

ห้องสมุดงานวิจัย สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา



E41047



**THE SYNTHESIS OF CONTROLLED RELEASE COMPLEX BETWEEN  
NEMATOCIDE AND FERTILIZER**

**MR. LERTCHYUT NIYOMTHAMKU**

**A SPECIAL RESEARCH PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT  
OF THE REQUIREMENTS FOR  
THE DEGREE OF MASTER OF ENGINEERING (CHEMICAL ENGINEERING )  
FACULTY OF ENGINEERING**

**KING MONKUT'S UNIVERSITY OF TECHNOLOGY THONBURI**

**2010**

600255497

# The Synthesis of Controlled Release Complex Between Nematocide and Fertilizer

ห้องสมุดงานวิจัย สำนักงานคณะกรรมการการวิจัยแห่งชาติ



E41047

Mr. Lertchyt Niyomthamkij B.Eng. (Chemical Engineering)

A Special Research Project Submitted in Partial Fulfillment  
of the Requirements for  
the Degree of Master of Engineering (Chemical Engineering)  
Faculty of Engineering  
King Mongkut's University of Technology Thonburi  
2010



Special Research Project Committee

(Asst. Prof. Panchan Sricharoon , Ph.D.)

Chairman of Special  
Research Project Committee

(Asst. Prof. Amornmart Chantrasa, Ph.D.)

Member and Special  
Research Project Advisor

(Asst. Prof. Kandis Sudsakorn, Ph.D.)

Member

Special Research Project Title	The Synthesis of Controlled Release Complex Between Nematocide and Fertilizer
Special Research Project Credits	6
Candidate	Mr. Lertchuyot Niyomthamkij
Special Research Project Advisors	Asst. Prof. Dr. Amornmart Chantrasa
Program	Master of Engineering
Field of Study	Chemical Engineering
Department	Chemical Engineering
Faculty	Engineering
B.E.	2553

### Abstract

**E 41047**

Agricultural mulch is a typical technology not only for the household users but also for the agricultural industries. Agricultural plastic mulch is efficient inorganic mulch that is widely used for many reasons such as weed controls and soil moisture regulation. One important problem from using plastic mulch is that the plastic itself is not a degradable material. Therefore, the biodegradable polymer is introduced as an agricultural plastic mulch to facilitate growers by decreasing the cost of plastic elimination. To enhance the functional performance of the material, furfural and urea are combined to act as nematocide and fertilizer, respectively. Moreover, the synthesis of the complex of furfural-urea can reduce the release rate of nitrogen in urea because of higher number of bondings in the complex.

This research can be classified into 2 parts. The first part focused on the synthesis of furfural and urea. The different synthesis methods were conducted in an aqueous phase to obtain the product which is difurfurilidetriurea or DFTU. Several variables were considered such as reaction time, drying process, and the concentration of catalyst. The samples from different synthesis procedures were then characterized by NMR spectroscopy which can determine the chemical molecular structure of the unknown compounds. After the effect of all variables were studied, the suitable condition to synthesize the complex was conducted as i) to use vacuum dryer as a drying method, ii) Mixing time of urea and furfural and mixing time after adding HCl acids are 15 minutes and 2 hours, respectively, iii) at least 500 ml of water to wash the product. The thermal stability of the DFTU product showed that it would be stable until 140°C before decomposition occurred. The second part of this research studied the furfural-urea complex imbedded with poly(butylenes succinate-co-butylene adipate) or PBSA biodegradable polymer. Two different techniques used to produce the polymer film were extrusion and solvent casting. The extruded film provides uneven thickness and non-uniform distribution of furfural-urea complex particle on the polymer film. However, the FT-IR spectra of extruded film compared to the solvent casting film was not significantly different. After that the polymer film was tested for the release rate in water solution. The release rate of the complex material was obtained by measuring only the release of furfural since urea cannot be detected in the range of UV-vis spectrometer. The results revealed that the release rate of furfural in furfural-urea complex imbedded with the polymer was slower and also the amount of furfural released was less than the furfural-urea complex without polymer imbedding.

