

Carrageenan-based Hydrogel Nanocomposites Prepared in Presence of Carbon Nanotubes and Their Adsorption of Brilliant Green

Rana Seyrani and Gholam Bagheri Marandi*

Department of Chemistry, Karaj Branch, Islamic Azad University, P.O. Box: 31485-313, Karaj, Iran

Received: 28 June 2015, accepted: 13 September 2015

ABSTRACT

Novel hydrogel nanocomposites, based on κ -carrageenan polysaccharide, were prepared by graft copolymerization of acrylamide (AAM) and maleic anhydride (MAH) as comonomers in the presence of multiwall carbon nanotubes (MWCNT), using methylene bisacrylamide (MBA) and ammonium persulfate (APS), former as a crosslinking agent and the latter as an initiator. The hydrogel nanocomposites structure was characterized by FTIR spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and XRD patterns, and their thermal stability was investigated by TGA thermal analysis. The hydrogel nanocomposites were evaluated using gel content measurements and swelling rate in distilled water and in saline solutions. The carbon nanotube content was examined in relation to its effect on the properties of nanocomposites. The results showed that with increasing carbon nanotube content, the rate of water absorbency and equilibrium swelling in distilled water decreased whereas the water absorbency in the saline solutions increased. Water retention capacity was also studied and the results indicated that the inclusion of carbon nanotube increased water retention under heating condition. Furthermore, the experimental conditions of adsorption kinetics and dynamics for the removal of cationic dye, Brilliant Green (BG), were studied in the range of 6-8 for pH, 10-60 min for time (t), and 10-300 mg/L for initial concentration (C_0) of the dye. The optimum conditions obtained for adsorption of Brilliant Green dye were pH=7, $t=50$ min and $C_0=10$ mg/L. Also, the results indicated that more than 98% of the maximum adsorption capacity toward Brilliant Green dye was achieved within the initial 10 min. The experimental tests showed that the hydrogels could be used as fast-responsive and high capacity sorbents in Brilliant Green removal processes from industrial waste water.

Keywords:

hydrogel nanocomposite,
 κ -carrageenan,
carbon nanotubes,
maleic anhydride,
Brilliant Green

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: marandi@kia.ac.ir

مطالعه نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی کاراگینان تهیه شده در مجاورت نانولوله‌های کربن و جذب رنگینه سبز درخشان

رعنا سیرانی، غلام باقری مرندی*

کرج، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد کرج، گروه شیمی، صندوق پستی ۳۱۴۸۵-۳۱۳

دریافت: ۱۳۹۴/۴/۷، پذیرش: ۱۳۹۴/۶/۲۲

چکیده

در این پژوهش، نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی جدید برپایه پلی‌ساکارید کاپا-کاراگینان به روش هوموپلیمرشدن پیوندی مونومرهای آکریل آمید و مالئیک انیدرید در مجاورت نانولوله‌های کربن چنددیواره با استفاده از شبکه‌ساز متیلن بیس آکریل آمید و آغازگر آمونیوم پرسولفات تهیه شدند. ساختار نانوکامپوزیت‌های هیدروژل با طیف‌سنجی زیرقرمز، میکروسکوپی الکترونی پویشی و پراش پرتو X و نیز پایداری گرمایی نمونه‌ها به روش تجزیه گرمایی ارزیابی شد. افزون بر این، محتوای ژل و رفتار تورمی نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی در مقایسه با هیدروژل پایه (بدون نانولوله کربن)، در آب مقطر و انواع محیط‌های نمکی بررسی و مشخص شد. با افزایش نانولوله‌های کربن مقدار تورم تعادلی در آب مقطر کاهش یافته، در حالی که محتوای ژل و مقدار تورم در محلول‌های نمکی افزایش می‌یابد. افزون بر این، مقاومت گرمایی نمونه‌ها، با انجام آزمون‌های گرمایی بررسی و مشخص شد. نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی مقاومت گرمایی بهتری نسبت به هیدروژل پایه دارند. همچنین، قابلیت جذب رنگینه کاتیونی سبز درخشان از محلول‌های آبی به وسیله نمونه‌های تهیه شده در غلظت‌های ۱۰ mg/L تا ۳۰۰ mg/L محلول رنگ، زمان ۱۰ min تا ۶۰ min و محدوده pH از ۶ تا ۸ مطالعه شد. شرایط بهینه جذب رنگینه در pH برابر ۷، غلظت ۱۰ mg/L و زمان ۵۰ min به دست آمد. همچنین، هیدروژل پایه و نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی در همان ۱۰ min اول زمان جذب، ۹۸٪ از کل مقدار جذب را نشان می‌دهند. نتایج به دست آمده نشان‌دهنده قابلیت استفاده از این هیدروژل‌ها در تصفیه پساب‌های صنعتی حاوی رنگینه مزبور است.

واژه‌های کلیدی

نانوکامپوزیت هیدروژل،
کاپا-کاراگینان،
نانولوله‌های کربن،
مالئیک انیدرید،
برلیانت سبز

مقدمه

هیدروژل‌ها، درشت‌مولکول‌های دارای ساختار سه‌بعدی شامل زنجیرهای خطی پلیمری با پیوندهای کووالانسی هستند که معمولاً به‌طور فیزیکی یا شیمیایی اتصال جانبی یافته‌اند. گروه‌های قطبی که روی زنجیرهای خطی پلیمر وجود دارند، موجب آبدوستی هیدروژل شده و پیوندهای عرضی، انحلال‌ناپذیری آن‌ها را سبب می‌شوند. هیدروژل‌ها قابلیت تورم دارند و برخی از آن‌ها صدها برابر وزن خود آب جذب می‌کنند که به این دسته از هیدروژل‌ها ابرجاذب نیز می‌گویند [۱-۳].

وقتی شرایط خارجی مثل دما، ترکیب حلال، قدرت یونی محیط و pH تغییر می‌کند، هیدروژل‌ها به‌طور برگشت‌پذیر، متورم شده یا دچار واتورم می‌شوند. از این میان، یونی شدن شبکه پلیمر نقش مهمی را در تغییر حجم هیدروژل‌ها ایفا می‌کند [۴]. هیدروژل خوب باید قدرت و سرعت جذب زیاد، همچنین استحکام مناسبی داشته باشد تا پس از جذب آب ساختار خود را از دست ندهد و جاری نشود، به‌ویژه زمانی که زیر فشار قرار گیرد.

هیدروژل‌های پایه طبیعی به دلیل فراوانی، تجدیدپذیری، تنوع، ارزانی و سمی نبودن و مهم‌تر از همه زیست‌تخریب‌پذیری و زیست‌سازگاری نسبت به هیدروژل‌های پایه سنتزی که معمولاً سمی هستند، از اهمیت بیشتری برخوردارند. هرچند این نوع از هیدروژل‌ها استحکام مکانیکی کمتری دارند [۵]. به‌عنوان مثال، می‌توان از هیدروژل‌های پایه کاراگینان یاد کرد. کاراگینان پلی‌ساکارید طبیعی است که به شکل صمغ از جلبک دریایی قرمز با نام کن‌دروس کریسپوس استخراج می‌شود و به شکل نمک‌های استر سولفات به انواع کاپا، آیودا و لامبدا دسته‌بندی می‌شود [۶]. برای افزایش استحکام هیدروژل‌ها از جمله نمونه‌های پلی‌ساکاریدی می‌توان آن‌ها را به کامپوزیت‌های هیدروژلی تبدیل کرد. کامپوزیت‌ها موادی متشکل از یک فاز ماتریس و یک یا چند فاز تقویت‌کننده هستند و خواص و ویژگی‌های متمایزی نسبت به هر یک از فازهای تشکیل‌دهنده دارند. زمانی که نانومواد به‌عنوان فاز تقویت‌کننده کامپوزیت‌ها عمل کنند، کارایی مواد نانوکامپوزیتی حاصل با توجه به نتایج تجربی بسیار مطلوب می‌شود [۷].

