

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ THỬ NGHIỆM PHỤ GIA DẠNG VIÊN VỀ NHẢ CHẬM TỪ NGUYÊN LIỆU TRO BAY- PHỤ GIA HÓA HỌC SULFONATE NAPHTHALENE FORMALDEHYD CHO ỨNG DỤNG TRONG SẢN XUẤT VỮA KHÔ TRỘN SẴN

EXPERIMENTAL STUDIES OF DELAYED-RELEASE CAPSULATION PELLETS FOR APPLYING IN DRY MIXED MORTAR/CONCRETE

TRẦN ANH TÚ^a, ĐỒNG NGUYỄN THANH DUY^a, NGUYỄN THỊ MINH THU^a, NGUYỄN ÁI MY^a, NGUYỄN HOÀNG THIÊN KHÔI^a, NGUYỄN NGỌC TRÍ HUỖNH^a, NGUYỄN KHÁNH SƠN^{a*}

^aKhoa Công nghệ Vật liệu, Trường Đại học Bách khoa, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

*Tác giả đại diện: Email: ksnguyen@hcmut.edu.vn

Ngày nhận 29/5/2024, Ngày sửa 25/6/2024, Chấp nhận 27/6/2024

<https://doi.org/10.59382/j-ibst.2024.vi.vol2-6>

Tóm tắt: Phụ gia hóa học nhả chậm hoặc nhả có kiểm soát đang được các nhà khoa học quan tâm và nghiên cứu như một giải pháp tiềm năng nhằm sử dụng hiệu quả và hợp lý các thành phần phụ gia trong quá trình sản xuất hỗn hợp vữa xi - măng và bê - tông trộn sẵn. Trong bài báo này, các tác giả đã tiến hành tổng hợp viên phụ gia nhả chậm theo phương pháp trộn cắt siêu tốc, sử dụng hai thành phần chính là tro bay và bột phụ gia SNF. Quá trình nhả và giải phóng phụ gia ra khỏi viên được mô tả chi tiết và một phần được định lượng thông qua phân tích phổ UV-vis. Phân tích hồng ngoại FTIR cũng được tiến hành nhằm làm rõ quá trình giải phóng phụ gia theo thời gian. Các quan sát bằng hiển vi quang học và hiển vi điện tử quét (SEM) cũng được thực hiện để đánh giá hình thái học của viên phụ gia sau khi tạo hình, cũng như trong quá trình nhả. Kết quả nghiên cứu cho thấy kỹ thuật trộn cắt siêu tốc tạo viên rất hiệu quả và dữ liệu thực nghiệm đã chứng minh tính khả thi của hiệu ứng nhả chậm bằng phương pháp này.

Từ khóa: nhả chậm, phụ gia SNF, vữa, bê tông

Abstracts: Delayed-release or controlled-release chemical additives are being studied by scientists as a potential solution to effectively and rationally use additive components in the production of cement mortar mixes, ready-mixed concrete. This paper synthesizes delayed-release additive by high-speed cutting-mixing method from two main components, fly ash and SNF additive powder. Releasing SNF from the pellets was described, clarified, and partially quantified through UV-vis spectral analysis, FTIR, OM, and SEM analysis. In addition, the effects on the workability of the mortar were also carried out. The results show that the pelletizing

efficiency of the super-speed mixing technique and the positive effects on the mortar properties such as workability and compressive strength.

Keywords: delayed-release admixture, concrete, chemical admixture, sulfonate naphthalene formaldehyde (SNF)

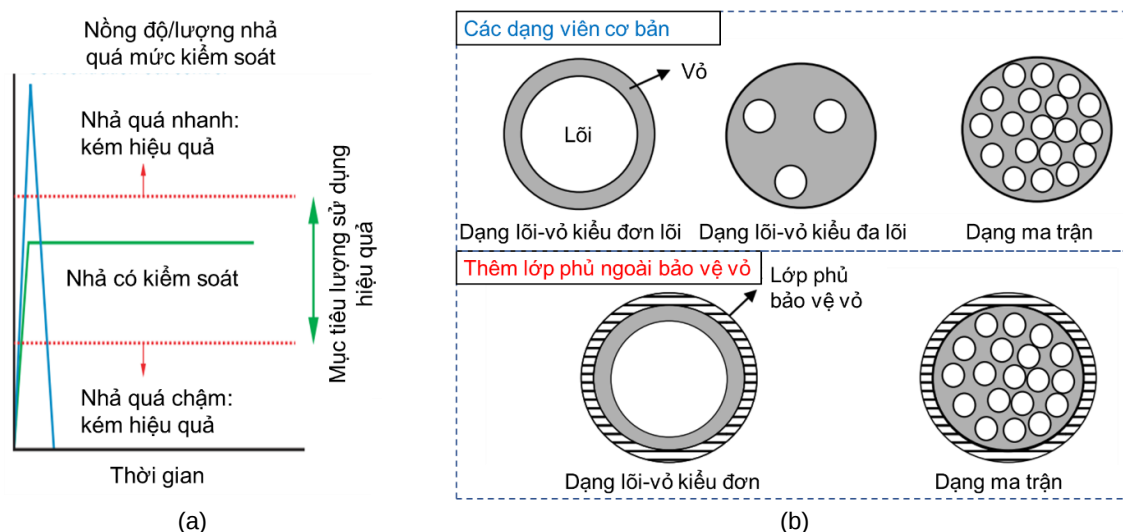
1. Giới thiệu

Ngày nay, thành phần phụ gia hóa học trở nên rất phổ biến và gần như không thể thiếu trong cấp phối sản xuất vật liệu và cấu kiện bê-tông xi-măng. Nhờ thành phần phụ gia này, có thể cải thiện được đáng kể tính công tác, cường độ một cách nhanh chóng, đơn giản và hiệu quả hơn so với can thiệp vào thành phần cấp phối nguyên liệu khác. Tuy nhiên, thực tiễn quá trình sử dụng phụ gia siêu dẻo hiện nay đặt ra một số vấn đề như phụ gia được hòa loãng với nước nhào trộn; từ đó tác dụng của phụ gia diễn ra gần như tức thì cùng với khi các hạt xi-măng tiếp xúc với nước. Phụ gia hóa học nhả chậm (delayed-release), nhả có kiểm soát (controlled release), có thể kiểm soát được biết đến với quá trình hòa tan và tác dụng của phụ gia theo thời gian giúp phát huy tối đa tác dụng của phụ gia, đồng thời có tiềm năng điều tiết được lượng dùng đáng kể, góp phần hạn chế ô nhiễm môi trường do phụ gia rửa trôi qua nước tách. Phụ gia hóa học nhả chậm được hiểu là phụ gia được cố định trong chất mang có thể ở dạng lõi được cố định trong vỏ bao hoặc dạng ma trận hai hay nhiều thành phần, sao cho phụ gia khi tan có thể giải phóng ra từ từ, kéo dài thời gian tan trong môi trường lâu hơn so với phụ gia dạng bột hay dạng lỏng. Phụ gia hóa học nhả chậm dạng ma trận có thành phần chất mang đóng vai trò là pha liên tục hay nền composit,

