

İTAKONİK ASİT BAZLI HİDROJELLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ITACONIC ACID BASED HYDROGELS

Dr. Hidayet MAZI

Gaziantep Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Gaziantep, Türkiye

Orcid: 0000-0002-2601-7244, Araştırma Makalesi

ÖZET

Hidrojeller, genellikle büyük miktarda su tutabilen, üç boyutlu, su ile temasında çözünmeyen, çapraz bağlı polimer ağlardan oluşan yumuşak malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Polimer hidrojel sistemleri günlük yaşamda ve endüstride önemli uygulamalarda kullanılmaktadır. pH, sıcaklık, iyonik kuvvet vb. dış etkilere duyarlı olan hidrojeller "Akıllı Hidrojeller" olarak adlandırılmakta ve biyomedikal, biyoteknoloji, kontrollü ilaç salımı, atık suların arıtılması gibi çeşitli alanların son yıllardaki araştırma konularının içinde oldukça geniş yer tutmaktadır. Boyar maddelerin atık sulardan uzaklaştırılması için çeşitli teknolojiler vardır. Ancak bu tekniklerin çoğu hem ekonomik maliyet hem de enerji tüketimi açısından yüksektir ve bu teknolojilerin bazıları kirletici ve toksik atıkları ortadan kaldırmamakta, ikincil kirliliğe neden olmaktadır. Alternatif olarak adsorpsiyon yüksek verimi, kolay kullanımı ve adsorbanların işlenecek madde ile düşük reaktivitesi nedeniyle en etkili yöntemlerden biri olarak kabul edilmektedir. Boya adsorbantı olarak genellikle geniş yüzey alanına sahip aktif karbon, zeolit, ve iyon değişim reçineleri kullanılmaktadır. Ancak bu malzemeler, adsorpsiyon verimliliklerinin düşük olması, maliyetlerinin yüksek olması ve çevre dostu olmamaları gibi dezavantajlara sahiptirler. Adsorbent olarak hidrojeller, tüm bu dezavantajların üstesinden gelebilmektedir.

Bu çalışmada, itakonik asidin N-hidroksimetil akrilamit, akrilamit ve stearil metakrilat ile yapılan hidrojellerinin sentezi, hidrojellerin şişme davranışı, şişme kapasitesi, şişmeye pH ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Son olarak bu hidrojellerin atık sulardan metilen mavisinin uzaklaştırılmasındaki uygulamaları çalışılmıştır.

Anahtar kelimeler: Metilen Mavisi, İtakonik Asit, Stearil Metakrilat, Hidrojel.

ABSTRACT

Hydrogels are generally defined as soft materials consisting of three-dimensional, cross-linked polymer networks that are insoluble in contact with water and can hold large amounts of water. Polymer hydrogel systems are used in important applications in daily life and industry. Hydrogels that are sensitive to external influences such as pH, temperature, ionic strength etc. are called "Smart Hydrogels" and have a wide range of research topics in recent years in various fields such as biomedicine, biotechnology, controlled drug release, and wastewater treatment. There are various technologies for removing dyestuffs from wastewater. However, most of these techniques are high in both economic cost and energy consumption, and some of these technologies do not eliminate pollutants and toxic wastes and cause secondary pollution. Alternatively, adsorption is considered one of the most effective methods due to its high efficiency, easy use and low reactivity of adsorbents with the substance to be treated. Activated carbon, zeolite, and ion exchange resins with large surface areas are generally used as dye adsorbents. However, these materials have disadvantages such as low

adsorption efficiency, high costs and not being environmentally friendly. Hydrogels as adsorbents can overcome all these disadvantages.

In this study, the synthesis of hydrogels made of itaconic acid with N-hydroxymethyl acrylamide, acrylamide and stearyl methacrylate, the swelling behavior of the hydrogels, swelling capacity, and the effects of pH and temperature on swelling behaviour were examined. Finally, the applications of these hydrogels in the removal of methylene blue from wastewater were studied

Keywords: Methylene Blue, Itaconic Acid, Stearyl Methacrylate, Hydrogel.

1. GİRİŞ

Boyar maddeler, özellikle suyun kirlenmesi yoluyla ekolojik çevreye ve insan sağlığına büyük zararlar vermektedir (Shafaei vd. 2007; Aguado vd. 2009; Gupta vd. 2001). Boyar maddelerin atık sularından uzaklaştırılması için kimyasal çöktürme (Gupta vd. 2012), nanofiltrasyon (Gonzales vd. 2006), membran ayırma (Yu vd. 2011), iyon değişimi (Maturana vd. 2011) ve adsorpsiyon gibi birçok yöntem kullanılmaktadır (Ravikumar vd. 2011). Bunlar arasında adsorpsiyon düşük maliyet, kolay kullanım, ikincil kirliliğin olmaması gibi avantajları nedeniyle umut verici teknikler arasında en önemlisidir (Zhang vd. 2012; Yıldız vd. 2010; Gupta vd. 2007). Hidrojeller son yıllarda atık suların arıtılmasında çok fazla ilgi görmeye başladı.

Hidrojeller, su veya sulu çözeltilerde şişebilen, yapısında kendi ağırlığının binlerce katı suyu tutabilen, üç boyutlu, çapraz bağlı polimerik yapılardır (El-Hamshary vd. 2007; Dragan vd. 2014). Bu özellikleri nedeniyle yapay implantlar (Poto vd. 2009), kontakt lensler (Zhang vd. 2014) enzimlerin ve hücrelerin immobilizasyonu (Zhang vd. 2009; Soniewska vd. 2014; Kuzmenko vd. 2014; Takei vd. 2011), kontrollü ilaç salımı (Patrickios vd. 2003), tarım uygulamaları (Fang vd. 2008) ve atık suların arıtılması (Ma vd. 2013) gibi birçok uygulamada kullanım alanına sahiptirler.