نانولوله‌های کربن لوله‌های توخالی از اتم‌های کربن هستند که از یک یا چند لایه گرافیت استوانه‌ای تشکیل شده‌اند. با ادغام نانولوله‌های کربن با پلیمرها حتی در مقادیر بسیار کم می‌توان به برخی ویژگی‌های مناسب همچون رسانایی الکتریکی زیاد و خواص مکانیکی به‌ویژه استحکام و انعطاف‌پذیری مناسب دست یافت [۸،۹]. از نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی در کشاورزی، مهندسی بافت،

دارورسانی [۱۰]، ساخت ماهیچه‌های مصنوعی [۳] و نیز در حذف آلاینده‌های زیست‌محیطی از منابع آلوده مانند پساب‌های صنعتی حاوی رنگینه‌ها و فلزات سنگین استفاده شده است. در دهه گذشته، ورود آلاینده‌ها با منشأ انسانی مانند رنگینه‌ها در محیط زیست، به مقدار زیادی افزایش یافته است که به‌عنوان خطر جدی برای موجودات زنده به‌شمار می‌آید. رنگینه‌ها بیشتر در صنعت نساجی، رنگرزی، چرم، کاغذسازی و پلاستیک استفاده می‌شوند [۱۱]. آثار این رنگینه‌ها روی انسان‌ها مختلف است و سبب تحریک روده، معده و مجرای تنفسی می‌شود. به‌عنوان مثال، سبز درخشان (brilliant green) از رنگینه‌های کاتیونی است که در پساب برخی از صنایع وجود دارد. این رنگینه آثار زیان‌باری مانند ایجاد التهاب چشم، سوزش پوست، سرفه، تنگی نفس، تهوع، استفراغ و اسهال برای انسان به‌بار می‌آورد. برای کاهش و حذف این مواد از منابع آلوده می‌توان از هیدروژل‌ها و نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی استفاده کرد [۱۲].

گروه‌های عاملی موجود در زنجیر هیدروژل با گروه‌های شیمیایی رنگینه‌ها دارای انواع برهم‌کنش‌های شیمیایی هستند. بنابراین، امکان حذف آن‌ها از پساب‌ها فراهم می‌شود. Sonawane و همکاران [۱۳] جذب رنگینه کاتیونی سبز درخشان را با کامپوزیت هیدروژلی شامل خاک کائولین و مونومر آکرلیک اسید بررسی کردند. مقدار جذب رنگینه با جاذب تهیه شده در غلظت‌های ۱۰ mg/L تا ۵۰ mg/L و در pH‌های ۴ تا ۹ بررسی شد. بیشینه مقدار جذب رنگینه در pH برابر ۷ و غلظت ۱۰ mg/L به مقدار ۹۷٪ گزارش شد. Lee و همکاران [۱۴] اثر مقادیر متفاوت نانولوله‌های کربن را بر جذب رنگینه Congo Red به وسیله نانوکامپوزیت برپایه کیتوسان را در pH‌های ۴ تا ۹ بررسی کردند. نتایج این پژوهش نشان داد، افزایش نانولوله‌های کربن به مقدار مناسب به ماتریس هیدروژل، قابلیت جذب رنگینه را افزایش می‌دهد. Panica و Velickovic [۱۵] از کامپوزیت هیدروژلی برپایه پلی‌متاکریلیک اسید و ژئولیت برای مطالعه جذب رنگینه کاتیونی زرد پایه ۲۸ (BY28) در محلول‌های آبی استفاده کردند. نتایج نشان داد، وابستگی زیادی میان عواملی مثل مقادیر هریک از اجزای کامپوزیت، غلظت رنگینه، pH و دمای محیط بر مقدار جذب BY28 وجود دارد. در این پژوهش، از هوموپلیمر شدن پیوندی مونومرهای آکریل آمید و مائیک انیدرید بر زنجیرهای کاپا-کاراگینان با وجود نانولوله‌های کربن و بدون آن، نمونه‌های هیدروژل تهیه و اثر مقدار نانولوله‌های کربن بر برخی خواص آن‌ها از جمله مقدار تورم در آب مقطر و محلول‌های نمکی، محتوای ژل، مقاومت گرمایی و قابلیت نمونه‌های تهیه شده در حذف رنگینه کاتیونی سبز درخشان از محلول‌های آبی مطالعه شد.

تجربی

مواد

مقادیر ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰٪ وزنی نانولوله کربن چنددیواره (نسبت به وزن کاپا-کاراگینان و مونومرها) به ترتیب معادل ۰/۲۰، ۰/۴۰، ۰/۶۰ و ۰/۸۰ g نانولوله کربن به همراه ۲۵ mL آب مقطر و ۲ قطره ماده سطح فعال پلی سوربیت ۸۰ به بالن دودهانه ۲۵۰ mL به مدت ۲۰ min در معرض فراصوت دهی با توان ۱۲۰ W قرار گرفت. سپس طبق ترتیب گفته شده در تهیه هیدروژل پایه، سایر مواد برای سنتز نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی افزوده و واکنش انجام شد.

کاپا-کاراگینان تجاری ۹۸٪ از سنگاپور، آکریل آمید، متیلن بیس آکریل آمید، آمونیوم پرسولفات، رنگینه کاتیونی سبز درخشان و سدیم هیدروکسید، مالئیک انیدرید (MAH) نوع صنعتی از شرکت Merck و نانولوله کربن چنددیواره (با قطر خارجی nm ۱۰-۲۰، قطر داخلی nm ۵-۱۰، طول تقریبی μm ۱۰-۳۰ و خلوص >۹۵٪) از شرکت چینی خریداری شد.

دستگاه‌ها

اندازه‌گیری محتوای ژل هیدروژل‌ها
برای تعیین محتوای ژل، مقدار ۰/۰۵ g از نمونه‌های تهیه شده به ظرف آب مقطر انتقال یافت و به مدت ۷۲ h در آن نگهداری شد. پس از صاف شدن در کیسه چای، هیدروژل متورم به مدت ۲۴ h در ۲۵۰ mL اتانول قرار گرفت. سپس، به مدت ۷ h درون گرم‌خانه با دمای ۶۰°C خشک شده و دوباره توزین شد. درصد محتوای ژل مطابق با معادله (۱) برای تمام نمونه‌ها محاسبه شد:

طیف‌سنج زیرقرمز (FTIR) مدل Perkin Elmer Precisely-100 ساخت آمریکا، دستگاه تجزیه گرم‌وزن‌سنجی (TGA) مدل Perkin Elmer Pyris Diamond TG/DTA، میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل LEO 1455VP ساخت انگلستان، طیف‌نورسنج UV-Vis مدل UVIKON 92، دستگاه فراصوت مدل Hielscher UP200S، دستگاه XRD مدل Philips Xpert، pH سنج مدل Metrohm 827 ساخت آمریکا و همزن مغناطیسی مدل IKA-WERKE D-79219 ساخت آلمان به کار گرفته شد.

$$GC = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad (1)$$

m_f و m_i به ترتیب وزن نمونه اولیه و وزن آن پس از توزین مجدد است.

روش‌ها

اندازه‌گیری مقدار تورم هیدروژل‌ها
۰/۰۵ g از هر نمونه با اندازه ذرات μm ۴۰۰-۲۵۰ (مش ۶۰-۴۰) در ۲۵۰ mL آب مقطر (و یا محلول‌های آبی) به مدت ۲ h در دمای محیط متورم و سپس هیدروژل متورم به کیسه چای منتقل شد. پس از گذشت ۳۰ min و خارج شدن آب اضافی مقدار تورم تعادلی (ES) نمونه براساس معادله (۲) اندازه‌گیری شد:

$$ES = \frac{W_s - W_d}{W_d} \quad (2)$$

در این معادله، W_s و W_d به ترتیب وزن هیدروژل‌های خشک و متورم است.

