

RESEARCH ON USING PHU THO KAOLINITE AS AN ADDITIVE FOR MANUFACTURING UREA-KAOLINITE SLOW-RELEASE FERTILIZER

Chu Thi Nhan¹, Tran Quoc Toan^{2*}

¹Tu Lan Secondary School - Viet Yen town, Bac Giang province, ²TNU - University of Education

ARTICLE INFO	ABSTRACT
Received: 05/5/2024	Currently, urea fertilizer used in agriculture accounts for about 55% of the total fertilizer in the world but most of it is lost due to evaporation and leaching, causing environmental pollution. Using slow-release fertilizers is a modern effective solution to protect the environment as well as to improve nutrient use efficiency. In this study, an urea slow-release fertilizer was manufactured using a mechanochemical method, using Phu Tho, Vietnam kaolinite as a binding and nutrient carrier additive. The results of IR, XRD, EDX, and TGA analysis show that the mechanochemical process helped urea molecules incorporate into the structure of kaolinite. The presence of kaolinite in the product increased the durability of fertilizer pellets and reduced the nutrient release rate of urea-kaolinite fertilizer samples. The results showed that the manufactured urea-kaolin fertilizer sample containing kaolin content $\geq 60\%$ met the slow-release fertilizer standards of the European Standardization Committee. The urea-kaolin fertilizer sample contained 60% kaolin by weight, releasing 56.32% N in water after 96 hours (at 25 °C), meeting the standards for slow-release fertilizers. The results of this research are the basis for manufacturing and applying slow-release fertilizers in agricultural production using environmentally friendly kaolinite additives, available in Vietnam.
Revised: 10/6/2024	
Published: 11/6/2024	
KEYWORDS	
Urea	
Slow release fertilizer	
Kaolinite	
Phu Tho	
Vietnam	

NGHIÊN CỨU SỬ DỤNG KAOLIN PHÚ THỌ LÀM PHỤ GIA CHẾ TẠO PHÂN BÓN UREA-KAOLIN NHÀ CHẬM

Chu Thị Nhan¹, Trần Quốc Toàn^{2*}

¹Trường THCS Tự Lạn – thị xã Việt Yên - tỉnh Bắc Giang, ²Trường Đại học Sư phạm – ĐH Thái Nguyên

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
Ngày nhận bài: 05/5/2024	Hiện nay, phân bón urea được sử dụng trong nông nghiệp chiếm khoảng 55% tổng lượng phân bón trên thế giới nhưng phần lớn bị thất thoát do bay hơi và rửa trôi gây ô nhiễm môi trường. Sử dụng phân bón nhà chậm là giải pháp hiệu quả hiện nay để bảo vệ môi trường và nâng cao hiệu quả sử dụng dinh dưỡng. Trong nghiên cứu này, một loại phân bón urea nhà chậm được chế tạo theo phương pháp cơ hóa, sử dụng kaolin Phú Thọ, Việt Nam làm phụ gia kết dính và mang dinh dưỡng. Các kết quả phân tích IR, XRD, EDX, TGA cho thấy quá trình cơ hóa giúp các phân tử urea kết hợp vào cấu trúc của kaolin. Sự có mặt của kaolin trong vật liệu đã làm tăng độ bền viên phân bón, giảm tốc độ nhả chất dinh dưỡng của mẫu phân urea-kaolin. Kết quả cho thấy, mẫu phân urea-kaolin chế tạo chứa hàm lượng kaolin $\geq 60\%$ đã đáp ứng tiêu chuẩn phân bón nhà chậm của Ủy ban tiêu chuẩn Châu Âu. Mẫu phân urea-kaolin chứa 60% kaolin về khối lượng, trong nước nhả khoảng 56,32% N sau 96 giờ (ở 25 °C), đáp ứng tiêu chuẩn phân bón nhà chậm. Kết quả nghiên cứu này là cơ sở để chế tạo và ứng dụng phân bón nhà chậm trong sản xuất nông nghiệp sử dụng phụ gia kaolin thân thiện với môi trường, sẵn có ở Việt Nam.
Ngày hoàn thiện: 10/6/2024	
Ngày đăng: 11/6/2024	
TỪ KHÓA	
Urea	
Phân bón nhà chậm	
Kaolin	
Phú Thọ	
Việt Nam	

