



Available online: <https://ijhe.tums.ac.ir>

مقاله پژوهشی

کنترل رهاسازی کودهای پرمصرف ازت، فسفر و پتاسیم با استفاده از هیدروژل‌های مبتنی بر نانوساختار رسی سیپولایت و نشاسته

مریم فیاضی*

گروه محیط زیست، پژوهشگاه علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران

اطلاعات مقاله: چکیده

زمینه و هدف: ظهور فناوری نانو و بکارگیری مواد نانومقیاس امکان بهره‌گیری از کاربردهای بالقوه و بدیع این فناوری در عرصه‌های مختلف کشاورزی را فراهم آورده است. لذا هدف از این مطالعه، ساخت کود کندرزش برای عناصر غذایی پرمصرف مانند ازت، فسفر و پتاسیم (NPK) بوسیله هیدروژل‌های مبتنی بر نانوساختار رسی سیپولایت (Sep) و نشاسته (S) است.

روش بررسی: در این مطالعه، از روش بازدارندگی فیزیکی برای کنترل رهایش عناصر غذایی پرمصرف کود استفاده شده است. بدین منظور مقادیر مناسبی از نمک NPK در ساختار هیدروژل‌های Sep-S قرار گرفت. سپس میزان رهایش عناصر غذایی بوسیله شویش ستونی و اندازه‌گیری هدایت محلول خارج شده از ستون مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها: پروفایل شستشوی کود NPK تنها نشان می‌دهد که نمک‌ها به سرعت از انتهای ستون خارج می‌شوند و هدایت محلول انتهای ستون در شستشوی اول پس از صرف ۲۵۰ mL آب به حدود $12000 \mu\text{S}/\text{cm}$ می‌رسد. در مقابل پروفایل شستشوی کود کندرزش حاوی نمک‌های NPK نشان می‌دهد که پروفایل رهاسازی کود در ۴ مرتبه شستشو با حجم یکسان تقریباً مشابه (محدوده $1400 \mu\text{S}/\text{cm}$ تا $2300 \mu\text{S}/\text{cm}$) است. نتایج نشان می‌دهد که قرارگیری نمک کودها در داخل هیدروژل‌های پیشنهادی منجر به رهاسازی آهسته عناصر غذایی پرمصرف می‌شود.

نتیجه‌گیری: انتشار مواد مغذی از ساختار کود کندرزش مبتنی بر هیدروژل‌های Sep-S دارای تاخیر بوده که برای جلوگیری از انتشار بیش از حد عناصر غذایی، به حداقل رسیدن اثرات منفی زیست محیطی و مصرف بیش از حد کودهای شیمیایی حیاتی است. همچنین، مواد استفاده شده برای ساخت کود کندرزش دارای هزینه نسبتاً پایینی هستند.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۷/۲۵
تاریخ ویرایش: ۱۴۰۲/۱۰/۰۹
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۰/۱۳
تاریخ انتشار: ۱۴۰۲/۱۲/۱۵

واژگان کلیدی: هیدروژل، کود کندرزش، سیپولایت، عناصر مغذی خاک، نشاسته

پست الکترونیکی نویسنده مسئول:
maryam.fayazi@yahoo.com

Please cite this article as: Fayazi M. Controlling the release of high-consumption nitrogen, phosphorus and potassium fertilizers using hydrogels based on sepiolite clay nanostructure and starch. Iranian Journal of Health and Environment. 2024;16(4):653-68.

مقدمه

تأمین عناصر غذایی معدنی گیاه از مهمترین نیازهای در تولید صنعتی محصولات کشاورزی است (۱). در سال‌های گذشته عناصر غذایی مورد نیاز گیاه بیشتر توسط حاصلخیزی طبیعی خاک و تنها درصد کمی از آن بوسیله مصرف کودها تأمین می‌گردیده است (۲). در دهه‌های اخیر در جهت افزایش ظرفیت تولید محصولات کشاورزی برای جمعیت رو به رشد جهان، مصرف جهانی کودهای شیمیایی رشد بسیار چشمگیری داشته است (۳). هرچند کودهای شیمیایی به عنوان ابزاری برای حداکثر تولید در واحد سطح استفاده می‌شوند اما مصرف این کودها باید علاوه بر افزایش تولید، کیفیت محصول را نیز ارتقاء داده و ضمن آلوده نکردن محیط زیست، از تجمع مواد آلاینده و فلزات سنگین در اندام‌های مصرفی محصولات زراعی و به خطر افتادن سلامتی انسان و دام نیز جلوگیری کند (۴). یک کود مناسب دارای سه خصوصیت اصلی است: حاوی عناصر غذایی مورد نیاز در طول فصل رشد است، عناصر غذایی گیاه باید تنها با یک مرحله استفاده از کود تأمین شود و کمترین میزان خسارت را به آب، خاک، و محیط زیست اعمال کند (۵). با وجود اینکه کوددهی، منجر به افزایش رشد گیاهان می‌شود و همچنین وضعیت تغذیه‌ای گیاه را بهبود می‌بخشد اما استفاده بیش از اندازه از کودها، نگرانی‌های زیادی در مورد اثرات نامطلوب بر محیط زیست و خصوصیات شیمیایی و فیزیکی خاک ایجاد می‌کند (۶). استفاده بیش از حد و نادرست از کودهای شیمیایی موجب هدر رفتن و آبشویی کودها و همچنین آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی می‌شود و علاوه بر این کارایی استفاده از کود را کاهش داده و از نظر اقتصادی نیز خساراتی را وارد می‌سازد (۷). بنابراین، با وجود نیاز شدید به کودهای شیمیایی، بایستی استفاده بهینه و مناسب از این کودها مورد توجه قرار گیرد.

در سال‌های اخیر، مطالعات بسیاری بر روی تکنولوژی کنترل

میزان عرضه عناصر مورد نیاز گیاه در خاک و یا دیگر محیط‌های رشد انجام شده است (۸، ۹). توسعه کودهای با رهش کنترل شده، یکی از موثرترین روش‌های غلبه بر مشکلات استفاده بیش از حد از کودهای شیمیایی است (۱۰). در دهه ۹۰ میلادی، کمی بیش از ۱۰ درصد از مقدار کل مصرف کودها در جهان به کودهای با رهش کنترل شده اختصاص یافته بود. کودهای با رهش کنترل شده بر اساس کاهش میزان حلالیت در آب تولید می‌شوند و در نهایت عنصر غذایی مورد نیاز گیاه را در مدت زمان طولانی‌تری فراهم می‌کنند و بنابراین کارایی مصرف کود را افزایش می‌دهند. در واقع در کودهای با رهش کنترل شده، عناصر غذایی به تدریج و با سرعتی بسیار کندتر از کودهای مرسوم آزاد می‌شوند (۱۱). کودهای کندرهش جایگزینی بسیار خوبی برای کودهای جامد و محلول مرسوم هستند (۱۲). از آنجا که عناصر غذایی موجود در این کودها با سرعت کندتری در طول فصل رشد آزاد می‌شوند، گیاهان را قادر به استفاده از درصد بیشتری از عناصر غذایی می‌کنند. همچنین سرعت کم آزادسازی عناصر غذایی باعث جلوگیری از اتلاف عناصر در اثر آبشویی شده و در نتیجه کاهش مشکلات محیط زیستی را به دنبال دارد (۱۳). اگرچه کودهای کندرهش از کودهای شیمیایی مرسوم دارای هزینه بالاتری هستند، اما مزایای استفاده از آن‌ها نیز بسیار بالا است که استفاده از آن‌ها را توجیه می‌کند (۱۴).