تهیه محلول رنگینه سبز درخشان
طرح ۱ ساختار شیمیایی رنگینه سبز درخشان را نشان می‌دهد. برای اندازه‌گیری مقدار جذب رنگینه، ابتدا نمودار استاندارد براساس غلظت و جذب تابش حاصل از طیف‌نورسنج UV-Vis در طول موج بیشینه ۶۲۴ nm، با استفاده از غلظت‌های کمتر از ۱۰۰ mg/L از محلول رنگینه سبز درخشان رسم شد. سپس، محلول مادر با غلظت ۵۰۰ mg/L از رنگینه تهیه شده و با رقیق کردن حجم مشخصی از آن

سنتز هیدروژل پایه (نمونه بدون نانولوله کربن)

مقدار ۱/۰۰ g کاپا-کاراگینان به همراه ۳۰ mL آب مقطر به بالن دودهانه ۲۵۰ mL مجهز به همزن مغناطیسی منتقل شد. پس از گذشت زمان مناسب در دمای ۸۰°C مقادیر ۰/۳۰ g مالئیک انیدرید ۵۰٪ آبکافت شده با سدیم هیدروکسید و سپس ۲/۷۰ g آکریل آمید (هر یک محلول در ۵ mL آب مقطر) به ظرف واکنش اضافه شدند. پس از گذشت ۱۵ min، مقدار ۰/۱۲ g شبکه‌ساز متیلن بیس آکریل آمید و ۰/۰۹ g آغازگر آمونیوم پرسولفات (هر یک محلول در ۵ mL آب مقطر) به ظرف واکنش اضافه شد. پس از ژل شدن مخلوط، برای کامل شدن فرایند، واکنش به مدت ۲ h ادامه یافت. سپس، برای حذف ناخالصی‌ها و مواد واکنش نداده احتمالی، ژل حاصل به مدت ۲ h در ۲۵۰ mL اتانول قرار گرفت. سپس، به قطعه‌های کوچک برش داده شد و مجدداً در ۲۵۰ mL اتانول به مدت ۲۴ h قرار گرفت. قطعه‌های نمونه حاصل به مدت ۷ h در دمای ۶۰°C درون گرم‌خانه نگهداری شدند تا به طور کامل خشک شوند.

سنتز نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی

بررسی اثر مقدار نانولوله‌های کربن نمونه‌ها بر جذب رنگینه سبز درخشان
محلول‌هایی با غلظت ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ mg/L از رنگینه سبز درخشان تهیه شد. مقدار ۰/۰۵ g از نمونه‌ها به نوبت با مقادیر مختلف نانولوله کربن، به ۱۰۰ mL از محلول‌های مزبور افزوده و به مدت ۵۰ min با همزن مغناطیسی همزده شد. سپس، محلول صاف شده و غلظت باقی‌مانده رنگینه با طیف‌نورسنج UV-Vis اندازه‌گیری شد.

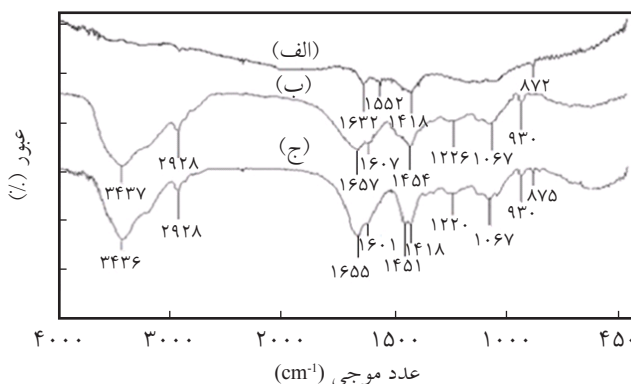
بررسی اثر زمان بر مقدار جذب رنگینه سبز درخشان

۰/۰۵ g از هیدروژل پایه و نانوکامپوزیت هیدروژل (با نسبت ۵٪ وزنی نانولوله کربن) ضمن همزدن در ۱۰۰ mL محلول ۱۰ mg/L از رنگینه سبز درخشان در pH برابر ۷ قرار گرفتند و در فاصله‌های زمانی ۱۰ min تا ۶۰ min مقدار جذب رنگ به کمک نمونه‌ها اندازه‌گیری شد.

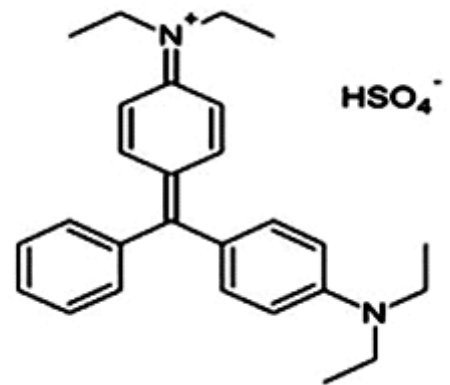
نتایج و بحث

طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوری

ساختار نمونه‌های تهیه شده با طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوری مطالعه شد. در شکل ۱-الف که مربوط به نانولوله‌های کربن است، به دلیل اینکه در این ماده فقط اتم‌های کربن با پیوندهای دوگانه (هیبرید sp^2) وجود دارند، تعداد ارتعاش‌های فعال در طیف زیرقرمز آن محدود است. پیک‌های مشاهده شده در ۱۶۳۲، ۱۵۵۲ و 1418 cm^{-1} به ارتعاش‌های کششی پیوند دوگانه نانولوله کربن نسبت داده شد. شکل ۱-ب مربوط به هیدروژل پایه است. پیک مشاهده شده در 3437 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های هیدروکسیل کاپا-کاراگینان و کربوکسیل است. پیک ظاهر شده در 1657 cm^{-1}



شکل ۱- طیف‌های FTIR: (الف) نانولوله‌های کربن، (ب) هیدروژل پایه (C_0) و (ج) نانوکامپوزیت هیدروژلی حاوی ۵٪ وزنی (۰/۲ g) نانولوله کربن (C_1).



طرح ۱- ساختار شیمیایی رنگینه کاتیونی سبز درخشان.

محلولی با غلظت لازم به دست آمد.

اثر pH بر مقدار جذب رنگینه سبز درخشان

برای بررسی اثر pH بر مقدار جذب رنگینه سبز درخشان به وسیله نمونه‌های تهیه شده، محلول‌های رنگینه با غلظت ۲۵ mg/L با pHهای ۶ تا ۸ (pH برابر ۶ با استفاده از آب مقطر و هیدروکلریک اسید و pH برابر ۷ و ۸ با افزودن سدیم هیدروکسید ۱ نرمال به آب مقطر) تهیه شدند. سپس، ۰/۰۵ g از نمونه‌ها با مقادیر متفاوت نانولوله کربن به ۱۰۰ mL از محلول مزبور افزوده و به مدت ۵۰ min همزده شد. سپس محلول حاوی نمونه‌ها، صاف شده و مقدار غلظت رنگ باقی‌مانده در آن با طیف‌نورسنج UV-Vis اندازه‌گیری شد. مقدار جذب رنگ به وسیله نمونه‌ها را می‌توان از معادله (۳) محاسبه کرد:

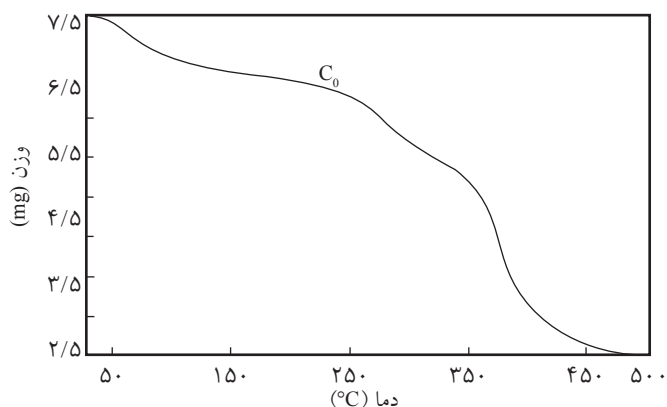
$$q_e = \frac{C - C_e}{m} \times V \quad (3)$$

در این معادله، q_e مقدار جذب رنگ (mg/g)، C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه و نهایی محلول رنگ (mg/L)، m وزن نمونه خشک (g) و V حجم محلول رنگ (L) است.

بررسی اثر غلظت بر درصد حذف رنگینه سبز درخشان

محلول‌های رنگینه با غلظت‌های ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ mg/L در pH بهینه ۷ تهیه شدند. سپس، مقدار ۰/۰۵ g از نمونه‌ها در محلول‌های مزبور قرار گرفت و پس از ۵۰ min صاف شدند. محلول‌های زیر صافی برای اندازه‌گیری غلظت رنگینه با طیف‌نورسنج UV-Vis بررسی شدند. برای تعیین درصد حذف (RE٪) رنگ نمونه‌ها از معادله (۴) استفاده شد:

$$RE\% = \frac{C - C_e}{C} \times 100 \quad (4)$$

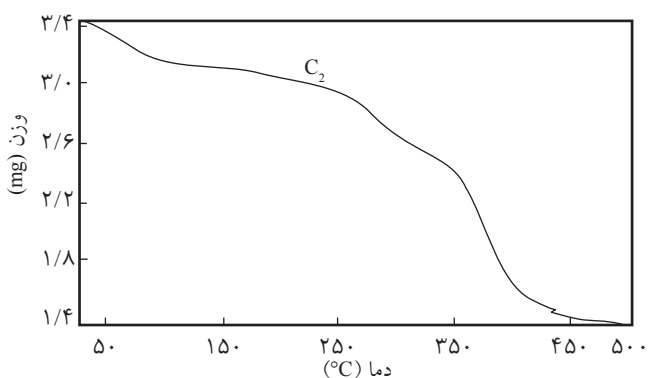


شکل ۴- دمانگاشت تجزیه گرماوزن سنجی هیدروژل پایه (C_0).