Akrilamid (AAM) biyouyumluluk, kolay polimerleşme, yüksek şişme kapasitesi, suda çözünebilen hidrofobik maddelere karşı yüksek geçirgenlik ve gelişmiş mekanik dayanımı sayesinde hidrojellerin hazırlanmasında en çok kullanılan monomerlerden biridir (Dan vd. 2020). İyonlaşmayan akrilamidin yanına karboksilik asit, sülfonik asit veya amin grupları içeren iyonlaşabilen bir monomer kullanıldığında çok yüksek şişme ve adsorpsiyon kapasiteli hidrojeller elde edilebilir (Özdemir & Mazı, 2014).

Metilen mavisi (MM), tekstil endüstrisinde pamuk, yün ve ipek boyamada çok kullanılan katyonik bir boyadır (Zendehtel vd. 2010). Su kaynaklarına karıştığında kalp atımının artması, kusma, şok, sarılık ve doku nekrozu gibi birçok ölümcül hastalığa yol açabilecek zararlı etkilere sebep olabilir. Atık sulara karıştığında ise suda yaşayan organizmaların biyolojik yaşamını da önemli derecede etkilemektedir. Boyar maddelerin atık sularından uzaklaştırılması, doğadaki ekolojik dengenin korunması için oldukça önemlidir (Kushwaha vd. 2014; Kaur & Jindal, 2018).

Bu çalışmada itakonik asidin (İA) iki farklı hidrojelini sentezlendi. Bunlardan birincisi akrilamid ve stearyl metakrilat (SMA) monomerleri de kullanılarak elde edildi. İkincisi ise yine AAM ve N-hidroksimetil akrilamid (NHMAAM) varlığında oluşturuldu. Her iki hidrojinin şişme davranışları, şişme davranışlarına pH ve sıcaklığın etkisi ile metilen mavisini (MM) adsorplama kapasiteleri karşılaştırılmalı olarak çalışıldı.

2. MATERYAL VE METOD

2.1. Materyal

Hidrojellerin sentezinde monomer olarak itakonik asit (Sigma-Aldrich), N-hidroksimetil akrilamid (Merck), akrilamid (Merck) ve stearyl metakrilat ((Sigma-Aldrich) kullanıldı. Başlatıcı olarak amonyum persülfat (APS)(Merck), çapraz bağlayıcı olarak metilenbisakrilamid (mBAAM)

(Merck), homojenizatör olarak sodyum dodesil sülfat (SDS) ve katalizör olarak da N,N,N',N'-Tetrametil etilen diamin (TMEDA)(Sigma-Aldrich) kullanıldı. Tüm kimyasallar herhangi bir saflaştırma yapılmadan satın alındığı gibi kullanıldı. Şişme deneyleri pH etkisinin incelendiği kısımlar hariç saf suda ve sabit sıcaklık banyosunda yapıldı. pH etkisinin incelendiği kısımlarda ise farklı asitler ve bazlarla hazırlanan tampon çözeltilerle çalışıldı.

2.2. Hidrojellerin Hazırlanması

Hidrojeller serbest radikal kopolimerleşmesi şeklinde çözelti polimerizasyonu yöntemiyle hazırlandı. Hidrojeller hazırlanırken 0,1 g İA tartılıp önceden hazırlanmış 1 M NaCl_(aq) çözeltisinden 5 mL içerisinde çözüldü. Üzerine 0,2 g SDS eklenip 30 °C'de manyetik karıştırıcı ile 30 dakika karıştırılarak çözünmesi sağlandı. Homojen karışımın üzerine 0,5 g AAm ve 0,1 g üçüncü monomer (NHMAAm veya SMA) eklenerek çözünene kadar karıştırıldı. Daha sonra sırasıyla 1 mL %10'luk mBBAm, 1 mL %10'luk APS ve 1 mL %5'lik TMEDA çözeltisi eklenip karıştırıldı. Hazırlanan çözeltiler bir ucu ısıtılarak kapatılmış 5 mm çapında polipropilen pipetlere alındı ve 60°C sıcaklıkta yağ banyosunda jelleşmeye bırakıldı. Oluşan hidrojeller plastik pipetlerden bir bıçak yardımıyla çıkartılıp silindirik şekilli küçük parçalara ayrılarak su ile 3 defa yıkandı. Belli bir kuruluğa kadar oda koşullarında ve daha sonra da 50 °C vakum altında kurutulma işlemine tabi tutularak, sabit tartıma getirildi ve küçük şişelerde muhafaza edildi.

2.3. Şişme Deneyleri

Hidrojellerin şişme deneyleri yapılırken kurutulup sabit tartıma getirilmiş jellerden bir parça alınıp tartıldı ve sabit sıcaklık banyosunda içi su veya tampon çözeltisi ile dolu 100 mL'lik bir behere yerleştirildi. Farklı zamanlarda bu jel parçası spatül yardımıyla şişme ortamından çıkarıldı. Dışta ıslaklık yapan fazla su süzgeç kağıdı ile kurutuldu. Jel hassas terazi ile tartıldı ve tekrar şişme ortamına alındı. Bu işleme jel dengeye gelene kadar yani sabit tartıma ulaşıncaya kadar devam edildi. Elde edilen sonuçlar ve **Eşitlik 1** yardımıyla jellerin şişme oranları hesaplandı.

$$S = (m_t - m_0) / m_0 \quad (1)$$

Bu eşitlikte;

S, jelin şişme oranını (g su / g jel)

m_t , jelin herhangi bir anda tartılan kütesini (g)

m_0 , jelin en baştaki kuru halinin kütesini (g) ifade etmektedir.

