

الگوی آزادسازی نیترات و پتاسیم بارگذاری شده در مواد زمینه مختلف بر پایه زئولیت و پلیمرهای زیستی به عنوان سیستم‌های مدل کودی کندرهش

مهديه حيدري^۱، مهران شيرواني* و فاطمه مسعودي

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۱۲/۱۱؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۵/۱۱)

چکیده

تأمین عناصر غذایی معدنی گیاه از مهم‌ترین نیازهای مرتبط با تولید محصولات گیاهی است. از روش‌های مؤثر برای غلبه بر مشکلات مصرف بی‌رویه کودهای شیمیایی، توسعه کودهایی با رهش کنترل شده است. پلی‌مرهای زیستی از جمله مناسب‌ترین ترکیبات طبیعی برای سنتز سیستم‌های کندرهش عناصر غذایی هستند. در این پژوهش پلی‌مرهای زیستی آلجینات، صمغ و ترکیب کاه گندم و صمغ در نسبت‌های وزنی ۱:۲، ۱:۴، ۱:۸ با رس زئولیت مخلوط و برای کندرهش کردن نیترات و پتاسیم استفاده شد. میزان آزادسازی نیترات و پتاسیم از سیستم‌های کندرهش پس از سنتز در زمان‌های ۱، ۳، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ روز اندازه‌گیری شد. درصد آزادسازی نیترات و پتاسیم از سیستم‌های مختلف نشان داد که بیش‌ترین آزادسازی در ۲۴ ساعت ابتدای آزمایش رخ می‌دهد. بیش‌ترین درصد آزادسازی پتاسیم از سیستم‌های تهیه شده بر پایه ترکیب کاه با صمغ و زئولیت و کم‌ترین درصد آزادسازی از سیستم دارای نسبت ۱:۸ صمغ:زئولیت مشاهده شد. نتایج آزادسازی نیترات و پتاسیم از سیستم‌های سنتز شده نشان داد سیستم صمغ:زئولیت در کندرهش کردن عناصر مؤثرتر از سایر ترکیبات بود. به‌طور کلی سیستم کندرهش بر پایه صمغ:زئولیت مناسب‌ترین ترکیب برای تهیه کودهای کندرهش نیترات و پتاسیم بودند.

واژه‌های کلیدی: آلجینات، صمغ، کاه گندم، کود کندرهش

مقدمه

شیمیایی منجر به هدروری و آبشویی عناصر و آلودگی آب‌های زیرزمینی و سطحی شده و همچنین از نظر اقتصادی لطمات جبران‌ناپذیری را وارد خواهد ساخت. بنابراین، برای افزایش ظرفیت تولید محصولات کشاورزی برای جمعیت رو به رشد جهان و جلوگیری از آلودگی محیط زیست، مدیریت مناسب مصرف کودهای شیمیایی باید مد نظر قرار گیرد. بهبود بخشیدن کارایی استفاده از کودها از نظر اقتصادی نیز بسیار مطلوب است (۲۱). به همین دلیل در سال‌های اخیر توجه زیادی بر فناوری

تأمین عناصر غذایی معدنی گیاه از مهم‌ترین نیازهای مرتبط با تولید محصولات گیاهی است (۹). در سال‌های دور عناصر غذایی مورد نیاز گیاه بیش‌تر توسط حاصل‌خیزی طبیعی خاک و کاربرد کودهای آلی تأمین می‌شده، اما مصرف جهانی کودهای شیمیایی در ۵۰ سال اخیر رشد چشم‌گیری داشته است (۱۳). هرچند رشد گیاهان بدون تأمین عناصر غذایی ضروری امکان‌پذیر نیست، مصرف نادرست و بیش از حد کودهای

۱- گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان

* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: shirvani@iut.ac.ir

گوگردی می‌تواند از کارایی آن در کنترل رهش نیتروژن بکاهد (۹). پلیمرهای طبیعی و مصنوعی از پوشش‌های جدید مورد استفاده در تولید کودهای کندرهش هستند. عابدی و همکاران (۱) از سه ترکیب اتیل سلولز، گلیسرین مونو استئارات و کومپریتول ۸۸۸ برای کندرهش کردن کود آهن استفاده کرده و نتیجه گرفتند با استفاده از این ترکیبات مقدار و سرعت آزادسازی آهن در محلول کاهش یافته و افزایش درصد این ترکیبات منجر به آزادسازی کم‌تر آهن می‌شود. دای و همکاران (۷) اثر مقدار پوشش صمغ و دمای محیط را بر آزادسازی نیتروژن از کود اوره بررسی کردند. نتایج آن‌ها نشان داد با کاهش ضخامت پوشش و افزایش دما، مقدار آزادسازی اوره بیشتر می‌شود. در پژوهشی، برای بهبود استفاده از کود و منابع آب به‌طور هم‌زمان، یک کود مرکب (نیتروژن، فسفر و پتاسیم) پوشش داده شده با کیتوزان تهیه و نشان داده شد که می‌تواند کود مناسبی در مناطق خشک با پتانسیل فراهمی عناصر غذایی و آب در اطراف ریشه گیاه باشد (۲۴).

آلجینات یک پلیمر زیستی است که توانایی جذب آب زیادی داشته و به دلیل تشکیل حالت ژله‌ای می‌تواند مانند یک کپسول عناصر غذایی را در خود نگه داشته و به کندی آزاد کند. این ماده به دلیل تجزیه‌پذیر بودن می‌تواند به‌عنوان یک ماده دوست‌دار محیط زیست تلقی شود (۱۵). باجپای و همکاران (۴) از مخلوط آلجینات و کربوکسی متیل سلولز به‌عنوان حامل نترات پتاسیم استفاده کرده و نشان دادند این ترکیب توانایی بسیار خوبی برای تولید کود کندرهش دارد. صمغ نیز یک پلیمر آب‌گریز است که از درختان استخراج می‌شود و به دلیل کم‌خطر بودن از نظر ایجاد آلودگی در خاک می‌تواند به‌عنوان یکی دیگر از این مواد حامل یا پوشش‌دهنده در سیستم‌های کندرهش استفاده شود (۱۱ و ۱۴). ابراهیم و جبریل (۱۱) با مقایسه دو کود کندرهش تهیه شده با استفاده از واکس پارافین و مخلوط واکس پارافین-صمغ نشان دادند که افزودن صمغ به‌عنوان پوشش می‌تواند کارایی سیستم کندرهش را بدون هدرروی ناشی از آزادسازی زیاد عنصر غذایی ارتقا بخشد.

کنترل میزان عرضه عناصر مورد نیاز گیاه در خاک و یا دیگر محیط‌های کشت متمرکز شده است. یکی از روش‌های کارآمد برای مصرف مؤثر کودهای شیمیایی، توسعه کودهایی با رهش کنترل شده است (۱۹).

کودهای کندرهش با کاستن میزان حلالیت عناصر در آب، منجر به فراهم شدن عنصر غذایی در مدت زمان طولانی‌تری شده و کارایی مصرف کود را افزایش می‌دهند. سرعت کم آزادسازی باعث جلوگیری از اتلاف عناصر در اثر آبشویی شده و مشکل سمیت عناصر و سوختگی گیاه را کاهش می‌دهد. کودهای کندرهش ممکن است گران‌تر از انواع محلول باشند، اما سودمندی آن‌ها بیشتر از هزینه‌های آن‌هاست (۶ و ۲۵). با این وجود، استفاده از کودهای کندرهش بسیار محدود است.

