

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO PHÂN BÓN NHÀ CHẬM TRÊN CƠ SỞ KHOÁNG SÉT VÀ TINH BỘT BIẾN TÍNH

Nguyễn Đoàn Tùng^{1,*}, Lê Bảo Trung¹, Nguyễn Việt Huy¹, Đào Nguyễn Thu Hà¹,
Nguyễn Văn Khôi², Trần Vũ Thắng², Nguyễn Văn Mạnh¹

¹Trường THPT chuyên Hà Nội – AMSTERDAM

²Viện Hóa học, Viện Hàn lâm KHCNVN, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

*Email: ndoantung@gmail.com

TÓM TẮT

Phân bón nhà chậm trên cơ sở khoáng sét và tinh bột biến tính đã được nghiên cứu và chế tạo. Tinh bột sắn được biến tính bởi dung dịch nước Javen trong các điều kiện thời gian khác nhau trong môi trường trung tính. Mức độ oxi hóa của tinh bột được xác định bằng chỉ số cacboxyl và khối lượng phân tử. Sau đó, tinh bột biến tính được trộn hợp với phân ure, bentonit trước khi tạo viên. Tốc độ rã và hàm lượng dinh dưỡng của sản phẩm đã được nghiên cứu. Kết quả cho thấy rằng mẫu tinh bột biến tính sau 7 giờ cho khả năng kết dính tốt nhất, hàm lượng tinh bột tối ưu cho thành phần phân nhà chậm là 30 % khối lượng so với khoáng sét.

Từ khóa: phân nhà chậm, tinh bột biến tính, chất kết dính.

1. GIỚI THIỆU

Phân bón nhà chậm là một loại phân mà quá trình nhà chất dinh dưỡng chậm hơn so với phân bón thông thường. Phân nhà chậm có tính chất đặc trưng như nhà chậm chất dinh dưỡng, có thể đáp ứng được các yêu cầu của cây trồng, chủ yếu là tính đồng bộ. Do đó, phân nhà chậm có những ưu điểm cần thiết cho cây trồng để cung cấp một hoặc một số dưỡng chất trong giai đoạn phát triển, đơn giản trong quá trình sử dụng, không phá hủy cây trồng và không ô nhiễm môi trường. Do đó, phân nhà chậm đã trở thành một đề tài thu hút sự quan tâm của nhiều nhà nghiên cứu.

Các loại phân nhà chậm được chế tạo bằng nhiều phương pháp khác nhau như tạo lớp màng bọc trên bề mặt hạt phân, hoặc trộn hợp với chất nền nhằm tạo liên kết giữa các hạt phân đã được công bố. Bagdasarov V. R. và cộng sự [1] chế tạo phân nhà chậm trên cơ sở 79 – 94 % amoni nitrat, 6 – 24 % zeolit và một lượng nhỏ khoáng vi lượng dưới dạng muối. Pysei H. và cộng sự [2] đã nghiên cứu chế tạo phân nhà chậm trên cơ sở phân ure và sử dụng tinh bột, đất sét như những chất kết dính, kết quả thu được sản phẩm có khả năng lưu giữ chất dinh dưỡng tốt trong mô hình thử nghiệm một số giống cây trồng. Bên cạnh đó phân Ure nhà chậm trên nền Gelatin đã được nghiên cứu bởi Phạm Hữu Lý và cộng sự [3]. Ngoài ra việc sử dụng tác nhân nhà chậm là các loại khoáng sét biến tính với polyme cũng được nghiên cứu bởi B.B. Basak cùng nhóm cộng sự [4] trên một số loại phân bón như KH_2PO_4 và $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Trong báo cáo này, một quá trình chế tạo phân bón nhà chậm sử dụng khoáng sét như một chất mang giúp làm giảm tốc độ phân rã. Bên cạnh đó, việc sử dụng tinh bột biến tính làm chất

kết dính giúp cho phân bón có khả năng điều khiển tốc độ tan của chất dinh dưỡng ra môi trường.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Axit clohydric (HCl) 36 % (TQ), Natri hydroxit (NaOH) 99 % (TQ), Nước Javen (natri hypoclorit) sản phẩm phụ nhà máy Hoá chất Việt Trì có hàm lượng clo hoạt động ~80 g/l, Khoáng sét bentonite (Thuận Hải), Phân Ure Hà Bắc (hàm lượng N $\geq$ 46,3 %).

