محور مقاله: فن آوریهای نوین در علوم خاک

استفاده از دستگاه TGA برای شناسایی و مقایسه سلولز ضایعات خرما برای ساخت کود کند رهش بر پایه سلولز

نجمه سالاری بردسیری[۱*]، مجید حجازی مهریزی [۲]، هرمزد نقوی[۳]، ربیع بهروز اشکیکی [۴] و مجید فکری[۵]
[۱] دانشجوی دکتری شیمی و حاصلخیزی خاک، دانشگاه شهید باهنر کرمان
[۲] دانشیار گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید باهنر کرمان
[۳] استادیار مرکز تحقیقات و آموزش کشاورزی و منابع طبیعی استان کرمان
[۴] دانشیار دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس
[۵] استاد دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه شهید باهنر کرمان

چکیده

کود دهی، رشد گیاهان را افزایش داده و وضعیت تغذیه‌ای گیاه را بهبود می‌بخشد، اما مصرف بی‌رویه کودها موجب افزایش نگرانی در مورد اثرات نامطلوب بر محیط زیست، خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک شده است. یکی از روش‌های موثر جهت غلبه بر مشکلات مصرف بی‌رویه کودهای شیمیایی، توسعه کودها با رهش کنترل شده می‌باشد. پلی‌مرهای زیستی از جمله مناسب‌ترین ترکیبات طبیعی جهت سنتز سیستم‌های کندرهش عناصر غذایی می‌باشند. در زمینه استفاده از ترکیبات سلولزی ضایعات خرما با کودهای رایج مطالعات زیادی در کشور برای ساخت کودهای کند رهش انجام نشده است.در این تحقیق از سلولز استخراج شده از سه نوع ضایعات خرما از قبیل خوشه ها، برگ های سبز و لیف خرما برای کند رهش کردن کودهای رایج شیمیایی استفاده شده است تا کارایی کودها افزایش یابد. سلولز این ضایعات با جوشاندن در محلول هیدروکسید سدیم و اسید استیک و نیتریک استخراج شدند. دمای حدود ۳۵۰ درجه سلسیوس در پیک های بدست آمده از دستگاه تحلیل وزن سنجی گرمایی Thermo-)TGA gravimetric Analysis) بیشینه تخریب را نشان داده است که این دما در نمودارهای هر سه نوع ضایعات خرما مشابه با پیک سلولز خالص مشاهده شد، که نشان دهنده سلولز بودن ماده استخراجی این ضایعات است. در مرحله بعد سلولز ضایعات با کودهای شیمیایی(اوره و سوپرفسفات تریپل) به نسبت ۲ به ۱ مخلوط و کودهای کند رهش مورد نظر ساخته شدند.

کلمات کلیدی: سلولز، ضایعات درخت خرما، کودهای کند رهش، دستگاه تحلیل وزن سنجی گرمایی (TGA)

مقدمه

تأمین عناصر غذایی معدنی گیاه از مهم‌ترین نیازهای مرتبط با تولیدات محصولات گیاهی می‌باشد. در سال‌های گذشته عناصر غذایی مورد نیاز گیاه بیشتر توسط حاصلخیزی طبیعی خاک و تنها درصد کمی از آن توسط مصرف کودها تأمین می‌گردیده است(Wang و همکاران، ۲۰۱۳). اما مصرف جهانی کود در ۵۰ سال اخیر رشد چشمگیری داشته است، به همین دلیل جهت افزایش ظرفیت تولید محصولات کشاورزی برای جمعیت رو به رشد جهان، نیاز به مدیریت مناسب مصرف کودهای شیمیایی است (Ni و همکاران ۲۰۱۰). در چند سال اخیر کارایی استفاده از کودهای نیتروژنه، فسفاته و پتاسه به ترتیب در حدود ۳۰-۳۵، ۱۸-۲۰ و ۳۵-۴۰ درصد برآورد شده است. این موضوع بیانگر آن است که بخش زیادی از کودهای شیمیایی هدر می روند(Guler، ۲۰۰۶).