اولین بررسی در زمینه استفاده از کودهای کندرهش در سال ۱۹۶۲ صورت گرفت و تاکنون نیز پژوهش‌های مختلفی در زمینه تولید و استفاده از این نوع کودها برای تأمین عناصر غذایی مورد نیاز گیاهان صورت گرفته است. مواد مختلفی در ساخت کودهای کندرهش استفاده شده که از آن جمله می‌توان به گوگرد عنصری (۲۰)، پلیمرهای سنتزی (۲، ۸ و ۱۵)، صمغ (۱۴)، کیتوزان (۲۴)، اتیل سلولز (۱۸) و آلجینات (۴) اشاره کرد. مواد مورد استفاده در تولید کودهای کندرهش باید دارای ویژگی‌های منحصر به فردی از جمله ارزان بودن، تجزیه‌پذیری زیستی، عدم ایجاد خطرهای زیست‌محیطی و آثار سوء بر گیاهان باشند (۲۱). کود کندرهش اوره با پوشش گوگردی^۱ (SCU) به‌علت سرعت کم آزاد شدن نیتروژن و اثر اسیدزایی سولفور در محل جای‌گذاری آن یکی از معمول‌ترین کودهای کندرهش مورد استفاده در دنیا است. سرعت آزادسازی نیتروژن از ذرات SCU مستقیماً تحت تأثیر ضخامت و تخریب میکروبی پوشش گوگردی اوره است، بنابراین زیاد بودن ضخامت پوشش و یا نبود فعالیت میکروبی مناسب در خاک ممکن است موجب کاهش قابل توجه سرعت آزاد شدن نیتروژن از این کود شود. از طرف دیگر، معیوب بودن و عدم یکنواختی ضخامت پوشش

1. Sulfur-coated urea

باوجود پژوهش‌های زیاد در زمینه به‌کارگیری کودهای کندریش به‌عنوان منبع تأمین‌کننده عناصر غذایی مورد نیاز گیاهان، در کشور ما توجه چندانی به تولید چنین کودهایی نشده است. همچنین، در زمینه به‌کارگیری پلی‌مرهای زیستی آب‌دوست و آب‌گریز تجزیه‌پذیر در تولید سیستم‌های کندریش کودی پژوهش‌هایی انجام نشده است. بنابراین، این پژوهش با هدف بررسی امکان‌سنجی استفاده از پلیمرهای آلجینات و صمغ به همراه رس زئولیت به‌عنوان حامل نیترات پتاسیم و بررسی الگوی آزادسازی پتاسیم و نیترات از سیستم‌های کندریش تولید شده انجام گرفت.

مواد و روش‌ها

مواد مورد استفاده

رس زئولیت مورد استفاده به‌عنوان حامل از معدن افتر در استان سمنان تهیه شده و پس از خرد شدن از الک ۲۷۰ مش عبور داده شد. پلیمرهای زیستی آلجینات (نمک سدیم) و صمغ کاج به‌عنوان ماده زمینه و نیترات پتاسیم (مرک) نیز به‌عنوان تأمین‌کننده یون‌های NO_3^- و K^+ در سیستم کندریش استفاده شد.

تهیه سیستم‌های کندریش با استفاده از سدیم آلجینات

به‌منظور تهیه این سیستم، جرم ماده زمینه (ترکیب سدیم آلجینات و رس زئولیت) معادل ۲۰ گرم ثابت قرار داده شد و نسبت‌های وزنی ۱:۲، ۱:۴، ۱:۸ و ۱:۱۶ سدیم آلجینات:زئولیت طبق جدول (۱) تهیه شدند. برای تهیه هر کدام از سیستم‌های کندریش بر اساس نسبت مورد نظر، مقادیر مناسب رس زئولیت به محلول‌های سدیم آلجینات ۲ درصد افزوده شد. در همه نسبت‌ها، مقدار ۱۰ گرم نیترات پتاسیم به مخلوط رس و آلجینات افزوده شده و سوسپانسیون حاصل پس از همگن شدن به محلول ۵ درصد کلرید کلسیم افزوده شد. در اثر برهم‌کنش بین آنیون‌های کربوکسیلات واحدهای گلوکونات آلجینات و یون‌های کلسیم دانه‌های کندریش مورد نظر تشکیل شدند.

کانی‌های رسی نیز از جمله مواد استفاده شده به‌عنوان حامل یا پوشش عناصر غذایی در سیستم‌های کندریش هستند. نی و همکاران (۱۹) از رس آتاپولگایت به‌عنوان ماده زمینه، سدیم آلجینات به‌عنوان پوشش داخلی و ترکیبی از پلیمر سوپر جاذب سدیم آلجینات-پلی‌اکریلیک اسید-هومیک اسید به‌عنوان پوشش خارجی استفاده کرده و کارایی این سیستم را در کنترل رهش نیتروژن، فسفر و پتاسیم گزارش کردند. همچنین از زئولیت اصلاح شده با سورفکتانت برای تولید سیستم‌های کندریش نیترات (۱۶) و فسفات (۵) استفاده شده است.

در بین عناصر غذایی پرمصرف گیاه، نیتروژن و پتاسیم عناصر غذایی با کاربرد وسیع بوده و بیش‌ترین کودهای کندریش تولید شده حاوی این عناصر هستند (۵). نیتروژن پرمصرف‌ترین عنصر غذایی گیاه بوده و نیترات و آمونیوم منابع اصلی نیتروژن معدنی قابل جذب توسط گیاه هستند. به‌علت تحرک زیاد نیتروژن در خاک‌ها، کود نیتروژنه در خاک قابل ذخیره شدن نیست و باید هر ساله به خاک افزوده شود. در بسیاری از موارد به‌ویژه در گیاهان زراعی، مصرف بیش‌تر از یک بار آن در طول سال لازم می‌شود (۱۳). افزایش مصرف نیتروژن، آثار اکولوژیکی مهمی از جمله تولید گازهای گلخانه‌ای، افزایش باروری بیولوژیک و کاهش تنوع بیولوژیک آب و خاک را ایجاد می‌کند (۲۳). آبخویی و هدرروی نیتروژن، علاوه بر آلودگی‌های زیست محیطی، هزینه‌های اقتصادی ناشی از مصرف آن را نیز افزایش می‌دهد؛ در نتیجه، راه‌کارهایی برای افزایش کارایی این عنصر غذایی و کاهش آثار مضر آن مورد نیاز است. پتاسیم نیز فراوان‌ترین کاتیون سیتوپلاسم بوده، آنیون‌های همراه با آن سهم زیادی در تنظیم پتانسیل اسمزی یاخته‌ها و بافت گیاهان دارند. از دیگر وظایف پتاسیم می‌توان به فعال کردن آنزیم‌ها، ساخت پروتئین، فتوسنتز، تنظیم فشار اسمزی، رشد سلولی، حرکت روزنه‌ای، انتقال مواد در آوند آبکش و توازن کاتیون-آنیون اشاره کرد. به‌منظور تأمین پتاسیم مورد نیاز گیاه، مصرف کودهای شیمیایی پتاسیمی نیز در بسیاری موارد امری اجتناب‌ناپذیر به‌نظر می‌رسد (۹).

جدول ۱. مقادیر مواد مصرف شده برای سنتز سیستم‌های کندرهش بر پایه ماده زمینه آلجینات-ژئولیت.

Table 1. Amounts of materials used for the synthesis of slow-release systems based on alginate-zeolite matrix.

Alginate (g)	Zeolite (g)	KNO ₃ (g)	Zeolite:Alginate ratio
13.33	6.66	10	1:2
16	4	10	1:4
17.77	2.22	10	1:8
20	0	10	No Zeolite

جدول ۲. مقادیر مواد مصرف شده برای تهیه سیستم‌های کندرهش بر پایه ماده زمینه صمغ-ژئولیت.

Table 2. Amounts of materials used to produce the slow-release systems based on gum-zeolite matrix.

Gum (g)	Zeolite (g)	KNO ₃ (g)	Zeolite:Gum ratio
40	20	10	1:2
48	12	10	1:4
53.33	6.66	10	1:8
60	0	10	No Zeolite

تحت فشار ۱۵۰۰ بار به وسیله دستگاه نسبت باربری کالیفرنیا^۱ فشرده و قالب‌گیری شد.

تهیه سیستم کندرهش با استفاده از ترکیب صمغ و کاه گندم برای تهیه این سیستم، جرم ماده زمینه (ترکیب صمغ، کاه و ژئولیت) برابر ۲۵ گرم ثابت قرار داده شد و نسبت‌های مورد نیاز ۱:۲، ۱:۴ و ۱:۸ (صمغ+کاه):رس محاسبه شده و طبق جدول (۳) مخلوط شدند. جرم تعیین شده صمغ به تدریج به ۵۰ میلی‌لیتر آب افزوده شد و سپس مقادیر معین رس و کاه به آن افزوده شد. پس از ایجاد یک مخلوط همگن از رس، کاه و صمغ، ۱۰ گرم نیترات پتاسیم به آن افزوده شد. در نهایت ترکیب تهیه شده در قالبی با سطح مقطع ۰/۲۸ سانتی‌متر مربع ریخته و تحت فشار ۱۵۰۰ بار به وسیله دستگاه نسبت باربری کالیفرنیا قالب‌گیری شد.

الگوی آزاد سازی نیترات و پتاسیم از سیستم‌های سنتز شده به منظور بررسی سینتیک آزادسازی یون‌های نیترات و پتاسیم از

دانه‌های مذکور برای استحکام بیش‌تر به مدت ۲۴ ساعت در محلول کلرید کلسیم نگهداری شده و سپس در دمای ۵۰ درجه سلسیوس خشک شدند. مقدار کل عناصر نیتروژن و پتاسیم موجود در نمونه‌های ساخته شده با استفاده از سدیم آلجینات پس از هضم با اسید هیدروفلوریدریک به ترتیب با استفاده از دستگاه کلدال و فلیم فتومتر تعیین شد.

