که تمام فرضیه‌های معادله هم‌دما برای سامانه مفروض صادق هستند [۷، ۸۵، ۸۶]. مدل جذب Langmuir را می‌توان به شکل معادله‌های (۸) و (۹) بیان کرد:

$$q = bq_{\max} C_e / (1 + b C_e) \quad (8)$$

$$1/q = (1/bq_{\max})(1/C_e) + 1/q_{\max} \quad (9)$$

$q_{\max}$  بیشینه مقدار ماده جذب‌شده در هر واحد از جاذب (mg/g)،  $q$  مقدار ماده جذب‌شده (mg/g)،  $C_e$  غلظت تعادلی (mg/L) و  $b$  ثابت تعادل (L/mg) است که با روش تجربی اندازه‌گیری می‌شود. در معادله Langmuir هرگاه  $1/q$  برحسب  $1/C_e$  رسم شود، شیب نمودار  $1/bq_{\max}$  و عرض از مبدأ آن  $1/q_{\max}$  است [۸۷].

#### اثر محدوده pH عملیاتی

فرایند جذب معمولاً به pH محلول بستگی دارد، زیرا تغییرات pH محلول به تغییر خواص سطحی هیدروژل‌ها و نیز درجه یونش مولکول‌های جذب‌شونده منجر می‌شود [۹۷، ۹۸]. مقداری از pH که در آن بار روی سطح جاذب صفر است، نقطه صفر بار (zero point of charge,  $pH_{ZPC}$ ) نامیده می‌شود [۹۹]. اثر pH محلول را می‌توان بر اساس مقایسه آن با نقطه صفر بار جاذب توصیف کرد. زمانی که pH محلول کمتر از  $pH_{ZPC}$  باشد، جاذب به‌عنوان سطح باردار مثبت و زمانی که pH محلول بیشتر از  $pH_{ZPC}$  باشد، جاذب به‌عنوان سطح باردار منفی عمل می‌کند. در نتیجه، آلاینده کاتیونی زمانی که pH محلول بیشتر از  $pH_{ZPC}$  باشد، به جذب روی سطح جاذب و برعکس تمایل دارد [۱۰۰، ۱۰۱].

در مطالعات بسیاری اثر pH محلول بر حذف آلاینده‌ها با استفاده از هیدروژل‌ها بررسی شده است (جدول ۱). در اکثر این مطالعات، حداکثر مقدار جذب در بازه محدودی از pH انجام می‌شود. این بدان معنی است که برای دستیابی به بازده حذف زیاد، pH پساب باید در آن محدوده خاص تنظیم شود. تنظیم pH افزون بر اینکه نیاز به مصرف مواد شیمیایی را افزایش می‌دهد، در صورت نیاز به محدوده زیادی از pH نگرانی‌هایی را نیز درباره پایداری هیدروژل‌ها به‌وجود می‌آورد. شواهدی وجود دارد که نشان می‌دهد، قرارگرفتن در معرض تغییر شدید pH، عملکرد جذب و واجذب هیدروژل‌ها را در چرخه‌های متوالی به‌شدت تحت تأثیر قرار می‌دهد. احتمال می‌رود، این کاهش بازده به دلیل آسیب‌های شکل‌شناسی ایجادشده در اثر pH باشد. بنابراین، توجه به محدوده pH عملیاتی، به‌ویژه از نظر قابلیت باز مصرف

نگرانی‌های زیست‌محیطی را به‌همراه دارد. باز مصرف هیدروژل اشباع‌شده پس از بازیابی آن به‌عنوان روشی جایگزین مطرح است که افزون بر ایمنی نسبی زیست‌محیطی، از دیدگاه اقتصادی نیز جالب توجه است. در **جدول ۲** خلاصه‌ای از پژوهش‌های انجام‌یافته در زمینه بازیابی و باز مصرف هیدروژل‌ها آمده است. در بیشتر این مطالعات، عملکرد جذب-واجذب هیدروژل‌ها حداکثر در پنج چرخه متوالی بررسی شده و به جنبه‌هایی نظیر انتخاب اصولی محلول مناسب برای بازیابی و غلظت آن و زمان بهینه بازیابی کمتر پرداخته شده است. به‌طور ایده‌آل، محلول مناسب بازیابی باید ارزان‌قیمت، بی‌خطر و قابل دسترس بوده و تهیه و استفاده از آن نیز آسان باشد. محلول‌های استفاده‌شده برای بازیابی هیدروژل‌ها اغلب پایه اسیدی یا بازی دارند. برخی از محلول‌های بازیابی که در اکثر مطالعات استفاده شدند، عبارت از سدیم هیدروکسید (NaOH)، کلریدریک اسید (HCl)، نیتریک اسید ( $\text{HNO}_3$ ) و سولفوریک اسید ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) هستند [۱۰۹]. برای فرایند جذب سطحی معمولاً از راکتورهای بستر ثابت و همزن‌دار استفاده می‌شود. از آنجا که هیدروژل ماده‌ای انعطاف‌پذیر است و معمولاً به شکل ذره‌ای استفاده می‌شود، بنابراین استفاده از راکتورهای بستر ثابت به دلایلی نظیر تراکم، کاهش فشار و سرعت کم سیال عبوری در سامانه‌های هیدروژلی چندان مناسب نیست. افزون بر این، مشکلات مربوط به مسدود شدن و محدودیت‌های انتقال جرم نیز در این راکتورها وجود دارد [۱۱۰]. برای جلوگیری از چنین مشکلاتی از راکتورهای همزن‌دار استفاده می‌شود که در این نوع راکتورها ذرات هیدروژل به حالت معلق درون محلول قرار می‌گیرند. با وجود این، جداسازی ذرات هیدروژل از محلول پس از اتمام فرایند جذب-واجذب به مراحل جداسازی ثانویه نیاز دارد. زمانی که ذرات هیدروژل با ابعاد میکرو یا نانو باشند، جداسازی با استفاده از روش‌های معمول مانند ته‌نشینی ناممکن است. با وجود قابلیت‌های فناوری غشایی در جداسازی مؤثر ذرات با ابعاد کوچک، چالش‌هایی نظیر نیاز به فشار زیاد، پایداری شیمیایی غشا و تشکیل رسوب موجب محدودیت استفاده از آن‌ها در کاربردهای تصفیه می‌شود [۱۱۸]. استفاده از روش مرکزگریزی نیز برای جداسازی مؤثر ذرات بسیار ریز، به سرعت چرخش زیادی نیاز دارد که مصرف انرژی را افزایش داده و فرایند را از دیدگاه اقتصادی پرهزینه جلوه می‌دهد [۱۱۱]. اخیراً، جداسازی ذرات جاذب از محلول با روش جداسازی مغناطیسی نیز مورد توجه پژوهشگران بسیاری قرار گرفته است. در مقایسه با سایر روش‌های جداسازی، جداسازی مغناطیسی، روشی بسیار آسان، گزینش‌پذیر، سریع و دوستدار محیط‌زیست است [۱۱۰]. جداسازی ذرات از محلول در این روش، با پاسخ هیدروژل‌های کامپوزیتی به