2.4. Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon deneyleri PG Instrument T80+ Ultraviyole-Görünür Bölge (UV-GB) spektrofotometresi ile takip edildi. En başta 350 ppm derişiminde stok metilen mavisi çözeltisi hazırlandı. Daha sonra bu çözeltinin seyreltilmesi ile farklı derişimlerde metilen mavisi çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltilerle kalibrasyon doğrusu oluşturuldu. Farklı derişimlerdeki çözeltilerin 100 mL'sine 0.03 g'lık jel parçaları atıldı. 60 rpm karıştırma hızıyla karıştırılarak farklı zamanlarda çözeltilerin 675 nm'deki absorbansı ölçüldü. Absorbans değeri sabitlenince adsorpsiyon işlemi sonlandırıldı ve **Eşitlik 2** yardımıyla adsorpsiyon kapasiteleri (N) hesaplandı.

$$N = (C_0 - C_e) \times V / m \quad (2)$$

Eşitlik 2’de;

N, jelin adsorpsiyon kapasitesi (mg MM/g jel),

C_0 , metilen mavisi çözeltisinin adsorpsiyon öncesi derişimi (ppm),

C_e , metilen mavisi çözeltisinin adsorpsiyon sonrası denge derişimi (ppm),

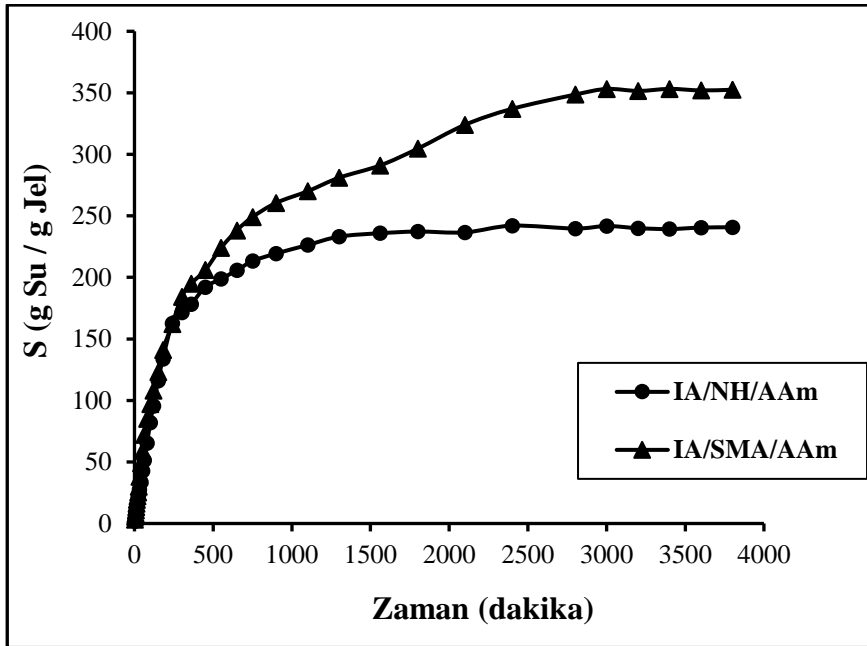
V, adsorpsiyonda kullanılan metilen mavisi çözeltisinin hacmini (100 mL),

m, jelin kuru kütleini (0,03 g) göstermektedir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Şişme Davranışları

Hidrojellerin en önemli karakteristiği şişme davranışlarıdır. Uygulama alanına bağlı olarak yüksek veya düşük şişme kapasitesi tercih edilebilir. Örneğin bebek bezlerinde yüksek şişme kapasitesi ve şişme hızı tercih edilirken damar yolu ile yapılan kontrollü ilaç salımında çok düşük bir şişme kapasitesi istenir. Bu nedenle bu çalışmada sentezlenen hidrojellerin şişme davranışları çalışıldı. Her iki hidrojel için yapılan deneylerin sonuçları karşılaştırmalı olarak Şekil 1’de verilmektedir.

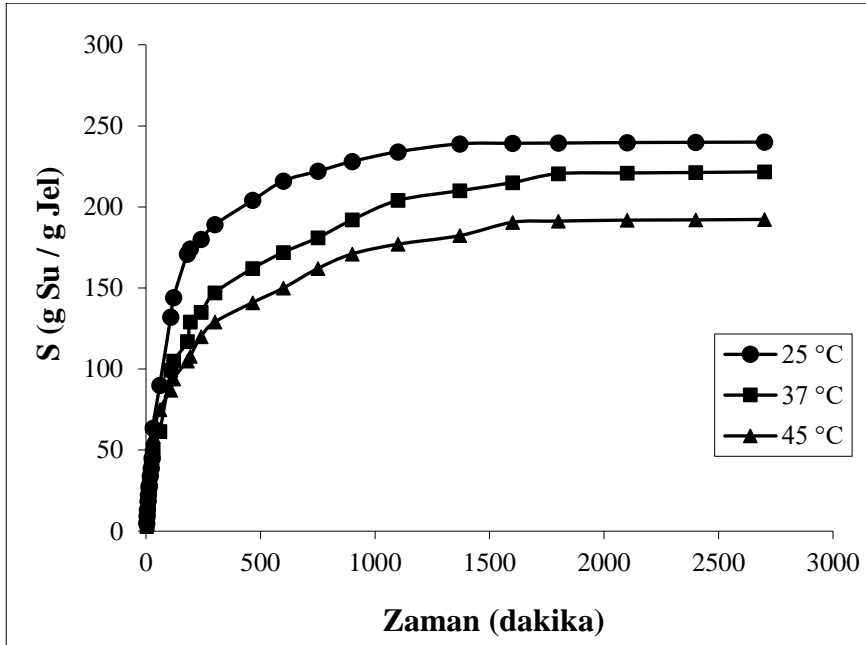


Şekil 1. IA/NH/AAm ve IA/SMA/AAm hidrojellerinin 25°C’de saf sudaki şişme davranışları.

