

# Development of Chitosan-Graphene Oxide Nanocomposite Hydrogel for Adsorption and Recovery of Platinum from Aqueous Solutions

Farnoosh Khademi<sup>1</sup>, Mahsa Baghban Salehi<sup>2\*</sup>, Hamid Reza Mortaheb<sup>3\*</sup>, Seyyed Hamid Ahmadi<sup>4</sup>

1-PhD Student of Chemical Engineering, Chemistry & Chemical Engineering Research Center of Iran

2- Associate Professor of Chemical and Petroleum Engineering, Chemistry & Chemical Engineering Research Center of Iran

3- Professor of Chemical Engineering, Chemistry & Chemical Engineering Research Center of Iran

4- Associate Professor of Analytical Chemistry, Chemistry & Chemical Engineering Research Center of Iran

## Abstract

In this study, a nanocomposite hydrogel was synthesized from a biodegradable polymer (chitosan), grafted with acrylic acid and crosslinked by polyethyleneimine. The hydrogel was prepared via the sol-gel method to enable selective platinum removal and recovery from aqueous solutions. To enhance adsorption capacity and structural integrity, graphene oxide nanoparticles were incorporated into the network. Characterization by FTIR, BET, XRD and TGA confirmed successful formation of the chitosan-grafted acrylic acid nanocomposite hydrogel. TGA results indicated thermal stability up to 274 °C. Adsorption data were modeled using the Langmuir isotherm, yielding a maximum capacity of 217.4 mg g<sup>-1</sup>. A Gibbs free energy change of -1,473J mol<sup>-1</sup> was calculated, indicating spontaneity of the process. Across three consecutive adsorption cycles, the graphene oxide-reinforced hydrogel achieved platinum uptake efficiencies of 98%, 84.42% and 70.69%. Corresponding desorption stages released 85%, 72% and 60% of the adsorbed platinum, respectively.

**Keywords:** Platinum, Hydrogel Sol-Gel, Surface adsorption, Selective Release, Adsorption-Desorption cycle

---

\* Mahsa Baghban Salehi. Email: [m.bsalehi@ccerci.ac.ir](mailto:m.bsalehi@ccerci.ac.ir) & Hamid Reza Mortaheb Email: [mortaheb@ccerci.ac.ir](mailto:mortaheb@ccerci.ac.ir)

# توسعه هیدروژل نانو کامپوزیتی کیتوسان-گرافن اکساید با هدف جذب و بازیافت پلاتین از محلول های آبی

فروش خادمی<sup>۱</sup>، مهسا باغبان صالحی<sup>۲\*</sup>، حمیدرضا مرتهب<sup>۳\*</sup>، سید حمید احمدی<sup>۴</sup>

۱- دانشجوی دکترای مهندسی شیمی، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران

۲- دانشیار مهندسی شیمی، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران

۳- استاد مهندسی شیمی، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران

۴- دانشیار شیمی تجزیه، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران

پیام نگار : [m.bsalehi@ccerci.ac.ir](mailto:m.bsalehi@ccerci.ac.ir)

## چکیده

در پژوهش حاضر، هیدروژل نانو کامپوزیتی بر پایه پلیمر زیست تخریب پذیر کیتوسان پیوند داده شده با اکریلیک اسید توسط عامل اتصال دهنده عرضی پلی اتیلن ایمین به منظور حذف و بازیابی پلاتین به روش سل ژل سنتز شد. به منظور هم افزایی در افزایش ظرفیت جذب و بهبود استحکام ساختاری هیدروژل از نانو ذرات گرافن اکساید در ساختار هیدروژل استفاده شد. ساختار هیدروژل نانو کامپوزیتی (Chitosan-grafted-AA)Gr توسط آزمون های مشخصه یابی XRD, BET, FTIR و TGA تأیید و تأثیر pH بر عملکرد جاذب بررسی شد. بر اساس داده های TGA جاذب تا دمای ۲۷۴ درجه سانتی گراد دارای پایداری ساختاری است. ظرفیت جذب پلاتین ۲۱۷/۴ میلی گرم بر گرم و انرژی آزاد گیبس فرآیند ۱۴۷۳- ژول بر مول است. نتایج نشان داد هیدروژل (Chitosan-G-AA) تقویت شده با نانوذرات گرافن اکساید با بیشینه عملکرد در محیط اسیدی و در سه سیکل متوالی قابلیت جذب پلاتین برابر با ۹۸، ۸۴/۴۲ و ۷۰/۶۹ و رهایش ۸۵، ۷۲ و ۶۰ درصد در هر مرحله را دارد.

واژگان کلیدی: پلاتین، هیدروژل، سل-ژل، جذب سطحی، رهایش انتخابی، سیکل های جذب و واجذب

## ۱. مقدمه

یکی از چالش های پیچیده و مهمی که جهان امروز با آن روبه رو است، ورود پساب های آلوده حاوی فلزات سنگین به محیط زیست است. این آلودگی نه تنها سلامت خاک، آب های سطحی و زیرزمینی را تهدید می کند، بلکه موجب هدررفت فلزات ارزشمندی می شود که بازیافت و استفاده مجدد از آنها می تواند راهکاری مؤثر برای حفظ منابع باشد [۱-۴]. در این میان، پلاتین به عنوان یکی از فلزات گران بها و بسیار کاربردی اهمیت ویژه ای دارد [۵-۷]. پلاتین به دلیل ویژگی های بی همتای شیمیایی و فیزیکی، نقشی کلیدی در صنایع مختلف ایفا می کند؛ از فرآیندهای کاتالیزوری شیمیایی گرفته تا تولید جواهرات، دارو سازی و ابزارهای الکتریکی و الکترونیکی. علاوه بر

\* تهران، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، پژوهشگاه مهندسی شیمی و نفت

این، مقاومت بالای پلاتین در برابر خوردگی باعث شده است که تقاضا برای آن به طور مداوم افزایش یابد [۸، ۹]. با این حال، افزایش مصرف این فلز و محدودیت منابع و ذخایر آن اهمیت بازیافت منابع ثانویه، به‌ویژه پساب‌های صنعتی، را توجیه‌پذیر کرده است. یکی از منابع اصلی آلودگی ناشی از پلاتین، حضور در پساب حاصل از فرآیندهای صنعتی در مراحل فرآوری مواد معدنی و نیز تولید کاتالیزورها است. اگرچه این فلز در مراحل شستشو، شناورسازی، و تبخیر بازیابی می‌شود، بخشی از آن به همراه پساب از سیستم خارج شده و باعث انتشار آلودگی می‌گردد. طبق گزارش آژانس حفاظت از محیط‌زیست آمریکا (USEPA)، حداکثر غلظت مجاز پلاتین در آب ۰/۱ میلی‌گرم در لیتر است [۳]. با این حال، مطالعات نشان می‌دهد که غلظت متوسط پلاتین در فاضلاب‌های صنعتی معمولاً بیش از ۲ میلی‌گرم در لیتر است که به میزان معناداری بالاتر از حد مجاز بوده و موجب نگرانی‌هایی در زمینه سلامت انسان و محیط‌زیست می‌گردد. تماس طولانی‌مدت با پلاتین با غلظت بالا می‌تواند منجر به بروز مشکلات تنفسی و حساسیت‌های پوستی در انسان شود. علاوه بر این، تحقیقات نشان داده‌اند که در حیوانات آزمایشگاهی، حضور این فلز ممکن است به آسیب DNA و دنا توره شدن پروتئین‌ها منجر شود [۳]. بنابراین، حذف و بازیابی پلاتین از منابعی مانند پساب‌های صنعتی به دلایل مختلف، از جمله کاهش هزینه‌ها، حفظ منابع طبیعی و کاهش آثار زیان‌بار آن، اهمیت ویژه‌ای دارد [۷].

برای حذف یون‌های فلزی از پساب، روش‌های متفاوتی تاکنون توسعه یافته‌اند. از جمله این روش‌ها می‌توان به روش‌های الکتروشیمیایی، جداسازی غشایی، رسوب شیمیایی، انعقاد و لخته‌سازی، تبادل یونی، و جذب اشاره کرد. در این میان، جذب به دلیل هزینه کم، سهولت اجرا، و مصرف کم انرژی به یکی از روش‌های محبوب و اثربخش تبدیل شده است [۱۰، ۱۱]. استفاده از جاذب‌های نوآورانه به‌ویژه در سال‌های اخیر، نقش مهمی در افزایش کارایی فرایند جذب داشته و این حوزه همچنان به‌عنوان یک محور اصلی برای توسعه پایدار در حذف آلاینده‌ها مطرح است. در سال‌های اخیر تمرکز بسیاری از محققان بر روی طراحی جاذب‌های پیشرفته‌ای است که نه تنها قادر به حذف پلاتین از پساب‌ها باشند، بلکه بتوانند به صورت پایدار امکان بازیابی و بازگرداندن آن به چرخه تولید را نیز فراهم کنند. در فرایند جذب، انواع مختلفی از جاذب‌ها مانند زئولیت‌ها، جاذب‌های کربنی، و جاذب‌های زیستی برای جداسازی فلز از پساب مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۲]. با این حال، این جاذب‌ها محدودیت‌هایی دارند که استفاده گسترده از آن‌ها را دشوار می‌کند. از جمله مهم‌ترین معایب این جاذب‌ها می‌توان به تعداد محدود مکان‌های فعال و سطح کوچک آن‌ها برای جذب اشاره کرد. این محدودیت‌ها منجر به ظرفیت جذب پایین و برهم‌کنش‌های ضعیف با یون‌های فلزی می‌شود. همچنین، مشکلات مرتبط با جداسازی و بازیابی برخی از این مواد پس از فرایند جذب، کارایی آن‌ها را در فناوری‌های صنعتی تصفیه پساب کاهش می‌دهد [۱۳].

