

TĂNG CƯỜNG TÍNH CHẤT NHẢ CHẬM CỦA PHÂN BÓN UREA - KAOLINIT BẰNG CHẤT KẾT DÍNH POLY(VINYL ALCOHOL)

Đến toà soạn 10-05-2024

Trần Quốc Toàn^{*1}, Đỗ Trà Hương¹, Dương Ngọc Toàn¹, Trần Thị Huế,
Đinh Thúy Vân, Phạm Thị Hà Thanh, Nguyễn Thị Thu Hà, Đặng Văn Thành²

¹Trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên

²Trường Đại học Y Dược - Đại học Thái Nguyên

*Email: toantq@tnue.edu.vn

SUMMARY

ENHANCEMENT THE SLOW RELEASE PROPERTIES OF UREA-KAOLINITE FERTILIZER BY POLY(VINYL ALCOHOL) BINDER

This study investigated the use of poly(vinyl alcohol) (PVOH) as a binder to prepare urea-kaolinite (U-K) slow release fertilizer (SRF) granules. The concentration of PVOH was varied from 1.0 to 7.0% and it was found that PVOH concentration of 4% and above was able to reduce urea release rate down to SRF standards. Slow-release urea fertilizer based on PVOH and kaolinit was prepared and characterized. The analysis of IR, SEM, XRD, EDX showed that the present of PVOH and kaolinite stabilized the structure of fertilizer, slowed down the release of the Nitrogen in ure, led to the decreasing of the leakage. The results showed that the slow-release fertilizer sample (U-K-PVOH) containing 40% urea and 4% PVOH binder released only 43.21% of its N in water after 96 hours (at 25 °C).

Keywords: fertilizer, urea, slow-release, poly(vinyl alcohol), kaolinite.

1. GIỚI THIỆU

Dân số toàn cầu tăng nhanh, dự báo sẽ đạt 9,7 tỉ người vào năm 2050. Do đó nhu cầu lương thực toàn cầu dự kiến sẽ tăng lên 50% vào năm 2050 [1]. Tốc độ đô thị hóa kéo theo sự cạn kiệt tài nguyên và giảm diện tích đất nông nghiệp. Những vấn đề này, làm tăng nhanh việc sử dụng phân bón trong nông nghiệp, đặc biệt là phân urea ((NH₂)₂CO) loại phân đạm phổ biến nhất do hàm lượng nitrogen cao [2]. Với khoảng 50% sản lượng lương thực của thế giới dựa vào việc sử dụng phân đạm. Urea giúp cải thiện năng suất cây trồng nhưng chúng dễ bị rửa trôi, chảy tràn, bay hơi,

phân hủy (tạo NH₃, N₂O...) gây ra những tác động tiêu cực đến môi trường.

Chỉ có 20–30% N trong phân bón được cây trồng hấp thụ, phần lớn thất thoát ra môi trường gây ô nhiễm môi trường nghiêm trọng, thách thức sự bền vững của toàn cầu, thiệt hại lớn về kinh tế. Những vùng trồng trọt có lượng mưa hàng năm cao, lượng nitrogen thất thoát trên 70% [2-3]. Vì vậy, việc tìm kiếm các loại phân bón hiệu quả và thân thiện với môi trường đã trở thành vấn đề được quan tâm trên toàn cầu và phân bón nhả chậm (SRF) là loại phân bón mới, mang đến một giải pháp hữu hiệu [3-6]. SRF là phân bón làm

chậm khả năng hấp thụ dinh dưỡng của cây trồng sau khi bón. So với các loại phân bón thông thường, SRF có tỉ lệ giải phóng chất dinh dưỡng thấp, kéo dài thời gian hấp thụ dinh dưỡng của cây trồng, giảm thiểu sự thất thoát chất dinh dưỡng ra môi trường, tiết kiệm kinh tế [2]. Các nghiên cứu về SRF cho thấy, các khoáng sét như bentonit, kaolinit, diatomit... được sử dụng như những chất mang trong chế tạo phân bón [3-8]. Nanocomposite tạo ra bằng sự xen kẽ urea vào đất sét montmorillonite, kaolinit bằng phương pháp nghiền khô, đun ép ở nhiệt độ phòng [3, 9-12], hay phương pháp huyền phù [6] đã làm chậm quá trình nhả nitrogen rõ rệt so với urea thông thường. Khi bổ sung polymer có khả năng kết dính cao đã làm bền thêm cấu trúc vật liệu, tăng hiệu quả nhả chậm dinh dưỡng của phân bón [9-10]. PVOH có công thức dạng $(-CH_2-CH(OH)-)_n$, chúng ưa nước, không độc, bám dính bề mặt tốt, có khả năng phân hủy sinh học, được dùng nhiều trong các lĩnh vực y tế, sơn phủ, giấy...[13-15].

