



پلی آلایل آمین هیدروکلرید، پلیمری با قابلیت کندرها ساز ازت در اوره*

علی محرمی

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، اهر، ایران

a-moharrami@iau-ahar.ac.ir

امیر سپهریان آذر

گروه شیمی، دانشکده علوم، عضو هیات علمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، اهر، ایران

amir_sephrianazar@yahoo.com

چکیده

یکی از پرمصرف‌ترین کودهای شیمیایی، اوره است. رها سازی ازت در اوره هنگام مصرف در کشاورزی بسیار بالا است با توجه به راندمان پایین کود اوره (اتلاف بیش از ۵۰ درصد ازت) محققان در پی افزایش راندمان کود اوره با افزودن مواد کندرها ساز هستند. در این تحقیق به منظور افزایش راندمان کود اوره (افزایش کندرها سازی ازت در اوره) از پلیمری بنام پلی آلایل آمین هیدروکلرید استفاده شد. برای بررسی فاکتور رها سازی نیتروژن، پلیمر را با نسبت‌های مولی (۱:۱)، (۱:۰/۵)، (۱:۰/۲۵)، (۱:۰/۵) و (۱:۰/۲۵) با کود اوره خراسان مخلوط کردیم. با اضافه شدن این پلیمر، علاوه بر اینکه حلالیت مخلوط پایین می‌آید، قابلیت کندرها سازی نیتروژن در مخلوط با نسبت (۱:۱)، تقریباً سه برابر افزایش می‌یابد. طیف‌های FTIR مخلوط‌های پلیمری نسبت به طیف FTIR کود اوره خراسان نشان می‌دهد که ساختار شیمیایی کود اوره تغییر چندانی نکرده است و تصویر SEM مخلوط‌های پلیمری حاکی از به وجود آمدن ساختارهای سمی آمورف و آمورف می‌باشد.

کلید واژه: اوره، ازت، کندرها سازی، پلی آلایل آمین هیدروکلرید، FTIR، SEM

* این مقاله مستخرج از پایان‌نامه می‌باشد.

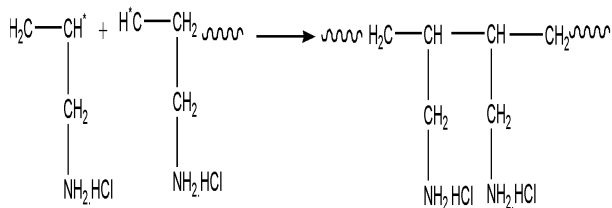
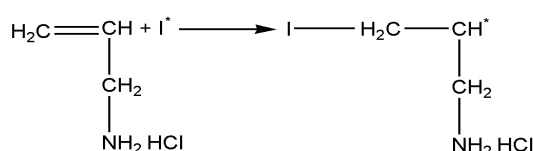
۱- مقدمه:

حلالیت زیاد کود اوره در آب و تند رهاسازی ازت در آن باعث شده که بیش از ۵۰ درصد به هنگام مصرف در کشاورزی از بین برود. برای جلوگیری از اتلاف آن مواد کند رهاساز به اوره افزوده می‌شود. از مواد کند رهاساز می‌توان به موارد زیر اشاره کرد: [۱]

۱-۱- **گوگرد:** این ماده به صورت پوشش به اوره افزوده می‌شود که به این نوع کود، اوره با پوشش گوگردی (S.C.U) می‌گویند. با تغییر پارامترهای عملیاتی و شرایط فرآیندی امکان تولید محصولات اوره با پوشش گوگردی با درصدهای مختلف گوگرد و سرعت انحلال متفاوت وجود دارد. در این راستا استفاده از اوره با پوشش گوگردی با حداقل کیفیت (حداکثر سرعت انحلال هفت روزه) به مراتب مفیدتر و کاراتر از اوره (با سرعت انحلال پنجاه ثانیه‌ای) می‌باشد. [۲]

