



## استفاده از پوشش نانوکامپوزیت‌های رس-پلیمر به منظور بهبود قابلیت دسترسی فسفر در خاک

اندا محمدی<sup>۱</sup>، احسین شریعتمداری<sup>۲</sup>، احسین خادمی<sup>۳</sup> و امهدی بازرگانی‌پور

۱ و ۲- دانشجوی دکتری و استاد علوم خاک، دانشگاه صنعتی اصفهان، ۳- استادیار شیمی دانشگاه صنعتی اصفهان

### چکیده:

نانوکامپوزیت‌هایی با نسبت‌های مختلف کیتوزان : سپیولایت (۱:۱، ۱:۲، ۱:۳) تهیه و به عنوان پوششی در اطراف گرانول‌های سوپرفسفات مورد استفاده قرار گرفت. سپس ترکیبات سنتز شده توسط تکنیک SEM خصوصیت‌یابی شدند. قابلیت آزاد شدن فسفر از گرانول‌های پوشش دار شده در مقایسه با گرانول فاقد پوشش در خاک مورد ارزیابی قرار گرفت. کودهای پوشش دار شده آزادسازی طولانی مدت تری نسبت به کود فاقد پوشش نشان دادند، به طوریکه در بین تیمارهای مختلف نسبت ۱:۱ (پلیمر: رس) و بدون پوشش به ترتیب بیشترین و کمترین مقدار رهاسازی را داشتند. افزایش نسبت رس به پلیمر در نانوکامپوزیت پوششی مقدار آزاد سازی فسفر را افزایش داد. به نظر می‌رسد حضور منیزیم در سپیولایت پوششی با اختلال در تشکیل فسفات‌های کلسیم کم محلول باعث افزایش دوره و مقدار آزاد سازی فسفر کودی شده است.

کلمات کلیدی: سپیولایت، فسفر، نانوکامپوزیت رس-پلیمر، کیتوزان

### مقدمه

تولید محصولات کشاورزی با وجود منابع محدود ناگزیر به استفاده از کودهای شیمیایی می‌باشد. کود شیمیایی یک ورودی ضروری برای گسترش پایدار تولید محصول است و نقش مهمی در امنیت غذایی دارد. حدود نیمی از کودهای بکار رفته در دسترس گیاهان قرار نمی‌گیرد. راندمان پایین مصرف کود و عناصر غذایی و رسوب سریع این ترکیبات در خاک همیشه باعث تلفات اقتصادی برای کشاورزان و آلودگی‌های دام‌گیر محیط زیست بوده و تولید نگرانی‌های بسیاری کرده است. کاربرد کودهای فسفره (به طور مثال، سوپرفسفات ساده و سوپرفسفات تریپل) در خاک، سبب تشکیل یک محلول غلیظ در محل کاربرد کود می‌شود. جریان انتقالی چنین محلولی در خاک و برهم کنش‌های آن با اجزاء خاک واکنش‌های رسوب، جذب و جانشینی را ایجاد می‌کند (Shaviv et al., 1990). در واقع آنیون‌های فسفات می‌توانند توسط اجزاء خاک جذب شوند و با ایجاد پیوند به صورت کم‌محلول دربیایند که برای گیاهان به سختی قابل دسترس خواهند شد. در خاکهای آهکی که سطح رسها معمولاً اشباع از  $Ca^{+2}$  می‌باشد، دیده شده است که  $Ca$  رس مقادیر زیادی فسفات جذب می‌کند و یونهای  $Ca^{+2}$  پلی بین رس و یون فسفات تشکیل می‌دهند.

