

Nghiên cứu chế tạo vật liệu hydrogel bằng phương pháp chiếu xạ ứng dụng xử lý chất thải trong chăn nuôi

Lê Quang Luân*

Trung tâm Công nghệ Sinh học Tp Hồ Chí Minh

Ngày nhận bài 10/12/2015, ngày chuyển phản biện 14/12/2015, ngày nhận phản biện 29/2/2016, ngày chấp nhận đăng 4/3/2016

Vật liệu hydrogel siêu hấp thụ nước đã được nghiên cứu chế tạo bằng phương pháp ghép mạch bức xạ từ hỗn hợp các polymer: tinh bột, CMC và alginate với acid acrylic (AAc) theo tỷ lệ 10% polymer và 20% AAc trong nước (w/v). Vật liệu hydrogel chế tạo từ tinh bột/AAc bằng phương pháp chiếu xạ tại liều xạ 4 kGy với hàm lượng gel ~65,4% và độ trương nước ~234 lần là loại vật liệu phù hợp cho hấp thụ chất lỏng từ phân gia súc. Bổ sung hydrogel chế tạo được vào phân bò có xử lý nấm *Tricoderma* đã làm gia tăng ~5% hiệu quả phân hủy cellulose sau 45 ngày ủ. Phương thức bổ sung có hiệu quả nhất được xác định là trộn hydrogel với tỷ lệ 1% (w/w) vào khối phân. Sản phẩm phân hữu cơ sau khi lên men từ phân bò có bổ sung hydrogel đã có tác dụng tăng trưởng tốt khi bón cho cây rau cải thảo (*Brassica Pe-tsai Bailey L.*).

Từ khóa: acid acrylic, chiếu xạ, hydrogel, phân hữu cơ, tinh bột sắn.

Chỉ số phân loại 2.7

Study on preparation of hydrogel by radiation processing for applying in treatment of livestock waste

Summary

The super water-adsorption hydrogels were prepared by radiation grafting of the polymer mixture of starch, CMC and alginate with acrylic acid (AAc) in ratio of 10% polymer and 20% AAc in water (w/v). The hydrogel with a gel fraction of ~65.4% and a water swelling degree of ~234 (g H₂O/g gel) prepared by radiation grafting of AAc onto starch at 4 kGy was suitable for adsorption of liquid part in cattle waste. The supplementation of the above hydrogel into the cow manure treated with *Tricoderma* increased the degradation yield of cellulose by ~5% after 45 days incubation. The optimum condition for supplementation of the hydrogel was determined by mixing 1% dried hydrogel with cattle waste. The fermented product using the hydrogel showed a better effect on the growth and development of the tested Chinese cabbage (*Brassica Pe-tsai Bailey L.*).

Keywords: acrylic acid, cassava starch, hydrogel, organic fertilizer, radiation.

Classification number 2.7

Đặt vấn đề

Là một nước nông nghiệp, chăn nuôi đóng vai trò quan trọng trong nền kinh tế nước ta. Bên cạnh những lợi nhuận mà ngành chăn nuôi mang lại thì vấn đề xử lý chất thải chăn nuôi, đặc biệt là chất thải lỏng đang là mối quan tâm lớn hiện nay. Mặt khác, vấn đề phát triển chăn nuôi gia súc bền vững nhằm gia tăng lợi ích kinh tế cho người nông dân và bảo vệ môi trường sống cũng đang được quan tâm. Hiện nay, việc xử lý loại chất thải này chủ yếu theo các phương pháp truyền thống và hầu như chưa có phương án nào xử lý một cách triệt để nhằm tận dụng hết nguồn dinh dưỡng dạng lỏng vốn rất dễ thất thoát và gây ô nhiễm môi trường nghiêm trọng [1]. Mặt khác, vật liệu hydrogel được biết đến như là một chất siêu hấp thụ nước được chế tạo một cách đơn giản bằng kỹ thuật bức xạ từ nhiều loại polymer và các monomer có nhóm chức khác nhau [2-7]. Cho đến nay, vật liệu này đã được nghiên cứu và ứng dụng cho nhiều mục đích khác nhau như: cố định vi sinh vật, dinh dưỡng và hoạt chất sinh học, làm màng chữa bỏng, giữ ẩm trong nông nghiệp... [6-7]. Tuy nhiên, hiện nay vẫn chưa có công trình nào ứng dụng hydrogel cho mục đích xử lý chất thải trong chăn nuôi. Chính vì vậy, mục tiêu của nghiên cứu này là ứng dụng hydrogel có khả năng hấp thụ nước cao nhằm điều hòa độ ẩm và gia tăng hiệu suất phân hủy cellulose trong chất

*Email: lequangluan@gmail.com

thải chăn nuôi, đồng thời giảm thiểu quá trình thất thoát chất thải lỏng vốn là tác nhân gây ô nhiễm môi trường.

Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

Vật liệu

Vật liệu sử dụng để chế tạo hydrogel là alginate, carboxymethyl cellulose (CMC) (Daicel Co., Nhật Bản); acid acrylic (AAc) (Merck, Đức); tinh bột sắn (sản xuất tại Việt Nam); dung dịch nấm *Tricoderma* và phân bón tươi có độ ẩm ban đầu ~ 85% do Bộ môn Công nghệ sinh học, Trường Đại học Nông lâm Tp Hồ Chí Minh cung cấp. Hạt giống cải thảo có tên khoa học là *Brassica Pe-tsai Bailey L.* do Công ty Trang Nông cung cấp. Đất sạch Tribat do Công ty TNHH Công nghệ sinh học Sài Gòn Xanh cung cấp.

Chuẩn bị mẫu và chiếu xạ để chế tạo các mẫu hydrogel

Bột alginate và CMC được ngâm trương hoàn toàn trong nước cất qua đêm, tinh bột được hồ hóa bằng dung dịch KOH. Phôi trộn hỗn hợp bột đã chuẩn bị với dung dịch AAc để đạt nồng độ cuối cùng là 10% polymer (w/v), 20% AAc (w/v) trong nước. Hỗn hợp trên được cho vào túi polyethylene rồi tiến hành chiếu xạ trên nguồn gamma Co-60 tại Trung tâm Nghiên cứu và Triển khai Công nghệ Bức xạ ở khoảng liều 4-25 kGy. Sấy khô mẫu ở nhiệt độ 50°C để thu nhận hydrogel khô.

Xác định các đặc trưng của hydrogel chế tạo được

Lấy một lượng mẫu hydrogel khô (M_0) ngâm trương hoàn toàn trong nước cất, cân xác định khối lượng trương (M_1). Sau đó lọc qua lưới thép không gỉ có kích thước 100 mesh nhằm loại nước tự do và phân gel tan, sấy khô, xác định khối lượng phần gel không tan (M_2). Hàm lượng gel và độ trương nước bão hòa được xác định theo các công thức sau:

$$\text{Hàm lượng gel (\%)} = \frac{M_2}{M_0} \times 100\%$$

$$\text{Độ trương} \left(\frac{\text{g H}_2\text{O}}{\text{g gel}} \right) = \frac{(M_1 - M_0)}{M_0}$$

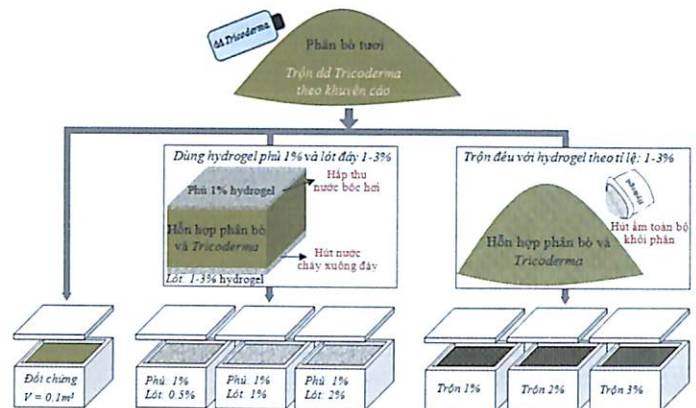
Khảo sát hiệu suất phân hủy cellulose trong phân

Hỗn hợp phân bón lên men sử dụng nấm *Tricoderma* được bổ sung hydrogel bằng cách phủ 1% (w/w) trên bề mặt, lót 1-3% (w/w) dưới đáy thùng và trộn đều 1-3% vào khối phân (hình 1). Hiệu suất phân hủy cellulose được xác định sau 15, 30 và 45 ngày ủ theo nguyên tắc

hòa tan bằng acid và kiềm [8]. Tỷ lệ cellulose bị phân hủy được tính theo công thức sau:

$$H\% = \frac{m_0 \times a - m}{m_0 \times a} \times 100\%$$

Trong đó: H là tỷ lệ cellulose bị phân hủy, m là khối lượng cellulose còn lại, m_0 là khối lượng mẫu ban đầu, a là tỷ lệ chất khô.



