

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP PHÂN BÓN URE NHẢ CHẬM VỚI VỎ BỌC POLYME VÀ PHỤ GIA CÓ NGUỒN GỐC THIÊN NHIÊN

Trần Quốc Toàn*, Bùi Thanh Giang, Vũ Thị Hiền
Trường Đại học Sư Phạm – ĐH Thái Nguyên

TÓM TẮT

Một loại phân bón ure nhả chậm đã được tổng hợp bằng cách phủ polyurethan lên bề mặt viên phân ure. Viên phân ure đã được tổng hợp từ ure thông thường, bentonit và tinh bột. Sáp parafin đóng vai trò là chất phụ gia trong quá trình tạo vỏ bọc polyurethan. Cấu trúc và đặc tính nhả chất dinh dưỡng của lớp vỏ được nghiên cứu bởi FTIR, SEM và TGA. Đặc tính nhả chất dinh dưỡng của sản phẩm trong môi trường nước đã được nghiên cứu để so sánh với tiêu chuẩn của ủy ban chuẩn hóa Châu Âu. Mẫu phân ure nhả chậm có tỉ lệ khối lượng ure: bentonit: tinh bột tương ứng là 90:7,5:2,5, độ dày lớp vỏ polyurethan khoảng 24,8-31,5µm, nhả 82,86% N sau 21 ngày trong nước (ở 25°C). Sáp parafin đóng vai trò quan trọng trong việc làm giảm quá trình xâm nhập của nước qua lớp phủ polyurethan.

Từ khóa: phân bón, ure, nhả chậm, polyurethan, tinh bột, bentonit

MỞ ĐẦU

Hiện nay, hiệu quả sử dụng phân bón hoá học ở Việt Nam và các nước trên thế giới là rất thấp (chỉ khoảng 30-50% lượng phân bón bón được cây trồng hấp thụ) nên gây ra những ảnh hưởng tiêu cực đến môi trường và sức khỏe con người [1]. Yêu cầu bức thiết đặt ra cho các nhà khoa học là phải áp dụng công nghệ mới vào lĩnh vực sản xuất phân bón [2]. Một trong những hướng quan trọng nhất, có nhiều triển vọng là nghiên cứu và phát triển kỹ thuật nhả chậm. Kỹ thuật nhả chậm tạo ra các loại phân bón có khả năng tăng cường sự phát triển của cây khi các chất dinh dưỡng được đưa vào nền polyme hoặc bọc trong vỏ polyme. Sau đó, chất dinh dưỡng được nhả dần cho cây hấp thụ, do đó tránh được hiện tượng rửa trôi phân bón, tiết kiệm sức lao động và chi phí sản xuất cũng như giảm thiểu nguy cơ ô nhiễm môi trường [5].

Trong các loại phân bón nhả chậm thì phân bón nhả chậm có kiểm soát, bọc polyme được nghiên cứu, ứng dụng nhiều nhất, bởi đây là loại được coi là ưu việt nhất về mặt kỹ thuật do nó có khả năng kiểm soát tuổi thọ của sản phẩm, mô hình nhả chất dinh dưỡng phù hợp với chu kỳ sinh trưởng của cây trồng và không bị ảnh hưởng bởi tính chất của đất,...[8]. Các

loại phân bón này thường được tổng hợp bằng cách bọc hạt phân bón (lõi) bằng các vật liệu khác nhau (lớp vỏ) nhằm làm giảm tốc độ hòa tan chất dinh dưỡng. Lõi phân bón, ngoài các loại phân dễ tan (ure, KCl,...) còn có khoáng sét tự nhiên (bentonit, zeolit...) được đưa vào với vai trò phụ gia, chất mang, có tính dẻo, dính, dễ dàng cho quá trình tạo viên. Nhờ cấu trúc lớp với diện tích bề mặt và dung lượng trao đổi cation lớn, khoáng sét tự nhiên này cũng giúp cải thiện khả năng giữ nước và chất dinh dưỡng của đất. Trong quá trình tạo lõi phân bón, để tăng tính kết dính của các chất trong hỗn hợp có thể sử dụng thêm chất kết dính, giúp các hạt nhỏ dễ dàng bám dính thành các hạt có kích thước lớn hơn. Dưới tác dụng của lực cơ học trong quá trình vê viên sẽ tạo cho hạt có độ bền phù hợp, tránh việc bị vỡ quá nhanh khi tiếp xúc với nước, ảnh hưởng tới khả năng phóng thích chất dinh dưỡng. Các vật liệu tạo vỏ bọc thường được áp dụng là lưu huỳnh, polyme tổng hợp và polyme tự nhiên [9].