۱-۲- **ژئولیت:** وجود معادن گسترده ژئولیت طبیعی در ایران و خصوصیات منحصر به فرد آن این موقعیت را فراهم می‌سازد تا ماده معدنی مزبور به عنوان یکی از مواد کندرها ساز در ساختار کود شیمیایی مورد استفاده قرار گیرد. ژئولیت‌های طبیعی به دلیل دارا بودن ساختار خاص شیمیایی، قدرت جذب سطحی آمونیاک و نگهداری آن را در بافت خود دارند. برای تداوم این کار ما از پلیمری به نام پلی آلایل آمین هیدروژن کلرید استفاده کردیم. علت این که از این ترکیب استفاده کردیم اولاً در ساختارش، نیتروژن دارد و ثانیاً می‌خواهیم امکان تولید کود اوره پلیمری از نوع آمینی را مطرح نماییم. [۳]

پلی آلایل آمین HCl پلیمری از نوع کاتیونی بوده و به روش مکانیزم پلیمریزاسیون رادیکال آزاد در سال ۲۰۰۸ میلادی شناسایی و سنتز شده است. [۴]



در این تحقیق از کود اوره پتروشیمی خراسان استفاده شده است. مجتمع پتروشیمی خراسان در سال ۱۳۷۱ به بهره‌برداری رسیده است. ماده اولیه مورد نیاز مجتمع گاز طبیعی است که از خط لوله سرخس- نکا تامین می‌شود و فراورده‌های آن آمونیاک، اوره و ملامین می‌باشد. [۵]

۲- روش‌های تجربی:

۲-۱- تعیین جرم نمونه‌ها در آزمایش‌ها

اخذ تصمیم درباره جرم نمونه‌ها، از لحاظ تأمین میزان دقت نتایج آزمایش‌ها و صرفه‌جویی در مقدار وقت و هزینه، از اهمیت خاصی برخوردار است. سعی بر این است که در چارچوب اطلاعات موجود و با توجه به وقت و هزینه ممکن و دقت لازم، مناسب‌ترین جرم ممکن نمونه‌ها را انتخاب کنیم. جهت تعیین جرم نمونه‌ها در هر آزمایش خاص، باید با توجه به شرایط آن آزمایش و تحقیق و نمونه‌های اولیه تصمیم‌گیری کرد. [۶]

از پلی آلایل آمین هیدروکلرید، پلیمر بدون اسید می‌توانیم تهیه کنیم به این ترتیب که پلیمر اسیددار را در محلول سدیم هیدروکسید در اتانول ریخته و پس از یک ساعت همزدن، محلول را در جایخی یخچال گذاشته و بعد از رسوب NaCl و جدا کردن آن در شیشه ساعت ریخته تا دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد حرارت می‌دهیم. [۴]

$$1 \text{ mol} = 60.06 \text{ g} \text{ اوره}$$

$$1 \text{ mol} = 57 \text{ g} \text{ مونومر پلی آلایل آمین}$$

$$1 \text{ mol} = 93/5 \text{ g} \text{ مونومر پلی آلایل آمین هیدرو کلرید}$$

نسبت مولی مخلوط	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{0.5}$	$\frac{1}{0.25}$	$\frac{0.5}{1}$	$\frac{0.25}{1}$
جرم اوره (g)	0.600	0.600	0.600	0.300	0.150
جرم پلی آلایل آمین هیدروکلرید (g)	0.935	0.467	0.234	0.935	0.935

جدول ۱: نسبت های مولی و جرمی برای تعیین قابلیت کندرها سازی پلی آلایل آمین هیدروکلرید با اوره خراسان

نسبت مولی مخلوط	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{0.5}$	$\frac{1}{0.25}$	$\frac{0.5}{1}$	$\frac{0.25}{1}$
جرم اوره (g)	0.600	0.600	0.600	0.300	0.150
جرم پلی آلایل آمین (g)	0.570	0.285	0.142	0.570	0.570