تهیه سیستم‌های کندرهش با استفاده از صمغ

به منظور تهیه سیستم‌های کندرهش با استفاده از صمغ، جرم ماده زمینه (ترکیب صمغ و ژئولیت) معادل ۶۰ گرم ثابت در نظر گرفته شد و مقدار صمغ و رس مورد نیاز برای نسبت‌های ۱:۲، ۱:۴ و ۱:۸ صمغ:ژئولیت محاسبه شده و طبق جدول (۲) مورد استفاده قرار گرفت. ابتدا جرم تعیین شده صمغ به تدریج در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب حل شده و سپس مقدار مناسب رس به آن افزوده شد. پس از ایجاد یک مخلوط همگن از رس و صمغ، ۱۰ گرم نیترات پتاسیم به سیستم افزوده شد. مقدار ۰/۱ گرم از مخلوط تهیه شده در قالبی با سطح مقطع ۰/۲۸ سانتی‌متر مربع

1. California bearing ratio apparatus

جدول ۳. مقادیر مواد مصرف شده برای تهیه سیستم‌های کندرهش بر پایه ماده زمینه کاه-صمغ-زئولیت.

Table 3. Amounts of materials used to produce the slow-release systems based on straw-gum-zeolite matrix.

Straw (g)	Gum (g)	Zeolite (g)	KNO ₃ (g)	Zeolite:(straw+gum) ratio
3.33	13.33	8.33	10	1:2
4	16	5	10	1:4
4.44	17.77	2.77	10	1:8
5	20	0	10	No Zeolite

رابطه معکوس دارد؛ به عبارت دیگر هر چه واکنش رهش با حالت تعادل فاصله بیش تری داشته باشد سرعت آزادسازی بیش تر است. معادله سرعت رده اول برای رهش یک یون به صورت زیر ارائه شده است (۱۷):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad [1]$$

که در آن q_e و q_t به ترتیب مقادیر عنصر آزاد شده در زمان t (day) و در حالت تعادل ($mg\ g^{-1}$) و k_1 ثابت سرعت رده اول (day^{-1}) هستند. با انتگرال‌گیری و تغییر آرایش رابطه (۱)، شکل غیرخطی معادله شبه رده اول به دست می‌آید:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad [2]$$

مدل تابع توانی به شکل زیر است:

$$q_t = at^b \quad [3]$$

که در آن متغیر مستقل زمان (t) و متغیر وابسته مقدار یون در فاز جامد (q_t) و a و b ثابت‌های مدل بوده و a مثبت و کوچک‌تر از یک است (۲۲). این معادله تجربی بوده و ثابت-های مدل مفهوم فیزیکی ندارند. شکل خطی معادله تابع توانی به صورت زیر است:

$$\ln q_t = \ln a + b \ln t \quad [4]$$

با مشتق‌گیری از معادله (۴) خواهیم داشت:

$$\frac{dq_t}{dt} = abt^{(b-1)} \quad [5]$$

در معادله (۵)، چنانچه t برابر یک باشد dq/dt برابر با ab ($mg\ g^{-1}\ day^{-1}$) خواهد بود. به همین دلیل حاصل ضرب دو ثابت مدل تابع توانی را سرعت ویژه آزادسازی در زمان واحد^۲ می‌نامند. معادله پخشیدگی پارابولیک معمولاً برای نشان دادن

سیستم‌های سستز شده مقدار یک گرم از هر نمونه داخل ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر قرار داده شد و به منظور جلوگیری از رشد میکروب‌ها، دو قطره تولوئن به هر نمونه افزوده شد. اندازه‌گیری مقادیر نیترات و پتاسیم آزاد شده از نمونه‌ها به آب پس از ۱، ۳، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ روز در دمای اتاق انجام گرفت. پیش از هر اندازه‌گیری، برای همگن شدن محلول، نمونه‌ها به مدت نیم ساعت تکان داده شدند، سپس کل محلول برداشت و نمونه‌ها با مقدار کمی آب مقطر شسته و برای بررسی آزادسازی نیترات و پتاسیم در زمان بعدی، دوباره ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر به نمونه‌ها افزوده شد.

اندازه‌گیری نیترات و پتاسیم

اندازه‌گیری نیترات در محلول‌ها با دستگاه اسپکتروفتومتر JASCO JENWAY 6405 در طول موج ۲۲۰ و ۲۷۵ نانومتر به روش تفکیک با طیف‌سنجی فرابنفش^۱ انجام گرفت (۳). در این روش عدد قرائت شده در طول موج ۲۲۰ نانومتر مجموع نیترات و مواد آلی محلول و عدد قرائت شده در طول موج ۲۷۵ نانومتر مواد آلی محلول را نشان می‌دهد. تفاوت دو عدد قرائت شده غلظت نیترات را نشان می‌دهد. پتاسیم موجود در محلول‌ها نیز با استفاده از دستگاه فلیم‌فتومتر تعیین شد.

سینتیک آزادسازی عناصر از سیستم‌های کندرهش

به منظور بررسی سینتیک آزادسازی نیترات و پتاسیم از مدل‌های سینتیکی شبه رده اول، تابع توانی و پخشیدگی پارابولیک استفاده شد. بر اساس سینتیک شبه رده اول، سرعت آزاد شدن یک یون به وسیله فاز جامد با مقدار یون آزاد شده از فاز جامد

1. Ultraviolet Spectrophotometric Screening

2. Specific release rate at unit time

نمک محلول KNO_3 نشان می‌دهد.

درصد آزادسازی NO_3^- از سیستم‌های دارای نسبت ۱:۲، ۱:۴، ۱:۸ و بدون رس در ۲۴ ساعت اولیه به ترتیب ۶۹/۱، ۵۴/۲، ۴۱/۴ و ۵۵/۲ بود. این نشان می‌دهد سیستم‌های تولید شده بر مبنای آلجینات مقدار قابل توجهی از ذخیره نیتروژن خود را در همان ساعات ابتدایی آزاد می‌کنند؛ بنابراین گزینه مناسبی برای تولید کود کندرهش حاوی نیترات نیستند. این پدیده شاید به دلیل جذب زیاد و سریع آب توسط پلیمر آبدوست آلجینات موجود در ساختار سیستم کودی و در پی آن انحلال یون‌های نیترات در آب جذب شده و پخشیدگی سریع آن‌ها به خارج از ذرات کودی به دلیل ایجاد یک شیب غلظت قابل توجه رخ داده است. پس از ۲۴ ساعت تا روز سی‌ام، تنها به ترتیب ۱۷/۱، ۷/۵۴، ۶/۰۹ و ۶/۰۶ درصد نیترات از سیستم‌های ۱:۲، ۱:۴، ۱:۸ و بدون رس آزاد شد. پس از سی روز، میزان نیترات آزاد شده از سیستم‌ها ناچیز بود (شکل ۱-الف) و به همین دلیل آزمایش رهاسازی متوقف شد. باج پای و همکاران (۴) نیز از مخلوط آلجینات و کربوکسیل متیل سلولز برای تولید یک سیستم کندرهش کودی استفاده کردند. آن‌ها نشان دادند افزایش درصد آلجینات در مخلوط تا ۴۵ درصد سبب افزایش جذب آب و تورم ذرات کودی می‌شود. اما در صورتی که درصد آلجینات از این بیش تر باشد به دلیل ایجاد شبکه فشرده از این پلیمر، جذب آب توسط دانه‌های کودی کاهش می‌یابد. هوسونگ و همکاران (۱۰) در گزارشی بیان کردند غلظت ۴ گرم سدیم آلژینات به ساختار دانه‌های هیدروژل آسیب زده و سرعت آزادسازی اوره نیز افزایش می‌یابد.

در جدول (۴)، برازش مدل‌های تابع توانی و پخشیدگی پارابولیک بر داده‌های رهاسازی نیترات از سیستم‌های کندرهش با نسبت‌های مختلف سدیم آلژینات و ژئولیت نشان داده شده است. سرعت رهش نیترات از مدل تابع توانی به خوبی تبعیت کرده و این مدل نسبت به مدل پارابولیک داده‌های آزادسازی نیترات را بهتر توجیه کرد. حاصل ضرب دو پارامتر a و b مدل تابع توانی نشان‌دهنده سرعت رهش در زمان واحد است. بیش‌ترین سرعت ویژه مربوط به سیستم با نسبت ۱:۲ و کم‌ترین آن مربوط به سیستم بدون رس بود (جدول ۴).