Trong nghiên cứu này, một loại phân bón ure nhả chậm được tổng hợp với vật liệu tạo vỏ bọc là polyurethan, đây polyme bền với nước và dung môi, chịu mài mòn cao, bám dính tốt và đặc biệt có khả năng phân hủy sinh học, điều khiển chất dinh dưỡng theo chu kỳ sinh trưởng của cây trồng [6]. Quá trình tổng hợp

* Tel: 0978 553908, Email: quoctoank3715@gmail.com

phân bón đã sử dụng bentonit làm chất mang, tinh bột làm chất kết dính, đây là những phụ gia có nguồn gốc thiên nhiên, thân thiện với môi trường và sẵn có ở Việt Nam. Cấu trúc và đặc tính nhà chất dinh dưỡng của lớp vỏ được nghiên cứu bởi FTIR, SEM và TGA. Ảnh hưởng của sáp parafin (tác nhân làm giảm khuyết tật lớp vỏ) đến tốc độ nhả chậm ure cũng được khảo sát.

PHƯƠNG PHÁP THÍ NGHIỆM

Hóa chất, nguyên liệu

- Bentonit Bình Thuận có hàm lượng Montmorillonit > 90%, kích thước hạt ~20 μm .
- Phân ure của Công ty phân đạm và hóa chất Hà Bắc (hàm lượng N $\geq 46\%$) dạng hạt được nghiền tới kích thước trung bình 20 μm .
- Polyurethan (PU) loại đóng rắn ẩm, có hàm lượng chất rắn 33,4%, là sản phẩm thương mại của Thái Lan.
- Sáp parafin của Trung Quốc có điểm chảy 58 - 60°C.
- Tinh bột sắn được sản xuất bởi làng nghề ở Hà Tây (hàm lượng tinh bột >85%, độ ẩm ~14%).

Các phương pháp phân tích

- Phổ FTIR của vật liệu vỏ được ghi trên quang phổ kế hồng ngoại Shimadzu IR prestige 21 trong khoảng số sóng 4000-500 cm^{-1} bằng kỹ thuật ép viên với KBr.
- Hình thái học bề mặt và mặt cắt của hạt phân nhả chậm được quan sát trên kính hiển vi điện tử quét JEOL 6390. Mẫu được chuẩn bị bằng cách: cắt đôi viên phân rồi cho vào cốc nước cất để loại bỏ phần lõi, lớp vỏ được làm sạch bằng nước cất và sấy khô ở 35°C.
- Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) của vật liệu vỏ được thực hiện trên thiết bị trong khí quyển Argon từ nhiệt độ phòng đến 700°C.
- Độ rã được đo trên máy đo độ rã ERWEKA DT 60.
- Hàm lượng N được xác định bằng phương pháp Kjeldhal trên máy Velp UDK139.

