

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO MÀNG TRÊN CƠ SỞ TINH BỘT/PVA CHO PHÂN NPK NHẢ CHẬM

Dương Thị Bé Thi¹, Trần Ngọc Quyên², Lê Thị Phương², Nguyễn Cửu Khoa^{2*}

¹Đại học Cần Thơ

²Viện Khoa học vật liệu ứng dụng, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đến Tòa soạn 8-9-2014; Chấp nhận đăng 13-02-2014

Abstract

Membranes coating for controlled release fertilizer (CRF) were prepared from poly(vinylalcohol)/starch using formaldehyde as a crosslinker. The influence of the blending ratio of starch/PVA and the content of formaldehyde on the swell of the film has been investigated. The membrane structure was observed by FT-IR and NMR. The results showed that the obtained membrane was high durability and economic effect at the weight ratio of starch: PVA:aldehyde = 9:1:0.6. After 15 days, the release behavior of nitrogen, phosphate and potassium was 41.67 %, 46.04 %, 43.63 %, respectively. The encapsulated system exhibiting a good controlled-release fertilizer and water-retention capacity, biodegradation and environment friendly, could be especially useful in agricultural and horticultural applications.

Keywords. NPK controlled release fertilizer, starch/PVA.

1. MỞ ĐẦU

Theo nhiều nghiên cứu và đánh giá gần đây của các nhà khoa học trên thế giới, lượng phân bón được cây trồng hấp thu rất thấp: Phân đạm chỉ 30 %, phân lân và kali khoảng 40 %. Số còn lại bị thất thoát do rửa trôi hoặc phân hủy (nhiệt, vi sinh, quang hóa). Lượng phân bị rửa trôi dẫn đến tích tụ trong nguồn nước, gây nên ô nhiễm môi trường nước trầm trọng và là nguyên nhân gây nên rất nhiều bệnh nguy hiểm như ung thư, bệnh về máu.

Đã có nhiều nghiên cứu sử dụng các loại màng polymer bao bọc phân để hạn chế tốc độ nhả của phân, từ đó giảm sự ô nhiễm môi trường do thất thoát phân bón được công bố. Đây là một trong những dạng phân nhả chậm có khả năng lưu giữ phân lâu hơn so với những loại phân truyền thống. Ngoài ra, polyme được lựa chọn là những polyme có khả năng phân hủy sinh học nên sau khi phân hủy chúng lại trở thành chất dinh dưỡng cho đất rất phù hợp với tiêu chí bảo vệ môi trường mà xã hội đặt ra. Đối với nông dân, đây cũng là một phương pháp có thể tiết kiệm được thời gian và chi phí lao động.

Trong phạm vi nghiên cứu này, chúng tôi đã tiến hành tổng hợp các loại màng polyme hỗn hợp giữa tinh bột/PVA khi tạo liên kết ngang với andehyt dựa vào độ trương của màng và khảo sát khả năng phân hủy của màng theo thời gian. Đồng thời, đã tiến hành bao các loại phân đơn, phân hỗn hợp trên nền

các loại màng nghiên cứu được và khảo sát quá trình nhả chậm phân từ màng bao.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Tinh bột mì, polyvinyl ancol (PVA), fomandehit 37 %, ure, kali clorua, canxi dihydrophotphat và các hóa chất tinh khiết Trung Quốc khác.

2.2. Phương pháp phân tích

Cấu trúc của màng tinh bột/PVA được phân tích trên máy quang phổ hồng ngoại IR-Vector 22 Bruker, phổ ¹³C-NMR và DEPT được đo trên máy cộng hưởng từ hạt nhân Bruker AC 200.

Xác định hàm lượng các chất dinh dưỡng và mức độ nhả trong đất và nước: hàm lượng N bằng phương pháp Kjeldal; hàm lượng P₂O₅ bằng phương pháp so màu “xanh molypden”; hàm lượng K₂O bằng phương pháp phổ nguyên tử (AAS).

