

TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT PHÂN BÓN URE NHẢ CHẬM TRÊN CƠ SỞ POLYVINYL ANCOL VÀ BENTONIT

Đến tòa soạn 24-12-2019

Trần Quốc Toàn

Trường Đại học Sư phạm – Đại học Thái Nguyên

SUMMARY

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF SLOW RELEASED URE FERTILIZER BASED ON POLYVINYL ALCOL AND BENTONITE

This study is to investigate a new generation of environmentally friendly fertilizer using biodegradable binder and urea as the main nitrogen source. Slow-release urea fertilizer based on polyvinyl alcol and clay bentonit was prepared and characterized. The analysis of IR, XRD, EDX showed that the present of polyvinyl alcol and bentonit stabilized the structure of it, made the N of ure release slowly that led to the leakage of fertilizer decrease. The results revealed that the sample with ratio of mass of urea:bentonite:polyvinyl alcol is 90:10:3, in water the release of N is 65,20% in 12 hours and in soil the release of N is 80,62% in 35 days (at 25⁰C).

Keywords: fertilizer, urea, slow-release, polyvinylalcol, bentonit

1. GIỚI THIỆU

Trong sản xuất nông nghiệp, phân bón đóng vai trò thiết yếu trong việc đảm bảo nguồn cung cấp lương thực, thực phẩm trên toàn thế giới. Dự tính đến năm 2020, hơn 70% sản lượng ngũ cốc sẽ phải phụ thuộc vào phân bón. Hiện nay, khoảng 51% phân bón sử dụng trong nông nghiệp chứa nitơ, trong đó ure được sử dụng nhiều nhất để cung cấp nitơ cho cây trồng do hàm lượng nitơ của nó cao (khoảng 46%). Tuy nhiên, hiệu quả sử dụng phân ure là rất thấp (đạt 30-50%), phần còn lại bị thất thoát ra môi trường làm giảm hiệu quả sử dụng phân bón, gây ô nhiễm môi trường, ảnh hưởng đến sức khỏe con người...[1]. Vì vậy, vấn đề nghiên cứu chế tạo phân bón nhả chậm đang thu hút sự quan tâm của nhiều nhà khoa học bởi đây là loại phân có khả năng tăng cường sự phát triển của cây khi các chất dinh dưỡng được bọc trong vỏ polyme hay tạo liên kết với các chất khác, sau đó chất dinh dưỡng được nhả dần cho cây hấp thụ nên tránh được hiện

tượng rửa trôi phân bón, tiết kiệm sức lao động và chi phí sản xuất cũng như giảm thiểu nguy cơ ô nhiễm môi trường [2].

Đã có những nghiên cứu sử dụng khoáng sét hay kết hợp polyme hữu cơ và khoáng sét để làm chậm quá trình nhả nitơ ra môi trường của phân bón, nâng cao hiệu suất sử dụng phân bón [3-8]. Tuy nhiên, việc nghiên cứu sử dụng polyvinyl ancol và khoáng sét bentonit để làm phụ gia cho phân bón nhả chậm chưa được quan tâm nhiều, đặc biệt là ở Việt Nam. Trong bài báo này chúng tôi thông báo kết quả tổng hợp và nghiên cứu tính chất phân bón ure nhả chậm trên cơ sở polyvinyl ancol và bentonit. Polyvinyl ancol là polyme ưa nước có khả năng kết dính tốt và phân hủy sinh học [1]. Bentonit là loại khoáng sét tự nhiên, thuộc nhóm smectit có thành phần chính là montmorillonit (với công thức tổng quát là $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$), có trữ lượng lớn ở Việt Nam, đã được khai thác và ứng dụng trong nhiều lĩnh

vực như xây dựng, xử lý môi trường, phụ gia trong sản xuất thức ăn chăn nuôi...[8].