[۱۴]. برای غلبه بر این محدودیت‌ها، در سال‌های اخیر، استفاده از پلیمرهای هیبریدی آلی-غیرآلی به‌عنوان راهکاری نوآورانه برای حذف فلزات سنگین از پساب پیشنهاد شده است. این جاذب‌های هیبریدی قابلیت ایجاد پیوند شیمیایی با یون‌های فلزی می‌باشند. مواد هیبریدی آلی-معدنی معمولاً با برهم‌افزایی خواص اجزای خود، ویژگی‌های مطلوبی از نظر خواص فیزیکی، شیمیایی، و مکانیکی ارائه می‌دهند [۲، ۱۴]. مطالعات نشان داده است که ظرفیت جذب جاذب‌های پلیمری در مقایسه با جاذب‌های مرسوم به میزان قابل‌توجهی برای حذف

آلاینده‌های معدنی و حذف آلاینده‌های آلی موجود در پساب بیشتر است [۱۵، ۱۶]. ژل‌های پلیمری به‌واسطه‌ی خواص منحصربه‌فردی که دارند، به یکی از مناسب‌ترین جاذب‌ها در فناوری تصفیه پساب تبدیل شده‌اند. ویژگی‌هایی مانند قابلیت تورم در محلول‌های الکترولیتی، وزن مولکولی قابل تنظیم، اتصالات عرضی بهینه، و امکان مهندسی ساختار متخلخل بر اساس نوع ماده جذب‌شونده، این مواد را از دیگر جاذب‌ها متمایز کرده است. علاوه بر این، ژل‌های پلیمری استحکام ساختاری و پایداری حرارتی قابل توجهی دارند که آن‌ها را برای کاربردهای صنعتی و آزمایشگاهی به یک گزینه ایده‌آل تبدیل می‌کند. قابلیت استفاده‌ی مکرر این جاذب‌ها در فرایند جذب و همچنین امکان بازیافت فلز جذب‌شده از ساختار جاذب، جذابیت این فناوری را برای حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی بیشتر نمایان ساخته است. این ویژگی‌ها، ژل‌های پلیمری را به یک گزینه نویدبخش، کاربردی و اقتصادی برای تصفیه‌ی پساب در مقیاس‌های بزرگ و کوچک تبدیل کرده است [۱۷، ۱۸].

تکنیک سل-ژل نیز به‌عنوان یکی از روش‌های مؤثر برای ساخت جاذب‌های هیدروژلی شناخته می‌شود. این روش به دلیل شرایط عملیاتی ملایم و انعطاف‌پذیری بالا در تولید جاذب‌ها با اشکال و ساختارهای متنوع، مزایای بسیاری دارد [۱۳، ۱۹]. از لحاظ ساختار، هیدروژل‌ها دارای شبکه‌های سه‌بعدی و متخلخل هستند که بر اساس زنجیره‌های پلیمری انعطاف‌پذیر ساخته شده‌اند. این ویژگی به آن‌ها اجازه می‌دهد که فلزات موجود در آب بتوانند به سرعت به داخل این ساختار سه‌بعدی نفوذ کنند و در نتیجه، یک کمپلکس پایدار با گروه‌های عاملی مشخص موجود در ساختار ژل تشکیل شود [۲۰]. ژل‌ها همچنین به دلیل داشتن ساختار ویسکوالاستیک و حضور حفره‌ها، توانایی انقباض و انبساط دارند که در برخی گونه‌ها، این ویژگی به‌واسطه‌ی قابلیت تورم آن‌ها تقویت شده است. این رفتار انعطاف‌پذیری، فرایند جذب و همچنین رهایش فلزات را در طول چرخه‌های مختلف تضمین می‌کند و استفاده چندباره از آن‌ها را ممکن می‌سازد [۲۱].

در زمینه حذف پلاتین، می‌توان به تحقیقات یوسف اشاره کرد [۸]. در این تحقیق، یک جاذب هیبرید سلولزی مغناطیسی با آمین چهارتایی برای حذف پلاتین از پساب اسیدی بررسی شده است که ظرفیت جذب ۱۷۸ میلی‌گرم بر گرم برای این جاذب گزارش شده است. با این حال، در این پژوهش به دو نکته کلیدی یعنی تعداد سیکل‌های جذب و توانایی جاذب در تکرار مراحل جذب و بازیابی پلاتین پرداخته نشده است [۸]. از دیدگاه فنی و اقتصادی، توجه روزافزونی به استفاده از جاذب‌های پلیمری قابل دسترس مانند کیتوسان برای حذف رنگزا، یون‌های فلزات سنگین و همچنین بازیابی فلزات گران‌بها از محلول‌های آبی معطوف شده است. کیتوسان که یک پلیمر زیست‌تخریب‌پذیر و غیرسمی است، به دلیل محتوای بالای اتم‌های نیتروژن و توانایی ایجاد برهم‌کنش‌های الکتروستاتیکی، کیلیت شدن یا تبادل یونی، به‌عنوان گزینه‌ای مناسب برای حذف فلزات سنگین معرفی شده است [۲۲، ۲۳]. اگرچه کیتوسان در مقیاس آزمایشگاهی عملکرد موفقی از خود نشان داده است، اما محدودیت‌هایی در استفاده عملیاتی آن وجود دارد. مقاومت مکانیکی ضعیف و انحلال‌پذیری کم آن در آب از جمله عواملی هستند که کاربردهای این بیوپلیمر را محدود می‌کنند. برای رفع این محدودیت‌ها، اصلاح کیتوسان با استفاده از عوامل اتصال‌دهنده عرضی مانند گلو تارالدئید، اپی کلروهیدرین، و اتیلن گلیکول دی‌گلیسیدیل اتر پیشنهاد شده است. به‌عنوان مثال، در تحقیقی که چاساری و همکاران در سال ۲۰۰۵ ارائه

دادند، از کیتوسان همراه با عوامل اتصال‌دهنده عرضی همچون گلوٲارآلدئید، پلی‌اتیلن‌امین، و تیواوره برای تهیه جاذب‌هایی با قابلیت جذب و بازیابی پلاتین و پالادیوم استفاده شد [۲۴]. این مطالعه نشان داد که حضور کیتوسان در ساختار هیدروژل باعث افزایش ظرفیت جذب و بهبود عملکرد بازیابی فلزات گران‌بها شده است. همچنین، برای ارتقای خواص مکانیکی و جذب کیتوسان، استفاده از نانو ذرات مختلف پیشنهاد شده است. نانو گرافن اکساید به دلیل ساختار خالص و خاصیت زیست‌سازگاری خود می‌تواند بدون ایجاد سمیت یا آسیب به محیط زیست یا سیستم‌های زیستی، با مواد پلیمری ترکیب شود. این ویژگی، آن را به گزینه‌ای مناسب برای ترکیب با کیتوسان و سایر مواد زیست‌تجدیدپذیر تبدیل می‌کند. یکی از عوامل کلیدی در جذب پلاتین گروه‌های عاملی در ساختار جاذب‌هاست. این گروه‌های عاملی در ستون فقرات پلیمرهای اصلی قرار گرفته و نقش مهمی در بهبود بازده جذب ایفا کنند. برای مثال، انبیا و همکاران ظرفیت جذب سلولز مغناطیسی عامل‌دار شده با گروه‌های آمینو و تیول برای جذب پلاتین از محلول‌های آبی را ۴۰٫۴۸ میلی‌گرم بر گرم گزارش کردند [۲۵،۶].

در سال ۲۰۲۵ یک جاذب سیلیکاژل اصلاح‌شده با N-تری‌اتوکسی‌سیلیل‌پروپیل-N'-بنزویل تیواوره (TESP-BT-SG) معرفی و عملکرد آن در بازیابی انتخابی پلاتین و پالادیوم از محلول‌های آبی شبیه‌سازی شده پساب صنعتی، بررسی شد. کارایی این جاذب با جاذب آمین‌دار (APTES-SG) که پیش‌تر برای بازیابی پلاتین استفاده می‌شده مقایسه شده است. نتایج حاکی از راندمان ۹۷٪ برای پلاتین و ۹۹٪ برای پالادیوم، برای TESP-BT-SG بود. هر دو جاذب سینتیک جذب سریع‌تری برای پالادیوم نسبت به پلاتین نشان دادند. مدل‌های ایزوترم لانگمویر و سینتیک شبه‌دوم‌مرتبه، به ترتیب نشان‌دهنده تشکیل تک‌لایه و مکانیسم جذب شیمیایی بودند. جاذب APTES-SG با ظرفیت جذب بهبودیافته ۲/۴۵ میلی‌مول بر گرم، به عنوان گزینه‌ای مقرون‌به‌صرفه برای صنایع بازیابی فلزات گران‌بها معرفی شده است [۲۷].

در این پژوهش هدف طراحی و ساخت هیدروژل زیست‌تخریب‌پذیر، خیاط‌دوز برپایه کیتوسان به‌عنوان پلیمر طبیعی و بررسی عملکرد آن در جذب و رهایش پلاتین از پساب است. به‌منظور هم‌افزایی در افزایش ظرفیت جذب و بهبود استحکام ساختاری هیدروژل از نانو ذرات گرافن اکساید در ساختار جاذب استفاده شد. به‌منظور شناسایی ساختار و اطمینان از تشکیل شبکه سه‌بعدی هیدروژل نانو کامپوزیتی از آزمون‌های FT-IR، XRD، SEM، BET، و TGA استفاده شد. عملکرد هیدروژل در جذب پلاتین توسط آزمون ICP ارزیابی شده، و ایزوترم جذب با استفاده از مدل‌های ترمودینامیکی مطالعه گردید.

## ۲. بخش تجربی

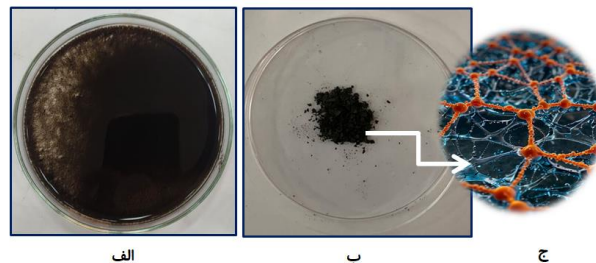
### ۲-۱ مواد و روش‌ها

در فرآیند تهیه هیدروژل، از کیتوسان (CS) و اکریلیک اسید (AA) (محصول شرکت سیگما-آلدریچ و مرک) به‌عنوان اجزای اصلی ساختار هیدروژل استفاده شد. پلی‌اتیلن‌امین (PEI) (محصول شرکت سیگما-آلدریچ)

به‌عنوان عامل شبکه‌ساز و نانوذره گرافن اکساید (GO) (محصول شرکت سیگما-آلدریج) برای افزایش استحکام مکانیکی هیدروژل و بهبود ظرفیت جذب استفاده گردید. هیدروکلریک اسید و تیواوره (محصول شرکت مرک آلمان) به‌منظور بازیابی پلاتین از هیدروژل به کار گرفته شد. نمک هگزاکلروپلاتینیک اسید و سدیم هیدروکسید نیز از شرکت سیگما تهیه شدند.

