



وزارت علوم، تحقیقات و فناوری
دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه
گوازنک - زنجان



تهیه هیدروژل‌های حاوی ترکیبات آهن و منگنز

و

تهیه هیدروژل بر پایه نانو ذرات نیمه‌رسانای کادمیم سولفید

پایان‌نامه کارشناسی ارشد

حسین غریبی

استاد راهنما: دکتر فؤاد کاظمی

استاد مشاور: دکتر زهرا محمدنیا

اسفند ۱۳۹۳

چکیده

در این پروژه، غنی‌سازی هیدروژل تجاری و سنتزی با ترکیبات آهن و منگنز بررسی شد. هیدروژل سنتز شده با آمونیوم پرسولفات پس از بهینه‌سازی شرایط سنتز برای غنی‌سازی استفاده شد. میزان جذب Fe-EDTA و Mn-EDTA روی هیدروژل تجاری کمی بیشتر از هیدروژل سنتزی بود اما میزان تورم هیدروژل سنتز شده نسبت به هیدروژل تجاری بیشتر بود. رهایش ترکیبات Fe-EDTA و Mn-EDTA در محیط آب مقطر نیز مورد بررسی قرار گرفت، نتایج نشان داد که هیدروژل تجاری ۶۰-۷۰ درصد از Fe-EDTA و Mn-EDTA، هیدروژل سنتزی ۵۶ درصد از Fe-EDTA را آزاد می‌کند.

در ادامه از نانو نیمه رسانای کادمیم سولفید به عنوان آغازگر برای سنتز هیدروژل استفاده شد و شرایط سنتز به گونه‌ای بهینه شد تا بیشترین مقدار تورم برای هیدروژل به دست آید. عواملی مانند اثر اتمسفر اکسیژن و آرگون، توزیع و مقدار کادمیم سولفید، منبع کادمیم سولفید، شبکه‌ساز، حلال، هم-بسپارش با تکپار آکرلیک‌اسید و منبع نوری برای فعال کردن آغازگر بررسی شد. پس از بررسی پارامترهای اشاره شده میزان تورم هیدروژل از ۶۶ به ۶۵۰ (گرم هیدروژل/گرم آب) بهینه شد. از بین عوامل مؤثر بر تورم، هم‌بسپاش با تکپار آکرلیک‌اسید بیشترین تأثیر را داشت. تورم هیدروژل سنتزی در شرایط مختلف مانند تورم در محیط یونی و تحت فشار بررسی شد. درصد تبدیل تکپار به بسپار با زمان نیز مورد بررسی قرار گرفت، با گذشت ۱۲ ساعت، ۹۵٪ درصد از تکپار به بسپار تبدیل شد. در نهایت ساختار هیدروژل با طیف FT-IR، تصاویر SEM، TEM و TGA بررسی شد.

واژه‌های کلیدی: هیدروژل - ابرجاذب غنی‌سازی شده - نانو نیمه‌رساناهای کادمیم سولفید -

بسپارش نوری

تقدیم به پدر بزرگوار و مادر مهربانم

آن دو فرشته ای که از خواسته هایشان گذشتند، سختی ها را به جان خریدند و خود را
سپر بلای مشکلات و ناملایمات کردند تا من به جایگاهی که اکنون در آن ایستاده ام

برسم.

تشکر و قدردانی

حمد و سپاس یکتای بی‌همتا را که لطفش بر ما عیان است، ادای شکرش را هیچ زبانی و دریای فضلش را هیچ کران نیست و نخستین سپاس و ستایش از آن اوست که بنده کوچکش را در دریای بیکران اندیشه، قطره‌ای ساخت تا وسعت آن را از دریچه اندیشه ناب آموزگارانی بزرگ به تماشا نشیند. لذا اکنون که در سایه‌سار بنده نوازی‌هایش پایان‌نامه حاضر به سرانجام رسیده است، بر خود لازم می‌دانم تا مراتب سپاس را از بزرگوارانی به جا آورم که اگر دست یاریگرشان نبود، هرگز این پایان‌نامه به سرانجام نمی‌رسید.

از خانواده مهربانم مخصوصاً پدر و مادر عزیزم، این دو معلم بزرگوار که همواره بر کوتاهی و درشتی من، قلم عفو کشیده و کریمانه از کنار غفلت‌هایم گذشته‌اند و در تمام عرصه‌های زندگی یار و یابوری بی‌چشم داشت برای من بوده‌اند و راستی قامت در شکستگی قامتشان تجلی یافت سپاس‌گذاری می‌کنم.

از استاد باکمالات و شایسته‌ام جناب آقای دکتر فؤاد کاظمی که در کمال سعه صدر، با حسن خلق و فروتنی، از هیچ کمکی در این عرصه بر من دریغ نمودند و زحمت راهنمایی این رساله را بر عهده گرفتند و بی‌تردید بدون مساعدت ایشان این پروژه به نتیجه مطلوب نمی‌رسید، کمال تشکر و قدردانی را دارم و برای ایشان و خانواده محترمشان از پروردگار متعال سلامتی و توفیق روزافزون آرزومندم.

از استاد مشاور خوب و مهربانم سرکارخانم دکتر زهرا محمدنیا به خاطر مشاوره‌ها و کلاس‌های خوبی که داشتیم نهایت تشکر و قدردانی را دارم.

از سایر اساتید گرانقدرم دکتر بابک کبودین، دکتر ابراهیم احمدی، دکتر ناصر نیک‌فرجام و خانم دکتر فریبا سعادت که در طول دوران تحصیل به عنوان شاگرد از حضورشان بهره‌جستم سپاسگذارم.