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất, nguyên liệu

- Khoáng sét Bentonit (B) Tuy Phong-Bình Thuận, hàm lượng montmorillonit từ 49-51%, kích thước hạt < 20 μm , độ ẩm < 5%.

- Polyvinyl ancol (PVA) dạng hạt màu trắng của Singapo, nhiệt độ nóng chảy 150⁰- 180⁰, khối lượng phân tử trung bình 40.000g/mol, độ thủy phân 86%.

- Phân Ure (NH₂)₂CO (U), của Công ty phân đạm và hóa chất Hà Bắc - Việt Nam (hàm lượng N \geq 46%), dạng hạt được nghiền tới kích thước trung bình 20 μm .

- Đất được lấy tại Bá Xuyên, Sông Công, Thái Nguyên (pH_{KCl}: 6,55, CEC: 20,68 meq/100g, OM: 4,45%) được làm sạch, phơi khô trong không khí, sàng lấy các hạt có kích thước < 2 mm.

2.2. Tổng hợp phân bón ure nhả chậm

Các hạt ure cùng với chất mang bentonit được cân riêng và trộn đều theo tỉ lệ khối lượng ure:bentonit là 90:10. Dung dịch polyvinyl ancol (PVA) được chuẩn bị bằng cách hòa tan hoàn toàn trong nước với nồng độ xác định (1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0%) được thêm vào hỗn hợp bentonit và ure, sau đó tiến hành trộn đều. Hỗn hợp sau đó được đùn thành sợi và cắt thành viên hình trụ có đường kính trung bình 3 mm, dài 5 mm. Các viên hình trụ này được vo thành viên có đường kính trung bình 3 mm trên thiết bị vo viên thuốc dạng chảo nghiêng, sau đó tiến hành làm khô sản phẩm trong tủ sấy ở 80⁰C đến khối lượng không đổi. Các mẫu sản phẩm được bảo quản trong túi nilon trước khi tiến hành các nghiên cứu tiếp [5].

2.3. Các phương pháp phân tích

Phổ hồng ngoại được ghi trên máy quang phổ hồng ngoại Fourier FTIR IMPACT Nicolet 410 trong vùng 400-4000cm⁻¹ bằng kỹ thuật ép viên với KBr.

Giản đồ nhiễu xạ tia X được ghi trên thiết bị nhiễu xạ Ronghen D8 Advanced Bruker, ống phóng tia CuK α với cường độ phóng 0,01A, góc quét 2 θ từ 0,5-20⁰, U = 40 kV, I = 40mA.

Phổ tán xạ năng lượng EDX được đo trên thiết bị Jeol 6490 JED

Hàm lượng N được xác định bằng phương pháp Kjeldhal trên máy Velp UDK139.

Phương pháp thử độ rã (tốc độ hòa tan) của viên phân bón nhả chậm: viên phân được cho vào dụng cụ giỏ quay nhúng trong 900ml nước cất ở 25⁰C, quay với tốc độ không đổi 100 vòng/phút trong 30 phút. Độ rã được xác định là % khối lượng viên phân bị rã và khuếch tán hết ra khỏi giỏ. Độ rã được đo trên máy đo độ rã ERWEKA DT 60.

2.4. Đặc tính nhả nitơ của sản phẩm

a. Trong nước

Cho 10 gam phân ure nhả chậm vào chai nhựa đầy kín chứa 200 ml nước cất. Sau những khoảng thời gian xác định (2, 4, 6, 8, 10, 12 giờ), dung dịch được lấy hết ra để xác định hàm lượng nitơ và thay 200 ml nước cất mới vào chai. Hàm lượng nitơ trong dung dịch được xác định bằng phương pháp Kjeldhal.

