

NGHIÊN CỨU TƯƠNG TÁC GIỮA POLIVINYL ANCOL VỚI URE, BENTONIT BÌNH THUẬN VÀ ẢNH HƯỞNG CỦA POLIVINYL ANCOL ĐẾN ĐỘ BỀN PHÂN BÓN URE DẠNG VIÊN

Trần Quốc Toàn¹, Nguyễn Thị Hân¹, Nguyễn Ngọc Linh²,
Trần Thị Thùy Dương³, Trần Văn Nam³

¹Đại học Sư Phạm Thái Nguyên, ²Đại học Khoa học Thái Nguyên,

³Đại học Nông Lâm Thái Nguyên

Liên hệ email: quoctoank3715@gmail.com

TÓM TẮT

Bài báo này thông báo kết quả nghiên cứu tương tác giữa polivinyl ancol với ure, bentonit Bình Thuận và sự ảnh hưởng của polivinyl ancol đến độ bền phân bón ure dạng viên. Sự tương tác này đã được nghiên cứu bằng các phương pháp IR, XRD, SEM. Kết quả cho thấy đã có sự xâm nhập của polivinyl ancol và ure vào giữa các lớp bentonit làm cho khoảng cách lớp cơ bản của bentonit tăng lên đáng kể. Polivinyl ancol là polime ưa nước có khả năng kết dính tốt đã tương tác với ure và bentonit thông qua tương tác ion lưỡng cực, tương tác Van der Waals và liên kết hydro để tạo thành một mạng lưới vững chắc, tăng cường cấu trúc mạng tinh thể của nó. Với hỗn hợp có tỉ lệ khối lượng ure:bentonit bằng 9:1, nồng độ PVA 5%, viên phân bón ure có độ bền lớn nhất. Kết quả nghiên cứu này là cơ sở cho việc chế tạo phân bón nhà chậm và nhiều ứng dụng khác.

Từ khóa: polivinyl ancol, bentonit, ure, tương tác

Nhận bài: 21/05/2017

Hoàn thành phản biện: 08/06/2017

Chấp nhận bài: 13/06/2017

1. MỞ ĐẦU

Theo Mai Văn Quyền (2016), hiện nay, các nhà khoa học đã chứng minh cây trồng chỉ hấp thụ tối đa được khoảng 25 – 30% tổng lượng phân hóa học đã cung cấp. Như vậy còn một lượng lớn phân hóa học bị thất thoát vào môi trường làm giảm hiệu quả sử dụng phân bón, gây ô nhiễm môi trường đất, nước và không khí. Vì vậy, vấn đề nghiên cứu chế tạo phân bón nhà chậm đã thu hút sự quan tâm của nhiều nhà khoa học trên thế giới. Tháng 4 năm 2016, tại Bắc Kinh - Trung Quốc, Hiệp hội phân bón thế giới (IFA) đã tổ chức Hội nghị phân bón quốc tế với chủ đề "Phân nhà chậm, nhà chậm có kiểm soát và ổn định chất đạm". Điều này cho thấy cả thế giới đang bước vào thời kì tìm mọi biện pháp để giảm thiểu sự thất thoát phân bón mà mục tiêu chính áp dụng công nghệ, kĩ thuật nhà chậm làm giảm thất thoát chất đạm, làm tăng hiệu quả sử dụng chất dinh dưỡng cho cây trồng .

Nghiên cứu của Elaine và cs. (2012); Ni và cs. (2012) và Trần Quốc Toàn (2017), đã có nhiều vật liệu được sử dụng để chế tạo phân nhà chậm như lưu huỳnh, sáp, khoáng sét, các vật liệu polime... Trong đó sự kết hợp giữa các chất kết dính là polime và chất mang là khoáng sét (bentonit, diatomit, zeolit...) đã tạo ra loại vật liệu khả năng làm chậm quá trình nhả dinh dưỡng của phân bón khi các chất dinh dưỡng, polime đã xâm nhập vào giữa các lớp của khoáng sét, hình thành các liên kết ngang bền vững không dễ bị phá vỡ bởi các phân tử

nước. Sự có mặt chất kết dính polime đã làm tăng độ bền cơ học cho vật liệu. Ngoài ra các loại phân bón nhả chậm được chế tạo từ polime và khoáng sét có khả năng phân hủy sinh học, thân thiện với môi trường, có thể cung cấp một số nguyên tố vi lượng cho cây trồng.