جدول ۲: نسبت مولی و جرمی برای تعیین قابلیت کندرها سازی پلی آلایل آمین با اوره خراسان

در آزمایش بررسی مقایسه کندرها سازی مخلوط ها با هم، جرمی از مخلوط را برداریم که معادل یک گرم اوره داشته باشد. طبق جداول زیر:

نسبت مولی اوره خراسان به پلی آلایل آمین HCl	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{0.5}$	$\frac{1}{0.25}$	$\frac{0.5}{1}$	$\frac{0.25}{1}$
جرم مخلوط، معادل یک گرم اوره	2.558	1.778	1.390	3.116	7.233

جدول ۳: جرم به کار رفته در آزمایش بررسی قابلیت کندرها سازی ازت برای مخلوط اوره خراسان با پلی آلایل آمین HCl

نسبت مولی اوره خراسان به پلی آلایل آمین	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{0.5}$	$\frac{1}{0.25}$	$\frac{0.5}{1}$	$\frac{0.25}{1}$
جرم مخلوط، معادل یک گرم اوره	1.950	1.475	1.236	2.900	4.800

جدول ۴: جرم به کار رفته در آزمایش بررسی قابلیت کندرها سازی ازت برای مخلوط اوره خراسان با پلی آلایل آمین

و فاکتور کند رهاسازی هر سه بادکنک را مقایسه می‌کنیم. این آزمایش را می‌توان برای مخلوط‌های دیگر با نسبت‌های مولی معین تکرار کرده و فاکتور کندرهاسازی مخلوط‌ها را نسبت به همدیگر مقایسه کرد.

یافته‌های به دست آمده از آزمایش:

حجم بادکنک‌های مربوط به بالن‌ها با محتوی نسبت‌های (۱،۱) و (۱،۰/۵) و (۰،۱/۲۵) مخلوط کود اوره خراسان با پلیمر پلی‌آلیل‌آمین هیدرو کلرید بیشتر از حجم بادکنک‌های مربوط به بالن‌ها با محتوی نسبت‌های (۰،۱/۵،۱) و (۰،۲۵،۱) همان مخلوط است. همچنین حجم بادکنک‌های مربوط به بالن‌ها با محتویات اوره به اضافه پلیمر پلی‌آلیل‌آمین بدون اسید بیشتر از حجم بادکنک‌های مربوط به بالن‌ها با محتویات اوره به اضافه پلیمر پلی‌آلیل‌آمین هیدرو کلرید است.

در شکل ۱ حجم بادکنک مربوط به اوره خراسان بیشتر از حجم بادکنک‌های مربوط به مخلوط‌های پلیمری آن است. داخل بادکنک‌ها گازهای آمونیاک و کربن دی‌اکسید می‌باشد. بنابراین گاز آمونیاک حاصل از اوره خراسان بیشتر از گاز آمونیاک حاصل از مخلوط‌ها پس از گذشت زمان ۲ ساعت است. به عبارتی می‌توان گفت که اوره خراسان زودتر از مخلوط‌ها آمونیاک خود را از دست می‌دهد یعنی قابلیت کند رهاسازی ازت در مخلوط اوره خراسان با پلیمر اسیددار به نسبت (۱:۱) بیشتر از مخلوط اوره خراسان با پلیمر بدون اسید به نسبت (۱:۱) می‌باشد. همچنین قابلیت کندرهاسازی کود اوره خراسان از مخلوط‌های آن خیلی کمتر است.

۲-۲- تهیه مخلوط‌های پلیمری با کود اوره خراسان

مطابق جداول ۳ و ۴ برای هر نسبت معین، جرم کود اوره و پلیمر را توزین کرده (مثلاً برای نسبت ۰/۵ به ۱ مخلوط اوره و پلی‌آلیل‌آمین هیدروژن کلرید به ترتیب از اوره خراسان ۰/۳۰۰ گرم و از پلیمر ۰/۹۳۵ گرم برمی‌داریم) و هر دو ماده را در بشر کوچک ریخته و ۱۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه می‌کنیم و صبر می‌کنیم پانزده دقیقه همزن مغناطیسی داخل بشر بچرخد، سپس محتویات بشر را در شیشه ساعت ریخته و در اون در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد تا زمان خشک شدن و تشکیل بلور قرار می‌دهیم.

