



The use of starch-based polymer nanocomposite latex for coating chemical fertilizers and investigating various factors releasing nutrients

Mehri Salimi¹ , Elaheh Motamedi² , Babak Motesharezadeh³ 

1. Department of Soil Science, College of Agriculture and Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran. Email: mehri.salimi@ut.ac.ir

2. Corresponding Author, Department of Nanotechnology, Agricultural Biotechnology Research Institute of Iran (ABRII), Agricultural Research, Education and Extension Organization (AREEO), Karaj, Iran. Email: motamedi@abrii.ac.ir

3. Department of Soil Science, College of Agriculture and Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran. Email: moteshare@ut.ac.ir

Article Info

Article type: Research Article

Article history:

Received: Nov. 28, 2022

Revised: Feb. 6, 2023

Accepted: Feb. 8, 2023

Published online: Feb. 20, 2023

Keywords:

Natural char nanoparticle (NCNPs),
NPK,
Polymer nanocomposite latex,
Starch,
Urea.

ABSTRACT

In this study, a new approach was used to reduce the solubility of chemical fertilizers. This research was conducted in Karaj Biotechnology Research Institute in 2020. Granular urea and fertilizers were coated with starch-based polymer nanocomposite latex with three different formulations A (without nanoparticle), B (containing nanoparticle), and C (commercial latex) using a rotary drum machine. The effects of different factors such as temperature, number of coating layers and particle size on the release rate of nutrients were investigated. The results of the field emission scanning electron microscope (FESEM) analysis showed that the starch-based polymer nanocomposite formed a completely uniform and smooth coating film on the surface of urea granules. Fertilizers coated with formulation B (containing nanoparticles) showed higher efficiency. Therefore, the presence of natural char nanoparticles in the structure of the polymer coating controlled the release rate of nutrients by improving the coating properties. After 120 min, the release rate of urea from three formulations A, B and C was estimated to be 63.3, 48.41 and 66.85%, respectively which were significantly different from each other. In addition, the results showed that with increasing the number of coating layer, the release time of urea and phosphorus was increased while the release of potassium did not show a definite trend with increasing the coating layer and was unpredictable. With increasing temperature urea release was increased. Investigation of the effect of particle size on urea release showed that coated granules larger than 2 mm had less release rate than granules smaller than 2 mm.

Cite this article: Salami, M., Motamedi, E., & Motesharezadeh, B., (2023) The use of starch-based polymer nanocomposite latex for coating chemical fertilizers and investigating various factors releasing nutrients, *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 53 (12), 2905-2919. <https://doi.org/10.22059/ijswr.2023.351739.669404>

© The Author(s).

Publisher: University of Tehran Press.

DOI: <https://doi.org/10.22059/ijswr.2023.351739.669404>



استفاده از لاتکس نانوکامپوزیت پلیمری بر پایه نشاسته برای پوشش دهی کودهای شیمیایی و بررسی اثر عوامل مختلف در کنترل رهاسازی عناصر غذایی

مهتری سلیمی^۱، الهه معتمدی^{۲*}، بابک متشروع زاده^{۳*}

۱. گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکدگان کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران. رایانامه: mehri.salimi@ut.ac.ir
۲. نویسنده مسئول، گروه نانوتکنولوژی، پژوهشگاه بیوتکنولوژی کشاورزی ایران، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، کرج، ایران. رایانامه: motamedi@abrii.ac.ir
۳. گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکدگان کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران. رایانامه: moteshare@ut.ac.ir

اطلاعات مقاله

چکیده

نوع مقاله: مقاله پژوهشی

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۹/۷
تاریخ بازنگری: ۱۴۰۱/۱۱/۱۷
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۱/۱۹
تاریخ انتشار: ۱۴۰۱/۱۲/۱

واژه‌های کلیدی:

اوره،
لاتکس نانوکامپوزیت پلیمری،
نانوذرات زغال طبیعی،
نشاسته،
NPK.

در این پژوهش از یک رویکرد جدید برای کاهش میزان حلالیت کودهای شیمیایی استفاده گردید. این پژوهش در سال ۱۳۹۹ در پژوهشگاه بیوتکنولوژی کرج انجام گرفت. کود اوره گرانوله و NPK با استفاده از لاتکس نانوکامپوزیت پلیمری بر پایه نشاسته با سه فرمولاسیون متفاوت A (بدون نانوذره)، B (حاوی نانوذره) و C (لاتکس تجاری) با استفاده از دستگاه روتاری درام پوشش دهی شدند و اثر عوامل مختلف مانند دما، تعداد لایه‌های پوششی و اندازه ذرات بر میزان رهاسازی عناصر غذایی مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج حاصل از آنالیز میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی نشان داد که نانوکامپوزیت پلیمری بر پایه نشاسته به صورت یک پوشش کاملاً یکنواخت و صاف سطح اوره گرانوله را پوشانده است. کودهای پوشش داده شده با فرمولاسیون B (حاوی نانوذرات) عملکرد بهتری داشتند. بنابراین حضور نانوذرات در ساختار پوشش پلیمری با بهبود خواص پوششی، رهاسازی عناصر غذایی را کنترل می‌کند. بعد از گذشت ۱۲۰ دقیقه میزان رهاسازی اوره از سه فرمولاسیون A، B و C به ترتیب ۶۳/۳، ۴۸/۴۱ و ۶۶/۸۵ درصد برآورد گردید که تفاوت معنی‌داری با هم داشتند. علاوه بر این نتایج نشان داد که با افزایش تعداد لایه پوششی زمان رهاسازی اوره و فسفر افزایش می‌یابد؛ در حالیکه رهاسازی پتاسیم با افزایش لایه پوششی روند مشخصی نداشت و غیرقابل پیش بینی بود. با افزایش دما میزان رهاسازی اوره افزایش یافت. بررسی اثر اندازه ذرات بر رهاسازی اوره نشان داد که دانه های گرانوله پوشش داده شده بزرگتر از ۲ میلی‌متر میزان رهاسازی کمتری نسبت به دانه‌های گرانوله کوچکتر از ۲ میلی‌متر داشتند.

استناد: سلیمی؛ مهتری، معتمدی؛ الهه، متشروع زاده؛ بابک، (۱۴۰۱). استفاده از لاتکس نانوکامپوزیت پلیمری بر پایه نشاسته برای پوشش دهی کودهای شیمیایی و بررسی اثر عوامل مختلف در کنترل رهاسازی عناصر غذایی، *مجله تحقیقات آب و خاک ایران*، ۵۳ (۱۲)، ۲۹۱۹-۲۹۰۵.



<https://doi.org/10.22059/ijswr.2023.351739.669404>

© نویسندگان.

ناشر: مؤسسه انتشارات دانشگاه تهران.

DOI: <https://doi.org/10.22059/ijswr.2023.351739.669404>

مقدمه

با توجه به افزایش جمعیت در دهه‌های اخیر، نیاز بشر به غذا افزایش یافته است. امروزه از کودهای شیمیایی به عنوان یک نهاده مقرون به صرفه از نظر اقتصادی برای رسیدن به حداکثر تولید در واحد سطح استفاده می‌شود (Ni *et al.*, 2009). از طرفی، کارایی استفاده از کودهای نیتروژنه (به دلیل آبشویی و تصعید) و کودهای حاوی فسفر و پتاسیم (به دلیل تثبیت در خاک) پایین می‌باشد، به طوری که میزان هدررفت نیتروژن ۳۰ تا ۵۰ درصد، فسفر ۱۰ تا ۱۵ درصد و پتاسیم ۵۵ تا ۶۰ درصد تخمین زده شده است که منجر به افزایش هزینه‌های اقتصادی و آلودگی آب و محیط زیست می‌شود. روش‌های مختلفی برای پوشش‌دهی و کاهش حلالیت کودها وجود دارد که میزان رهاسازی عناصر غذایی را تنظیم کرده و موجب کاهش هزینه‌های اقتصادی و آلودگی محیط زیست می‌شود (Bamatov *et al.*, 2019).