Kaolinit hay Cao lanh, là loại sét có công thức $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, chúng được hình thành do quá trình phong hóa fenspat [11]. Ở Việt Nam, kaolinit có trữ lượng dồi dào, được phân bố với hàm lượng lớn ở các tỉnh phía Bắc như Phú Thọ, Yên Bái, Tuyên Quang... Bài báo này, trình

bày các kết quả tăng cường tính chất nhả chậm của phân bón urea-kaolinit bằng chất kết dính PVOH.

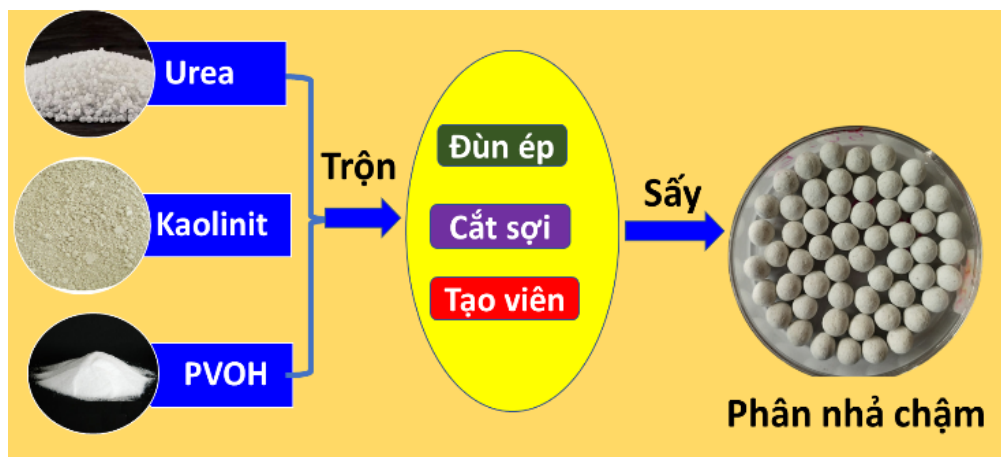
2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu

Kaolinit ở Phú Thọ, Việt Nam, được nghiền thành bột, sàng lọc lấy hạt $< 20 \mu m$. Urea $(NH_2)_2CO$ dùng là loại Urê Hà Bắc, Việt Nam, dạng hạt, màu trắng (% N = 46,3%), được nghiền nhỏ lấy hạt $< 20 \mu m$. Poly(vinyl alcohol) của Singapore, có khối lượng mol phân tử trung bình 160 000 g/mol.

2.2. Tổng hợp phân nhả chậm

Chuẩn bị hỗn hợp U-K chứa 40% urea theo khối lượng đã được nghiền nhỏ, trộn đều. Thêm dung dịch PVOH với nồng độ xác định (từ 1,0 - 7,0%) vào hỗn hợp U-K, sau đó trộn đều. Tiếp theo, đưa hỗn hợp vào máy tạo phân bón bán tự động qui mô phòng thí nghiệm qua các bộ phận: nén ép, cắt sợi (chiều dài từ 25-30 cm), tạo viên với cùng kích thước (đường kính trung bình $8,0 \pm 0,1 \text{ mm}$). Sau đó, sấy khô sản phẩm ở $70^\circ C$, mẫu phân bón thu được kí hiệu là U-K-PVOH. Mẫu phân U-K được chuẩn bị tương tự nhưng không chứa PVOH. Các mẫu phân chế tạo được đem xác định độ cứng và độ rã viên phân bón để đánh giá độ bền viên phân.