còn thành phần chất cần nhả chậm chính là pha phân tán. Để chế tạo dạng viên nang kiểu ma trận, người ta thường áp dụng nguyên lý của máy trộn cắt siêu tốc nhằm vụn viên nang theo cơ chế tích tụ hạt (agglomeration) [1–4]. Nguyên lý nhả chậm của viên nang dạng ma trận là thành phần chất mang sẽ hòa tan trước kéo theo viên phụ gia bị phá vỡ và hòa tan phụ gia khi quá trình nhào trộn bê-tông nhằm phát huy tác dụng của phụ gia. Điều này giúp cải thiện một số hạn chế của việc sử dụng phụ gia dạng bột hay dạng lỏng thông thường.

Một số công bố về phụ gia hóa học có kiểm soát liên quan như nghiên cứu khả năng áp dụng cho phụ gia siêu dẻo, phụ gia tăng tốc hay giảm tốc đóng rắn bê-tông xi-măng [5]; có thể bằng phương

pháp dùng cốt liệu nhẹ (LWA) xốp và ưa hút nước được ngâm trong dung dịch phụ gia hóa học với nồng độ thích hợp. Phụ gia hóa học có thể được tạm thời lưu trong vi rỗng hạt LWA xốp trước bằng cách ngâm trước. Von Daake và cộng sự [6] năm 2016 đề cập công nghệ về viên phụ gia nhả chậm để chế tạo viên nang dưới 4mm với tính chất nhả chậm khoảng 6 phút. Về công nghệ về viên, các tác giả đã kết luận đến yếu tố công cơ học của máy trộn nhỏ, độ ẩm thấp thì khả năng kéo dài thời gian nhả càng cao do phải phá vỡ lớp màng phủ quanh hạt phụ gia, còn khi công cơ học máy trộn lớn, độ ẩm lớn làm thời gian hòa tan tăng lên tức khả năng nhả kéo dài giảm.



Hình 1. (a) Sơ đồ minh họa về giải phóng tác chất có kiểm soát và không kiểm soát [7].
(b) Các dạng viên vữa, trong đó cơ bản theo hai dạng chính là lõi-vỏ bao và dạng ma trận [8].

Dựa trên các nghiên cứu trước đây, nghiên cứu này nhằm cải tiến quá trình tổng hợp viên nang phụ gia hóa học nhả chậm. Viên nang này có lõi là phụ gia và bên ngoài được bao phủ bởi tro bay [9]. Đồng thời, các phân tích và đánh giá khả năng nhả chậm được thực hiện. Các nguyên liệu và phần phối liệu cũng như thành phần chất hoạt động bề mặt được nghiên cứu để tạo viên nang phụ gia phù hợp. Quá trình tạo hỗn hợp phối liệu dựa trên kết quả khảo sát sơ bộ để đảm bảo quá trình vụn viên được thực hiện đúng phương pháp. Viên nang chứa phụ gia nhả chậm sulphonated naphthalene formaldehyde (SNF) được tạo ra bằng phương pháp vụn viên trong máy trộn cánh cắt siêu tốc tại Phòng thí nghiệm Công nghệ Vật liệu Silicat, thuộc

Trường Đại học Bách khoa – Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh (ĐHQG-HCM).

2. Nguyên liệu và thực nghiệm

2.1 Các nguyên liệu

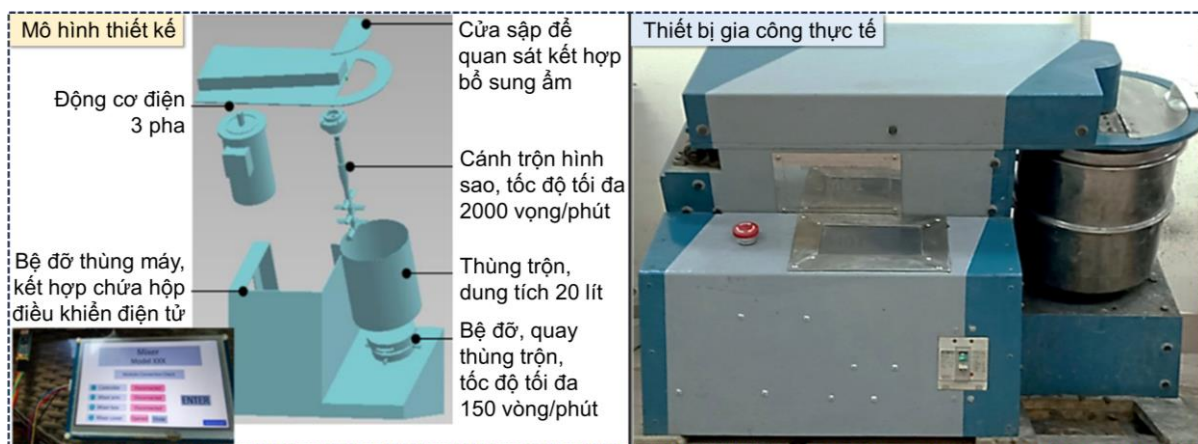
Các nguyên liệu dùng để chế tạo viên phụ gia bao gồm tro bay (từ lò đốt than của nhiệt điện Formosa - Nhơn Trạch, Đồng Nai), phụ gia siêu dẻo SNF dạng bột thương mại, và canxi stearate. Mẫu vữa được chế tạo từ xi măng Portland Hà Tiên 1 (PC40), cát tiêu chuẩn (thỏa mãn ISO - TCVN 6227:1996 được cung cấp từ công ty Xi măng Vicem Hà Tiên 1).

