

Nghiên cứu điều chế nguyên liệu cho phân bón lá silica từ natri metasilicat pentahydrat và tro trấu

Đoàn Thị Thu Hiền^{1*}, Nguyễn Nho Lan¹, Hoàng Văn Đức¹, Trần Xuân Vinh¹,
Vũ Thị Phước¹, Nguyễn Thị Mến¹, Nguyễn Thị Kim Dung²

¹Viện Công nghệ Xạ hiếm, Viện Năng lượng Nguyên tử Việt Nam, 48 Láng Hạ, phường Láng, Hà Nội, Việt Nam

²Trung tâm Đào tạo Hạt nhân, Viện Năng lượng Nguyên tử Việt Nam, 140 Nguyễn Tuân, phường Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 21/11/2023; ngày chuyển phân biên 23/11/2023; ngày nhận phân biên 25/12/2023; ngày chấp nhận đăng 28/12/2023

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, nguyên liệu cho phân bón lá silica dạng keo được điều chế từ natri metasilicat pentahydrat và tro trấu. Các yếu tố ảnh hưởng đến độ ổn định của sản phẩm keo silica gồm: độ pH, tốc độ dòng của dung dịch thủy tinh qua cột trao đổi ion và nhiệt độ già hóa đã được khảo sát. Kết quả cho thấy, dải pH phù hợp để thu được dung dịch keo silica ổn định là 9-10. Nhiệt độ già hóa để sản phẩm đạt sự ổn định là từ 70 đến 90°C. Điều kiện tối ưu để điều chế sản phẩm được xác định là tại pH 9, tốc độ chảy trung bình 100 ml/phút và nhiệt độ già hóa 70°C. Sau 6 tháng lưu trữ ở điều kiện thường, dung dịch keo silica vẫn trong suốt, kích thước hạt lớn hơn ban đầu nhưng vẫn dưới 10 nm. Kích thước và kết cấu hạt keo như vậy giúp cây trồng dễ dàng hấp thụ để phát triển.

Từ khóa: keo silica, nano silica, nhiệt độ già hóa, pH, trao đổi cation, tro trấu.

Chỉ số phân loại: 4.1, 4.6

Preparation of raw material for silica foliar fertiliser from sodium metasilicate pentahydrate and rice husk ash

Thi Thu Hien Doan^{1*}, Nho Lan Nguyen¹, Van Duc Hoang¹, Xuan Vinh Tran¹,
Thi Phuoc Vu¹, Thi Men Nguyen¹, Thi Kim Dung Nguyen²

¹Institute for Radioactive and Rare Elements, Vietnam Atomic Energy Institute, 48 Lang Ha Street, Lang Ward, Hanoi, Vietnam

²Nuclear Training Center, Vietnam Atomic Energy Institute, 140 Nguyen Tuan Street, Thanh Xuan Ward, Hanoi, Vietnam

Received 21 November 2023; revised 25 December 2023; accepted 28 December 2023

Abstract:

In this study, the raw material for colloidal silica foliar fertiliser was prepared from sodium metasilicate pentahydrate and rice husk ash. The factors affecting the stability of colloidal silica products, including pH, flow rate of the aqueous glass solution through the ion exchange column and aging temperature, were investigated. The results showed that a pH of 9-10 was suitable to obtain the stable colloidal solution. The aging temperature to achieve the stability of the product ranged from 70 to 90°C. The optimal experimental conditions for preparing the colloidal silica product were determined at pH 9, the average flow rate of the solution through the ion exchange column was 100 ml/min, and the aging temperature was 70°C. After 6 months of storage under normal conditions, the colloidal silica product was still transparent, the particle size was larger than the original but still below 10 nm. The colloidal silica product has such a colloidal particle size and colloidal structure, making it easy for plants to absorb for growth.

Keywords: aging temperature, cation exchange, colloidal silica, nano silica, pH, rice husk ash.

Classification numbers: 4.1, 4.6

*Tác giả liên hệ: Email: doanthuhien82@gmail.com

1. Đặt vấn đề

Công nghệ nano đã được phát triển nhanh trong thời gian gần đây và ứng dụng của nó trong nông nghiệp đang thu hút nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học và quản lý nhằm giảm thiểu sử dụng hóa chất nông nghiệp và ô nhiễm môi trường [1]. Phân bón lá nano silica đang được kỳ vọng như một trong những giải pháp hữu ích cho sự phát triển nông nghiệp xanh và bền vững [2]. Trong thực tiễn canh tác, cho đến gần đây silica còn chưa được coi là chất dinh dưỡng cần bổ sung cho cây trồng [3]. Tuy vậy, silic lại là nguyên tố cần thiết đối với sự phát triển khỏe mạnh của nhiều loại thực vật, đặc biệt là đối với các loại cây thân thảo có hàm lượng silic cao như: lúa, ngô và mía. Thiếu silic ảnh hưởng đến khả năng sinh trưởng, phát triển của cây trồng, thậm chí làm cho cây bị yếu, dễ bị ảnh hưởng bởi các tác nhân gây bệnh [4]. Sự tích lũy silic trong lớp tế bào biểu bì, giúp cây chống chịu tốt hơn với nấm bệnh [5]. Kết quả nghiên cứu trên nhiều loại cây trồng chứng tỏ hàm lượng silic cao trong cây có ảnh hưởng tích cực đến khả năng kháng sâu bệnh [6, 7]. Silic cũng ảnh hưởng đến việc tổng hợp lignin của cây. Chẳng hạn, trường hợp vách tế bào của rễ cây lúa mì không có silic, hàm lượng lignin bị sụt giảm và tỷ lệ các phenolic gia tăng [8]. Đặc biệt đối với cây lúa và ngũ cốc, silic giúp lá mọc thẳng đứng hơn, giảm đổ ngã do mưa gió, tăng cường quang hợp, tăng hiệu lực và hiệu quả của phân bón hóa học cũng như phân bón hữu cơ [9, 10].

