

CÁC ĐẶC TRƯNG TÍNH CHẤT CỦA HYDROGEL CHỨA NPK THU ĐƯỢC TỪ ACID ACRYLIC VÀ CACBOXYMETHYL CELLULOSE BẰNG KỸ THUẬT GHEP BUC XẠ

NGUYỄN TRỌNG HOÀNH PHONG, NGUYỄN DUY HẠNG, NGUYỄN TẤN MÂN,
NGUYỄN MINH HIỆP, LÊ HỮU TƯ, LÊ XUÂN CƯỜNG, LÊ VĂN TOÀN, TRẦN THỊ
TÂM, PHẠM BẢO NGỌC, VŨ NGỌC BÍCH ĐÀO.

Trung tâm Công nghệ bức xạ, Viện Nghiên cứu hạt nhân.01 Nguyễn Tử Lực - Đà Lạt

Email: sharahio@yahoo.com

Tóm tắt

Hydrogel ly giải chậm NPK được điều chế bằng kỹ thuật ghép bức xạ acid acrylic (AA) lên mạch của phân tử caboxymethyl cellulose (CMC) có chứa lượng NPK với tỉ lệ lần lượt là 14:13:13. Ảnh hưởng của liều xạ, suất liều tỉ lệ AA:CMC đến quá trình tạo gel cũng được khảo sát. Kết quả cho thấy, liều xạ càng cao thì hàm lượng gel tạo thành càng lớn và độ trương nước giảm. Hàm lượng gel tạo thành khi chiếu xạ hỗn hợp AA:CMC với tỉ lệ 10:1 (w/w) ở liều xạ 15kGy, suất liều 1,82 kGy/h đạt 97,8%. Các đặc trưng cấu trúc của hydrogel chứa NPK được xác định bằng phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) và phân tích nhiệt lượng quét vi sai (DSC). Độ trương nước bão hòa và thời gian ly giải NPK của gel trong môi trường nước và môi trường đất được khảo sát. Kết quả nghiên cứu cho thấy vật liệu gel tạo được có độ trương nước cao và NPK có thể giải phóng chậm khỏi hydrogel khi đưa vào môi trường nước và đất (trồng).

Từ khóa: *Hydrogel; ghép bức xạ, NPK, giải phóng chậm.*

1. MỞ ĐẦU

Trong những năm qua, phân bón đã đóng góp quan trọng trong thành tích phát triển nông nghiệp Việt Nam. Hàng vụ, hàng năm, ngoài lượng dinh dưỡng cây lấy đi thì chất dinh dưỡng còn bị mất đi theo nhiều con đường khác. Trong đó, một phần lớn là bị rửa trôi do nước và do gió. Để giữ cho độ phì nhiêu của đất được ổn định thì ngoài việc áp dụng chế độ canh tác đúng, cần bổ sung chất dinh dưỡng, chất khoáng hàng năm cho đất theo nguyên tắc cây lấy đi bao nhiêu, ta bổ sung lại một lượng tương đương. Trong số các thiếu hụt về dinh dưỡng đối với cây trồng trên các loại đất ở nước ta, lớn nhất và quan trọng nhất vẫn là sự thiếu hụt về đạm, lân và kali (N P K). Đây cũng là những chất dinh dưỡng mà cây trồng hấp thụ với lượng lớn nhất và sẽ chi phối hướng sử dụng phân bón. Tuy nhiên hiện nay ở nước ta tình trạng người nông dân lạm dụng phân bón, không tuân thủ quy trình kỹ thuật đã gây mất cân bằng sinh thái, ô nhiễm môi trường đất, nước vùng nông thôn. Thống kê từ năm 1985 đến nay cho thấy, diện tích gieo trồng ở nước ta chỉ tăng khoảng 60% nhưng lượng phân bón tiêu thụ tăng tới 500% [1]. Việt Nam hiện sử dụng khoảng 10 triệu tấn phân bón các loại mỗi năm. Trong đó, phân đạm ure chiếm khoảng 19%, lân 18%, kali 9%, NPK 37%, DAP 9%, SA 8%. Ước tính dựa trên diện tích gieo trồng các cây trồng và liều lượng bón trung bình cho các cây trồng khác nhau thì lượng phân bón sử dụng cho cây lúa chiếm tới 68%, ngô 8,7%, cây công nghiệp 13,3%, rau quả 1,7%, cây trồng khác 7,6%. Tính trên đơn vị diện tích thì lượng phân bón sử dụng trung bình mỗi năm là 1000 kg/ha đất sản xuất nông nghiệp, 750 kg/ha diện tích gieo trồng [1-2]. Theo kết quả điều tra của FAO (2012), hiệu quả sử dụng phân bón ở Việt Nam chỉ đạt 45-50%. Kết quả điều tra cũng chỉ ra rằng trong sản xuất lúa gạo nông dân Việt Nam tiêu tốn phân bón và thuốc BVTV trên một đơn vị diện tích cao nhất thế giới. Số tiền bị lãng phí do mất đi mà nguyên nhân là do sử dụng phân bón không đúng và không cân đối hàng năm ước tính 1,5-1,7 tỷ USD [3].

