

Synthesis and Characterization of a Composite Hydrogel Based on Carboxymethyl Cellulose and β -Cyclodextrin, Modified with Adipic Acid: Investigating Its Absorption Behavior In Different Saline and Acidic Environments

Fatemeh Yazdanynejad¹, Mostafa Chorom^{1*}, Mohammad Javaherian²

1. Department of Soil Science, College of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz,
Postal Code: 61357-83151, Ahvaz, Iran

2. Department of Chemistry, College of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Postal Code:
61357-83151, Ahvaz, Iran

Received: 6 August 2024, accepted: 29 January 2025

ABSTRACT

Hypothesis: New methods of fertilizer application in agriculture can increase the efficiency of irrigation and improve the exploitation of water and soil resources. Using controlled release systems based on superabsorbent polymers (hydrogels) is one of the appropriate solutions to reduce the wastage of water and nutrients. Hydrogels are able to absorb water from irrigation and rainfall, prevent its deep subsidence and increase the efficiency of water consumption.

Methods: In this study, the biodegradable compounds of carboxymethyl cellulose, β -cyclodextrin and crosslinker adipic acid were used to make hydrogel. The synthesized hydrogel was investigated in terms of swelling capacity in distilled water, NaCl and CaCl₂ salt solutions and pH changes.

Findings: The water absorption process reached the maximum value (78 g/g) within 60 min and then remained almost constant. The highest amount of water absorption was obtained in a solution with pH 7 (1350 g/g). By increasing the concentration of sodium chloride salt solutions from 0.1 M to 0.3 M, the amount of swelling decreased from 48 g/g to 30 g/g and in calcium chloride salt from 21 g/g to 4 g/g, respectively. The information obtained from FTIR spectroscopy showed that the produced hydrogel has high porosity and a suitable equilibrium swelling ratio. The morphology of the synthesized hydrogel with TEM and SEM images showed that the synthesized hydrogel has a network structure and a completely porous surface, which increases the absorption of water and nutrients. The thermal stability evaluation (TGA) also showed that the synthesized hydrogel was resistant up to a temperature of 80°C, and with the increase in temperature to 650°C, the weight of the tested sample changed by 62.34%, and from 650°C onwards, the weight of the sample remained constant. This increase in degradation temperature and constant weight of the hydrogel sample indicates an increase in the strength of the bonds in the synthesized hydrogel.

Keywords:

carboxymethyl cellulose,
hydrogel,
adipic acid,
swelling,
controlled release

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: m.chorom@scu.ac.ir

Please cite this article using:

Yazdanynejad F., Chorom M., Javaherian M., Synthesis and Characterization of a Composite Hydrogel Based on Carboxymethyl Cellulose and β -Cyclodextrin, Modified with Adipic Acid: Investigating Its Absorption Behavior In Different Saline and Acidic Environments, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **38**, 305-320, 2024.

ساخت و شناسایی هیدروژل کامپوزیت بر پایه کربوکسی متیل سلولوز و بتا-سیکلودکسترین اصلاح شده با آدپیک اسید و بررسی رفتار جذبی آن در محیط های شور و اسیدینگی متفاوت

فاطمه یزدانی نژاد^۱، مصطفی چرم^{۱*}، محمد جواهریان^۲

۱- اهواز، دانشگاه شهید چمران، دانشکده کشاورزی، گروه مهندسی علوم خاک، کد پستی ۶۱۳۵۷۸۳۱۵۱

۲- اهواز، دانشگاه شهید چمران اهواز، دانشکده علوم، گروه شیمی، کد پستی ۶۱۳۵۷۸۳۱۵۱

دریافت: ۱۴۰۳/۵/۱۶، پذیرش: ۱۴۰۳/۱۱/۱۰

چکیده

فرضیه: روش های نوین کاربرد کود در کشاورزی می تواند موجب افزایش بازده آبیاری و بهبود بهره برداری از منابع آبی و خاکی در کشور شود. بهره گیری از سامانه های رهایش کنترل شده بر پایه پلیمرهای ابرجاذب (هیدروژل ها) یکی از راه حل های مناسب برای کاهش هدررفت آب و عناصر غذایی است. هیدروژل ها با قابلیت جذب آب حاصل از آبیاری و بارندگی، از فرونشست عمقی آن جلوگیری می کنند و کارایی مصرف آب را افزایش می دهند.

روش ها: در این مطالعه، برای ساخت هیدروژل از ترکیبات زیست تخریب پذیر کربوکسی متیل سلولوز، بتا-سیکلودکسترین و شبکه ای کننده آدپیک اسید استفاده شده است. هیدروژل سنتز شده از نظر ظرفیت تورم در آب مقطر، محلول های نمکی NaCl و CaCl₂ و تغییرات pH بررسی شد.

یافته ها: نتایج نشان داد، فرایند جذب آب طی زمان ۶۰ min به حداکثر مقدار (۷۸ g/g) رسید و سپس تقریباً ثابت ماند. بیشترین مقدار جذب آب (۱۳۵۰ g/g) نیز در محلولی با pH=۷ حاصل شد. با افزایش غلظت محلول های نمکی سدیم کلرید از ۰/۱ مولار به ۰/۳ مولار، مقدار تورم از ۴۸ g/g به ۳۰ g/g و در نمک کلسیم کلرید به ترتیب از ۲۱ g/g به ۴ g/g کاهش یافت. نتایج طیف سنجی FTIR مشخص کرد، هیدروژل ساخته شده دارای تخلخل زیاد و نسبت تورم تعادلی مناسبی است. شکل شناسی هیدروژل سنتز شده با تصاویر TEM و SEM نشان داد، هیدروژل سنتز شده دارای ساختاری شبکه ای و سطحی متخلخل است که این سطح متخلخل موجب افزایش جذب بهتر آب و عناصر غذایی می شود. ارزیابی پایداری گرمایی (TGA) نیز نشان داد، هیدروژل سنتز شده تا دمای ۸۰ °C مقاوم بوده و با افزایش دما تا ۶۵۰ °C تغییرات وزنی نمونه بررسی شده ۶۲/۳۴٪ بوده و از دمای ۶۵۰ °C به بعد وزن نمونه ثابت مانده است. این افزایش دمای تخریب و ثابت ماندن وزن نمونه هیدروژل بیانگر افزایش استحکام پیوندها در هیدروژل سنتز شده است.

واژه های کلیدی

کربوکسی متیل سلولوز،

هیدروژل،

آدپیک اسید،

تورم،

رهایش کنترل شده

* مسئول مکاتبات، پیام نگار:

m.chorom@scu.ac.ir

مقدمه

یکی از مهم‌ترین عوامل محدودکننده توسعه بخش کشاورزی در مناطق خشک و نیمه‌خشک، آب است [۱]. براساس مطالعات انجام‌شده، ایران در حال حاضر در وضعیت بحران شدید آب قرار دارد و با توجه به ثابت‌بودن منابع آبی و افزایش جمعیت نیازمند توجه کافی به مدیریت منابع آب، بهبود مدیریت تقاضای آب به‌ویژه در بخش کشاورزی از راه رعایت الگوی کشت بهینه ملی-منطقه‌ای و نیز توجه به ارزش اقتصادی آب برای مواجهه با بحران آب است [۲]. از آنجا که ۹۰٪ اقلیم ایران جزء مناطق خشک طبقه‌بندی شده است و با توجه به بارندگی کم و تبخیر زیاد در سطح وسیعی از کشور، پدیده شوری خاک و تنش خشکی در ایران بسیار گسترده و جدی بوده و از عمده‌ترین دلایل محدودیت توسعه کشاورزی در کشور است [۲]. از طرف دیگر، پیش‌بینی‌های سازمان FAO حاکی از آن است که تا ۲۰۵۰ میلادی ایران جزو ۲۰ کشور اول پرجمعیت جهان خواهد بود [۳]. بنابراین برای پاسخگویی به نیاز غذایی این جمعیت رو به رشد و استفاده بهتر از نزولات جوی و حفظ ذخیره رطوبتی خاک با اعمال مدیریت صحیح و کاربرد روش‌های پیشرفته و نوین می‌توان باعث افزایش بازده آبیاری و بهبود بهره‌برداری از منابع آبی و خاکی در کشور شد [۴]. پلیمرهای ابرجاذب (هیدروژل‌ها) با قابلیت جذب آب حاصل از آبیاری و بارندگی می‌توانند از فرونشست عمقی آن جلوگیری کنند و کارایی مصرف آب را افزایش دهند [۵]. با توجه به جمعیت رو به رشد جهان استفاده از این پلیمرها در بخش کشاورزی برای تأمین نیاز غذایی بشر در حال گسترش است. در همین راستا، منابع کشاورزی هوشمند (مواد شیمیایی کشاورزی کنترل‌شده یا آهسته رهش، ابرجاذب‌ها و زیست‌جاذب‌ها) به کمک فناوری پلیمرها به این جایگاه در حال گسترش کمک می‌کنند [۶].

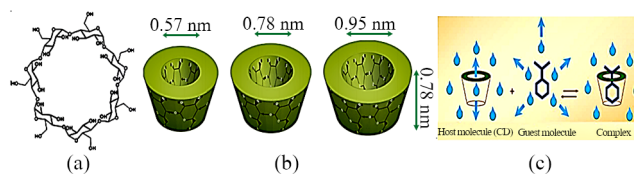
پلیمرهای ابرجاذب (هیدروژل‌ها) که برای اولین بار در اوایل دهه ۱۹۸۰ برای مصارف کشاورزی معرفی شدند، نقش مهمی در کشاورزی دارند و چشم‌اندازهای امیدوارکننده‌ای در مقابله با برطرف‌کردن چالش‌های مختلف ارائه می‌دهند [۷]. پلیمرهای ابرجاذب شبکه‌های پلیمری سه‌بعدی درهم‌نفوذی (interpenetrating polymer network, IPN) هستند که به‌طور معمول از مونومرهای یونی تشکیل شده‌اند و مهم‌ترین خاصیت آن‌ها افزایش ظرفیت تورم در مجاورت سیال‌های آبی یا زیستی است. بنابراین، بهره‌گیری از سامانه‌های ره‌ایش کنترل‌شده بر پایه هیدروژل‌ها می‌تواند یکی از راه‌حل‌های مناسب در کاهش هدررفت آب و عناصر غذایی باشد [۵]. ظرفیت نگه‌داری آب و تورم در هیدروژل ابرجاذب شامل سازوکار چندمرحله‌ای است. اولین گام، آب‌پوشی گروه‌های

آب‌دوست موجود در شبکه پلیمری و ایجاد پیوندهای قوی با مولکول‌های آب است. در مرحله بعد، اتصال‌های عرضی فیزیکی یا شیمیایی اثر نیروهای اسمزی را به‌حداقل می‌رساند که به رقیق شدن بی‌نهایت شبکه پلیمری منجر می‌شود. به همین دلیل شبکه هیدروژلی آب اضافی را جذب کرده و در ساختار خود حفظ می‌کند [۸]. از آنجا که هیدروژل‌های ابرجاذب پرکاربردترین و متنوع‌ترین مواد در زمینه کشاورزی، پزشکی و غذایی هستند، بنابراین شناسایی و ارزیابی این مواد بسیار حائز اهمیت است [۹]. مهم‌ترین خواص هیدروژل خوب از دیدگاه Brannon و همکاران [۱۰] شامل بیشتربودن ظرفیت جذب (تورم تعادلی) در محلول نمکی، زیادبودن استحکام ژل متورم و ظرفیت جذب، ارزانی، داشتن اجزای انحلال‌پذیر، داشتن مونومر باقی‌مانده کمتر از حد مجاز، زیست‌تخریب‌پذیری و نداشتن اجزای سمی پس از تخریب در محیط، بی‌رنگی، بی‌بوئی و بازگرداندن محلول جذب‌کرده به آرامی به محیط بیرون، است [۶].