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.10293>

* Corresponding author. Email: toantq@tnue.edu.vn

1. Giới thiệu

Vấn đề an ninh lương thực hiện nay là vấn đề mang tính toàn cầu. Sự gia tăng dân số trên thế giới và tốc độ đô thị hóa nhanh đã làm giảm diện tích đất canh tác trong nông nghiệp [1]. Nhu cầu lương thực của con người được dự báo sẽ tăng từ 59% đến 98% khi dân số thế giới tăng từ 7,3 lên 9,7 tỉ người vào năm 2050 [2], [3]. Trước áp lực lớn về lương thực, trong sản xuất nông nghiệp cần tăng năng suất cây trồng, điều này đã làm tăng nhanh nhu cầu sử dụng phân bón, đặc biệt là phân urea ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$), loại phân đạm phổ biến nhất với hàm lượng nitơ (N) cao. Hiện nay, urea đang được sử dụng chiếm gần 55% tổng lượng phân bón trên toàn thế giới. Tuy nhiên, urea dễ tan trong nước và các hạt đất không dễ cố định urea trước khi thủy phân, nên hiệu quả sử dụng urea hiện nay rất thấp [1]. Chỉ có 30-50% N từ urea được thực vật hấp thụ, phần còn lại bị thất thoát ra môi trường xung quanh thông qua quá trình rửa trôi, bay hơi... làm ô nhiễm môi trường, tăng chi phí phân bón [4]. Đặc biệt, những vùng trồng trọt có lượng mưa hàng năm cao, lượng nitơ thất thoát trên 70% [5]. Vì vậy, cần phải phát triển các kỹ thuật có thể giúp kiểm soát hoặc làm chậm quá trình nhả nitơ từ phân urea. Phân bón nhả chậm (SRF) là giải pháp có nhiều triển vọng để bảo vệ môi trường sinh thái, nâng cao hiệu quả sử dụng dinh dưỡng [6]. Các nghiên cứu về SRF đã thu hút sự quan tâm của các nhà khoa học, đặc biệt là các SRF chế tạo từ các nguồn nguyên liệu tự nhiên, thân thiện với môi trường như khoáng sét, polymer thiên nhiên... [7] – [12]. Có hàng trăm loại khoáng sét với thành phần, cấu trúc khác nhau nhưng chỉ một số khoáng sét có đặc tính phân lớp được nghiên cứu chế tạo SRF như bentonit, kaolin, zeolit... Các khoáng sét này có khả năng xen kẽ các chất (nguyên tử, ion, phân tử) vào các khoảng trống giữa các lớp, khi tương tác với urea đã làm chậm khả năng nhả dinh dưỡng của phân bón [13]. Các nghiên cứu về phân bón nhả chậm của Elaine I. Pereira [8] dựa trên sự xen kẽ urea vào đất sét montmorillonite bằng quá trình ép đùn ở nhiệt độ phòng hay nghiên cứu của Fariba mahdavi [14] dựa trên sự xen kẽ urea vào giữa các lớp kaolin bằng kỹ thuật nghiền khô cho thấy triển vọng của khoáng sét bentonit, kaolin. Việt Nam có nguồn khoáng sét tự nhiên dồi dào và phong phú, đây là điều kiện thuận lợi để phát triển phân bón nhả chậm. Trong đó kaolin là loại khoáng sét màu trắng, có tính dẻo, với thành phần chính là khoáng vật kaolinit và một số ít khoáng vật illit, montmorillonit, thạch anh..., có trữ lượng lớn (khoảng 267 triệu tấn) được phân bố khắp nơi trong cả nước, tập trung chủ yếu ở các tỉnh như Lào Cai, Yên Bái, Phú Thọ, Tuyên Quang, Lâm Đồng... [15]. Trong nghiên cứu này, một loại phân bón urea nhả chậm được chế tạo theo phương pháp cơ hóa (với các bước nghiền khô, đùn ép, cắt sợi, tạo viên) sử dụng kaolin Phú Thọ làm phụ gia kết dính và mang dinh dưỡng. Đặc trưng lý hóa và đặc tính nhả chậm dinh dưỡng của phân bón đã được nghiên cứu bởi FTIR, XRD, EDX, TGA.

2. Thực nghiệm

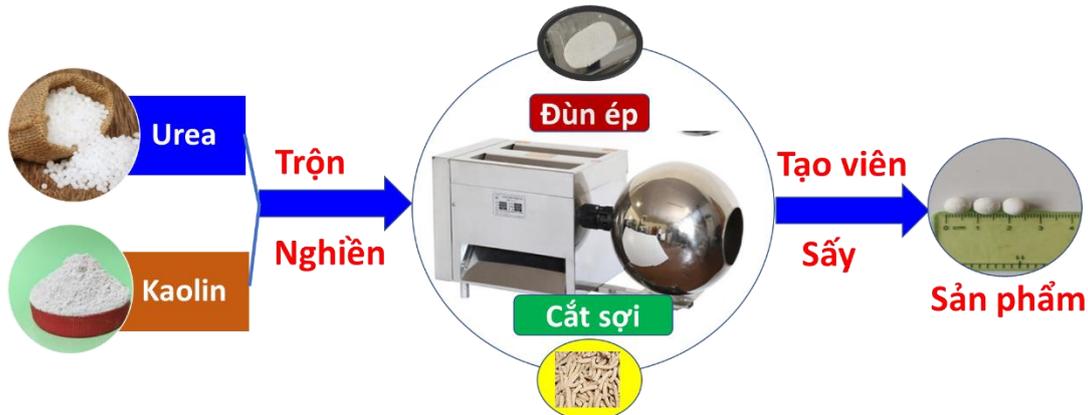
2.1. Hóa chất, nguyên liệu

Kaolin (K) ở Phú Thọ, có dạng bột màu trắng, kích thước hạt $< 20 \mu\text{m}$, thành phần chính là kaolinit, độ tinh khiết $> 50\%$ (chứa 22-35% Al_2O_3 ; 0,32-0,46% Fe_2O_3 , 46-59% SiO_2).