امروزه، استفاده از گوگرد برای پوشش‌دهی کودها، به دلیل هزینه‌های بالاتر و پیچیدگی فرآیند تولید کاهش یافته است؛ از طرفی استفاده از پلیمرهای مصنوعی مانند پلی‌اتیلن، پلی‌آکریل آمید و پلی سولفون به دلایلی مانند، نامنظم بودن میزان رهاسازی عناصر غذایی، ویژگی جذب آب، و غیرقابل تجزیه بودن، کمتر مورد استفاده قرار می‌گیرد (Azeem *et al.*, 2016). بنابراین استفاده از پلیمرهای طبیعی مانند لیگنین، سلولز، کیتوسان و نشاسته مورد علاقه بسیاری از پژوهشگران در حوزه تحقیقاتی قرار گرفته است. نشاسته یک بیوپلیمر پلی‌ساکاریدی است که به دلیل سازگاری با محیط زیست، زیست تخریب‌پذیری، مقرون به صرفه بودن، تجدیدپذیری و فراوانی برای پوشش‌دهی کودهای شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرد. علاوه بر این استفاده از نانوذرات به عنوان پرکننده در ترکیب پوششی، موجب تقویت پوشش مورد نظر، کنترل هرچه بیشتر رهاسازی عناصر غذایی و افزایش کارایی مصرف عناصر غذایی می‌گردد (ibid, 2016). برای پوشش‌دهی کودها از روش‌های مختلفی مانند غوطه‌ور کردن کود در محلول پوششی، پوشش‌دهی با روتاری درام^۱ و پوشش‌دهی در بستر سیال استفاده می‌شود. تا کنون مطالعات زیادی در مورد استفاده از نشاسته برای تولید کودهای آهسته‌رهش انجام شده است. اما اکثر آنها در گروه هیدروژل‌ها دسته‌بندی می‌شوند که عناصر غذایی در ماتریس هیدروژل‌ها پخش شده و میزان رهاسازی آنها کاهش می‌یابد (Ramli, 2019). اگرچه بیشتر محققان از روش پلیمریزاسیون درجا برای پوشش‌دهی کودهای بر پایه پلی‌ساکاریدها استفاده می‌کنند، اما استفاده از مونومرهای آکرلیک موجب انحلال کود و افزایش غلظت یونی می‌گردد که ممکن است روند پلیمریزاسیون را مهار کرده و عملکرد کودهای پوشش‌داده شده را کاهش دهد. همچنین برای جلوگیری از سنتز محصولات جانبی تولید شده (برای مثال؛ تبدیل اوره به بیورت سمی برای گیاهان)؛ واکنش پلیمریزاسیون باید به طور دقیق کنترل شود. از طرفی حذف ناخالصی‌ها از محصول نهایی دشوار بوده و نیاز به مقدار زیادی متانول دارد و کارایی بارگذاری عناصر غذایی در ماتریس پلیمری نیز نسبتاً کم می‌باشد (ibid, 2019). بنابراین روش‌های غوطه‌ور کردن کود در محلول پوششی، پوشش‌دهی با روتاری درام و پوشش‌دهی در بستر سیال به عنوان روش‌های جایگزین پیشنهاد می‌گردد (ibid, 2019). در مطالعات پیشین از نشاسته برای تولید کودهای آهسته‌رهش هیدروژلی اوره به روش سنتز همزمان (سلیمی و همکاران، ۱۴۰۰)، و مقایسه بین روش‌های پوشش‌دهی صورت گرفته است (سلیمی و همکاران، ۱۴۰۱). هدف از انجام این پژوهش، پوشش‌دهی کود اوره و NPK با استفاده از لاتکس نانوکامپوزیت پلیمری بر پایه نشاسته و بررسی اثر عوامل مختلف بر میزان رهاسازی عناصر غذایی است.

پیشینه پژوهش

در مطالعات پیشین چندین کار تحقیقاتی در زمینه استفاده از لاتکس پلیمری امولوسیونی برای پوشش‌دهی کودها، گزارش شده است. برای مثال، Azeem *et al.* (2016) از لاتکس نشاسته‌ای اصلاح‌شده با پلی‌وینیل الکل برای پوشش‌دهی کود اوره آهسته‌رهش استفاده کردند و تاثیر ضخامت لایه پوششی را بر میزان رهاسازی اوره و ضریب انتشار مورد بررسی قرار دادند و نتایج آنها نشان داد که با افزایش ضخامت لایه پوششی میزان رهاسازی اوره و ضریب انتشار عناصر غذایی کاهش می‌یابد. خان محمدی و مهدوی راد (۱۳۹۷) به منظور بررسی اثر ضخامت بر میزان رهاسازی اوره، گرانول‌های اوره را با صمغ زانتان و آلژینات به صورت یک لایه و دولایه پوشش‌دهی کردند و نتایج آنها نشان داد که گرانول‌های پوشش‌داده شده با صمغ زانتان و آلژینات با دو لایه پوششی، عملکرد بهتری نسبت به سایر نمونه‌ها داشتند.

در پژوهشی دیگر، از نانوکامپوزیت پلیمری بر پایه نشاسته و پلی‌وینیل الکل برای پوشش‌دهی گرانول اوره در بستر سیال استفاده

گردید و گیاهان تیمار شده با این کودها میزان کلروفیل، جذب نیتروژن و بازیابی ظاهری نیتروژن^۱ بالاتری داشتند (Zafar et al., 2021). Sofyane et al. (2021)، از آمولوسیون بوتیل متاکریلات، اتیل آکریلات و نانوکریستال‌های نشاسته برای پوشش‌دهی کود دی آمونیوم فسفات استفاده کردند و نتایج آنها نشان داد که میزان رهاسازی نیتروژن و فسفر از کودهای پوشش‌دهی شده در مقایسه با شاهد ۱۳/۵ و ۱۶ برابر کمتر است. نتایج پوشش‌دهی کود گرانول اوره با کopolymerهای آمولوسیون بر پایه بیوجار/ پلی وینیل الکل و پلی وینیل پیرولیدون نشان داد که ویژگی‌های پوشش پلیمری به منشا بیوجار بستگی دارد و استفاده از بیوجار در ماتریس پلیمری، میزان تجزیه‌پذیری را افزایش داده و میزان رهاسازی اوره را کاهش می‌دهد (Chen et al., 2018).

Tian et al (2022) از پلیمر لیگینوسولوزی مایع برای پوشش‌دهی کود گرانوله اوره با روتاری درام استفاده کردند و نشان دادند که مدت زمان رهاسازی اوره تا ۷۷ درصد افزایش یافت. با توجه به نقش نانوذرات در بهبود خواص مکانیکی و حرارتی پلیمرها، نتایج مطالعات پیشین نشان دادند که کاربرد نانوذرات زغال طبیعی (NCNPs) در ماتریس پلیمرهای هیدروژلی، خواص نمونه‌های هیدروژلی را بهبود می‌بخشد (Motamedi et al., 2020; Salimi et al., 2020). میزان رهاسازی عناصر غذایی تحت تأثیر عوامل مختلفی مانند نوع ماده مورد استفاده برای پوشش‌دهی، ضخامت لایه پوششی، اندازه ذرات، شکل و یکنواختی سطح پوششی قرار می‌گیرد (Trinh, et al., 2014). درک صحیح این عوامل می‌تواند محققان را در سنتز کودهای آهسته‌رهش با عملکرد بالا یاری کند. با توجه به مطالب ذکر شده، هدف از این تحقیق پوشش‌دهی کودهای اوره، فسفر و پتاسیم با لاتکس نانوکامپوزیتی بر پایه نشاسته با استفاده از روش روتاری درام و بررسی عوامل مؤثر بر رهاسازی عناصر غذایی از پوشش‌های مورد نظر می‌باشد.

روش‌شناسی پژوهش

سنتز نانوذرات و لاتکس نانوکامپوزیتی بر پایه نشاسته و پوشش‌دهی کودها

منبع مورد استفاده در این پژوهش برای تولید نانوذرات NCNPs، نمونه سنگ معدن زغال سنگ معدن کوهبنان واقع در استان کرمان بود. برای تولید نانوذرات از روش اکسیداسیون شیمیایی استفاده شد. ابتدا مقدار مشخصی از سنگ معدن خام خرد شده و از الک (۲۰۰ مش) عبور داده شد و به مدت ۱۵ دقیقه با آب مقطر به شدت همگن شد و سپس محلول رویی آن پس از ته‌نشین شدن جدا شد. محلول رویی حاوی ذرات سبک‌تر شناوری از کربن طبیعی است که این محلول به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفیوژ شده و پس از رسوب در دمای ۷۰ درجه سلسیوس در آون خشک شده و پودر خاکستری تیره رنگی حاصل شد. در مرحله دوم، ۰/۵ گرم از پودر خشک شده کربن طبیعی با ۵۰ میلی‌لیتر اسیدسولفوریک غلیظ مخلوط شد و سپس ۲ گرم پرمنگنات پتاسیم در مدت ۲ ساعت به آرامی به واکنشی که در حمام یخ قرار داشت، اضافه گردید. بعد از رسیدن دمای واکنش به ۳۵ درجه سلسیوس به مدت یک ساعت واکنش در آب معمولی، بر روی همزن قرار گرفت و پس از آن دوباره ظرف واکنش در حمام یخ قرار گرفته و ۱۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر به صورت قطره قطره به آن اضافه شد. سپس ۱۰ میلی‌لیتر آب اکسیژنه به مخلوط واکنش اضافه شد و رسوبات کرم رنگی حاصل شد که پس از سانتریفیوژ در انتها با آب مقطر شستشو داده شده و در دمای ۷۰ درجه سلسیوس خشک شدند (ibid., 2., 2020). برای تولید لاتکس نانوکامپوزیتی بر پایه نشاسته، از واکنش پلیمریزاسیون رادیکال آزاد برای اتصال مونومرهای وینیل (استایرن و بوتیل آکریلات) بر روی پلیمر نشاسته استفاده شد و از نانوذرات به عنوان پرکننده استفاده گردید. ابتدا ۵ گرم از نشاسته توزین و با ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر به مدت نیم ساعت با همزن مکانیکی به خوبی مخلوط شدند. ظرف واکنش در حمام روغن قرار داشته و تا ۸۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد و نانوذرات دیسپرس شده توسط دستگاه اولتراسونیک به ظرف واکنش اضافه گردید؛ سپس ۱۵ میلی‌لیتر از مونومرهای استایرن و بوتیل آکریلات با ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر و ۰/۲ گرم از توئین ۸۰ یا ۱ میلی‌لیتر فنل اتوکسیلات به ظرف واکنش اضافه و به مدت ۱۰ دقیقه مخلوط شدند. در نهایت ۰/۲ گرم آغازگر (آمونیم پروسولفات) با ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر به واکنش مورد نظر اضافه شده و به مدت ۳ ساعت در ۸۰ درجه سانتی‌گراد مخلوط شدند تا واکنش کامل گردد (سلیمی و همکاران، ۱۴۰۱). فرمولاسیون‌های مختلف با تغییر نسبت مواد مورد استفاده تولید شدند. با توجه به آزمایشات، نسبت ۳ به ۱ نشاسته به استایرن و نسبت ۱ به ۱ استایرن به بوتیل آکریلات به عنوان نسبت‌های بهینه برای تولید لاتکس پلیمری پایدار انتخاب شدند. از توئین ۸۰ (۰/۲ گرم) و نونیل فنل اتوکسیلات (۱ میلی‌متر) به عنوان سورفکتانت برای تولید لاتکس پلیمری پایدار استفاده گردید. ۰/۵ گرم از نانوذرات (۱ درصد وزنی نشاسته) به عنوان پرکننده برای سنتز لاتکس نانوکامپوزیت پلیمری استفاده شد.