Tinh bột sắn được cung cấp bởi Công ty lương thực Hà Tây (KLPT 84×10^4 g/mol).

2.2. Phương pháp tiến hành

+ *Biến tính tinh bột bằng nước Javen*

Phản ứng được tiến hành trong cốc thủy tinh 250 ml được điều chỉnh nhiệt độ bằng máy khuấy từ có gia nhiệt. Cân chính xác 10 g tinh bột, đưa vào cốc thủy tinh chứa dung dịch natri hypoclorit với nồng độ clo hoạt động xác định (3 % clo hoạt động so với tinh bột) đã điều chỉnh pH duy trì ở pH = 7 bằng dung dịch chuẩn NaOH 0,1N và HCl 0,1 N, nhiệt độ của dung dịch được duy trì ở 30 °C và được khuấy liên tục trong suốt quá trình biến tính. Phản ứng được dừng bằng cách thêm natri bisunfit dư (NaHSO_3) và pH được điều chỉnh ở mức 6,5-7,0 và mẫu được lấy ra ở các thời điểm khác nhau sau 0 + 11 giờ (ki hiệu tương ứng là TB0 + TB11), sản phẩm được lọc hút trên phễu lọc Buchner, rửa kỹ bằng nước cho đến khi dịch lọc cho phản ứng âm tính với dung dịch AgNO_3 , sau đó được tiến hành rửa lại trong etanol và sấy trong tủ sấy chân không ở 50 °C đến khối lượng không đổi.

+ *Hồ hóa tinh bột*

Các mẫu tinh bột sắn chưa biến tính và tinh bột đã biến tính được hồ hóa với tỉ lệ rắn/lỏng là 1 : 1, quá trình được thực hiện ở 60 °C trong 30 phút. Sản phẩm hồ hóa có dạng keo đặc, có tính kết dính cao.

+ *Chế tạo phân nhả chậm*

Phân Ure ban đầu được nghiền mịn trên thiết bị nghiền bi và được sàng lọc qua sàng kích thước 0,3mm. Hỗn hợp phân bón/khoáng sét /tinh bột biến tính và tinh bột chưa biến tính đã hồ hóa với các tỉ lệ xác định trước khi tiến hành tạo viên trên thiết bị tạo viên (TDP 1.5) với cùng lực nén 15 kN. Sản phẩm phân nhả chậm được sấy ở 100 °C đến khối lượng không đổi. Các mẫu sản phẩm được bảo quản cách ẩm và cách nhiệt trong túi nilon.

Tiếp hành khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ khối lượng của hỗn hợp nguyên liệu phân bón/khoáng sét/tinh bột tới tốc độ rã và khả năng giữ chất dinh dưỡng của phân nhả chậm.

- Phương pháp nghiên cứu

+ *Phổ hồng ngoại* được ghi trên Quang phổ kế hồng ngoại biến đổi Fourier FTIR IMPACT Nicolet 410 trong vùng $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ tại Phòng Phổ hồng ngoại, Viện Hoá học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

+ Việc xác định mức độ oxi hóa của tinh bột được xác định thông qua việc đo khối lượng phân tử và xác định chỉ số cacboxyl.

