



**ไฮโดรเจลไคโตซาน/พอลิ(ไฮดรอกซีเอทิล เมทาไครเลต) :
การเตรียม สมบัติ และการใช้เป็นวัสดุดูดซับสีย้อมในน้ำทิ้ง
ChitosanPoly (Hydroxyethyl Methacrylate) Hydrogel : Preparation,
Properties and Application as Adsorbent for Dye Removal from Wastewater**

ปิยะพร ณ นองคาย, ศศิธร มั่นเจริญ และ ธนิดา ตระกูลสุจริตโชค*

Piyaporn Na Nongkhai, Sasithorn Muncharoen and Thanida Trakulsujaritchock*

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ประเทศไทย

Department of Chemistry, Faculty of Science, Burapha University, Thailand

Received : 6 June 2024, Received in revised form : 5 July 2024, Accepted : 8 July 2024

Available online : 17 July 2024

บทคัดย่อ

วัตถุประสงค์และที่มา : งานวิจัยนี้ต้องการพัฒนาไฮโดรเจลพอลิเมอร์สำหรับใช้เป็นวัสดุดูดซับเพื่อกำจัดสีย้อมจากแหล่งน้ำเนื่องจากสีย้อมถูกใช้ในปริมาณมากสำหรับอุตสาหกรรมการผลิตหลายประเภท เป็นสารมลพิษที่มักพบในแหล่งน้ำธรรมชาติ โครงสร้างโมเลกุลมีความเสถียร สลายตัวได้ยากในสิ่งแวดล้อม ดังนั้นสีย้อมปริมาณเพียงเล็กน้อยที่ปนเปื้อนในแหล่งน้ำก็สามารถส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมได้ในระยะยาว

วิธีดำเนินการวิจัย : ไฮโดรเจลพอลิเมอร์ผสมระหว่างไคโตซาน (CS) และพอลิไฮดรอกซีเอทิล เมทาไครเลต (PHEMA) ถูกเตรียมจากพอลิเมอร์เชิงเส้นแบบเรดิคัลของไฮดรอกซีเอทิล เมทาไครเลตมอนอเมอร์ ในสถานะของปฏิกิริยาซึ่งมีองค์ประกอบของไคโตซานที่เกิดการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลด้วยเจ็นพิน จากนั้นนำสารผสมของปฏิกิริยาไปขึ้นรูปเป็นเม็ดไฮโดรเจลทรงกลม แล้วนำไปดัดแปรทางเคมีด้วยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสให้มีหมู่ฟังก์ชันสำหรับใช้เป็นวัสดุดูดซับสีย้อมในน้ำทิ้ง

ผลการวิจัย : จากการวิเคราะห์ไฮโดรเจลที่พัฒนาขึ้นด้วยเทคนิค FTIR, SEM, ทดสอบการบวมในน้ำ ศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับโดยใช้เมทิลีนบลูเป็นสีย้อมต้นแบบ รวมทั้งศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับ พบว่า CS/PHEMA ไฮโดรเจลมีประสิทธิภาพในการกำจัดเมทิลีนบลูสูงสุดเท่ากับ 327 มิลลิกรัม/กรัม และสามารถดูดซับเมทิลีนบลูในสารละลายเข้มข้น 50 มิลลิกรัมต่อลิตรได้ถึง 99.5% ไอโซเทอร์มของการดูดซับสอดคล้องกับแบบจำลองของแลงเมียร์ เมื่อใช้ดูดซับแล้วสามารถชะสีย้อมออกจากเม็ดไฮโดรเจล แล้วนำกลับไปใช้ซ้ำได้โดยที่ประสิทธิภาพยังคงเดิม

สรุปผลการวิจัย : CS/PHEMA ไฮโดรเจลที่พัฒนาขึ้นในงานวิจัยนี้มีศักยภาพในการใช้เป็นดูดซับสีย้อมในน้ำทิ้ง และสามารถดูดซับซ้ำหลายครั้งได้เพื่อลดต้นทุนในการบำบัดน้ำได้

คำสำคัญ : ไฮโดรเจล ; ไคโตซาน ; พอลิ(ไฮดรอกซีเอทิล เมทาไครเลต) ; วัสดุดูดซับ ; การกำจัดสีย้อม



Abstract

Background and Objectives : This research aimed to develop polymeric hydrogel beads for use as dye removal absorbents. Dyes are widely used in various industries. They are one of the pollutants generally found in natural water resources. Due to their stability, dyes in natural water even at low concentrations can cause a serious and long-term impact on our environment.

Methodology : The development of hydrogel beads from a blend of chitosan (CS) and polyhydroxyethyl methacrylate (PHEMA) was achieved by radical polymerization of the hydroxyethyl methacrylate monomer in the reaction mixture containing covalent crosslinked chitosan. The obtained hydrogel beads were chemically modified by hydrolysis to produce functional groups suitable for the application of dye removal from wastewater.

Main Results : The modified hydrogel beads were characterized by FTIR, SEM, swelling test, and adsorption capacity using methylene blue as a model dye. Factors affecting the removal efficiency, blend composition, contact time, solution pH and initial dye concentration were also investigated. The CS-PHEMA hydrogel was effectively capable of methylene blue removal with a maximum adsorption capacity of 327 mg/g. The efficiency of 99.5% was obtained when they were used as absorbent in a 50 ppm MB solution. An investigation on adsorption isotherms was also carried out and it was found that the adsorption fitted well with the Langmuir equation. The MB absorbed hydrogel could be regenerated and reused with no significant loss in adsorption capacity.

Conclusions : The obtained results confirmed that the CS/PHEMA hydrogels developed in this work possessed strong potential for the application of dye removal. They can also be used with repeated adsorption-desorption cycles and with the benefit of lower operation costs.

Keywords : hydrogel ; chitosan ; poly(hydroxyethyl methacrylate) ; adsorbent ; dye removal

*Corresponding author E-mail : thanida@buu.ac.th

บทนำ

ประเทศไทยมีการพัฒนาด้านอุตสาหกรรมอย่างรวดเร็ว จึงเป็นหนึ่งในสาเหตุสำคัญที่ก่อให้เกิดมลพิษและผลกระทบต่อด้านมลภาวะในสิ่งแวดล้อม โดยเฉพาะอย่างยิ่งในแหล่งน้ำธรรมชาติ เนื่องจากภาคอุตสาหกรรมจำเป็นต้องใช้น้ำในกระบวนการผลิต ส่งผลให้มีสารมลพิษตกค้างอยู่ในน้ำทิ้งที่ถูกปล่อยสู่แหล่งน้ำ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในอุตสาหกรรมสิ่งทอที่จำเป็นต้องใช้สีย้อม (dye) แม้ว่าสีประเภทนี้จะมีความเป็นพิษในระดับต่ำแต่สีย้อมส่วนมากที่ใช้ในอุตสาหกรรมมีความเสถียรแทบไม่เกิดการสลายตัวในสิ่งแวดล้อม และเป็นสารที่มีสีเข้ม ดังนั้นสีย้อมที่ถูกปล่อยลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาติแม้ในปริมาณ

