

NGHIÊN CỨU BIẾN TÍNH XENLULO TỪ RƠM RẠ ĐỂ HẤP PHỤ XĂNG TRONG NƯỚC

STUDY ON DENATURATION OF CELLULOSE FROM STRAW TO ADSORB GASOLINE IN WATER

Vũ Trọng Hoạt¹, Tô Đăng Hùng¹, Nguyễn Văn An¹,
Trần Đức Phú¹, Nguyễn Thị Thu Trang², Nguyễn Thế Hữu^{3,*}

TÓM TẮT

Vật liệu hấp phụ được tổng hợp ở nhiệt độ 60°C, thực hiện bằng cách tổng hợp sắt từ lên trên bề mặt xenlulo được tách từ rơm rạ. Bằng phương pháp đo phân tích nhiệt vi sai cho thấy ở 500°C lượng mẫu cháy hết còn phần tro khoảng 5,9%. Kết quả đo BET cho thấy bề mặt riêng của vật liệu là 29,5512m²/g. Sự phân bố mao quản tập trung ở 40 - 60nm. Thời gian hấp phụ khoảng 30 phút là tốt nhất, cho kết quả hiệu suất hấp phụ cực đại 90% trên tổng lượng xăng A95. Vật liệu hấp phụ có thể tái sinh đến 4 lần cho hiệu suất cao, khoảng 95%-97% so với hấp phụ lần đầu.

Từ khóa: Rơm rạ, vật liệu hấp phụ, biến tính xenlulo.

ABSTRACT

Adsorbent materials were synthesized at 60°C. It is made by synthesizing ferromagnetic iron on the surface of cellulose extracted from straw. By measuring differential thermal analysis, it was shown that at 500°C, the amount of sample burned down to about 5,9% ash. The thermal stability of the adsorbent material is in the range of 100°C to 500°C. However, the BET measurement results show that the specific surface of cellulose is 29.5512 m²/g. The capillary distribution is concentrated at 40-60 nm.. The survey results show that the adsorbent rate in about 30 minutes is the best and results in the maximum adsorption efficiency of 90% on the total amount of A95 gasoline. The adsorbent can be regenerated up to 4 times for high efficiency, about 95%-97% of the maximum adsorption efficiency.

Key word: Straw, adsorbent material, denaturation of cellulose.

¹Lớp ĐH Kỹ thuật Hóa học 02 - K12, Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

²Lớp ĐH Kỹ thuật Hóa học 01 - K12, Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

³Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

*Email: huudhcnhn@gmail.com

1. MỞ ĐẦU

Hiện nay, vấn đề ô nhiễm xăng dầu trên biển là một trong những vấn đề đang được cộng đồng quốc tế quan tâm. Tràn xăng dầu là sự cố xảy ra trong quá trình khai thác, lưu trữ, vận chuyển và sử dụng xăng dầu. Sự cố này không chỉ ảnh hưởng tiêu cực đến nền kinh tế mà còn gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến môi trường sinh thái [1-2]. Ngoài những phương pháp như sử dụng phao quây xa bờ, phao quây trên bờ, sử dụng thiết bị hút,... còn sử dụng công

nghệ như phân tán hóa học, phân hủy sinh học, đốt tại chỗ hoặc hấp phụ dầu. Trong đó, phương pháp hấp phụ là giải pháp thích hợp nhất vì dầu có thể thu hồi và hạn chế những ảnh hưởng tiêu cực tối thiểu nhất [3-6].

Những năm gần đây, việc tái chế phụ phẩm nông nghiệp nhằm mục đích xử lý môi trường đang được quan tâm, các vật liệu từ rơm, vỏ chuối, mùn cưa, xơ dừa, bã mía... đã được nghiên cứu khá nhiều [10-11]. Phụ phẩm từ rơm rạ là nguồn nguyên liệu phổ biến ở Việt Nam. Hay có thể nói rơm rạ là nguồn nguyên liệu dồi dào, tiềm năng và trữ lượng khổng lồ. Hướng nghiên cứu biến tính phụ phẩm rơm rạ để xử lý dầu tràn vừa tận dụng được nguồn nguyên liệu rẻ mà còn giảm thiểu ảnh hưởng đến môi trường [7-9].