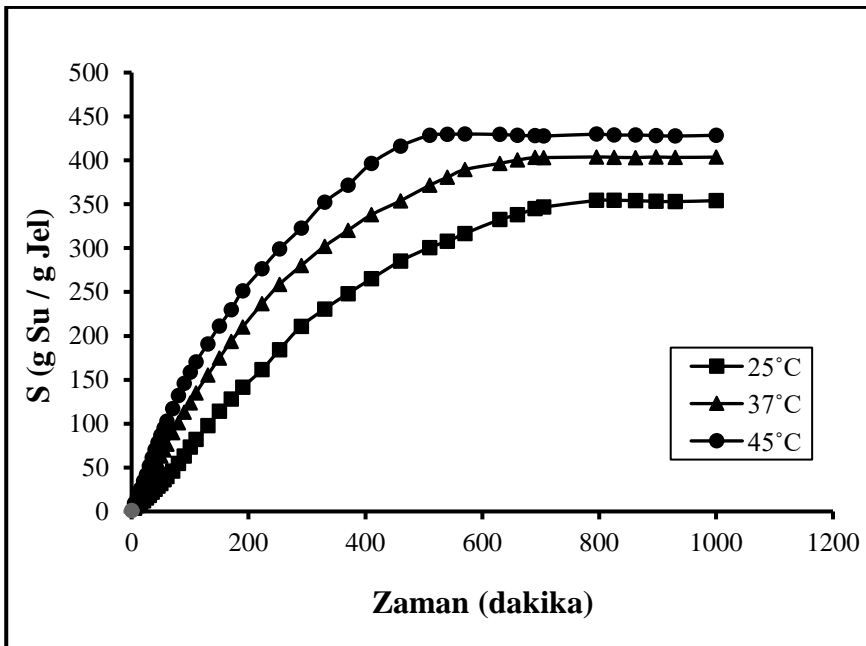
Şekil 1 incelendiğinde, her iki hidrojelin ilk 4 saat (240 dakika) boyunca şişme hızlarının aynı olduğu anlaşılmaktadır. Ancak daha sonraki sürelerde IA/SMA/AAm hidrojellerinin daha yüksek şişme değerlerine çıktığı, IA/NH/AAm hidrojellerinin ise dengeye yaklaştığı görülmektedir. Denge de IA/NH/AAm hidrojelini yaklaşık 240 kat şişerken IA/SMA/AAm hidrojelini 353 kata ulaşmaktadır. Bunun en büyük nedeni SMA’nın hidrofobik oluşu ve bu sayede AAm’in kendi molekülleri arasındaki H-bağlarını zayıflatmasıdır (Mazı & Sürmelihindi, 2021). AAm’in kendi molekülleri arasındaki H-bağları zayıflayınca hidrojelin suya olan ilgisi artmakta ve şişme kapasitesi artmaktadır.

3.2. Şişme Davranışı ve Kapasitesine Sıcaklığın Etkisi

Ayrışabilecek gruplara sahip asidik veya bazik monomerleri içeren hidrojellerin şişme kapasiteleri genellikle sıcaklık ile değişebilmektedir. Sıcaklık değiştiğinde şişme davranışı ve kapasitesi değişen hidrojellere sıcaklık duyarlı hidrojeller adı verilmektedir (Chauhan vd. 2006). Sıcaklığın artışıyla şişme kapasitesi artan hidrojellere pozitif sıcaklık duyarlı hidrojeller, sıcaklığın artışıyla şişme kapasitesi azalan hidrojellere ise negatif sıcaklık duyarlı hidrojeller adı verilmektedir. Bu çalışmada sentezlenen hidrojeller IA içerdikleri için farklı sıcaklıklardaki şişme davranışları incelendi. IA/NH/AAM hidrojellerinin sonuçları Şekil 2’de, IA/SMA/AAM hidrojellerinin sonuçları ise Şekil 3’te verilmektedir.



Şekil 2. IA/NH/AAM hidrojellerinin farklı sıcaklıklarda, saf sudaki şişme davranışları.



