

TỔNG HỢP VÀ ĐẶC TRƯNG VẬT LIỆU HẤP THU DẦU TỪ SỢI RƠM

Hoàng Thị Vân An¹, Nguyễn Trung Đức^{2,*}, Nguyễn Thanh Tùng²,
Nguyễn Văn Khôi², Vũ Tiến Thắng³

¹Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì,
Số 9, đường Tiên Sơn, phường Tiên Cát, thành phố Việt Trì, tỉnh Phú Thọ

²Viện Hóa học, Viện Hàn lâm KHCNVN, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

³Công ty TNHH Công nghệ và Dịch vụ Thương mại Lạc Trung,
350 Lạc Trung, Vĩnh Tuy, Hai Bà Trưng, Hà Nội

*Email: ducnt224@gmail.com

Đến Tòa soạn: 29/08/2015; Chấp nhận đăng: 28/10/2015

TÓM TẮT

Các sự cố tràn dầu xảy ra thường gây hậu quả nghiêm trọng đến môi trường và hệ sinh thái vì vậy việc tìm ra các giải pháp để khắc phục hậu quả của sự cố tràn dầu có ý nghĩa vô cùng quan trọng. Trong nghiên cứu này, quá trình axetyl hóa sợi rơm và tính chất hấp thu dầu của sản phẩm được nghiên cứu. Trên cơ sở khảo sát chi tiết các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình axetyl hóa, có thể rút ra điều kiện tối ưu như sau: tỉ lệ sợi rơm/anhydrit axetic = 1/10, [NBS] = 2 %, thời gian phản ứng 120 phút, nhiệt độ phản ứng 90 °C và mức độ axetyl hóa đạt được 30,6 %. Sợi rơm và sợi rơm axetyl hóa được đặc trưng bởi phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR), hiển vi điện tử quét (SEM) và nhiễu xạ tia X (XRD). Tính chất hấp thu dầu đối với dầu thô và khả năng tái sử dụng của vật liệu cũng được nghiên cứu, đánh giá.

Từ khóa: axetyl hóa, sợi rơm, vỏ trấu, hấp thu dầu.

1. MỞ ĐẦU

Rơm rạ là nguồn phế thải trong nông nghiệp, bao gồm phần thân và cành lá của cây lúa, sau khi đã tuốt hạt lúa. Rơm rạ chiếm khoảng một nửa sản lượng của cây ngũ cốc, như lúa mạch, lúa mì và lúa gạo [1]. Mặc dù nguồn phụ phẩm này có chứa các vật chất có thể mang lại lợi ích cho xã hội, song giá trị thực của nó thường bị bỏ qua do chi phí quá lớn cho các công đoạn thu thập, vận chuyển và các công nghệ xử lý để có thể sử dụng một cách hữu ích. Việc đốt ngoài đồng ruộng nguồn phế thải này đang gây ra các vấn đề môi trường, làm ảnh hưởng đến sức khỏe con người và đồng thời cũng là một sự thất thoát nguồn tài nguyên. Nếu nguồn phế thải này có thể tận dụng để tăng cường cho sản xuất lương thực hay sản xuất nhiên liệu sinh học thì chúng sẽ không còn là nguồn phế thải nữa mà trở thành nguồn nguyên liệu mới [2].

Những sử dụng tiềm năng nhất của rơm rạ có thể xếp theo nhóm như sử dụng năng lượng, chế tạo và xây dựng, giảm ô nhiễm môi trường hay làm thức ăn cho chăn nuôi gia súc. Gần đây

có một hướng nghiên cứu mới là biến tính sợi rom bằng phương pháp hóa học như là este hóa, trùng hợp ghép một số vinyl monome lên sợi rom để làm tăng tính chất của rom rạ theo mục đích sử dụng [3 - 4].

Biến tính sợi xenlulozo bằng quá trình este hoá là một phương pháp khá phổ biến nhằm làm tăng tính kỵ nước và ưa dầu của sợi. Trong đó, quá trình axetyl hoá bằng anhydrit axetic được sử dụng nhiều nhất. Phản ứng có thể thực hiện trong điều kiện đồng thể hoặc dị thể với sự tham gia của các xúc tác khác nhau. Nhóm hydroxyl tự do được thay thế bằng nhóm axetyl có tính kỵ nước cao hơn nhờ đó làm giảm tính ưa nước và làm tăng tính ưa dầu của sợi xenlulozo [5]. Gần đây, các tác giả chỉ ra rằng N-Bromosuccinimide (NBS) là xúc tác phù hợp cho quá trình axetyl hóa trong hệ không dung môi, có thể ứng dụng ở quy mô lớn do nó hiệu quả hơn xúc tác H₂SO₄ và không độc và đắt như xúc tác pyridin [5].