اینکه سرعت واکنش تحت کنترل پدیده پخش است مورد استفاده قرار می‌گیرد (۲۲). معادله پخشیدگی پارابولیک به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\frac{q_t}{q_e} = \left(\frac{4}{\pi}\right) R_D t^{1/2} - C \quad [6]$$

که در آن q_t و q_e مقادیر ماده آزاد شده در زمان t و در حالت تعادل، R_D ضریب پخشیدگی کل و C ثابت مدل هستند. در عمل چنانچه تغییرات q_t/q_e در برابر جذر زمان خطی باشد سینتیک واکنش از معادله پخشیدگی پارابولیک تبعیت می‌کند. قانون سرعت پارابولیک به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\frac{dq_t}{dt} = Kt^{-1/2} \quad [7]$$

با انتگرال‌گیری از معادله (۷) شکل نهایی مدل پارابولیک به صورت زیر به دست می‌آید:

$$q_t = Rt^{1/2} + C \quad [8]$$

که در آن R ثابت سرعت ($mg\ g^{-1}\ day^{-1/2}$) و q_t مقدار یون آزاد شده در زمان t هستند. این معادله از خانواده معادله‌های توانی است که در آن توان متغیر مستقل برابر ۰/۵ است.

تجزیه و تحلیل آماری

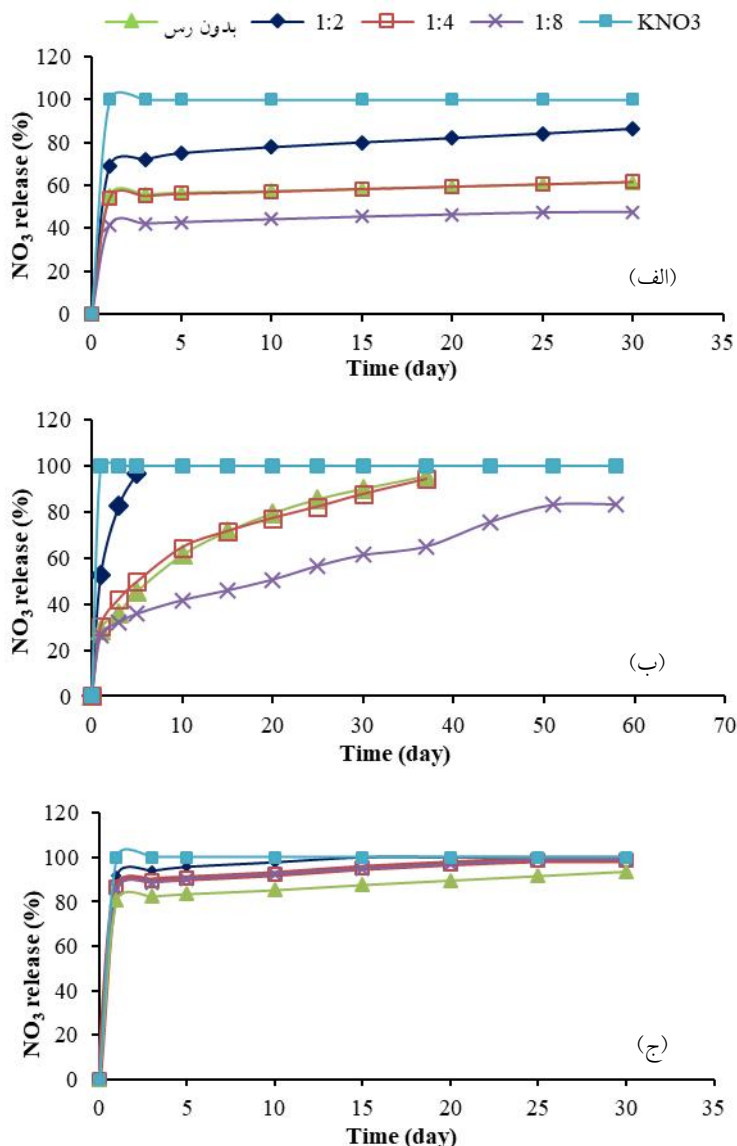
برازش مدل‌های سینتیکی بر داده‌های حاصل از آزادسازی عناصر با استفاده از روش رگرسیون غیرخطی به کمک نرم‌افزار GraphPad Prism و رسم نمودارها با استفاده از نرم‌افزار Excel انجام گرفت. مقایسه مدل‌ها در توصیف داده‌ها بر اساس ضرایب تبیین (R^2) و خطاهای استاندارد برآورد (SEE) صورت گرفت. خطای استاندارد برآورد بر اساس رابطه زیر محاسبه شد:

$$SEE = \left[\frac{\sum (q_t - q'_t)^2}{n-2} \right]^{1/2} \quad [9]$$

نتایج و بحث

الگوی آزادسازی نیترات از سیستم‌های کندرهش

شکل (۱-الف) الگوی آزادسازی نیترات از سیستم‌های کندرهش سنتز شده بر پایه آلجینات و ژئولیت را در مقایسه با



شکل ۱. درصد آزادسازی تجمعی نیترات از سیستم‌های کندرهش آلجینات:زئولیت (الف)، صمغ:زئولیت (ب) و کاه+صمغ:زئولیت (ج) با نسبت‌های ۱:۲، ۱:۴، ۱:۸ و سیستم بدون رس.

Figure 1. Cumulative percent release of nitrate from slow-release systems based on zeolite:alginate (A), gum:zeolite (B), and straw+gum:zeolite (C) in the ratios of 1:2, 1:4, 1:8 and zeolite-free systems.

صمغ کاج یک پلیمر آب‌گریز است که استفاده از آن در سیستم کودی جذب آب و در نتیجه خروج نیترات را کاهش می‌دهد. پس از ۲۴ ساعت تا روز سی‌ام درصد NO_3^- آزاد شده از سیستم‌های ۱:۴، ۱:۸ و بدون رس به ترتیب ۵۷، ۳۵ و ۶۲ اندازه‌گیری شد. در مجموع، میزان کل نیترات آزاد شده تا روز سی‌ام به ترتیب ۸۶/۲۳، ۶۱/۷۵، ۴۷/۵۴ و ۶۱/۲۶ درصد بود. ابراهیم و جبریل (۱۱) اثر موم و صمغ را در کندرهش کردن نمک‌های

شکل (۱-ب) نشان‌دهنده درصد آزادسازی نیترات از مخلوط صمغ:زئولیت با نسبت‌های مختلف و صمغ بدون رس است. درصد آزادسازی نیترات از سیستم‌های ۱:۲، ۱:۴، ۱:۸ و بدون رس در ۲۴ ساعت اول، به ترتیب ۵۲، ۳۰، ۲۶ و ۲۸ بود. به نظر می‌رسد به غیر از سیستم ۱:۲ که حدود نیمی از ذخیره نیترات خود را در ۲۴ ساعت اول آزاد می‌کند، سایر سیستم‌های مبتنی بر صمغ گزینه‌های مناسبی برای تولید کود کندرهش باشند.

جدول ۴. ثابت‌ها و ضرایب تبیین (R^2) حاصل از برازش مدل‌های سینتیک تابع توانی و پخشیدگی پارابولیک بر داده‌های آزادسازی نیترات از سیستم‌های مختلف بر پایه آلجینات:زئولیت.

Table 4. Constants and coefficients of determination (R^2) obtained from power function and parabolic diffusion models fitted to the nitrate release data from different alginate:zeolite systems.

Parabolic diffusion equation			Power function equation				Slow-release system (alginate:zeolite)
R^2	C	R	R^2	ab	b	a	
0.45 ^{ns}	18.35	4.2	0.99 ^{***}	0.98	0.03	23.55	No zeolite
0.56 ^{ns}	18.84	5.32	0.99 ^{***}	2.03	0.06	33.89	1:2
0.47 ^{ns}	17.95	4.3	0.99 ^{***}	1.21	0.03	31.93	1:4
0.49 ^{ns}	15.44	3.85	0.98 ^{***}	1.10	0.04	27.50	1:8

*** و ns به ترتیب معنی‌دار در سطح آماری ۰/۰۰۱ و غیر معنی‌دار

***: $p < 0.001$ and ns: non-significant

جدول ۵. ثابت‌ها و ضرایب تبیین (R^2) حاصل از برازش مدل‌های سینتیک تابع توانی، پارابولیک و شبه رده اول بر داده‌های آزادسازی نیترات از سیستم‌های مختلف صمغ:زئولیت.