تثبیت فسفات توسط کلسیم یا کلسیم کربنات به شکل کم‌محلول دی کلسیم فسفات و تری کلسیم فسفات در خاکهای آهکی مناطق خشک و نیمه‌خشک یک مشکل جدی در این مناطق می‌باشد، در چنین شرایطی، کاربرد کودهای فسفر با پاسخ گیاهی پایینی همراه است، زیرا فسفات در اثر فرآیند تثبیت توسط کلسیم غیرفعال می‌شود. در خاکهای اسیدی نیز آنیونهای فسفات از طریق تشکیل فسفاتهای آهن و آلومینیوم به صورت آزاد و یا در سطوح کلونیدها به شکل کم محلول درآمده و به شدت تثبیت می‌شوند. به این ترتیب تثبیت فسفر در خاکها منجر به راندمان بسیار کم کودهای فسفره و مصرف بی رویه این کودها شده است. از طرفی باتوجه به محدودیت منابع فسفر در زمین دانشمندان ضمن بیان خطر تجمع فسفر در خاکهای زراعی، مسئله کمبود این عنصر برای نسلهای آینده را نیز مطرح می‌نمایند. تثبیت فسفات را نمی‌توان به طور کامل از بین برد اما می‌توان با اضافه کردن مواد حاوی یونهای رقابت‌کننده

کاتیون‌هایی مانند Mg و آنیون‌هایی مانند سیلیکات‌ها) آن را کاهش داد (Tan, 2010). شواهدی مبنی بر وجود اثر رس‌های فیبری در ایجاد اختلال در رسوب فسفات کلسیم از طریق تولید فسفات‌منیزیم در دست می‌باشد به گونه‌ای که کانیهای سیلیکاته‌ی منیزیم مانند پالی‌گورسکایت و سپیولایت به عنوان منبع آهسته‌رهش Mg و Si می‌توانند مانع تثبیت فسفات توسط کلسیت شوند (Shariatmadari et al., 1999).

نانوذرات کانیهای رسی شامل گروه‌های اسمکتیت، کائولینایت و رس‌های فیبری در تهیه‌ی نانوکامپوزیت‌های رس-پلیمر و استفاده از آنها به عنوان پوشش گرانول‌های کودی محلول مورد توجه محققین قرار گرفته‌است. رس مونت‌موریلونایت به همراه سدیم آلجینایت در تهیه‌ی یک کود آهسته‌رهش ماکرو استفاده‌شد، نتایج نشان دادند حضور مونت‌موریلونایت سبب می‌شود سیستم عناصر غذایی را با یک رفتار کنترل‌شده تری آزاد نماید. خصوصیات رهاسازی آهسته فرمولاسیون تهیه‌شده به دلیل دوام بالا دارای پتانسیل کاربرد مزرع‌ای می‌باشد (Rashidzadeh et al., 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 et al., 2014).

نانوکامپوزیت‌ها، جامداتی حاوی دو (یا بیشتر) جزء با اندازه‌ی نانومتر هستند که در ترکیب و/یا ساختار متفاوت می‌باشند. اضافه‌شدن مقادیر اندکی نانوذرات معدنی پخش‌شده به پلیمرها می‌تواند باعث تقویت عمل پلیمرها شود و منجر به طراحی و تولید نانوکامپوزیت‌های رس-پلیمر گردد. معمولاً جزء معدنی این ترکیبات کانی‌های رسی سیلیکاته می‌باشد مانند اسمکتیت‌ها، هالوسایت لوله‌ای و به‌طور متداول تر رس‌های فیبری که در تهیه‌ی نانوکامپوزیت‌های جدید مورد توجه قرار دارند. رس‌های سوزنی سپیولایت و پالی‌گورسکایت به خاطر مورفولوژی بی نظیر و سیمای ساختاری خود دارای خصوصیات مناسبی هستند که باعث می‌شود ویژگی‌های مکانیکی مفیدی در کاربردهای متفاوت داشته‌باشند. همچنین اجتماع مطلوب آنان در تشکیل پلیمرها بخاطر برقراری پیوند هیدروژنی با گروه‌های سیلانول خارجی روی سطوح رس مورد توجه‌است. گروه‌های سیلانول به طور مستقیم برای گونه‌های مختلف قابل دسترس‌اند (Ruiz-Hitzky et al., 2014).

### مواد و روشها

#### تهیه و مطالعه خصوصیات نانوکامپوزیت‌ها

کیتوزان با درجه‌ی دی‌استیلاسیون 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 قرار گرفتند و در پایان در دمای اتاق خشک و آسیاب شدند (Alcantara et al., 2014). سپس توسط میکروسکوپ الکترونی، خصوصیات مورفولوژی نمونه‌های تهیه شده بررسی گردید.