Phân Ure ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (U), của Công ty phân đạm và hóa chất Hà Bắc - Việt Nam (hàm lượng $\text{N} \geq 46\%$), dạng hạt được nghiền tới kích thước trung bình $20 \mu\text{m}$.

2.2. Chế tạo phân bón urea-kaolin

Các hạt urea cùng với kaolin được cân riêng và trộn đều với tỉ lệ khối lượng 30-90% kaolin (kí hiệu các mẫu lần lượt từ U-K30 đến U-K90), sau đó đem nghiền nhỏ trên máy nghiền Yamafuji 2000 (tốc độ quay 25000 vòng/phút). Thêm lượng nước nhất định để tạo độ ẩm cho hỗn hợp, rồi trộn đều, tiếp theo đưa hỗn hợp urea-kaolin vào máy đùn ép, cắt sợi, tạo viên trên máy chế tạo phân bón bán tự động qui mô phòng thí nghiệm. Các viên phân bón có đường kính trung bình 8 mm được đưa vào lồng quay hoàn thiện sản phẩm, sấy khô đến khối lượng không đổi. Sơ đồ chế tạo phân bón urea-kaolin được biểu diễn ở Hình 1.



Hình 1. Sơ đồ chế tạo phân bón urea-kaolin nhà chậm

2.3. Các phương pháp phân tích

Phổ hồng ngoại (IR) được ghi trên máy Fourier FTIR IMPACT Nicolet 410 trong vùng 4000-400 cm^{-1} bằng kỹ thuật ép viên với KBr.

Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) được ghi trên thiết bị máy Ronghen D8 Advanced Bruker, ống phóng tia $\text{CuK}\alpha$ với cường độ phóng 0,01A, góc quét 2θ từ 0,5-20 $^{\circ}$, U = 40 kV, I = 40 Ma.

Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) được đo trên thiết bị Jeol 6490 JED.

Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) được đo trong khí quyển Argon từ nhiệt độ phòng đến 800 $^{\circ}\text{C}$ trên thiết bị SETARAM.

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

Độ rã viên phân bón được đo trên máy đo độ rã Electrolab Dissolution Tester St.No 1307286.

Độ cứng viên phân bón được đo trên máy đo độ cứng EL – 500, d = 0,1N.

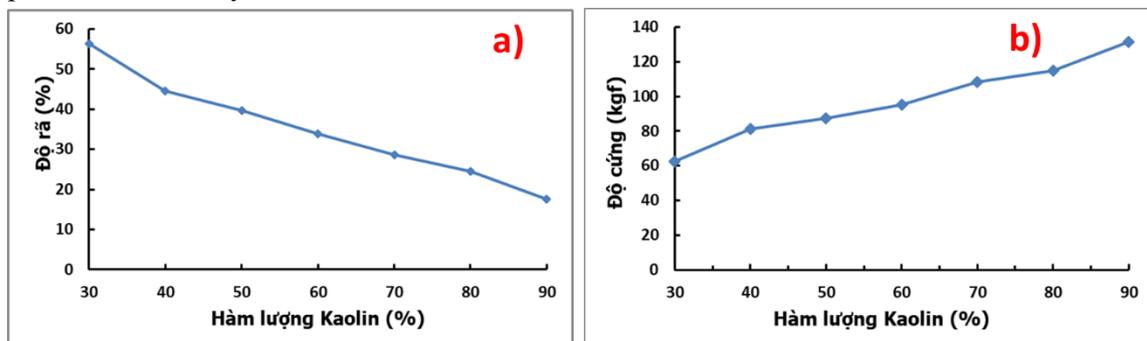
2.4. Đặc tính nhả nitơ của phân bón trong nước

Cho 2 gam phân urea nhà chậm vào chai nhựa đầy kín chứa 200 ml nước cất. Sau những khoảng thời gian xác định (12, 24, 36, 48, 72, 96 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 [10].

3. Kết quả và thảo luận

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

Ảnh hưởng của hàm lượng kaolin đến độ bền viên phân bón được đánh giá qua độ rã và độ cứng viên phân bón. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng kaolin tới độ rã của các mẫu phân được trình bày ở Hình 2.