در نهایت از بین فرمولاسیون‌های مختلف، ۲ فرمولاسیون (A و B) برای پوشش‌دهی کودها مورد استفاده قرار گرفتند. به منظور پوشش‌دهی کودها ۵۰۰ گرم از کودهای اوره و NPK (۱۶-۱۶-۱۶ گرانوله) را داخل دستگاه روتاری درام ریخته و فرمولاسیون‌های لاتکس A (بدون نانوذره)، B (حاوی نانوذره) و C (لاتکس تجاری) با استفاده از نازل اسپری دستگاه بر روی کودهای در حال چرخش (با سرعت ۶۰ دور در دقیقه) در روتاری درام اسپری و با استفاده از باد گرم (با دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد) حاصل از دستگاه به مدت ۲۰ دقیقه خشک گردیدند (لازم به ذکر است که منبع نیتروژن در کود NPK، صرفاً به صورت اوره گرانوله بود و به منظور بررسی اثر اندازه ذرات بر میزان رهاسازی اوره، کود خالص اوره گرانوله در اندازه‌های متفاوت پوشش‌دهی شد). به منظور مقایسه عملکرد پوشش تولید شده توسط لاتکس پلیمری در کنترل رهاسازی عناصر غذایی با پلیمرهای تجاری موجود در بازار، علاوه بر فرمولاسیون‌های A و B از لاتکس تجاری تولید شده توسط شرکت سیماب رزین (کد تجاری R-4030) برای پوشش‌دهی استفاده گردید. (جدول ۱). این پژوهش در سال ۱۳۹۹ در پژوهشگاه بیوتکنولوژی کشاورزی کرج انجام گرفت. تجزیه آماری داده‌ها بر اساس آزمایش فاکتوریل (با دو تیمار نوع پوشش و زمان) بر پایه طرح کاملاً تصادفی با سه تکرار با استفاده از نرم‌افزار SAS و مقایسه میانگین داده‌ها با استفاده از آزمون LSD در سطح پنج درصد انجام گرفت.

جدول ۱. فرمولاسیون‌های مختلف لاتکس برای پوشش‌دهی کودها

فرمولاسیون	شرایط پوشش‌دهی
A	لاتکس امولوسیونی بر پایه نشاسته (بدون نانوذره)
B	لاتکس امولوسیونی بر پایه نشاسته (با ۱ درصد وزنی نانوذره)
C	لاتکس تجاری مورد استفاده در رزین‌های پوششی بر پایه بوتیل آکریلات و استایرن
اوره	اوره گرانولی بدون پوشش
NPK	NPK بدون پوشش

مشخصه‌یابی نانوذرات

برای ارزیابی میانگین اندازه ذرات از آنالیز پراکندگی نور دینامیکی DLS^۱ (مدل Nanoseries Zetasizer, Particle Metrix Co) و TEM^۲ برای مشاهده پوشش پلیمری ایجاد شده بر روی کود اوره و بررسی ضخامت پوششی از میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی، FESEM^۳ (مدل TESCAN MIRA II؛ با ولتاژ شتاب‌دهنده ۲۰ کیلوولت) استفاده گردید.

بررسی اثر تکرار لایه پوششی و اندازه ذرات بر میزان رهاسازی NPK

برای بررسی اثر ضخامت بر میزان رهاسازی عناصر غذایی، ابتدا کود NPK را در داخل روتاری درام ریخته و با فرمولاسیون‌های مختلف پوشش‌دهی انجام گرفت؛ به منظور تکرار پوشش‌دهی پس از خشک شدن لایه پوششی اول، مجدداً با فرمولاسیون‌های ذکر شده در جدول ۱ پوشش‌دهی صورت گرفت. برای بررسی اثر اندازه کودهای پوشش‌دهی شده بر میزان رهاسازی، دانه‌های اوره گرانوله از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد و دانه‌های گرانوله عبور داده شده از الک و دانه‌های گرانوله روی الک جداگانه جمع‌آوری گردید و پوشش‌دهی صورت گرفت. به منظور اندازه‌گیری میزان رهاسازی عناصر غذایی ۶۰ میلی‌گرم از کود NPK و اوره گرانوله پوشش‌دهی شده را داخل تیوپ پلاستیکی ریخته و به هر کدام از نمونه‌ها ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه شد و در زمان‌های مختلف (۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۱۲۰، ۱۸۰، ۲۴۰، ۳۶۰ و ۴۸۰ دقیقه) نمونه برداری صورت گرفت. در نهایت میزان رهاسازی اوره با استفاده از معرف Ehrlich و دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۴۲۰ نانومتر قرائت گردید. اندازه‌گیری فسفر در آب نیز با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۴۷۰ نانومتر صورت گرفت (Chapman, & Pratt., 1961). پتاسیم رهاسازی شده نیز با استفاده از دستگاه فلیم فتومتر قرائت گردید (بینای مطلق، ۱۳۸۹).

بررسی اثر دما بر میزان رهاسازی اوره

به دلیل اینکه اوره نسبت به کودهای دیگر قابلیت انحلال بسیار بالایی دارد میزان رهاسازی این کود در دماهای ۱۵ و ۲۵ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفت؛ بدین منظور ۶۰ میلی‌گرم از کود اوره گرانوله پوشش‌دهی شده با فرمولاسیون‌های A، B و C را داخل تیوپ

1 . Dynamic Light Scattering

2 . Transmission Electron Microscopy

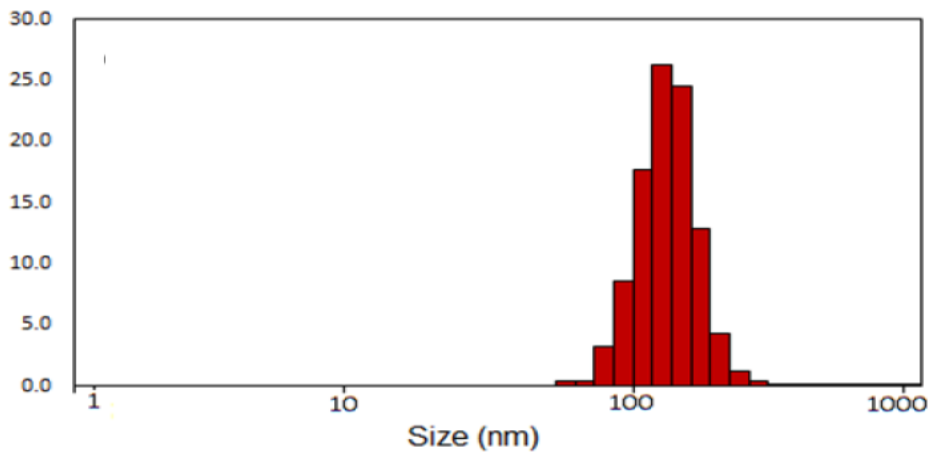
3 . Field Emission Scanning Electron Microscope

پلاستیکی ریخته و به هر کدام از نمونه‌ها ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه شد و در زمان‌های مختلف (۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۱۲۰، ۱۸۰، ۲۴۰، ۳۶۰ و ۴۸۰ دقیقه) نمونه برداری صورت گرفت. در نهایت میزان رهاسازی اوره با استفاده دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۴۲۰ نانومتر قرائت گردید.

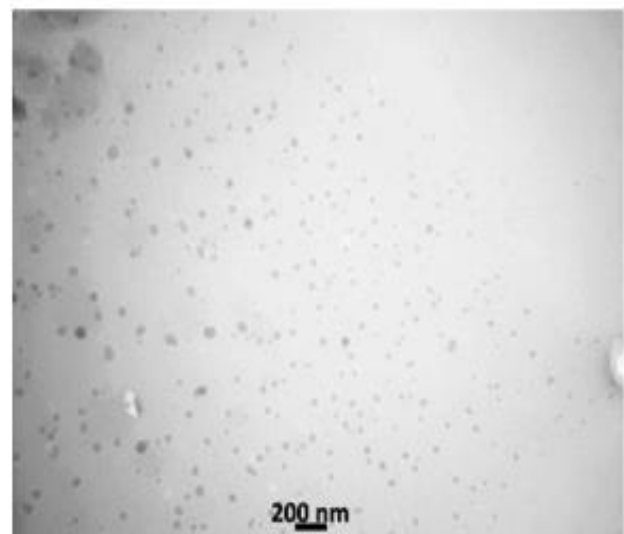
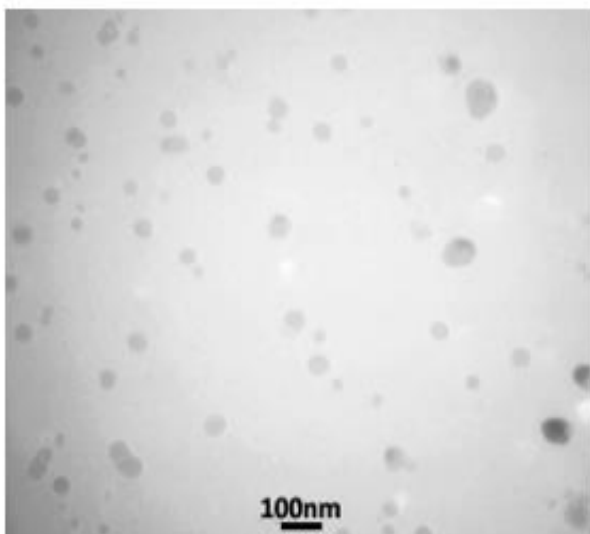
یافته‌های پژوهش و بحث

