

Tăng hiệu quả nhả phân bón của polyme siêu hấp thụ trên cơ sở dẫn xuất cellulose bằng kết mạng bề mặt

Phan Thị Tuyết Mai*, Đặng Thị Hồng Hạnh, Nguyễn Thị Ngọc Huyền, Lê Thị Thanh Loan, Phan Thị Đào

Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, 19 Lê Thánh Tông, phường Cửa Nam, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 4/11/2024; ngày chuyển phân biện 6/11/2024; ngày nhận phân biện 22/11/2024; ngày chấp nhận đăng 27/11/2024

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, ảnh hưởng của kết mạng bề mặt bằng dầu thực vật epoxy hóa đến khả năng nhả phân bón của polyme siêu hấp thụ trên cơ sở dẫn xuất cellulose (Biodegradable superabsorbent polymer - BioSAP) đã được đánh giá. BioSAP trước và sau khi kết mạng bề mặt được đặc trưng bằng phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) và phân tích nhiệt khối lượng (TGA). Đặc tính hấp thụ nước và dung dịch muối NaCl của các mẫu BioSAP tổng hợp đã được nghiên cứu. Khả năng nhả phân bón của các mẫu BioSAP vào trong đất được xác định theo phương pháp chiết cột thực hiện trong hệ cột kín (incubator). Kết quả cho thấy, độ hấp thụ của BioSAP kết mạng bề mặt (E-BioSAP) đạt 435 g/g với nước cất và 89 g/g với dung dịch NaCl 0,9%, tăng lần lượt 5,3 và 12,6% so với mẫu BioSAP ban đầu. Các kết quả nghiên cứu này cũng cho thấy, E-BioSAP cho phép phân bón được nhả chậm và đều vào đất. Do vậy, kết mạng bề mặt có thể giúp phát triển và ứng dụng rộng rãi vật liệu BioSAP trong sản xuất nông nghiệp.

Từ khóa: dẫn xuất cellulose, kết mạng bề mặt, khả năng hấp thụ, nhả phân bón, polymer siêu hấp thụ phân hủy sinh học.

Chỉ số phân loại: 4.1, 4.6

Effective enhancement of fertiliser release of cellulose derivative based superabsorbent polymer by surface-crosslinking

Thi Tuyen Mai Phan*, Thi Hong Hanh Dang, Thi Ngoc Huyen Nguyen, Thi Thanh Loan Le, Thi Dao Phan

Faculty of Chemistry, University of Science, Vietnam National University - Hanoi, 19 Le Thanh Tong Street, Cua Nam Ward, Hanoi, Vietnam

Received 4 November 2024; revised 22 November 2024; accepted 27 November 2024

Abstract:

In this study, the effect of surface crosslinking using epoxidised soybean oil as a crosslinker on the fertiliser release ability of cellulose derivative-based superabsorbent polymer (BioSAP) was evaluated. Before and after introducing the crosslinking agent, the BioSAPs were characterised by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetric analysis (TGA). The absorption properties of the resulting BioSAPs in the distilled water and NaCl solution were investigated. The fertiliser release ability of BioSAPs into the soil was determined by column extraction in the incubator system. The results showed that the absorption capacity of the surface crosslinked BioSAP by using epoxidised soybean oil (E-BioSAP) was 435 g/g in distilled water and 89 g/g in 0.9% NaCl solution and increased by 5.3 and 12.6%, respectively, when compared with ordinary BioSAP. The release studies revealed that E-BioSAP allowed slow, sustained release rates of fertilisers into the soil. Therefore, the surface crosslinking could promote the development and wide application of BioSAP in agriculture and horticulture.

Keywords: absorption capacity, biodegradable superabsorbent polymer, cellulose derivative, fertiliser release, surface crosslinking.

Classification numbers: 4.1, 4.6

*Tác giả liên hệ: Email: phanthituyetmai@hus.edu.vn

1. Đặt vấn đề

Tồn thất chất dinh dưỡng và nước trong quá trình canh tác đã và đang trở thành vấn đề lớn cho ngành nông nghiệp. Khoảng 40-70% nitơ, 80-90% photpho và 50-70% kali của các loại phân bón được sử dụng đã bị mất vào môi trường mà cây trồng không hấp thụ được [1]. Phân bón bị thất thoát nhiều qua các quá trình rửa trôi, bay hơi... không chỉ làm thiệt hại lớn về kinh tế mà còn gây ô nhiễm môi trường, nhất là ô nhiễm nước ngầm nghiêm trọng [2]. Polyme siêu hấp thụ phân hủy sinh học BioSAP đang trở thành một vật liệu đầy hứa hẹn, được sử dụng trong nông nghiệp. Với khả năng hấp thụ một lượng lớn nước và dung dịch, nó giúp khắc phục những tồn tại trong sản xuất nông nghiệp, như giảm tỷ lệ thất thoát phân bón, cung cấp dinh dưỡng bền vững và giảm tần suất tưới [2-7]. Tuy nhiên, cho đến nay, việc ứng dụng vật liệu BioSAP trong nông nghiệp vẫn còn hạn chế do cấu trúc gel yếu, gây hiện tượng khóa gel làm giảm hiệu quả sử dụng của chúng trong đất. Hạn chế lớn nhất của BioSAP trong ứng dụng cho nông nghiệp là chưa kiểm soát quá trình nhả, nhằm đáp ứng yêu cầu cung cấp dinh dưỡng đúng thời điểm, đủ về lượng cho cây trồng trong từng giai đoạn phát triển cụ thể. Nhu cầu dinh dưỡng của cây trồng không tăng hay giảm một cách tuyến tính theo thời gian mà thường cần ít ở giai đoạn cây non và tăng mạnh ở giai đoạn phát triển sinh khối, ra hoa, kết trái, sau đó giảm dần trong giai đoạn quả chín và thay đổi theo từng loại cây trồng khác nhau [8]. Để khắc phục vấn đề trên, kỹ thuật kết mạng bề mặt vật liệu polyme siêu hấp thụ để tạo ra cấu trúc dạng vỏ - lõi (shell - core) với mật độ liên kết ngang ở lớp vỏ cao hơn lõi đang được quan tâm nghiên cứu [9-12]. Tác nhân thích hợp cho kết mạng bề mặt là những hợp chất có khả năng tạo đa liên kết este, ete hoặc amit như polyalcol, glyxerin, axit citric và các dẫn xuất của hợp chất epoxy. Với cấu trúc vỏ - lõi này, K.T. Mudiyansele và cs (2008) [9] đã tạo ra được các hạt vật liệu cứng hơn nhờ việc kết mạng tăng cường bề mặt bằng hợp chất nhạy quang. S. Ma và cs (2014) [10] đã kết mạng bề mặt vật liệu polyme siêu hấp thụ trên cơ sở polyacrylat bằng etylen glycol diglycidyl ete và biến đổi bằng muối vô cơ để đạt được độ hấp thụ dung dịch muối cao. Cho đến nay, vật liệu polyme siêu hấp thụ cấu trúc vỏ lõi cũng đã được nghiên cứu thành công và ứng dụng trong một số lĩnh vực [13, 14], tuy nhiên, việc chế tạo vật liệu định hướng ứng dụng trong nông nghiệp gần như chưa được đề cập đến.

