دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال یازدهم، شماره‌ی ۴۳
تابستان ۱۳۹۹، صفحات ۱۱-۱

مروری بر کاربردهای زیست محیطی هیدروژل‌های پلیمری و کامپوزیت‌های آن‌ها

سمانه خدادادی
گروه مهندسی شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

محراب فلاحی سامبران *
گروه مهندسی شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران
Email: Mehrab.fallahi@aut.ac.ir

چکیده

هیدروژل‌ها شبکه پلیمری آبدوست با ساختارهای سه بعدی و دارای اتصالات عرضی هستند که مقدار قابل توجهی آب جذب می‌کنند. اتصالات عرضی به دلیل پیوند فیزیکی یا شیمیایی شرایط عدم حلالیت در آب و همچنین استحکام مکانیکی مورد نیاز و انسجام فیزیکی را برای هیدروژل‌ها فراهم می‌سازند. یک تقاضای در حال ظهور و افزایش علاقه به سنتز مواد هیدروژلی از جمله غشاهای هیدروژلی و کامپوزیت‌های هیدروژلی وجود دارد. آن‌ها را می‌توان در فرآیند جداسازی‌های صنعتی، کشاورزی، اهداف زیست پزشکی و کاهش سمیت در محیط زیست به دلیل توانایی جذب خوب، مقاومت و هزینه کم استفاده کرد. تخریب محیط زیست تاثیر زیادی بر سلامت انسان دارد. اقدامات پیشگیرانه انجام شده برای حفاظت از محیط زیست تا حد زیادی به کاهش بیماری و شرایط نامطلوب سلامتی کمک می‌کند. تحقیقات و مطالعات پیشرفته برای درک مسائل مختلف زیست محیطی که از دیرباز ما را به خود مشغول کرده، امروزه مورد توجه زیادی قرار گرفته است. درک علل و راه حل های احتمالی مشکلات زیست محیطی به حسگرهای خوب جهت شناسایی انواع عوامل مختلف نیاز است. از این رو، بحث اصلی این مقاله در مورد کاربردهای زیست محیطی هیدروژل‌ها به عنوان حسگر می‌باشد. با توجه به اهمیت مسائل مربوط به کمبود آب و آلودگی آب، به کاربردهای اخیر هیدروژل‌ها در تصفیه آب نیز به عنوان کاربرد مهم دیگر زیست محیطی در این مقاله پرداخته شده است.

کلید واژه: محیط زیست، حسگر، تصفیه آب، هیدروژل، کامپوزیت.

مقدمه

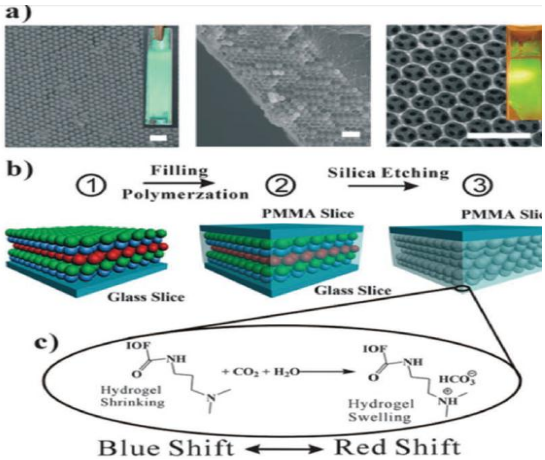
هیدروژل‌ها ساختارهای سه بعدی پلیمری هستند که می‌توانند بیش از ۹۰ درصد جرم خود آب جذب کنند و توسط یک سری عملیات فیزیکی یا شیمیایی، مواد اولیه به سمت تشکیل پیوندهای عرضی و زنجیرهای شبکه‌ای هدایت می‌شوند [۵–۱]. این شبکه‌های قوی با وجود تمایل زیاد ترمودینامیکی زنجیرها به آب مانع حل شدن آن‌ها و کل سیستم در آب می‌شود [۷–۶–۲]. آن‌ها به طور گسترده در بسیاری از کالاهای روزمره مانند لنزها، ژله‌های خوراکی، لوازم آرایشی، وسایل بهداشتی و غیره استفاده می‌شوند [۶ –۱۱– ۸]. سطح ویژه بزرگ آن‌ها فضا را برای قرار دادن ذرات خارجی که می‌توانند عملکردهای متفاوتی را ایجاد کنند، فراهم می‌کند که آن‌ها را برای طیف وسیعی از کاربردهای هوشمند قابل استفاده و مناسب می‌سازد و به موضوعی بسیار داغ برای تحقیقات تبدیل می‌کند [۸–۴]. هنگامی که آب هیدروژل‌ها با حفظ ساختار سه بعدی با هوا جایگزین می‌شود، آئروژل‌ها (aerogels) به دست می‌آید که کاربردهای متنوعی نیز دارند [۲–۷] هم آئروژل و هم هیدروژل، با نسبت سطح به حجم بالا، کاربردهای زیادی در زمینه‌های انرژی پیدا کرده‌اند مانند باتری‌های فلزی– هوا، ابرخازن‌ها، باتری‌هایی که نیاز به جاسازی یون‌های زیادی برای مکانیزم ذخیره سازی شارژ دارند [۱۳– ۱۲ – ۷]. به دلیل ساختار متخلخل و در غیاب حلال‌ها مانند آب، آن‌ها همچنین به عنوان مواد دی التریک، کاتالیزورها و حتی برای ذخیره سازی پسماند هسته‌ای و غیره استفاده می‌شوند [۱۴–۱۲]. مواد مورد استفاده در محیط زیست و کاربردهای زیست محیطی آن‌ها اخیر به طور گسترده مورد تحقیق و پژوهش قرار گرفته‌اند. تخریب محیط زیست تأثیر زیادی بر سلامتی انسان دارد. اقدامات پیشگیرانه برای حفاظت از محیط زیست ما تا حد زیادی به کاهش بیماری و شرایط نامساعد سلامتی کمک می‌کند. تحقیقات و مطالعات پیشرفته برای درک مسائل مختلف زیست محیطی که از دیرباز ما را به خود مشغول کرده، امروزه مورد توجه زیادی قرار گرفته است. درک علل و راه حل‌های احتمالی مشکلات زیست محیطی، به حسگرهای خوب جهت شناسایی انواع عوامل مختلف نیاز است. از این رو، بحث اصلی این مقاله در مورد کاربردهای زیست محیطی هیدروژل ها به عنوان حسگر می‌باشد. با توجه به اهمیت مسائل مربوط به کمبود آب و آلودگی آب، کاربردهای اخیر هیدروژل‌ها در تصفیه آب نیز به عنوان کاربرد مهم دیگر زیست محیطی در این مقاله ارائه شده است. البته پیشرفت‌های پایدار در این زمینه‌ها هرگز مهم‌تر از امروز نبوده است چرا که امروزه نگرانی‌های زیادی در مورد به هم خوردن تعادل زیست محیطی مطرح است که انقلاب تکنولوژیکی به ارمغان آورده است. همچنین مهم است که تحقیقاتی باید پی‌گیری شود که به راحتی قابل تعمیم به مقیاس بزرگ‌تر و کاربردهای صنعتی باشد. چرا که انتقال کارایی در مقیاس آزمایشگاه به مقیاس صنعتی اغلب توسط عوامل مختلفی که در مقیاس کوچک دیده نمی‌شوند، با موانع و مشکلاتی مواجه می‌شود. لذا این مقاله، به بررسی چگونگی موفقیت هیدروژل‌های سه بعدی در کاربردهای زیست محیطی، همچنین به اهمیت انتخاب مواد پایدار با در نظر گرفتن امکان و سهولت افزایش مقیاس از آزمایشگاه به صنعت می‌پردازد.