مشخصه‌یابی

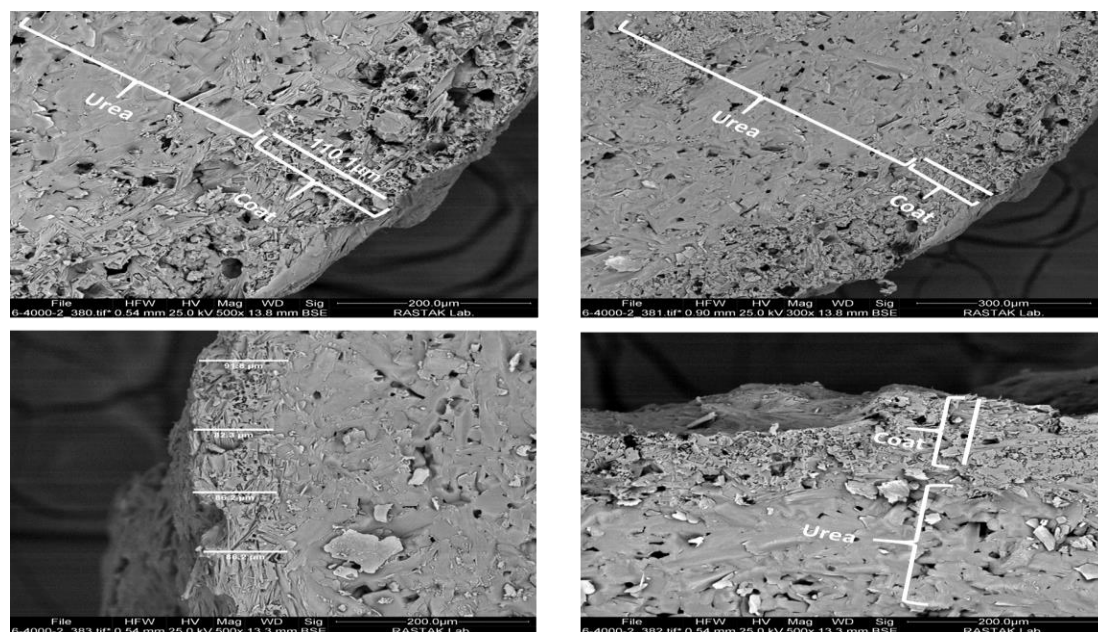
آنالیزهای مربوط به تصاویر پراکندگی نور دینامیکی (DLS) تأیید کردند که اندازه نانوذرات تولید شده کمتر از ۱۰۰۰ نانومتر می‌باشد و متوسط اندازه آنها ۱۴۶ نانومتر برآورد گردید (شکل ۱). نتایج میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نیز در دو بزرگنمایی متفاوت نشان می‌دهند که اندازه ذرات در حد کمتر از ۱۰۰ نانومتر کاهش یافته است (شکل ۲). همچنین تصاویر حاصل از آنالیز FESEM نیز در بزرگنمایی‌های مختلف حاکی از آن است که لاتکس نانوکامپوزیت پلیمری بر پایه نشاسته (فرمولاسیون B) به صورت یک پوشش کاملاً یکنواخت و صاف سطح اوره گرانوله را پوشانده است که ضخامت این پوشش ۸۰ تا ۱۱۰ نانومتر متغیر می‌باشد (شکل ۳).



شکل ۱- توزیع اندازه ذرات نانو توسط آنالیز تصاویر پراکندگی نور دینامیکی (DLS)



شکل ۲- تصویر TEM از نانوذرات در دو بزرگنمایی مختلف



شکل ۳- تصاویر FESEM از پوشش لاتکس نانوکامپوزیت پلیمری بر پایه نشاسته بر روی گرانول اوره در بزرگنمایی‌های مختلف

رهاسازی اوره، فسفر و پتاسیم از کود NPK پوشش داده شده در آب

نتایج تجزیه واریانس نشان داد که نوع فرمولاسیون پوششی، زمان و اثر متقابل این دو تیمار تفاوت معنی‌داری در سطح احتمال ۱ درصد بر میزان رهاسازی اوره، فسفر و پتاسیم از کود NPK پوشش داده شده داشتند (جدول ۲).

جدول ۲- نتایج تجزیه واریانس اثر فرمولاسیون پوششی و زمان بر میزان رهاسازی اوره، فسفر و پتاسیم از کود NPK پوشش داده شده با ۳

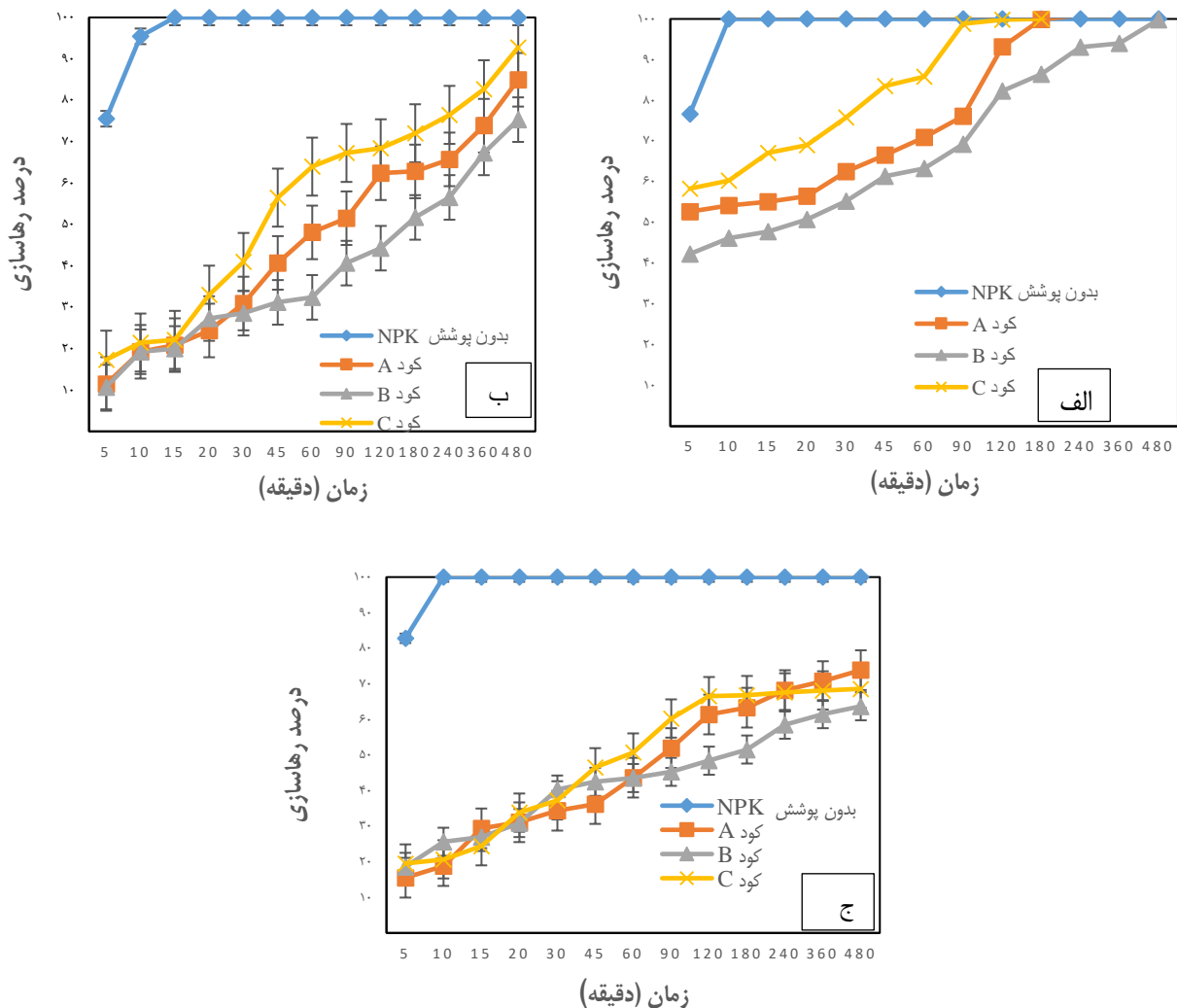
فرمولاسیون (A، B و C) و NPK بدون پوشش

پتاسیم	فسفر	اوره	درجه آزادی	منابع تغییرات
۲۷۴۵۰/۵۱**	۲۷۲۴۶/۵۱**	۶۱۹۹/۲۹**	۳	فرمولاسیون
۲۳۱۰/۷۳**	۳۷۷۶/۰۵**	۲۶۵۹/۹۷**	۱۲	زمان
۲۳۵/۱۶**	۳۴۶/۶۳**	۱۱۲۹۸/۶۵**	۳۶	فرمولاسیون * زمان
۰/۱۷	۰/۳۶	۵۷/۳۵	۱۰۴	خطا
۰/۷	۱/۰۱	۹/۲۶	-	ضریب تغییرات

ns و ** به ترتیب عدم اختلاف معنی‌دار و معنی‌دار در سطح ۱ درصد

میزان رهاسازی اوره از NPK پوشش داده شده و بدون پوشش، با فرمولاسیون‌های مختلف، با افزایش زمان با شیب ملایمی افزایش می‌یابد. به طور کلی در کود NPK پوشش داده شده کم‌ترین مقدار اوره رهاسازی شده در زمان‌های مختلف به ترتیب مربوط به فرمولاسیون پوششی B (پوشش داده شده با فرمولاسیون لاتکس پلیمری حاوی نانوذره) می‌باشد. کل اوره موجود در کود NPK بدون پوشش (شاهد) در ۱۰ دقیقه ابتدایی رهاسازی گردید در حالی که میزان رهاسازی کودهای پوشش داده شده به میزان قابل توجهی کاهش یافته است؛ به عنوان مثال بعد از گذشت ۱۲۰ دقیقه میزان رهاسازی اوره از سه فرمولاسیون A، B و C به ترتیب ۶۳/۳، ۴۸/۴۱ و ۶۶/۸۵ درصد برآورد گردید. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که میزان رهاسازی اوره به ترتیب در فرمولاسیون B > فرمولاسیون A > فرمولاسیون C > کود NPK بدون پوشش می‌باشد (شکل ۴، الف). روند مشابهی نیز در رهاسازی فسفر و پتاسیم مشاهده گردید به طوری که کل فسفر و پتاسیم موجود در کود NPK بدون پوشش در مدت زمان کوتاهی رهاسازی گردید در حالی که پس از گذشت ۴۸۰ دقیقه میزان رهاسازی فسفر از کود NPK پوشش داده شده با فرمولاسیون‌های A، B و C به ترتیب ۸۴/۹۲، ۷۵/۳۱ و ۹۲/۷۴ درصد و رهاسازی پتاسیم نیز ۷۳/۸۵، ۶۳/۷ و ۶۸/۶ درصد ارزیابی گردید (شکل ۴، ب و ج). با توجه به اینکه کمترین میزان رهاسازی اوره، فسفر و پتاسیم از کود پوشش داده شده با لاتکس پلیمری حاوی نانوذرات حاصل گردید بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که نشاسته و نانوذرات از عواملی هستند که میزان رهاسازی عناصر غذایی را کنترل می‌کنند. به منظور درک بهتر اثرات فرمولاسیون پوششی بر رهاش کود، در ادامه به مکانیسم تهیه این فرمولاسیون