از کارکنان دانشکده شیمی که همیشه با روی باز متقبل زحمات ما بوده‌اند، سرکار خانم زمانلو، خانم آشتیانی، آقای اجاقی، آقای بیگلری کمال تشکر را دارم.

و در آخر از تمامی دوستانم مخصوصاً خانم دکتر زهرا زند، خانم مریم اورجینی، خانم زهرا پناهی، خانم نرگس حسینی، آقایان موسی رامدر، دکتر رامین مصطفی‌لو، علی عزتی، بهروز عزتی، منصور قاسم‌پور، سامان احمدی، حسن سهرابی و دکتر وحید افشاری که بهترین لحظات را در کنار آنها سپری کردم بی‌نهایت سپاسگذارم.

حسین غریبی اسفند ۱۳۹۳

فهرست

| | |
|--------|---|
| ۱ | فصل اول |
| ۱-۱ | مقدمه |
| ۱-۱-۱ | کمبود و آلودگی آب |
| ۲-۱-۱ | آلودگی آب توسط عملیات کشاورزی |
| ۳-۱-۱ | روش‌های جلوگیری آلودگی آب |
| ۲-۱ | هیدروژل |
| ۱-۲-۱ | تعریف هیدروژل |
| ۲-۲-۱ | خصوصیات هیدروژل |
| ۳-۲-۱ | تقسیم‌بندی هیدروژل‌ها |
| ۴-۲-۱ | ساختمان شیمیایی عمومی بسپارهای جاذب |
| ۳-۱ | پیشینه تاریخی |
| ۴-۱ | کاربرد هیدروژل |
| ۵-۱ | مزایای استفاده از هیدروژل‌ها در کشاورزی |
| ۶-۱ | خواص سوپرجاذب کشاورزی |
| ۷-۱ | هیدروژل‌های چندمنظوره |
| ۸-۱ | روش‌های بارگذاری دارو یا ماده فعال |
| ۱-۸-۱ | بارگذاری از راه نفوذ |
| ۲-۸-۱ | بارگذاری از طریق به دام انداختن |
| ۳-۸-۱ | بارگذاری از راه پیوند شیمیایی |
| ۹-۱ | روش‌های رهایش دارو از هیدروژل‌ها |
| ۱-۹-۱ | روش نفوذ |
| ۲-۹-۱ | تخریب |
| ۳-۹-۱ | تغییر عوامل محیطی مانند pH |
| ۴-۹-۱ | جابه‌جایی یون |
| ۵-۹-۱ | استفاده از انرژی خارجی |
| ۱۰-۱ | ترکیبات موردنیاز گیاهان |
| ۱-۱۰-۱ | آهن |

| | |
|----|--|
| ۲۱ | منگنز ۲-۱۰-۱ |
| ۲۳ | سنتز هیدروژل ۱۱-۱ |
| ۲۳ | بسپارش ۱-۱۱-۱ |
| ۲۳ | روش‌های سنتز هیدروژل ۲-۱۱-۱ |
| ۲۵ | اجزاء سازنده هیدروژل ۳-۱۱-۱ |
| ۲۹ | عوامل سنتزی و فرآیندی مؤثر بر خواص هیدروژل ۱۲-۱ |
| ۳۰ | اثر عوامل محیطی بر خواص هیدروژل‌ها ۱۳-۱ |
| ۳۲ | آزمونهای تعیین خواص و اندازه‌گیری خواص سوپرجاذب‌ها ۱۴-۱ |
| ۳۲ | اندازه‌گیری ظرفیت جذب ۱-۱۴-۱ |
| ۳۴ | اندازه‌گیری سرعت جذب ۲-۱۴-۱ |
| ۳۵ | اندازه‌گیری درصد تبدیل تکپار به بسپار ۳-۱۴-۱ |
| ۳۶ | کاتالیزگرهای نوری ۱۵-۱ |
| ۳۶ | مقدمه‌ای بر کاتالیزگرهای نوری ۱-۱۵-۱ |
| ۳۶ | تاریخچه ۲-۱۵-۱ |
| ۳۷ | سازو و کار و عملکرد کاتالیزگرهای نوری ۳-۱۵-۱ |
| ۳۹ | خواص و مزایای کاتالیزگرهای نوری ۴-۱۵-۱ |
| ۳۹ | نیمه‌رسانای کادمیم سولفید ۱۶-۱ |
| ۴۱ | فصل دوم بخش تجربی ۲ |
| ۴۱ | مواد مورد استفاده ۱-۲ |
| ۴۲ | دستگاه‌های مورد استفاده ۲-۲ |
| ۴۲ | غنی‌سازی هیدروژل تجاری با ترکیبات آهن‌دار و منگنز ۳-۲ |
| ۴۲ | غنی‌سازی هیدروژل تجاری با استفاده از ترکیبات آهن‌دار ۱-۳-۲ |
| ۴۲ | سنتز کمپلکس Fe-EDTA ۲-۳-۲ |
| ۴۳ | غنی‌سازی هیدروژل با کمپلکس Fe-EDTA ۳-۳-۲ |
| ۴۳ | غنی‌سازی هیدروژل با آهن سولفات ۴-۳-۲ |
| ۴۴ | بررسی تأثیر زمان بر روی جذب کمپلکس Fe-EDTA توسط هیدروژل ۵-۳-۲ |
| ۴۴ | اندازه‌گیری مقدار Fe-EDTA جذب‌شده ۶-۳-۲ |
| ۴۴ | اندازه‌گیری رهایش Fe-EDTA از هیدروژل غنی‌سازی شده ۷-۳-۲ |
| ۴۵ | غنی‌سازی هیدروژل تجاری با منگنز ۸-۳-۲ |
| ۴۵ | اندازه‌گیری رهایش کمپلکس Mn-EDTA از هیدروژل غنی‌سازی شده ۹-۳-۲ |