هیدروژل‌ها، پلیمرهایی دارای گروه‌های آب‌دوست (OH , NH_2 , COOH , SO_3H , COONa ...) هستند، این مواد قابلیت جذب مشخصی دارند، در حالی که ساختار شبکه‌ای و گران‌روکشان خود را حفظ می‌کنند [۱۱]. جزء آب‌دوست شبکه هیدروژل در درجه اول مسئول آب‌پوشی هیدروژل در محیط آبی است. درجه آب‌پوشی-تورم می‌تواند با تغییر پارامترهای مختلف مانند ترکیبات درشت‌مولکولی، چگالی شبکه‌ای‌کننده و اتصال‌های زنجیری تغییر کند [۱۲، ۱۳]. در هیدروژل‌ها وجود اتصال‌های عرضی یا شبکه‌ای‌کننده مانند آدیپک اسید در ساختار شبکه ضروری است و مانع از انحلال هیدروژل‌ها در فاز محلول می‌شود. بر همین اساس، هیدروژل‌ها با توجه به ماهیت اتصال‌های عرضی به دو دسته فیزیکی و شیمیایی تقسیم‌بندی می‌شوند [۱۲]. شبکه‌ای‌کننده عامل فرایند تثبیت در شیمی پلیمر است که موجب گسترش چندبعدی زنجیرهای پلیمری و ساختار شبکه می‌شود. هیدروژل‌هایی که دارای شبکه‌ای‌کننده هستند، از نظر مکانیکی قوی بوده و در برابر گرما، سایش و حمله حلال‌ها مقاوم هستند [۱۴]. وجود شبکه‌ای‌کننده در ساختار هیدروژل‌ها باعث می‌شود که حجم آزاد بین شبکه پلیمری به‌طور شایان توجهی افزایش یابد. این افزایش حجم با داشتن تعداد زیادی گروه‌های آب‌دوست همراه است که قابلیت جذب و نگه‌داری 10 g/g تا 1000 g/g معادل ۱۰۰۰-۱۰۰۰۰٪ آب و مایعات را در هر ساعت دارند. حجم آزاد موجود در پلیمر شبکه‌ای‌شده، محل قرارگیری مولکول‌های حلال است. با افزایش تراکم اتصال‌های عرضی و کاهش حجم فضای آزاد فاصله میان دو اتصال عرضی کوچک‌تر شده و شبکه ماده به‌عنوان ممانعت‌کننده عمل می‌کند که به کاهش ضریب نفوذ آب (مقدار جذب

حلال تابعی از نرخ ضریب نفوذ است) و در نهایت کاهش تورم و جذب محلول منجر خواهد شد. برعکس هر چقدر چگالی اتصال‌های عرضی کاهش یابد، بخشی از هیدروژل که به شبکه متصل نیست و قابلیت انحلال دارد، افزایش یافته در نتیجه مقدار تورم هیدروژل افزایش می‌یابد [۱۵]. پیشرفت‌های اخیر درباره سنتز هیدروژل‌های محنتی واحدهای سیکلودکسترین (cyclodextrin, CD) با شبکه‌های ژل‌مانند در حال انجام است. این پلی‌ساکاریدهای حلقوی خواص هیدروژل‌ها را افزایش می‌دهند و ویژگی‌های زیادی شامل سمیت کم، زیست‌فراهمی، زیست‌تجزیه‌پذیری دارند و مهم‌تر از همه به دلیل قابلیت پیوندهای غیرکووالانسی و عامل‌دار کردن از راه کمپلکس با مولکول‌های آب‌گریز، کاربرد هستند [۱۶]. سیکلودکسترین‌ها دسته‌ای از مولکول‌های آب‌دوست با فضاهای داخلی آب‌گریزند. در شکل ۱ ساختار شیمیایی و انواع مختلف سیکلودکسترین نشان داده شده است [۱۷]. سیکلودکسترین‌ها دارای انواع مختلفی مانند بتا-سیکلودکسترین ($C_{42}H_{70}O_{35}$)، آلفا-سیکلودکسترین ($C_{36}H_{60}O_{30}$) و گاما-سیکلودکسترین ($C_{48}H_{80}O_{40}$) با اندازه‌های متفاوت از حفره‌های آب‌گریز هستند. بسیار مهم است که هنگام به‌کارگیری سیکلودکسترین مشتق‌شده خاص با توجه به اندازه مولکولی، مولکول هدف مورد توجه قرار گیرد [۱۶]. بتا-سیکلودکسترین مولکول مخروطی‌شکل بوده و به دلیل داشتن گروه‌های هیدروکسیل در سطح خارجی آب‌دوست است. بنابراین، مولکول‌های مهمان آب‌گریز را می‌توان در حفره داخلی آن که غیرقطبی است، کپسول‌دار کرد. چنین خصوصیتی برای رهاسازی، جداسازی و جذب کنترل‌شده مناسب است (شکل ۱ (c)) [۱۸، ۱۹].

کربوکسی متیل سلولوز درشت‌مولکول زیستی بوده که دارای تعداد زیادی گروه‌های عاملی فعال مانند کربوکسیل و هیدروکسیل است. این ترکیب افزون بر خواص زیست‌سازگاری و زیست‌تخریب‌پذیری



شکل ۱- (a) ساختار شیمیایی بتا-سیکلودکسترین، (b) مقایسه انواع مختلف سیکلودکسترین [۱۷] و (c) نحوه قرار گرفتن مولکول میهمان در این ساختار [۱۸، ۱۹].

Fig. 1. (a) Chemical structure of beta-cyclodextrin, (b) comparison of different types of cyclodextrin [17], and (c) molecule is placed in this structure [18,19].

خوبی که دارد، می‌توان از آن به‌عنوان عامل آزادکننده آب و عناصر غذایی استفاده کرد [۲۰]. کربوکسی متیل سلولوز از مشتقات سلولوز است که به آن سلولوز گام نیز می‌گویند. به برخی از گروه‌های هیدروکسیل مونومرهای سلولوز یعنی گلوکوپیرانوزها متصل شده‌اند، گلوکوزها که در سلولوز به شکل گلوکوپیرانوز مشاهده می‌شوند، پیکره این پلیمر را تشکیل می‌دهند. این ماده به‌طور معمول به شکل نمک سدیمی (سدیم کربوکسی متیل سلولوز) استفاده می‌شود. این ترکیب پلیمر آنیونی محلول در آب بوده که دارای خواص جذب آب و نگهداری آب است [۲۱]. Ogushi و همکاران [۲۲]. بیان کردند، سدیم کربوکسی متیل سلولوز یک پلی‌الکترولیت بوده و می‌تواند به تغییرات pH و قدرت یونی هوشمند و حساس باشد. این ماده در تولید هیدروژل‌های بر پایه سلولوز، محصولی را فراهم می‌کند که در شبکه خود دارای الکترولیت‌هایی هستند که موجب قابلیت تورم دو برابر می‌شود [۹]. Houjan و همکاران [۲۱] برای ایجاد ماده جدید جاذب آب با قابلیت رهایش کند عناصر غذایی در خاک‌های شور و قلیا و افزایش عملکرد محصول در این خاک‌ها، میکروکره‌های هیدروژلی بر پایه پلی‌ساکاریدهای کربوکسی متیل سلولوز و بتا-سیکلودکسترین را سنتز کردند. شبکه‌ای‌کننده در این ترکیب اپی‌کلروهیدرین بود که به‌عنوان عامل شبکه‌ای‌کننده استفاده شد. در حالی که این شبکه‌ای‌کننده در مواد غذایی و هنگامی که با آب در تماس باشد، آب‌کافت‌شده و به 3-MCPD تبدیل می‌شود که ماده‌ای سرطان‌زاست. بنابراین، هنگام سنتز ترکیبات هیدروژلی باید از ترکیبات زیست‌تخریب‌پذیر و غیرسمی استفاده کرد. سیتریک اسید، آسپارتیک اسید، هیالورونیک اسید، سوکسینیک اسید، لاکتیک اسید، ایتاکونیک اسید و تانیک اسید از اسیدهای زیست‌پایه پرکاربرد در تهیه ابرجاذب‌های هیبریدی هستند که به‌عنوان شبکه‌ای‌کننده، اصلاح‌کننده سطح و مونومر به‌کار گرفته شده‌اند. کاربرد اسیدهای آلی زیست‌پایه بسترهای نویدبخش و نوآورانه‌ای برای جایگزینی روش‌های سنتی در تهیه ابرجاذب‌ها بوده، اما هنوز به مطالعات بیشتری برای بهبود در خواص و کاربرد هیدروژل‌های ابرجاذب زیست‌پایه نیاز است [۲۳]. در بخش کشاورزی برای رفع شرایط نامناسب محیطی می‌توان از هیدروژل‌ها در موارد مختلفی مانند بهبود کیفیت خاک، حفظ آب، کاهش دفعات آبیاری و مصرف آب کمتر، کاهش مرگ‌ومیر گیاهچه، به‌حداقل رساندن مصرف کودها، دفع سموم و آفات در مزارع، مقاومت در برابر تنش‌های خشکی، شوری و تمام تنش‌های زیستی و غیرزیستی استفاده کرد [۱۴]. پژوهش‌های اخیر نشان می‌دهد، هیدروژل‌ها به‌عنوان راه‌حل نوآورانه و مفید برای مقابله با مسائل و محدودیت‌های بخش کشاورزی مانند حفظ و قابلیت

نگهداری آب در خاک، بهبود جوانه‌زنی بذر و کمک به رشد گیاهان مناسب هستند. نقش اثرگذار هیدروژل‌ها در کشاورزی پایدار، کمک به امنیت غذایی و محیط‌زیست، تهدیدهای ناشی از تغییر اقلیم و رشد جمعیت نیز مورد توجه است [۲۴].

کاربرد هیدروژل‌ها در کشاورزی به دلیل نقش این مواد در افزایش ظرفیت نگهداری و جذب آب در خاک به منظور مقابله با شرایط کم‌آبی و کاهش آثار سوء خشکسالی اهمیت بسیاری دارد [۲۵]. طی دهه‌های گذشته متناسب با نیازها و کاربردها، هیدروژل‌های ابرجاذب در سه گروه طبیعی، سنتزی و هیبریدی طراحی شده‌اند. ابرجاذب‌های هیبریدی برتری هر دو جزء طبیعی و سنتزی را در ساختار دارند و به جایگزینی مواد زیست‌پایه با مواد سنتزی کمک بسیار زیادی کرده‌اند. در سال‌های اخیر به سه دلیل عمده از جمله آلودگی‌های زیست‌محیطی، زوال‌پذیری منابع فسیلی و نوسان‌های شدید قیمت جهانی مواد خام فسیلی (نفت، گاز و زغال‌سنگ) جایگزینی مواد اولیه با مواد اولیه زیست‌پایه مطرح شده است [۲۳]. افزودن پلیمرهای محلول در آب مانند پلی(وینیل الکل)، پلی(وینیل پیرولیدون) و کربوکسی متیل سلولوز باعث بهبود خواص هیدروژل‌ها از نظر محتوای ژل، رفتار تورم و استحکام ژل می‌شود، هنگامی که هیدروژل در آب غوطه‌ور می‌شود، متورم می‌شود تا زمانی که نیروهای اسمزی که به گسترش شبکه پلیمری کمک می‌کنند، به وسیله نیروهای کشسان از بخش‌های کشیده پلیمر متعادل شوند [۲۶]. استفاده از پلیمرهای طبیعی در ساخت هیدروژل‌ها با توجه به جامعه هدف متفاوت است. با توجه به اینکه بیشترین حجم هیدروژل‌های سنتز شده از نوع ترکیبات آکریلیکی هستند و ترکیبات آکریلیک به دلیل قیمت زیاد، سرطان‌زایی و زیست‌تخریب‌ناپذیری دارای محدودیت کاربردی هستند [۲۷].