از مواد مختلفی از جمله آلجینات، رزین، سلولز، کیتوسان، لیگنین، پلی سولفون، پلی اکریلونیتریل، کانی‌های رسی و... جهت سنتز کودهای کندرهش استفاده شده است (۱۱، ۱۵، ۱۶). به عنوان مثال، Hoeung و همکاران در مطالعه آزادسازی کود اوره از کامپوزیت ژئولیت و نشاسته (S) نشان دادند که کامپوزیت تولیدی قادر است تا آزادسازی اوره را کنترل کند (۱۷). همچنین Ibrahim و همکار در مطالعه‌ای آزادسازی عناصر ازت، فسفر و پتاسیم (NPK) از کودهای

به ساختار آن نفوذ کنند (۲۶).

با وجود مطالعات گسترده در زمینه ساخت و استفاده از کودهای کندرهش به عنوان منبع تامین کننده عناصر غذایی مورد نیاز گیاهان، در کشور ما توجه چندان زیادی به تولید و استفاده از چنین محصولاتی نشده است. همچنین در زمینه بکارگیری کانی Sep به همراه پلیمرهای زیستی تجزیه پذیر مانند S بمنظور تولید کودهایی با رهایش کنترل شده، تاکنون مطالعاتی صورت نگرفته است. بنابراین در مطالعه حاضر، از هیدروژل های مبتنی بر کامپوزیت Sep-S به منظور تولید کود کندرهش NPK استفاد شد. همچنین رهایش عناصر غذایی کودهای تولیدی توسط فرآیند شویس ستونی در شرایط آزمایشگاهی مورد بررسی و تحلیل قرار گرفت.

مواد و روش ها

– مواد شیمیایی

نمونه Sep با اندازه ذرات $0.075 \text{ mm} \leq$ از معدن Sep فریمان تهیه شد. نمک های سولفات آمونیوم $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ ، دی کلسیم فسفات (CaHPO_4) و کلرید پتاسیم (KCl) با خلوص بالای ۹۷ درصد و همچنین S سیبزمینی از نمونه های موجود در بازار تهیه شد.

– وسایل و تجهیزات آزمایشگاهی

به منظور بررسی مورفولوژی و آنالیز عنصری نمونه ها، از یک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل MIRA3 LM از یکس TESCAN مجهز به طیف سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS) استفاده شد. به منظور ثبت طیف تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) از طیف سنج Tensor-27 ساخت کشور آلمان استفاده شد. همچنین، برای اندازه گیری هدایت نمونه ها از هدایت سنج دیجیتالی مدل Amel Instruments 60 ساخت کشور ایتالیا با ثابت سلولی 0.767 cm^{-1} استفاده شد. قالب تفلونی با قطر $2/5 \text{ cm}$ که سوراخ هایی به قطر 8 mm در

K_2SO_4 ، NH_4SO_4 ، KNO_3 ، NHNO_3 ، KCl پوشش داده شده با موم پارافین و مخلوط موم پارافین-رزین را مورد بررسی قرار دادند (۱۸). در مطالعه ای دیگر Du و همکاران اثر ضخامت ترکیب پلی اورتان را بر آزادسازی تدریجی عناصر از کود NPK در سه محیط آب، شن اشباع از آب و شن در ظرفیت مزرعه، مورد مطالعه قرار دادند (۱۹). همچنین Mulder و همکاران از دو لیگنین به عنوان پوششی برای کود اوره استفاده کردند. نتایج این محققان نشان داد که آزادسازی نیتروژن از این کودها می تواند تحت تاثیر ضخامت پوشش و درجه آبگریزی ترکیبات مورد استفاده باشد (۲۰).

یکی از بهترین مواد مورد استفاده در فرمولاسیون های کندرهش، زئولیت ها و کانی های رسی است (۲۱، ۲۲). کانی های رسی از جمله مواد مورد استفاده به عنوان حامل عناصر غذایی هستند که به دلیل داشتن سطح باردار می توانند عناصر را در سطح خود نگهداری کرده و به رهاسازی کند عناصر کمک کنند (۲۳، ۲۴). سیپولایت (Sep) از جمله کانی های رسی مناطق خشک و نیمه خشک دنیا است که ویژگی های منحصر به فردی از قبیل مساحت سطح بالا، تخلخل و همچنین قدرت جذب بالا دارد (۲۵). فرمول ساختاری این کانی معدنی که از جمله کانی های سیلیکاتی تری اکتهدرال و آبدار است به صورت $\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ است (۲۶). هر واحد ساختمانی در این کانی معدنی از دو صفحه چهار وجهی در اطراف و یک صفحه هشت وجهی غنی از منیزیم در مرکز آن ایجاد شده است. جایگزینی سیلیسیم با یون های آلومینیوم در لایه های چهار وجهی این کانی معدنی، مکان های مطلوبی برای جذب کاتیون ها از طریق ایجاد بار منفی به وجود می آورد (۲۷). در واقع Sep یک نوع کانی رسی است که ظاهری رشته مانند دارد و از دسته سیلیکات های منیزیم آبدار محسوب می شود. این کانی معدنی توانایی جذب آب بالایی دارد و به خاطر ساختار فیبر مانند این کانی معدنی، یون های غیر آلی و آلی می توانند

گردید. مخلوط حاصل در دمای 90°C به مدت 30 min با هم زدن مداوم حرارت داده شد. در نتیجه فرآیند حرارت‌دهی، بیوپلیمر مورد استفاده پلاستیکی شده و ژلی تشکیل می‌دهد که خاصیت چسبندگی و ویسکوزیته بالایی دارد. سپس کود مورد نظر با اضافه کردن اجزای کود NPK شامل سولفات آمونیوم، هیدروژن فسفات کلسیم و کلرید پتاسیم به مخلوط بالا تهیه شد. در نهایت، مخلوط حاصل به مدت 1 h هم زده شد و به قالب مورد نظر اضافه گردید و در همان قالب به مدت 24 h در دمای اتاق خشک شد. تصویر کودهای پلت شکل بدست آمده در شکل ۱ نشان داده شده است. نسبت جرمی مواد مغذی بر اساس فرمولاسیون تجاری متداول بصورت $7(\text{N}):6(\text{P}):5(\text{K})$ در نظر گرفته شد. به عنوان مثال، یک نمونه 200 g کامپوزیت حاوی 50% درصد NPK با اضافه کردن 100 g کامپوزیت و 100 g مخلوط NPK با نسبت جرمی $7(\text{N}):6(\text{P}):5(\text{K})$ تهیه شد.