## ۲-۲ آماده‌سازی هیدروژل نانو کامپوزیت

در تهیه هیدروژل نانو کامپوزیت به‌عنوان جاذب، ۰/۱ گرم از پلیمر کیتوسان و ۴ میلی‌لیتر مونومر AA به‌صورت جداگانه در دمای محیط و در آب مقطر حل شدند. سپس با فاصله زمانی ۵ دقیقه به ترتیب به ظرف واکنش درون حمام آب (دمای ۴۶ درجه سانتی‌گراد) اضافه شدند. مقدار ۰,۷ گرم از نانوذره گرافن اکساید در ۵ میلی‌لیتر آب مقطر درون دستگاه التراسونیک قرار داده شد. سوسپانسیون نانو سیال دیسپرس شده و محلول اتصال‌دهنده عر ضی PEI در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به صورت تدریجی به محلول افزوده شد. فرآیند سنتز هیدروژل به روش سل-ژل انجام گرفت [۱۳]. پس از گذشت سه ساعت، ۴۸ میلی‌لیتر سود یک نرمال به محلول اضافه گردید و در نهایت رسوب حاصل به صورت ذرات پودری و معلق ژل توسط قیف بوختر و ارلن خلاً جدا شده و پس از دو مرحله شست‌وشو به مدت ۲۴ ساعت در آن خلاً با دمای ۶۵ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. در شکل ۱ تصویری از نمونه سنتز شده هیدروژل نانو کامپوزیت به روش سل ژل قبل (الف) و پس از خشک شدن (ب) و تصویر شماتیک ساختار سه بعدی ژل تشکیل شده (ج) نشان داده شده است.



شکل ۱: هیدروژل نانو کامپوزیتی سنتز شده الف: قبل و ب: پس از خشک شدن و ج: تصویر شماتیک بیانگر ساختار سه بعدی هیدروژل

Figure 1. Synthesized nanocomposite hydrogel A: Before and B: After drying and C: Schematic image showing three-dimensional structure of hydrogel

## ۲-۳ مشخصه یابی

برای شناسایی گروه‌های عاملی و پیوندهای تشکیل شده در ساختار هیدروژل، و بررسی و تعیین ساختار کریستالی یا آمورف آن به ترتیب از آزمون‌های طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) و پراش اشعه ایکس توسط دستگاه Bruker AXS-D8 Advance Diffractometer ساخت کشور آمریکا استفاده شد. پایداری حرارتی نانو کامپوزیت توسط دستگاه تجزیه گرماسنج وزن TGA مدل Netzsch-TGA 209 F1 ساخت کشور آلمان ارزیابی شد. مورفولوژی جاذب با آزمون SEM و توسط دستگاه TESCAN model Vega3 ساخت کشور هلند تعیین شد [۲۸]. از آزمون طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت شده القایی (ICP) مدل Spectro arcos ساخت شرکت آلمان برای اندازه‌گیری غلظت یون‌های موردنظر در فرآیندهای جذب و واجذب توسط هیدروژل نانو کامپوزیت

استفاده شد. اندازه‌گیری ایزوترم سطح ویژه (BET) Brunauer-Emmett-Teller با استفاده از آنالیز مساحت سطح توسط دستگاه (BELSORP-mini II، ژاپن) و اندازه‌گیری pH پتانسیل زتا در نقطه صفر بار (pHzpc) توسط دستگاه HORIBA SZ100 Z انجام شدند [۷].

## ۲-۴ بررسی رفتار تورمی:

برای بررسی نسبت تورم تعادلی هیدروژل در آب مقطر و در دمای محیط، مقدار معینی از هیدروژل خشک‌شده در یک کیسه با مش ۱۰۰ میکرومتر قرار داده شد و سپس در آب غوطه‌ور گردید. تغییرات وزن در طول زمان اندازه‌گیری و این فرآیند تا زمان تعادل و تثبیت وزن هیدروژل ادامه یافت. نرخ تورم، مقدار و زمان تورم تعادلی توسط معادله (۱) محاسبه شد [۲۹].  $W_d$  و  $W_s$  در این رابطه به ترتیب وزن نمونه هیدروژل متورم و خشک‌شده است. به‌منظور تعیین و محاسبه سینتیک فرآیند تورم در شبکه هیدروژل از معادله ۲ استفاده شد [۳۰].

$$ESR = \frac{(W_s - W_d)}{W_d} \quad (1) \quad \frac{(W_t - W_d)}{W_d} = kt^n \quad (2)$$

در این مدل  $W_d$  و  $W_t$  به ترتیب آب جذب‌شده در هیدروژل را در زمان  $t$  و  $0$ ،  $k$  ثابت هندسی تعیین‌کننده میزان جذب آب است. پارامتر  $n$  نشان‌دهنده توان نفوذ است که مکانیسم غالب فرآیند تورم در ساختار هیدروژل را مشخص می‌کند. اگر  $n$  کمتر یا مساوی  $0/5$  باشد، مکانیسم تورم فیزیکی شناخته‌شده است [۳۱]. در چنین مواردی، رفتار تورم هیدروژل توسط انتشار و نفوذ مولکول‌های حلال در شبکه هیدروژل کنترل می‌شود. این تورم تدریجی و مداوم به دلیل نفوذ مولکول‌های حلال به شبکه پلیمری رخ می‌دهد. از طرف دیگر، اگر  $n$  از  $0/5$  بیشتر شود، انتشار غیر فیزیکی است. در نفوذ غیر فیزیکی، گسترش زنجیره‌های پلیمری نتیجه نفوذ مولکول‌های آب به شبکه هیدروژل است که منجر به افزایش فضای ورودی آب می‌شود. این تورم با نفوذ مولکول‌های آب همراه بوده و به رفتار تورم کلی هیدروژل کمک می‌کند [۳۰].

## ۲-۵ آزمون جذب و واجذب

اولین گام برای به‌دست آوردن داده‌های جذب، بررسی اثر زمان تماس بر میزان جذب و در نتیجه پی‌بردن به زمان تعادل است. بنابراین  $0/1$  g از هیدروژل خشک در  $50$  cc محلول پلاتین با غلظت  $118,8$  ppm در شیکر انکیباتور با دور  $130$  rpm و در دمای  $25^\circ\text{C}$  قرار داده شد. از محلول فوق در زمان‌های مختلف، نمونه برداشته و مقادیر پلاتین باقیمانده در محلول در زمان‌های مختلف با استفاده از آزمون ICP اندازه‌گیری شد. این روند تا زمان رسیدن به زمان تعادل تکرار شد. بعد از مدت زمان سه روز تغییر محسوسی در میزان جذب دیده نشد و بدین صورت زمان جذب تعادلی به عنوان یک فاکتور مهم در فرآیند جذب برابر سه روز تعیین گردید و ظرفیت و راندمان جذب به ترتیب از طریق معادلات (۳) و (۴) محاسبه شدند [۳۲].

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)v}{m} \quad (3) \quad \text{Removal of adsorbates \%} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} * 100 \quad (4)$$

که در آن  $q_t$  (mg/g) ظرفیت جذب پلاتین در زمان  $t$ ،  $C_0$  (mg/L) نشان‌دهنده غلظت اولیه یون‌های پلاتین،  $C_t$  (mg/L) غلظت نهایی یون موردنظر در بازه زمانی  $t$ ،  $m$  (mg) جرم جاذب خشک و  $V$  (L) حجم محلول است [۳۳]. پس از انجام فرآیند جذب، جهت بازیابی انتخابی پلاتین، هیدروژل نانوکامپوزیتی در محلول هیدروکلریک اسید ۰/۱ مولار حاوی ۰/۸ مولار تیواوره به مدت سه روز قرار گرفت. سپس میزان واجذب در بازه زمانی سه روز از محلول باقیمانده توسط آزمون ICP تعیین شد.

## ۲-۶ بررسی اثر pH بر فرآیند جذب:

میزان جذب پلاتین توسط جاذب هیدروژلی سنتز شده در محدوده pH اسیدی، بازی و خنثی مورد بررسی قرار گرفت. لازم به ذکر است که برای تنظیم pH از محلول ۰,۱ مولار اسید هیدروکلریک و سود ۰,۱ مولار استفاده شد. ۰/۱ گرم نمونه هیدروژل خشک‌شده در تماس با پساب سنتزی حاوی ۵۰ میلی‌لیتر نمونه آبی هگزا کلروپلاتینیک اسید با غلظت اولیه ۱۱۸/۸ mg/L در محدوده pH اسیدی، بازی و خنثی در دمای محیط به مدت سه روز داخل شیکر با سرعت ۱۳۰ rpm قرار داده شد. مقادیر پلاتین باقیمانده در محلول با استفاده از آزمون (ICP) اندازه‌گیری شد و پس از بررسی‌های انجام شده و pH بهینه که فاکتور تاثیر گذاری در فرآیند جذب است در محدوده اسیدی تعیین شد.

## ۲-۷ هم‌دمای جذب و بررسی ترمودینامیکی جذب سطحی

همدمای جذب نشان‌دهنده تعاملات بین جذب‌شونده و جاذب است و رابطه بین مقدار ماده جذب‌شده، غلظت آن در فاز محلول و توزیع مولکول‌ها در حالت تعادل را نمایش می‌دهد. پنج نمونه ۰/۰۶g از هیدروژل هر کدام به صورت جداگانه در حجم مشخصی از محلول آبی پلاتین با غلظت‌های اولیه  $1 \text{ mg.L}^{-1}$  (۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰) در شیکر انکیباتور با دور ۱۳۰rpm و در دمای  $25^\circ\text{C}$  به مدت سه روز قرار داده شدند. مقادیر پلاتین باقیمانده در محلول با استفاده از آزمون ICP اندازه‌گیری شد. سپس برای بررسی فرآیند جذب سطحی در این پژوهش از مدل‌های همدمای لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوینین-رادوشکوویچ استفاده گردید و با برازش خطی هر مدل با داده‌های تعادلی، ثابت‌های معادلات به دست آمد. مدل‌های مختلف همدمای جذب شامل لانگمویر (معادله ۵) برای سطوح همگن و جذب تک‌لایه، فروندلیچ (معادله ۶) برای سطوح ناهمگن و جذب چندلایه، دابینین-رادوشکوویچ (معادله ۷) برای بیان مکانیسم جذب و برآورد ویژگی‌های تخلخل جاذب و تمکین (معادله ۸) بر اساس کاهش خطی گرمای جذب وجود دارد. هر مدل همدمای ثابت‌های مخصوص به خود است که مشخص‌کننده ویژگی‌های جذب مانند ظرفیت جذب، انرژی پیوند و شدت جذب است [۲۸، ۳۴].

