آهسته رهش کود شیمیایی با استفاده از هیدروژل نانوکامپوزیت بر پایه بیوپلیمر کاراگینان

غلامرضا مهدوی‌نیا[1]، سید بهمن موسوی [2]

1-استادیار، گروه شیمی کاربردی دانشگاه مراغه، آزمایشگاه پلیمر

2- استادیار، گروه خاکشناسی دانشگاه مراغه

grmnia@maragheh.ac.ir

چکیده

هیدروژل نانوکامپوزیتی بر پایه کاراگینان با استفاده از پلیمریزاسیون محلول مونومر آکریل آمید و در حضور نانورس مونتموریلونیت (MMt) تهیه شد. نوع پراکندگی نانورس در ساختار پلیمر با استفاده از پراش اشعه ایکس بررسی گردید. پس از بررسی اثر مونتموریلونیت بر مقدار جذب آب هیدروژل نانوکامپوزیتی، از ماتریکس نانوکامپوزیت به عنوان حامل کود شیمیایی استفاده گردید. برای مطالعه رهایش کود، کود آهن سکوسترین مورد استفاده قرار گرفت و نفوذ این کود در محیط آبی با استفاده از معادله سینتیکی فیک مورد مطالعه قرار گرفت.

کلمات کلیدی: **آهسته رهش، نانوکامپوزیت، کاراگینان، هیدروژل**

مقدمه

هیدروژلها پلیمرهای آبدوست سه بعدی هستند که در مجاورت با مایعات آبی، بدون اینکه در آب حل شوند شروع به متورم شدن می‌کنند. این آب جذب شده تحت شرایط فشار از هیدروژل خارج نمی‌شود (Rudzinski WE, 2002). هیدروژلها به طور وسیع در زمینه‌های مختلف از قبیل کشاورزی، تصفیه آب، و وسائل بهداشتی مورد مطالعه و استفاده قرار گرفته‌اند (Mahdavinia GR, 2009). این هیدروژلها پس از جذب آب این توانایی را دارند که آب جذب شده را می‌توانند به مرور زمان از دست بدهند. همین خاصیت سبب شده است که در کشاورزی به عنوان موادی با قابلیت جذب آب و نگهداری آن مورد استفاده قرار گیرند. در واقع، آب جذب شده از داخل هیدروژلها به مرور زمان به خاک نفوذ کرده و باعث افزایش در زمان آبیاری میشود.

یکی از مشکلات عمده در کشاورزی، استفاده از کودهای محلول در آب بوده که در اثر آبیاری می‌توانند به وسیله آب شسته شده و به آبهای زیر زمینی نفوذ کنند که متعاقب این فرآیند، آلودگی آبهای زیرزمینی خواهد بود (Rudzinski WE, 2002). با الگو گرفتن از خاصیت آهسته پس دادن آب به وسیله هیدروژلها، در سالهای اخیر کودهای شیمیایی را به داخل این هیدروژلها بارگذاری کرده‌اند. در واقع، پس از جذب آب توسط هیدروژلهای حاوی کود شیمیایی محلول در آب، نه تنها آب به داخل خاک پس داده می‌شود، بلکه به مرور زمان قسمتی از کود به همراه آب به داخل خاک نفوذ خواهد کرد. این عمل باعث می‌شود که کود شیمیایی به طور مستقیم در معرض آب روان نبوده و در نتیجه باعث کاهش آلودگیهای آبهای زیرزمینی خواهد شد. در این کار هیدروژل نانوکامپوزیتی بر پایه کاراگینان تهیه شد و آهسته رهش کود شیمیایی سکوسترین از این ماتریکس مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روشها

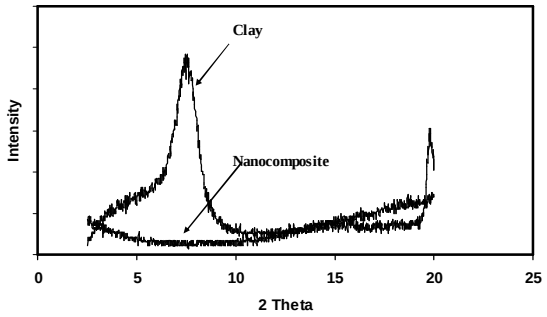
کاراگینان در آب و دمای 60 درجه سانتیگراد حل شد. سپس نانورس مونتموریلونیت به عنوان متغیر (در هر آزمایشی مقدار آن تغییر داده شد) در داخل محلول ریخته شده و به مدت 2 ساعت به هم زده شد. پس از پراکنده شدن نانورس، مونومر آکریل آمید و شبکه ساز متیلن بیس آکریل آمید در این محلول حل شد. در نهایت آغازگر پتاسیم پرسولفات اضافه شده و محلول واکنش پلیمریزاسیون به داخل لوله‌های آزمایش انتقال داده شده و اجازه داده شد به مدت 2 ساعت پلیمریزاسیون کامل شود. سپس لوله‌های آزمایش را شکانده و نانوکامپوزیت حاصل را به صورت قطعات استوانه‌ای برش دادیم و خشک کردیم. برای مطالعات XRD، قسمتی از نمونه را پودر کرده و طیفهای XRD گرفته شد. برای اندازه‌گیری جذب آب نانوکامپوزیتها، قرصهای استوانه‌ای خشک در آب قرار گرفته و پس از 48 ساعت مقدار جذب آب تعادلی (ES) از رابطه زیر به دست آمد.