Silic rất phổ biến trong tự nhiên và tồn tại ở nhiều dạng, chủ yếu ở dạng dioxit silic, hay silica (SiO_2). Phân tử SiO_2 không tồn tại đơn lẻ mà liên kết lại với nhau thành phân tử rất lớn. Silica có hai dạng cấu trúc là dạng tinh thể và vô định hình [11]. Trong tự nhiên, silica tồn tại chủ yếu ở dạng tinh thể hoặc vi tinh thể (thạch anh, canxedon, đá mã não...), nhưng đa số silica tổng hợp nhân tạo đều được tạo ra ở dạng bột hoặc dạng keo (colloidal silica) và có cấu trúc vô định hình [12]. Tuy nhiên, không phải dạng silic nào cây cũng có thể hấp thụ được. Các nghiên cứu gần đây cho thấy rằng, việc hấp thụ silic qua lá hiệu quả hơn qua rễ và silic ở dạng axit silicic (H_4SiO_4) dễ được cây trồng hấp thụ nhất, nên thường được đưa vào phân bón lá dưới dạng keo nano silica cho những cây thân thảo như lúa mì, lúa gạo, khoai tây, ngô và một số loại cây ăn quả như chanh leo và các loại dưa... [4, 13]. Khả năng hấp thụ silic của cây trồng cũng khác nhau, phụ thuộc vào giống cây và nồng độ của axit silicic hòa tan trong đất canh tác [14]. Trong cùng tỷ lệ của axit silicic hòa tan, lúa hấp thụ cao hơn đậu 10-20 lần. Những cây trong cùng họ thì sự hấp thụ silic tỷ lệ thuận với hàm lượng axit silicic hòa tan trong đất [4].

Cho đến nay, dung dịch keo silica được sản xuất bằng nhiều phương pháp khác nhau như vi nhũ tương đảo ngược, đốt cháy bằng ngọn lửa nhiệt độ cao, phương pháp sol-gel [15]... Phương pháp vi nhũ tương đảo ngược ứng dụng để tạo ra các lớp phủ lên các hạt nano để gắn các nhóm chức năng khác nhau, nhưng có nhược điểm là chi phí cao và khó loại bỏ các chất hoạt động bề mặt trong sản phẩm cuối cùng. Phương pháp sol-gel đã được sử dụng rộng rãi trong việc điều chế keo silica từ dung dịch thủy tinh để sản xuất vật liệu silica do có khả năng tạo ra các sản phẩm tinh khiết và đồng nhất [15]. Một số phương pháp hóa học khác đã được

phát triển để điều chế keo silica, được ứng dụng rộng rãi vì dễ theo dõi và kiểm soát các thông số quy trình, cũng như chất lượng sản phẩm. Trong đó, phương pháp Stöber cải tiến của Werner Stöber đã tổng hợp các hạt silica hình cầu và đơn phân tán với kích thước mao quản từ 5 đến 2.000 nm từ dung dịch cồn silica alkoxides có mặt chất xúc tác amoniac [16], được chứng minh là ưu việt hơn so với các hệ thống xúc tác axit thường tạo ra cấu trúc gel.

Trong nghiên cứu gần đây của Viện Nghiên cứu Khoa học miền Trung phối hợp với Viện Công nghệ Xạ hiếm, vật liệu nano silic (Nano orthosilicic acid) đã được tổng hợp và tích hợp vào phân bón hữu cơ vi sinh đa chức năng từ phụ phẩm chế biến sản phẩm phục vụ canh tác sản bền vững tại Việt Nam. Kết quả cho thấy, dung dịch thủy tinh từ tro trấu với hiệu suất hòa tách 55% và sản phẩm nano silica thu được bằng phương pháp kết tủa trọng trường cao có thể ứng dụng làm phân bón silic cho cây trồng [17]. Kết quả cũng cho thấy, độ ổn định của dung dịch keo silica phụ thuộc vào kích thước các hạt SiO_2 , do đó, việc nghiên cứu đưa ra các giải pháp tăng tính ổn định của dung dịch keo silica rất được quan tâm, để có thể áp dụng sản phẩm vào thực tiễn.

Trong nghiên cứu này, phương pháp trao đổi cation dùng nhựa cationit axit mạnh (H^+) đã được áp dụng để điều chế keo silica từ dung dịch thủy tinh thu được từ natri metasilicat pentahydrat và tro trấu làm nguyên liệu cho phân bón lá ở quy mô phòng thí nghiệm. Các điều kiện tối ưu để điều chế keo silica đã được khảo sát.