| | | |
|----|---|--------|
| ۴۵ | غنی سازی با هیدروژل های سنتزی | ۲-۴-۴۵ |
| ۴۵ | روش عمومی سنتز هیدروژل | ۲-۴-۱ |
| ۴۶ | اندازه گیری میزان تورم هیدروژل های سنتزی | ۲-۴-۲ |
| ۴۶ | بررسی تأثیر هم بسپارش روی تورم هیدروژل سنتزی | ۲-۴-۳ |
| ۴۷ | بررسی تأثیر غلظت شبکه ساز روی تورم هیدروژل سنتزی | ۲-۴-۴ |
| ۴۷ | بررسی تأثیر مقدار حلال (آب) روی تورم هیدروژل سنتزی | ۲-۴-۵ |
| ۴۷ | غنی سازی هیدروژل سنتزی با کمپلکس Fe-EDTA | ۲-۴-۶ |
| ۴۷ | اندازه گیری رهایش کمپلکس Fe-EDTA از هیدروژل سنتزی غنی سازی شده | ۲-۴-۷ |
| ۴۷ | غنی سازی هیدروژل در حین بسپارش با Fe-EDTA حین بسپارش هیدروژل | ۲-۴-۸ |
| ۴۷ | بررسی رهایش کمپلکس آهن از هیدروژل غنی سازی شده با Fe-EDTA در حین بسپارش | ۲-۴-۹ |
| ۴۸ | بسپارش | |
| ۴۸ | سنتز هیدروژل با استفاده از آغازگر نانو نیمه رسانای کادمیم سولفید | ۲-۵-۰ |
| ۴۸ | سنتز هیدروژل در حضور اکسیژن هوا و جو آرگون | ۲-۵-۱ |
| ۴۹ | بررسی اثر هم زدن | ۲-۵-۲ |
| ۴۹ | بررسی نوع کادمیم سولفید | ۲-۵-۳ |
| ۴۹ | روش عمومی برای سنتز هیدروژل | ۲-۵-۴ |
| ۵۰ | اندازه گیری میزان تورم هیدروژل سنتزی با کادمیم سولفید | ۲-۵-۵ |
| ۵۰ | بررسی اثر غلظت شبکه ساز بر میزان تورم هیدروژل سنتزی | ۲-۵-۶ |
| ۵۰ | بررسی مقدار حلال بر میزان تورم هیدروژل سنتزی | ۲-۵-۷ |
| ۵۰ | بررسی اثر مقدار آغازگر بر میزان تورم هیدروژل سنتزی | ۲-۵-۸ |
| ۵۱ | بررسی اثر هم بسپارش بر میزان تورم هیدروژل سنتزی | ۲-۵-۹ |
| ۵۱ | بررسی اثر شدت نور بر میزان تورم هیدروژل سنتزی | ۲-۵-۱۰ |
| ۵۱ | اندازه گیری سرعت تورم هیدروژل نسبت به زمان | ۲-۵-۱۱ |
| ۵۱ | درجه تبدیل تکپار به بسپار | ۲-۵-۱۲ |
| ۵۲ | بررسی تورم هیدروژل در محیط یونی | ۲-۵-۱۳ |
| ۵۲ | بررسی تورم هیدروژل تحت فشار | ۲-۵-۱۴ |
| ۵۲ | آماده سازی نمونه ها برای آنالیزهای TGA، TEM، FTIR، SEM و تخلخل سنجی | ۲-۵-۱۵ |
| ۵۳ | فصل سوم بحث و نتیجه گیری | |
| ۵۳ | مقدمه | ۳-۱-۱ |
| ۵۴ | بخش اول - غنی سازی هیدروژل تجاری | ۳-۲-۱ |
| ۵۵ | سنتز Fe-EDTA | ۳-۲-۱ |