2.3. Tổng hợp màng bao bọc phân

Cho vào bình cầu 2 cổ 100 ml đã lắp trên bếp khuấy từ và ống sinh hàn: tinh bột/PVA và nước cất (lượng nước cất gấp 10 lần lượng tinh bột/PVA về khối lượng). Khuấy và gia nhiệt đến 70-80 °C trong

khoảng 30 phút và điều chỉnh pH = 8-9. Cho dung dịch formaldehyt 37 % vào hỗn hợp và điều chỉnh pH = 8-9, giữ khoảng 45 phút. Làm nguội hỗn hợp về 40 °C, axit hóa về pH = 5 bằng HCl 10 % và giữ trong khoảng 30 phút. Sau đó, trung hòa về pH = 7 rồi xử lý hỗn hợp trên với EtOH, phần tinh bột và formaldehyde chưa phản ứng sẽ tan vào EtOH, phần kết tủa trắng trong EtOH là màng tinh bột/PVA ghép với formaldehyd. Sấy kết tủa ở 80 °C trong tủ sấy chân không đến khô, nghiền và sấy lần nữa cho khô hoàn toàn.

2.4. Tổng hợp phân nitơ (phân đạm) nhả chậm

Cho vào bình cầu 2 cổ 100 ml đã lắp trên bếp khuấy từ và ống sinh hàn: tinh bột/PVA và nước cất (lượng nước cất gấp 10 lần lượng tinh bột/PVA về khối lượng). Khuấy và gia nhiệt đến 70-80 °C trong khoảng 30 phút và điều chỉnh pH = 8-9. Cho vào hỗn hợp dung dịch formaldehyt 37 %, điều chỉnh pH = 8-9 bằng dung dịch NaOH 10 % và giữ khoảng 45 phút. Làm nguội hỗn hợp về 40 °C, axit hóa về pH = 5 bằng HCl 10 % và giữ trong khoảng 30 phút. Cho ure vào hỗn hợp, tiếp tục khuấy để thu được hỗn hợp đồng nhất, trung hòa về pH = 7 rồi sấy ở 80 °C đến khô, nghiền thu được dạng hạt.

2.5. Tổng hợp phân phosphat nhả chậm (phân lân)

Cho vào bình cầu 2 cổ 100 ml đã lắp trên bếp khuấy từ và ống sinh hàn: tinh bột/PVA và nước cất (lượng nước cất gấp 10 lần lượng tinh bột/PVA về khối lượng). Khuấy và gia nhiệt đến 70-80 °C trong khoảng 30 phút và điều chỉnh pH = 8-9. Cho vào hỗn hợp dung dịch formaldehyt 37 %, điều chỉnh pH = 8-9 bằng dung dịch NaOH 10 % và giữ khoảng 45 phút. Làm nguội hỗn hợp về 40 °C, axit hóa về pH = 5 bằng HCl 10 % và giữ trong khoảng 30 phút. Cho canxi dihydrophosphat vào hỗn hợp, tiếp tục khuấy để thu được hỗn hợp đồng nhất, trung hòa về pH = 7 rồi sấy ở 80 °C đến khô, nghiền thu được dạng hạt.

2.6. Tổng hợp phân kali nhả chậm

Cho vào bình cầu 2 cổ 100 ml đã lắp trên bếp khuấy từ và ống sinh hàn: tinh bột và nước cất (lượng nước cất gấp 10 lần lượng tinh bột về khối lượng). Khuấy và gia nhiệt đến 70-80 °C trong khoảng 30 phút và điều chỉnh pH = 8-9. Cho vào hỗn hợp dung dịch formandehyt 37 %, điều chỉnh pH = 8-9 bằng dung dịch NaOH 10 % và giữ khoảng 45 phút. Làm nguội hỗn hợp về 40 °C, axit hóa về pH = 5 bằng HCl 10 % và giữ trong khoảng 30 phút. Cho kali clorua vào hỗn hợp, tiếp tục khuấy để thu

được hỗn hợp đồng nhất, trung hòa về pH = 7 rồi sấy ở 80 °C đến khô, nghiền thu được dạng hạt.