Trong công bố gần đây, chúng tôi đã chế tạo thành công vật liệu E-BioSAP bằng biến tính bề mặt vật liệu BioSAP được tổng hợp từ carboxymethyl cellulose từ lá dứa với dầu

thực vật epoxy hóa [15]. Vật liệu E-BioSAP đạt độ hấp thụ bão hòa nước cất và dung dịch nước muối NaCl 0,9% lần lượt là 450 ± 35 và 90 ± 7 g/g. Tuy nhiên, những kết quả đánh giá khả năng nhả hấp thụ của vật liệu mới chỉ thực hiện ở điều kiện phòng thí nghiệm, nên việc áp dụng trong điều kiện đất thực có thể dẫn đến sai lệch. Vì vậy, đòi hỏi phải có sự nghiên cứu kỹ lưỡng hơn về khả năng nhả hấp thụ của vật liệu trong điều kiện đất thực. Do đó, mục tiêu của nghiên cứu này nhằm đánh giá ảnh hưởng của kết mạng bề mặt vật liệu BioSAP đến khả năng nhả phân bón (ure và NPK) trong điều kiện đất thực tiến hành trong các cột kín ở điều kiện xác định (thiết bị incubator).

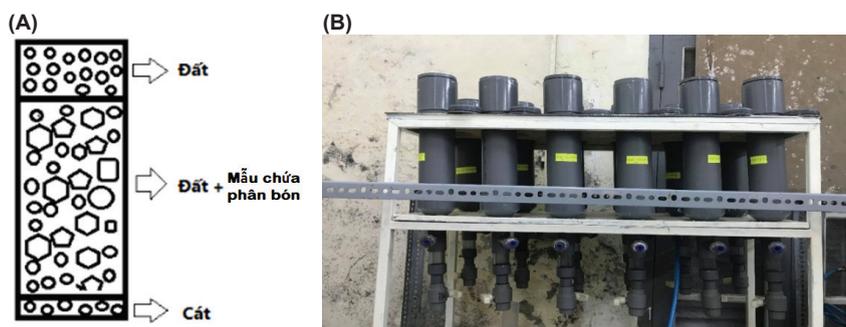
2. Thực nghiệm

Hóa chất được sử dụng trong nghiên cứu gồm: NaOH 98% (Trung Quốc), HCl 36,5% (Trung Quốc), axit citric 99% (Merck), HNO₃ 65% (Trung Quốc), axit acetic 98% (Trung Quốc), axit sunfuric 98% (Trung Quốc), axit acetic khan 98% (Trung Quốc), axit acrylic (AA) 99% (Trung Quốc), acrylamit (AM) 99% (Trung Quốc), N, N-methylene bisacrylamide (MBA) 99,9% (BioBasic), epoxy từ dầu đậu nành, 98% (Đài Loan, Trung Quốc), NaCl 98% (Merck), amoni molypdat 99% (Merck), 2,4-dinitrophenol 99% (Merck), natri salicylat 99% (Merck), dinatri dihydro etylendinitrilotetraaxetat (EDTA) 99% (BioBasic, Canada), ammonium persulphate (APS) 99%, (Merck), KH₂PO₄ 99% (Merck), K₃PO₄ 99% (Merck), KNO₃ 99% (Merck), Na₂CO₃ 99% (Merck), etanol 99% (Prolab), acetone 99% (Prolab), metyl đỏ 99% (Merck), giấy lọc Whatman, phân bón ure (Nhà máy Phân đạm Cà Mau, Việt Nam), phân bón NPK 16-16-16 (Tropi-NPK, Nga).

Vật liệu BioSAP và E-BioSAP được tổng hợp trên cơ sở carboxymethyl cellulose từ phụ phẩm lá dứa theo quy trình đã công bố [15]. Vật liệu BioSAP được tổng hợp bằng phương pháp trùng hợp trong dung dịch sử dụng dung môi là nước. Hàm lượng CMC, chất kết nối MBA, chất xúc tác lần lượt là 10, 0,1 và 1% phần khối lượng so với hỗn hợp monome AA và AM. Phản ứng thực hiện trong môi trường khí trơ (sục khí N₂) ở 60°C trong 2 giờ, sau đó rửa mẫu trong etanol 80% và sấy khô ở nhiệt độ 60°C. Vật liệu E-BioSAP được chế tạo từ vật liệu BioSAP bằng kỹ thuật nhúng trong dung dịch chất kết nối epoxy từ dầu thực vật, sau đó sấy ở 110°C trong 2 giờ.