2.2 Thiết bị và quy trình về viên phụ gia

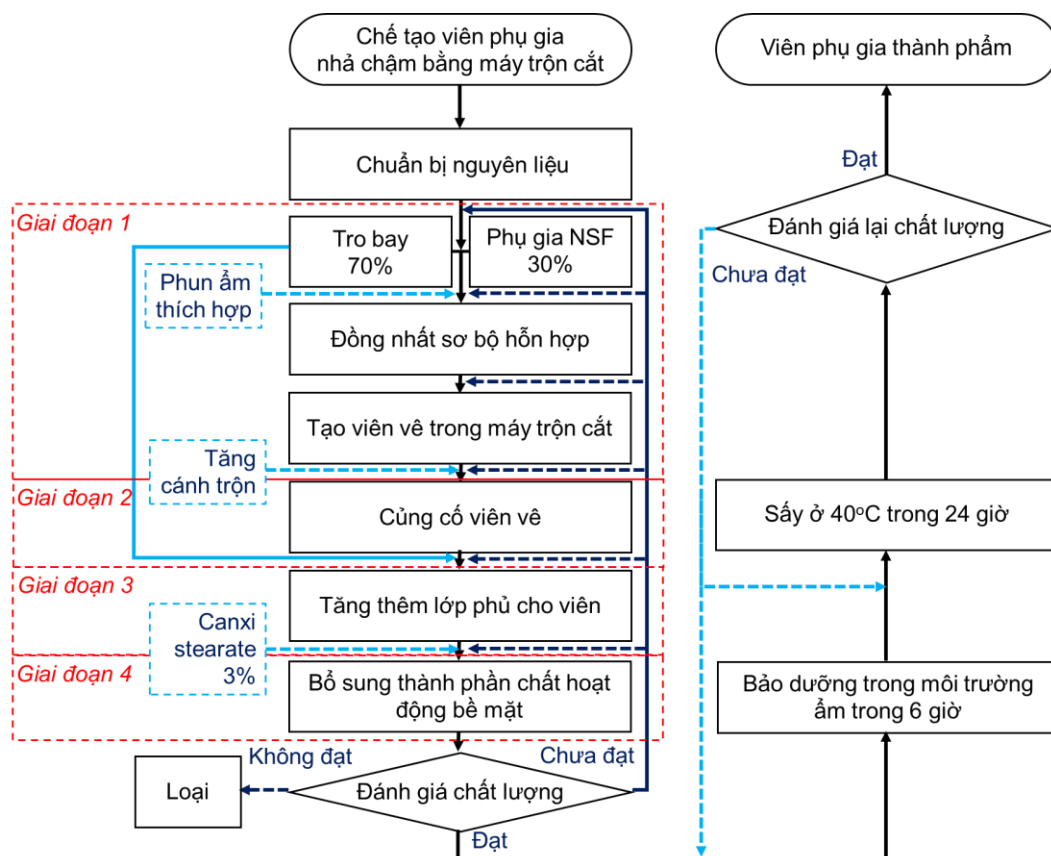
Nguyên lý về tạo hình viên nang bằng máy trộn cắt khá đơn giản và phụ thuộc vào hai thông

số chính. Thứ nhất là áp lực bám dính, tức là khả năng các hạt mịn kết tụ lại với nhau khi có độ ẩm trong quá trình trộn. Thứ hai là công cơ học của thiết bị trộn, tức là sức mạnh và tốc độ quay của cánh trộn. Khi tăng công cơ học và lượng ẩm trong mức đủ, viên vê sẽ trở nên cứng hơn. Tuy nhiên, nếu lượng ẩm vượt quá mức cần thiết, nước sẽ bị tách ra, giống như khi trộn vữa hoặc bê tông xi măng.

Thiết bị trộn (Hình 2) được thiết kế để cung cấp công cơ học phù hợp nhằm tạo ra viên vật liệu đạt yêu cầu. Các thông số kỹ thuật như hình dạng và tốc độ quay của cánh trộn, vận tốc quay của thùng, và các thông số công nghệ như độ nghiêng của cánh trộn và tốc độ quay ngược của hai bộ phận này đều được thiết kế và điều chỉnh để đảm bảo cung cấp độ ẩm cho vật liệu một cách kiểm soát trong suốt quá trình vê viên.



Hình 2. Mô tả cấu tạo và hình ảnh thực của thiết bị vê viên



Hình 3. Lưu đồ quy trình thực nghiệm tạo hình viên phụ gia

Dựa trên lý thuyết vo viên bằng tích tụ hạt, ta có hai phương pháp chính. Phương pháp thứ nhất

là quay chậm, lượng ẩm thấp và sử dụng nhiều phụ gia, dẫn đến việc tạo ra các viên không đồng