سخت‌تر شدن شرایط بازیابی هیدروژل می‌شود. همچنین، در شرایطی که حذف گزینشی آلاینده مدنظر باشد، استفاده از چنین جاذب‌هایی عملکرد مناسبی ندارد. زیرا، برخی از آلاینده‌ها مانند فلز کروم موجود در پساب صنایع آبکاری ارزش اقتصادی دارند و می‌توان پس از حذف مطلوب آن از پساب، برای باز مصرف بازیابی کرد [۱۰۴]. گزینش‌پذیری جاذب‌های پلیمری به شبکه پلیمری، ساختار و نوع گروه‌های عاملی آن بستگی دارد [۱۰۸-۱۰۵]. انواع مختلفی از شبکه‌های پلیمری مانند فنول فرمالدهید، استیرن-دی‌وینیل‌بنزن، آکرلیک و اپوکسی‌آمین، گزینش‌پذیری متفاوتی نسبت به آلاینده دارند. کاهش مقدار اتصالات عرضی می‌تواند به کاهش برهم‌کنش‌های آب‌گریز بین شبکه پلیمری و آلاینده‌های آلی منجر شود [۱۰۶]. با وجود این، گزینش‌پذیری هیدروژل‌ها را می‌توان با تغییر گروه‌های عاملی که موقعیت‌های اصلی جذب هستند، تغییر داد. Ren و همکاران [۱۰۷] نشان دادند، گزینش‌پذیری نسبت به آلاینده هدف را می‌توان با ترکیب گروه‌های عاملی افزایش داد. زیرا، این گروه‌های عاملی ترکیبی می‌توانند در میان اجزای مختلف پساب، فقط با آلاینده هدف پیوند هیدروژنی برقرار کنند. تلاش‌هایی در زمینه افزایش گزینش‌پذیری جاذب‌های پلیمری با کی‌لیت‌سازی گروه‌های عاملی مانند ایمینودی‌استات و بیس‌پیکوئیل‌آمین (bispicolylamine) با یون‌های فلزی هدف به‌جای استفاده از روش تبادل یون انجام شده است [۱۰۸]. Tang و همکاران [۱۱] نشان دادند، با افزایش طول زنجیر کربن گروه‌های عاملی می‌توان گزینش‌پذیری را برای یون‌های با آپیوشی کم افزایش داد. با وجود توجه فراوان پژوهشگران به اصلاح ساختار هیدروژل‌ها، بهبود گروه‌های عاملی هیدروژل به‌منظور افزایش گزینش‌پذیری، نیازمند بررسی و پژوهش بیشتر است.

### بازیابی و باز مصرف هیدروژل‌ها

امکان بازیابی و باز مصرف هیدروژل‌ها در چرخه‌های متوالی جذب، دو ویژگی مهمی است که همواره توجه پژوهشگران را جلب کرده است، زیرا پایداری و صرفه اقتصادی فرایند نهایی در گرو این دو ویژگی است. اخیراً بازیابی آلاینده‌های واجذب‌شده نیز ارزش اقتصادی دارد که در پژوهش‌هایی گزارش شده است و می‌تواند باعث مقرون به صرفه‌تر شدن هرچه بیشتر سامانه‌های تصفیه بر پایه هیدروژل شود.

### بازیابی هیدروژل‌ها

طی فرایند جذب سطحی، آلاینده‌ها تا اشباع کامل هیدروژل، به‌طور پیوسته روی آن انباشته می‌شوند. این هیدروژل‌های اشباع می‌توانند در مکان‌های ویژه دفن یا سوزانده شوند. اما، استفاده از این روش‌ها

جدول ۲- خلاصه یافته‌های بازیابی و قابلیت باز مصرف هیدروژل‌ها.

Table 2. A summary of the findings on recovery and reusability of hydrogels.

Hydrogel	Pollutant	Regeneration solution	Regeneration time (h)	Removal efficiency in consecutive cycles (%)	No. of adsorption-desorption cycles	Desorption efficiency in consecutive cycles (%)	Adsorption mechanism	Ref.
Poly(AMPS)	Cd (II)	0.1 M HNO <sub>3</sub>	24	-	1	98	Electrostatic interactions	14
Poly(AMPS-co-VI)	Cd (II)	0.1 M HNO <sub>3</sub>	12	-	3	93-89		81
Poly(4-VP)-HCl macrogel	CN <sup>-</sup>	2 M NaOH	24	-	5	96-90		10
Poly(4-VP)-HCl microgel	CN <sup>-</sup>	2 M NaOH	2	-	5	99-90		10
Poly(AAm-co-pullulan)	Reactive blue 2	NaOH	24	68-59	4	97-73		48
Poly(AAm-co-pullulan)	Methylene blue	HCl	24	97-90	4	97-83		48
Poly(DADMACl)/GO	Ponceau S	Deionized water	-	-	5	98-50	Combination of electrostatic and ion exchange	113
Poly(AAc-co-MAA)/GO	Cd (II)	0.1 M HCl	2	95-88	5	98		91
Poly(4-VP), bulk form	As (V)	2 M NaOH	15 min	-	5	90-82	Ion exchange	69
Poly(4-VP), nanosized	As (V)	2 M NaOH	15 min	-	5	97-95		69
Poly(APTMACl)/ $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Acid orange 52	0.5 M NaCl in 25% methanol	5 min	99-98	30	70-80		7

