

Preparation and Study on Properties of Superabsorbent Hydrogel Composite of Acrylamide-Acrylic Acid and Zeolite in Agricultural Uses

Shohreh Vosoughi¹, Seyed Mahmoudreza Hojjati^{1*}, and Ali Kasraian²

1. Department of Chemical Engineering, Shiraz Branch, Islamic Azad University, Shiraz, Iran,
Postal Code: 74731-71987

2. Department of Soil Science, Shiraz Branch, Islamic Azad University, Shiraz, Iran,
Postal Code: 74731-71987

Received: 9 December 2016, accepted: 20 September 2017

ABSTRACT

Water shortage is one of the most important environmental problems in arid and semi-arid areas which cause complications in land vegetations. The use of superabsorbent hydrogel is one of the most vital methods, which helps to optimize agricultural irrigations. The purpose of this research is preparation and study on properties the superabsorbent hydrogels by copolymerization of acrylamide and acrylic acid monomers using zeolite as nanoclay particles (0, 0.05, 0.1, 0.15). The optimum amount of nanoparticles in relation to its effect on superabsorbent structure and properties, such as water absorbency, was investigated through designing experiments using FFD software. We used methylene bisacrylamide and ammonium persulfate as crosslinker and initiator, respectively. Thermogravimetric analysis (TGA), Fourier transform spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffractometry (XRD) test results showed that the addition of nanoclay up to 0.1 g caused improvement in the physical and chemical properties of superabsorbent such as thermal resistance, porous structure and uniform network structure. The superabsorbent hydrogel could absorb 1100 (g/g) distilled water. The water absorption and water retention of superabsorbent were studied by loading it in 5 different soil texture classes which were 0:100, 25:75, 50:50, 75:25 and 100:0 mixture fractions of sand/loam soil. As a result, it was observed that in the first week after irrigation, the best retention of initial moisture belonged to the soil with 50% sand texture, and also the soil with sand texture returned to its initial weight after 53 days (i.e., 30 days later than the control sample).

Keywords:

superabsorbent hydrogel,
zeolite,
acrylamide,
acrylic acid,
soil texture

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hojjati_m@iaushiraz.ac.ir

Please cite this article using:

Vosoughi S., Hojjati S.M., and Kasraian A., Preparation and Study on Properties Superabsorbent Hydrogel Composite of Acrylamide-Acrylic Acid and Zeolite in Agricultural Uses, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **30**, 391-404, 2018.

ساخت و بررسی خواص کامپوزیت هیدروژل ابرجاذب آکريل آمید-آکريليك اسيد و زئوليت برای مصارف کشاورزی

شهره وثوقی^۱، سیدمحمودرضا حجتی^{۱*}، علی کسراییان^۲

۱- گروه مهندسی شیمی، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز، ایران،

کد پستی ۷۴۷۳۱-۷۱۹۸۷

۲- گروه علوم خاک، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز، ایران، کد پستی ۷۴۷۳۱-۷۱۹۸۷

دریافت: ۱۳۹۵/۹/۱۹، پذیرش: ۱۳۹۶/۶/۲۹

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی ام، شماره ۵،

صفحه ۴۰۴-۳۹۱، ۱۳۹۶

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2017. 1528

چکیده

کمبود آب از مهم‌ترین مشکلاتی است که در مناطق خشک و نیمه‌خشک به‌وفور دیده می‌شود و رشد و توسعه پوشش گیاهی را در این مناطق با محدودیت روبه‌رو کرده است. استفاده از هیدروژل ابرجاذب از جمله راهکارهای افزایش بهره‌وری آب کشاورزی است. هدف این پژوهش، ساخت و بررسی خواص کامپوزیت هیدروژل ابرجاذب با روش کوپلیمرشدن بین مونومرهای آکريل آمید-آکريليك اسيد و زئوليت به‌عنوان نانوذرات خاکرس در مقادیر وزنی ۰، ۵، ۱۰ و ۱۵٪ است. با طراحی آزمون به روش فاکتوریل جزئی اثر مقادیر مواد سازنده در ساختار و خواص ابرجاذب و مقدار جذب آب بررسی شده است. از متیلن‌بیس‌آکريل آمید به‌عنوان عامل شبکه‌ساز و آمونیوم‌پرسولفات به‌عنوان آغازگر استفاده شد. طبق نتایج آزمون‌های گرماوزن‌سنجی، طیف‌سنجی زیرقرمز، میکروسکوپی الکترون پویشی و پراش پرتو X، افزایش نانوذرات تا ۱٪ وزنی باعث افزایش مقاومت گرمایی، ایجاد تخلخل و شبکه یکنواخت در ساختار ابرجاذب می‌شود. این هیدروژل ابرجاذب، قابلیت جذب ۱۱۰۰ g/g آب مقطر را دارد. مقدار جذب و نگهداری آب ابرجاذب در پنج بافت مختلف خاک بررسی شد که حاصل اختلاط ۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰٪ شن با خاک متوسط بود. طبق نتایج ابرجاذب در هفته اول پس از آبیاری در خاک با بافت ۵۰٪ شن بهترین نگهداری رطوبت اولیه را نشان می‌دهد و نیز در خاک با بافت شنی پس از ۵۳ روز (۳۰ روز دیرتر از نمونه کنترل) خاک به وزن اولیه می‌رسد.

واژه‌های کلیدی

هیدروژل ابرجاذب،
زئولیت،
آکريل آمید،
آکريليك اسيد،
بافت خاک

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

hojati_m@iaushiraz.ac.ir

مقدمه

آب مهم‌ترین و اساسی‌ترین عامل حیات و پیشرفت در هر زمینه بوده و بخش جدایی‌ناپذیر هر موجود زنده و جزء اصلی هر خاک حاصلخیزی است. آب را نیز همانند هوا باید از مهم‌ترین منابع اصلی در طبیعت به‌شمار آورد که بدون آن ادامه فعالیت‌های صنعتی، کشاورزی و حیات امکان‌پذیر نیست [۱].

با افزایش جمعیت جهان و تقاضای روزافزون آب، غذا و انرژی و در کنار آن استفاده نابجا از منابع آبی، بحران کم‌آبی را فراهم آورده که بسیار جدی است. از طرفی شورشیدن منابع آبی نیز مشکل رو به رشدی است که نتیجه آن شورشیدن خاک‌های کشاورزی و کاهش برداشت محصولات کشاورزی است. از این‌رو، پژوهشگران در تلاش برای یافتن روش‌های نوین، کارآمد و اقتصادی به منظور اصلاح شیوه‌های سنتی کشاورزی هستند [۲-۴].

کمبود آب از یک سو و عدم کاربرد صحیح منابع آب موجود از سوی دیگر امکان گسترش کشت در زمین‌های مستعد را مشکل کرده است. بخش کشاورزی، عمده‌ترین مصرف‌کننده منابع آب کشور است. ارقامی که در گزارش‌های مختلف در این زمینه ارائه شده، حاکی از این است که بیش از ۶۰٪ از حجم آبی که در کشور استفاده می‌شود، صرف تولیدات کشاورزی می‌شود و بیشترین حجم تلفات آب نیز مربوط به همین بخش است. اعمال مدیریت صحیح و به‌کارگیری فنون پیشرفته برای حفظ ذخیره رطوبت خاک و افزایش ظرفیت نگه‌داشت آب در آن از جمله اقدام‌های مؤثر برای کاهش رواناب، فرسایش و افزایش بازده آبیاری و در نتیجه بهبود بهره‌برداری از منابع آب کشور است [۵].

هیدروژل، به مواد ساخته شده از پلیمرهای طبیعی یا سنتزی آب‌دوست با ساختار سه‌بعدی گفته می‌شود که اگر در معرض آب قرار گیرند، آب را جذب می‌کنند و متورم می‌شوند، ولی در آن حل نمی‌شوند. ابرجاذب (SAP) نوعی هیدروژل است که قابلیت جذب مایع را تا ۲۰ برابر وزن خود دارد. هیدروژل‌ها طی ۵۰ سال اخیر به علت نقش استثنایی خود در محدوده گستره‌ای از کاربردها مانند پزشکی، دارویی، کشاورزی و محصولات بهداشتی، توجه زیادی را جلب کرده‌اند [۶]. پلیمرهای ابرجاذب سه نوع کاتیونی، آنیونی و خنثی دارند. اما، استفاده از پلیمرهای ابرجاذب آنیونی در کشاورزی اهمیت بیشتری دارد، زیرا این پلیمرها، قابلیت نگه‌داری عناصری نظیر پتاسیم، آهن، روی و انواع ویتامین‌های مورد نیاز گیاه را دارند و از هدررفتن آن‌ها جلوگیری می‌کنند. این پلیمرها سنتزی هستند و به‌طور عمده با استفاده از کوپلیمرهای پتاسیم پلی‌آکریلات و پلی‌آکریل‌آمید سنتز می‌شوند. از روش‌هایی که به‌تازگی برای بهبود کارایی و غلبه

بر عوامل محدودکننده هیدروژل‌ها همانند قیمت زیاد، بهبود خواص جذب آب و بهبود استحکام بسیار استفاده می‌شود، آمیختن پلیمرهای سنتزی و طبیعی و افزودن پرکننده‌های معدنی است. در روش اول به علت گران‌بودن اکثر مواد طبیعی در ایران، تولید در مقیاس زیاد مقرون به صرفه نیست. اما، روش دوم بسیار ساده و ارزان بوده و برای تولید ابرجاذب‌هایی با خواص بهتر و ارزان‌تر استفاده می‌شود [۷]. از میان مواد معدنی به‌طور عمومی استفاده از ترکیباتی همچون انواع خاک‌رس مانند کائولینیت، اتاپولجیت، میکا، ژئولیت، بنتونیت، مونت‌موریلونیت و ورمی‌کولیت به علت ارزانی و در دسترس بودن برای تهیه نانوکامپوزیت‌های ابرجاذب آلی-معدنی به‌منظور بهبود خواص تورمی و استحکام هیدروژل و کاهش قیمت محصولات ابرجاذب بیش از سایر مواد بررسی شده و در مطالعات توجه بسیار زیادی را به خود جلب کرده است.