بنابراین، استفاده از ترکیبات زیست‌تخریب‌پذیری مانند پلی‌ساکاریدها به دلیل شباهت بسیار زیاد به بخش گلیکوزانی ماتریس برون‌سلولی (ECM)، فراوانی زیاد، در دسترس‌پذیری و قیمت کم بسیار مورد توجه است. وجود گروه‌های عاملی مختلف در ترکیبات پلی‌ساکارید (مانند هیدروکسیل، کربوکسیل و آمین) امکان انجام اصلاحات شیمیایی بسیاری را فراهم می‌کند و سبب ایجاد ساختارهایی با خواص مدنظر می‌شود و مقدار آب‌دوستی ساختار پلی‌ساکاریدها نیز تا حد زیادی به این گروه‌های عاملی وابسته است [۱۲].

محمدی و همکاران [۱۱] با هدف تولید نوعی ابرجاذب سلولوزی سازگار با محیط‌زیست بر پایه مواد زیست‌تخریب‌پذیر از ترکیبات کربوکسی متیل سلولوز اصلاح‌شده با روش گرمایی به عنوان ماده بستری و سیتریک اسید به عنوان شبکه‌ای‌کننده و عامل اتصال‌دهنده عرضی در مقادیر مختلف استفاده کردند. نتایج این پژوهش نشان داد، افزایش

اتصال‌دهنده عرضی باعث کاهش مقدار تورم هیدروژل می‌شود و دلیل کاهش تورم هیدروژل افزایش رفتار کشسانی شبکه هیدروژل است که براساس نظریه لاستیک با افزایش چگالی اتصال‌های عرضی، کشسانی و سفتی زنجر بیشتر و انعطاف‌پذیری کمتر خواهد شد [۲۸]. اولاد و همکاران [۲۹،۳۰] نوعی هیدروژل نانوکامپوزیتی با استفاده از پلیمرهای طبیعی زیست‌تخریب‌پذیر نظیر سدیم آلژینات و کیتوسان را در مجاورت افزودنی معدنی (خاک رس مونت‌موریلونیت) سنتز کردند. بررسی سینتیک جذب آب و نیز تورم‌پذیری هیدروژل سنتز شده نشان داد، مقدار ظرفیت جذب آب تعادلی آن به مقدار درصد وزنی ماده افزودنی موجود در ماتریس پلیمری بستگی دارد. مقدار تورم‌پذیری تعادلی هیدروژل نانوکامپوزیتی متأثر از pH محلول و نیز غلظت و نوع محلول نمکی استفاده شده در محیط تورم بود. بنابراین، به کارگیری این دسته از هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی در خاک می‌تواند به کاهش تعداد دفعات آبیاری، بهبود مقاومت گیاهان در برابر خشکی و نیز افزایش طول دوره استفاده دوباره از آن‌ها منجر شود. جلیلی و همکاران [۲۵] در مطالعه‌ای برای بررسی اثر نوع نمک و غلظت نمک بر کارایی جذب ابرجاذب از دو نوع ابرجاذب با نام آکوازورب و استاکوزورب و نمک‌های سدیم سولفات، پتاسیم کلرید، کلسیم کلرید و سدیم کلرید با سه غلظت ۰/۰۵، ۰/۱ و ۰/۱ مولار استفاده کرده و بیان کردند، سرعت جذب در تمام محلول‌ها با گذشت زمان کاهش یافت. همچنین، افزایش غلظت محلول‌ها باعث کاهش سرعت جذب شد. نتیجه نهایی اینکه هنگام کاربرد ابرجاذب در شرایط شوری آب یا خاک در مناطقی مانند ایران باید به نوع نمک موجود در آب آبیاری و خاک مزارع نیز توجه کرد. مقایسه اثر نمک‌ها بر کارایی جذب نشان داد، نمک کلسیم کلرید حتی با غلظت کم نیز باعث کاهش شدید مقدار جذب آب به وسیله ابرجاذب‌ها می‌شود. دلیل این موضوع وجود یون‌های دوظرفیتی در محلول است که باعث کاهش مقدار جذب آب به وسیله ابرجاذب می‌شود. هدف از این پژوهش ساخت نوعی هیدروژل کامپوزیت بر پایه ترکیبات زیست‌تخریب‌پذیر کربوکسی متیل سلولوز، بتا-سیکلودکسترین و شبکه‌ای‌کننده آدیپیک اسید بود تا در بخش کشاورزی جوابگوی نیاز آبی و غذایی گیاه در محیط‌هایی با شوری و اسیدیته متفاوت باشد و باعث کاهش تنش آبی و افزایش عملکرد محصولات زراعی شود.

تجربی

مواد

در این پژوهش، از کربوکسی متیل سلولوز (CMC) و بتا-سیکلودکسترین

(C4767) محصول شرکت Sigma آمریکا و سدیم بنزوات، آدیپیک اسید، نمک سدیم کلرید و کلسیم کلرید محصول شرکت Merck آلمان، استفاده شد.

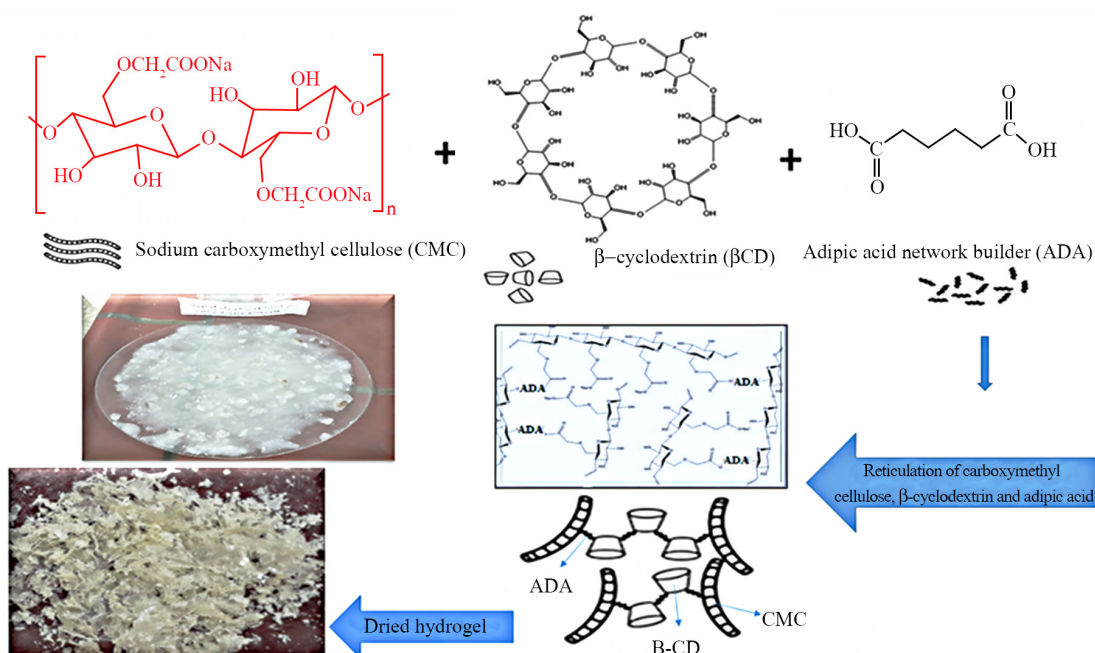
دستگاه‌ها

برای ارزیابی شکل شناسی هیدروژل‌های سنتز شده از میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) با ولتاژ شتاب دهنده ۲۰ kW مدل VP 1455، ساخت شرکت LEO دانمارک، برای مطالعه گروه‌های عاملی از طیف‌سنج زیر قرمز تبدیل فوریه FTIR مدل Perkin Elmer ساخت انگلستان (به صورت قرص‌های پتاسیم برمید در محدوده عدد موجی $4000-400\text{ cm}^{-1}$) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) با ولتاژ شتاب دهنده ۱۰۰ kW مدل 906E ساخت شرکت LEO دانمارک استفاده شد. برای مطالعه پایداری گرمایی هیدروژل کامپوزیت‌های سنتز شده گرمایز سنج مدل TGA/DSC ۱ ساخت سوئیس به کار گرفته شد. پایداری گرمایی نمونه‌ها در محدوده دمایی $100-250^\circ\text{C}$ بررسی شد.

روش‌ها

سنتز هیدروژل

در این آزمایش از کربوکسی متیل سلولوز ($\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$) به عنوان بستری



برای سنتز هیدروژل، آدیپیک اسید ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$) به عنوان اتصال دهنده عرضی یا شبکه‌ای کننده و بتا-سیکلودکسترین ($\text{C}_{42}\text{H}_{70}\text{O}_{35}$) به عنوان هیدروژل استفاده شد. چکیده تصویری هیدروژل کامپوزیت سنتز شده در شکل ۲ نشان داده شده است [۳۰]. مراحل ساخت این هیدروژل به شرح ۸ مرحله زیر انجام شد [۳۱، ۳۲]:

(۱) تهیه محلول ۳٪ W/V کربوکسی متیل سلولوز در آب مقطر و سپس هم زدن آن به مدت ۲ h با استفاده از همزن مغناطیسی با سرعت ۱۰۰۰ rpm در دمای 70°C به منظور انحلال، (۲) تهیه محلول ۳٪ W/V بتا-سیکلودکسترین در آب مقطر و گرمادادن تا دمای 50°C به مدت ۱ h، (۳) تهیه محلول ۲٪ W/V کلسیم کلرید در دمای معمولی و اضافه کردن ۱۰ mL از این محلول به محلول کربوکسی متیل سلولوز برای قوام هیدروژل، (۴) اضافه کردن ۳۰ mL شبکه‌ای کننده آدیپیک اسید ۱٪ W/V به محلول کربوکسی متیل سلولوز، (۵) اضافه کردن قطره قطره محلول بتا-سیکلودکسترین (محلول مرتبه ۲) به محلول کربوکسی متیل سلولوز (محلول مرتبه ۱) و هم زدن به کمک همزن مغناطیسی با سرعت ۱۰۰۰ rpm به مدت ۲ h، (۶) شست و شوی هیدروژل سنتز شده یک بار با آب مقطر و سپس اتانول به مدت ۱ h برای خالص سازی هیدروژل، (۷) منتقل کردن هیدروژل ساخته شده برای خشک کردن درون ظرف شیشه ساعت و قراردادن به مدت ۱۲ h

شکل ۲- طرحی از هیدروژل کامپوزیت سنتز شده با ترکیبات زیست تخریب پذیر کربوکسی متیل سلولوز، بتا-سیکلودکسترین و شبکه‌ای کننده آدیپیک اسید [۳۱].

Fig. 2. Schematic of a composite hydrogel synthesized with biodegradable compounds of carboxymethyl cellulose, beta-cyclodextrin, and adipic acid crosslinker [31].

مس، نیکل یا طلاست که نمونه روی آن قرار گرفته و سپس داخل دستگاه TEM قرار داده می‌شود.

