

ساخت و بررسی نانو کامپوزیت سوپر جاذب اکریل آمید/اکریلیک اسید/بنتونیت برای خاک‌های کشاورزی با شوری مختلف

زهرا جاذبی^۱، محمودرضا حجتی^{۱*} و علی کسرائیان^۲

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

۲- گروه علوم خاک، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شیراز، ایران

تاریخ دریافت: ۹۵/۹/۹ تاریخ پذیرش: ۹۶/۶/۲۶

چکیده

در حال حاضر بحران آب و کمبود منابع آبی یک معضل جهانی است. سوپر جاذب‌ها پلیمرهای آب‌دوست و دارای پیوند عرضی هستند که توانایی متورم شدن در آب به صورت برگشت‌پذیر به همراه حفظ حجم بالای آب را دارند، از این رو در کشاورزی کاربرد زیادی دارند. در این پژوهش تاثیر پارامترهای سنتزی شامل مونومرهای اکریل آمید، اکریلیک اسید، بنتونیت و نسبت شبکه‌کننده به آغازگر بر رفتار تورمی و میزان نگهداشت آب در سوپر جاذب بررسی و میزان جذب و واجذب آب در محلول‌هایی با شوری زیاد و خاک اندازه‌گیری شده است. سوپر جاذب‌های مورد استفاده به روش پلیمریزاسیون محلول سنتز شده و ساختار شیمیایی آن‌ها توسط آزمون‌های FTIR، SEM، XRD، TGA و DSC بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد با افزودن شبکه‌کننده، میزان تورم تعادلی کاهش می‌یابد و در صورت استفاده از مقدار بهینه آغازگر، افزایش میزان اکریل آمید و اکریلیک اسید، میزان جذب تعادلی افزایش می‌یابد. نتیجه آنکه سوپر جاذبی تهیه شده است که میزان جذب آب آن ۱۱۲۵ g/g است. نتایج جذب و واجذب سوپر جاذب بهینه در محلول‌های با شوری بالا و خاک نشان می‌دهد که سوپر جاذب ساخته شده کارایی خوبی در محلول‌های با شوری زیاد داشته و برای استفاده در خاک‌های با شوری بالا مناسب و کارآمد است.

کلمات کلیدی: سوپر جاذب، نانو کامپوزیت، بنتونیت، اکریلیک اسید و اکریل آمید.

مقدمه

کشاورزی و کاهش برداشت محصولات کشاورزی است. از این رو محققان در تلاش برای یافتن روش‌های نوین، کارآمد و اقتصادی به منظور اصلاح شیوه‌های سنتی کشاورزی هستند [۱-۳]. هیدروژل، به مواد ساخته شده از پلیمرهای طبیعی یا سنتزی آب‌دوست با ساختار سه بعدی گفته می‌شود که چنانچه در معرض آب قرار گیرند، آب را جذب و متورم شوند ولی در آب حل نشوند.

با افزایش جمعیت جهان و تقاضای روزافزون آب، غذا و انرژی و در کنار آن استفاده نابجا از منابع آبی، بحران کم آبی را فراهم آورده که بسیار جدی است. از طرفی شور شدن منابع آبی نیز یک مشکل رو به رشد است که نتیجه آن شور شدن خاک‌های

*مسئول مکاتبات

آدرس الکترونیکی: hojati_m@iaushiraz.ac.ir
شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2017.2401.2110)

سپیولیت از طریق گروه سیلانول پیوند خورده و نانوکامپوزیت حاصل قابلیت جذب آب مقطر به میزان 830 g/g و 98 g/g در محلول نمک را دارد. نانوکامپوزیت حاوی سپیولیت در مقایسه با نمونه بدون آن، $11/6\%$ میزان جذب آب مقطر و $14/5\%$ جذب محلول آب نمکی بیشتری دارد [۱۳]. آنا و همکاران با بررسی تاثیر هیدروژل بر روی چمن تحت شوری بالا و کمبود آب مشاهده کردند در شرایط شوری کم و متوسط هیدروژل به صورت موثری تاثیر تنش شوری را بر روی چمن کاهش می دهد [۱۴]. هاترمن و همکاران نشان دادند افزودن پلیمرهای سوپرجاذب به خاک شنی موجب افزایش ظرفیت نگهداری آب شده و به شکل نمایی میزان بازداری خاک با مقدار هیدروژل افزایش می یابد [۱۵]. فو و همکاران یک نانوکامپوزیت سوپرجاذب از بنتونیت اصلاح شده با متیل اکریلیک اسید/ سدیم پلی اکریلات تهیه کردند که در آن از بنتونیت اصلاح شده به عنوان تقویت کننده استفاده شد. به دلیل پراکندگی مناسب بنتونیت اصلاح شده در نانوکامپوزیت یک سوپرجاذب با جذب آب بسیار بالای 1287 g/g و با پایداری دمایی بالاتر به دست آمد و از آن در کشاورزی استفاده شد [۱۶].

هدف از این تحقیق، چگونگی تهیه سوپرجاذب با جذب آب زیاد و مقاوم در برابر شوری با کاربرد کشاورزی در مناطق خشک با شوری بالا، از اکریلیک اسید، اکریل آمید و بنتونیت بررسی شده است. برای ساخت نمونه ها، از روش طراحی آزمایش فاکتوریل جزئی استفاده شده است و برای تهیه بهترین سوپرجاذب، ساختار شیمیایی هر یک به وسیله آزمون های پراش پرتو X، آنالیز گرما وزن سنجی، طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شده است.

سوپرجاذب^۱ (SAP) نوعی از هیدروژل است که از قابلیت جذب مایع تا ۲۰ برابر وزن خود را دارد. هیدروژل ها در طی ۵۰ سال اخیر به علت نقش استثنایی خود در گستره وسیعی از کاربردها مانند پزشکی، دارویی، کشاورزی و محصولات بهداشتی توجه زیادی به خود جلب کرده است [۴]. هیدروژل پلی (اکریلیک اسید-کو-اکریل آمید) به علت ارزانی نسبی مونومرها، پلیمریزاسیون آسان و رسیدن به جرم مولکولی های بالا یکی از مهم ترین هیدروژل های مورد استفاده است [۵]. دو روش مرسوم به منظور بهبود کارایی و غلبه بر فاکتورهای محدودکننده هیدروژل ها همانند قیمت نسبتا بالا، بهبود خواص جذب آب و مقاومت در برابر آب [۵]، شامل آلیاژ کردن پلیمرهای سنتزی و طبیعی با هم و افزودن پرکننده های معدنی همانند میکا [۶]، گرافن اکسید [۷]، آتاپولجیت [۸]، لاپونیت [۹] و $\text{AlZnFe}_2\text{O}_4$ [۱۰] است. از جمله مهمترین و پرکاربردترین پرکننده های معدنی پودر رس است. بنتونیت ها عموما از آلومینوسیلیکات مونتموریلونیت تشکیل شده که در زمره سیلیکات های لایه لایه شده طبیعی به شمار می روند و دارای گروه های آب دوست هیدروکسیل در سطح خود می باشند از این رو توانایی جذب مقدار بسیار زیاد آب یا مایعات دیگر در ساختار لایه ای خود دارند و می تواند به عنوان پرکننده به منظور بهبود خواص سوپرجاذب های برپایه اکریلیک ها استفاده شوند [۱۱ و ۱۲].

لین و همکاران سوپرجاذب کامپوزیتی از پلی اکریلیک اسید و میکا با جذب آب 1100 g/g تهیه کردند و مشخص شد هیدروژل حاوی 10% میکا بیشترین میزان جذب را دارد اما افزایش بیشتر میکا موجب کاهش جذب آب و از طرفی کاهش قیمت محصول شد [۶]. ژانگ و همکاران نانوکامپوزیت اکریلیکی حاوی سپیولیت تهیه و مشاهده کردند اکریلیک اسید و اکریل آمید بر روی

1. Super Absorbent Polymer

2. Clay

روش کار

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

در این معادله m_1 وزن نمونه خشک، m_2 وزن نمونه در حالت متورم و Q_{H_2O} آب در واحد g نمونه است. برای بررسی عملکرد سوپرجاذب‌ها در خاک‌های شور، ابتدا سوپرجاذب‌ها را در محلول‌های با غلظت مختلف نمک بر طبق جدول ۱ تیمار شدند. برای این منظور مقدار ۲ g سوپرجاذب خشک را به مدت ۱۰ h در این محلول‌ها در معرض تکان شدید قرار داده و سپس با استفاده از توری، سوپرجاذب جدا و وزن شد. میزان جذب آب در محلول‌های نمکی، با استفاده از رابطه ۱ به دست آمد. برای بررسی اثر شوری بر کارایی نمونه‌های سوپرجاذب در کشاورزی، میزان جذب و واجذب رطوبت نمونه‌های پیش تیمار شده با شوری، در خاک مورد بررسی قرار گرفت. خاک مورد استفاده برای این منظور، یک خاک زراعی با بافت لوم شنی است. خاک قبل از استفاده به‌طور کامل خشک و از الک ۲ mm عبور داده شد. مقدار سوپرجاذب مصرفی و خاک برای همه نمونه‌ها یکسان است. پس از ریختن خاک و سوپرجاذب در هر گلدان، آن‌ها را با مقدار مشخصی آبیاری شد. پس از زه‌کشی، هر گلدان را به‌صورت جداگانه وزن شده و این عمل را روزانه در ساعت معینی تکرار گردید. با استفاده از این روش، میزان رطوبتی که هر گلدان جذب و واجذب نموده نسبت به زمان اندازه‌گیری و نتایج با هم مقایسه شدند.

در این تحقیق، اکریل‌آمید^۱ (AM)، اکلیریک‌اسید^۲ (AA) و آمونیوم‌پرسولفات^۳ (APS) از شرکت دایجونگ و -N,N-متیلن‌بیس‌اکریل‌آمید^۴ (MBA) از شرکت تیتراکم و بنتونیت از شرکت سیگما آلدریج تهیه شده است.