در ۱۹۷۸ تولید تجاری ابرجاذب در ژاپن برای استفاده در نوار بهداشتی بانوان آغاز شد. افزون بر این، پیشرفت شایان توجهی با به‌کارگیری ابرجاذب‌ها در ساخت پوشک بچه در آلمان و فرانسه در ۱۹۸۰ صورت گرفت. در ۱۹۸۳ پوشک‌هایی با ضخامت کمتر (شامل ۴ تا ۵ g ابرجاذب) در ژاپن به فروش رسید. به دنبال آن در مدت زمان کوتاهی این محصول در سایر کشورهای آسیا، آمریکا و اروپا معرفی شد. به دلیل اثر ابرجاذب‌ها ضخامت‌ها باز هم کمتر شد. بدین ترتیب که پلیمر به‌طور کامل جایگزین توده حجیم سلولوزی شد که نمی‌توانست مقدار زیادی مایع زیر فشار نگه دارد. در نتیجه ابرجاذب‌ها طی ده سال انقلابی بزرگ در صنایع مراقبت و بهداشت شخصی به‌وجود آوردند. در ۱۹۹۰ تولید جهانی ابرجاذب‌ها به بیش از یک میلیون تن افزایش یافت [۸]. ابرجاذب‌ها گروه جدیدی از مواد نگه‌دارنده آب و اصلاح‌کننده خاک هستند که بسیار در کشاورزی مورد قبول واقع شده‌اند. این پلیمرها موجب بهبود خواص فیزیکی خاک می‌شوند. زمانی که پلیمرها آب را جذب و رها می‌کنند و در اثر انبساط و انقباض ساختار خاک بهبود می‌یابد، منافذ دارای هوا در خاک برای گسترش ریشه به‌ویژه در خاک‌های ریزبافت افزایش می‌یابد [۹].

هاترمن و همکاران گزارش کردند، افزودن پلیمرهای ابرجاذب به خاک شنی موجب افزایش ظرفیت نگه‌داری آب می‌شود. آن‌ها از ابرجاذب Stockosorb K400، که پلی‌آکریل‌آمید به‌شدت شبکه‌ای شده با حدود ۴۰٪ گروه آمیدی آبکافت شده به کربوکسیلیک اسید بود، برای بررسی جوانه‌زایی گونه *Pinus halepensis* زیر تنش‌های آبی استفاده کردند. طی فرایند خشک‌کردن در شرایط کنترل نهال‌ها با ۰/۴٪ هیدروژل تماس داده شدند و به مقدار دو برابر این شرایط

تجربی

پس از مطالعات انجام شده، تهیه و شناسایی مواد، انتخاب بهترین روش پلیمرشدن، انجام مراحل آزمایشگاهی با کمک نرم افزار طراحی آزمون و انجام آزمون های لازم روی نمونه ها انتخاب شد. مواد باید به گونه ای انتخاب شود که خواص لازم برای رسیدن به هدف اصلی (جذب آب زیاد) و پاسنگویی در بخش کشاورزی را داشته باشد. آکریل آمید و آکرلیک اسید دو ماده اصلی ساختار هیدروژل ابرجاذب هستند و از متیلن بیس آکریل آمید به عنوان عامل شبکه ساز و آمونیوم پرسولفات به عنوان آغازگر استفاده شد. در این راستا، برای بررسی اثر تقویتی نانوذرات بر هیدروژل از ژئولیت استفاده شد که با توجه به سه عامل مهم ساختار شیمیایی، فراوانی، قابلیت دسترسی و ارزش اقتصادی، در کشاورزی کاربرد زیادی دارد. همچنین، این ماده منحصر به فرد معدنی دارای خواص مفید تخصصی برای رشد گیاهان است. از میان روش های مرسوم پلیمرشدن برای تولید هیدروژل، روش پلیمرشدن رادیکال آزاد که به حالت محلول با ایجاد پیوند عرضی انجام می شود. مناسب ترین گزینه از حیث هزینه، تجهیزات آزمایشگاهی لازم و صرفه جویی در وقت است.

مواد

آکریل آمید (C_3H_5NO)، دایجونگ، جامد بلوری، خلوص بیش از ۹۸٪ و جرم مولکولی $71/08 \text{ g/mol}$ و آکرلیک اسید ($C_3H_4O_2$)، دایجونگ، مایع بی رنگ، خلوص بیش از ۹۹/۵٪ و جرم مولکولی $72/06 \text{ g/mol}$ به عنوان سازنده زنجیر اصلی پلیمر، متیلن بیس آکریل آمید ($C_7H_{10}N_2O_2$)، تیتراکم، پودر سفید رنگ جامد، خلوص بیش از ۹۹/۵٪ و جرم مولکولی $154/17 \text{ g/mol}$ و آمونیوم پرسولفات ($(NH_4)_2S_2O_8$)، ایجونگ، پودر جامد، خلوص بیش از ۹۸٪ و جرم مولکولی $228/20 \text{ g/mol}$ به ترتیب عامل شبکه ساز و آغازگر واکنش این هیدروژل ابرجاذب هستند. آمونیوم پرسولفات از لحاظ اقتصادی و انحلال پذیری در آب نسبت به سایر نمک های مشابه ارجحیت دارد.

ژئولیت ماده معدنی است که به طور عمده از آلومینیم سیلیکات تشکیل شده و کاربرد تجاری عمده آن در صنایع به عنوان جاذب سطحی است. از لحاظ ساختاری ژئولیت ها چهارچوب های آلومینیم سیلیکاتی هستند که برپایه شبکه سه بعدی بی نهایت گسترده از چهارضلعی های SiO_4 و AlO_4 ساخته شده اند و به وسیله اشتراک تمام اکسیژن ها بهم متصل هستند. در واقع بلوک اصلی سازنده ژئولیت، یک چهاروجهی از چهار آنیون اکسیژن است که یک یون سیلیسیم یا آلومینیم را احاطه کرده اند. این چهاروجهی ها طوری قرار

را تحمل کردند [۱۰]. در پژوهش دیگری الرحیم و همکاران برای بهبود نگهداری آب در خاک های شنی و افزایش کارایی گیاه در این خاک از هیدروژل ابرجاذب استفاده کردند. این هیدروژل، از واکنش شبکه ای شدن پلی آکریل آمید، پلی آکرلیک اسید، پلی وینیل الکل و پتاسیم پلی آکرلیات به کمک پرتو دهی تهیه شده بود. اثر مقادیر و انواع مختلف هیدروژل افزوده شده به خاک شنی روی جوانه زنی، رشد گیاه و زمان پلاسیدگی ذرت نشان داد که با افزایش مقدار هیدروژل، ارتفاع گیاه، پهنای برگ، وزن خشک نهایی، تولید دانه ذرت و زمان خمیده شدن گیاه افزایش می یابد [۱۱]. همچنین، Nnadi و Brave از کمپلکس شبکه ای شده کربوکسی متیل سلولوز و نشاسته برای تهیه پلیمر ابرجاذب زیست تخریب پذیر استفاده کرده و کارایی آن را برای نگهداری آب بررسی کردند. نتایج نشان داد، ابرجاذب شبکه ای شده با آلومینیم سولفات ۸ آبه بهترین مقدار نگهداری آب را دارد. دانه های تربچه کاشته شده در خاک های معمولی و خاک اصلاح شده با ابرجاذب که در معرض کم آبی قرار گرفته بودند، پاسخ های متفاوتی به این شرایط دادند. مشاهده شد، گیاهان در خاک معمولی پس از تنش آبی رشد خود را متوقف کرده و نشانه های بی آبی را نشان می دهند. اما، نمونه هایی که در ابرجاذب کاشته شده بودند، به رشد خود ادامه دادند و کارایی رشد بسیار بیشتری نشان دادند. در این پژوهش مشاهده شد، استفاده از ابرجاذب به دست آمده به طور طبیعی در مقایسه با ابرجاذب های نفتی کارایی خوبی دارند و می توان از این ابرجاذب ها در کشاورزی به منظورهای مختلف استفاده کرد [۱۲].

به علت جذب بسیار زیاد آب به وسیله ابرجاذب ها، به استفاده از این ترکیبات در زمینه های مختلف کشاورزی برای غلبه بر مشکلات موجود به منظور اصلاح خاک در صنعت باغبانی، بهبود خواص فیزیکی خاک از منظر افزایش ظرفیت نگهداری آب به وسیله آن ها یا حفظ مواد مغذی در خاک های شنی بسیار زیاد نیاز است. هیدروژل های ابرجاذب می توانند نفوذ پذیری خاک، چگالی، ساختار، بافت، تبخیر و سرعت های نفوذ آب در خاک را تحت تأثیر قرار دهند و نیز باعث بهبود شاخص های رشد گیاهان مختلف شوند.