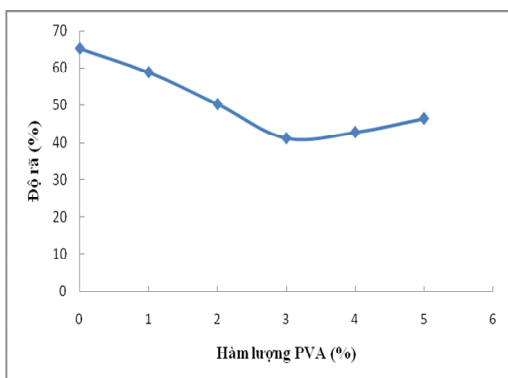
b. Trong đất

Cho 10 gam phân ure nhả chậm trộn với 1000 gam đất vào ống PVC có đường kính 80 mm, dài 30 cm, dưới đáy ống có van xả, đầu trên có nắp đậy, thêm 500 ml nước cất vào trong ống. Sau mỗi khoảng thời gian xác định (1, 2, 3, 4, 5, 6 tuần), nước trong ống PVC được hút ra và thay thế bằng 500 ml nước cất mới. Hàm lượng nitơ trong dung dịch được xác định bằng phương pháp Kjeldhal. Tất cả các mẫu đều được thực hiện lặp lại 3 lần, giá trị trung bình được coi là hàm lượng N của mỗi mẫu. Thời gian nhả N của phân nhả chậm được coi là thời gian mà quá trình nhả tích lũy đạt tới 80% tổng lượng N [2].

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của hàm lượng polyvinyl ancol đến độ bền viên phân bón

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng polyvinyl ancol tới tốc độ hòa tan (độ rã) của các mẫu phân được trình bày ở hình 1.



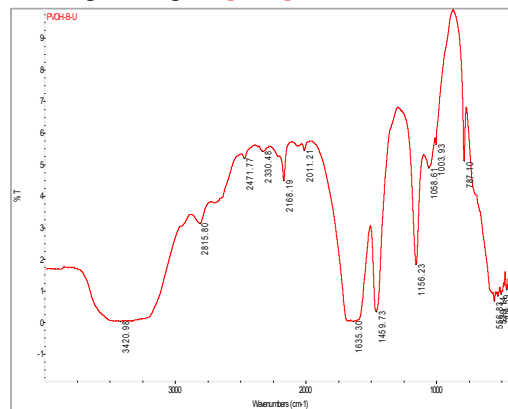
Hình 1. Ảnh hưởng của hàm lượng PVA tới tốc độ hoà tan của mẫu phân bón
(Điều kiện: tỉ lệ khối lượng ure:bentonit là 90:10, hàm lượng PVA từ 1,0-5,0%)

Kết quả ở hình 1 cho thấy, sự có mặt của PVA đã làm tăng sự kết dính của bentonit với ure, tạo thành viên phân có cấu trúc bền vững hơn nên độ rã viên phân giảm. Khi tăng hàm lượng PVA tăng từ 0-3% thì độ rã viên phân giảm từ 65,2% đến 41,2%. Điều này được giải thích là khi tăng hàm lượng chất kết dính PVA đã làm tăng số liên kết ngang trong vật liệu, làm tăng độ bền của viên phân nên khả năng giữ ure càng tốt. Tuy nhiên, khi hàm lượng PVA > 3% thì độ rã viên phân có xu hướng tăng lên, do sau khi đã tạo số liên kết ngang bão hoà với ure và bentonit, phân tử PVA còn nhiều nhóm ưa nước hydroxyl (-OH) chưa liên kết nên đã tạo ra cầu nối với nước giúp nước khuếch tán vào trong cấu trúc của phân bón, làm giảm độ bền của phân bón [7-8]. Vì vậy, chúng tôi chọn

điều kiện tối ưu cho việc tổng hợp phân bón là tỉ lệ khối lượng ure:bentonit:PVA là 90:10:3.