Chúng tôi đã nghiên cứu biến tính xenlulo từ rơm rạ để hấp phụ xăng trong nước từ nguồn rơm rạ là phụ phẩm của nông nghiệp được biến tính tạo ra vật liệu để xử lý xăng dầu tràn, váng dầu trên bề mặt nước. Từ những kết quả khảo sát, thực nghiệm sẽ đưa ra quá trình tổng hợp vật liệu hấp phụ tối ưu nhất để phù hợp với ứng dụng trong thực tiễn, đem lại những lợi ích lớn trong kinh tế, văn hóa và xã hội.

2. NGUYÊN LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nguyên liệu

Rơm rạ được lấy ở cánh đồng lúa thuộc huyện Hoài Đức, Hà Nội sẽ được loại bỏ tạp chất cơ học, cắt gốc, cắt lá chỉ lấy phần thân, chọn lọc những thân cây bền, dẻo không bị gãy, vụn, mùn, hỏng do quá trình phân hủy, than hóa khi để ngoài trời. NaOH 98%, FeCl₃.6H₂O 99%, HCl 36% suất xứ từ Trung Quốc.

2.2. Quá trình tổng hợp vật liệu

* Quy trình tách lignin

Tiến hành tách lignin bằng cách ngâm một lượng rơm rạ nhất định trong dung dịch NaOH được pha phù hợp trong 24 giờ ở nhiệt độ 50°C-60°C. Vật liệu sau đó được rửa bằng nước cho đến khi hết NaOH, sấy khô ở 90°C khối lượng không đổi. Sau đó, tiến hành đánh giá khả năng tách lignin để thu hồi xenlulo.

* Tổng hợp sắt từ lên xenlulo

Vật liệu hấp phụ được tổng hợp bằng cách pha NaOH với cùng nồng độ với FeCl₃ từ từ vào dung dịch FeCl₃. Sau đó điều chỉnh pH của dung dịch về 6,5 đến 7 bằng dung

dịch HCl 0,02M. Khuấy dung dịch trong 3 giờ bằng khuấy từ, làm mỗi kết tủa trong 2 ngày. Sau đó lọc và rửa mẫu, sấy khô mẫu ở nhiệt độ 80°C đến khi khối lượng không đổi, thu được vật liệu hấp phụ.

2.3. Khảo sát quá trình hấp phụ xăng của vật liệu

Cân 2g vật liệu hấp phụ và chuẩn bị 2ml xăng A95 trên 10ml nước trên đĩa thủy tinh. Sau đó đưa 2g chất hấp phụ trên đĩa thủy tinh đã chuẩn bị sẵn. Từ đó có thể khảo sát được mức độ hấp phụ của vật liệu. Tính toán số liệu và đánh giá kết quả về quá trình hấp phụ xăng của vật liệu.

Thể tích xăng được hấp phụ tính theo công thức sau:

$$V_{hp} = (V_n + V_x) - V_c$$

Trong đó: V_{hp} là thể tích xăng A95 được hấp phụ

V_n là thể tích của nước

V_x là thể tích văng xăng trên bề mặt nước

V_c là thể tích còn lại

Phần trăm khối lượng xăng được hấp phụ đạt được tính như sau:

$$\%m_{hp} = \frac{V_{hp}}{V_x} \times 100\%$$

Trong đó: $\%m_{hp}$ là phần trăm khối lượng xăng A95 được hấp phụ.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả của quá trình tách lignin

Bảng 1. Kết quả khảo sát mẫu tách lignin thu hồi xenlulo

Mã mẫu	Nồng độ NaOH (M)	Khối lượng rơm, rạ (g)	Thể tích nước cất (ml)	Khối lượng Xenlulo (g)
L1	1M	10,032	500	3,299
L2	2M	10,118	500	3,372
L3	3M	10,200	500	3,126
L4	4M	10,107	500	3,014

Sau khi quan sát và đánh giá các mẫu khảo sát đã thu được mẫu xenlulo L2 đạt giá trị tốt nhất với quá trình tách xenlulo ở nồng độ NaOH 2M thu lượng xenlulo đạt 33,33% so với nguyên liệu rơm, rạ ban đầu.