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5) \quad q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

$$q_e = q_{mDR} \exp(-K_{DR} \varepsilon^2) \quad (7) \quad q_e = B \ln A C_e \quad (8)$$

به منظور درک کامل مکانیسم و سینتیک جذب سطحی، بررسی پارامترهای ترمودینامیکی از قبیل انرژی و آنتروپی بسیار مهم می‌باشند. این پارامترها اطلاعات مهمی درباره خود به خودی بودن فرآیند و همچنین گرماگیر یا گرمازا بودن آن در اختیار ما قرار می‌دهند. برای محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی، باید مقدار پلاتین جذب شده تعادلی را در دماهای مختلف بدست آورد [۳۴].

برای طراحی مناسب سیستم جذب، آگاهی نسبت به ترمودینامیک واکنش ضروری است. به صورت ایده آل در یک سیستم ایزوله (منزوی)، هنگامی که انرژی از اطراف نه به دست می‌آید و نه از دست می‌رود، تغییر آنتروپی نیرو که محرکه است. در مهندسی محیط‌زیست، به منظور یافتن فرآیندی که خود به خود اتفاق می‌افتد باید هر دو پارامتر انرژی و آنتروپی در نظر گرفته شود. پارامترهای ترمودینامیک شامل تغییر انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G^\circ$ ) ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ ) از معادله (۹) و همچنین تغییر آنتالپی ( $\Delta H^\circ$ ,  $\text{kJ.mol}^{-1}$ ) و تغییر آنتروپی ( $\Delta S^\circ$ ,  $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) توسط معادله وانت هوف (رابطه ۱۳) تعیین می‌شوند [۳۵, ۱۸].

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_o \quad (۹)$$

ثابت تعادل ترمودینامیکی ( $K_o$ ) در روابط بالا به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$K_o = \frac{a_s}{a_e} = \frac{v_s q_e}{v_e c_e} \quad (۱۰)$$

که در آن،  $a_s$  فعالیت پلاتین جذب شده،  $a_e$  فعالیت پلاتین موجود در محلول در حالت تعادل،  $v_s$  ضریب فعالیت جسم حل شده‌ی جذب شده، و  $v_e$  ضریب فعالیت جسم حل شده‌ی موجود در محلول در حالت تعادل می‌باشد. هنگامی که غلظت پلاتین به صفر نزدیک می‌شود، ضریب فعالیت به یک نزدیک می‌شود. بنابراین داریم [۳۶, ۳۴].

$$\lim_{c_e \rightarrow 0} \frac{q_e}{c_e} = \frac{a_s}{a_e} = K_o \quad (۱۱)$$

مقدار  $K_o$  با رسم منحنی  $\ln(q_e/c_e)$  در مقابل  $c_e$  و برون‌یابی با نقطه صفر  $c_e$  (محور افقی)، به عنوان عرض از مبدأ نمودار به دست می‌آید.

$$\Delta G^\circ_{ads} = \Delta H^\circ_{ads} - T\Delta S^\circ_{ads} \quad (۱۲)$$

$$\ln K_o = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (۱۳)$$

در معادلات بالا  $R$  ثابت گازها می‌باشد که برابر است با ( $8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )،  $K_o$  ضریب پخش و برابر با  $(q_e/c_e)$  می‌باشد،  $T$  دمای مطلق محلول ( $K$ )،  $q_e$  مقدار پلاتین جذب شده بر واحد جرم جاذب،  $c_e$  غلظت تعادلی پلاتین باقی مانده در محلول ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) است. با رسم نمودار  $\ln K$  در مقابل  $1/T$  و به دست آوردن شیب و عرض از مبدأ، به ترتیب  $\Delta H^\circ$  و  $\Delta S^\circ$  به دست می‌آید [۳۵, ۳۶].

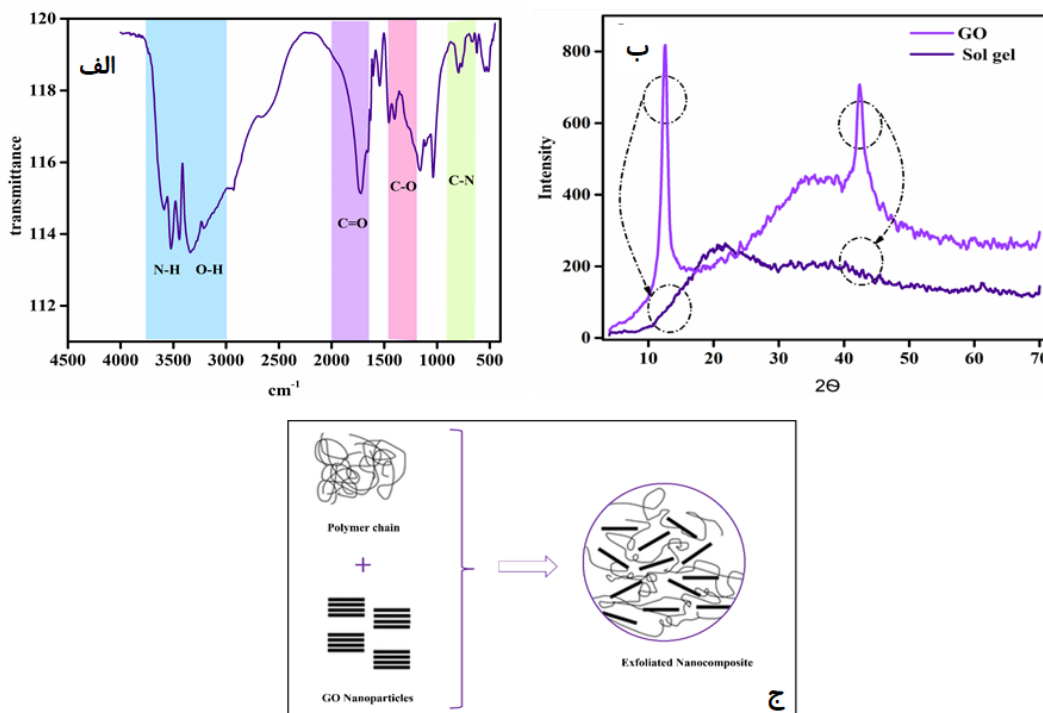
## ۳. تحلیل نتایج

### ۳-۱ نتایج ساختارشناسی

طیف FTIR هیدروژل نانو کامپوزیت در شکل ۲-الف نشان داده شده است. باند در محدوده  $3500-3100\text{cm}^{-1}$  با پیک مربوط به ارتعاش کششی پیوند N-H موجود در گروه آمین کیتوسان و PEI مرتبط است که با ارتعاش کششی O-H موجود در گروه کربوکسیلیک اسید و مولکول‌های آب همپوشانی کرده است [۳۵، ۳۷]. باند جذب قوی در  $1722\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل (C=O) و پیک موجود در  $1161\text{cm}^{-1}$  مربوط به کشش C-O موجود در AA است [۳۸]. پیک تیز در  $1037\text{cm}^{-1}$  مربوط به کشش پیوند C-N در کیتوسان و پلی اتیلن ایمین است [۳۵].

آزمون XRD به منظور بررسی ساختار کریستالی یا آمورف هیدروژل نانو کامپوزیتی و الگوی توزیع نانوذرات در ساختار آن مورد استفاده قرار گرفت. پراکندگی نانوذرات در داخل ساختار هیدروژل می‌تواند به یکی از سه حالت فازهای جدا، لایه‌ای، یا پراکنده صورت گیرد [۲۸].

در نانو کامپوزیت‌های پلیمری، جدایش فازی زمانی اتفاق می‌افتد که زنجیره‌های پلیمری نتوانند به خوبی بین نانوذرات قرار گیرند. در مقابل، ساختار لایه‌ای (اینترکله) هنگامی تشکیل می‌شود که زنجیره‌های پلیمری به طور منظم بین لایه‌های نانوذرات قرار بگیرند. برای دستیابی به ساختار کاملاً پراکنده (اکسفولیته)، لایه‌های نانوذرات باید به صورت یکنواخت در سرتاسر ماتریس پلیمری توزیع شوند. تفسیر الگوهای پراش اشعه ایکس (XRD) می‌تواند اطلاعات ارزشمندی درباره ساختار نانو کامپوزیت ارائه دهد. اگر در الگوی پراش، پیک‌های بازتابی مشاهده نشود، نشان‌دهنده تشکیل ساختار کاملاً پراکنده است. جابجایی پیک‌ها به زوایای پایین‌تر، تأییدی بر تشکیل ساختار لایه‌ای می‌باشد. در صورتی که پیک‌های نانو کامپوزیت با پیک‌های نانوذرات همپوشانی داشته باشند، نشان‌دهنده وقوع پدیده جدایش فازی است. این تحلیل‌ها به پژوهشگران کمک می‌کند تا به درک بهتری از نحوه توزیع نانوذرات در ماتریس پلیمری دست یابند [۳۹]. با استفاده از نمودارهای XRD می‌توان نوع ساختار نانو کامپوزیت پلیمری را تعیین کرد. به منظور به حداکثر رساندن استحکام حرارتی و ساختاری هیدروژل نانو کامپوزیتی، داشتن ساختار پراکنده ضروری است [۲۸]. با توجه به نتایج آزمون XRD که در شکل ۲-ب نشان داده شده است، هیدروژل نانو کامپوزیتی سنتز شده دارای ماهیت آمورف و ساختار پراکنده است (شماتیک ساختار در شکل ۲-ج نشان داده شده است) که این امر به دلیل عدم وجود پیک بازتابی در نمودار XRD تأیید می‌گردد.