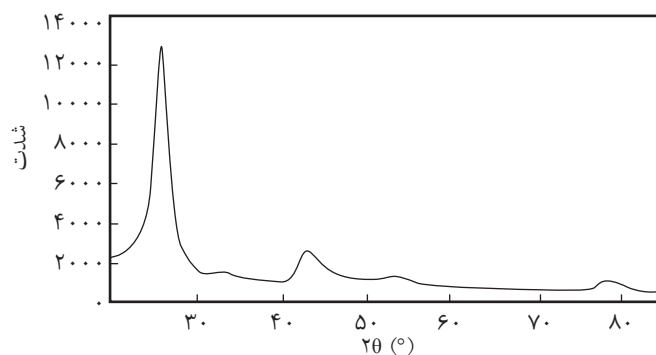
نیز پراکندگی پرتو X را برای نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی با نسبت ۵، ۱۰ و ۱۵٪ وزنی نانولوله کربن نشان می‌دهد. پیک‌های ظاهر شده در ۲۵ برابر ۲۵/۴۶، ۲۵/۷۲ و ۲۵/۹۲ به ترتیب مربوط به نمونه‌های با نسبت ۵، ۱۰ و ۱۵٪ وزنی نانولوله کربن است و نشان می‌دهد، نانولوله کربن در ساختار نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی مدنظر وارد شده است. به همین دلیل، این نمونه‌ها را می‌توان جزو ابرجاذب‌های نانوکامپوزیتی به‌شمار آورد.

بررسی پایداری گرمایی به روش تجزیه گرماوزن سنجی

در شکل ۴ دمای مرحله اول تخریب هیدروژل پایه 250°C است که تا دمای 320°C ادامه دارد. در این مرحله، ۲۸/۸۷٪ از نمونه تخریب می‌شود. مرحله بعدی از دمای 340°C شروع و تا دمای 440°C ادامه می‌یابد که مرحله دوم تخریب است. در این مرحله، ۶۴/۸۴٪ از نمونه تخریب می‌شود. در شکل ۵ دمای مرحله اول تخریب نانوکامپوزیت هیدروژلی با نسبت ۱۰٪ وزنی نانولوله کربن 260°C است که تا دمای 350°C ادامه دارد. در این مرحله، ۲۹/۴۴٪ از نمونه تخریب می‌شود. مرحله بعدی از دمای 370°C شروع و تا دمای 440°C ادامه دارد که



شکل ۵- دمانگاشت تجزیه گرماوزن سنجی نانوکامپوزیت هیدروژلی با نسبت ۱۰٪ وزنی (0.1 g) نانولوله کربن (C_2).



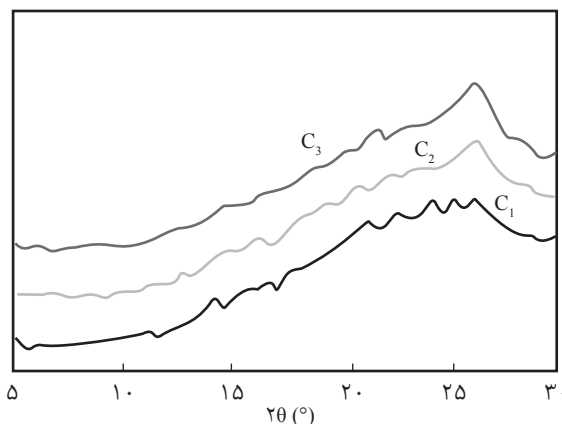
شکل ۲- الگوی پراش پرتو X (XRD) نانولوله‌های کربن.

نشان‌دهنده ارتعاش کششی گروه‌های کربونیل آمیدی و کربوکسیل اسیدی است. پیک 1607 cm^{-1} نشان‌دهنده ارتعاش کششی نامتقارن آنیون کربوکسیلات است. همچنین، پیک ظاهر شده در 1454 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی متقارن گروه کربوکسیلات است.

شکل ۱- ج مربوط به نانوکامپوزیت هیدروژلی با نسبت ۵٪ وزنی نانولوله کربن است. پیک‌های مشاهده شده در 1601 ، 1655 ، 3436 و 1451 cm^{-1} به ترتیب معرف ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل کاپا-کاراگینان و گروه کربوکسیل، ارتعاش کششی گروه‌های کربونیل آمیدی و کربوکسیل اسیدی، ارتعاش کششی نامتقارن آنیون کربوکسیلات و ارتعاش کششی متقارن گروه کربوکسیلات است. همچنین، پیک ظاهر شده در 1418 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوند دوگانه نانولوله‌های کربن است.

الگوی پراش پرتو X

در الگوی XRD نانولوله‌های کربن (شکل ۲) مهم‌ترین پیک در 26° برابر 26° ظاهر شده است. این پیک حاصل از بازتاب صفحه‌ای میان لایه‌های گرافیت مجاور در نانولوله‌های کربن است. شکل ۳



شکل ۳- الگوی پراش پرتو X نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی حاوی: (C_1) ۰/۲، (C_2) ۰/۴ و (C_3) ۰/۶ g نانولوله کربن.

این مواد است. شکل ۶-ب مربوط به سطح هیدروژل پایه است. آب خارج شده از ساختار هیدروژل پایه باعث ایجاد حفره‌هایی شده که عاملی برای سرعت جذب خوب این ماده است. از تصاویر ۶-ج و ۶-د که به ترتیب مربوط به نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی با نسبت ۵ و ۱۰٪ وزنی نانولوله کربن نیز قابل تشخیص است که نانولوله‌های کربن در ساختار هیدروژل وارد شده‌اند.

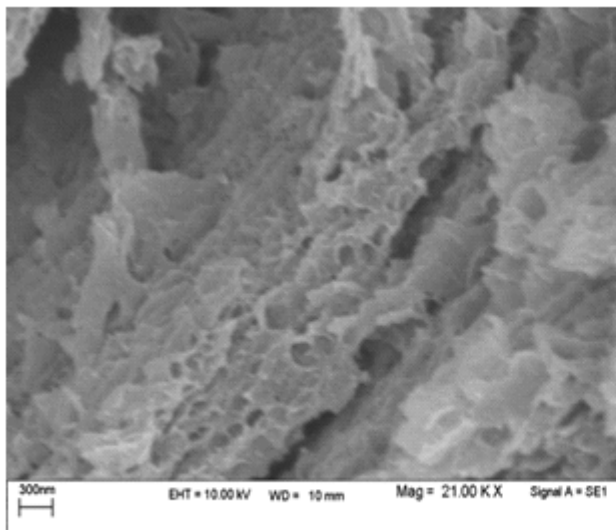
محتوای ژل نمونه‌ها

نتایج به دست آمده از اندازه‌گیری محتوای ژل نمونه‌های C_0 تا C_4 در جدول ۱ نشان می‌دهد، محتوای ژل با مقدار نانولوله کربن ارتباط

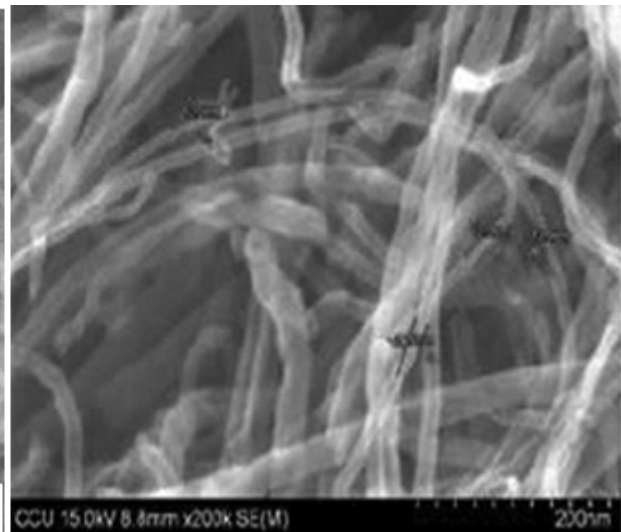
مرحله دوم تخریب است. در این مرحله، ۵۹/۵۳٪ از نمونه تخریب می‌شود. افزایش دمای تخریب نشان می‌دهد، نانولوله‌های کربن موجود در نمونه باعث پایداری گرمایی و جذب بخشی از انرژی گرمایی اعمال شده می‌شود. در نتیجه، نمونه نانوکامپوزیتی پایداری گرمایی بیشتری نسبت به هیدروژل پایه دارد.