| | | |
|---|----|---------|
| انتخاب هیدروژل مناسب برای غنی‌سازی..... | ۵۶ | ۳-۲-۲- |
| غنی‌سازی هیدروژل تجاری با کمپلکس Fe-EDTA | ۵۷ | ۳-۲-۳- |
| تأثیر غلظت محلول Fe-EDTA روی تورم هیدروژل..... | ۵۸ | ۳-۲-۴- |
| اندازه‌گیری رهایش کمپلکس Fe-EDTA از هیدروژل تجاری نسبت به زمان..... | ۵۹ | ۳-۲-۵- |
| غنی‌سازی هیدروژل تجاری با آهن سولفات..... | ۶۰ | ۳-۲-۶- |
| غنی‌سازی هیدروژل با ترکیب منگنزدار لیگنوسولفونیک‌اسید و منگنز سولفات..... | ۶۱ | ۳-۲-۷- |
| غنی‌سازی هیدروژل تجاری با Mn-EDTA | ۶۲ | ۳-۲-۸- |
| بررسی رهایش Mn-EDTA | ۶۳ | ۳-۲-۹- |
| طیف فرسرخ هیدروژل تجاری..... | ۶۴ | ۳-۲-۱۰- |
| بخش دوم - غنی‌سازی با هیدروژل‌های سنتزی..... | ۶۵ | ۳-۳- |
| بررسی تأثیر غلظت آکرلیک‌اسید روی تورم هیدروژل سنتزی..... | ۶۵ | ۳-۳-۱- |
| بررسی تأثیر غلظت شبکه‌ساز روی تورم هیدروژل سنتزی..... | ۶۷ | ۳-۳-۲- |
| بررسی تأثیر مقدار حلال روی تورم هیدروژل سنتزی..... | ۶۸ | ۳-۳-۳- |
| غنی‌سازی هیدروژل سنتزی با کمپلکس Fe-EDTA | ۷۰ | ۳-۳-۴- |
| اندازه‌گیری رهایش کمپلکس Fe-EDTA از هیدروژل سنتزی غنی‌سازی شده..... | ۷۱ | ۳-۳-۵- |
| غنی‌سازی هیدروژل سنتزی با کمپلکس Fe-EDTA در حین بسپارش..... | ۷۲ | ۳-۳-۶- |
| بررسی رهایش کمپلکس آهن از هیدروژل غنی‌سازی شده با Fe-EDTA در حین بسپارش..... | ۷۲ | ۳-۳-۷- |
| بخش سوم- سنتز هیدروژل با استفاده از آغازگر نانو نیمه‌رسانای کادمیم سولفید..... | ۷۴ | ۳-۴-۴- |
| بررسی سنتز هیدروژل در اتمسفر اکسیژن و آرگون..... | ۷۶ | ۳-۴-۱- |
| اثر هم زدن..... | ۷۷ | ۳-۴-۲- |
| بررسی اثر امواج فراصوت..... | ۷۸ | ۳-۴-۳- |
| بررسی نوع کادمیم سولفید..... | ۷۸ | ۳-۴-۴- |
| تأثیر غلظت شبکه‌ساز بر میزان تورم هیدروژل سنتزی..... | ۷۹ | ۳-۴-۵- |
| بررسی مقدار حلال بر میزان تورم هیدروژل سنتزی..... | ۸۱ | ۳-۴-۶- |
| بررسی اثر مقدار آغازگر بر میزان تورم هیدروژل سنتزی..... | ۸۳ | ۳-۴-۷- |
| بررسی اثر هم‌بسپارش با آکرلیک‌اسید بر میزان تورم هیدروژل سنتزی..... | ۸۵ | ۳-۴-۸- |
| بررسی اثر شدت نور بر میزان تورم هیدروژل سنتزی..... | ۸۶ | ۳-۴-۹- |
| اندازه‌گیری سرعت تورم هیدروژل نسبت به زمان..... | ۸۸ | ۳-۴-۱۲- |
| درصد تبدیل تکپار به بسپار (هیدروژل)..... | ۹۰ | ۳-۴-۱۳- |
| اندازه‌گیری تورم هیدروژل سنتز شده در محیط‌های یونی مختلف..... | ۹۱ | ۳-۴-۱۳- |

| | | |
|-----|---|---------|
| ۹۲ | جذب تحت بار | -۱۴-۴-۳ |
| ۹۳ | مکانیسم عملکرد کادمیم سولفید به عنوان آغازگر بسپارش هیدروژل | -۱۵-۴-۳ |
| ۹۴ | طیف‌سنجی زیرقرمز | -۱۶-۴-۳ |
| ۹۷ | تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) | -۱۷-۴-۳ |
| ۹۸ | تصاویر میکروسکوپ‌های الکترونی عبوری (TEM) | -۱۸-۴-۳ |
| ۹۹ | آنالیز وزن سنجی حرارتی | -۱۹-۴-۳ |
| ۱۰۵ | مراجع | |
| ۱۱۱ | واژه نامه | |
| ۱ | Abstract | |

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱: شماتیک متورم شدن هیدروژل در آب [۱] ۴
- شکل ۲-۱: نمایش رفتار متورم شدن - جمع شدن هیدروژل‌های حساس به محیط [۱۶] ۹
- شکل ۳-۱: تأثیر هیدروژل در رشد ریشه گیاه [۱۸] ۱۰
- شکل ۴-۱: هیدروژل حاوی ترکیبات مغذی [۲۱] ۱۲
- شکل ۵-۱: روش‌های مختلف بارگذاری دارو یا ماده فعال: الف) نفوذ ب) به دام انداختن و ج) پیوند شیمیایی [۲۴] ۱۴
- شکل ۶-۱: روش‌های مختلف رهایش دارو از هیدروژل‌ها [۲۴] ۱۶
- شکل ۷-۱: اثرات کمبود آهن در برگ درخت لیمو [۲۶] ۱۷
- شکل ۸-۱: نحوه جذب کودهای کلات شده آهن و حالت رفت و برگشتی کلات [۲۸] ۱۹
- شکل ۹-۱: ساختار کمپلکس آهن-EDTA ۲۰
- شکل ۱۰-۱: آکرلیک اسید و آکریل‌آمید ۲۵
- شکل ۱۱-۱: ساختار برخی شبکه‌سازهای مورد استفاده در سنتز هیدروژل‌ها (به ترتیب از راست به چپ تری آلایل آمین، متیلن بیس آکریل‌آمید، آلایل متاکریلات) ۲۶
- شکل ۱۲-۱: ایجاد اتصالات عرضی با استفاده از اتصالات شیمیایی [۳۸] ۲۷
- شکل ۱۳-۱: ایجاد اتصالات عرضی با استفاده از اتصالات فیزیکی a برهمکنش یونی b برهمکنش آب‌دوستی c به هم تنیدگی زنجیرها d : برهمکنش پیچ-پیچیده e : تشخیص مولکولی ویژه [۳۸] ۲۷
- شکل ۱۴-۱: ابزار متداول برای اندازه‌گیری جذب تحت بار در سوپرجاذب‌ها [۴۸] ۳۴
- شکل ۱۵-۱: سینتیک تورم تحت فشار حدود 0.3 psi در محلول $NaCl$ ۰/۹ درصد برای یک نمونه سوپرجاذب آکریلی در سه اندازه ذره مختلف [۸]. الف) مش ۳۰-۲۵، ب) مش ۵۰-۴۵، ج) مش ۱۰۰-۸۰ ۳۵
- شکل ۱۶-۱: شکاف انرژی در مواد رسانا، نیمه‌رسانا و نارسانا [۵۶] ۳۷
- شکل ۱۷-۱: مسیرهای مختلف عملکرد یک نور کاتالیزگر در اثر جذب نور [۵۶] ۳۸
- شکل ۱۸-۱: پودر کادمیم سولفید - انتشار مقالات در زمینه کادمیم سولفید و مقایسه با اکسید روی در بین سال‌های ۲۰۰۹-۲۰۰۰ [۶۲، ۶۳] ۴۰
- شکل ۱۹-۱: ساختار ورتزیت (هگزگونال) B بلاند روی [۶۱] ۴۰
- شکل ۱-۳: ساختار کمپلکس Fe-EDTA ۵۵
- شکل ۲-۳: طیف جذبی فرابنفش-مرئی مربوط به کمپلکس Fe-EDTA ۵۶

