

TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU VẬT LIỆU HẤP THỤ DẦU TỪ BÃ MÍA

PHẦN 1. NGHIÊN CỨU MỘT SỐ ĐIỀU KIỆN PHẢN ỨNG A-XÊ-TYL HOÁ XENLULOZƠ TỪ BÃ MÍA

PHẠM TÙNG SƠN, ĐỖ BÍCH THANH

1. MỞ ĐẦU

Sự cố tràn dầu xảy ra thường xuyên ở Việt Nam cũng như trên phạm vi toàn thế giới, gây ra những vấn đề ô nhiễm và hủy hoại môi trường sinh thái một cách hết sức nghiêm trọng và những tổn thất vô cùng lớn về kinh tế [1, 2].

Để ứng cứu và xử lý có hiệu quả các sự cố tràn dầu, một trong những biện pháp thường được sử dụng là sử dụng các loại vật liệu hấp thụ dầu để nhanh chóng thu hồi dầu [3].

Hiện nay, vật liệu hấp thụ dầu chủ yếu được chế tạo từ các loại polyme hữu cơ tổng hợp, không bị phân huỷ sinh học như PP, PE, PU, polyeste, polyamit..., sau khi sử dụng lại gây ra sự ô nhiễm môi trường thứ cấp nghiêm trọng [4]. Để giải quyết vấn đề này, người ta tập trung nghiên cứu và phát triển là vật liệu hấp thụ dầu mới, thân thiện với môi trường và bị phân huỷ sinh học từ các sản phẩm và phế thải nông nghiệp như rơm rạ, bã mía... [2 - 10].

Để chế tạo vật liệu hấp thụ dầu từ bã mía, người ta phải tìm cách làm giảm tính ưa nước và tăng tính ưa dầu bằng phản ứng a-xê-tyl hoá các nhóm hydroxyl với các tác nhân a-xê-tyl hoá thích hợp [5 - 7]. Có 2 phương pháp: phương pháp a-xê-tyl hoá xenlulozơ trong các điều kiện phản ứng đồng thể và phương pháp a-xê-tyl hoá xenlulozơ trong các điều kiện phản ứng dị thể có hoặc không có xúc tác [8].

Bài báo này trình bày một số kết quả nghiên cứu một số yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng a-xê-tyl hoá xenlulozơ từ bã mía trong các điều kiện phản ứng dị thể.

2. PHẦN THỰC NGHIỆM

2.1. Vật tư, hoá chất

Bã mía thải từ nhà máy đường Lam Sơn (Thanh Hoá). Anhydrit a-xê-tic, N-bromosuccinimide (NBS), dimetyl sulfoxit (DMSO) (Hãng Sigma-Aldrich); NaOH; a-xít HNO₃ đậm đặc; a-xít HCl (Hoá chất Trung Quốc); cồn etanol tuyệt đối; metanol; dung dịch chất chỉ thị màu phenoltalein (1%) trong cồn và một số loại dung môi khác.

2.2. Xử lý vật liệu thô (bã mía)

Bã mía thô (200 g) được rửa nhiều lần với nước để loại bỏ đường và các tạp chất tan trong nước, sau đó được sấy khô bằng phơi nắng và sau cùng sấy trong tủ sấy chân không ở khoảng 50 - 60°C trong 48 giờ đến trọng lượng không đổi. Bã mía sấy khô được nghiền nhỏ với kích

thước khoảng 0,5 - 1 mm và được loại bỏ lignin, hemixenlulozơ, các hợp chất phenol, pectin như sau: cho 76 ml dung dịch 0,25 M NaOH vào 4g bã mía thô đã được làm sạch ở phần trên và khuấy cơ học trong 24 giờ ở nhiệt độ phòng. Lọc và cho vào trong nước cất, khuấy cơ học và điều chỉnh pH bằng a-xít HCl sao cho pH nằm trong khoảng 4,5 - 5. Bã mía thô được lọc và đun hồi lưu trong 5 giờ với hỗn hợp etanol / a-xít HNO₃ đậm đặc (tỉ lệ thể tích 1/1). Sau cùng, bã mía thô đã được loại bỏ lignin, hemixenlulozơ, các hợp chất phenol, pectin... được rửa lần lượt với nước cất, với cồn tuyệt đối và sấy khô trong tủ sấy chân không ở 50 - 60°C đến trọng lượng không đổi.