Thí nghiệm nhả phân bón được thực hiện trong cột incubator [16], sử dụng đất phù sa pha cát lấy từ bãi sông Hồng tại Hà Nội. Đất được đập nhỏ để kích thước <2 mm.

Xác định độ hấp thụ nước: m₀ (g) mẫu được đặt trong túi lọc trà (tea bag), nhúng túi mẫu ngập trong nước. Sau mỗi thời gian xác định, vớt túi mẫu ra khỏi nước, để ráo nước



Hình 1. Hệ thống thí nghiệm nhà phân bón vào đất. (A) Mô hình đặt mẫu trong cột; (B) Hệ thống cột incubator.

trong 10 phút trước khi cân khối lượng túi mẫu. Tiến hành tương tự với mẫu đối chứng là túi không chứa mẫu. Khối lượng mẫu tại thời điểm t được xác định bằng khối lượng túi chứa mẫu trừ khối lượng túi, kí hiệu m_t (g). Độ hấp thụ nước được xác định theo công thức (1) sau:

$$W \text{ (g/g)} = (m_t - m_0) / m_0 \quad (1)$$

Độ hấp thụ dung dịch muối NaCl 0,9% cũng xác định theo công thức (1).

Thí nghiệm nhà phân bón (ure, NPK) trong đất được thực hiện trong cột incubator có dạng hình trụ (đường kính trong 12 cm, chiều cao 60 cm, phía dưới có van tháo dịch thấm) chứa 1 kg đất có độ ẩm 30% (hình 1). Các mẫu chứa phân bón được đặt vào cột ở độ sâu 3 cm so với mặt đất. Lượng nitơ, photpho và kali trong cột ban đầu được xác định theo khối lượng phân bón đưa vào thí nghiệm.

Có 3 nghiệm thức: mẫu phân bón (ure hoặc NPK), mẫu phân bón được lưu giữ trong vật liệu BioSAP, ký hiệu mẫu là ure/BioSAP và NPK/BioSAP, mẫu phân bón được lưu giữ trong vật liệu E-BioSAP, ký hiệu mẫu là ure/E-BioSAP và NPK/E-BioSAP). Mỗi cột được cung cấp 5 g ure hoặc 5 g NPK. Các mẫu phân bón lưu giữ trong BioSAP và E-BioSAP được chuẩn bị bằng cách cho BioSAP hoặc E-BioSAP hấp thụ hoàn toàn dung dịch phân bón được pha với nồng độ 100 g/l với ure và nồng độ 20 g/l với NPK. Mỗi mẫu sử dụng 2 g BioSAP hoặc 2 g E-BioSAP. Chuẩn bị một mẫu trắng chỉ có đất (MT).

Tất cả các nghiệm thức đều được lặp lại 3 lần và thực hiện trong 3 tháng. Trong các thí nghiệm, các cột đất được ủ ở nhiệt độ phòng $25 \pm 5^\circ\text{C}$. Tưới nước được áp dụng hằng tuần bằng lượng nước cất phù hợp với lượng mưa trung bình (326 ml/cột) và dịch thấm qua cột được thu gom trong bình nón thủy tinh [16]. Chất dinh dưỡng được xác định từ dịch thấm qua cột 1 tuần/lần đối với thí nghiệm nhà phân ure và 3 tuần/lần đối với thí nghiệm nhà phân NPK.

Thành phần dinh dưỡng N, P, K của phân bón nhà vào trong đất được xác định ở các dạng lần lượt là nitơ tổng số N_t , P_2O_5 , K_2O . Khối lượng N, P, K của phân bón nhà vào trong đất được xác định bằng kết quả phân tích từ dịch thấm qua thu được trong cột incubator có mẫu chứa phân bón sau khi đã trừ kết quả phân tích từ mẫu trắng. N_t được xác định theo phương pháp trắc quang dùng axit sunfosalicylic theo TCVN 6180:1996. Hàm lượng photpho được xác định bằng phương pháp quang phổ theo TCVN 10678:2015. Sử dụng thiết bị đo quang Agilent Carry 1000.

Độ nhà phân bón được xác định theo công thức (2):

$$R \text{ (%) } = (m_t / m_0) \times 100 \quad (2)$$

trong đó: m_0 , m_t là khối lượng phân bón ban đầu đưa vào cột và khối lượng phân bón có trong dịch thấm qua tại thời gian t .

Kết quả là giá trị trung bình của 3 thí nghiệm lặp lại.

Phổ hồng ngoại được ghi trên máy FTIR Shimaduz 1s, xuất xứ Nhật Bản, dải sóng $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$, số lần quét 32 lần.

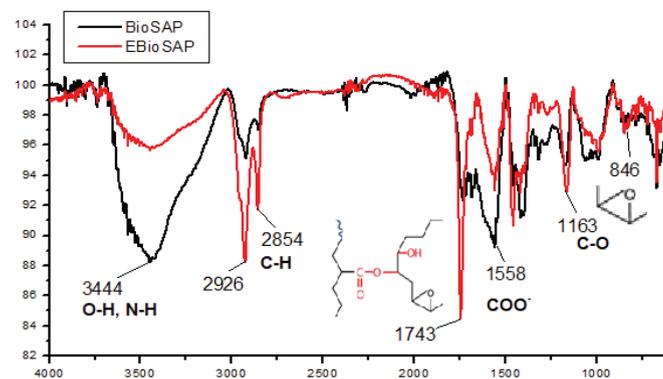
Giản đồ phân tích nhiệt (TGA) được đo trên thiết bị SETARAM, Labsys TG, trong môi trường khí trơ Ar, khoảng nhiệt độ $30\text{--}800^\circ\text{C}$, tốc độ tăng nhiệt $10^\circ\text{C}/\text{phút}$.