برای ساخت سوپرجاذب‌ها از روش پلیمریزاسیون محلول استفاده شده است. ابتدا مقادیر مختلف بنتونیت به مدت ۱۲ hr در ۲۰ cc آب مقطر پراکنده شد و به آرامی به ظرف حاوی اکریل‌آمید، اکریلیک‌اسید و عامل شبکه‌کننده که به‌همراه ۳۰ cc آب مقطر به مدت ۱ hr تحت جریان گاز نیتروژن قرار گرفته بود، اضافه گردید. پس از ۴۵ min، دما به ۴۰°C افزایش یافت و برای خنثی‌سازی اکریلیک‌اسید از محلول سدیم‌هیدروکسید ۳ مولار استفاده شده است. در انتها آغازگر به محلول اضافه شده و دما به تدریج افزایش یافت تا ژل تشکیل شود. پس از تشکیل ژل، آن را به قطعات کوچک‌تر تقسیم و پس از شستشو با آب مقطر به مدت ۳ روز در دمای ۶۰°C تحت خلا خشک گردید. برای بررسی عملکرد سوپرجاذب، یک نمونه بدون بنتونیت با شرایط مشابه سنتز کامپوزیت به عنوان شاهد تهیه شده است. میزان جذب آب در حالت تورم آزادانه و بدون اعمال فشار خارجی و با استفاده از رابطه ۱ محاسبه می‌شود [۱۷].

جدول ۱ محلول‌های با غلظت مختلف از کلریدکلسیم و کلریدسدیم به منظور بررسی تورم سوپرجاذب.

محلول شماره	غلظت کلریدسدیم ppm	غلظت کلریدکلسیم ppm
۱	۶۴۰	۸۴۶
۲	۱۲۸۰	۱۶۹۴
۳	۲۵۶۰	۳۳۹۰
۴	۵۳۰۰	۶۷۸۰
۵	۱۰۲۴۰	۱۳۵۶۰

1. Acrylamide
2. Acrylic Acid
3. Ammonium Persulfate
4. N, N'-methylenebisacrylamide

بدون بنتونیت، سوپرجاذب حاوی ۵/۰ و ۱/۰ بنتونیت را نشان می‌دهد. از این تصاویر می‌توان ساختار شبکه‌ای متخلخل را ملاحظه نمود و مشاهده می‌گردد با افزایش میزان بنتونیت در ساختار، تعداد حفرات افزایش می‌یابد و نمونه حاوی ۱/۰ بنتونیت دارای ساختاری زیر و به شدت متخلخل است. تصور می‌شود این حفرات، مناطق نفوذ آب و محل برهم‌کنش گروه‌های آب دوست اجزای مختلف در سوپرجاذب با محرک‌های خارجی است که در اثر خروج بخار آب در طول فرآیند پلیمریزاسیون تشکیل شده است [۱۵-۱۷]. از آنجایی که میزان تخلخل با سرعت و میزان جذب آب در ارتباط است نتایج آزمون تورم نشان می‌دهد که نمونه حاوی ۱/۰ بنتونیت بیشترین میزان تخلخل و حداکثر میزان جذب آب را نسبت به سایر نمونه‌های دارد.

آزمون FTIR

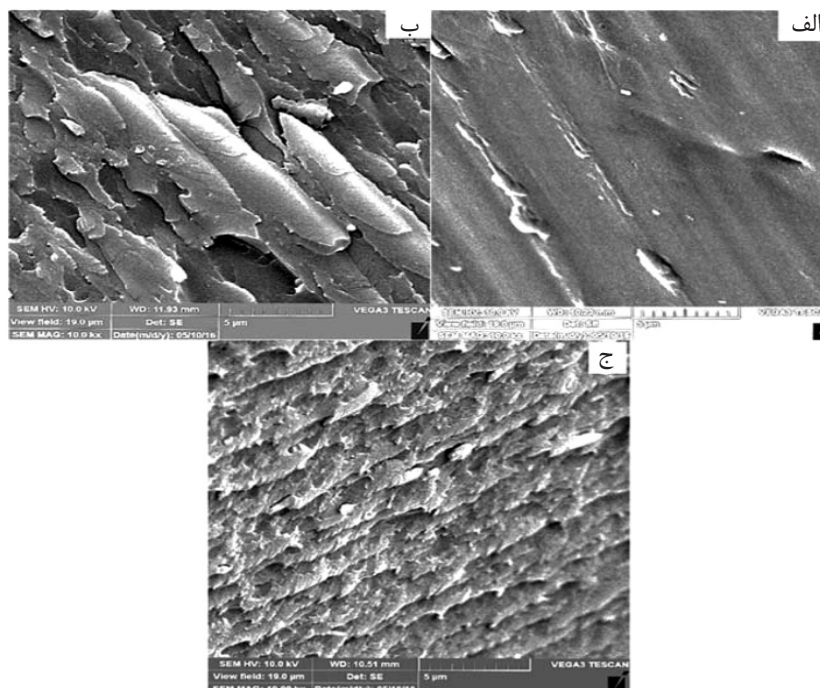
شکل ۲ طیف FTIR بنتونیت، سوپرجاذب بدون بنتونیت و سوپرجاذب حاوی ۱/۰ بنتونیت که حاوی وزن یکسانی از اکریل آمید و اکریلیک اسید هستند را نشان می‌دهد.

برای مطالعه گروه‌های عاملی از دستگاه طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه ساخت شرکت Perkin Elmer مدل RXI به صورت قرص‌های پتاسیم برمید و در محدوده طول موج ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) و برای مطالعه ریخت‌شناسی از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل TESCAN vega3 با ولتاژ شتاب‌دهی الکترون ۱۰ kv استفاده شده است. نمونه‌ها پیش از انجام تست به منظور ایجاد هدایت الکتریکی مطلوب با لایه‌ای از فلز طلا پوشش داده شد. برای تعیین پایداری حرارتی از دستگاه آنالیز حرارتی وزن‌سنجی Mettler مدل TGA/DSC در محدوده دمایی ۲۵ تا ۶۵۰°C و با سرعت حرارت‌دهی ۱۰°C/min و در محیط بی‌اثر حاوی نیتروژن خشک و با سرعت جریان ۲۰ cc/min استفاده شده است و برای مطالعه ساختار خاک رس در کامپوزیت از دستگاه پراش پرتو ایکس مدل Bruker Advanced D8 در محدوده ۲θ، ۱۰ تا ۹۰ درجه با دقت ۰/۶ درجه بر ثانیه استفاده گردید.

نتایج و بحث

آزمون SEM

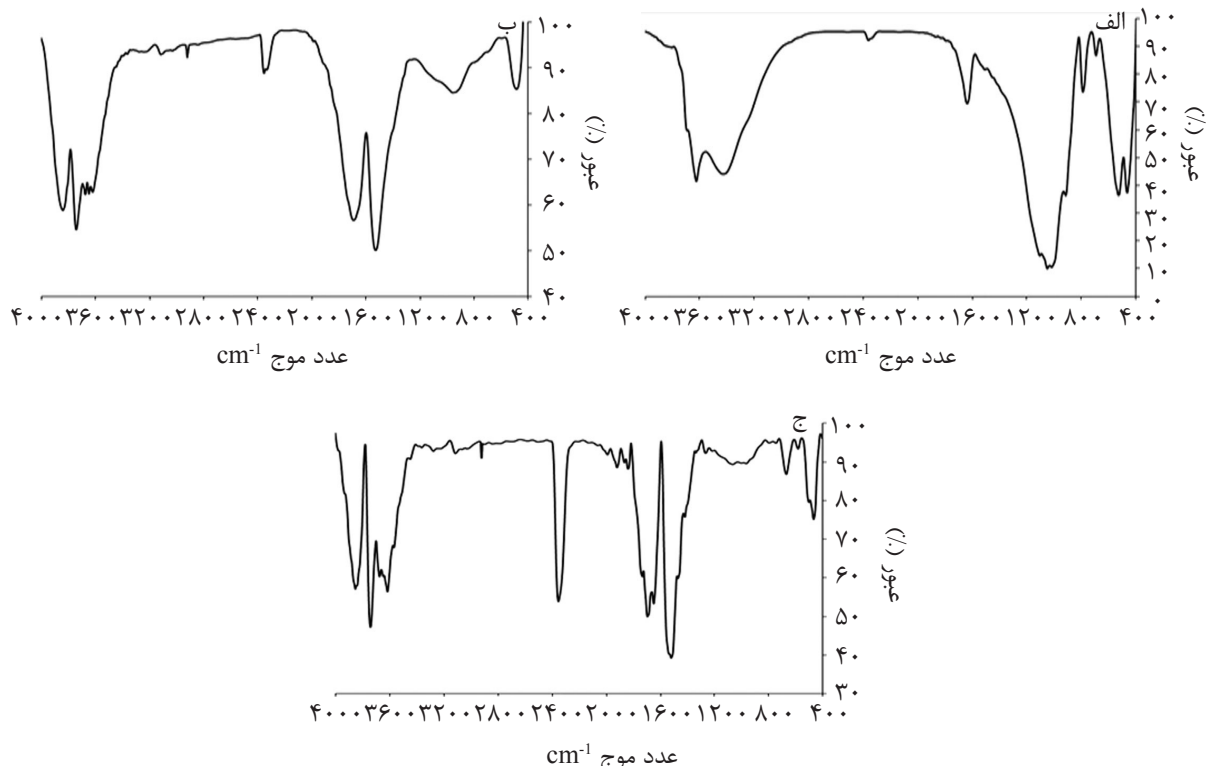
شکل ۱ تصاویر SEM حاصل از سه نمونه سوپرجاذب



شکل ۱ تصاویر SEM نمونه‌های سوپرجاذب (الف) بدون بنتونیت (ب) حاوی ۵/۰ بنتونیت و (ج) حاوی ۱/۰ بنتونیت

کامپوزیت، یک پیک جذبی مشخص در عدد موج 1736 cm^{-1} ظاهر می‌شود که به ارتعاش گروه کربونیل در استرها (COOR) مربوط بوده و نشانگر واکنش بین اکریلیک‌اسید و گروه‌های اکسیژن روی سطح بنتونیت است [۲۱]. در مطالعات انجام شده توسط لی و همکاران، مکانیسم واکنش پیوندی بین اکریلیک‌اسید و آتاپولجیت مشاهده شد که گروه‌های هیدروکسیل آتاپولجیت ممکن است با APS واکنش داده و موجب تشکیل رادیکال بر روی ساختار آتاپولجیت شود که در اثر آن واکنش پیوندی بر روی این رادیکال‌های آزاد اتفاق افتاده و شاخه‌های PAA روی ساختار آتاپولجیت تشکیل می‌شود. در اینجا تصور می‌شود در اثر افزایش بنتونیت به سوپرجاذب، امکان واکنش پیوندی بین بنتونیت و اکریلیک‌اسید وجود دارد و باعث می‌شود بنتونیت به صورت شیمیایی به ساختار سوپرجاذب متصل گردد که وجود پیک جذبی جدید در ناحیه 1736 cm^{-1} این موضوع را ثابت می‌کند.