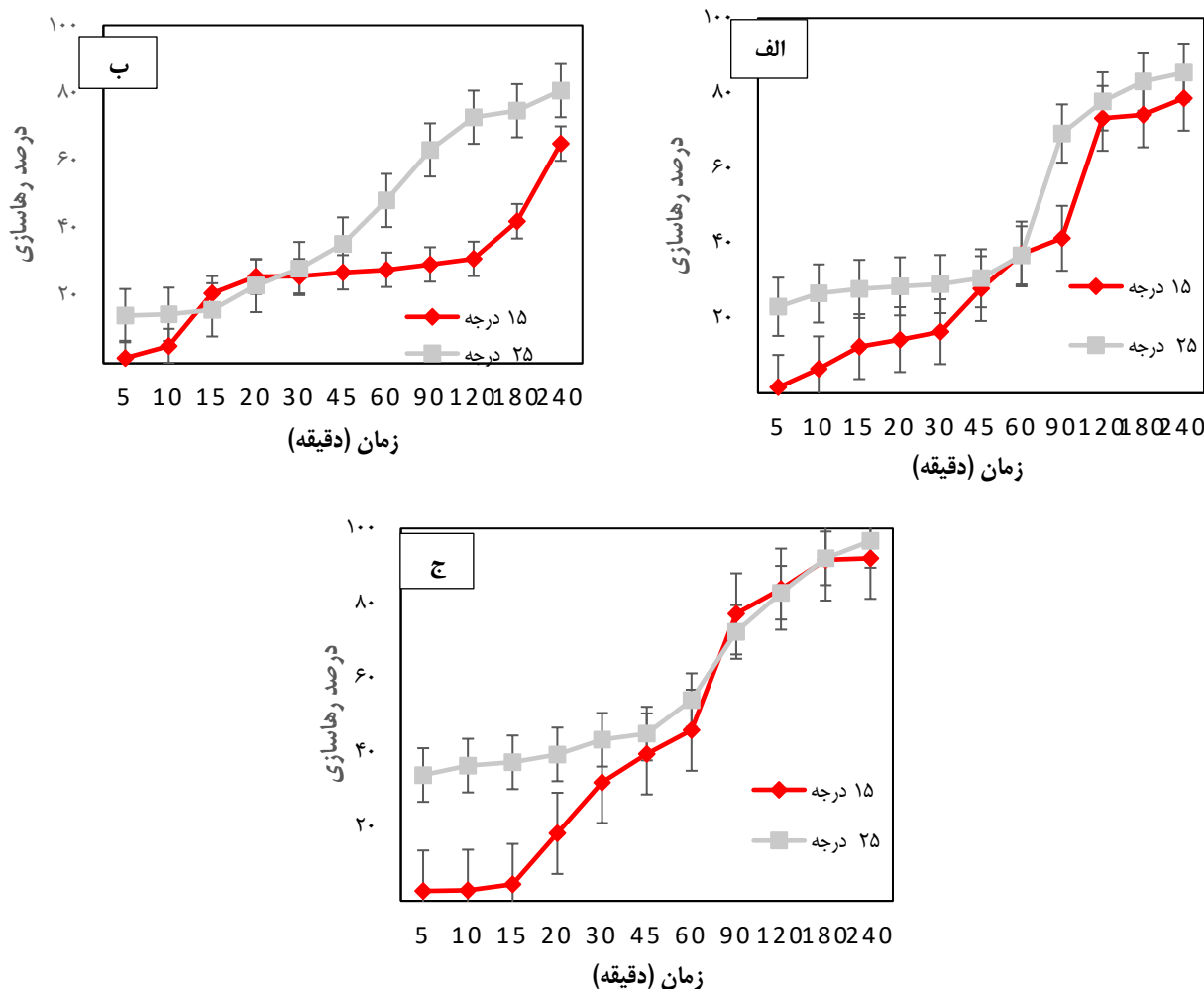
اشاره می‌شود. بطور کلی، سنتز فرمولاسیون از طریق واکنش پلیمریزاسیون رادیکالی انجام شده و منومرهای استایرن و بوتیل‌اکریلات بر روی زنجیره بیوپلیمر نشاسته پیوند زده شدند تا نشاسته گرافت شده با پلیمرهای اکریلیک تهیه شود. برای انجام واکنش پلیمریزاسیون رادیکالی از آغازگر استفاده شد، ترکیب آمونیوم پرسولفات با افزایش دمای واکنش تجزیه شده و رادیکال آنیون‌های سولفات در محیط ایجاد می‌شود. این رادیکال‌ها با مولکول نشاسته برخورد کرده و گروه‌های هیدروکسیل روی زنجیره نشاسته را به رادیکال‌های الکوکسی تبدیل می‌کنند. در ادامه رادیکال‌های الکوکسی با برخورد به باند دوگانه وینیلی در مولکول‌های استایرن و بوتیل‌اکریلات موجب ایجاد پیوند کووالانسی بین نشاسته و منومرها شده و پلیمرهای اکریلات و استایرن به زنجیره نشاسته متصل می‌شوند. انجام این واکنش‌ها در حضور نانوذرات اتفاق می‌افتد و به همین دلیل نانوذرات در ماتریس پلیمر نهایی به‌دام می‌افتند و نانوکامپوزیت پلیمری سنتز می‌شود (Salimi et al., 2021). بنابراین مکانیسم، شکست و یا تجزیه مولکول نشاسته اتفاق نمی‌افتد، بلکه پلیمرهای اکریلات از طریق گروه‌های هیدروکسیل به بدنه بیوپلیمر خطی نشاسته اضافه شده و با آن پیوند برقرار می‌کنند که در نهایت موجب اصلاح خواص آن در جهت ایجاد فیلم پلیمری بر روی سطح کود می‌شود. از سوی دیگر، تعاملات مطلوب بین گروه‌های عاملی نانوذرات و ماتریس پلیمری، موجب بهبود خواص ممانعتی پوشش موردنظر می‌شود (Motamedi et al., 2020). از طرفی نانوذرات به دلیل ایجاد شبکه پلیمری متخلخل با منافذ بسیار ریز در ماتریس پلیمری، مسیر پریبیچ و خمی را ایجاد کرده و میزان رهاسازی عناصر غذایی را کاهش می‌دهد (اولاد قره‌گوزلو و قره‌خانی، ۱۳۹۵). Abouchenari et al (2020) بیان کردند که استفاده از پلیمر ذرات مونت موریلونیت و کیتوسان مدت زمان رهاسازی نیترات پتاسیم را تا چند هفته در خاک افزایش داده و می‌تواند به عنوان یک کود مؤثر در کشاورزی مورد استفاده قرار گیرد.



شکل ۴- درصد رهاسازی الف) اوره، ب) فسفر، و ج) پتاسیم از کود NPK پوشش‌داده شده با فرمولاسیون‌های A، B و C در زمان‌های متفاوت

اثر دما بر میزان رهاسازی اوره

نتایج نشان داد که در هر ۳ فرمولاسیون A، B و C درصد رهاسازی اوره با افزایش دما افزایش یافته است به عنوان مثال در ۵ دقیقه ابتدایی میزان رهاسازی اوره در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد در فرمولاسیون‌های A، B و C به ترتیب ۲۳/۰۳، ۱۴/۱۰ و ۳۳/۷۸ درصد می‌باشد که در دمای ۱۵ درجه به ترتیب ۹۳/۲۲، ۸۸/۸۱ و ۹۲/۷۸ درصد کاهش نشان می‌دهند (شکل ۵، الف، ب و ج). همچنین نوع پوشش بر میزان رهاسازی اثر می‌گذارد به طوری که درصد رهاسازی اوره در ۲۴۰ دقیقه، از فرمولاسیون‌های A، B و C در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به ترتیب ۸۵/۴۴، ۸۰/۶۶ و ۹۶/۶۳ درصد می‌باشد. بنابراین فرمولاسیون‌های B، A و C به ترتیب در کاهش رهاسازی اوره مؤثر بوده‌اند. همچنین درصد رهاسازی در دمای ۱۵ درجه سانتی‌گراد در زمان ۲۴۰ دقیقه، هرچند نسبت به دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد در فرمولاسیون‌های A و B کاهش یافته است اما روند مشابهی را نشان می‌دهد به طوری که میزان رهاسازی فرمولاسیون‌های A، B و C در دمای ۱۵ درجه سانتی‌گراد، در ۲۴۰ دقیقه به ترتیب ۷۸/۶۲، ۸۳/۱۶ و ۹۱/۹۷ درصد می‌باشد (شکل ۵، الف-ب-ج). همان‌طور که ملاحظه می‌گردد کمترین میزان رهاسازی از فرمولاسیون B که حاوی نانوذرات است صورت گرفته است که احتمالاً به دلیل حضور نانوذرات در ساختار فیلم پوششی باشد. (Motamedi *et al.*, (2020). تأیید کردند که حضور نانوذرات در فیلم پوششی موجب بهبود خواص حرارتی و مکانیکی فیلم پوششی می‌گردد. (Pang *et al.*, (2018) دریافتند که با افزایش دما میکروکپسول‌های لیگنینی در کودهای پوشش‌داده شده با لیگنین گسترش یافته و دیواره میکروکپسول‌ها از بین می‌رود و در نتیجه سرعت رهاسازی عناصر غذایی افزایش می‌یابد. علاوه بر این با افزایش دما حرکت مولکولی محلول تشدید شده و در نتیجه سرعت نفوذ مولکول‌های آب به غشای مواد پوشاننده افزایش می‌یابد که در نهایت منجر به افزایش رهاسازی عناصر غذایی می‌شود. علاوه بر این، در دماهای بالاتر شبکه پلیمری منبسط شده و در نتیجه رهاسازی عناصر غذایی به دلیل افزایش حرکت مولکول‌های آب و سرعت نفوذ آب به داخل شبکه پلیمری با سهولت بیشتری انجام می‌گیرد (Ransom *et al.*, 2020)