3.2. Phổ hồng ngoại của mẫu phân bón (IR)

Kết quả phân tích phổ IR (hình 2) của mẫu phân bón (PVA-B-U) cho thấy các dải hấp thụ đặc trưng: 3420 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết O-H và N-H; 2816 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết C-H, 1156 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết C-O, 1635 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết C=O. Tuy nhiên có sự dịch chuyển giá trị các dải hấp thụ đặc trưng của mẫu phân bón so với PVA, bentonit, ure (bảng 1), có thể do sự hình thành liên kết hydro giữa nhóm -OH của PVA với nhóm -OH của bentonit và nhóm -NH₂ của ure khi chúng có điều kiện tiếp xúc với nhau hay sự tương tác ion lưỡng cực CO...Mⁿ⁺, H₂N...Mⁿ⁺ của nhóm C=O, -NH₂ có trong ure với cation Mⁿ⁺ có trong khoáng sét [9-10].

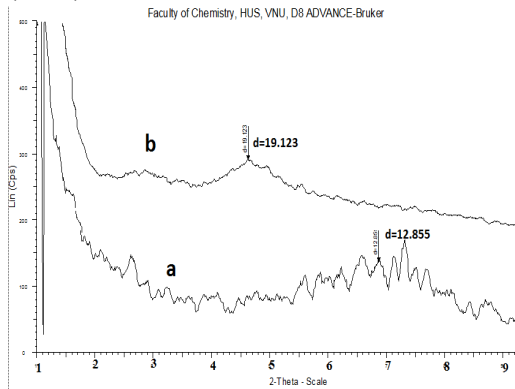


Hình 2. Phổ IR của mẫu phân bón (PVA-B-U)

Bảng 1. Tần số dao động đặc trưng của PVA, Bentonit, ure và sản phẩm

Dao động	Tần số dao động, cm^{-1}			
	PVA	Bentonit	Ure	Sản phẩm
ν_{OH}	3523	3622, 3457		3420
ν_{NH_2}			3449, 3343	3420
ν_{CH}	2922			2816
ν_{C-O}	1060			1156
$\nu_{C=O}$			1670	1635

3.3. Giảm độ nhiễu xạ tia X của sản phẩm (XRD)

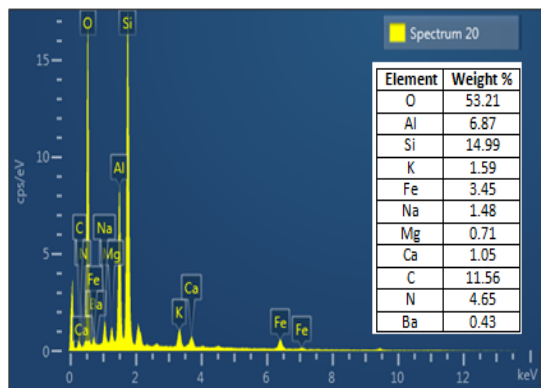


Hình 3. Giảm độ nhiễu xạ tia X của bentonit (a) và mẫu phân bón (b)

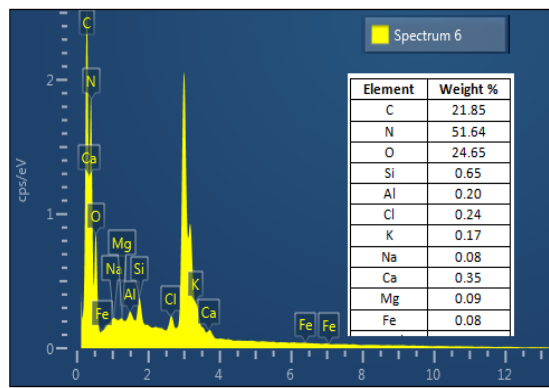
Kết quả phân tích XRD cho thấy, bentonit Bình Thuận có khoảng cách cơ bản 12,855 Å ở góc nhiễu xạ $2\theta = 6,9^0$ (hình 3a), sau khi tương tác với PVA và ure tạo thành phân bón có khoảng cách lớp cơ bản là 19,123 Å, góc nhiễu xạ $2\theta = 4,6^0$. Điều này được giải thích là do có sự xâm nhập của các phân tử PVA và ure vào giữa các lớp của khoáng sét bentonit làm cho khoảng cách cơ bản của chúng tăng lên đáng kể.

