

PHÂN BÓN TIẾT CHẬM DỰA TRÊN ZEOLITE BIẾN TÍNH BỀ MẶT

Ô nhiễm nitrate xuất phát từ phân bón hóa học là một trong những nguyên nhân gây sụt giảm nghiêm trọng chất lượng nước ngầm cũng như gây ra hiện tượng phú dưỡng ở các hồ nước gần khu vực trồng trọt. Với mục tiêu thu hồi nitrate trong nước thải, sau đó tái sử dụng nitrate như một nguồn dinh dưỡng trong phân bón tiết chậm, nhóm nghiên cứu của Radha Tomar thuộc Đại học Jiwaji, Ấn Độ đã tổng hợp được một loại vật liệu mới dựa trên việc biến tính bề mặt zeolite clinoptilolite với các chất hoạt động bề mặt. Vật liệu clinoptilolite sau khi biến tính cho thấy khả năng hấp thu nitrate với hàm lượng cao trong nước thải, đồng thời thể hiện khả năng tiết chậm nitrate ra môi trường ngoài trong một thời gian dài (vốn là những tính chất cần thiết cho phân bón tiết chậm).

Nhu cầu sử dụng phân bón tiết chậm

Trong những năm gần đây, sự gia tăng dân số thế giới đã đặt ra nhiều vấn đề nan giải cho nhân loại, trong đó nhu cầu lương thực là một trong những vấn đề bức bách nhất. Theo Tổ chức Nghiên cứu nông nghiệp quốc tế, nhu cầu lương thực tại những nước đang phát triển sẽ tăng 150% vào năm 2025, vì vậy để có thể đáp ứng một lượng lương thực lớn như thế, gia tăng sản xuất nông nghiệp cả về lượng và chất gần như là lựa chọn duy nhất. Một trong những phương pháp giúp cải thiện năng suất cây trồng hiệu quả là sử dụng phân bón hóa học, vốn là tác nhân chính giúp gia tăng lương thực toàn cầu trong suốt 3 thập kỷ vừa qua. Tuy nhiên, việc mở rộng sử dụng phân bón cũng tạo ra những vấn đề sức khỏe và môi trường nghiêm trọng, chủ yếu đến từ sự chênh lệch về tốc độ tiết chất dinh dưỡng của phân bón và tốc độ hấp thu dinh dưỡng của rễ cây. Cụ thể, khi phân bón được cho vào đất, chỉ một phần được cây trồng hấp thu, còn phần lớn sẽ bị thất thoát ra môi trường. Khi đó, chúng sẽ trở thành những hợp chất độc hại trong đất trồng và mạch nước ngầm như nitrate, phosphate, cùng với những ion kim loại [1, 2]. Trong đó, nitrate không chỉ độc hại đối với môi trường mà còn nguy hiểm đối với sức khỏe con người (gây ra các bệnh ung thư, tiểu đường, suy gan...). Bên cạnh đó, việc lạm dụng phân bón hóa học tràn lan còn có thể dẫn đến hiện tượng phú dưỡng (hình 1): hàm lượng dinh dưỡng cao thất thoát từ phân bón được nước ngầm dẫn ra các hồ nước, khiến cho tảo sinh trưởng mạnh, làm suy giảm nghiêm trọng chất lượng nước trong hồ [3].

Chính vì vậy, để sử dụng phân bón một cách an toàn và hiệu quả hơn, nhiều nghiên cứu đã tập trung phát triển