เพียงเล็กน้อยก็ส่งผลกระทบยาวต่อสิ่งแวดล้อม ห่วงโซ่อาหาร รวมทั้งการดำรงชีวิตของสิ่งมีชีวิตในน้ำและบริเวณรอบแหล่งน้ำนั้น (Al-Gheethi *et al.*, 2022 ; Kubra *et al.*, 2021) กระบวนการกำจัดสีย้อมจากน้ำมีหลายวิธี เช่น การกรองด้วยเมมเบรน หรือ การออกซิเดชันแบบผันกลับ ซึ่งกระบวนการเหล่านี้ต้องใช้อุปกรณ์เฉพาะและมีค่าใช้จ่ายในการดำเนินงานค่อนข้างสูง ส่วนการตกตะกอนโดยใช้สารเคมีก็ทำให้เกิดสลัดจ์ (sludge) ในปริมาณมากและต้องแยกสารมลพิษออกไปกำจัดต่อ กระบวนการดูดซับจึงเป็นทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจ เนื่องจากขั้นตอนการบำบัดไม่ยุ่งยาก ไม่ต้องติดตั้งอุปกรณ์ที่ซับซ้อน โดยเฉพาะถ้าพัฒนาวัสดุดูดซับให้สามารถนำกลับมาใช้ซ้ำก็จะช่วยลดต้นทุนของกระบวนการบำบัดซึ่งเป็นประโยชน์อย่างมาก (Katheresan *et al.*, 2018,) จากการค้นคว้าพบว่ามีการวิจัยเกี่ยวกับการพัฒนาวัสดุดูดซับหลายชนิด เช่น คอมโพสิตของไคโตซานผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และถ่านกัมมันต์ (Gajera *et al.*, 2022) คอมโพสิตไฮโดรเจลของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์และเซลลูโลส (Sarkhel *et al.*, 2023) และคอมโพสิตไฮโดรเจลของแอลจินेट (Kasbaji *et al.*, 2023) เป็นต้น

งานวิจัยนี้จึงมุ่งพัฒนาไฮโดรเจลพอลิเมอร์สำหรับใช้เป็นวัสดุดูดซับสีย้อมจากน้ำทิ้ง ด้วยเทคนิคการเตรียมพอลิเมอร์ผสมแบบอินเทอร์เพนเนตรึงพอลิเมอร์เน็ตเวิร์ค (interpenetration polymer networks, IPNs) ระหว่างไคโตซาน (CS) และพอลิไฮดรอกซีเอทิล เมทาไครเลต (PHEMA) โดยไคโตซานไฮโดรเจลพอลิเมอร์ถูกทำให้เกิดปฏิกิริยาเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลจากนั้นนำไปผสมกับไฮดรอกซีเอทิล เมทาไครเลตมอนอเมอร์แล้วทำให้เกิดพอลิเมอร์เซชันด้วยกลไกแบบฟรีแรดิคัล เทคนิคการเตรียมพอลิเมอร์ผสมแบบ IPNs นี้มีลักษณะน่าสนใจหลายประการเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ผสมชนิดอื่น อาทิ สามารถทำให้เกิดการผสมของพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างแบบร่างตาข่ายจากการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลในระดับที่เกิดการผสมเป็นเนื้อเดียวกัน (homogeneous mixing) โดยไม่เกิดการแยกเฟส (phase separation) หรือ เกิดการแยกเฟสเล็กน้อย นอกจากนี้ข้อดีของการเตรียมพอลิเมอร์ผสมนี้ คือ สามารถปรับสมบัติทางกายภาพของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ขึ้นได้โดยการปรับอัตราส่วนของไฮโดรเจลพอลิเมอร์ที่เป็นองค์ประกอบ หรือ การปรับสภาวะที่ใช้ในพอลิเมอร์เซชันและปฏิกิริยาเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุล (Rahmatpour *et al.*, 2022; Thanardna *et al.*, 2022; Ayon *et al.*, 2024) สารละลายของพอลิเมอร์ผสม CS/PHEMA IPNs หลังเกิดปฏิกิริยาแล้วถูกนำไปขึ้นรูปเป็นเม็ดไฮโดรเจลทรงกลม นำไปดัดแปรโครงสร้างด้วยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสให้มีหมู่ฟังก์ชันที่เหมาะสมสำหรับการดูดซับ วิเคราะห์สมบัติและประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อม ศึกษากระบวนการละลายที่ใช้สีย้อมออกจากไฮโดรเจลให้สามารถนำกลับมาใช้ซ้ำโดยที่ประสิทธิภาพการดูดซับคงเดิม เพื่อใช้เป็นวัสดุดูดซับกำจัดสีย้อมออกจากน้ำทิ้งอย่างมีประสิทธิภาพ

วิธีดำเนินการวิจัย

1. การเตรียมเม็ดไฮโดรเจลไคโตซาน/พอลิ(ไฮดรอกซีเอทิล เมทาไครเลต)

เตรียมสารละลาย 2%w/v ไคโตซานด้วย 2%v/v กรดแอสติก ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เติมนิโคติน (สารเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลของไคโตซาน) ในปริมาณ 0.5% โดยน้ำหนักของไคโตซาน ปั่นกวนและให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 10 นาที เติมนิโคตินเปอร์ออกไซด์โซเดียมเพอร์ออกไซด์โซเดียม (สารริเริ่มปฏิกิริยาพอลิเมอร์เซชัน) ในปริมาณ 2% เทียบกับน้ำหนักของไฮดรอกซีเอทิล เมทาไครเลตมอนอเมอร์ ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 50

องศาเซลเซียส 20 นาที่ เพื่อให้สารเริ่มแตกตัวเป็นอนุโมลอิสระ จากนั้นเติมไฮดรอกซีเอทิล เมทาไครเลตมอนอเมอร์ 50, 100 และ 150% w/w (เทียบกับไคโตซาน) ปลอຍให้พอลิเมอร์เซชันดำเนินไปเป็นเวลา 45 นาที่ ลดอุณหภูมิลงที่ 30 องศาเซลเซียส แล้วนำสารผสมของปฏิกิริยาหยดลงในสารละลายผสมระหว่าง 3% โซเดียมไตรฟอสเฟตและ 1% สเปน 80 (อัตราส่วน โดยปริมาตร 100:1) โดยใช้กระบอกฉีดขนาด 50 มิลลิลิตร จะได้เม็ดไฮโดรเจลทรงกลมของพอลิเมอร์ผสมแบบอินเทอร์เพนิเทรทิงพอลิเมอร์เน็ตเวิร์คของไคโตซาน/พอลิไฮดรอกซีเอทิล เมทาไครเลต (CS/PHEMA IPNs) ปลอຍให้เม็ดไฮโดรเจลเกิดการคงรูปในสารละลายเป็นเวลา 30 นาที่ ล้างด้วยน้ำกลั่น 3 ครั้ง จะได้เม็ดไฮโดรเจล CS-0.5H, CS-1.0H และ CS-1.5H ที่มีอัตราส่วนระหว่างไคโตซาน/พอลิไฮดรอกซีเอทิล เมทาไครเลต) เท่ากับ 1/0.5, 1/1 และ 1/1.5 ตามลำดับ

2. การดัดแปรผิวหน้าของไฮโดรเจลด้วยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส

นำเม็ดไฮโดรเจลผสมกับสารละลาย 5M โซเดียมไฮดรอกไซด์ ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง แยกเม็ดไฮโดรเจลออกจากสารละลาย ล้างด้วยน้ำกลั่น จนน้ำล้างมีค่า pH เป็นกลาง ล้างด้วยเมทานอลอีก 3 ครั้ง นำไปอบที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จะได้ไฮโดรเจล CS-0.5hH, CS-1.0hH และ CS-1.5hH ที่ผ่านการดัดแปรผิวหน้าและมีอัตราส่วนของ CS/PHEMA เท่ากับ 1/0.5, 1/1 และ 1/1.5 ตามลำดับ

3. การวิเคราะห์สมบัติของไฮโดรเจลพอลิเมอร์ผสม

3.1 วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของไฮโดรเจลด้วยเทคนิค ATR-FTIR

(Attenuated total reflectance-Fourier transform infrared spectroscopy)

วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของตัวอย่างไฮโดรเจลก่อนและหลังการดัดแปรผิวหน้าด้วยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ด้วยเทคนิค ATR-FTIR ที่ช่วงเลขคลื่น 400-4000 cm^{-1}

3.2 ทดสอบการบวมตัว (Swelling test)

ซึ่งตัวอย่างไฮโดรเจลด้วยเครื่องชั่งละเอียดประมาณ 0.050 กรัม บันทึกน้ำหนักเป็นน้ำหนักเริ่มต้น (M_1) นำมาทดสอบการบวมตัวด้วยน้ำกลั่น 10 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิห้องในช่วงเวลาที่กำหนด กรองไฮโดรเจลออกจากน้ำกลั่นและบันทึกน้ำหนักของเม็ดพอลิเมอร์ (M_2) หลังบวมตัว จากนั้นคำนวณ %Swelling ดังสมการที่ (1)

$$\% \text{Swelling} = [(M_2 - M_1)/M_1] \times 100 \quad (1)$$

เมื่อ M_1 = น้ำหนักไฮโดรเจลเริ่มต้น (g) และ M_2 = น้ำหนักไฮโดรเจลหลังบวมตัวในน้ำกลั่น (g)

3.3 วิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

นำตัวอย่างเม็ดไฮโดรเจลที่ผ่านการอบแห้งติดบนแท่นวางตัวอย่าง จากนั้นเคลือบผิวหน้าตัวอย่างด้วยทอง ก่อนนำไปถ่ายภาพ SEM ที่กำลังขยายสูงเพื่อวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิว

3.4 วิเคราะห์ประสิทธิภาพการดูดซับเมทิลีนบลู และการนำไฮโดรเจลกลับมาใช้ซ้ำ

ใช้เทคนิค UV-visible spectrophotometry เพื่อวิเคราะห์ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูซึ่งใช้เป็นต้นแบบของสีย้อมในน้ำทิ้ง และศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อการดูดซับ ได้แก่ อัตราส่วนของคูปอลิเมอร์ ระยะเวลา ค่า pH ของสารละลาย และความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายเมทิลีนบลู โดยนำเม็ดไฮโดรเจลที่รู้น้ำหนักแน่นอน 0.100X กรัม ใส่ลงในสารละลายสีย้อมปริมาตร 10 มิลลิลิตร ปล่อยให้เกิดการดูดซับตามระยะเวลาที่ต้องการศึกษา จากนั้นนำสารละลายเมทิลีนบลูหลังการดูดซับไปวิเคราะห์ค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 664 นาโนเมตร เพื่อวิเคราะห์ปริมาณการดูดซับ (q) ของไฮโดรเจลพอลิเมอร์ ดังสมการที่ (2)

$$q = [(C_0 - C_e) \times V] / m \quad (2)$$

เมื่อ q คือ ปริมาณการดูดซับเมทิลีนบลู (mg/g), C_0 คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายเมทิลีนบลู (mg/L), C_e คือ ความเข้มข้นหลังการดูดซับ (mg/L), V คือ ปริมาตรของสารละลายเมทิลีนบลู (L) และ m คือ น้ำหนักของไฮโดรเจล (g)

ศึกษาประสิทธิภาพการชะเมทิลีนบลูออกจากไฮโดรเจลเพื่อนำกลับมาใช้ซ้ำ โดยนำไฮโดรเจลที่ใช้ดูดซับแล้วมาแช่ในตัวทำละลายปริมาตร 50 มิลลิลิตร ระยะเวลาการชะสีย้อม (0-60 นาที) ตัวทำละลายที่ใช้ศึกษาประสิทธิภาพการชะเมทิลีนบลูคือ เมทานอล (MeOH), สารละลาย 5% โพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl) และสารละลายผสมระหว่างเมทานอล/โพแทสเซียมคลอไรด์ที่อัตราส่วนโดยปริมาตร 75MeOH/25KCl, 50MeOH/50KCl และ 25MeOH/75KCl

ผลการวิจัย

1. การเตรียมเม็ดไฮโดรเจลพอลิเมอร์ผสมไคโตซานและพอลิไฮดรอกซีเอทิล เมทาไครเลต

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างการเตรียมเม็ดไฮโดรเจลพอลิเมอร์ผสม CS-PHEMA IPNS แสดงดัง Figure 1 โดยไคโตซาน (CS) ถูกทำให้เกิดโครงสร้างแบบร่างแห (crosslinked structure) ผ่านการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลด้วยเจนิพิน (Panchal, et al., 2022) ในขณะที่ไฮดรอกซีเอทิล เมทาไครเลตมอนอเมอร์ (HEMA) เกิดพอลิเมอร์เชนด้วยกลไกแบบฟรีแรดิคัล จากนั้นนำสารละลายพอลิเมอร์ผสมหลังเกิดปฏิกิริยามาขึ้นรูปเป็นเม็ดไฮโดรเจลทรงกลม โดยหยดลงในสารละลายผสมระหว่างสเปน 80 และไฮเดียมไทรพอลฟอสเฟต นำไฮโดรเจลไปดัดแปรผิวหน้าด้วยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสให้ได้หมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิเลต ($-\text{COO}^-$) ในโครงสร้างโมเลกุลของพอลิไฮดรอกซีเอทิล เมทาไครเลต (PHEMA) เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับเมทิลีนบลูซึ่งเป็นสีย้อมประจุบวก

2. สมบัติของไฮโดรเจลพอลิเมอร์ผสมไคโตซานและพอลิไฮดรอกซีเอทิล เมทาไครเลต

2.1 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชัน

ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของตัวอย่างไคโตซาน และไฮโดรเจลพอลิเมอร์ผสมก่อนและหลังการดัดแปรผิวหน้าด้วยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสแสดงดัง Figure 2 เมื่อเปรียบเทียบระหว่างสเปกตรัมของไคโตซานและไฮโดรเจลพอลิเมอร์ผสม (Figure 2(A)) พบว่าไฮโดรเจลพอลิเมอร์ผสม CS-0.5H, CS-1.0H และ CS-1.5H แสดงพีคของ C=O stretching จากหมู่

