بررسی تأثیر نانوکامپوزیت‌های رس-پلیمر بر رهاسازی آهسته نیتروژن از اوره در محیط کشت هیدروپونیک

[۱]ندا محمدی، [۲]حسین شریعتمداری، [۲]حسین خادمی، [۳]مهدی بازرگانی‌پور و [۴] علی امیری

۱، ۲ و ۴- به ترتیب دانشجوی دکتری، استاد، و دانشجوی کارشناسی علوم خاک، دانشگاه صنعتی اصفهان ۳- استادیار دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی اصفهان

چکیده

کامپوزیت‌هایی با نسبت‌های مختلف کیتوزان : سپیولایت (۱:۱، ۱:۲، ۱:۳) تهیه و به عنوان پوشش در اطراف گرانول‌های اوره مورد استفاده قرارگرفت. برای بررسی پیوندهای صورت گرفته بین رس و پلیمر، آنالیز FTIR انجام گردید و وجود برهمکنش بین دو جزء کامپوزیت تأیید شد. سپس برای ارزیابی الگوی رهاسازی و همچنین الگوی جذب نیتروژن از گرانول‌های پوشش‌دار در مقایسه با گرانول‌های فاقد پوشش آزمایش گلخانه‌ای در بستر شن و با گیاه ذرت انجام گردید. نتایج حاصل از آنالیز شیمیایی گیاه برای مقدار جذب نیتروژن و زه‌آب‌های حاصل از گلدان‌ها برای مقدار آبشویی نیتروژن، نشان دادند که وجود پوشش کامپوزیتی در اطراف دانه‌های کودی با کاهش نرخ رهاسازی نیتروژن نسبت به زمان، سبب افزایش کارایی مصرف نیتروژن توسط ذرت در مقایسه با کود اوره فاقد پوشش و همچنین محلول غذایی کامل شد.

واژه‌های کلیدی: نانوکامپوزیت، سپیولایت، آبشویی نیتروژن، اوره

مقدمه

بخش کشاورزی با چالش‌های جهانی گوناگونی از جمله تغییر اقلیم، توسعه‌ی شهری، مصرف بی اندازه‌ی منابع، راندمان کم و مشکلات زیست‌محیطی مانند هرزآب، تجمع آفت‌کش‌ها و کودها مواجه است. همه‌ی این چالش‌ها همراه با رشد جمعیت از حدود ۶ میلیارد به ۹ میلیارد در سال ۲۰۵۰ با افزایش تقاضا برای غذا زیاد خواهندشد. به علاوه، با در نظر گرفتن کاهش منابع نفتی جهان، مواد و محصولات کشاورزی به زودی به عنوان پایه‌ی بازرگانی و صنعت درمی‌آیند، افزایش تقاضا برای تولیدات کشاورزی زیاد می‌شود و در عین حال فرصت‌های جدیدی نیز در بخش کشاورزی بوجود خواهد آمد (Chen etal., 2011). در سال ۲۰۲۰ بیش از ۷۰٪ عملکرد دانه به کودها بستگی خواهد داشت. نیتروژن، پرکاربردترین عنصر غذایی گیاهی، به عنوان محدودکننده‌ترین عامل مؤثر بر عملکرد درنظر گرفته می‌شود. کارایی مصرف نیتروژن برای تولید عملکرد پایین است و مقدار آن در کودهای نیتروژنه با توجه به گونه‌های گیاهی، روشهای مدیریتی، خصوصیات خاک، شرایط محیطی و منبع عنصر غذایی متفاوت است. کارایی پایین مصرف نیتروژن، باعث شده‌است که نگرانی‌های جدی زیست‌محیطی، سلامت انسان، حفظ منابع و انرژی به وجود آید. رشد گیاهان و کیفیت آنها به طور عمده تابع مقدار کود و آب می‌باشد، بنابراین بهبود کارایی مصرف آب و عناصرغذایی بسیار مهم است.