2.7. Tổng hợp phân NPK 16-16-8 nhả chậm

Cho vào bình cầu 2 cổ 1000 ml đã lắp trên bếp khuấy từ và ống sinh hàn: 2 g hỗn hợp tinh bột/PVA và 20 ml nước cất. Khuấy và gia nhiệt đến 70-80 °C trong khoảng 30 phút và điều chỉnh pH = 8-9. Cho vào hỗn hợp 0,6 ml dung dịch formadehyt 37 %, điều chỉnh pH = 8-9 bằng dung dịch NaOH 10 % và giữ khoảng 45 phút. Làm nguội hỗn hợp về 40 °C, axit hóa về pH = 5 bằng HCl 10 % và giữ trong khoảng 30 phút. Cho 0,7619 g urê, 0,796 g Canxi dihydrophosphat, 0,38 kali clorua vào hỗn hợp, tiếp tục khuấy để thu được hỗn hợp đồng nhất, trung hòa về pH = 7 rồi sấy ở 80 °C đến khô, nghiền thu được dạng hạt.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

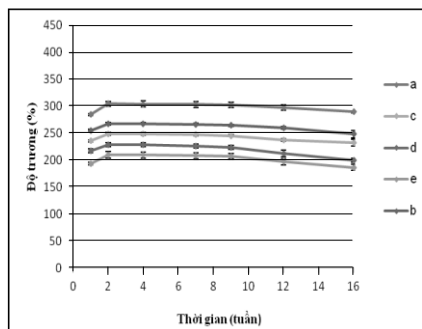
3.1. Kết quả phân tích màng bao bọc phân

Phổ IR ν_{\max} (cm⁻¹): 3398,34 (-OH), 2925,24 (-CH, -CH₂), 1647,75, 1729,66 (-C-O), 1024,38, 1078,84, 1154,61 (-O-CH₂-O). Phổ NMR ¹³C (ppm): 99.731 (C₁), 76.808 (C₄), 71.580 (C₅), 71.580 (C₃), 71.222 (C₂), 60.545 (C₆), 81.817 (C₇). Phổ DEPT (ppm): 99.731 (CH), 76.808 (CH), 71.580 (CH), 71.222 (CH), 71,6 (CH), 60.545 (CH₂), 81.817 (CH₂).

Phổ IR, NMR ¹³C, DEPT cho ta thấy có sự tạo thành liên kết giữa tinh bột/PVA và formaldehyt do có sự xuất hiện của pic với tần số hấp thụ là 2719 và 2831 cm⁻¹ của nhóm axetal (đây là liên kết giữa nhóm -OH của tinh bột và PVA với nhóm -CHO của formaldehyt) và phổ DEPT có thêm 1 pic ở 81.817 ppm so với phổ của tinh bột.

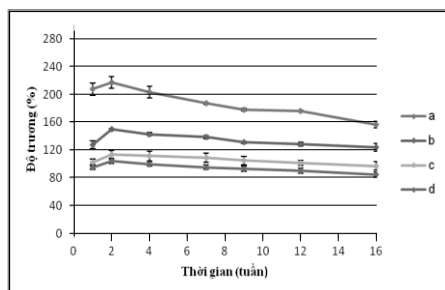
3.2. Ảnh hưởng của tỉ lệ tinh bột/PVA lên độ trương của màng

Hình 1 cho thấy độ trương của các loại màng với tỉ lệ tinh bột/PVA khác nhau theo thời gian. Lượng formaldehyt dùng trong các màng này là như nhau. Mỗi điểm trên hình vẽ được lấy là giá trị trung bình của ba lần thí nghiệm với độ lệch chuẩn như trên hình vẽ. Dựa vào đồ thị cho thấy độ trương của màng tăng khi hàm lượng PVA tăng. Kết quả này cũng phù hợp với nghiên cứu của nhóm tác giả T. Jamnongkan, S. Kaewpirom. Với tỉ lệ tinh bột/PVA = 9:1 thì màng có thời gian phân hủy tốt, thời gian phân hủy chậm và cho hiệu quả kinh tế cao. Do đó, chúng tôi chọn tỉ lệ này để tiến hành khảo sát cho các thí nghiệm tổng hợp màng và bao phân tiếp theo.