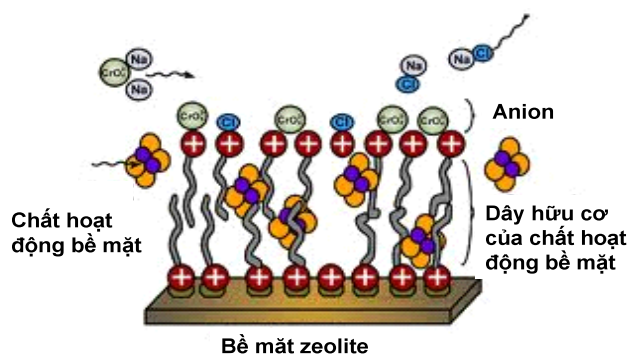
Hình 1: tảo sinh sôi do hiện tượng phú dưỡng

một thể hệ phân bón mới, được gọi là phân bón tiết chậm [4, 5]. Đây là những loại phân bón có khả năng tiết chậm những chất dinh dưỡng sao cho cây trồng kịp thời hấp thu. Chúng sở hữu những ưu điểm vượt trội hơn so với phân bón truyền thống như giảm hàm lượng dinh dưỡng thất thoát, giảm tần số sử dụng và giảm những ảnh hưởng tiêu cực của việc lạm dụng phân bón [6, 7]. Gần đây, nhiều loại phân bón tiết chậm đã được tổng hợp, bao gồm những phân bón tiết chậm dựa trên cơ sở zeolite [8].

Ứng dụng zeolite trong phân bón tiết chậm

Zeolite là khoáng chất aluminosilicate của kim loại kiềm hoặc kim loại kiềm thổ, với cấu trúc không gian 3 chiều, bao gồm nhiều hệ thống kênh rãnh, lỗ xốp bên trong. Bề mặt các kênh rãnh này thường tích điện âm, do đó, zeolite có khả năng lưu trữ và trao đổi cation cao, thường được sử dụng để trao đổi các cation vốn tồn tại ở hàm lượng lớn trong nhiều ứng dụng khác nhau [9]. Chính

vì vậy, zeolite đã được nhiều nghiên cứu sử dụng làm phân bón tiết chậm các ion NH_4^+ và K^+ một cách hiệu quả. Tuy nhiên, nếu chất dinh dưỡng cần thiết là các anion như NO_3^- hoặc PO_4^{3-} thì hàm lượng nạp các ion này trong zeolite là không đáng kể, vì vậy không thể sử dụng chúng làm phân bón tiết chậm. Đứng trước vấn đề này, các nhà khoa học đã tiến hành biến đổi bề mặt của zeolite bằng các tác nhân hoạt động bề mặt khác nhau nhằm làm tăng ái lực của zeolite đối với các anion. Năm 1994, Haggerty là người đầu tiên báo cáo về zeolite biến tính bề mặt (SMZ) như một vật liệu trao đổi anion mới, có thể ứng dụng để loại bỏ các anion độc hại trong nước [10]. Kể từ đó, SMZ đã được nghiên cứu mạnh mẽ cho việc trao đổi hàng loạt các anion khác nhau [11,12]. Khi biến tính, những phân tử hoạt động bề mặt sẽ tạo thành những lớp kép trên bề mặt của zeolite (hình 2), trong đó, một lớp thấp hơn sẽ giữ liên kết tĩnh điện giữa bề mặt tích điện âm của zeolite và đầu dương của chất hoạt động bề mặt, còn một lớp bên trên sẽ gắn với lớp bên dưới nhờ ái lực kỵ nước của những chuỗi cacbon dài [13]. Chính nhờ cấu trúc của các lớp kép như thế, điện tích của bề mặt zeolite được đảo ngược, giúp cho zeolite có ái lực mạnh đối với các anion tích điện âm. Vì vậy, các SMZ có khả năng lưu trữ và trao đổi các anion như NO_3^- và PO_4^{3-} một cách hiệu quả. Đồng thời, do những phân tử hoạt động bề mặt chỉ gắn kết với zeolite ở những bề mặt ngoài, những vùng bề mặt tích điện âm của zeolite bên trong các lỗ xốp vẫn tồn tại và có khả năng trao đổi tốt cation.