آن تعبیه شده بود (شکل ۱)، بمنظور قالب‌گیری کود کندرهش استفاده شد. ستون از جنس PVC به طول 25 cm و قطر 4 cm جهت انجام آزمایشات شویس کود مورد استفاده قرار گرفت.

آماده‌سازی کامپوزیت Sep-S

قبل از استفاده از کانی معدنی Sep، این کانی خالص‌سازی شد. برای این منظور، ابتدا 10 g از Sep به 1 L آب مقطر اضافه شد و سوسپانسیون حاصل به مدت 24 h تحت هم‌زدن شدید قرار گرفت. بعد از این مرحله، ظرف واکنش تقریباً به مدت 2 min در حالت سکون باقی ماند، سپس محلول بالایی سوسپانسیون به وسیله کاغذ صافی جداسازی گردید. در پایان نمونه Sep خالص‌سازی شده در دمای 105°C برای 24 h قرار گرفت و خشک شد (۲۸).

مقدار مشخصی از Sep خالص شده از مرحله قبل با استفاده از امواج فراصوت در 100 mL آب مقطر به مدت 10 min پراکنده شد. سپس 5 g از بیوپلیمر S به سوسپانسیون بالا اضافه

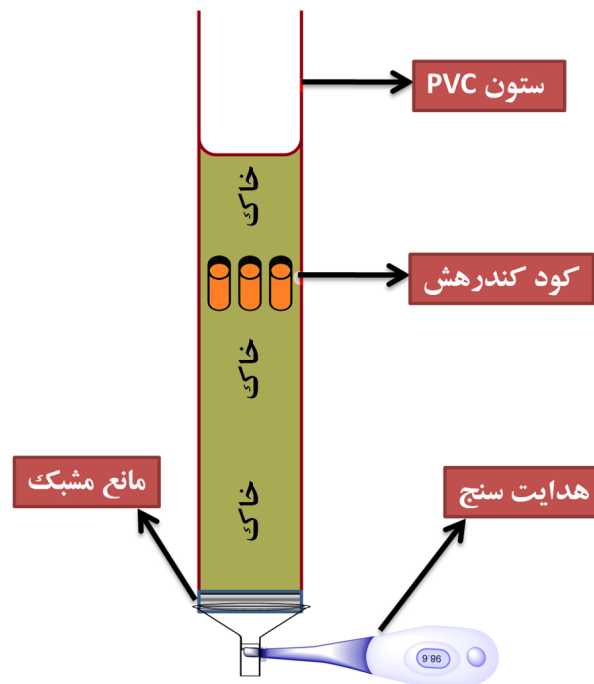


شکل ۱- تصویر قالب مورد استفاده و کود کندرهش تولید شده

محلول در آب، فیلتر و شستشو داده شد. این روش شستشو پنج بار تکرار شد، به طوری که خروجی آب دارای رسانایی ثابت کمتر از $100 \mu\text{S}/\text{cm}$ بود. برای تهیه ستون، 150 g از خاک شسته شده به یک لوله از جنس PVC با یک مانع مشبک در یک انتها اضافه شد (شکل ۲).

– روش کار آزمایشات شویش ستونی

پس از آماده‌سازی کود مورد نظر، پروفایل‌های شستشوی کودها در ستون‌های خاک مورد ارزیابی قرار گرفت. بدین منظور، ابتدا 2 kg خاک گلدان در 5 L آب دیونیزه به مدت 1 h خیسانده شد و سپس به منظور حذف املاح، مواد مغذی و سایر اجزای



شکل ۲- شماتیک قرارگیری کود در ستون خاک و اندازه‌گیری هدایت الکتریکی جریان خروجی

اندازه‌گیری شد. سپس، 50 mL آب اضافی به ستون اضافه و هدایت جریان خروجی مجدداً کنترل گردید (۲۹). این فرآیند تا زمانی که رسانایی ثابت و کمتر از اندازه‌گیری اولیه باشد، تکرار شد.

– تجزیه و تحلیل داده‌ها

در مطالعه حاضر رسم و تحلیل داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار Microsoft Excel صورت پذیرفت. از میانگین سه قرائت برای رسم داده‌های هدایت سنجی استفاده شد. نتایج تجربی در قالب نمودار در بخش یافته‌ها ارائه شدند. از آزمون F برای

خاک قرار گرفته در ستون با افزودن 100 mL آب دیونیزه شده به ستون خیس و فشرده شد. سپس، 50 mL آب به ستون اضافه و جریان خروجی به مدت 3 min جمع‌آوری شد تا رسانایی جریان خروجی قبل از اضافه شدن کود بین $80 \mu\text{S}/\text{cm}$ تا $100 \mu\text{S}/\text{cm}$ تعیین گردد. سپس کامپوزیت حاوی کود NPK، کامپوزیت فاقد کود (۰ درصد NPK) و نمک‌های NPK آزاد به ستون‌های جداگانه خاک در عمق 4 cm اضافه شدند. برای شستن NPK، 50 mL آب دیونیزه به هر لوله اضافه و رسانایی جریان خروجی پس از شستشو

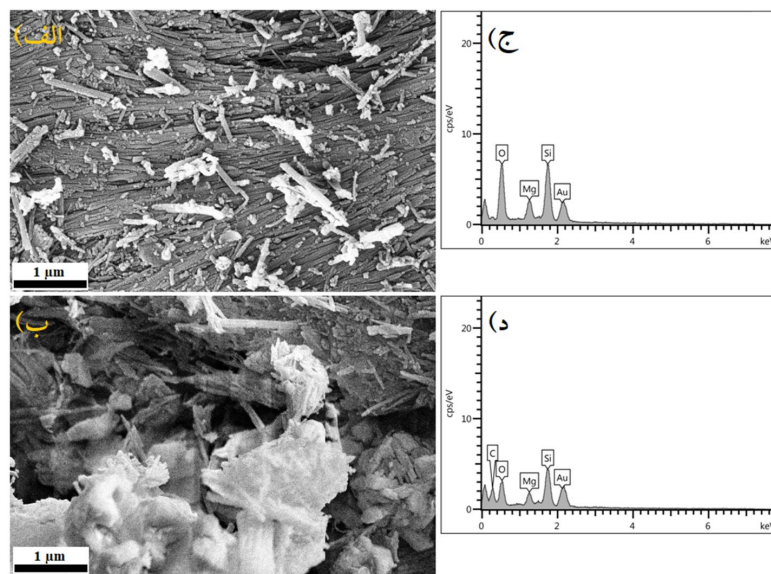
رشته‌ای و الیاف مانند را نشان می‌دهد (شکل ۳-الف). همان‌طور که در شکل ۳-ب مشاهده می‌کنید، بیوپلیمر استفاده شده در تولید کامپوزیت مورد نظر بخوبی بر روی سطح رشته‌های Sep قرار گرفته است. نتایج مربوط به آنالیز EDS نیز در شکل ۳-ج و ۳-د نشان داده شده است. حضور عنصر کربن در نمونه کامپوزیت (شکل ۳-د)، نشان‌دهنده حضور بیوپلیمر در ساختار کامپوزیت است.