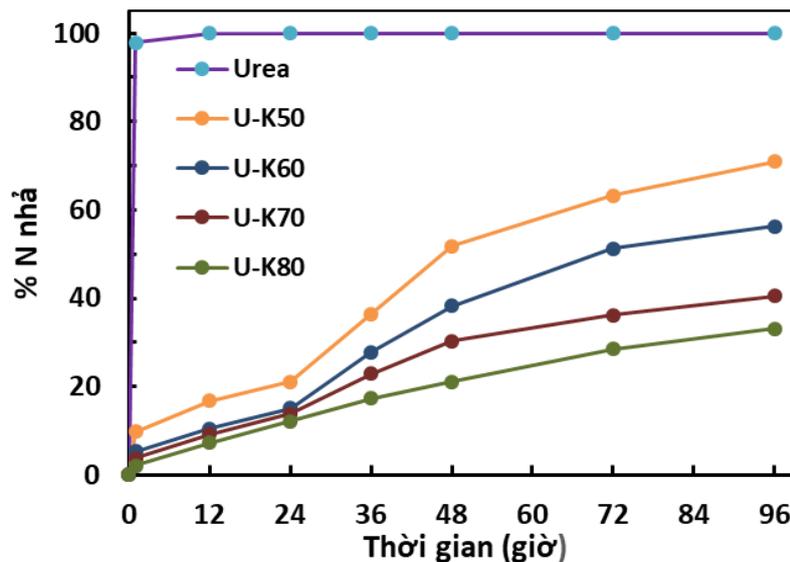


Hình 2. Ảnh hưởng của hàm lượng kaolin tới độ rã độ (a) và độ cứng (b) của viên phân bón

Kết quả Hình 2 cho thấy, sự có mặt của kaolin đã làm tăng độ cứng và làm giảm độ rã của viên phân bón. Bởi kaolin ít tan trong nước nhưng có khả năng kết dính tốt đã làm tăng độ bền của viên phân bón, giúp chúng khó bị rã trong nước hay bị vỡ dưới tác dụng của lực nén xác định. Khi tăng lượng kaolin, khả năng kết dính của hỗn hợp tăng, làm tăng các tương tác giữa các phân tử trong hỗn hợp, làm bền vật liệu [13], [14]. Tuy nhiên, khi hàm lượng kaolin cao thì độ dinh dưỡng của phân bón giảm, do đó chúng tôi chọn hàm lượng kaolin trong hỗn hợp từ 50-80% cho các nghiên cứu khả năng nhả chậm nitơ trong nước.

3.2. Đánh giá khả năng nhả chậm nitơ của mẫu phân bón trong nước

Đặc tính giải phóng nitơ của các mẫu phân bón urea thông thường và urea-kaolin (chứa 50-80% kaolin) đã được khảo sát, kết quả được thể hiện ở Hình 3.



Hình 3. Tỷ lệ nhả N trong nước của urea, urea-kaolin theo thời gian

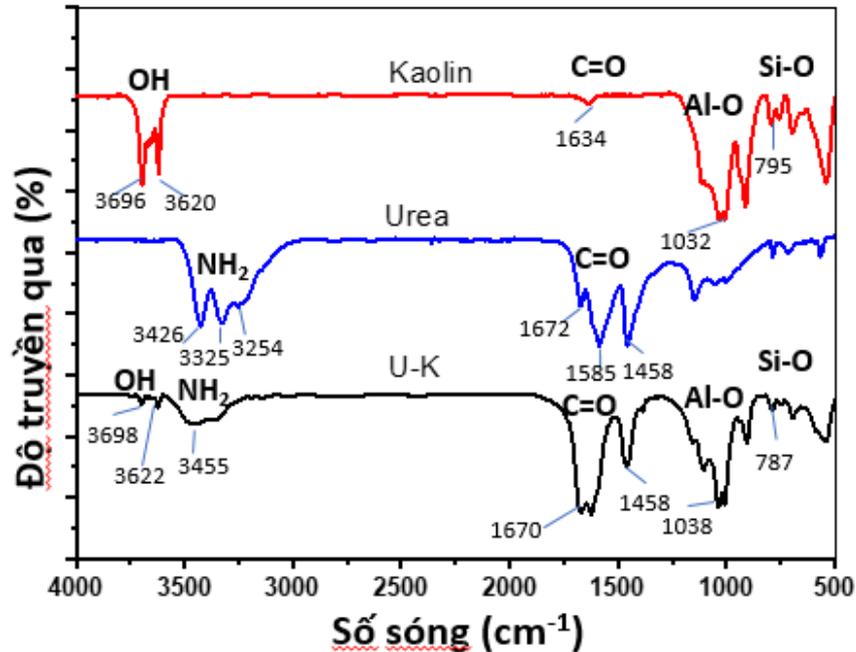
Từ Hình 3 cho thấy, sự có mặt kaolin trong tổ hợp urea-kaolin (U-K) đã làm giảm tỷ lệ nhả N của các mẫu phân bón U-K. Sau 12 giờ ngâm trong nước, mẫu urea thông thường nhả gần như hoàn toàn (97,9% N), các mẫu U-K nhả chậm rõ rệt, khi hàm lượng kaolin biến đổi từ 50 - 80%, các mẫu U-K tương ứng nhả khoảng 16,72 - 7,22 % N. Sau 24 giờ ngâm trong nước, mẫu phân U-K50, U-K60, U-K70, U-K80 cho tỷ lệ nhả N lần lượt là 21,14%, 15,05%, 13,85% và 12,22%. Sự có mặt của kaolin trong hỗn hợp U-K đã làm bền vững mẫu phân bón, nên tỷ lệ nhả N thấp hơn nhiều so với mẫu urea thông thường. Theo tiêu chuẩn phân bón nhả chậm do Ủy ban tiêu chuẩn châu Âu (CEN) đưa ra, mẫu phân bón được coi là nhả chậm khi đáp ứng yêu cầu nhả dinh dưỡng là không quá 15% sau 24 giờ ngâm trong nước ở 25 °C. Như vậy, mẫu U-K60, U-K70 và U-K80 chế tạo được đã đáp ứng tiêu chuẩn về phân bón nhả chậm [14]. Sau 96 ngày ngâm trong nước, mẫu U-K60, U-K70 và U-K80 nhả lần lượt là 56,32%, 40,56% và 33,12% N. Chúng tôi chọn mẫu U-K60 cho các nghiên cứu tiếp theo.