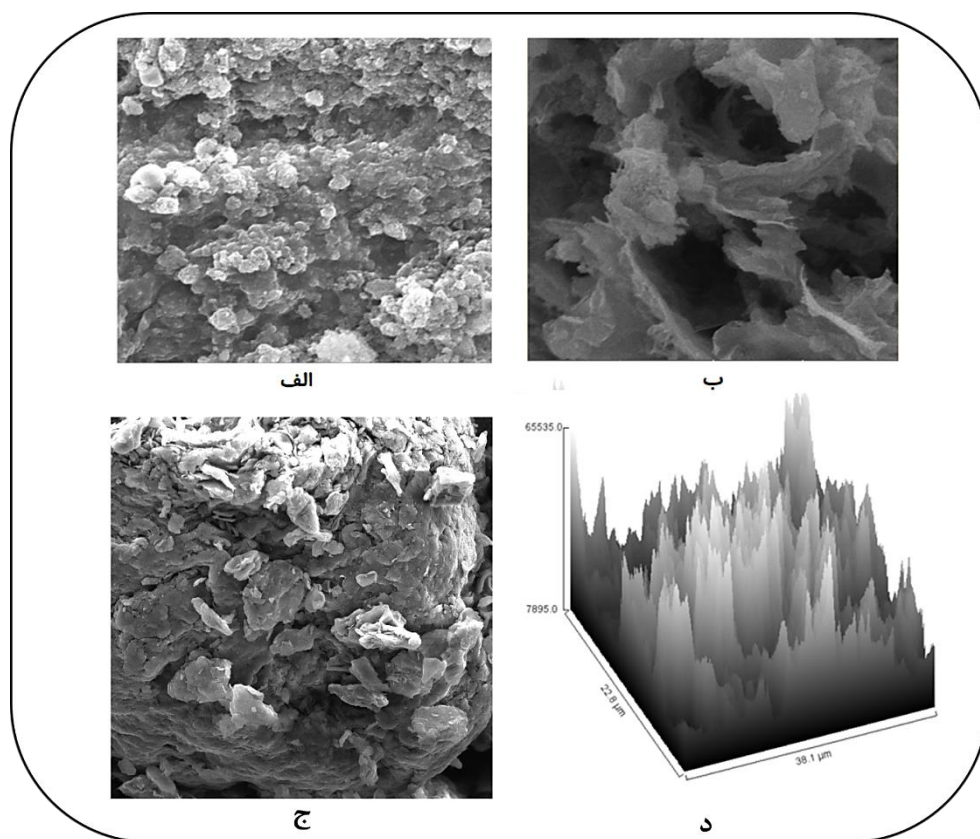


شکل ۲: نمودار الف: FTIR، ب: XRD، و ج: شماتیک ساختار هیدروژل نانوکامپوزیت سنتز شده

Figure 2. A: FTIR, B: XRD, and C: Schematic of synthesized hydrogel nanocomposite structure

مطالعه مورفولوژی و ساختار هیدروژل‌های سنتز شده با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) در شکل ۳، مراحل مختلف شکل‌گیری هیدروژل را با وضوح بالا نشان داده شده است. ابتدا ذرات کلونیدی به صورت سل در محلول تشکیل می‌شوند. در ادامه، این ذرات از طریق برقراری پیوند، یک شبکه سه‌بعدی ایجاد می‌کنند و در نهایت، با خروج حلال از ساختار، هیدروژل با ساختار متخلخل شکل می‌گیرد. این تصاویر علاوه بر نشان دادن جزئیات ریزساختاری، اطلاعات ارزشمندی در زمینه توپوگرافی سطح و نحوه سازمان‌دهی زنجیره‌های پلیمری در ساختار هیدروژل ارائه می‌دهند. در قسمت الف هیدروژل‌های سنتز شده با بزرگنمایی ۲۰ میکرومتر نمایش داده شده‌اند. در این تصویر، شکل کروی و توزیع یکنواخت ذرات هیدروژل به وضوح مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده همگن بودن ساختار ذرات تولید شده است. در بخش ب ساختار متخلخل هیدروژل تایید می‌شود. منافذ ایجاد شده در ساختار هیدروژل ارتباط مستقیمی با وجود اتصالات عرضی میان زنجیره‌های پلیمری دارد. این اتصالات عرضی، دو نقش کلیدی ایفا می‌کنند: ۱: ایجاد کانال‌ها و منافذ متصل به هم: که امکان جذب و نگهداری آب و یون‌ها با بار مخالف را در ساختار فراهم می‌کنند و ظرفیت جذب هیدروژل را افزایش می‌دهند و ۲: تقویت پایداری و استحکام ساختاری هیدروژل. در شکل ۳ بخش ج، ساختار لایه‌ای و ورقه‌ای نانوذرات گرافن اکساید به وضوح نمایان است. ورقه‌های گرافن اکساید به دلیل وجود گروه‌های عاملی اکسیژندار مانند هیدروکسیل، اپوکسید و کربوکسیل، تمایل دارند ساختارهایی موج‌دار و چروکیده ایجاد کنند که به صورت نامنظم روی یکدیگر انباشته شده‌اند. این تجمع ورقه‌های نازک، سطحی ناهموار و توده‌ای را در نمونه به وجود آورده است که نشان‌دهنده ویژگی‌های مورفولوژیکی

منحصر به فرد گرافن اکساید است. در شکل ۳ بخش د تصویر توپوگرافی سطحی هیدروژل در مقیاس میکرومتر ( $\mu\text{m}$ ) در محورهای X و Y و محور ارتفاع (z) نشان داده شده است. شایان ذکر است که سطح هیدروژل نانوکامپوزیت سنتز شده دارای قله‌ها و دره‌های متعددی است که تغییرات ارتفاع آن‌ها با سایه‌های خاکستری نمایش داده شده است. نواحی روشن‌تر نمایانگر ارتفاع بیشتر و نواحی تیره‌تر، نشان‌دهنده ارتفاع کمتر است. انتظار می‌رود تغییرات تدریجی و پیوسته ارتفاع، عاملی مناسب در جذب باشد. زیرا سطح دارای ناهمواری نسبت به یک سطح صاف، مساحت سطح بیشتری را برای فرایند جذب ارائه می‌دهند. این امر باعث می‌شود تعداد نقاط فعال برای جذب افزایش پیدا کند و ذرات با احتمال بیشتری با سطح ماده تماس پیدا کنند. طبق نتایج آزمون BET میزان تخلخل سطح  $398/6 \text{ m}^2/\text{g}$  تعیین شد.



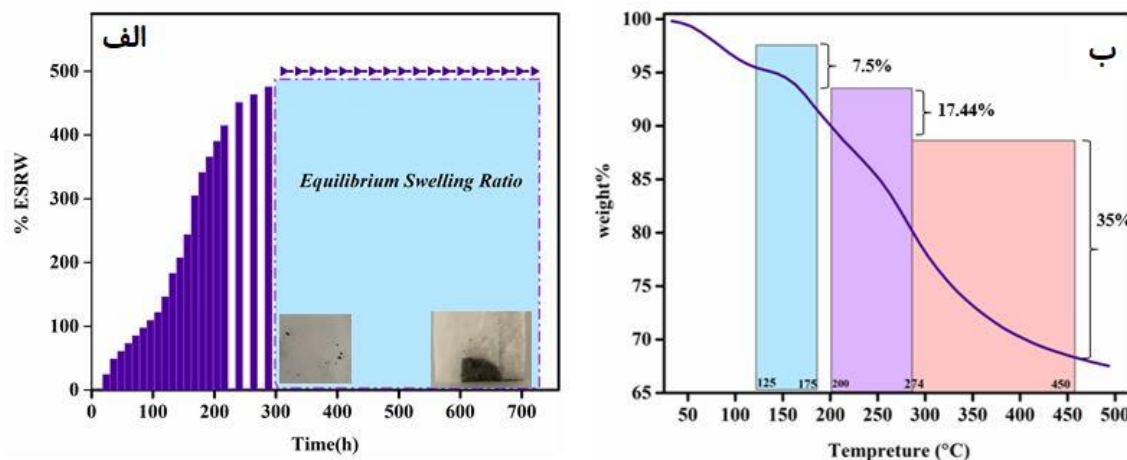
شکل ۳: تصاویر میکروسکوپی هیدروژل نانوکامپوزیت سنتز شده الف: کروی بودن ذرات، ب: وجود ساختار متخلخل، و ج: تصویر میکروسکوپی نانوذره گرافن اکساید د: توپوگرافی سطح

**Figure 3. Microscopic images of synthesized nanocomposite hydrogel; A: Sphericity of particles, B: Presence of porous structure, and C: Microscopic image of graphene oxide nanoparticles, d: Surface topography**

## ۲-۳ بررسی رفتار و سینتیک تورمی هیدروژل نانو کامپوزیتی و پایداری حرارتی آن

همان طور که در شکل ۴-الف نشان داده شده است اندازه گیری تورم جهت رسیدن به نقطه تعادل تا سی روز ادامه یافت اما از روز چهاردهم به بعد تغییر محسوسی در وزن هیدروژل حاصل نشد و نسبت تورم تعادلی (ESR) هیدروژل سنتز شده ۵ گرم بر گرم تعیین شد. سپس از معادله (۲) برای محاسبه سینتیک تورم هیدروژل استفاده شد. طبق معادله و با توجه به مقدار  $n = 0.8$  سینتیک نفوذ آب داخل شبکه ژل از نوع غیرفیکتی است. در نفوذ غیرفیکتی حلال به صورت غیرمستقیم و از طریق حرکات تصادفی مولکول‌ها به داخل هیدروژل نفوذ کرده و این پدیده باعث افزایش تورم هیدروژل شده و نفوذ سریع فلزات همراه با آب را به داخل ساختار سه‌بعدی ممکن می‌سازد. میزان نفوذ آب به داخل شبکه هیدروژل نیز به ویژگی ساختاری هیدروژل، از جمله اندازه و توزیع منافذ، نوع زنجیره‌های پلیمری و چگالی اتصالات عرضی بستگی داشته و می‌تواند منجر به تغییراتی در خواص مکانیکی و استحکام ساختاری هیدروژل شود زیرا با افزایش میزان تورم، فشار بر زنجیره‌های پلیمری افزایش یافته و احتمال شکستن پیوندهای عرضی بیشتر می‌شود که می‌تواند منجر به کاهش استحکام مکانیکی هیدروژل گردد؛ و از طرف دیگر هرچه چگالی اتصالات عرضی بیشتر باشد، فضای خالی کمتری برای جذب حلال‌ها وجود دارد و در نتیجه میزان تورم کاهش یافته و استحکام ساختاری هیدروژل بیشتر خواهد شد. از آنجا که کنترل میزان تورم و نفوذ حلال برای دستیابی به خواص مطلوب در طراحی هیدروژل‌ها بسیار حائز اهمیت است، با توجه به میزان تورم تعادلی می‌توان نتیجه گرفت که هیدروژل سنتز شده به دلیل داشتن شبکه‌ای سخت و استحکام مکانیکی گزینه‌ای مناسب برای استفاده در طیف گسترده‌ای از فرآیندهای جذب و رهایش است. آزمایش پایداری حرارتی برای بررسی خواص هیدروژل شامل ترکیب‌شونده‌ها، گروه‌های عاملی و پایداری ترمودینامیکی انجام شد. بررسی پایداری حرارتی هیدروژل در برابر افزایش دما در شکل ۴-ب نشان داده شده است. چهار مرحله تخریب در ساختار هیدروژل نانو کامپوزیتی مشاهده می‌شود. اولین مرحله تخریب در محدوده دما  $100^{\circ}\text{C}$  ناشی از تبخیر مولکول‌های آب جذب‌شده توسط گروه‌های آب‌دوست موجود در خلل و فرج ساختار هیدروژل است. تغییرات جرم تا این مرحله، کاهش  $4/71\%$  را نشان می‌دهد که ناشی از وزن تبخیر آب است؛ بنابراین می‌توان ادعا کرد که فرآیند تخریب هیدروژل آغاز نشده است [۲۸]. دومین پیک کاهش وزن تا دمای  $175$  درجه سانتی‌گراد مربوط به تجزیه حرارتی هیدروکسیل و گروه‌های آمید است. در این محدوده دمایی  $7,5\%$  از وزن هیدروژل کاهش یافته است. سومین پیک کاهش وزن بین دمای  $200$  تا  $274$  سانتی‌گراد رخ می‌دهد که با حذف آب ساختاری ناشی از تشکیل انیدرید و با بریدگی‌های زنجیره اصلی از گروه‌های کربوکسیلیک در ستون فقرات پلیمر همراه است که منجر به شکست شبکه