Bài báo này, nghiên cứu quá trình tổng hợp vật liệu hấp thu dầu trên cơ sở axetyl hóa sợi rom với xúc tác NBS. Tính chất lý hóa của sản phẩm được đặc trưng bằng phổ hồng ngoại, nhiễu xạ tia X và kính hiển vi điện tử quét (SEM). Khả năng hấp thu dầu và tái sử dụng của sản phẩm cũng được nghiên cứu, đánh giá.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất, nguyên liệu

Sợi rom lúa thu gom từ huyện Hoài Đức, Hà Nội được cắt nhỏ khoảng 1 - 2 mm sau đó chiết với hỗn hợp methanol and benzene (1 : 1) (v/v) trong vòng 6 giờ để loại bỏ lớp sáp và nhựa. Anhydrite axetic, N-Bromosuccinimide (NBS), etanol, axeton, dung dịch chuẩn NaOH, Dimethyl sulfoxide (DMSO) đều là hóa chất tinh khiết của Trung Quốc, được sử dụng ngay không qua tinh chế.

2.2. Axetyl hóa sợi rom

Cho 1 gam sợi rom vào bình cầu 3 cổ dung tích 250 ml được lắp sinh hàn hồi lưu, nhiệt kế, thiết bị sục khí nitơ. Cho thêm vào một lượng anhydrite axetic và xúc tác N-Bromosuccinimide đã được tính toán chính xác. Nhiệt độ phản ứng là 90 °C, Sau thời gian phản ứng thích hợp hạ nhiệt độ xuống nhiệt độ phòng, Sản phẩm được rửa sạch nhiều lần với axeton để loại bỏ axit axetic và anhydrite axetic dư. Cuối cùng sản phẩm được sấy ở 80 °C đến khối lượng không đổi.

Mức độ axetyl hóa được xác định theo công thức:

$$WPG = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100$$

trong đó: W₁ và W₂ là khối lượng của sợi rom và rom axetyl hóa.

2.3. Đặc trưng lý hóa của vật liệu

Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR): được thực hiện trên quang phổ kế hồng ngoại biến đổi Fourier FTIR IMPACT Nicolet 410 trong vùng 4000 - 400 cm⁻¹ bằng kỹ thuật ép viên với KBr.

Ảnh chụp kính hiển vi điện tử quét SEM (Scanning Electronic Microscopy): được thực hiện trên máy JEOL JSE - 6490.

Nhiễu xạ tia X (XRD): được ghi trên thiết bị nhiễu xạ Ronghen SIMENS D5000 với điều kiện đo: tế bào CuK_α ($\lambda = 0,15406$ nm), góc quét 2θ từ 5° đến 50° .

2.4. Xác định khả năng hấp thụ dầu của vật liệu

5 mL dầu thô được cho vào cốc thủy tinh chứa 80 mL nước cất. Sau đó, cho từ từ 0,5 g vật liệu hấp thụ dầu lên trên bề mặt dầu. Sau các khoảng thời gian nhất định, tương ứng 10, 15, 20, 25, 30, 35 và 40 phút vớt vật liệu ra, để ráo 2 phút trước khi cân. Dung lượng hấp thụ dầu của vật liệu được xác định theo công thức dưới đây:

$$Q = (M_2 - M_1)/M_1$$

trong đó: M_1 và M_2 là khối lượng của vật liệu trước và sau khi hấp thụ dầu.