در این پژوهش، ساخت ابرجاذبی با خواص لازم برای استفاده در بافت های مختلف خاک به ویژه بافت سبک از مواد آکریل آمید، آکرلیک اسید، نانوذرات، آغازگر APS و شبکه ساز MBA مدنظر است. استفاده از این مواد برای تولید هیدروژل ابرجاذب و ارزیابی کارایی آن در حیطه کشاورزی بکر بوده و در سایر پژوهش ها مشاهده نشده است. با دست یابی به جذب آب زیاد و بهبود شرایط خاک های سبک، برای نگهداری آب به وسیله این ابرجاذب می توان بر بخش زیادی از مشکلات کمبود آب کشاورزی فائق شد.

آکرلیک اسید بودند. پس از محاسبه جذب آب نمونه‌ها مشاهده شد، به ترتیب نمونه‌های دارای ۷۵ و ۵۰٪ وزنی آکرلیک اسید بیشترین جذب آب را داشتند. به همین ترتیب محدوده مقدار مواد معین و آمادگی لازم برای طراحی آزمون فراهم آمد [۱۳].

هدف از طراحی آماری آزمون جمع‌آوری حداکثر مطالب مرتبط ولی با صرف کمترین زمان و استفاده از حداقل منابع است. در واقع، این طراحی باعث دستیابی به نتایج مطمئن‌تر، صرفه‌جویی در زمان و کاهش قابل ملاحظه در تعداد آزمون‌ها شده و در نهایت به بهینه‌سازی فرایند منجر می‌شود. در این پژوهش، به منظور بررسی اثر چهار متغیر، نسبت متیلن بیس آکریل آمید به آمونیوم پرسولفات، ژئولیت، آکریل آمید و آکرلیک اسید در دو سطح از روش فاکتوریل جزئی (fraction factorial design, FFD) استفاده شده است.

ساخت هیدروژل ابرجاذب

در بالن سه‌دهانه متصل به خط نیتروژن که هوای آن کاملاً خارج شده بود، ۵۰ mL آب مقطر، آکریل آمید، آکرلیک اسید و متیلن بیس آکریل آمید ریخته شد و به مدت ۱ h زمان داده شد تا با همزن مغناطیسی مخلوط شود. سپس، ژئولیت به این محلول اضافه شد و سرعت همزن به دو برابر افزایش یافت. شایان ذکر است، از این مرحله به بعد گاز نیتروژن با شدت جریان ۲/۵ L/min وارد بالن شده و بالوله خروجی از دهانه دیگر ظرف برای خنثی‌سازی جو درون بالن خارج می‌شد. در این مرحله برای خنثی‌سازی، از محلول ۳ مولار NaOH استفاده شد و پس از اضافه کردن آن به بالن در آخر آمونیوم پرسولفات را ریخته و دما به آرامی افزایش یافت تا زمانی که ژل تشکیل شود (حدود ۵۵-۵۰°C). ژل در همان دما ۱ h نگه داشته شد. پس از خارج کردن ژل آن را به بخش‌های کوچک‌تر تقسیم کرده و چند مرتبه با آب مقطر برای جداسازی مونومرهای واکنش نکرده و خنثی‌سازی شست‌وشو داده شد. در پایان ژل در خشک‌کن با دمای ۶۰°C به مدت سه روز قرار گرفت تا کاملاً خشک شود [۱۴]. علت استفاده از سدیم هیدروکسید برای خنثی‌سازی آکرلیک اسید صرفه اقتصادی آن است. شایان ذکر است، سدیم هنگام واجذب هیدروژل،

گرفته‌اند که چهار اتم اکسیژن هر چهار وجهی با چهار اتم دیگر مشترک است. ژئولیت بسیار مقرون به صرفه است و ضمن فراوانی معادن آن در ایران، قابلیت خوبی برای نگهداری آب در خود نسبت به سایر کانی‌های مشابه دارد (جدول ۱).

دستگاه‌ها

در این پژوهش، برای بررسی گروه‌های عاملی از طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوریه PerkinElmer مدل RXI ساخت آلمان در محدوده طول موج $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ استفاده شد. برای مطالعه ساختار بلوری مواد، دستگاه پراش پرتو X (WAXD) مدل D8 advance ساخت Bruker در دمای محیط با تابش پرتو $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) به کار گرفته شد. با استفاده از این ناحیه طیفی می‌توان اطلاعاتی درباره ساختار، جنس ماده و نیز تعیین مقادیر عناصر به دست آورد.

برای بررسی شکل‌شناسی نمونه‌های ابرجاذب، میکروسکوپ الکترونی مدل TESCAN Vega3 ساخت جمهوری چک با ولتاژ شتابدهی الکترون ۱۰ kV به کار گرفته شد. نمونه‌های خشک ابرجاذب پیش از انجام آزمون به قطعات کوچک شکسته شده و به منظور ایجاد رسانایی الکتریکی مطلوب با لایه‌ای از فلز طلا پوشش داده شد. تصاویر مدنظر از سطح شکست نمونه‌ها به دست آمد. برای مطالعه پایداری گرمایی ابرجاذب‌های ساخته شده از گرماوزن‌سنج Mettler مدل TGA/DSC1 ساخت سوئیس استفاده شد. آزمون در محدوده دمایی ۲۵°C تا ۶۵۰°C با سرعت گرمادهی ۱۰°C/min و در محیط بی‌اثر دارای نیتروژن خشک با سرعت جریان ۲۰ mL/min انجام شد.

روش‌ها

طراحی آزمون

پیش از استفاده از نرم‌افزار طراحی آزمون برای به دست آوردن محدوده مقادیر مواد مصرفی چند نمونه با نسبت‌های مختلف از آکریل آمید و آکرلیک اسید ساخته شد. نمونه‌ها دارای ۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰٪ وزنی آکریل آمید و متقابلاً ۱۰۰، ۷۵، ۵۰، ۲۵ و ۰٪ وزنی

جدول ۱- مشخصات نانوزئولیت مصرفی.

نام ماده	نوع	فرمول شیمیایی	ظرفیت تبادل کاتیون (CEC)	شکل بلور	رنگ کانی	محل معدن	اندازه ذرات
ژئولیت	کلینوپتیلولیت، طبیعی	$(\text{Na, K, Ca})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al, Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36}-12\text{H}_2\text{O}$	۵۰/۱۹ cmol/kg	کوتاه و پهن	سفید مایل به خاکستری	ایران، سمنان	کوچک‌تر از $30 \mu\text{m}$

لایه سبوس گندم به وزن ۳ g ته لیوان‌ها ریخته که ذرات خاک از سوراخ‌های ته لیوان هنگام آبیاری خارج نشوند. پس از آن انواع بافت خاک با مخلوط کردن درصدهای مختلف از شن و خاک متوسط مطابق **جدول ۲** تهیه شد، به گونه‌ای که مقدار وزن کلی خاک درون هر لیوان با درصد شن و خاک متوسط مشخص ۲۰۰ g بود. از هر نوع بافت دو نمونه ساخته شد. بدین ترتیب که ۵ لیوان با ۵ بافت مختلف دارای ۲ g (۱٪ وزن خاک) ابرجاذب و ۵ لیوان دیگر با همان بافت‌ها بدون آن بود. وزن خشک پیش از آبیاری هر نمونه ۲۰۷ g بود که مجموع وزن لیوان، وزن سبوس و وزن خاک است. در لیوان‌های دارای ابرجاذب، وزن خشک ۲ g بیشتر بود. سپس، تمام لیوان‌ها به‌طور هم‌زمان تا لبه آبیاری و با درپوش پوشانده شد. اندکی زمان داده شد تا آب خارج شود و نمونه‌ها در بازه‌های زمانی مختلف با ترازو وزن شدند. وزن اضافه شده مقدار جذب و نگهداری آب را نشان می‌دهد و این اندازه‌گیری طی دو دوره تا زمان رسیدن به وزن خشک اولیه و از دست دادن کل رطوبت ادامه دارد. آب مصرفی در این بخش آب لوله‌کشی با سختی ۴۶۸ ppm و مقدار کلسیم ۵۳ mg/L بود تا تمام شرایط مطابق با محیط استفاده شده ابرجاذب باشد.

نتایج و بحث

بررسی نتایج FTIR

با توجه به **شکل ۱** آزمون FTIR، پیک‌های اصلی طیف (شکل ۱-۵) در بازه عددهای موجی $1750-1500 \text{ cm}^{-1}$ و $3600-3850 \text{ cm}^{-1}$ دیده می‌شود که بازه اول مربوط به گروه‌های N=O و C=O و بازه دوم نشانگر وجود گروه‌های N-H و O-H است. اگر پیک‌های یادشده در نمودارهای آکریل آمید و آکرلیک اسید (شکل ۱-الف و ۱-ب) با نمودار هیدروژل ابرجاذب دارای نانوذرات مقایسه شود، تیزشدن پیک‌ها نسبت به مواد اولیه نتیجه برهم‌کنش میان مواد در ساختار ابرجاذب است. با دقت در پیک‌های شکل ۱-د و ۱-ه مشخص می‌شود، وجود زئولیت موجب افزایش برهم‌کنش میان مواد و به‌وجود آمدن پیوندهای بیشتر میان گروه‌های عاملی شده است. زیرا، مشابه توضیح قبل در همان ناحیه‌ها پیک‌ها تیزتر و دندانه‌ای شده‌اند. همان‌طور که در **جدول ۴** و طیف‌های شکل ۱ مشاهده می‌شود، با مقایسه بین پیک‌های طیف در مواد سازنده و هیدروژل ابرجاذب نتیجه می‌شود، تمام مواد در ایجاد پیوند به‌وسیله گروه‌های عاملی به‌خوبی شرکت کرده‌اند و ساختار کاملاً شبکه‌ای به‌وجود آمده است. در شکل ۱-ه با آشکارشدن پیک در عدد موجی $1742/76 \text{ cm}^{-1}$ وجود

به آب یا خاک منتقل نشده و سبب شوری نمی‌شود. روند تجزیه ابرجاذب بسیار کند است و به مواد اولیه خود بازمی‌گردد.