اندازه‌گیری ظرفیت تورم و بررسی مقدار جذب آب هیدروژل در آب مقطر

به منظور بررسی مقدار جذب آب به وسیله هیدروژل کامپوزیت از کیسه چای استفاده شد [۲۰]. مقدار ۰/۳ g از هیدروژل خشک شده درون کیسه چای قرار داده شد. سپس، تورم نمونه هیدروژلی در بازه‌های زمانی ۱۸۰ min - (۰، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ min) بررسی شد (پس از سپری شدن زمان مدنظر کیسه از محلول بیرون آورده می‌شود و مقدار محلول اضافی با آویزان کردن کیسه تا زمان ثابت و معینی که دیگر مایعی از آن فرونچکد خارج شده و سپس کیسه وزن می‌شود). مقدار تورم هیدروژل از معادله (۱) به دست آمد.

$$\text{Swelling (\%)} = \frac{ws - wd}{wd} \times 100 \quad (1)$$

در این معادله، ws و wd، به ترتیب وزن هیدروژل در حالت تورم و حالت خشک است.

اندازه‌گیری محتوای ژل در هیدروژل سنتز شده

مقدار مشخصی از هیدروژل سنتز شده به مدت ۷۲ h در آب مقطر و در دمای اتاق غوطه‌ور شد. پس از ۷۲ h، هیدروژل استخراج و درون گرم‌خانه با دمای ۶۰°C تا رسیدن به وزن ثابت خشک شد. سپس، درصد ژل هیدروژل از معادله (۲) محاسبه شد [۳۴]:

$$\text{Gel content (\%)} = \frac{wi - wo}{wi} \times 100 \quad (2)$$

در این معادله، wo و wi، به ترتیب وزن نمونه خشک شده پس از استخراج و وزن اولیه نمونه خشک شده است.

اثر محلول نمکی بر جذب آب

برای بررسی تغییرات مقدار جذب هیدروژل‌ها در محلول‌های شور مقدار ۰/۳ g از هیدروژل خشک شده درون کیسه چای قرار داده شد. سپس، درون محلول‌هایی از نمک‌های تک‌ظرفیتی NaCl و دو ظرفیتی CaCl₂ (با غلظت‌های ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۳ مولار) قرار داده شد و طبق معادله (۱) طی مدت ۳ h مقدار آبپوشی هیدروژل در محیط‌های نمکی اندازه‌گیری شد [۲۱].

درون آون در دمای ۶۰°C و (۸) ساییدن هیدروژل خشک با هاون چینی و نگه‌داری برای استفاده‌های بعدی در جای خشک و خنک.

آماده‌سازی نمونه برای شناسایی گروه‌های عاملی و شکل‌شناسی طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR)

آزمون FTIR برای بررسی پیوندهای شیمیایی و گروه‌های عاملی استفاده می‌شود. برای آماده‌سازی نمونه در این روش، مقداری از نمونه هیدروژل خشک شده در دمای ۶۰°C (۲ mg) به همراه مقدار مشخصی (۳۰۰ mg) نمک پتاسیم برمید در هاون مخصوص پودر شد. سپس، مخلوط مدنظر درون قالب ویژه ریخته شد و در شرایط خلأ نسبی (برای خارج کردن هوا) به کمک جک مخصوص به صورت قرص‌های کوچک و شفافی تثبیت شد. نمونه آماده شده درون نگه‌دارنده دستگاه قرار داده شد و طیف حاصل از سنجش در محدوده عدد موجی ۴۰۰۰-۴۰۰ cm⁻¹ به دست آمد [۳۳].

میکروسکوپی الکترونی پوششی (SEM)

برای بررسی شکل‌شناسی هیدروژل سنتز شده، تکه کوچکی از نمونه مدنظر با لایه‌ای از فلز طلا برای ایجاد رسانایی الکتریکی مطلوب پوشش یافت. پوشش طلا به دلیل ضریب گسیل زیاد الکترون‌ها و نیز رسانش الکتریکی بهتر برای بررسی تصاویر مواد نارسانا مناسب‌تر است. پس از گذشت زمان ۲۰ min در جایگاه نمونه و درون دستگاه SEM با ولتاژ شتاب‌دهنده ۲۰ kV بررسی شد.

میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM)

برای بررسی شکل‌شناسی هیدروژل سنتز شده با TEM، نمونه بسیار کوچکی از هیدروژل سنتز شده به همراه مقداری آب مقطر درون ظروف پلاستیکی ویژه قرار داده شد. سپس، به مدت ۳۰ min در معرض امواج فراصوت‌دهی قرار گرفت. معمولاً نمونه‌های پودری و تعلیقی به فراصوت‌دهی نیاز دارند. دستگاه فراصوت‌دهی با ایجاد امواج فراصوت موجب جدا شدن ذرات از هم می‌شود. از آثار اعمال فراصوت‌دهی به مدت طولانی، از بین بردن دو لایه الکتریکی اطراف ذره است. با این کار پتانسیل زتای ذرات به سمت صفر متمایل می‌شود و در نتیجه احتمال دوباره چسبیدن ذرات افزایش می‌یابد. بنابراین، نباید امواج فراصوت به مدت طولانی روی نمونه اعمال شود. پس از آماده‌سازی اولیه نمونه‌های پودری، این نمونه‌ها روی زیرلایه‌ای (گرید) روی صفحه نگه‌دارنده نمونه درون دستگاه TEM قرارداده شده و با ولتاژ ۱۰۰ kV بررسی شدند. زیرلایه در واقع شبکه‌ای از جنس

اثر pH محلول بر ظرفیت جذب آب

مقدار 0.3 g از هیدروژل خشک شده درون کیسه چای قرار داده شد. سپس، تورم کیسه چای دارای نمونه هیدروژل طی مدت 3 h در pHهای محدوده $14-2$ براساس معادله (۱) بررسی شد [۲۱].

نتایج و بحث

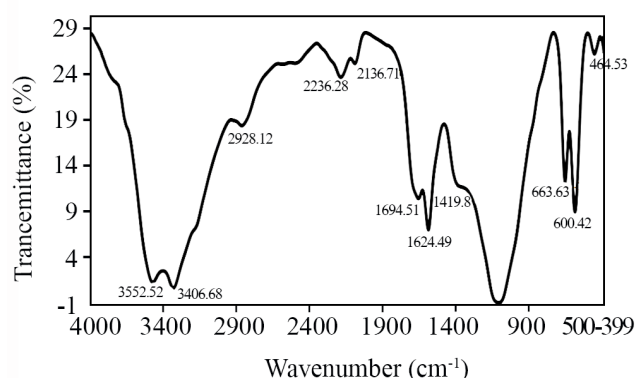
بررسی طیف سنجی FTIR

شکل های ۳ و ۴ طیف های FTIR مربوط به بتا-سیکلودکسترین، کربوکسی متیل سلولوز و هیدروژل کامپوزیت سنتز شده بر اساس ترکیبات زیست تخریب پذیر کربوکسی متیل سلولوز، بتا-سیکلودکسترین و شبکه ای کننده آدیپک اسید است. طیف های FTIR اطلاعات زیادی درباره ساختار گونه ها و مولکول های بررسی شده در اختیار قرار می دهند، در نتیجه این روش بیشتر به عنوان روش کیفی شناخته می شود تا اینکه روش کمی باشد. طیف سنجی FTIR معمولاً برای شناسایی ماهیت شیمیایی پیوندها و نیز تشخیص درصد پیوندها استفاده می شود. از مشخصه ساختارهای بتا-سیکلودکسترین داشتن گروه های عاملی O-H ، C-O-C ، CH_2 و C-O است [۳۵]. بر همین اساس با توجه به طیف جذبی $\beta\text{-CD}$ (شکل ۳)، نوارهای جذبی در محدوده 2920 ، 2956 ، 3356 cm^{-1} ، 1079 به ترتیب به ارتعاش های کششی گروه های O-H ، C-O ، CH_2 مربوط هستند. در طیف جذبی کربوکسی متیل سلولوز نیز پیک های ظاهر شده در محدوده 1060 – 1622 ، 2956 و 3465 cm^{-1} به ترتیب به ارتعاش های کششی گروه های C-H ، C=O و O-H مربوط هستند. این طیف ها نشان می دهند، کربوکسی متیل سلولوز و بتا-سیکلودکسترین

در ساختار هیدروژل سنتز شده وجود دارند. هر چقدر عدد موجی یک پیوند یا گروه عاملی کم و ارتعاش آن زیادتر باشد، آن پیوند یا گروه عاملی قوی تر خواهد بود. همچنین پراکنش و مساحت زیر پیک در طیف ها هر چقدر بزرگ تر باشد، نشان می دهد، آن ترکیب دارای پیوند قوی تر است [۳۶، ۳۷]. نتایج با مطالعات Wu و همکاران [۲۶] در سنتز میکروکره های پلیمری ابرجاذب تثبیت شده با کربوکسی متیل سلولوز و بتا-سیکلودکسترین مشابه بود.

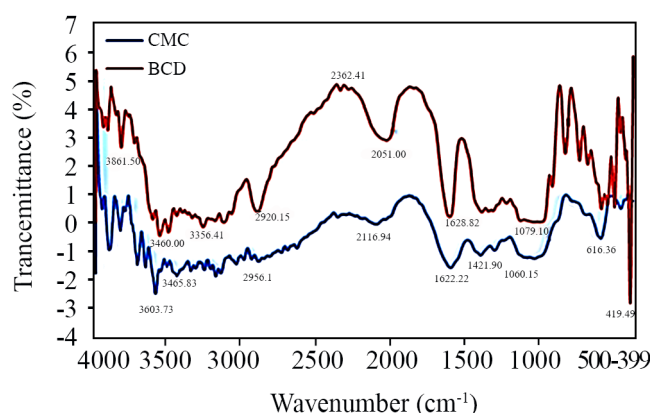
شکل شناسی هیدروژل سنتز شده با میکروسکوپی الکترونی پویشی

در میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) حرکت یک پرتو الکترونی روی نمونه سیگنال هایی را ایجاد می کند که بر همین اساس میکروسکوپ قابلیت نشان دادن تصویری سه بعدی از سطح نمونه را دارد. هدف از انجام این آزمون اطمینان از توزیع مناسب نمونه در ساختار هیدروژل است. SEM در مقایسه با سایر روش ها که برای مشاهده ترکیبات هیدروژلی و کامپوزیت های پلیمری از نور مرئی استفاده می شود، نسبتاً سریع تر و دارای قدرت تفکیک بیشتری است [۳۸، ۳۹، ۲۰]. شکل ۵ تصویر SEM نمونه هیدروژل سنتز شده با ترکیبات زیست تخریب پذیر کربوکسی متیل سلولوز، بتا-سیکلودکسترین و شبکه ای کننده آدیپک اسید است. وجود شکل شناسی لایه لایه در ساختار هیدروژل ها باعث ایجاد سطح تماس گسترده هیدروژل با آب و عناصر غذایی می شود [۴۰]. همچنین، شکل صاف سطح هیدروژل سبب افزایش سطح ویژه

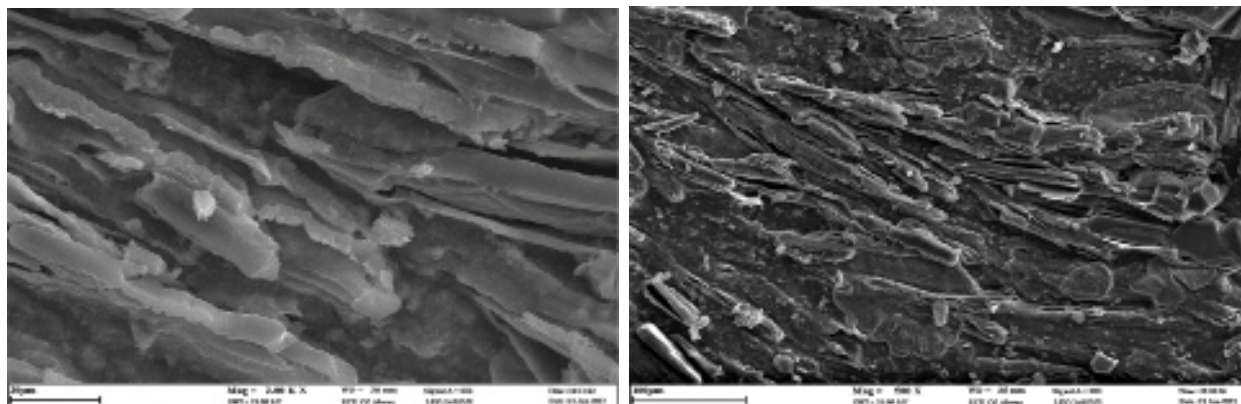


شکل ۴- طیف FTIR هیدروژل کامپوزیت سنتز شده با ترکیبات زیست تخریب پذیر کربوکسی متیل سلولوز، بتا-سیکلودکسترین و شبکه ای کننده آدیپک اسید.