کودهای کندرها می‌توانند راه حل مناسبی برای غلبه بر مشکلات بیان شده کودهای رایج شیمیایی باشند. کودهای کندرهش بر مبنای کاستن میزان حلالیت در آب تولید و منجر به فراهم شدن عنصر غذایی در مدت زمان طولانی‌تری گردیده و کارآیی مصرف کود را افزایش می‌دهند(Trinh و همکاران، ۲۰۱۶). از جمله مواد پوششی پلیمری که اخیراً توجه زیادی در تحقیقات به خود جلب کرده‌اند، نانوکامپوزیت‌ها می‌باشند. در میان مواد متعدد استفاده شده برای تشکیل نانوکامپوزیت‌ها، پلی‌ساکاریدهایی مانند سلولز، نشاسته و کیتوزان در مقایسه با پلیمرهای سنتزی، به دلایل اقتصادی، سازگاری زیستی، غیرسمی و زیست تخریب‌پذیر بودن کاربرد زیادی دارند (Wang و همکاران، ۲۰۱۰). سلولز پلیمری طبیعی با وزن مولکولی بالا، که در اسکلت یا ساختار محافظ گیاهان به همراه همی سلولز به عنوان ماده اسکلتی پلی ساکاریدی غیر شاخه دار دیده می‌شود و فراوان ترین ماده آلی بر روی کره

*ایمیل نویسنده مسئول: ns.64925@gmail.com

زمین است که حدود ^{11} ۱۰ تن در سال از درختان تولید می‌شود(Senna و همکاران، ۲۰۱۵). در اواسط قرن نوزدهم، دانشمندان آلمانی و انگلیسی، ایده استفاده از موادی که به سختی در آب محلول بوده و موجب آزادسازی تدریجی ماده مغذی در خاک می گردد را ارائه دادند. این اقدام نهایتا منجر به جلوگیری از اتلاف سریع مواد مغذی کودهای شیمیایی مخصوصا ترکیبات نیتروژنه گردید. رهش کنترل شده یکی از روش های بسیار مهم در تامین مقدار ماده مورد نیاز در زمان خواسته شده در زمینه های مختلف مانند کشاورزی، داروسازی و غیره می باشد. کودهای کندرهش معمولا با استفاده از روش پوشش دهی تهیه شده و از طریق ایجاد یک مانع فیزیکی، سبب کاهش سرعت انحلال کودهای محلول در آب می شوند.کیا او و همکاران (۲۰۱۶) از نشاسته ذرت، سیب زمینی و کاسیوا همراه با اتیل سلولز برای کندرها کردن اوره استفاده کردند. این دانشمندان اتیل سلولز را به عنوان پوشش داخلی و پلیمر نشاسته را به عنوان پوشش خارجی کود اوره انتخاب کردند و میزان هدرروی کود اوره را کاهش دادند (Qiao و همکاران، ۲۰۱۶). علی‌رغم وجود مطالعات زیاد در زمینه به‌کارگیری کودهای کندرهش به‌عنوان منبع تأمین کننده عناصر غذایی مورد نیاز و تأمین آب گیاهان، در کشور ما توجه چندانی به تولید چنین محصولاتی نشده است. همچنین در زمینه ترکیبات سلولزی تنها با کودهای رایج مطالعاتی انجام نشده است. ترکیبات سلولزی را می‌شود از بقایای گیاهی محصولات کشاورزی استخراج کرد. در استان کرمان، حدود ۲۴۰۰۰ هکتار کشت درخت خرما وجود دارد که مقدار ۱۴۵۲۰ تن مربوط به خوشه خرما، ۱۴۵۲۰۰ تن مربوط به برگ خرما و ۲۴۲۰ تن مربوط به لیف خرما است. در این تحقیق، ترکیبات سلولزی را از ضایعات خرما استخراج و سپس از این ترکیبات سلولزی برای کند رها کردن کود استفاده شدند. ضرورت انجام این تحقیق استفاده از سلولز ضایعات خرما استان کرمان در کند رهش کردن کودهای شیمیایی رایج است. تا کارایی کود افزایش، از مصرف بی رویه آن در کشاورزی جلوگیری و همچنین از هدر روی ضایعات کشاورزی در اطراف باغات جلوگیری شود.