Hình 1: Độ trương của màng với các tỉ lệ tinh bột/PVA khác nhau (a) 5/5 (b) 6/4 (c) 7/3 (d) 8/2 (e) 9/1

3.3. Ảnh hưởng của hàm lượng formandehyt lên độ trương của màng



Hình 2: Độ trương của màng tinh bột/PVA với hàm lượng formaldehyt khác nhau (a) 0,2 ml; (b) 0,6 ml; (c) 1 ml; (d) 2 ml

Hình 2 cho thấy ảnh hưởng của hàm lượng formaldehyt khác nhau ảnh hưởng đến độ trương của màng tinh bột/PVA. Khi tăng hàm lượng formaldehyt lên 0,6 ml thì độ trương của màng giảm nhanh (150 %) so với khi sử dụng 0,2 ml formaldehyde có độ trương trên 200 %. Nếu tiếp tục tăng hàm lượng formandehyt thì độ trương của màng vẫn giảm nhưng giảm nhẹ. Điều này chứng tỏ khi tăng lượng formandehyt càng cao thì càng nhiều nối liên kết ngang dạng axetal được hình thành, kết nối giữa tinh bột và PVA làm giảm thể tích các lỗ trống chứa nước, do đó độ trương của màng giảm. Với hàm lượng formaldehyt là 0,6 ml, màng đạt độ trương và thời gian phân hủy tốt để bao phân.

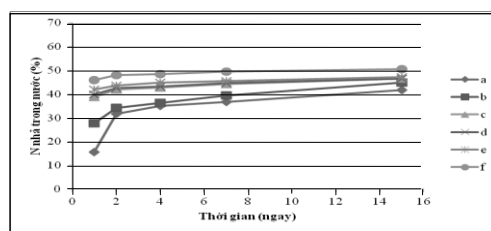
3.4. Hiệu suất bao các loại phân

Trong 3 loại phân nhả chậm điều chế từ ure, canxidihydrophotphat và kali clorua với màng tinh bột/PVA thì phân ure có hiệu suất cao nhất (ure: 82,587 %, canxidihydrophotphat: 74,0506 %, và kali clorua: 76 %) do nó có khả năng liên kết với nhóm OH hemiacetal hình thành sau quá trình phản ứng

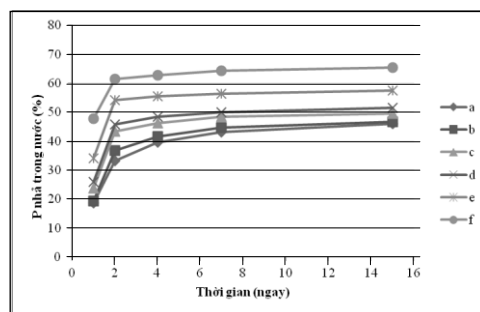
của formaldehyt và tinh bột PVA. Ngoài ra khi tăng dần khối lượng của từng loại phân tương ứng vào màng tinh bột/PVA có khối lượng không thay đổi thì hiệu suất bao phân giảm dần do tỉ lệ của màng và phân được bao bọc giảm dần (4/1), (2/1), (2/2), (2/3), (2/4), (2/6).

3.5. Khảo sát khả năng nhả chậm của các loại phân nhả chậm trong nước theo thời gian

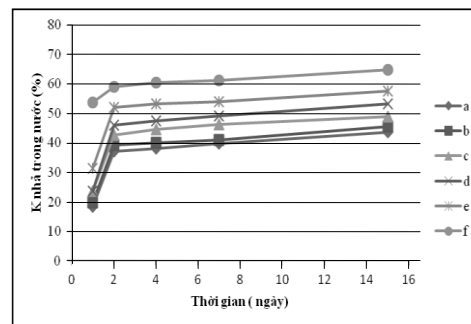
Từ đồ thị của các hình 3, 4 và 5 chúng tôi nhận thấy khi tăng lượng phân được bao thì khả năng nhả chậm giảm. Điều này có thể được giải thích là do màng có khả năng bao phân giới hạn khi cố định khối lượng màng và tăng lượng phân tương ứng.