بررسی میکروسکوپی الکترونی پوشی

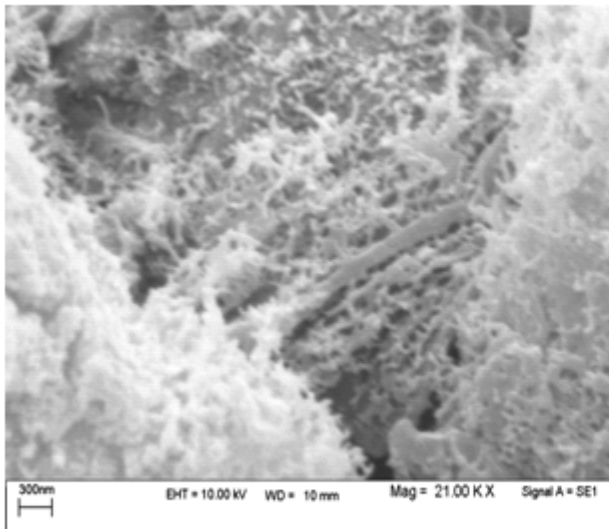
شکل ۶-الف تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوشی مربوط به نانولوله‌های کربن است که نشان می‌دهد، نانولوله‌ها قطرهای متفاوتی دارند و به مقدار زیادی درهم رفته‌اند که ناشی از ماهیت چسبنده



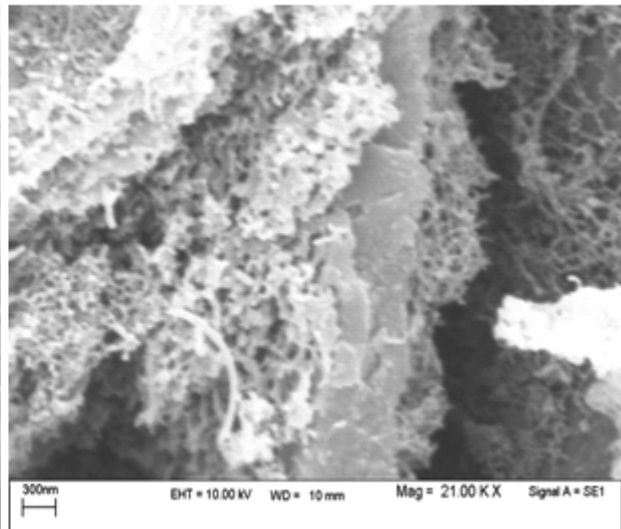
(ب)



(الف)



(د)



(ج)

شکل ۶- تصاویر SEM: (الف) نانولوله‌های کربن چنددیواره با بزرگ‌نمایی ۲۰۰ nm، (ب) هیدروژل پایه، (ج) نانوکامپوزیت هیدروژل حاوی ۰/۲ g (۵٪ وزنی) نانولوله کربن و (د) نانوکامپوزیت هیدروژلی حاوی ۰/۴ g (۱۰٪ وزنی) نانولوله کربن با بزرگ‌نمایی ۳۰۰ nm.

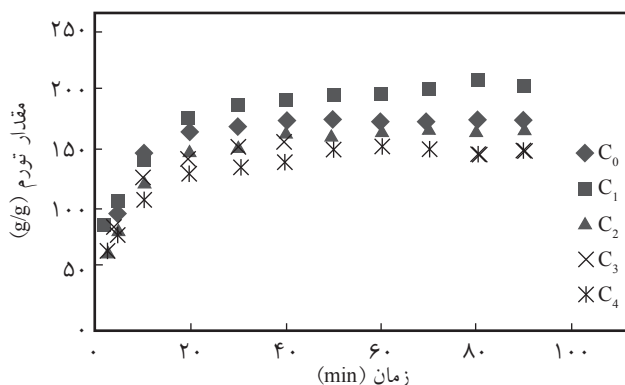
جدول ۲- مقدار تورم تعادلی نمونه‌های متورم (g/g) در محلول‌های نمکی با غلظت ۰/۱۵ mg/L.

مقدار تورم تعادلی (g/g)					نمک
C ₄	C ₃	C ₂	C ₁	C ₀	
۳۹/۵۱	۳۸/۹۲	۳۸/۵۶	۳۵/۱۹	۳۳/۰۲	NaCl
۲۲/۸۳	۲۲/۲۸	۲۱/۷۳	۲۰/۹۷	۲۰/۲۸	CaCl ₂
۱۷/۳۹	۱۷/۰۵	۱۶/۴۴	۱۵/۷۱	۱۴/۵۸	AlCl ₃

محلول‌های نمکی نسبت به آب مقطر کمتر است. علت آن به دلیل کاهش اختلاف فشار اسمزی میان فاز ژلی و محیط خارجی به علت وجود یون‌ها در محلول‌های نمکی است. همچنین، به دلیل قابلیت جذب سطحی نانولوله‌های کربن، با افزایش مقدار نانولوله‌های کربن مقدار تورم نسبت به هیدروژل پایه افزایش می‌یابد. افزون بر این، اثر شبکه‌سازی یون‌های دوظرفیتی و سه‌ظرفیتی باعث افزایش اتصال‌های عرضی و در نتیجه کاهش بیشتر مقدار تورم نمونه‌ها در محلول چنین نمک‌هایی می‌شود.

سرعت جذب آب نمونه‌ها

شکل ۷ نشان می‌دهد، سرعت تورم نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی با نسبت ۱۰، ۱۵ و ۲۰٪ وزنی نانولوله کربن کمتر از هیدروژل پایه است. علت این موضوع اثر پوششی نانولوله کربن بوده که عاملی برای ممانعت از پخش سیال در ماتریس هیدروژل پایه است. در حالی که در نمونه با نسبت ۵٪ وزنی نانولوله کربن سرعت تورم بیشتر از هیدروژل پایه است. در واقع، اثر دیگر نانولوله کربن بر سرعت نفوذ آب که همان خاصیت مویبگی بوده، در این نمونه نمایان است.



شکل ۷- اثر زمان بر مقدار جذب آب در هیدروژل پایه (C₀) و نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی حاوی ۰/۲ (C₁)، ۰/۴ (C₂)، ۰/۶ (C₃) و ۰/۸ g (C₄) نانولوله کربن.

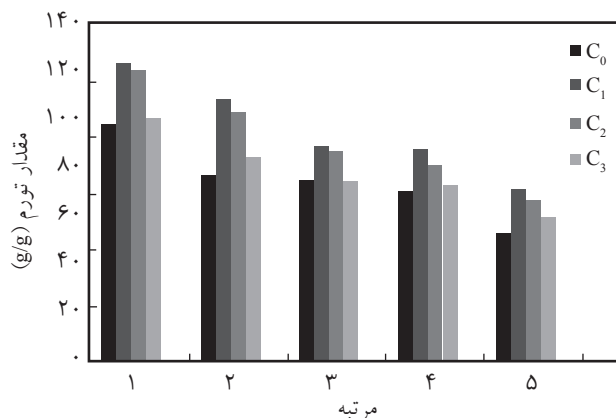
مستقیم دارد. به طوری که با افزایش مقدار نانولوله کربن در نمونه‌های تهیه شده، درصد محتوای ژل افزایش یافته است. پیوندهای π در نانولوله‌های کربن قابلیت تشکیل اتصال‌های عرضی را میان زنجیره‌های در حال رشد پلیمر دارند. این قابلیت می‌تواند به وارد شدن مقدار بیشتر مولکول‌های واکنش‌دهنده در شبکه پلیمری، افزایش زنجیره‌های درگیر و در نتیجه افزایش محتوای ژل منجر شود [۱۶].