Hình 1: mô hình thí nghiệm khảo sát hiệu suất xử lý phân sử dụng hydrogel

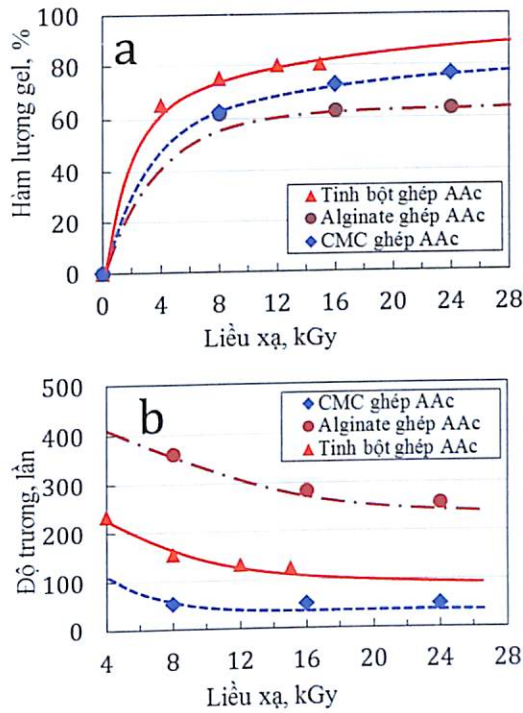
Khảo sát hiệu ứng của phân đã xử lý lên sự sinh trưởng và phát triển của cây rau

Cây cải thảo 4 ngày tuổi được trồng trong chậu sử dụng giá thể xơ dừa trộn 50% phân lên men. Đối chứng là cây rau trồng trong đất sạch Tribat. Các chỉ tiêu về chiều cao cây, chiều dài rễ, sinh khối tươi và hàm lượng chất khô của cây rau thí nghiệm được xác định sau 14 ngày trồng.

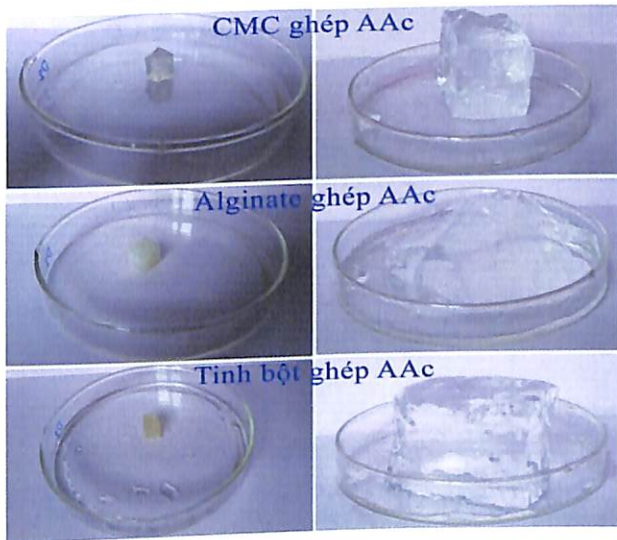
Kết quả và thảo luận

Chế tạo và xác định các đặc trưng của hydrogel chế tạo được

Nhiều nghiên cứu trước đây về quá trình ghép AAc lên tinh bột đã chỉ ra rằng, hàm lượng ghép giữa tinh bột và AAc phụ thuộc và tỷ lệ phối trộn và đạt giá trị tối ưu ở tỷ lệ tinh bột/AAc là 1/2 (w/v) [2-4]. Bên cạnh đó, các nghiên cứu khác cũng chỉ ra rằng, đối với quá trình ghép mạch bức xạ thì trong khoảng liều 5-10 kGy, hàm lượng ghép của mẫu tăng mạnh, sau đó gần như không đổi ở các liều xạ cao hơn [3, 5-7]. Chính vì vậy, tỷ lệ tinh bột/AAc là 1/2 (w/v) và liều xạ là 4-16 kGy được lựa chọn để chế tạo hydrogel trong nghiên cứu này. Bên cạnh đó, CMC và alginate cũng được phối trộn với tỷ lệ như đối với tinh bột và được chiếu xạ ở dải liều 8-25 kGy. Kết quả về hàm lượng gel và độ trương của các loại hydrogel chế tạo ở các liều xạ khác nhau được trình bày ở hình 2.