باتوجه به اینکه برای رسیدن به تولید محصول با عملکرد بالا، استفاده ازکودها ضروری می‌باشد و نیتروژن عنصر غذایی ضروری برای رشد گیاه است بنابراین مقادیر زیادی از کودهای نیتروژنه سنتزی مانند اوره، نیترات آمونیوم، کود نیتروژن مایع یا کودهای کمپلکس تجاری با نسبت‌های مختلفی از نیتروژن بکار می‌روند. اوره بخاطر محتوای نیتروژن بالای آن (۴۶٪)، رایج ترین کود نیتروژنه‌ی استفاده شده درکشاورزی است که نمی‌تواند قبل از هیدرولیز شدن به راحتی توسط ذرات خاک تثبیت شود زیرا یک

مولکول آلی خنثی می‌باشد. یک روش برای غلبه بر مشکل کارایی پایین ترکیبات کودی نیتروژنه ، استفاده از ترکیبات کندرهش می‌باشد که نسبت به انواع کودهای رایج مزایایی مانند کاهش میزان تلفات کودی، ذخیره‌ی پایدار غذایی، کاهش تناوب کاربرد وکاهش اثرات منفی استفاده‌ی زیاد را به دنبال خواهد داشت (Xie etal., 2011). حلالیت بسیار زیاد نمک‌های آمونیوم، اوره و ترکیبات نیترات یا فسفات باعث می‌شود مقدار زیادی از کودها برای گیاهان غیرقابل دسترس باشند زیرا به صورت رواناب از دست رفته و باعث آلودگی نیز می‌شوند.کودهای آهسته‌رهش مواد غذایی خود را همزمان با نیاز غذایی گیاه به تدریج آزاد می‌کنند. این کودها به طور فیزیکی از پوشش گرانول‌های کودهای محلول با موادی که سرعت انحلال آنها را کاهش می‌دهد تهیه می‌شوند. استفاده از کودهای با رهاسازی کنترل‌شده عنصرغذایی را افزایش و آلودگی خاک و اثرات منفی مرتبط با کاربرد زیاد را کاهش می‌دهد. بالابردن کارایی استفاده ازکود، بهبود خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک، حفظ منابع قابل دسترس از جمله اهداف سنتز و تولید کودهای آهسته‌رهش هستند (Han etal., 2009; Liu etal., 2006; Rashidzadeh etal., 2014; Song etal., 2014). کود اوره‌ی پوشیده‌شده که زمان رهاسازی طولانی‌تر و میزان مصرف بالایی دارد، بیشترین استفاده را در کشورهای توسعه‌یافته داشته و به خاطر هزینه‌ی بالا درکشورهای درحال توسعه مقبولیت نیافته‌است، درحالیکه کشورهای درحال توسعه کود نیتروژنه بیشتری مصرف می‌کنند (Ni etal., 2013). الحاق فیزیکی گرانول‌های کودی محلول در یک پوشش مناسب و تولید کودهای پوشیده با رهش کنترل‌شده یک فناوری سبز می‌باشد که از طریق تغییر سینتیک رهاسازی نیتروژن هدرروی عنصر نیتروژن را کاهش می‌دهد (Azeem etal., 2014). مواد پوششی گوناگونی در تهیه‌ی این ترکیبات کودی بکار می‌رود، در ابتدا گوگرد و پلی‌اتیلن به عنوان مواد پوششی در تهیه‌ی کودهای کنترل‌رهش استفاده‌شدند، سپس مواد پلیمری مختلف، عوامل پوششی طبیعی، مواد سوپر جاذب چندکاره و حتی نانوکامپوزیت‌ها نیز بکار رفته‌اند. از جمله مواد پوششی پلیمری که اخیرا توجه زیادی در تحقیقات به خود جلب کرده‌اند، نانوکامپوزیت‌ها می‌باشند. کودهای پوششی گروه اصلی کودهای آهسته‌رهش هستند و رهاسازی مواد غذایی از طریق پخشیدگی از پوشش کنترل می‌شود. مواد گوناگونی برای پوشش گرانول‌های کودی استفاده می‌شوند (Xie etal., 2011).