Keywords: Agricultural Plastic Mulch/ Biodegradable Polymer/ Combination of Nematocide and Fertilize/ Controlled release

หัวข้อโครงการศึกษาวิจัย	การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของยาฆ่าแมลงกับ ปุ๋ยที่สามารถควบคุมการปล่อยสาร
หน่วยกิต	6
ผู้เขียน	นายเลิศชยุวัฒน์ นิยมธรรมกิจ
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ.ดร.อมรมาศ จันทรสา
หลักสูตร	วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
ภาควิชา	วิศวกรรมเคมี
คณะ	วิศวกรรมศาสตร์
พ.ศ.	2553

บทคัดย่อ

**E 41047**

วัสดุคลุมดินในเป็นเทคโนโลยีที่ใช้กันอย่างแพร่หลายมานานในภาคเกษตรกรรม ไม่ว่าจะเป็นใน  
ระดับอุตสาหกรรมหรือว่าภาคครัวเรือน พลาสติกคลุมดินเป็นอนินทรีย์สารชนิดหนึ่งที่เกิดจากโพลิ  
เมอร์ซึ่งใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ ได้แก่การควบคุมวัชพืชและการรักษาระดับความชื้นในดิน ปัญหาที่  
พบในการใช้งานของพลาสติกคลุมดินนั้นคือการที่พลาสติกไม่สามารถย่อยสลายได้เอง ดังนั้น  
พลาสติกชีวภาพที่เกิดจากโพลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้เองจึงถูกนำมาใช้เพื่อช่วยลดค่าใช้จ่ายใน  
การกำจัดพลาสติกให้แก่ผู้เพาะปลูก เพื่อเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพให้แก่พลาสติกคลุมดิน จึงได้มีการ  
นำเอาคุณสมบัติของยูเรียซึ่งทำหน้าที่เป็นปุ๋ยและและเฟอฟอร์อลซึ่งทำหน้าที่เป็นยากำจัดแมลงมา  
รวมเข้ากับพลาสติกคลุมดินที่สามารถย่อยสลายเองได้ นอกจากจะสามารถเพิ่มคุณสมบัติของพลาสติก  
คลุมดินแล้ว การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของยูเรียและเฟอฟอร์อลยังสามารถช่วยลดอัตราการ  
ระเหยของไนโตรเจนในยูเรียได้เพราะว่าจำนวนพันธะของไนโตรเจนในสารประกอบเชิงซ้อนที่  
สังเคราะห์ได้มีมากขึ้น

ในการศึกษาวิจัยนี้ได้แบ่งการศึกษาออกเป็นสองส่วน ส่วนแรกได้พิจารณาวิธีการสังเคราะห์  
สารประกอบเชิงซ้อนระหว่างยูเรียและเฟอฟอร์อล โดยสังเคราะห์ด้วยวิธีเอกพันธุ์ ซึ่งได้มีการศึกษา  
ค่าตัวแปรต่างๆ อันได้แก่เวลาในการทำปฏิกิริยา ปริมาณของตัวเร่งที่ใช้ เป็นต้น เพื่อให้ได้  
สารประกอบเชิงซ้อนของยูเรียและเฟอฟอร์อลที่ต้องการคือ ไคเฟอพอลิเดนไตรยูเรีย ที่มีคุณสมบัติ  
ตามต้องการ โดยพิจารณาจากการวิเคราะห์ การศึกษาการเกิดอันตรกิริยาระหว่างสสารกับรังสี  
แม่เหล็กไฟฟ้า ที่ใช้ในการวิเคราะห์ลักษณะ โครงสร้างโมเลกุล นอกจากนั้นแล้วคุณสมบัติทางด้าน  
ความร้อนแสดงให้เห็นว่าสารประกอบเชิงซ้อนเสถียรที่อุณหภูมิต่ำกว่า 140°C เท่านั้น การศึกษาใน