Hình 2: hàm lượng gel (a) và độ trương (b) của các hydrogel ghép mạch bức xạ ở các liều xạ khác nhau



Hình 3: các mẫu hydrogel trước (bên trái) và sau khi trương nước (bên phải)

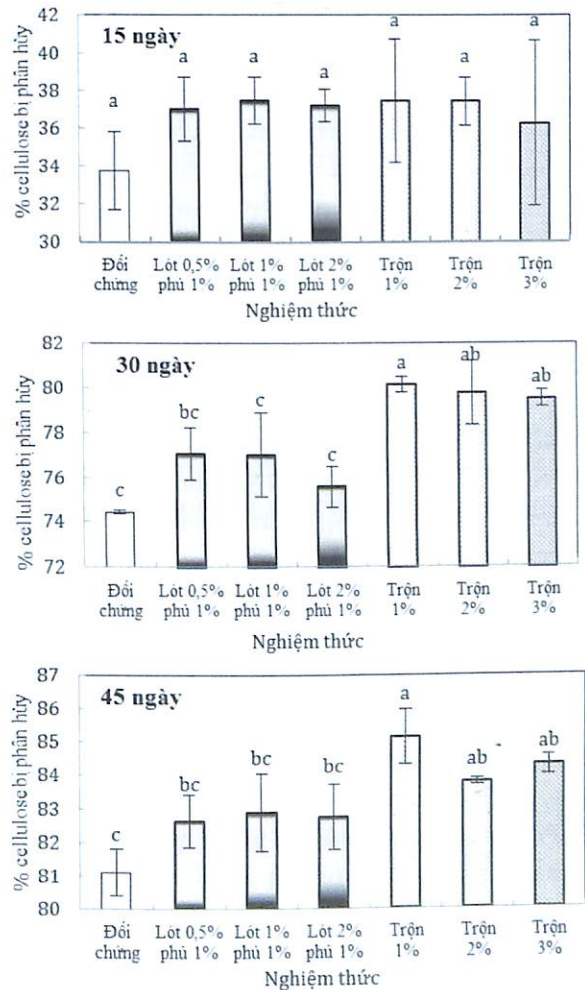
Kết quả về hàm lượng gel trên hình 2a đối với 3 loại hydrogel đã chế tạo được cho thấy, hàm lượng gel của mẫu tăng mạnh ở liều thấp dưới 8 kGy và tăng nhẹ ở khoảng liều cao hơn. Điều này được giải thích là do sự cản trở khả năng khuếch tán của các phân tử AAC lên mạch chính bởi phản ứng đặc dần, đồng thời xảy ra phản ứng khâu mạch giữa các đoạn AAC hình thành các polyAAC có trọng lượng phân tử lớn khi chiếu xạ ở liều cao. Hàm lượng gel của mẫu hydrogel chế tạo từ tinh bột ở dải liều 4-16 kGy tăng từ 64,4-80,6% và cao hơn hẳn so với các mẫu hydrogel chế tạo ở dải liều 8-25 kGy từ CMC (62,1-76,5%) và alginate (61,8-

63,5%).

Cũng từ kết quả ở hình 2b và hình 3 cho thấy, độ trương của hydrogel chế tạo từ CMC là thấp nhất, trong khi đó độ trương của hydrogel chế tạo từ alginate là cao nhất. Hydrogel chế tạo từ CMC ghép AAC có độ trương từ 48 đến 52 lần, có đặc tính chắc và giòn, trong khi đó hydrogel chế tạo từ alginate lại có độ trương cao nhưng không có được kết cấu tốt, mềm và nhão. Hydrogel từ tinh bột ghép AAC ở liều xạ 4 kGy có độ trương cao (234 lần) và có khả năng giữ nước tốt, là loại vật liệu phù hợp cho mục đích điều hòa độ ẩm của phân bón trong quá trình lên men bằng *Tricoderma*.