شکل ۵- اثر دما بر میزان رهاسازی اوره از کود اوره پوشش‌داده شده با فرمولاسیون (الف) A (ب) B و (ج) C

بررسی اثر ضخامت (تعداد لایه پوششی) بر میزان رهاسازی عناصر غذایی

نتایج تجزیه واریانس نشان داد که نوع فرمولاسیون پوششی، تعداد لایه پوششی، زمان و اثر متقابل تعداد لایه پوششی و زمان اثر معنی داری در سطح ۱ درصد بر میزان رهاسازی اوره، فسفر و پتاسیم داشتند (جدول ۳).

جدول ۳- نتایج تجزیه واریانس اثر فرمولاسیون پوششی، تعداد لایه های پوششی و زمان بر میزان رهاسازی اوره از کود NPK پوشش داده شده با

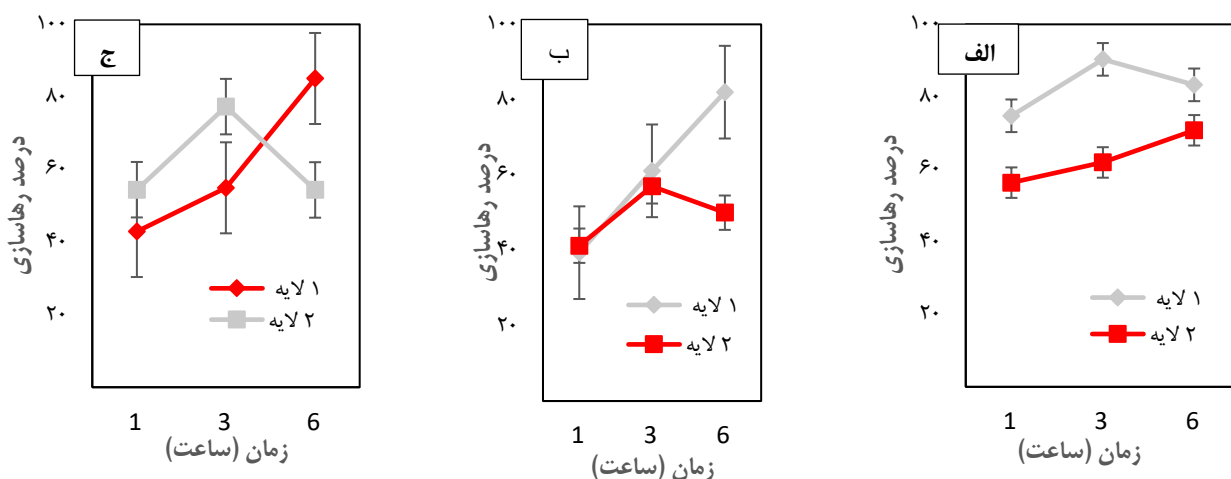
فرمولاسیون های A، B و C در زمان های متفاوت

منابع تغییرات	درجه آزادی	اوره	فسفر	پتاسیم
فرمولاسیون	۲	۶۰۷/۷۰**	۸/۷۴ ^{ns}	۳۹۴/۶۱ ^{ns}
تعداد لایه پوششی	۱	۲۳۱۸/۵۶**	۰/۴۱ ^{ns}	۲۴۱/۳۴ ^{ns}
زمان	۲	۲۴۵۲/۹۵**	۱۲۰۷/۱۳**	۴۶۰/۵۹ ^{ns}
لایه * زمان	۲	۶۹/۹۴ ^{ns}	۲۵۴۴/۸۸**	۱۹۷۶/۱۵**
خطا	۳۶	۲۶/۰۹	۸۶/۴۳	۱۵۹/۵۹
ضریب تغییرات	-	۷/۰۱	۱۶/۹۱	۲۲/۵۱

ns و ** به ترتیب عدم اختلاف معنی دار و معنی دار در سطح ۱ درصد

درصد رهاسازی اوره، و فسفر از کود NPK پوشش داده شده با فرمولاسیون B نشان می دهد که تعداد لایه پوششی بر میزان رهاسازی عناصر غذایی تاثیر می گذارد به طوری که درصد رهاسازی عناصر غذایی با دو لایه پوششی کمتر از یک لایه پوششی است. به عنوان مثال درصد رهاسازی اوره و فسفر در ۳ ساعت با دو لایه پوششی به ترتیب ۱۳/۹۸ و ۶/۷۲ درصد کمتر از یک لایه پوششی می باشد (شکل ۶ الف و ب). Suardi *et al.* (2020) نیز گزارش دادند میزان رهاسازی عناصر غذایی از NPK پوشش داده شده با پلی استایرن و پلی کاپرولاکتون با دو لایه پوششی به میزان قابل توجهی کمتر از NPK بدون پوشش و NPK دارای یک لایه پوششی بود. نتایج همچنین نشان داد که رهاسازی پتاسیم با دو لایه پوششی در ابتدا بیشتر از یک لایه پوششی بوده و سپس کاهش می یابد و میزان رهاسازی کاملاً غیر قابل پیش بینی و نامنظم می باشد (شکل ۵، ج). کاهش میزان رهاسازی اوره و فسفر با افزایش تعداد لایه پوششی و افزایش ضخامت با درک مکانیسم رهاسازی عناصر غذایی از یک پلیمر پوشش دهی شده قابل توجیه است. هنگامی که یک پلیمر آب دوست در معرض آب قرار گیرد، ماتریس پلیمر آب جذب کرده و متورم می شود (Witono *et al.*, 2014). آب از طریق منافذ موجود بین ماکرومولکول های پوشش مورد نظر به عناصر غذایی موجود در هسته نفوذ کرده و آن را حل می کند (Azeem *et al.*, 2014). اختلاف فشار اسمزی بین محیط و داخل پوشش باعث می شود که جذب آب ادامه پیدا کند. در آستانه فشار هیدروستاتیک، شبکه متورم پلیمر تغییر شکل یافته و در قسمت هایی که پوشش دهی به خوبی صورت نگرفته و ضعیف می باشد، عناصر غذایی شروع به رهاسازی می کند (Ko *et al.*, 1996). ضخامت پوششی در این مرحله نقش مهمی دارد. زمان رهاسازی با افزایش ضخامت پوششی افزایش می یابد، زیرا زمان طولانی تری نیاز است تا عناصر غذایی از پوشش ضخیم اطراف عناصر غذایی عبور کرده و به محیط بیرونی برسند (Ito *et al.*, 2003). علاوه بر این مقاومت در برابر انتشار نیز با افزایش ضخامت پوششی افزایش می یابد که منجر به افزایش زمان رهاسازی می شود (Trinh *et al.*, 2014). (ibid., 1996). گزارش کردند که برای رهاسازی بهینه در زمان مورد نظر، دست یابی به یک ضخامت بحرانی ضروری است. با این حال ضخامت پوششی کمتر از حد بحرانی ممکن منجر به رهاسازی سریع عناصر غذایی در آب شود. که این انتشار خودبه خودی به علت منافذ بسیار ریز موجود در پوشش مورد نظر است. بنابراین در کودهایی با لایه پوششی ضخیم، هنگامی که عناصر غذایی به پوشش مورد نظر می رسد زمان طولانی تری نیاز است تا به محیط خارج برسد و ویژگی های انتشار بهتر کنترل می شود (ibid., 2014). این اصل در مورد رهاسازی اوره و فسفر صدق می کند که با افزایش ضخامت میزان رهاسازی افزایش پیدا می کند. در مقابل میزان رهاسازی پتاسیم با افزایش تکرار پوشش - دهی و افزایش ضخامت پوششی بسیار نامنظم و غیر قابل پیش بینی می باشد. در چنین مواردی رهاسازی عناصر غذایی به صورت خودبه خودی بوده و به دلیل عدم پوشش دهی مناسب صورت می گیرد (Ibrahim *et al.*, 2014). در چنین مواردی برخلاف افزایش ضخامت، پوشش - دهی به طور یکنواخت صورت نگرفته و باعث عدم یکنواختی می شود. علت این عدم یکنواختی به دلیل سطوح زبر و ناصاف دانه های گرانوله می باشد که مانع از ایجاد پوشش صاف و یکنواخت می گردد و عدم یکنواختی حاصل از پوشش اولیه باعث ناهموارتر شدن لایه دوم پوششی و رهاسازی نامنظم می گردد. (Azeem *et al.*, 2016). علت افزایش رهاسازی با افزایش ضخامت را به ضعف پوشش دهی نسبت دادند. در چنین مواردی بخشی از عناصر غذایی پوشش بسیار ضخیمی داشته و در مقابل پوشش بخش دیگر بسیار نازک می باشد. در نتیجه علی رغم