Gần đây, các loại phân bón chậm tan “phân bón thế hệ mới” từ các polymer tự nhiên đang được quan tâm nghiên cứu và đã cho các kết quả khả quan [4-5]. Báo cáo này trình bày các kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của các thông số gia công đến đặc tính và mức độ giải phóng NPK từ hydrogel ghép bức xạ.

2. THIẾT BỊ VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Thiết bị dụng cụ

- Thiết bị chiếu xạ là nguồn gamma Co-60 GC - 5000 (BRIT, Ấn Độ), hoạt độ 4000Ci, suất liều 1,82 kGy/giờ (trung tâm buồng chiếu).

- Thiết bị đo phổ hồng ngoại chuỗi Fourier FT/IR-4600, Jasco, Nhật Bản.
- Thiết bị phân tích nhiệt vi sai DSC-60, Shimadzu, Nhật Bản.
- Thiết bị quang phổ hấp thụ nguyên tử AAS A4-6800, Shimadzu, Nhật Bản.
- Một số trang thiết bị dụng cụ khác dùng cho thí nghiệm như: Bình tam giác, ống đong các loại, máy khuấy từ, máy khuấy cơ, tủ sấy chân không, cân phân tích, bể ổn nhiệt...

2.2. Nguyên vật liệu - hóa chất

- Sodium Caboxymethyl Cellulose (CMC) của Sigma với $M_w \sim 250.000$ và $DS = 0,7$; Acrylic acid (AA), Ure, $(NH_4)_2HPO_4$; KCl dạng tinh khiết phân tích.

- Nước cất một lần được sử dụng cho thí nghiệm.

2.3. Phương pháp nghiên cứu

- Polyme hóa ghép bức xạ CMC và acrylic acid

Copolyme hóa ghép bức xạ được tiến hành theo phương pháp của Lik Anah và cộng sự (2015) [6]: Cân chính xác 10g CMC hòa tan vào 100 ml nước. Thêm 100 g acrylic acid vào khuấy đều trong 30 phút. Thêm $(NH_4)_2HPO_4$; $CO(NH_2)_2$ và KCl tương ứng với tỉ lệ N là 14 %, P_2O_5 là 13 % và K_2O là 13 % và tiến hành chiếu xạ bằng thiết bị chiếu xạ Gamma Chamber 5000 ở khoảng liều xạ 0-25 kGy, suất liều 1,82 kGy/h. Hạt gel chứa NPK tạo thành được sấy khô, nghiền nhỏ và xác định khả năng ly giải NPK.

- Xác định đặc trưng tính chất của vật liệu ghép

+ *Xác định đặc trưng nhóm chức bằng phổ hồng ngoại FI-IR:*

Mẫu dạng khô được đưa vào dụng cụ đo mẫu nhanh ATR PRO ONE của thiết bị FT-IR 4600, Shimadzu, Nhật Bản và đo phổ IR. Mẫu sau khi đo đặc xong được xử lý bằng phần mềm SpectraManager để tính toán độ hấp thụ của các nhóm chức trong phân tử.