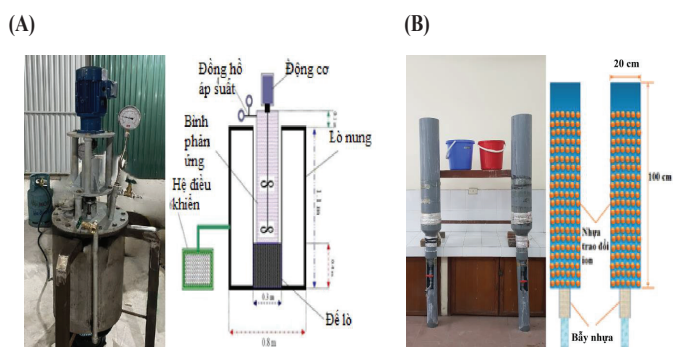
2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Thiết bị và hóa chất

Thiết bị: Hệ thiết bị phản ứng điều chế dung dịch thủy tinh từ natri metasilicat pentahydrat và tro trấu áp suất cao, có dung tích làm việc 20 lít gia nhiệt ngoài (dùng gas), hệ thống khuấy 2 tầng, hệ thống điều khiển nhiệt độ (hình 1A); 2 cột trao đổi ion (hình 1B) bao gồm ống nhựa $\Phi 22 \times 100$ cm với dung tích nhựa khô tối đa 25 lít/cột, hệ thống van, ống dẫn, lưới bẫy hạt nhựa, nhựa trao đổi cation Amberlite IR120H với dung lượng trao đổi 1,95 eq/l. Các thiết bị được sử dụng tại Viện Công nghệ Xạ hiếm: tủ sấy Binder ED115 (CHLB Đức); thiết bị đo pH Laqua-PH1100 Horiba Scientific (Nhật Bản); thiết bị đo pH cầm tay Hanna (Romania); thiết bị phân tích quang phổ phát xạ nguyên tử plasma (ICP-OES) Horiba Scientific (Nhật Bản).

Một số thiết bị phân tích chuyên dụng khác: Thiết bị phân tích hạt LitesizerTM 500 ANTON PAAR tại Viện Khoa học Vật liệu (Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam), thiết bị quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) Affinity - 1S Shimadzu (Nhật Bản) tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

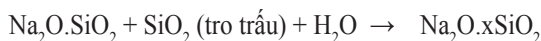
Hóa chất, vật liệu: Natri metasilicat pentahydrat: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ có 22% SiO_2 và 26% Na_2O (VREC, Việt Nam); tro trấu chứa 80-90% SiO_2 (VNCOMEX, Việt Nam); nhựa cationit Amberlite IR120H (Dupont Dow, được phân phối tại Trung Quốc); H_2SO_4 95-98% (Xilong Scientific, Trung Quốc); dung dịch amoniac 28% (GHTECH, Trung Quốc).



Hình 1. Hệ thiết bị điều chế dung dịch thủy tinh áp suất cao và hệ cột trao đổi ion. (A) Hệ thiết bị điều chế dung dịch thủy tinh áp suất cao; (B) Hệ cột trao đổi ion.

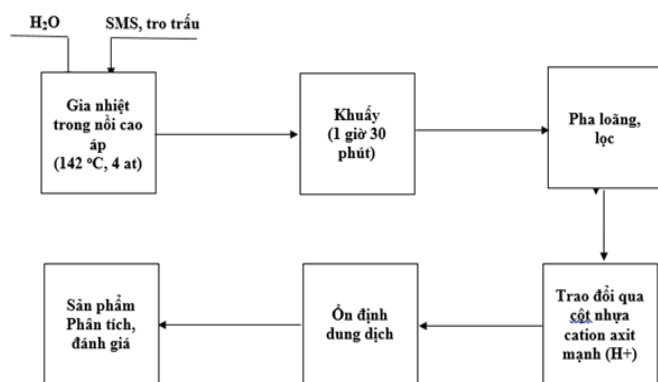
2.2. Thực nghiệm

Dung dịch thủy tinh từ natri metasilicat pentahydrat và tro trấu có tỷ số mol (molar) ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, x) bằng phương pháp phản ứng áp suất [17] theo phương trình sau:



trong đó: giá trị x nằm trong khoảng 3 đến 3,8 tùy thuộc vào áp suất dư (2÷4 at) và nhiệt độ (122÷143°C).

Dung dịch thủy tinh này được dội qua cột trao đổi cation Amberlite IR120H để điều chế dung dịch keo silica theo phương pháp trao đổi ion. Tại đây, ion Na^+ có trong dung dịch nước thủy tinh được thay thế bởi ion H^+ . Nhựa sau đó được tái sinh bằng dung dịch axit sulfuric [18]. Quy trình thực nghiệm gồm 4 bước như mô tả theo sơ đồ hình 2.



Hình 2. Sơ đồ điều chế keo silica.

Chi tiết các bước thực hiện như sau:

Bước 1: Cho lần lượt 17 lít nước, 6.360 g natri metasilicat pentahydrat và 6.000 g tro trấu đã được sấy khô vào thiết bị phản ứng chịu áp. Gia nhiệt để áp suất tăng lên đến khi đạt 4 at (tương đương 142°C) thì ngừng. Lúc này áp suất vẫn tiếp tục tăng đến gần 6 at. Để hệ thiết bị tiếp tục khuấy trong 1 giờ 30 phút, sau đó giảm áp xuống dưới 1 at bằng cách xả van hạ áp. Sản phẩm dung dịch thủy tinh thu được, được để lắng vài ngày, tách gạn lấy phần dịch phía trên, thu được khoảng 20 lít sản phẩm dung dịch thủy tinh trong suốt.