Trong bài báo này, chúng tôi đề cập đến các tương tác của polivinyl ancol với ure và khoáng sét bentonit Bình Thuận cũng như sự ảnh hưởng của polivinyl ancol đến độ bền viên phân làm cơ sở cho việc điều chế phân bón ure nhả chậm từ chất kết dính polivinyl ancol và chất mang bentonit cũng như các ứng dụng khác.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu nghiên cứu

Polivinyl ancol 205 (PVA) của Công ty Kuraray Poval (Singapore), dạng hạt màu trắng, nhiệt độ nóng chảy 150° - 180° , khối lượng phân tử trung bình 40.000 g/mol, độ thủy phân 86%.

Khoáng sét Bentonit Tuy Phong - Bình Thuận (B) đã qua tinh chế tại Viện Công nghệ Xa hiếm, hàm lượng MMT > 90%, kích thước hạt < 10 μ m, dung lượng trao đổi ion 105 mdlg/100g, độ ẩm dưới 5%.

Phân ure (U) của Công ty phân đạm và hóa chất Hà Bắc (Việt Nam), có hàm lượng $N \geq 46\%$, dạng hạt được nghiền tới kích thước trung bình 20 μ m.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Phổ hồng ngoại được ghi trên máy quang phổ hồng ngoại Fourier FTIR IMPACT Nicolet 410 (Mỹ) trong vùng $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. Mẫu được chế tạo bằng cách ép viên với KBr, thực hiện tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Nhiễu xạ tia X được ghi trên thiết bị nhiễu xạ Ronghen D8 Advanced Bruker (Đức) tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

Ống phóng tia $\text{CuK}\alpha$ với cường độ phóng 0,01 A, góc quét 2θ từ $0,5 - 20^{\circ}$, $U = 40 \text{ kV}$, $I = 40 \text{ mA}$.

Hình thái học bề mặt của sản phẩm được quan sát trên kính hiển vi điện tử FESEM Hitachi S4800 (Nhật) tại Viện Vệ sinh Dịch tễ Trung ương.

Phương pháp thử độ rã của viên phân bón: viên phân được đặt trong dụng cụ giỏ quay nhúng trong 900 ml nước cất ở 25°C , quay với tốc độ 100 vòng/ phút trong 30 phút. Độ rã được xác định là % khối lượng viên phân bị rã và khuếch tán hết ra khỏi giỏ. Độ rã được đo trên máy đo độ rã ERWEKA DT 60 (Đức) tại Đại học Dược Hà Nội.

Phương pháp thử độ cứng của viên phân bón: độ cứng của viên phân bón được xác định là lực gây vỡ viên ép theo đường kính (viên tròn). Độ cứng của viên phân bón được đo trên máy đo độ cứng ERWEKA TBH 200 (Đức) tại Đại học Dược Hà Nội.

** Thí nghiệm tổng hợp tổ hợp PVA-B-U*

Tổ hợp PVA-B-U được tổng hợp bằng cách cho 10 gam bentonit phân tán trong 100 ml nước cất bằng máy khuấy trong 4 giờ ở 60°C , sau đó thêm 40 gam ure và 100 ml dung dịch PVA với nồng độ 1 gam/ lít vào huyền phù bentonit. Tiếp tục khuấy hỗn hợp trong 4

giờ ở nhiệt độ 60 °C. Sau đó đem li tâm, hạt nổi được gạn ra, tổ hợp PVA-B-U ổn định được siêu âm để tăng độ phân tán, phần chất rắn được tách ra và rửa nhiều lần bằng nước cất. Tổ hợp PVA-B-U được làm khô trong tủ sấy chân không ở 80 °C đến khi khô hoàn toàn, sau đó đem nghiền mịn thu được sản phẩm (Lee và cs., 2006; Trịnh Đức Công và cs., 2012)