Thí nghiệm được thực hiện tại Phòng Thí nghiệm chuyên đề Hóa Sinh, Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Nghiên cứu đặc trưng vật liệu BioSAP và E-BioSAP

Phổ FTIR của mẫu BioSAP và E-BioSAP được đưa ra trên hình 2.

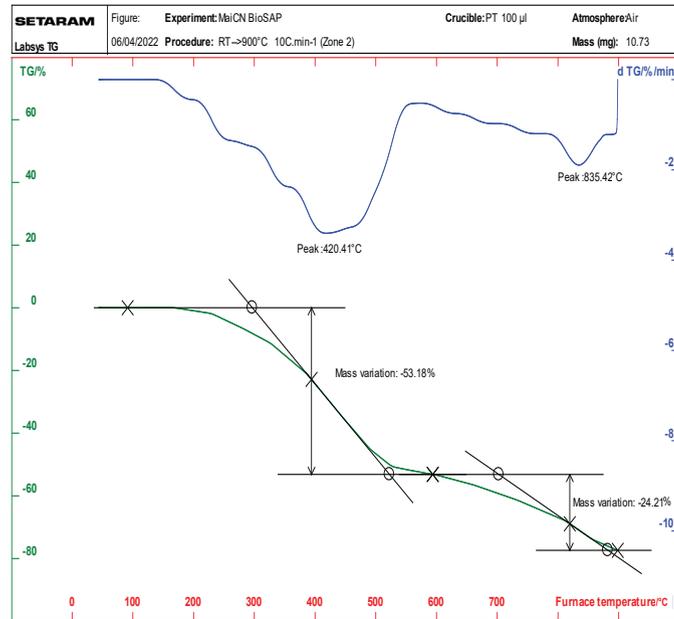


Hình 2. Phổ FTIR của mẫu BioSAP và mẫu E-BioSAP.

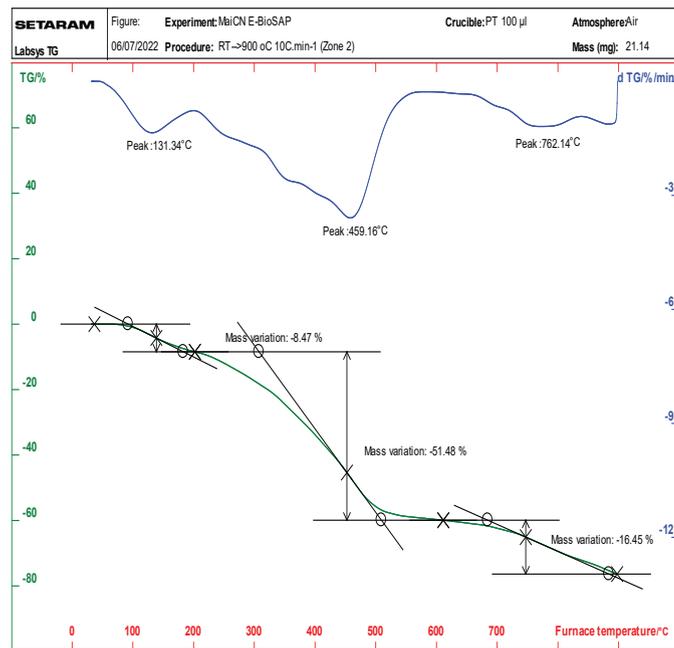
Có thể thấy, trên phổ FTIR của mẫu E-BioSAP có sự tăng mạnh cường độ đỉnh pic tại 1743, 1163 và 1347 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của các liên kết C=O và C-O trong nhóm este và dao động của liên kết C-N [17-19]. Trên phổ của cả hai mẫu đều xuất hiện pic tù rộng ở 3444 cm^{-1} đặc trưng cho các liên kết O-H và N-H và sự tồn tại liên kết hydro giữa các nhóm chức. Đáng chú ý, cường độ pic này của mẫu E-BioSAP giảm mạnh so với mẫu BioSAP. Từ kết quả quan sát trên phổ FTIR cho thấy, đã xảy ra phản ứng kết mạng của phân tử epoxy từ dầu thực vật với các nhóm chức -COOH, -NH₂, -OH có trong cấu trúc vật liệu BioSAP và tạo thành các liên kết este, amit và ete. Sự có mặt của phân tử epoxy trong cấu trúc vật liệu E-BioSAP được thể hiện bởi sự xuất hiện đỉnh pic 864 cm^{-1} , đặc trưng cho vòng epoxy và sự tăng mạnh đỉnh pic tại 2854 và 2926 cm^{-1} , đặc trưng cho dao động của các liên kết C-H [6, 12]. Như vậy, kết quả phổ FTIR của mẫu E-BioSAP đã minh chứng sự hình thành liên kết ngang khi kết mạng bề mặt với hợp chất epoxy từ dầu thực vật.