خواص تورمی نمونه‌ها

با توجه به جدول ۱، افزایش ۵٪ وزنی نانولوله کربن به نمونه هیدروژل باعث افزایش جذب آب نسبت به هیدروژل پایه (نمونه فاقد نانولوله کربن) شده است، درحالی که در نمونه‌هایی با مقادیر بیشتر نانولوله کربن مقدار جذب آب کاهش یافته است. افزایش تورم برای نمونه ۵٪ نانولوله کربن را باید به اثر نانولوله‌های کربن در افزایش فاصله میان زنجیره‌های آبدوستی هیدروژل تولید شده نسبت داد، زیرا نانولوله‌های کربن با ورود به ماتریس هیدروژل در میان زنجیره‌های پلیمری قرار گرفته و باعث می‌شوند، پیوندهای میان زنجیره‌های پلیمری از جمله پیوندهای هیدروژنی ضعیف شده و باعث ایجاد فضای بیشتر برای ورود آب شوند. بنابراین، مقدار جذب آب افزایش می‌یابد. با افزایش بیشتر مقدار نانولوله کربن، خاصیت آبگریزی و اثر شبکه‌سازی آن‌ها برتری می‌یابد. در اثر این عامل، نانولوله‌های کربن که به شکل نامنظمی در ماتریس هیدروژل پایه توزیع شده‌اند، می‌توانند تا حدی از نفوذ مولکول‌های آب به داخل شبکه جلوگیری کنند. همین موضوع سبب کاهش مقدار جذب آب به وسیله نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی با مقادیر بیشتر نانولوله کربن می‌شود [۱۷]. به دلیل اینکه بیشترین کاربرد هیدروژل‌ها در بخش کشاورزی است، برای شبیه‌سازی تورم نمونه‌ها در خاک، تورم در محیط‌های نمکی سدیم کلرید، کلسیم کلرید و آلومینیم کلرید انجام شد. از داده‌های جدول ۲ مشخص است، مقدار تورم نمونه‌ها در

جدول ۱- محتوای ژل و مقدار جذب آب نمونه‌های تهیه شده (به ترتیب هیدروژل پایه (C₀) و نانوکامپوزیت‌های هیدروژل حاوی ۰/۲ (C₁)، ۰/۴ (C₂)، ۰/۶ (C₃) و ۰/۸ g (C₄) نانولوله کربن).

C ₄	C ₃	C ₂	C ₁	C ₀	نمونه‌ها
۶۵/۸	۶۲	۶۱/۲	۵۶/۲	۵۲/۸	محتوای ژل (%)
۱۴۵/۲۵	۱۶۴/۴۵	۱۶۵/۸۶	۲۰۳/۵۶	۱۷۱/۶۵	مقدار تورم تعادلی (g/g)

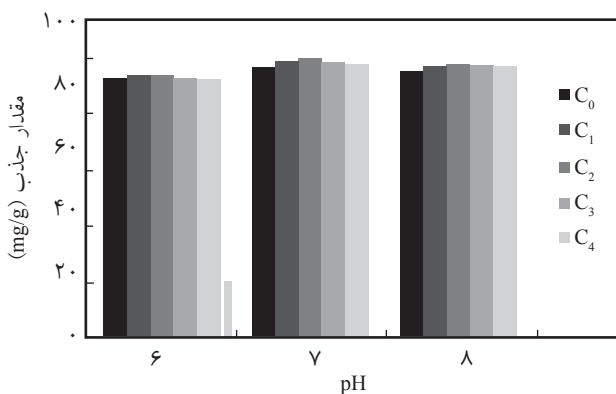


شکل ۹- تورم و واتورم برگشت پذیر هیدروژل پایه (C₀) و نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی حاوی (C₁) ۰/۲، (C₂) ۰/۴، (C₃) ۰/۶ و (C₄) ۰/۸ g نانولوله کربن در دمای ۸۰°C.

این نتایج به خوبی اثر نانولوله کربن بر افزایش پایداری گرمایی و کاهش تخریب نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی C₁ و C₂ را نسبت به هیدروژل پایه نشان می‌دهد.

اثر pH بر جذب رنگینه سبز درخشان

با توجه به شکل ۱۰ با وجود اختلاف کم در مقدار جذب رنگینه در pHهای بررسی شده، بیشترین مقدار جذب رنگینه سبز درخشان در pH برابر ۷ مشاهده می‌شود و با افزایش و کاهش pH مقدار جذب کاهش می‌یابد. در pHهای کمتر از ۷ غلظت H⁺ در محیط افزایش می‌یابد و سطح نمونه‌ها دارای بار مثبت می‌شود. این در حالی است که رنگینه سبز درخشان نیز کاتیونی بوده و بار مثبت دارد. بنابراین، میان نمونه‌ها و رنگینه دافعه الکتروستاتیک اتفاق می‌افتد. همچنین در محیط اسیدی، پروتون‌ها (H⁺) با گونه‌های کاتیونی رنگینه برای



شکل ۱۰- اثر pH بر جذب رنگینه سبز درخشان در نمونه‌های C₀، C₁، C₂، C₃ و C₄ (به ترتیب شامل ۰/۲، ۰/۴، ۰/۶، ۰/۸ g نانولوله کربن) در غلظت ۲۵ mg/L.

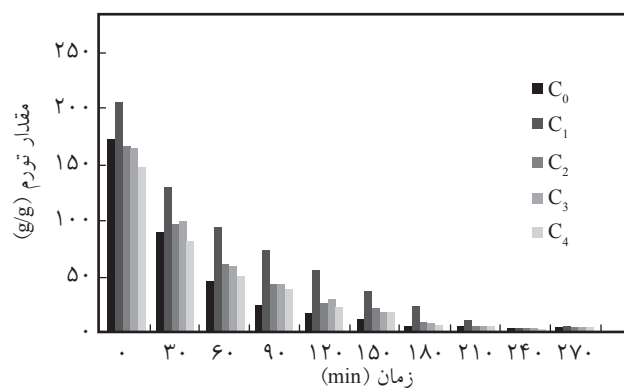
خاصیت موینگی نانولوله کربن سبب افزایش سرعت نفوذ سیال در ماتریس هیدروژل پایه می‌شود [۱۷]. با توجه به نمودارها به نظر می‌رسد، این دو عامل که برخلاف یکدیگر عمل می‌کنند، در دقایق اولیه تا حدی اثر همدیگر را خنثی می‌کنند، در حالی که پس از آن اثر پوششی نانولوله کربن مؤثرتر است.

اندازه گیری قابلیت نگهداری آب هیدروژل‌های متورم در گرما

همان‌طور که در نمودار شکل ۸ مشاهده می‌شود، در نمونه‌های حاوی نانولوله‌های کربن (نسبت به هیدروژل پایه) به زمان بیشتری برای خروج آب از نمونه نیاز است. در دمای ۸۰°C پس از گذشت ۲ h گرمادادن نمونه‌های هیدروژل پایه و نمونه شامل ۰/۲ g نانولوله کربن، درصد آب باقی‌مانده به ترتیب ۱۰/۶۸ و ۲۷/۱۶٪ است. در اینجا نیز وجود نانولوله‌های کربن در هیدروژل سبب افزایش مقدار پیوند هیدروژنی میان مولکول‌های آب و گروه‌های قطبی هیدروژل شده و بنابراین گسیختگی این پیوندها در دمای مزبور به زمان بیشتری نیاز دارد. از سوی دیگر، بخشی از انرژی گرمایی اعمال شده به وسیله نانولوله‌های کربن جذب می‌شود [۱۷].

بررسی رفتار تورم و واتورم نمونه‌ها

در این مجموعه از آزمون‌ها، نمونه‌ها متورم و سپس در دمای ۸۰°C به مدت ۷ h متحمل واتورم شده و مجدداً نمونه‌های خشک حاصل به بیشینه مقدار تورم رسانده می‌شوند. نتایج این فرایند در شکل ۹ مشاهده می‌شود. هیدروژل پایه پس از پنج مرتبه تورم و واتورم در دمای ۸۰°C، قابلیت جذب ۳۱/۴۱٪ از کل ظرفیت جذب آب اولیه را دارد. در حالی که نانوکامپوزیت‌های هیدروژل C₁ و C₂ به ترتیب قابلیت جذب ۳۷/۰۴ و ۴۰/۳۷٪ از کل ظرفیت جذب آب اولیه را دارد.