** Thí nghiệm tổng hợp phân bón ure dạng viên*

Hạt ure cùng với chất mang bentonit (tỉ lệ khối lượng ure:bentonit 9:1) và một lượng xác định dung dịch chất kết dính polivinyl ancol được trộn đều. Hỗn hợp sau đó được đùn thành sợi rồi cắt thành viên hình trụ có đường kính trung bình 3 mm, dài 5 mm. Các viên hình trụ này được vo thành viên có đường kính trung bình 3 - 4 mm trên thiết bị vo viên dạng chảo nghiêng, sau đó được làm khô trong tủ sấy ở 80 °C đến khối lượng không đổi (Elaine và cs., 2012; Lee và cs., 2006)

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu cấu trúc bởi phổ hồng ngoại

Kết quả đo phổ hồng ngoại (IR) của các mẫu PVA, bentonit, ure và tổ hợp PVA-B-U được thể hiện bằng bảng 1 và hình 1.

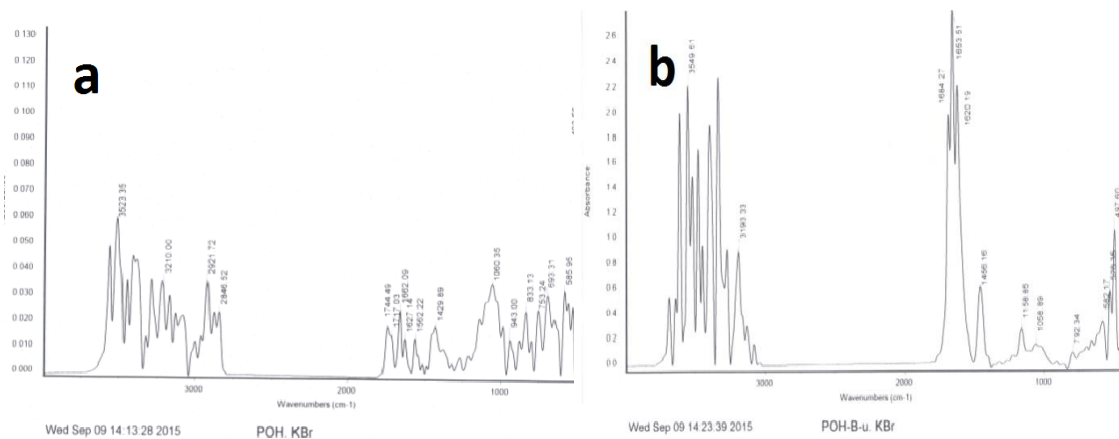
Bảng 1. Tần số dao động đặc trưng của PVA, Bentonit, ure và tổ hợp PVA-B-U

Tần số dao động	Tần số dao động, cm ⁻¹			
	PVA	Bentonit (B)	Ure (U)	PVA-B-U
V_{OH}	3523	3622 3457		3549
V_{NH_2}			3428 3327	3549
V_{CH}	2922			3193
V_{C-O}	1060			1159
$V_{C=O}$			1672	1684

Từ kết quả phân tích phổ IR ở trên ta thấy có sự dịch chuyển các dải phổ đặc trưng và thay đổi cường độ của các dải phổ này, điều đó khẳng định sự có mặt của PVA, bentonit và ure trong tổ hợp.

Sự dịch chuyển và thay đổi cường độ của các dải phổ này là do tương tác giữa nhóm chức phân cực của PVA với các nhóm chức có trong cấu trúc của bentonit và ure khi chúng có điều kiện tiếp xúc với nhau. Điều này được giải thích là do trong PVA, bentonit có chứa nhóm -OH, ure có nhóm -NH₂, đây là những nhóm chức phân cực mạnh có khả năng tương tác với nhau thông qua các liên kết hiđro O...H. Ngoài ra, ure chứa nhóm phân cực C = O có khả năng hình thành tương tác ion lưỡng cực với các cation (Mⁿ⁺) có trong khoáng sét bentonit qua liên kết CO...Mⁿ⁺.