2.5. Tái sử dụng

Mẫu sau khi hấp thụ được vớt lên một lưới lọc, sau đó được đặt lên phễu thủy tinh xốp và hút chân không trong 10 phút trước khi cân. Dầu sẽ được thu hồi mà không làm phá vỡ hình dạng chất hấp thụ. Chu kì hấp thụ/giải hấp được lặp đi lặp lại 3 lần để đánh giá khả năng tái sử dụng của chất hấp thụ.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

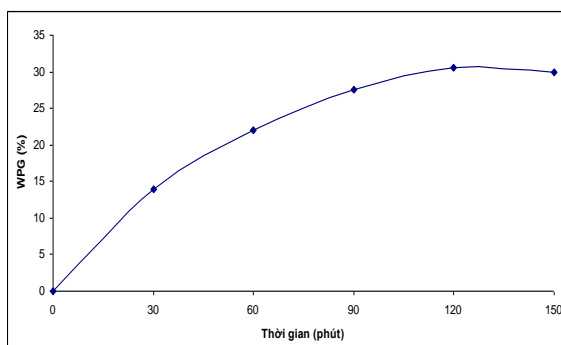
3.1 Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Ảnh hưởng của thời gian phản ứng tới WPG được biểu diễn trên Hình 1.

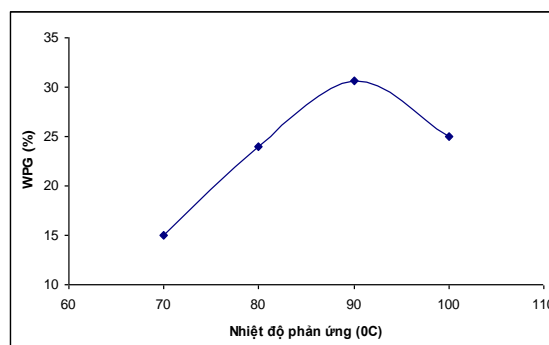
Kết quả cho thấy rằng giá trị WPG tăng khi kéo dài thời gian phản ứng và thời gian tối ưu là 120 phút. Tuy nhiên, nếu tiếp tục kéo dài thời gian phản ứng thì giá trị WPG gần như không đổi có thể là do phản ứng đã đạt tới trạng thái cân bằng.

3.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Quá trình phản ứng được thực hiện trong khoảng nhiệt độ từ 70 đến 100 $^\circ\text{C}$, các điều kiện khác được giữ không đổi. Kết quả được trình bày trên Hình 2.



Hình 1. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến mức độ axetyl hóa. Nồng độ NBS = 2 %, nhiệt độ 90 $^\circ\text{C}$, tỉ lệ sợi rom/anhydrit axetic (w/v) = 1/10.

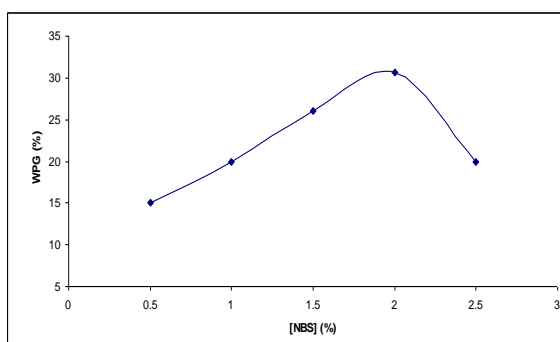


Hình 2. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến mức độ axetyl hóa. Nồng độ NBS = 2 %, tỉ lệ sợi rom/anhydrit axetic (w/v) = 1/10, thời gian 120 phút.

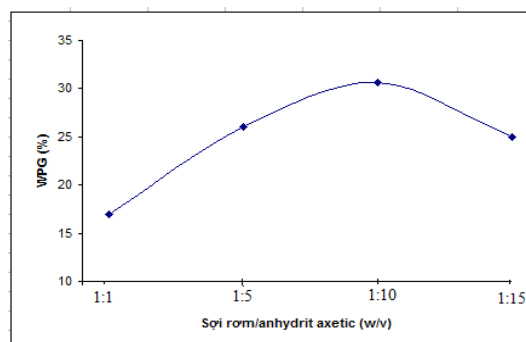
Kết quả cho thấy rằng giá trị WPG tăng dần khi tăng nhiệt độ của phản ứng và đạt cực đại khi nhiệt độ phản ứng là 90 °C, điều này có thể là khi tăng nhiệt độ làm phá vỡ liên kết hydro làm cho sợi xenlulozo trương lên vì thế làm cho quá trình khuếch tán anhydrit axetic vào sợi được thuận lợi hơn. Ngoài ra khi tăng nhiệt độ làm tăng sự chuyển động và va chạm của các tác nhân tham gia phản ứng, tức là làm tăng tốc độ phản ứng. Tuy nhiên nếu tiếp tục tăng nhiệt độ thì giá trị WPG có xu hướng giảm, nguyên nhân này có thể là do phản ứng axetyl hóa xenlulozo là phản ứng thuận nghịch, sinh ra sản phẩm phụ axit axetic. Khi nhiệt độ phản ứng tăng cao phản ứng nghịch đề axetyl hóa của axit axetic càng dễ dàng xảy ra dẫn đến sự suy giảm giá trị WPG.