ฟังก์ชันของพอลิไฮดรอกซีเอทิล เมทาไครเลต ที่เลขคลื่น 1750 cm^{-1} (Tasdelen, 2023) การเพิ่มปริมาณองค์ประกอบของ PHEMA ในไฮโดรเจลพอลิเมอร์ผสมมีผลให้ความสูงของพีก C=O เพิ่มขึ้น เมื่อตัดแปรมีหน้าไฮโดรเจลพอลิเมอร์ด้วยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสพบการเปลี่ยนแปลงของ FTIR สเปกตรัมดังแสดงใน Figure 2(B) พีกของหมู่ฟังก์ชัน C=O ในโครงสร้าง PHEMA ของตัวอย่าง CS-0.5hH หายไป และปรากฏพีกใหม่ของหมู่ COO^- ที่เลขคลื่นในช่วง 1588 cm^{-1} แต่สำหรับไฮโดรเจล CS-1.0hH และ CS-1.5hH ซึ่งมีปริมาณ PHEMA มากขึ้น ยังพบพีกของหมู่ C=O แต่ความเข้มของสัญญาณลดลง ทั้งนี้เนื่องจากหมู่ฟังก์ชัน C=O ใน PHEMA ไม่ได้ถูกตัดแปรมและเปลี่ยนเป็นหมู่คาร์บอกซิเลตทั้งหมด

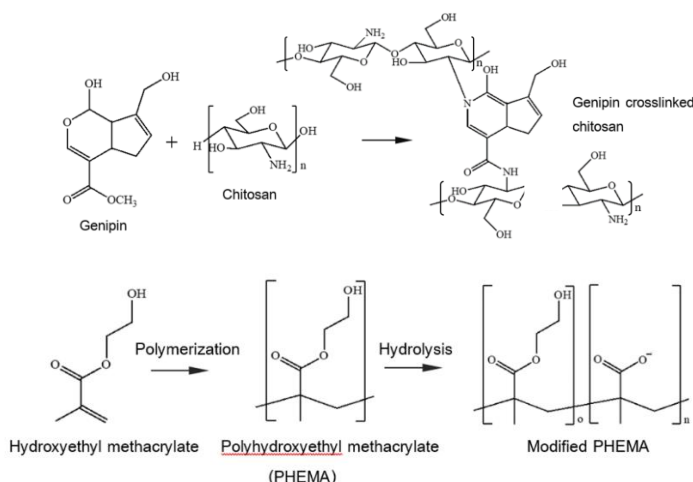


Figure 1 Reactions of chitosan crosslinking and PHEMA modification in the preparation of CS-PHEMA IPNs

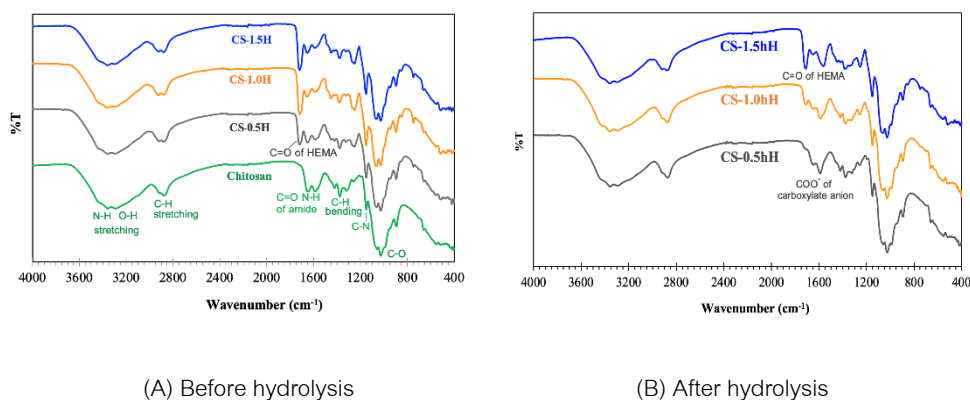


Figure 2 FTIR-spectra of the CS-PHEMA hydrogels before and after hydrolysis.

2.2 ผลการทดสอบการบวมตัวของไฮโดรเจล

จากผลการทดสอบการบวมตัวในน้ำกลั่นของไฮโดรเจลพอลิเมอร์ผสมที่ช่วงเวลาต่าง ๆ (Figure 3) พบว่าตัวอย่าง CS-0.5H, CS-1.0H และ CS-1.5H มีค่าร้อยละการบวมตัวสูงสุดเท่ากับ 97, 112 และ 140 ตามลำดับ ไฮโดรเจลมีแนวโน้ม

การบวมตัวสูงขึ้นเมื่อเพิ่มองค์ประกอบของ PHEMA ส่วนไฮโดรเจลที่ผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสแสดงค่าร้อยละการบวมตัวเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ PHEMA อย่างชัดเจน ร้อยละการบวมตัวสูงสุดของไฮโดรเจล CS-0.5hH, CS-1.0hH และ CS-1.5hH มีค่าเท่ากับ 110, 292 และ 630 ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องจากการเกิดหมู่ COO^- ในโครงสร้างของ PHEMA ซึ่งมีประจุลบและเกิดการผลักกันของสายโซ่โมเลกุล ทำให้โมเลกุลของน้ำแทรกเข้าไประหว่างโครงสร้างโมเลกุลของไฮโดรเจลได้มากขึ้น

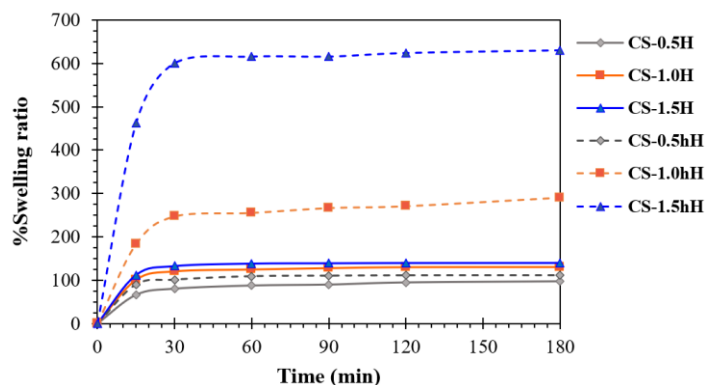


Figure 3 Swelling profiles of the CS-PHEMA hydrogels before and after hydrolysis.

2.3 ผลการวิเคราะห์ลักษณะผิวหน้าของไฮโดรเจล

ภาพถ่าย SEM (Figure 4(A)) แสดงสัณฐานวิทยาของตัวอย่าง CS-1.5hH หลังปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส พบว่าไฮโดรเจลมีลักษณะทรงกลม ภาพถ่ายที่กัลังขยายสูง 2,000 เท่า (Figure 4(B)) แสดงให้เห็นว่าบริเวณผิวหน้ามีลักษณะขรุขระ และภาพถ่ายที่ผิวหน้าตัดขวาง (Figure 4(C) และ D) แสดงให้เห็นว่าภายในเม็ดไม่มีรูพรุน ไม่พบการแยกเฟสของไฮโปพอลิเมอร์

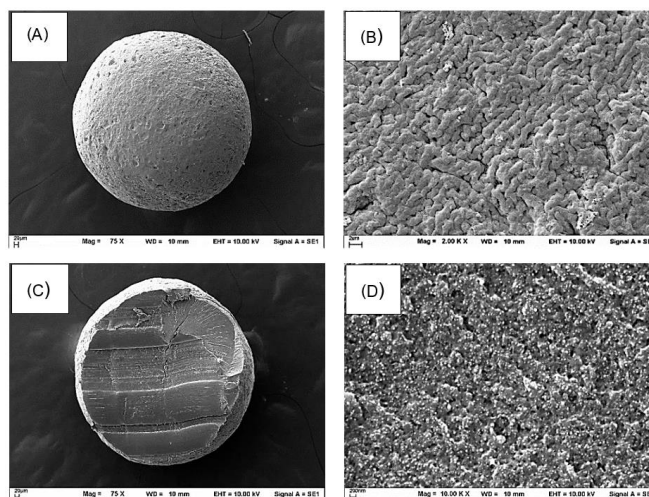


Figure 4 SEM micrographs of the CS-1.5hH hydrogels: (A) spherical bead, (B) surface of the bead, (C) cross sectioned bead and (D) inside of the bead.