**E41047**

ส่วนที่สองได้นำเอาสารประกอบของยูเรียและเฟอฟอร์ลมาฝังลงไปในโพลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายเองได้ โดยงานวิจัยนี้ได้ใช้เอาโพลิเมอร์ พอลิบิวทีลีนซึกซิเนท โคบิวทีลีนอะดิเปต และได้พิจารณาวิธีการผลิตโพลิเมอร์ฟิล์มที่มีส่วนผสมของยูเรียและเฟอฟอร์ลทั้งหมด 2 วิธี ได้แก่ การอัดรีดและการหล่อด้วยตัวทำละลาย โดยใช้คลอโรฟอร์มเป็นตัวทำละลาย ซึ่งการผลิตโพลิเมอร์ฟิล์มด้วยการขึ้นรูปนั้นเกิดการกระจายตัวของความหนาของโพลิเมอร์ฟิล์มและอนุภาคไม่สม่ำเสมอเมื่อเทียบกับวิธีการหล่อ จากนั้นได้มีการศึกษาการระเหยของสารประกอบยูเรียและเฟอฟอร์ลในน้ำ โดยจากการศึกษาได้วัดอัตราการระเหยของเฟอฟอร์ลเท่านั้น เพราะยูเรียไม่สามารถตรวจสอบได้ด้วย UV-vis spectrometer ซึ่งผลปรากฏว่าอัตราการระเหยของเฟอฟอร์ลในสารประกอบของยูเรียและเฟอฟอร์ลที่ฝังอยู่ในโพลิเมอร์นั้นช้ากว่าการระเหยของเฟอฟอร์ลในสารประกอบที่ไม่มีโพลิเมอร์อยู่ อีกทั้งปริมาณที่เฟอฟอร์ลที่ระเหยออกมาจากสารประกอบที่ไม่ได้รวมกับโพลิเมอร์นั้นมีปริมาณที่มากกว่าด้วย

คำสำคัญ: วัสดุคลุมดิน/ โพลิเมอร์ที่ย่อยสลายเองได้/ เฟอฟอร์ล/ ยูเรีย/ การควบคุมการปล่อยสาร

## ACKNOWLEDGEMENTS

First and foremost, I would like to express my appreciation to my oversea advisor of this research, Dr. Douglas E. Hurt for offering this interesting research topic and the valuable guidance throughout this project. Moreover, I would also like to thank Dr. David A. Bruce who is my co-advisor for any recommendation in materials synthesis. Thanks to Bill Coburn for his instructions on safety training during the laboratory work. In addition, I would like to take this opportunity to thank to my mentors, who are Mary Mitchell and Ha Nguyen, PhD. student in Dr. Douglas E. Hurt and Dr. David Bruce's group for any recommendations and instruction.

Besides, I would like to thank the Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Clemson University for providing me a good environment and facilities to complete this research. Also, I am grateful to the secretary of the department, Terri Mcallister and Joy Rodatz, for helping me in ordering the required equipment and also completing the necessary paperwork when I was conducting this research. Great appreciation goes to the contribution of Chemical Engineering Practice School (ChEPS). I also would like to thank the director of ChEPS - Dr. Hong Ming Ku for supporting and providing a great opportunities in the research abroad. Also, I would like to thank my advisor who is Asst.Prof.Amornmart Chantrasa for the guidance. Not forget to my committees for the valuable suggestions and recommendations. Additionally, I would also like to express my appreciation to my families and friends for their understandings and supports.

Last but not least, I offer my regards to all of those who supported me in any respect during the completion of the project. Without helps of the particular mentioned above, I would face many difficulties while doing this project.

# CONTENTS

	PAGE
ENGLISH ABSTRACT	ii
THAI ABSTRACT	iii
ACKNOWLEDGEMENTS	v
CONTENTS	vi
LIST OF TABLES	viii
LIST OF FIGURES	ix
<b>CHAPTER</b>	
<b>1. INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
1.1 Background	1
1.2 Objective	2
1.3 Expected results	2
<b>2. THEORY AND LITERATURE REVIEW</b>	<b>3</b>
2.1 Theory	3
2.1.1 The overview of the agricultural plastic mulch	3
2.1.2 Controlled release of agricultural chemicals	4
2.1.3 Furfural	5
2.1.4 Urea	6
2.1.5 Biodegradable polymer	6
2.1.6 Extrusion	7
2.1.7 Solvent casting	8
2.1.8 Characterization techniques	8
2.2 Literature review	15
<b>3. METHODOLOGY</b>	<b>18</b>
3.1 Methodology	18
3.1.1 Study the overview of materials and equipments used	19
3.1.2 Synthesize the furfural-urea complex	19
3.1.3 Examine the furfural-urea complex by NMR and TGA/DSC	21
3.1.4 Combine the furfural-urea complex with biodegradable polymer	21
3.1.5 Analyze the results	22
<b>4. RESULTS AND DISCUSSIONS</b>	<b>23</b>
4.1 The synthesis of furfural-urea complex	23
4.1.1 Characteristics of furfural and urea raw materials	23
4.1.2 Effect of Synthesis parameters on furfural-urea complex	24
4.1.3 Characteristics of Furfural-urea complex	28
4.2 The characterization of furfural-urea complex imbedded with PBSA characterization	31
4.2.1 Characteristics of PBSA polymer	31
4.2.2 Synthesis of furfural-urea complex imbedded with PBSA polymer	33