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

Kết quả phân tích phổ IR ở Hình 4 và Bảng 1 cho thấy, mẫu phân bón U-K xuất hiện các dải hấp thụ đặc trưng: số sóng 3698 cm^{-1} và 3622 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm O-H, số sóng ở 3455 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm -NH_2 ; số sóng ở 1670 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm C=O, số sóng ở 1458 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của C-N, số sóng ở 787 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết Si-O [14].

Như vậy, các dải hấp thụ đặc trưng của urea, kaolin đều xuất hiện trong mẫu phân bón U-K, điều này khẳng định sự có mặt của urea, kaolin trong mẫu phân bón U-K. Ngoài ra, có sự dịch

chuyển các dải phổ đặc trưng và thay đổi cường độ của các dải phổ này, do tương tác giữa kaolin và urea khi chúng có điều kiện tiếp xúc với nhau như liên kết hydrogen giữa nhóm $-OH$ của kaolin với nhóm $-NH_2$ của urea hay sự tương tác ion lưỡng cực $CO...M^{n+}$, $H_2N...M^{n+}$ của nhóm $C=O$, $-NH_2$ có trong urea với cation M^{n+} có trong kaolin [8]. Urea sau khi xen kẽ vào kaolin, vân phổ ở số sóng 3426 cm^{-1} , 3325 cm^{-1} , 3254 cm^{-1} biến mất hoàn toàn và xuất hiện peak mới ở số sóng 3455 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 kaolin [14]. Vân phổ có số sóng 3620 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm $-OH$ xuất hiện ở cả trong kaolin và U-K liên quan đến liên kết hydrogen yếu với nhóm $-OH$ có trong mẫu phân bón [17].



Hình 4. Phổ hồng ngoại của các mẫu Urea, Kaolin và sản phẩm U-K

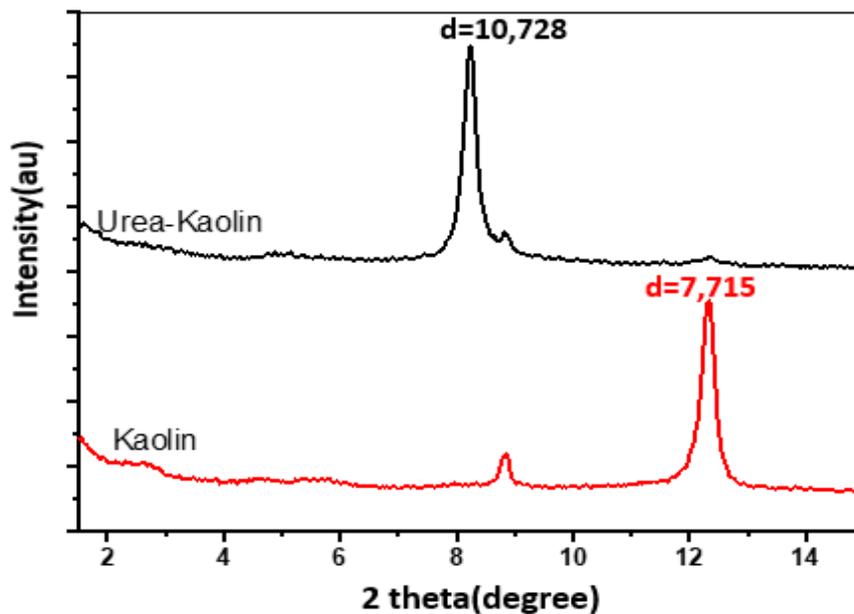
Bảng 1. Số sóng đặc trưng của Urea, Kaolin và sản phẩm U-K

Dao động	Số sóng đặc trưng, cm^{-1}		
	Urea	Kaolin	Sản phẩm U-K
V_{OH}		3696, 3620	3698, 3622
V_{NH_2}	3426, 3325, 3254		3455
V_{C-N}	1458		1458
$V_{C=O}$	1672	1634	1670
V_{Al-O}		1032	1038
V_{Si-O}		795	787