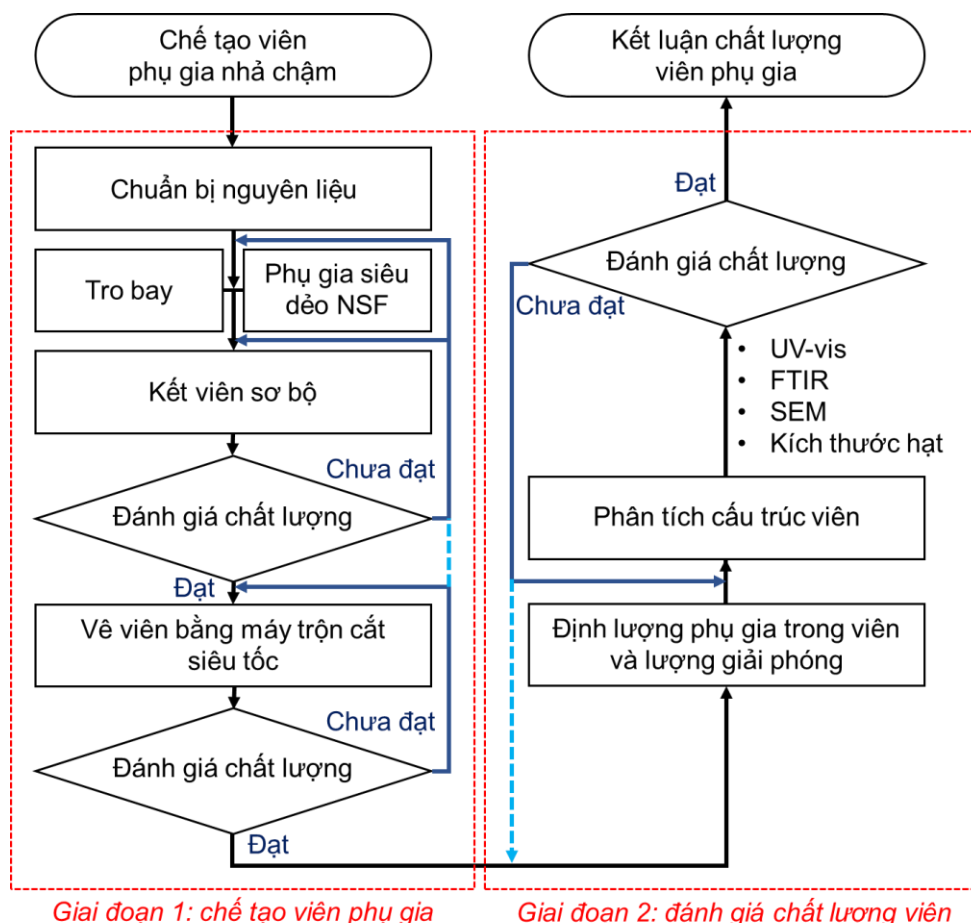
đều. Trong phương pháp này, hiệu ứng nhả chậm diễn ra thông qua quá trình tan vỏ mới vào vỏ lỏng của viên. Phương pháp thứ hai là quay nhanh (khoảng 2000 vòng/phút), cung cấp năng lượng cao, lượng ẩm cao, ít phụ gia và dẫn đến việc tan và biến dạng nhiều viên. Kết quả là việc tạo ra các viên lớn, có thành phần xen kẽ nhau (gọi là composit), và có hiệu ứng nhả nhanh do tiếp xúc trực tiếp của phụ gia với nước. Để đảm bảo việc vỏ viên với mục tiêu tạo lớp bao hạt tro bay xung quanh lõi bằng phụ gia, chúng tôi đã tiến hành chuẩn bị trước nguyên liệu bột phụ gia. Việc vỏ viên sơ bộ bao gồm hai công đoạn, trước tiên là

với tro bay và phụ gia, sau đó mới tiếp tục vỏ viên hoàn chỉnh. Kết quả thu được viên phụ gia có kích thước trong khoảng 0,63-1,25mm, và chênh lệch kích thước trung bình của phụ gia so với tro bay là từ 10 đến 17 lần. Quy trình tạo viên vỏ được phát triển và điều chỉnh thông qua các thử nghiệm trên máy trộn cát trong phòng thí nghiệm (Hình 3). Trong trường hợp này, việc đánh giá chất lượng viên được dựa trên mức độ đồng đều về kích thước. Các viên phụ gia sau khi tạo hình được qua sàng để phân loại kích thước hạt. Mẻ trộn nào có lượng hạt đạt phân loại theo kích thước cần dùng nhiều nhất, được đánh giá là đạt.

Bảng 1. Cấp phối nguyên liệu dùng vỏ viên phụ gia

Tro bay	Phụ gia SNF	Canxi Stearate
70 %	30 %	3% tổng khối lượng của 2 thành phần tro bay và phụ gia

Để thực nghiệm việc chế tạo và đánh giá viên phụ gia nhả chậm, tiến hành các bước theo hai giai đoạn được mô tả trong lưu đồ tổng quát Hình 4.



Hình 4. Lưu đồ tổng quát quy trình tiến hành thực nghiệm chế tạo và đánh giá chất lượng viên phụ gia

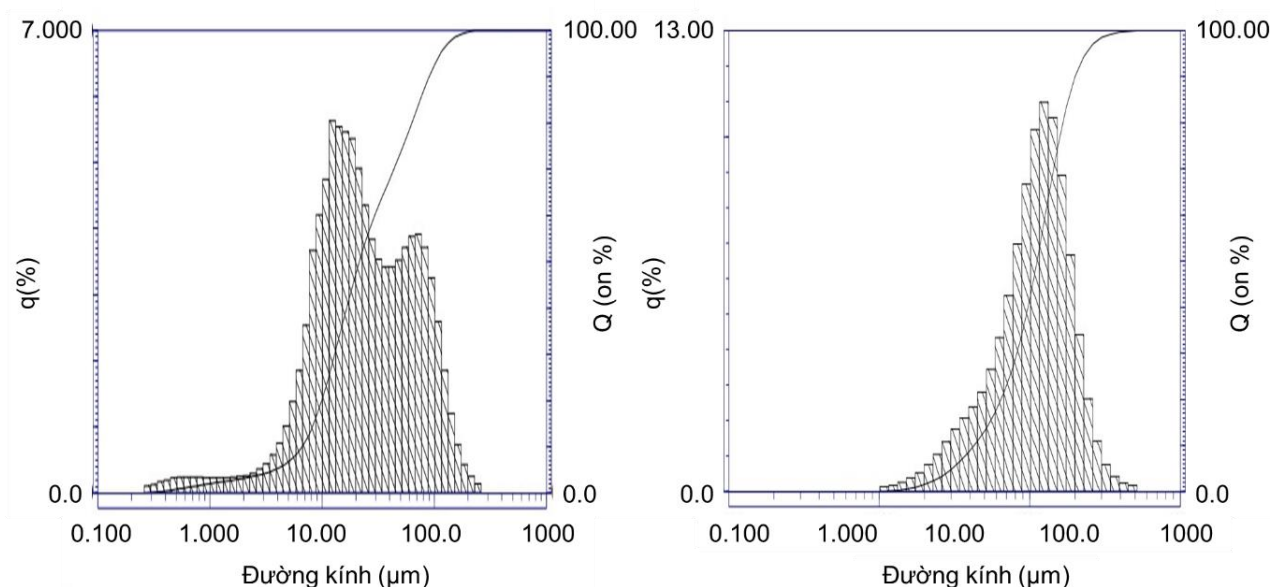
2.3 Phân tích

Dung dịch ngâm viên phụ gia được phân tích UV-vis (Ultraviolet-visible spectroscopy) và phổ hồng ngoại FTIR (Fourier-transform infrared spectroscopy) để định lượng phần phụ gia giải phóng ra theo các mốc thời gian, từ đó xây dựng mô hình tính toán nhà có kiểm soát. Hình thái, vi cấu trúc của các viên phụ gia được quan sát bằng kính hiển vi quang học và phương pháp hiển vi điện tử quét SEM (Fourier-transform infrared spectroscopy).