3.4. Phổ tán xạ năng lượng (EDX)

Kết quả xác định thành phần nguyên tố trong bentonit và mẫu phân bón bằng phổ tán xạ năng lượng (EDX) được trình bày ở hình 4.



(a) Phổ EDX của bentonit



(b) Phổ EDX của mẫu phân bón

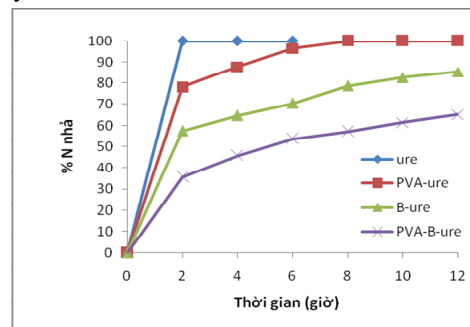
Hình 4. Phổ EDX của bentonit (a) và mẫu phân bón (b)

Kết quả phân tích EDX cho thấy, bentonit có thành phần chính là O, Si, Al, C ngoài ra còn có một lượng nhỏ Fe, Ca, N, K, Ba (hình 4a). Mẫu phân bón có thành phần chính là N, O, C ngoài ra còn có một lượng nhỏ Si, Al, Fe, Cl, K (hình 4b). Trong đó hàm lượng N, C ở mẫu phân bón nhà chậm cao hơn nhiều so với mẫu bentonit. Như vậy, mẫu phân bón ure nhà chậm đã được tổng hợp thành công từ bentonit, ure và PAM. Riêng Ba không thấy xuất hiện pic đặc trưng ở mẫu phân bón có thể do chúng có hàm lượng rất nhỏ nên đã gây sai số kết quả phân tích.

3.5. Đánh giá khả năng nhà chậm N của sản phẩm trong nước

Tiến hành xác định khả năng nhà chậm trong nước của 10 gam các mẫu phân: ure, PVA-ure (tỉ lệ

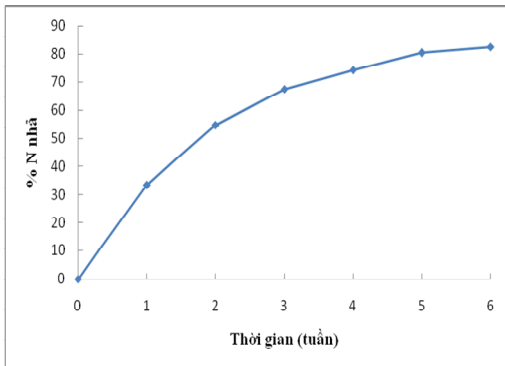
khối lượng 3:90), B-ure (tỉ lệ khối lượng 10:90), và PVA-B-ure (tỉ lệ khối lượng 3:10:90). Kết quả khảo sát khả năng nhà chậm N của các mẫu phân trong nước theo thời gian được trình bày ở hình 5.



Hình 5. Đánh giá khả năng nhà N trong nước của các mẫu phân : ure, PVA – ure, B-ure và PVA –B-ure

Kết quả thu được ở hình 5 cho thấy, mẫu phân nhả chậm điều chế được (PVA-B-ure) có tốc độ nhả N thấp hơn hẳn so với mẫu ure thông thường, nhả khoảng 65,20% N sau 12 giờ ngâm trong nước. Ure thông thường tan nhanh trong nước (hòa tan hết <1 giờ), với sự có mặt của PVA và bentonit trong hỗn hợp đã làm tăng khả năng nhả chậm N của ure trong đó bentonit là yếu tố có ảnh hưởng lớn hơn PVA (mẫu B-ure có một thời gian nhả dài hơn mẫu PVA-ure). Điều này được giải thích là bentonit không tan trong nước có tác dụng làm tăng chiều dài quãng đường xâm nhập của nước nên làm chậm quá trình giải phóng chất dinh dưỡng còn chất kết dính PVA là polyme ưa nước, khi có mặt PVA và bentonit đã xảy ra sự tương tác giữa các chất trong hỗn hợp, tạo thành các liên kết ngang tăng cường cấu trúc bền vững của vật liệu. Những liên kết bền vững này không dễ dàng bị phá vỡ bởi nước, PVA và ure đã được cố định bởi các bentonit [6].