مقایسه داده‌های هدایت سنجی مطالعات شویش ستونی کود کندرهش در سطح اطمینان ۹۹ درصد ($p=0/01$) استفاده شد.

یافته‌ها

– مشخصه‌یابی کامپوزیت

تصویر SEM کانی Sep و کامپوزیت Sep-S به ترتیب در شکل ۳-الف و ۳-ب ارائه شده است. تصویر Sep، نانوساختارهای



شکل ۳- تصویر SEM الف) کانی Sep و ب) کامپوزیت Sep-S. آنالیز EDS ج) کانی Sep و د) کامپوزیت Sep-S

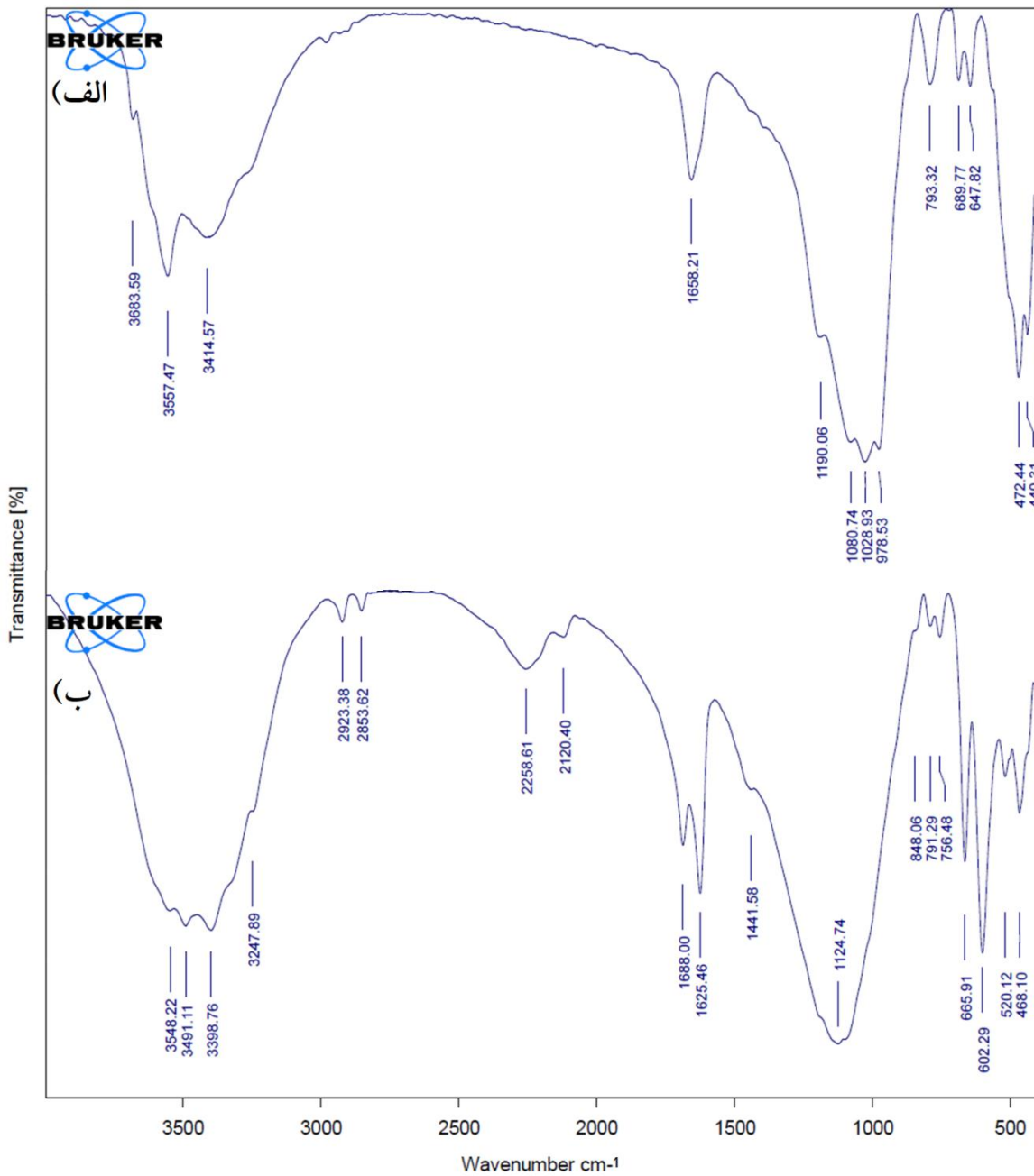
را می‌توان در محدوده 800 cm^{-1} تا 1200 cm^{-1} مشاهده کرد (۳۳، ۳۴). پیک جذبی در 647 cm^{-1} نشان‌دهنده ارتعاشات خمشی پیوند Mg-OH است. همچنین پیک جذبی در 472 cm^{-1} مربوط به پیوند Si-O-Mg است (۳۵).

طیف FT-IR کامپوزیت آماده‌سازی شده در شکل ۴-ب نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، برخی از پیک‌های نمونه Sep با پیک‌های نمونه کامپوزیت همپوشانی

طیف FT-IR کانی Sep در شکل ۴-الف نشان داده شده است. باندهای جذبی مشاهده شده در 3557 cm^{-1} ، 3414 cm^{-1} و 1658 cm^{-1} در طیف FT-IR مربوط به مولکول‌های آب موجود در کانی معدنی است (۳۰، ۳۱). حضور پیک‌های جذبی در 1080 cm^{-1} و 689 cm^{-1} دلیل بر وجود CaCO_3 است (۳۲). این دو پیک مربوط به ترکیب کلسیت در Sep طبیعی بوده و به ترتیب به ارتعاشات کششی متقارن و ارتعاشات خمشی CO_3^{2-} اختصاص داده می‌شود. پیک‌های مشخصه Si-O-Si

جذبی در 1625 cm^{-1} نشان‌دهنده ارتعاشات پیوند O-H است (۳۸). همچنین، پیک جدید مشاهده شده در 520 cm^{-1} در آنالیز مربوط به کود، مشخصه PO_4^{3-} است (۳۹).