آرسنات روی هیدروژل و بازیابی با محلول ۵ مولار HCl، به طور شایان توجهی کاهش یافت. همچنین، ظرفیت جذب طی پنج چرخه متوالی جذب-واجذب از ۱۳۰ mg/g به ۶۰ mg/g و مقدار واجذب آرسنات نیز از ۱۰۴ mg/g به ۴۲ mg/g طی پنج چرخه کاهش یافت. به عبارت دیگر، درصد رهائش آرسنات در پنج چرخه از حدود ۱۰۰٪ به ۴۵٪ کاهش یافت. با توجه به اندازه بسیار ریز هیدروژل‌ها، کاهش عملکرد جذب و واجذب به بازیابی ناقص اجزای هیدروژل طی جداسازی مغناطیسی نسبت داده شده است. آسیب‌های شکل‌شناسی ناشی از قرارگیری در معرض شرایط اسیدی نیز به عنوان یکی دیگر از دلایل کاهش عملکرد جذب و واجذب هیدروژل بیان شده است. در مطالعه دیگری، از هیدروژل Poly(APTMACl) برای حذف رنگینه اسیدی قرمز ۲۷ استفاده شد که قابلیت باز مصرف و ثابت را طی بیش از سی چرخه متوالی جذب-واجذب نشان داد. این قابلیت باز مصرف ثابت در چرخه‌های طولانی، به استفاده از محلول NaCl (به جای استفاده از محلول‌های اسیدی شدید) برای بازیابی هیدروژل نسبت داده شد که اثر چندانی بر چرخه جذب-واجذب هیدروژل ندارد [۱۱۴].

برای به دست آوردن هیدروژل‌هایی با استحکام ساختاری زیاد، روش‌های مختلفی مانند افزایش درجه اتصالات عرضی، کوپلیمر شدن و ساخت هیدروژل‌های کامپوزیتی با ترکیبات غیرآلی پیشنهاد شده

میدان مغناطیسی خارجی اعمال شده انجام می‌شود. هر چقدر درجه اشباع‌شدگی هیدروژل کامپوزیتی بیشتر باشد، شدت میدان مغناطیسی اعمال شده و در نتیجه هزینه‌های عملیاتی کاهش می‌یابد. مقدار اشباع‌شدگی مغناطیسی زیاد نانوذرات اکسید آهن ابرپارامغناطیس (SPIONS) مانند مگنتیت (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) و ماگمیت ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)، موجبات استفاده از آن‌ها را در تهیه هیدروژل‌های کامپوزیتی مغناطیسی فراهم می‌کند [۱۱۲].

### باز مصرف هیدروژل‌ها

جذب برگشت‌پذیر و پایداری، دو عامل مهمی هستند که هیدروژل برای باز مصرف باید داشته باشد. پایداری هیدروژل به صورت مقاومت آن در برابر شرایط محیطی معمول توصیف می‌شود. هیدروژل باید از لحاظ شیمیایی، زیستی و فیزیکی در طول چرخه‌های متوالی جذب-واجذب پایدار باشد. شناخت مقاومت شیمیایی، گرمایی و مکانیکی هیدروژل کمک می‌کند تا شرایط عملیاتی مجاز برای سامانه‌های تصفیه بر پایه هیدروژل را تخمین زد [۱۵، ۱۱۳]. Rehman و همکاران [۵] هیدروژل مغناطیسی Poly(APTMACl) با اندازه میکرو و قابلیت حذف سریع و زیاد آرسنات از آب را سنتز کردند. بر اساس نتایج حاصل، کارایی جذب و واجذب هیدروژل، پس از بارگذاری



بازیابی ممکن است، به فرایندهای جداسازی و خالص‌سازی بیشتری برای از بین بردن هرگونه ترکیبات مزاحم ناخواسته نیاز داشته باشد که به افزایش هزینه منجر می‌شود. برای تأیید امکان‌سنجی فنی و اقتصادی باز مصرف از آلاینده‌های بازیابی‌شده، به پژوهش‌های بیشتری نیاز است [۷].

### نتیجه‌گیری

از میان روش‌های مختلف موجود برای تصفیه پساب، جذب سطحی با استفاده از جاذب‌های پلیمری، به دلیل قابلیت‌های زیاد در حذف آلاینده‌ها، توجه زیادی را جلب کرده است. در این مطالعه مروری، کارایی هیدروژل‌ها به‌عنوان جاذب پلیمری در حذف و جداسازی آلاینده‌های آبی (فلزات سنگین و رنگزها) بررسی شده است. نتایج حاصل، کارایی بسیار زیاد هیدروژل‌ها را در حذف آلاینده‌ها با روش جذب سطحی نشان می‌دهد. همچنین برای تهیه هیدروژل‌هایی با ساختار و گروه‌های عاملی مطلوب، طراحی اصولی فرمول‌بندی و کنترل تولید ضروری به‌نظر می‌رسد. اگرچه اندازه کوچک‌تر ذرات هیدروژل باعث افزایش مقدار جذب می‌شود، اما جداسازی ذرات ریز هیدروژل از محلول را به چالش جدی تبدیل می‌کند. جداسازی مغناطیسی به‌عنوان روشی آسان و کارآمد در مقایسه با روش‌های جداسازی معمول توجه زیادی را جلب کرده است. ساختار شیمیایی سطح هیدروژل‌ها اثر فراوانی بر عاملیت، گزینش‌پذیری و محدوده pH عملیاتی می‌گذارد. تلاش‌های بیشتری در زمینه توسعه هیدروژل‌هایی با گزینش‌پذیری زیاد نسبت به آلاینده ویژه نیاز است تا افزون بر حذف گزینشی آلاینده هدف، بتوان آن را برای باز مصرف بازیابی کرد. افزون بر داشتن عملکرد زیاد در جذب و جداسازی آلاینده‌ها، هیدروژل باید دو ویژگی پایداری و قابلیت باز مصرف در چرخه‌های متوالی را نیز داشته باشد تا فرایند از دیدگاه اقتصادی و عملی اجرایی باشد. با وجود پژوهش‌های گسترده انجام‌شده در زمینه استفاده از هیدروژل‌ها به‌عنوان جاذب در حذف آلاینده‌های آبی، اکثر این پژوهش‌ها در مقیاس پایلوت بوده و پیشرفت شایان توجهی در زمینه تبدیل مقیاس پایلوت به صنعتی انجام نشده است. بنابراین، مطالعات بیشتر در زمینه توسعه سامانه‌های تصفیه بر پایه هیدروژل در مقیاس‌های بزرگ و صنعتی و بررسی ابعاد اقتصادی و کارایی آن‌ها ضروری به‌نظر می‌رسد.