3. ผลการวิเคราะห์ประสิทธิภาพการดูดซับของไฮโดรเจล

ในงานวิจัยได้ศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับเมทิลีนบลูในน้ำของตัวอย่างไฮโดรเจลไคโตซานไฮมพอลิเมอร์ (CS) และไฮโดรเจลพอลิเมอร์ผสมที่ผ่านการดัดแปรผิวหน้า (CS-0.5hH, CS-1.0hH และ CS-1.5hH) โดยนำไฮโดรเจลหนัก 0.100 กรัม (รูปร่างที่แน่นอน) แช่ในสารละลายเมทิลีนบลูเข้มข้น 50 มิลลิกรัม/ลิตร ปริมาตร 10 มิลลิลิตร ระยะเวลาการดูดซับ 2 ชั่วโมง พบว่าไฮโดรเจลพอลิเมอร์ผสมมีประสิทธิภาพในการดูดซับสีเข้มสูงกว่า CS ไฮมพอลิเมอร์ และค่าร้อยละการดูดซับเพิ่มขึ้นเมื่อไฮโดรเจลมีองค์ประกอบของ PHEMA มากขึ้น ดังแสดงใน Figure 5(A) โดยตัวอย่าง CS-0.5hH, CS-1.0hH และ CS-1.5hH มีค่าร้อยละการกำจัดสีเข้มเท่ากับ 87.86, 98.77 และ 99.51 ตามลำดับ Figure 5(B) แสดงอิทธิพลของเวลาที่มีต่อประสิทธิภาพการดูดซับสีเข้มออกจากสารละลายเมทิลีนบลูในระหว่างการดูดซับเป็นเวลา 120 นาที พบว่าอัตราการดูดซับสีเข้มในช่วง 30 นาทีแรกเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว และเริ่มเข้าสู่สมดุลภายในเวลาประมาณ 60 นาที ปริมาณการดูดซับเมทิลีนบลูสูงขึ้นเมื่อเพิ่มระยะเวลาการดูดซับ และเมื่อเพิ่มปริมาณองค์ประกอบของ PHEMA จึงเลือกไฮโดรเจล CS-1.5hP มาศึกษาในขั้นต่อไป

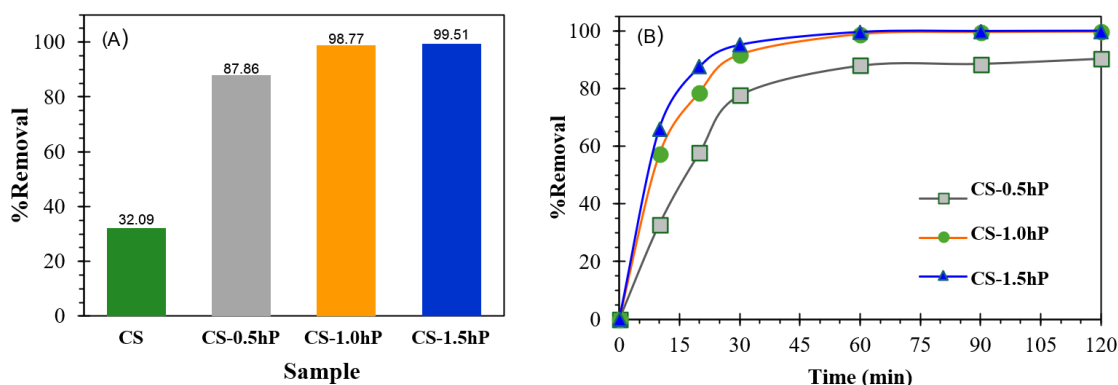


Figure 5 Adsorption capacity of the chemically modified CS/PHEMA hydrogels: (A) effect of hydrogel composition and (B) effect of adsorption time

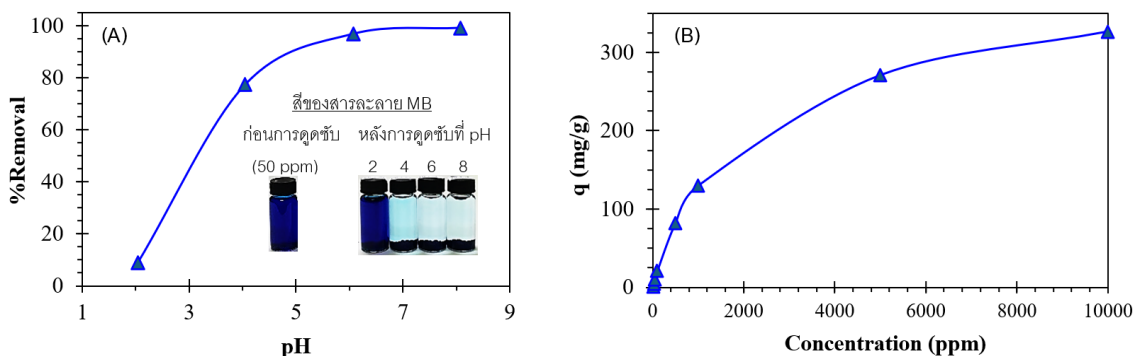


Figure 6 Methylene blue adsorption capacity of the CS-1.5hH: (A) effect of solution pH and (B) effect of solution concentration

Figure 6(A) แสดงผลการศึกษาอิทธิพลของ pH ของสารละลายที่มีต่อประสิทธิภาพการดูดซับสีของไฮโดรเจล CS-1.5hH จากสารละลายเมทิลีนบลูเข้มข้น 50 มิลลิกรัม/ลิตร ปริมาตร 10 มิลลิลิตร ที่ถูกปรับ pH ให้มีค่าเท่ากับ 2, 4, 6 และ 8 ที่ระยะเวลาการดูดซับ 1 ชั่วโมง พบว่าประสิทธิภาพในการกำจัดสีออกจกสารละลายเพิ่มขึ้นเมื่อค่า pH สูงขึ้น เนื่องจากในสารละลายที่มีสภาวะเป็นกรดหมู่คาร์บอกซิเลต (COO⁻) ในโครงสร้างของพอลิเมอร์เกิดอันตรกิริยากับโปรตอน (H⁺) และเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของหมู่ COOH ที่เป็นกลาง ทำให้อันตรกิริยาระหว่างหมู่ฟังก์ชันของเม็ดพอลิเมอร์กับสีย้อมเกิดได้น้อยลง ผลการศึกษาปริมาณการดูดซับเมทิลีนบลูของไฮโดรเจล CS-1.5hH ในสารละลายสีความเข้มข้นต่างๆ (25-10,000 มิลลิกรัม/ลิตร) ที่ระยะเวลาการดูดซับ 1 ชั่วโมง พบว่าเมื่อความเข้มข้นของสารละลายสีเพิ่มมากขึ้น การดูดซับมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น และปริมาณการดูดซับสูงสุดเท่ากับ 327 มิลลิกรัม/กรัม แสดงดัง Figure 6(B)