اندازه‌گیری مقدار جذب آب

بدین منظور، مقدار ۱ g از نمونه ابرجاذب در مقدار مازاد آب مقطر (۵۰۰ mL) در دمای محیط به مدت ۴ h قرار گرفت. پس از جذب تمام آب به‌وسیله ابرجاذب هر بار ۲۰۰ mL آب اضافه شد تا به مقدار تورم تعادلی برسد. سپس، نمونه متورم شده با استفاده از فیلتر با اندازه ۱۰۰ حفره ($150 \mu\text{m}$) از آب جذب نشده جدا شده و پس از گذشت زمان (تا چکیدن قطره‌های آب متوقف شود) با ترازو وزن شد. مقدار جذب آب کامپوزیت ابرجاذب (Q_{H_2O}) با استفاده از معادله (۱) محاسبه شد:

$$Q_{H_2O} = (m_2 - m_1) / m_1 \quad (1)$$

در این معادله، m_1 وزن نمونه خشک، m_2 وزن نمونه متورم (بدون فیلتر) است و Q_{H_2O} به صورت مقدار گرم آب در واحد گرم نمونه محاسبه شد [۱۵].

روش آزمون جذب و واجذب آب به‌وسیله ابرجاذب در بافت‌های مختلف خاک

در این مرحله، ابتدا شن و خاک متوسط به مدت دو روز در آزمایشگاه به صورت لایه نازکی پهن شد تا کاملاً خشک شوند. خاک متوسط مصرفی، خاک ایستگاه کشاورزی دانشگاه آزاد اسلامی واحد شیراز با بافت لوم بود و دارای ۱۱/۴٪ خاک رس، ۴۶٪ سیلت و ۴۲/۶٪ شن بود. EC این خاک برابر با ۰/۵۱ dS/m و pH آن برابر با ۸/۲ بود. خاک‌ها از غربال ۲ mm عبور داده شدند تا ذرات درشت آن جدا شده و بافت یک‌دستی حاصل شود. سپس، ۱۰ لیوان پلاستیکی بزرگ مشابه انتخاب و ته لیوان‌ها چند سوراخ ایجاد شد. در ادامه، یک

جدول ۲- مشخصات نمونه بافت‌های خاک.

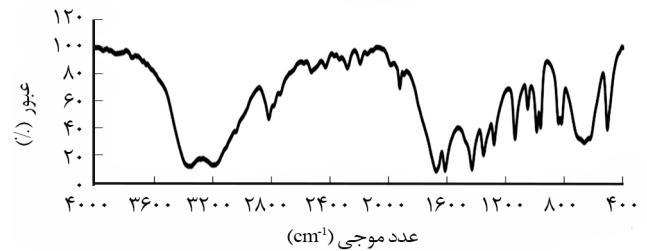
لیوان	مقدار شن (%)	مقدار خاک متوسط (%)
۱	۱۰۰	۰
۲	۷۵	۲۵
۳	۵۰	۵۰
۴	۲۵	۷۵
۵	۰	۱۰۰

استر (COOR-) در شبکه هیدروژل ابرجاذب پیش‌بینی می‌شود که در پژوهش‌های سایر پژوهشگران [۱۸-۱۶] وجود استر در ترکیب هیدروژل ابرجاذب با گرافن اکسید به علت ایجاد پیوند بین گروه عاملی O-H و COOH- تأیید شد. پس اگر این دو عامل در ترکیبات وجود داشته باشند، امکان تشکیل استر وجود دارد که این دو گروه در آکرلیک اسید و باز خنثی‌کننده برای شکل‌گیری استر یافت می‌شود. از طرف دیگر، دو پیک در عددهای موجی $481/67$ و 1057 cm^{-1} و طیف زئولیت که مربوط به ارتعاش کششی گروه Si-O است در شکل ۱- ناپدید شده‌اند. بنا بر گفته Zhang و همکاران [۱۹] در ابرجاذب ساخته شده با ورمی‌کولیت (از مشتقات خاک‌رس با ساختاری مشابه به زئولیت) علت این پدیده واکنش بین گروه‌های COO^- و OH^- روی سطح نانوذرات است. همچنین، تنها تفاوت میان ابرجاذب دارای نانوذرات و بدون آن نیز وجود همین پیک‌ها در ناحیه عدد موجی تقریبی 500 cm^{-1} تا 1000 cm^{-1} است که در نمونه بدون نانوذرات دیده می‌شود، ولی در شکل ۱- به علت وجود نانوذرات و ایجاد پیوند بین آن‌ها با سایر ترکیبات بسیار ضعیف شده‌اند. این نشانه خوبی از وجود نانوذرتولیت و نقش آن در ساختار شبکه است. مشخصات دقیق پیک‌های طیف FTIR هیدروژل ابرجاذب دارای نانوذرتولیت در جدول ۳ آمده است.

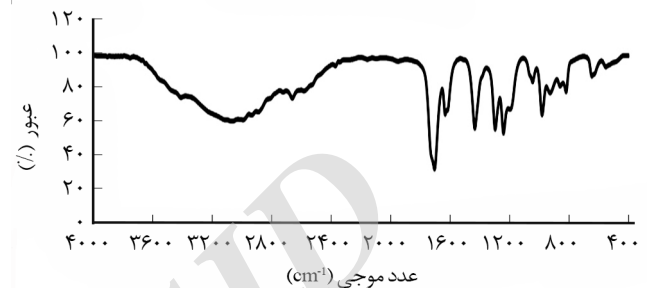
بررسی نتایج TGA و DSC

برای بررسی اثر نانوذرتولیت بر مقاومت گرمایی هیدروژل ابرجاذب سه نمونه با مقادیر نانوذرتولیت ۰، ۰/۵ و ۱٪ برای انجام آزمون تهیه شده است. نتایج مربوط به آزمون‌های TGA و DSC به ترتیب در شکل‌های ۲ و ۳ مشاهده می‌شود.

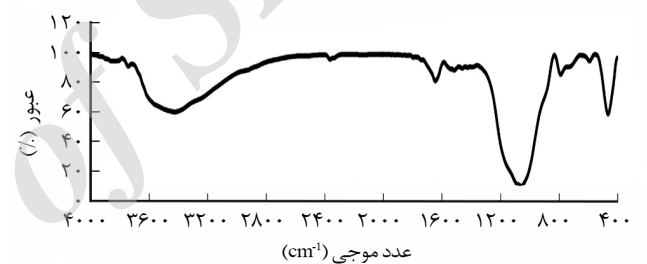
در شکل ۲ مقدار تخریب هیدروژل ابرجاذب (کاهش درصد وزنی نمونه) با افزایش تدریجی دما آمده است. مشاهده می‌شود، ابرجاذب بدون نانوذرتولیت طی دو مرحله با از دست‌دادن وزن مواجه می‌شود. اولین مرحله در دمای $281/60^{\circ}C$ (کاهش وزن ۲۲/۱۷۷۳٪) رخ می‌دهد. مرحله دوم تخریب در $361/67^{\circ}C$ (کاهش وزن ۴۸/۰۸۶۲٪) اتفاق افتاده است. در منحنی مربوط به نمونه دارای ۰/۵٪ نانوذرتولیت مرحله اول کاهش در دمای $254/84^{\circ}C$ (کاهش ۲/۷۱۳۵٪) دیده شد که مقدار تخریب به نسبت نمونه بدون نانوذرتولیت کاهش یافته است. مرحله دوم از دمای $370/09^{\circ}C$ (کاهش وزن ۸۱/۹۳۲۴٪) آغاز می‌شود. در منحنی نمونه دارای ۱٪ نانوذرتولیت مقدار تخریب اول که همانند نمونه دارای ۰/۵٪ نانوذرتولیت بسیار اندک است، از دمای $252/19^{\circ}C$ (کاهش وزن ۳/۶۸۹۸٪) شروع شده و تخریب اساسی دوم از دمای $371/46^{\circ}C$ (کاهش وزن ۸۰/۶۵۳۷٪) رخ داده است.