Tương tác ion lưỡng cực hoặc phối trí thông qua liên kết H₂N...Mⁿ⁺ còn được hình thành giữa nhóm -NH₂ của ure với các cation (Mⁿ⁺) có trong khoáng sét bentonit đã làm bền thêm cấu trúc của tổ hợp PVA-B-U. Những tương tác và liên kết được hình thành ở trên cùng với việc PVA và ure được neo bởi bentonit đã làm cho tổ hợp PVA-B-U trở nên bền vững, không dễ dàng bị phá vỡ bởi nước (Chang và cs., 2003; Ni và cs., 2013).



Hình 1. Phổ IR của PVA (a) và tổ hợp PVA-B-U (b).

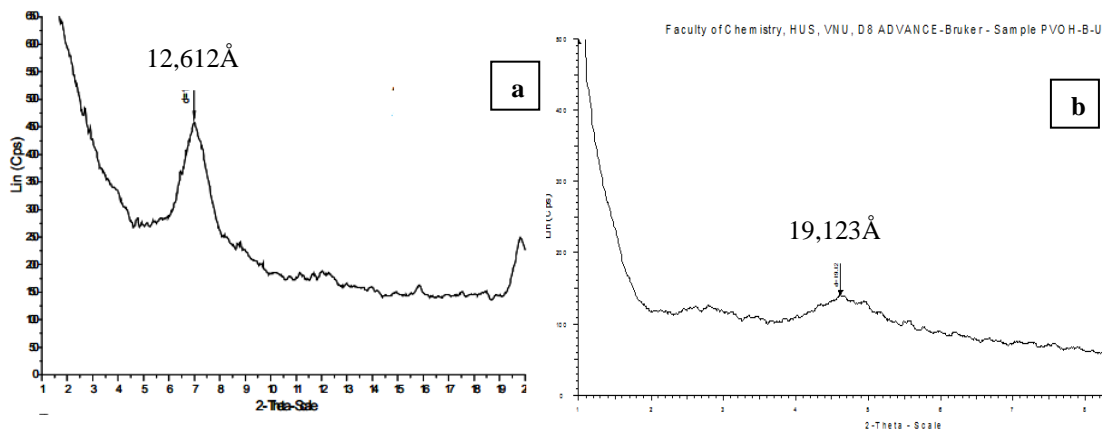
3.2. Nghiên cứu giản đồ nhiễu xạ tia X

Phương pháp nhiễu xạ tia X được sử dụng để nghiên cứu sự thay đổi về cấu trúc của bentonit khi có mặt PVA và ure. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X được chỉ ra ở bảng 2 và hình 2.

Bảng 2. Dữ liệu phân tích phổ nhiễu xạ tia X của bentonit Bình Thuận và tổ hợp PVA-B-U

Mẫu	Bentonit	PVA-B-U
Dãn cách lớp (d ₀₀₁), Å ⁰	12,612	19,123

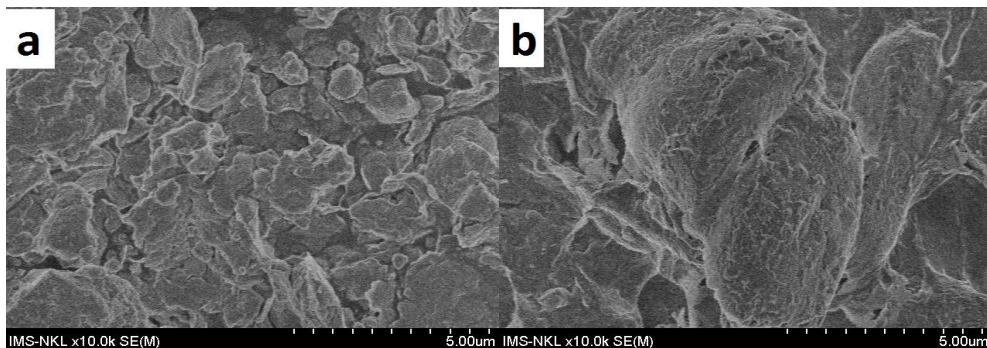
Từ kết quả phân tích nhiễu xạ tia X cho thấy bentonit Bình Thuận có khoảng cách cơ bản 12,612 Å ở góc nhiễu xạ $2\theta = 7,0^\circ$, sau khi tương tác với PVA và ure khoảng cách lớp tăng lên 19,123 Å, pic dịch chuyển về góc $2\theta = 4,6^\circ$. Điều đó chứng tỏ có sự xâm nhập của các phân tử PVA và ure vào giữa các lớp của khoáng sét bentonit, hình thành các cầu nối hydro giữa PVA - B, U-B đã làm cho khoảng cách cơ bản tăng lên đáng kể (Elaine và và cs., 2012; Lee và và cs., 2006; Trịnh Đức Công và và cs., 2012).