Khối lượng phân tử trung bình của các mẫu tinh bột được xác định bằng phương pháp đo độ nhớt dung dịch tinh bột trong KOH 0,5 N sử dụng nhớt kế Ubbelohde và được tính theo phương trình Mark- Houwink [5]:

$$\eta = 8,5.10^{-3}.[M]^{0,76}$$

Xác định hàm lượng nhóm cacboxyl [6]: Mẫu tinh bột (2 g) được phân tán trong 25 ml dung dịch HCl 0,1 N và khuấy đều trong 30 phút trên máy khuấy từ. Huyền phù tinh bột được lọc hút chân không và rửa bằng 400 ml nước cất. Bã lọc tinh bột được chuyển nguyên lượng vào cốc thủy tinh 500 ml và thêm nước cất đến thể tích 300 ml. Huyền phù tinh bột được gia nhiệt trong bể điều nhiệt và khuấy liên tục trong 15 phút để hồ hoá hoàn toàn. Dung dịch hồ tinh bột nóng được điều chỉnh đến thể tích 450 ml bằng nước cất và chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn NaOH 0,01 N tới pH 8,3 với chỉ thị phenolphthalein. Mẫu trắng được thực hiện đối với tinh bột không biến tính. Hàm lượng nhóm cacboxyl được tính toán như sau:

Mili đương lượng axít/100g tinh bột = [(Mẫu - mẫu trắng)ml × mol đương lượng/l của NaOH × 100]/khối lượng mẫu (g, khối lượng khô).

Hàm lượng nhóm cacboxyl (mmol/100 g) = [mili đương lượng axít/100 g tinh bột]

+ Khảo sát tốc độ rã của viên phân chậm tan

Viên phân nhả chậm có khối lượng xác định được đặt vào cốc thủy tinh dung tích 1 lít chứa 900ml nước cất đặt trên thiết bị khuấy từ. Các mẫu phân nhả chậm được xác định tốc độ phân rã trong cùng điều kiện tốc độ khuấy và ở nhiệt độ phòng. Sau mỗi khoảng thời gian khác nhau tiến hành lọc, sấy và xác định % chất rắn còn lại.

+ Khảo sát tốc độ nhả chất dinh dưỡng (Nito) của phân nhả chậm

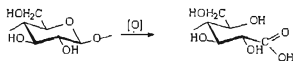
Các mẫu phân chậm tan được ngâm trong dung dịch nước để khảo sát tốc độ tan của chất dinh dưỡng. Sử dụng phương pháp Kjeldah xác định hàm lượng nito trong dung dịch ở các thời điểm khác nhau. Từ đó xác định % hàm lượng chất dinh dưỡng thất thoát ra môi trường theo thời gian.

3. KẾT QUẢ & THẢO LUẬN

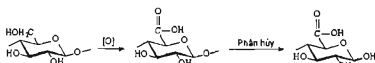
3.1. Cơ chế oxi hóa tinh bột

Quá trình oxi hóa tinh bột bởi các tác nhân oxi hóa hình thành các nhóm cacboxyl trên mạch phân tử của tinh bột, kèm theo đó là quá trình ngắt mạch làm giảm trọng lượng phân tử. Cơ chế được đề xuất như sau [7, 8]:

+ Oxi hóa nhóm andehit cuối mạch thành nhóm cacboxyl tạo các nhóm axit aldonic cuối mạch, thường được gọi là nhóm cuối axit gluconic.

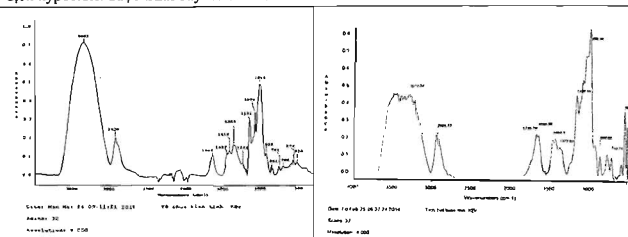


+ Oxi hoá nhóm metylol ở vị trí C₆ thành nhóm cacboxyl:



3.2. Phổ hồng ngoại

Phổ hồng ngoại của mẫu tinh bột chưa biến tính và mẫu tinh bột đã biến tính bằng dung dịch hypoclorit được trình bày trên Hình 1.



Hình 1. Phổ hồng ngoại của các mẫu tinh bột thường và tinh bột biến tính.