Table 5. Constants and coefficients of determination (R^2) obtained from the power function, parabolic diffusion, and pseudo first-order models fitted to the nitrate release data from different gum:zeolite systems.

Parabolic diffusion equation			Power function equation			Pseudo first-order equation			Slow-release system (gum:zeolite)
R^2	C	R	R^2	b	a	R^2	k_1	q_e	
0.97 ^{***}	8.19	13.68	0.98 ^{***}	0.36	23.60	0.93 ^{***}	0.13	80.09	No zeolite
0.62 [*]	33.72	12.62	0.93 ^{***}	0.12	60.90	0.99 ^{***}	0.73	43.55	1:2
0.95 ^{***}	11.64	12.80	0.99 ^{***}	0.31	27.38	0.92 ^{***}	0.19	75.31	1:4
0.93 ^{***}	8.89	8.73	0.94 ^{***}	0.35	17.37	0.79 [*]	0.07	68.64	1:8

***، * و n.s به ترتیب معنی‌دار در سطوح آماری ۰/۰۰۱ و ۰/۰۵ و غیر معنی‌دار

*: $p < 0.05$, ***: $p < 0.001$ and ns: non-significant

مدل دیگر عمل کرده است. سرعت ویژه (ab) در تیمارهای بدون رس و ۱:۴ مشابه هم و بیش‌ترین مقدار و در نسبت ۱:۸، کم‌ترین مقدار بود. بیش‌ترین مقدار ضریب سرعت پخشیدگی (R) حاصل از مدل پارابولیک مربوط به نمونه بدون رس و کم‌ترین آن مربوط به نسبت ۱:۸ بود. بیش‌ترین و کم‌ترین مقادیر ثابت سرعت در مدل شبه رده اول (k_1) نیز به ترتیب مربوط به سیستم‌های دارای نسبت ۱:۲ و ۱:۸ بود که این روند در نمودارهای درصد آزادسازی نیترات نیز مشاهده شد. شکل (۱-ج) درصد آزادسازی نیترات از مخلوط کاه-صمغ:

مختلف از جمله نیترات پتاسیم بررسی و گزارش کردند زمانی که موم و صمغ توأم استفاده شوند، آزادسازی عناصر کم‌تر شده درحالی که در نمونه‌های بدون صمغ، سرعت آزادسازی عناصر بسیار بیش‌تر بود. برازش مدل‌های مختلف بر داده‌های آزادسازی نیترات از سیستم‌های کندرهش سنتز شده در جدول (۵) نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود R^2 به دست آمده از برازش مدل تابع توانی در تمامی تیمارها بیش‌تر از ۰/۹۰ بوده و تقریباً این مدل در برازش داده‌های آزادسازی نیترات موفق‌تر از دو

جدول ۶. ثابت‌ها و ضرایب تبیین (R^2) حاصل از برازش مدل‌های سینتیک تابع توانی و پارابولیک بر داده‌های آزادسازی نیترات از سیستم‌های مختلف کاه+صمغ:زئولیت.

Table 6. Constants and coefficients of determination (R^2) obtained from the power function and parabolic diffusion models fitted to the nitrate release data from different (straw+gum):zeolite systems.

Parabolic diffusion equation			Power function equation			Slow-release system (straw+gum):zeolite
R^2	C	R	R^2	b	a	
0.50 ^{n.s}	77.57	19.32	0.99 ^{***}	0.043	138.50	No zeolite
0.44 ^{n.s}	91.01	20.32	0.99 ^{***}	0.028	160.40	1:2
0.49 ^{n.s}	84.35	20.58	0.99 ^{***}	0.041	149.90	1:4
0.49 ^{n.s}	83.73	20.69	0.99 ^{***}	0.043	149.00	1:8

*** و n.s به ترتیب معنی‌دار در سطح آماری ۰/۰۰۱ و غیر معنی‌دار

***: $p < 0.001$ and ns: non-significant

آزمایش به ترتیب ۷، ۶۲، ۴۸ و ۶۳ و پس از ۲۴ ساعت تا روز سی‌ام، درصد آزادسازی پتاسیم به ترتیب ۸، ۷، ۶ و ۳ بود (شکل ۲-الف). این نتایج نشان‌دهنده بیش‌ترین درصد آزادسازی پتاسیم در طول ۲۴ ساعت ابتدای آزمایش و سپس کاهش چشم‌گیر مقدار آزادسازی است که با روند مشاهده شده در مورد آزادسازی نیترات هم‌خوانی داشته و نشان‌دهنده مناسب نبودن این سیستم‌ها برای تولید کود کندرهش است. نی و همکاران (۱۹) در بررسی آزادسازی پتاسیم از ترکیب رس آتاپولگایت، سدیم آلجینات و پلیمرهای سوپر جاذب در محیط خاک، درصد آزادسازی نیتروژن را طی ۳۰ روز ۹۱/۱ درصد گزارش کردند.

مدل تابع توانی در تمامی تیمارها توانستند داده‌های آزادسازی پتاسیم از نسبت‌های مختلف آلجینات:زئولیت را به‌خوبی توصیف کنند (جدول ۷). مقادیر سرعت ویژه بیش‌ترین به کم‌ترین به ترتیب مربوط به سیستم‌های با نسبت ۱:۲، ۱:۴، ۱:۸ و بدون رس بود که نشان می‌دهد با افزایش مقدار رس، سرعت ویژه رهاسازی پتاسیم افزایش یافته است. ترتیب مقادیر سرعت ویژه در مورد سیستم‌های دارای رس با روند مقادیر آزادسازی پتاسیم از آن‌ها هم‌خوانی داشت.

براساس اندازه‌گیری‌های انجام شده طی ۲۴ ساعت ابتدای آزمایش، درصد آزادسازی از سیستم‌های با نسبت صمغ:رس ۱:۲، ۱:۴، ۱:۸ و بدون رس به ترتیب ۴۱، ۲۵، ۲۴ و ۲۶ بود. پس از این مدت نیز، مقدار آزادسازی پتاسیم نسبتاً زیاد بود به‌گونه‌ای

زئولیت با نسبت‌های مختلف را نشان می‌دهد. درصد آزادسازی نیترات از سیستم‌های ۱:۲، ۱:۴، ۱:۸ و بدون رس در ۲۴ ساعت اول، به ترتیب ۹۱/۶، ۸۶/۴، ۸۶/۲ و ۸۰ درصد و پس از ۲۴ ساعت تا روز سی‌ام به ترتیب ۸۳، ۸۳، ۱۲/۳ و ۱۲/۶ و ۱۳/۶ درصد بود. آزادسازی درصد قابل توجهی از نیترات در روز اول نشان‌دهنده عدم تناسب این سیستم‌ها برای تولید کود کندرهش است.

جدول (۶) نشان‌دهنده برازش مدل‌های تابع توانی و پارابولیک بر داده‌های رهاسازی نیترات از سیستم‌های کندرهش با نسبت‌های مختلف (صمغ+کاه):زئولیت است. در هر چهار تیمار، سرعت رهاسازی نیترات از مدل تابع توانی به‌خوبی تبعیت کرده است. بیش‌ترین و کم‌ترین مقادیر سرعت ویژه به ترتیب مربوط به سیستم‌های ۱:۸ و ۱:۲ بود. نمونه بدون رس در مقایسه با نمونه‌های ۱:۸ و ۱:۴ دارای سرعت ویژه کم‌تری بود که با روند درصد آزادسازی مشاهده شده برای نیترات هم‌خوانی دارد. مقدار ضریب سرعت پخشیدگی حاصل از مدل پارابولیک در نمونه بدون رس کم‌تر از نسبت‌های دیگر بود که نشان می‌دهد سیستم بدون رس شاید دارای فشردگی زیادتر و توزیع منافذ ریزتری بوده است.

الگوی آزادسازی پتاسیم از سیستم‌های کندرهش

درصد آزادسازی پتاسیم از سیستم‌های حاوی آلجینات:رس با نسبت‌های ۱:۲، ۱:۴، ۱:۸ و نمونه بدون رس در ۲۴ ساعت ابتدای

جدول ۷. ثابت‌ها و ضرایب تبیین (R^2) حاصل از برازش مدل‌های سینتیک تابع توانی، پارابولیک و شبه رده اول بر داده‌های آزادسازی پتاسیم از نسبت‌های مختلف آلجینات:زئولیت.

Table 7. Constants and coefficients of determination (R^2) obtained from the power function, parabolic diffusion, and pseudo first-order models fitted to the potassium release data from different alginate:zeolite systems.