3. Kết quả và thảo luận

3.1 Thông số cơ lý của viên vê phụ gia

Trong Hình 5 trình bày kết quả phân tích kích thước hạt trung bình của tro bay là $37,04\mu\text{m}$. Phân bố kích thước của các hạt tro bay nằm trong khoảng từ $0,015\text{-}263\mu\text{m}$, với phần lớn hạt tập trung trong khoảng từ $7\text{-}120\mu\text{m}$. Trong khi đó, kích thước hạt trung bình của phụ gia là $119,80\mu\text{m}$. Phân bố kích thước của các hạt phụ gia nằm trong khoảng từ $10\text{-}520\mu\text{m}$, với phần lớn hạt tập trung trong khoảng từ $40\text{-}270\mu\text{m}$. Do đó, có thể thấy rằng chênh lệch kích thước trung bình giữa hai loại nguyên liệu này là tương đối nhỏ.

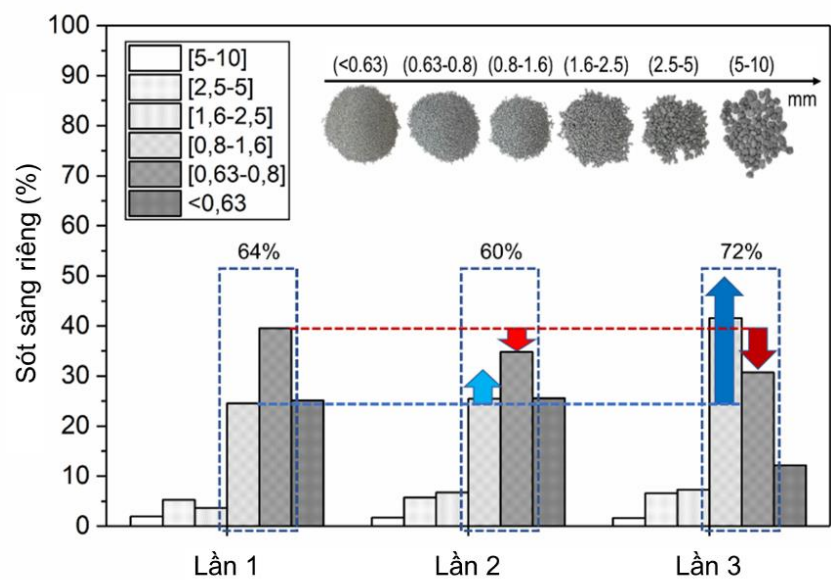


Hình 5. Phân bố kích thước hạt của tro bay (a) và hạt phụ gia SNF (b)

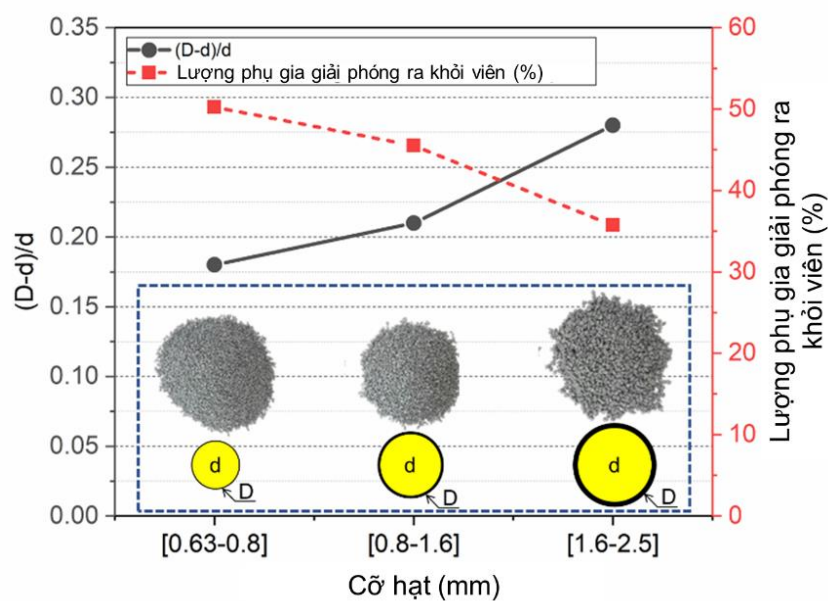
Dựa vào kết quả trong Hình 6, có thể thấy rằng số lượng viên sau khi vê tập trung nhiều nhất ở hai nhóm kích thước là $0,63\text{-}0,8\text{mm}$ và $0,8\text{-}1,6\text{mm}$. Trong đó, nhóm viên có kích thước $0,8\text{-}1,6\text{mm}$ ngày càng tăng theo từng lần trộn, trong khi nhóm viên có kích thước $0,63\text{-}0,8\text{mm}$ lại giảm đi. Trên lý thuyết, viên phụ gia ban đầu có kích thước khoảng $0,63\text{mm}$ và kích thước viên khi vê sẽ tăng dần lên nhờ lớp tro bay bao phủ và tích lũy dần bên ngoài viên phụ gia. Các viên phụ gia có kích thước nhỏ hơn $0,63\text{mm}$ được hình thành do phần tro bay dư không bám trên hạt phụ gia và một phần nhỏ hạt bị vỡ trong quá trình va chạm với cánh và cối trộn. Đối với các viên có kích thước lớn hơn $1,6\text{mm}$, phần

phụ gia sau khi được bao phủ bởi tro bay sẽ tích tụ lại với nhau trong quá trình phun nước cấp ẩm. Điều này cho thấy rằng năng lượng cơ học và chế độ quay được sử dụng là phù hợp để tạo ra số lượng viên có kích thước mong muốn trong khoảng $0,8\text{-}1,6\text{mm}$ là lớn nhất.

Từ kết quả trong Hình 7, ta có thể giải thích tại sao viên vê phụ gia có đường kính nhỏ nhưng lại có hàm lượng phụ gia lớn. Khi vo viên, phần lớn phụ gia được đặt vào bên trong viên vê, trong khi phần vỏ bên ngoài chủ yếu là tro bay, và lượng tro bám lên viên vê là ít. Do đó, hoàn toàn có thể điều chỉnh hàm lượng phụ gia bằng cách kiểm soát thông số kích thước viên vê.