مواد و روش‌ها

– هیدروژل‌ها به عنوان حسگر در مسائل زیست محیطی

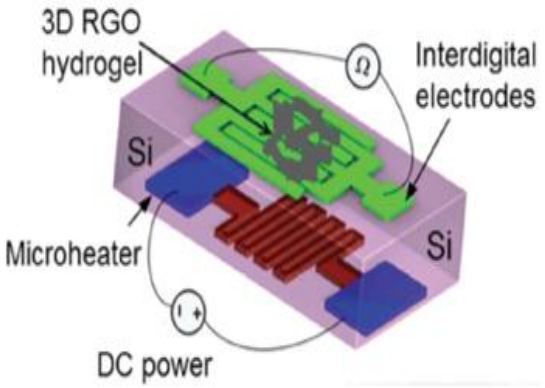
امروزه افزایش مصرف و بهره‌برداری از منابع طبیعی مانند ذغال سنگ، نفت و غیره موجب تولید مقادیر زیادی آلاینده در هوا شده است [۱۶ –۱۵]. بدون شک افزایش سطح آلاینده های اصلی مانند گازهای CO_2، CO، O_3، NH_3، SO_x، NO_x و غیره در هوا به طور مستقیم یا غیر مستقیم خطر جدی برای سلامت انسان و محیط زیست محسوب می‌شود [۱۸ – ۱۷]. به غیر از گازها، حس و تشخیص مواد شیمیایی مانند آلدئیدها، آلاینده‌ها، رنگ خوراکی، رطوبت و غیره به ویژه در کاربردهای مربوط به علوم غذایی، مراقبت‌های بهداشتی و غیره بسیار مهم خواهد بود. پایش سطح مواد آلاینده و مضر در محیط زیست و نگه داشتن آن‌ها زیر حد مجاز بسیار مهم و ضروری است. چند نمونه از هیدروژل‌های مورد استفاده

برای حس و تشخیص گاز و مواد شیمیایی در ادامه مورد بحث قرار گرفته است. هیدروژل‌های ساخته شده از دی متیل آمینوپروپیل متاکریل آمید و شکل دهی شده توسط سنگ اوپال مطابق شکل ۱ برای تشخیص گاز CO_2 از طریق رنگ سنجی استفاده شده است [۱۵]. اساس تشخیص این حسگر به این صورت است که یک هیدروژل فوتونیک حاوی گروه‌های آمینه به دلیل تشکیل جفت‌های یونی (از بی‌کربنات‌ها، کاربامات‌ها، مایعات یونی وغیره) به راحتی متورم می‌شود زمانی که جریانی از گاز CO_2 به صورت حباب از آن عبور می‌کند چرا که از گروه‌های غیر یونی آمینو آبدوست تر هستند. این نیز منجر می–شود به انتقال پراش (diffraction) نور که ناشی از افزایش بار در شبکه پلیمری به دلیل گروه‌های آمینه و تشکیل جفت یون می‌باشد. یک انتقال به سرخ (redshift) ۵/۵ نانومتری نسبت به نمونه خالی برای مخلوط گاز ۱ میلی‌لیتری حاوی ۰/۲ درصد CO_2 وجود دارد. همچنین، یک رابطه خطی با $R = ۰/۲۹۹۹$ بین حداکثر پراش در مقابل درصد CO_2 (f_{CO2}) بدست آمده است. این حسگر هیدروژل مقاومت بالایی در برابر هر نوع تداخل ناشی از CO و رطوبت داشته، اما برای بخارهای اسیدی و بازی با غلظت بیش از ppm ۵۰۰ مقاومتی نداشته است.



شکل ۱: میکروگراف‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی(a)، نحوه و مراحل ساخت (b) و مکانسیم حس و تشخیص گاز CO_2 توسط یک هیدروژل(c)

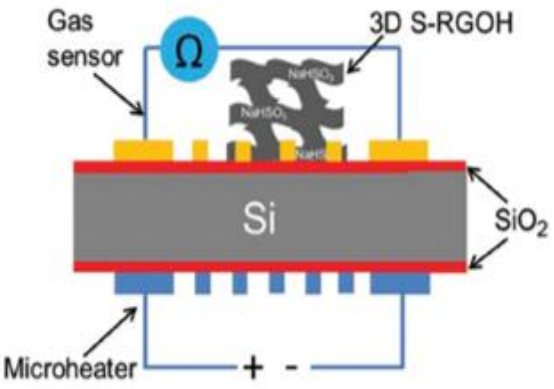
در پژوهش دیگری، یک هیدروژل بر پایه گرافن، با یک میکرو هیتر جاسازی شده در داخل آن برای تشخیص انتخابی گازهای NO_2 و NH_3 توسعه داده شده است که دارای حساسیت بسیار بالایی است که از طریق افزایش دمای لایه سیلیکونی (شکل۲) حاصل می‌شود [۱۶].



شکل۲ : یک هیدروژل بر پایه گرافن اکساید به عنوان یک سنسور گاز با انتخاب پذیری ارتقا یافته [۱۶]

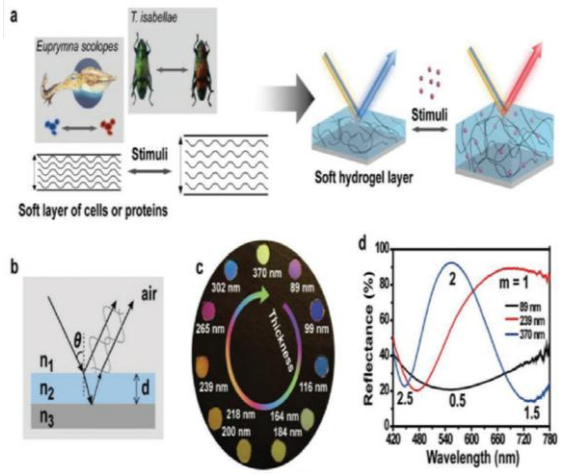
در دماهای بالا، جذب و برهمکنش مولکول‌های NH_3 با گرافن حتی ضعیف‌تر هم می‌شود و راه را برای انتخاب پذیری بهتری از NO_2 هموارتر می‌کند، بدون این که حساسیت برای NO_2 تحت تاثیر زیاد قرار بگیرد. در این حسگر افزایش دمای موضعی با استفاده از میکروهیتر، پاسخ حسگر به NH_3 را بدون آسیب رساندن به حساسیت NO_2 تضعیف می‌کند. این امر تمایز و تشخیص این دو گاز را آسان‌تر می‌کند و انتخاب پذیری خوبی برای حسگر به ارمغان می‌آورد. این احتمالا به دلیل بیرون راندن مولکول‌های جذب شده به صورت شیمیایی از سطح هیدروژل هنگامی که درجه حرارت موضعی افزایش می‌یابد، رخ می‌دهد. انرژی حرارتی افزایش یافته در مقایسه با انرژی جذب کاهش یافته در دماهای بالا باعث واجذب می‌شود. این شتاب بازیابی سیگنال در دماهای بالا با استفاده از میکروهیتر، که نشان دهنده برگشت‌پذیری بهتر دستگاه است، برای کاربردهای عملی حسگر گاز بسیار ضروری است. نشان داده است که گرافن موجود در هیدروژل با وجود برخی نقاط ضعف دارای انرژی جذب بهتری برای NO_2 نسبت به NH_3 دارد. عملکرد این کامپوزیت بر پایه گرافن با استفاده از یک میکرو هیتر و عامل