$$ES = \frac{w_s - w_d}{w_d} \qquad [1]$$

که w_s و w_d به ترتیب وزن هیدروژل متورم شده در آب و هیدروژل خشک می‌باشد. برای مطالعه آهسته رهش سکوسترین، هیدروژل خشک در داخل محلول این کود متورم شده و در نتیجه این کود در هیدروژل بارگذاری شد. مقدار بارگذاری 45 درصد بود که با استفاده از جذب محلول پس از بارگذاری قابل محاسبه است. سپس نمونه‌های بازگذاری شده خشک شدند. برای مطلعه آهسته رهش سکوسترین، نمونه‌ها در داخل آب قرار گرفتند و با استفاده از اسپکتروسکوپی نوری مقدار رهایش اندازه‌گیری شد.

نتایج و بحث

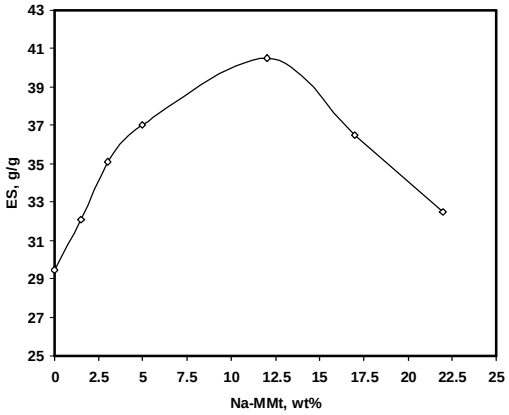
شکل 1 طیف XRD مربوط به نانورس مونموریلونیت خالص و نیز نانوکامپوزیت حاوی 5 درصد وزنی نانورس را نشان می‌دهد. در طیف مربوط به نانورس، یک پیکی در $2\theta=7.6$ ظاهر شده است که مربوط به اندازه بین صفحات d_{001} نانو رس می‌باشد. در طیف مربوط به نانوکامپوزیت حاوی 5 درصد وزنی نانورس این پیک از بین رفته است. این مشاهده بیانگر این است که نانو رس به طور همگن در فاز آلی پلیمر پراکنده شده و یا به عبارتی پلیمر پلی(آکریل آمید) به داخل لایه‌های رس وارد شده است.



شکل 1-طیف XRD نانورس خالص و نانوکامپوزیت حاوی 5 درصد وزنی نانورس

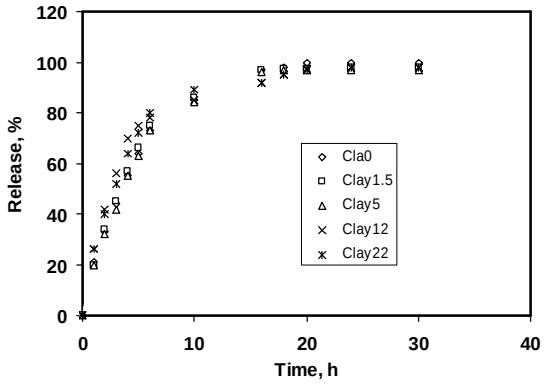
اثر مقدار نانورس بر مقدار جذب آب نانوکامپوزیت در شکل 2 نشان داده شده است. افزایش مقدار نانو رس در ترکیب نانوکامپوزیت تا مقدار 12 در صد وزنی افزایش می‌یابد. پس از 12 درصد وزنی از نانورس مقدار جذب آب کاهش پیدا می‌کند. زمانی که مقدارMMt ترکیب هیدروژل پایین است، یونیزاسیون MMt به راحتی اتفاق می افتد. سپس فشار

اسمزی داخل نانو کامپوزیت افزایش می یابد. افزایش فشار اسمزی در هیدروژل باعث افزایش جذب آب توسط هیدروژل می شود. در حقیقت یونیزاسیون MMt نه تنها باعث افزایش فشار اسمزی می شود، بلکه بر طبق معادله Flory بارهای ثابت در هیدروژل افزایش خواهد یافت. با افزایش نانورس در ترکیب نانوکامپوزیت باعث کاهش در یونیزاسیون بارهای منفی سطح MMt شده و در نتیجه جذب آب کاهش می‌یابد گزارش شده است که MMt می تواند به عنوان شبکه ساز در سیستم هیدروژل واکنش دهد. واضح است که با افزایش مقدار MMt نقطه های شبکه ساز زیاد شده و در نتیجه ظرفیت تورم پایین می آید.