3.3. Ảnh hưởng của nồng độ xúc tác

Quá trình phản ứng được thực hiện trong khoảng nồng độ xúc tác thay đổi từ 0,5 đến 2,5 %, các điều kiện khác giữ không đổi. Kết quả được trình bày trong Hình 3. Kết quả cho thấy rằng khi tăng nồng độ xúc tác NBS thì giá trị WPG tăng và đạt giá trị cao nhất ở nồng độ 2 %. Tuy nhiên nếu tiếp tục tăng nồng độ xúc tác thì giá trị WPG giảm dần. Như vậy, nồng độ xúc tác tối ưu cho quá trình axetyl hóa xenlulozo của sợi rom với anhydrite axetic là 2 %. Vai trò xúc tác NBS trong phản ứng axetyl hóa xenlulozo sợi rom với anhydrite axetic chưa được rõ ràng. Có một số giả thiết cho rằng NBS hoạt động như một nguồn tạo ra Br^+ có khả năng hoạt hóa nhóm cacbonyl của anhydrite axetic tạo thành tác nhân axetyl hóa rất mạnh là $(CH_3 - CO - N - (OCCH_2CH_2CO-))$ tác nhân này phản ứng với nhóm hydroxyl (OH) trong phân tử xenlulozo tạo thành dẫn xuất axetat xenlulozo. Tuy nhiên, người ta cho rằng giả thiết về cơ chế phản ứng của xúc tác này cần được tiếp tục nghiên cứu đầy đủ hơn nữa [6].



Hình 3. Ảnh hưởng của nồng độ xúc tác đến mức độ axetyl hóa, nhiệt độ 90 °C, tỉ lệ sợi rom/anhydrit axetic (w/v) = 1/10, thời gian 120 phút.



Hình 4. Ảnh hưởng của tỉ lệ sợi rom/anhydrite axetic. Nồng độ xúc tác 2 %, nhiệt độ 90 °C, thời gian phản ứng 120 phút.

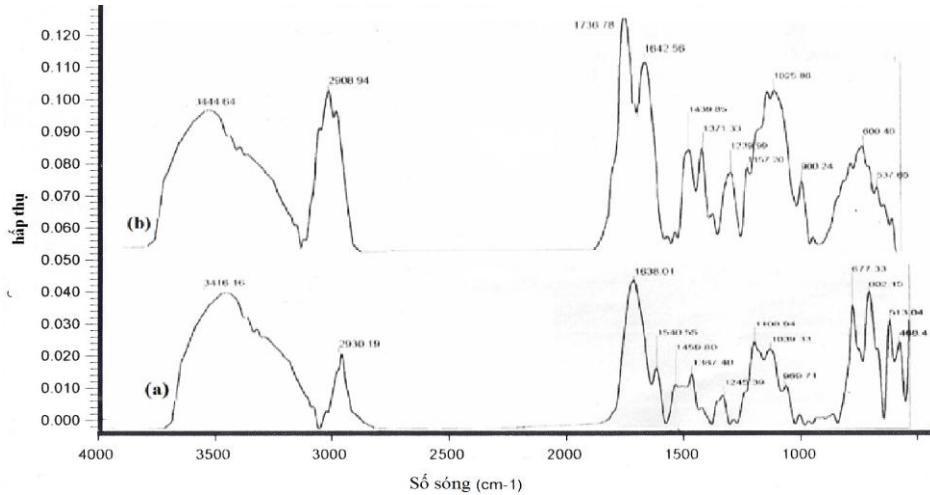
3.4. Ảnh hưởng của tỉ lệ sợi rom/anhydrite axetic (w/v)

Quá trình phản ứng axetyl hóa được thực hiện với các tỉ lệ sợi rom/anhydrit axetic khác nhau trong khoảng từ 1/1 đến 1/15, các điều kiện khác được giữ không đổi. Kết quả được trình bày trong Hình 4.