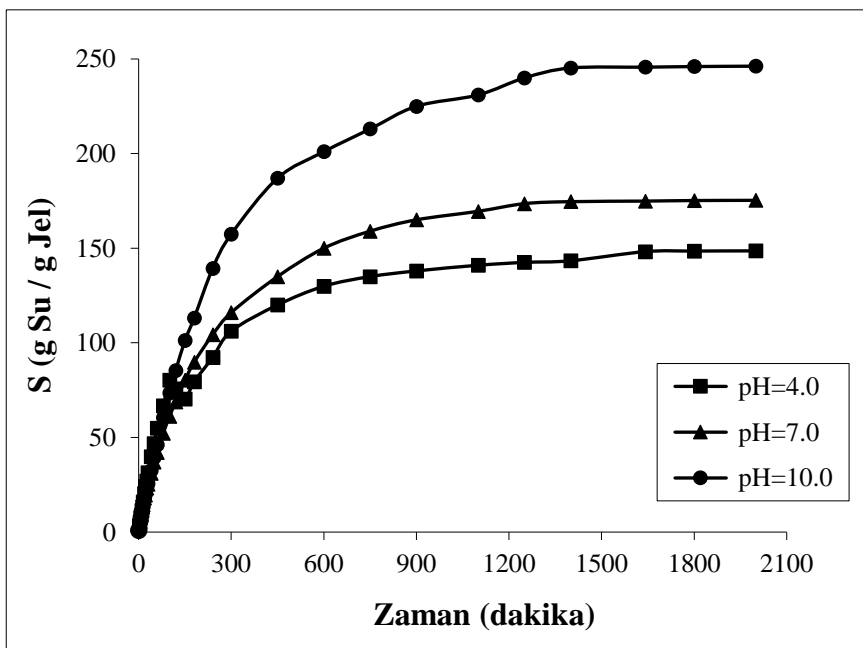
Şekil 3. IA/SMA/AAm hidrojenlerinin farklı sıcaklıklarda, saf sudaki şişme davranışları.

Şekil 2’de sıcaklık arttıkça IA/NH/AAm hidrojenlerinin şişme kapasitesinin azaldığı görülmektedir. 25°C’deki şişme kapasitesi 240 g su/g jel iken 37°C’de bu değer 221 g su/g jel ve 45°C’de ise 192 g su/g jel değerlerine ulaşmaktadır. Buradan çıkışla IA/NH/AAm hidrojenlerinin negatif sıcaklık duyarlı hidrojenler olduğu anlaşılmaktadır.

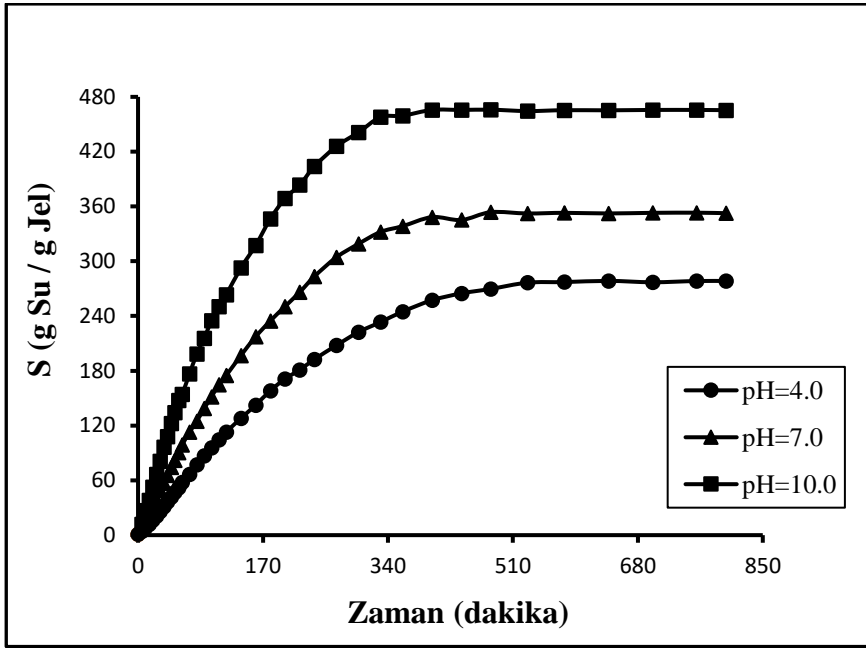
Şekil 3’te ise sıcaklık arttıkça IA/SMA/AAm hidrojenlerinin şişme kapasitesinin arttığı görülmektedir. 25°C’deki şişme kapasitesi 353 g su/g jel iken 37°C’de bu değer 403 g su/g jel ve 45°C’de ise 427 g su/g jel değerlerine ulaşmaktadır. Bu sonuçlardan da IA/SMA/AAm hidrojenlerinin pozitif sıcaklık duyarlı hidrojenler olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 2 ve Şekil 3 karşılaştırıldığında, IA/SMA/AAm hidrojenlerinin şişme kapasitesinin çalışılan her sıcaklıkta IA/NH/AAm hidrojenlerinin şişme kapasitesine oranla daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Bunun yanı sıra IA/SMA/AAm hidrojenlerinin dengeye gelme sürelerinin (yaklaşık 800 dakika) IA/NH/AAm hidrojenlerinin dengeye gelme sürelerine (yaklaşık 1600 dakika) göre daha kısa olduğu görülmektedir.

3.3. Şişme Davranışı ve Kapasitesine Ortam pH’ının Etkisi

İnsan vücudunun farklı bölgeleri farklı pH değerlerine sahiptir. Bu nedenle pH duyarlı hidrojenler son yıllarda oldukça popüler bir konu haline gelmiştir (Hilmi vd. 2016). pH duyarlı polimerler, sulu ortamda iyonlaşabilen ve ortamın pH’ına bağlı olarak ortama H^+ iyonu verebilen veya ortamdaki H^+ iyonu alabilen zayıf asidik veya zayıf bazik yapılara sahiptirler. $-COOH$, $-SO_3H$ veya $-SH$ grubu taşıyan asidik özellikteki hidrojenler bazik ortamda protonlarını kaybederek (-) yüklenirken asidik ortamda ayrışma yüzdeleri azalır ve yüksüz hale yaklaşır (Qureshi vd. 2019). Tersiyer amin grubu gibi bazik gruplara sahip hidrojenler ise asidik ortamda proton alarak (+) yüklenirken, bazik ortamda protonlarını kaybederek iyonlaşmaları azalır ve yüksüz hale yaklaşır (Mazı & Esen, 2021). Bu çalışmada sentezlenen hidrojenlerin her ikisi de yapılarında, iki $-COOH$ grubu taşıyan itakonik asit içerdikleri için şişme davranışlarının pH’a bağlı olarak nasıl değişeceği incelendi. Asidik (pH=4.0), nötr (pH=7.0) ve bazik (pH=10.0) özellikteki farklı tamponlarda hidrojenlerin şişme davranışı çalışıldı ve elde edilen sonuçlar Şekil 4 ile Şekil 5’te sunulmaktadır.