Hình 2. Phổ nhiễu xạ tia X của bentonit Bình Thuận (a) và tổ hợp PVA-B-U (b).

3.3. Nghiên cứu hình thái bề mặt bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM)

Kết quả phân tích hình thái bề mặt của bentonit và tổ hợp PVA-B-U được thể hiện ở hình 3. Kết quả chụp ảnh SEM cho thấy hình thái bề mặt của bentonit Bình Thuận (hình 3a) có độ xốp khá cao, cấu trúc lớp giống như các lá mỏng và cạnh nhỏ. Với sự xâm nhập của PVA và ure vào các lỗ xốp của bentonit đã làm cho hình thái bề mặt của bentonit thay đổi đáng kể (hình 3b), có độ xốp giảm rõ rệt so với ban đầu. Kết quả này phù hợp với kết quả nghiên cứu của tác giả (Trịnh Đức Công và cs., 2012).



Hình 3. Ảnh SEM của bentonit Bình Thuận (a) và tổ hợp PVA-B-U (b).

3.4. Ảnh hưởng của polivinyl ancol đến độ bền viên phân bón

Kết quả nghiên cứu độ bền viên phân bón thông qua đo độ rã và độ cứng của viên phân với hàm lượng PVA trong dung dịch thay đổi từ 0 - 10% được trình bày trong bảng 3:

Bảng 3. Ảnh hưởng của polyvinyl ancol đến độ bền viên phân bón

Hàm lượng PVA (%)	Độ rã (%)	Độ cứng (kg/cm ²)
0	48,3	1,28
2	27,8	2,47
3	25,7	2,76
5	18,3	3,12
7	22,7	2,65
10	28,2	2,35

Kết quả cho thấy, khi tăng nồng độ PVA đến 5%, khả năng kết dính giữa phân bón và chất mang tăng dẫn đến độ rã giảm và độ cứng tăng lên. Tuy nhiên, nếu tiếp tục tăng nồng độ PVA > 5%, độ bền rã của viên phân giảm (khối lượng bị rã tăng lên, độ cứng giảm). Điều này có thể được giải thích là do với cùng một lượng ure và khoáng sét, khi nồng độ PVA cao làm cho độ nhớt của dung dịch tăng, làm giảm khả năng phân tán của các hạt phân bón và khoáng sét dẫn khả năng kết dính của hỗn hợp và độ bền viên phân giảm. Ngoài ra, khi hàm lượng PVA cao, trong phân tử PVA có chứa nhiều nhóm chức ưa nước hydroxyl (-OH) chưa được liên kết, các nhóm chức này là cầu nối cho nước khuếch tán tốt vào viên lõi phân và làm giảm độ bền viên phân (Trần Quốc Toàn, 2017).

4. KẾT LUẬN

Polivinyl ancol đã tương tác với ure và khoáng sét bentonit Bình Thuận thông qua các cầu nối liên kết giữa các nhóm chức phân cực của polivinyl ancol và ure với các cation

trao đổi có trong bentonit. Đã có sự xâm nhập và chèn lớp của các phân tử polivinyl ancol và ure vào giữa các lớp bentonit và tạo ra các liên kết ngang bền vững tăng cường cấu trúc của mạng tinh thể. Các phân tử polivinyl ancol và ure đã được neo bởi các phân tử bentonit làm cho tổ hợp PVA-B-U bền vững, khó bị phá vỡ bởi các phân tử nước.