3.6. Đánh giá khả năng nhả chậm của sản phẩm trong đất



Hình 6. Hàm lượng nhả N trong đất của phân bón ure nhả chậm theo thời gian

Kết quả khảo sát khả năng nhả chậm của mẫu phân bón ure nhả chậm (PVA-B-U) trong đất ở hình 6 cho thấy, sau 1 tuần hàm lượng nitơ nhả là 33,58 % và tăng nhanh ở các tuần tiếp theo, đạt 80,32% sau 5 tuần (35 ngày). Như vậy mẫu phân bón ure tổng hợp được đã thỏa mãn điều kiện của phân bón nhả chậm theo tiêu chuẩn của ủy ban chuẩn hóa Châu Âu [2].

4. KẾT LUẬN

Phân bón ure nhả chậm trên cơ sở PVA, bentonit đã được tổng hợp và nghiên cứu. Sự

có mặt của PVA và bentonit đã làm tăng khả năng nhả chậm N của ure trong nước. Phân bón ure nhả chậm được tổng hợp với tỉ lệ khối lượng PVA: B: ure là 3:10:90, nhả khoảng 65,20% N sau 12 giờ ngâm trong nước và nhả khoảng 80,32% sau 35 ngày ngâm trong đất ở nhiệt độ thường. Kết quả nghiên cứu này là cơ sở cho các nghiên cứu tiếp theo để hoàn thiện công nghệ chế tạo phân bón nhả chậm thân thiện với môi trường, phù hợp với điều kiện Việt Nam từ polyme ưa nước có khả năng kết dính và nguồn khoáng sét rẻ tiền sẵn có ở trong nước, nhằm tăng cường hiệu quả sử dụng phân bón cũng như giảm thiểu ô nhiễm môi trường.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Salma Awad Nouh , Dulail Nasir Hassan Algabary, Kuzialti Ku Shaari, Aisha O.M. Ahmed, *Study the Effect of Granular Urea Fertilizer Coated by Biodegradable Materials (Starch/ Polyvinyl Alcohol /Glycerol)*, Red sea university Journal of Basic and Applied Science, 2(1), 99-114 (2017)
2. Trenkel M.E, *Slow-and Controlled - release and Stabilized Fertilisers: An Option for Enhancing Nutrient Use Efficiency in Agriculture*. International Fertilizer Industry Association, Paris (2010)
3. Nguyễn Văn Mạnh, Lê Bảo Trung, Nguyễn Việt Huy, Đào Nguyễn Thu Hà, Nguyễn Văn Khôi, Trần Vũ Thắng, Nguyễn Đoàn Tùng, *Nghiên cứu chế tạo phân bón nhả chậm trên cơ sở khoáng sét và tinh bột biến tính*, Tạp chí Khoa học và Công nghệ, 52(6), 735-743 (2014).
4. Trần Quốc Toàn, *Tổng hợp và nghiên cứu tính chất phân ure nhả chậm trên cơ sở polivinyl axetat và bentonit*, Tạp chí Khoa học và Công nghệ, Đại học Thái Nguyên, 169(06), 217-222 (2017).
5. Trần Quốc Toàn, *Chế tạo và nghiên cứu động học quá trình nhả chất dinh dưỡng của một số loại phân bón nhả chậm*. Luận án Tiến sĩ Hóa học, Học viện KH&CN, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam (2017).
6. Ni Xiaoyu, Wu Yuejin, Wu Zhengyan, Wu Lin, Qiu Guannan, Yu Lixiang, *A novel slow-release urea fertiliser: Physical and chemical*

analysis of its structure and study of its release mechanism, *Biosystems Engineering*, 115, 274 – 282 (2013).