است [۱۵،۴۰،۱۱۵]. خواص ساختاری هیدروژل را می‌توان با کنترل درجه اتصالات عرضی بهبود داد. با وجود این، درجه زیاد اتصالات عرضی باعث شکننده‌تر شدن ساختار هیدروژل، کاهش قابلیت تورم و کاهش ظرفیت جذب آن می‌شود [۴۰]. بنابراین، برای برقراری تعادل بین استحکام ساختاری و ظرفیت جذب هیدروژل، دست‌یابی به درجه اتصالات عرضی بهینه ضروری است. برای بهبود خواص مکانیکی هیدروژل‌های آنیونی، از ترکیبات غیرآلی مانند مونت‌موریلونیت و نانولوله‌های کربن به‌عنوان نانوپرکننده‌های تقویت‌کننده در فرمول‌بندی هیدروژل‌ها استفاده شده است [۱۱۸-۱۱۶]. با وجود پژوهش‌های فراوان در زمینه بررسی پایداری مکانیکی هیدروژل‌ها، به پایداری شیمیایی آن‌ها توجه چندانی نشده است [۱۱۹].

### بازیابی آلاینده‌های واجذب‌شده

همان‌طور که در شکل ۸ نشان داده شد، بازیابی شیمیایی هیدروژل‌های اشباع به تولید محلول دارای آلاینده واجذب‌شده منجر می‌شود. در اکثر مطالعات، کارایی جذبی هیدروژل‌ها بررسی شده و به مسائلی مانند مدیریت بازیابی محلول مصرف‌شده توجه کمتری شده است. برای مدیریت چنین جریان‌هایی سه گزینه اصلی (۱) بازیابی آلاینده‌های واجذب‌شده از محلول برای باز مصرف آن‌ها، (۲) تبدیل آلاینده‌های واجذب‌شده به موادی با ضرر کمتر و (۳) دفع از راه فرایندهای جامدسازی یا پایدارسازی وجود دارد [۱۱۰]. پس از اتمام عملیات بازیابی هیدروژل‌ها، می‌توان با جداسازی برخی آلاینده‌های واجذب‌شده از محلول بازیابی، دوباره از آن‌ها استفاده کرد. به‌عنوان مثال، با بازیابی فلز بارزش کروم، می‌توان دوباره آن را در صنایع فلزی، تولید فولاد و آبکاری استفاده کرد. به‌طور مشابه، مواد مغذی مانند نیترات و فسفات نیز می‌توانند پس از بازیابی، در صنایع مختلف مصرف شوند. با توجه به تقاضای زیاد تجاری برای فسفر، منابع معدنی تجدیدناپذیر آن به‌سرعت در حال کاهش است. بنابراین، فسفات بازیابی‌شده می‌تواند کاربردهای گسترده‌ای در صنایع کود، مواد شوینده، تأخیراندازهای شعله و بازدارنده‌های خوردگی داشته باشد [۱۲۰]. گاهی اوقات، به دلیل تغییرات شیمیایی رنگینه‌ها طی فرایند رنگرزی یا تصفیه پساب، باز مصرف از آن‌ها ناممکن است. رنگینه‌هایی که طی فرایند رنگرزی دچار تغییر شیمیایی می‌شوند، به‌طور عمده متعلق به گروه‌های واکنش‌پذیر آزو و خمی (Vat) هستند. رنگینه‌های متعلق به گروه‌های اسیدی، پراکنده و مستقیم به دلیل تغییر نکردن شیمیایی طی رنگرزی می‌توانند به‌طور بالقوه دوباره استفاده شوند [۱۲۱، ۱۲۲]. گفتنی است، در بعضی موارد، محلول

## اختصارات

N,N-دی‌متیل‌آکریل‌آمید	DMAAm	۴-وینیل پیریدین	4-VP
گرافن اکسید	GO	آکرلیک اسید	AAc
هیدروکسی‌اتیل متاکریلات	HEMA	آکریل‌آمید	AAm
متاکریلیک اسید	MAa	۲-آکریل‌آمید-۲-متیل-۱-پروپان سولفونیک اسید	AMPS
مالئامیک اسید	MALA	آکریلونتریل	AN
متیل متاکریلات	MMA	(۳-آکریل‌آمیدوپروپیل) تری‌متیل‌آمونیم کلرید	APTMAcI
وینیل‌ایمیدازول	VI	دی‌آلیل‌دی‌متیل‌آمونیم کلرید	DADMAcI
		دی‌اتیل‌آمینواتیل متاکریلات	DEAEMA

## مراجع

- Singh N.B., Nagpal G., and Agrawal S., Water Purification by Using Adsorbents: A Review, *Environ. Thechnol. Innov.*, **11**, 187-240, 2018.
- Shahidi A., Jalilnejad N., and Jalilnejad E., A Study on Adsorption of Cadmium(II) Ions from Aqueous Solution Using *Luffa Cylindrica*, *Desalin. Water Treat.*, **53**, 1-10, 2013.
- Lakayan S., Baharlui A., and Jalilnejad E., Application of Agricultural Wastes as Natural Adsorbent for Removal of Industrial Dyes, *J. Stud. Color World. (Persian)*, **6**, 27-43, 2017.
- Tang S.C.N., Wang P., Yin K., and Lo I.M.C., Synthesis and Application of Magnetic Hydrogel for Cr (VI) Removal from Contaminated Water, *Environ. Eng. Sci.*, **27**, 947-954, 2010.
- Rehman S., Siddiq M., Al-Lohedan H., Aktas N., Sahiner M., Demirci S., and Sahiner N., Fast Removal of High Quantities of Toxic Arsenate via Cationic Poly(APTMAcI) Microgels, *J. Environ. Manage.*, **166**, 217-226, 2016.
- Ullah F., Hafiothman M.B., Javed F., Ahmad Z., and Akil H., Classification, Processing and Application of Hydrogels: A Review, *Mater. Sci. Eng. C*, **57**, 414-433, 2015.
- Khan M. and Lo I., A Holistic Review of Hydrogel Applications in the Adsorptive Removal of Aqueous Pollutants: Recent Progress, Challenges, and Perspectives, *Water Res.*, **106**, 259-271, 2016.
- Sahiner N., Ozay O., and Aktas N., The Removal of Cyanide Ions from Aquatic Environments by Quaternizable Poly(4-VP) Hydrogels of Different Dimensions, *Water Air Soil Pollut.*, **224**, 1-13, 2013.
- Fang R., He W., Xue H., and Chen W., Synthesis and Characterization of a High Capacity Cationic Hydrogel Adsorbent and Its Application in the Removal of Acid Black 1 from Aqueous Solution, *React. Funct. Polym.*, **102**, 1-10, 2016.
- Merino S., Martín C., Kostarelos K., Prato M., and Vázquez E., Nanocomposite Hydrogels: 3D Polymer Nanoparticle Synergies for On-demand Drug Delivery, *ACS Nano*, **9**, 4686-4697, 2015.
- Tang S.C.N., Lo I.M.C., and Mak M.S.H., Comparative Study of the Adsorption Selectivity of Cr (VI) onto Cationic Hydrogels with Different Functional Groups, *Water Air Soil Pollut.*, **223**, 1713-1722, 2012.
- Zhu Y., Zheng Y., Wang F., and Wang A., Monolithic Supermacroporous Hydrogel Prepared from High Internal Phase Emulsions (HIPEs) for Fast Removal of Cu<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup>, *Chem. Eng. J.*, **284**, 422-430, 2016.
- Nilchi A., Babalou A.A., Rafiee R., and Sid Kalal H., Adsorption Properties of Amidoxime Resins for Separation of Metal Ions from Aqueous Systems, *React. Funct. Polym.*, **68**, 1663-1668, 2008.
- Ozay O., Ekici S., Baran Y., Aktas N., and Sahiner N., Removal of Toxic Metal Ions with Magnetic Hydrogels, *Water Res.*, **43**, 4403-4411, 2009.
- Peppas N.A., Bures P., Leobandung W., and Ichikawa H., Hydrogels in Pharmaceutical Formulations, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, **50**, 27-46, 2000.
- Alexandratos S.D., Ion-exchange Resins: A Retrospective from Industrial and Engineering Chemistry Research, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 388-398, 2008.
- Buwalda S.J., Boere K.W., Dijkstra P.J., Feijen J., Vermonden T., and Hennink W.E., Hydrogels in a Historical Perspective:

- From Simple Networks to Smart Materials, *J. Control. Release*, **190**, 254-273, 2014.
18. Tang S.C.N., Yan D.Y.S., and Lo I.M.C., Sustainable Wastewater Treatment Using Microsized Magnetic Hydrogel with Magnetic Separation Technology, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 15718-15724, 2014.
  19. Wu B., Yan D., Khan M., Zhang Z., and Lo I.M.C., Application of Magnetic Hydrogel for Anionic Pollutants Removal from Wastewater with Adsorbent Regeneration and Reuse, *J. Hazard. Toxic Radioact. Waste*, **21**, 2016.
  20. Marefat Seyedlar R., Imani M., Atai M., and Nodehi A., Temperature-responsive Hydrogels: Materials, Mechanisms and Biological Applications, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 211-237, 2018.
  21. Rahimi K. and Naghib M., Microfabrication of "GelMA" Hydrogels: A Review, *Polymerization (Persian)*, **7**, 50-62, 2017.
  22. Maghsoodnia A., Hydrogel-based Composites: A Review, *Polymerization (Persian)*, **6**, 94-102, 2016.
  23. Vosoughi M. and Alemzadeh I., Controlled Release of Nutrients from Hydrogel Biopolymers, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **7**, 119-123, 1994.
  24. Fooladi M. and Taghizadeh S.M., The New Methods for Controlled Drug Release by Polymeric Materials, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **6**, 118-124, 1993.
  25. Peppas N.A. and Khare A.R., Preparation, Structure and Diffusional Behavior of Hydrogels in Controlled Release, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **11**, 1-35, 1993.
  26. Wichterle O. and Lim D., Hydrophilic Gels for Biological Use, *Nature*, **185**, 117-118, 1960.
  27. Roorda W.E., Bodde H.E., De Boer A.G., and Junginger H.E., Synthetic Hydrogels as Drug Delivery Systems, *Pharm. Weekbl. Sci. Ed.*, **8**, 165-189, 1986.
  28. Kroschwitz J.I. and Mark H.F., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 4th ed., Wiley-Interscience, Hoboken, New Jersey, USA, **4**, 2003.
  29. Ahmed E.M., Hydrogel: Preparation, Characterization, and Applications, *J. Adv. Res.*, **6**, 105-121, 2015.
  30. Thakur V.K. and Thakur M.K., Recent Trends in Hydrogels Based on Psyllium Polysaccharide: A Review, *J. Clean Prod.*, **82**, 1-15, 2014.
  31. Shinde U.P., Yeon B., and Jeong B., Recent Progress of In Situ Formed Gels for Biomedical Applications, *Prog. Polym. Sci.*, **38**, 672-701, 2013.
  32. Rafiee R., Babalou A.A., Nilchi A., and Razavi Aghjeh M.K., Parametric Studies on the Synthesis of Amidoximated Adsorbent Resins, *J. Appl. Polym. Sci.*, **126**, 1069-1076, 2012.
  33. Young R.J. and Lovell P.A., *Introduction to Polymers*, 3rd ed. CRC, **6**, 2011.
  34. Hasirci V., Yilgor P., Endogan T., Eke G., and Hasirci N., Polymer Fundamentals: Polymer Synthesis, *Comprehensive Biomaterials*, Ducheyne P., Healy K., Huttmacher D., Grainger D., and Kirkpatrick J. (Eds.), Elsevier, **1**, 349-371, 2011.
  35. Rao P., Lo I.M.C., Yin K., and Tang S.C.N., Removal of Natural Organic Matter by Cationic Hydrogel with Magnetic Properties, *J. Environ. Manage.*, **92**, 1690-1695, 2011.
  36. Yang X. and Ni L., Synthesis of Hybrid Hydrogel of Poly(AM-co-DADMAC)/Silica Sol and Removal of Methyl Orange from Aqueous Solutions, *Chem. Eng. J.*, **209**, 194-200, 2012.
  37. Capek I., On Inverse Miniemulsion Polymerization of Conventional Water-soluble Monomers, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **156**, 35-61, 2010.
  38. Oh J.K., Drumright R., Siegwart D.J., and Matyjaszewski K., The Development of Microgels/Nanogels for Drug Delivery Applications, *Prog. Polym. Sci.*, **33**, 448-477, 2008.
  39. Soni G. and Yadav K.S., Nanogels as Potential Nanomedicine Carrier for Treatment of Cancer: A Mini Review of the State of the Art, *Saudi Pharm. J.*, **24**, 133-139, 2016.
  40. Peppas N.A., Ottenbrite R.M., Park K., and Okano T., *Biomedical Applications of Hydrogels Handbook*, Springer Science and Business Media, New York, 1-5, 2010.
  41. Elbert D.L., Liquid-liquid Two-phase Systems for the Production of Porous Hydrogels and Hydrogel Microspheres for Biomedical Applications: A Tutorial Review, *Acta Biomaterialia*, **7**, 31-56, 2011.
  42. Nilchi A., Rafiee R., and Babalou A.A., Adsorption Behavior of Metal Ions by Amidoxime Chelating Resins, *Macromol. Symp.*, **274**, 101-108, 2008.
  43. Sahiner N., Colloidal Nanocomposite Hydrogel Particles, *Colloid. Polym. Sci.*, **285**, 413-421, 2007.
  44. Pelton R. and Hoare T., *Microgels and Their Synthesis: An Introduction. Microgel Suspensions: Fundamentals and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 71-113, 2011.
  45. Ogata T., Nagayoshi K., Nagasako T., Kurihara S., and Nonaka T., Synthesis of Hydrogel Beads Having Phosphinic Acid Groups and Its Adsorption Ability for Lanthanide Ions, *React.*