<b>5. CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	<b>42</b>
5.1 Conclusions	42
5.2 Recommendation	43
<b>REFERENCES</b>	<b>44</b>
<b>APPENDIX</b>	<b>47</b>
A Proton NMR Chemical Shifts	47
B FT-IR absorption frequencies	51
C Experiments summary	53
D Calculations	55
E UV-vis raw data	58
<b>CURRICULUM VITAE</b>	<b>60</b>

**LIST OF TABLES**

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
2.1	The resonance frequency of a typical NMR spectrometer	10
3.1	Material proportion for furfural-urea synthesis	20
4.1	Solubility of furfural-urea complex in different solvents	35
4.2	Solubility of PBSA polymer in different solvents	36
B.1	Characteristic infrared absorption frequencies	52
C.1	Synthesized experiments	54

## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Molecular structure of furfural	5
2.2 Molecular structure of urea	6
2.3 Molecular structure of poly(butylenes succinate-co-butylene adipate)	7
2.4 Twin screw extruder	8
2.5 The classical model and quantum model for NMR spectroscopy	9
2.6 NMR spectroscopy equipment	11
2.7 TGA/DSC equipment	12
2.8 FT-IR equipment	13
2.9 A multiple reflection of ATR system	14
2.10 UV-vis spectroscopy	14
3.1 Methodology	18
3.2 The furfural-urea complex's reaction	19
3.3 The schematic diagram of synthesis procedure	20
4.1 Comparison of NMR spectra of furfural between laboratory and published paper	23
4.2 TGA/DSC curves of urea	24
4.3 Proton and Carbon Chemical shift of the difurfurilidentriurea, DFTU	24
4.4 NMR spectra of samples dried in oven and vacuum dryer	25
4.5 NMR spectra of samples with different reaction times after adding HCl	26
4.6 NMR spectra of samples with different amount of water addition	26
4.7 NMR spectra of samples with and without HCl acid	27
4.8 NMR spectra of samples with different HCl acid concentration	27
4.9 NMR spectra of samples with different mixing times of urea and furfural	28
4.10 TGA/DSC curves of furfural-urea complex	29
4.11 ATR spectra of furfural-urea complex	30
4.12 TGA/DSC curves of PBSA polymer	31
4.13 FT-IR spectra of PBSA polymer	32
4.14 FT-IR spectra of PBSA film with different thicknesses	33
4.15 FT-IR and ATR spectra of furfural-urea complex, PBSA and PBSA+additive	34
4.16 FT-IR spectra of 5% and 10% of furfural-urea complex in PBSA polymer	35
4.17 FT-IR spectra of extruded and solvent casting film	36
4.18 Solvent casting film and extruded film	37
4.19 Absorption of furfural and urea dissolved in water in visible region	37
4.20 Absorption of furfural and urea dissolved in water in UV region	38
4.21 Absorption of furfural with different amounts of furfural in 100 ml water	39
4.22 Absorption of furfural with different concentrations	39
4.23 Standard plot of UV-vis for furfural	40
4.24 Released amount of furfural in furfural-urea complex with and without polymer	40

A.1	Proton NMR chemical shifts range 8 – 10 ppm	48
A.2	Proton NMR chemical shifts range 6 – 8 ppm	48
A.3	Proton NMR chemical shifts range 4 – 6 ppm	49
A.4	Proton NMR chemical shifts range 2 – 4 ppm	49
A.5	Proton NMR chemical shifts range 0 – 2 ppm	50
E.1	UV absorption of the release of furfural in furfural-urea complex in 4 days	59
E.2	UV absorption of the release of furfural in furfural-urea complex imbedded with PBSA polymer in 4 days	59