مواد و روش‌ها

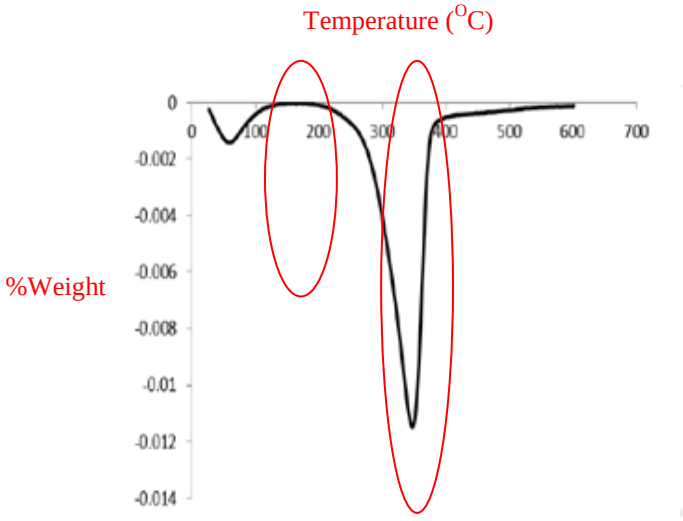
با بررسی ضایعات کشاورزی استان کرمان، ضایعات خرما از قبیل خوشه، برگ سبز و لیف خرما از مناطق بم استان کرمان جمع آوری و به آزمایشگاه مرکز تحقیقات کشاورزی کرمان آورده شدند و نمونه پودر و خشک شده آنها تهیه شد. برای استخراج سلولز وزن مشخصی از هر کدام از پودر ضایعات با محلول هیدروکسید سدیم به مدت یک ساعت و سپس در مخلوط (اسید استیک بعلاوه اسید نیتریک) به مدت ۳۰ دقیقه جوشانده شدند و سپس خمیرهای سلولزی به دست آمده تا خنثی سازی کامل با آب مقطر شست و شو داده شدند. در پایان نمونه‌ها را هوا خشک و درصد استخراج این سه نوع سلولز را با توجه به مقدار اولیه محاسبه شدند (Turbek و همکاران، ۲۰۱۱). برای شناسایی سلولز های استخراج شده این سه نوع ضایعات خرما از دستگاه تحلیل وزن سنجی گرمایی TGA استفاده شد. در مرحله بعد سلولز ضایعات با کودهای شیمیایی(اوره و سوپرفسفات تریپل) به نسبت ۲ به ۱ مخلوط و کودهای کند رهش مورد نظر ساخته شدند.