- شکل ۳-۳: میزان جذب کمپلکس *Fe-EDTA* بر روی هیدروژل فرانسوی برای دو زمان بارگذاری یک ساعت و ۲۴ ساعت ۵۸
- شکل ۳-۴: تأثیر غلظت محلول کمپلکس *Fe-EDTA* بر روی تورم هیدروژل فرانسوی ۵۹
- شکل ۳-۵: رهایش کمپلکس *Fe-EDTA* از هیدروژل غنی سازی شده ۶۰
- شکل ۳-۶: اثر شبکه سازی یون در هیدروژل [۳۸] ۶۱
- شکل ۳-۷: منگنز لیگنوسولفونیک اسید- پوشیده شدن هیدروژل با منگنز لیگنوسولفونیک و جلوگیری از تورم هیدروژل ۶۱
- شکل ۳-۸: جذب کمپلکس *Mn-EDTA* بر روی هیدروژل ۶۳
- شکل ۳-۹: رهایش *Mn-EDTA* در آب مقطر ۶۴
- شکل ۳-۱۰: طیف سنجی فرسرخ ابرجاذب تجاری ۶۵
- شکل ۳-۱۱: تأثیر مقدار آکرلیک اسید بر تورم هیدروژل ۶۶
- شکل ۳-۱۲: تأثیر مقدار شبکه ساز روی تورم هیدروژل ۶۸
- شکل ۳-۱۳: تأثیر مقدار حلال بر روی تورم هیدروژل ۶۹
- شکل ۳-۱۴: میزان کمپلکس *Fe-EDTA* جذب شده بر روی هیدروژل سنتزی ۷۱
- شکل ۳-۱۵: رهایش کمپلکس *Fe-EDTA* از هیدروژل سنتزی غنی سازی شده ۷۱
- شکل ۳-۱۶: رهایش کمپلکس *Fe-EDTA* از هیدروژل غنی سازی شده در حین بسپارش ۷۳
- شکل ۳-۱۷: پتانسیل لبه نوار برخی از نیمه رساناهای ذاتی نسبت به الکتروود نرمال هیدروژن [۷۱] ۷۵
- شکل ۳-۱۸: تخریب کادمیم سولفید در محیط حاوی اکسیژن ۷۷
- شکل ۳-۱۹: تصاویر TEM نانو ذرات میله ای کادمیم سولفید ۷۹
- شکل ۳-۲۰: اثر مقدار شبکه ساز بر میزان تورم هیدروژل ۸۱
- شکل ۳-۲۱: اثر مقدار حلال بر میزان تورم هیدروژل ۸۲
- شکل ۳-۲۲: اثر غلظت آغازگر بر میزان تورم هیدروژل ۸۴
- شکل ۳-۲۳: اثر غلظت آکرلیک اسید بر تورم هیدروژل ۸۶
- شکل ۳-۲۴: اثر شدت نور بر میزان تورم هیدروژل ۸۷
- شکل ۳-۲۵: هیدروژل بهینه شده (از سمت راست به ترتیب هیدروژل خشک- هیدروژل تک بسپار آکریل آمیدی- هیدروژل هم بسپار آکریل آمید آکرلیک اسید) ۸۸
- شکل ۳-۲۶: تغییرات تورم با زمان برای هیدروژل ۸۹
- شکل ۳-۲۷: منحنی سینتیک تورم برای هیدروژل سنتزی ۸۹
- شکل ۳-۲۸: درصد تبدیل تکپار به بسپار (هیدروژل) ۹۰

- شکل ۳-۲۹: تورم هیدروژل در محیط یونی با غلظت‌های مختلف ۹۱
- شکل ۳-۳۰: جذب تحت بار ۹۳
- شکل ۳-۳۱: مراحل سنتز هیدروژل آکریل‌آمید ۹۵
- شکل ۳-۳۲: هیدروژل آکریل‌آمید-آکریلیک‌اسید ۹۶
- شکل ۳-۳۳: طیف فروسرخ مربوط به تک‌بسپار آکریل‌آمیدی ۹۶
- شکل ۳-۳۴: طیف زیرقرمز مربوط به هم‌بسپار ۹۷
- شکل ۳-۳۵: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی هم‌بسپار (الف و ب) و تک‌بسپار (ج) ۹۸
- شکل ۳-۳۶: تصاویر میکروسکوپ‌های الکترونی عبوری تک‌بسپار (راست) و هم‌بسپار (چپ) ۹۹
- شکل ۳-۳۷: منحنی وزن سنجی حرارتی تک‌بسپار سنتز شده با کادمیم سولفید در جو نیتروژن ۱۰۰
- شکل ۳-۳۸: منحنی وزن سنجی حرارتی هم‌بسپار سنتز شده با کادمیم سولفید در جو نیتروژن ۱۰۱