7. Xiao, X.; Yu, L.; Xie, F.; Bao, X.; Liu, H.; Ji, Z.; Chen, L. *One-step method to prepare starch-based superabsorbent polymer for slow release of fertilizer*. *Chem. Eng. J.* 309, 607–616 (2017).

8. Elaine I. Pereira, Fernando B. Minussi, Camila C. T. da Cruz, Alberto C. C. Bernardi, and Caue Ribeiro, *Urea–Montmorillonite-Extruded*

Nanocomposites: A Novel Slow - Release Material, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60, 5267–5272 (2012).

9. Basak B. B., Sharmistha Pal and Datta S.C, *Use of modified clays for retention and supply of water and nutrients*, *Current Science*, 102, 9-13 (2012).

10. Lee, S.S.; Hur, M.H.; Yang, H.; Lim, S. & Kim, J. *Effect of interfacial attraction on intercalation in polymer/clay nanocomposites*. *Journal of Applied Polymer Science*, 101, 2749-2753 (2006).

NGHIÊN CỨU THÀNH PHẦN HOÁ HỌC VÀ HOẠT TÍNH.....Tiếp theo Tr. 70

3. Jing Y. H., Shu Z., Yukihiko G., Shao-Qing C., Katsuko K. (2014) *Quality evaluation of medicinally – used Codonopsis species and Codonopsis Radix based on the contents of pyrrolidine alkaloids, phenylpropanoid and polyacetylenes*, *J Nat Med*, 68, 326 – 339.

4. Jing Y. H., Na M., Shu Z., Katsuko K., Zhi-Yuan L., Wei-Ming F. (2015) *The genus Codonopsis (Campanulaceae): a review of phytochemistry, bioactivity and quality control*, *J Nat Med*, 69, 1 – 21.

5. Yaguang L. (1991) *Production of polysaccharides and saponin of Dangshen*, US 3999343.

6. Chun-Feng Q., Zhen-Dan H., Quan-Bin H., Hong-Xi X., Ren-Wang. J., Song-Lin L., Yan-Bo Z., Pang-Chui S. (2007) *The use of lobetyolin and HPLC – UV fingerprints for quality assessment of radix Codonopsis*, *J Food Drug Anal*, 15, 258 – 264.

7. Jing Z., Wen X., Peng W., Juan H., Jun-qi B., Zhi-hai H., Xu-sheng L., Xiao-hui Q. (2018) *Chemical analysis and multi-component determination in Chinese medicine preparation bupi yishen formula using ultra-*

high performance liquid chromatography with linear ion trap-orbitrap Mass Spectrometry and Triple-quadrupole tandem Mass Spectrometry, *Frontiers Pharmacol*, 09, 1 – 15.

8. Liu S., Zhong J. (1998) *Phosphate effect on production of ginseng saponin and polysaccharide by cell suspension cultures of Panax ginseng and Panax quinquefolium*, *Process Biochem*, 33, 69 – 74.

9. Ya-jun Z., Li-xia Z., Jing-feng Y., Zhong-yan L. (2010) *Structure analysis of water-soluble polysaccharide CPPS3 isolated from Codonopsis pilosula*, *Fitoterapia*, 81, 157–161.

10. Chih-Hua C., Shin-Hun J., Hsiu-Hui C., De-Yang S., Yu-Ren L., Hung-Cheng S., Chieh-Hung H., Ju-Chien C., Fu-An C., Hsin-Yi H. (2015) *UV-guided isolation of polyynes and polyenes from the roots of Codonopsis pilosula*, *RSC adv*, 05(52), 1 – 28.