Hình 1. Sơ đồ chế tạo phân bón nhả chậm

2.3. Phương pháp phân tích và đánh giá

Cấu trúc tinh thể vật liệu được nghiên cứu bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), hình thái và cấu trúc bề mặt vật liệu được nghiên cứu bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM), thành phần hóa học của vật liệu được nghiên cứu bằng phương pháp phổ tán xạ năng lượng (EDX), các nhóm chức/liên kết đặc trưng của vật liệu được nghiên cứu bằng phương pháp phổ hồng ngoại (IR). Nitrogen trong mẫu phân bón được xác định theo phương pháp Kjeldhal, độ cứng viên phân bón được xác định bằng máy đo độ cứng EL – 500, $d = 0,1N$, độ rã viên phân bón được xác định bằng máy đo độ rã Electrolab Dissolution Tester St.No 1307286.

2.4. Khảo sát khả năng nhả nitrogen trong nước của mẫu phân bón

Khả năng nhả nitrogen trong nước của các mẫu phân urea thông thường, U-K (chứa 40% khối lượng urea) và U-K-PVOH (điều chế ở điều kiện tối ưu) được khảo sát như sau: Chuẩn bị các cốc nhựa có nắp đậy kín chứa 50 mL nước cất. Cho 2 gam phân bón vào túi vải để trong cốc nhựa và đậy nắp. Sau khoảng thời gian là 1, 12, 24, 36, 48, 72, 96 giờ, rút hết dung dịch trong cốc và đem xác định hàm lượng nitrogen (N) các mẫu theo phương pháp Kjeldhal [5].

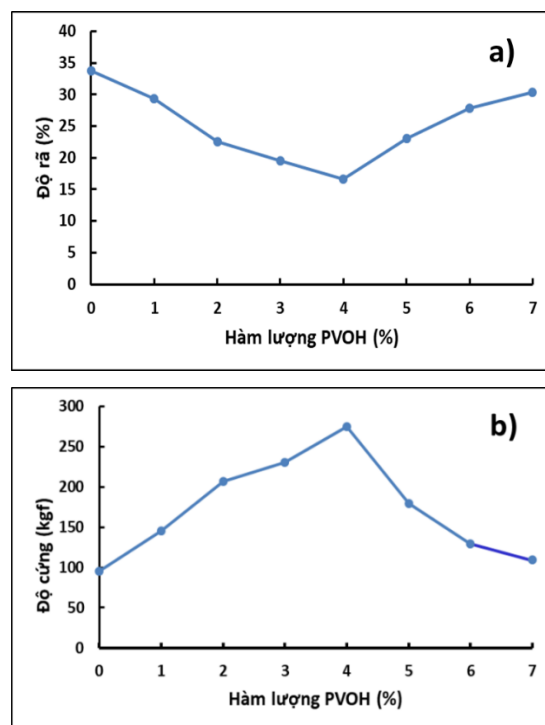
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của hàm lượng PVOH đến độ cứng và độ rã viên phân bón.

Theo Hình 2, hàm lượng PVOH ảnh hưởng tới độ rã và độ cứng của viên phân bón.

Khi tăng hàm lượng PVOH từ 1,0 đến 4,0% thì độ rã của viên phân giảm dần từ 29,42 đến 16,61%, độ cứng viên phân tăng từ 145,22 đến 274,26 kgf. Kết quả này được lí giải là do PVOH với khả năng bám dính bề mặt tốt, giúp các hạt nhỏ dễ

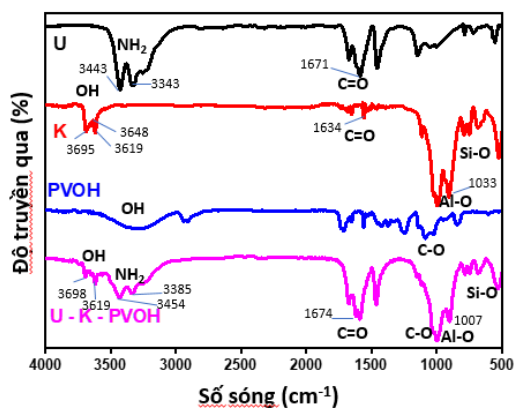
bám dính thành các hạt có kích thước lớn hơn. Khi tăng nồng độ PVOH, làm gia tăng liên kết ngang và các tương tác bền vững trong tổ hợp, giúp cấu trúc viên phân bền vững hơn, tăng khả năng lưu giữ urea. Với hàm lượng PVOH > 4%, độ bền viên phân bón có xu hướng giảm, do các nhóm ưa nước ($-OH$) dư trong PVOH đã tạo liên kết hydrogen với nước, giúp các phân tử nước dễ khuếch tán vào trong cấu trúc phân bón, nên độ bền của phân bón giảm [11]. Từ kết quả trên, hàm lượng PVOH tối ưu là 4% so với hỗn hợp urea và kaolinit được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.