Parabolic diffusion			Power function			Pseudo first-order			Slow-release systems (alginate:alginate)
R^2	C	R	R^2	b	a	R^2	k_1	q_e	
0.39 ^{ns}	12.07	2.41	0.99 ^{***}	0.011	21.14	0.99 ^{***}	3.37	21.78	No zeolite
0.43 ^{ns}	12.17	2.74	0.96 ^{***}	0.029	21.51	0.96 ^{***}	2.71	23.12	1:2
0.44 ^{ns}	11.69	2.61	0.99 ^{***}	0.028	20.64	0.99 ^{***}	2.71	22.15	1:4
0.44 ^{ns}	10.52	2.34	0.99 ^{***}	0.027	18.56	0.99 ^{***}	2.73	19.88	1:8

*** و n.s به ترتیب معنی‌دار در سطح آماری ۰/۰۰۱ و غیر معنی‌دار

***: $p < 0.001$ and ns: non-significant

جدول ۸. ثابت‌ها و ضرایب تبیین (R^2) حاصل از برازش مدل‌های سینتیک تابع توانی، پارابولیک و شبه رده اول بر داده‌های آزادسازی پتاسیم از سیستم‌های مختلف صمغ:زئولیت.

Table 8. Constants and coefficients of determination (R^2) obtained from the power function, parabolic diffusion, and pseudo first-order models fitted to the potassium release data from different gum:zeolite systems.

Parabolic diffusion			Power function			Pseudo first-order			Slow-release systems (gum:zeolite)
R^2	C	R	R^2	b	a	R^2	k_1	q_e	
0.92 ^{***}	8.55	6.07	0.97 ^{***}	0.29	15.62	0.94 ^{***}	0.13	45.74	No zeolite
0.59 ^{ns}	22.15	4.54	0.93 ^{***}	0.11	32.06	0.98 ^{***}	0.58	47.53	1:2
0.87 ^{**}	9.46	4.66	0.97 ^{***}	0.24	15.57	0.91 ^{***}	0.20	36.64	1:4
0.89 ^{**}	7.18	3.22	0.97 ^{***}	0.22	11.52	0.74 [*]	0.30	24.86	1:8

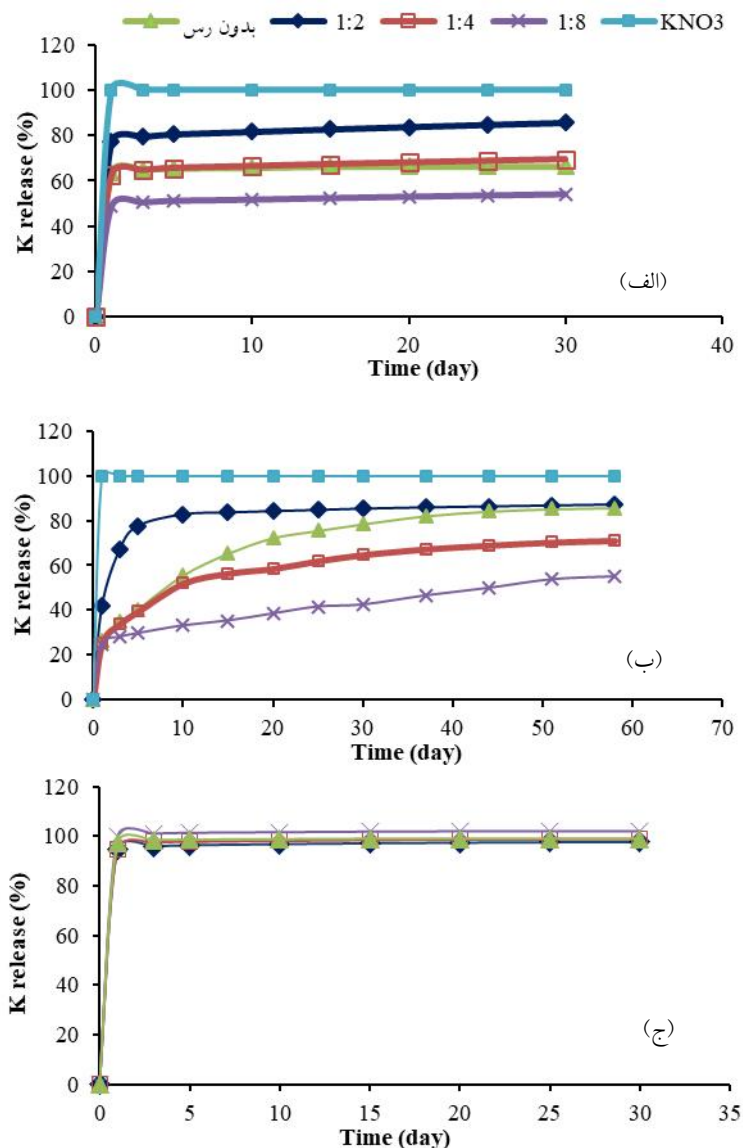
***، **، * و n.s به ترتیب معنی‌دار در سطوح آماری ۵، ۱ و ۰/۱ درصد و غیر معنی‌دار

*: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$, ***: $p < 0.001$ and ns: non-significant

داد که در مورد کود پوشش داده شده با پلی اکریلونیتریل با ۶۰/۴۵ درصد تخلخل، ۹۹/۷ درصد پتاسیم پس از ۵ ساعت آزاد شد. اما درحالی که پوشش دارای ۴۸/۸ درصد تخلخل بود، مقدار آزادسازی متفاوت بوده و تنها ۱۱/۶ درصد پتاسیم آزاد شد (۱۲).

برازش مدل‌های شبه رده اول، تابع توانی و پارابولیک بر داده‌های آزادسازی پتاسیم از نسبت‌های مختلف صمغ:زئولیت نشان داد که تابع توانی در مورد تمامی سیستم‌ها توصیف خوبی از برازش داده‌ها دارد (جدول ۸). مقادیر سرعت ویژه (ab) رهاسازی پتاسیم از بیش‌ترین به کم‌ترین به ترتیب مربوط به سیستم‌های بدون رس، ۱:۴، ۱:۲ و ۱:۸ بود. مقادیر ضریب سرعت پخشیدگی (R) نیز همان ترتیب سرعت ویژه را در بین سیستم‌های کندرهش

که پس از ۲۴ ساعت تا ۳۰ روز از سیستم‌های ۱:۲، ۱:۴، ۱:۸ و بدون رس به ترتیب ۴۴، ۳۹، ۱۸ و ۵۲ درصد پتاسیم آزاد شد که نشان‌دهنده رهش تدریجی پتاسیم از سیستم‌ها در کل بازه زمانی سی روزه آزمایش است (شکل ۲-ب). آب‌گریز بودن صمغ کاج جذب آب توسط دانه‌های کود را به تأخیر انداخته و سبب می‌شود خروج یون‌ها از آن‌ها در مدت زمان طولانی‌تری انجام شود. زئولیت نیز به دلیل داشتن سطح باردار و تخلخل درونی می‌تواند پتاسیم را در سطح و درون منافذ خود نگهداری کند و به رهش تدریجی یون‌ها کمک کند. در پژوهشی اثر پوشش‌های پلیمری پلی سولفون، پلی اکریلونیتریل و استات سلولز بر آزادسازی عناصر از کود تجاری (۳۰-۲۰-۶) NPK مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این بررسی نشان



شکل ۲. درصد آزادسازی تجمعی پتاسیم از سیستم‌های کندرهش آلجینات:ژئولیت (الف)، صمغ:ژئولیت (ب) و کاه+صمغ:ژئولیت (ج) با نسبت‌های ۱:۲، ۱:۴، ۱:۸ و سیستم بدون رس.

Figure 2. Cumulative percent release of potassium from slow-release systems based on zeolite:alginate (A), gum:zeolite (B), and straw+gum:zeolite (C) in the ratios of 1:2, 1:4, 1:8 and zeolite-free system.

ساعت اولیه، به ترتیب ۸۶، ۸۶، ۹۰ و ۸۸ و طی مدت ۳۰ روز به ترتیب ۸۸/۹، ۹۰/۱، ۹۲/۶ و ۹۰ بود. مقدار آزادسازی پتاسیم پس از ۲۴ ساعت تا روز سی‌ام از نسبت‌های ۱:۲، ۱:۴، ۱:۸ و بدون رس نیز به ترتیب ۲/۹، ۴/۱، ۲/۶ و ۲ درصد بود که در مقایسه با آزادسازی پتاسیم در ۲۴ ساعت ابتدای آزمایش، خیلی کم تر بوده و بیش‌ترین آزادسازی در ۲۴ ساعت ابتدایی آزمایش صورت گرفته است. بنابراین این سیستم‌ها برای تولید کود کندرهش مناسب نیستند.