Şekil 4. IA/NH/AAm hidrojenlerinin 25°C ve farklı tampon çözeltilerindeki şişme davranışları.

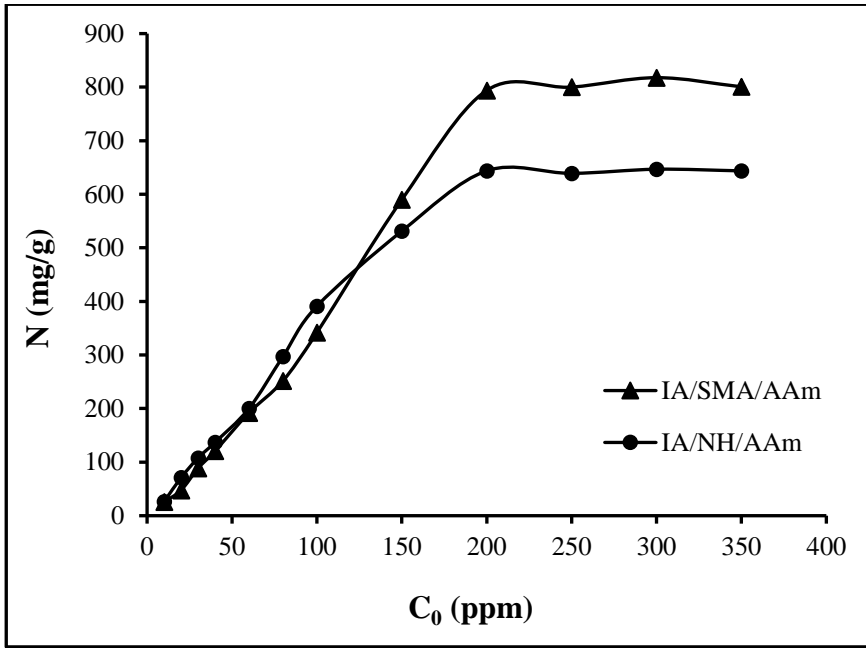


Şekil 5. IA/SMA/AAM hidrojellerinin 25°C ve farklı tampon çözeltilerindeki şişme davranışları.

Şekil 4 ve Şekil 5 incelendiğinde her iki jelin aynı davranışı sergilediği görülmektedir. Asidik ortamda IA'in ayrışması ve dolayısıyla hidrojel üzerindeki (-) yükler azalmaktadır. Hidrojelin kendi fonksiyonel grupları arasındaki etkileşimler (özellikle H-bağları) artmakta ve suya olan ilgi azalmaktadır. Bundan dolayı da şişme kapasitesi azalmaktadır. Bazik ortama bakıldığında ise bunun tam tersi bir durum söz konusudur. IA'in proton verme eğilimi ve dolayısıyla yumak üzerindeki (-) yüklerin sayısı artmaktadır. Hidrojelin kendi fonksiyonel grupları arasındaki H-bağları azalırken suya olan ilgi artmaktadır. Bundan dolayı da hidrojelın şişme kapasitesi artmaktadır.

3.4. Adsorpsiyon Davranışları

Atık sulardan boyar maddelerin uzaklaştırılması için literatürde birçok yöntem mevcuttur. Bunlar içerisinde en önemli olanı adsorpsiyon metodudur. Çünkü bu yöntemde boyar maddelerin geri kazanılması da söz konusu olabilmektedir. Adsorpsiyon yönteminde adsorban olarak hidrojelilerin kullanılması çok yaygındır (Kaur & Jindal, 2018; Hernandez-Martínez vd. 2018; Wang vd. 2017; Estefania vd. 2020). Çünkü adsorbe edilen boyanın kazanılması ve adsorbanın tekrar kullanımı söz konusudur. MM katyonik bir boya olduğu için sulu ortamda iyonlaşarak (-) iyonlar oluşturabilen asidik özellikte hidrojelilerin kullanılması daha uygundur. Bu çalışmada sentezlenen her iki jelin de yapısında IA olduğu için MM'nin adsorpsiyonu için uygun hidrojel olarak değerlendirildi ve adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirildi. MM ile 25°C'de nötr ortamda yapılan adsorpsiyon çalışmalarının sonuçları Şekil 6'da her iki jel için karşılaştırmalı olarak verilmektedir.



Şekil 6. Sentezlenen hidrojellerin MM'ni adsorplama kapasitelerinin başlangıç konsantrasyonu ile değişimi.