Hình 2. Mối quan hệ giữa hàm lượng PVOH với a) độ rã, b) độ cứng của viên phân U-K-PVOH

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

Hình 3 ta thấy, phổ IR của U-K-PVOH xuất hiện các peak trung của các liên kết có trong các tiền chất ban đầu (PVOH, urea và kaolinit) như liên kết O-H, N-H, C=O, C-O, Al-O, Si-O, điều này khẳng định sự có mặt của PVOH, urea, kaolinit trong mẫu phân bón.

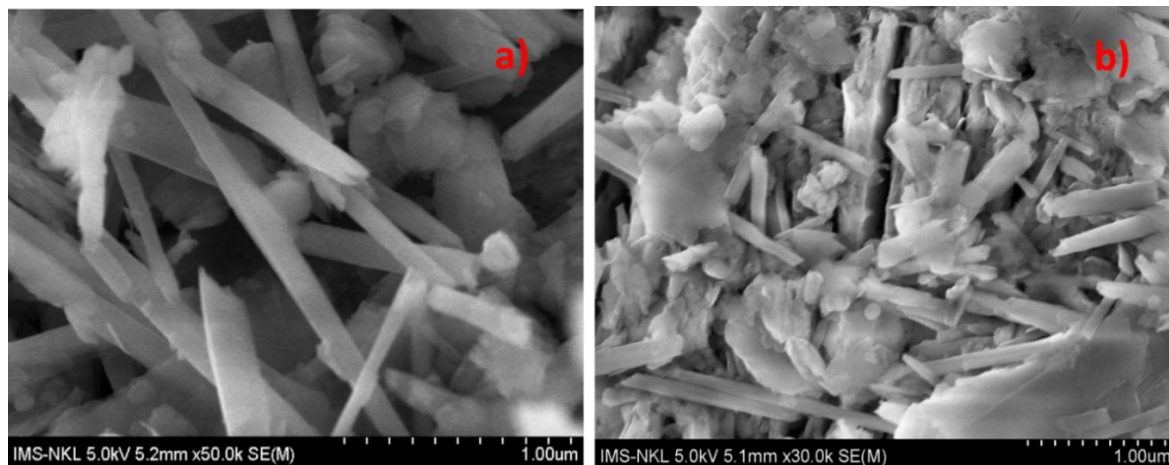


Hình 3. Phổ IR của urea, kaolinit và U-K-PVOH

Sau khi có sự xâm nhập, xen kẽ urea, PVOH vào các lớp của kaolinit, đỉnh đặc trưng ở số sóng 3648 cm^{-1} biến mất hoàn toàn và xuất hiện peak mới ở số sóng 3454 cm^{-1} , được cho là do sự hình thành liên kết hydrogen giữa các nhóm NH_2 của urea và oxygen trong các tấm tứ diện của kaolinit [9]. Đỉnh đặc trưng có số sóng 3619 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm $-\text{OH}$ đều xuất hiện ở trong kaolinit và U-K-PVOH; đỉnh đặc trưng mới hình thành ở số sóng

3385 cm^{-1} đặc trưng cho dao động kéo dài của nhóm NH_2 trong U-K-PVOH liên quan đến liên kết hydrogen yếu với nhóm $-\text{OH}$ có trong mẫu phân bón [9]. Như vậy, do tương tác giữa nhóm chức phân cực của PVOH với các nhóm chức có trong cấu trúc của kaolinit và urea đã làm sự dịch chuyển các dải phổ đặc trưng và thay đổi cường độ của các dải phổ này. Urea chứa nhóm phân cực $\text{C}=\text{O}$ có khả năng hình thành tương tác ion lưỡng cực với các cation Al^{3+} có trong khoáng sét kaolinit qua liên kết $\text{CO}\dots\text{Al}^{3+}$. Ngoài ra, sự xen kẽ các phân tử urea và PVOH vào kaolinit, hình thành liên kết hydrogen giữa nhóm $-\text{OH}$ (của PVOH, kaolinit) với nhóm $-\text{NH}_2$ trong urea. Những tương tác và liên kết được hình thành ở trên cùng với việc PVOH và urea được giữ bởi kaolinit đã làm bền vững tổ hợp U-K-PVOH, giảm tốc độ khuếch tán nitrogen [3, 11].