- Funct. Polym.*, **66**, 625-633, 2006.
46. Kaşgöz H., Özgümüş S., and Orbay M., Modified Polyacrylamide Hydrogels and Their Application in Removal of Heavy Metal Ions, *Polymer*, **44**, 1785-1793, 2003.
  47. Singh T. and Singhal R., Kinetics and Thermodynamics of Cationic Dye Adsorption onto Dry and Swollen Hydrogels Poly(acrylic acid-sodium acrylate-acrylamide) Sodium Humate, *Desalin. Water Treat.*, **53**, 3668-3680, 2015.
  48. Samandari S., Gulcan H.O., and Gazi M., Efficient Removal of Anionic and Cationic Dyes from an Aqueous Solution Using Pullulan-graft Polyacrylamide Porous Hydrogel, *Water Air Soil Pollut.*, **225**, 1-14, 2014.
  49. Zheng Y., Zhu Y., and Wang A., Highly Efficient and Selective Adsorption of Malachite Green onto Granular Composite Hydrogel, *Chem. Eng. J.*, **257**, 66-73, 2014.
  50. Zhao W., Jin X., Cong Y., Liu Y., and Fu J., Degradable Natural Polymer Hydrogels for Articular Cartilage Tissue Engineering, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **88**, 327-339, 2013.
  51. Jing G., Wang L., Yu H., Amer W.A., and Zhang L., Recent Progress on Study of Hybrid Hydrogels for Water Treatment, *Collids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **416**, 86-94, 2013.
  52. Gil E.S. and Hudson S.M., Stimuli-responsive Polymers and Their Bioconjugates, *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 1173-1222, 2004.
  53. Ghasemzadeh M.H. and Keshavarz Ghasemi A., Controlled Release of Indomethacin Prepared from Smart Hydrogels Based on Starch, Acrylic Acid and  $\beta$ -Cyclodextrin as a Nanocarrier, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **29**, 497-506, 2017.
  54. Suzuki M., Amphoteric Poly(vinyl alcohol) Hydrogel as a Material of Artificial Muscle *Kobunshi Ronbunshu*, **46**, 603-611, 1989.
  55. Park H. and Park K., *Hydrogels in Bioapplications*, Symposium Series, ACS, New York, 2-10, 1996.
  56. Wilson A.M. and Justin G.A., *Electroconductive Hydrogels, Biomedical Applications of Hydrogels Handbook*, Springer, New York, 319-337, 2010.
  57. Yue Z., Moulton S.E., Cook M., O'Leary S., and Wallace G.G., Controlled Delivery for Neuro-bionic Devices, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **65**, 559-569, 2013.
  58. Fonner J.M., Forciniti L., Nguyen H., Byrne J.D., Kou Y.F., Syeda Nawaz J., and Schmidt C.E., Biocompatibility Implications of Polypyrrole Synthesis Techniques, *Biomed. Mater.*, **3**, 24-41, 2008.
  59. Vosoughi S., Hojjati S.M., and Kasraian A., Preparation and Study on Properties Superabsorbent Hydrogel Composite of Acrylamide-Acrylic Acid and Zeolite in Agricultural Uses, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **30**, 391-404, 2018.
  60. Demitri C., Scalera F., Madaghiele M., Sannino A., and Maffezzoli A., Potential of Cellulose-based Superabsorbent Hydrogels as Water Reservoir in Agriculture, *Int. J. Polym. Sci.*, **2013**, 1-6, 2013.
  61. Cochran S. and Brockman T., A Cosmetic Ingredient Innovation for the Stabilization and Delivery of Volatile Fluoroether with Cosmetic Applications, *J. Cosmet. Sci.*, **58**, 413-419, 2006.
  62. Patravale V. and Mandawgade S., Novel Cosmetic Delivery Systems: An Application Update, *Int. J. Cosmet. Sci.*, **30**, 19-33, 2008.
  63. Jalilnejad E., Fakhraddinfakhriazar S., and Alizadeh M., Evaluation of Airlift Reactor with Net Draft Tube and Its Applications in Bioprocesses, *5<sup>th</sup> International Conference on Recent Innovations in Chemistry and Chemical Engineering*, Tehran, Iran, 2 February, 2018.
  64. Schmitt C. and Turgeon S.L., Protein/Polysaccharide Complexes and Coacervates in Food Systems, *Adv. Colloid. Interf. Sci.*, **167**, 63-70, 2011.
  65. Bai B., Li L., Liu Y., Liu H., Wang Z., and You C., Preformed Particle Gel for Conformance Control: Factors Affecting Its Properties and Applications, *SPE Reserv. Eval. Eng.*, **10**, 415-422, 2007.
  66. Zhao G., Wu X., Tan X., and Wang X., Sorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions: A Review, *Open Colloid. Sci. J.*, **4**, 19-31, 2011.
  67. Didehban K.H., Hasani Moghaddam S.H., and Azimvand J., Polymer Hydrogels Based on Acrylic Acid and Acrylamide and Their Applications to Remove Cationic Dye of Basic Red 46 (BR46) from Aqueous Solutions, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 27-41, 2018.
  68. Barakat M.A. and Sahiner N., Cationic Hydrogels for Toxic Arsenate Removal from Aqueous Environment, *J. Environ. Manage.*, **88**, 955-961, 2008.
  69. Sahiner N., Ozay O., Aktas N., Blake D.A., and John V.T., Arsenic (V) Removal with Modifiable Bulk and Nano Poly(4-vinylpyridine) Based Hydrogels: The Effect of Hydrogel Sizes and Quarternization Agents, *Desalination*, **279**, 344-352, 2011.
  70. Pirgahloğlu S., Özbelge T.A., Özbelge H.Ö., and Bicak N., Crosslinked Poly(DADMAC) Gels as Highly Selective and Reusable Arsenate Binding Materials, *Chem. Eng. J.*, **262**, 607-