Hình 2: cơ chế đổi dấu điện tích bề mặt của zeolite bằng chất hoạt động bề mặt

Xuất phát từ những ý tưởng trên, nhóm nghiên cứu của Radha Tomar [14], thuộc Viện Nghiên cứu Hóa học, Đại học Jiwaji, Ấn Độ đã tiến hành tổng hợp zeolite clinoptilolite bằng phương pháp thủy nhiệt, sau đó biến tính bề mặt zeolite này bằng các chất hoạt động bề mặt như hexadecyltrimethylammonium bromide $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3]$, HDTMAB] hay dioctadecyldimethylammonium bromide $[(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17})_2\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_2]$, DODMAB] nhằm hấp phụ và trao đổi ion nitrate có trong nước thải và sử dụng zeolite sau hấp phụ như một phân bón tiết chậm nitrate.

Biến tính bề mặt zeolite clinoptilolite và ứng dụng trong phân bón

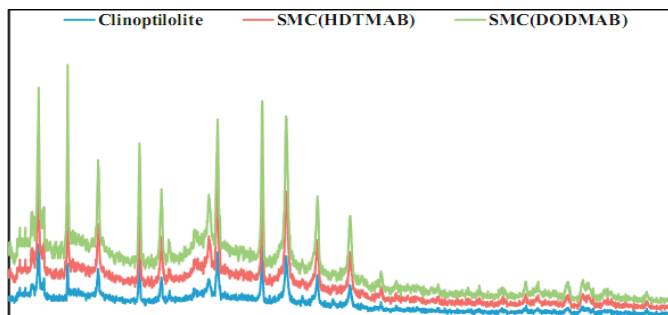
Trong giai đoạn đầu, Radha Tomar tổng hợp zeolite clinoptilolite bằng phương pháp thủy nhiệt, sử dụng bình phản ứng kín bằng thép không gỉ Teflon chứa sẵn các tiền chất như tetraethoxysilane $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}]$, nhôm nitrate $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]$, potassium nitrate (KNO_3) và sodium hydroxide (NaOH). Hệ phản ứng được nung ở 424 K trong suốt 72 giờ để thu được sản phẩm zeolite mong muốn [15].

Sau đó, nhóm tiến hành biến tính bề mặt zeolite điều chế được bằng cách cho 200 mg mẫu zeolite vào 100 ml dung dịch HDTMAB hoặc DODMAB nồng độ 1000 mg l^{-1} đã được hòa trộn trong dung môi ethanol: nước cất với tỷ lệ 1:1. Hỗn hợp huyền phù này được lắc trong vòng 24 giờ ở nhiệt độ phòng, ly tâm rồi rửa với dung môi ethanol: nước cất nhằm loại toàn bộ Br^- dư. Cuối cùng, hỗn hợp được làm khô tự nhiên trong không khí để thu được sản phẩm SMZ.

Nhằm tổng hợp phân bón tiết chậm, sản phẩm SMZ được cho hấp phụ nitrate trong một hệ giả lập nước thải có chứa NH_4NO_3 nồng độ 0,01 M (tỷ lệ pha rắn/lỏng là 1/10) và được lắc trong một hệ điều nhiệt trong suốt 24 giờ. Pha rắn sau đó được rửa và tách ra khỏi dung dịch. Khả năng tiết chậm nitrate của các phân bón sẽ được kiểm tra thông qua thí nghiệm rửa giải nitrate trên một cột thủy tinh có chứa phân bón. Cụ thể, bên trong một cột thủy tinh với đường kính trong là 1,6 cm và chiều cao là 50 cm, 10 g đất được trộn với 2 g phân bón tổng hợp. Ở trên đỉnh của cột, nước được nhỏ từ từ vào với tốc độ 50 ± 1 ml/ngày. Thí nghiệm được tiến hành trong suốt 15 ngày. Hàm lượng nitrate trong nước rửa giải được kiểm tra liên tục nhằm đánh giá khả năng tiết chậm của phân bón.