Tổng hợp phân bón ure nhả chậm

Hạt ure cùng với chất mang bentonit và một lượng nhất định dung dịch chất kết dính (tinh

bột sắn được trộn với nước ấm ở 60°C) được cân riêng và trộn đều với tỉ lệ khối lượng: 90% ure, 0-5% tinh bột, còn lại là bentonit. Hỗn hợp sau đó được đùn thành sợi và cắt thành viên hình trụ có đường kính trung bình 3mm, dài 5mm. Các viên hình trụ này được vo thành viên tròn có đường kính trung bình 3-4mm trên thiết bị vo viên thuốc sau đó làm khô trong không khí trong 48 giờ. Lõi phân bón dạng viên tròn được đưa vào thiết bị trống quay thí nghiệm tự chế tạo và gia nhiệt đến 50-70°C. Phun 50gam dung dịch PU 5% đều lên bề mặt 100gam lõi phân bón trong trống quay và để đóng rắn trong 30 phút, sản phẩm sau đó được làm nguội xuống nhiệt độ phòng và bảo quản trong bình hút ẩm [3].

Khảo sát tốc độ hoà tan của viên phân nhả chậm

Tốc độ hoà tan (hay độ rã) của viên phân nhả chậm trong nước được xác định bằng cách cho một lượng xác định phân bón vào dụng cụ giỏ quay nhúng trong 900 ml nước ở 25°C, quay với tốc độ không đổi 100 vòng/phút. Sau 30 phút, tiến hành lọc, sấy và xác định phần trăm khối lượng phân bón bị rã và khuếch tán ra khỏi giỏ quay [3].

Khảo sát ảnh hưởng của sáp parafin đến lớp vỏ polyurethan

Trong quá trình chế tạo lớp vỏ bọc cho phân bón trong trống quay đã xảy ra quá trình ma sát, va chạm giữa các viên phân, giữa các viên phân với thiết bị nên bề mặt lớp vỏ có thể xuất hiện các vết nứt, lỗ hổng. Để khắc phục điều này chúng tôi sử dụng sáp parafin để bôi trơn, giảm ma sát, trám vào các vết nứt và lỗ hổng.

Ảnh hưởng của sáp parafin đến quá trình tạo vỏ bọc được tiến hành như sau: dung dịch tạo vỏ bọc bao gồm polyurethan một thành phần chứa 0; 5; 7; 10% khối lượng sáp parafin trong dung môi butylacetat được phun đều lên bề mặt hạt phân bón ure trong trống quay và để đóng rắn trong 30 phút. Sau khi phun một lượng nhất định dung dịch PU 5%, sản phẩm được làm nguội xuống nhiệt độ phòng và bảo quản trong bình hút ẩm. Ảnh hưởng của sáp parafin đến quá trình tạo vỏ bọc được đánh giá bằng kính hiển vi điện tử quét ảnh (SEM).

Đặc tính nhả nitơ của sản phẩm trong nước

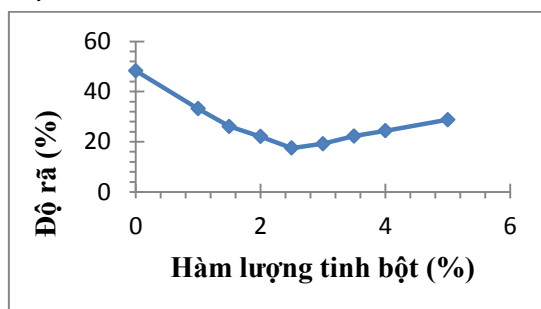
Cho 10 gam phân ure nhả chậm vào chai nhựa đầy kín chứa 200 ml nước cất. Sau những khoảng thời gian xác định (1, 3, 5, 7, 10, 14, 28 ngày), dung dịch được lấy hết ra để xác định hàm lượng nitơ và thay 200 ml nước cất mới vào chai. Hàm lượng nitơ trong dung dịch được xác định bằng phương pháp Kjeldhal.

Tất cả các mẫu đều được thực hiện lặp lại 3 lần, giá trị trung bình được coi là hàm lượng N của mỗi mẫu. Thời gian nhả N của phân nhả chậm được coi là thời gian mà quá trình nhả tích lũy đạt tới 80% tổng lượng N.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Ảnh hưởng của hàm lượng tinh bột đến độ bền lõi phân bón

Kết quả xác định độ rã lõi phân bón được thể hiện ở hình 1.