شده است [۴۰]. مرحله نهایی نیز شامل ۳۵٪ تخریب بین ۲۷۴ تا ۴۹۰ درجه سانتی‌گراد است که به تجزیه زنجیره‌های پلیمری در ستون فقرات نسبت داده شده است [۴۱]. پایداری ساختاری هیدروژل نانوکامپوزیت سنتز شده تا آستانه دمایی ۱۲۵°C، در کنار استحکام مکانیکی قابل توجه آن، نشان‌دهنده عملکرد مؤثر این هیدروژل در شرایط عملیاتی چالش‌برانگیز صنعتی و محیط‌های تحت تنش‌های حرارتی و مکانیکی است.

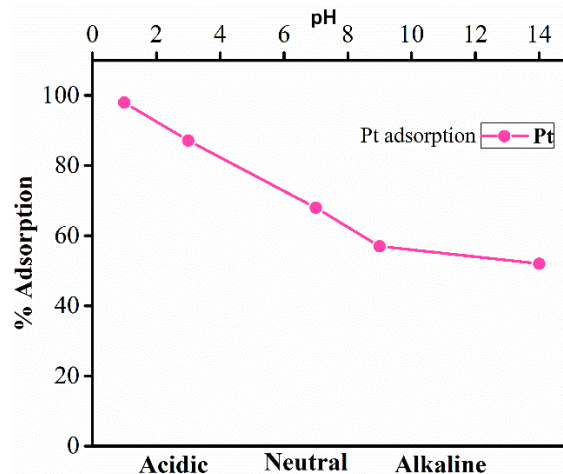


شکل ۴: الف: تورم تعادلی و ب: پایداری حرارتی هیدروژل نانوکامپوزیت سنتز شده

Figure 4. A: Equilibrium swelling Ratio and B: Thermal stability of synthesized nanocomposite hydrogel

### ۳-۳ اثر pH بر فرآیند جذب:

نتایج شکل ۵ اثرات pH را بر جذب پلاتین را نشان می‌دهد. حداکثر جذب در pH اسیدی رخ می‌دهد. طبق نظریه پیشنهادی، جذب بر اساس ترکیبی از برهمکنش‌های الکترواستاتیک قوی و ضعیف است. با تغییر pH محلول، بار سطحی جاذب هیدروژلی نیز تغییر می‌کند و منجر به تغییراتی در قدرت این برهمکنش‌ها می‌شود. در مورد جذب پلاتین، چون حداکثر جذب در  $pH < 1$  رخ می‌دهد، نشان‌دهنده آن است که در این pH، جاذب بار مثبت دارد به بیان دیگر یون‌های  $PtCl_4^{2-}$  با گروه‌های  $NH_4^+$  جاذب برهمکنش الکترواستاتیک دارند. از طرفی از آنجا که جذب Pt با افزایش pH کاهش می‌یابد، می‌توان گفت که در این حالت جاذب دپروتونه شده و بار منفی دارد در نتیجه جذب سیر نزولی خواهد داشت. مقدار  $pH_{zpc}$  جاذب در محدوده  $7 - 8 \cong pH$  محاسبه شد. که ادعای فوق را تایید می‌نماید. بنابراین، همانطور که در شکل نیز نشان داده شده است، در  $pH > pH_{zpc}$  جاذب بار منفی دارد و جذب کاهش می‌یابد.



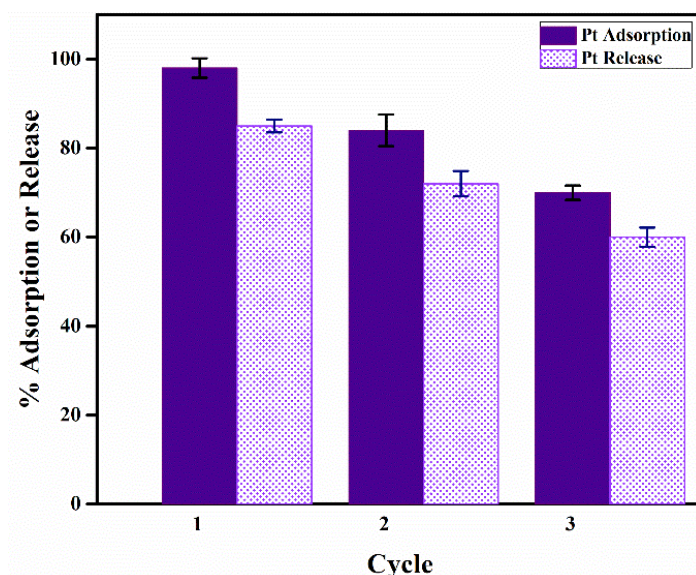
شکل ۵: بررسی اثر pH بر جذب پلاتین

Figure 5. Effect of pH on platinum adsorption

### ۳-۴ سیکل‌های جذب و واجذب

یکی از اهداف پژوهش حاضر، بررسی قابلیت هیدروژل نانوکامپوزیتی برای جذب و واجذب متوالی پلاتین از پساب بود. نتایج به دست آمده از این مطالعه در شکل ۶ نشان دهنده عملکرد مؤثر هیدروژل در زمینه جذب حداکثری و رهایش انتخابی پلاتین در سه سیکل متوالی است. همانطور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود میزان جذب پلاتین در سیکل اول ۹۸٪، سیکل دوم ۸۴/۴۲٪، و سیکل سوم ۶۹/۷۰٪ ارزیابی شده است. علاوه بر آن میزان رهایش پلاتین به ترتیب برای سیکل‌های ۱ تا ۳ برابر با ۸۵٪، ۷۲٪ و ۶۰٪ بوده است. این داده‌ها کاهش تدریجی در ظرفیت جذب و رهایش را در سیکل‌های متوالی نشان می‌دهد که ناشی از اشغال تدریجی سایت‌های فعال و پایداری برخی پیوندهای شیمیایی است. داده‌های به دست آمده از پژوهش، حاکی از آن است که جذب پلاتین توسط هیدروژل نانوکامپوزیتی به دلیل وجود پیوندهای شیمیایی بین گروه‌های عاملی سل-ژل و پلاتین است. هیدروژل سنتز شده دارای گروه‌های عاملی کربوکسیلات و هیدروکسیل است که به عنوان سایت‌های فعال برای جذب پلاتین عمل می‌کنند. این گروه‌های عاملی، فرایند جذب پلاتین را از سه مکانیسم تشکیل کمپلکس، برهم‌کنش الکترواستاتیکی، و تبادل یونی تسهیل می‌کنند. در حقیقت گروه‌های کربوکسیلات و هیدروکسیل نقش عامل کیلیت‌ساز را ایفا کرده و با یون‌های پلاتین کمپلکس پایدار تشکیل می‌دهند. این کمپلکس‌ها به دلیل پیوندهای قوی‌تر، نقش اصلی را در فرایند جذب دارند. در کنار آن جذب الکترواستاتیکی یون‌های پلاتین نیز به فرایند جذب کمک کرده است. در نهایت می‌توان اظهار داشت که یون‌های پلاتین جایگزین پروتون‌های موجود در گروه‌های پروتون‌دار کربوکسیلات و هیدروکسیل می‌شوند و از طریق این تبادل، جذب صورت می‌گیرد. شایان توجه است که فرایند رهایش پلاتین نیز به صورت عکس مکانیسم‌های جذب ناشی از شکسته شدن پیوندهای شیمیایی کمپلکس و تبادل یونی یا تغییر شرایط الکترواستاتیکی خواهد بود که منجر به آزاد شدن پلاتین از سطح هیدروژل خواهد شد. کاهش جذب و رهایش در سیکل‌های متوالی ناشی از اشغال تدریجی سایت‌های فعال است.

علاوه بر آن در سیکل‌های متوالی، تغییر ساختار سطح و کاهش نفوذ محلول به داخل منافذ هیدروژل می‌تواند بر کاهش جذب و رهایش تأثیرگذار باشد. نتایج حاکی از پتانسیل قابل قبول هیدروژل نانوکامپوزیت به عنوان یک جاذب در جداسازی و بازیافت پلاتین از پساب‌ها است. در جدول ۱ مقایسه‌ای بین کارایی هیدروژل سنتز شده و سایر جاذب‌ها ارائه شده است.