داشت اما مقدار کل پتاسیم آزاد شده در زمان تعادل (q_e) در معادله شبه رده اول، مقادیر از بیش‌ترین به کم‌ترین به ترتیب مربوط به سیستم‌های ۱:۲، بدون رس، ۱:۴ و ۱:۸ بود که با روند رهاسازی پتاسیم هم‌خوانی دارد.

درصد آزادسازی پتاسیم از نسبت‌های مختلف (صمغ+کاه): ژئولیت در شکل (۲-ج) نشان داده شده است. درصد آزادسازی پتاسیم از سیستم‌های دارای نسبت ۱:۲، ۱:۴، ۱:۸ و بدون رس در ۲۴

جدول ۹. ثابت‌ها و ضرایب تبیین (R^2) حاصل از برازش مدل‌های سینتیک تابع توانی و پارابولیک بر داده‌های آزادسازی پتاسیم از سیستم‌های مختلف کاه+صمغ:زئولیت.

Table 9. Constants and coefficients of determination (R^2) obtained from the power function and parabolic diffusion models fitted to the potassium release data from different (straw+gum):zeolite systems.

Parabolic diffusion			Power function			Slow-release systems (straw+gum):zeolite
R^2	C	R	R^2	b	a	
0.37 ^{ns}	55.79	10.66	0.99 ^{***}	0.005	97.59	No zeolite
0.38 ^{ns}	54.18	10.66	1.00 ^{***}	0.009	94.93	1:2
0.38 ^{ns}	54.64	10.87	0.99 ^{***}	0.011	95.64	1:4
0.37 ^{ns}	57.18	11.01	1.00 ^{***}	0.006	100	1:8

*** و ns به ترتیب معنی‌دار در سطح آماری ۰.۰۱٪ درصد و غیر معنی‌دار

***: $p < 0.001$ and ns: non-significant

نگهداری بیش‌تر این یون توسط ذرات با بار منفی رس و پلیمرهای آلی در این سیستم‌ها باشد. دو و همکاران (۸) نیز بر اساس بررسی‌های انجام شده در مورد تأثیر پوشش پلی اورتان در تهیه کودهای کندرهش نشان دادند در دماهای متفاوت و حتی در ضخامت‌های مختلف پوشش، درصد آزادسازی نیتروژن در هر دو حالت آمونیوم و نترات بیش‌تر از پتاسیم است.

نتیجه‌گیری

نتایج این پژوهش نشان داد از بین سیستم‌های تهیه شده با مواد مختلف، سیستم صمغ:رس در مقایسه با دو سیستم دیگر آزادسازی متعادل‌تری داشت و نترات و پتاسیم را در بازه زمانی طولانی‌تری آزاد کرد. به همین دلیل مخلوط صمغ: رس به‌عنوان مناسب‌ترین سیستم برای تهیه کودهای کندرهش نترات و پتاسیم تعیین شد. برازش مدل‌های سینتیکی نشان داد مدل تابع توانی در هر سه سیستم تهیه شده بهترین برازش را بر داده‌های آزادسازی نترات داشت. همچنین مدل‌های شبه رده اول و تابع توانی بهترین برازش را بر داده‌های آزادسازی پتاسیم از نسبت-های تهیه شده بر پایه آلجینات و رس داشتند. مدل تابع توانی در تمامی نسبت‌های تهیه شده از ترکیب صمغ و رس و همچنین ترکیب کاه-صمغ-رس برازش خوبی بر داده‌های آزادسازی پتاسیم داشت.

برازش مدل‌های تابع توانی و پارابولیک بر داده‌های آزادسازی پتاسیم از سیستم‌های (کاه+صمغ):زئولیت با نسبت‌های مختلف نشان داد مدل تابع توانی در تمامی نسبت‌ها برازش مناسبی بر داده‌ها دارد (جدول ۹). مقادیر سرعت ویژه به ترتیب ۰/۸۵، ۱/۰۵، ۰/۶ و ۰/۴۸ در تیمارهای ۱:۲، ۱:۴، ۱:۸ و بدون رس بود که نشان‌دهنده تفاوت در سرعت آزادسازی پتاسیم از سیستم‌های مختلف است. سیستم‌های کندرهش بر پایه (کاه+صمغ):زئولیت و آلجینات:زئولیت در مقایسه با سیستم‌های کندرهش بر پایه صمغ:زئولیت، دارای بیش‌ترین آزادسازی پتاسیم و کم‌ترین سرعت ویژه بودند. این درحالی است که سیستم‌های صمغ:زئولیت با آزادسازی کم‌تر پتاسیم، بیش‌ترین سرعت ویژه را داشتند.

این نتایج نشان می‌دهد که سرعت ویژه زیاد که در مراحل ابتدایی رهاسازی اندازه‌گیری می‌شود سبب تخلیه شدید این سیستم‌ها از پتاسیم شده و کارایی آن‌ها در رهش درازمدت این عنصر غذایی را کاهش می‌دهد. روند آزادسازی پتاسیم از سیستم‌های مختلف (کاه+صمغ):زئولیت و ضریب سرعت حاصل از پخشیدگی پارابولیک در این سیستم‌ها مشابه بود.

مقایسه درصد آزادسازی نترات و پتاسیم از هر سه سیستم کندرهش ساخته شده نشان داد که در واحد زمان، درصد آزادسازی نترات به‌صورت تجمعی در تمامی نسبت‌ها بیش‌تر از پتاسیم است و آزادسازی پتاسیم نسبت به نترات کندتر است. این امر می‌تواند ناشی از بار مثبت پتاسیم و قدرت

منابع مورد استفاده

1. Abedi-Koupai, J., Varshosaz, J., Mesforoosh, M., 2008. Controlled release of microcapsule fertilizer using ethylene vinyl acetate polymer. Paper presented at the XVIth International Conference on Bioencapsulation, Dublin, Ireland.
2. Abedi-Koupai, J., Varshosaz, J., Mesforoosh, M., Khoshgoftarmanesh, A.H., 2012. Controlled release of fertilizer microcapsules using ethylene vinyl acetate polymer to enhance micronutrient and water use efficiency. *Journal of Plant Nutrition* 35(8): 1130–1138.
3. Association, A.P.H., Association, A.W.W., Federation, W.P.C., Federation, W.E., 1912. Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater (Vol. 2): American Public Health Association.
4. Bajpai, J., Mishra, S., Bajpai, A., 2007. Dynamics of controlled release of potassium nitrate from a highly swelling binary polymeric blend of alginate and carboxymethyl cellulose. *Journal of Applied Polymer Science* 106(2): 961–972.
5. Bansawal, A.K., Rayalu, S.S., Labhasetwar, N.K., Juwarkar, A.A., Devotta, S., 2006. Surfactant-modified zeolite as a slow release fertilizer for phosphorus. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54(13): 4773–4779.
6. Bennett, E. (1996). Slow-release fertilizers. *The Virginia Gardener Newsletter*. Virginia Tech (USA), 11(4).
7. Dai, J.-J., Fan, X.-L., Yu, J.-G., Fang, L., Zhang, Q., 2008. Study on the rapid method to predict longevity of controlled release fertilizer coated by water soluble resin. *Agricultural Sciences in China* 7(9): 1127–1132.
8. Du, C.-W., Zhou, J.-M., Shaviv, A., 2006. Release characteristics of nutrients from polymer-coated compound controlled release fertilizers. *Journal of Polymers and the Environment* 14(3): 223–230.
9. Havlin, J., Tisdale, S., Nelson, W., Beaton, J., 2005. Potassium. Soil Fertility and Fertilizers: An Introduction to Nutrient Management. Seventh ed., Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 97–159.
10. Hnoosong, W., Rungcharoenthong, P., Sangjan, S., 2021. Preparation and properties of urea slow-release fertilizer hydrogel by sodium alginate-gelatin biopolymer. Paper presented at the Key Engineering Materials.
11. Ibrahim, A.A., Jibril, B.Y., 2005. Controlled release of paraffin wax/rosin-coated fertilizers. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44(7): 2288–2291.
12. Jarosiewicz, A., Tomaszewska, M., 2003. Controlled-release NPK fertilizer encapsulated by polymeric membranes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51(2): 413–417.
13. Jones Jr, J.B., 2012. Plant Nutrition and Soil Fertility Manual: CRC Press.
14. Ko, B.-S., Cho, Y.-S., Rhee, H.-K., 1996. Controlled release of urea from rosin-coated fertilizer particles. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 35(1): 250–257.
15. Lentz, R.D., Kincaid, D.C., 2008. Polyacrylamide treatments for reducing seepage in soil-lined reservoirs: a field evaluation. *Transactions of the ASABE* 51(2): 535–544.
16. Li, Z., 2003. Use of surfactant-modified zeolite as fertilizer carriers to control nitrate release. *Microporous and Mesoporous Materials* 61(1-3): 181–188.
17. Loneragan, J.F., 1997. Plant nutrition in the 20th and perspectives for the 21st century. In: Ando, T., Fujita, K., Mae, T., Matsumoto, H., Mori, S., Sekiya, J. (Eds.), Plant Nutrition for Sustainable Food Production and Environment. Springer, Dordrecht, pp. 3–14.
18. Ni, B., Liu, M., Lü, S., 2009. Multifunctional slow-release urea fertilizer from ethylcellulose and superabsorbent coated formulations. *Chemical Engineering Journal* 155(3): 892–898.
19. Ni, B., Liu, M., Lu, S., Xie, L., Wang, Y., 2010. Multifunctional slow-release organic–inorganic compound fertilizer. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 58(23): 12373–12378.
20. Novillo, J., Rico, M.I., Alvarez, J.M., 2001. Controlled release of manganese into water from coated experimental fertilizers. Laboratory characterization. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49(3): 1298–1303.
21. Shaviv, A., 2000. Advances in controlled release fertilizers. *Advances in Agronomy* 71: 1–49.
22. Sparks, D.L., 2003. Environmental Soil Chemistry. Second ed., Academic Press, New York.
23. Vitousek, P.M., Aber, J.D., Howarth, R.W., Likens, G.E., Matson, P.A., Schindler, D.W., Tilman, D.G., 1997. Human alteration of the global nitrogen cycle: sources and consequences. *Ecological Applications* 7(3): 737–750.
24. Wu, L., Liu, M., 2008. Preparation and properties of chitosan-coated NPK compound fertilizer with controlled-release and water-retention. *Carbohydrate Polymers* 72(2): 240–247.
25. Zhang, M., Nyborg, M., Malhi, S., 1998. Comparison of controlled-release nitrogen fertilizers on turfgrass in a moderate temperature area. *HortScience* 33(7): 1203–1206.