Kết quả cho thấy khi tăng tỉ lệ sợi rom/anhydrite axetic thì giá trị WPG tăng, nguyên nhân là tăng hàm lượng anhydrite axetic thì khả năng thâm nhập chất lỏng vào cấu trúc của sợi tăng, tốc độ phản ứng xảy ra nhanh hơn dẫn đến WPG tăng. Như vậy tỉ lệ tối ưu cho quá trình axetyl hóa sợi rom là 1/10.

3.5. Phổ hồng ngoại

Phổ hồng ngoại của sợi rom trước và sau khi axetyl hóa được trình bày trong Hình 5.



Hình 5. Phổ IR của sợi rom (a) và của sợi rom axetyl hóa (b).

Từ phổ hồng ngoại của sợi rom quan sát thấy pic chân rộng 3416 cm^{-1} là dao động biến dạng của nhóm OH, pic 2930 cm^{-1} dao động hóa trị của nhóm CH_2 có dải hấp thụ ở 1638 cm^{-1} (nước hấp thụ), pic 1387 cm^{-1} dao động biến dạng của các nhóm C-H trong $-\text{O}(\text{C}=\text{O})-\text{CH}_3$. Đối với sợi rom axetyl hóa pic chân rộng chuyển về 3444 cm^{-1} dao động biến dạng của nhóm OH, đặc biệt có sự xuất hiện pic 1736 cm^{-1} dao động hóa trị của nhóm C = O chứng minh cho phản ứng giữa nhóm hydroxyl (OH) trong phân tử xenlulozo của sợi rom với anhydrit axetic đã xảy ra dẫn đến sự tạo thành liên kết este trong phân tử xenlulozo axetat chứng tỏ quá trình axetyl hóa thành công. Bảng 1 là một số dải hấp thụ đặc trưng cho các dao động của các nhóm chức chính có trong sợi rom axetyl hóa.

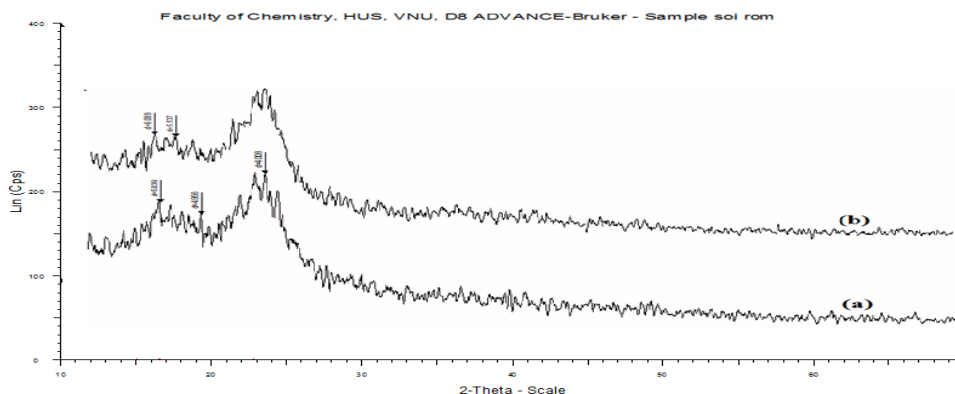
Bảng 1. Một số dải hấp thụ đặc trưng cho các dao động của một số nhóm chức chính trong sợi rom axetyl hóa.

Số sóng ν (cm^{-1})	Dao động của nhóm chức
3444	$\nu(\text{OH})$ trong và ngoài vòng AGU
2930	$\nu(\text{CH})$ trong vòng AGU
1736	$\nu(\text{C}=\text{O})$ của este
1642	δ (H_2O) bị hấp thụ
1374	$\nu(\text{-C-H})$ của $-\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_3$
1239	$\nu(\text{-C-O-})$ trong gốc axetyl

3.6. Nhiễu xạ tia X

Giản đồ nhiễu xạ tia X của sợi rom và sợi rom axetyl hóa được biểu diễn trên Hình 6.