شکل ۸- قابلیت نگهداری آب در هیدروژل پایه (C₀) و نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی حاوی (C₁) ۰/۲، (C₂) ۰/۴، (C₃) ۰/۶ و (C₄) ۰/۸ g نانولوله کربن در دمای ۸۰°C.

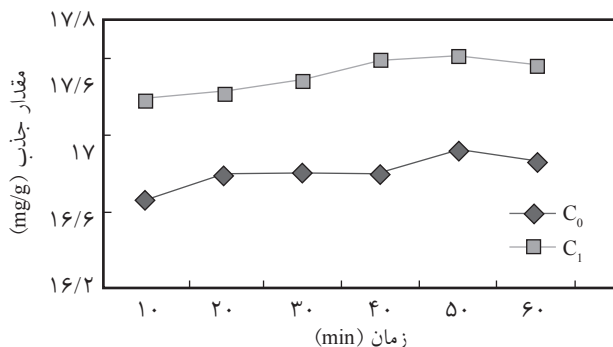
جدول ۴- اثر مقدار نانولوله‌های کربن بر درصد حذف رنگینه سبز درخشان در غلظت‌های مختلف.

حذف رنگینه سبز درخشان (%)					غلظت (ppm)
C ₄	C ₃	C ₂	C ₁	C ₀	
۸۴/۷۳	۸۴/۷۹	۸۶/۳۴	۸۵/۵۹	۸۴/۴۶	۵۰
۸۲/۵۷	۸۲/۷۷	۸۴/۳۵	۸۳/۱۶	۸۰/۳۳	۱۰۰
۷۸/۹۶	۷۹/۶۵	۷۹/۷۱	۷۹/۶۶	۷۷/۷۴	۲۰۰

جذب رنگینه را انجام می‌دهند. بر این اساس با افزایش مقدار رنگینه در دسترس جاذب مقدار جذب آن‌ها نیز افزایش می‌یابد. با توجه به شکل ۱۱ با افزایش غلظت رنگینه مقدار حذف کاهش می‌یابد که علت این موضوع اشباع شدن موقعیت‌های فعال، برای جذب رنگینه سبز درخشان با افزایش غلظت است [۲۰-۲۳].

اثر مقدار نانولوله‌های کربن بر مقدار حذف و اثر زمان بر جذب رنگینه سبز درخشان

همان‌طورکه در جدول ۴ مشاهده می‌شود، در نانوکامپوزیت‌ها با افزایش نانولوله‌های کربن تا مقدار ۱۰٪ وزنی، قابلیت حذف افزایش می‌یابد. علت این موضوع مساحت سطح زیاد و ساختار لایه‌ای نانولوله کربن در مقایسه نانو و امکان برهم‌کنش میان سطوح نانولوله کربن با رنگینه هنگام جذب است. در مقادیر بیش از ۱۰٪ وزنی، تراکم زیاد نانولوله‌های کربن تا حدی از دستیابی رنگینه به نقاط فعال جذب در زمینه هیدروژل ممانعت می‌کنند و مقدار حذف کاهش می‌یابد. هرچند تمام نمونه‌های نانوکامپوزیت دارای جذب رنگینه بیشتری در مقایسه با هیدروژل پایه است. برای مشخص شدن اثر



شکل ۱۲- اثر زمان بر جذب رنگینه سبز درخشان با غلظت ۱۰ mg/L به وسیله هیدروژل پایه C₀ و نانوکامپوزیت هیدروژلی C₁ (حاوی ۰/۲ g نانولوله کربن).

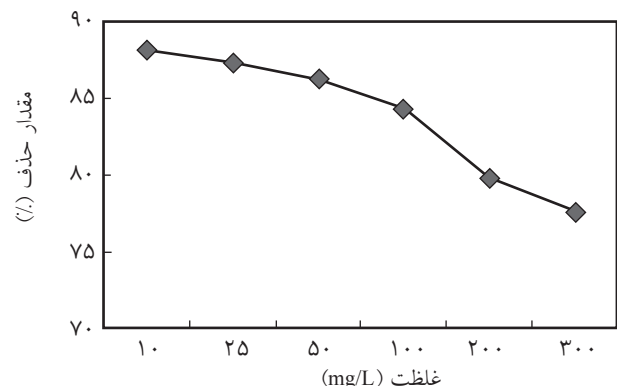
جدول ۳- اثر غلظت بر مقدار جذب رنگینه سبز درخشان به وسیله نمونه‌های C₀, C₁, C₂, C₃ و C₄ (به ترتیب شامل ۰/۰، ۰/۲، ۰/۴، ۰/۶ و ۰/۸ g نانولوله کربن).

غلظت رنگینه سبز درخشان (ppm)	مقدار جذب رنگینه سبز درخشان (mg/g)					
	۳۰۰	۲۰۰	۱۰۰	۵۰	۲۵	۱۰
C ₀	۴۴۹/۴۹	۳۱۰/۹۷	۱۶۰/۶۶	۸۴/۴۶	۴۲/۵۱	۱۷/۰۲
C ₁	۴۶۳/۹۰	۳۱۸/۶۵	۱۶۶/۳۱	۸۵/۵۹	۴۳/۱۵	۱۷/۵۹
C ₂	۴۶۵/۴۶	۳۱۸/۸۵	۱۶۸/۷	۸۶/۳۴	۴۳/۶۱	۱۷/۶۳
C ₃	۴۵۷/۳۵	۳۱۸/۶۳	۱۶۵/۵۳	۸۴/۷۹	۴۳/۱۶	۱۷/۵۵
C ₄	۴۵۷/۱۱	۳۱۵/۸۵	۱۶۵/۱۴	۸۴/۷۳	۴۲/۹۶	۱۷/۵۲

اشغال نقاط فعال جذب روی نمونه‌ها، با هم رقابت می‌کنند. در pH برابر ۸ ساختار تعدادی از گونه‌های رنگینه تغییر یافته و مقدار گونه‌های کاتیونی رنگینه برای جذب به وسیله نقاط فعال جاذب کاهش می‌یابد. همچنین، مقدار تورم در محلول‌های با pH برابر ۸ نسبت به ۷ کمتر است و این موضوع عامل دیگری برای کاهش درصد جذب رنگینه در pH‌های بیشتر است [۱۲، ۱۴، ۱۸، ۱۹].

اثر غلظت و درصد حذف رنگینه سبز درخشان بر مقدار جذب

با توجه به جدول ۳، با افزایش غلظت رنگینه مقدار جذب افزایش می‌یابد. نمونه‌های تهیه شده از راه پیوند هیدروژنی و نیروهای واندروالسی با گروه‌های آمینی موجود در رنگینه و نیروهای الکتروستاتیک میان گروه‌های ایمینوم موجود در رنگینه و گروه‌های شیمیایی آمیدی و کربوکسیلی و استر سولفات موجود در هیدروژل‌ها،



شکل ۱۱- درصد حذف رنگینه سبز درخشان در غلظت‌های مختلف به وسیله نانوکامپوزیت هیدروژلی C₂ (حاوی ۰/۴ g نانولوله کربن).

آن، خاصیت آبریزی و اثر پوششی نانولوله‌های کربن است، درحالی که افزایش تورم در آب مقطر برای نانوکامپوزیت هیدروژلی با نسبت ۵٪ وزنی نانولوله کربن را باید به اثر این ماده در افزایش فاصله میان زنجیرهای آبدوستی هیدروژل تولید شده نسبت داد. مطالعه قابلیت نانوکامپوزیت‌های حاصل برای جذب رنگینه سبز درخشان از محلول‌های آبی مشخص کرد که از میان نمونه‌های تهیه شده نانوکامپوزیت حاوی ۱۰٪ وزنی نانولوله کربن دارای قابلیت بیشتری است، به طوری که پس از گذشت ۵۰ min این نمونه مقدار ۸۸/۱۶٪ از رنگینه را در محلولی با غلظت ۱۰ mg/L حذف می‌کند. با توجه به ماهیت نانوکامپوزیت‌های تهیه شده و ساختار رنگینه‌های کاتیونی، سبز درخشان را می‌توان به‌عنوان رنگینه مدل برای مطالعه قابلیت جذب رنگینه‌های کاتیونی به وسیله هیدروژل‌های مزبور دانست. به‌نظر می‌رسد، نتایج حاصل کم و بیش برای سایر رنگینه‌های کاتیونی کاربرد داشته باشد، هر چند به لحاظ کمی، فرایند و شرایط جذب سایر رنگینه‌های کاتیونی باید بهینه‌سازی شود. با توجه به نتایج تجربی، نمونه‌های سنتز شده قابلیت پاسخ‌دهی مطلوبی به تغییرات قدرت یونی محیط و جذب شایان توجه رنگینه کاتیونی سبز درخشان از خود نشان می‌دهند که این قابلیت، نمونه‌های اشاره شده را گزینه مناسبی برای استفاده در کشاورزی و تصفیه پساب‌های آلوده می‌کند.