Fig. 4. FTIR spectrum of composite hydrogel synthesized with biodegradable compounds carboxymethyl cellulose, beta-cyclodextrin and crosslinker adipic acid.



شکل ۳- طیف FTIR بتا-سیکلودکسترین و کربوکسی متیل سلولوز.
Fig. 3. FTIR spectrum, beta-cyclodextrin and carboxymethyl cellulose.



شکل ۵- تصاویر SEM نمونه هیدروژل سنتز شده با ترکیبات زیست تخریب پذیر کربوکسی متیل سلولوز، بتا-سیکلودکسترین، شبکه‌ای کننده آدیپک اسید و بزرگ‌نمایی‌های متفاوت.

Fig. 5. SEM images of a hydrogel sample synthesized with biodegradable compounds of carboxymethyl cellulose, beta-cyclodextrin, adipic acid crosslinker, and different magnifications.

سنتز شده با ترکیبات زیست تخریب پذیر کربوکسی متیل سلولوز، بتا-سیکلودکسترین و شبکه‌ای کننده آدیپک اسید با بزرگ‌نمایی $2\text{ }\mu\text{m}$ و 300 nm نشان داده شده است که دارای ساختار شبکه‌ای به هم پیوسته با منافذ خالی است. وجود این منافذ خالی در ساختار هیدروژل بیانگر جذب بهتر آب و ایجاد تورم است. همچنین، شبکه‌ای شدن ساختار هیدروژل به دلیل ایجاد برهم‌کنش قوی از نوع پیوند هیدروژنی و واندروالسی و سد گرمایی قوی حاصل به عنوان لایه محافظ قوی در برابر تخریب گرمایی، موجب افزایش پایداری گرمایی هیدروژل‌های کامپوزیتی می‌شود [۴۳].

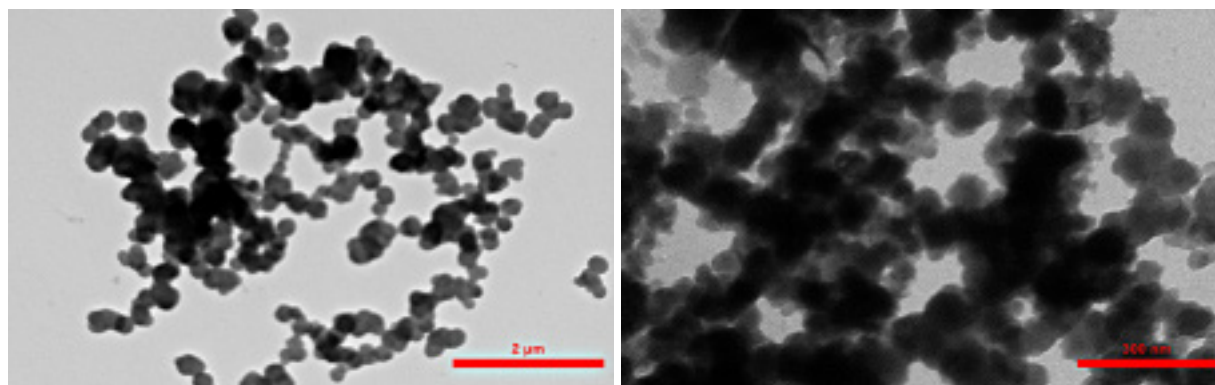
بررسی پایداری گرمایی با روش گرماوزن‌سنجی (TGA)

آزمون گرماوزن‌سنجی (TGA) در دسته آزمون‌های گرمایی و از پرکاربردترین روش‌های آزمون مواد است. در این روش تغییرات مواد در اثر گرما اندازه‌گیری می‌شود. با تفسیر نتایج این آزمون می‌توان پایداری گرمایی مواد، مقدار رطوبت ماده، وضعیت بلورش ماده، دمای وقوع استحال‌ها یا واکنش‌ها را بررسی کرد [۳۲، ۴۴]. TGA به عنوان روشی برای ارزیابی پایداری گرمایی مواد به کار گرفته می‌شود. در محدوده دمایی مدنظر اگر نمونه دارای پایداری گرمایی باشد، هیچ تغییر جرمی دیده نمی‌شود. کاربرد دیگر این روش، برای دستیابی به دماهای زیادی است که می‌توان با نمونه مدنظر کار کرد [۳۹]. در شکل ۷ (a) پایداری گرمایی هیدروژل سنتز شده با ترکیبات زیست تخریب پذیر کربوکسی متیل سلولوز، بتا-سیکلودکسترین و شبکه‌ای کننده آدیپک اسید با روش تجزیه گرماوزنی در محدوده دمایی $25-1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ نشان داده شده است. آغاز تخریب نمونه

هیدروژل می‌شود که برای واکنش‌های شیمیایی مطلوب است [۴۱]. فضاهای خالی ایجاد شده در میان لایه‌های هیدروژل بیانگر متخلخل بودن هیدروژل و افزایش مقدار جذب آب و عناصر غذایی می‌شود [۱۴]. ایجاد فضاهای خالی در ساختار هیدروژل نشان‌دهنده تشکیل پیوند هیدروژنی و برهم‌کنش‌های الکتروستاتیک است که با افزایش تعداد و اندازه این فضاها مقدار جذب آب و عناصر غذایی نیز بیشتر می‌شود [۴۲].

بررسی شکل‌شناسی هیدروژل سنتز شده با میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM)

برخلاف تصاویر SEM تصاویر گرفته شده با TEM حاصل عبور الکترون‌ها از داخل نمونه است. این ویژگی‌ها باعث می‌شود، TEM اطلاعات ارزشمندی درباره ساختار داخلی نمونه، مانند ساختار بلوری و شکل‌شناسایی ارائه دهد. یکی از دلایل عدم مشاهده واضح نانوساختارها در تصاویر SEM این است که این ساختارها ممکن است، بیشتر در داخل هیدروژل قرار داشته باشند که به دلیل عدم نفوذ الکترون‌ها به عمق، در تصویر سطحی قابل مشاهده نیستند. همچنین باید توجه داشت، SEM به طور کلی بیشتر اطلاعاتی درباره سطح نمونه ارائه می‌دهد و قدرت بزرگ‌نمایی و تفکیک کمتری نسبت به TEM دارد. این دو روش به طور مکمل استفاده می‌شود و برای ایجاد تصویر جامعی از ساختار هیدروژل، توجه به هر دو جنبه ساختار داخلی و سطحی ضروری است [۱۴]. در نتیجه دستگاه TEM این قابلیت را دارد که ساختارهای بسیار کوچک درون نمونه‌ها و ارتباط میان ذرات ترکیب شده را آشکار سازد (شکل ۶). در این تصویر نمونه هیدروژل

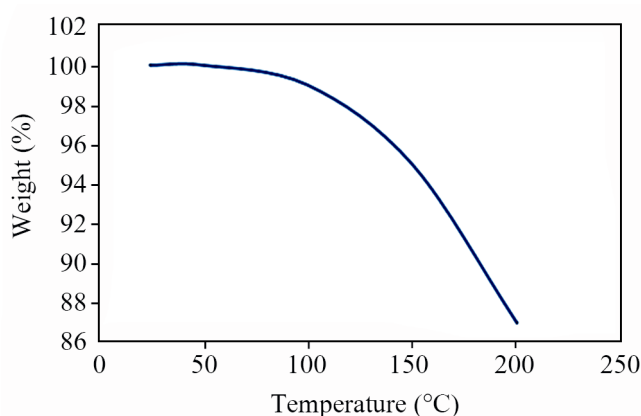


شکل ۶- تصاویر TEM نمونه هیدروژل سنتز شده با ترکیبات زیست تخریب پذیر کربوکسی متیل سلولوز، بتا-سیکلودکسترین، شبکه‌ای کننده آدیپک اسید و بزرگ‌نمایی‌های متفاوت.

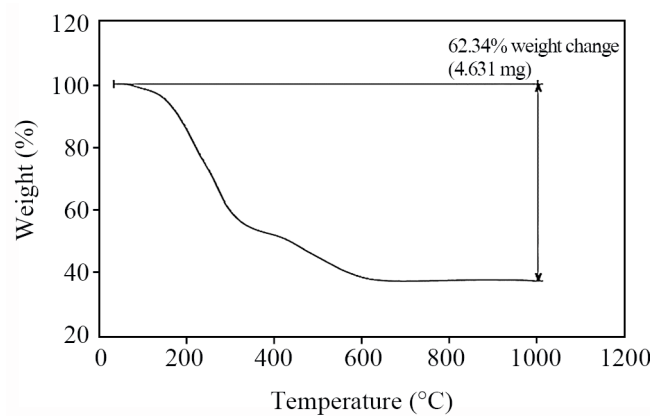
Fig. 6. TEM images of a hydrogel sample synthesized with biodegradable compounds of carboxymethyl cellulose, beta-cyclodextrin, and adipic acid crosslinker, and different magnifications.

در دمای حدود 80°C است. با افزایش دما تا 650°C ، تغییرات وزنی نمونه بررسی شده $62/34\%$ بوده و از دمای 650°C به بعد وزن نمونه ثابت مانده است. افزایش دمای تخریب و ثابت ماندن وزن نمونه هیدروژل بیانگر افزایش استحکام پیوندها در هیدروژل سنتز شده است. همچنین، پهن بودن نمودار توزیع نشانه‌ای از تنوع حفره‌های موجود در نمونه و تخلخل نمونه است [۱۲،۴۵]. این نتایج بیانگر این مطلب است که هیدروژل کامپوزیت سنتز شده استحکام زیادی داشته و در مناطقی که دارای شرایط دمایی کمتر از این مقدار هستند، می‌تواند استفاده شوند. نظر به این نکته که کاربرد هیدروژل ابرجاذب و اهمیت پایداری گرمایی در محدوده دمایی محیط تا

در دمای حدود 80°C است. با افزایش دما تا 650°C ، تغییرات وزنی نمونه بررسی شده $62/34\%$ بوده و از دمای 650°C به بعد وزن نمونه ثابت مانده است. افزایش دمای تخریب و ثابت ماندن وزن نمونه هیدروژل بیانگر افزایش استحکام پیوندها در هیدروژل سنتز شده است. همچنین، پهن بودن نمودار توزیع نشانه‌ای از تنوع حفره‌های موجود در نمونه و تخلخل نمونه است [۱۲،۴۵]. این نتایج بیانگر این مطلب است که هیدروژل کامپوزیت سنتز شده استحکام زیادی داشته و در مناطقی که دارای شرایط دمایی کمتر از این مقدار هستند، می‌تواند استفاده شوند. نظر به این نکته که کاربرد هیدروژل ابرجاذب و اهمیت پایداری گرمایی در محدوده دمایی محیط تا



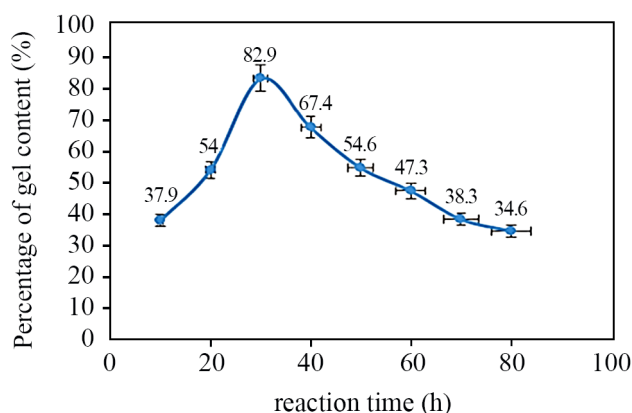
(a)



(b)

شکل ۷- (a) دمانگاشت TGA نمونه هیدروژل کامپوزیت سنتز شده با ترکیبات زیست تخریب پذیر کربوکسی متیل سلولوز، بتا-سیکلودکسترین، شبکه‌ای کننده آدیپک اسید و کاهش وزن نمونه در اثر تجزیه گرمایی در محدوده‌های دمایی: (a) $0-1000^{\circ}\text{C}$ و (b) $0-200^{\circ}\text{C}$.