Şekil 6'daki veriler incelendiğinde her iki jelin de MM'ni çok etkili bir şekilde adsorpladığı görülmektedir. Şişme sonuçlarında olduğu gibi IA/SMA/AAm hidrojellerinin adsorpsiyon kapasitesi (817 mg/g) IA/NH/AAm hidrojellerinin adsorpsiyon kapasitesinden (647 mg/g) daha yüksektir. Buradan çıkışla sentezlenen her iki hidrojelin de MM'ni adsorplama konusunda etkin oldukları ancak, IA/SMA/AAm hidrojellerinin IA/NH/AAm hidrojellerinden daha etkin olduğu anlaşılmaktadır.

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, itakonik asidin IA/NH/AAm ve IA/SMA/AAm olmak üzere iki farklı hidrojeli sentezlenip karakterize edildi. Daha sonra da hidrojellerin MM'ni adsorplayabilme kapasiteleri incelendi. Karakterizasyon aşamasında hidrojelin oda sıcaklığında saf sudaki şişme davranışları, yine saf suda farklı sıcaklıklardaki şişme davranışları ve oda sıcaklığında farklı tampon çözeltilerdeki şişme davranışları çalışıldı.

25°C'de yapılan şişme deneylerinde IA/SMA/AAm hidrojellerinin şişme kapasitesinin (353 g Su/g Jel), IA/NH/AAm hidrojellerinin şişme kapasitesinden (240 g Su/g Jel) daha yüksek olduğu görüldü.

Sıcaklığın şişme kapasitesine etkisinin incelendiği çalışmalarda, IA/SMA/AAm hidrojellerinin pozitif sıcaklık duyarlı, IA/NH/AAm hidrojellerinin ise negatif sıcaklık duyarlı hidrojeller olduğu belirlendi.

Şişme kapasitesine ortam pH'nın etkisinin araştırıldığı çalışmalarda ise her iki hidrojelin de bazik ortamda yüksek, asidik ortamda ise düşük şişme kapasitesine sahip olduğu görüldü.

Hidrojellerin MM'ni adsorplama kapasitelerinin incelendiği çalışmalarda ise IA/SMA/AAm hidrojellerinin adsorpsiyon kapasitesinin (817 mg/g) IA/NH/AAm hidrojellerinin adsorpsiyon kapasitesinden (647 mg/g) daha yüksek olduğu gözlemlendi. Buradan çıkışla sentezlenen her iki hidrojelin de MM'ni adsorplama konusunda etkin oldukları anlaşıldı.

KAYNAKÇA

- Aguado, J. Arsuaga, J.M. Arencibia, A. Lindo, M. Gascon, V. 2009. Aqueous heavy metals removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica. *J. Hazard. Mater.* 163: 213–221.
- Chauhan, G.S. Chauhan, S. Chauhan, K. Sen, U. 2006. Synthesis and characterization of acrylamide and 2-hydroxypropyl methacrylate hydrogels for specialty applications *J. Appl. Polym. Sci.* 99: 3040–3049.
- Dan, S. Banivaheb, S. Hashemipour, H. Kalantari, M. 2020. Synthesis, characterization and absorption study of chitosan-g-poly(acrylamide-co-itaconic acid) hydrogel, *Polym. Bull.* 78 (4): 1887–1907.
- Dragan, E.S. 2014. Design and applications of interpenetrating polymer network hydrogels. *Chemical Engineering Journal*, 243: 572–590.
- El-Hamshary, H. 2007. Synthesis and water sorption studies of pH sensitive poly (acrylamide-co-itaconic acid) hydrogels. *European Polymer Journal*, 43: 4830–4838.
- Estefania, O. Pizarro, G. Oyarzun, D.P. Martin-Trasanco, R. Sanchez, J.2020. Adsorption of methylene blue in aqueous solution using hydrogels based on 2-hydroxyethyl methacrylate copolymerized with itaconic acid or acrylic acid. *Materials Today Communications* 25: 1013.
- Fang, J.Y., Chen, J.P., Leu, Y.L., Hu, J.W. 2008. Temperature-sensitive hydrogels composed of chitosan and hyaluronic acid as injectable carriers for drug delivery. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 68: 626–636.
- Gonzalez-Munoz, M.J. Amparo Rodriguez, M. Luque, S. Ramon Alvarez, J. 2006. Recovery of heavy metals from metal industry waste waters by chemical precipitation and nanofiltration. *Desalination* 200: 742–744.
- Gupta, V.K. Ali, I. Saini, V.K. 2007. Adsorption studies on the removal of Vertigo Blue 49 and Orange DNA13 from aqueous solutions using carbon slurry developed from a waste material. *J. Colloid. Interface Sci.* 315: 87–93.
- Gupta, V.K. Ali, I. Saleh, T.A. Nayak, A. Agarwal, S. 2012. Chemical treatment technologies for waste-water recycling – an overview. *RSC. Adv.* 2: 6380–6388.
- Gupta, V.K. Gupta, M. Sharma, S. 2001. Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud – an aluminium industry waste. *Water Res.* 35: 1125–1134.
- Hernandez-Martínez, A.R. Lujan-Montelongo, J.A. Silva-Cuevas, C. Mota-Morales, J.D. Cortez-Valadez, M. Cruz, M. Herrera-Ordóñez, J. 2018. Swelling and methylene blue adsorption of poly(N,N-dimethylacrylamide-co-2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogel. *Reactive and Functional Polymers* 122: 75–84.
- Hilmi, B. Hamid, Z.A. Akil, H.M. Yahaya, B.H. 2016. The characteristics of the smart polymeras temperature or pH-responsive hydrogel, *Procedia Chem.* 19: 406–409.
- Kaur, S. Jindal, R. 2018. Synthesis of Interpenetrating network hydrogel from (Gum Copal alcohols-collagen)-co-poly(acrylamide) and acrylic acid: Isotherms and Kinetics study for removal of methylene blue dye from aqueous solution. *Materials Chemistry and Physics* 220: 75-86.
- Kushwaha, A.K., Gupta, N., Chattopadhyaya, M.C. 2014. Removal of Cationic Methylene Blue and Malachite Green from Aqueous Solution by Waste Materials of Daucuscarota. *J. Saudi Chem. Soc.* 18: 200-207.
- Kuzmenko, V., Hagg, D., Toriz, G., Gatenholm, P. 2014. In situ forming spruce xylan-based hydrogel for cell immobilization. *Carbohydrate Polymers*, 102: 862–868.
- Ma, X., Li, Y., Wang, W., Ji, Q., Xia, Y. 2013. Temperature-sensitive poly(N-isopropylacrylamide)/graphene oxide nanocomposite hydrogels by in situ polymerization with improved swelling capability and mechanical behavior. *European Polymer Journal*, 49: 389–396.
- Maturana, H.A. Peric, I.M. Rivas, B.L. Pooley, S.A. 2011. Interaction of heavy metal ions with an ion exchange resin obtained from a natural polyelectrolyte. *Polym. Bull.* 67: 669–676.
- Mazı H. & Sürmelihindi, B. 2021. Temperature and pH-sensitive Super absorbent Polymers based on Modified Maleic Anhydride, *Journal Of Chemical Sciences* 133(10): 1-14.
- Mazı, H & Esen, Y. 2021. New Effective and Reusable Polymeric Heterogeneous Catalysts for Poly(urethane) Production. *Catalysis Surveys From Asia*, 2021, 25: 93–100.