[۷]

۲-۳- آزمایش بررسی قابلیت کندرهاسازی کود اوره خراسان با افزودن پلیمر پلی‌آلیل‌آمین هیدروکلرید و پلیمر پلی‌آلیل‌آمین (بدون هیدروکلرید)

دستور کار: سه بالن ژوژه با حجم یکسان را انتخاب و شماره گذاری می‌کنیم در داخل یکی از بالن‌ها یک گرم کود اوره خراسان، در یکی دیگر ۲/۵۵۸ گرم مخلوط اوره خراسان با پلیمر اسیددار به نسبت (۱:۱) و در دیگری ۱/۹۵۰ گرم مخلوط اوره خراسان با پلیمر بدون اسید به نسبت (۱:۱) می‌ریزیم. بعد ۰/۱ گرم اوره آز به هر یک از بالن‌ها افزوده و با آب مقطر آنها را به حجم می‌رسانیم. بعد سه بادکنک یکسان و خالی از هوا را به در هر یک از بالن‌ها سوار می‌کنیم و هر سه بالن را با محتویاتش روی یک هیتر در حرارت آرام قرار می‌دهیم و به مدت ۲ ساعت صبر می‌کنیم تا ماده اوره‌آز کودها را به آمونیاک و کربن دی‌اکسید تجزیه کند. بعد از این مدت حجم بادکنک‌ها را بررسی می‌کنیم.

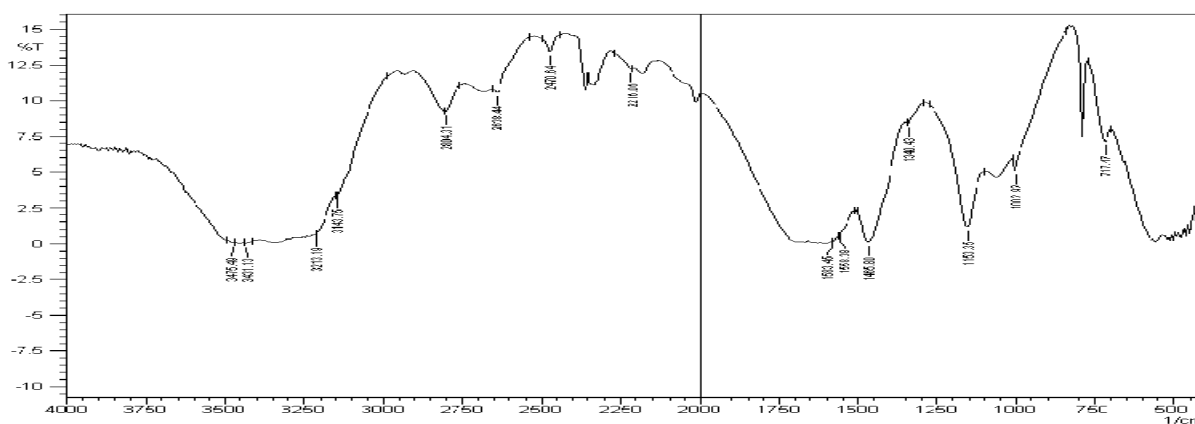


شکل ۱: مقایسه قابلیت کندرها سازی کود اوره خراسان و مخلوط های پلیمری آن پس از گذشت ۲ ساعت