در کودهای پوششی میزان رهاسازی و انحلال مواد محلول در آب به مواد پوششی بستگی دارد. مهمترین کانون تمرکز تحقیقات در این زمینه ویژگی‌های مواد پوششی از جمله تخریب‌پذیری آنها می‌باشد (Wu etal., 2008). نانوذرات کانیهای رسی شامل گروههای اسمکتایت، کائولینایت و رسهای فیبری در تهیه‌ی نانوکامپوزیت‌های رس-پلیمر و استفاده ازآنها به عنوان پوشش گرانول‌های کودی محلول موردتوجه محققین قرارگرفته‌است. رس مونت‌موریلونایت به همراه سدیم آلجینایت در تهیه‌ی یک کود آهسته‌رهش ماکرو استفاده‌شد، نتایج نشان‌دادند حضور مونت‌موریلونایت سبب می‌شود سیستم عناصرغذایی را با یک رفتار کنترل‌شده‌تری آزاد نماید. خصوصیات رهاسازی آهسته فرمولاسیون تهیه‌شده به دلیل دوام بالا دارای پتانسیل کاربرد مزرعه‌ای می‌باشد (Rashidzadeh etal., 2014). رس فیبری پالی‌گورسکایت در ماده‌ی زمینه‌ی پلیمرنانو برای تشکیل پوشش نانوکامپوزیت شرکت داده‌شد. ظاهر سوزنی‌شکل، سطح ویژه‌ی زیاد و ظرفیت تبادل کاتیونی متوسط پالی‌گورسکایت برای جذب و نگهداری کود مفید هستند (Wang etal., 2014). کیتوزان نیز که یک پلی ساکارید باردار مثبت است هم از طریق برهم‌کنش بین گروههای هیدروکسیل و هم ازطریق پیوندیونی می‌تواند با خنثی کردن بار الکتریکی به عنوان سیمان کریستالهای رسی را به یکدیگر متصل نموده و کامپوزیت مناسب پوششی ایجاد نماید. لذا در این تحقیق پوشش نانوکامپوزیتی سپیولایت-کیتوزان جهت ساخت گرانول‌های پوشش‌دار اوره با رهش کنترل شده مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

تهیه و مطالعه خصوصیات نانوکامپوزیت‌ها

کیتوزان با درجه‌ی دی استیلاسیون و هم‌چنین وزن مولکولی معین تهیه گردید. رس سپیولایت تهیه‌شده از معدن یزد ایران نیز به عنوان جزء معدنی نانوکامپوزیت، آسیاب و از الک ۲۰۰مش عبور داده شد. جهت تهیه نانوکامپوزیت‌ها ابتدا محلول ۲٪ وزنی پلیمر

تهیه گردید سپس سوسپانسیون ۲٪ وزنی از رس فیبری سپیولایت تحت تکان تهیه و در نسبتهای مختلف یک به یک، یک به دو و یک به سه به سوسپانسیون پلیمرآلی اضافه گردید (جدول ۱). سیستم‌ها تحت تکان یکنواخت جهت همگن‌سازی کامل قرارگرفتند و در پایان در دمای اتاق خشک و آسیاب شدند (Alcantara etal., 2014). سپس برای بررسی خصوصیات نمونه‌های تهیه شده طیف FT-IR از آنها تهیه گردید.

حدود ۵گرم از پودر نانوکامپوزیت‌های تهیه‌شده در سه نسبت مختلف (زیر مش ۱۱۰) به همراه ۵گرم از گرانول‌های کود اوره در یک استوانه گردان[1] قرار داده شدند و درحین چرخش، آب بر روی آنها اسپری گردید. به این ترتیب نانوکامپوزیت به سطح گرانول‌های کودی چسبیده و یک پوشش فشرده تشکیل شد و در نهایت، گرانول‌های کودی پوشش‌دار شده، در دمای اتاق خشک شدند.