Hình 3: Khả năng nhả chậm của N trong nước với lượng ure khác nhau: (a) 0,5 g, (b) 1 g, (c) 2 g, (d) 3 g, (e) 4 g, (f) 6 g



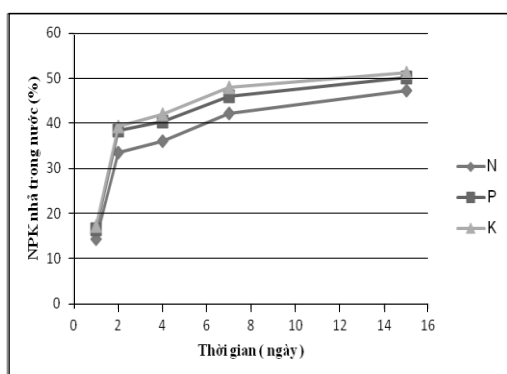
Hình 4: Khả năng nhả chậm của P trong nước với lượng canxi dihydrophotphat khác nhau: (a) 0,5 g, (b) 1 g, (c) 2 g, (d) 3 g, (e) 4 g, (f) 6 g



Hình 5: Khả năng nhả chậm của K trong nước với lượng kali clorua khác nhau: (a) 0,5 g, (b) 1 g, (c) 2 g, (d) 3 g, (e) 4 g, (f) 6 g

3.5. Khảo sát hiệu suất bao phân và khả năng nhả chậm của NPK 16-16-8

Hiệu suất bao phân NPK đạt lần lượt là 76,88 %; 70,65 % và 73 % tương ứng với phân urê, canxi dihydrophosphat và kali clorua. Với tỉ lệ khối lượng màng và phân là 1:1, khả năng nhả chậm của phân NPK khá tốt sau 15 ngày: 47,12 % cho N; 50,06 % cho P và 51,13 % cho K như trong hình 6. Kết quả này là cơ sở cho những nghiên cứu ứng dụng tiếp theo cho phân hỗn hợp NPK với những tỉ lệ khác, ứng dụng cho từng loại cây trồng khác nhau.



Hình 6: Khả năng nhả chậm của N, P, K trong 15 ngày

4. KẾT LUẬN

Qua phổ IR và phổ NMR nhận thấy, được sự tạo liên kết ngang của hỗn hợp tinh bột/PVA với formaldehyt bằng liên kết axetal (-O-CH₂-O-). Màng polyme tinh bột/PVA biến tính cho thấy độ bền cấu trúc và hiệu quả bao bọc phân cao. Loại màng trên có thể sử dụng để bao bọc hiệu quả các loại phân

ure, kali, photpho và NPK để kéo dài thời gian nhả phân ra đất làm cây có thể hấp thu từ từ điều này không những có lợi về mặt kinh tế mà còn có thể tiết kiệm được chi phí nhân công và góp phần hạn chế ô nhiễm môi trường.

Lời cảm ơn. Tác giả xin chân thành cảm ơn Ban chủ nhiệm Chương trình Tây Nguyên 3 – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã hỗ trợ kinh phí thực hiện đề tài.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Avi Shaviv. *Advances in controlled release fertilizers*, *Advances in Agronomy*, **71**, 1-49 (2000).
2. Martin E. Trenkel. *Controlled-Release and Stabilized Fertilizers in Agriculture*, International Fertilizer Industry Association, 15-17 (1997).
3. Xiaozhao Hana, Sensen Chen, Xianguo Hu. *Controlled-release fertilizer encapsulated by starch/polyvinyl alcohol coating*, *Desalination*, **240**, 21-26 (2007).
4. Bùi Thanh Hương, Nguyễn Quang Ninh, Lưu Cẩm Lộc. *Nghiên cứu khả năng nhả chậm khoáng NPK trong phân hữu cơ khoáng trên nền than mùn*, *Tạp chí Hóa học*, **48(6)**, 23-27 (2010).
5. Tudorachi N., Cascaval C., Rusu N. M., Pruteanu M., *Testing of polyvinyl alcohol and starch mixtures as biodegradable polymeric materials*, *Polymer Testing*, **19**, 785-799 (1999).
6. Tongsai Jamnongkan, Supranee Kaewpirom, *Potassium release kinetics and water retention of controlled-release Fertilizers based on chitosan hydrogels*, *Journal of Polymers and the Environment*, **18**, 413-421 (2010).

Liên hệ: Nguyễn Cửu Khoa

Viện Khoa học vật liệu ứng dụng
Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
Số 1, Mạc Đĩnh Chi, Quận 1, Thành phố Hồ Chí Minh
E-mail: nckhoavnn@yahoo.com.