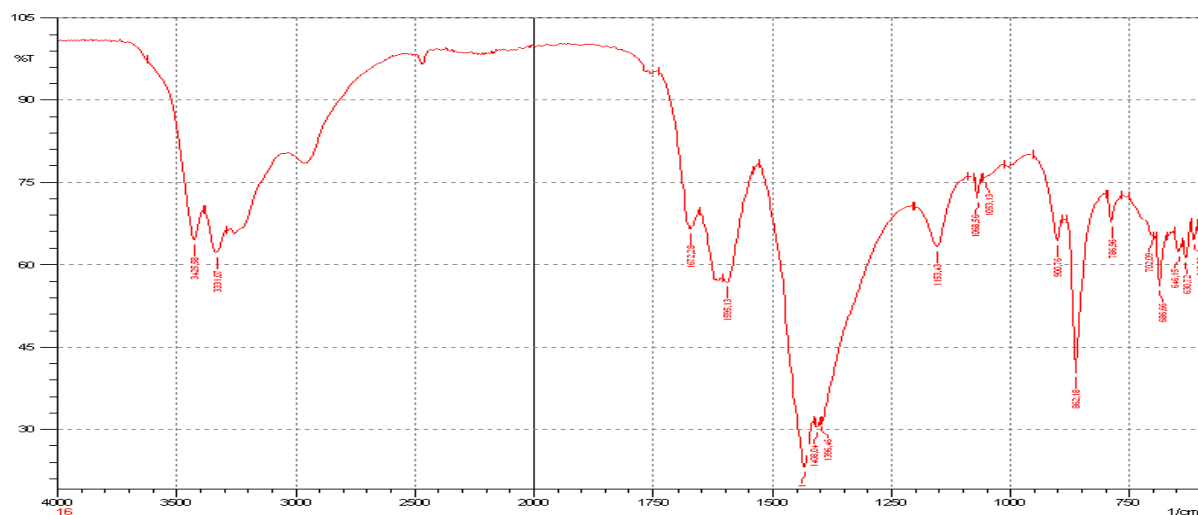
مشخصه اصلی در طیف شماره ۲ تبدیل شدن باندهای جذبی کششی گروه کربونیل، متقارن و نامتقارن NH_2 و خمشی قیچی وار NH_2 به پیک های ضعیف نسبت به این باندها در طیف اوره خراسان می باشد علاوه بر این پیک های نامبرده تیز شده اند. ارتعاشات کششی مربوط به گروه عاملی NH_2 به سمت اعداد موجی پایین شیفست شده اند. [۸]

مطالبی که در مورد طیف شماره ۲ گفته شد، تقریباً در مورد طیف شماره ۳ هم صادق است ولی مشخصه اصلی این طیف قویتر بودن باند جذبی کششی متقارن NH_2 نسبت به کششی نامتقارن آن است. ارتعاش کششی گروه کربونیل خیلی ضعیف شده است.