+ *Xác định cấu trúc qua tính chất nhiệt:*

Nhiệt độ nóng chảy và phân hủy của mẫu được xác định trên thiết bị phân tích nhiệt lượng quét vi sai DSC-60, Shimadzu, Nhật Bản, trong khoảng nhiệt độ đo từ 0-600 °C, tốc độ bơm khí nitơ là 50 ml/ phút. Khoảng gia nhiệt là 10 °C/phút. Mẫu sau khi đo đặc xong tiến hành xử lý số liệu bằng phần mềm TA 60.

- Đánh giá tính chất của hydrogel

Tiến hành copolyme hóa ghép bức xạ 10 g CMC và 100 g acid acrylic. Lượng gel tạo thành được sấy khô hút chân không và lưu giữ để dùng cho các thí nghiệm về sau.

+ *Xác định hàm lượng gel tạo thành:*

Ngâm mẫu gel 48 giờ trong nước cất ở nhiệt độ phòng để hòa tan các homopolyme, các monome chưa phản ứng, các chất phụ gia còn dư. Sau đó sấy khô phần không tan đến khối lượng không đổi để xác định hàm lượng gel tạo thành và được xác định theo công thức:

$$W_g(\%) = \frac{m_t}{m_o} \times 100 \quad (1)$$

Trong đó: - m_t là khối lượng khô của gel sau khi chiết
- m_o là khối lượng khô của gel trước khi chiết

+ *Xác định độ trương nước bão hòa:*

Chất khô cho trương nước trong 24 giờ để khảo sát ảnh hưởng của liều xạ đến độ trương nước của bão hòa hạt gel và được tính theo công thức:

$$S (g/g) = \frac{M_2}{M_1} \quad (2)$$

Trong đó: - M_1 là khối lượng của gel ban đầu
- M_2 là khối lượng của gel sau khi trương nước

- Xác định tốc độ giải phóng NPK từ hydrogel ghép bức xạ

Hàm lượng NPK có trong hydrogel ghép bức xạ được xác định bằng phổ hấp thụ nguyên tử AAS A4-6800, Shimadzu, Nhật Bản. Tốc độ giải phóng NPK từ hydrogel được xác định bằng cách ngâm 1 g hydrogel (đã xác định hàm lượng NPK) vào 100 ml nước cất. Theo định kỳ 5; 10; 15; 30 và 45 ngày, đem mẫu nước đi phân tích để xác định lượng NPK giải phóng vào môi trường.

+ Tương tự, 1g hydrogel (đã xác định hàm lượng NPK) được trộn đều vào 200 g đất (độ ẩm 60%). Theo định kỳ 10; 20; 30; 50; 70 và 90 ngày, Toàn bộ mẫu đất sẽ được lấy đem ngâm trong 500ml nước cất trong 3 h sau đó chiết 100 ml dung dịch đem mẫu đi phân tích để xác định lượng NPK ly giải.

Dùng phần mềm Excel và SPSS để xử lý số liệu.

3. KẾT QUẢ THẢO LUẬN

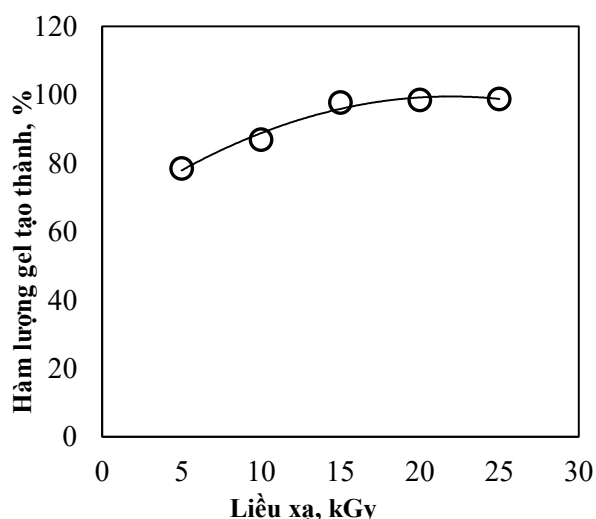
3.1. Ảnh hưởng của điều kiện chiếu xạ và tỉ lệ AA/CMC đến tính chất hydrogel