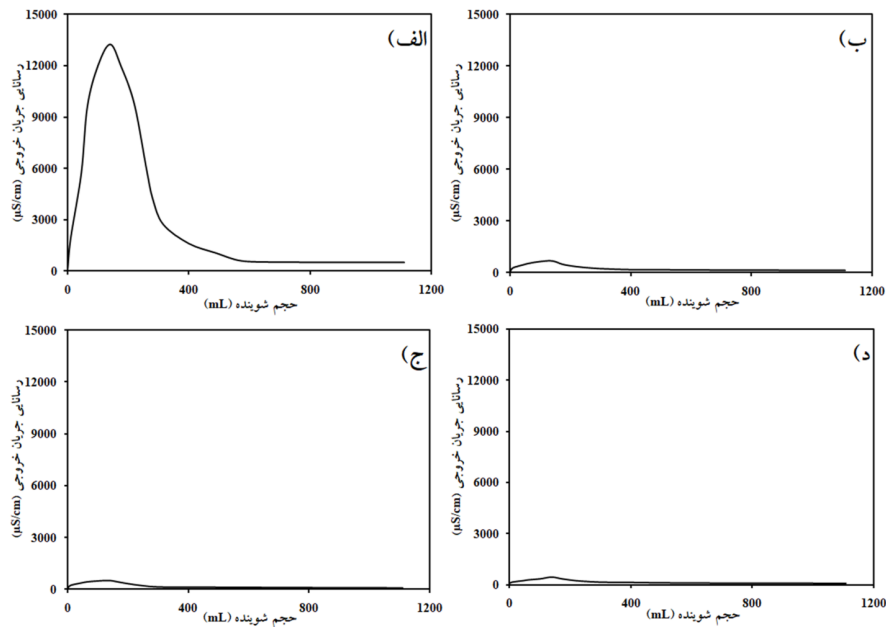
دارند. پیک‌های مشاهده شده در 2853 cm^{-1} و 2923 cm^{-1} به پیوند C-H مربوط می‌شوند. همچنین پیک مشاهده شده در 1124 cm^{-1} مربوط به پیوند C-O-C است (۳۶، ۳۷). پیک



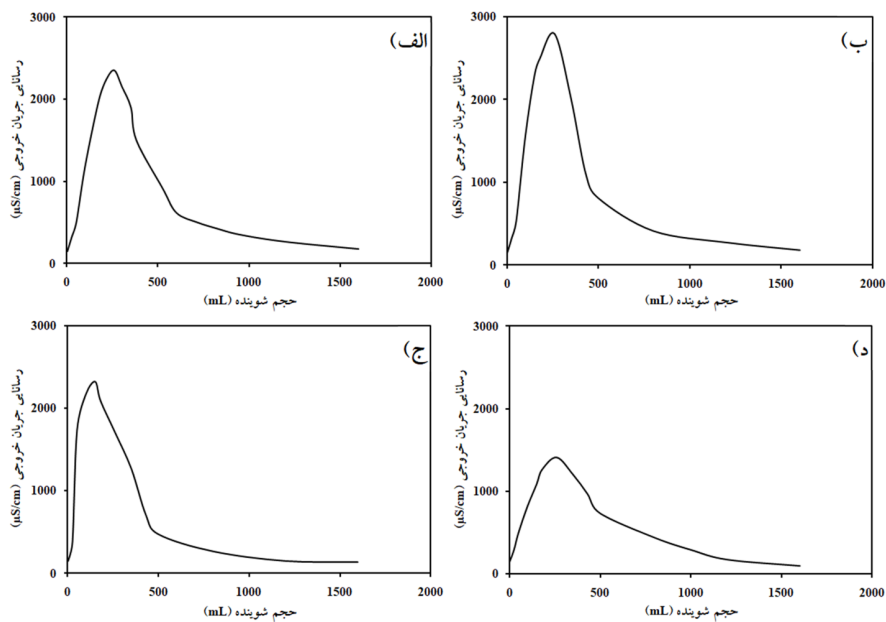
شکل ۴- الف) طیف FT-IR کانی Sep، ب) طیف FT-IR کامپوزیت Sep-S

حاوی کود NPK) و کامپوزیت فاقد کود NPK انجام شد و نتایج هدایت‌سنجی به ترتیب در شکل‌های ۵، ۶ و ۷ نشان داده شده است.

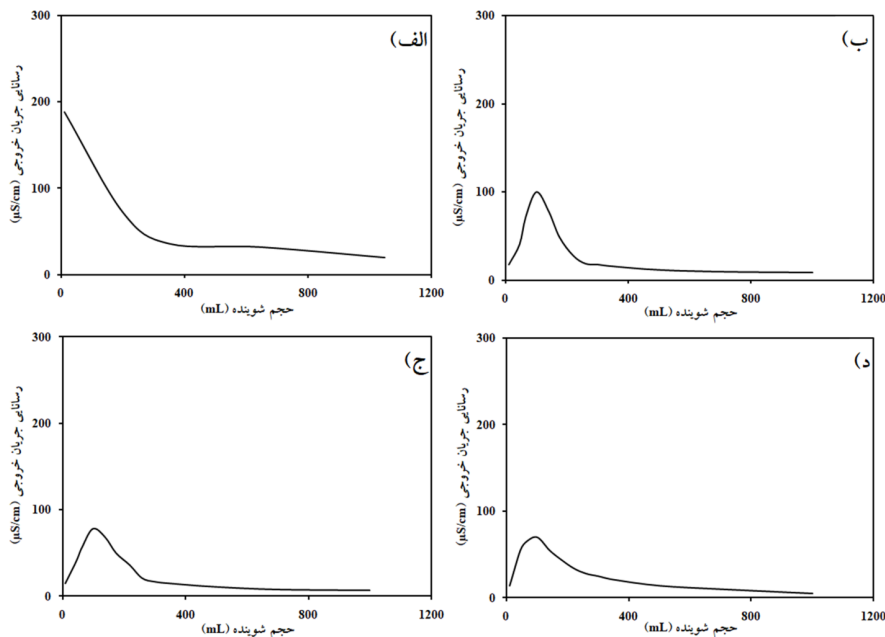
منظور بررسی عملکرد کود تولید شده، آزمایشات شویش ستونی برای نمونه‌های NPK آزاد، کودکندهش (کامپوزیت



شکل ۵- شستشوی ستون در حضور NPK آزاد (الف) در روز اول، (ب) روز پنجم، (ج) روز دهم و (د) روز پانزدهم



شکل ۶- شستشوی ستون در حضور کامپوزیت حاوی کود NPK (الف) در روز اول، (ب) روز پنجم، (ج) روز دهم و (د) روز پانزدهم



شکل ۷- شستشوی ستون در حضور کامپوزیت فاقد کود NPK در الف) در روز اول، ب) روز پنجم، ج) روز دهم و د) روز پانزدهم

بحث

– بررسی عملکرد کود کندرهش

پروفایل شستشو در روزهای ۱، ۵، ۱۰ و ۱۵ برای ستون حاوی NPK آزاد و محصور نشده (شکل ۵) نشان می‌دهد که بیشتر عناصر غذایی در طی شستشوی اول از ستون خارج می‌شوند. رسانایی بالا در اولین شستشو (حدود $12000 \mu\text{S}/\text{cm}$ پس از صرف حدود 200 mL آب) حاکی از خروج عناصر مغذی در اولین شویش است (۴۰). همچنین همان‌طور که مشاهده می‌شود شستشو در روزهای ۵، ۱۰ و ۱۵ منجر به رسانایی کم در جریان خروجی می‌شود. زیرا بیشتر NPK در اولین شستشو از انتهای ستون خاک خارج شده است. داده‌های هدایت‌سنجی فوق تایید می‌کند که کود NPK محصور نشده می‌تواند به راحتی از خاک شسته و از محیط عمل خارج شود.