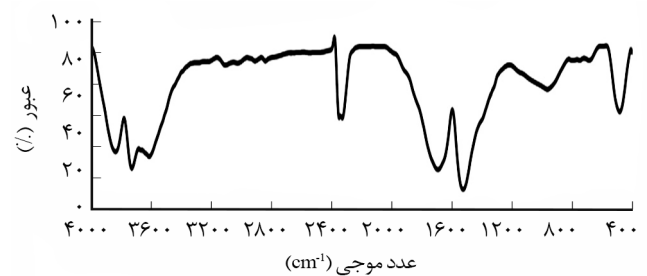
(الف)



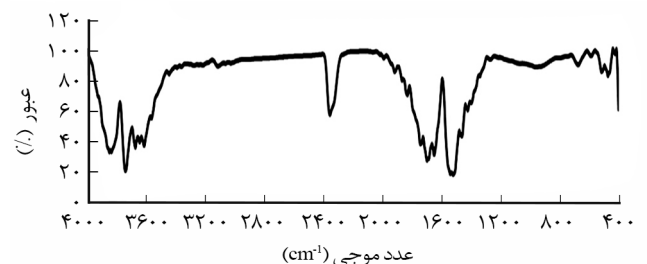
(ب)



(ج)



(د)

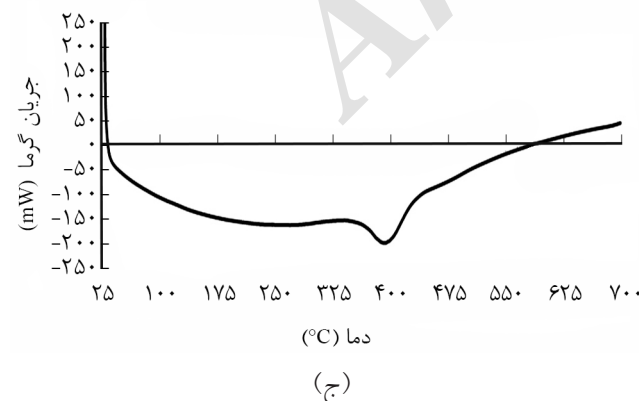
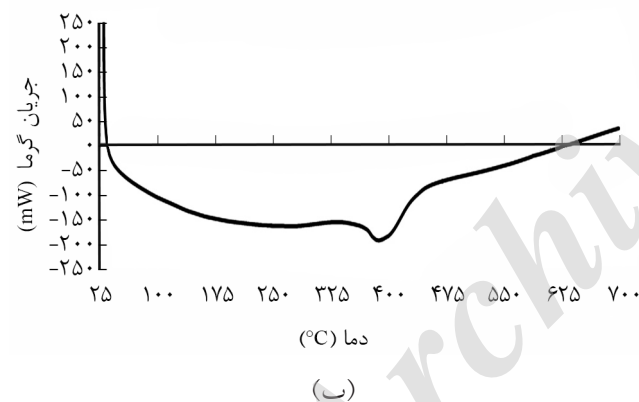
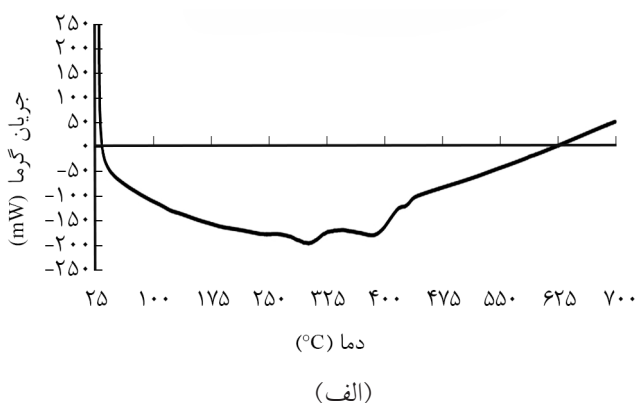


(ه)

شکل ۱- طیف‌های FTIR نمونه‌های مختلف: (الف) آکرلیک آمید، (ب) آکرلیک اسید، (ج) زئولیت، (د) هیدروژل ابرجاذب بدون نانوذرتولیت و (ه) هیدروژل ابرجاذب با ۱٪ زئولیت.

جدول ۳- مشخصات پیک‌های طیف FTIR هیدروژل ابرجاذب دارای نانوزئولیت.

عدد موجی (cm ⁻¹)	پیوند	نوع ارتعاش	توضیحات	مرجع
۱۵۶۱/۶۵	N=O	کششی، قوی	مربوط به آمید	۲۰
۱۶۵۰/۳۰	C=O	کششی، قوی	مربوط به آمید حلقوی (لاکتام)	۲۰
۱۶۹۸/۳۳	C=O	کششی، قوی	مربوط به گروه کربوکسیل (-COOH)	۱۶
۱۷۴۲/۷۶	C=O	کششی، قوی	مربوط به استر	۲۰
۳۸۵۲/۴۹-۳۶۱۷/۰۴	O-H	کششی، متوسط	مربوط به آکرلیک اسید	۲۰ و ۲۱

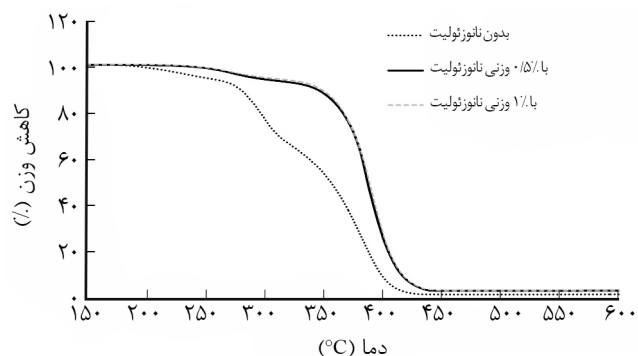


شکل ۳- نتایج آزمون DSC نمونه هیدروژل ابرجاذب آکرلیک آمید، بدون نانوزئولیت، با ۰/۵٪ وزنی نانوزئولیت و ۱٪ وزنی نانوزئولیت.

از انطباق تقریبی منحنی‌های نمونه‌های دارای ۰/۵ و ۱٪ نانوزئولیت نتیجه می‌شود که اختلاف ۰/۵٪ نانوزئولیت در هیدروژل ابرجاذب اثر چندانی بر مقاومت گرمایی ایجاد نمی‌کند.

به طور کلی، با توجه به نتایج حاصل از TGA اضافه کردن نانوزئولیت به ترکیب، دمای آغاز تخریب را بسیار افزایش می‌دهد، یا به عبارت دیگر، مقاومت گرمایی هیدروژل ابرجاذب را زیاد می‌کند. بنا به نظر سایر پژوهشگران [۱۹،۲۱،۲۲] که از ترکیبات نانو (انواع خاک رس) در ساختار هیدروژل استفاده کرده‌اند، زئولیت به عنوان سد گرمایی عمل کرده و از تخریب زود هنگام ابرجاذب جلوگیری می‌کند. این نانوذرات با پیوندهایی که میان گروه‌های عاملی ایجاد می‌کند، مانند گره‌هایی مانع از نفوذ گرما به داخل هیدروژل می‌شوند.

در دمانگاشت‌های DSC (شکل ۳) فرورفتگی یا در اصطلاح چاله‌هایی دیده می‌شود که به ازای هر مرحله کاهش درصد وزنی در دمانگاشت TGA بوده و بیانگر گرمای جذب شده به وسیله پلیمر در هر مرحله است. در شکل ۳-الف چاله ایجاد شده در مرحله اول بر اثر تخریب شاخه‌های جانبی زنجیر هیدروژل است. مرحله دوم (حدود ۳۰۰-۴۵۰°C) به تخریب اصلی در ساختار نمونه مربوط است که در شکل‌های ۳-ب و ۳-ج نیز دیده می‌شود. به طور دقیق می‌توان گفت، مرحله دوم مربوط به تخریب زنجیر اصلی کوپلیمر



شکل ۲- دمانگاشت TGA نمونه‌های هیدروژل ابرجاذب با ۰/۵ و ۱٪ وزنی نانوزئولیت.

جذب آب می‌شود [۱۶، ۱۹، ۲۱]. زیرا آب راهی برای نفوذ به داخل ابرجاذب پیدا می‌کند و سطح تماس افزایش می‌یابد.

بررسی مقدار جذب آب با نرم‌افزار FFD

مهم‌ترین پارامتری که برای ساخت ابرجاذب در این پژوهش بررسی شده است، مقدار جذب آب است. زیرا همان‌طور که اشاره شد، کاربرد این مواد پلیمری در کشاورزی به سبب قابلیت جذب و نگهداری آب است. در **جدول ۴** که با طراحی آزمون FFD ارائه شده مقدار جذب آب (Q_{H_2O}) نمونه‌ها مشاهده می‌شود. بیشترین مقدار جذب آب را نمونه ۱ با درصد ترکیبی بیان شده داشت.

مدل محاسبه مقدار جذب آب

مدل ارائه شده با نرم‌افزار FFD برای محاسبه مقدار جذب آب به شکل معادله (۲) بود:

$$Y = 52.01625 - 1.01625 \cdot X_1 - 45.625 \cdot X_2 + 21.1875 \cdot X_3 - 381.125 \cdot X_4 + 9.375 \cdot X_1 X_2 - 8.125 \cdot X_1 X_3 \quad (2)$$

در این معادله، متغیرها شامل Y (Q_{H_2O} (g/g))، X_1 آکریل آمید (g)، X_2 آکرلیک اسید (g)، X_3 ژئولیت (درصد وزنی) و X_4 نسبت شبکه‌ساز به آغازگر (MBA/APS) بود.

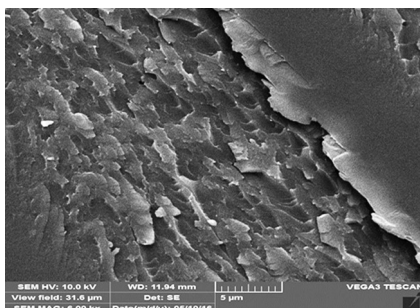
آکریل آمید-آکرلیک اسید و شبکه‌ساز درون شبکه بوده که به‌طور نسبتاً مشابه در هیدروژل‌های ساخته شده برپایه آکریل آمید گزارش شده است [۲۲-۲۴]. **شکل ۳-ب** و **۳-ج** همانند منحنی ابرجاذب بدون نانوذولیت، چاله‌ای در دمای حدود $40.0^\circ C$ (مرحله دوم) را نشان می‌دهد. اما، به علت ناچیز بودن گرمای گرفته شده به‌وسیله هیدروژل در مرحله اول اثری از چاله دیده نمی‌شود. پس اضافه‌شدن نانوذولیت باعث مقاومت و ثابت ماندن نمونه تا دمای نزدیک به $40.0^\circ C$ می‌شود.