فهرست جداول

- جدول ۱-۱: تأثیر عوامل اصلی فرآیند سنتز بر تورم سوپرجاذب‌های آکریلی (برای یک فرمول‌بندی ثابت از نظر مواد اولیه). مثبت نشانه ارتقا و علامت منفی نشانه افت هر یک از خواص است [۶، ۱۱، ۳۴، ۳۹] ۳۰.....
- جدول ۲-۱: تأثیر عوامل اصلی محیطی بر خواص تورم سوپرجاذب‌های آکریلی متداول (آنیونی). علامت مثبت نشانه ارتقا، علامت منفی نشانه افت و علامت بی‌تأثیر نشانه تأثیر نداشتن بر هر یک از خواص است. مثبت منفی نشانه نامعلوم بودن اثر آن عامل یا وابسته بودن به سایر عوامل است. (تغییر در هر عامل محیطی ضمن ثابت نگه‌داشتن سایر عوامل می‌باشد) [۴۳-۴۱] ۳۱.....
- جدول ۱-۲: مواد شیمیایی استفاده‌شده و نام شرکت‌های سازنده ۴۱.....
- جدول ۱-۳: تورم انواع هیدروژل تجاری ۵۶.....
- جدول ۲-۳: غنی‌سازی هیدروژل تجاری فرانسوی با کمپلکس *Fe-EDTA* (زمان بارگذاری ۲۴ ساعت) ۵۷.....
- جدول ۳-۳: غنی‌سازی هیدروژل تجاری با کمپلکس *Mn-EDTA* ۶۲.....
- جدول ۴-۳: تأثیر مقدار آکرلیک‌اسید بر تورم هیدروژل (شبکه‌ساز $10^{-2} \times 6/48$ میلی‌مول، آکریل‌آمید $14/068$ میلی‌مول، حلال ۳۰ میلی‌لیتر، آغازگر $4/82 \times 10^{-2}$ میلی‌مول) ۶۶.....
- جدول ۵-۳: تأثیر غلظت شبکه‌ساز بر تورم هیدروژل (آکرلیک‌اسید $4/35$ میلی‌مول، آکریل‌آمید $14/068$ میلی‌مول، حلال ۳۰ میلی‌لیتر، آغازگر $4/82 \times 10^{-2}$ میلی‌مول) ۶۷.....
- جدول ۶-۳: تأثیر مقدار حلال بر تورم هیدروژل (شبکه‌ساز $10^{-2} \times 3/24$ میلی‌مول، آکریل‌آمید $14/068$ میلی‌مول، آکرلیک‌اسید $4/35$ میلی‌مول، آغازگر $4/82 \times 10^{-2}$ میلی‌مول) ۶۹.....
- جدول ۷-۳: غنی‌سازی هیدروژل سنتزی با کمپلکس *Fe-EDTA* ۷۰.....
- جدول ۸-۳: رهايش کمپلکس آهن از هیدروژل غنی‌سازی شده با *Fe-EDTA* در حین بسپارش ۷۲.....
- جدول ۹-۳: تأثیر غلظت شبکه‌ساز بر تورم هیدروژل (آغازگر کادمیم سولفید ۲ میلی‌گرم، حلال آب ۲۰ میلی‌لیتر، آکریل‌آمید $7/034$ میلی‌مول) ۸۰.....
- جدول ۱۰-۳: تأثیر مقدار حلال آب بر تورم هیدروژل (آغازگر نیمه‌رسانا کادمیم سولفید ۲ میلی‌گرم، شبکه‌ساز $10^{-2} \times 6/48$ میلی‌مول، آکریل‌آمید $7/034$ میلی‌مول) ۸۲.....
- جدول ۱۱-۳: تأثیر مقدار آغازگر بر تورم هیدروژل (شبکه‌ساز $10^{-2} \times 6/48$ میلی‌مول، آکریل‌آمید $7/034$ میلی‌مول، حلال آب ۲۵ میلی‌لیتر) ۸۴.....

- جدول ۳-۱۲: تأثیر مقدار آکریلیک اسید بر تورم هیدروژل (شبکه ساز $10^{-2} \times 6/48$ میلی مول، آکريل آميد $7/034$ میلی مول، حلال ۲۵ میلی لیتر، آغازگر ۲ میلی گرم)..... ۸۵
- جدول ۳-۱۳: تأثیر منبع نوری بر تورم هیدروژل (شبکه ساز $10^{-2} \times 6/48$ میلی مول، آکريل آميد $7/034$ میلی مول، حلال ۲۵ میلی لیتر، آغازگر ۲ میلی گرم، آکریلیک اسید $2/9$ میلی مول)..... ۸۷
- جدول ۳-۱۴: تبدیل تکپار به بسپار..... ۹۰
- جدول ۳-۱۵: تورم هیدروژل در محیط یونی با غلظت‌های مختلف (مولار)..... ۹۱
- جدول ۳-۱۶: جذب تحت بار در محلول $0/001$ درصد سدیم کلرید..... ۹۲