دار کردن آن با $NaHSO_3$ بهبود یافته و پاسخ‌ها ۱۱۸/۶ و ۵۸/۹ برابر به ترتیب برای NO_2 و NH_3 افزایش یافته است (شکل ۳) [۱۹].



شکل ۳: هیدروژل اصلاح شده شیمیایی بر پایه گرافن اکساید [۱۹]

همچنین مشخص شده که این هیدروژل گرافن سولفوناته شده دارای پاسخگویی بالا برای ترکیبات آلی فرار است. نمودارهای دما-پاسخگویی برای درک و تمایز انواع مختلف گازها با مطالعه الگوهای مشخصه آن‌ها، که به دلیل تفاوت انرژی جذب مشابه بین گرافن سولفوناته و گازها/ترکیبات هدف مختلف ایجاد می‌شود، مورد استفاده قرار می‌گیرد. هیدروژل نیترید کربن گرافیتیزه ($g\text{-}C_3N_4$) با استفاده از یک روش سنتزی به کمک مایع یونی شامل ورقه ورقه کردن ($g\text{-}C_3N_4$ (exfoliation و سپس تشکیل ژل سنتز شده است [۲۰]. برهم کنش بین زنجیرهای کاتیونی مایع یونی و $g\text{-}C_3N_4$ نیروهای ذاتی $g\text{-}C_3N_4$ واندر والس را مختل می‌کند که منجر به لایه لایه شدگی ساختار نیترید کربن می‌شود. تشکیل ژل در مرحله بعدی منجر به تشکیل یک ساختار آمفیفیلیک (amphiphilic) و شبیه به کف می‌شود. یک حسگر گاز بر پایه این هیدروژل با قابلیت پاسخ دهی فوق سریع (کم‌تر از ۱۰ ثانیه) و دارای دمای عملیاتی پایین (۲۰ درجه سانتی گراد)حساسیت و انتخاب پذیری خوبی برای H_2S در مقایسه با NH_3، CH_4، CO، SO_2، NO_2 از خود نشان داده است. یک فیلم هیدروژلی بر پایه پلی(۲-هیدروکسی اتیل متاکریلات-کو-آکریلیک اسید) با الهام از طبیعت و دارای عامل‌های چندگانه جهت رنگ آمیزی قابل تطبیق جهت استفاده در حسگرهای شیمیایی با طرح مکانیکی و کاری خاص خود، بر اساس فهم و درک‌های به دست آمده از مطالعات محاسباتی طراحی شده است [۱۷]. هیدروژل بصورت کووالانسی به یک بستر بازتابنده متصل می‌شود و هنگامی که هیدروژل در واکنش به محرک‌های خارجی متورم یا جمع می‌شود واحد رنگ خود را تغییر می‌دهد درست همانند موجودات زنده که هنگام تغییر ضخامت سلول های نرم زمینه‌ای یا پروتئین‌هایشان تغییر رنگ می‌دهند (شکل ۴) [۱۷]. این تغییر رنگ، این فیلم هیدروژل را به یک انتخاب بسیار خوب برای حس بصری و اندازه گیری معیارهای مختلف مربوط به محیط زیست یا پارامترهای سلامتی تبدیل می‌کند. این هیدروژل برای انواع کاربردهای بسیار متنوع مانند رمزگذاری اطلاعات کنترل شده، حسگرهای آرایه‌ای رنگ سنجی برای شناسایی آنالیت چندگانه (multianalyte) و تشخیص رطوبت، حسگر بخار فرار و غیره مفید است.



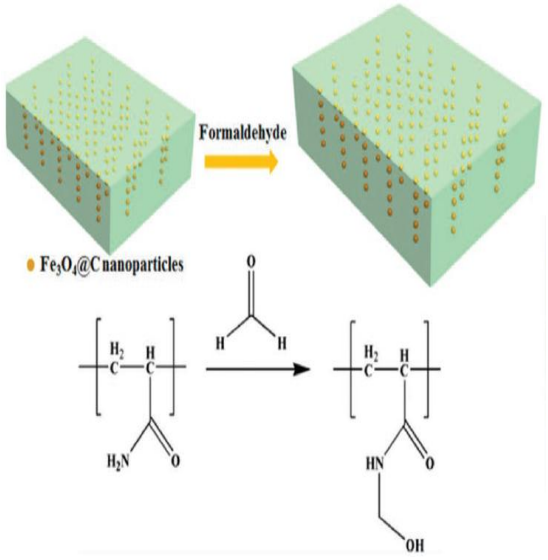
شکل۴: a) طرح تولید رنگ اینترفرومتر هیدروژلی b) شماتیک تداخل دو موج نوری بازتابی از فصل‌های مشترک هوا - هیدروژل و هیدروژل- سوبسترا.

n_1، n_2، n_3 به ترتیب ضرایب شکست هوا، هیدروژل و سیلیکون هستند. d ضخامت هیدروژل است. θ زاویه برخورد است. c) عکس یک پالت رنگی از فیلم‌های هیدروژل با ضخامت قابل تنظیم و d) طیف بازتاب متناظر با زاویه برخورد صفر درجه. فیلم ها رنگ‌هایی را که بر اساس قله‌های بازتاب

(m = ۱و۲) یا رنگ‌های تکمیلی (m = ۰/۵و ۱/۵و ۲/۵) توسط دره های بازتاب تعیین می‌شوند، نشان می‌دهند [۱۷].