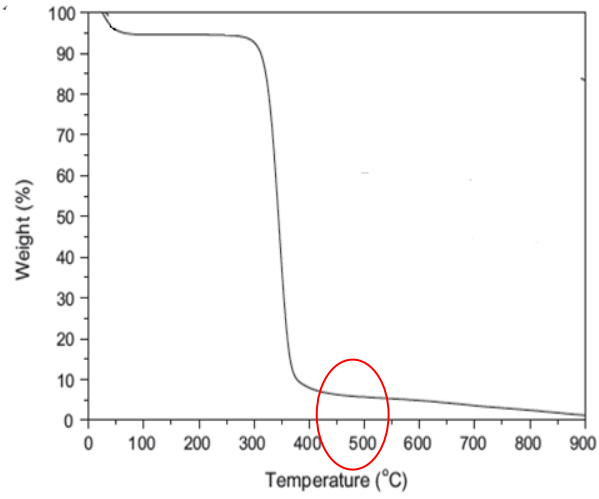
نتایج و بحث

تصاویری از سلولزهای استخراج شده از این سه نوع ضایعات از درخت خرما در شکل ۱ نشان داده شده است. مقادیر سلولز استخراج شده از خوشه خرما نسبت به برگ و لیف خرما بیشتر و رنگ سلولز استخراج شده از خوشه خرما کاملا سفید بود که این نشان دهنده خلوص بهتر سلولز این تیمار است. برای شناسایی ماده سلولز استخراج شده، از دستگاه تحلیل وزن سنجی گرمایی TGA استفاده شد. دستگاه وزن سنجی گرمایی TGA یکی از روش های نوین اندازه گیری ویژگی های مواد شیمیایی به خصوص مواد پلیمری است که تغییرات وزن ماده را به صورت تابعی از دما یا زمان در یک اتمسفر کنترل شده ثبت می‌کند. در این آزمون در یک اتمسفر کنترل شده طبق برنامه دمایی مشخص به نمونه حرارت اعمال می‌شود(Rahimi and Behruz, 2009). نمودار تحلیل گرمای تخریب نمونه‌های مورد مطالعه در شکل‌های ۳، ۴ و ۵ نشان داده شده است. در همه نمونه‌ها مشابه با نمونه سلولز خالص، کاهش وزن اولیه ای در دمای زیر ۱۰۰ درجه سلسیوس آغاز شده، که این کاهش وزن مربوط به خروج بخار ناشی از رطوبت است و کاهش وزن در دمای ۳۵۰ درجه سلسیوس هم مربوط به تخریب زنجیره‌های سلولزی و تبدیل گلوکز به دی اکسید کربن و یا ترکیبات فرار دیگر می‌باشد. چن و همکاران (۲۰۱۱) در تحقیقات خود برای جداسازی و مشخص کردن نانوسیم های سلولز از چهار الیاف سلولز گیاهی و شناسایی آنها با TGA به این نتیجه رسیدند که قله اصلی دما در مشتق TGA در حدود ۳۵۰ درجه سلسیوس بوده است(Chen و همکاران ، ۲۰۱۱). در ساخت کود

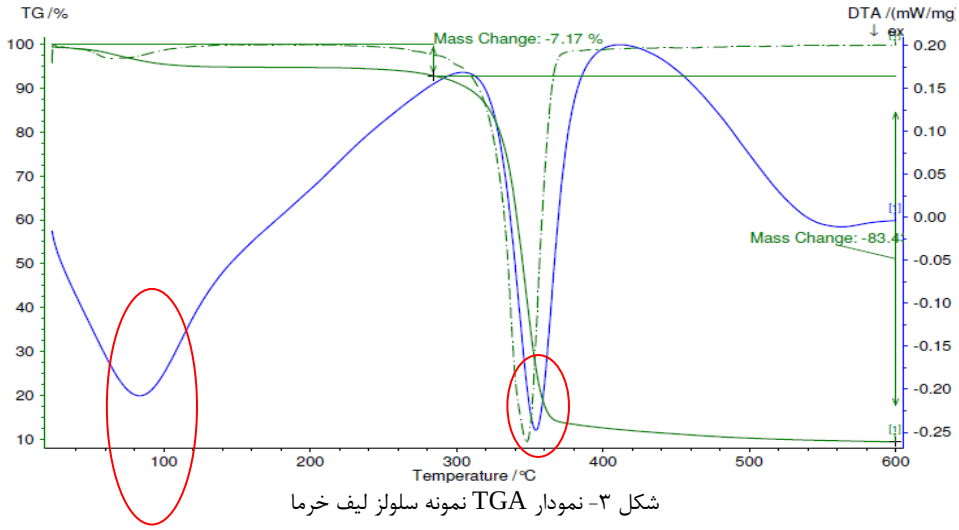
کند رهش، سلولز ضایعات مورد نظر با کودهای شیمیایی(اوره و سوپرفسفات) به نسبت ۲ به ۱ مخلوط و برای افزایش کارایی این کودها نمونه ها به شکل قرص های کوچک ساخته شدند.