Các mẫu còn lại không thu được ở dạng sợi, chưa tách được tối ưu lignin (mẫu có màu tối), nhiều tạp chất, khối lượng xenlulo thấp.



Hình 1. Mẫu L1, L2 sau khi tách lignin để thu hồi xenlulo

3.2. Kết quả tổng hợp sắt từ lên xenlulo

Bảng 2. Kết quả khảo sát quá trình tổng hợp sắt từ lên các mẫu xenlulo

Mã mẫu	Khối lượng xenlulo (g)	Nồng độ FeCl ₃ (M)	Thể tích nước cất (ml)	Thể tích NaOH 0,5M để điều chỉnh pH (ml)	Thể tích HCl 0,2M để trung hòa (ml)
M1	3,357	0,4	500	75	25
M2	3,314	0,2	500	60	15
M3	3,401	0,15	500	55	13
M4	3,525	0,1	500	52	12
M5	3,462	0,005	500	40	8

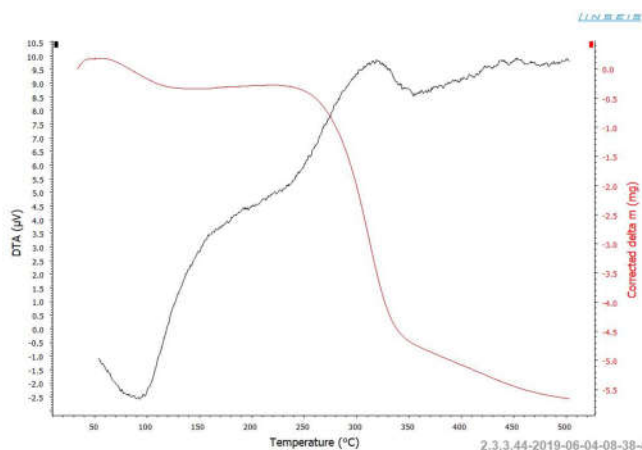
Biến tính xenlulo bằng sắt từ cho thấy quá trình hấp phụ diễn ra nhanh hơn và triệt để hơn. Tuy nhiên lượng sắt từ bám lên bề mặt xenlulo quá lớn sẽ gây tình trạng đóng cục và bít các mao quản hấp phụ chính vì vậy mà các mẫu M1, M2, M3, M4 cho kết quả hấp phụ dầu thấp.

Các mẫu M1, M2, M3, M4 sau khi cho hấp phụ dầu cho thấy sự hấp phụ không hiệu quả, văng dầu vẫn còn khá nhiều trên bề mặt nước. Như vậy mẫu M5 đạt yêu cầu vì khối lượng của các hạt sắt từ trên xenlulo tương đối phù hợp cho kết quả hấp phụ xăng với hiệu suất tốt.