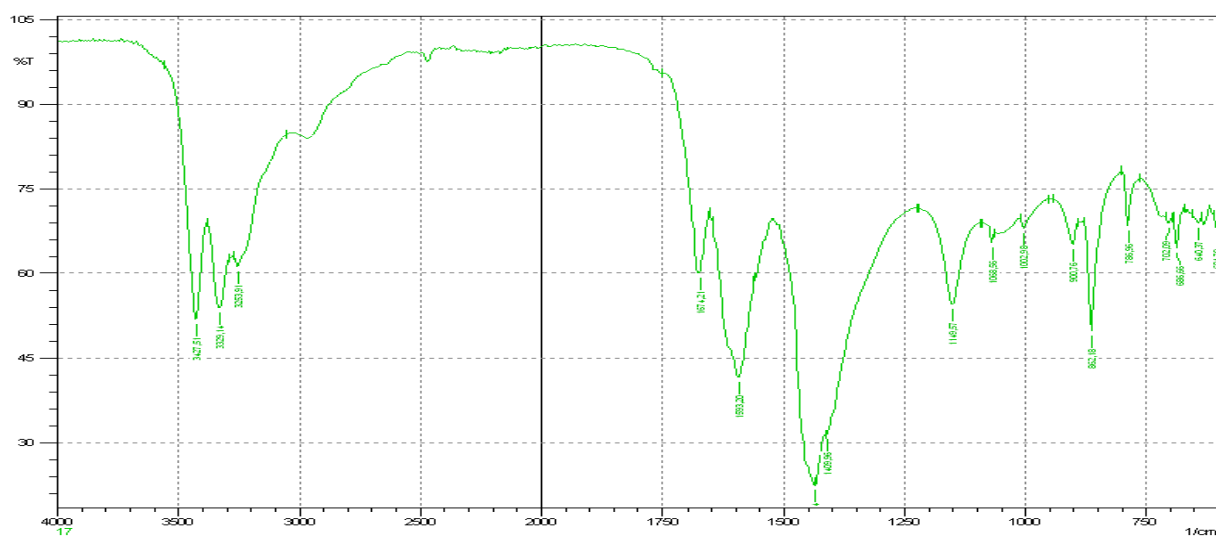
باندهای جذبی قوی مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن NH_2 ، آمیدها بالای 3000 cm^{-1} ظاهر می شوند البته به ارتعاشات کششی OH نمی رسند. به دلیل الکترون دهنده گی (اثر رزونانس) NH_2 از دو طرف به گروه کربونیل، باند جذبی این گروه عاملی به اعداد موجی پایین تر کشیده می شود. در اوره خراسان این عدد در 1690 cm^{-1} ظاهر شده است. در طیف شماره ۱ باندهای جذبی مربوط به ارتعاشات کششی NH_2 پهن تر شده است و در اعداد موجی بالا ظاهر شده است. همین طور باندهای جذبی گروه کربونیل و خمشی قیچی وار NH_2 در هم ادغام شده و در مجموع پیک پهن تری به وجود آمده است. [۸]



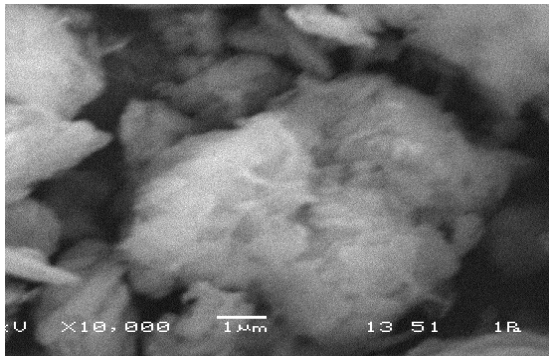
نمودار ۱: طیف FTIR کود اوره خراسان



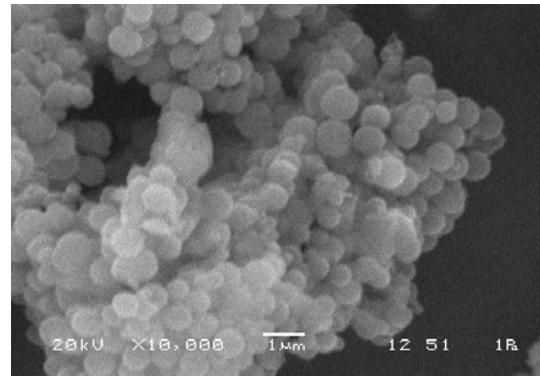
نمودار ۲: طیف FTIR مخلوط کود اوره خراسان و پلی آلایل آمین HCl (نسبت ۱:۱)



نمودار ۳: طیف FTIR مخلوط کود اوره خراسان و پلی آلایل آمین (نسبت ۱:۱)



تصویر ۲: تصویر SEM مخلوط کود اوره خراسان با پلی آلایل آمین (نسبت ۱:۱)



تصویر ۱: تصویر SEM مخلوط کود اوره خراسان با پلی آلایل آمین HCl (نسبت ۱:۱)

۳- نتیجه گیری:

نمک NH_4Cl شده و موجب تاخیر در عمل رهاسازی نیتروژن از کود اوره می شود. و موجب تاخیر در عمل رهاسازی نیتروژن از کود اوره می شود. [۹]

در کل در این تحقیق می توان به نتایج مهم زیر دست یافت:

- پلیمرهای پلی آلایل آمین هیدروکلرید و پلی آلایل آمین جزء مواد کند رهاساز ازت در اوره می باشند.