در طیف بنتونیت ارتعاشات کششی و خمشی Al-OH در اعداد موج 3629 cm^{-1} و 920 cm^{-1} ، ارتعاش کششی گروه‌های Si-O با دو باند جذبی در 1154 cm^{-1} و 1090 cm^{-1} قابل تایید است. پیک در طول موج 3620 cm^{-1} بیانگر وجود ارتعاشات کششی گروه O-H گروه‌های سیلانول (Si-OH) است [۱۷]. پیک‌های جذبی مربوط به گروه‌های OH و NH_2 در اکریلیک‌اسید و اکریل‌آمید در طول موجی 3200 cm^{-1} - 3400 cm^{-1} ظاهر می‌شوند. شکل ۲ تشکیل کوپلیمر اکریل‌آمید و اکریلیک‌اسید با مشاهده پیک‌های جذبی در ناحیه 3200 cm^{-1} - 3400 cm^{-1} قابل تایید است. پیک جذبی در طول موج حدود 1717 cm^{-1} به گروه کربونیل (C=O) متصل شده به گروه کربوکسیل در کوپلیمر اکریلیک‌اسید و اکریل‌آمید ارتباط دارد. پیک‌های جذبی در ناحیه 1680 cm^{-1} و 1460 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های عاملی کربونیل و N-H در اکریل‌آمید است [۲۰-۱۷]. در شکل ۲ مشاهده می‌شود با افزایش بنتونیت به



شکل ۲ طیف FTIR نمونه‌های الف) بنتونیت، ب) سوپرجاذب بدون بنتونیت و ج) سوپرجاذب حاوی ۱٪ بنتونیت

آزمون TGA

کرده و پایداری حرارتی سوپرجاذب را افزایش دهد [۲۲].

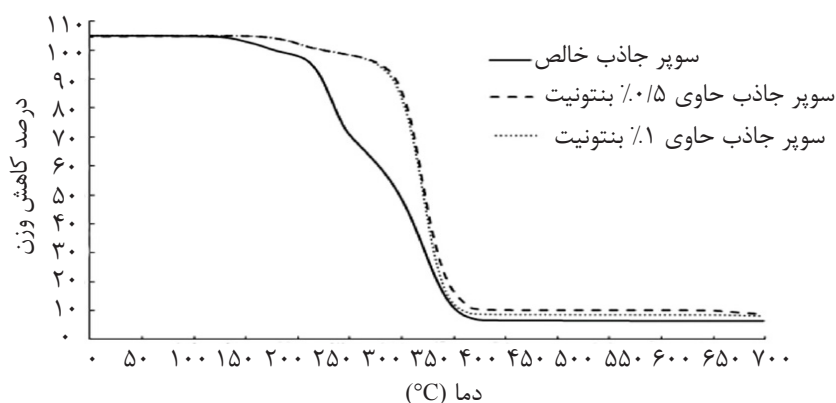
آزمون DSC

شکل ۴ نمودار DSC سوپرجاذب‌های بدون بنتونیت، حاوی ۰/۵ و ۱٪ بنتونیت را نشان می‌دهد. مطابق با نمودارهای پایداری حرارتی، نمونه سوپرجاذب بدون بنتونیت دو پیک گرماگیر در دماهای بین ۲۵۸ تا ۲۹۲ °C (کمینه حدود ۲۸۰ °C) و بین ۳۳۵ تا ۴۱۲ °C (کمینه حدود ۳۶۳ °C) را از خود نشان می‌دهد. این پیک‌های گرماگیر به دلیل تخریب دو مرحله‌ای سوپرجاذب همانند موارد مشاهده شده در آزمون TGA است. در نمونه‌های سوپرجاذب حاوی بنتونیت پیک اول بسیار خفیف بوده که نشانگر تک مرحله‌ای بودن تخریب این نمونه‌ها است. پیک نمونه سوپرجاذب حاوی ۰/۵٪ بنتونیت در دمای ۳۵۰ تا ۳۹۵ °C (کمینه در حدود ۳۶۷ °C) و نمونه حاوی ۱٪ بنتونیت در دمای ۳۵۲ تا ۴۰۰ °C (کمینه در حدود ۳۷۲ °C) نشان‌دهنده بهبود پایداری سوپرجاذب در اثر افزودن بنتونیت به سوپرجاذب است.

آزمون XRD

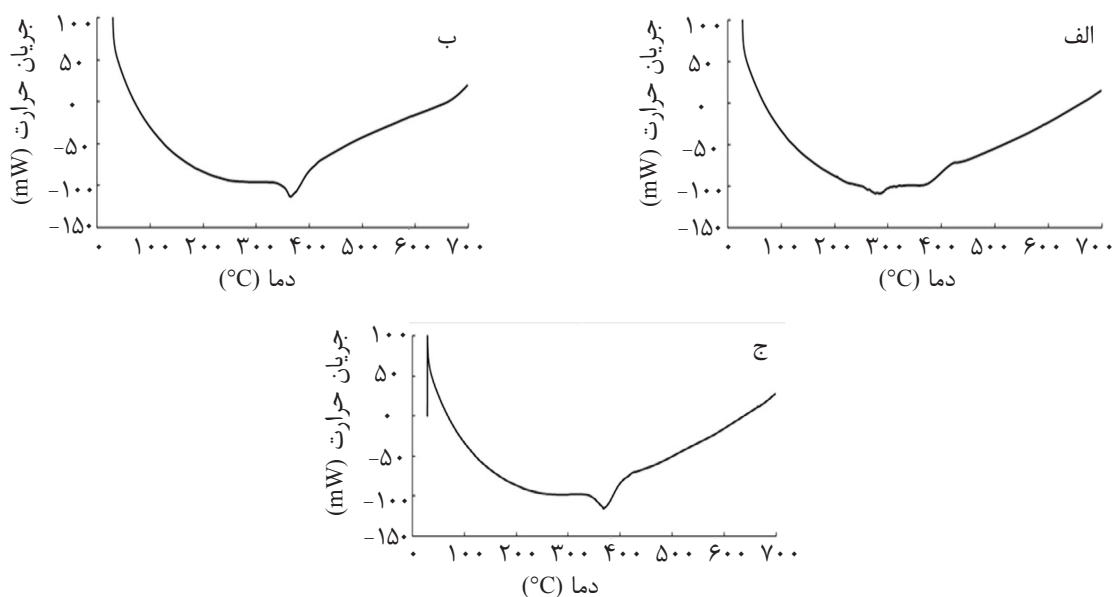
شکل ۵ الگوی پراش پرتو X مربوط به سوپرجاذب بدون بنتونیت^۱، سوپرجاذب حاوی ۱٪ بنتونیت و بنتونیت مورد استفاده در این تحقیق، از ۲θ برابر با ۱۰ تا ۹۰ درجه را نشان می‌دهد.

شکل ۳ منحنی ترموگرام نمونه‌های سوپرجاذب خالص و نمونه‌های حاصل از افزودن ۰/۵ و ۱٪ وزنی بنتونیت به سوپرجاذب را نشان می‌دهد. برای نمونه بدون بنتونیت یک تخریب دو مرحله‌ای مشاهده می‌شود. تخریب اول در دمای حدود ۲۵۰ °C است که به تشکیل اتصالات انیدرید در اکریلیک‌اسید مربوط است و تخریب دوم در دمای ۳۲۰ °C شروع می‌شود که به تخریب زنجیر اصلی سوپرجاذب مربوط است [۲۲ و ۲۳]. در شکل ۳ مشاهده می‌شود دمای شروع تخریب زنجیر اصلی در نمونه بدون بنتونیت در حدود ۳۲۰ °C است اما با افزودن ۰/۵٪ از بنتونیت به سوپرجاذب، دمای شروع تخریب به حدود ۳۳۰ °C افزایش می‌یابد. با افزودن ۱٪ بنتونیت به سوپرجاذب، دمای شروع تخریب به حدود ۳۳۵ °C افزایش می‌یابد و این مقدار نسبت به نمونه سوپرجاذب بدون بنتونیت، ۱۵ °C و نسبت به نمونه حاوی ۰/۵٪، ۵ °C بیشتر است. این امر نمایانگر تمایل کمتر نمونه، نسبت به تخریب در برابر حرارت است. پایداری حرارتی بیشتر نمونه‌های حاوی بنتونیت می‌تواند به دلیل افزایش صلبیت سوپرجاذب و محدود شدن حرکت زنجیرهای پلیمری باشد. همچنین ذرات بنتونیت در شبکه می‌توانند به‌عنوان یک عایق حرارتی عمل

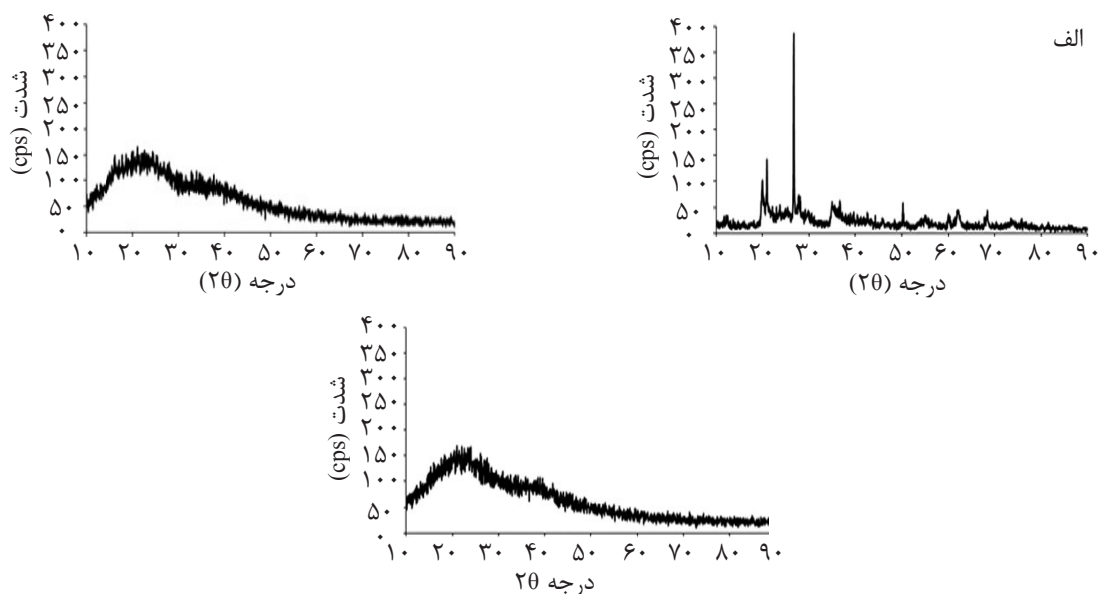


شکل ۳ تصاویر ترموگرام نمونه‌های سوپرجاذب، بدون بنتونیت، حاوی ۰/۵٪ بنتونیت و حاوی ۱٪ بنتونیت

۱. با مقادیر مشابه با نمونه حاوی ۱٪ بنتونیت ولی بدون بنتونیت



شکل ۴ نمودار DSC سوپرجاذب‌های الف) بدون بنتونیت، ب) حاوی ۰/۵٪ بنتونیت و ج) حاوی ۱٪ بنتونیت



شکل ۵ الگوی پراش پرتو ایکس الف) نانوکلی بنتونیت، ب- سوپرجاذب بدون بنتونیت و ج- سوپرجاذب حاوی ۱٪ بنتونیت

طراحی فاکتوریل جزئی

در این پژوهش به منظور بررسی اثر چهار متغیر، اکریل‌آمید، اکریلیک‌اسید، نسبت متیلن‌بیس‌اکریل‌آمید به آمونیوم‌پرسولفات و بنتونیت از روش طراحی فاکتوریل جزئی استفاده شد. برای این منظور با مطالعه مراجع و انجام آزمایش‌های اولیه، محدوده غلظتی هر یک از مواد اولیه مشخص گردید.