Fig. 7. TGA thermogram of the composite hydrogel synthesized with biodegradable compounds of carboxymethyl cellulose, beta-cyclodextrin and crosslinker adipic acid in the temperature range of: (a) $0-1000^{\circ}\text{C}$ (b) $0-200^{\circ}\text{C}$.



شکل ۸- اثر زمان واکنش بر درصد ژل در نمونه هیدروژل سنتز شده با ترکیبات زیست تخریب پذیر کربوکسی متیل سلولوز، بتا-سیکلودکسترین و شبکه‌ای کننده آدیپیک اسید.

Fig. 8. Effect of reaction time on gel percentage in hydrogel samples synthesized with biodegradable compounds carboxy-methyl cellulose, beta-cyclodextrin and crosslinker adipic acid.

مشخص و محدود است [۱۴]. همان‌طور که در شکل ۹ مشاهده می‌شود، جذب طی مدت ۶۰ min به حداکثر مقدار ۷۸ g/g (معادل ۷۸۰۰٪) رسیده و سپس تقریباً ثابت می‌ماند [۵۰]. درجه تورم ۷۸۰۰٪ این هیدروژل را به عنوان ابرجاذب طبقه‌بندی می‌کند [۳۱]. ظرفیت نگهداری آب و تراوایی مهم‌ترین مشخصه هیدروژل‌هاست. خاصیت تورم که معمولاً با عنوان درجه تورم برای هیدروژل‌ها به کار می‌رود، به عوامل زیادی مانند چگالی اتصال عرضی، ماهیت حلال و پارامترهای برهم‌کنش حلال با هیدروژل وابسته است. ظرفیت جذب آب هیدروژل به تعداد گروه‌های آب دوست و چگالی شبکه‌ای شدن آن بستگی دارد. ظرفیت نگهداری آب در هیدروژل با افزایش تعداد گروه‌های آب دوست زیاد و با ازدیاد چگالی اتصال عرضی کم می‌شود [۵۲]. از نظر سینتیک تورم و درجه تورم تعادلی، به خواص ساختاری اولیه آن بستگی دارد که شامل عوامل بسیاری نظیر نوع مونومرها، ساختار شبکه، نسبت شبکه‌ای شدن، درجه یونش گروه‌های عاملی و تخلخل است. قابلیت تورم نیز تابعی از خواص محیط تورم از جمله pH، دما، قدرت یونی یا برخی از گونه‌های شیمیایی معین است [۲۳]. تورم هیدروژل‌ها در یک محیط متخلخل، به‌ویژه بسترهای شور و نمکی تحت تأثیر عوامل مختلفی قرار دارد که اغلب اثر منفی بر تورم دارند [۵۳]. همچنین مطالعات نشان داد، مصرف پلیمرهای ابرجاذب می‌تواند باعث افزایش ظرفیت نگهداری رطوبت، کاهش شوری آب آبیاری و افزایش مقدار آب قابل استفاده گیاه شود [۵۴]. با افزایش چگالی اتصال‌های عرضی، فاصله بین دو اتصال عرضی کوچک‌تر

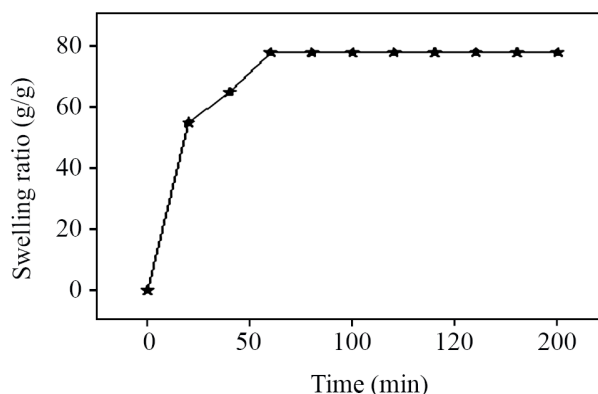
اتصال‌های شبکه‌ای) سنتزی مربوط است [۴۰، ۴۳] و دمای بیش از ۶۰۰ °C نیز به کربن شدن و تشکیل خاکستر منجر می‌شود [۴۶].

اندازه‌گیری محتوای ژل در هیدروژل

از آنجا که جذب و تورم در هیدروژل‌ها تحت تأثیر درصد ژل‌شدگی هیدروژل است. درصد ژل موجود در هیدروژل سنتز شده طی زمان ۷۲-۱۰ بررسی شد. هرچقدر مقدار ژل موجود در هیدروژل بیشتر باشد، تمایل هیدروژل برای جذب آب بیشتر و حداکثر درجه تورم حاصل خواهد شد. به عبارت دیگر، بیشینه درجه تورم در هیدروژل‌ها به مقدار ژل موجود در آن‌ها وابسته است که این دو عامل نیز تحت تأثیر شبکه‌ای کننده هستند [۴۷]. کربوکسی‌متیل سلولوز ۳٪ W/V، بتا-سیکلودکسترین ۳٪ W/V، کلسیم کلرید ۲٪ W/V و شبکه‌ای کننده آدیپیک اسید ۱٪ W/V ترکیبات اصلی این هیدروژل بود. بیشترین محتوای ژل (۸۲/۵٪) پس از ۲۸ h واکنش حاصل شد. شکل ۸ اثر زمان واکنش بر محتوای ژل در نمونه هیدروژل سنتز شده با ترکیبات زیست تخریب پذیر کربوکسی‌متیل سلولوز، بتا-سیکلودکسترین و شبکه‌ای کننده آدیپیک اسید را نشان می‌دهد. مقدار ژل پس از ۲۸ h سیر کاهشی یافته و به مقدار ۳۸/۳٪ در ۷۲ h کاهش یافت. هرچقدر درصد کاتیون‌های چندظرفیتی بیشتر باشد، به دلیل پیوندهای قوی که ایجاد می‌شود، اندازه هیدرودینامیکی مولکول کاهش می‌یابد و تجمعی از زنجیرهای پلیمری به وجود می‌آید [۴۸] یک جاذبه الکتروستاتیک ضعیفی میان کربوکسی‌متیل سلولوز و یون Ca^{+2} وجود دارد. هرچقدر زمان واکنش میان کربوکسی‌متیل سلولوز با کلسیم کلرید طولانی‌تر باشد، ظاهر فیزیکی ژل قوی‌تر خواهد بود، زیرا شبکه‌های عرضی بیشتری تشکیل خواهد شد [۴۸]. افزایش جاذبه الکتروستاتیک میان بارهای آنیونی زنجیرهای پلیمری و کاتیون‌های چندظرفیتی به افزایش اتصال‌های عرضی پلیمر منجر می‌شود [۴۹]. این می‌تواند به دلیل وجود NaCl در هیدروژل باشد. همان‌طور که یون‌های Ca^{+2} به زنجیرهای پلیمری متصل می‌شوند و شبکه‌های عرضی ایجاد می‌کنند، یون سدیم (Na^{+}) از کربوکسی‌متیل سلولوز (CH_2COONa^{-}) جدا شده و با یون‌های Cl^{-} ترکیب شده و نمک سدیم کلرید (NaCl) تشکیل می‌شود در نتیجه، وجود NaCl باعث تضعیف نیروی الکتروستاتیک در میان زنجیر پلیمری شده و زمان واکنش طولانی‌تر می‌شود که این موضوع ممکن است، باعث واکنش برگشت پذیر در هیدروژل شود [۵۰].

سینتیک جذب هیدروژل در محیط آبی

از مهم‌ترین ویژگی‌های هیدروژل‌ها قابلیت جذب زیاد آب طی زمان



شکل ۹- سینتیک جذب نمونه هیدروژل سنتز شده با ترکیبات زیست تخریب پذیر کربوکسی متیل سلولوز، بتا-سیکلودکسترین و شبکه‌ای کننده آدیپیک اسید در محیط آبی.

Fig. 9. Absorption kinetics of hydrogel samples synthesized with biodegradable compounds carboxymethyl cellulose, beta-cyclodextrin and crosslinker adipic acid in aqueous environment.

کاهش تورم در نمک کلسیم کلرید در غلظت ۰/۱ مولار تا ۰/۳ مولار به ترتیب از ۲۱ g/g به ۴ g/g رسیده است. علت کاهش مقدار تورم هیدروژل‌ها در محلول‌های نمکی وجود گروه‌های آنیونی و کاتیونی در ساختار هیدروژل و تشکیل کمپلکس با کاتیون‌های دارای گروه‌های آنیونی ثابت شبکه و کاهش تورم هیدروژل است. با افزایش غلظت نمک‌های سدیم و کلسیم کلرید مقدار جذب کاهش می‌یابد. کلسیم و سدیم به عنوان کاتیون عمل کرده و روی موقعیت‌های کربوکسیلات در طول زنجیر پلیمر قرار می‌گیرند و باعث خنثی شدن و محدود شدن قابلیت آن‌ها برای تشکیل پیوند هیدروژنی با مولکول‌های آب می‌شوند. افزون بر این، دافعه میان زنجیرهایی که با هم اتصال عرضی شده‌اند، کمتر است، بنابراین هیدروژل آب کمتری جذب می‌کند [۲]. همچنین، در مطالعاتی که چرم و همکاران [۵۸] درباره انواع رس‌های معدنی داشتند، نشان دادند، تورم‌پذیری ترکیبات در محلول‌های نمکی تابع نوع نمک (ظرفیت یون) است. محلول نمکی تک‌ظرفیتی NaCl بیشترین تورم رسی به‌ویژه در رس‌های اسمکتیتی را نسبت به نمک‌های دوظرفیتی CaCl_2 و سه‌ظرفیتی AlCl_3 دارد. آن‌ها دلیل عمده این سازوکار را به نظریه DLOV نسبت دادند.

اثر pH محلول آبی بر آبیوشی هیدروژل

در این آزمون فقط pH محیط آبی تغییر کرد و مقدار جذب آب به‌وسیله هیدروژل بررسی شد. هیدروژل‌ها در محیط‌هایی با pHهای متفاوت مقدار جذب متفاوتی خواهند داشت. در این مطالعه، برای بررسی مقدار جذب آب از محلول‌های با pH ۶، ۷ و ۸ استفاده شد.

جدول ۱- مقایسه مقدار تورم هیدروژل سنتز شده در محلول‌های نمکی تک‌ظرفیتی و دوظرفیتی با غلظت متفاوت.