Bước 2: Pha loãng dung dịch thủy tinh với nước theo tỷ lệ 1:6, lọc qua giấy lọc, rồi dẫn dung dịch này chảy qua cột chứa nhựa trao đổi cation axit mạnh (H^+) với tốc độ 100-150 ml/phút để tạo ra dung dịch axit silicic ở dạng dung dịch keo. 2 cột trao đổi ion được bố trí làm việc luân phiên. Một cột thực hiện trao đổi ion, cột còn lại sẽ tái sinh nhựa trao đổi bằng dung dịch H_2SO_4 5%. Dung dịch axit silicic sau khi qua cột trao đổi cation có pH~6 [19] để tạo gel, do đó, ngay sau khi điều chế phải được ổn định bằng cách đưa về môi trường kiềm và già hóa bằng nhiệt.

Bước 3: Ổn định sản phẩm: dung dịch sản phẩm ngay sau khi điều chế được điều chỉnh pH ở các giá trị khảo sát: 7,5; 8,5; 9; 9,5; 10 và cố định gia nhiệt ở 70°C. Thí nghiệm đánh giá ảnh hưởng của nhiệt độ già hóa được thực hiện ở pH 9, nhiệt độ 50, 60, 70, 80 và 90°C; thời gian già hóa từ 2 giờ đến 3 giờ. 10 mẫu sản phẩm (bảng 1) tương ứng với các điều kiện chế hóa khác nhau được phân tích và đánh giá.

Bảng 1. Danh sách các mẫu.

Tên mẫu	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10
pH	7,5	8,5	9	9,5	10	9	9	9	9	9
Nhiệt độ già hóa (°C)	70	70	70	70	70	50	60	70	80	90

Bước 4: Phân tích và đánh giá sản phẩm: Hàm lượng SiO_2 trong sản phẩm được xác định bằng phương pháp ICP-OES. Kích thước hạt nano silica trong dung dịch keo được xác định bằng phương pháp tán xạ ánh sáng trên thiết bị phân tích hạt LitesizerTM 500 ANTON PAAR. Cấu trúc sản phẩm được phân tích bằng phương pháp quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR).

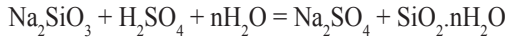
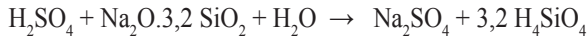
Tất cả các mẫu được lưu trữ tại phòng thí nghiệm ở điều kiện thường trong vòng 6 tháng. Sau 6 tháng, các mẫu được kiểm tra bằng trực quan để so sánh với mẫu ban đầu. Các mẫu sau khi lưu được xem là ổn định nếu vẫn giữ được trạng thái lỏng và không thay đổi nhiều về màu sắc. Các sản phẩm bị đóng rắn và có màu trắng đục là không ổn định. Trừ các mẫu đã bị đổi màu và đóng rắn, các mẫu còn lại được đưa đi phân tích kích thước hạt và hàm lượng SiO_2 .

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Xác định nồng độ SiO_2 trong dung dịch sản phẩm keo silica

Dung dịch thủy tinh điều chế từ natri metasilicat pentahydrat (sản phẩm phụ của Công ty Cổ phần hóa chất hiếm Việt Nam (VREC)) và tro trấu sau khi qua lọc có màu trong suốt. Kết quả phân tích thành phần SiO_2 và Na_2O trong sản phẩm dung dịch thủy tinh thu được là: 26,98% SiO_2 , 8,70% Na_2O . Trong khi đó, mẫu dung dịch thủy tinh công nghiệp trên thị trường Việt Nam có hàm lượng SiO_2 36,32% và 13,7% Na_2O . Như vậy, dung dịch thủy tinh điều chế từ natri metasilicat pentahydrat và tro trấu trong nghiên cứu này có thể được viết như sau: $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Dung dịch thủy tinh này có tỷ số mol, x=3,2, cao hơn so với sản phẩm công nghiệp có tỷ số mol, x=2,7.

Dung dịch thủy tinh đã được pha loãng (với nước) theo tỷ lệ 1:6 rồi qua cột cationit dạng axit mạnh (H⁺) tạo ra dung dịch axit silicic (pH 6-7) theo phương trình phản ứng:



Quá trình này xảy ra trong cột trao đổi ion giữa dung dịch nước thủy tinh đã được pha loãng với nhựa trao đổi cation dạng axit mạnh (H⁺). Khi phản ứng hóa học diễn ra cũng chính là tạo ra mầm kết tinh (SiO₂). Kết quả của thực nghiệm là giảm thiểu nồng độ Na và tạo ra sản phẩm keo silica. Dung dịch keo silica sau khi điều chế trong suốt, có nồng độ SiO₂ đạt 3,8%.

Phương pháp trao đổi ion có độ chọn lọc cao, do vậy, độ sạch của dung dịch sản phẩm sẽ được đảm bảo. Ngoài ra, với lớp nhựa trao đổi dày (gần 100 cm), các kết tủa nếu có sẽ được giữ lại trong lớp hạt nhựa này và được rửa trôi trong quá trình tái sinh nhựa. Do vậy, sản phẩm thu được không màu, trong suốt đúng với bản chất keo nano silica có kích thước hạt nhỏ (<10 nm). Tuy nhiên, với dung dịch có độ bám dính cao như dung dịch thủy tinh thì các hạt nhựa trao đổi có thể bị giảm khả năng trao đổi. Vì vậy, dung dịch thủy tinh phải được pha loãng và hạt nhựa cation axit mạnh (H⁺) để tăng hiệu quả trao đổi.