در مقابل، NPK قرار گرفته در کامپوزیت Sep-S، یک رفتار کنترل شده در آزادسازی عناصر غذایی را از خود نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۶ مشخص است، پس از اولین شستشو مقدار هدایت محلول خروجی به مقدار $2300 \mu\text{S}/\text{cm}$ در قله نمودار می‌رسد. نتایج حاصل از آزمون t نشان می‌دهد که مقادیر بیشینه رسانایی در دو حالت NPK آزاد و کود کندرهش اختلاف معنی‌داری در سطح اطمینان ۹۹ درصد دارند. نتایج آماری بدست آمده عملکرد موثر کامپوزیت Sep-S در رهاسازی عناصر غذایی را نشان می‌دهد. NPK آزاد شده در اولین شستشو به احتمال زیاد از روی سطح یا نزدیک سطح کود کندرهش رهاسازی شده است (۴۱). نکته مهم دیگر این است که شستشوی ستون با حجم بالای آب منجر به انتشار NPK بیشتر و افزایش هدایت جریان خروجی از ستون شویش

شد. همانطور که در شکل ۷ دیده می‌شود، جریان خروجی در روزهای ۱، ۵، ۱۰ و ۱۵ رسانایی ناچیزی دارد. لذا، تغییرات در هدایت نمونه‌های NPK را می‌توان به انتشار نمک‌های کود نسبت داد.

ویژگی‌های کودکندر هش پیشنهادی با برخی از کودهای کندرهش قبلی (۲۹، ۴۲-۴۶) در جدول ۱ مورد مقایسه قرار گرفت. همانطور که ملاحظه می‌شود، کود کندرهش پیشنهادی بر مبنای هیدروژل دارای مزایایی نظیر روش ساخت آسان، کاهش مصرف میزان کود به دلیل رهاسازی کند عناصر غذایی، کاهش مصرف آب به دلیل ساختار هیدروژل آب دوست، بکارگیری بیوپلیمر سازگار با محیط زیست و هزینه نسبتاً پایین است. از معایب کود حاضر نیز می‌توان به خواص مکانیکی نسبتاً ضعیف کود اشاره نمود.

در شستشوی اول نشد. این رفتار نشان می‌دهد که برای حل کردن عناصر غذایی NPK و شسته شدن آنها در جریان خروجی، تاخیر زمانی لازم است. این یافته از آن جهت حائز اهمیت است که تایید می‌کند که آبیاری اضافی با آب باران، NPK بیشتری را از کامپوزیت آزاد نمی‌کند. همچنین نتایج شویس ستونی در روزهای ۵، ۱۰ و ۱۵ نیز اختلاف معنی‌داری برای مقادیر بیشینه رسانایی در دو حالت NPK آزاد و کود کندرهش در سطح اطمینان ۹۹ درصد نشان می‌دهد. این نتایج عملکرد بلند مدت مناسب هیدروژل‌های مبتنی بر نانوساختار رسی سپیولایت و نشاسته را تایید می‌کند.

به منظور تایید بیشتر نتایج بدست آمده با استفاده از کود کندرهش رسانایی جریان خروجی در یک آزمایش شستشوی مشابه در حضور کامپوزیت و بدون وجود کود NPK اندازه‌گیری

جدول ۱- مقایسه کود پیشنهادی با برخی از کودهای کندرهنش

تکنولوژی ساخت	مواد مورد استفاده	مزایا	معایب	روش بررسی کارایی کود	عناصر کود	مرجع
بارگذاری	سولفور و روغن کانولا	کاهش مصرف میزبان کود- سرعت رهاسازی مناسب-سازگار با محیط زیست	هزینه نسبتاً بالا-روش ساخت مشکل	شوش ستونی (ستون با ابعاد ۳۸ mm * ۳۰۰ mm)	NPK	(۲۹)
بارگذاری	زئولیت	ساخت آسان- کاهش مصرف میزبان کود- هزینه نسبتاً پایین- سازگار با محیط زیست	کارایی نسبتاً پایین	شوش ستونی (ع ۱۰ حاکی)	Zn	(۲۸)
سنتز شیمیایی	اوره فرم آلدهید	عملکرد بلند مدت- کاهش مصرف میزبان کود- کارایی بالا	وابستگی کارایی رهاسازی به فعالیت میکروبی خاک	استخراج با بافر (pH=۷/۵)	N	(۲۳)
بارگذاری	هیدروکسیدهای دولایه	کاهش مصرف میزبان کود- توانایی کود به عنوان جاذب برای جذب گونه‌های آلاینده آبیرونی	هزینه نسبتاً بالا- ایابودن زمان تخریب پلیمر در مقایسه با زمان کاربرد کود	شوش ستونی (حجم محفظه= ۱۷ mL)	P	(۲۴)
پوشش دهی	پاراوین مانع و پلی وینیل الکل	کنترل رهاسازی عناصر غذایی با ضخامت پوشش پلیمری- کاهش مصرف میزبان کود- سرعت رهاسازی مناسب	هزینه نسبتاً بالا- تخریب پلیمر در مقایسه با زمان کاربرد کود	شوش ستونی (حجم ستون ۲۵۰ mL)	P	(۲۵)
ساخت هیدروژل	نشاسته و تتیل بیس اکریل آمید	کاهش مصرف میزبان کود- کاهش مصرف آب	هزینه بالا- تخریب پلیمر با گذشت زمان عامل اتصالدهنده عرضی	رهاسازی در محلول ساکن	N	(۲۶)
ساخت هیدروژل	سیولایت و نشاسته	ساخت آسان- کاهش مصرف میزبان کود- کاهش مصرف آب- استفاده از بیوپلیمر سازگار با محیط زیست- هزینه نسبتاً پایین	خواص مکانیکی نسبتاً ضعیف	شوش ستونی (ستون با ابعاد ۴۰ mm * ۲۵۰ mm)	NPK	مطالعه حاضر

نتیجه‌گیری

توسعه کودهای با رهایش کنترل شده، یکی از روش‌های کارآمد بمنظور غلبه بر مشکلات مصرف بیش از اندازه کودهای شیمیایی است. در این تحقیق، برای اولین بار از بیوپلیمر S و کانی Sep که از مواد ارزان قیمت و در دسترس هستند برای تهیه هیدروژل‌هایی استفاده شد که قابلیت نگهداری و رهایش کنترل شده عناصر غذایی پر مصرف NPK را دارند. کود مورد نظر با اضافه کردن اجزای کود NPK شامل سولفات آمونیوم، هیدروژن فسفات کلسیم و کلرید پتاسیم به کامپوزیت Sep-S طبق یک روش تک مرحله‌ای با قابلیت تولید در مقیاس بالا تهیه شد. درنهایت از هیدروژل‌های تولیدی برای رهایش کنترل شده کود NPK که موارد استفاده زیادی در کشاورزی دارد، استفاده شد. برای بررسی نحوه رهاسازی عناصر کود از آزمایشات شویشی ستون خاک حاوی کود کندرهش و بررسی داده‌های هدایت سنجی محلول خروجی از ستون شویش استفاده شد. نتایج نشان داد که انتشار مواد مغذی از کود تولیدی دارای یک دوره تاخیر زمانی است که در جلوگیری از انتشار بیش از حد عناصر غذایی مورد نیاز گیاه بسیار مهم است.