جدول ۱. سیستم‌های تهیه‌شده با نسبت‌های مختلف رس به پلیمر

نام کامپوزیت	c1p1	c1p2	c1p3
نسبت وزنی رس	۵۰	۳۳/۵	۲۵
نسبت وزنی پلیمر	۵۰	۶۶/۵	۷۵

مقدار کل نیتروژن در نمونه کود اولیه و در نمونه‌های پوشش‌دار شده با نانوکامپوزیت‌ها با هضم نمونه و استفاده از دستگاه کلدال اندازه‌گیری شد.

پژوهش گلخانه‌ای

شن کوارتزی با قطر ذرات ۰/۴۵-۱ میلیمتر استفاده‌شد. نمونه‌های تهیه شده کاملا شسته، استریل و خشک شدند. همچنین میزان رطوبت در نقطه ظرفیت مزرعه نمونه‌های کوارتز تعیین وگیاه آزمایشی ذرت انتخاب شد.

آزمایش گلدانی در گلدان‌های یک کیلوگرمی شامل کوارتز به عنوان ماده پرکننده و گرانول‌های کودی پوشش‌دار و معمولی به عنوان منبع کودی انجام گردید. گرانول‌های کودی به منظور منبع تامین نیاز نیتروژن مورد نیازگیاه در این پژوهش استفاده شدند. مقدار کود اضافه‌شده به هرگلدان به گونه‌ای بود که تمامی نیاز گیاه به نیتروژن را تامین نماید.

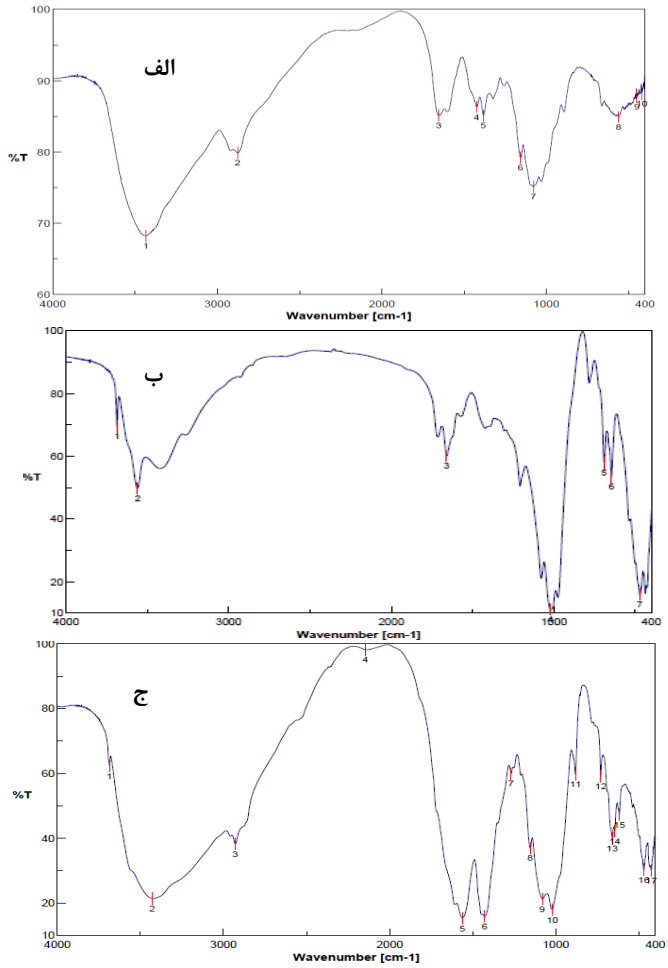
درطول مدت رشد، گیاهان هر ۳روز یکبار با محلول غذایی نیم جانسون یا آب مقطر تا حد ۷۰٪ ظرفیت زراعی آبیاری شدند. آبیاری به گونه‌ای انجام گردید که حدود ۵۰ میلی‌لیتر آبشویه از هر گلدان خارج شود. سپس حجم و مقدار غلظت نیتروژن در زه‌آب جمع‌آوری شده اندازه‌گیری شد.