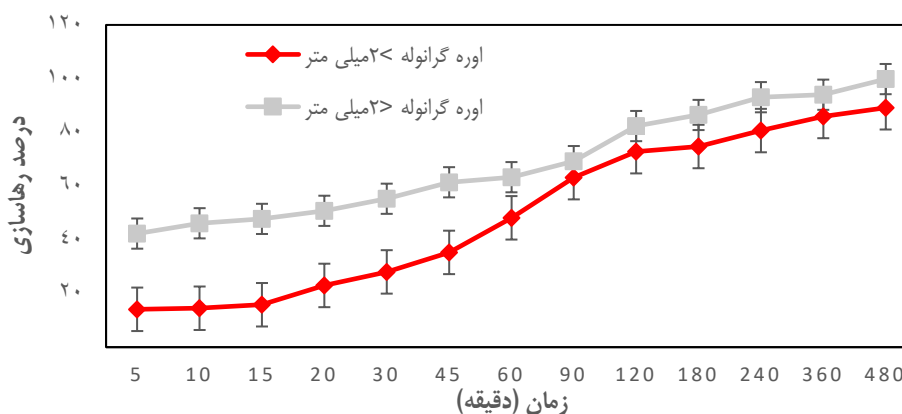
اینکه پوشش ضخامت بالایی دارد اما به دلیل عدم یکنواختی در پوشش دهی، نقاطی که دارای حداقل پوشش هستند، نمی‌توانند در برابر فشار هیدروستاتیکی به مدت طولانی مقاومت کنند و رهاسازی کامل عناصر غذایی در مدت زمان کوتاهی انجام می‌شود. تفاوت در میزان رهاسازی در فرمولاسیون‌های مختلف نیز به توانایی فرمولاسیون مورد استفاده در ایجاد پوششی صاف، یکنواخت و پایدار در برابر نفوذ آب بستگی دارد. بنابراین برای دستیابی به میزان رهاسازی بهینه در زمان مورد نظر، علاوه بر یکنواختی در ضخامت پوشش، ایجاد یک پوشش قوی، پایدار و یکپارچه بر روی گرانول مورد نظر نقش تعیین‌کننده در میزان رهاسازی دارد. در صورتی که پوشش مورد استفاده این ویژگی‌ها را نداشته باشد و پوشش ایجاد شده تخلخل بالایی داشته باشد، نه تنها نفوذ آب به داخل پوشش بلکه انحلال و رهاسازی کود تحت تاثیر قرار گرفته و در مدت زمان کوتاهی صورت می‌گیرد (ibid., 2016).



شکل ۶- رهاسازی (الف) اوره، (ب) فسفر، (ج) پتاسیم از کود NPK پوشش داده شده با فرمولاسیون B در زمان‌های متفاوت

اثر اندازه ذرات بر میزان رهاسازی اوره

اندازه ذرات پوشش داده شده از عوامل مؤثر بر میزان رهاسازی عناصر غذایی می‌باشد. همان‌طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود میزان رهاسازی اوره از گرانول‌هایی با اندازه بزرگتر (بیش از ۲ میلی‌متر) به میزان قابل توجهی کمتر از گرانول‌هایی با اندازه کوچکتر از ۲ میلی‌متر است. به عنوان مثال درصد رهاسازی اوره از گرانول‌های پوشش داده شده با اندازه بزرگتر از ۲ میلی‌متر در زمان‌های ۱۰ دقیقه و ۴۸۰ دقیقه به ترتیب ۱۴/۱ و ۸۹/۱۵ درصد می‌باشد که ۶۶/۶۶ و ۱۰/۸۹ درصد نسبت به گرانول‌هایی با اندازه کوچکتر، کاهش نشان می‌دهد. هر چه اندازه ذرات ریزتر باشند سطح آنها افزایش یافته و آب به راحتی در آن نفوذ کرده و در نتیجه میزان رهاسازی نسبت به ذرات بزرگتر افزایش می‌یابد. نتایج به دست آمده با نتایج سایر محققان مطابقت داشت (ibid., 2014; Yu & Li, 2019).



شکل ۷- اثر اندازه ذرات بر میزان رهاسازی اوره پوشش داده شده با فرمولاسیون B



نتیجه گیری

نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد که با افزودن نانوذرات به ترکیب پوشش پلیمری، خواص ممانعتی پوشش بهبود یافته و میزان رهاسازی عناصر غذایی کاهش می‌یابد. به طوری که بعد از گذشت ۱۲۰ دقیقه میزان رهاسازی اوره از سه فرمولاسیون A، B و C به ترتیب ۶۳/۳، ۴۸/۴۱ و ۶۶/۸۵ درصد برآورد گردید. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که میزان رهاسازی اوره به ترتیب در فرمولاسیون $B > A > C$ فرمولاسیون A فرمولاسیون C > کود NPK بدون پوشش بود. همچنین بررسی اثر ضخامت نشان داد که کود اوره و فسفر با دولایه پوششی عملکرد بهتری نسبت به یک لایه پوششی داشتند در حالی که رهاسازی پتاسیم از پوشش دولایه‌ای نامنظم و غیرقابل پیش‌بینی بود که ناشی از ضعف پوشش‌دهی و عدم یکنواختی پوشش ایجاد شده بر سطح کود بود. با افزایش دما میزان رهاسازی اوره به میزان قابل توجهی افزایش یافت به طوری که در ۵ دقیقه ابتدایی میزان رهاسازی اوره در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد در فرمولاسیون‌های A، B و C نسبت به دمای ۱۵ درجه به ترتیب ۹۳/۲۲، ۸۸/۸۱ و ۹۲/۷۸ درصد افزایش یافت. علاوه بر این میزان رهاسازی اوره از کودهای پوشش داده شده با اندازه کوچکتر از ۲ میلی‌متر بیشتر از کودهای بزرگتر از ۲ میلی‌متر بود؛ به عبارت دیگر با افزایش اندازه اوره گرانوله، زمان رهاسازی نیز افزایش یافت. با توجه به رهاسازی کمتر عناصر غذایی از کودهای پوشش داده شده توصیه می‌گردد این کودها در کشت گلخانه‌ای و مزرعه‌ای مورد استفاده قرار گرفته و اثر آن بر افزایش عملکرد محصولات زراعی و باغی و همچنین کاهش هزینه‌های اقتصادی و کاهش آلودگی محیط زیست مورد بررسی قرار گیرد.

"هیچ‌گونه تعارض منافع بین نویسندگان وجود ندارد"

منابع

- اولاد قره‌گوزلو، علی و قره‌خانی، حامد (۱۳۹۶). سنتز و بررسی رفتار رهایش کود هیدروژل نانوکامپوزیتی سدیم آلژینات-گرافت-آکرلیک اسید-کوپلیمر-آکریل آمید/سیلیکا. اولین سمینار شیمی کاربردی در ایران. دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز.
- بینای مطلق، پروین (۱۳۸۹). دستورالعمل و روش‌های اندازه‌گیری عوامل فیزیکی شیمیایی و مواد شیمیایی معدنی سمی در آب آشامیدنی. وزارت بهداشت و درمان آموزش پزشکی، معاونت بهداشت.
- خان محمدی یوسف و موحدی راد، سلمان (۱۳۹۷). تولید آزمایشگاهی کود پوشش‌دار آهسته‌رهش، با استفاده از مواد زیست تخریب‌پذیر در یک بستر سیال. شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳۷ (۳)، ۱۱۹-۱۲۴.
- سلیمی، مهری؛ معتمدی، الهه؛ متشع زاده، بابک؛ علیخانی، حسینعلی و میرسیدحسینی، حسینی (۱۴۰۱). تولید کود اوره آهسته‌رهش با استفاده از نانوکامپوزیت پلیمری نشاسته به سه روش پوشش‌دهی با روتاری درام، سنتز هیدروژل همزمان و دو مرحله‌ای و بررسی عملکرد آنها در کشت گلخانه‌ای گوجه‌فرنگی. تحقیقات آب و خاک ایران.
- سلیمی، مهری؛ معتمدی، الهه؛ متشع زاده، بابک؛ داودی، داریوش، علیخانی، حسینعلی و میرسیدحسینی، حسینی (۱۴۰۰). تولید کود اوره کندرها با استفاده از پوشش نانوکامپوزیت پلیمری بر پایه نشاسته و بررسی اثرات آن بر رشد گیاه گوجه‌فرنگی (*Lycopersicon esculentum L.*). تحقیقات آب و خاک ایران، ۵۲ (۲)، ۳۰۱-۳۱۲.

REFERENCES

- Abouchenari, A., Hardani, K., Abazari, S., Naghdi, F., Ahmady Keleshteri, M., Jamavari, A., & Modarresi Chahardehi, A. (2020). Clay-reinforced nanocomposites for the slow release of chemical fertilizers and water retention. *Journal of Composites and Compounds*, 2, 85-91. <https://doi.org/10.29252/jcc.2.2.4>
- Azeem, B., KuShaari, K., & Man, Z. (2016). Effect of Coating Thickness on Release Characteristics of Controlled Release Urea Produced in Fluidized Bed Using Waterborne Starch Biopolymer as Coating Material. *Procedia Engineering*, 148, 282-289. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.615>
- Azeem, B., Kusaari, K., Man, Z. B., Basit, A., & Thanh, T. H. (2014). Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer. *Journal of Controlled Release*, 181(1), 11-21. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2014.02.020>
- Bamatov, I. M., Sapaev, K. K., & Rumyantsev, E. V. (2019). Coating of NPK fertiliser with starch-based biodegradable polymer by using a v-star reactor. *Key Engineering Materials*, 816 KEM, 318-322. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.816.318>
- Beinaye Motlagh, P. (2011). Guidelines and methods for measuring physico-chemical factors and toxic mineral chemicals in drinking water. Ministry of Health and Medical Education, Department of Health. (In

Persian).