نتایج آزمون SEM

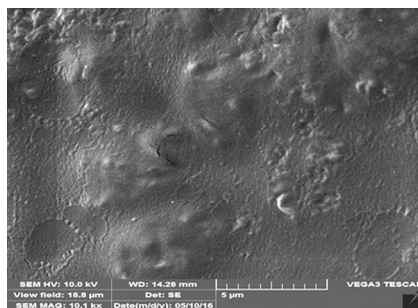
هدف از این آزمون اطمینان از توزیع مناسب ذرات و بررسی اثر نانوذولیت در کامپوزیت هیدروژل ابرجاذب است. SEM در مقایسه با سایر روش‌ها که از نور مرئی برای مشاهده کامپوزیت‌های پلیمری استفاده می‌شود، نسبتاً سریع‌تر و دارای قدرت تفکیک بیشتری است. شکل ۴-الف تا ۴-ج به ترتیب سطوح هیدروژل ابرجاذب با مقادیر ۰، ۵/۵ و ۱٪ وزنی نانوذولیت را نشان می‌دهند. در تصویر اول که هیدروژل بدون نانوذولیت است، سطحی کاملاً صاف مشاهده می‌شود. اما با اضافه‌شدن ۵/۵٪ ژئولیت به نمونه روی سطح چین‌خوردگی و برآمدگی‌هایی به‌وجود آمده است. با افزایش مقدار نانوذرات به مقدار ۱٪ سطح به حالت لایه‌لایه و متخلخل تبدیل می‌شود. طبق نظر سایر پژوهشگران نیز افزودن نانوذرات خاک‌رس باعث ایجاد تخلخل در ابرجاذب، به‌وجود آمدن ساختار شبکه‌ای یکنواخت و افزایش مقدار

جدول ۴- مقدار جذب آب نمونه‌ها.

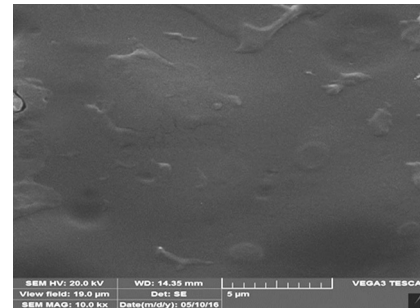
نمونه	آکریل آمید (g)	آکرلیک اسید (g)	نسبت شبکه‌ساز به آغازگر، MBA/APS	ژئولیت (%wt)	مقدار جذب آب، Q_{H_2O} (g/g)
۱	۵	۷	۰/۱	۱	۴۲۰
۲	۳	۷	۰/۳	۱	۲۵۰
۳	۳	۵	۰/۳	۳	۲۸۰
۴	۵	۵	۰/۳	۱	۳۴۰
۵	۵	۵	۰/۱	۳	۳۸۰
۶	۳	۷	۰/۱	۳	۳۲۰
۷	۵	۷	۰/۳	۳	۳۰۵
۸	۳	۵	۰/۱	۱	۳۶۰
۹	۴	۶	۰/۲	۲	۳۲۴
۱۰	۴	۶	۰/۲	۲	۳۳۵
۱۱	۴	۶	۰/۲	۲	۳۱۷
۱۲	۴	۶	۰/۲	۲	۳۳۰



(ج)



(ب)



(الف)

شکل ۴- تصاویر SEM هیدروژل ابرجاذب آکریل آمید، آکرلیک اسید: (الف) بدون نانوزئولیت و دارای (ب) ۰/۵٪ وزنی و (ج) ۱٪ وزنی نانوزئولیت.

پژوهش‌های انجام شده مواد سازنده ابرجاذب‌ها اصلی‌ترین نقش را در مقدار جذب آب ایفا می‌کنند. به همین دلیل بررسی رفتار مواد و اثر آن بر جذب آب بسیار حائز اهمیت است. به کمک نرم‌افزار FFD پس از وارد کردن تمام اطلاعات لازم می‌توان نمودارهای سطحی را (surface plots) مشاهده کرد که اثر متغیرها بر پاسخ را نشان می‌دهند. در شکل ۵ اثر دو متغیر آکریل آمید و آکرلیک اسید بر مقدار جذب آب مشاهده می‌شود که در مقادیر ثابت ۰/۱ g زئولیت و نسبت شبکه‌کننده به آغازگر برابر با ۰/۱، با افزایش آکریل آمید تا ۵g و افزایش آکرلیک اسید تا ۷g، مقدار جذب آب تا ۴۲۰ g/g افزایش می‌یابد. با مقایسه شیب نمودار در دو سطح آکریل آمید و آکرلیک اسید می‌توان به این موضوع پی‌برد که اثر متغیر آکریل آمید بر جذب آب بسیار بیشتر از آکرلیک اسید است. با افزایش آکرلیک اسید گروه COOH- در ترکیب افزایش یافته و از آنجا که این گروه آب‌دوست است، به جذب بیشتر آب به وسیله ابرجاذب کمک می‌کند [۲۵].

تحلیل واریانس

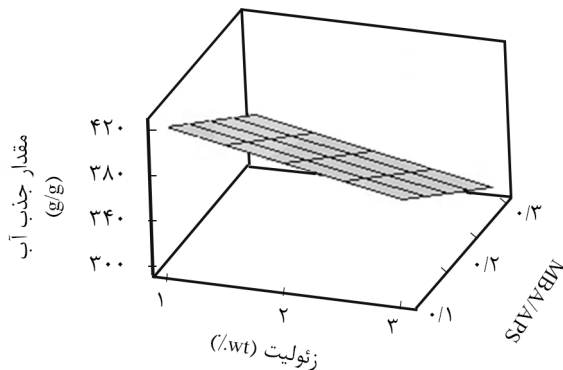
تحلیل واریانس به اختصار ANOVA مجموعه‌ای از مدل‌های آماری است که به بررسی میانگین در گروه‌ها و توابع وابسته به آنها مثل واریانس در یک گروه یا بین چند گروه می‌پردازد. در این روش، واریانس به دست آمده از یک متغیر تصادفی به اجزای کوچک‌تری تقسیم می‌شوند که منابع واریانس هستند. در ساده‌ترین شکل آن، ANOVA آزمون آماری را فراهم می‌کند که برابری میانگین‌های گروه‌های متفاوت را می‌آزماید. در جدول ۵ مقدار اثر هر پارامتر بر پاسخ و نیز دقت بسیار زیاد مدل ارائه شده (مقادیر درصد R) برای اندازه‌گیری جذب آب براساس متغیرها مشاهده می‌شود.

بررسی اثر متغیرها بر مقدار جذب آب

در این پژوهش، پارامترهای سنتزی که مواد تشکیل‌دهنده ابرجاذب را شامل می‌شود، به صورت چهار متغیر انتخاب شده است که براساس

جدول ۵- تحلیل واریانس داده‌ها.

منبع	درجه آزادی DF	مجموع مربعات SS	F	P	
اثر اصلی	۴	۱۹۹۶۲/۵	۱۵۹۷/۰۰	۰/۰۱۹	
آکریل آمید	۱	۶۹۰۳/۱	۲۲۰۹/۰۰	۰/۰۱۴	
آکرلیک اسید	۱	۵۲۸/۱	۱۶۹/۰۰	۰/۰۴۹	
زئولیت	۱	۹۰۳/۱	۲۸۹/۰۰	۰/۰۳۷	
MBA/APS	۱	۱۱۶۲۸/۱	۳۷۲۱/۰۰	۰/۰۱۰	
اثر متقابل دوتایی	۲	۱۲۳۱/۲	۱۹۷/۰۰	۰/۰۵۰	
AM * AA	۱	۷۰۳/۱	۲۲۵/۰۰	۰/۰۴۲	
AM * زئولیت	۱	۵۲۸/۱	۱۶۹/۰۰	۰/۰۴۹	
خطا	۱	۳/۱	-	-	
مجموع	۷	۲۱۱۹۶/۹	-	-	
R-Sq = ۹۹/۹۹٪		R-Sq (adj) = ۹۹/۹۰٪		R-Sq (adj) = ۹۹/۰۶٪	



شکل ۶- اثر ژئولیت و نسبت شبکه‌ساز به آغازگر بر مقدار جذب آب در مقادیر ثابت آکریل آمید برابر ۰/۱ g و آکرلیک اسید برابر ۰/۱ g.

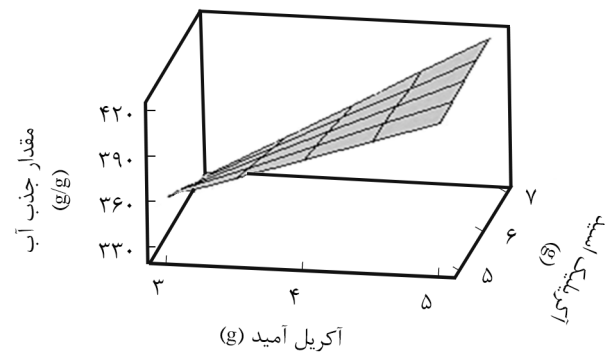
به کمک معادله (۳) بیان می‌شود:

$$Q_{eq} = kC_{MBA}^{(-n)} \quad (3)$$

در این معادله، C_{MBA} غلظت شبکه‌ساز k و n ثابت معادله (بزرگ‌تر از صفر) که برای هر ابرجاذب منحصر به فرد است و Q_{eq} مقدار جذب آب تعادلی است. از این معادله به راحتی استنباط می‌شود که با افزایش غلظت شبکه‌کننده، Q_{eq} کاهش می‌یابد. نتایج با نظری Flory مطابقت دارد.