مراجع

1. Yu C., Yun-fei L., Huan-lin T., and Hui-min T., Optimization of Synthesis Conditions and pH Sensitive Property Study of Carboxymethyl Chitosan-g-Poly(acrylic acid-co-dimethyldiallylammonium chlorohydride) Superabsorbent Polymer, *Carbohydr. Polym.*, **81**, 365-371, 2010.
2. Kabiri K., Omidian H., Zohuriaan-Mehr M.J., and Doroudiani S., Superabsorbent Hydrogel Composites and Nanocomposites: A Review, *Polym. Compos.*, **32**, 277-289, 2011.
3. Azizi S.N. and Mansour Lakouraj M., Synthesis and Swelling Behavior Optimization of Acrylic Superabsorbent Polymers for Medical, Pharmaceutical and Hygienic Applications, *J. Babol Univ. Med. Sci.*, **10**, 36-43, 2008.
4. Mirbaha H., Arbab S.H., and Nourpanah P., Stimuli Responsive Hydrogels and Polyacrylonitrile Gel Fibers, *J. Text. Sci. Technol.*, **2**, 81-96, 2012.
5. Pourjavadi A., Salimi H., and Kurdtabar M., Hydrolyzed Collagen-Based Hydrogel with Salt and pH-Responsiveness Properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, 2371-2379, 2007.
6. Chan S.W., Mirhosseini H., Saleena T.F., Ling T.C.H., and Tan C.H.P., Comparative Study on the Physicochemical Properties of k-Carrageenan Extracted from *Kappaphycus Alvarezii* (doty) doty ex Silva in Tawau, Sabah, Malaysia and Commercial k-Carrageenans, *Food Hydrocolloids*, **30**, 581-588, 2013.
7. Salimi F., Vafaie M., Razzaghi Kashani M., and Rafipoor M., Preparation of Composite Hydrogel Based on Polyacrylamide and the Effect of Kaolinite on Its Properties in the Reservoir Conditions, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **2**, 87-95, 2009.
8. Aldabahi A. and Panhuis M., Electrical and Mechanical Characteristics of Bucky Papers and Evaporative Cast Films Prepared Using Single and Multi-walled Carbon Nanotubes and the Biopolymer Carrageenan, *Carbon*, **50**, 1197-1208, 2012.
9. Yuan-Li H., Chen-Chi M., Siu-Ming Y., Chia-Yi C., Hsu-Chiang K., Chin-Lung A.C., and Sheng-Yen W., Effect of Maleic An-

زمان تماس محلول رنگینه سبز درخشان با جاذب بر مقدار جذب، محلول‌های مزبور شامل هیدروژل پایه و نانوکامپوزیت هیدروژلی با نسبت ۵٪ وزنی نانولوله کربن در فاصله‌های زمانی ۱۰ min تا ۶۰ min ارزیابی شد (شکل ۱۲). نتایج نشان می‌دهد، مقدار جذب رنگینه با افزایش زمان تماس افزایش می‌یابد. پس از گذشت ۵۰ min از زمان تماس و رسیدن به تعادل، جذب رنگینه تقریباً ثابت می‌ماند.

نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، هیدروژل و نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی نوینی از هوموپلیمر شدن پیوندی مونومرهای آکریل آمید و مالئیک انیدرید روی پیکره پلی ساکارید کاپا-کاراگینان با استفاده از آغازگر آمونیوم پرسولفات و شبکه‌ساز متیلن بیس آکریل آمید در مجاورت نانولوله‌های کربن چنددیواره تهیه شد. افزودن نانولوله کربن به هیدروژل پایه به تشکیل نانوکامپوزیت‌هایی منجر می‌شود که نسبت به هیدروژل بدون نانولوله کربنی پایداری گرمایی و قابلیت نگه‌داری آب بیشتر دارد و از تورم مناسب‌تری در محلول‌های نمکی برخوردارند. سرعت جذب و مقدار تورم تعادلی در آب مقطر برای نانوکامپوزیت‌های هیدروژل حاصل در بیشتر موارد کمتر از هیدروژل پایه است. دلیل

- hydride Modified MWCNTs on the Morphology and Dynamic Mechanical Properties of Its PMMA Composites, *Mater. Chem. Phys.*, **129**, 1214- 1220, 2011.
10. Buchholz F.L. and Peppas N.A., *Superabsorbent Polymers Science and Technology*, ACS Symposium Series 573, American Chemical Society, Washington, DC, **34**, 35, 92-97, 99-111, 1994.
 11. Po R., Water-Absorbent Polymers: A Patent Survey, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **34**, 607-662, 1994.
 12. Kobiraj R., Gupta N., Atul Kumar K., and Chattopadhyaya M.C., Determination of Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Parameters for the Adsorption of Brilliant Green Dye from Aqueous Solutions onto Eggshell Powder, *Indian J. Chem. Technol.*, **19**, 26-31, 2012.
 13. Shirsath S.R., Patil A.P., Naik J.P., Gogate P.R., and Sonawane S.H., Removal of Brilliant Green from Wastewater Using Conventional and Ultrasonically Prepared Poly(acrylic acid) Hydrogel Loaded with Kaolin Clay: A Comparative Study, *Ultrason. Sonochem.*, **20**, 914-923, 2013.
 14. Chatterjee S., Lee Min W., and Woo Seung H., Adsorption of Congo Red by Chitosan Hydrogel Beads Impregnated with Carbon Nanotubes, *Bioresour. Technol.*, **101**, 1800-1806, 2010.
 15. Panica V.V. and Velickovic J.S., Removal of Model Cationic Dye by Adsorption onto Poly(methacrylic acid)/Zeolite Hydrogel Composites: Kinetics, Equilibrium Study and Image Analysis, *Sep. Purif. Technol.*, **122**, 384-394, 2014.
 16. Bagheri Marandi G. and Mahmoodpoor Sharbian L., Alginate-Based Hydrogel Nanocomposites Made by Carbon Nanotubes and Acrylamide/Itaconic Acid as Co-monomers, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **5**, 413-423, 2012.
 17. Li H., Wang D.Q., Liu B.L., and Gao L.Z., Synthesis of a Novel Gelatin–Carbon Nanotubes Hybrid Hydrogel, *Colloid Surface B*, **33**, 85-88, 2004.
 18. Machadoa F.M., Bergmanna C.P., Fernandesb T.H.M., Limab E.C., Royerb B., Calveteb T., and Faganc S.B., Adsorption of Reactive Red M-2BE Dye from Water Solutions by Multi-Walled Carbon Nanotubes and Activated Carbon, *J. Hazard. Mater.*, **192**, 1122-1131, 2011.
 19. 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.
 20. Karuppasamy A., Muthirulan P., and Meenakshi Sundaram M., Adsorption Kinetics and Dynamics of Brilliant Green Dye on Various Low Cost Adsorbents: A Comparative Study, *J. Chem. Pharm. Res.*, **4**, 5101-5110, 2012.
 21. Es'haghia Z., Ahmadi M., Khooni K., and Heidari T., Determination of Brilliant Green from Fish Pond Water Using Carbon Nanotube Assisted Pseudo-stir Bar Solid/Liquid Microextraction Combined with UV–Vis Spectroscopy–Diode Array Detection, *Spectrochim. Acta A*, **79**, 603-607, 2011.
 22. Ghaedi M., Hossainian H., Montazerzohori M., Shokrollahi A., Shojaipour F., Soylak M., and Purkait M.K., A Novel Acorn Based Adsorbent for the Removal of Brilliant Green, *Desalination*, **281**, 226-233, 2011.
 23. Hedayati N., Najafi H., Khajeh M., and Bidaki S.M., Photo-oxidation of Disperse Dyes Wastewaters with Various Structures by UV/H₂O₂ Process, *J. Text. Sci. Technol.*, **3**, 167-173, 2012.