- Chapman, H. I., & Pratt, P. F. (1961). *Methods of Analysis for Soils, Plants and Waters*. The University of California's Division of Agricultural Science, Berkeley, California, USA.
- Chen, S., Yang, M., Ba, C., Yu, S., Jiang, Y., Zou, H., & Zhang, Y. (2018). Preparation and characterization of slow-release fertilizer encapsulated by biochar-based waterborne copolymers. *Science of the Total Environment*, **615**, 431–437. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.209>
- Ibrahim, K. R. M., Babadi, F. E., & Yunus, R. (2014). Comparative performance of different urea coating materials for slow release. *Particuology*, **17**, 165–172. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2014.03.009>
- Ito, R., Golman, B., & Shinohara, K. (2003). Controlled release with coating layer of permeable particles. *Journal of Controlled Release*, **92**(3), 361–368. [https://doi.org/10.1016/S0168-3659\(03\)00363-8](https://doi.org/10.1016/S0168-3659(03)00363-8)
- Khan Mohammadi, Y & Movahedi Rad, S. (2018). In vitro production of slow release coated fertilizer using biodegradable materials in a fluidized bed. *Chemistry and Iran Chemical Engineering*, **37** (3). 119-124. <https://www.sid.ir/paper/26294/fa>. (In Persian)
- Motamedi, E., Motesharezadeh, B., Shirinfekr, A., & Samar, S. M. (2020). Synthesis and swelling behavior of environmentally friendly starch-based superabsorbent hydrogels reinforced with natural char nano/micro particles. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **8**(1), 103583. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103583>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.08.025>
- Olad, A. & Gharakhani, H. (2016, August). Synthesis, characterization and fertilizer release behavior of NaAlg-g-poly (AA-co-co-Aam)/silica silica superabsorbent nanocomposite. The first seminar on applied chemistry in Iran, chemistry college. Tabriz university, Tabriz. (In Persian)
- Pang, W., Hou, D., Wang, H., Sai, S., Wang, B., Ke, J., Wu, G., Li, Q., & Holtzaple, M. T. (2018). Preparation of microcapsules of slow-release NPK compound fertilizer and the release characteristics. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **29**(11), 2397–2404. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20180117>
- Ramli, R. A. (2019). Slow release fertilizer hydrogels: A review. *Polymer Chemistry*, **10**(45), 6073–6090. <https://doi.org/10.1039/c9py01036j>
- Ransom, C. J., Jolley, V. D., Blair, T. A., Sutton, L. E., & Hopkins, B. G. (2020). Nitrogen release rates from slow- And controlled-release fertilizers influenced by placement and temperature. *PLoS ONE*, **15**, 1–21. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0234544>
- Salimi, M., Motamedi, E., Motesharezadeh, B., Alikhani, H. A., & Mir Seyed Hosseini, H. (2022). Production of slow release urea fertilizer using polymer starch nanocomposite by three methods of rotary drum coating, insitu and two-stage hydrogel synthesis and evaluation their performance in tomato greenhouse cultivation, *Iranian Journal of Soil and Water Research*. doi: 10.22059/ijswr.2022.333757.669128. (In Persian)
- Salimi, M., Motamedi, E., Motesharezadeh, B., Davoodi, D., Alikhani, H. A., & Mir Seyed Hosseini, H (2021). Synthesis of Slow-release Urea Fertilizer Using Starch-based Polymer Nanocomposite Coating and Investigation of Its Effect on Tomato Growth, *Iranian Journal of Soil and Water Research*. **52** (2), 301-312. doi:10.22059/IJSWR.2020.313429.668798. (In Persian)
- Salimi, M., Motamedi, E., Motesharezadeh, B., Hosseini, H. M., & Alikhani, H. A. (2020). Starch-g-poly(acrylic acid-co-acrylamide) composites reinforced with natural char nanoparticles toward environmentally benign slow-release urea fertilizers. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **8**(3), 103765. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103765>
- Salimi, M., Motamedi, E., Safari, M., & Motesharezadeh, B. (2021). Synthesis of urea slow-release fertilizer using a novel starch-g-poly (styrene-co-butylacrylate) nanocomposite latex and its impact on a model crop production in greenhouse. *Journal of Cleaner Production*, **322**, 129082. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129082>
- Sofyane, A., Ben Ayed, E., Lahcini, M., Khoulood, M., Kaddami, H., Ameduri, B., Boufi, S., & Raihane, M. (2021). Waterborne butyl methacrylate (co)polymers prepared by pickering emulsion polymerization: Insight of their use as coating materials for slow release-fertilizers. *European Polymer Journal*, **156**, 110598. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110598>
- Suardi, M., Rahmayulis., Ben, E., & Djamaan, A. (2020). Slow-Release NPK Double-Coating Granules Using Bioblends Polystyrene–Polycaprolactone as a Coating Polymer. *IOSR Journal of Agriculture and Veterinary Science (IOSR-JAVS)*. **13** (1), 59-64. DOI: 10.9790/2380-1301035964
- Tian, H., Zhang, L., Sun, X., Cui, J., Dong, J., Wu, L., Wang, Y., Wang, L., Zhang, M., Liu, Z., & Lu, P.



- (2022). Self-healing modified liquefied lignocellulosic cross-linked bio-based polymer for controlled-release urea. *Industrial Crops & Products*, 186, 115241. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115241>
- Thanh, H., Trinh, T. H., Shaari, K. Z. K., Basit, A., & Azeem, B. (2014). Effect of Particle Size and Coating Thickness on the Release of Urea Using Multi-Diffusion Model. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 5(1), 58–63. <https://doi.org/10.7763/ijcea.2014.v5.351>
- Trinh, T. H., KuShaari, K., Basit, A., Azeem, B., & Shuib, A. (2014). Use of Multi-diffusion Model to Study the Release of Urea from Urea Fertilizer Coated with Polyurethane-like Coating (PULC). *APCBEE Procedia*, 8(Caas 2013), 146–150. <https://doi.org/10.1016/j.apcbee.2014.03.017>
- Witono, J. R., Noordergraaf, I. W., Heeres, H. J., & Janssen, L. P. B. M. (2014). Water absorption, retention and the swelling characteristics of cassava starch grafted with polyacrylic acid. *Carbohydrate Polymers*, 103(1), 325–332. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.12.056>
- Yu, X., & Li, B. (2019). Release mechanism of a novel slow-release nitrogen fertilizer. *Particuology*, 45, 124–130. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2018.09.005>
- Zafar, N., Niazi, M. B. K., Sher, F., Khalid, U., Jahan, Z., Shah, G. A., & Zia, M. (2021). Starch and polyvinyl alcohol encapsulated biodegradable nanocomposites for environment friendly slow release of urea fertilizer. *Chemical Engineering Journal Advances*, 7, 100123. <https://doi.org/10.1016/j.ceja.2021.100123>

The use of starch-based polymer nanocomposite latex for coating chemical fertilizers and investigating various factors releasing nutrients

Extended Abstract

Objective: In this research, starch was used as a cheap, accessible and biodegradable source to reduce the solubility of chemical fertilizers.

Research method: The chemical oxidation method with concentrated H_2SO_4 and $KMnO_4$ was used to produce biochar nanoparticles as nanofiller. granular urea fertilizer and NPK were coated with starch-based polymer nanocomposite latex with three different formulations A (without nanoparticles), B (containing nanoparticles), and C (commercial latex) using a rotary drum machine. For coating, 500 gr of fertilizers were poured into the rotary drum and a specific amount of formulations 1-3 was sprayed on the fertilizers. Spun at 60 rpm, and the drum contents were heated at 85 °C for around 20 min until a uniform coating was created on the fertilizers, and the water was completely evaporated. In order to repeat the coating after the drying of the first polymer coating on the fertilizers, polymer latex was sprayed again on the fertilizers. The morphology of coated nanocomposite and particle size were assessed by field emission scanning electron microscope (FESEM), dynamic light scattering and transmission electron microscopy. The effects of different factors such as temperature, number of coating layers and particle size on the release rate of nutrients were investigated.

Findings and conclusions: The results of the field emission scanning electron microscope (FESEM) analysis showed that the starch-based polymer nanocomposite formed a completely uniform and smooth coating film on the surface of urea granules. The thickness of this coating varied from 80- 110 nm. The results of dynamic light scattering (DLS) and FESEM analyses confirmed that the size of produced natural char nanoparticles (NCNPs) is less than 100nm. The presence of nanoparticles in the structure of the polymer coating controlled the release rate of nutrients by improving the coating properties. In addition, the results showed that with increasing the number of coating layer, the release time of urea and phosphorus was increased while the release of potassium did not show a definite trend with increasing the coating layer and was unpredictable. This could cause by the weak coating and non-uniformity of the coating created on the surface of the fertilizer. With increasing temperature urea release was increased. Investigation of the effect of particle size on urea release showed that coated granules larger than 2 mm had less release rate than granules smaller than 2 mm. The rate of urea release from coated granules with a size larger than 2 mm in 10 and 480 min was reduced by 66.66 and 10.89%, respectively, compared to granules with a size smaller than 2 mm. In all three formulations, the release rate of nutrients at 15°C was lower than at 25°C and increased with increasing temperature. In the first 5 min, the amount of urea released from formulations A, B and C at 15 °C was respectively decreased 93.22, 88.81 and 92.78%, compared to 25 °C.

Keywords: Natural char nanoparticles (NCNPs), NPK, Polymer nanocomposite latex, Starch, Urea.