رنگ‌های مشاهده شده به دلیل تداخل امواج نوری منعکس شده از فصل مشترک هیدروژل- سوبسترا (substrate) و فصل مشترک هوا- هیدروژل ظاهر می‌شوند و فیلم نازک هیدروژل به سرعت قادر است متورم یا کوچک شده و در نتیجه واکنش بسیار سریع و یکنواختی ایجاد شود. این رفتار تورمی هیدروژل که پاسخ رنگی متفاوتی از خود نشان می دهد، برای تشخیص وجود غلظت‌های مختلف اتانول استفاده شده و غلظت‌ها به کمک منحنی‌های کالیبراسیون اندازه گیری شده‌اند. به طور مشابه، یک حسگر آرایه‌ای با فیلم هیدروژل با سه ضخامت متفاوت روی آن (۲۳۴ نانومتر، ۲۹۰ نانومتر و ۳۶۲ نانومتر) می‌تواند پاسخ‌های رنگی متفاوتی را برای یک ترکیب فرار یکسان در سه نوار، بسته به سرعت و میزان متفاوتی از تورم هیدروژل از خود نشان دهد. این همچنین می‌تواند به تشخیص آنالیت چندگانه از طریق حسگرهای آرایه‌ای متعدد و نوارهای مربوطه کمک کند. با تشکیل الگوهای مختلف هیدروژل قابل چاپ از طریق پلیمریزاسیون کنترل شده به طور فضایی (spatially controlled polymerization)، فیلم هیدروژل طرح دار پس از قرار گرفتن در معرض رطوبت (کنترل شده تنفسی) رنگ متفاوتی به خود گرفته و اجازه استفاده از آن برای رمزنگاری/ رمزگشایی با کنترل تنفس را می‌دهد و فراتر از سیستم‌های رمزنگاری بر پایه نور فرابنفش (UV) قرار می‌گیرد. این مطالعه سهولت استفاده از رنگ‌های تداخلی برای بدست آوردن جزئیات بیش‌تر از محیط زیست را نشان می‌دهد.

در یک مطالعه مشابه، یک پاسخ رنگ سنجی به دست آمده از هیدروژل‌های پلی آکریل آمید حای نانوذرات Fe_3O_4 برای تشخیص و تمایز آلدهیدها در محلول‌های آبی استفاده شده است (شکل ۵) [۱۸].

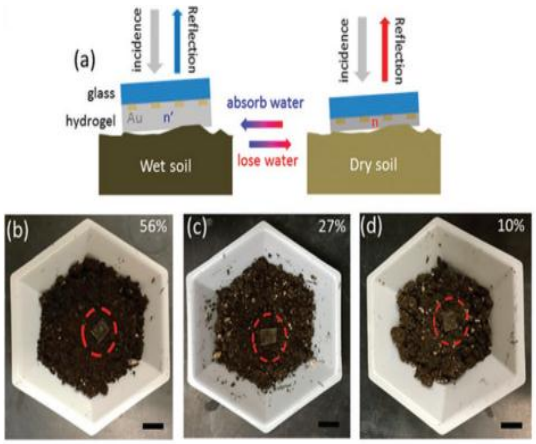


شکل ۵:تصویر شماتیک نشان دهنده تغییر فاصله شبکه و واکنش در هیدروژل‌های فوتونیک برای تشخیص آلدئید [۱۸]

فرمالدئید با گروه‌های آمیدی در هیدروژل از طریق واکنش هیدروکسی- متیلاسیون (hydroxy-methylation) واکنش می‌دهد و منجر به افزایش گروه‌های هیدروکسیل قطبی در هیدروژل می‌شود و این منجر به افزایش برهمکنش پلیمر- آب و در نتیجه به انبساط و تورم هیدروژل‌ها می‌شود. هیدروژل‌های منبسط شده دارای فضای مشبک بیش‌تری بوده که در طیف بازتابی انتقال به سرخ رخ می‌دهد. علاوه بر این، می‌توان غلظت فرمالدئید را پیدا کرد و انواع مختلف آلدئید را بر اساس انتقال بازتاب و تغییر رنگ مشابه شناسایی کرد.

گروهی یک حسگر نوری مستقل از زاویه برای تشخیص رطوبت استفاده کردند که حتی می‌توانست روی سطوح ناهموار نیز کار کند (شکل۶) [۲۱]. یک آرایه مشبکی از نانومیله طلا با یک فیلم نازک هیدروژلی بدست آمده از فوتوپلیمریزاسیون اسید آکریلیک و ۲-هیدروکسی اتیل متاکریلات پوشانده می‌شود و ضریب شکست آن در معرض رطوبت تغییر می‌کند که به صورت تغییرات طیفی رزونانسی آرایه ظاهر می‌شود. اثر معمول رزونانس پلاسمون سطحی (surface-plasmon resonance) و اشکالات تفرق ریلی (Rayleigh scattering) آرایه نانومیله می‌تواند با تنظیم

درست و بهینه سازی طول نانومیله و گام آرایه رفع و استفاده از آن را در زمین‌های زبر و ناهموار امکان‌پذیر شود.



شکل ۶: a) شماتیک عملکرد سنسور در خاک مرطوب و خشک.

ضریب شکست هیدروژل با توجه به رطوبت خاک تغییر می کند و منجر به طیف بازتابی مختلف سنسور در مادون قرمز نزدیک می‌شود. عکس‌های b-d رطوبت سنج نوری ساخته شده از آرایه مشبکی از نانومیله طلا پوشش داده شده با فیلم نازکی از هیدروژل (مشخص شده با دایره قرمز رنگ در تصویر) در تماس با نمونه‌های خاک دارای درصد رطوبت متفاوت. نوار مقیاس مساوی ۱ سانتی‌متر [۲۱].

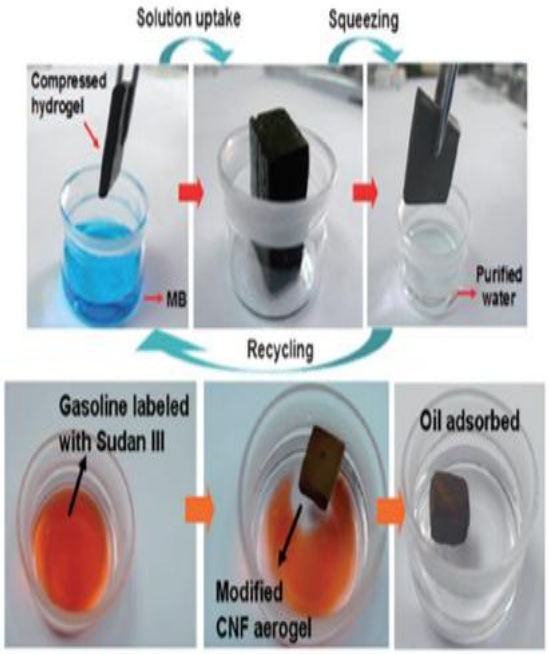
تصفیه آب، نمک زدایی و جذب فلزات سنگین

آب آشامیدنی یک نیاز بسیار اساسی بشر است و آب کلیدی ترین منبع طبیعی در قرن‌های بعدی خواهد بود. بازار جهانی تجهیزات و مواد شیمیایی در تصفیه آب و مناسب سازی آن برای مصرف انسان حدود ۱۲۳ میلیارد دلار در سال ۲۰۲۲ برآورد شده است که نیازها برای آب بهداشتی جهت مصرف را بیش از پیش آشکار می‌کند [۲۲]. با توجه به کاهش منابع آب آشامیدنی به دلیل افزایش تعداد آب‌های آلوده و ناخالص باید اقدامات فوری برای حل موثر آن انجام شود. پاکسازی (remediation) آب شامل تمام تکنیک‌های تصفیه آب است که آب را برای استفاده انسان (نوشیدن و نیازهای اساسی) مناسب می‌کند. در این قسمت چند پژوهش منتخب برای کاربرد هیدروژل‌ها در پاکسازی آب شامل نمک زدایی از آب، حذف ناخالصی‌های سمی مانند فلزات سنگین، رنگ های آلی و غیره از آب بحث و بررسی شده است.