- Ảnh hưởng của liều xạ tới lượng gel tạo thành

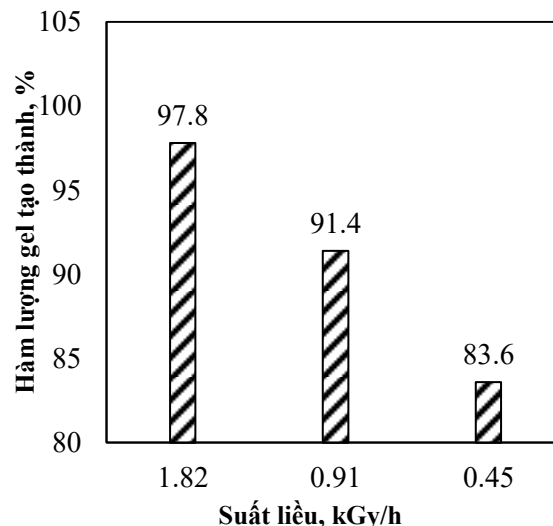
Ảnh hưởng của liều xạ tới lượng gel tạo thành được trình bày trong hình 1. Các kết quả nghiên cứu cho thấy hàm lượng gel tạo thành tăng theo liều chiếu xạ, ở liều xạ là 5 kGy hàm lượng gel tạo thành khoảng 78,5 % khi tăng dần liều xạ lên hàm lượng gel tạo thành tăng dần và đạt khoảng 97,8 % ở liều xạ 15 kGy. Tuy nhiên khi tăng dần liều xạ lên 20 và 25 kGy hàm lượng gel tạo thành tuy có tăng nhưng không đáng kể so với chiếu xạ ở liều xạ 15 kGy. Kết quả này cũng phù hợp với báo cáo của Sultana và cộng sự [7].

- Ảnh hưởng của suất liều đến hàm lượng gel tạo thành

Ảnh hưởng của suất liều tới lượng gel tạo thành tại liều xạ 15 kGy được trình bày trong hình 2. Các kết quả nghiên cứu cho thấy suất liều càng cao thì hàm lượng gel tạo thành càng lớn. Cụ thể, tại suất liều là 1,82 kGy/h hàm lượng gel đạt 97,8% khi suất liều giảm còn 0,91 kGy/h hàm lượng gel tạo thành đạt 91,4% và khi suất liều còn 0,45 kGy/h thì hàm lượng gel tạo thành chỉ đạt 83,6%. Điều này theo quan điểm của chúng tôi là, khi chiếu xạ ở suất liều cao thì mức độ hình thành các liên kết ngang giữa các chuỗi polyme nhiều hơn vì vậy hàm lượng gel tạo thành sẽ tăng so với chiếu xạ ở suất liều thấp hơn. Như vậy liều xạ 15 kGy và suất liều là 1,8 kGy/h được chọn làm thông số cố định cho các nghiên cứu tiếp theo.



Hình 1. Ảnh hưởng của liều xạ đến hàm lượng gel tạo thành



Hình 2. Ảnh hưởng của suất liều đến hàm lượng gel tạo thành

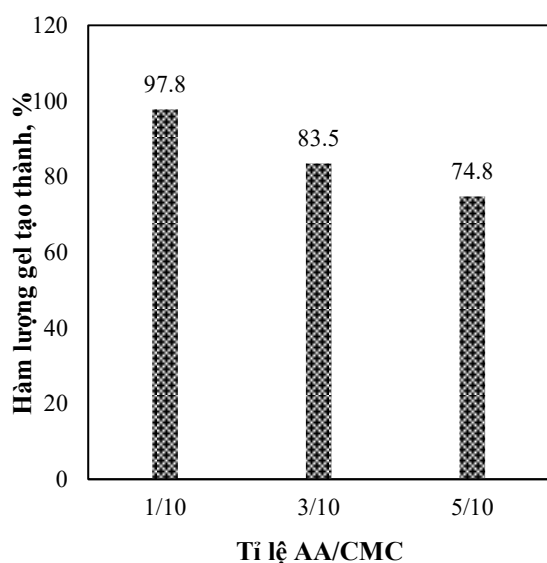
- Ảnh hưởng của tỉ lệ AA/CMC đến hàm lượng gel tạo thành

Ảnh hưởng của tỉ lệ AA/CMC (w/w) đến hàm lượng gel tạo thành khi chiếu xạ 15 kGy, suất liều 1,82 kGy/h được trình bày trong hình 3. Kết quả khảo sát cho thấy tỉ lệ AA/CMC cũng ảnh hưởng tới lượng gel tạo thành. Khi tăng dần hàm lượng acid acrylic lên thì hàm lượng gel