جهت تهیه محلول غذایی، باتوجه به هدف مطالعه و رهاسازی نیتروژن از کودهای مورداستفاده لازم است که منابع تامین‌کننده نیتروژن در هنگام استفاده از محلول غذایی حذف شوند، البته نمونه‌ی شاهد نیز با استفاده از محلول غذایی کامل در آزمایش درنظر گرفته‌شد. پس از طی ۲ ماه، گیاهان برداشت‌شده و غلظت عناصر نیتروژن، کلسیم، منیزیم، سدیم و پتاسیم در آنها پس از هضم کل اندازه‌گیری شد. زه‌آب های هر گلدان نیز به صورت هفتگی جمع‌آوری و جهت تعیین غلظت نیتروژن آنالیز گردیدند.

نتایج و بحث

[1].Rotary drum

طیف‌های IR کیتوزان، سپیولایت و نانوکامپوزیت ۱:۱ در شکل ۱ نشان داده شده‌اند. در طیف کیتوزان،پیک در cm^{-1} ۳۴۳۴ مربوط به گروه OH و پیک cm^{-1} ۲۸۷۷ مربوط به پیوند C-H آلیفاتیک می‌باشد، همچنین پیک قوی در cm^{-1} ۱۰۷۸ مربوط به کربن ۶ حلقه بنزنی ساختار کیتوزان است.

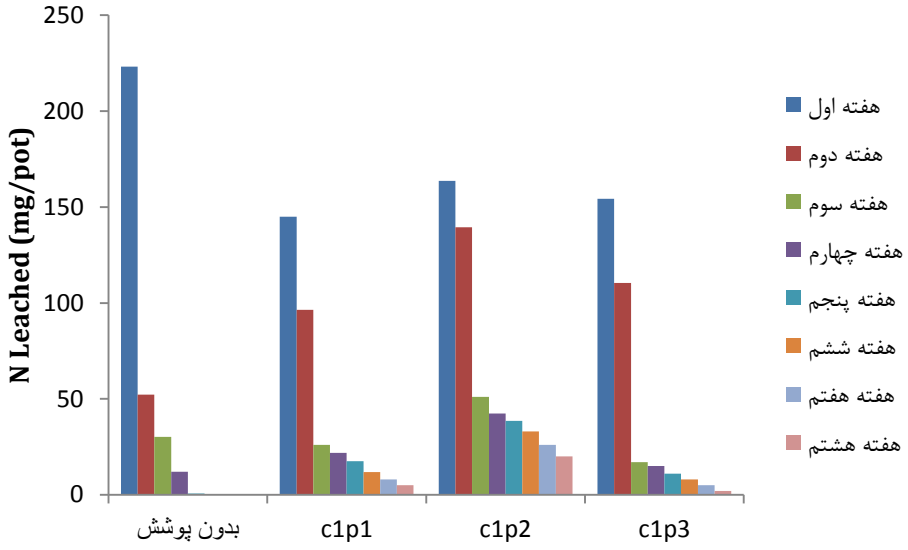


شکل۱. طیف عبوری FTIR الف) کیتوزان، ب) سپیولایت، ج) نانوکامپوزیت ۱:۱ کیتوزان : سپیولایت

یک ویژگی مشخصه در همه نانوکامپوزیت‌ها ناپدید شدن پیک cm^{-1} ۳۷۲۰ مربوط به OH گروه‌های سیلانول آزاد بر روی سطح خارجی سپیولایت است. مطالعات انجام شده چنین رفتار مشابهی را به برهم‌کنش گروه‌های سیلانول از طریق پیوند هیدروژنی با گونه‌های آب‌دوست نسبت داده‌اند (Alcantara etal., 2014).