شکل ۱. نمونه سلولز های استخراج شده(الف: لیف خرما، ب: خوشه خرما، ج: برگ سبز درخت خرما)

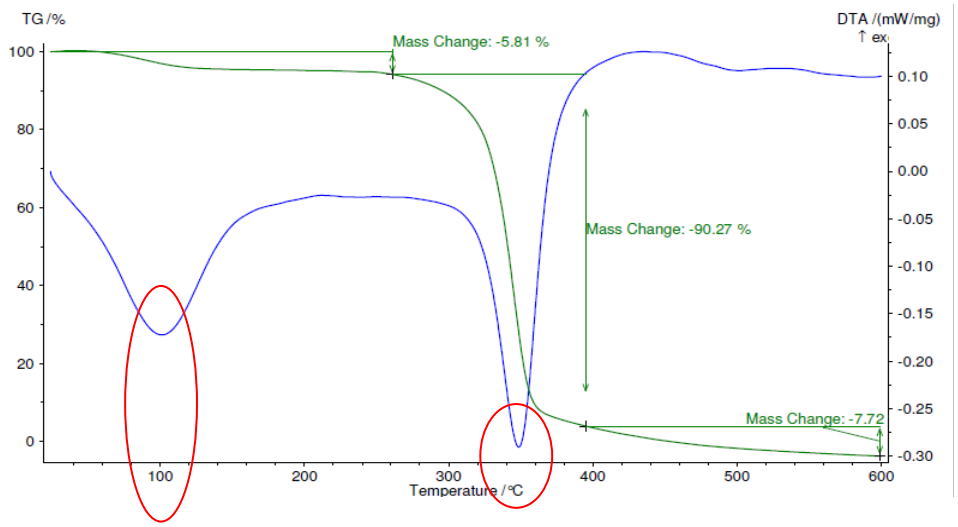




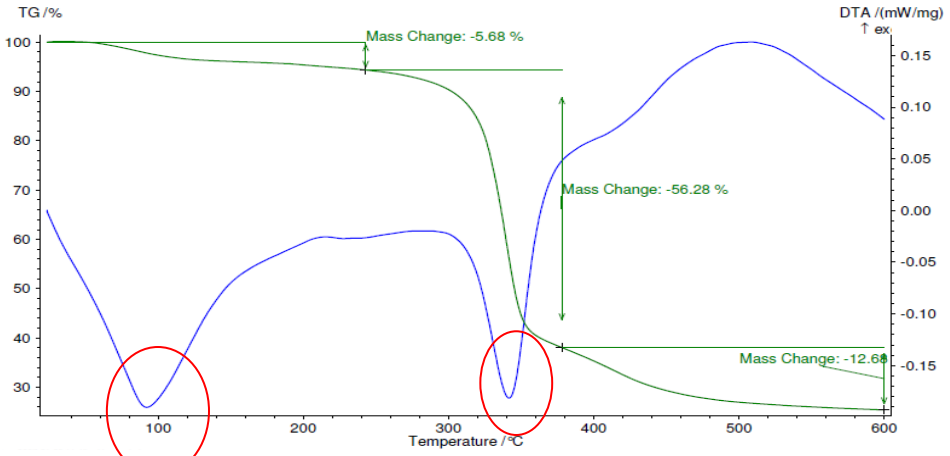
شکل ۲-نمودار پیک TGA نمونه سلولز خالص(Cheng et al , 2012)



شکل ۳- نمودار TGA نمونه سلولز لیف خرما



شکل ۴- نمودار TGA نمونه سلولز خوشه خرما



شکل ۵- نمودار TGA نمونه سلولز برگ سبز خرما

منابع:

Chen,W., Yu, H., Liu, Y., Hai, Y., Zjang, M., Chen, P., 2011. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from four plant cellulose fibers using a chemical-ultrasonic process, Cellulose 18:433-442.

Guler, S. 2006. Developments on fertilizer consumption of the world and Turkey. J. of Fac. of Agric., OMU: 21(2): 243-248.

Cheng, K., Winter, W., Stipanovic, A. 2012. A modulated-TGA approach to the kineticsof lignocellulosic biomass pyrolysis/combustion, Polym. Degrad. Stab. 97: 1606–1615.