شکل 2 – اثر مقدار نانورس بر مقدار جذب آب نانوکامپوزیت

شکل 3 نشان دهنده منحنی رهایش کود سکوسترین از نانوکامپوزیتهایی به درصدهای مختلف نانورس می‌باشد. اگر چنانچه 1 گرم از کود سکوسترین در آب ریخته شود، در مدت کمتر از 2 دقیقه حل خواهد شد. ولی شکل 3 نشان می‌دهد که حداقل برای رهایش همین مقدار سکوسترین از ماتریکس نانوکامپوزیت حداقل 1080 دقیقه زمان نیاز داریم. این نتیجه نشان دهنده رهایش آهسته کود از داخل هیدروژل می‌باشد.



شکل 3-منحنی رهایش کود از نانوکامپوزیتهایی با درصد مختلف از نانورس.

برای مطالعه سینتیک رهایش از معادله فیک استفاده شد.

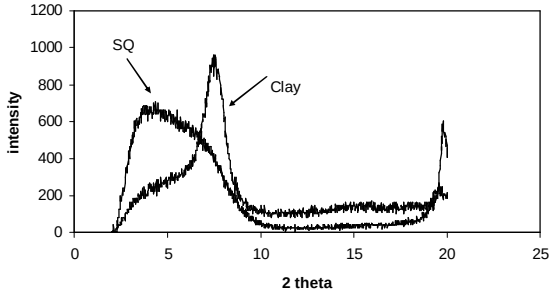
$$\frac{M_t}{M_\infty} = Kt^n \qquad [2]$$

که M_t و M_∞ به ترتیب مقدار کود نفوذ کرده از داخل ماتریکس به داخل آب در زمان t و زمان بینهایت می‌باشد. K و n به ترتیب نشان دهنده ثابت مشخصه ساختار پلیمر و مکانیسم نفوذ کود از هیدروژل به داخل محیط می‌باشد (Line CC). برای n=0.5، 0.5-1=n، و n=1 مکانیسم رهایش به ترتیب از نوع Fickian، Case II، و Anomalous خواهد بود. مقادیر n برای نانوکامپوزیتها در جدول 1 نشان داده شده است. طبق این داده‌ها، مکانیسم رهایش از نوع Case II می‌باشد.

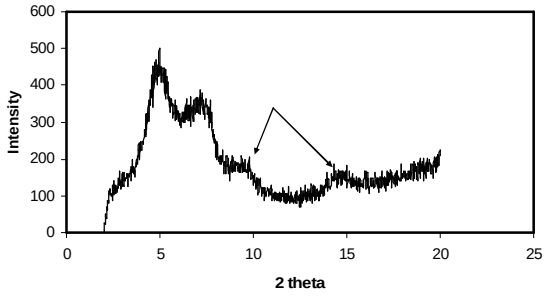
	Clay0	Clay1.5	Clay5	Clay12	Clay22
n	0.66	0.58	0.66	0.68	0.63
k	5.08	4.64	5.06	5.27	4.9

جدول 1-مقادیر n و K برای نانوکامپوزیتها

یک نتیجه جالبی از مطالعه رهایش از نانوکامپوزیتها مشاهده گردید. نمونه بدون رس تمام کود را از خود رها کرد در حالیکه نمونه‌های حاوی نانورس حداکثر 97 درصد از کود را آزاد کردند. XRD مربوط به نانورس خالص و سکوسترین و نیز مخلوط نانورس و سکوسترین مورد مطاله قرار گرفت. مشاهده گردید که در طیف XRD مربوط به مخلوط دو پیک کوچک ظاهر می‌گردد که می‌تواند مربوط به برهم کنش کود و رس باشد. شکل 4 و 5 نشان دهنده این مطلب می‌باشد.



شکل 4-طیف XRD نانورس و سکوسترین (SQ).



شکل5-طیف XRD مخلوط نانورس و سکوسترین.

منابع

Line CC, Metters AT, 2006. Hydrogels in controlled release formulation: network design and mathematical modeling. Advanced Drug Delivery Review 58:1379-1408

Mahdavinia GR, Mousavi SB, Karimi F, Marandi GB, Shahabivand S, Harati M, 2009. Release behavior of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide using novel porous polyacrylamide hydrogels. e-Polymers, No.144:1-13.

Rudzinski WE, Dave AM, Vaishnav UH, Kumbar SG, Kulkarni AR, Aminabhavi TM, 2002. Hydrogels as controlled release devices in agriculture. Designed Monomers and Polymers 5: 39-55.