Kết quả phân tích nhiệt của mẫu BioSAP và E-BioSAP được đưa ra trên hình 3 và 4. Các dữ liệu về bước mất khối lượng, nhiệt độ đặc trưng và độ mất khối lượng từ giản đồ TGA của các mẫu được tổng hợp trên bảng 1. Từ hình 3 quan sát thấy, mẫu BioSAP trải qua hai bước mất khối lượng với đỉnh pic phân hủy lần lượt tại 420,21 và 835,42°C. Có thể dễ dàng thấy pic tại 420,21°C khá lớn và tù, là sự chùng phổ của bốn đỉnh pic được cho là đặc trưng cho sự hóa hơi nước liên kết, sự phân hủy của các hợp chất kết nối, CMC và các mạch phân tử polyme như polyacrylate, poly(acrylic acid), polyacrylamide có trong vật liệu BiosAP [20]. Sự mất khối lượng trong khoảng nhiệt độ 600-900°C tương ứng với sự phân hủy của các thành phần hữu cơ khó phân hủy khác [20]. Trên hình 4 quan sát thấy, mẫu E-BioSAP trải qua ba bước mất khối lượng với đỉnh pic phân hủy lần lượt tại 131,34, 459,16 và 762,14°C. Trong đó, đỉnh pic tại 459,16°C cũng khá lớn và tù, là sự chùng phổ của ba đỉnh pic được cho là đặc trưng cho sự phân hủy của các thành phần hữu cơ có trong vật liệu E-BioSAP. Từ bảng 1 có thể thấy, đỉnh pic phân hủy của bước giảm khối lượng II của mẫu E-BioSAP cao hơn đáng kể mẫu BioSAP, tương ứng 459,16 và 420,21°C. Tuy nhiên, quá trình phân hủy của mẫu E-BioSAP lại diễn ra trong khoảng nhiệt độ hẹp hơn mẫu BioSAP, tương ứng 168,67-561,27 và 198,90-560,21°C. Kết quả này có thể lý giải việc kết mạng tăng cường bề mặt BioSAP làm hình thành thêm liên kết chéo, tăng mật độ liên kết, dẫn đến tăng độ bền nhiệt của vật liệu [15]. Đáng chú ý, xét trong khoảng nhiệt độ từ 30 đến 600°C, sự mất khối lượng của mẫu E-BioSAP lại cao đáng kể mẫu BioSAP, tương ứng 59,95 và 53,18%. Đồng thời quan sát thấy trên bảng 1, phần khối lượng mẫu còn lại sau khi nung

(dư lượng than) của mẫu E-BioSAP thấp hơn đáng kể so với mẫu BioSAP, tương ứng 16,45 và 24,21%. Kết quả này có thể lý giải do sự kết mạng bề mặt bằng dầu thực vật epoxy hóa đã làm tăng thành phần các hợp chất hữu cơ trong mẫu lên, kết quả là độ mất khối lượng của mẫu E-BioSAP cao hơn và phần than còn lại sẽ thấp hơn. Sự tăng độ mất khối lượng trong kết quả phân tích nhiệt của mẫu polyme siêu hấp thụ được kết mạng so với mẫu polyme nền không kết mạng cũng được công bố bởi [11, 13, 20].



Hình 3. Giản đồ TGA của mẫu BioSAP.



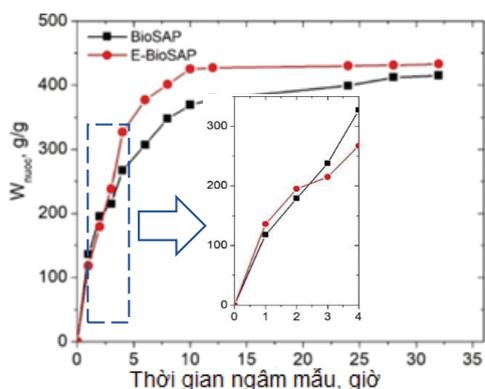
Hình 4. Giản đồ TGA của mẫu E-BioSAP.

Bảng 1. Các nhiệt độ đặc trưng từ phân tích TGA.

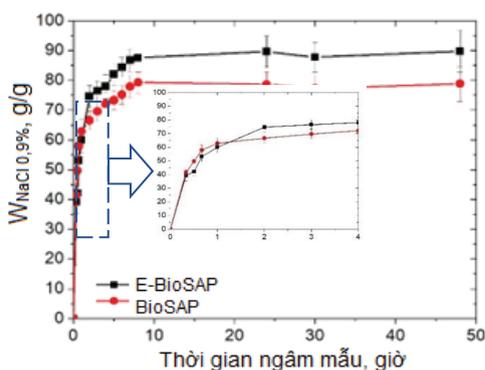
Khoảng nhiệt độ	Bước mất khối lượng	Nhiệt độ đặc trưng	Tên mẫu	
			BioSAP	E-BioSAP
30-200°C	I	T_p , °C	-	35,51
		T_m , °C	-	131,34
		T_f , °C	-	198,90
		W_L , %	-	8,47
200-600°C	II	T_p , °C	168,67	198,9
		T_m , °C	420,41	479,16
		T_f , °C	561,27	560,21
		W_L , %	53,18	51,48
600-900°C	III	T_p , °C	770,89	669,51
		T_m , °C	835,42	762,14
		T_f , °C	884,20	835,34
		W_R , %	22,61	16,45

T_i (°C): nhiệt độ bắt đầu phân hủy; T_m (°C): nhiệt độ phân hủy cực đại; T_f (°C): nhiệt độ phân hủy cuối cùng; W_L (%) là độ mất khối lượng; W_R (%) là phần khối lượng còn lại sau khi nung (dư lượng than).

Độ hút nước cát và dung dịch muối NaCl 0,9% của các mẫu BioSAP và E-BioSAP được đưa ra trên hình 5 và 6.



Hình 5. Độ hấp thụ nước của mẫu BioSAP và E-BioSAP.



Hình 6. Độ hấp thụ dung dịch muối NaCl 0,9% của mẫu BioSAP và E-BioSAP.