افزایش مقدار جذب آب با روش آزمون کلاسیک

از آنجا که هدف از تولید این محصول رقابت با محصولات ایرانی و خارجی موجود در بازار بود، به مقدار جذب آب 420 g/g اکتفا نشد و بر ارتقای آن به مقادیر بسیار بیشتر تلاش شد. با پی بردن به شدت و ضعف اثر متغیرها بر جذب آب و نیز در دست داشتن نمونه مطلوب (نمونه ۱ در جدول ۵) از آزمون‌های انجام شده طی انجام چند آزمون دیگر به روش کلاسیک می‌توان جذب را افزایش داد. طبق جدول ANOVA، پارامترهای ۱-MBA و ۲-APS - آکریل آمید و ۳-ژئولیت که بر پاسخ اثر چشمگیری داشتند، انتخاب شدند. چند آزمون روی بهترین نمونه (نمونه ۱) برای تغییر این متغیرها به منظور ساخت نمونه‌هایی با قابلیت نگهداری آب بیشتر انجام شد. در جدول ۶ چگونگی تغییر متغیرها و نتایج حاصل از آزمون‌های کلاسیک مشاهده می‌شود. طبق این جدول نمونه ۱۳ بیشترین مقدار جذب آب با تغییر در پارامترهای MBA و APS میان تمام نمونه‌های ساخته شده در این پژوهش را دارد. برای اولین بار با استفاده از آکریل آمید، آکرلیک اسید و نانوزئولیت هیدروژل ابرجاذبی با قابلیت جذب و نگهداری



شکل ۵- اثر آکریل آمید و آکرلیک اسید بر مقدار جذب آب، در مقادیر ثابت نسبت MBA/APS برابر ۰/۱ و ژئولیت برابر ۰/۱ g.

همچنین، آکریل آمید با داشتن گروه آب‌دوست CONH- خصلت جذب رطوبت بسیار زیادی دارد و با افزایش آن قابلیت جذب آب بهبود می‌یابد. هنگامی که آکریل آمید و آکرلیک اسید با یکدیگر زنجیر پلیمری تشکیل دهند، وجود هر دو عامل آب‌دوست در شبکه، ظرفیت جذب آب را بیشتر می‌کند، نسبت به حالتی که فقط یکی از دو گروه، تشکیل‌دهنده زنجیر است [۲۶]. نکته شایان توجه اینکه با توجه به شکل، وقتی مقدار آکریل آمید و آکرلیک اسید اختلاف زیادی با یکدیگر دارند، مقدار جذب آب به شدت کم می‌شود.

در شکل ۶ اثر ژئولیت و نسبت شبکه‌ساز MBA به آغازگر APS روی جذب آب قابل مشاهده است. با افزایش ژئولیت مقدار جذب آب کاهش می‌یابد، به این دلیل که طبق نظر Chen و Zha به طور کلی ذرات معدنی خاک‌رس در شبکه هیدروژل نقش نقاط اتصال شبکه را ایفا می‌کنند. چگالی اتصالات عرضی مسئول فرایند جذب است، هر عاملی که روی اتصالات عرضی اثر بگذارد، بر جذب آب هم مؤثر است. در نتیجه با افزایش ژئولیت چگالی پیوند عرضی افزایش یافته که در پی آن جذب آب کاهش می‌یابد.

از طرف دیگر مشاهده می‌شود، با افزایش MBA/APS نیز جذب آب کم شده است. افزایش این نسبت در این بخش با ثابت نگه داشتن APS و افزایش MBA صورت گرفته که در شکل اثر آن دیده می‌شود. واضح است، افزایش شبکه‌ساز موجب تولید نقاط ایجاد شبکه بیشتری شده که باعث ایجاد شبکه بیشتر و در نتیجه کاهش حجم آزاد موجود درون ابرجاذب می‌شود. همچنین، هرچه درصد شبکه‌ساز زیاد می‌شود، چگالی اتصالات عرضی در پلیمر افزایش می‌یابد که هر دو عامل سبب کاهش شدید جذب می‌شوند [۳۱-۲۷]. براساس نظریه Flory [۳۲] افزایش MBA باعث افزایش چگالی پیوند عرضی و کاهش فضای خالی شبکه برای نگهداری آب می‌شود. رابطه بین مقدار جذب آب تعادلی و غلظت MBA (قانون Flory)

جدول ۶- مشخصات نمونه‌های ابرجاذب ساخته شده به روش کلاسیک برای افزایش قابلیت جذب آب.

نمونه	MBA (mg)	APS (mg)	آکریل آمید (g)	آکرلیک اسید (g)	ژئولیت (%wt)	Q _{H₂O} (g/g)
۱۳	۴	۴۰	۵	۷	۱	۱۱۰۰
۱۴	۳	۳۰	۵	۷	۱	۲۹۰
۱۵	۴	۴۰	۳	۷	۱	۳۹۵
۱۶	۴	۴۰	۶	۷	۱	۷۵۰
۱۷	۴	۴۰	۵	۷	۰	۷۵۰
۱۸	۴	۴۰	۵	۷	۰/۵	۸۰۵
۱۹	۴	۴۰	۵	۷	۱/۵	۵۰۰

نوع است و دارای مخلوط مناسبی از شن، سیلت و خاک رس است و طیف بافت مطالعه شده در این پژوهش از بافت لوم تا شنی (متوسط تا سبک) را پوشش می‌داد. موجودیت آب در خاک مربوط به قابلیت خاک در نگهداری آب است. اگر خاک اشباع شده و سپس به حال خود قرار داده شود، بخشی از آب موجود در بین ذرات خاک در اثر نیروی ثقل از آن خارج می‌شود که به آن آب ثقلی گفته می‌شود. بنابراین، آب ثقلی آبی است که در اثر نیروی ثقل از آن خارج می‌شود. نتایج بررسی رفتار و پاسخگویی ابرجاذب در بافت‌های مختلف خاک در جدول ۷ آمده است. با اندازه‌گیری وزن لیوان‌ها طی دو بازه زمانی ۱ هفته اول پس از آبیاری و از روز ۲۱ام تا زمان رسیدن به وزن اولیه نمونه‌ها، چگونگی عملکرد آن در خاک نسبت به نمونه کنترل سنجیده می‌شد. ابرجاذب استفاده شده در خاک‌ها نمونه مطلوب ۱۳ بود و برای ۵ بافت خاک مقدار یکسان ۲ g در نظر گرفته شد.

با توجه به **جدول ۷** در بافت خاک ۵۰٪ شن، ۵۰٪ متوسط، میانگین اختلاف وزن نمونه‌ها و نیز تفاوت وزن بین نقاط اول بیشترین مقدار

آب به مقدار ۱۱۰۰ g/g تولید شده است.

پژوهشگران بسیاری از جمله Zheng و همکاران [۱۹]، ایرانی و همکاران [۳۳]، Feng و همکاران [۳۴]، Li و همکاران [۲۸]، Zhou و همکاران [۲۷] و Li و Wang [۲۱] مقدار جذب آب هیدروژل‌ها با مواد سازنده مختلف را بررسی کردند که به ترتیب به مقدار جذب آب مقطر برابر با ۱۲۳۲، ۸۰۰، ۶۱۰، ۱۰۷۷، ۹۰۰ و ۱۴۰۰ g/g دست یافته‌اند. با مقایسه مقدار جذب آب هیدروژل ابرجاذب تولید شده در این پژوهش با هیدروژل سایر پژوهش‌ها مشاهده می‌شود، نتیجه ۱۱۰۰ g/g جذب آب مقطر به دست آمده، خوب و قابل رقابت است و می‌توان گفت نسبت به اکثر مقالات بررسی شده مقدار جذب آب بیشتری دارد.

تحلیل رفتار نمونه مطلوب هیدروژل ابرجاذب در بافت‌های مختلف خاک

بافت خاک درصد نسبی اجزای تشکیل‌دهنده خاک است. اجزای تشکیل‌دهنده خاک رس، سیلت و شن است. درشت و سبک به خاک شنی، ریز و سنگین به خاکرسی اطلاق می‌شود. خاک لوم بین این دو

جدول ۷- بررسی نتایج رفتار ابرجاذب در بافت‌های مختلف خاک.