از جمله محدودیت‌های کود تولید شده در کار تحقیقاتی حاضر می‌توان به خواص مکانیکی نسبتاً ضعیف آن اشاره کرد. امید است که نتایج این تحقیق بتواند توسط آزمایشات کشت گیاه در مقیاس آزمایشگاهی و باغی مورد بررسی و تایید قرار گیرد.

ملاحظات اخلاقی

نویسندگان کلیه نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده‌ها و داده‌سازی را در این مقاله رعایت کرده‌اند.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل (بخشی از) طرح تحقیقاتی با عنوان "کنترل رهاسازی کودهای ماکرو با استفاده از هیدروژل‌های مبتنی بر نانوساختار معدنی و پلیمر طبیعی" مصوب پژوهشگاه علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته کرمان در سال ۱۴۰۱ با کد ۲۷۲۶ است که با حمایت دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته کرمان اجرا شده است.

References

1. Yousefpoor Z, & Yadavi A. Effect of biological and chemical fertilizers of nitrogen and phosphorus on quantitative and qualitative yield of sunflower. *Journal of Agricultural Science and Sustainable Production*, 2014;24(1):95-112.
2. Osvalde A. Optimization of plant mineral nutrition revisited: the roles of plant requirements, nutrient interactions, and soil properties in fertilization management. *Environmental and Experimental*

Biology, 2011;9(3):1-8.

3. Penuelas J, Coello F, Sardans J. A better use of fertilizers is needed for global food security and environmental sustainability. *Agriculture & Food Security*. 2023;12(1):5.
4. Savci S. An agricultural pollutant: chemical fertilizer. *International Journal of Environmental Science and Development*. 2012;3(1):73-80
5. Chien S, Prochnow L, Cantarella aH. Recent developments of fertilizer production and use to improve nutrient efficiency and minimize

- environmental impacts. *Advances in Agronomy*. 2009;102:267-322.
6. Baweja P, Kumar S, Kumar G. Fertilizers and pesticides: Their impact on soil health and environment. *Soil Health*. 2020;59:265-85.
 7. Yahaya SM, Mahmud AA, Abdulahi M, Haruna A. Recent advances in the chemistry of nitrogen, phosphorus and potassium as fertilizers in soil: A review. *Pedosphere*. 2023;33(3):385-406.
 8. Vejan P, Khadiran T, Abdullah R, Ahmad N. Controlled release fertilizer: A review on developments, applications and potential in agriculture. *Journal of Controlled Release*. 2021;339:321-34.
 9. Fertahi S, Ilsouk M, Zeroual Y, Oukarroum A, Barakat A. Recent trends in organic coating based on biopolymers and biomass for controlled and slow release fertilizers. *Journal of Controlled Release*. 2021;330:341-61.
 10. Ni B, Liu M, Lü S, Xie L, Wang Y. Multifunctional slow-release organic– inorganic compound fertilizer. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2010;58(23):12373-78.
 11. Ramli RA. Slow release fertilizer hydrogels: a review. *Polymer Chemistry*. 2019;10(45):6073-90.
 12. Al-Rawajfeh AE, Alrbaihat MR, AlShamaileh EM. Characteristics and types of slow-and controlled-release fertilizers. *Controlled release fertilizers for sustainable agriculture: Elsevier*; 2021. p. 57-78.
 13. Shaviv A. *Advances in controlled-release fertilizers*. *Advances in Agronomy*. 2001;71:1-49.
 14. Ribeiro VJ, Andrade FV, de Souza CHE, Sa Mendonca E. Volatilization of ammonia in stabilized slow-release nitrogen fertilizer under controlled conditions. *Australian Journal of Crop Science*. 2016;10(6):793-98.
 15. Beig B, Niazi MBK, Jahan Z, Hussain A, Zia MH, Mehran MT. Coating materials for slow release of nitrogen from urea fertilizer: A review. *Journal of Plant Nutrition*. 2020;43(10):1510-33.
 16. Lu J, Cheng M, Zhao C, Li B, Peng H, Zhang Y, et al. Application of lignin in preparation of slow-release fertilizer: Current status and future perspectives. *Industrial Crops and Products*. 2022;176:114267.
 17. Hoeung P, Bindar Y, Senda SP. Development of granular urea-zeolite slow release fertilizer using inclined pan granulator. *Jurnal Teknik Kimia Indonesia*. 2018;10(2):95-101.
 18. Ibrahim AA, Jibril BY. Controlled release of paraffin wax/rosin-coated fertilizers. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2005;44(7):2288-91.
 19. Du C-w, Zhou J-m, Shaviv A. Release characteristics of nutrients from polymer-coated compound controlled release fertilizers. *Journal of Polymers and The Environment*. 2006;14:223-30.
 20. Mulder W, Gosselink R, Vingerhoeds M, Harmsen P, Eastham D. Lignin based controlled release coatings. *Industrial Crops and Products*. 2011;34(1):915-20.
 21. Lateef A, Nazir R, Jamil N, Alam S, Shah R, Khan MN, et al. Synthesis and characterization of zeolite based nano–composite: An environment friendly slow release fertilizer. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2016;232:174-83.
 22. Borges R, Prevot V, Forano C, Wypych F. Design and kinetic study of sustainable potential slow-release fertilizer obtained by mechanochemical