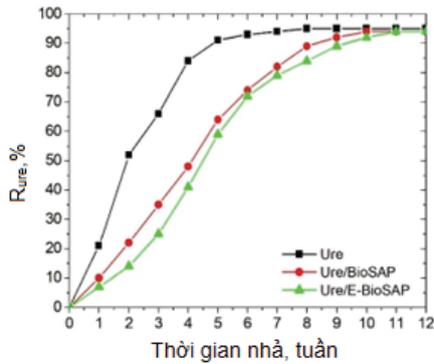
Từ hình 5 có thể thấy, cả mẫu BioSAP và E-BioSAP đều hút nước rất nhanh trong 3 giờ đầu và đạt trạng thái gần bão hòa sau 10 giờ. Đáng chú ý, mẫu E-BioSAP hút nước nhanh và hút được nhiều hơn đáng kể so với mẫu BioSAP, ngoại trừ 2 giờ đầu tiên. Kết quả này có thể lý giải do mẫu E-BioSAP được kết mạng bề mặt bằng hợp chất epoxy từ dầu đậu nành đã làm tăng mật độ liên kết ngang ở lớp vỏ, dẫn đến hút nước chậm hơn trong thời gian đầu. Tuy nhiên, với lớp vỏ được kết mạng, gel của E-BioSAP trở nên cứng hơn, làm tăng khả năng giữ nước trong cấu trúc vật liệu, kết quả là làm tăng độ hút nước. Độ hấp thụ nước cát bão hòa của mẫu E-BioSAP và BioSAP lần lượt là 435 và 413 g/g.

Từ hình 6 có thể thấy, độ hấp thụ dung dịch NaCl 0,9% của các mẫu BioSAP và E-BioSAP giảm mạnh so với nước cất. Như vậy có thể thấy, nồng độ các ion trong nước tăng làm giảm độ hấp thụ nước của vật liệu. Từ hình 6 có thể thấy, tốc độ hút dung dịch NaCl 0,9% của cả hai mẫu đều rất nhanh trong 1 giờ đầu và cũng đạt trạng thái gần bão hòa sau 8 giờ. Đáng chú ý, mẫu E-BioSAP hút nước nhanh và hút được nhiều hơn đáng kể so với mẫu BioSAP, ngoại trừ 1,5 giờ đầu tiên. Đồng thời, thấy rõ độ hấp thụ bão hòa của mẫu E-BioSAP cao hơn so với mẫu BioSAP, tương ứng 89 và 79 g/g.

Vật liệu E-BioSAP tổng hợp được trong công trình này đã cải thiện đáng kể khả năng hấp thụ nước và dung dịch muối so với sản phẩm BioSAP trên cơ sở ghép polyacrylamit lên sợi cellulose từ vỏ trấu, với độ hấp thụ nước và dung dịch NaCl 0,9% lần lượt là 320,8 và 63,5 g/g [21]. Trong một công bố gần đây của tác giả K. Pairote và cs (2017) [22], vật liệu BioSAP được tổng hợp trên cơ sở ghép polyacrylic axit lên sợi CMC đã đạt được độ hấp thụ nước cát lên đến 544,95 g/g, nhưng độ hấp thụ dung dịch NaCl 0,9% chỉ đạt 44 g/g. Với kết quả độ hấp thụ dung dịch NaCl 0,9% cao (lên đến 89 g/g), phản ánh vật liệu E-BioSAP sở hữu tính kháng muối tốt, có khả năng ứng dụng trong lĩnh vực nông nghiệp.

3.2. Nghiên cứu thử nghiệm nhà phân bón ure trong đất

Nghiên cứu xác định khả năng nhà phân bón vào đất của mẫu phân bón ure được lưu giữ trong BioSAP và E-BioSAP được thực hiện trong cột incubator, kết quả độ nhà ure của các mẫu được đưa ra trên hình 7.

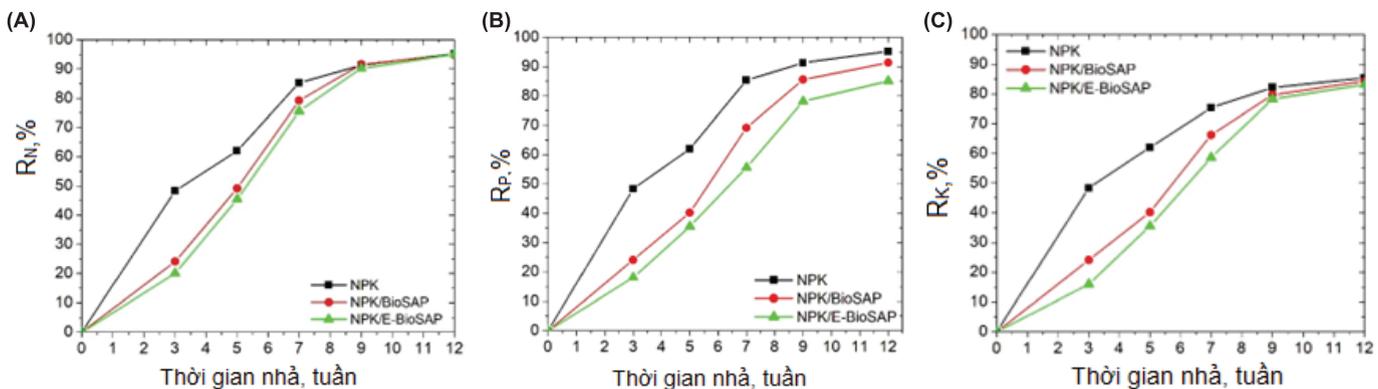


Hình 7. Độ nhả ure trong đất của các mẫu ure, ure/BioSAP và ure/E-BioSAP.