بافت خاک	میانگین اختلاف وزن نمونه دارای ابرجاذب با نمونه کنترل در هفته اول (g)	اختلاف وزن در نقطه اول نمودار با نمونه کنترل پس از ۱ h (g)	تفاوت زمان رسیدن به وزن اولیه نسبت به نمونه کنترل (day)	اختلاف ظرفیت زراعی نمونه دارای ابرجاذب با نمونه کنترل پس از گذشت ۲۴ h (g)
۱۰۰٪ متوسط	۳۶	۳۱	۱۴	۳۶
۲۵٪ شن، ۷۵٪ متوسط	۶۰/۹	۵۸	۱۷	۶۱
۵۰٪ شن، ۵۰٪ متوسط	۶۷/۸	۶۸	۱۷	۶۸
۷۵٪ شن، ۲۵٪ متوسط	۳۶/۲	۳۴	۱۹	۳۶
۱۰۰٪ شن	۵۰/۳	۴۷	۲۲	۵۱

نتیجه گیری

در این پژوهش، تهیه کامپوزیت هیدروژل ابرجاذب آکریل آمید، آکرلیک اسید و ژئولیت به روش پلیمرشدن محلولی رادیکال آزاد با آغازگر آمونیوم پرسولفات و شبکه ساز متیلن بیس آکریل آمید انجام شد. اضافه شدن نانوذرات ژئولیت تا ۱٪ وزنی باعث افزایش جذب آب تا حدود ۴۰٪، بیشترین مقاومت گرمایی، ایجاد تخلخل بیشتر و ساختار یکنواخت ابرجاذب می شود. بررسی مقدار جذب آب نشان می دهد، ابرجاذب قابلیت جذب معادل ۱۱۰۰ g/g آب مقطر را دارد که با نمونه های تجاری قابل رقابت است. برای طراحی آزمون ها از روش فاکتوریل جزئی استفاده شد و معادله دقیقی برای محاسبه مقدار جذب آب به وسیله مقادیر مختلف مواد سازنده به دست آمد. نسبت شبکه ساز به آغازگر مؤثرترین عامل بر مقدار جذب آب است، به گونه ای که با افزایش شبکه ساز جذب آب به شدت کاهش می یابد. از آنجا که هدف اصلی ساخت ابرجاذب مناسب برای بافت های مختلف خاک از متوسط (لوم) تا سبک (شنی) است، در این پژوهش ابرجاذب برای تعیین مقدار جذب و نگهداری آب در پنج بافت مختلف خاک بررسی شد که حاصل اختلاط ۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰٪ شن با خاک متوسط بود. طبق نتایج در هفته اول پس از آبیاری (آب شهری با سختی ۴۶۸ ppm) در خاک با بافت ۵۰٪ شن، ابرجاذب بهترین نگهداری رطوبت اولیه را دارد که از منظر کشاورزی این نگهداشت آب در این بازه زمانی بسیار حائز اهمیت است. همچنین، در خاک با بافت شنی پس از ۵۳ روز (۳۰ روز دیرتر از نمونه کنترل) خاک به وزن اولیه می رسد.

مراجع

- Kohnke H., Soil Physics (McGraw-Hill Publications in the Agricultural Sciences), 1st ed., 1982 (Translated by Rafi M., Persian, Tehran University, 1366).
- Tolk J.A., Evett S.R., Xu W., and Schwartz R.C., Constraints on Water Use Efficiency of Drought Tolerant Maize Grown in a Semi-Arid Environment, *Field Crops Res.*, **186**, 66-77. 2016.
- Porkka M., Gerten D., Schaphoff S., Siebert S., and Kummu M., Causes and Trends of Water Scarcity in Food Production, *Environ. Res. Lett.*, **11**, 015001, 2016.
- Musyimi D.M., Ecology and Physiology of Plant Growth in Relation to Soil Salinity, *Sci. Agri.*, **11**, 26-31. 2015.
- Karimi A., Noshadi M., and Ahmadzadeh M., Effect of Superabsorbent Polymer (Igeta) on Crop, Soil Water and Irrigation Interval, *J. Water Soil Sci.*, **12**, 403-414, 2009.
- Ahmed E.M., Hydrogel Preparation, Characterization and Application, *J. Adv. Res.*, **6**, 105-121, 2015.
- Ullah F., Othman M.B.H., Javed F., Ahmad Z., and Akil H.M., Classification, Processing and Application of Hydrogels: A Review, *Mater. Sci. Eng: C*, **57**, 414-433. 2015.
- Zohuriaan-Mehr M.J. and Kabiri K., Superabsorbent Polymer Materials: A Review, *Iran. Polym. J.*, **17**, 451-477, 2008.
- Plumb T.R. and Kraus K., Oak Woodland Artificial Regeneration Correlating Soil Moisture to Seedling, Survival, *USDA Forest Service Gen. Tech. Rep.*, **126**, 91-94, 1991.
- Choudhary M.I., Shalaby A.A., and Al-Omran A.M., Water Holding Capacity and Evaporation of Calcareous Soils as

- Affected by Four Synthetic Polymers, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **26**, 2205-2215, 1995.
11. Sojka R.E. and Lentz R.D., Reducing Furrow Irrigation Erosion with Polyacrylamide (PAM). *J. Prod. Agric.*, **10**, 47-52, 1997.
 12. Nnadi F. and Brave C., Environmentally Friendly Superabsorbent Polymers for Water Conservation in Agricultural Lands, *J. Soil Sci. Environ. Manage.*, **2**, 206-211, 2011.
 13. Liu Z.S. and Rempel G.L., Preparation of Superabsorbent Polymers by Crosslinking Acrylic Acid and Acrylamide Copolymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 1345-1353, 1997.
 14. Zhang J., Chen H., and Wang A., Study on Superabsorbent Composite, IV. Effects of Organification Degree of Attapulgite on Swelling Behaviors of Polyacrylamide/Organo- Attapulgite Composites, *Eur. Polym. J.*, **42**, 101-108, 2006.
 15. Omidian H., Hashemi S.A., Sammes P.G., and Meldrum I.G., A Model for the Swelling of Superabsorbent Polymers, *Polymer*, **39**, 6697-6704, 1998.
 16. Huang Y., Zeng M., Ren J., Wang J., Fan L., and Xu Q., Preparation and Swelling Properties of Graphene Oxide/ Poly(acrylic acid-co-acrylamide) Super-absorbent Hydrogel Nanocomposites. *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects*, **401**, 97-106, 2012.
 17. Lo C.-W., Zhu D., and Jiang H., An Infrared-Light Responsive Graphene-Oxide Incorporated Poly(N-isopropylacrylamide) Hydrogel Nanocomposite, *Soft Matter*, **7**, 5604-5609, 2011.
 18. Sun S. and Wu P., A One-Step Strategy for Thermal- and pH-responsive Graphene Oxide Interpenetrating Polymer Hydrogel Networks, *J. Mater. Chem.*, **21**, 4095-4097, 2011.
 19. Zheng Y., Li P., Zhang J., and Wang A., Study on Superabsorbent Composite XVI. Synthesis, Characterization and Swelling Behaviors of Poly(sodium acrylate)/Vermiculite Superabsorbent Composites, *Eur. Polym. J.*, **43**, 1691-1698, 2007.
 20. Jacox Marilyn E., Vibration and Electronic Energy Levels of Polyatomic Transient Molecules, Supplement B, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **32**, 1-441, 2003.
 21. Li A. and Wang A., Synthesis and Properties of Clay-Based Superabsorbent Composite, *Eur. Polym. J.*, **41**, 1630-1637, 2005.
 22. Zhang J. and Wang A., Study on Superabsorbent Composites. IX: Synthesis, Characterization and Swelling Behaviors of Polyacrylamide/Clay Composites Based on Various Clays, *React. Funct. Polym.*, **6**, 737-745, 2007.
 23. Mathakiya I., Vangani V., and Rakshit A.K., Terpolymerization of Acrylamide, Acrylic Acid, and Acrylonitrile: Synthesis and Properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 389-415, 1998.
 24. Saecidi A., Katbab A.A., Vasheghani-Farahani E., and Afshar F., Formulation Design, Optimization, Characterization and Swelling Behaviour of a Cationic Superabsorbent Based on a Copolymer of [3-(methacryloylamino)propyl] Trimethylammonium Chloride and Acrylamide, *Polym. Int.*, **53**, 92-100, 2004.
 25. Wang L., Zhang J., Wang A., Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution Using Chitosan-g-Poly(acrylic acid)/Montmorillonite Superadsorbent Nanocomposite, *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects*, **322**, 47-53, 2008.
 26. Wu J.H., Wei Y.L., Lin J.M., and Lin S.B., Study on Starch-graft-Acrylamide/Mineral Powder Superabsorbent Composite, *Polymer*, **44**, 6513-6520, 2003.
 27. Zhou W.J., Yao K.J., and Kurth M.J., Synthesis and Swelling Properties of the Copolymer of Acrylamide with Anionic Monomers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 911-915, 1996.
 28. Li A., Zhang J., and Wang A., Utilization of Starch and Clay for the Preparation of Superabsorbent Composite, *Bioresour. Technol.*, **98**, 327-332, 2007.
 29. Li A., Wang A.Q., and Chen J.M., Studies on Poly(acrylic acid)/Attapulgite Superabsorbent Composite. I. Synthesis and Characterization, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 1596-1603, 2004.
 30. Chen J.W. and Zhao Y.M., Relationship Between Water Absorbency and Reaction Conditions in Aqueous Solution Polymerization of Polyacrylate Superabsorbents, *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 808-814, 2000.
 31. Chen J.W. and Zhao Y.M., An Efficient Preparation Method for Superabsorbent Polymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 119-124, 1999.
 32. Flory P.J., *Principles of Polymer Chemistry*, New York, Cornell University, Chapt. XIII, 1953.
 33. Irani M., Hanafi I., and Zulkifli A., Preparation and Properties of Linear Low-Density Polyethylene-g-Poly(acrylic acid)/Organo-Montmorillonite Superabsorbent Hydrogel Composites, *Polym. Test.*, **32**, 502-512, 2013.
 34. Feng E., Ma G., Wu Y., Wang H., and Lei Z., Preparation and Properties of Organic-Inorganic Composite Superabsorbent Based on Xanthan Gum and Loess, *Carbohydr. Polym.*, **111**, 463-468, 2014.
 35. Abedi-Koupai J. and Asadkazemi J., Effects of a Hydrophilic Polymer on the Field Performance of an Ornamental Plant (*Cupressus arizonica*) under Reduced Irrigation Regimes, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **15**, 715-725, 2006.
 36. Abedi-Koupai J., Eslamian S.S., and Asad-Kazemi J., Enhancing the Available Water Content in Unsaturated Soil Zone Using Hydrogel, to Improve Plant Growth Indices, *Ecohydrol. Hydrobiol.*, **8**, 67-75, 2008.