Hình 6. Phân bố kích thước hạt các viên phụ gia tạo được sau các mẻ trộn



Hình 7. Phân bố kích thước hạt các viên phụ gia tạo được sau các mẻ trộn

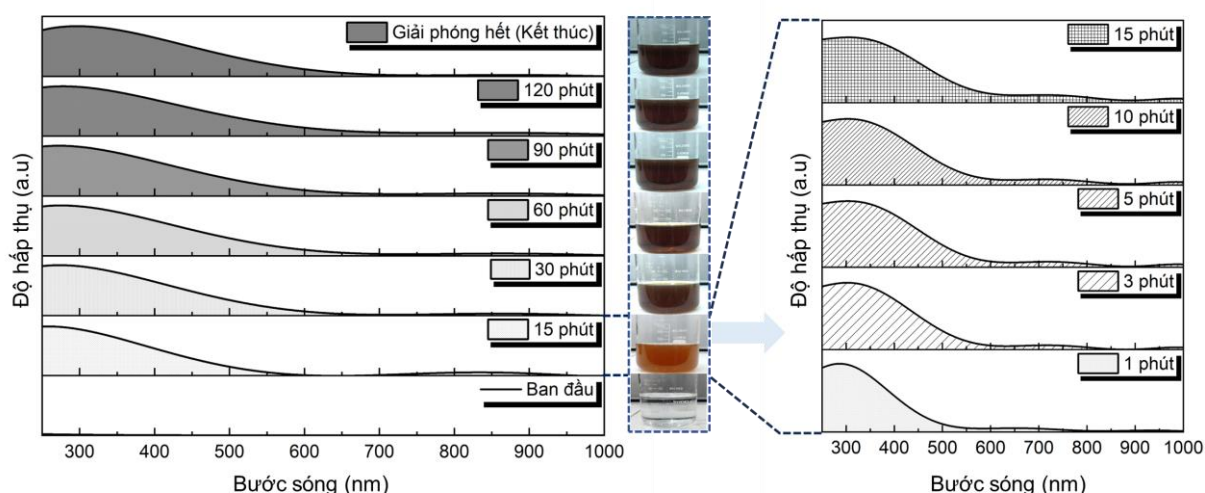
3.2 Thời gian nhả của viên phụ gia

Hình 8a cho thấy phổ UV-vis của các mẫu dung dịch chứa phụ gia giải phóng. Ta có thể nhận thấy dải peak hấp thụ đặc trưng của phụ gia SNF tại bước sóng 292nm [10,11], và dải peak này có xu hướng tăng dần theo nồng độ phụ gia giải phóng. Tốc độ tăng của lượng phụ gia giải phóng

ra tương ứng với độ tăng diện tích phần peak hấp thụ này. Có thể thấy độ hấp thụ tăng nhanh trong giai đoạn đầu (đến 15 phút), sau đó bắt đầu giảm tốc dần dần. Quá trình giải phóng phụ gia, từ đó cũng tuân theo quy luật tương ứng, tăng không tuyến tính. Từ dữ liệu đo trực tiếp trong các dung dịch ngâm (Bảng 2).

Bảng 2. Hàm lượng phụ gia đo được khi ngâm viên trong các mốc thời gian

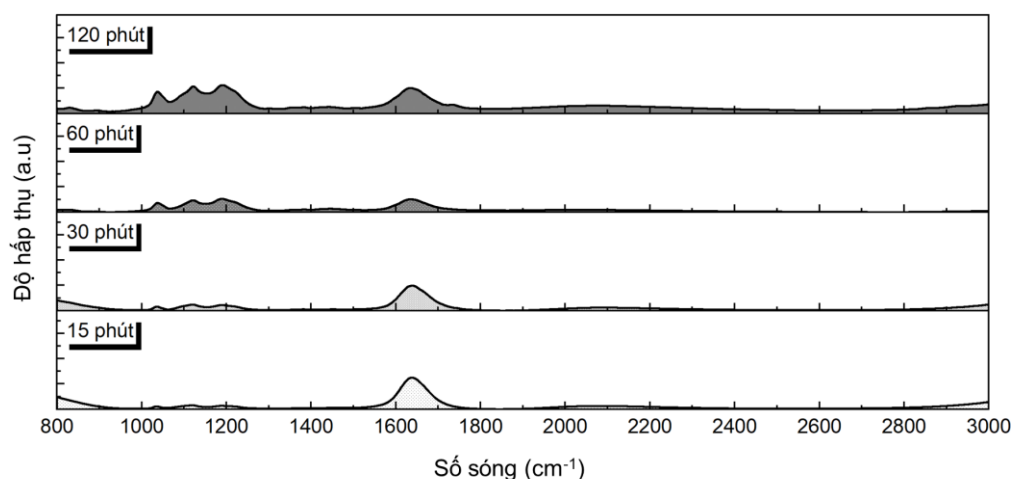
Mẫu	15 phút	30 phút	60 phút	120 phút
Hàm lượng định lượng	48,68	49,56	72,37	100



Hình 8. Phổ UV-Vis của các mẫu dung dịch ngâm viên phụ gia từ lúc bắt đầu đến khi giải phóng hoàn toàn

Kết quả phân tích phổ hấp thụ FTIR (Hình 9) cũng cho thấy xu hướng tương tự phân tích UV-vis. Các dải dao động đặc trưng của phụ gia SNF được quan sát trên phổ có diện tích tăng dần theo thời gian ngâm viên phụ gia. Tương ứng với kết quả này là hàm lượng phụ gia được giải phóng ra cũng tăng

theo thời gian. Các kết quả tính toán và so sánh diện tích các dải dao động đặc trưng trên phổ FTIR cũng cho kết quả bán định lượng với xu hướng tốc độ nhả khá tương đồng khi tính toán định lượng bằng UV-vis (Hình 10a). Tuy nhiên, về mặt giá trị, FTIR cho mức thấp hơn so với UV-vis.