3.3. Hình thái học bề mặt sản phẩm



Hình 4. Ảnh SEM a) Kaolinit và b) U-K-PVOH

Ảnh SEM ở Hình 4a cho thấy, bề mặt kaolinit ban đầu xuất hiện nhiều lỗ rỗng, với nhiều tấm mảnh dạng que xếp chồng; trong khi đó các lỗ rỗng trên bề mặt mẫu phân bón U-K-PVOH (Hình 4b) giảm rõ rệt so với kaolinit, do các phân tử urea và PVOH được xen kẽ vào các lớp, lỗ rỗng và bám trên bề mặt của kaolinit. Các phân

tử chất kết dính PVOH và các phân tử urea hòa tan được liên kết với bề mặt kaolinit thông qua các liên kết hydrogen. Các lớp của kaolinit cũng là rào cản ngăn nước xâm nhập, làm chậm quá trình nhả dinh dưỡng của mẫu phân bón [11].

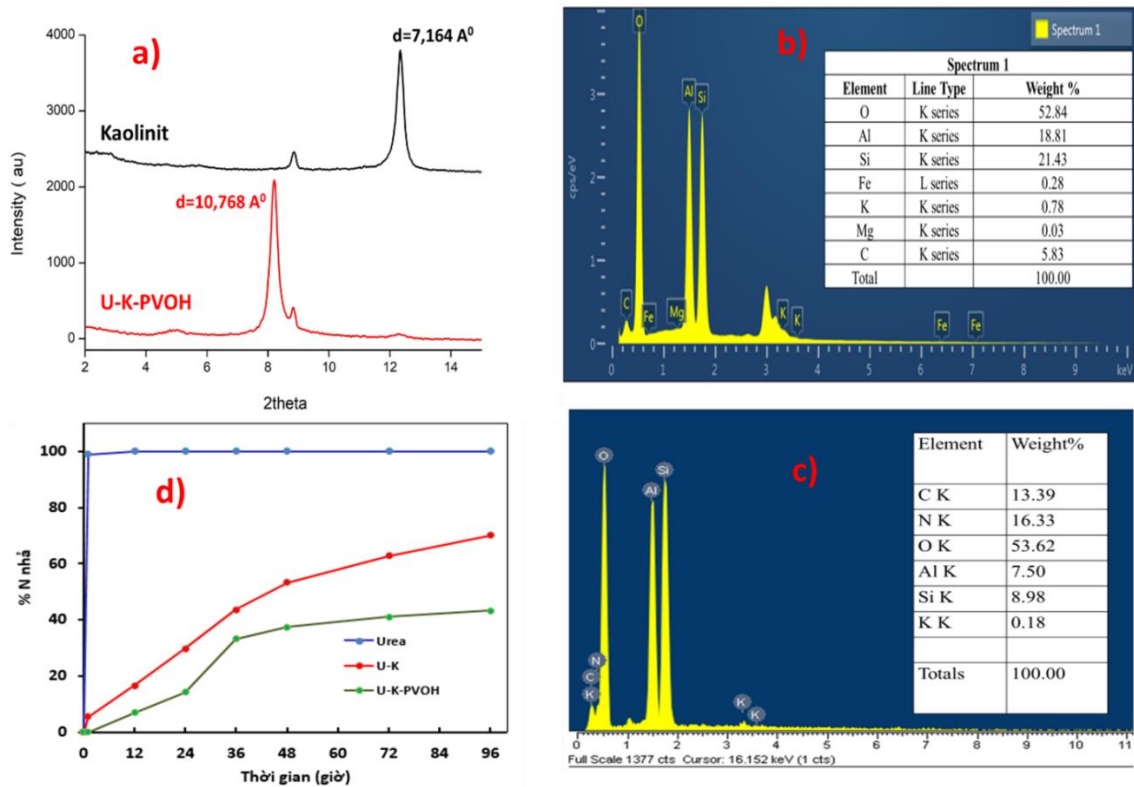
3.4. Giảm độ nhiễu xạ tia X của mẫu phân bón (XRD)