در نمودار مربوط به بنتونیت وجود سه پیک تیز در 2θ برابر با $19/20$ ، $26/75$ و نشان‌دهنده سدیمی بودن بنتونیت است [۲۴]. در شکل ۵ پیک‌های سوپرجاذب حاوی ۱٪ از بنتونیت مشاهده نمی‌شود و الگوی پراش آن مشابه با نمونه بدون بنتونیت است و این امر به علت غلظت کم بنتونیت و قرارگیری زنجیرهای پلیمر در بین لایه‌های بنتونیت و فاصله گرفتن این لایه‌ها از یکدیگر و پخش شدن مناسب آن‌ها در ماتریکس پلیمر است.

متغیر برروی پاسخ است. برخلاف مقدار F هر چقدر مقدار P کوچک‌تر باشد بیانگر تاثیر بیشتر متغیر و رد فرضیه صفر خواهد بود. در آزمون P عموماً سطح معنی داری ۰/۰۵ در نظر گرفته می‌شود و در صورتی که مقدار P برای یک متغیر کمتر از این مقدار باشد یعنی اثر متغیر از نظر آماری معنی‌دار است [۲۵]. در جدول ۳ می‌توان تحلیل واریانس داده‌ها را مشاهده کرد. به‌علت تاثیرگذاری کم اثرات دوتایی و سه تایی و برخی از اثرات دوتایی که مقادیر P آنها بزرگ‌تر از ۰/۰۵ است این مقادیر حذف شده‌اند. با استفاده از روش فاکتوریل جزئی، مدل جذب آب توسط سوپر جاذب مطابق رابطه ۲ بیان می‌شود.

$$Q_{H_2O} = 600.9 - 15.50 X_1 - 53.75 X_2 - 432.5 X_3 + 275.0 X_4 + 11.25 X_1 X_2 - 100.0 X_1 X_4 \quad (2)$$

در این معادله X_1 اکریل آمید، X_2 اکریلیک‌اسید، X_3 نسبت متیلن‌بیس‌اکریل‌آمید به آمونیوم‌پرسولفات و X_4 بیانگر بنتونیت است. برای بررسی تعیین دقت رابطه ۲، مقادیر جذب آب محاسبه شده از مدل و مقادیر تجربی در جدول ۴ آورده شده است. برای مشاهده بهتر نتایج جدول ۴ در شکل ۶ رسم شده است، مشاهده می‌شود مقادیر جذب آب پیش‌بینی شده با استفاده معادله ۲ مطابقت خوبی با مقادیر جذب واقعی دارد بنابراین می‌توان جذب آب توسط سوپر جاذب‌های ساخته شده را با دقت مناسبی پیش‌بینی کرد.

در تحقیقات گذشته، غلظت اکریلیک‌اسید در محدوده (۵۰ تا ۷۰٪ وزنی) و اکریل‌آمید بین (۳۰ تا ۵۰٪ وزنی) گزارش شده است [۲۷ و ۲۲، ۱۳] نتایج کار در آزمایش‌های اولیه جهت غربال‌گری و تعیین محدوده غلظت‌های مواد اولیه برروی درصدهای وزنی ۰، ۲۵، ۷۵ و ۱۰۰ برای اکریلیک‌اسید و اکریل‌آمید انجام شد و نتایج نشان می‌دهد در صورت استفاده از مقادیر کمتر یا بیشتر از محدوده ۵۰ تا ۷۵٪ برای اکریلیک‌اسید و ۲۵ تا ۵۰٪ برای اکریل‌آمید مقدار جذب آب توسط هیدروژل کاهش می‌یابد. در جدول ۲ نتایج این طراحی آزمایش مشاهده می‌شود. به منظور تعیین محدوده بهینه هر یک از مواد که در جدول ۲ آورده شده است از نرم‌افزار دیزاین اکسپرت نسخه ۷/۱۵ استفاده شد. با استفاده از روش فاکتوریل دو سطحی، سوپر جاذب با مقدار جذب بیشینه تعیین شد. با استفاده از این روش مقدار بهینه برابر با ۵ g اکریل‌آمید، ۶/۹۷ g اکریلیک‌اسید و ۰/۱٪ وزنی بنتونیت و نسبت شبکه‌کننده به آغازگر ۰/۱ تعیین شد. در طرح آزمایش، برای بررسی اثر یک عامل با بیش از دو سطح، از آنالیز واریانس یک طرفه استفاده شده است. در این آزمون به منظور پی‌بردن به اهمیت نسبی داده‌ها از آزمون F و P استفاده می‌شود. مقدار F در تحلیل واریانس میزان برآزش مدل را نشان می‌دهد که آیا متغیرهای مستقل قادرند به خوبی تغییرات متغیر وابسته را توضیح دهند یا خیر. فاکتور P آماره دیگر به منظور تعیین معنی‌دار بودن اثر هر

جدول ۲ تورم نمونه‌های سوپر جاذب در آب مقطر

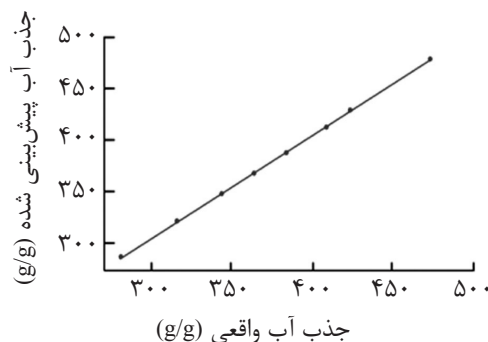
نمونه	اکریل‌آمید (g)	اکریلیک‌اسید (g)	نسبت شبکه ساز به آغازگر	بنتونیت (درصد وزنی)	جذب آب (g/g)
۱	۵	۵	۰/۳	۱	۳۸۵
۲	۳	۷	۰/۱	۳	۳۶۵
۳	۵	۷	۰/۳	۳	۳۴۵
۴	۳	۵	۰/۳	۳	۳۱۷
۵	۵	۵	۰/۱	۳	۴۲۵
۶	۳	۷	۰/۳	۱	۲۸۲
۷	۳	۵	۰/۱	۱	۴۱۰
۸	۵	۷	۰/۱	۱	۴۷۵

جدول ۳ تحلیل واریانس داده‌ها

منبع	درجه آزادی (DF) ^۱	مجموع مربعات (SS) ^۲	F-value	P-value
اثر اصلی	۴	۲۵۰۱۹/۰	۳۸۴/۱۲	۰/۰۲۵
اکریل‌آمید	۱	۸۱۹۲/۰	۵۰۳/۰۹	۰/۰۱۲
اکریلیک‌اسید	۱	۶۱۲/۵	۳۷/۶۲	۰/۰۴۹
بنتونیت	۱	۱۲۵۰/۰	۷۶/۷۷	۰/۰۳۹
شبکه‌کننده به آغازگر	۱	۱۴۹۶۴/۵	۹۱۹/۰۱	۰/۰۱۰
اثر متقابل دوتایی	۲	۱۸۱۲/۵	۵۵/۶۶	۰/۰۵۰
اکریل‌آمید×اکریلیک‌اسید	۱	۱۰۱۲/۵	۶۲/۱۸	۰/۰۳۷
اکریل‌آمید×بنتونیت	۱	۸۰۰/۰	۴۹/۱۳	۰/۰۳۱

جدول ۴ میزان جذب آب پیش‌بینی شده و مقادیر واقعی

شماره آزمایش	میزان جذب واقعی	میزان جذب پیش‌بینی شده	اختلاف جذب واقعی و محاسبه شده
۱	۴۱۰	۴۰۸/۶۵	۱/۳۵
۲	۴۲۵	۴۲۵/۱۵	-۰/۱۵
۳	۳۶۵	۳۶۳/۶۵	۱/۳۵
۴	۴۷۵	۴۷۵/۱۵	-۰/۱۵
۵	۳۱۷	۳۱۷/۱۵	-۰/۱۵
۶	۳۸۵	۳۸۳/۶۵	۱/۳۵
۷	۲۸۲	۲۸۲/۱۵	-۰/۱۵
۸	۳۴۵	۳۴۳/۶۵	۱/۳۵



شکل ۶ نمودار تطابق میزان جذب آب واقعی و میزان پیش‌بینی شده

بررسی میزان خطای آزمایش

در این تحقیق برای تعیین میزان خطا، چهار آزمایش به‌عنوان مرجع با استفاده از روش فاکتوریل جزئی طراحی شد و برای این منظور میزان جذب آب چهار نمونه سوپرچادب با مقدار ثابت اکریلیک‌اسید ۶ g، اکریل‌آمید ۴ g، نسبت شبکه‌کننده به آغازگر ۰/۲ و

۲٪ بنتونیت اندازه‌گیری شد که میزان جذب آنها برابر ۳۵۹، ۳۶۴، ۳۷۰، ۳۶۴ و ۳۶۰ g/g و میانگین این چهار آزمایش ۳۶۳ g/g است. میزان جذب آب از رابطه ۲ برای مقادیر فوق ۳۷۴/۹ g/g به‌دست می‌آید.