Hình 9. Phổ FTIR của các mẫu dung dịch ngâm viên phụ gia

Hình 10b mô tả mô hình giải phóng lượng phụ gia theo thời gian với quy luật hàm mũ, phù hợp với thực nghiệm bán định lượng bằng dữ liệu phổ UV-vis. Dựa vào biểu đồ trong Hình 10b và sử dụng công thức tính toán trên thời gian hòa tan trung bình với phần diện tích vùng phía trên đường cong nhả chậm, ta có thể tính được thời gian hòa tan trung bình của viên phụ gia bằng công thức [12,13]:

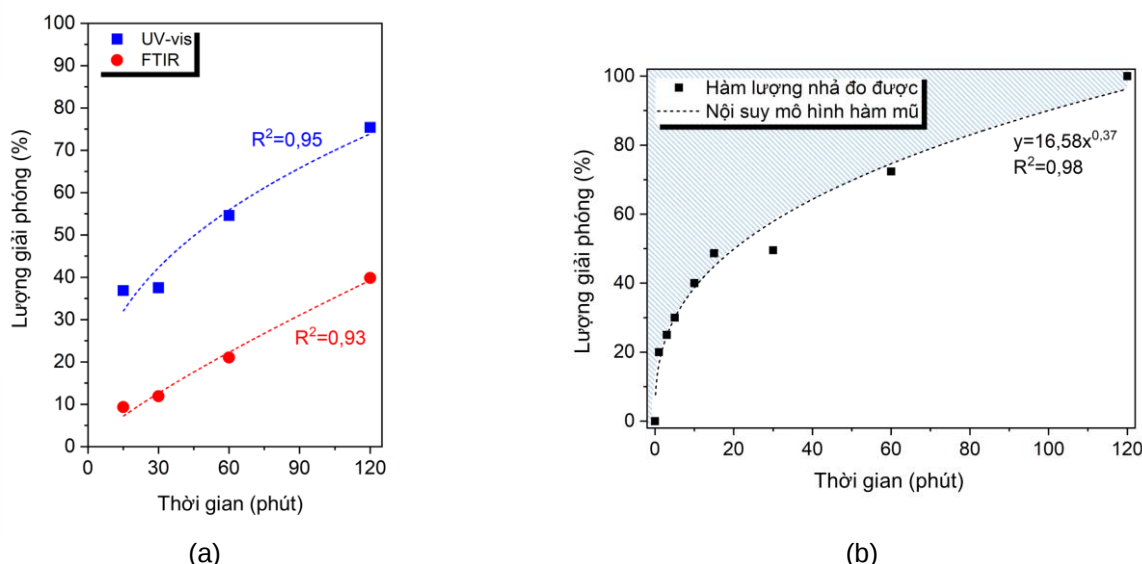
$$MDT = \frac{ABC}{Q_t} \quad (1)$$

trong đó:

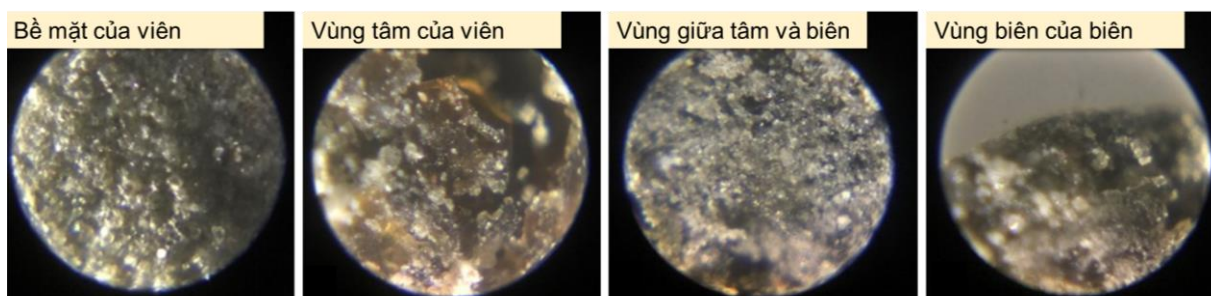
MDT là thời gian hòa tan trung bình (phút);

ABC là diện tích vùng phía trên đường cong (phút.%);

Q_t là hàm lượng phụ gia nhả sau thời gian t (%).



Hình 10. (a) So sánh tương quan định lượng bằng UV-vis và bán định lượng bằng FT-IR; (b) Mô hình tính toán lượng phụ gia được giải phóng ra theo thời gian

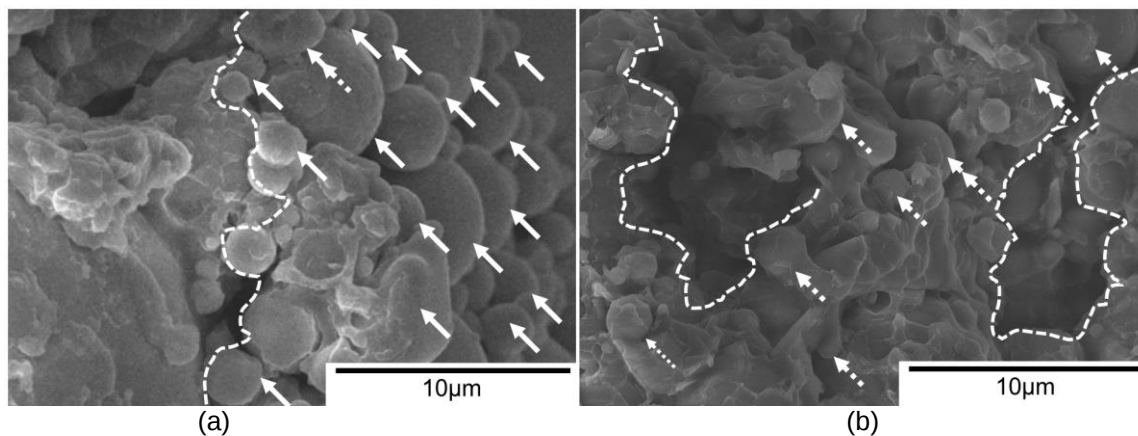


Hình 11. Hình thái học bề mặt và trên mặt cắt của viên phụ gia quan sát dưới kính hiển vi quang học