یک هیدروژل برپایه گلوکز با قالب نانوسیم عنصر تلوریم با یک واکنش بسیار آسان هیدروترمال (hydrothermal) تهیه شده است و انعطاف پذیری مکانیکی عالی و خواص جذب خوبی از خود نشان داده است (شکل۷) [۲۳].

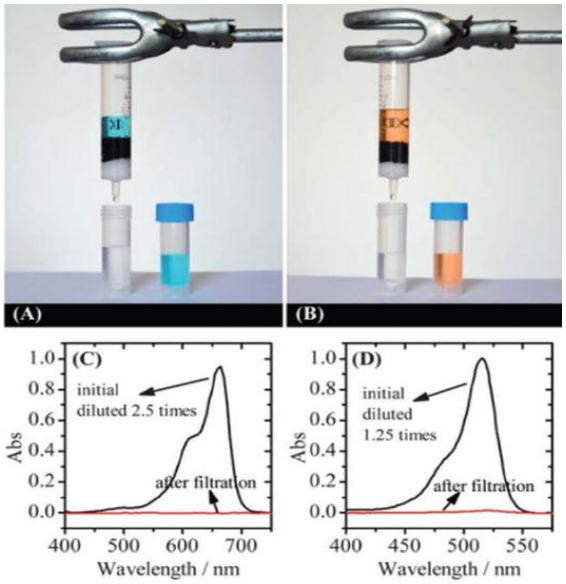
روش سنتز به راحتی می‌تواند تنها با تغییر اندازه اتوکلاو (autoclave) از ۳۰ میلی لیتر به ۱۲ لیتر افزایش داده شود و تولید انبوه آن در مقیاس بزرگ‌تر با داشتن اتوکلاوهای بزرگ‌تر قابل انجام است. کربنیزاسیون ناقص گلوکز در طول واکنش باعث می‌شود که آن‌ها به طور کامل با گروه‌هایی مثل هیدروکسی، کربوکسیل عامل دار بشوند. این گروه‌های عاملی، به همراه سطح ویژه زیاد هیدروژل‌های متخلخل- که با فرآیند خشک کردن انجمادی (Freeze-drying) تبدیل به آئروژل‌ها می‌شود- مسئول ظرفیت جذب بالا و حتی واکنش پذیری شیمیایی بالا برای حذف آلاینده‌های مختلف از آب مانند متیلن بلو (methylene blue) هستند.

از روش رسوبدهی بخار برای اصلاح سطح آئروژل با پلی دی متیل سیلوکسان برای ایجاد خاصیت ابرآبگریزی استفاده شده است. این باعث جذب انتخابی روغن و سایر حلال‌های آلی غیرقطبی از مخلوط آب و روغن بدون جذب هرگونه آب شده است. بنابراین گزینه مناسبی برای حذف ترکیبات نفتی از محیط زیست است و از این هیدروژل‌ها می‌توان برای رفع آلودگی نفتی از اقیانوس‌ها و دریاها استفاده کرد. با این حال، نیاز است کارایی و مقدار لازم از این هیدروژل‌ها برای چنین مقیاس وسیعی در آینده بیش‌تر مورد بحث و بررسی قرار بگیرد.



شکل ۷: عکس‌هایی از حذف آسان آلاینده متیلن بلو و جذب لایه‌ای از بنزین توسط آئروژل نانوالیاف کربن دار با روکش سیلیکون [۲۳]

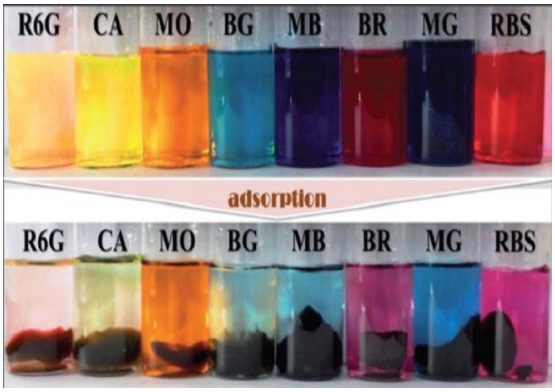
در پژوهش دیگری، هیدروژلی بر پایه کیتوسان و گرافن اکساید به عنوان جاذب بسیار خوبی برای یون‌های فلزات سنگین، رنگ‌های آلی آنیونی و کاتیونی مورد استفاده قرار گرفته است (شکل۸) [۲۴]. متیلن بلو، ائوزین Y، نیترات مس و نیترات سرب به ترتیب به عنوان ترکیبات مدل برای رنگ های کاتیونی، رنگ‌های آنیونی و یون‌های فلزی استفاده شده اند. مکانیسم جذب عمدتا به دلیل برهمکنش‌های الکترواستاتیک بین هیدروژل و رنگ‌های یونی بوده است. ترکیب هیدروژل نیز نقش مهمی در ظرفیت جذب برای مواد مختلف جذب شده داشته است. در پژوهش مذکور، مقادیر بیش‌تری از گرافن اکساید به نفع جذب متیلن بلو بوده در حالی که افزایش درصد کیتوسان در این کامپوزیت بیش‌تر به نفع جذب ائوزین Y بوده است. ترکیب هیدروژل تأثیر زیادی بر جذب فلزات سنگین نداشته اما با افزایش مقدار گرافن اکساید، افزایش تدریجی در جذب یون‌های Pb^{2+} مشاهده شده است. یک ستون تصفیه آب نیز از طریق فیلتراسیون با استفاده از این مواد به عنوان پرکننده استفاده شده و برای اولین بار بوده است که یک هیدروژل بر پایه گرافن دارای چنین ظرفیت جذب بالا برای هر دو رنگ آنیونی و کاتیونی (بیش از ۳۰۰ میلی گرم بر گرم) گزارش شده است.



شکل ۸: حذف رنگ‌ها از آب با فیلتراسیون (a و b) و طیف‌های جذب محلول متیلن بلو (c) و ائوزین Y (d) قبل و بعد از فیلتراسیون [۲۴]