Khoảng cách giữa các lớp của kaolinit trước và sau khi có sự xâm nhập, xen kẽ các phân tử urea, PVOH được xác định bằng XRD. Kết quả Hình 5a cho thấy, kaolinit ban đầu phản xạ (001) ở góc nhiễu xạ $2\theta = 12,4^\circ$ với khoảng cách các lớp là 7,164 Å. Mẫu phân bón U-K-PVOH xuất hiện đỉnh mới ở góc nhiễu xạ $2\theta = 8,2^\circ$ với khoảng cách các lớp là 10,768 Å, cho thấy sự mở rộng đáng kể khoảng cách các lớp so với kaolinit. Sự thay đổi này là do có sự xâm nhập, xen kẽ các phân tử urea, PVOH vào giữa các lớp của kaolinit. Điều này đã được Fariba M [9] chỉ ra trong nghiên cứu của mình.

3.5. Phổ tán xạ năng lượng của mẫu phân bón (EDX)

Kết quả cho thấy, phổ EDX của kaolinit (Hình 5b) xuất hiện các peak có cường độ

ạnh đặc trưng của nguyên tố O, Si và Al, tổng khối lượng của ba nguyên tố này >93%, chứng tỏ kaolinit có thành phần chính là O, Si, Al; ngoài ra còn lượng rất nhỏ tạp chất như C, Fe, K, Mg. Phổ EDX (Hình 5c) của mẫu phân bón nhả chậm (U-K-PVOH) xuất hiện các peak có cường độ mạnh đặc trưng cho các nguyên tố O, N, C, Al, Si, đây là thành phần chính của mẫu phân bón (chiếm >99% khối lượng mẫu phân bón). Trong đó, mẫu phân nhả chậm xuất hiện peak của N; và hàm lượng C tăng, hàm lượng Al, Si giảm so với mẫu kaolinit. Peak đặc trưng của Fe và Mg không xuất hiện trong phổ EDX của mẫu phân bón nhả chậm, do chúng có hàm lượng rất nhỏ. Các kết quả trên cho thấy, phân bón nhả chậm đã được tổng hợp thành công từ urea, PVOH và kaolinit, kết quả này phù hợp với kết quả thu được từ phân tích IR, SEM, XRD.



Hình 5. (a) Giảm độ nhiễu xạ tia X của của kaolinit và mẫu phân U-K-PVOH; (b) phổ EDX của kaolinit và mẫu phân U-K-PVOH (c); (d) Hàm lượng N nhả trong nước của urea , U-K và U-K-PVOH theo thời gian

3.6. Đánh giá khả năng nhả chậm N của mẫu phân bón trong nước

Tỉ lệ nhả N trong nước của các mẫu phân bón: urea thông thường, U-K và U-K-PVOH tối ưu ở Hình 5d cho thấy, sự xen kẽ urea trong các lớp khoáng sét kaolinit làm giảm tỉ lệ nhả N của các mẫu phân bón U-K, U-K-PVOK. Sau 12 giờ ngâm trong nước, phân urea thông thường tan gần như hoàn toàn, mẫu U-K nhả khoảng 16,52% N, mẫu U-K-PVOH nhả khoảng 6,84% N. Sự có mặt của chất kết dính PVOH trong hỗn hợp U-K-PVOH đã tạo thành các liên kết ngang, làm bền vững mẫu phân bón, nên tỉ lệ nhả N của mẫu U-K-PVOH thấp hơn nhiều so với mẫu U-K. Sau 24 giờ và 96 giờ ngâm trong nước, mẫu phân U-K-PVOH cho tỉ lệ nhả N lần lượt là 14,13% và 43,21%N. Kết quả thu được cho thấy, mẫu phân U-K-PVOH đạt tiêu chuẩn phân bón nhả chậm [2], đây là cơ sở để nghiên cứu ứng dụng chúng trong nông nghiệp.