فصل اول

۱-۱- مقدمه

۱-۱-۱- کمبود و آلودگی آب

آب، بنیاد همیشگی حیات در کره زمین است. غذا به کشاورزی و کشاورزی نیز به آب وابسته است. آب عامل عمده در تولید محصولات کشاورزی، بوم‌شناسی و محیط‌زیست سالم و تأمین مواد غذایی برای جمعیتی است که با افزایش روزافزون خود به بهره‌برداری از منابع زمینی و آلوده‌سازی آن پرداخته است. از بین رفتن پوشش گیاهی باعث بروز تغییرات آب و هوایی در کره زمین گشته و گرم شدن هوا و کمبود آب، تولید کشاورزی را با مشکلات حاد روبرو ساخته است در چنین وضعیتی هر اقدامی در راستای صرفه‌جویی در مصرف آب و جلوگیری از هدر رفتن و آلودگی آن، اهمیت حیاتی دارد [۱].

ایران کشوری کم‌آب و دارای آب و هوایی خشک است، با وجود این، باید دید چطور قدر آب، این مایه حیاتی را می‌دانیم در حالی که کل آب مصرفی در ایران حدود ۸۶/۵ میلیارد مترمکعب در سال است که ۸۰ میلیارد مترمکعب آن در بخش کشاورزی مصرف می‌شود، از این مقدار ۶۵ درصد آن به علت شیوه‌های غلط و سنتی آبیاری هدر می‌رود، در رهگذر این اتلاف آب، کودهای شیمیایی نیز (به‌ویژه در خاک‌های شنی) بر اثر آبیاری غرقابی، به سرعت شویش یافته و موجب آلودگی منابع گران‌بهای آب‌های زیرزمینی می‌شوند. خشکسالی‌ها و فجایع زیست‌محیطی، پیامد هدروری بی‌رحمانه آب است [۱].

۱-۱-۲- آلودگی آب توسط عملیات کشاورزی

یکی از راه‌های افزایش محصولات کشاورزی استفاده از کودهای طبیعی با منشأ گیاهی، حیوانی و همچنین کودهای شیمیایی است. مصرف بی‌رویه و دائمی کودهای شیمیایی^۱ باعث آلودگی خاک و پس از آبیاری و یا بارش باران، که موجب ورود این مواد به رودخانه‌ها، دریاها، اقیانوس‌ها و یا آب‌های زیرزمینی می‌شود، باعث آلودگی آب‌ها می‌شود [۲].

کودهای شیمیایی که حاوی ازت و فسفات می‌باشند از طریق پساب کشاورزی وارد منابع آب شده و موجب رشد و تکثیر سریع جلبک‌ها می‌شوند. جلبک‌ها با مصرف زیاد اکسیژن آب، علاوه بر ایجاد خفگی برای آبزیان، محیط مناسبی را برای گندیدگی آب فراهم می‌کنند [۲].

آفات گیاهی بخش بزرگی از محصولات کشاورزی را نابود می‌کنند. انسان برای مبارزه با آفات از سم استفاده می‌کند. استفاده از سموم برای مبارزه با آفات باعث از بین رفتن حشرات مفید نیز می‌شود.

آفت‌کش‌ها^۲ از طریق پساب کشاورزی باعث آلودگی آب، از طریق جریان باد باعث آلودگی هوا و حتی آلودگی خاک می‌شوند. این سموم در محصولات کشاورزی جذب شده و انسان با خوردن آن‌ها سم را وارد بدن خود می‌کند. آلودگی آب به وسیله آفت‌کش‌ها باعث مرگ آبزیان و نابودی منابع غنی دریایی می‌شود، این ترکیبات همانند کودهای شیمیایی، بخشی از آن‌ها توسط درختان و محصولات

^۱Fertilizer
^۲Pesticides

کشاورزی مصرف می‌شود و بقیه آن‌ها پس از آبیاری یا بارش باران به خاک و در ادامه وارد آب‌های زیرزمینی می‌شود [۲].

۳-۱-۱- روش‌های جلوگیری آلودگی آب

یکی از راهکارهایی که می‌تواند از آلودگی بیشتر منابع آبی جلوگیری کند، به‌کارگیری شیوه‌های نوین آبیاری است. کاربرد هیدروژل‌های سوپرجاذب^۲، جدیدترین شیوه آبیاری برای مناطق خشک است که به کمک آن می‌توان تا ۵۰ درصد مصرف آب آبیاری را کاهش داد و ضمناً از شویش کودهای محلول در آب و آلودگی آب‌های زیرزمینی جلوگیری کرد [۱].

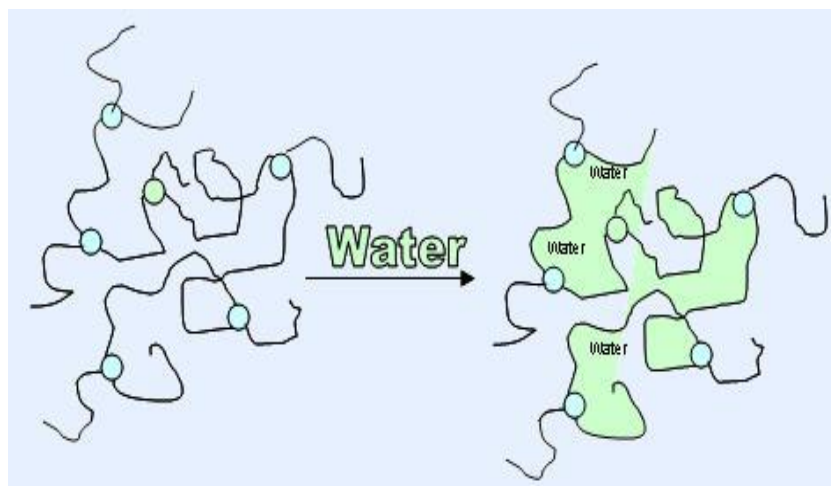
سوپرجاذب در خاک، آب را همراه با کودهای محلول در آن، جذب کرده و بنا بر تقاضای ریشه در اختیار آن قرار می‌دهد. لذا این روش به‌تنهایی و یا در کنار سایر روش‌های نوین آبیاری، اگر بر اساس داده‌های پژوهشی و به‌درستی پیاده شود و تداوم یابند، ایران را از فجایع خشکسالی و زیست‌محیطی از یک‌سو، و از وابستگی شدید غذایی و رهایی از بحران اشتغال از سوی دیگر، برهاند و انقلابی در کشاورزی و اقتصاد ایجاد کند [۳].