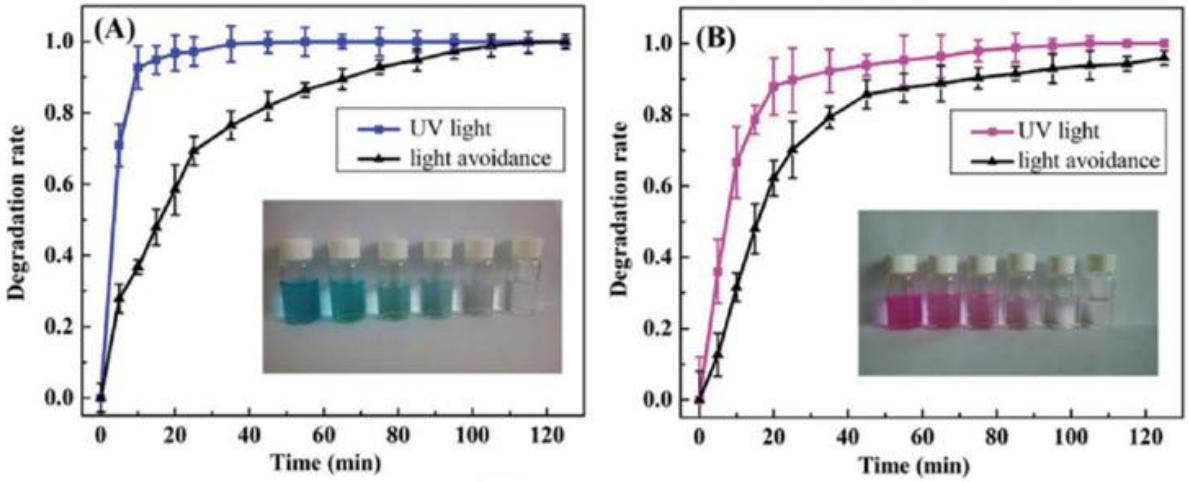
یک هیدروژل کامپوزیت سه جزئی گرافن/ پلی آکریل آمید / آلژینات سدیم برای جذب رنگ‌های کاتیونی و آنیونی محلول در آب استفاده شده است [۲۵]. نسبت هر سه جزء برای رسیدن به این هیدروژل بهینه شده است. این هیدروژل دارای شبکه دوگانه بوده که یک شبکه مربوط به آلژینات سدیم و پیوندهای عرضی یونی به کمک یون‌های کلسیم بوده است. شبکه دیگر نیز مربوط به پلی آکریل آمید بوده که از طریق پیوندهای عرضی کووالانسی ایجاد شده است. یک اثر تقویت کننده اضافی با گروه‌های عاملی موجود در گرافن اکساید ایجاد می‌شود و از طریق پیوندهای هیدروژنی به زنجیره‌های پلیمری متصل می‌شوند. با استحکام کششی بالا ۲۰۱/۷ کیلو پاسکال و مدول ذخیره و گروه‌های عاملی اکسیژن فراوان در دسترس که می‌توانند با یون‌های دارای بار مثبت، مولکول‌های زیستی و غیره برهم‌کنش داشته باشند و هیدروژل می‌تواند طیف وسیعی از رنگ‌های آلی را از برهمکنش‌های کووالانسی و غیر کوالانسی جذب کند که

در شکل ۹ تغییر غلظت آن‌ها به دلیل جذب شدن به این جاذب با تغییر رنگ نشان داده شده است. گروه‌های آزو، آمینو رنگ‌ها با گروه‌های کربوکسیلیک در هیدروژل وارد برهمکنش شده و نقاط فعال عمده برای جذب رنگ‌ها به هیدروژل را فراهم می‌کنند. بخش‌های آروماتیک رنگ‌ها توسط برهمکنش‌های قوی π- π به فرآیند جذب کمک می‌کنند.



شکل ۹: عکس محلول‌های مختلف رنگ‌ها قبل و بعد از جذب توسط هیدروژل‌های کامپوزیتی گرافن/ پلی آکریل آمید /آلژینات سدیم [۲۵]

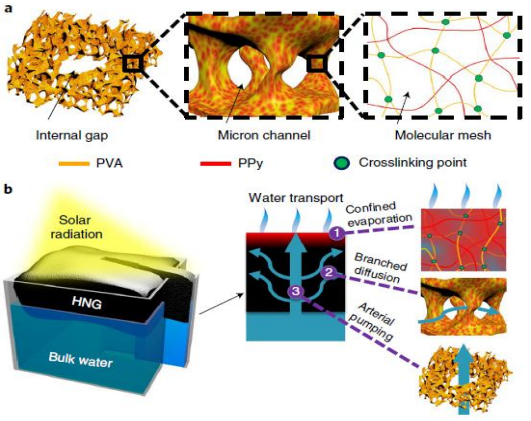
دو هیدروژل مشابه غالبا بر پایه گرافن برای تخریب رنگ‌های متیلن بلو و رودامین در آب استفاده شده است. یک هیدروژل گرافن به دست آمده از احیای گرافن اکساید به کمک سدیم آسکوربات به طور موقیت آمیزی تقریبا ۱۰۰ درصد متیلن بلو و ۹۷ درصد رودامین را از طریق جذب توسط برهمکنش‌های آنیون-کاتیون و برهمکنش‌های قوی π-π حذف کرده است[۲۶]. آب تصفیه شده با استفاده از هیدروژل گرافن مقدار سمیت بسیار نزدیک به آب مقطر داشته است. به طور مشابه، نانوذرات نقره پخش شده در هیدروژل گرافن (احیا با پلی اتیلن ایمین و ویتامین C) تقریبا ۱۰۰ درصد متیلن بلو را در ۳۰ دقیقه و ۱۰۰ درصد رودامین را در ۷۰ دقیقه از طریق واکنش تخریب فتوکاتالیستی تحت نور UV حذف کرده است(شکل ۱۰) [۲۷].



شکل ۱۰: خواص فوتوکاتالیستی ژل گرافن اکساید احیا شده/ پلی اتیلن ایمین/ نقره بر روی محلول متیلن بلو (A) و رودامین(B) [۲۷]

همچنین، پس از تکمیل واکنش هیدروژل می‌تواند به طور کامل از سیستم جدا شود و به این خاطر استفاده از هیدروژل‌ها در پاکسازی پساب حاوی رنگ‌های آلی در مقیاس صنعتی بسیار امیدوار کننده است. مکانیسم این راندمان بالای تخریب رنگ نیز مطاله شده است. در طول واکنش فوتوکاتالیستی، مولکول‌های رنگ توسط برهمکنش‌های π- π بین بخش آروماتیک گرافن و مولکول‌های رنگ جذب سطح هیدروژل می‌شوند. در طول تابش اشعه UV، به دلیل واکنش الکترون‌های برانگیخته شده توسط نور (که به سرعت در صفحات گرافن با رسانایی بالا منتقل می‌شوند) و

مولکول‌های اکسیژن جذب شده رادیکال‌های زیادی مانند O_2^- و O_2^{2-} آزاد می‌شوند. این گونه‌های رادیکال‌های اکسیژنی می‌توانند رنگ‌ها را به محصولات بی خطر و کم خطری مانند H_2O، CO_2 و سایر ترکیبات تبدیل یا تخریب کنند. به کمک یک شبکه گرافن بسیار رسانا، شانس ترکیب مجدد بارها کاهش می‌یابد و در نتیجه منجر به بهبود عملکرد و کارآیی می‌شود. اخیراً، یک وسیله قابل کشش بر پایه هیدروژلی از گرافن / Fe_3O_4 / پلی آکریل آمید برای حذف رودامین از طریق واکنش تخریب فتوکاتالیستی بر اساس واکنش فنتون (Fenton-reaction-based) طراحی شده است [۲۸ و ۲۹]. این وسیله با استحکام مکانیکی عالی، توانسته است رنگ رودامین را به طور موثر از پساب حذف کند. بسیاری از هیدروژل‌هایی که در این مقاله برای تصفیه آب بررسی شده‌اند از رنگ‌هایی مانند متیلن بلو و رودامین برای اثبات مفهوم استفاده می‌کنند. در یک پژوهش جالبی یک تبخیر کننده خورشیدی بسیار کارآمد بر پایه هیدروژل‌های پلی پیرول / پلی وینیل الکل طراحی و ساخته شد [۳۰]. این هیدروژل‌ها دارای ساختارهای بسیار متخلخل بوده و تبخیر آب با سرعت بسیار بالا را فراهم می‌کند. طراحی خوب ساختار هیدروژل و بهینه‌سازی مدیریت و استراتژی توزیع آب در هیدروژل از طریق ساختار سلسله مراتبی که دارای شکاف‌های داخلی، کانال‌های میکرومتری و منافذ مولکولی است، این امر را کاملا امکان‌پذیر می‌سازد (شکل ۱۱).