Các quan sát bằng kính hiển vi quang học (Hình 11) trên bề mặt của viên phụ gia cho thấy một lớp khoáng hình thành rõ ràng. Lớp này được dự đoán chứa thành phần xi măng đã thủy hóa bám trên bề mặt viên phụ gia. Điều này có thể lý giải bởi xi măng được cho vào ở giai đoạn cuối của quá trình vữa viên, tạo ra lớp phủ bảo vệ. Các nốt sần với hạt sáng màu hình cầu nhiều khả năng là hạt tro bay thô. Qua ảnh hiển vi mặt cắt viên phụ gia, sự khác nhau về màu sắc, kích thước giữa các thành phần tro bay và phần phụ gia được nhận thấy khá rõ ràng. Phần phụ gia có màu nâu sẫm, kích thước lớn hơn và nằm ở khu vực trung tâm viên, được bao quanh bởi tro bay. Điều này chứng tỏ viên phụ gia sau khi vữa có cấu trúc phù hợp với dự kiến ban đầu. Tuy nhiên, vẫn tồn tại nhiều lỗ rỗng trong vùng lõi của viên, có thể ảnh hưởng đến cường độ của viên vữa và là hạn chế của quá trình chuẩn bị phụ gia từ nguyên liệu bột ban đầu.

Dưới kính hiển vi điện tử quét SEM (Hình 12a),

cấu trúc của viên phụ gia hiện rõ như một ma trận phân tán, với các hạt phụ gia và hạt tro bay xen lẫn nhau. Lớp bên ngoài của viên chứa nhiều tro bay hơn, tạo thành một lớp vỏ bảo vệ. Khi quá trình nhả chậm diễn ra, tức là khi viên phụ gia được đưa vào nước, lớp canxi stearate phủ bên ngoài sẽ hòa tan và tạo lớp màng trắng trên bề mặt. Sau đó, tro bay sẽ từ từ khuếch tán ra ngoài. Tốc độ của quá trình này phụ thuộc vào tính chất riêng của tro, dẫn đến sự không đồng đều giữa các vị trí. Những hạt phụ gia nhỏ có xu hướng tan nhanh hơn, giúp phần lõi của viên phụ gia được giải phóng ra ngoài. Ngược lại, các hạt lớn có tốc độ tan chậm hơn, được thể hiện qua bề mặt không mịn của các hình cầu (Hình 12b). Trong quá trình nhả phụ gia, các hạt tro lớn này được bao phủ bởi lớp phụ gia từ bên trong viên. Nhờ đó, hàm lượng phụ gia nhả chậm theo thời gian có thể được điều chỉnh bằng cách kiểm soát các thông số của nguyên liệu chế tạo viên, bao gồm kích thước hạt tro, tỷ lệ tro và phụ gia, cũng như độ dày của viên.



Hình 12. Ảnh vi cấu trúc (SEM) mô tả hình thái các hạt tro bay và các hạt phụ gia bên trong viên phụ gia trước (a) và sau khi (b) nhả (giải phóng ra)

5. Kết luận

Các kết quả thực nghiệm trong nghiên cứu đã chứng minh được khả năng chế tạo viên nang có khả năng nhả chậm, kiểm soát bằng kỹ thuật trộn cắt siêu tốc. Dựa trên thực nghiệm phân tích UV-vis có thể tính được thời gian hòa tan trung bình của viên phụ gia. Hình ảnh vi cấu trúc cho thấy rõ cấu trúc viên kiểu ma trận phân tán, trong đó các hạt phụ gia và hạt tro bay được xen lẫn. Lớp bên ngoài có hàm lượng tro nhiều hơn, tạo ra lớp vỏ bảo vệ. Nghiên cứu này góp phần cung cấp dữ liệu thực tế và các thông số cơ bản của quy trình kỹ thuật, hướng tới góp phần xây dựng cơ sở khoa học hoàn chỉnh cho mảng đề tài về nhả chậm, nhả có kiểm soát.

Lời cảm ơn: Chúng tôi xin cảm ơn Trường Đại học Bách khoa, ĐHQG-HCM đã hỗ trợ cho nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Shimono N, Ueda M and Nakamura Y (2002). *Design of controlled release system with multi-layers of powder*, Chemical and pharmaceutical bulletin 50 1169–75.
- [2] Kondo K, Kato S and Niwa T (2017). *Mechanical particle coating using polymethacrylate nanoparticle agglomerates for the preparation of controlled release fine particles: The relationship between coating performance and the characteristics of various polymethacrylates*. International journal of pharmaceutics 532 318–27.
- [3] Alghamri R, Kanellopoulos A, Litina C and Al-Tabbaa A (2018). *Preparation and polymeric encapsulation of powder mineral pellets for self-healing cement based materials*. Construction and building Materials 186 247–62.
- [4] Boonying P, Boonpavanitchakul K and Kangwansupamonkon W (2023). *Green Bio-composite Coating Film from Lignin/Pre-vulcanized Natural Rubber Latex for Controlled-release Urea Fertilizer*. Journal of Polymers and the Environment 31 1642–55.
- [5] Raki L and James J B. Controlled release of chemical admixtures 146.
- [6] Daake H von, Stascheit R and Stephan D (2016). *Matrix-Based Encapsulation of Construction Chemicals Using High-Shear Agglomeration*. Chemical Engineering & Technology 39 1111–20.
- [7] Zhang X and Cresswell M (2015). *Inorganic controlled release technology: Materials and concepts for advanced drug formulation* (Butterworth-Heinemann).
- [8] Mishra M (2015). *Handbook of encapsulation and controlled release* (CRC press).
- [9] Shang X and Li J (2020). *Manufacturing and performance of environment-friendly lightweight aggregates with core-shell structure*. Journal of Cleaner Production 276 123157.
- [10] Hsu K-C, Chiu J-J, Chen S-D and Tseng Y-C (1999). *Effect of addition time of a superplasticizer on cement adsorption and on concrete workability*. Cement and concrete composites 21 425–30.
- [11] Tkaczewska E (2014). *Effect of the superplasticizer type on the properties of the fly ash blended cement*. Construction and Building Materials 70 388–93.
- [12] Knop K (1999). *Wirkstofffreisetzung aus festen Arzneiformen-Prüfmethoden, Auswertung, Einflußparameter*. Pharmazie in unserer Zeit 28 301–8.
- [13] Voegelé D, Brockmeier D, Von Hattingberg H M and Lippold B C (1983). *Die mittlere Auflöszeit-ein parameter zur prüfung von liberationsbedingungen auf vergleichbarkeit*. Acta pharmaceutica technologica 29 167–74.