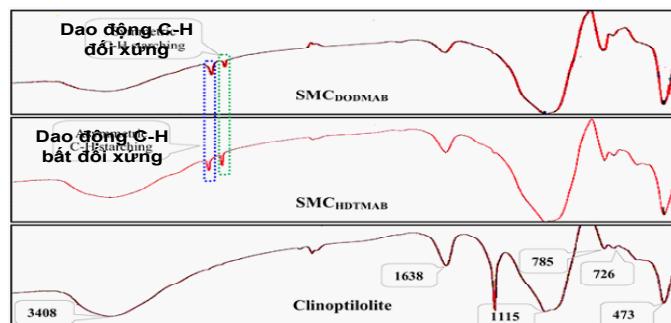
Tính chất của phân bón zeolite clinoptilolite sau khi biến tính

Để tìm hiểu ảnh hưởng của việc sử dụng chất hoạt động bề mặt biến tính lên cấu trúc và bề mặt của zeolite, nhóm tác giả lần lượt sử dụng các phương pháp phân tích vật liệu như nhiễu xạ tia X và phổ hồng ngoại. Hình 3 thể hiện phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu clinoptilolite trước và sau khi biến tính với HDTMAB và DODMAB. Cả ba mẫu này đều cho thấy thành phần pha chủ yếu là clinoptilolite, như vậy việc biến tính bề mặt không ảnh hưởng đến cấu trúc tinh thể của zeolite. Ngược lại, phổ hồng ngoại (hình 4) cho thấy rất rõ sự biến đổi thành phần bề mặt của vật liệu sau khi được gắn kết với HDTMAB và DODMAB. Mẫu zeolite chưa biến tính cho thấy các vùng dao động rất đặc trưng của cấu trúc aluminosilicate (vùng dao động 950 - 1250 và 420 - 500 cm^{-1} ứng với các dao động hóa trị và dao động biến dạng của liên kết Al-O và Si-O [9]). Khi zeolite bị biến tính với các phân tử hoạt động bề mặt, phổ



Hình 3: phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu: clinoptilolite, clinoptilolite biến tính với HDTMAB (SMC-HDTMAB) và clinoptilolite biến tính với DODMAB (SMC-DODMAB)

IR thể hiện sự xuất hiện của hai peak cường độ cao ở 2850 và 2920 cm^{-1} lần lượt ứng với dao động hóa trị đối xứng và bất đối xứng của các nhóm methylene tồn tại trong phân tử hoạt động bề mặt [16,17]. Kết quả này đã chứng minh sự gắn kết chặt chẽ của các phân tử HDTMAB và DODMAB trên bề mặt của zeolite clinoptilolite, vốn được hy vọng sẽ đem đến cho zeolite khả năng lưu trữ và trao đổi hiệu quả các ion tích điện âm như nitrate.



Hình 4: phổ hồng ngoại của các mẫu clinoptilolite, clinoptilolite biến tính với HDTMAB (SMC-HDTMAB) và clinoptilolite biến tính với DODMAB (SMC-DODMAB)

Đúng như dự đoán, các mẫu zeolite biến tính HDTMAB hoặc DODMAB đều cho thấy khả năng hấp phụ NO_3^- vượt trội so với mẫu chưa biến tính, đặc biệt ở pH 7. Khi chưa biến tính, zeolite chỉ có thể lưu giữ tối đa 30,58 $\text{mg NO}_3^- \cdot \text{g}^{-1}$, trong khi mẫu biến tính với HDTMAB và DODMAB lần lượt cho thấy khả năng lưu trữ đến 125,00 và 75,19 $\text{mg NO}_3^- \cdot \text{g}^{-1}$. Không chỉ có khả năng lưu trữ cao nitrate, các mẫu biến tính này còn thể hiện khả năng tiết chậm nitrate hơn hẳn mẫu zeolite thô trong thí nghiệm rửa giải nitrate trên cột thủy tinh. Cụ thể, ngay thời điểm rửa giải đầu tiên, clinoptilolite đã giải hấp khoảng 30% nitrate. Đối với hai mẫu biến tính với HDTMAB và DODMAB, chưa đến 18% nitrate bị giải hấp. Hơn nữa, sau 12 ngày, mẫu clinoptilolite thô gần như không còn nitrate để giải hấp. Ngược lại, sau 15 ngày, hai mẫu biến tính vẫn còn có thể tiết ra khoảng 7% hàm lượng nitrate so với ban đầu.