Hiệu suất phân hủy cellulose trong phân sử dụng hydrogel

Kết quả về hiệu suất phân hủy cellulose sau 15, 30 và 45 ngày được trình bày ở hình 4 cho thấy hydrogel đã hỗ trợ tốt cho quá trình lên men phân bón và được thể hiện qua việc gia tăng hiệu quả phân hủy cellulose, đặc biệt là ở nhóm thí nghiệm trộn đều hydrogel vào phân.



Hình 4: hiệu suất phân hủy cellulose trong phân có bổ sung hydrogel sau 15, 30 và 45 ngày. Các ký tự chữ cái khác nhau thể hiện sự khác biệt có ý nghĩa về mặt thống kê ($P < 0,05$)

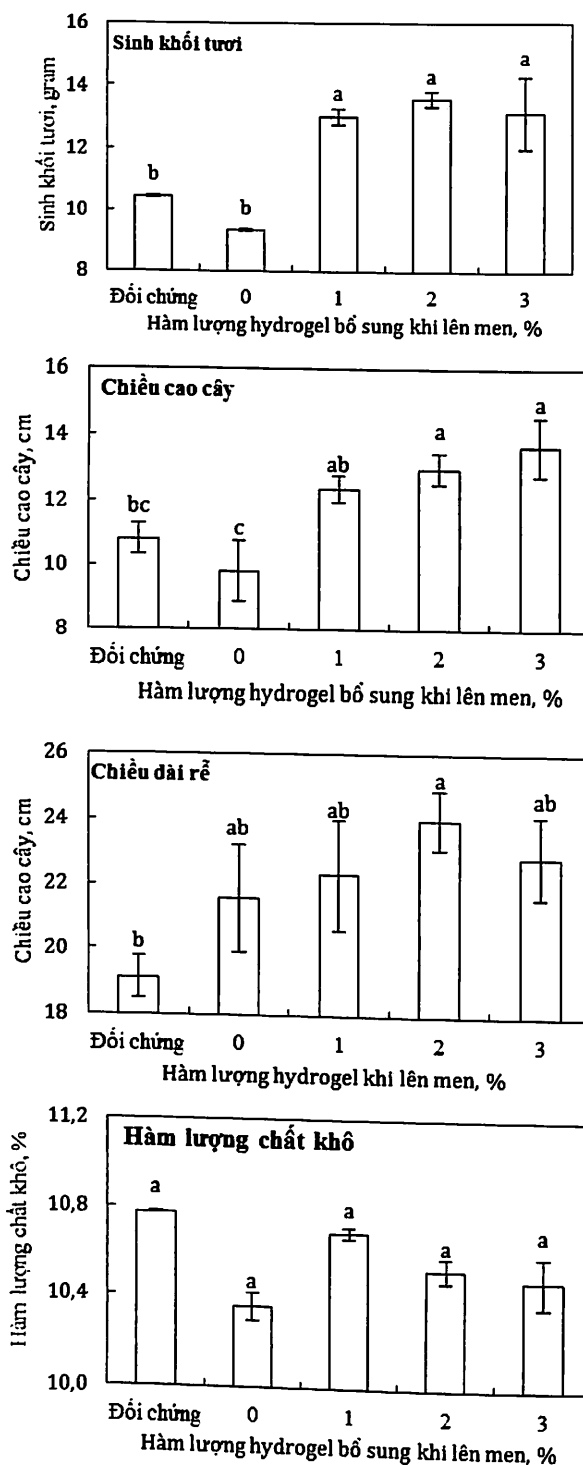
Sau 15 ngày lên men, hàm lượng cellulose bị phân hủy ở các nghiệm thức thí nghiệm là 36,4-37,5% và đều cao hơn đối chứng không bổ sung hydrogel (33,7%), tuy nhiên chưa có ý nghĩa thống kê do thời gian lên men ngắn.

Sau 30 ngày ủ, hàm lượng cellulose bị phân hủy ở các lô bổ sung hydrogel theo phương pháp lót và phủ là 75,5-77%, trong khi đó ở các lô bổ sung hydrogel theo phương pháp trộn đều là 79,5-80,1% và nghiệm thức đối chứng là 74,4%. Kết quả khác biệt có ý nghĩa thống kê nhận được là ở nhóm các nghiệm thức trộn hydrogel vào khối phân.