Hình 1. Ảnh hưởng của hàm lượng tinh bột đến độ rã lõi phân bón ure

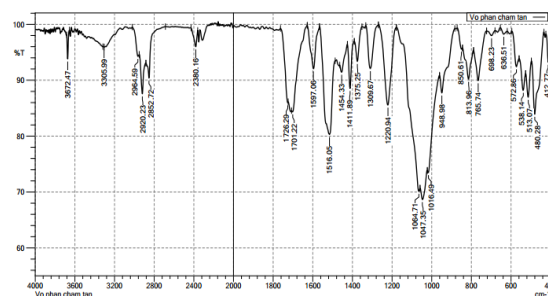
Kết quả hình 1 cho thấy, khi tăng khối lượng tinh bột từ 0- 2,5%, khả năng kết dính giữa phân bón và chất mang tăng dẫn đến khối lượng bị rã giảm (từ 48,3% đến 17,5%). Tuy nhiên, khi hàm lượng tinh bột >2,5%, thì giá trị độ rã của viên phân giảm (khối lượng bị rã tăng lên). Điều này có thể giải thích là khi tăng hàm lượng tinh bột (hàm lượng bentonit giảm) đã làm cho độ nhớt của dung dịch tăng, làm giảm khả năng phân tán của các hạt phân bón và chất mang dẫn đến giảm khả năng kết dính của hỗn hợp và độ bền của viên phân. Ngoài ra, khi hàm lượng tinh bột cao, trong phân tử tinh bột có chứa nhiều nhóm chức ưa nước hidroxyl (-OH) chưa được liên kết, các nhóm chức này là cầu nối cho nước khuếch tán tốt vào trong cấu trúc lõi phân và làm giảm độ

bền lõi phân [4]. Như vậy, lõi phân bón chứa: 90% ure; 7,5% bentonit và 2,5% tinh bột được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

Các đặc trưng vật liệu của lớp vỏ phân bón

Phổ hồng ngoại (FTIR)

Phổ FTIR của lớp vỏ PU được trình bày trên hình 2.

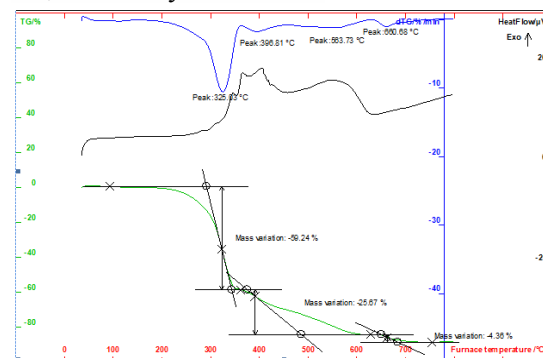


Hình 2. Phổ FTIR của lớp vỏ PU

Kết quả hình 2 cho thấy phổ FTIR của vật liệu vỏ được đặc trưng chủ yếu bởi các dải phổ sau: dải phổ rộng ở $3305,99\text{cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động kéo của liên kết N-H trong nhóm isoxyanat; các dải phổ trong khoảng $2852,72$ đến $2964,59\text{cm}^{-1}$ được gán cho dao động kéo của liên kết C-H trong các nhóm metyl và metylen; dải phổ ở $1516,05\text{cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động kéo của các nhóm amit bậc 2 $\delta_{\text{N-H}}$ và $\nu_{\text{C-N}}$; dải phổ ở $1726,29\text{cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động kéo của C=O trong nhóm urethan; các dải phổ tại vị trí $1220,94$ và $1047,35\text{cm}^{-1}$ tương ứng với dao động kéo của C-O trong nhóm N-CO-O của isoxyanat [7].

Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA)

Giản đồ phân tích nhiệt TGA của lớp vỏ PU được trình bày trên hình 3.