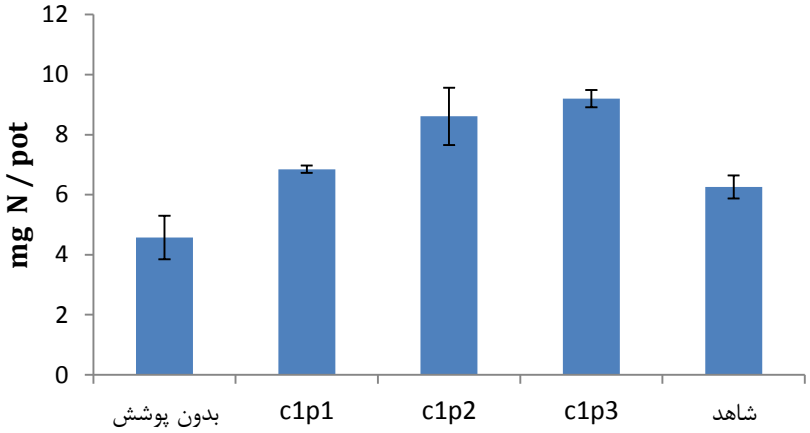
در مقابل باند مربوط به ارتعاش OH گروه Mg-OH مشخص شده در ساختار سپیولایت در cm^{-1} ۳۶۸۶ ، بدون تغییر در شدت و موقعیت در همه نانوکامپوزیت‌ها باقی مانده است که نشان می‌دهد ساختار درونی کانی رس دور از دسترس زنجیره‌های پلیمری قرار داشته‌اند. این نتایج وجود برهم‌کنش‌هایی بین پلیمر و کانی رس را تایید می‌کنند که ممکن است گروه های آمین ساختار پلیمر توانسته باشند در این برهم‌کنش‌ها حضور داشته باشند.

رهاسازی نیتروژن از گرانول‌های اوره پوشش‌دار شده با نانوکامپوزیت‌های با نسبت‌های مختلف در شکل ۲ نشان داده شده‌است. میزان نیتروژن در زه‌آب هر گلدان برحسب میلی‌گرم در گلدان نشان داده شده‌است. میزان نیتروژن رهاسازی شده در نمونه بدون



شکل ۲. رهاسازی نیتروژن از کود بدون پوشش و کودهای دارای پوشش کامپوزیتی

پوشش بعداز هفته چهارم به صفر رسید، درحالیکه در مورد سایر تیمارها تا هفته‌های هفتم و هشتم نیز نیتروژن در زه‌آب‌های خروجی تشخیص داده‌شد. این موضوع میتواند نشان‌دهنده‌ی تاثیر وجود پوشش اطراف گرانول‌ها بر رهاسازی تدریجی و مداوم نیتروژن از گرانول‌های کودی باشد.



شکل ۳. جذب نیتروژن از کود بدون پوشش و کودهای دارای پوشش کامپوزیتی

روند جذب نیتروژن از گرانول‌های بدون پوشش و پوشش‌دار اوره توسط ذرت در شکل ۳ نشان داده‌شده است. تیمار بدون پوشش نسبت به پوشش‌های نانوکامپوزیت با نسبت‌های مختلف دارای مقدار جذب کمتری بود، که با نتایج رهاسازی نیتروژن در زه‌آب‌های

گلدان‌ها تطابق داشت. در بین تیمارهای پوشش‌دار تفاوت معنی‌داری مشاهده نشد اما بین تمام تیمارهای پوشش‌دار و تیمار بدون پوشش تفاوت معنی‌داری در مقدار جذب نیتروژن وجود داشت.

در بین تیمارهای پوشش‌دار با افزایش نسبت پلیمر (کیتوزان) مقدار جذب افزایش یافت. درحالیکه با افزایش مقدار رس در کامپوزیت پوشش‌ها مقدار رهاسازی زیادتر گردید. به نظر می‌رسد با زیادتر شدن نسبت رس سپیولایت میزان منافذ نانوکامپوزیت‌ها بیشتر شده و درنتیجه سرعت و میزان رهاسازی بیشتر شده است (Ni etal., 2013; Wu etal., 2008).