เมื่อวิเคราะห์การดูดซับเมทิลีนบลูของไฮโดรเจล CS-1.5hH ในสารละลายความเข้มข้นต่างๆ ด้วยไอโซเทอร์มการดูดซับของแลงเมียร์ (Langmuir) และฟรอนด์ลิช (Freundlich) โดยแบบจำลองของแลงเมียร์มีสมมติฐานว่าการดูดซับบนผิววัสดุเป็นแบบชั้นเดียว (monolayer) การดูดซับและกลไกการดูดซับบนผิวของวัสดุแต่ละบริเวณมีลักษณะเหมือนกัน (homogeneous) ส่วนแบบจำลองของฟรอนด์ลิชมีสมมติฐานว่าการดูดซับบนผิววัสดุแต่ละตำแหน่งอาจเกิดขึ้นในลักษณะที่ต่างกัน (heterogeneous) และการดูดซับเป็นแบบหลายชั้น (multilayer) (Duman *et al.*, 2020; Salunkhe & Schuman, 2021) สมการของไอโซเทอร์มการดูดซับแบบแลงเมียร์เขียนได้ดังสมการที่ (3)

$$q_e = K_L C_e / (1 + b_L C_e) \quad (3)$$

$$C_e / q_e = 1/K_L + (b_L / K_L) C_e \quad (4)$$

เมื่อ q_e คือ ปริมาณการดูดซับ (mg/g), C_e คือ ความเข้มข้นของการดูดซับ (mg/L), K_L คือ ค่าคงที่การดูดซับ (L/g) และ b_L คือ ค่าคงที่ของแลงเมียร์ (L/mg)

ไอโซเทอร์มการดูดซับแบบฟรอนด์ลิช (Freundlich) คือ

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (6)$$

เมื่อ q_e คือ ปริมาณการดูดซับ (mg/g), K_F คือ ค่าคงที่ของการดูดซับ (L/g) และ n คือ ค่าคงที่ของฟรอนด์ลิช

Table 1 Kinetic parameters for the release isotherms of methylene blue from hydrogels.

Langmuir constant			Freundlich constant		
b_L (L/mg)	K_L (L/g)	R^2	n	K_F (L/g)	R^2
0.01	0.58	0.9988	3.46	7.03	0.8788

ค่าคงที่การดูดซับของไฮโดรเจลที่วิเคราะห์ด้วยสมการดูดซับของแลงเมียร์และฟรุนดลิชแสดงดัง Table 1 เมื่อพิจารณาจากค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (correlation coefficient, R^2) พบว่าการดูดซับสอดคล้องกับไอโซเทอร์มของแลงเมียร์มากกว่าของฟรุนดลิช แสดงว่าการดูดซับที่เกิดบนผิวหน้าของเม็ดพอลิเมอร์ผสมเป็นแบบชั้นเดียว (monolayer) และอันตรกิริยาระหว่างตำแหน่งที่ว่างไวของเม็ดไฮโดรเจลพอลิเมอร์ผสมและสีย้อมมีลักษณะเดียวกันทั้งหมด

4. ผลการวิเคราะห์การนำไฮโดรเจลพอลิเมอร์กลับมาใช้ซ้ำ

จากการศึกษาอิทธิพลของเวลา และชนิดของสารละลายที่ใช้ชะสีย้อมออกจากไฮโดรเจลพอลิเมอร์ รวมทั้งประสิทธิภาพการดูดซับเมื่อนำกลับมาใช้ซ้ำ ได้ผลดังนี้

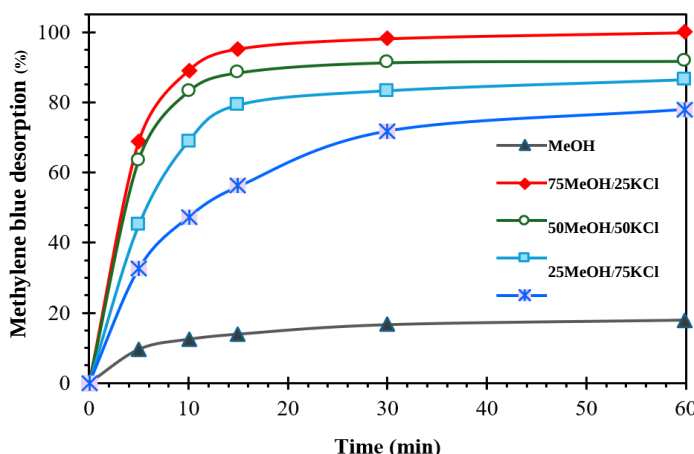


Figure 7 Desorption efficiency of methylene blue from the CS-1.5hH hydrogel by different solvents.

4.1 ชนิดของสารละลายและระยะเวลาที่มีต่อประสิทธิภาพการชะเมทิลีนบลูออกจากไฮโดรเจล

เมื่อนำเม็ดไฮโดรเจล CS-1.5hH ที่ถูกใช้ดูดซับเมทิลีนบลูแล้วมาชะด้วยตัวทำละลายต่างชนิด คือ เมทานอล (MeOH), 5% โพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl) และสารละลายผสมระหว่างเมทานอล/โพแทสเซียมคลอไรด์ที่อัตราส่วนโดยปริมาตร 75MeOH/25KCl, 50MeOH/50KCl และ 25MeOH/75KCl ปริมาตร 50 มิลลิลิตร และศึกษาระยะเวลาในการชะสีย้อม (0-60 นาที) ได้ผลการศึกษาดังแสดงใน Figure 7 ซึ่งพบว่าเมทานอลและโพแทสเซียมคลอไรด์มีประสิทธิภาพในการชะสีย้อมต่ำกว่าตัวทำละลายผสม และอัตราการชะสีย้อมออกจากไฮโดรเจลพอลิเมอร์มีแนวโน้มสูงขึ้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของเมทานอลในตัวทำละลายผสม ตัวทำละลายที่ชะเมทิลีนบลูได้ดีที่สุดคือ 75MeOH/25KCl เนื่องจากสภาพขั้วของเมทานอลที่สามารถทำลายอันตรกิริยาระหว่างสีย้อมและหมู่ฟังก์ชันของไฮโดรเจล ในขณะที่โพแทสเซียมไอออน (K^+) สามารถเกิดอันตรกิริยากับหมู่ COO^- บนโครงสร้างของพอลิเมอร์และเกิดการแทนที่ของโมเลกุลของสีย้อม สารละลายผสม 75MeOH/25KCl สามารถชะสีย้อมออกจากเม็ดไฮโดรเจลได้เกือบ 100% ภายในระยะเวลา 30 นาที