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

Để xác nhận sự xen kẽ của urea vào các lớp của của kaolin, phép phân tích XRD đã được tiến hành. Khoảng cách giữa các lớp của kaolin trước và sau khi xen kẽ các phân tử urea được chỉ ra ở Hình 5. Kaolin phản xạ (001) ở góc nhiễu xạ $2\theta = 12,5^\circ$ với khoảng cách giữa các lớp là $7,175\text{ \AA}$, mẫu phân bón urea-kaolin xuất hiện đỉnh mới ở góc nhiễu xạ $2\theta = 8,5^\circ$ với khoảng cách giữa các

lớp là 10,728 Å, cho thấy sự mở rộng khoảng cách giữa các lớp so với kaolin. Sự thay đổi này là do có sự xâm nhập của các phân tử urea vào khoảng giữa các lớp của kaolin [14]. Kaolin được sử dụng với vai trò là chất kết dính, chất vận chuyển dinh dưỡng, thông qua quá trình cơ hóa đã làm giảm độ kết tinh của kaolin, đồng thời cho phép kết hợp urea vào cấu trúc của nó [16], [17]. Ngoài ra, tỉ lệ thay đổi góc nhiễu xạ và khoảng cách giữa các lớp của kaolin gần với tỉ lệ 1:1 chứng tỏ urea được phân tán, xen kẽ hoàn toàn vào các lớp của kaolin trong quá trình chế tạo. Kết quả nghiên cứu này phù hợp với nghiên cứu của Fariba Mahdavi và các cộng sự [14].



Hình 5. Giản đồ nhiễu xạ tia X của Kaolin (a) và mẫu Urea-Kaolin (b)

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

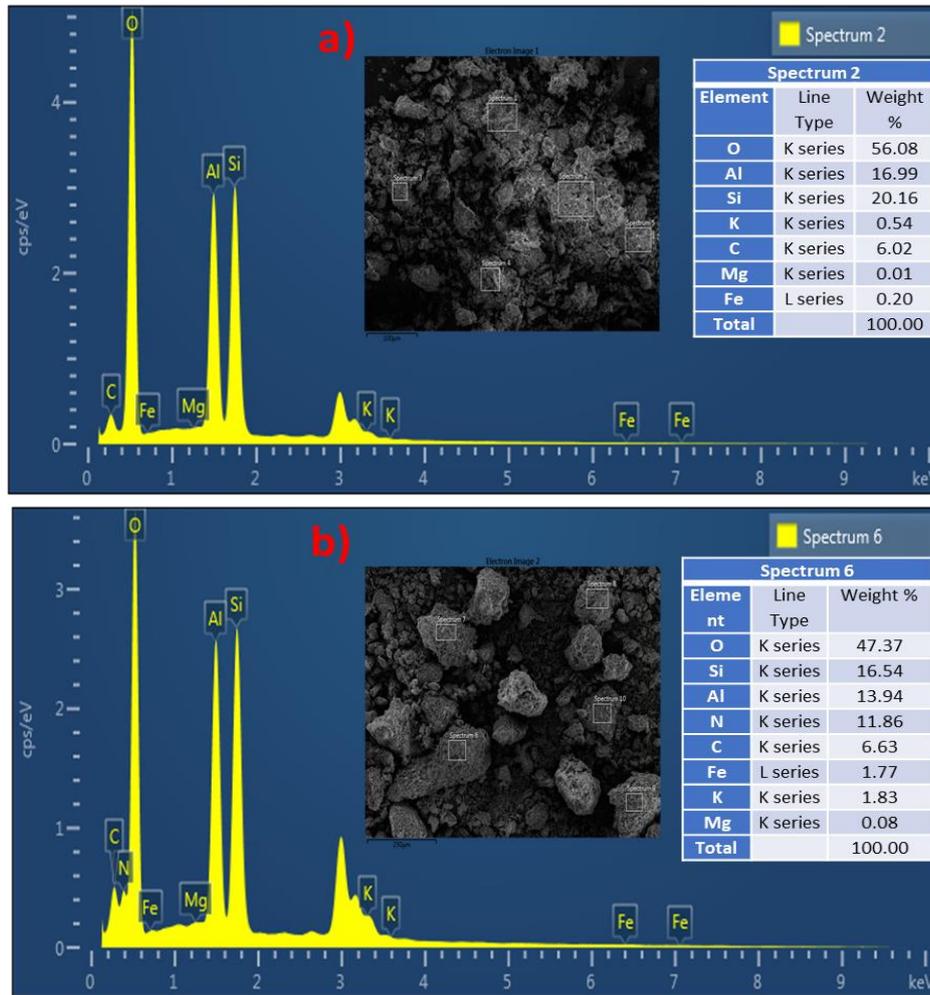
Thành phần nguyên tố trong kaolin và mẫu phân bón urea-kaolin nhà chậm được xác định bằng phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX). Kết quả Hình 6 cho thấy, trên phổ EDX của kaolin (Hình 6a) xuất hiện các peak đặc trưng cho các nguyên tố O, Al, Si, K, C, Mg, Fe; trong đó peak của O, Al, Si có cường độ mạnh, chúng là thành phần chính của kaolin, chiếm khoảng 93% về khối lượng, còn lại là lượng nhỏ các nguyên tố tạp chất như K, C, Mg, Fe. Sau khi urea và kaolin được tổ hợp với nhau thành U-K nhà chậm, phổ EDX của U-K (Hình 6b) xuất hiện các peak đặc trưng với cường độ mạnh đặc trưng cho các nguyên tố O, Si, Al, N, C, đây là thành phần chính của mẫu phân bón U-K, chúng chiếm khoảng 96% về khối lượng, còn lại là các nguyên tố Fe, K, Mg. Phổ EDX của U-K xuất hiện peak của nguyên tố N, đồng thời % khối lượng của các nguyên tố Al, Si, O giảm so với mẫu urea, chứng tỏ mẫu urea-kaolin đã được tổng hợp thành công từ các chất đầu là urea và kaolin. Kết quả nghiên cứu EDX phù hợp với kết quả thu được từ phân tích IR, XRD.