- 615, 2015.
71. Sari M., Removal of Acidic Indigo Carmine Textile Dye from Aqueous Solutions Using Radiation Induced Cationic Hydrogels, *Water Sci. Technol.*, **61**, 2097-2104, 2010.
  72. Kundakci S., Üzüm Ö.B., and Karadağ E., Swelling and Dye Sorption Studies of Acrylamide/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonicacid/Bentonite Highly Swollen Composite Hydrogels, *React. Funct. Polym.*, **68**, 458-473, 2008.
  73. Kono H., Oeda I., and Nakamura T., The Preparation, Swelling Characteristics, and Albumin Adsorption and Release Behaviors of a Novel Chitosan-based Polyampholyte Hydrogel, *React. Funct. Polym.*, **73**, 97-107, 2013.
  74. Plazinski W., Rudzinski W., and Plazinska A., Theoretical Models of Sorption Kinetics Including a Surface Reaction Mechanism: A Review, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **152**, 2-13, 2009.
  75. Nethaji S., Sivasamy A., and Mandal A.B., Adsorption Isotherms, Kinetics and Mechanism for the Adsorption of Cationic and Anionic Dyes onto Carbonaceous Particles Prepared from Juglans Regia Shell Biomass, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, **10**, 231-242, 2013.
  76. Sharma Y.C., Jalilnejad E., and Yarusova S., Investigation of Adsorption Characteristics of an Engineered Adsorbent for Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solutions, *Int. J. Environ. Sci. Dev.*, **8**, 195-199, 2017.
  77. Wang L., Hung Y.T., and Shammas N., *Advanced Physicochemical Treatment Processes*, Humana, New York, 81-116, 2006.
  78. Baharlui A., Jalilnejad E., and Sirousazar M., Fixed-bed Column Performance of Methylene Blue Biosorption by Luffa Cylindrica: Statistical and Mathematical Modeling, *Chem. Eng. Commun.*, **205**, 1537-1554, 2018.
  79. Tang S.C.N. and Lo I.M.C., Magnetic Nanoparticles: Essential Factors for Sustainable Environmental Applications, *Water Res.*, **47**, 2613-2632, 2013.
  80. Ambashta R.D. and Sillanpää M., Water Purification Using Magnetic Assistance: A Review, *J. Hazard. Mater.*, **180**, 38-49, 2010.
  81. Ozay O., Ekici S., Baran Y., Kubilay S., Aktas N., and Sahiner N., Utilization of Magnetic Hydrogels in the Separation of Toxic Metal Ions from Aqueous Environments, *Desalination*, **260**, 57-64, 2010.
  82. Lazaridis N.K., Peleka E.N., Karapantsios T.D., and Matis K.A., Copper Removal from Effluents by Various Separation Techniques, *Hydrometallurgy*, **74**, 149-156, 2004.
  83. Al-qudah Y.H.F., Mahmoud G.A., and Abdel Khalek M.A., Radiation Crosslinked Poly(vinyl alcohol)/Acrylic Acid Copolymer for Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions, *J. Rad. Res. Appl. Sci.*, **7**, 135-145, 2014.
  84. Muya F.N., Sunday C.E., Baker P., and Iwuoha E., Environmental Remediation of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution Through Hydrogel Adsorption: A Critical Review, *Water Sci. Technol.*, **73**, 983-992, 2016.
  85. Baharlui A., Jalilnejad E., and Sirousazar M., Investigation of the Adsorption Efficiency of Methylene Blue on Iranian Luffa Cylindrica: Effects of Temperature and pH, *J. Appl. Chem. (Persian)*, **43**, 193-212, 2016.
  86. Baharlui A. and Jalilnejad E., Evaluation of Isotherms of Adsorption of Heavy metals onto Luffa Cylindrica, *4<sup>th</sup> National Conference of Science and Separation Engineering*, Babol, Iran, 9 May, 2017.
  87. Foo K.Y. and Hameed B.H., Insights into the Modeling of Adsorption Isotherm Systems, *Chem. Eng. J.*, **156**, 2-10, 2010.
  88. Ramos M.L.P., González J.A., Albornoz S.G., Pérez C.J., Villanueva M.E., Giorgieri S.A., and Copello G.J., Chitin Hydrogel Reinforced with TiO<sub>2</sub> Nanoparticles as an Arsenic Sorbent, *Chem. Eng. J.*, **285**, 581-587, 2016.
  89. Dong S. and Wang Y., Characterization and Adsorption Properties of a Lanthanum-loaded Magnetic Cationic Hydrogel Composite for Fluoride Removal, *Water Res.*, **88**, 852-860, 2016.
  90. Sanyang M.L., Ghani W.A.W.A.K., Idris A., and Ahmad M.B., Hydrogel Biochar Composite for Arsenic Removal from Wastewater, *Desalin. Water Treat.*, **57**, 3674-3688, 2016.
  91. Zhou G., Luo J., Liu C., Chu L., Ma J., Tang Y., Zeng Z., and Luo S., A Highly Efficient Polyampholyte Hydrogel Sorbent Based Fixed-bed Process for Heavy Metal Removal in Actual Industrial Effluent, *Water Res.*, **89**, 151-160, 2016.
  92. Abdel-Halim E.S., Preparation of Starch/Poly (N,N-Diethylaminoethyl methacrylate) Hydrogel and Its Use in Dye Removal from Aqueous Solutions, *React. Funct. Polym.*, **73**, 1531-1536, 2013.
  93. Javadian H., Angaji M.T., and Naushad M., Synthesis and Characterization of Polyaniline/ $\gamma$ -Alumina Nanocomposite: A Comparative Study for the Adsorption of Three Different Anionic Dyes, *J. Ind. Eng. Chem.*, **20**, 3890-3900, 2014.