Hình 2. Khả năng hấp phụ của mẫu M4 và M5

3.3. Kết quả phân tích nhiệt vi sai



Hình 3. Ảnh kết quả phân tích nhiệt vi sai của mẫu vật liệu hấp phụ M5

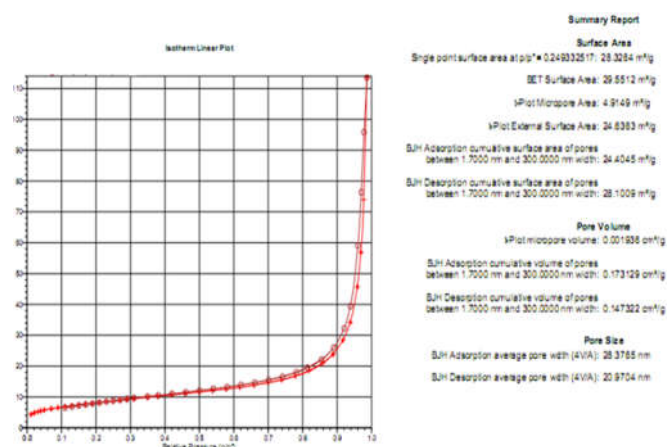
Giản đồ phân tích nhiệt vi sai của mẫu vật liệu M5 trên hình 3 cho thấy kết quả khi gia nhiệt cho mẫu từ nhiệt độ phòng đến 500°C thì lượng mẫu mất đi lớn, còn lại khoảng 5,9% khối lượng mẫu. Lượng mẫu mất đi nhiều nhất trong

khoảng nhiệt độ từ 220°C đến 350°C, tương ứng với giai đoạn thu nhiệt để xảy ra quá trình nhiệt phân hoàn toàn xenlulo. Quá trình giảm khối lượng là do sự cháy đến khi chỉ còn lại sắt và tạp chất.

Kết quả phân tích nhiệt vi sai mẫu M5 cho thấy độ ổn định nhiệt tốt nhất mẫu trong khoảng nhiệt độ từ nhiệt độ 100°C đến 500°C. Trong khoảng nhiệt độ 60°C đến 110°C khối lượng giảm là do mất nước.

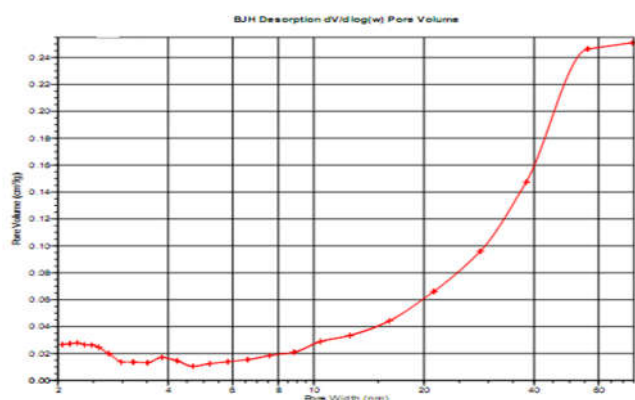
3.4. Kết quả phân tích đo BET

Từ hình 4, 5 ta thấy được diện tích bề mặt mẫu thu được tương đối nhỏ, có thể do quá trình sơ hóa sợi chưa cao dẫn tới các sợi vẫn ở trong bó của thân rom, chưa được đánh tơi.



Hình 4. Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N_2 ở 77°K của vật liệu

Diện tích bề mặt riêng của mẫu M5 là $29,5512\text{m}^2/\text{g}$. Sự phân bố mao quản tập trung ở 40 - 60nm. Như vậy đây vẫn là mao quản của sợi rơm rạ, chưa bị đánh tơi thành các sợi xenlulo



Hình 5. Phân bố đường kính mao quản

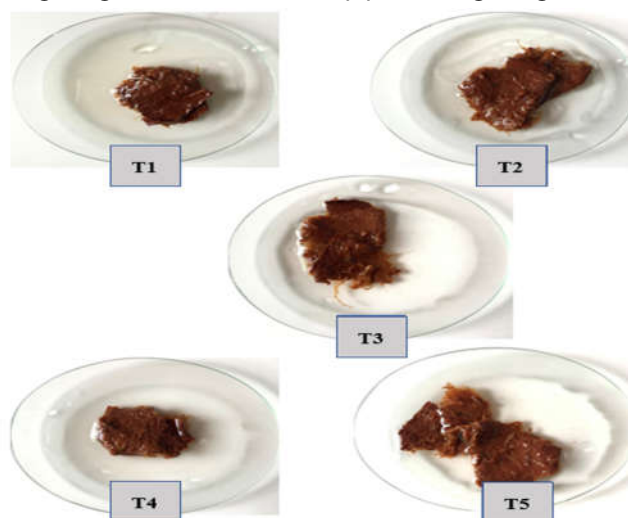
3.5. Kết quả khảo sát tốc độ hấp phụ xăng A95 của vật liệu theo thời gian