3.6. Phân tích nhiệt trọng lượng của phân bón (TGA)

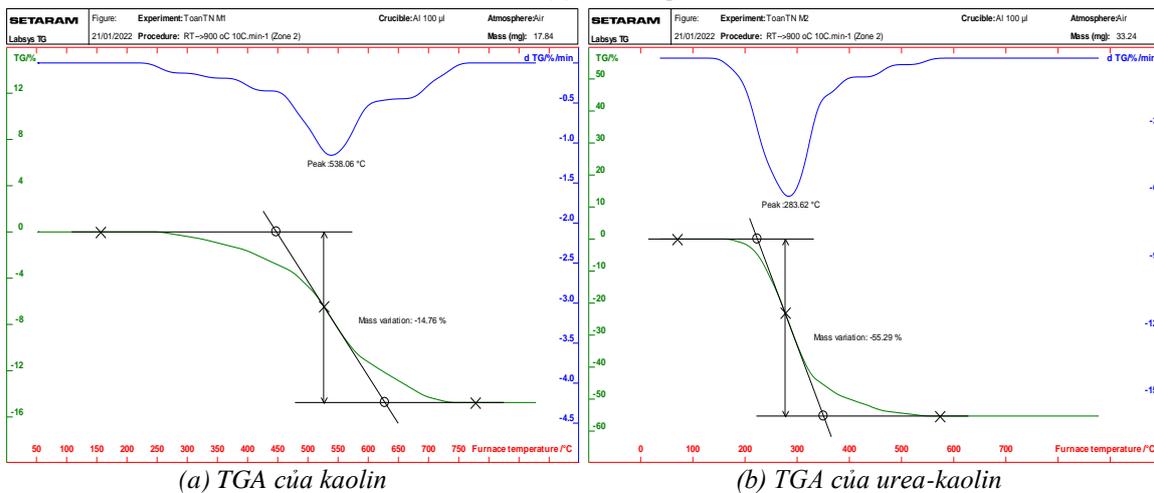
Phân tích nhiệt trọng lượng của mẫu kaolin (Hình 7a) xuất hiện một giai đoạn suy giảm trọng lượng trong khoảng nhiệt độ 150 °C đến 800 °C với tổng khối lượng bị hao hụt là 14,76%. Đỉnh peak mất khối lượng ở 538,06 °C do liên quan đến sự mất nước kết tinh hay quá trình dehydroxyl hóa của kaolin tạo metakaolin [15]. Quá trình dehydroxyl hóa của kaolin xảy ra ở khoảng nhiệt độ 400 -700 °C: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ (amorphous metakaolin) + 2H₂O.

Phân tích nhiệt trọng lượng của mẫu phân bón U-K (Hình 7b) cho thấy, ở khoảng nhiệt độ 0-100 °C mẫu phân bón U-K bền, không bị tổn hao khối lượng. Mẫu phân bón U-K xuất hiện một giai đoạn suy giảm trọng lượng trong khoảng nhiệt độ 100 °C đến 600 °C với tổng khối lượng bị

hao hụt là 55,29%. Đỉnh peak mất khối lượng ở 283,62 °C, ứng với quá trình phân hủy urea xen kẽ urea trong vật liệu và loại bỏ độ ẩm của nước do hấp phụ trên mẫu [17], [18].



Hình 6. SEM-EDX của kaolin (a) và mẫu phân bón urea-kaolin (b)



Hình 7. Giản đồ phân tích nhiệt của kaolin (a) và mẫu phân bón urea-kaolin (b)