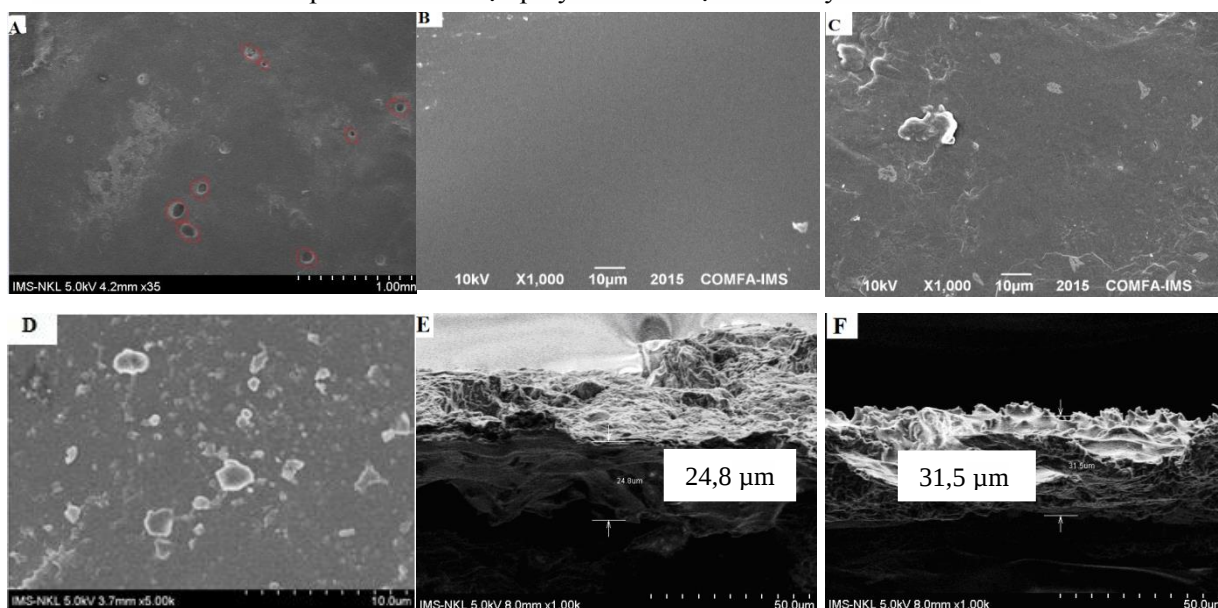


Hình 3. Giản đồ TGA của lớp vỏ PU

Kết quả ở hình 3 cho thấy rằng lớp phủ PU bị phân hủy trong khoảng nhiệt độ từ trên 100°C đến 600°C với tổn hao trọng lượng tổng số là 84,91%. Tuy nhiên, ngoài các pic phân hủy không rõ nét ở $396,81^{\circ}\text{C}$, $563,73^{\circ}\text{C}$ và $660,68^{\circ}\text{C}$ (có thể là quá trình phân hủy của phần PU khâu mạch), chỉ xuất hiện một pic phân hủy rõ rệt ở $325,03^{\circ}\text{C}$. Kết quả này phù hợp với các tài liệu đã công bố về độ bền nhiệt của các polyurethan thông thường, lớp vỏ bọc polyurethan bền nhiệt ở điều kiện thường [7].

Ảnh hưởng của sáp parafin đến lớp vỏ polyurethan

Ảnh SEM của các mẫu phân bón ure bọc polyurethan được trình bày trên hình 4.