1. Degree of Freedom
2. Sum of Square

می‌رسد اکریل‌آمید تاثیر بیشتری بر جذب آب دارد اما به‌علت آب‌دوستی کمتر گروه آمید نسبت به گروه کربوکسیلات، افزایش بیش از حد اکریل‌آمید، موجب کاهش میزان جذب آب می‌گردد. در این شکل مشاهده می‌شود، به‌علت تاثیرات متقابل این دو مونومر در شرایطی که میزان اکریل‌آمید و اکریلیک‌اسید تفاوت زیادی با یکدیگر داشته باشند، جذب آب بسیار اندک خواهد بود [۶]. از این شکل نتیجه گرفته می‌شود، کامپوزیت حاصل از ۵ g اکریل‌آمید و ۷ g اکریلیک‌اسید بیشترین جذب آب دارد و این مقدار بیانگر مقدار بهینه اکریل‌آمید و اکریلیک‌اسید برای ساخت سوپرجاذب است.

اثر بنتونیت و نسبت شبکه‌ساز به آغازگر

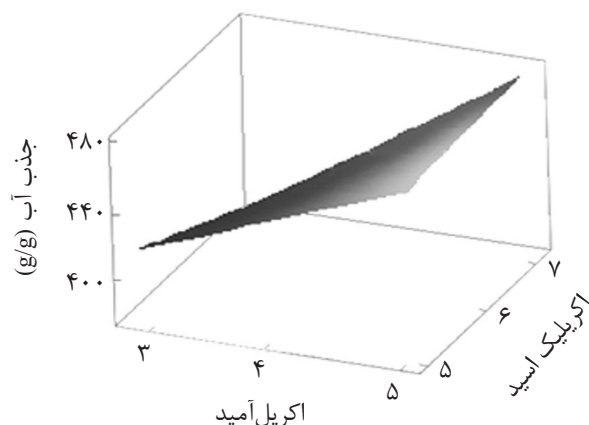
در شکل ۸ با ثابت در نظر گرفتن مقدار اکریل‌آمید و اکریلیک‌اسید به ترتیب معادل ۵ و ۷ g که مقادیر بهینه این دو متغیر است، اثر دو متغیر بنتونیت و نسبت وزنی بهینه شبکه‌ساز به آغازگر بر جذب آب توسط سوپرجاذب تعیین شده است. با افزایش مقدار شبکه‌کننده، تورم تعادلی کاهش می‌یابد این پدیده به‌علت افزایش دانسیته اتصالات عرضی است در نتیجه ساختار فشرده‌تر شده و مانع از نفوذ حلال در گره خوردگی‌های زنجیر می‌شود. در این بخش میزان آغازگر ثابت در نظر گرفته شده است بنابراین افزایش نسبت شبکه‌کننده به آغازگر به‌علت افزایش مقدار شبکه‌کننده است.

با توجه به میزان جذب میانگین برای چهار نمونه استاندارد و مقدار محاسبه شده، این روش خطایی معادل ۳/۱۷٪ خواهد داشت. همان‌طور که مشاهده می‌شود میزان خطا کمتر از ۵٪ بوده و نشان‌دهنده دقت مناسب مدل است.

اثر متغیرها بر روی جذب آب با استفاده از روش فاکتوریل جزئی

اثر اکریل‌آمید و اکریلیک‌اسید

شکل ۷ اثر دو متغیر اکریل‌آمید و اکریلیک‌اسید با ثابت گرفتن بنتونیت برابر ۱٪ وزنی و نسبت وزنی MBA/APS برابر با ۰/۱ بر رفتار جذب سوپرجاذب بررسی شده است. در شکل ۷ مشاهده می‌شود با افزودن میزان اکریل‌آمید از ۳ به ۵ g و میزان اکریلیک‌اسید از ۵ به ۷ g، جذب آب افزایش یافته و به ۴۸۰ g/g می‌رسد. اکریل‌آمید یک مونومر غیریونی است و در محلول یونیزه نمی‌شود در نتیجه یون‌های موجود در محلول روی آن بی‌تاثیر است و در محیط‌های آبی، هیدروژل حاوی اکریل‌آمید، برهم‌کنش‌های بهتری با مولکول‌های آب داشته و میزان جذب بیشتری را نشان می‌دهد. با افزایش مقدار این گروه، میزان جذب آب بیشتر می‌شود و به‌دلیل تحت تاثیر قرار گرفتن گروه‌های کربوکسیلات (COO-) توسط یون‌های محیط و امکان برهم‌کنش‌های قوی با گروه‌های مجاور، به‌نظر



شکل ۷ تاثیر مقدار اکریل‌آمید و اکریلیک‌اسید بر جذب آب برای مقادیر ثابت : بنتونیت ۱٪ و نسبت شبکه‌کننده به آغازگر ۰/۱

یک مقدار مشخص افزایش یافته و سپس به حالت تعادل رسیده است. سرعت تورم در زمان‌های اولیه سریع بوده و سپس کند می‌گردد. نتایج نشان می‌دهد بهترین زمان جذب تعادلی ۲۴ hr اولیه است.

تورم در آب مقطر

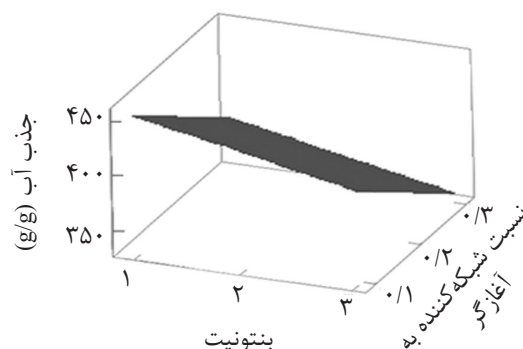
در بسیاری از مطالعات برای ارزیابی ظرفیت نگهداری آب، آزمون تورم در آب مقطر بررسی می‌شود. در این تحقیق ظرفیت تورم سوپرجاذب‌های اتصال عرضی شده توسط MBA در مقادیر متفاوت از نسبت شبکه‌کننده به آغازگر و همچنین مقادیر متفاوت از بنتونیت و مونومرهای اکریل‌آمید و اکریلیک‌اسید در آب مقطر بررسی شده است.

اثر هم‌زمان نسبت شبکه‌کننده به آغازگر بر میزان جذب آب مقطر

نتایج آزمایش فاکتوریل جزئی، نسبت وزنی بهینه شبکه‌کننده به آغازگر را معادل ۰/۱ بیان می‌کند بنابراین ضروری است مقدار کمی هر یک از این مواد به‌طور جداگانه، با ثابت نگه داشتن نسبت کمی ۰/۱ برای این دو ماده اولیه معین گردد. در این تحقیق برای تعیین مقدار کمی بهینه متیلن‌بیس‌اکریل‌آمید به‌عنوان شبکه‌کننده و آمونیم پرسولفات به‌عنوان آغازگر، اقدام به تهیه سوپر جاذب تحت شرایط بهینه (مقدار اکریل‌آمید و اکریلیک‌اسید به ترتیب ۵ و ۷ g و نسبت شبکه‌کننده به آغازگر ۰/۱) شده است و نتایج آن در شکل ۹ آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد در شرایطی که مقدار کمی برای شبکه‌کننده ۶ mg، آغازگر ۶۰ mg، اکریل‌آمید و اکریلیک‌اسید به ترتیب ۵ و ۷ g باشد میزان جذب آب توسط سوپر جاذب تولید شده ۱۱۲۵ g/g است.

بررسی اثر نسبت مونومرهای اکریل‌آمید به اکریلیک‌اسید در میزان جذب آب مقطر

یکی دیگر از پارامترهای فرآیندی تاثیرگذار در میزان جذب تعادلی سوپرجاذب، اثر مونومرهای اکریل‌آمید و اکریلیک‌اسید است.



شکل ۸ اثر متغیرهای بنتونیت و نسبت شبکه‌کننده به آغازگر بر رفتار جذبی سوپرجاذب برای مقادیر ثابت اکریل‌آمید ۵ g و اکریلیک‌اسید ۷ g

در شکل ۸ نشان می‌دهد با افزایش نسبت شبکه‌کننده به آغازگر، جذب آب کاهش یافته و این به دلیل افزایش شبکه‌کننده است که موجب افزایش دانسیته اتصالات عرضی و کم شدن فضای خالی بین اتصالات عرضی و افزایش نیروی مقاومت الاستیک و کاهش انعطاف‌پذیری زنجیرهای پلیمر است همه این عوامل نهایتاً منجر به کاهش جذب آب می‌شود [۶]. عامل موثر دیگر بر جذب آب، اثر بنتونیت است. بنتونیت در غلظت‌های بالا نقش نقاط اتصال در شبکه سوپرجاذب را بازی می‌کند، افزایش آن موجب افزایش دانسیته اتصالات عرضی شده و تشکیل شبکه‌ای محکم‌تر و سخت‌تر شدن نفوذ آب به شبکه هیدروژل می‌شود و این آزمایش نشان می‌دهد افزایش مقدار بنتونیت از ۱ به ۳٪ میزان جذب آب را کاهش می‌دهد. نتایج شکل‌های ۷ و ۸ نشان می‌دهد مقدار بهینه هر یک از مواد در تهیه سوپرجاذب با جذب آب بیشینه برابر با ۵ g اکریل‌آمید، ۷ g اکریلیک‌اسید، نسبت شبکه‌کننده به آغازگر ۰/۱ و ۱٪ بنتونیت است.