4. Kết luận

Nghiên cứu đã chế tạo thành công phân bón urea-kaolin nhả chậm theo phương pháp cơ hóa (với các bước nghiền khô, đùn ép, cắt sợi, tạo viên) sử dụng kaolin Phú Thọ, Việt Nam làm phụ gia kết dính và mang dinh dưỡng. Quá trình cơ hóa giúp các phân tử urea kết hợp vào cấu trúc của kaolin. Sự có mặt của kaolin trong vật liệu đã làm tăng độ bền viên phân bón, giảm tốc độ nhả chất dinh dưỡng của mẫu phân urea-kaolin. Mẫu phân urea-kaolin chế tạo chứa hàm lượng kaolin $\geq 60\%$ đã đáp ứng tiêu chuẩn phân bón nhả chậm của CEN; mẫu phân chứa 60% kaolin sau 24 giờ và 96 giờ ngâm trong nước nhả lần lượt khoảng 15,05% và 56,32% N. Kết quả này là cơ sở cho việc hoàn thiện qui trình chế tạo và ứng dụng phân bón urea nhả chậm sử dụng phụ gia thiên nhiên là khoáng sét kaolin trong sản xuất nông nghiệp.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] Y. Guo, Y. Shi, Q. Cui, X. Zai, S. Zhang, H. Lu, and G. Feng, "Synthesis of Urea-Formaldehyde Fertilizers and Analysis of Factors Affecting These Processes," *Processes*, vol. 11, no. 11, pp. 1-18, 2023.
- [2] C. F. Yamamoto, E. I. Pereira, L. HC. Mattoso, T. Matsunaka, and C. Ribeiro, "Slow release fertilizers based on urea/urea-formaldehyde polymer nanocomposites," *Chemical Engineering Journal*, vol. 287, no. 1, pp. 390-397, 2016.
- [3] C. Wang, D. Luo, X. Zhang, R. Huang, Y. Cao, G. Liu, Y. Zhang, and H. Wang, "Biochar-based slow-release of fertilizers for sustainable agriculture: A mini review," *Environmental Science and Ecotechnology*, vol. 10, pp. 1-19, 2022.
- [4] N. D. Young, K. Sridhar, and P. Man, "Mineral-Based Slow Release Fertilizers: A Review," *Korean J. Soil Sci. Fert.*, vol. 48, no.1, pp. 1-7, 2015.
- [5] H. MdSalman, G. Dibakar, and R. Swarnendu, "Slow and controlled release nanofertilizers as an efficient tool for sustainable agriculture: Recent understanding and concerns," *Plant Nano Biology*, vol. 7, pp. 1-17, 2024.
- [6] H. Ding, Y. S. Zhang, W. H. Li, X. Z. Zheng, M. K. Wang, L. N. Tang, and D. L. Chen, "Nutrients Release from a Novel Gel-Based Slow/Controlled Release Fertilizer," *Applied and Environmental Soil Science*, vol. 2016, pp. 1-13, 2016.
- [7] B.B. Basak, P. Sharmistha, and C. S. Datta, "Use of modified clays for retention and supply of water and nutrients," *Current Science*, vol. 102, pp. 9-13, 2012.
- [8] I. P. Elaine, B. M. Fernando, C. C. T. D. Cruz, C. Bernardi, and R. Caue, "Urea-Montmorillonite-Extruded Nanocomposites, A Novel Slow-Release Material," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 60, pp. 5267-5272, 2012.
- [9] M. Golbashy, H. Sabahi, I. Alahdadi, H. Nazokdast, and M. Hosseini, "Synthesis of highly intercalated urea-clay nanocomposite via domestic montmorillonite as eco-friendly slow-release fertilizer," *Archives of Agronomy and Soil Science*, vol. 4, pp. 84-95, 2016.
- [10] Q. T. Tran, "Synthesis composite urea/bentonite by aqueous suspension technique to make slow release fertilizer," *Journal of Analytical Sciences*, vol. 27, no. 2, pp. 150-154, 2022.
- [11] H. Lilis and A. Joni, "Slow release urea fertilizer synthesized through recrystallization of urea incorporating natural bentonite using various binders," *Environmental Technology & Innovation*, vol. 13, pp. 113-121, 2019.
- [12] X. Ni, Y. Wu, Z. Wu, L. Wu, G. Qiu, and L. Yu, "A novel slow-release urea fertiliser: Physical and chemical analysis of its structure and study of its release mechanism," *Biosystems Engineering*, vol. 115, pp. 274 - 282, 2013.
- [13] Y. Guiting, Z. Hongmeng, L. Yanli, L. Zeli, G. Feng, Z. Qiang, Z. Peng, L. Zhiguang, and Z. Min, "Slow release fertilizers based on polyphosphate/montmorillonite nanocomposites for improving crop yield," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 16, no. 7, pp. 1-30, 2023.
- [14] M. Fariba, A. R. Suraya, and K. Y. Mohd, "Intercalation of Urea into Kaolinite for preparation of controlled release fertilizer," *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.*, vol. 20, no. 2, pp. 207-213, 2014.
- [15] T. Q. Phan and X. C. Nguyen, "Research on the extraction of alumina from kaolin in Phu Tho by hydrochloric acid," *Journal of Science & Technology - Ha Noi University of Industry*, special issue, pp. 92-95, 2018.

- [16] A. Ehab, E. Aiman, Al-Rawajfeh, and A. Mohammad, "Mechanochemical Synthesis of Slow-Release Fertilizers: A Review," *The Open Agriculture Journal*, vol. 12, pp. 11-19, 2018.
- [17] A.M. Ehab, E. A. Aiman, and A. R. Mohammad, "Solid-State Mechanochemical Synthesis of Kaolinite-Urea Complexes for Application as Slow Release Fertilizer," *Journal of Ecological Engineering*, vol. 20, no. 9, pp. 267-276, 2019.
- [18] R. Deju, A. Cucos, M. Mincu, and C. Tuca, "Thermal characterization of kaolinitic clay," *Romanian Journal of Physics*, vol. 66, p. 904, 2021.