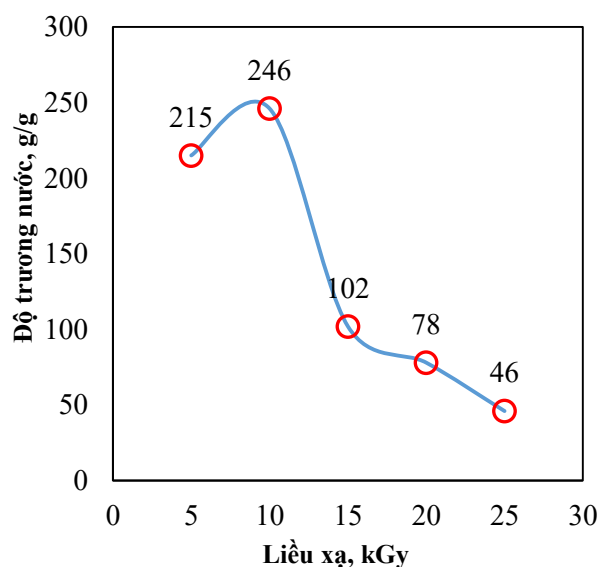
tạo thành có xu hướng giảm. Điều này có thể giải thích, khi hàm lượng AA quá cao lượng homopolyme tạo thành sẽ tăng lên vì thế lượng gel tạo thành sẽ giảm. Cụ thể với tỉ lệ AA/CMC là 1/10 hàm lượng gel tạo thành đạt 97,8 %. Khi tăng lượng AA lên ở tỉ lệ AA/CMC là 3/10 hàm lượng gel tạo thành đạt 83,5% và khi tỉ lệ AA/CMC là 1/2 thì hàm lượng gel tạo thành chỉ đạt 74,8%.

- Ảnh hưởng của liều xạ đến độ trương nước bão hòa của hydrogel

Ảnh hưởng của liều xạ đến độ trương nước bão hòa của hạt gel với tỉ lệ AA/CMC 1/10 (w/w), suất liều 1,82 kGy/h được trình bày trong hình 4. Các kết quả nghiên cứu cho thấy ảnh hưởng của liều chiếu xạ đến độ trương nước bão hòa của hydrogel không theo quy luật nhất định. Ở khoảng liều xạ từ 5-10 kGy độ trương nước của gel tăng dần, đạt khoảng 246 lần tại liều xạ 10 kGy. Tuy nhiên khi tăng liều xạ lên thì độ trương nước của vật liệu lại giảm đạt 102 lần ở liều xạ 15 kGy, khi liều xạ tăng lên 25 kGy độ trương nước của vật liệu chỉ còn khoảng 46 lần.



Hình 3. Ảnh hưởng của tỉ lệ AA/CMC đến hàm lượng gel tạo thành



Hình 4. Ảnh hưởng của liều xạ đến độ trương nước của hydrogel

Từ các kết quả khảo sát ảnh hưởng của liều xạ tới lượng gel tạo thành và ảnh hưởng của liều xạ đến độ trương nước của gel cho thấy, tại liều xạ 15 kGy hàm lượng gel tạo thành đạt giá trị gần như bão hòa và độ trương nước bão hòa của gel đạt 102 (g/g). Kết quả này là do mật độ khâu mạch tăng theo liều chiếu, làm cho cấu trúc hydrogel trở nên chặt chẽ với nhiều điểm khâu mạch và ít khoảng trống để hấp thụ nước hơn. Điều này cũng phù hợp với nghiên cứu của Dafader và cộng sự [8]. Vì vậy, hydrogel hình thành với độ trương vừa phải ở mức 102 lần được kỳ vọng là vừa có thể giữ nước vừa có thể giải phóng NPK vào môi trường cho thực vật hấp thụ.