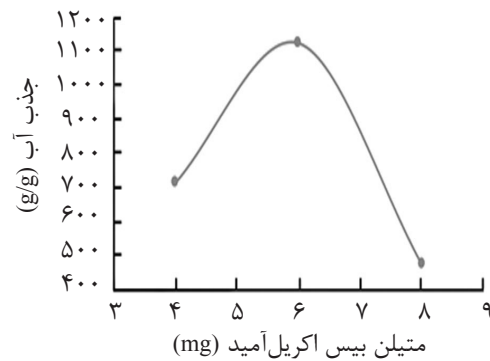
نتایج آزمون تورم

برای تایید صحت مقادیر بهینه تهیه سوپرجاذب، از تاثیر هریک از متغیرها بر روی میزان جذب به روش تجربی استفاده شده است. جذب آب توسط سوپرجاذب و تورم آن به مرور زمان تا رسیدن به

جذب آب بیشتر می‌گردد [۲۳] از طرفی به علت واکنش بین گروه‌های اکریلیک‌اسید و بنتونیت، بنتونیت نقش نقاط اتصال را در شبکه سوپرجاذب را دارد که موجب افزایش دانسیته اتصالات عرضی می‌شود. بنابراین دانسیته اتصالات عرضی افزایش یافته و شبکه‌ای محکم‌تر تشکیل می‌شود و موجب سخت‌تر شدن نفوذ آب به شبکه هیدروژل می‌شود [۲۲]. شکل ۱۱ نشان می‌دهد با افزایش مقدار بنتونیت از ۰/۵ به ۱٪ به علت افزایش سطح ویژه سوپرجاذب، جذب آب افزایش یافته است. افزایش میزان بنتونیت از ۱ به ۱/۵٪ به علت افزایش دانسیته اتصالات موجب کاهش میزان جذب آب می‌گردد. جدول ۶ مقایسه‌ای بین سوپرجاذب ساخته شده در این تحقیق با سوپرجاذب‌های اکریلیکی حاوی نانوذرات متفاوت را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود سوپرجاذب تهیه شده که حاوی ۱٪ بنتونیت است در مقایسه با هیدروژل‌های تحقیقات مشابه از کارایی و عملکرد بهتری برخوردار است و این امر به دلیل ورقه ورقه شدن مونتموریلونیت در هیدروژل و افزایش سطح تماس آب و در نتیجه افزایش جذب آن است.

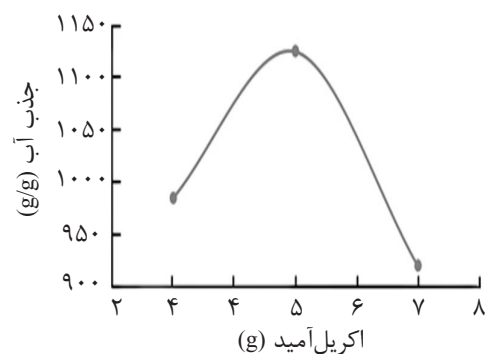
جذب در محلول کلرید سدیم و کلرید کلسیم

سوپرجاذب مورد استفاده در این پژوهش به علت دارا بودن گروه‌های آنیونی، در pHهای مختلف و در محلول‌های نمکی میزان جذب متفاوتی نسبت به آب مقطر دارد. علت کاهش میزان تورم سوپرجاذب‌ها در محلول‌های نمکی و اسیدی، تشکیل کمپلکس توسط کاتیون‌ها با گروه‌های آنیونی ثابت شبکه است که موجب کاهش تورم ژل می‌گردد. در این پژوهش تاثیر جذب و واجذب آب در محلول‌های حاوی غلظت‌های مختلف کلرید کلسیم و سدیم بررسی شده است. جدول ۵ غلظت نمک‌های موجود در محلول و شکل ۱۲ میزان جذب سوپرجاذب حاوی ۱٪ بنتونیت در این محلول‌ها را نشان می‌دهد.



شکل ۹ تاثیر شبکه‌کننده و آغازگر در میزان جذب آب سوپرجاذب. میزان آغازگر به ترتیب ۴۰، ۶۰ و ۸۰ mg اکریل آمید و اکریلیک‌اسید ثابت و برابر ۵ و ۷ g است

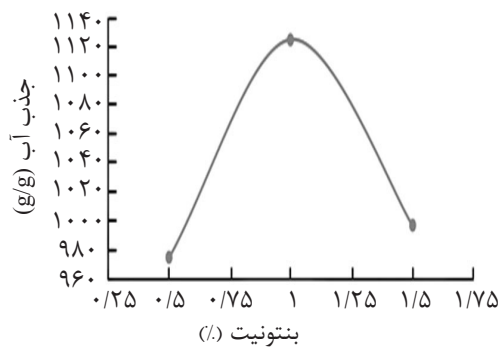
مشاهده می‌گردد میزان جذب تعادلی با افزایش میزان اکریل آمید ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد. این امر می‌تواند به دلیل ماهیت گروه‌های عاملی اکریل آمید و اکریلیک‌اسید باشد. شکل ۱۰ نشان می‌دهد از مقدار ۳ تا ۵ g اکریل آمید، میزان جذب به دلیل برهم‌کنش مناسب گروه‌های اکریل آمید و اکریلیک‌اسید افزایش می‌یابد اما با افزایش بیشتر میزان اکریل آمید، میزان جذب آب به دلیل آب‌دوستی کمتر گروه عاملی آمید (CONH_2) از گروه عاملی کربوکسیلات (COO^-) موجب کاهش جذب آب می‌شود [۲۰].



شکل ۱۰ تاثیر اکریل آمید و اکریلیک‌اسید در جذب آب سوپرجاذب. مقادیر اکریلیک‌اسید، بنتونیت، شبکه‌کننده و آغازگر ثابت که به ترتیب برابر با ۷ g، ۱٪، ۶ mg و ۶۰ mg است

بررسی اثر بنتونیت در میزان جذب آب مقطر

به علت ورقه ورقه شدن مونتموریلونیت در هیدروژل، سطح ویژه هیدروژل با آب افزایش یافته و میزان



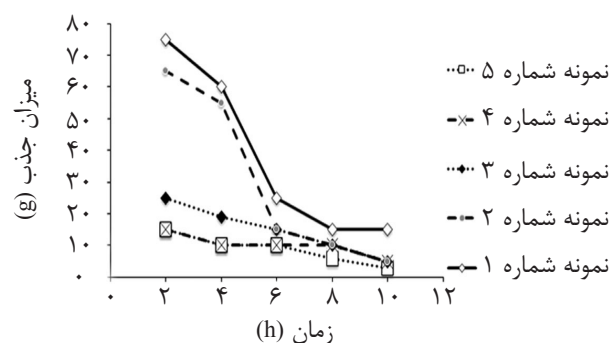
شکل ۱۱ تاثیر بنتونیت در جذب آب سوپر جاذب. مقادیر اکریلیک اسید، اکریل آمید، شبکه کننده و آغازگر ثابت و به ترتیب برابر با ۷، ۵، ۶ و ۶۰ mg است

جدول ۵ محلول های با غلظت مختلف از کلرید کلسیم و کلرید سدیم به منظور بررسی تورم سوپر جاذب با مقدار بهینه

شماره محلول	غلظت کلرید سدیم ppm	غلظت کلرید کلسیم ppm
۱	۶۴۰	۸۴۶
۲	۱۲۸۰	۱۶۹۴
۳	۲۵۶۰	۳۳۹۰
۴	۵۳۰۰	۶۷۸۰
۵	۱۰۲۴۰	۱۳۵۶۰

جدول ۶ جذب آب سوپر جاذب تهیه شده در این پژوهش در مقایسه سوپر جاذب های مشابه

سوپر جاذب	نوع و میزان افزودنی	میزان جذب آب (g/g)	منبع
poly(Am-co-AA)-1%Bentonite	۱٪ بنتونیت	۱۱۲۵	در این کار
poly(acrylic acid)/10%mica	۱۰٪ میکا	۱۱۰۰	۶
poly(AA-co-AM)/16.2%sepiolite	۱۶/۲ سپیولیت	۸۳۰	۱۳
poly(Am-co-AA)-10%Bentonite	۱۰٪ بنتونیت	۴۵۰	۲۲
PAA/20%UVMT	۲۰٪ ورمیکولت	۱۲۳۲	۲۶
p(Am-co-AA)-0.1%GO	۰/۱٪ گرافن اکسید	۱۰۹۴	۷
(P(AA-AM=OMMT	۱۰٪ ارگانو مونت موریلونت	۱۱۰۰	۱۹

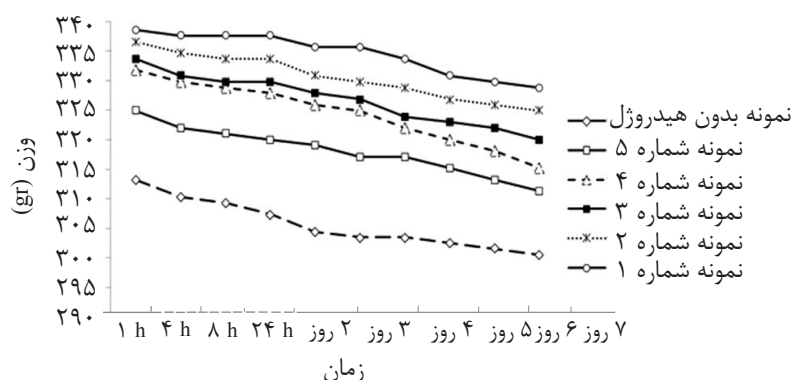


شکل ۱۲ میزان جذب نمونه حاوی ۱٪ بنتونیت در محلول های با شوری متفاوت

جذب و واجذب رطوبت سوپرجاذب های تیمار شده با نمک در خاک

استفاده از سوپرجاذب های پلیمری به دلیل توانایی بالا در جذب آب و آزاد سازی آهسته آن در خاک موجب حفظ آب حتی در خاک های شنی می شود. برای بررسی تاثیر نمک بر رفتار جذب و واجذب آب، ابتدا سوپرجاذب ها مطابق جدول ۶ با محلول هایی با غلظت های مختلف از نمک های کلرید سدیم و کلرید کلسیم تیمار شد و سپس در خاک با بافت لوم شنی مورد آزمایش قرار گرفتند. در شکل ۱۳ میزان رطوبت موجود در خاک در حضور سوپرجاذب تیمار شده با نمک و نمونه خاک بدون سوپرجاذب نشان داده شده است. نتایج حاصل در جدول ۷ و شکل ۱۳ نشان می دهد در غلظت های زیاد نمک های کلرید سدیم و کلرید کلسیم، سوپرجاذب توانایی کمتری در جذب و رهایش آب دارد.

این شکل نشان می دهد با افزایش غلظت نمک های کلرید کلسیم و سدیم میزان جذب کاهش می یابد. کاتیون های سدیم و کلسیم به عنوان آلاینده^۱ عمل نموده و بر روی سایت های کربوکسیلات در طول زنجیر پلیمر قرار می گیرند و باعث خنثی شدن و محدود شدن پتانسیل آنها برای تشکیل پیوند هیدروژنی با مولکول های آب می شود. به علاوه دافعه بین زنجیرهایی که در این سایت ها به یکدیگر اتصال عرضی شده اند کمتر است بنابراین سوپرجاذب قادر به جذب آب کمتری است. از طرفی مشاهده می شود با گذشت زمان میزان جذب نمونه های سوپرجاذب در محلول های یاد شده به علت حضور نمک های الکترولیت مانند کلرید سدیم و کلرید پتاسیم و ایجاد پدیده برون راند^۲ دچار جمع شدگی^۳ کاهش می یابد.