Từ kết quả cho thấy, theo thời gian mẫu T3 hấp phụ xăng A95 đạt ngưỡng cực đại trong khoảng thời gian xấp xỉ 30 phút. Trong khoảng thời gian từ 20 phút đến 30 phút quá trình hấp phụ xăng A95 của vật liệu diễn ra với tốc độ nhanh nhất.

Bảng 3. Kết quả Khảo sát tốc độ hấp phụ xăng A95 theo thời gian

Mã mẫu	$m_{\text{mẫu}}$ (g)	V_n (ml)	V_x (ml)	t_{hp} (phút)	V_{hp} (ml)	$\%m_{\text{hp}}$
T1	1,002	10	2	10	1,05	52,5
T2	1,001	10	2	20	1,40	70,1
T3	1,002	10	2	30	1,80	90
T4	1,001	10	2	40	1,81	90,5
T5	1,000	10	2	50	1,82	91

Sau khoảng thời gian 30 phút. Từ 30 phút đến 50 phút quá trình hấp phụ vẫn tiếp tục diễn ra nhưng rất chậm lượng xăng A95 được vật liệu hấp phụ không đáng kể.



Hình 6. Mẫu T1, T2, T3, T4, T5 hấp phụ xăng A95

3.6. Kết quả khảo sát khả năng hấp phụ xăng A95 của vật liệu theo thời gian

Bảng 4. Kết quả khảo sát khả năng hấp phụ xăng của các mẫu vật liệu

Mã mẫu	$m_{\text{mẫu}}$ (g)	V_n (ml)	V_x (ml)	V_{hp}	$\%m_{\text{hp}}$
K1	1,001	10	1	0,98	98
K2	1,001	10	2	1,80	90
K3	1,002	10	3	1,80	60
K4	1,001	10	4	1,80	45

Từ kết quả khảo sát khả năng hấp phụ xăng của vật liệu cho thấy: Mẫu K1 hấp phụ cả xăng và nước. Sau khi tách nước ra khỏi xăng để tính được $V_{\text{hp}} = 0,98\text{ml}$. Như vậy khả năng hấp phụ của mẫu K1 chưa phải cực đại vẫn có thể hấp phụ được thêm xăng A95. Đối với mẫu K3, K4 cho thấy, khi đạt đến ngưỡng hấp phụ cực đại thì quá trình hấp phụ không diễn ra nữa. Đối với mẫu K2, $V_{\text{hp}} = 1,8$, $\%m_{\text{hp}} = 90\%$, năng suất của quá trình hấp phụ đạt khoảng 90% là cực đại.

3.7. Kết quả khảo sát tái sinh vật liệu hấp phụ

Sau 4 lần tái sinh vật liệu hấp phụ hấp phụ K2, khả năng hấp phụ xăng A95 của vật liệu hấp phụ K2 giảm không đáng kể. Hiệu suất hấp phụ của vật liệu K2 khi tái sinh so với hiệu suất cực đại đạt khoảng 80%-97%.

Bảng 5. Kết quả khảo sát tái sinh vật liệu hấp phụ K2

S _{K2}	V _n (ml)	V _x (ml)	V _{hp} (ml)	%m _{hp}	%H
1	10	2	1,75	87,5	97,2
2	10	2	1,74	87	96,7
3	10	2	1,72	96	95,5
4	10	2	1,5	75	83,33
5	10	2	1,2	60	66,67

Khi tái sinh lần 5 có thể thấy hiệu suất hấp phụ của vật liệu K2 giảm đi đáng kể và có dấu hiệu bị hỏng. Hiệu suất hấp phụ khi tái sinh vật liệu hấp phụ chỉ đạt 60%-75% so với tổng khối lượng xăng A95 và hiệu suất 65%-80% so với hiệu suất cực đại.