Sau 45 ngày lên men, lượng cellulose trong phân đã được phân hủy gần như hoàn toàn và đạt hơn 81% ở nghiệm thức đối chứng không sử dụng hydrogel. Hiệu suất phân hủy của các nghiệm thức ở nhóm lót và phủ cao hơn đối chứng ~2%, trong khi đó kết quả của các nghiệm thức thuộc nhóm trộn cao hơn đối chứng ~4-5%. Điều này được giải thích là việc trộn đều hydrogel vào khối phân có tác dụng điều hòa độ ẩm của toàn bộ khối cơ chất, giúp cho hoạt động lên men của *Tricoderma* đạt hiệu quả cao hơn. Như vậy, các nghiệm thức xử lý cho hiệu quả cao nhất đã xác định được ở nghiệm thức trộn đều hydrogel với khối phân. Sản phẩm của các nghiệm thức này sau 45 ngày lên men được sử dụng cho nghiên cứu tiếp theo.

Hiệu ứng của phân đã xử lý lên sự sinh trưởng và phát triển của cây rau

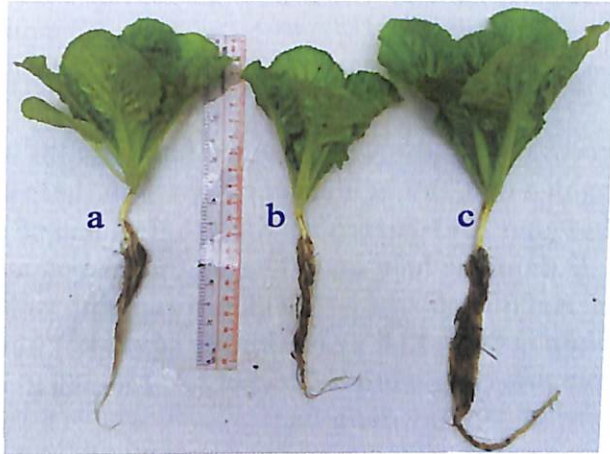
Các sản phẩm phân sau khi ủ 45 ngày có bổ sung hydrogel được sử dụng bằng cách phối trộn cùng với giá thể xơ dừa để trồng rau cải thảo và đối chứng là đất sạch Tribat. Sau 14 ngày trồng và theo dõi, các chỉ tiêu về chiều cao cây, chiều dài rễ, sinh khối tươi và hàm lượng chất khô của cây rau được trình bày trên hình 5. Kết quả nhận được từ hình 5 cho thấy, việc sử dụng phân ủ lên men bổ sung 1-3% hydrogel đã làm gia tăng 28-33% sinh khối tươi, 15-26% chiều cao cây và 16-26% chiều dài rễ so với nghiệm thức đối chứng sử dụng đất sạch Tribat, trong khi đó hàm lượng chất khô của cây rau cải thảo ở các lô thí nghiệm là hầu như không khác biệt. Cũng từ kết quả ở hình 5 cho thấy, các chỉ tiêu về sinh khối, chiều cao cây và chiều dài rễ ở các nghiệm thức trồng bổ sung phân có sử dụng hydrogel trong quá trình ủ đã có khác biệt có ý nghĩa thống kê so với nghiệm thức sử dụng phân không bổ sung hydrogel trong quá trình ủ.



Hình 5: sự sinh trưởng và phát triển của cây cải thảo trong điều kiện bổ sung phân ủ được xử lý bằng phương pháp trộn với hydrogel. Các ký tự chữ cái khác nhau thể hiện sự khác biệt có ý nghĩa về mặt thống kê ($P < 0,05$)

Ngoài ra, quan sát trên hình 6 có thể thấy cây rau cải thảo trồng trong giá thể sử dụng phân có sử dụng hydrogel trong quá trình ủ có bộ rễ khỏe mạnh, cây to khỏe hơn so với cây trồng trong giá thể xơ dừa có trộn phân không sử dụng hydrogel trong quá trình ủ và cây đối chứng trồng trên đất sạch Tribat. Điều này được giải thích là do phân có bổ sung hydrogel đã hấp thu

các chất dinh dưỡng hữu cơ dạng lỏng trong quá trình ủ phân, chính vì vậy khi bón cho cây trồng có tác dụng điều hòa độ ẩm trong cơ chất giúp cho bộ rễ phát triển tốt, dẫn đến quá trình sinh trưởng và phát triển của cây tốt hơn.