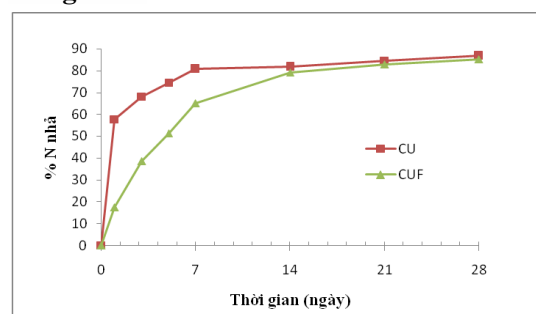
Hình 4. Ảnh SEM của lớp vỏ PU

Quan sát hình 4 thấy rằng khi không có parafin, có nhiều lỗ hổng và vết nứt xuất hiện trên bề mặt lớp phủ polyurethan (hình 4a), do đó nước có thể xâm nhập vào bên trong lõi phân bón nhanh hơn qua các lỗ hổng và vết nứt này. Hình 4b; 4c và 4d cho thấy lớp vỏ PU hoàn thiện sau khi bổ sung 5%; 7% và 10% parafin so với khối lượng lớp phủ được tạo thành trên bề mặt lõi phân bón với cấu trúc chắc, đặc, không còn quan sát thấy khuyết tật. Cấu trúc chắc, đặc này là rào chắn ngăn các phân tử nước thấm vào ure, dẫn đến quá trình nhả chậm. Tuy nhiên khi các chất bôi trơn đã trám hết các lỗ hổng và các vết nứt thì lượng parafin dư thừa sẽ bám trên bề mặt lớp phủ gây ma sát (hình 4c; 4d), ngoài ra chúng còn chiếm 1 khoảng không gian xác định trong hỗn hợp làm giảm mật độ liên kết ngang trong lớp màng PU. Vì vậy, hàm lượng parafin 5% trong lớp phủ PU là tối ưu cho quá trình tạo lớp phủ của phân bón. Kết quả

nghiên cứu này phù hợp với nghiên cứu của các tác giả [7].

Hình 4e và 4f cho thấy độ dày lớp vỏ PU hình thành trên bề mặt lõi phân ure là 24,8-31,5µm.

Đặc tính nhả nitơ của phân ure bọc PU trong nước



Hình 5. Đặc tính nhả N của các mẫu phân ure nhả chậm trong nước

Kết quả khảo sát khả năng nhả chậm trong nước của sản phẩm (phân ure bọc PU chứa 5% parafin –CUF) và phân ure bọc PU không chứa parafin (CU) có cùng độ dày

trung bình lớp vỏ theo thời gian được trình bày ở hình 5.

Kết quả trên hình 5 cho thấy mẫu phân ure bọc PU có bổ sung 5% parafin (so với khối lượng lớp phủ) nhả 82,86% N sau 21 ngày, tốc độ nhả dinh dưỡng thấp hơn hẳn mẫu phân ure bọc PU không có parafin (nhả 80,76% N sau 7 ngày). Kết quả này một lần nữa khẳng định vai trò quan trọng của sáp parafin trong quá trình tạo vỏ bọc, ngăn nước thấm vào lớp vỏ PU [7].

Như vậy mẫu phân ure chế tạo được thỏa mãn yêu cầu của phân nhả chậm do Ủy ban chuẩn hóa châu Âu đề xuất [8].

KẾT LUẬN

Phân bón ure nhả chậm với vỏ bọc polyurethan đã được nghiên cứu tổng hợp. Tỷ lệ khối lượng của ure và các chất phụ gia bentonit và tinh bột là 90: 7,5: 2,5 đã được lựa chọn để chế tạo lõi phân, giúp kết dính các hạt ure nhỏ thành hạt có kích thước lớn hơn với độ bền phù hợp.

Lớp vỏ PU có chiều dày khoảng 24,8-31,5μm được tạo thành trên bề mặt lõi phân bón ure. Lớp vỏ này có độ bền nhiệt khá cao, phù hợp với các polyurethan thông thường. Khi có mặt 5% parafin, bề mặt lớp vỏ trở nên hoàn thiện nhờ giảm thiểu được các khuyết tật ảnh hưởng tới quá trình nhả chậm phân bón. Ở 25°C, mẫu phân (chứa 5% parafin) nhả khoảng 82,86% N sau 21 ngày trong nước.