منابع

Alcântara, A.-C., M. Darder, P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky. 2014. Polysaccharide–fibrous clay bionanocomposites. *Applied Clay Science*. 96 : 2–8.

Azeem, B., K. KuShaari, Z.-B. Man, A.Basit, T.-H. Thanh. 2014. Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer. *Journal of Controlled Release.* 181 : 11–21

Chen, H., R. Yada. Nanotechnologies in agriculture: New tools for sustainable development . 2011. Trends in Food Science & Technology. 22 : 585-594.

Han, X., S. Chen, X. Hu. 2009. Controlled-release fertilizer encapsulated by starch/polyvinyl alcohol coating. *Desalination* .240 : 21-26.

Liu, X., Zh.Feng, F. Zhang, Sh. Zhang, X.He. 2006. Preparation and Testing of Cementing and Coating Nano-Subnanocomposites of Slow/Controlled-Release Fertilizer. *Agricultural Sciences in China*. 5(9):700-706.

Ni, X., Y. Wu, Zh. Wu, L. Wu, G. Qiu, L. Yu. 2013. A novel slow-release urea fertiliser: Physical and chemical analysis of its structure and study of its release mechanism. *Biosystems engineering.* 115: 274-282.

Rashidzadeh, A., A.Olad. Slow-released NPK fertilizer encapsulated by NaAlg-g-poly(AA-co-AAm)/MMT superabsorbent nanocomposite. *Carbohydrate Polymers*. 114 : 269–278.

Song, Ch., Y. Guan, D. Wang, D. Zewudie, F.-M. Li. 2014. Palygorskite-coated fertilizers with a timely release of nutrients increase potato productivity in a rain-fed cropland. *Field Crops Research*. 166 : 10–17.

Wang, X., Sh. Lu, Ch. Gao, X. Xu, X. Zhang, X. Bai, M. Liu, L. Wu. 2014. Highly efficient adsorption of ammonium onto palygorskite nanocomposite and evaluation of its recovery as a multifunctional slow-release fertilizer. *Chemical Engineering Journal*. 252 : 404–414.

Wu, L., M.Liu. 2008. Preparation and properties of chitosan-coated NPK compound fertilizer with controlled-release and water-retention. *Carbohydrate Polymers*. 72 : 240–247.

Xie, L., M.Liu, B.Ni, X.Zhang, Y.Wang. 2011. Slow-release nitrogen and boron fertilizer from a functional superabsorbent formulation based on wheat straw and attapulgite. *Chemical Engineering Journal* .167 : 342–348.

Effect of clay-polymer nanocomposites on slow release of nitrogen from urea

N. Mohammadi[1], H. Shariatmadari[2], H. Khademi[2], M. Bazarganipour[3] and A. Amiri[4]
1, 2 and 4- Ph.D. student, Professor and BSc. Student of Soil Science, College of Agriculture, Isfahan University of Technology, Isfahan, Assistant professor, College of Chemistry, Isfahan University of Technology, Isfahan, Assistant professor of Chemistry, Isfahan University of Technology, Isfahan

Abstract:

Urea granules were coated with sepiolite: chitosan nanocomposites that have different ratios of clay : polymer 1:1, 1:2, 1:3 . The interactions between clay and polymer were investigated by FT-IR technique. In order to study the nitrogen release pattern and also the nitrogen uptake pattern from the coated urea granules, a greenhouse experiment was undertaken. The uptake nitrogen by plants as well as the nitrogen leached out from the pots was determined for different treatments. The results showed that the nanocomposite coatings reduced the rate of nitrogen release and increased the efficiency of nitrogen uptake.

Keywords: nanocomposite, sepiolite, leaching, urea