3.2. Xác định cấu trúc của dung dịch keo silica

Để xác định cấu trúc của sản phẩm, mẫu dung dịch keo silica được phân tích trên máy quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) (hình 3). Dải phổ được quét ở chế độ hấp thụ trong phạm vi 4.000 đến 400 cm⁻¹.

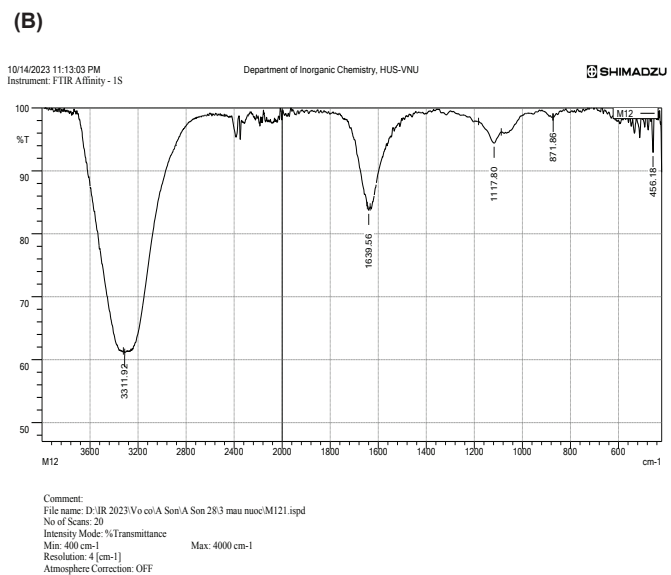
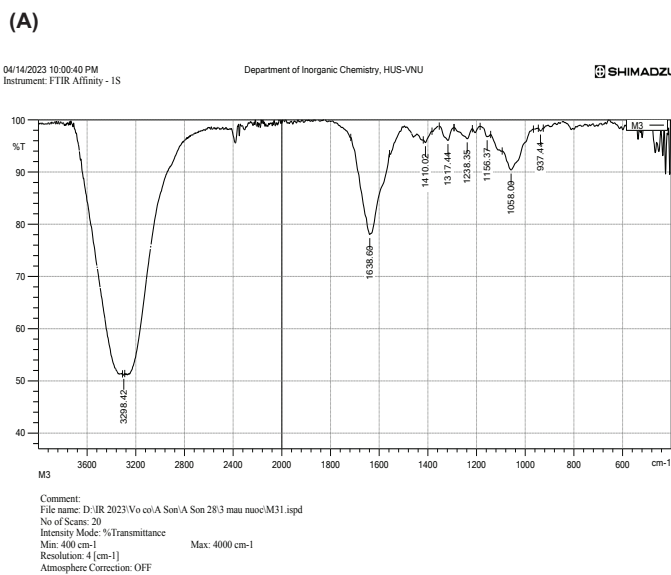
Kết quả FTIR trong hình 3A và 3B cho thấy, phổ hấp thụ rộng và mạnh quan sát được ở 3.298 và 3.311 cm⁻¹ là do dao động hóa trị của các phân tử OH, nước và Si-OH. Các pic quan sát được ở 1.638 và 1.639 cm⁻¹ là do dao động của phân tử nước và silanol OH. Đỉnh rộng 1058 cm⁻¹ cho thấy dao động biến dạng của liên kết

Si-O-Si. Đỉnh nhỏ quan sát được ở 937 cm⁻¹ là liên kết Si-O-Si đặc trưng trong mạng Si-O₄. Dải xuất hiện ở khoảng 456 cm⁻¹, cũng cho thấy các dao động đặc trưng của liên kết Si-O-Si. Với các kết quả phân tích phổ FTIR như trên, có thể khẳng định trong dung dịch sản phẩm có tồn tại axit silicic. Trên bề mặt sản phẩm keo silica có nhiều nhóm chức chứa nước. Điều này sẽ làm tăng khả năng tan của keo silica và tăng hàm lượng axit silicic trong dung dịch, thuận lợi cho việc sử dụng làm phân bón lá.

3.3. Ảnh hưởng của pH, tốc độ chảy của dung dịch thủy tinh qua cột trao đổi ion và nhiệt độ già hóa đến kích thước hạt keo và sự ổn định của keo silica

Dung dịch axit silicic sau khi qua cột trao đổi ion là một dung dịch keo có pH khoảng 6-7, chứa 3,8% SiO₂ bao gồm các hạt có đường kính nhỏ hơn hoặc bằng 3-5 nm. Dung dịch keo ở trạng thái không ổn định và dễ tạo gel sau một khoảng thời gian ngắn dưới 6 giờ [20]. Nhiều nghiên cứu đã chỉ ra rằng, độ pH là yếu tố ảnh hưởng rất lớn đến độ ổn định của dung dịch keo silica. Các hạt nano silica dạng keo hình thành khi các phân tử H₄SiO₄ tương tác tạo thành liên kết siloxane Si-O-Si với các phân tử khác. Bề mặt của các hạt chứa các nhóm silanol Si-OH không liên kết. Khi pH ≤ 8, O⁻ trên bề mặt hạt này hình thành liên kết với H⁺ trên hạt kia, liên kết Si-O-Si hình thành giữa các phân tử, từ đó làm tăng kích thước của hạt. Khi các hạt phát triển đến kích thước mong muốn, dung dịch có thể được ổn định bằng cách tăng độ pH để ngăn chặn sự phát triển thêm của hạt. Khi pH tăng (pH ≥ 8), các hạt nano bị ion hóa và đẩy nhau, ngăn chặn việc các hạt liên kết với nhau tạo thành hạt lớn hơn. Kết quả là các hạt có độ ổn định về kích thước. Khoảng pH để dung dịch keo silica đạt được độ ổn định tốt là 8,0-10,5 [20]. Để đạt được độ pH này cần bổ sung của dung dịch kiềm (thường là natri, kali hoặc liti), hoặc được ổn định bằng amoniac.