Ni, B., M. Liu., S. Lu., L. Xie and Y. Wang. 2010. Multifunctional Slow-Release Organic-Inorganic Compound Fertilizer. *J. Agr. Food Chem*. 58: 12373-12378.

Qiao, D., Liu, H., Yu, L., Bao, X., Simon, G., Petinakis, E., and Chen, L. 2016. Preparation and characterization of slow-release fertilizerencapsulated by starch-based superabsorbent polymer Dongling. Carbohydrate Polymers 147 : 146–154.

Rahimi, M., Behruz, R. 2009.Produce of Nanocrystalline cellulose from Wheat straw, M.Sc thesis, The university of Natural Resources and Marine Sciences of Tarbiat Modarres. 70 p.

Senna, A., Janaina, M. B., Jose, S., and Vagner, R. B. 2015. Synthesis, characterization and application of hydrogel derived from cellulose acetate as a substrate for slow-release NPK fertilizer and water retention in soil. Journal of Environmental Chemical Engineering. 3: 996-1002.

Trinh, T. H., and Kushaari., K. 2016. Dynamic of Water Absorption in Controlled Release Fertilizer and its Relationship with the Release of Nutrient. Procedia Engineering. 148: 319-326.

Turbek, A.F., Snyder, F.W., Sandberg, K.R. 2011. "Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: Properties, uses and commercial potential", Applied Polymer Symposia, Vol.37, pp.815-827.

Wang, J., Wen-Zhao, L., Han-Feng, M., and Ting-Hui, D. ۲۰۱۰. Inorganic Phosphorus Fractions and Phosphorus Availability in a Calcareous Soil Receiving 21-Year Superphosphate Application. Soil Science Society of China. 20: 304-310. Wang, J., Zhou, X., and Xiao, H. 2013. Structure and properties of cellulose/poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels prepared by SIPN strategy Carbohydr. , Polym . 94 (2) :749–754doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.01.036. 23544629

,

Topic for submission: Novel Technologies in Soil Science

Using TGA device to identify and compare the cellulose of the palm wastes to make cellulose-based slow-release fertilizer

Salari Bardsiri, N[*1], Hejazi-Mehrizi, M[2], Naghavii, H[3], Eshkiki- Behrooz, R[4] , Fekri, M[5]

[1]MsPH., Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Shahid Bahonar Kerman, Iran

[2,5] Associate Prof., Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Shahid Bahonar Kerman, Iran

[3] Associate Prof., Soil and Water Research Department, Kerman Agricultural and Natural Resources Research and Education Center, AREEO, Kerman, Iran

[4] Associate Prof., Wood &Paper Science&Technology Department,Faculty of Natural Resources & Marine Science, Tarbiat Modares University, Noor, Mazandaran , Iran

Abstract

Fertilization enhances the growth of plants and improves plant nutritional status. However, the increased use of fertilizers increases the concern about the adverse effects on the environment and physical and chemical properties of the soil. One of the effective methods to overcome the problems of immethodical use of fertilizers is to develop fertilizers with a controlled release. Biopolymers are one of the most suitable natural compounds for the synthesis of slow-release systems of nutrient elements. There is no many study in our country conducted on the application of cellulosic compounds of palm wastes with conventional fertilizers to product slow-release fertilizers. In this research, the cellulose extracted from three types of Palm tree wastes, such as clusters, leaves and fibers was used to slow down the release of commonly used chemical fertilizers in order to increase the fertilizer efficiency. The cellulose of these wastes was extracted by boiling them in a solution of sodium hydroxide and acetic and nitric acids. The temperature of about 350 degrees Celsius at the peaks obtained from the TGA device showed the maximum degradation that this temperature in the charts of all three types of palm wastes was observed as similar to that of pure cellulose peak, indicating the cellulosic nature of the extractive substance of these wastes. In the next step, cellulose waste with chemical fertilizers (urea and triple superphosphate) was made from 2 to 1 mixture and slow-release fertilizers was produced.

Keywords: Cellulose, Palm waste, Slow-release fertilizer, thermal analyzer (TGA)

[*] Corresponding author, Email: ns.64925@gmail.com