Từ hình 7 có thể thấy, hình dạng đường cong nhả ure của mẫu ure/BioSAP và ure/E-BioSAP khác so với mẫu ure. Đối với mẫu ure, lượng ure nhả nhanh trong thời gian đầu và nhả gần như hoàn toàn sau 6 tuần, trong khi với mẫu BioSAP và E-BioSAP lần lượt là 9 tuần và 11 tuần. Có thể thấy, độ nhả ure của mẫu ure/BioSAP chậm hơn và ổn định hơn so với mẫu ure. Như vậy, việc sử dụng BioSAP đã cải thiện rõ rệt hiệu quả nhả ure trong đất, kéo dài thời gian nhả từ 6 tuần lên đến 9 tuần. Đáng chú ý, xu hướng nhả ure của mẫu ure/BioSAP và mẫu ure/E-BioSAP là khá tương đồng, tuy nhiên mẫu ure/E-BioSAP nhả chậm hơn đáng kể trong hai tuần đầu, sau đó nhả nhanh và ổn định hơn trong khoảng từ tuần thứ 3 đến tuần thứ 9. Như vậy, kết lưới bề mặt BioSAP bằng hợp chất epoxy từ dầu đậu nành đã làm giảm mạnh độ nhả phân bón ure ở thời gian đầu ngay sau khi vừa bón phân, giúp ure được nhả đều đặn hơn, đồng thời kéo dài thời gian nhả lên đến 11 tuần.

3.3. Nghiên cứu thử nghiệm nhả phân bón NPK trong đất

Nghiên cứu xác định khả năng nhả phân bón vào đất của mẫu phân bón NPK được lưu giữ trong BioSAP và E-BioSAP được thực hiện trong cột incubator, kết quả độ nhả NPK của các mẫu được đưa ra trên hình 8.



Hình 8. Độ nhả phân bón NPK trong đất của các mẫu NPK, NPK/BioSAP và NPK/E-BioSAP: (A) Độ nhả N; (B) Độ nhả P; (C) Độ nhả K.

Kết quả cho thấy, các đường cong nhả N, P, K của hai mẫu NPK/BioSAP và NPK/E-BioSAP có hình dạng gần tương tự nhau nhưng khác so với mẫu NPK. Độ nhả N, P, K của mẫu NPK cao trong 3 tuần đầu, sau đó độ nhả giảm nhẹ, trong khi hai mẫu NPK/BioSAP và NPK/E-BioSAP nhả chậm trong 3 tuần đầu, sau đó độ nhả tăng mạnh và khá ổn định đến tuần thứ 8. Đáng chú ý, độ nhả N, P, K của mẫu NPK/E-BioSAP chậm hơn rõ rệt trong 3 tuần đầu so với mẫu NPK/BioSAP, sau đó độ nhả nhanh và ổn định hơn nhưng sự khác biệt không quá lớn. Như vậy, vật liệu BioSAP và E-BioSAP đã cải thiện đáng kể khả năng nhả chậm và đều đặn phân bón NPK. Điều này có thể giải thích do sự tương tác mạnh giữa các ion trong dung dịch phân bón NPK với các nhóm chức trong cấu trúc mạng lưới của vật liệu BioSAP và E-BioSAP như $-NH_2$, $-NH$, $-OH$, COO^- , làm sự khuếch tán các ion từ trong khối gel ra đất chậm hơn. Đồng thời, có thể thấy sau 12 tuần, cả hai mẫu NPK/BioSAP và NPK/E-BioSAP đều nhả gần như hoàn toàn thành phần N và P, trong khi chỉ nhả được khoảng 80% K. Sự nhả không hoàn toàn thành phần K của vật liệu BioSAP và E-BioSAP có thể giải thích theo cơ chế nhả do hiện tượng thẩm thấu [2, 5]. Tuy nhiên, để hiểu rõ về hiện tượng này, trong các nghiên cứu tiếp theo cần tiến hành thí nghiệm với mẫu đất đã làm sạch hoàn toàn các ion kim loại. Việc kết lưới bề mặt BioSAP bằng hợp chất epoxy từ dầu đậu nành đã làm thay đổi đáng kể khả năng nhả phân bón NPK trong đất, nhất là đối với thành phần P và K. Kết quả này có thể được giải thích bởi sự tăng cường mật độ kết nối bề mặt của mẫu E-BioSAP làm giảm kích thước lỗ xốp, gây cản trở cho sự dịch chuyển của các ion và phân tử trong khối gel ra môi trường bên ngoài (đất).

4. Kết luận

Kết mạng bề mặt bằng hợp chất epoxy từ dầu thực vật đã tăng độ hấp thụ nước và dung dịch NaCl 0,9% cho vật liệu polyme siêu hấp thụ trên cơ sở dẫn xuất cellulose (BioSAP), tương ứng 5,3 và 12,6%.

Kết mạng bề mặt bằng hợp chất epoxy từ dầu thực vật đã làm cho BioSAP nhà phân bón ure và NPK chậm hơn trong 3 tuần đầu, nhà đều đặn hơn trong khoảng thời gian 9 tuần và kéo dài thời gian nhà lên đến 11 tuần. Kết quả đã mở ra một giải pháp hữu ích để kiểm soát quá trình nhà phân bón ure và NPK cho vật liệu BioSAP bằng kỹ thuật kết mạng bề mặt, góp phần tăng hiệu quả sử dụng vật liệu này trong nông nghiệp.

LỜI CẢM ƠN

Công trình này được hỗ trợ bởi nguồn kinh phí từ Đề tài nghiên cứu tiềm năng của Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED), mã số 06/2019/TN. Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Y.H. Liu (2008), "Urea particle coating for controlled release by using DCPD modified sulfur", *Powder Technol.*, **183**(1), pp.88-93, DOI: 10.1016/j.powtec.2007.11.022.

[2] S.D. Palanivelu, N.A.Z. Armir, A. Zulkifli, et al. (2022), "Hydrogel application in urban farming: Potentials and limitations - A review", *Polym.*, **14**, DOI: 10.3390/polym14132590.