Một yếu tố khác cũng tác động đến độ ổn định của dung dịch keo silica là tốc độ dòng chảy qua cột trao đổi cation và nhiệt độ già hóa [21]. Tốc độ dòng chảy của dung dịch thủy tinh pha loãng



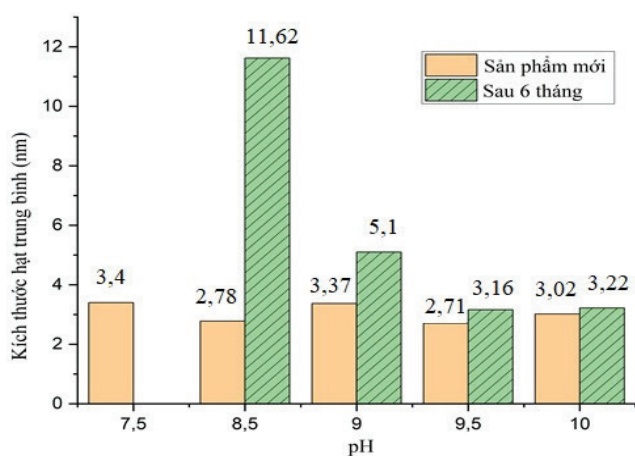
Hình 3. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier của mẫu sản phẩm keo silica: (A) khi mới điều chế và (B) sau 6 tháng.

qua cột cationit được khảo sát tại 100 và 150 ml/phút, sau đó điều chỉnh pH từ 8 đến 10, và gia nhiệt già hóa từ 50 đến 90°C. Kết quả các nghiên cứu này được thể hiện trong bảng 2.

Bảng 2. Khảo sát ảnh hưởng của tốc độ dòng trao đổi cation và nhiệt độ già hóa.

Nồng độ kiềm (%)	Độ pH Keo silica	Trạng thái	Tốc độ dòng chảy (100 ml/phút)					Tốc độ dòng chảy (150 ml/phút)				
			50°C	60°C	70°C	80°C	90°C	50°C	60°C	70°C	80°C	90°C
0,02	8	dung dịch keo silica	Bị gel sau 3-4 giờ					Bị gel sau 3-4 giờ				
0,03	9		Dung dịch lỏng ổn định sau 6 tháng					Dung dịch lỏng ổn định sau 6 tháng				
0,04	10		Dung dịch lỏng ổn định sau 6 tháng					Dung dịch lỏng ổn định sau 6 tháng				

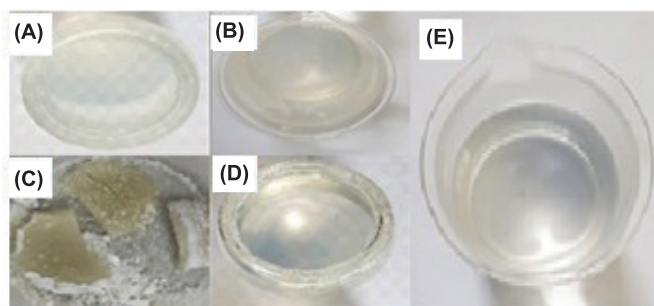
Kết quả đo kích thước hạt ở các mẫu được điều chỉnh pH ở 7,5; 8,5; 9; 9,5; 10, tương ứng với các mẫu từ M1 đến M5, được trình bày ở hình 4.



Hình 4. Ảnh hưởng của pH đến kích thước hạt và sự ổn định của keo silica.

Hình 4 cho thấy kích thước hạt trung bình của tất cả các mẫu từ M1 đến M5 đều nằm trong khoảng từ 2 đến 10 nm. Điều này giải thích tại sao dung dịch keo silica thu được lại trong suốt. Dung dịch phân tán hạt nano silica có kích thước hạt nhỏ (<10 nm) thì không màu, với kích thước hạt trung bình (10-20 nm) thì bắt đầu có màu trắng do ánh sáng bị tán xạ nhiều hơn, còn khi kích thước hạt lớn (>20 nm) thì dung dịch sẽ có màu trắng đục [22].