4. KẾT LUẬN

Dựa vào kết quả có thể kết luận được rằng vật liệu hấp phụ đã được chế tạo thành công như dự kiến. Kết quả phân tích cho vật liệu biến tính từ xenlulo sau khi được tổng hợp sắt từ bền cơ, bền nhiệt hơn mẫu không được tổng hợp sắt từ. Từ những quá trình khảo sát về đặc trưng, đặc tính của vật liệu hấp phụ cho thấy kết quả tốt khi khả năng hấp phụ xăng A95 của vật liệu lên đến 90% tổng khối lượng xăng A95. Sau khi tái sinh vật liệu hấp phụ, hiệu suất hấp phụ có thể đạt 95% - 97% so với hiệu suất hấp phụ cực đại và có thể tái sinh vật liệu liên tiếp đến 4 lần mà vẫn cho hiệu suất hấp phụ cao. Khi vật liệu hấp phụ không thể tái sử dụng được nữa có thể phân hủy bằng nhiệt để thu hồi, không gây ô nhiễm môi trường. Như vậy, vật liệu hấp phụ biến tính xenlulo từ rơm rạ có tính ứng dụng cao khi giải quyết được vấn đề tràn xăng dầu từ các quá trình khai thác, lưu trữ, vận chuyển và sử dụng xăng dầu. Song bên cạnh đó, việc sử dụng nguồn nguyên liệu rơm rạ với trữ lượng rất lớn và dư thừa cũng góp phần tăng trưởng kinh tế, giảm thiểu ô nhiễm môi trường.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Trần Ngọc Toàn, 2019. *Thị trường dầu khí Việt Nam và thế giới*. Tạp chí Năng lượng Việt Nam.
 [2]. Q. Minh, 2020. *Nguyên nhân sự cố tràn dầu đối với hoạt động vận tải trên biển, Công nghiệp môi trường*.
 [3]. T. Quỳnh, 2013. *Bài học từ vụ tràn dầu biển quy nhơn*. Báo điện tử VTV.
 [4]. M. Hạnh, 2019. *Rừng mình những vụ xả thải gây ô nhiễm nước trên thế giới*. Tiền Phong.
 [5]. G. Trash, 2019. *Sau 30 năm, những bức ảnh từ thảm họa tràn dầu Exxon Valdez vẫn còn gây ám ảnh*. Tri thức tuổi trẻ.
 [6]. Ứng phó với sự cố tràn dầu, Hồ Chí Minh, Tập đoàn SJC, 2019.
 [7]. Phong Nguyễn, 2020. *Việt Nam đang trở lại vị trí xuất khẩu gạo số 1 thế giới*. Báo Lao động.
 [8]. Viện Môi trường Nông nghiệp, 2020. *Tăng cường quản lý vấn đề đốt rơm rạ trên đồng ruộng*. Vụ Khoa học Công nghệ và Môi trường.

[9]. Thanh Loan, 2019. *Khói bụi đốt rơm rạ và những ảnh hưởng xấu tới sức khỏe. Sức khỏe và đời sống*.
 [10]. Vũ Thị Ngọc Thu, 2016. *Nghiên cứu biến tính xenlulozơ trong thân cây đay để làm vật liệu hấp phụ kim loại nặng trong nước*. Luận văn thạc sĩ.
 [11]. Đào Hồng Thắm, 2015. *Nghiên cứu biến tính cellulose tách từ dăm tre làm vật liệu hấp phụ ion Mn²⁺, Zn²⁺ trong nước*. Luận văn thạc sĩ.