Kết quả nghiên cứu này là cơ sở để thiết kế các loại phân bón nhả chậm bọc polyme thân thiện với môi trường, phù hợp với chu kỳ sinh trưởng của cây trồng và khí hậu Việt Nam nhằm tăng cường hiệu quả sử dụng phân bón cũng như giảm thiểu ô nhiễm môi trường.

Lời cảm ơn: Các tác giả xin chân thành cảm ơn trường Đại học Sư Phạm - Đại học Thái Nguyên đã hỗ trợ kinh phí cho nghiên cứu này thông qua đề tài ĐH2015-TN04-08

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Văn Bộ (2013), *Nâng cao hiệu quả sử dụng phân bón ở Việt Nam*, Báo cáo Hội thảo phân bón quốc gia ngày 5-3-2013 tại TP Cần Thơ.
2. Mai Văn Quyền (2016), “Hội nghị phân bón thế giới có gì mới”, *Báo Nông Nghiệp Việt Nam*, tháng 5 năm 2016
3. Trần Quốc Toàn (2017), *Chế tạo và nghiên cứu động học quá trình nhả chất dinh dưỡng của một số loại phân bón nhả chậm*. Luận án Tiến sĩ Hóa học, Học viện KH&CN, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam.
4. Trần Quốc Toàn, Nguyễn Trung Đức, Nguyễn Thu Hương, Nguyễn Văn Khôi, Nguyễn Thanh Tùng, Hoàng Thị Vân An (2016), “Ảnh hưởng của chất kết dính và chiều dày lớp phủ tới động thái nhả dinh dưỡng của phân bón ure nhả chậm dạng viên”, *Tạp chí Hoá học*, 54(6e2), tr 107-110
5. Babar Azeem, KuZilati KuShaari, Zakaria B. Man, Abdul Basit, Trinh H. Thanh (2014), “Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer”, *Journal of Controlled Release*, 181, pp. 11-21
6. Panfang Lu, Yanfei Zhang, Cong Jia, Chongji Wang, Xiao Li, and Min Zhang (2015), “Polyurethane from Liquefied Wheat Straw as Coating Material for Controlled Release Fertilizers”, *BioResources*, 10(4), pp. 7877-7888.
7. Qingshan Li, Shu Wu, Tiejun Ru, Limin Wang, Guangzhong Xing, Jinming Wang (2012), “Synthesis and Performance of Polyurethane Coated Urea as Slow/controlled Release Fertilizer”, *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed*, 27(1), pp. 126-129.
8. 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
9. Xiaozhao Han, Sensen Chen, Xianguo Hu (2009), “Controlled-release fertilizer encapsulated by starch/polyvinyl alcohol coating”. *Desalination*, 240, pp. 21-26.

SUMMARY

**PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF SLOW – RELEASE FERTILIZER
WITHIN POLYMER COVER LAYER AND ADDITIVES ORIGINATING NATURE****Tran Quoc Toan^{*}, Bui Thanh Giang, Vu Thi Hien***University of Education – TNU*

A slow- release urea fertilizer was prepared by coating polyurethane onto urea granular fertilizer. Granular ureas have been synthesized from conventional urea, bentonite and starch. Paraffine wax played as an additives role during formation of polyurethane skin layers. The structure and nutrient release characteristics of the polyurethane skin layers were investigated by FTIR, SEM and TGA. Its nutrient release characteristics in water were studied to compare with the European Standardization Committee (CEN) Task Force on slow-release fertilizers. The sample with ratio of mass of ure: Bentonite: starch is 90: 7.5: 2.5, thickness of polyurethane cover layer is about 24.8-31.5 μ m, release 82.86% N after 21 days in water (at 25⁰C). Paraffine wax played an important role in inhibiting water to penetrate into the polyurethane skin layer.

Keywords: *fertilizer, urea, slow-release, polyurethane, starch, bentonite*

Ngày nhận bài: 07/11/2017; Ngày phản biện: 23/11/2017; Ngày duyệt đăng: 30/11/2017

^{*} Tel: 0978 553908, Email: quoctoank3715@gmail.com