حدود ۵ گرم از پودر نانوکامپوزیت‌های تهیه‌شده در سه نسبت مختلف (زیر مش ۱۱۰) به همراه ۵ گرم از گرانول‌های کود سوپر فسفات تریپل در یک استوانه گردان<sup>۱</sup> قرار داده شدند و در حین 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.

<sup>۱</sup>. Rotary drum

جدول ۱. سیستم‌های تهیه‌شده با نسبت‌های مختلف رس به پلیمر

نام کامپوزیت	C1P1	C1P2	C1P3
نسبت وزنی رس	۱	۱	۱
نسبت وزنی پلیمر	۱	۲	۳

مقدار کل فسفر در نمونه کود اولیه و در نمونه‌های پوشش‌دار شده با نانوکامپوزیت‌ها پس از هضم نمونه با اسیدسولفوریک توسط دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد.

### نمونه‌برداری و آماده‌سازی خاک

خاک مورد مطالعه از استان اصفهان منطقه تیران (ورودی شهرک صنعتی) تهیه شد. بعد از هواخشک شدن، کوبیده و از الک ۲ میلی‌متر گذرانده شد، سپس در آزمایشگاه مورد تجزیه‌های فیزیکوشیمیایی قرار گرفت. نتایج پاره‌ای از آنالیزها در جدول ۲ نشان داده شده است.

جدول ۲. نتایج تجزیه‌های فیزیکوشیمیایی نمونه خاک

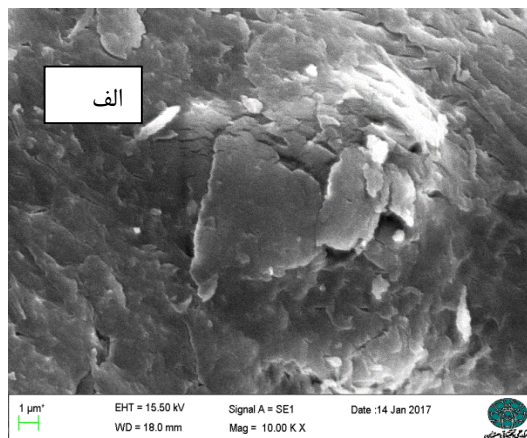
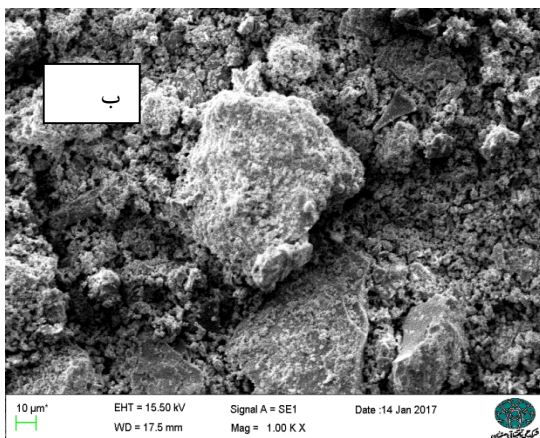
بافت	سیلت (%)	رس (%)	شن (%)	OM (%)	OC (%)	CCE (%)	CEC (cmolc/kg)	pH	EC (ds/m)
Sandy loam	۱۹/۹۰	۱۷/۷۶	۶۲/۳۳	۰/۱۹۸	۰/۱۱۵	۴۷/۵	۱۱/۷۶	۷/۹۹	۱۱/۱۲

### مطالعه رفتار رهاسازی در خاک

حدود ۱ گرم از گرانول‌های کود پوشش‌دار و بدون پوشش در کیسه‌های پلاستیکی مشبک قرار داده شدند. کیسه‌ها در ظروف پلاستیکی ۴۰۰ میلی‌لیتری حاوی ۲۰۰ گرم خاک خشک در ۵ سانتی‌متری زیر سطح قرار داده شدند. در طول آزمایش رطوبت خاک در حد ۷۰٪ ظرفیت زراعی نگه داشته‌شد و به طور دوره‌ای در صورت لزوم آب اضافه گردید. کیسه‌ها با گرانول‌های کودی پوشش‌دار و بدون پوشش بعد از دوره‌های مشخص آنکوباسیون (۱، ۳، ۵، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰ روز) از خاک خارج و در دمای اتاق برای رسیدن به وزن ثابت خشک، پودر و مورد تجزیه شیمیایی قرار گرفتند. مقدار فسفر قابل جذب در هریک از تیمارها بعد از عصاره‌گیری به روش اولسن با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری گردید.