- قابلیت کند رهاسازی پلی آلایل آمین هیدروکلرید بیشتر از پلی آلایل آمین می باشد.

- هر چه نسبت پلی آلایل آمین هیدروکلرید یا پلی آلایل آمین به کود اوره بیشتر باشد قابلیت کند رهاسازی بیشتری در مخلوط به وجود می آید.

در این تحقیق برای افزایش راندمان کود اوره با استفاده از اضافه کردن پلیمرهای پلی آلایل آمین هیدروژن کلرید و پلی آلایل آمین بدون اسید انجام شد. در هر دو حالت (تصویر ۱ و ۲) مخلوط‌هایی ژله مانند با خاصیت چسبندگی به وجود می آید که این خواص در کود اوره وجود ندارد. با انحلال مخلوط‌ها در آب قابلیت کند رهاسازی ازت در اوره افزایش می یابد. البته خصلت کند رهاسازی در پلی آلایل آمین هیدروژن کلرید بیشتر از پلی آلایل آمین بدون اسید می باشد. علت این امر ایجاد پیوند هیدروژنی بین مولکولی بین اوره و پلی آلایل آمین هیدروژن کلرید یا پلی آلایل آمین بدون اسید است و قدرت کند رهاسازی بیشتر پلی آلایل آمین هیدروکلرید نسبت به پلی آلایل آمین بدون اسید، وجود HCl است که با NH_3 آزاد شده از اوره تولید

منابع:

- ۱- اخلاقی، کوروش، اولین سمینار ملی توسعه صنایع کود شیمیایی و آفت کش های نباتی، واحد پژوهش و توسعه پتروشیمی خراسان، ۱۳۸۳
- ۲- بیابانی، طیبه. آشوری، مصطفی، روزبهانی، احمد. باقری، نرگس، اولین سمینار ملی توسعه صنایع کود شیمیایی و آفت کشهای نباتی، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، پژوهشگاه صنعت نفت شهر ری، ۱۳۸۳
- ۳- نوروز زاده، فروغ، روشنی، انیس، امیدوار، لیلا، اشرفی زاده، نظام الدین، اولین سمینار ملی توسعه صنایع کود شیمیایی و آفت کش های نباتی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۳۸۳
- 4- Sepehrianazar, A., 2008, " Synthesis of allyl amine homo and copolymers an investigation of their polyelectrolyte behaviours," pp. 13-17.
- ۵- جلالی، حسن، مجتمع پتروشیمی خراسان، مجله رشد آموزش شیمی آموزش و پرورش، جلد ۸۳، شماره ۲، ص ۳۹-۳۷، ۱۳۸۶
- ۶- اسکوگ، د. ا. وست، د. م. ترجمه: خلیلی، ه. ، ۱۳۷۴، مبانی شیمی تجزیه، تهران، مرکز نشر دانشگاهی، جلد اول، ص ۳۳۳-۳۳۰.
- 7- Refat, M.S. Sadeek, S. A. Teleb, S. M., 2004, " Reactions of Urea, The journal the Argentine chemical Society," vol. 92, pp. 23-29.
- ۸ - پاویا، دونالد، لمپن، گری، کریز، جورج، ترجمه: برهن، موثق، نگرشی بر طیف سنجی، تهران، چاپ پژوهشگاه اندیشه، ویرایش دوم، ص ۹۵-۱۸، ۱۳۶۶
- ۹- ملکوتی، محمد جعفر، نفیسی، محمد. ، مصرف کود در اراضی، تهران، انتشارات دانشگاه تربیت مدرس، ۱۳۶۷