94. Guin J.P., Bhardwaj Y.K., and Varshney L., Radiation Crosslinked Swellable Ionic Gels: Equilibrium and Kinetic Studies of Basic Dye Adsorption, *Desalin. Water Treat.*, **57**, 4090-4099, 2016.
95. Patel Y.N. and Patel M.P., Adsorption of Azo Dyes from Water by New Poly(3-acrylamidopropyl)-Trimethylammonium Chloride-co-N,N-dimethylacrylamide Superabsorbent Hydrogel-Equilibrium and Kinetic Studies, *J. Environ. Chem. Eng.*, **1**, 1368-1374, 2013.
96. Li M., Wang Z., and Li B., Adsorption Behaviour of Congo Red by Cellulose/Chitosan Hydrogel Beads Regenerated from Ionic Liquid, *Desalin. Water Treat.*, **57**, 16970-16980, 2016.
97. Nandi B.K., Goswami A., and Purkait M.K., Removal of Cationic Dyes from Aqueous Solutions by Kaolin: Kinetic and Equilibrium Studies, *Appl. Clay Sci.*, **42**, 583-590, 2009.
98. Nilchi A., Rafiee R., Babalou A.A., and Rasouli Garmarodi S., Adsorption Properties of Amidoxime Resins for Separation of Uranium (VI) from Aqueous Solutions, *J. Nuclear Sci. Technol. (Persian)*, **51**, 42-47, 2010.
99. Yagub M.T., Sen T.K., Afroze S., and Ang H.M., Dye and Its Removal from Aqueous Solution by Adsorption: A Review, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **209**, 172-184, 2014.
100. Taleb M.F.A., El-Mohdy H.L.A., and El-Rehim H.A.A., Radiation Preparation of PVA/CMC Copolymers and Their Application in Removal of Dyes, *J. Hazard. Mater.*, **168**, 68-75, 2009.
101. Mezohegyi G., Van der Zee F.P., Font J., Fortuny A., and Fabregat A., Towards Advanced Aqueous Dye Removal Processes: A Short Review on the Versatile Role of Activated Carbon, *J. Environ. Manage.*, **102**, 148-164, 2012.
102. Ajmal M., Siddiq M., Aktas N., and Sahiner N., Magnetic Co-Fe Bimetallic Nanoparticle Containing Modifiable Microgels for the Removal of Heavy Metal Ions, Organic Dyes and Herbicides from Aqueous Media, *RSC Adv.*, **5**, 43873-43884, 2015.
103. Wu N. and Li Z., Synthesis and Characterization of Poly(HEA/MALA) Hydrogel and Its Application in Removal of Heavy Metal Ions from Water, *Chem. Eng. J.*, **215**, 894-902, 2013.
104. Lo I.M.C., Yin K., and Tang S.C.N., Combining Material Characterization with Single and Multi-oxyanion Adsorption for Mechanistic Study of Chromate Removal by Cationic Hydrogel, *J. Environ. Sci.*, **23**, 1004-1010, 2011.
105. Wołowicz A., and Hubicki Z., Effect of Matrix and Structure Types of Ion Exchangers on Palladium(II) Sorption from Acidic Medium, *Chem. Eng. J.*, **160**, 660-670, 2010.
106. Ming Z.W., Long C.J., Cai P.B., Xing Z.Q., and Zhang B., Synergistic Adsorption of Phenol from Aqueous Solution onto Polymeric Adsorbents, *J. Hazard. Mater.*, **128**, 123-129, 2006.
107. Ren P., Zhao X., Zhang J., Shi R., Yuan Z., and Wang C., Synthesis of High Selectivity Polymeric Adsorbent and Its Application on the Separation of Ginkgo Flavonol Glycosides and Terpene Lactones, *React. Funct. Polym.*, **68**, 899-909, 2008.
108. Dragan E.S., Dinu M.V., Lisa G., and Trochimczuk A.W., Study on Metal Complexes of Chelating Resins Bearing Iminodiacetate Groups, *Eur. Polym. J.*, **45**, 2119-2130, 2009.
109. Salvador F., Martin-Sanchez N., Sanchez-Hernandez R., Sanchez-Montero M.J., and Izquierdo C., Regeneration of Carbonaceous Adsorbents. Part I: Thermal Regeneration, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **202**, 259-276, 2015.
110. Gómez-Pastora J., Bringas E., and Ortiz I., Recent Progress and Future Challenges on the Use of High Performance Magnetic Nano-adsorbents in Environmental Applications, *Chem. Eng. J.*, **256**, 187-204, 2014.
111. Ali I., New Generation Adsorbents for Water Treatment, *Chem. Rev.*, **112**, 5073-5091, 2012.
112. Ambashta R.D. and Sillanpää M., Water Purification Using Magnetic Assistance: A Review, *J. Hazard. Mater.*, **180**, 38-49, 2010.
113. Regula C., Carretier E., Wyart Y., Gésan-Guiziou G., Vincent A., Boudot D., and Moulin P., Chemical Cleaning/Disinfection and Ageing of Organic UF Membranes: A Review, *Water Res.*, **56**, 325-365, 2014.
114. Khan M. and Lo I.M.C., Removal of Ionizable Aromatic Pollutants from Contaminated Water Using Nano  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Based Magnetic Cationic Hydrogel: Sorptive Performance, Magnetic Separation and Reusability, *J. Hazard. Mater.*, **322**, 195-204, 2017.
115. Utech S. and Boccaccini A., A Review of Hydrogel-based Composites for Biomedical Applications: Enhancement of Hydrogel Properties by Addition of Rigid Inorganic Fillers, *J. Mater. Sci.*, **51**, 271-310, 2016.
116. Hosseinzadeh H., Synthesis of Carrageenan/Multi-walled Carbon Nanotube Hybrid Hydrogel Nanocomposite for Adsorption of Crystal Violet from Aqueous Solution, *Pol. J. Chem. Technol.*, **17**, 70-76, 2015.

117. Hosseinzadeh H. and Khoshnood N., Removal of Cationic Dyes by Poly(AA-co-AMPS)/Montmorillonite Nanocomposite Hydrogel, *Desalin. Water Treat.*, **57**, 6372-6383, 2016.
118. Torabi Angaji M., Rafiee R., Hemmati M., Abdollahi M., and Razavi Aghjeh M.K., Parametric Studies on the Grafting of Poly(methyl methacrylate) onto Organophilic Montmorillonite Using Silylated Clay Platelets, *J. Macromol. Sci.*, **53**, 957-974, 2014.
119. Naficy S., Brown H.R., Razal J.M., Spinks G.M., and Whitten P.G., Progress Toward Robust Polymer Hydrogels, *Aust. J. Chem.*, **64**, 1007-1025, 2011.
120. Balmér P., Phosphorus Recovery-An Overview of Potentials and Possibilities, *Water Sci. Technol.*, **49**, 185-190, 2004.
121. Christie R., *Environmental Aspects of Textile Dyeing*, 1st ed., Woodhead, England, 2007.
122. Jalilnejad E., Alizadeh M., and Fakhreddin fakhriazar S., Application of Biological Methods in Decolorization of Azo Dye Containing Wastewaters, *J. Stud. Color World (Persian)*, **8**, 27-40, 2018.