Sự có mặt polivinyl ancol trong vật liệu làm tăng khả năng tương tác, kết dính với khoáng sét bentonit và ure, tăng độ cứng và giảm độ rã của viên phân. Tuy nhiên, với hỗn hợp có tỉ lệ khối lượng ure:bentonit bằng 9:1, nồng độ PVA > 5%, khả năng kết dính giảm.

Kết quả nghiên cứu này là cơ sở cho việc điều chế phân bón nhả chậm từ PVA và khoáng sét bentonit cũng như các ứng dụng khác.

LỜI CẢM ƠN

Các tác giả xin chân thành cảm ơn Sở Khoa học và Công nghệ Thái Nguyên đã hỗ trợ kinh phí cho nghiên cứu này thông qua dự án KN-12-2014.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Tài liệu tiếng Việt

Trịnh Đức Công, Nguyễn Văn Khôi, Trần Quốc Toàn, (2012). Nghiên cứu tương tác giữa copolime của axit acrylic và acrylamit với bentonit Bình Thuận, *Tạp chí Hóa học*, 50(4B), 92-94.

Hiệp hội phân bón Việt Nam, (2006). *Tuyển tập phân bón Việt Nam. Tập 1*. Hà Nội: NXB Đại học Nông Nghiệp.

Mai Văn Quyền, (2016), *Hội nghị phân bón thế giới có gì mới*, Báo Nông Nghiệp Việt Nam, tháng 5 năm 2016.

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.

Trần Quốc Toàn, Nguyễn Văn Khôi, Trần Đại Lâm, (2016). Nghiên cứu tương tác giữa poliacylamit với ure và bentonit Bình Thuận. *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Thái Nguyên*, 151(06), 207-210.

Tài liệu nước ngoài

Chang, J. H, Jang. T.G, Ihn, K.J. & Sur G. S., (2003). Poly(vinyl alcohol) nanocomposites with different clays: pristine clays and organoclays. *Journal of Applied Polymer Science*, 90, 3204-3214.

Elaine I. Pereira, Fernando B. Minussi, Camila C. T. da Cruz, Alberto C. C. Bernardi, and Caue Ribeiro, (2012). Urea–Montmorillonite-Extruded Nanocomposites: A Novel Slow-Release Material. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60, 5267–5272.

Lee, S. S. Hur., M. H. Yang., H. Lim, S. & Kim, J., (2006). Effect of interfacial attraction on intercalation in polymer/clay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 101, 2749-2753.

Ni Xiaoyu, Wu Yuejin, Wu Zhengyan, Wu Lin, Qiu Guannan, Yu Lixiang, (2013). A novel slow-release urea fertiliser: Physical and chemical analysis of its structure and study of its release mechanism. *Biosystems engineering*, 115, 274 – 282.

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.

RESEARCH ON THE INTERACTION BETWEEN POLYVINYL ANCOHOL WITH URE AND BINH THUAN BENTONITE, AND EFFECT OF THE ANCOHOL ON THE DURABILITY OF GRANULAR UREA FERTILIZER

**Tran Quoc Toan¹, Nguyen Thi Han², Nguyen Ngoc Linh²,
Tran Thi Thuy Duong³, Tran Van Nam³**

¹Thai Nguyen University of Education, ²Thai Nguyen University of Science,

³Thai Nguyen University of Agriculture and Forestry

Contact email: quoctoank3715@gmail.com

ABSTRACT

The interaction of polyvinyl ancohol with ure and Binh Thuan derived bentonite was shown in this study. This interaction was studied by using IR, XRD, SEM measurement methods. The results show that polyvinyl ancohol and ure penetrate into the bentonite layers and thus the distance of basic layer of bentonite increases significantly. A kind of hydrophilic polymer with high adhesion ability, interacts with ure and bentonite via dipole ionic, Van der Waals interaction and hydrogen bond to form the strong network and to strengthen its crystal structure. The mixture including urethane and bentonite by 9:1 ratio, PVA 5% concentration can make the maximum durability urea fertilizer. This research can be applied in slow release fertilizer manufacturing and other applications.

Key words: polyvinyl ancohol, bentonite, urea, interaction

Received: May 21, 2017

Reviewed: June 8, 2017

Accepted: June 13, 2017