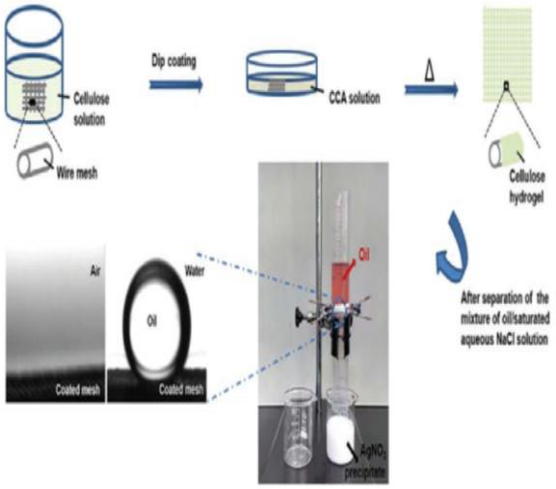


شکل ۱۱: شماتیک تولید بخار خورشیدی بسیار کارآمد بر اساس انتقال آب مناسب در ژل‌های نانوساختار سلسله مراتبی [۳۰]

آب موجود در منافذ مولکولی این هیدروژل دارای آنتالپی تبخیر کم است. پلی پیرول نفوذ کرده و بسیار درهم تنیده در شبکه پلی وینیل الکل به عنوان جاذب موثر انرژی خورشیدی عمل می‌کند و انرژی خورشیدی را به طور موضعی در منافذ مولکولی برای آب کم موجود کاهش می‌دهد. مسئله اصلی ژنراتورهای خورشیدی که بر روی مکانیسم اثر موضعی سازی حرارتی کار می‌کنند این است که آب زیادی را از طریق گرمای همرفت از دست می‌دهند. در اینجا، شبکه‌های پلی وینیل الکل هر گونه اتلاف احتمالی آب را از بین می‌برد، بنابراین راندمان بالاتر می‌رود. مهم‌تر از همه، تجدید به طور پیوسته و پایدار آب در این کانال‌ها برای حفظ نرخ تبخیر ثابت و پایدار ضروری است. ساختار هیدروژل، که شامل شکاف‌های داخلی و میکروکانال‌ها است، باعث تورم ژل از طریق نفوذ سریع آب و پمپاژ سریع توسط خاصیت مویینگی می‌شود. انتخاب صحیح مواد و اندازه و ساختار حفره مناسب برای استفاده از هیدروژل برای این کاربرد بسیار مهم است. بازدهی این تصفیه روزانه ۲۰/۳ لیتر بر متر مربع در نور خورشید طبیعی گزارش شده است که یک عملکرد بسیار خوبی برای این سیستم است که امکان توسعه این هیدروژل برای کاربردهای عملی در مقیاس بزرگ را نیز نوید می‌دهد.

نشت نفت در اقیانوس‌ها تهدید بزرگی برای زندگی آبزیان است. در پژوهشی یک هیدروژلی بر پایه سلولز جهت جدا سازی نفت و آب بر اساس روش اختلاف وزنی طراحی شد که از دیدگاه زیست محیطی بسیار مطلوب بود و دارای خاصیت ابرآبدوستی و ابرروغن گریزی در زیر آب و بسیار مقاوم در برابر نمک بود شکل (۱۲) [۳۱]. خواص دفع کنندگی روغن در زیر آب از انسداد منافذ هیدروژل توسط روغن جلوگیری می‌کند و به طور موثر آب با چگالی بالاتر را به طور مداوم از طریق گرانش غربال می‌کند. خواص آب دوستی به آسانی هیدروژل را متورم می‌کند و یک لایه کوچکی از آب برای دفع روغن ایجاد می‌کند. خواص مقاومت در برابر نمک حتی باعث می‌شود که هیدروژل به عنوان گزینه احتمالی در آینده برای پاکسازی نفت از آب

دریا نیز استفاده شود. با این حال، مناطق وسیع نشت نفت در اقیانوس‌ها نیاز به سنتز این هیدروژل‌ها در مقادیر بسیار زیاد برای حذف موثر نفت دارد.



شکل ۱۲: مش سیمی با روکش هیدروژل سلولز فوق آب دوست برای جداسازی کارآمد آب و روغن بر اساس روش اختلاف وزنی با قابلیت استفاده مجدد و مقاوم در برابر نمک [۳۱]

نتیجه‌گیری

در این مقاله کاربردهای مختلف زیست محیطی هیدروژل‌ها که عمدتا بر پایه گرافن و هیدروژل‌های پلیمری هستند، بررسی شد. گرافن از رسانایی فوق العاده و سطح ویژه بسیار بالا برخوردار است و قابلیت محصور کردن اجسام خارجی مانند نانوذرات، اکسیدهای فلزات، کوانتوم دات‌ها و غیره را دارد. همچنین سطح آن به آسانی با عوامل مختلف شیمیایی عامل دار می‌شود. این ویژگی‌های برتر است که سبب شده امروزه گرافن به پرکاربردترین ماده در هیدروژل تبدیل شود. پلیمرها- هم رسانا و هم نارسانا- در طیف وسیعی از خواص موجود هستند. انتخاب صحیح مونومرها/پلیمرها و بهینه سازی آن‌ها بر اساس خواص مورد نیاز، آن‌ها را برای ساخت هیدروژل‌های مالتی کامپوزیتی و برای کاربردهای مختلف مناسب می‌سازد.

انسان‌ها برای بر آورده کردن نیازها و خواسته‌های فزاینده خود روز به روز به محیط زیست آسیب بیش‌تری می‌رسانند و تعادل زیست محیطی را به هم می‌زنند و بدین طریق در واقع سلامتی خود را نیز به خطر می‌اندازند. عدم تعادل زیست محیطی امروزه کیفیت زندگی انسان‌ها را از طریق اثرات مخرب آن مانند گرم شدن کره زمین، آلودگی هوا، آب، زمین و غیره تضعیف کرده است. امروزه از هیدروژل‌ها به طور موثر برای شناسایی برخی از عوامل تخریب محیط زیست مانند شناسایی آلاینده‌های مضر مانند آلدهیدها، CO_2 ، NOx، SOx و غیره و حذف مواد آلی/ معدنی مضر مانند متیلن بلو، روغن‌های سنگین و غیره استفاده می‌شود. به طور موازی، برخی از مطالعات با هدف تشخیص رطوبت خاک، شاخص رطوبت، مواد شیمیایی و غیره انجام می‌شوند. درک و اطلاعات همه این مطالعات می‌تواند منجر به ساخت چند منظوره میکرو یا نانوحسگرهای مختلف شود. این‌ها می‌توانند برای اهداف مختلفی مانند تشخیص سطوح مجاز مواد مضری که در زنجیره غذایی ما نفوذ می‌کنند، شدت تابش اشعه ماوراء بنفش و تغییر رطوبت یا سرعت باد برای پیش بینی بلایای طبیعی مانند سونامی و غیره استفاده شود. استفاده از هیدروژل‌ها جهت کاهش مشکلات زیست محیطی و کمک به سالم‌سازی محیط زیست و حفظ محیط زیست می‌تواند تا حد زیادی مسائل مربوط به سلامتی را کاهش دهد. هیدروژل‌ها را می‌توان برای جلوگیری از انتشار عوامل ایجاد کننده آلودگی از طریق شناسایی و کاهش آلاینده‌ها توسعه داد. به عنوان مثال، هیدروژل‌ها یا آئروژل‌ها می‌توانند برای به دام انداختن گازهای گلخانه‌ای، برای استفاده در فیلترهای هوا و غیره استفاده شوند. با توجه به کاهش سریع منابع آب آشامیدنی در جهان، هیدروژل‌ها برای تصفیه آب (حذف ناخالصی‌های آلی و معدنی، جذب فلزات سنگین و نمک زدایی) نیز به طور جدی مورد بحث وبررسی و استفاده قرار گرفته است.