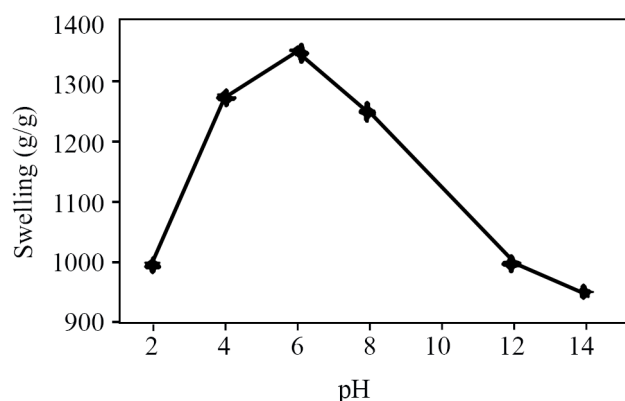
Table 1. Comparison of the amount of swelling of the synthesized hydrogel in monovalent and divalent salt solutions with different concentrations.

Percentage of swelling in saline solution CaCl_2 (g/g)	Swelling percentage in saline solution NaCl (g/g)	Salt concentration (mol)
21	48	0.1
18	40	0.15
15	37	0.20
6	35	0.25
4	30	0.30

می‌شود و شبکه ماده، به عنوان عاملی ممانعت کننده عمل می‌کند که به کاهش ضریب نفوذ و مقدار تورم کمتر منجر خواهد شد [۵۵]. پژوهش‌ها نشان داده است، در هیدروژل‌های با شبکه‌های پلیمری درهم‌نفوذی با استفاده از ترکیبات بتا-سیکلودکسترین، هیدروژل‌های با چگالی اتصال عرضی بیشتر پس از دو هفته تخریب شدند، اما دوره تخریب برای هیدروژل‌هایی با اتصال‌های عرضی کمتر از ۱۰ روز است. در واقع، مقدار چگالی اتصال‌های عرضی بر تورم و زمان تخریب هیدروژل اثرگذار است [۵۶].

اثر نوع و غلظت محلول‌های نمکی بر مقدار تورم

عامل اصلی جذب آب در ترکیباتی با ساختارهای هیدروژلی اختلاف فشار اسمزی است. در محلول‌های نمکی به دلیل کاهش اختلاف فشار اسمزی میان هیدروژل و محیط خارج مقدار جذب آب کاهش می‌یابد. در محلول‌هایی که دارای املاح معدنی و کاتیون‌های چندظرفیتی هستند. اثر شبکه‌ای شدن یون‌های چندظرفیتی موجب کاهش ظرفیت تورم هیدروژل می‌شود. بنابراین، نوع و غلظت نمک موجود در محیط محلول بر مقدار جذب آب اثر گذاشته، در نتیجه با افزایش بار کاتیون مقدار شبکه‌ای شدن یونی زیاد می‌شود و مقدار تورم کاهش می‌یابد. با توجه به نتایج و مقایسه مقدار تورم محلول‌های سدیم کلرید و کلسیم کلرید همان‌طور که در جدول ۱ و شکل ۱۰ نشان داده شده است، با افزایش غلظت محلول‌های نمکی از ۰/۱ مولار به ۰/۳ مولار مقدار تورم در نمک سدیم کلرید از ۴۸ g/g به ۳۰ g/g و این مقدار



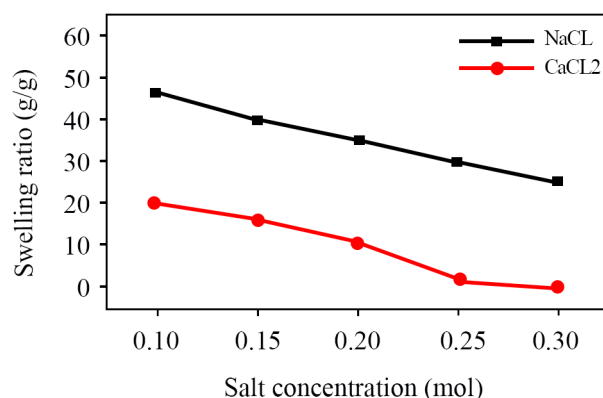
شکل ۱۱- اثر pH بر مقدار تورم نمونه هیدروژل سنتز شده با ترکیبات زیست تخریب پذیر کربوکسی متیل سلولوز، بتا-سیکلودکسترین و شبکه‌ای کننده آدیپیک اسید.

Fig. 11. Effect of pH on the swelling rate of hydrogel samples synthesized with biodegradable compounds carboxymethyl cellulose, beta-cyclodextrin, and crosslinker adipic acid.

۱۱ بیشترین مقدار تورم و جذب آب در محلولی با pH=۷ و به مقدار ۱۳۵۰ g/g به دست آمد. از جمله دلایل کم شدن جذب در pH های زیاد، افزایش بار منفی است که این افزایش بار منفی باعث دفعه آنیون-آنیون و تخریب ساختار هیدروژل می شود. هیدروژل ها در pH های مختلف رفتار برگشت پذیر دارند (در pH=۱۰ افزایش تورم و در pH=۲/۶ کاهش تورم). اعمال بار و فشار بر ژل ها در محیط های آبی و خاکی و وجود یون های دوظرفیتی به شدت بر تورم هیدروژل ها اثر گذار است و موجب انقباض هیدروژل می شود. بنابراین، با توجه به اینکه خاک کشور ما در بیشتر نواحی دارای pH < ۷ است، بهره گیری از ژل های آنیونی به شرط کم بودن مقدار کاتیون های دوظرفیتی مناسب تر به نظر می رسد. همچنین با توجه به تنوع یون های موجود در محیط های خاکی و اثر زیستی گیاه در خاک بدیهی است، مقدار تورم هیدروژل ها تحت تأثیر قرار می گیرد. بنابراین به منظور کاربرد هیدروژل ها برای حفظ آب در دسترس گیاهان، لازم است، اثرهای محیط خاک و گیاه به طور هم زمان بر تورم ژل بررسی شود [۵۳].

نتیجه گیری

بر اساس نتایج هیدروژل کامپوزیت سنتز شده دارای خاصیت



شکل ۱۰- اثر نوع و غلظت محلول های نمکی بر مقدار تورم در نمونه هیدروژل سنتز شده با ترکیبات زیست تخریب پذیر کربوکسی متیل سلولوز، بتا-سیکلودکسترین و شبکه‌ای کننده آدیپیک اسید.

Fig. 10. The effect of the type and concentration of salt solutions on the swelling rate in a hydrogel sample synthesized with biodegradable compounds of carboxymethyl cellulose, beta-cyclodextrin, and adipic acid crosslinker.

تنظیم pH این محلول ها با HCl و NaOH، ۰/۱ مولار انجام شد. در pH های اسیدی جذبی وجود ندارد یا مقدار جذب بسیار کم است. علت کم بودن جذب در pH اسیدی می تواند تبدیل گروه های کربوکسیلات به کربوکسیل باشد که باعث می شود، نیروهای دفعه بار آنیون-آنیون بین گروه ها حذف شوند و از سوی دیگر به دلیل تشکیل پیوندهای هیدروژنی میان گروه های اسیدی، چگالی شبکه هیدروژلی افزایش یافته و به همین دلیل مقدار جذب کاهش می یابد. همچنین احتمال دارد، ذرات هیدروژل در pH های اسیدی با بار مثبت پوشیده شوند. این پوشیدگی به وسیله بارهای مثبت باعث می شود، قدرت پیوندهای فیزیکی موجود میان ذرات و گروه های کربوکسیل و نیز مقدار جذب کاهش یابد. با افزایش pH، هیدروژل کاملاً در محیط آبی حل می شود. دلیل این موضوع یعنی گسستگی ساختار هیدروژل و حل شدن آن برعکس اتفاقی است که در pH اسیدی رخ می دهد. افزایش بار منفی باعث می شود، دفعه آنیون-آنیون افزایش می یابد و ساختار هیدروژل تخریب شود [۱۴]. تغییرات pH و غلظت الکترولیت ها اثر بسیار زیادی بر تورم هیدروژل های دارای گروه های یونی دارد. هیدروژل های دارای گروه های آنیونی یا کاتیونی، در pH های متوسط حداکثر تورم را دارند و هیدروژل های دارای دو گروه آنیونی و کاتیونی، در pH های کم و زیاد حداکثر تورم را دارند [۱۴، ۵۳، ۵۵]. مطابق شکل

می‌دهند، کربوکسی متیل سلولوز و بتا-سیکلودکسترین در ساختار هیدروژل سنتز شده وجود دارند. پراکنش و مساحت سطح زیر پیک در طیف‌ها نیز نشان می‌دهد، هیدروژل سنتز شده دارای پیوند قوی ساختاری است. همچنین به کمک روش‌های تصویربرداری SEM و TEM، ساختار شبکه‌ای و متخلخل هیدروژل ساخته شده تأیید شد. ساختار متخلخل هیدروژل بیانگر بهبود ظرفیت جذب آب و عناصر غذایی است. همچنین، وجود ترکیبات بتا-سیکلودکسترین با توجه به نوع ساختار حفره‌ای که دارند، در جایگزینی و حبس مولکول‌های آب و مواد غذایی حائز اهمیت است. آزمایش‌های گرماوزن‌سنجی هیدروژل ساخته شده نیز نشان داد، هیدروژل کامپوزیت سنتز شده استحکام زیادی داشته و آغاز تخریب نمونه در دمایی حدود 200°C است. بنابراین در مناطقی می‌تواند استفاده شود که دارای شرایط دمایی کمتر از این مقدار هستند.

قدردانی

از معاونت محترم پژوهشی، فناوری و ارتباط با صنعت دانشگاه شهید چمران اهواز برای حمایت مالی از این پژوهش (پژوهانه شماره SCU.AS1402.692) تشکر و قدردانی می‌شود

مراجع

- Golzardi F., Drought is a Serious Threat To Agricultural Production, <https://www.researchgate.net/publication/307583463>, 2016.
- Mohammadjani E. and Yazdani N., Analysis of the Water Crisis Situation in the Country and the Requirements of Its Managements, *Ravand quarterly periodical*, **21**, 117-144, 2014.
- Ardakanian R., An Overview of Water Management in Iran. Dushanbeh International Fresh Water Forum, Tajikistan, 2003.
- Rahimi Sureh S., Maaroufi SM., and Pishan A., Analysis of Agricultural Water Resource Management and Optimal Solutions, 2018.
- Ahmed E.M., Hydrogel Preparation, Characterization, and Applications, *J. Adv. Res.*, **6**, 105-21, 2015.
- Abbaspour-Gilandeh Y. and Mohtasebi S.S., Review of New Adaptive Ecosystem Technologies in Smart Agriculture, *Strat. Res. J. Agric. Sci. Nat. Resour.*, **9**, 65-76, 2024.
- Nair A.S and Hajare S., Hydrogels in Agriculture, *Agri Articles*, 04(03): 25-27 (MAY-JUNE, 2024).
- Talaei A., Analysis by TGA and DTA Methods of Polymer Wood Resulting from Furphorylation of Two Beech and Nerad Species, *J. Sci. Res. Wood Paper Sci. Iran*, **33**, 501-510, 2021.
- Askari F., RamaZani O., and Rasouli Garmarodi E., Types of Methods for Evaluating Hydrogel Properties Based on Cellulose Materials, *Proceedings of the First National Conference on Wood and Lignocellulosic Products*, Kavos Gonbad University, 2013.
- Brannon-Peppas L. and Harland RS., *Absorbent Polymer Technology*, Elsevier, Amsterdam, 9-99, 1990.
- Mohammadi M., Pourhosseini M.R., Razavizadeh M. and Khyberi M., Effect of Crosslink Density on Swelling Kinetics and Solvent Diffusion Rate in Rubber Compounds, *J. Iran Rubber Industry*, **26**, 2022.
- Peppas N.A., Zach Hilt J., Khadem Hosseini A., and Langer R., Hydrogels in Biology and Medicine: From Molecular Principles to Bionanotechnology, *Adv. Mater.*, **18**, 1345-1360, 2006.
- Sahraro M., *Preparation and Characterization of Hydrogels Based on Gellan Gum-Polyurethane*, PhD Thesis, Iran Polymer and Petrochemical Institute, 2018.
- Geramipour M., Kurdtabar M., and Rezanejade Bardajee Gh.,