شکل ۱۳ نمودار میزان رطوبت خاک حاوی سوپرجاذب تیمار شده و بدون سوپرجاذب

جدول ۷ نمونه های مورد استفاده به منظور بررسی میزان رطوبت خاک حاوی سوپرجاذب تیمار شده و بدون سوپرجاذب.

شماره نمونه	کلرید سدیم (ppm)	کلرید کلسیم (ppm)	وزن سوپرجاذب (g)	وزن کل نمونه (g)
نمونه بدون هیدروژل	*	*	۰	۲۱۰
۱	۶۴۰	۸۴۶	۲	۲۱۰
۲	۱۲۸۰	۱۶۹۴	۲	۲۱۰
۳	۲۵۶۰	۳۳۹۰	۲	۲۱۰
۴	۵۳۰۰	۶۷۸۰	۲	۲۱۰
۵	۱۰۲۴۰	۱۳۵۶۰	۲	۲۱۰

1. Contaminato
2. Ex-osmosis
3. Shrink

سوپرجاذب‌ها موثر است اما میزان شبکه‌کننده به آغازگر بیشترین تاثیر را دارد با به‌کارگیری ۶ mg شبکه‌کننده و ۶۰ mg آغازگر میزان تورم بیشینه حاصل شده است. نتایج فاکتوریل جزئی نشان می‌دهد مقدار بهینه مونومرهای اکریل آمید، اکریلیک اسید به ترتیب ۵ g و ۷ g و برای بنتونیت ۱٪ است. از آنجا که مطلوب‌ترین مقدار رطوبت برای رشد گیاه در حد ظرفیت زراعی است سوپرجاذب تولید شده توانسته است مقدار رطوبت را در این محدوده افزایش دهد. تماس با نمک‌های معمول خاک (کلرید سدیم و کلرید کلسیم) سبب کاهش توانایی جذب و واجذب سوپرجاذب بهینه از مقدار ۱۱۲۵ در آب مقطر به (g/g) ۱۵ می‌شود. با این حال در صورت تیمار سوپر جاذب با غلظت‌های بسیار بالای نمک نیز، خاک حاوی سوپرجاذب بیشتر از خاک بدون سوپرجاذب می‌تواند آب را در خود نگه دارد و سوپرجاذب تیمار شده با نمک پس از هفت روز میزان رطوبت نمونه حاوی سوپرجاذب ۱/۳ برابر بیشتر از خاک بدون سوپرجاذب است.

میزان کاهش وزن در نمونه‌های تیمار شده با غلظت کمتر نمک بسیار کمتر از نمونه بدون سوپرجاذب و نمونه تیمار شده با غلظت بالای نمک است. از طرفی توانایی نگهداری آب در خاک حاوی سوپرجاذب تیمار شده با غلظت بالای نمک نیز از شرایط بدون سوپرجاذب بیشتر است. بنابراین استفاده از سوپرجاذب موجب بهبود جذب، نگهداری و رهایش آب در خاک می‌شود و بهره‌گیری از آن در خاک‌هایی با غلظت بالای نمک می‌تواند موثر باشد.

نتیجه‌گیری

استفاده از سوپرجاذب‌های پلیمری در کشاورزی یکی از راه‌کارهای نوین و کارآمد است که علاوه‌بر صرفه‌جویی در مصرف آب و کودهای شیمیایی که به شدت در آب در محلول‌اند موجب بهبود چگالی، کاهش تبخیر آب، افزایش سرعت نفوذ آب در خاک و کاهش خطراتی چون سیل و فرسایش خاک گردد. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد عوامل متعددی بر روی میزان جذب و نگهداشت آب توسط

مراجع

- [1]. 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 Research*, Vol. 186, pp. 66-77, 2016.
- [2]. Porkka M., Gerten D., Schaphoff S., Siebert S. and Kummu M., "Causes and trends of water scarcity in food production," *Environmental Research Letters*, Vol. 11, No. 1, 2016.
- [3]. Musyimi D. M., "Ecology and physiology of plant growth in relation to soil salinity," *Scientia*, Vol. 11, No. 1, pp. 26-31, 2015.
- [4]. Ahmed E. M., "Hydrogel preparation, characterization and application," *Journal of Advanced Research* Vol. 6 No. 2, pp. 105-121, 2015.
- [5]. Xie J., Liu X. and Liang J., "Absorbency and adsorption of poly (acrylic acid-co-acrylamide) hydrogel," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 106, No. 3, pp. 1606-1613, 2007.
- [6]. Lin J., Wu J., Yang Z. and Pu M., "Synthesis and properties of poly (acrylic acid)/mica superabsorbent nano-composite," *Macromolecular Rapid Communications*, Vol. 22 No. 6, pp. 422- 424, 2001.
- [7]. 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 and Surfaces A: Phys*

- icochemical and Engineering Aspects, Vol. 401, pp. 97-106, 2012.
- [8]. Qi X., Liu M. and Chen Z., "Study on swelling behavior of poly (sodium acrylate-CO₂-acryloylamino-2-methyl-1-propanesulfonic acid)/attapulgit macroporous superabsorbent composite," Polymer Engineering & Science, Vol. 55, No. 3, pp. 681-687, 2015.
- [۹]. باقری مرندی غ. و بهارلویی م.، "سنتز نانوکامپوزیت های هیدروژل آکریل آمید و ایتاکونیک اسید با استفاده از خاک رس لاپونیت و مطالعه جذب رنگ دانه بلور بنفش"، علوم و تکنولوژی پلیمر (فارسی) دوره ۲۴، شماره ۶، ۵۰۶-۵۱۴، ۱۳۹۰.
- [10]. Shahid S. A., Qidwai A. A., Anwar F., Ullah I. and Rashid U., "Improvement in the water retention characteristics of sandy loam soil using a newly synthesized poly (acrylamide-co-acrylic acid)/AlZnFe₂O₄ superabsorbent hydrogel nanocomposite material," Molecules, Vol. 17, No. 8, pp. 9397-9412, 2012.
- [11]. Katti K. and Katti D., "Effect of clay-water interactions on swelling in montmorillonite clay," 16th Engineering Mechanics Conference. 2007.
- [12]. Velde B., "Introduction to clay minerals: chemistry, origins, uses and environmental significance," Springer Science & Business Media, 2012.
- [13]. Zhang F., Guo Z., Gao H., Li Y., Ren L., Shi L. and Wang L., "Synthesis and properties of sepiolite/poly (acrylic acid-co-acrylamide) nanocomposites," Polymer Bulletin, Vol. 55, No. 6, pp. 419-428, 2005.
- [14]. Anna H., Mariola W. and Zbigniew K., "Effect of hydrogel on the turf grass species growing under salt stress," Annals of Warsaw University of Life Sciences-SGGW. Land Reclamation, Vol. 43, No. 1, pp. 47-55, 2011.
- [15]. Hüttermann A., Zommodi M. and Reise K., "Addition of hydrogels to soil for prolonging the survival of *Pinus halepensis* seedlings subjected to drought," Soil and Tillage Research, Vol. 50, No. 3, pp. 295-304, 1999.
- [16]. Fu L. H., Cao T. H., Lei Z. W., Chen H., Shi Y. G. and Xu C., "Superabsorbent nanocomposite based on methyl acrylic acid-modified bentonite and sodium polyacrylate: Fabrication, structure and water uptake," Materials & Design, Vol. 94, pp. 322-329, 2016.
- [17]. Natkański P., Białas A. and Kuśtrowski P., "The synthesis of poly(acrylic acid)-bentonite and polyacrylamide-bentonite composites for adsorption applications," Chemik, Vol. 66, No. 7, pp. 742-749, 2012.
- [18]. 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 and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 401, pp. 97-106, 2012.
- [19]. Zhang Y., Gu Q., Dong Z. and He P., "Effect of reaction parameters on swelling properties of poly (acrylic acid-acrylamide/montmorillonite) nanocomposite superabsorbents Polymer," Plastics Technology and Engineering, Vol. 51, No. 4, pp. 407-412, 2012.
- [20]. Wu L., Ye Y., Liu F., Tan C., Liu H., Wang S. and Wu W., "Organo-bentonite-Fe₃O₄ poly(sodium acrylate) magnetic superabsorbent nanocomposite: Synthesis, characterization, and Thorium (IV) adsorption," Applied Clay Science, Vol. 83, pp. 405-414, 2013.
- [21]. Li A., Wang A., Jianmin C., "Studies on poly(acrylic acid)/attapulgit superabsorbent composite I. Synthesis and Characterization," Journal of Applied Polymer Science, Vol. 92, 1596-1603, 2004.

- [22]. Tao W., Xiaoqing W., Yi Y. and Wenqiong H., "Preparation of bentonite–poly [(acrylic acid)-acrylamide] water superabsorbent by photopolymerization," *Polymer International*, Vol. 55, No. 12, pp. 1413-1419, 2006.
- [23]. Kalaleh H. A., Tally M. and Atassi Y., "Preparation of bentonite-g-poly(acrylate-co-acrylamide) superabsorbent polymer composite for agricultural applications: optimization and characterization," *Polymer Science*, Vol. 57, No. 6, pp. 750-758, 2015.
- [24]. Zhirong L., Uddin M. A. and Zhanxue S., "FT-IR and XRD analysis of natural Na-bentonite and Cu (II)- loaded Na-bentonite," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 79, No. 5, pp. 1013-1016, 2011.
- [۲۵]. حبیب‌پورگتابی ک. و صفری‌شالی ر.، "راهنمای جامع کاربرد SPSS در تحقیقات پیمایشی،" تهران: لویه، متفکران، ۱۳۹۴.
- [26]. 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," *European Polymer Journal*, Vol. 43, No. 5, pp. 1691-1698, 2007.
- [27]. Tang Q., Lin J., Wu J., Xu Y. and Zhang C., "Preparation and water absorbency of a novel poly (acrylate-co-acrylamide)/vermiculite superabsorbent composite," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 104, No. 2, pp. 735-739, 2007.