Hình 6: cây cải thảo sau 14 ngày trồng trên đất sạch (a), xơ dừa trộn với phân lên men không sử dụng hydrogel (b) và sử dụng hydrogel (c)

Kết quả nhận được cho thấy, việc bổ sung hydrogel trong quá trình xử lý phân không chỉ có tác dụng gia tăng hiệu suất phân hủy mà sản phẩm phân thu được còn có tác dụng tốt đối với sự sinh trưởng và phát triển của cây trồng, cụ thể ở đây là cây cải thảo. Như vậy, hàm lượng hydrogel sử dụng hiệu quả cho mục đích xử lý lên men tốt chất thải trong quá trình chăn nuôi và tiết kiệm chi phí được xác định là 1% hydrogel và phương thức bổ sung là trộn đều vào khối phân khi xử lý.

Kết luận

Đã chế tạo thành công vật liệu hydrogel có hàm lượng gel là 65,4% và độ trương nước là 234 lần bằng phương pháp ghép mạch bức xạ từ tinh bột/AAC (tỷ lệ là 1/2, w/v) ở liều xạ 4 kGy. Sử dụng 1% hydrogel biến

tính ghép bức xạ trộn đều vào khối phân đã có tác dụng gia tăng ~5% hiệu suất phân hủy cellulose trong phân. Sản phẩm phân hữu cơ lên men sử dụng hydrogel có tác dụng kích thích tăng trưởng khi bón cho cây trồng. Hydrogel chế tạo được có triển vọng cho mục đích ứng dụng trong xử lý chất thải của ngành chăn nuôi để sản xuất phân bón hữu cơ đa năng chất lượng cao.

Tài liệu tham khảo

- [1] N.T.H. Lý (2005), "Một số vấn đề liên quan đến việc xử lý nước thải chăn nuôi, lò mổ", *Tạp chí Khoa học nông nghiệp*, số 5, tr.67-73.
- [2] Đ. Bình, P.T.T. Hồng, T.K. Ân (2006), *Sản xuất thử nghiệm gel hấp thụ nước*, Tuyển tập báo cáo Hội nghị khoa học và công nghệ hạt nhân toàn quốc lần thứ VI, Nxb Khoa học và Kỹ thuật, tr.284-288.
- [3] P. Liu, P. Zhai, J. Li, J. Peng, J. Wu (2002), "Radiation preparation and swelling behavior of sodium carboxymethyl cellulose hydrogels", *Radiat. Phys. Chem.*, Vol.63, pp.525-528.
- [4] A.K. Bajpai, A. Giri (2003), "Water sorption behaviour of highly swelling (carboxy methylcellulose-g-polyacrylamide) hydrogels and release of potassium nitrate as agrochemical", *Carbohydr. Polym.*, Vol.53, pp.271-279.
- [5] L. Hải, N.T. Mân, L.H. Tư, T.T. Hồng, T.T. Tâm, P.T.L. Hà, T.T. Thủy, N.T.L. Lan, N.D. Hạng, P.T. Sâm, Đ.M. Phương (2006), *Ứng dụng kỹ thuật biến tính bức xạ để tổng hợp polyme giữ nước phục vụ nông nghiệp*, Tuyển tập báo cáo Hội nghị khoa học và công nghệ hạt nhân toàn quốc lần thứ VI, Nxb Khoa học và Kỹ thuật, tr. 258-262.
- [6] N.Q. Hiến, V.T. Thiện, L. Hải, L.Q. Luân (1996), "Chế tạo vật liệu hydrogel bằng bức xạ, phần III - hydrogel trên cơ sở hydroxyethyl methacrylate (HEA), methylmethacrylate (MMA) và polyvinyl pyrrolidone (PVP)", *Tạp chí Hoá học*, 34, tr.19-22.
- [7] T.T. Thủy, L.Q. Luân, L. Hải, P.T.L. Hà, N. Nagasawa, T. Yagi, M. Tamada, F. Yosshi (2006), *Thăm dò khả năng tạo gel alginate-Carboxymethylcellulose bằng kỹ thuật chiếu xạ để ứng dụng trong trồng trọt*, Tuyển tập báo cáo Hội nghị khoa học và công nghệ hạt nhân toàn quốc lần thứ VI, Nxb Khoa học và Kỹ thuật, tr.269-273.
- [8] Nguyễn Văn Mùi, *Thực hành hóa sinh học*, Nxb Khoa học và Kỹ thuật.