4.2 ประสิทธิภาพการดูดซับเมทิลีนบลูเมื่อนำไฮโดรเจลกลับมาใช้ซ้ำ

ผลการวิเคราะห์ประสิทธิภาพของเม็ดไฮโดรเจลที่ผ่านการใช้ดูดซับสีย้อมแล้วนำกลับมาใช้ซ้ำ โดยชะสีย้อมออกด้วยสารละลายผสม 75MeOH/25KCl จากนั้นนำไปใช้ดูดซับและชะซ้ำอีก 9 ครั้ง ได้ผลดังแสดงใน Figure 8(A) และภาพถ่ายเปรียบเทียบสีของสารละลายเมทิลีนบลูก่อนและหลังการดูดซับแสดงใน Figure 8(B) พบว่าสามารถนำไฮโดรเจลมาชะเมทิลีนบลูออกและใช้ซ้ำได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยประสิทธิภาพการชะสีย้อมทุกครั้งมีค่าสูงกว่าร้อยละ 98.5 หรือ สามารถชะสีย้อมที่ถูกดูดซับบนผิวหน้าของเม็ดไฮโดรเจลออกได้เกือบทั้งหมด ทำให้ประสิทธิภาพการดูดซับเปลี่ยนแปลงน้อยมากเมื่อใช้ซ้ำเป็นจำนวนถึงสิบครั้ง ภาพถ่ายด้วยกล้องดิจิทัลใน Figure 9(A) แสดงลักษณะทางกายภาพเม็ดไฮโดรเจล CS-1.5hH ก่อนและหลังใช้ดูดซับสีย้อมซ้ำจำนวนสิบครั้ง รวมทั้งภาพถ่ายกำลังขยายสูงจากเทคนิค SEM ใน Figure 9(B) แสดงให้เห็นว่าเม็ดไฮโดรเจลมีความคงรูป และลักษณะทางกายภาพใกล้เคียงกับลักษณะของไฮโดรเจลก่อนการใช้งาน

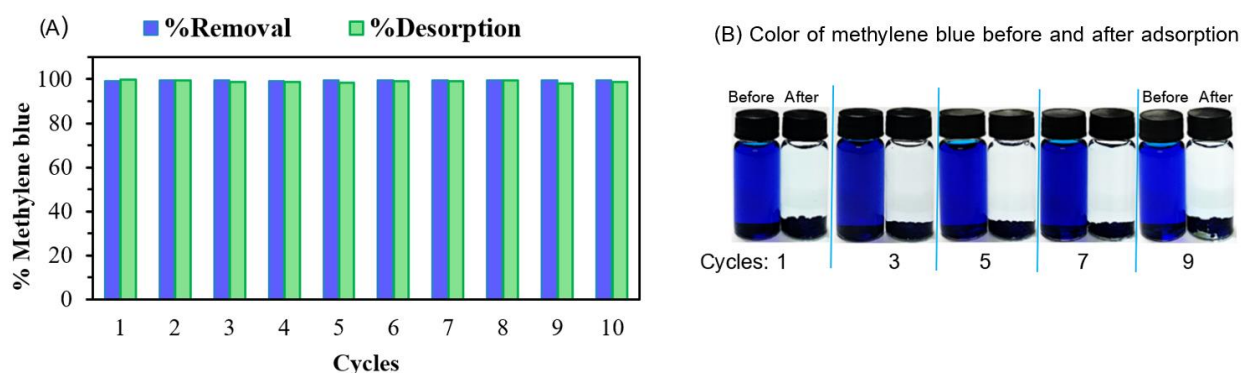


Figure 8 Repeated use of the CS-1.5hH hydrogel: (A) adsorption-desorption efficiency and (B) the color of solutions before and after removal of methylene blue at different use cycles



Figure 9 The CS-1.5hH hydrogel beads (A) digital photographs, scale in cm unit and (B) SEM micrograph after 10 cycles of adsorption-desorption

วิจารณ์ผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้เตรียมไฮโดรเจลพอลิเมอร์ผสม CS-PHEMA เพื่อใช้เป็นวัสดุดูดซับสีย้อม โดยมีเมทิลีนบลูเป็นสีย้อมต้นแบบในการวิเคราะห์ประสิทธิภาพการดูดซับ ไฮโดรเจลพอลิเมอร์สังเคราะห์จากพอลิไฮดรอกซีเอทิล เมทาไครเลตด้วยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบฟรีเรดิคัล และโคโตะซานโครงสร้างร่างแหที่เชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลด้วยพันธะโคเวเลนต์เพื่อให้ได้วัสดุดูดซับที่คงรูปและสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้ จากนั้นนำพอลิเมอร์ผสมมาขึ้นรูปเป็นเม็ดไฮโดรเจลทรงกลม แล้วดัดแปรผิวหน้าด้วยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสให้เกิดหมู่ฟังก์ชันบนผิวหน้าของไฮโดรเจลเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับเมทิลีนบลูซึ่งเป็นสีย้อมที่มีประจุบวก สามารถยืนยันความสำเร็จของการดัดแปรผิวหน้าจากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ATR-FTIR ซึ่งพบว่าความเข้มของพีคจากหมู่คาร์บอนิลลดลง และผลทดสอบการบวมตัวในน้ำของไฮโดรเจลที่มีค่าเพิ่มขึ้นเนื่องจากเกิดหมู่ COO^- ในโครงสร้างของ PHEMA ซึ่งมีประจุลบ และเกิดการผลักรันของสายโซ่พอลิเมอร์ทำให้โมเลกุลของน้ำแทรกเข้าไปในไฮโดรเจลได้มากขึ้น ค่าการบวมตัวในน้ำที่เพิ่มขึ้นนี้เป็นประโยชน์อย่างมากต่อการใช้เป็นวัสดุดูดซับ

เมื่อศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับของไฮโดรเจลที่มีอัตราส่วนของพอลิเมอร์ผสมต่างกัน (CS-0.5hH, CS-1.0hH และ CS-1.5hH) พบว่าตัวอย่าง CS-1.5hH ที่มีองค์ประกอบของพอลิไฮดรอกซีเอทิล เมทาไครเลตเป็น 1.5 เท่าของโคโตะซานสามารถดูดซับสีย้อมได้ในปริมาณสูงที่สุด โดยเม็ดไฮโดรเจล 0.100 กรัม สามารถดูดซับสีย้อมออกจากสารละลายเข้มข้น 50 มิลลิกรัม/ลิตร ปริมาตร 10 มิลลิลิตร ได้ถึงร้อยละ 99.5 ประสิทธิภาพดูดซับของไฮโดรเจลเพิ่มขึ้นในสภาวะที่มีค่า pH สูงขึ้นเนื่องจากในสารละลายที่มีสภาวะเป็นกรดหมู่ COO^- ในโครงสร้างของพอลิเมอร์จะเกิดอันตรกิริยากับโปรตอน (H^+) ทำให้อยู่ในรูปของหมู่ COOH ที่เป็นกลาง อันตรกิริยาระหว่างหมู่ฟังก์ชันของพอลิเมอร์กับสีย้อมจึงเกิดได้น้อยลง แต่ในสารละลายที่มีค่า pH สูงขึ้น โปรตอนในสารละลายลดน้อยลงหมู่ COO^- ซึ่งเกิดอันตรกิริยากับเมทิลีนบลูที่มีประจุบวกได้ดีมีปริมาณสูงขึ้น ส่งผลทำให้มีประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมดีขึ้น ผลการศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับเมทิลีนบลูของไฮโดรเจล CS-1.5hH ในสารละลายสีย้อมความเข้มข้นต่างกัน พบว่าปริมาณการดูดซับสูงสุดของไฮโดรเจลมีค่าเท่ากับ 327 มิลลิกรัม/กรัม เมื่อศึกษาไอโซเทอร์มของการดูดซับจากความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูและปริมาณการดูดซับ พบว่าการดูดซับสอดคล้องกับแลงเมียร์ไอโซเทอร์ม ซึ่งจะสามารถวิเคราะห์และทำนายประสิทธิภาพการดูดซับตามสมการของแลงเมียร์ได้ หากต้องการนำไฮโดรเจลไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุดูดซับต่อไป