۲-۱- هیدروژل

۱-۲-۱- تعریف هیدروژل

از نظر علمی، ژل^۳ به‌طور معمول به ماده‌ای گفته می‌شود که وقتی در حلال خوب قرار می‌گیرد ضمن جذب حلال و ایجاد تورم، حل نشود. از نظر شیمیایی، ساختار یک ژل می‌تواند بسپاری (درشت مولکولی) باشد یا نباشد به‌هرحال، این ماده ساختاری شبکه‌ای یا سه‌بعدی دارد که نمی‌تواند در حلال خود حل شود. ژل برخلاف اسفنج، حلال جذب کرده خود را حتی تحت فشار نیز از دست نمی‌دهد [۱].

^۱Hydrogel
^۲Superabsorbent
^۳Gels



شکل ۱-۱: شماتیک متورم شدن هیدروژل در آب [۱]

۱-۲-۲- خصوصیات هیدروژل

هیدروژل‌ها هرگز به مواد اولیه خود برنمی‌گردند و واکنش‌های این بسیار به‌طور کامل غیرسمی است. این بسیارها متعلق به‌نوعی از مواد آلی هستند که در شرایط یونی و میکروبی خاک، به‌آرامی تجزیه می‌شوند و سرانجام به آب، دی‌اکسیدکربن، ترکیبات نیتروژن‌دار غیرسمی ازجمله آمونیاک تبدیل و به ماده آلی خاک اضافه می‌شوند [۴].

سوپرجاذب‌ها جایگزین کودهای شیمیایی نمی‌باشند، این مواد تنها قابلیت نگهداری آب و برخی از عناصر غذایی موردنیاز گیاه را در خاک افزایش می‌دهند و از آبشویی و هدر رفتن عناصری مانند P, N, K, Zn, Fe, B در خاک جلوگیری به عمل می‌آورند. این بسیارها خشتی و بی‌اثرند که مصرف آن‌ها در کشاورزی و محیط‌زیست خطری در پی ندارد.

با توجه به pH نزدیک به خشتی سوپرجاذب که بین ۶ تا ۷ است، اثر سوء بر خاک نداشته و هیچ‌گونه سمیتی نیز ندارد. علاوه بر نگهداری آب، سوپرجاذب به علت تغییر حجم مداوم (انبساط به هنگام تورم و انقباض به هنگام از دست دادن آب) میزان هوادهی و تهویه را در خاک افزایش می‌دهد [۴].

۱-۲-۳- تقسیم‌بندی هیدروژل‌ها

الف) بار الکتریکی

هیدروژل‌ها را بر اساس بار الکتریکی مستقر بر زنجیرهای شبکه‌بندی شده آن‌ها می‌توان به چهار

گروه تقسیم‌بندی کرد [۵]:

۱- بسپارهای غیر یونی^۱

۲- بسپارهای یونی شامل کاتیونی و آنیونی

۳- بسپارهای آمفوتری الکترولیتی (آمفولیتی)^۲

۴- بسپارهای جفت یونی (پلی‌بتاین‌ها)^۳

در این دسته‌بندی هیدروژل‌های تجاری عمدتاً در دسته آنیونی قرار دارند که بیشتر آن‌ها در بردارنده آنیون‌های کربوکسیلاتی‌اند.

ب) تکپار به کاررفته

از نظر تکپار به کاررفته در سنتز، هیدروژل‌ها در یکی از سه گروه زیر قرار می‌گیرند [۶]:

۱- پلی‌آکریلات‌ها و پلی‌آکریل‌آمیدهای شبکه‌ای

۲- هم‌بسپارهای پیوندی مبتنی بر سلولز-آکریلونیتریل یا نشاسته-آکریلونیتریل

۳- هم‌بسپارهای شبکه‌ای مالئیک‌انیدرید

از سوی دیگر سوپرجاذب‌ها را اغلب بر اساس منشأ یا ساختار به دو گروه اصلی طبیعی و سنتزی تقسیم‌بندی می‌کنند. انواع پایه طبیعی نیز ممکن است اصلاح شده یا نشده باشد.

۱-۲-۴- ساختمان شیمیایی عمومی بسپارهای جاذب

اختلاف در اثرگذاری هیدروژل‌ها به ساختمان شیمیایی آن‌ها بستگی دارد. دو کلاس معمول

هیدروژل‌هایی که امروزه به کار برده می‌شوند شامل بسپارهای طبیعی^۴ و مصنوعی است. سلولز،

کتین^۵، گلوکز و ابریشم نمونه‌هایی از بسپارهای طبیعی هستند. هیدروژل‌های مصنوعی نوع اصلی

^۱Nonionic

^۲Polyampholytes

^۳Polybetaines

^۴Natural

^۵Chitin