Trên phổ hồng ngoại của tinh bột biến tính và tinh bột thường đều xuất hiện các pic dao động đặc trưng tương tự nhau: dao động hóa trị của các nhóm -OH liên hợp gây ra băng sóng rộng trong khoảng từ 3000 - 3500 cm^{-1} , dao động của nhóm $-\text{CH}_2$ cho xuất hiện pic tại 2924 cm^{-1} , dao động biến dạng của nhóm methylen cho xuất hiện các pic ở 1463 cm^{-1} , nhóm C-O cho xuất hiện pic dao động ở 1168 cm^{-1} , dao động hóa trị của nhóm C-O-C gây xuất hiện pic ở 1078 cm^{-1} , dạng khung vòng pyranose của tinh bột gây xuất hiện pic dao động tại 528 cm^{-1} . Pic dao động tại 1648 cm^{-1} là do nước bị hấp thụ vào vùng vô định hình của tinh bột [9]. Trên phổ tinh bột biến tính xuất hiện thêm pic dao động tại 1735 cm^{-1} của nhóm C=O. Điều này là do sự oxy hóa phân tử tinh bột hình thành nhóm chức cacboxyl.

3.3. Ảnh hưởng của thời gian biến tính tới tính chất tinh bột

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian biến tính tinh bột bằng dung dịch natri hypoclorit trong môi trường trung tính (pH = 7) được trình bày trong Bảng 1.

Bảng 1. Ảnh hưởng của thời gian biến tính tới KLPTTB và chỉ số cacboxyl của tinh bột.

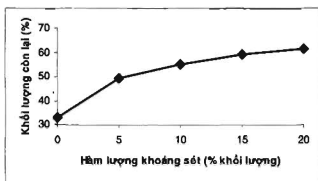
Thời gian (giờ)	3	5	7	9	11
KLPTTB (g/mol) $\times 10^4$	48	26,4	10,4	4,6	2,3
Cacboxyl (mmol/100 g tinh bột)	0,055	0,068	0,091	0,108	0,137

Kết quả Bảng 1 cho thấy khi tăng thời gian biến tính thì KLPTTB của tinh bột giảm và các chỉ số cacboxyl và cacboxyl đều tăng. Điều này là do quá trình oxy hóa làm đứt mạch đại phân tử của tinh bột và trên sản phẩm tinh bột biến tính xuất hiện nhóm chức cacboxyl. Mục đích của

quá trình oxy hóa tinh bột nhằm làm giảm trọng lượng phân tử và tăng độ phân cực của tinh bột, qua đó làm tăng khả năng kết dính của tinh bột.

3.4. Ảnh hưởng của tỉ lệ phân bón/khoáng sét đến độ rã phân nhả chậm

Để nghiên cứu ảnh hưởng của tỉ lệ phân bón/khoáng sét, tiến hành chế tạo phân nhả chậm với các tỉ lệ khối lượng khoáng sét thay đổi từ 5 – 20 % so với phân ure. Kết quả khảo sát tốc độ rã sau 70 phút được trình bày trên Hình 2.

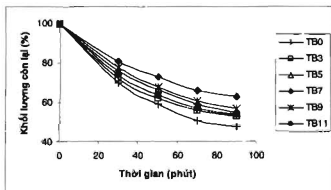


Hình 2. Ảnh hưởng của hàm lượng khoáng sét (0-20% khối lượng).

Kết quả Hình 2 cho thấy khi tăng hàm lượng khoáng sét thì độ rã của phân bón giảm, điều này là do khoáng sét có khả năng tương tác với phân bón và làm bền cấu trúc vật liệu. Tuy nhiên khi tăng hàm lượng khoáng sét làm giảm hàm lượng chất dinh dưỡng trong phân, ảnh hưởng tới giá trị sản phẩm. Nhóm nghiên cứu lựa chọn hàm lượng khoáng sét 5 % so với phân bón cho những nghiên cứu tiếp theo.