นอกจากประสิทธิภาพการดูดซับแล้ว การนำวัสดุดูดซับกลับมาใช้ซ้ำก็เป็นสมบัติหนึ่งที่สำคัญในการลดต้นทุนของกระบวนการกำจัดมลพิษออกจากสิ่งแวดล้อม เม็ดไฮโดรเจล CS-1.5hH ที่ใช้ดูดซับเมทิลีนบลูแล้วสามารถนำมาชะเมทิลีนบลูออกแล้วใช้ดูดซับซ้ำได้อีก โดยชะด้วยสารละลายผสมระหว่างเมทานอลและโพแทสเซียมคลอไรด์ (75MeOH/25KCl) เนื่องจากสภาพขั้วที่สามารถทำลายอันตรกิริยาระหว่างสีย้อมและหมู่ฟังก์ชันของพอลิเมอร์ (Lapwanit *et al.*, 2018) จึงสามารถชะสีย้อมออกจากเม็ดไฮโดรเจลได้เกือบ 100% ในระยะเวลาอันสั้น และสามารถนำไฮโดรเจล กลับไปใช้ซ้ำได้อย่างน้อย 10 ครั้ง โดยที่ลักษณะทางกายภาพและประสิทธิภาพดูดซับของเม็ดไฮโดรเจลใกล้เคียงกับสมบัติของไฮโดรเจลเริ่มต้น



สรุปผลการวิจัย

ไฮโดรเจลพอลิเมอร์ผสมแบบอินเทอร์เพนิตเรทิงพอลิเมอร์เน็ตเวิร์กของไคโตซาน/พอลิไฮดรอกซีเอทิล เมทาไครเลต (CS/PHEMA IPNs) สามารถเตรียมได้จากพอลิเมอร์เซชันแบบเรดิคัลของไฮดรอกซีเอทิล เมทาไครเลตมอนอเมอร์ ในสภาวะที่เกิดปฏิกิริยาเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลของไคโตซาน แล้วนำสารผสมของปฏิกิริยาไปขึ้นรูปเป็นเม็ดไฮโดรเจลทรงกลม ก่อนนำไปทำการดัดแปรทางเคมีด้วยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเพื่อให้มีหมู่ฟังก์ชันสำหรับใช้เป็นวัสดุดูดซับสีย้อมในน้ำทิ้ง จากนั้นศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมของไฮโดรเจล นำไฮโดรเจลที่ผ่านการดูดซับแล้วมาชะสีย้อมออกเพื่อนำกลับมาใช้ซ้ำ ผลจากการศึกษาแสดงให้เห็นว่า CS/PHEMA IPNs สูตร CS-1.5hH ที่พัฒนาขึ้นมีศักยภาพในการใช้เป็นวัสดุดูดซับสีย้อม และสามารถลดต้นทุนของกระบวนการบำบัดน้ำทิ้งได้ด้วยการนำกลับมาใช้ซ้ำอย่างน้อยสิบครั้งโดยที่ประสิทธิภาพดูดซับของเม็ดไฮโดรเจลคงเดิม

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจากหน่วยบริการนวัตกรรมทางวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา (SIF-IN-38100005-67)

เอกสารอ้างอิง

- Al-Gheethi, A. A., Azhar, Q. M., Kumar, P. S., Yusuf, A. A., Al-Buriah, A. K., Mohamed, R. M. S. R., & Al-Shaibani, M. M. (2022). Sustainable approaches for removing Rhodamine B dye using agricultural waste adsorbents: A review. *Chemosphere*, 287, 132080.
- Ayon, M. A. G., Hoppenstedt, A. M., López, A. Z., Sarabia, J. B., Claverie, A. L., & Urías, M. A. G. (2024) Semi-interpenetrated polymer networks based on PHEMA and modified chitosan as a potential bactericide hydrogel for wound-healing. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2400018.
- Duman, O., Polat, T. G., Diker, C. O., & Tunc, S. (2020). Agar/K-carrageenan composite hydrogel adsorbent for the removal of Methylene Blue from water. *International journal of biological macromolecules*, 160, 823-835.
- Gajera, R., Patel, R. V., Yadav, A., & Labhasetwar, P. K. (2022). Adsorption of cationic and anionic dyes on photocatalytic flyash/TiO₂ modified chitosan biopolymer composite. *Journal of Water Process Engineering*, 49, 102993.



- Kasbaji, M., Mennani, M., Grimi, N., Oubenali, M., Mbarki, M., Zakhem, H. E., & Moubarik, A. (2023). Adsorption of cationic and anionic dyes onto coffee grounds cellulose/sodium alginate double-network hydrogel beads: Isotherm analysis and recyclability performance. *International journal of biological macromolecules*, 239, 124288.
- Katheresan, V., Kansedo, J., & Lau, S. Y. (2018). Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *Journal of environmental chemical engineering*, 6(4), 4676-4697.
- Kubra, K. T., Salman, M. S., & Hasan, M. N. (2021). Enhanced toxic dye removal from wastewater using biodegradable polymeric natural adsorbent. *Journal of Molecular Liquids*, 328, 115468.
- Lapwanit, S., Sooksimuang, T., & Trakulsujaritchok, T. (2018). Adsorptive removal of cationic methylene blue dye by kappa-carrageenan/poly(glycidyl methacrylate) hydrogel beads: preparation and characterization. *Journal of environmental chemical engineering*, 6(5), 6221-6230.
- Panchal, R., Mateti, T., Likhith, K., Rodrigues, F. C., & Thakur, G. (2022). Genipin cross-linked chitosan-PVA composite films: An investigation on the impact of cross-linking on accelerating wound healing. *Reactive and Functional Polymers*, 178, 105339.
- Rahmatpour, A., Soleimani, P., & Mirkani, A. (2022). Eco-friendly poly (vinyl alcohol)/partially hydrolyzed polyacrylamide/graphene oxide semi-IPN nanocomposite hydrogel as a reusable and efficient adsorbent of cationic dye methylene blue from water. *Reactive and Functional Polymers*, 175, 105290.
- Salunkhe, B., & Schuman, T. P. (2021). Super-adsorbent hydrogels for removal of methylene blue from aqueous solution: dye adsorption isotherms, kinetics, and thermodynamic properties. *Macromolecules*, 1(4), 256-275.
- Sarkhel, R., Ganguly, P., Das, P., Bhowal, A., & Sengupta, S. (2023). Synthesis of biodegradable PVA/cellulose polymer composites and their application in dye removal. *Environmental Quality Management*, 32(3), 313-323.
- Tasdelen, B. (2023). Synthesis, swelling, diffusion and cationic dye adsorption studies of semi-IPN sodium alginate/poly (HEMA-co-MA) hydrogels. *Chemistry Select*, 8(24), e202300707.



Thanardna, B., Tamura, H., & Furuike, T. (2022). Preparation, Characterization, and properties of chitosan-based semi-interpenetrating polymer networks and poly(2-hydroxyethyl methacrylate) structure. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 223(24), 2200282.