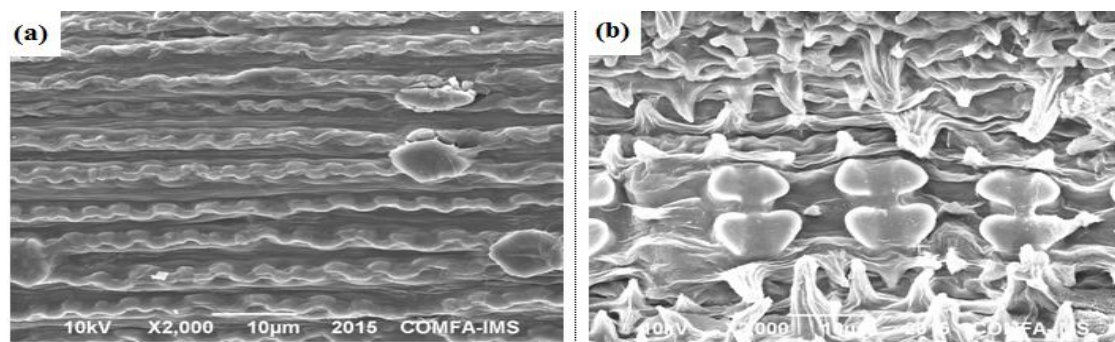
Vùng tinh thể quan sát được trong XRD của sợi rom và sợi rom axetyl hóa, có pic chính rõ nét đặc trưng cho vùng kết tinh của polyme. Chứng tỏ phản ứng chỉ xảy ra trên bề mặt, không tác động đến vùng kết tinh của xenlulozơ, do đó các pic hầu như không thay đổi.



Hình 6. Giảm độ nhiễu xạ tia X của sợi rom (a) và sợi rom axetyl hóa (b).

3.7. Hình thái học

Ảnh SEM của sợi rom và sợi rom axetyl hóa được trình bày trên Hình 7.



Hình 7. Ảnh SEM của sợi rom (a) và rom axetyl hóa (b).

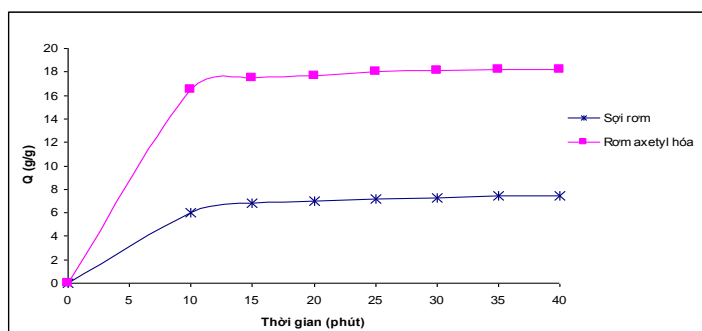
Kết quả thấy rằng sợi rom và sợi rom axetyl hóa có sự thay đổi về hình thái học bề mặt. Ảnh SEM của sợi rom có cấu trúc mịn, ảnh SEM của sợi rom axetyl hóa có cấu trúc xốp hơn. Điều này có thể do phản ứng giữa các nhóm hydroxyl (OH) trong phân tử xenlulozơ với anhydrit axetic đã phá vỡ các cầu hydro phân ứng chỉ xảy ra trên bề mặt không tác động đến vùng kết tinh của xenlulozơ. Do đó sợi rom axetyl hóa có cấu trúc hơi xốp hơn so với sợi rom ban đầu.

3.8. Khả năng hấp thụ dầu

Kết quả hấp thụ dầu của sợi rom và rom axetyl hóa được trình bày trong Hình 8.

Kết quả từ Hình 8 thấy rằng dung lượng hấp thụ dầu ở nhiệt độ phòng của sợi rom axetyl hóa đạt 17,9 g/g và sợi rom là 7,2 g/g có sự khác nhau này là do nhóm hydroxyl của sợi rom

được thay thế bằng nhóm axetyl kỵ nước và ưa dầu hơn. Qua đó thấy rằng tính chất hấp thụ dầu của sợi rơm có thể được cải thiện bằng phản ứng axetyl hóa.



Hình 8. Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp thụ dầu của vật liệu.

3.9. Tái sử dụng

Khả năng tái sử dụng của sản phẩm đối với dầu thô sau 3 chu kỳ hấp thụ/giải hấp được trình bày trong Bảng 2.

Bảng 2. Tái sử dụng vật liệu.