شکل ۶: سیکل جذب و واجذب همزمان پلاتین توسط هیدروژل نانوکامپوزیت سنتز شده

Figure 5. Simultaneous platinum adsorption and release cycle by synthesized nanocomposite hydrogel

جدول ۱: مقایسه‌ای بین کارایی هیدروژل سنتز شده و سایر جاذب‌ها در جذب پلاتین

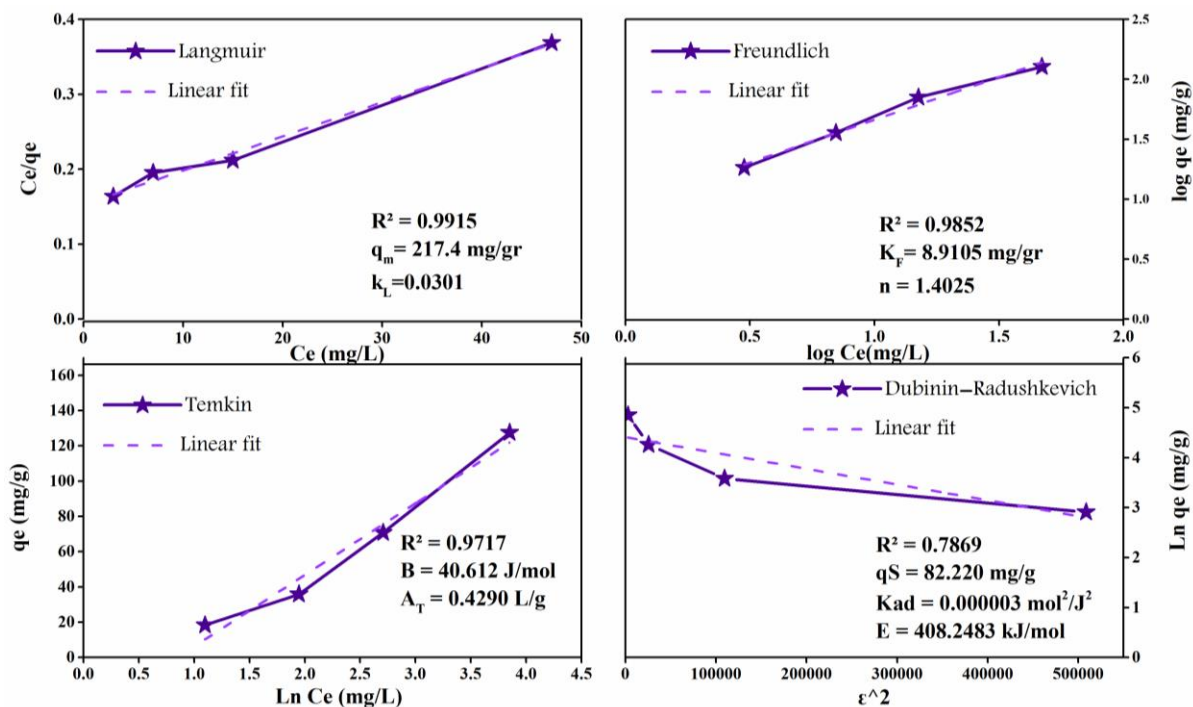
Table1: A comparison between the efficiency of synthesized hydrogel and other adsorbent in platinum adsorption

Adsorbent	Adsorption capacity	Cycle	Ref.
magnetic cellulose hybrid	178 mg/g	YES	[8]
Polyethylene imine fibers crosslinked by polyvinyl chloride	217.31 mg/g	YES	[42]
CO[chitosan-AMPS-AA]/PEI-MBA	263.18 mg/g	YES	[28]
commercial 717 anion-exchange resin	17.65 mol/0.1 gr resin	NO	[43]
<b>Gr(Chitosan-grafted-AA)</b>	<b>217.4 mg/g</b>	<b>YES</b>	<b>This study</b>

### ۳-۵ مطالعات هم‌دماها و ترمودینامیک جذب

بررسی مدل‌های جذب هم‌دما بر اساس معادلات دو پارامتری انجام گرفت. با برازش خطی هر مدل با داده‌های تعادلی، ثابت‌های معادلات محاسبه‌شده و تطابق داده‌های آزمایشگاهی با مدل‌های هم‌دمای لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوینین-رادوشکوویچ پلاتین در شکل ۷ نشان داده‌شده است. طبق نمودار نتایج حاصل از ایزوترم لانگمویر

ضریب همبستگی بالاتری نسبت به سایر مدل‌ها دارد؛ بنابراین لانگمویر مدل مناسب برای توجیه داده‌های تعادلی جذب هیدروژل نانو کامپوزیتی سنتز شده است. این امر نشان‌دهنده جذب تک لایه مولکول‌های پلاتین بوده و بیشینه جذب پلاتین  $217.4 \text{ mg/g}$  میلی‌گرم بر گرم است. شایان توجه است که مطابق رابطه ۹ میزان انرژی آزاد گیبس این فرآیند  $-1473 \text{ J/mol}$  ژول محاسبه شد. مقدار منفی و بالای انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G$ )، خود به خودی بودن فرایند جذب پلاتین توسط هیدروژل سنتز شده را تایید می‌کند. میزان آنتالپی  $7725 \text{ kJ/mol}$  و آنتروپی  $\text{kJ/mol.k}$  بدست آمد که نشان می‌دهد فرآیند مورد نظر با جذب انرژی همراه بوده و به افزایش بی‌نظمی سیستم منجر شده است.



شکل ۷: نمودار هم‌دمای جذب پلاتین توسط هیدروژل نانو کامپوزیت سنتز شده

Figure 7. Platinum adsorption isotherms by synthesized nanocomposite hydrogel

#### ۴. بحث و نتیجه‌گیری

این پژوهش به طراحی و سنتز هیدروژل نانو کامپوزیتی مبتنی بر کیتوسان به‌عنوان یک پلیمر طبیعی با روش سل-ژل پرداخته است. نتایج نشان داد هیدروژل سنتز شده پتانسیل بالایی برای جذب و بازیابی انتخابی پلاتین از پساب دارد. مطالعات XRD و FTIR آمورف بودن هیدروژل و توزیع یکنواخت نانوذرات در ماتریس پلیمری را تأیید کرد. تصاویر SEM ساختار کروی ژل و شبکه سه‌بعدی متخلخل را نشان دادند. این ساختار متخلخل و چین‌خوردگی‌های سطحی موجب افزایش سطح مؤثر و سایت‌های فعال جذب، بهبود جذب پلاتین و برهم‌کنش با گروه‌های کربوکسیلات و هیدروکسیل شد. آنالیز TGA پایداری حرارتی تا  $500^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد را تأیید نمود و همراه با استحکام مکانیکی مناسب، هیدروژل را برای شرایط صنعتی سخت قابل استفاده می‌سازد. سینتیک نفوذ

آب از نوع غیر فیکسی بود و توانمندی شبکه ژل در نگهداشت آب را نشان داد. مکانیسم جذب پلاتین شامل تشکیل کمپلکس، برهم کنش الکترواستاتیکی و تبادل یونی بود و ایزوترم لانگمویر مطابقت خوبی با داده‌های تجربی نشان داد، ظرفیت جذب حداکثری ۲۱۷/۴ میلی‌گرم بر گرم را ارائه کرد. بیشینه جذب در محیط اسیدی مشاهده شد که با توجه به مقدار pHzpc دور از انتظار نیست. انرژی آزاد گیبس منفی ( $\Delta G < 0$ ) نشان داد که فرآیند جذب خودبه‌خودی و تحت شرایط محیطی ساده امکان‌پذیر است. میزان آنتالپی ۷۷۲۵ kJ/mol و آنتروپی kJ/mol.k ۳۰/۸۴ محاسبه شد که حاکی از گرماگیر بودن فرآیند جذب است.

## ۵. مراجع

- [۱] Gupta, V. K. (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal—a review. *Journal of environmental management*, 90(8), 2313-2342. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.11.017>.
- [۲] Sandu, T., Chiriac, A. L., Zaharia, A., Iordache, T. V., & Sarbu, A. (2025). New Trends in Preparation and Use of Hydrogels for Water Treatment. *Gels*, 11(4), 238. doi: 10.3390/gels11040238.
- [۳] Mosai, A. K., & Tutu, H. (2022). Recovery of platinum (IV) from aqueous solutions using 3-aminopropyl (diethoxy) methylsilane functionalized bentonite. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 43(7), 1016-1027. <https://doi.org/10.1080/01932691.2020.1847659>.
- [۴] Maleki Taleghani, M., & Dadvand Koochi, A. (2025). "Copper Cation Removal from Aqueous Solutions Using Carboxymethyl Cellulose/Itaconic Acid/Bentonite Composite hydrogel by A fixed Adsorption Column: Characterization and Kinetic Studies". *Iranian Chemical Engineering Journal*. In Persian.
- [۵] Öztürk, T., Gülfen, M., & Özdemir, A. (2020). Sorption of Pt (IV) ions on poly (m-aminobenzoic acid) chelating polymer: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *SN Applied Sciences*, 2(11), 1886. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-03692-0>.
- [۶] Anbia, M., & Rahimi, F. (2017). Adsorption of platinum (IV) from an aqueous solution with magnetic cellulose functionalized with thiol and amine as a nano□active adsorbent. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(39), 45361. <https://doi.org/10.1002/app.45361>.
- [۷] Bediako, J. K., Park, S. W., Choi, J. W., Song, M. H., & Yun, Y. S. (2019). High-performance and acid-tolerant polyethylenimine-aminated polyvinyl chloride fibers: fabrication and application for recovery of platinum from acidic wastewaters. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(1), 102839. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.102839>.
- [۸] Yousif, A. M., Labib, S. A., Ibrahim, I. A., & Atia, A. A. (2019). Recovery of Pt (IV) from aqueous solutions using magnetic functionalized cellulose with quaternary amine. *Separation Science and Technology*, 54(8), 1257-1268. <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1534866>.