- Özdemir, Y. Mazi, H. 2014. pH and Thermo Sensitive Superabsorbent Poly(N-Hydroxymethylacrylamide-co-Itaconic Acid) Hydrogels. Synthesis, Characterization and Kinetic Studies. *Journal of Macromolecular Science Part A. Pure And Applied Chemistry*, 51(12): 983-989.
- Patrickios, C.S., Georgiou, T.K. 2003. Covalent amphiphilic polymer networks. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 8: 76–85.
- Poto, A.D., Sbarra, M.S., Provenza, G., Visai, L., Speziale, P. 2009. The effect of photodynamic treatment combined with antibiotic action or hostdefence mechanisms on Staphylococcus aureus biofilms. *Biomaterials*, 30: 3158–3166.
- Qureshi, D. Nayak, S.K. Maji, S. Anis, A. Kim, D. Pal, K. 2019. Environment sensitive hydrogels for drug delivery applications. *European Polymer Journal*, 120 (109220): 1-16.
- Ravikumar, L. Kalaivani, S.S. Murugesan, A. Vidhyadevi, T. Karthik, G. Kirupha, S.D. Sivanesan, S. 2011. Synthesis, characterization, and heavy metal ion adsorption studies of polyamides, polythioamides having pendent chlorobenzylidene rings. *J. Appl. Polym. Sci.* 122: 1634–1642.
- Shafaei, F.Z. Ashtiani, T. 2007. Equilibrium studies of the sorption of Hg(II) ions onto chitosan. *Chem. Eng. J.* 133: 311–316.
- Soniewska, A., Palys, B. 2014. Supramolecular polyaniline hydrogel as a support for urease. *Electrochimica Acta*, 126: 90–97.
- Takei, T., Ikeda, K., Ijima, H., Kawakami K. 2011. Fabrication of poly(vinyl alcohol) hydrogel beads crosslinked using sodium sulfate for microorganism immobilization. *Process Biochemistry*, 46: 566–571.
- Wang, Y. Xiong, Y. Wang, J. Zhang, X. 2017. Ultrasonic-assisted fabrication of montmorillonite-lignin hybrid hydrogel: Highly efficient swelling behaviors and super-sorbent for dye removal from wastewater. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 520: 903–913.
- Yıldız, U. Kemik, O.F. Hazer, B. 2010. The removal of heavy metal ions from aqueous solutions by novel pH-sensitive hydrogels. *J. Hazard. Mater.* 183: 521–532.
- Yu, L. Zou, R. Zhang, Z. Song, G. Chen, Z. Yang, J. Hu, J. 2011. A Zn₂ GeO₄-ethylenediamine hybrid nanoribbon membrane as a recyclable adsorbent for the highly efficient removal of heavy metals from contaminated water. *Chem. Commun.* 47: 10719–10721.
- Zendehdel, M., Barati, A., Alikhani, H., Hekmat, A. 2010. Removal of methylene blue dye from wastewater by removal onto semi-impenetrating polymer network hydrogels composed of acrylamide and acrylic acid copolymer and polyvinyl alcohol. *Iran J. Environ Health Sci. Eng* 7: 423-428.
- Zhang, G. He, Z. Xu, W. 2012. A low-cost and high efficient zirconium-modified-Naattapulgit adsorbent for fluoride removal from aqueous solutions. *Chem. Eng. J.* 183: 315–324.
- Zhang, Q., Su, K., Chan-Park, M.B., Wu, H., Wang, D., Xua R. 2014. Development of high refractive ZnS/PVP/PDMAA hydrogel nanocomposites for artificial cornea implants. *Acta Biomaterialia*, 10: 1167–1176.
- Zhang, Y.T., Zhi, T.T., Zhang, L., Huang, H. and Chen, H.L. 2009. Immobilization of carbonic anhydrase by embedding and covalent coupling into nanocomposite hydrogel containing hydrotalcite. *Polymer*, 50: 5693–5700.