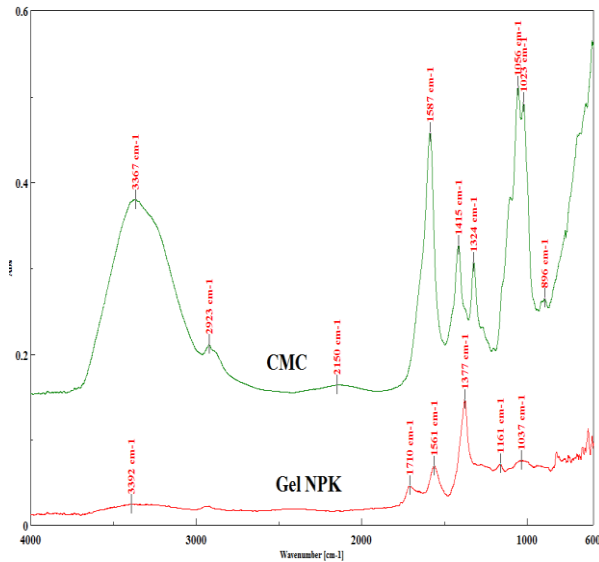
3.2. Đặc trưng cấu trúc của vật liệu hydrogel

- Phổ hồng ngoại FT-IR

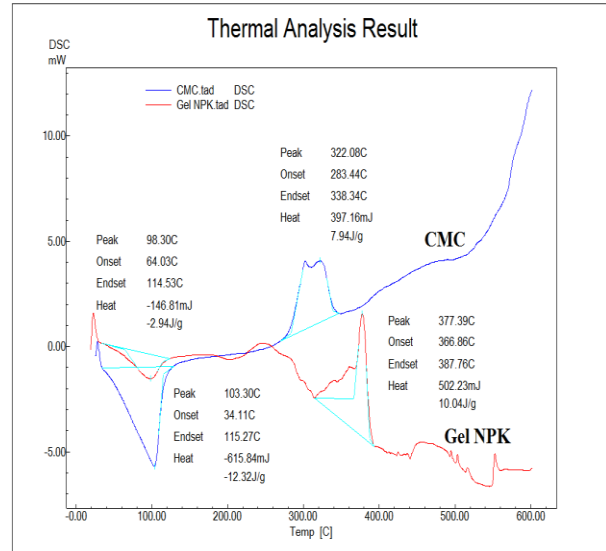
Phổ FT-IR của CMC và gel chứa NPK được trình bày trong hình 5. Trên phổ hồng ngoại của CMC cho thấy một đỉnh hấp phụ rất mạnh tại 3367 cm^{-1} đặc trưng dao động của nhóm O-H, một đỉnh hấp phụ ở 2923 cm^{-1} là dao động của nhóm $-\text{CH}_2-$, 1587 cm^{-1} đặc trưng dao động của nhóm carbonyl C=O. Trên phổ hồng ngoại của gel chứa NPK cho thấy rằng, sau khi phản ứng dải hấp thụ 3664-2409 (đặc trưng của dao động nhóm O-H) trong phân tử gel NPK giảm và chồng lấp đỉnh hấp thụ 2923 (nhóm $-\text{CH}_2-$) của CMC. Một đỉnh hấp thụ mới ở 1710 cm^{-1} hình thành cho thấy sự liên kết của nhóm C=O trong phân tử CMC với nhóm $-\text{COOH}$ của acrylic acid. Dao động C=O chuyển dịch về 1561 cm^{-1} (đỉnh hấp thụ 1587 cm^{-1} trong phân tử CMC) cho thấy rằng copolymer đã hình thành. Các kết quả phân tích hồng ngoại FT-IR chỉ ra rằng. Monome acrylic acid đã được ghép lên phân tử CMC tạo các mạng lưới không gian 3 chiều chứa NPK.

- Tính chất nhiệt của hạt gel sau chiếu xạ

Kết quả khảo sát tính chất nhiệt của hạt gel NPK được trình bày trong hình 6. Các kết quả cho thấy ở giản đồ nhiệt của CMC cho thấy có 1 đỉnh thu nhiệt ở 115 °C tượng trưng cho sự mất nước trong phân tử CMC và đỉnh tỏa nhiệt ở 322 °C tượng trưng cho sự phân hủy chuỗi polymer. Ở giản đồ nhiệt của hạt gel NPK, đỉnh thu nhiệt ở 114 °C tượng trưng cho sự mất nước trong phân tử, tuy nhiên đỉnh tỏa nhiệt lại tăng lên 377 °C điều này chứng tỏ acrylic acid đã được ghép lên mạch của phân tử CMC. Độ polyme hóa tăng lên tạo mạng lưới không gian 3 chiều, từ đó làm cho polymer có tính bền nhiệt hơn.