Nitrate and Potassium Release Patterns from Different Zeolite/Biopolymer Matrices as Model Slow-Release Fertilizer Systems

M. Heidari¹, M. Shirvani* and F. Masoudi

(Received: 1 March 2021; Accepted: 2 August 2021)

Abstract

The supply of mineral elements for plant growth is of great importance in agricultural production. The development of slow-release fertilizers is one of the effective methods for overcoming problems caused by the uncontrolled use of chemical fertilizers in agricultural lands. Biopolymers are among the most suitable natural compounds for the synthesis of slow-release fertilizer systems. In the present research, alginate, rosin gum, and combination of wheat straw and the gum together with zeolite in the mass ratios of 1:2, 1:4, and 1:8 were used to produce slow-release systems of nitrate and potassium. The extents of nitrate and potassium release were measured 1, 3, 5, 10, 15, 20, 25, and 30 days after slow-release fertilizers applications. The highest percentages of potassium and nitrate release were recorded during the first 24 hours. The results showed that the highest percentages of potassium release were recorded for the systems made from wheat straw in combination with gum rosin and zeolite while the lowest release percentages were observed for the 1:8 zeolite:rosin gum system. In general, it may be concluded that the slow-release systems made based on rosin gum:zeolite were suitable candidates for the preparation of slow-release nitrate and potassium fertilizers.

Keywords: Alginate, Gum, Slow-release fertilizer, Wheat straw.

Background and Objective: Development of slow-release fertilizers (SRF) is one of the best methods to improve nutrient use efficiency in agriculture. The low release rate of nutrients prevents their loss through leaching and reduces the toxicity of the elements for plants. Various materials, including elemental sulfur, synthetic polymers, gum, chitosan, ethylcellulose, and alginate have been used to manufacture SRF. Clay minerals are also among the ingredients used as carriers or coatings in slow-release systems. The materials used in the production of SRF must have unique characteristics such as low cost, acceptable biodegradability, minimum environmental hazards, and no adverse effects on plants. Natural and synthetic polymers are new coatings used in the production of SRF. Abedi et al. (1), for example, used a combination of ethylene cellulose, glyceryl mono-stearate and Compritol 888 to make Fe-bearing SRF, and concluded that through using these compounds, the amount and rate of Fe release to the solution decreased. Bajpai et al. (2) used a mixture of alginate and carboxymethyl cellulose as a carrier of potassium nitrate and showed that this compound has a great ability to produce SRF. Despite the extensive studies performed on the use of SRF as a source of nutrients for plants, in Iran less attention has been devoted to the production of such fertilizers.

1- Department of Soil Science, College of Agriculture, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

* Corresponding Author, Email: shirvani@iut.ac.ir

Therefore, this research was carried out to investigate the possibility of using of alginate and rosin gum along with zeolite clay as a carrier of potassium and nitrate.

Methods: To prepare the slow-release alginate:zeolite systems, the mass of the matrix (alginate and zeolite) was fixed at 20 g, while the alginate:zeolite ratio varied from 1:2 to 1:8. In all systems, 10 g of potassium nitrate was added to the mixture and the suspension was added after mixing with a 5% calcium chloride solution, after homogenization using a burette at a constant speed. To prepare slow-release systems using rosin gum, the mass of matrix (gum and zeolite) was fixed at 60 g while the gum:zeolite ratio varied as 1:2, 1:4 and 1:8. The gum was gradually dissolved in 100 ml of acetone and subsequently the appropriate amounts of zeolite were added. After homogeneous mixtures of zeolite and gum were made, 10 g of potassium nitrate was added to the systems and the mixing was continued. The prepared mixtures were molded after complete acetone removal, in pills with a diameter of 5 and a thickness of 2 mm, and dried at ambient temperature. In order to study the release kinetics of nitrate and potassium ions from the synthesized systems, one gram of each sample was placed in 100 ml of distilled water. The amount of nitrate and potassium released from the samples into water was measured after 1, 3, 5, 10, 15, 20, 25 and 30 days. Nitrate concentration in the solutions was measured spectrophotometrically at 220 and 275 nm. Potassium concentration was also determined using a flame photometer. The release kinetic data were described by the pseudo first-order, power function and parabolic diffusion models.

Results: The power function and parabolic diffusion equations successfully fitted the nitrate release data from the slow-release systems made based on alginate:zeolite matrix. However, the systems produced from alginate released a substantial amount of the loaded nitrogen during the first hour, indicating that these systems are not suitable for SRF production. The amount of nitrate release from the gum:zeolite systems in the first 24 hours ranged from 26 to %52. With the exception of the 1:2 system, which released about half of its nitrate reserve in the first 24 hours, other gum-based systems appeared suitable for producing SRF fertilizer. The release of a significant percentage of nitrate in the first day indicated that the systems with different (gum+straw):zeolite ratios are unsuitable for slow-release fertilizer production. The power function, pseudo first-order, and parabolic diffusion models were able to describe the potassium release data from the systems. The results indicated that a high percentage of potassium loaded into the alginate-bearing systems was released during the first 24 hours of the experiment, which is consistent with the observed trend of nitrate release and indicates the inadequacy of these systems to produce SRF. The amounts of potassium released from the gum:zeolite system during the first 24 hours of the experiment were 41, 25, 24 and 26% of the initial loaded potassium for 1:2, 1:4, 1:8 and zeolite-free systems, respectively. The corresponding amounts of potassium released from the above-mentioned systems after 30 days, were 44, 39, 18 and 52%, respectively. These data suggests that gum-based systems are good candidates for potassium SRF production.

Conclusions: The results of this study showed that the gum:zeolite systems had a reasonable release pattern of nitrate and potassium and released these nutrients in a longer period of time. Therefore, these systems are good candidates for the development of SRF.

References:

1. Abedi-Koupai, J., Varshosaz, J., Mesforoosh, M., Khoshgoftarmanesh, A.H., 2012. Controlled release of fertilizer microcapsules using ethylene vinyl acetate polymer to enhance micronutrient and water use efficiency. *Journal of Plant Nutrition* 35(8): 1130–1138.
2. Bajpai, J., Mishra, S., Bajpai, A., 2007. Dynamics of controlled release of potassium nitrate from a highly swelling binary polymeric blend of alginate and carboxymethyl cellulose. *Journal of Applied Polymer Science* 106(2): 961–972.