Chu kỳ	Mức độ hấp thụ dầu (g/g)	Lượng dầu còn lại trong sợi (g/g)
1	17,9	3,90
2	9,28	1,45
3	7,15	1,06

Kết quả Bảng 2 cho thấy rằng rơm acetyl hóa hấp thụ dầu cao hơn trong chu kỳ đầu và sau đó dung lượng hấp thụ giảm đáng kể trong các chu kỳ tiếp theo. Điều này có thể là do sự phá vỡ các khoang chứa dầu bởi áp lực chân không và sự che phủ của các nhóm axetyl hóa trong vật liệu bởi cơ chế giữ lớp dầu dư [7].

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu này đã chỉ ra rằng tính hấp thụ dầu của sợi rơm có thể được cải thiện thông qua quá trình axetyl hóa. Quá trình axetyl hóa đã được thực hiện với sự có mặt của chất xúc tác NBS và thu được điều kiện tối ưu: tỉ lệ khối lượng của sợi rơm và anhydride acetic là 1:10, [NBS] = 2 %, thời gian phản ứng 120 phút, phản ứng nhiệt độ 90 °C và WPG thu được 30,6 %. Dung lượng hấp thụ dầu của sợi rơm axetyl hóa đạt được 17,9 g/g. Khả năng tái sử dụng các vật liệu trong dầu thô cũng được đánh giá sau 3 chu kỳ hấp thụ/giải hấp. Khả năng hấp thụ dầu của rơm acetyl hóa được cải thiện là một giải pháp để phát triển vật liệu hấp thụ dầu, đây là những sản phẩm rẻ tiền, phân hủy sinh học và thân thiện với môi trường.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Kai huang, Ming zheng Zhang, Guangzhi Zhang, Xue Jiang and Dan Huang - Acetylation modification oh rice straw fiber and its thermal properties, Cellulose Chem. Technol. **48** (3-4) (2014) 199-207.

2. Xiaolang Chen, Jie Yu, Zhibin Zhang, Canhui Lu - Study on structure and thermal stability properties of cellulose fibers from rice straw, *Carbohydrate Polymers* **85** (2011) 245–250.
3. Ramakanta Samal, Prafulla K. Sahoo - Development of a Biodegradable Rice Straw-g-poly(methylmethacrylate)/Sodium Silicate Composite Flame Retardant, *Journal of Applied Polymer Science* **113** (2009) 3710–3715.
4. Supitcha Rungrodnimitchai - Modification of Rice Straw for Heavy Metal Ion Adsorbents by Microwave Heating, *Macromol. Symp.* **295** (2010) 100–106.
5. Sun X. F., Sun R. C., Sun J. X. - Acetylation of sugarcane bagasse using NBS as a catalyst under mild reaction conditions for the production of oil sorption-active materials, *Bioresource Technology* **95** (2004) 343–350.
6. Teli M. D., Valia Sanket P. - Acetylation of banana fiber to improve oil absorbency, *Carbohydrate Polymers* **92** (2013) 328–333.

ABSTRACT

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF OIL SORBENT FROM RICE STRAW

Hoang Thi Van An¹, Nguyen Trung Duc^{2,*}, Nguyen Thanh Tung²,
Nguyen Van Khoi², Vu Tien Thang³

¹*Viet Tri University of Industry (VUI), 9 Tien Son Road, Viet Tri, Phu Tho*

²*Institute of Chemistry, VAST, 18 Hoang Quoc Viet Road, Cau Giay, Hanoi*

³*Lac Trung Technology and Trading Service Co. Ltd, 350 Lac Trung Road, Hai Ba Trung, Hanoi*

*Email: ducnt224@gmail.com

Oil spill leaves detrimental effects on the environment, living organisms and economy. In this study, the acetylation of rice straw and the use of acetylated rice straw for oil spill recovery has been investigated. The preferred reaction parameters of acetylation reaction were described as follows: weight ratio of rice straw and acetic anhydride was 1:10, [NBS] = 2 %, reaction time 120 min, reaction temperature 90 °C, in which the weight percent gain (WPG) of 30.6 % was obtained. The characterization of acetylated rice straw was performed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The oil absorbency and reusability of acetylated rice straw in crude oil were also evaluated. The absorbed oil can be easily recovered with vacuum extraction.

Keywords: acetylation, rice straw, rice husk, oil sorbent.