- Synthesis and Characterization of Iron Magnetic Nanocomposite Hydrogel Based on Modified Sodium Carboxymethyl Cellulose Using Acrylamide and Acrylic Acid and Investigation of Its Drug Delivery Properties, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **29**, 265-275, 2016.
15. Ghasemzadeh Mohammadi H., Jamshidbeigi Sh., and Dargahi M., Nanomagnetic Hydrogels Based on Carboxymethyl Cellulose/ Diatomaceous Earth Grafted with Acrylamide for Adsorption of Cationic Crystal Violet Dye, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 171-185, 2018.
 16. Arslan M., Sanyal R., and Sanyal C., Cyclodextrin Embedded Covalently Crosslinked Networks: Synthesis and Applications of Hydrogels with Nano-containers, *Polym. Chem.*, 2019.
 17. Kayaci F. and Uyar T. Encapsulation of Vanillin/Cyclodextrin Inclusion Complex in Electrospun Polyvinyl Alcohol (PVA) Nanoweb: Prolonged Shelf-life and High Temperature Stability of Vanillin, *Food Chem.*, **133**, 641-649, 2012,
 18. Elshafie H.S. and Camele I., Applications of Absorbent Polymers for Sustainable Plant Protection and Crop Yield, *Sustainability*, **13**, 3253, 2021.
 19. Maheriya, M.P., Cyclodextrin: A Promising Candidate in Enhancing Oral Bioavailability of Poorly Water Soluble Drugs, Department of Pharmaceutical Research and Development, *India*, **3**, 2017.
 20. Vedovello P., Sanches L.V., Silva Teodoro G., Majaron V.F., Bortoletto-Santos R., Ribeiro C., Putti F.F., An Overview of Polymeric Hydrogel Applications for Sustainable Agriculture, *Agriculture*, **14**, 840, 2024.
 21. Houjuan Qi., Ma R., Shi C., Huang Z., Liu S., Sun L., and Hu T., Novel Low-Cost Carboxymethyl Cellulose Microspheres with Excellent Fertilizer Absorbency and Release Behavior for Saline-Alkali Soil, *Int. J. Biolog. Macromol.*, **15**, 412-419, 2019.
 22. Ogushi Y., Sakai S., Kawakami K., Synthesis of Enzymatically-Gellable carboxymethylcellulose for Biomedical Applications, *J. Biosci. Bioeng*, **104**, 30-33, 2007.
 23. Dabaghi A., Jamshidi H., Zahorian Mehr M.J., Kabiri K., and Ramezani A., A Review of Biobased Acids in the Production of Hybrid Superabsorbent Polymer Hydrogels, *J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **34**, 231-207, 2021.
 24. Ullah F., Othman M.B., Javed F., Ahmad Z., and Md Akil H., Classification, Processing and Application of Hydrogels: A Review, *Mater. Sci. Eng. C*, **57**, 414-433, 2015.
 25. Jalili S., Moein H., Majnooni Heris A., and DelirHasannia R., Investigating the Effect of Salt Type and its Concentration on the Absorption Efficiency of the Superabsorbent, *Appl. Soil Res.*, **7**, 97-108, 2018.
 26. Wu L., Liu M., and Liang R. Preparation and Properties of a Double-Coated Slow-Release NPK Compound Fertilizer with Super Absorbent and Water-retention, *Bioresour. Technol.*, **2006**, 2008.
 27. Sikarwar U., Khasherao Bh.Y., and Sandhu D., A Review on Hydrogel: Classification, Preparation Techniques and Applications, School of Agriculture, *Pharma Innovation*, **11**, 1172-1179, 2022.
 28. Zhou Y., Li J., Zhang Y., Dong D., Zhang E., Ji F., Qin Z., Yang J., and Yao F., Establishment of a Physical Model for Solute Diffusion in Hydrogel: Understanding the Diffusion of Proteins in Poly(sulfobetaine methacrylate) Hydrogel, *J. Phys. Chem. B*, **121**, 800-814, 2017.
 29. Olad A., Zebhi H., Synthesis of the Salep-graft-acrylic Acid/ Montmorey Lonite Nanocomposite Hydrogel and its Water Absorption Behavior, *Iran's first applied Chemistry Seminar*, 2016.
 30. Olad A., Mirmohsani A., and Pourkhiyabi M., Preparation of Slow Release Formulations of Chemical Fertilizers and Micro-nutrients Using Polymer Hydrogels with the Aim of Improving the Release of Nutrients and Preventing Their Loss, Thesis, 2016.
 31. Ghorpade V.S., Yadav A.V., Dias R.J., Citric Acid Crosslinked β -Cyclodextrin/Carboxymethyl Cellulose Hydrogel Films for Controlled Delivery of Poorly Soluble Drugs, *Carbohydr. Polym.*, **164**, 339-348, 2017.
 32. Jazebi Z., Hojjati M., and Kasraian A., Fabrication and Investigation of Acrylamide/Acrylic Acid/bentonite Superabsorbent Nanocomposite for Agricultural Soils with Different Salinity, *Oil research*, **98**, 126-110, 2017.
 33. Natkański P., Białas A., and Kuśtrowski P., The Synthesis of Poly(acrylic acid)-Bentonite and Polyacryl-Amide-Bentonite Composites for Adsorption Applications, *Chemik*, **66**, 742-749, 2012.
 34. Erceg T., Stupar A., Cvetinovic M., Vasic V., and Ristic I., Investigation the Correlation between Chemical Structure and Swelling, Thermal and Flocculation Properties of Carboxymethylcellulose Hydrogels. 2020.
 35. Yacob N. and Hashim K., Morphological Effect on Swelling Behaviour of Hydrogel, 2014.
 36. Desai K.G.H., Park H.J., Recent Developments in

- Microencapsulation of Food Ingredients, *Drying Technol.*, **23**, 1361-1394, 2005.
37. Gholamian S., Nourani M., and Bakhshi N., Formation and Characterization of Calcium Alginate Hydrogel Beads Filled with Cumin Seeds Essential Oil, *Food Chem.*, **338**, 128143, 2021.
 38. Mirzashahi K. and Ghafarinejad S.A., Food Security with Sustainable Lands Management, *Land Management J.*, **8**, 2020.
 39. Panayiotis A., Nektarios K., Nikolopoulou A.E., and Chronopoulos I., Sod Establishment and Turf Grass Growth as Affected by Urea-Formaldehyde Resin Foam Soil Amendment, *Scientia Hort.*, **100**, 203-213, 2004.
 40. Silva J.M., Barud H.S., Meneguín A.B., Constantino V.R., and Ribeiro S.J., Inorganic-Organic Bio-Nanocomposite Films Based on Laponite and Cellulose Nanofibers (CNF), *Appl. Clay Sci.*, **168**, 428-435, 2019.
 41. Amiri F., Sabzevari A., Kabiri K., Bouhendi B., and Siahkamari M., Conversion of Lignocellulosic Bagasse Biomass into Hydrogel, *Iran. J. Polym. Sci. Technol (Persian)*, **29**, 453-465, 2016.
 42. Shabkhiz M.A., Piruzifard M.Kh., Mahdavinia G.R., Pirsas S., Evaluation of Release and Antibacterial Properties of Alginate Hydrogel Containing Beta-Cyclodextrin Nanoparticles Loaded with Thymus Daenensis Essential Oil, *Iran. J. Food Sci. Technol.*, **18**, 2021.
 43. Zamanpur S. and Dadkhah Tehrani A., Preparation of Biocompatible Supramolecular Hydrogels Based on Cellulose Nanoparticles Functionalized with Citric Acid and Amino-pyridine, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, **43**, 2024.
 44. Hosseinzadeh H. and Ahmadi A. Synthesis of Nanocomposite Hydrogels Based on Sodium Alginate for Effective Removal of Methylene Blue and Antibacterial Applications, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 187-202, 2018.
 45. Leng Yang. Materials Characterization: *Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*, John Wiley and Sons, 2009.
 46. Seifi A., Bahramian. A.R., and Sharif A., Non-Parametric Kinetic Analysis of Thermal Oxidation of Carbon Aerogels, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **30**, 163-176, 2017.
 47. Zhang B., Tao H., Wei B., Jin Z., Xu X., Tian Y., Characterization of Different Substituted Carboxymethyl Starch Microgels and Their Interactions with Lysozyme, *PLoS One*, 1-13, 2014.
 48. Khaled B. and Abdelbaki B., Rheological and Electrokinetic Properties of Carboxymethylcellulose-Water Dispersions in the Presence of Salts, *Int. J. Phys. Sci.*, **7**, 1790-1798, 2012.
 49. Patil J.S., Kamalapur M.V., Marapur S.C., and Kadam D.V., Ionotropic Gelation and Polyelectrolyte Complexation: The Novel Techniques to Design Hydrogel Particulate Sustained, Modulated Drug Delivery System: A Review, *Digest J. Nanomater. Biostruct.*, **5**, 241-248, 2010.
 50. Sultana S., Islam M.R., Dafader N.C., Haque M.E., Nagasawa N., Tamada M., Effect of Mono- and Divalent Salts on the Properties of Carboxymethyl Cellulose Hydrogel under Irradiation Technique, *Int. J. Chem. Sci.*, **10**, 627-634, 2012.
 51. Qiao C., Cao X., and Wang F., Swelling Behavior Study of Physically Crosslinked Gelatin Hydrogels, *Polym. Polym. Compos.*, **20**, 53-58, 2012.
 52. Bardajee G.R., Mizani F., Hosseini S.S., pH Sensitive Release of Doxorubicin Anticancer Drug from Gold Nanocomposite Hydrogel Based on Poly(Acrylic Acid) Grafted onto Salep Biopolymer, *J. Polym. Res.*, **24**, 48, 2017.
 53. Dilaver M. and Yurdakoc K., Fumaric Acid Cross-Linked Carboxymethyl Cellulose Poly(Vinylalcohol) Hydrogels, 2016.
 54. Naderi F. and Vashqani Farahani A., Maintaining soil moisture using water absorbing polymers (hydrogel), *J. Soil Water Sci.*, **20**, 61-69, 2006.
 55. Seyed Daraji S., Golchinand A., Ahmadi Sh., The Effect of Different Levels of a Superabsorbent Polymer (A200) Superaband Soil Salinity on Water Holding Capacity in Three Textures of Sand, Loam and Clay, *J. Water Soil*, **24**, 306-316, 2010.
 56. Nobakht Asl F. and Kordtabar M., Synthesis and Characterization of Magnetic Iron Nanocomposite Superabsorbent Hydrogels Based on Modified Xanthan Gum Using Acrylic Acid, *Sci. Res. J. Chem. Chem. Eng. Iran*, **35**, 33-38, 2016.
 57. Fujiyoshi T., Carrez O. Imizcoz M. Zornoza A., and Ramón Isasi, J. Interpenetrated Polymer Networks of Poly(β -cyclodextrin) and Polyvinylpyrrolidone with Synergistic and Selective Sorption Capacities, *Carbohydr. Polym.*, **219**, 105-112, 2019.
 58. Chorom M. and Rengasamy P., Effect of Heating on Swelling and Dispersion of Different Cationic Forms of a Smectite, *Clay. Clay Miner.*, **44**, 783-790, 1996.