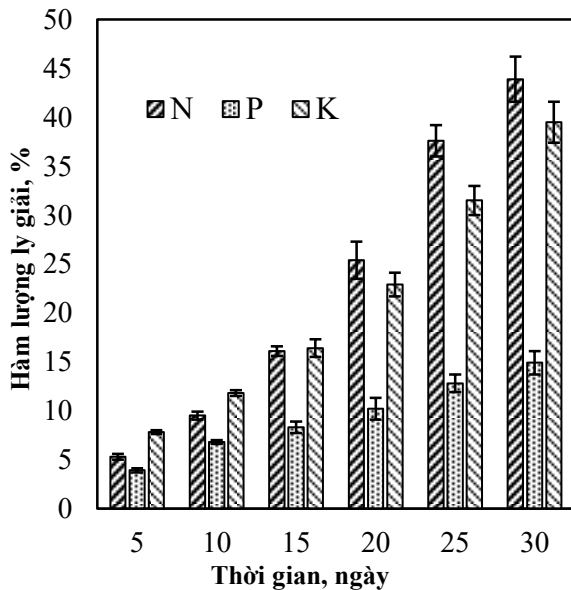
Hình 5. Phổ hồng ngoại của CMC và gel chứa NPK



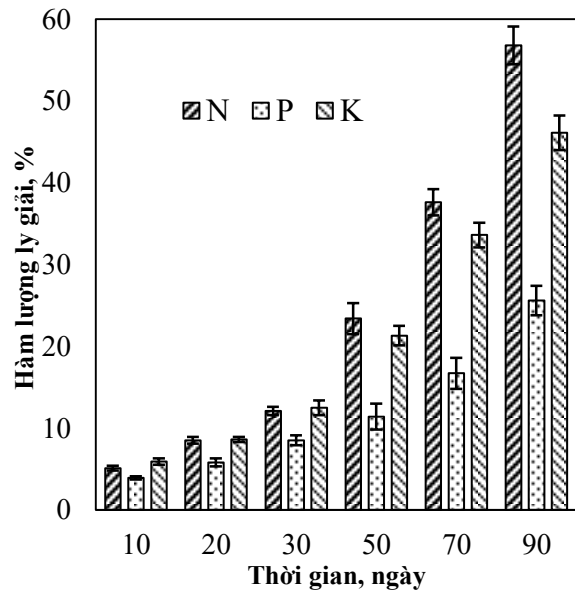
Hình 6. Giản đồ phân tích nhiệt vi sai DSC của CMC và gel chứa NPK

3.3. Tốc độ giải phóng NPK từ hydrogel chứa NPK

Khả năng ly giải NPK (14:13:13) ứng với lượng N là 14 %, P₂O₅ là 13 % và K₂O là 13 % của hydrogel trong môi trường nước và môi trường đất ở nhiệt độ phòng 25 °C được trình bày trong hình 7 và hình 8.



Hình 7. Mức độ ly giải dinh dưỡng trong nước theo thời gian



Hình 8. Mức độ ly giải dinh dưỡng trong đất theo thời gian

Các kết quả khảo sát cho thấy lượng dinh dưỡng ly giải tăng theo thời gian. Cụ thể, sau 30 ngày lượng NPK ly giải trong nước có hàm lượng lần lượt là 43,9; 14,9 và 39,5 % và mức độ

ly giải NPK trong đất sau 30 ngày lần lượt là 12,1; 8,5 và 12,5 %. Có thể nhận thấy rằng mức độ ly giải dinh dưỡng của photpho chậm hơn so với nitơ và kali. Điều này có thể giải thích rằng có sự tương tác tĩnh điện giữa nhóm phosphat và nhóm caboxyl của CMC làm cho tốc độ ly giải ra ngoài môi trường của nhóm phosphat chậm hơn [9].