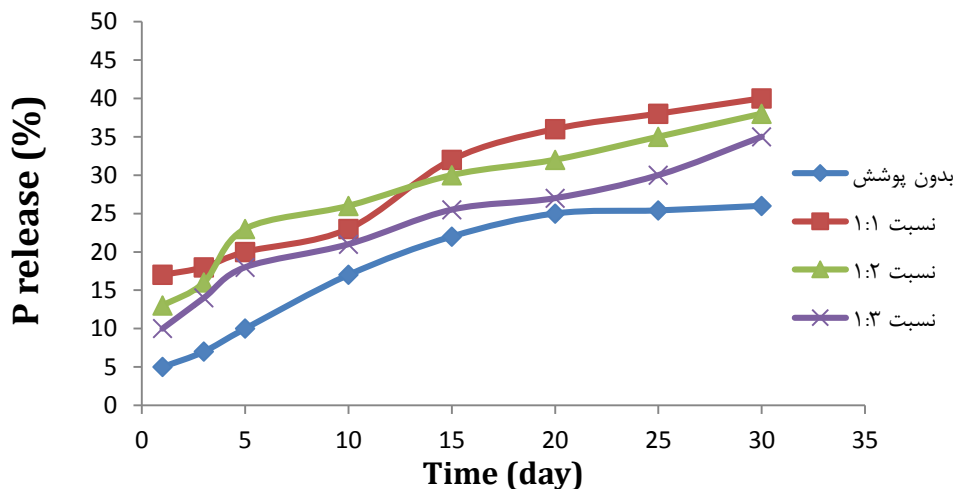
### نتایج و بحث

تصاویر SEM از مورفولوژی سطحی پلیمر کیتوزان و نانوکامپوزیت C1P2 در شکل ۱، به ترتیب الف و ب نشان داده شده است. سطح کیتوزان یک لایه یکنواخت و یکدست دارد درحالیکه سطح نانوکامپوزیت نامنظم و دارای برجستگی‌هایی می‌باشد که موجب افزایش سطح ویژه نانوکامپوزیت شده است. شکل ۱، ب نشان می‌دهد که کیتوزان و کانی سیپولایت به طور مناسبی با یکدیگر اختلاط یافته‌اند.



شکل ۱. تصویر SEM نمونه‌ی الف) پلیمر کیتوزان و ب) نانوکامپوزیت CIP2

الگوی رهاسازی فسفر در تیمارهای مختلف در شکل ۲ نشان داده شده است. درصد رهاسازی فسفر از گرانول‌های پوشیده‌شده سوپرفسفات با نانوکامپوزیت‌های با نسبت ۱:۳، ۱:۲، ۱:۱ و تیمار بدون پوشش در ۲۴ ساعت اولیه به ترتیب برابر با ۱۰، ۱۳، ۱۶ و ۵٪ بود. بعد از ۲۴ ساعت تا روز سی‌ام درصد رهاسازی فسفر افزایش یافت که در بین تیمارهای مختلف نسبت ۱:۱ و بدون پوشش به ترتیب بیشترین و کمترین مقدار رهاسازی را داشتند.



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

نتایج نشان می‌دهند که درصد تجمعی رهاسازی فسفر از تیمار بدون پوشش طی مدت ۳۰ روز، ۲۶٪ بود، و در تیمارهای دیگر این مقدار برابر با ۳۵، ۳۸، ۴۰/۵ به ترتیب برای نسبت‌های ۱:۳، ۱:۲، ۱:۱ بود. در تیمارهای ۱:۳، ۱:۲ و بدون پوشش تا حدود ۱۵ روز از شروع آزمایش مقدار رهاسازی تقریباً مشابه بود اما با گذشت زمان، در کود بدون پوشش مقدار رهاسازی روند یکنواختی یافت که می‌تواند مربوط به تولید ترکیبات کم‌محلول فسفر باشد.