Như vậy, việc sử dụng các chất hoạt động bề mặt như HDTMAB và DODMAB nhằm biến tính bề mặt zeolite thật sự đã tạo ra những vật liệu zeolite mới có khả năng lưu giữ và trao đổi anion âm như nitrate một cách hiệu quả. Zeolite biến tính đồng thời còn có khả năng tiết chậm nitrate và kéo dài thời gian tiết nitrate vào đất, hoàn toàn phù hợp với những ứng dụng làm phân bón tiết chậm trong thực tế ■

LTK (tổng hợp)

Tài liệu tham khảo

- [1] M.J. Carrizosa, M.C. Hermosin, W.C. Koskinen, J. Cornejo, Use of organosmectites to reduce leaching losses of acidic herbicides, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 67 (2003) 511-517.
- [2] M.T. Adetunji, Nitrogen application and underground water contamination in some agricultural soils of South Western Nigeria, *Fertil. Res.* 37 (1994) 159-163.
- [3] A. Bhatnagar, M. Sillanpää, A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water, *Chem. Eng. J.* 168 (2011) 493-504.
- [4] M.Y. Guo, M.Z. Liu, F.L. Zhan, L. Wu, Preparation and properties of a slow-release membrane-encapsulated urea fertilizer with superabsorbent and moisture preservation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 4206-4211.
- [5] J. Schick, P. Caulet, J.L. Paillaud, J. Patarin, C. Mangold-Callarec, Nitrate sorption from water on a surfactant-modified zeolite: fixed-bed column experiments, *Microporous Mesoporous Mater.* 142 (2011) 549-556.
- [6] M.Y. Guo, M.Z. Liu, R. Liang, A.Z. Niu, Granular urea-formaldehyde slow-release fertilizer with superabsorbent and moisture preservation, *J. Appl. Polym. Sci.* 99 (2006) 3230-3235.
- [7] B. Ni, M. Liu, S. Lü, L. Xie, X. Zhang, Y. Wang, Novel slow-release multielement compound fertilizer with hygroscopicity and moisture preservation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 4546-4552.
- [8] M. Park, J.S. Kim, C.L. Choi, J.E. Kima, N.H. Heo, S. Komarneni, J. Choi, Characteristics of nitrogen release from synthetic zeolite Na-P1 occluding NH_4NO_3 , *J. Control. Release* 106 (2005) 44-50.
- [9] D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley & Sons: New York, 1974.
- [10] G.M. Haggerty, R.S. Bowman, Sorption of inorganic anions by organo-zeolites, *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994) 452-458.
- [11] Z. Li, R.S. Bowman, Retention of oxyanions by organokaolinite, *Water Res.* 35 (2001) 3771-3776.
- [12] H. Faghihian, R.S. Bowman, Adsorption of chromate by clinoptilolite exchanged with various metal cations, *Water Res.* 39 (2005) 1099-1104.
- [13] R.S. Bowman, Applications of surfactant-modified zeolites to environmental applications, *Microporous Mesoporous Mater.* 61 (2003) 43-56.
- [14] D. Bhardwaj, M. Sharmab, P. Sharma, R. Tomar, Synthesis and surfactant modification of clinoptilolite and montmorillonite for the removal of nitrate and preparation of slow release nitrogen fertilizer, *J. Hazard. Mater.* 227 (2012) 202-300.
- [15] P. Sharma, P. Rajaram, R. Tomar, Synthesis and morphological studies of nanocrystalline MOR type zeolite material, *J. Colloid Interface Sci.* 325 (2008) 547-557.
- [16] A.K. Bansiwala, S.S. Rayalu, N.K. Labhasetwar, A.A. Juwarkar, S. Devotta, Surfactant modified zeolites as slow release fertilizer for phosphorous, *J. Agric. Food Chem.* 54 (2006) 4773-4779.
- [17] Y. Zhan, J. Lin, Z. Zhu, Removal of nitrate from aqueous solution using cetylpyridinium bromide (CPB) modified zeolite as adsorbent, *J. Hazard. Mater.* 186 (2011) 1972-1978.