4. Kết luận

- Chế tạo thành công sản phẩm hydrogel chứa NPK bằng kỹ thuật ghép bức xạ ứng dụng trong nông nghiệp. Liều xạ 15 kGy cho mức độ hình thành gel cao và độ trương đạt 102 (g/g). Sự hình thành hạt gel chứa NPK bằng kỹ thuật copolymer hóa ghép bức xạ đã được khẳng định bằng phổ hồng ngoại biến đổi Fourier và phân tích nhiệt lượng quét vi sai.

- Đã đánh giá được mức độ giải phóng NPK từ hydrogel trong môi trường nước và đất. Ở nhiệt độ 25°C, tốc độ giải phóng các chất dinh dưỡng đa lượng này sau 30 ngày ngâm trong nước lần lượt: N là 43,9 %; P là 14,9 % và K là 39,5 %. Trong khi, tốc độ giải phóng chúng trong đất có độ ẩm 60 % lần lượt: N là 12,1 %; P là 8,5 % và K là 12,5 %.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] <http://www.moit.gov.vn>

[2] <https://www.mard.gov.vn>

[3] FAO “Fertilizer. FAO Statistical Databases & Data-sets. Food and Agricultural Organization”. 2012. <http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx>

[4] Qiao D., Liu H., Yu L., Bao X., Simon GP., Petinakis E., Chen L. “Preparation and characterization of slow-release fertilizer encapsulated by starch-based superabsorbent polymer”, *Carbohydrate Polymer*, 147, 146-154, 2016.

[5] T. Jamnongkan, S. Kaewpirom “Controlled-release fertilizer based on chitosan hydrogel: phosphorus release kinetics”, *Sci. J. UBU*, 1 (1) 43-50, 2010.

[6] Lik Anah; Nuri Astrini; Agus Haryono “The effect of temperature on the grafting of acrylic acid onto carboxymethyl cellulose”, *Special Issue: Innovation in Polymer Science and Technology 2013 (IPST2013)*, 353 (1), 178-184, 2015.

[7] Sultana, S. et al. “Preparation of carboxymethyl cellulose/acrylamide copolymer hydrogel using gamma radiation and investigation of its swelling behavior”, *J. Bangladesh Chem. Soc.*, 25(2), 132–138, 2012.

[8] N.C. Dafader, H.Z. Sonia and S.M.N. Alam “Synthesis of a superwater absorbent and studies of its properties”, *Nuclear Science And Applications*, 23 (1&2), 15-19, 2014

[9] Ahmed M. Elbarbary; Mohamed Mohamady “Controlled release fertilizers using superabsorbent hydrogel prepared by gamma radiation”. *Radiochimica Acta*, 105(10), 865-876, 2017.

CHARACTERISATIONS OF CONTROLLED-RELEASE FERTILIZERS HYDROGEL BASE ON CARBOXYMETHYL CELLULOSE- GRAFT- ACRYLIC ACID BY GAMMA IRRADIATION TECHNIQUE

NGUYEN TRONG HOANH PHONG, NGUYEN DUY HANG, NGUYEN TAN MAN, NGUYEN MINH HIEP, LE HUU TU, LE XUAN CUONG, LE VAN TOAN, TRAN THI TAM, PHAM BAO NGOC, VU NGOC BICH DAO.

*Radiation Technology Center, Nuclear Research Institute.01 Nguyen Tu Luc - Da Lat
Email: sharahio@yahoo.com*

Abstract

Controlled-release fertilizers hydrogel was synthesized by radiation grafting of acrylid acid onto sodium cacoxyethyl cellulose using gamma irradiation. Effect of radiation dose, dose rate and AA:CMC content used on formation of hydrogel has been studied. Results showed that, the gel content increased and swelling degree decreased when radiation dose increased. The gel content of hydrogel with AA:CMC ratio of 10:1 (w/w) reached 97.8 % at 15 kGy with dose rate of 1.82 kGy.h⁻¹. The structural characteristics of hydrogel were determined by Fourier Transform Infrared (FTIR) spectrometer and Differential Scanning Calorimeter (DSC). The swelling rate, slow release NPK in water, soil and water retention properties of hydrogel were also investigated. The results showed that the product had high initial swelling rate and had a good slow release property but also excellent water retention ability, which could effectively improve the utilization of fertilizer and water resource at the same time.

Key words: *Hydrogel; grafting, irradiation, controlled-release.*