3.5. Ảnh hưởng của tinh bột biến tính đến tốc độ rã của phân nhả chậm

Các mẫu phân bón với cùng tỉ lệ khối lượng phân ure/khoáng sét là 95/5 và tỉ lệ tinh bột biến tính/khoáng sét là 30/70. Kết quả khảo sát tốc độ rã của các mẫu phân nhả chậm được trình bày trên Hình 3.



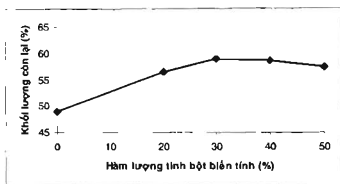
Hình 3. Ảnh hưởng của thời gian biến tính tinh bột.

Kết quả từ Hình 3 cho thấy thời gian biến tính của tinh bột ảnh hưởng trực tiếp tới tính chất kết dính của tinh bột và tốc độ rã của phân nhả chậm. So sánh các mẫu sử dụng tinh bột biến tính với thời gian từ 3 đến 7 giờ thì khi tăng thời gian biến tính sẽ làm giảm tốc độ phân rã của phân,

vì khi tăng thời gian biến tính thì hàm lượng nhóm cacboxyl trong tinh bột tăng do đó làm tăng khả năng kết dính với khoáng sét và phân bón. Khi tiếp tục tăng thời gian biến tính tinh bột từ 7 - 11 giờ ta thấy độ rã của phân bón lại tăng lên, điều này có thể giải thích là do mạch phân tử tinh bột biến tính bị cắt nhỏ, khối lượng phân tử của tinh bột thấp lên rất dễ tan vào nước làm giảm khả năng kết dính. Kết quả cho thấy sản phẩm tinh bột biến tính sau 7 giờ là tối ưu để sử dụng chế tạo phân nhà chậm.

3.6. Ảnh hưởng của hàm lượng tinh bột biến tính đến độ rã sản phẩm

Để nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng tinh bột, tiến hành chế tạo phân nhà chậm với các thành phần như sau: tỉ lệ khối lượng phân ure/khoáng sét là 95/5, với hàm lượng tinh bột được thay đổi từ 20 - 50 % khối lượng khoáng sét. Kết quả khảo sát hàm tốc độ rã được trình bày trên Hình 4.

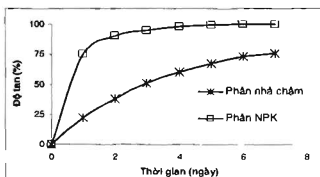


Hình 4. Ảnh hưởng của hàm lượng tinh bột.

Kết quả cho thấy hàm lượng tinh bột có ảnh hưởng tới tốc độ rã của sản phẩm. Khi tăng hàm lượng tinh bột thì làm tăng khả năng kết dính cũng như làm giảm tốc độ phân rã của phân nhà chậm. Từ đồ thị cho thấy khi hàm lượng tinh bột > 30 % thì tốc độ phân rã của phân có xu hướng giảm, điều này có thể giải thích là do trong tinh bột biến tính có chứa nhiều nhóm chức ưa nước chưa được liên kết, các nhóm chức này là cầu nối cho nước khuếch tán tốt vào trong cấu trúc phân bón và làm giảm độ bền của phân bón. Lựa chọn hàm lượng tinh bột biến tính (TB7) bằng 30 % khối lượng khoáng sét là phù hợp cho quá trình chế tạo phân nhà chậm.

3.7. Khảo sát khả năng lưu giữ chất dinh dưỡng của phân nhà chậm

Phân nhà chậm được chế tạo với 30 % khối lượng tinh bột biến tính (TB7) so với khoáng sét, tỉ lệ phân bón/khoáng sét là 95/5. Tiến hành khảo sát tốc độ nhả chất dinh dưỡng (nito) theo thời gian. Kết quả khảo sát độ tan của chất dinh dưỡng (N) vào dung dịch được trình bày trên Hình 5.



Hình 5. Lượng chất dinh dưỡng tan vào nước theo thời gian.