در کودهای فسفره بعد از انحلال اولیه فسفر، محلول غلیظی تشکیل و به اطراف گرانول کود حرکت می‌کند، در گرانول‌های کودهای فسفره رایج معمولاً مقادیر بالایی از ناخالصی کلسیم حضور دارد که این امر سبب می‌شود به مرور زمان بعد از کاربرد کود، محلول غلیظ فسفر با کلسیم به سرعت واکنش داده و ترکیبات کم‌محلول فسفر تشکیل می‌شود که مقدار و سرعت انحلال پایینی



داشته و از دسترس گیاه خارج می شوند. به نظر می رسد پوشش نانوکامپوزیت رس سپیولایت در اطراف گرانول های کود فسفره روند صعودی انحلال و رهاسازی فسفر را حفظ کرده است که احتمالاً ممکن است ناشی از حضور سپیولایت به عنوان منبع غنی از منیزیم باشد که می تواند منجر به تشکیل فسفات های منیزیم محلول تر شود و سطح رهاسازی فسفر را بالاتر نگه دارد. این امر در تیمارهای پوشیده شده با نانوکامپوزیت های دارای نسبت های مختلف پلیمر/رس مشاهده می شود. به طوریکه با افزایش نسبت رس سپیولایت، بیشترین مقدار رهاسازی فسفر در بین تیمارها دیده می شود.

باتوجه به مشکل اصلی کودهای فسفره یعنی تثبیت و خارج شدن از دسترس زیستی فسفر، روند افزایشی رهاسازی فسفر از کودهای پوشش دار با نانوکامپوزیت ها احتمالاً می تواند نشان دهنده اثر مثبت در کاهش رسوب و غیرقابل دسترس شدن فسفر داشته باشند. کمترین مقدار فسفر رهاسازی شده بین تیمارها مربوط به تیمارهای با مقدار کیتوزان بیشتر یعنی ۱:۲ و ۱:۳ بود که در عین حال از تیمار بدون پوشش بیشتر هستند.

## منابع

- Alcântara, A.-C., M. Darder, P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky. 2014. Polysaccharide–fibrous clay bionanocomposites. *Applied Clay Science*. 96 : 2–8.
- Rashidzadeh, A., A.Olad. Slow-released NPK fertilizer encapsulated by NaAlg-g-poly(AA-co-AAm)/MMT superabsorbent nanocomposite. *Carbohydrate Polymers*. 114 : 269–278.
- Ruiz-Hitzky, E. M. Darder, F.- M. Fernandes, B. Wicklein, C.S. Alcântara, P. Aranda. 2013. Fibrous clays based bionanocomposites. *Progress in Polymer Science*. 38 : 1392– 1414.
- Shariatmadari, H., A.-R. Mermut. 1999. Magnesium- and silicon- induced phosphate desorption in smectite-, palygorskite-, and sepiolite-calcite systems. *The Soil Science Society of America Journal*. 63: 1167-1173.
- Shaviv, A., N.Shachar. 1990. A model phosphorus diffusion from a slightly soluble source and its transformations in calcareous soils. *Geoderma*. 47: 361-379.
- Tan, X. 2010. Principle of soil chemistry, 4<sup>th</sup> ed., Press CRC., New York.
- 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.

## Application of clay-polymer nanocomposite coatings to improve the availability of phosphorus in soil

Neda Mohammadi<sup>1</sup>, Hossein Shariatmadari<sup>2</sup>, Hossein Khademi<sup>2</sup>, Mehdi Bazarganipour<sup>3</sup>

1 and 2- Ph.D. student and Professor of Soil Science, College of Agriculture, Isfahan University of Technology, Isfahan, Assistant professor, 3- Assistant professor of Chemistry, College of Chemistry, Isfahan University of Technology, Isfahan, Assistant professor

## Abstract

The nanocomposites were prepared with different ratios of clay : polymer 1:1, 1:2, 1:3 and used as coating of super phosphate granules. The nanocomposites were characterized by SEM. The phosphorus release was investigated from the coated granules in soil. The results showed that nanocomposites coatings with high ratio of clay increased the rate of phosphorus release in comparison with the uncoated granules. This may be related to the presence of sepiolite as a rich source of magnesium in the clay-polymer nanocomposites, interfering with the low solubility calcium phosphates precipitation.

**Keywords:** sepiolite, clay-polymer nanocomposites, phosphorus