- activation of clay minerals and potassium monohydrogen phosphate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2017;56(3):708-16.
23. Tahmasebpour M, Sanaei L, Chaharkam M. A comparison on the effects of alginate and chitosan in the synthesis of granular zeolite adsorbents used for arsenic removal. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2023;16(3):459-80. (in Persian)
24. Rastegari M, Saeedi M, Mollahosseini A. The Effect of Humic Acid on Phenanthrene Sorption in Kaolin Clay. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2015;8(2):237-48. (in Persian)
25. Bagheri FH, Khabazzadeh H, Fayazi M. Magnetically recyclable sepiolite/iron oxide/cupric oxide nanocomposite as a novel catalyst for the synthesis of S-aryl dithiocarbamates by C-S bond formation. *Journal of The Chinese Chemical Society*. 2021;68(10):1942-53.
26. Farazmand S, Fayazi M. Single-step solvothermal synthesis of sepiolite-CoFe₂O₄ nanocomposite as a highly efficient heterogeneous catalyst for photo Fenton-like reaction. *Materials Chemistry and Physics*. 2024;312:128627.
27. Cushing BL, Kolesnichenko VL, O'connor CJ. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. *Chemical Reviews*. 2004;104(9):3893-946.
28. Eslaminejad S, Rahimi R, Fayazi M. Sepiolite-metal organic framework-iron oxide catalyst for degradation of Rhodamine B using Fenton-like process. *Journal of The Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2023;152:105181.
29. Mann M, Kruger JE, Andari F, McErlean J, Gascooke JR, Smith JA, et al. Sulfur polymer composites as controlled-release fertilisers. *Organic & Biomolecular Chemistry*. 2019;17(7):1929-36.
30. Esmailzadeh A, Afzali D, Fayazi M. Determination of lead (II) in environmental water samples by solid-phase extraction using a novel modified carbon hybridised sepiolite combined with flame atomic absorption spectrometry. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 2022;102(17):5064-76.
31. Mardiroosi A, Fakhri H, Esrafil A, Hasham Firooz M, Farzadkia M. Efficiency of photocatalytic removal of amoxicillin from aqueous solutions using the sandwich structure of nanoporous coordination polymer-metal oxide. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2023;15(4):671-90. (in Persian)
32. Fayazi M, Afzali D, Taher M, Mostafavi A, Gupta V. Removal of Safranin dye from aqueous solution using magnetic mesoporous clay: Optimization study. *Journal of Molecular Liquids*. 2015;212:675-85.
33. Fayazi M. Facile hydrothermal synthesis of magnetic sepiolite clay for removal of Pb (II) from aqueous solutions. *Analytical and Bioanalytical Chemistry Research*. 2019;6(1):125-36.
34. Nourinejad M, Arsalani N, Namazi H. Performance and isotherms investigation of nicotine adsorption in aqueous solution by Halloysite-Polythiophene nanocomposite. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2017;10(1). (in Persian)
35. Tabak A, Eren E, Afsin B, Caglar B. Determination of adsorptive properties of a Turkish Sepiolite for removal of Reactive Blue 15 anionic dye from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;161(2-3):1087-94.
36. Jagadeesan S, Govindaraju I, Mazumder N. An insight into the ultrastructural and physiochemical

- characterization of potato starch: A review. *American Journal of Potato Research*. 2020;97:464-476.
37. Razavi Mehr M, Fekri MH, Mohammadi Shad F. Synthesis of activated carbon/zinc oxide nanocomposite from rapeseed plant waste by green chemistry method, evaluation of its performance in Methylene Blue pigment removal and optimization of influencing parameters using design expert. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2021;14(2):191-204. (in Persian)
38. Finnie KS, Cassidy DJ, Bartlett JR, Woolfrey JL. IR spectroscopy of surface water and hydroxyl species on nanocrystalline TiO₂ films. *Langmuir*. 2001;17(3):816-20.
39. Oubouaza R, Marouani H, Zerraf S, Belhabra M, Ouasri A. Chemical preparations, crystal data for monophosphates and condensed phosphates associated to strontium and IR studies of their anions. *International Journal of Emerging Trends in Engineering Research*. 2020;8(9).
40. Ramírez-Rodríguez GB, Dal Sasso G, Carmona FJ, Miguel-Rojas C, Pérez-de-Luque A, Masciocchi N, et al. Engineering biomimetic calcium phosphate nanoparticles: a green synthesis of slow-release multinutrient (NPK) nanofertilizers. *ACS Applied Bio Materials*. 2020;3(3):1344-53.
41. Senna AM, do Carmo JB, da Silva JMS, Botaro VR. 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*. 2015;3(2):996-1002.
42. Yuvaraj M, Subramanian K. Development of slow release Zn fertilizer using nano-zeolite as carrier. *Journal of Plant Nutrition*. 2018;41(3):311-20.
43. Guo Y, Zhang M, Liu Z, Tian X, Zhang S, Zhao C, et al. Modeling and optimizing the synthesis of urea-formaldehyde fertilizers and analyses of factors affecting these processes. *Scientific Reports*. 2018;8(1):4504.
44. Benício LPF, Constantino VRL, Pinto FG, Vergütz L, Tronto J, da Costa LM. Layered double hydroxides: new technology in phosphate fertilizers based on nanostructured materials. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2017;5(1):399-409.
45. Sarkar A, Biswas DR, Datta SC, Roy T, Moharana PC, Biswas SS, et al. Polymer coated novel controlled release rock phosphate formulations for improving phosphorus use efficiency by wheat in an Inceptisol. *Soil and Tillage Research*. 2018;180:48-62.
46. Xiao X, Yu L, Xie F, Bao X, Liu H, Ji Z, et al. One-step method to prepare starch-based superabsorbent polymer for slow release of fertilizer. *Chemical Engineering Journal*. 2017;309:607-16.



Available online: <https://ijhe.tums.ac.ir>

Original Article



Controlling the release of high-consumption nitrogen, phosphorus and potassium fertilizers using hydrogels based on sepiolite clay nanostructure and starch

Maryam Fayazi*

Department of Environment, Institute of Science and High Technology and Environmental Sciences, Graduate University of Advanced Technology, Kerman, Iran

ARTICLE INFORMATION:

Received: 17 October 2023
Revised: 30 December 2023
Accepted: 03 January 2024
Published: 05 March 2024

Keywords: Hydrogels, Slow-release fertilizer, Sepiolite, Soil nutrients, Starch

***Corresponding Author:**
maryam.fayazi@yahoo.com

ABSTRACT

Background and Objective: The emergence of nanotechnology and the use of nanoscale materials has made it possible to take advantage of the potential and novel applications of this technology in various fields of agriculture. Therefore, this research aims to make fertilizer for high-consumption nutrients such as nitrogen, phosphorus, and potassium (NPK) by hydrogels based on the sepiolite (Sep) clay nanostructure and starch (S).

Materials and Methods: In this study, the physical inhibition method was used to control the release of high-consumption nutrient elements of fertilizer. For this purpose, appropriate amounts of NPK salt were inserted in the structure of Sep-S hydrogels. Then, the release level of nutrients was investigated by the column elution and measuring the conductivity of the outlet solution of the column.

Results: The elution profile of the NPK fertilizer shows that the salts quickly leave the end of the column so that the conductivity of the solution at the end of the column in the first washing after consumption of 250 mL of water reaches about 12000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. On the other hand, the elution profile of the slow-release fertilizer containing NPK salts shows that the release profile of the fertilizer in 4 times of washing with the same volume is almost similar (range 1400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ to 2300 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Results show that the placement of fertilizer salt inside the proposed hydrogels leads to the slow release of highly consumed nutrients.

Conclusion: The release of nutrients from the structure of slow-release fertilizer based on Sep-S hydrogels has a delay, which is vital to prevent the excessive release of nutrients, and minimize negative environmental effects and excessive consumption of chemical fertilizers. Also, the materials used to make the slow-release fertilizer have a relatively low cost.

Please cite this article as: Fayazi M. Controlling the release of high-consumption nitrogen, phosphorus and potassium fertilizers using hydrogels based on sepiolite clay nanostructure and starch. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2024;16(4):653-68.