Preparation and Properties of Superabsorbent Nanocomposite of Acrylamide/Acrylic Acid/Bentonite for Uses in Agriculture with Different Soil Salinities

Zahra Jazebi¹, Mahmoud Reza Hojjati^{1*} and Ali Kasraian²

1. Department of Chemical Engineering, Shiraz Branch, Islamic Azad University, Shiraz, Iran

2. Department of Soil Science, Shiraz Branch, Islamic Azad University, Shiraz, Iran

hojjati_m@iaushiraz.ac.ir

Received: November/29/2016

Accepted: September/17/2017

Abstract

Scarcity of water as well as shortage of water reservoirs is a major global issue exruciating by an increase in population. Saving water in irrigation is a vital solution in protecting water reservoirs and takes high priority among other possible solutions. Superabsorbents are cross-linked hydrophilic polymers with the ability to reversibly swell in water as well as absorbing high volume of water, thus superabsorbents have attractive application in agriculture. In this research, the effect of synthesis factors such as acrylamide and acrylic acid monomers, the amount of bentonite and the ratio of cross-linker to initiator on swelling behavior and water absorbency of hydrogel were investigated and their absorbtion and desorbtion in sour solution and soil was determined. Superabsorbents were synthesized by solution polymerization and their chemical structures were characterized by FTIR, SEM, XRD, TGA, and DSC. The results showed that an increase in cross-linker would decrease the equilibrium swelling, and by using the optimum of the initiator, an increase in acrylamide and acrylic acid, the equilibrium swelling would increase. An increase in bentonite would increase equilibrium swelling, but additional bentonite will decrease it. By optimizing mentioned additives, a superabsorbent was prepared with the water absorbency of 1125 g/g. The results of absorbtion and desorbtion of optimized superabsorbent in highly sour solutions and soil have showed that the synthesized superabsorbent is highly practical in sour solutions, thus suitable in highly sour soils.

Keywords: Superabsorbent, Nanocomposite, Bentonite, Acrylic Acid, Acrylamide.

Introduction

Nowadays, scarcity of water resources is a global problem. A very serious water crisis has been created because of world population growth, increasing demand for water, food and energy, and misuse of water resources. On the other hand, salinization of water resources is also a growing problem, resulting in salinization of agricultural soils and reduction in agricultural productivity. Hence, researchers are trying to find novel, efficient, and economical ways to improve traditional agriculture. Superabsorbents are hydrophilic cross-linked polymers, which are popular in agriculture since they are capable of reversibly absorbing large amounts of water. [1-3]. Hydrogels are made of natural or synthetic hydrophilic polymers with three-dimensional structure. If hydrogels expose to water, absorb it and swell, but do not dissolve in water. Superabsorbent (SAP) is a hydrogel with an absorption capacity of up to 20 times its weight. Hydrogels have attracted considerable attention over the past 50 years due to their exceptional role in a wide range of uses, such as medicine, pharmaceuticals, agriculture, and health products [4]. Poly (Acrylic Acid- Co-Acrylamide) hydrogel is one of the most important popular hydrogels due to their relatively inexpensive monomers, easy polymerization and high molecular weight masses [5]. There are different methods to improve the efficiency of hydrogels and to overcome their limiting factors (such as relatively high prices, improved water absorption properties, and water resistance [5]). Two common methods include making alloys by blending synthetic and natural polymers together, and the addition of mineral packings such as mica [6] graphene oxide [7], Attapulgite

[8], Iaponite [9], and AlZnFe₂O₄ [10]. Clay powder is one of the most important mineral packings commonly used.

Materials & methods

Acrylamide (AM), Acrylic acid (AA), and ammonium sulfate (APS) were purchased from Daejung, N,N'-Methylenebisacrylamide (MBA) from Titrachem and bentonite from Sigma Aldrich. Superabsorbents were made by solution polymerization method. First, different concentrations of bentonite dispersed in 20 ml distilled water for 12 hours. It was then added slowly to a flask containing acrylamide, acrylic acid, crosslinking agent, and 30 milliliters of distilled water, which was previously exposed to nitrogen gas flow for one hour. After 45 minutes, the temperature was increased to 40°C. To neutralize acrylic acid, a 3M sodium hydroxide solution was used. Finally, the initiator was added to the solution and temperature was gradually increased to form the gel. After gel formation, it was divided into smaller pieces and washed with distilled water. It was then dried under vacuum for 3 days at 60°C. To evaluate the superabsorbent performance, a control sample was prepared by excluding bentonite and having similar conditions of composite synthesis. The rate of water absorption in a free swelling condition without applying external pressure is calculated using equation (1) [11].

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

In eq. (1), m_1 is dry sample weight, m_2 is swelled sample weight, and Q_{H_2O} is grams of water per gram of sample. In order to study the performance of superabsorbents in saline soils, superabsorbents were first treated in solutions with different salt concentrations. For

this purpose, 2 grams of dry superabsorbent were shaken for 10 hours in these solutions. After that, the superabsorbent was removed using a sieve and then weighed. The amount of water absorption in salt solutions was obtained using equation (1). In order to investigate the effect of salinity on superabsorbent efficiency in agriculture, the amount of water absorption and desorption in soil was investigated for samples pretreated with salt. For this purpose, a sandy loam soil was used. The soil was completely dried before use and passed through a 2 mm sieve. The same amount of superabsorbent and soil was used for all samples. After pouring the soil and superabsorbent in each pot, they were watered with a certain amount of water. After drainage, each pot was individually weighed and the operation was repeated at a specific time each day. In this way, the amounts of absorbed and desorbed water by each pot were measured over time and the results were compared.

Results and Discussion

The use of superabsorbent polymers in agriculture is a new efficient approach. It saves water and chemical fertilizers that are highly soluble in water, improves the density, reduces water evaporation, increases water penetration into soil, and reduces the risk of flooding and soil erosion. The results indicate that Equilibrium water absorbency for superabsorbent composite are significantly affected by amount of crosslinker, initiator dosage, molar ratio of AA/AM and content of bentonite, among these factors, the mass ratio of crosslinking agent to initiator is of the greatest impact. Maximum swelling was achieved using 6 mg crosslinking agent and 60 mg initiator. The fractional factorial results showed that the

optimal amount of acrylamide, acrylic acid, and bentonite are 5 g, 7 g, and 1%, respectively. The superabsorbent was able to increase the soil water content to agricultural level for plant growth. Contact of superabsorbent with common soil salts (sodium chloride and calcium chloride) reduces the optimum absorption and desorption capacity of superabsorbent from 1125 in distilled water to 15 g/g. However, in case of superabsorbent treatment with very high salt concentrations, the soil containing superabsorbent can hold water more than the soil without superabsorbent. After seven days, the soil sample containing superabsorbent treated with salt showed 1/3 times more water than the soil without superabsorbent. FTIR indicates that the grafting reaction occurs between $-COO$ groups and $-OH$ groups on the surface of bentonite through ester formation. SEM studies illustrate more finely dispersion of the clay particle in the polymer matrix. XRD analysis shows that the polymerization reaction is performed on the surface of bentonite and the XRD pattern of composites is not changed. TGA and DSC implies that introduction of bentonite into the polymer network leads to an increase in thermal stability of the composites.

Conclusions

Scarcity of water as well as shortage of water reservoirs is a major global issue excruciating by the increase in population. Saving water in irrigation is a vital solution in protecting water reservoirs and takes high priority among other possible solutions. Superabsorbents are cross-linked hydrophilic polymers with the ability to reversibly swell in water as well as absorbing high volume of water, thus

superabsorbents have attractive application in agriculture. In this research, the effect of synthesis factors such as acrylamide and acrylic acid monomers, the amount of bentonite and the ratio of cross-linker to initiator on swelling behavior and water absorbency of hydrogel were investigated and their absorption and desorption in sour solution and soil was determined. Finally, the results showed that increase of cross-linker would decrease the equilibrium swelling, and by using the optimum of the initiator, the increase of acrylamide and acrylic acid, the equilibrium swelling would increase. The increase in bentonite would increase equilibrium swelling, but additional bentonite will decrease it and the highest water absorbency is obtained when 1 wt.% bentonite is incorporated. Water absorbency of these composite materials is also significantly dependent on properties of external saline solutions. The results of absorption and desorption of optimized superabsorbent in highly sour solutions and soil showed that the synthesized superabsorbent is highly practical in sour solutions, thus suitable in highly sour soils.

References

- [1]. 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 Research*, Vol. 186, pp. 66-77, 2016.
- [2]. Porkka M., Gerten D., Schaphoff S., Siebert S. and Kummu M., "Causes and trends of water scarcity in food production," *Environmental Research Letters*, Vol. 11, No. 1, 2016.
- [3]. Musyimi D. M., "Ecology and physiology of plant growth in relation to soil salinity," *Scientia*, Vol. 11, No. 1, pp. 26-31, 2015.
- [4]. Ahmed E. M., "Hydrogel preparation, characterization and application," *Journal of Advanced Research* Vol. 6 No. 2, pp. 105-121, 2015.
- [5]. Xie J., Liu X. and Liang J., "Absorbency and adsorption of poly (acrylic acid-co-acrylamide) hydrogel," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 106, No. 3, pp. 1606-1613, 2007.
- [6]. Lin J., Wu J., Yang Z. and Pu M., "Synthesis and properties of poly (acrylic acid)/mica superabsorbent nanocomposite," *Macromolecular Rapid Communications*, Vol. 22 No. 6, pp. 422- 424, 2001.
- [7]. 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 and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 401, pp. 97-106, 2012.
- [8]. Qi X., Liu M. and Chen Z., "Study on swelling behavior of poly (sodium acrylate-CO₂-acryloylamino-2-methyl-1-propanesulfonic acid)/attapulgite macroporous superabsorbent composite," *Polymer Engineering & Science*, Vol. 55, No. 3, pp. 681-687, 2015.
- [9]. باقری مرندی غ. و بهارلویی م.، "سنتر نانوکامپوزیت های هیدروژل آکریل آمید و ایتاکونیک اسید با استفاده از خاک رس لایونیت و مطالعه جذب رنگ دانه بلور بنفش،" *علوم و تکنولوژی پلیمر (فارسی)* دوره ۲۴، شماره ۶، ۵۰۶-۵۱۴، ۱۳۹۰.
- [10]. Shahid S. A., Qidwai A. A., Anwar F., Ullah I. and Rashid U., "Improvement in the water retention characteristics of sandy loam soil using a newly synthesized poly (acrylamide-co-acrylic acid)/AlZnFe₂O₄ superabsorbent hydrogel nanocomposite material," *Molecules*, Vol. 17, No. 8, pp. 9397-9412, 2012.

- [11]. Natkański P., Białas A. and Kuśtrowski P.,
*“The synthesis of poly(acrylic acid)-bentonite
and polyacrylamide-bentonite composites for
adsorption applications,”* Chemik, Vol. 66, No. 7, pp.
742-749, 2012.