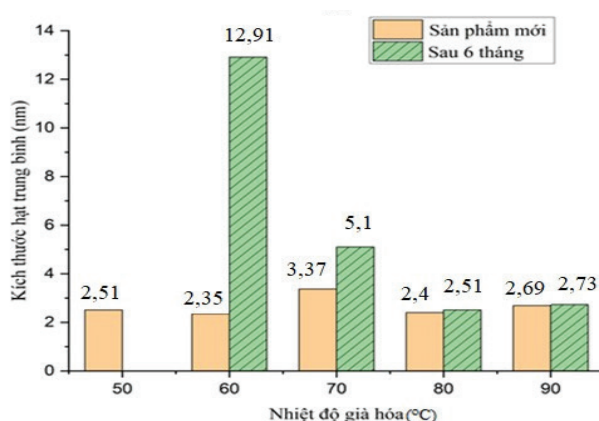
Ngay sau khi điều chế, kích thước hạt của tất cả các sản phẩm dung dịch keo silica khá đồng đều và <5 nm (hình 4). Tuy nhiên, theo thời gian ảnh hưởng của pH đến độ ổn định của dung dịch keo trở nên rõ rệt. Ở pH 7,5 mẫu M1 bị biến đổi trạng thái, đóng gel (hình 5A) và hóa rắn sau một thời gian bảo quản (hình 5B). Điều này xảy ra là do ở pH<8, các hạt kết tụ với nhau để tạo thành hạt lớn hơn. Quá trình đó lặp lại cho đến khi dung dịch keo lỏng ban đầu chuyển dần sang dạng rắn. Các mẫu còn lại với pH 8,5-10 cho thấy, có mối tương quan chặt chẽ giữa độ pH và sự thay đổi kích thước hạt sau 6 tháng. Khi pH càng tăng, sự thay đổi kích thước hạt càng giảm. Mẫu M2 với pH 8,5, sau thời gian bảo quản, kích thước hạt đã tăng lên trên 10 nm và dung dịch trở nên đục hơn so với lúc đầu (hình 5C). Các mẫu còn lại đều trong suốt và kích thước hạt vẫn bé hơn 10 nm (hình 5E).



Hình 5. Trạng thái keo silica sau 6 tháng lưu trữ. (A) Gel toàn bộ; (B) Hóa rắn khi tiếp xúc lâu với không khí; (C) Gel một phần; (D) Màu đục hơn; (E) Keo lỏng, trong suốt.

Tốc độ dòng chảy của dung dịch nước thủy tinh qua cột trao đổi theo khảo sát không cho thấy sự ảnh hưởng rõ ràng nào đến sự hình thành và độ ổn định của dung dịch keo silica. Với quy mô phòng thí nghiệm, 5 lít sản phẩm/cho một mẻ sản xuất, tốc độ chảy trung bình được lựa chọn là 100 ml/phút thì cần 50-60 phút/mẻ, phù hợp với điều kiện thực nghiệm.

Việc khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ già hóa đến kích thước hạt nano silica của sản phẩm dung dịch keo với các mẫu từ M6 đến M10. Khi đó, các mẫu keo silica đã được điều chỉnh đến pH 9 bằng dung dịch amoniac ngay sau khi điều chế và gia nhiệt ở các mức khác nhau. Dung dịch keo silica mới sản xuất có trạng thái tương đối đồng nhất (không màu, trong suốt), kích thước hạt trung bình như nhau và không bị thay đổi khi thay đổi nhiệt độ già hóa (hình 6).



Hình 6. Ảnh hưởng của nhiệt độ già hóa đến kích thước hạt và sự ổn định của keo silica.

Kết quả hình 6 cho thấy, nhiệt độ già hóa đã ảnh hưởng đến kích thước hạt sau 6 tháng. Khi nhiệt độ già hóa tăng lên, hạt ổn định hơn và kích thước hạt ít thay đổi trong quá trình bảo quản (6 tháng). Quá trình già hóa giúp cải thiện các đặc tính của hạt nano silica như tốc độ co, mật độ và diện tích bề mặt riêng. Ở nhiệt độ già hóa 50°C (mẫu M6), sản phẩm không ổn định và bị gel hóa sau 3-4 ngày lưu trữ. Mẫu M7 cũng chuyển sang đục (hình 5D) với kích thước hạt 12,91 nm sau một thời gian. Các mẫu còn lại có kích thước hạt tăng nhẹ nhưng vẫn nhỏ hơn 10 nm, do vậy, các mẫu này vẫn trong suốt sau 6 tháng lưu trữ.

Các kết quả trên chứng tỏ rằng, sản phẩm keo silica sau khi được điều chỉnh pH về môi trường kiềm trong khoảng 9-10 và già hóa ở nhiệt độ 70-90°C có độ ổn định cao, kích thước hạt nhỏ, dung dịch trong suốt và có thể lưu trữ trong ít nhất 06 tháng. Nghiên cứu điều chế keo silica [22] dùng dung dịch thủy tinh công nghiệp và điều chỉnh pH dung dịch keo bằng KOH đã cho thấy rằng, dung dịch phân tán hạt nano silica đạt trạng thái ổn định với khoảng pH từ 9 đến 12,5 và nhiệt độ già hóa tốt nhất trong khoảng 60-95°C. Như vậy, kết quả điều chế dung dịch keo silica thu được từ nghiên cứu này khá tương đồng với các tác giả trước [23].

Để tiến hành điều chế sản phẩm dung dịch keo silica với quy mô lớn hơn dùng làm nguyên liệu cho phân bón lá thì yếu tố giá thành sản phẩm cũng cần được xem xét với các yếu tố kỹ thuật.

4. Kết luận

Sản phẩm dung dịch keo nano silica điều chế bằng quy trình tại nghiên cứu này có nồng độ SiO₂ 3,8%, cấu trúc được xác định ở dạng axit silicic, sau khi điều chỉnh pH ở khoảng 9-10 và già hóa ở 70-90°C cho độ ổn định cao. Sản phẩm dung dịch axit silicic chứa các hạt có kích thước nhỏ (<10 nm). Điều kiện tối ưu để sản xuất dung dịch keo nano silica là tốc độ dòng chảy qua cột cationit 100 ml/phút, điều chỉnh pH của dung dịch đến 9 và già hóa ở nhiệt độ 70°C để đảm bảo tính ổn định.

LỜI CẢM ƠN

Các tác giả chân thành cảm ơn Viện Năng lượng Nguyên tử Việt Nam đã hỗ trợ kinh phí nghiên cứu cho nghiên cứu này.