Kết quả cho thấy tốc độ nhả chất dinh dưỡng của phân nhả chậm là thấp hơn hẳn so với phân ure thường. Tốc độ nhả chất dinh dưỡng của phân nhả chậm được điều tiết tốt hơn bởi khoáng sét và tinh bột biến tính.

4. KẾT LUẬN

Tinh bột được biến tính bằng dung dịch nước Javen ở môi trường trung tính trong trước khi sử dụng để chế tạo phân nhả chậm. Sau đó tinh bột được hồ hóa và trộn với hỗn hợp phân ure, khoáng sét bentonite trước khi tạo viên. Kết quả chỉ ra rằng sản phẩm tinh bột biến tính sau thời gian 7 giờ cho khả năng kết dính tốt nhất. Kết quả khảo sát cho tỉ lệ khối lượng của hỗn hợp nguyên liệu URE/khoáng sét là 95/5 và hàm lượng tinh bột biến tính/khoáng sét là 30 % cho kết quả tối ưu. Kết quả so sánh tốc độ tan chất dinh dưỡng của phân nhả chậm là tốt hơn hẳn so với phân bón thông thường.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Bagdasarov V. R., Kazachenko A. A., Rustambekov M. K., Uspenskij B. G., and Kuznetsova V. V. - Prolonged-activity nitrogen-zeolite fertilizer, Efremov EN, Russia, 2004.
2. Pisey Hoeung, Yazid Bindar, Samuel P. S. - Development of granular ure-zeolite slow release fertilizer using inclined pan granulator, Jurnal Teknik Kimia Indonesia **10** (2011) 102-111.
3. Phạm Hữu Lý, Đỗ Bích Thanh - Nghiên cứu tổng hợp phân ure nhả chậm với polyme nền gelatin, Tạp chí Khoa học và Công nghệ **43** (3) (2005) 67-71.
4. Basak B. B., Sharmistha Pal and Datta S. C. - Use of modified clays for retention and supply of water and nutrients, Current Science **102** (2012) 9.
5. Patel K. F., Mehta H. U., and Srivastava H. C. - Kinetics and mechanism of oxidation of starch with sodium hypochlorite, J. Appl. Polym. Sci. **18** (1974) 389-399.
6. Schmorak, Potze, Linfeng Wang - Physicochemical properties of common and waxy corn starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite, Carbohydrate Polymers **52** (3) (2003) 207-217.
7. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th edition, 2002 Electronic release, Wiley-VCH.

8. Sindhu Mathew, Patrick Adlercreutz - Mediator facilitated, laccase catalysed oxidation of granular potato starch and the physico-chemical characterisation of the oxidized products, *Bioresource Technology* **100** (14) (2009) 3576-3584.
9. Kizil R., Irudayaraj J., Seetharaman K. - Characterization of Irradiated Starches by Using FT-Raman and FTIR Spectroscopy, *J. Agric. Food. Chem.* **50** (14) (2002) 3912-3918.

ABSTRACT

STUDYING AND PREPARATION SLOW-RELEASE FERTILIZER BASED THE ON CLAY AND MODIFIED-STARCH

Nguyen Doan Tung^{1,*}, Le Bao Trung¹, Nguyen Viet Huy¹, Dao Nguyen Thu Ha¹,
Nguyen Van Khoi², Tran Vu Thang², Nguyen Van Manh²

¹*High school for gifted students Ha Noi – AMSTERDAM*

²*Institute of Chemistry, VAST, 18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Hanoi*

*Email: ndoantung@gmail.com

Show-release fertilizers based on bentonite and modified-starch have been prepared and studied. Tapioca Starch was modified by Javen solution at different time conditions, in neutral medium. The degree oxidization of Starch was determined by carboxyl index and molecular weight. After that, modified-starch was mixture with ure fertilizer, bentonite before pelleting. The release rate and nutrient content of the products were characterized. The results showed that modified-starch samples after 7 hours for the best adhesive ability, optimum starch content of slow release fertilizer composition is 30 % by weight compared with bentonite.

Keywords: slow-release fertilizer, modified-starch, binding agent.