4. KẾT LUẬN

Phân urea nhả chậm đã được chế tạo thành công bằng cách tổ hợp urea, kaolinit và PVOH theo phương pháp cơ hóa. Tính chất nhả chậm của phân bón urea-kaolinit đã được tăng cường khi sử dụng PVOH làm chất kết dính. Sự có mặt của PVOH và kaolinit trong vật liệu đã làm tăng độ bền viên phân bón, giảm tốc độ nhả chất dinh dưỡng của mẫu phân urea nhả chậm U-K-PVOH. Mẫu phân U-K-PVOH chứa 40% urea, và 4% chất kết dính, trong môi trường nước nhả khoảng 43,21 % N trong 96 giờ. Kết quả này chứng minh tính khả thi của việc sử dụng PVOH làm chất kết dính điều chế phân nhả chậm và mở ra triển vọng ứng dụng phân bón nhả chậm thân thiện với môi trường trong sản xuất nông nghiệp.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Guo Y., Shi Y., Cui Q., Zai X., Zhang S., Lu Hao. and Feng G., (2023). Synthesis of

Urea-Formaldehyde Fertilizers and Analysis of Factors Affecting These Processes. *Processes*, **11(11)**, 3251.

[2] Trenkel M.E., (2010). Slow-and Controlled - release and Stabilized Fertilisers: An Option for Enhancing Nutrient Use Efficiency in Agriculture. International Fertilizer Industry Association, Paris: France.

[3] Ni X., Wu Y., Wu Zh., Wu L., Qiu G., Yu L., (2013). A novel slow-release urea fertiliser: Physical and chemical analysis of its structure and study of its release mechanism. *Biosystems Engineering*, **3(115)**, 274 – 282.

[4] Biraj B., Sharmistha P. and Samar D.C., (2012). Use of modified clays for retention and supply of water and nutrients. *Current Science*, **9(102)**, 1272-1278.

[5] Trần Quốc Toàn, Vũ Văn Nhượng, (2019). Tổng hợp và nghiên cứu tính chất của phân bón kali nhả chậm. *Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, **24(2)**, 190-195.

[6] Trần Quốc Toàn, (2019). Tổng hợp composite ure/bentonit theo phương pháp huyền phù ứng dụng làm phân bón nhả chậm. *Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, **27(2)**, 150-154.

[7] Yamamoto C.F., Pereira E.I., Mattoso L.H.C., Matsunaka T., Ribeiro C., (2016). Slow release fertilizers based on urea/urea-formaldehyde polymer nanocomposites. *Chemical Engineering Journal*, **287(1)**, 390-397.

[8] Salman H., Dibakar G., Swarnendu R., (2024). Slow and controlled release nanofertilizers as an efficient tool for sustainable agriculture: Recent understanding and concerns. *Plant Nano Biology*, **7**, 100058.

[9] Fariba M., Suraya A. R., Mohd K.Y., (2014). Intercalation of Urea into Kaolinite for preparation of controlled release fertilizer. *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* **20 (2)**, 207–213.

[10] Ehab M. Al., Aiman E.A., Mohammad R. A., (2019). Solid-State Mechanochemical Synthesis of Kaolinite-Urea Complexes for Application as Slow Release Fertilizer. *Journal of Ecological Engineering*, **20(9)**, 267-276.

- [11] Valaskova M., Rieder M., Matijka V., Èapkova P., Sliva A, (2007). Exfoliation/delamination of Kaolinite by low-temperature washing of Kaolinite–urea intercalates. *Appl. Clay Sci.*, **35**, 108–118.
- [12] Mako E., Kovacs A., Horvath E., Kristof J., (2014). Kaolinite-potassium acetate and halloysite-potassium acetate complexes prepared by mechanochemical, solution and homogenization techniques: a comparative study. *Clay Minerals*, **49**, 457–471.
- [13] Nida Z., Muhammad B.K.N., Farooq S., Ushna K., Zaib J., GhulamA. S., Munir Zia, (2021). Starch and polyvinyl alcohol encapsulated biodegradable nanocomposites for environment friendly slow release of urea fertilizer. *Chemical Engineering Journal Advances*, **7(15)**, 100123.
- [14] Lu J., Cheng M., Zhao C., Li B., Peng H., Zhang Y., Shao Q., Hassan M., (2022). Application of lignin in preparation of slow-release fertilizer: Current status and future perspectives. *Ind. Crops Prod.*, **176**, 114267.
- [15] Ding H., Zhang Y. S., Li W. H., Zheng X. Z., Wang M. K, Tang L. N., and Chen D. L., **(2016)**. Nutrients Release from a Novel Gel-Based Slow/Controlled Release Fertilizer. *Applied and Environmental Soil Science*, **12**, 1-13.