[3] C.S. Sabuj, M.R.K. Mohammad, M.R. Mohammad, et al. (2015), "The synthesis of superabsorbent polymers from a carboxymethylcellulose/acrylic acid blend using gamma radiation and its application in agriculture", *J. Phys. Sci.*, **26**(2), pp.23-39, DOI: 10.1088/1742-6596/1542/1/012012.

[4] S.C. Liliana, A.G.C. Marcelo (2017), "Natural fibers for hydrogels production and their applications in agriculture", *Acta Agron.*, **66**(4), pp.495-505, DOI: 10.15446/acag.v66n4.56875.

[5] C. Zhao, M. Zhang, Z. Liu, et al. (2019), "Salt-tolerant superabsorbent polymer with high capacity of water-nutrient retention derived from sulfamic acid-modified starch", *ACS Omega*, **4**, pp.5923-5930, DOI: 10.1021/acsomega.9b00486.

[6] P.T.T. Mai, P.N. Lan, N.H. Linh, et al. (2021), "Investigation on synthesis of hydrogel starting from Vietnamese pineapple leaf waste-derived carboxymethylcellulose", *J. Analytic. Method. Chem.*, DOI: 10.1155/2021/6639964.

[7] G. Cannazza, A. Cataldo, E.D. Benedetto, et al. (2014), "Experimental assessment of the use of a novel superabsorbent polymer (sap) for the optimization of water consumption in agricultural irrigation process", *Water*, **6**, pp.2056-2069, DOI: 10.3390/w607205.

[8] M.E. Trankel (2010), *Slow and Controlled - Release and Stabilized Fertilizers: An Option for Enhancing Nutrient Use Efficient in Agriculture*, International Fertilizer Industry Association, 163pp.

[9] K.T. Mudiyansele, D.C. Neckers (2008), "Highly absorbing superabsorbent polymer", *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **46**(4), DOI: 10.1002/pola.22476.

[10] S. Ma, M. Liu, Z.J. Chen (2014), "Preparation and properties of a salt-resistant superabsorbent polymer", *Appl. Polym. Sci.*, **93**(3), pp.2532-2541.

[11] N. Moini, K. Kabiri (2015), "Effective parameters in surface cross-linking of acrylic-based water absorbent polymer particles using bisphenol A diethylene glycidyl ether and cycloaliphatic diepoxide", *Iran Polym. J.*, **24**, pp.977-987, DOI: 10.1007/s13726-015-0386-4.

[12] S. Jockusch, N.J. Turro, Y. Mitsukami, et al. (2009), "Photoinduced surface cross-linking of superabsorbent polymer particles", *J. Appl. Polym. Sci.*, **111**, pp.2163-2170, DOI: 10.1002/app.29209.

[13] W. Shin, H.C. Kim, J. Kim, et al. (2018), "Improved permeability and absorption of superabsorbent polymers by using ethylene glycol diglycidyl ether as a cross-linking agent", *Polym. Sci.*, **4**, DOI: 10.4172/2471-9935-C2-012.

[14] Y.R. Kwon, J.S. Kim, D.H. Kim (2021), "Effective enhancement of water absorbency of itaconic-acid-based superabsorbent polymer via tunable surface crosslinking", *Polymers*, **13**, DOI: 10.3390/polym13162782.

[15] P.T.T. Mai, P.N. Lan, N.H.A. Thu (2022), "Surface crosslinked super absorbent polymer granules and manufacturing process for this super absorbent polymer granules", *National Office of Intellectual Property of Vietnam*, number 32297.

[16] L.C. Medina, J.B. Sartain, T.A. Obreza, et al. (2014), "Evaluation of a soil incubation method to characterize nitrogen release patterns of slow- and controlled-release fertilizers", *J. AOAC Int.*, **97**(3), pp.643-660, DOI: 10.5740/jaoacint.13-065.

[17] A. Suo, J. Qian, Y. Yao, et al. (2007), "Synthesis and properties of carboxymethyl cellulose-graft-poly (acrylic acid-co-acrylamide) as a novel cellulose based superabsorbent", *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**(3), pp.1382-1388, DOI: 10.1002/app.23948.

[18] A. Pourjavadi, H. Ghasemzadeh, F. Mojahedi (2009), "Swelling properties of CMC-g-poly(AAm-co-AMPS) superabsorbent hydrogel", *J. Appl. Polym. Sci.*, **113**(6), pp.3442-3449, DOI: 10.1002/app.30094.

[19] S. Sophonputtanaphoca, P. Chutong, K. Cha-aim, et al. (2019), "Potential of Thai rice straw as a raw material for the synthesis of carboxymethylcellulose", *Int. Food Res. J.*, **26**(3), pp.969-978.

[20] N.S.V. Capanema, A.A.P. Mansur, A.C. Jesus, et al. (2017), "Superabsorbent crosslinked carboxymethyl cellulose-PEG hydrogels for potential wound dressing applications", *Int. J. Biological Macromolecules*, **106**, pp.1218-1234, DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.08.124.

[21] N.V. Khoi, N.T. Tung, P.T.T. Ha, et al. (2022), "Superabsorbent polymers-an innovative solution for improving water usage efficiency and agriculture productivity", *Vietnam Journal of Science and Technology*, **60**(3), pp.314-332, DOI: 10.15625/2525-2518/16888.

[22] K. Pairote, K. Patchareeya (2017), "SAP based on sodium carboxymethyl cellulose grafted polyacrylic acid by inverse suspension polymerization, synthesis and property of SAPs modified by carboxymethyl cellulose", *Int. J. Polym. Sci.*, DOI: 10.1155/2017/3476921.