- [<sup>٩</sup>] Khanbolouk, F., & Yazdani, F. (2023). "A Review of Platinum-Based Catalysts in the Dehydrogenation of Propane to Propylene". *Iranian Chemical Engineering Journal*, 22(130), 141-158. In Persian.
- [<sup>١٠</sup>] Fujiwara, K., Ramesh, A., Maki, T., Hasegawa, H., & Ueda, K. (2007). Adsorption of platinum (IV), palladium (II) and gold (III) from aqueous solutions onto l-lysine modified crosslinked chitosan resin. *Journal of hazardous materials*, 146(1-2), 39-50. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.11.049>.
- [<sup>١١</sup>] Kia, A. K., Mortaheb, H. R., Salehi, M. B., & Nozaeim, A. A. (2024). Solvent extraction of lithium from brines with high magnesium/lithium ratios: investigation on parameter interactions. *Environmental Science and Pollution Research*, 31(39), 52523-52539. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-34617-8>.
- [<sup>١٢</sup>] Sharififard, H., Zokae Ashtiani, F., & Soleimani, M. (2013). Adsorption of palladium and platinum from aqueous solutions by chitosan and activated carbon coated with chitosan. *Asia Pacific journal of chemical engineering*, 8(3), 384-395. <https://doi.org/10.1002/apj.1671>.
- [<sup>١٣</sup>] Irfan, M., Zaheer, F., Hussain, H., Naz, M. Y., Shukrullah, S., Legutko, S., ... & Ginter-Kramarczyk, D. (2022). Kinetics and adsorption isotherms of amine-functionalized magnesium ferrite produced using sol-gel method for treatment of heavy metals in wastewater. *Materials*, 15(11), 4009. <https://doi.org/10.3390/ma15114009>.
- [<sup>١٤</sup>] Salehi, M. B., & Moghadam, A. M. (2025). Cellulose-derived hydrogels for environmental remediation. In *Cellulose-Based Hydrogels* (pp. 387-411). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-22049-4.00018-7>.
- [<sup>١٥</sup>] Perumal, S., Atchudan, R., Edison, T. N. J. I., Babu, R. S., Karpagavinayagam, P., & Vedhi, C. (2021). A short review on recent advances of hydrogel-based adsorbents for heavy metal ions. *Metals*, 11(6), 864. <https://doi.org/10.3390/met11060864>.
- [<sup>١٦</sup>] Hossain, M. S., Hossain, M. M., Khatun, M. K., & Hossain, K. R. (2023). Hydrogel-based superadsorbents for efficient removal of heavy metals in industrial wastewater treatment and environmental conservation. *Environmental Functional Materials*, 2(2), 142-158. <https://doi.org/10.1016/j.efmat.2024.01.001>.
- [<sup>١٧</sup>] Maswal, M., Chat, O. A., & Dar, A. A. (2015). Rheological characterization of multi-component hydrogel based on carboxymethyl cellulose: insight into its encapsulation capacity and release kinetics towards ibuprofen. *Colloid and Polymer Science*, 293(6), 1723-1735. <https://doi.org/10.1007/s00396-015-3545-4>.
- [<sup>١٨</sup>] D'Arrigo, G., Di Meo, C., Geissler, E., Coviello, T., Alhaique, F., & Matricardi, P. (2012). Hyaluronic acid methacrylate derivatives and calcium alginate interpenetrated hydrogel networks for biomedical applications: physico-chemical characterization and protein release. *Colloid and Polymer Science*, 290(15), 1575-1582. <https://doi.org/10.1007/s00396-012-2735-6>.
- [<sup>١٩</sup>] Barczak, M., McDonagh, C., & Wencel, D. (2016). Micro-and nanostructured sol-gel-based materials for optical chemical sensing (2005–2015). *Microchimica Acta*, 183(7), 2085-2109. <https://doi.org/10.1007/s00604-016-1863-y>.

- [۳۰] Varaprasad, K., Raghavendra, G. M., Jayaramudu, T., Yallapu, M. M., & Sadiku, R. (2017). A mini review on hydrogels classification and recent developments in miscellaneous applications. *Materials Science and Engineering: C*, 79, 958-971. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.05.096>.
- [۳۱] Zhou, G., Liu, C., Chu, L., Tang, Y., & Luo, S. (2016). Rapid and efficient treatment of wastewater with high-concentration heavy metals using a new type of hydrogel-based adsorption process. *Bioresource technology*, 219, 451-457. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.07.038>.
- [۳۲] Zhou, L., Liu, J., & Liu, Z. (2009). Adsorption of platinum (IV) and palladium (II) from aqueous solution by thiourea-modified chitosan microspheres. *Journal of hazardous materials*, 172(1), 439-446. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.030>.
- [۳۳] Sadeghi, M., & Eghbali, H. (2022). "Investigation of properties and applications of chitosan-vanillin hydrogels: a review". *Iranian Chemical Engineering Journal*, 21(120), 47-59. In Persian.
- [۳۴] Chassary, P., Vincent, T., Marcano, J. S., Macaskie, L. E., & Guibal, E. (2005). Palladium and platinum recovery from bicomponent mixtures using chitosan derivatives. *Hydrometallurgy*, 76(1-2), 131-147. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2004.10.004>.
- [۳۵] Karami, M. H., & Kalae, M. R. (2022). "Investigation of Curing Kinetics Modeling of Epoxy Nanocomposites in the Presence of Nano Graphene Oxide: A Review Study". *Iranian Chemical Engineering Journal*, 21(124), 71-83. In Persian.
- [۳۶] Mosai, A. K., Chimuka, L., Cukrowska, E. M., Kotzé, I. A., & Tutu, H. (2021). Batch and flow-through column adsorption study: recovery of Pt<sup>4+</sup> from aqueous solutions by 3-aminopropyl (diethoxy) methylsilane functionalised zeolite (APDEMSFZ). *Environment, Development and Sustainability*, 23(5), 7041-7062. <https://doi.org/10.1007/s10668-020-00903-x>.
- [۳۷] Mphahlele, M. R., Mosai, A. K., Tutu, H., & Kotzé, I. A. (2025). Enhanced platinum and palladium recovery from aqueous solutions: a comparative study of acylthiourea and amine-modified silica gel adsorbents. *RSC advances*, 15(6), 4607-4618. <https://doi.org/10.1039/D4RA07935C>.
- [۳۸] Khademi, F., Salehi, M. B., Mortaheb, H. R., Nozaeim, A. A., & Ahmadi, S. H. (2024). Design and fabrication of co ([CHITOSAN-AMPS-AA]/PEI-MBA) nanocomposite hydrogel as an effective solution for removing tin and platinum ions in wastewater treatment applications: Selective recovery of platinum. *Journal of Polymers and the Environment*, 32(11), 6011-6028. <https://doi.org/10.1007/s10924-024-03356-9>.
- [۳۹] Baniasadi, M., Baniasadi, H., Azimi, R., & Khosravi Dehaghi, N. (2020). Fabrication and characterization of a wound dressing composed of polyvinyl alcohol/nanochitosan/*Artemisia ciniformis* extract: An RSM study. *Polymer Engineering & Science*, 60(7), 1459-1473. <https://doi.org/10.1002/pen.25393>
- [۴۰] Etemadi Moghaddam, H., & Baghban Salehi, M. (2024). Efficient Synthesis and Characterization of Antibacterial Xanthan Gum-Based Self-Healing Hydrogels: Conventional Versus Microwave Treated. *Polymers for Advanced Technologies*, 35(12), e70029. <https://doi.org/10.1002/pat.70029>.

- [۳۱] Aqcheli, F., Salehi, M. B., Pahlevani, H., & Taghikhani, V. (2020). Rheological properties and the micromodel investigation of nanosilica gel-reinforced preformed particle gels developed for improved oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 192, 107258. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107258>.
- [۳۲] Jafarigol, E., Ghotli, R. A., Hajipour, A., Pahlevani, H., & Salehi, M. B. (2021). Tough dual-network GAMAAX hydrogel for the efficient removal of cadmium and nickel ions in wastewater treatment applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 94, 352-360. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.11.006>.
- [۳۳] Azzaoui, K., Aaddouz, M., Akartasse, N., Mejdoubi, E., Jodeh, S., Hammouti, B., ... & Algarra, M. (2024). Synthesis of  $\beta$ -tricalcium phosphate/PEG 6000 composite by novel dissolution/precipitation method: Optimization of the adsorption process using a factorial design—DFT and molecular dynamic. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 49(1), 711-732. <https://doi.org/10.1007/s13369-023-08390-8>.
- [۳۴] Gohari, R. M., Safarnia, M., Koohi, A. D., & Salehi, M. B. (2022). Adsorptive removal of cationic dye by synthesized sustainable xanthan gum-g p (AMPS-co-AAm) hydrogel from aqueous media: Optimization by RSM-CCD model. *Chemical Engineering Research and Design*, 188, 714-728. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.10.028>.
- [۳۵] Jalali, M. A., Koohi, A. D., & Sheykhan, M. (2016). Experimental study of the removal of copper ions using hydrogels of xanthan, 2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid, montmorillonite: Kinetic and equilibrium study. *Carbohydrate Polymers*, 142, 124-132. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.01.033>.
- [۳۶] Zheng, X., Zheng, H., Xiong, Z., Zhao, R., Liu, Y., Zhao, C., & Zheng, C. (2020). Novel anionic polyacrylamide-modify-chitosan magnetic composite nanoparticles with excellent adsorption capacity for cationic dyes and pH-independent adsorption capability for metal ions. *Chemical Engineering Journal*, 392, 123706. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123706>.
- [۳۷] Pourjavadi, A., Ghasemzadeh, H., & Mojahedi, F. (2009). Swelling properties of CMC  $\square$  poly (AAm  $\square$  co  $\square$  AMPS) superabsorbent hydrogel. *Journal of applied polymer science*, 113(6), 3442-3449. <https://doi.org/10.1002/app.30094>
- [۳۸] Kondaveeti, S., Petri, D. F., & Jeong, H. E. (2022). Efficiency of air-dried and freeze-dried alginate/xanthan beads in batch, recirculating and column adsorption processes. *International Journal of Biological Macromolecules*, 204, 345-355. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.02.011>.
- [۳۹] Najarbashi, N., Salehi, M. B., Saghandali, F., Mokhtarani, B., Mirzaei, M., & Sharifi, A. (2024). Evaluation of the synergistic effect of nanocomposite hydrogel based on imidazolium nitrate ionic liquids for enhanced oil recovery. *Fuel*, 377, 132811. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.132811>.
- [۴۰] Baniasadi, M., Salehi, M. B., & Baniasadi, H. (2025). Acrylamide/Alyssum campestre seed gum hydrogels enhanced with titanium carbide: Rheological insights for cardiac tissue engineering. *International Journal of Biological Macromolecules*, 293, 139240. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.139240>.

- [۴۱] Harighi, H., Salehi, M. B., Taghikhani, V., & Mirzaei, M. (2024). Optimizing Environmentally-Friendly oil Recovery: Synergies of Imidazolium-Based ionic liquids and carboxymethylcellulose hydrogels. *Journal of Molecular Liquids*, 415, 126320. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.126320>.
- [۴۲] Park, H. N., Choi, H. A., & Won, S. W. (2018). Fibrous polyethylenimine/polyvinyl chloride crosslinked adsorbent for the recovery of Pt (IV) from acidic solution: Adsorption, desorption and reuse performances. *Journal of Cleaner Production*, 176, 360-369. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.12.160>.
- [۴۳] Peng, L. I. U., CHENG, S. Y., & Ning, T. A. N. G. (2009). Adsorption properties of Ag (I), Au (III), Pd (II) and Pt (IV) ions on commercial 717 anion-exchange resin. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 19(6), 1509-1513. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(09\)60061-3](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(09)60061-3).