منابع

[1] Ahmed, E. M., Adv, J., Res. 2015, 6, 105.
[2] Fu, G., Chen, Y., Cui, Z., Li, Y., Zhou, W., Xin, S., Tang, Y., Goodenough, J. B., 2016, Nano Lett, 16, 6516.
[3] Seliktar, D., Science 2012, 336, 1124.
[4] Gaharwar, A. K., Peppas, N. A., Khademhosseini, A.,2014, Biotechnol. Bioeng, 111, 441.
[5] Li, H., Go, G., Ko, S. Y., Park, J.-O., Park, S., 2016, Smart Mater. Struct, 25, 027001.
[6] Shi, Y., Zhang, J., Pan, L., Shi, Y., Yu, G., 2016, Nano Today, 11, 738.

[7] Fu, G., Yan, X., Chen, Y., Xu, L., Sun, D., Lee, J.-M., Tang, Y., 2018, Adv. Mater. 2018, 30, 1704609.
[8] Thoniyot, P., Tan, M. J., Karim, A. A., Young, D. J., Loh, X. J., 2015, Adv. Sci, 2, 1400010.
[9] Bigall, N. C., Herrmann, A. K., Vogel, M., Rose, M., Simon, P., Carrillo-Cabrera, W., Dorfs, D., Kaskel, S., Gaponik, N., Eychmuller, A., 2009, Angew. Chem., Int. Ed, 48, 9731.
[10] a) Hoffman, A. S., 2012, Adv. Drug Delivery Rev, 64, 18; b) Peppas, N. A., Hilt, J. Z., Khademhosseini, A., Langer, R., 2006, Adv. Mater, 18, 1345; c) Hoare, T. R., Kohane, D. S., 2008, Polymer, 49, 1993.
[11] Zhang, X., Guan, Y., Zhang, Y., 2012, Biomacromolecules, 13, 92.
[12] Pierre, A. C., Pajonk, G. M., 2002, Chem. Rev, 102, 4243.
[13] a) Anjali, J., Jose, V. K., Lee, J.-M., Mater, J., Chem, A., 2019, 7, 15491; b) Wang, R., Xu, C., Lee, 2016, Nano Energy, 19, 210; c) Wang, R., Han, M., Q. Zhao J.-M., Ren, Z., Xu, C., Hu, N., Ning, H., Song, S., Lee, J.-M., 2017, Electrochim. Acta, 243, 152; d) Wang, R., Jayakumar, A., Xu, C., Lee, J.-M., 2016, ACS Sustainable Chem. Eng, 4, 3736.
[14] Hu, X., Chen, Y., Zhang, M., Fu, G., Sun, D., Lee, J.-M., Tang, Y., 2019, Carbon, 144, 557.
[15] Hong, W., Chen, Y., Feng, X., Yan, Y., Hu, X., Zhao, F., Zhang, B., Zhang, D., Xu, Z., Lai, Y., 2013, Chem. Commun., 49, 8229.
[16] Wu, J., Tao, K., Miao, J., Norford, L. K., 2015, ACS Appl. Mater. Interfaces, 7, 27502.
[17] Qin, M., Sun, M., Bai, R., Mao, Y., Qian, X., Sikka, D., Zhao, Y., Qi, H. J., Suo, Z., He, X., 2018, Adv. Mater., 30, 1800468.
[18] Jia, X., Zhang, T., Wang, J., Wang, K., Tan, H., Hu, Y., Zhang, L., Zhu, J., 2018, Langmuir, 34, 3987.
[19] Wu, J., Tao, K., Guo, Y., Li, Z., Wang, X., Luo, Z., Feng, S., Du, C., Chen, D., Miao, J., Norford, L. K., 2017,Adv. Sci, 4, 1600319.
[20] Yan, J., Rodrigues, M.-T. F., Song, Z., Li, H., Xu, H., Liu, H., Wu, J., Xu, Y., Song, Y., Liu, Y., Yu, P., Yang, W., Vajtai, R., Li, H., Yuan, S., Ajayan, P. M., 2017, Adv. Funct. Mater., 27, 1700653.
[21] Chen, W., Wu, G., Zhang, M., Greybush, N. J., Howard-Jennings, J. P., Song, N., Stinner, F. S., Yang, S., Kagan, C. R., 2018, ACS Appl. Nano Mater., 1, 1430.
[22] Gross, A., Park, E., 2018, Bus. Econ, 53, 37.
[23] Liang, H. W., Guan, Q. F., Chen, L. F., Zhu, Z., Zhang, W. J., Yu, S. H., 2012, Angew. Chem., Int. Ed, 51, 5101.
[24] Chen, Y., Chen, L., Bai, H., Li, L., Mater, J., 2013, Chem. A, 1, 1992.
[25] Fan, J., Shi, Z., Lian, M., Li, H., Yin, J., Mater, J., 2013, Chem., 1, 7433.
[26] Tiwari, J. N., Mahesh, K., Le, N. H., Kemp, K. C., Timilsina, R., Tiwari, R. N., Kim, K. S.,2013, Carbon, 56, 173.
[27] Jiao, T., Guo, H., Zhang, Q., Peng, Q., Tang, Y., Yan, X., Li, B., 2015, Sci. Rep, 5, 11873.
[28] Kim, K.-H., Kumar, P., Szulejko, J. E., Adelodun, A. A. , Junaid, M. F., Uchimiya, M., Chambers, S.,2017, Chemosphere, 174, 268.
[29] Masiol, M., Hopke, P. K., Felton, H. D., Frank, B. P., Rattigan, O. V., Wurth, M. J., LaDuke, G. H., 2017, Atmos. Environ, 148, 203.
[30] Zhao, F., Zhou, X., Shi, Y., Qian, X., Alexander, M., Zhao, X., Mendez, S., Yang, R., Qu, L., Yu, G., 2018, Nat. Nanotechnol, 13, 489.
[31] Ao, C., Hu, R., Zhao, J., Zhang, X., Li, Q., Xia, T., Zhang, W., Lu, C., 2018, Chem. Eng. J., 338, 271.