Tài liệu tham khảo

[1] N.D. Hang, N.T. Man, N.M. Hiep, et al. (2018), "Application of nanotechnology in agriculture", *Vietnam Journal of Science and Technology*, **8**, pp.43-45 (in Vietnamese).

[2] A. Amin, N. Juita, Asnawi (2023), "Application of nano silica fertilizer in agricultural sustainability (a review)", *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, **1230**, DOI: 10.1088/1755-1315/1230/1/012063.

[3] E.A.P. Wibowo, A.W. Arzanto, K.D. Maulana, et al. (2017), "Preparation and characterization of silica nanoparticles from rice straw ash and its application as fertilizer", *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, **9(10)**, pp.193-199.

[4] H.M. Laane (2018), "The effects of foliar sprays with different silicon compounds", *Plants*, **7(2)**, DOI: 10.3390/plants7020045.

[5] A. Liberman, N. Mendez, W.C. Trogler, et al. (2014), "Synthesis and surface functionalization of silica nanoparticles for nanomedicine", *Surf. Sci. Rep.*, **69**, pp.132-158, DOI: 10.1016/j.surfrep.2014.07.001.

[6] N.B. Prakash, H. Nagaraj, N. Vasuki, et al. (2002), *Effect of Recycling of Plant Silicon for Sustainable Rice Farming in South India*, 17th WCSS, 14-21 August 2002, Thailand.

[7] K.W. Njenga, E. Nyaboga, J.M. Wagacha, et al. (2017), "Silicon induces resistance to bacterial blight by altering the physiology and antioxidant enzyme activities in Cassava", *World Journal of Agricultural Research*, **5(1)**, pp.42-51, DOI: 10.12691/wjar-5-1-6.

[8] R.K. Iler (1979), *The Chemistry of Silica*, John Wiley & Sons: New York, 886pp.

[9] J.A. Raven (1983), "The transport and function of silicon in plants", *Biological Reviews*, **58(2)**, pp.179-207, DOI: 10.1111/j.1469-185X.1983.tb00385.x.

[10] V.V. Matichenkov, D.V. Calvert (2002), "Silicon as a beneficial element for sugarcane", *Journal of American Society of Sugarcane Technologists*, **22**, pp.21-29.

[11] H. Nham (2000), *Inorganic Chemistry*, Vietnam Education Publishing House, 134pp (in Vietnamese).

[12] R.N. Rotheron (2003), *Particulate-Filled Polymer Composites*, Rapra Technology Limited, 572pp.

[13] S.K. Wason (1987), *Synthetic Silicas*, Handbook of Fillers for Plastics, Van Nostrand Reinhold, pp.165-201.

[14] V. Fernández, T. Sotiropoulos, P.H. Brown (2013), *Foliar Fertilization: Scientific Principles and Field Practices*, International Fertilizer Industry Association, pp.42-70.

[15] O. Katz, D. Puppe, D. Kaczorek, et al. (2021), "Silicon in the soil-plant continuum: Intricate feedback mechanisms within ecosystems", *Plants*, **10(4)**, DOI: 10.3390/plants10040652.

[16] F. Fauteux, W.R. Borel, J.G. Menzies, et al. (2005), "Silicon and plant disease resistance against pathogenic fungi", *FEMS Microbiology Letters*, **249(1)**, pp.1-6, DOI: 10.1016/j.femsle.2005.06.034.

[17] H.V. Duc (2021), *Research on The Preparation of Silica Nanomaterials (Nano Orthosilicic Acid) Suitable for Cassava*, Under the State-Level Project "Research on Technology Integration Technology for Producing Multi-Functional Microbial Organic Fertilizer From Cassava Processing by-Products Combined With Silicon Nanoparticles for Sustainable Cassava Cultivation in Vietnam", ĐTDL.CN-01/19 (in Vietnamese).

[18] L. Qomariyah, F.N. Sasmita, H.R. Novaldi, et al. (2018), "Preparation of stable colloidal silica with controlled size nano spheres from sodium silicate solution", *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **395(1)**, DOI: 10.1088/1757-899X/395/1/012017.

[19] C.Y. Kim, A.R. Jang, B.I. Kim, et al. (2008), "Surface silylation and pore structure development of silica aerogel composites from colloid and TEOS-based precursor", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **48**, pp.336-343, DOI: 10.1007/s10971-008-1814-0.

[20] P.M. Gallagher, A. Pamuk, T. Abdoun (2007), "Stabilization of liquefiable soils using colloidal silica grout", *Journal of Materials in Civil Engineering*, **19(1)**, pp.33-40, DOI: 10.1061/(ASCE)0899-1561(2007)19:1(33).

[21] A. Karami, G.R. Vahdany, M. Abedi, et al. (2008), "Preparation and characterization of colloidal silica in alkaline and constant range of pH", *Iran J. Chem. Chem. Eng.*, **27(4)**, DOI: 10.30492/IJCC.2008.6948.

[22] H.S. Sadegh, A. Rashidi, M. Adinehnia, et al. (2014), "Facile and economic method for preparation of nano-colloidal silica with controlled size and stability", *International Journal of Nano Dimension*, **5(2)**, pp.177-185.

[23] Y. Zou, T. Yang (2019), "Rice husk, rice husk ash and their applications", *Rice Bran and Rice Bran Oil*, AOCS Press, pp.207-246, DOI: 10.1016/B978-0-12-812828-2.00009-3.