2.3. Phản ứng a-xê-tyl hoá xenlulozơ từ bã mía phế thải với anhydrit a-xê-tic và xúc tác N-bromosuccinimide (NBS)

Cho 10 g bã mía thô đã được loại bỏ lignin, hemixenlulozơ, các hợp chất phenol, pectin... ở phần trên vào bình thủy tinh 4 cổ dung tích 500 ml được trang bị sinh hàn hồi lưu, máy khuấy từ, nhiệt kế thủy ngân 200°C và ống dẫn khí ni-tơ (N₂). Cho 300 ml anhydrit a-xê-tic và một lượng xúc tác NBS cần thiết vào (nồng độ của NBS được thay đổi từ 0,50 g đến 2,50 g / 100 ml anhydrit a-xê-tic). Nhiệt độ phản ứng được thay đổi từ 30°C - 130°C. Thời gian phản ứng thay đổi từ 1 giờ đến 48 giờ. Sau một thời gian phản ứng thích hợp, hỗn hợp phản ứng được hạ xuống nhiệt độ phòng, được lọc để loại xenlulozơ từ bã mía thô chưa phản ứng và sau đó được kết tủa trong metanol. Sản phẩm kết tủa là các dẫn xuất a-xê-tat xenlulozơ thô được làm sạch bằng phương pháp chiết Soxhlet với cồn etanol để loại bỏ xúc tác và anhydrit a-xê-tic dư. Sau cùng, sản phẩm a-xê-tat xenlulozơ sạch được sấy trong tủ sấy chân không ở 50°C - 60°C đến trọng lượng không đổi.

2.4. Xác định mức độ a-xê-tyl hoá (DAC) bằng phương pháp chuẩn độ hoá học

Cân một khối lượng xác định mẫu dẫn xuất a-xê-tat xenlulozơ và hoà tan trong 10 ml DMSO ở 75°C trong vòng vòng 20 phút. Sau khi để nguội mẫu về nhiệt độ phòng, cho 5 - 6 giọt chất chỉ thị màu phenolfalein vào. Dung dịch này được chuẩn độ với dung dịch NaOH 0,01 M đến khi nào xuất hiện màu hồng nhạt. DAC được tính theo công thức sau:

$$DAC = \frac{162 \times n_{COOH}}{m - 100 \times n_{COOH}}$$

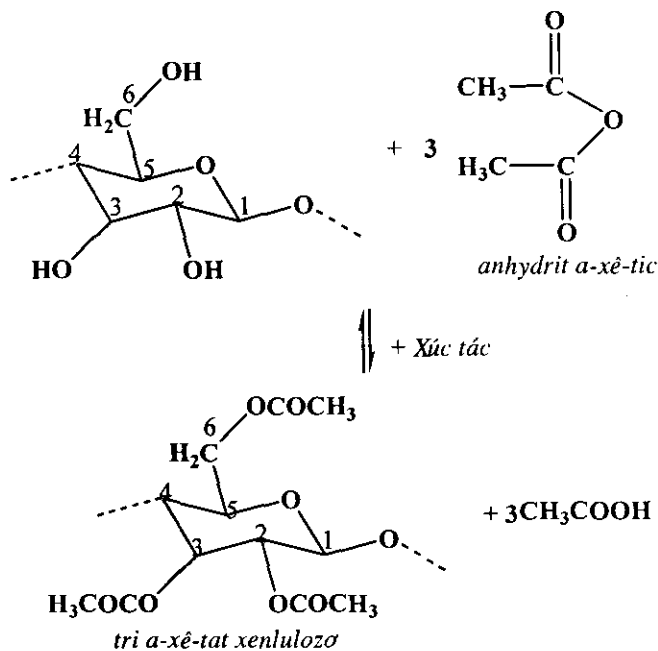
trong đó: 162 là trọng lượng phân tử của AGU; n_{COOH} là khối lượng của COOH tương ứng với thể tích mol NaOH đã sử dụng để chuẩn độ; m là trọng lượng của mẫu phân tích (g).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng

Các kết quả trình bày trong bảng 1 cho ta thấy trong các điều kiện phản ứng được giữ không thay đổi, khi tăng nhiệt độ từ 30°C đến 130°C thì giá trị DAC cũng tăng lên dần và đạt cực đại ở khoảng nhiệt độ từ 110 - 120°C. Sở dĩ có sự tăng đáng kể trong các giá trị DAC có thể vì khi tăng nhiệt độ, tính tương hợp của các tác nhân phản ứng được tăng cường, các tác nhân phản ứng hoà trộn với nhau một cách tốt hơn, xenlulozơ bã mía tương tốt hơn trong anhydrit a-xê-tic. Để phản ứng giữa anhydrit a-xê-tic và các nhóm hydroxyl của xenlulozơ bã mía có thể xảy ra một cách thuận lợi thì các loại liên kết hydro phải bị phá vỡ [14]. Tăng nhiệt độ là một biện pháp phá vỡ liên kết hydro. Sự phá vỡ các loại liên kết hydro này cũng làm cho quá trình tương hợp của xenlulozơ bã mía trong anhydrit a-xê-tic xảy ra tốt hơn và vì thế xúc tiến quá trình khuếch tán tác nhân a-xê-tyl hoá vào trong xenlulozơ đã bị trương. Ngoài ra, cũng như những phản ứng hoá học thông thường khác, sự tăng nhiệt độ làm tăng sự chuyển động và va chạm của các phân

từ tham gia phản ứng, tức là làm tăng tốc độ phản ứng. Tuy nhiên, nếu tiếp tục tăng nhiệt độ của phản ứng, giá trị DAC không những không tiếp tục tăng mà trong các mẫu từ M8 đến M10, giá trị DAC còn có khuynh hướng giảm khá nhanh. Nguyên nhân có thể do phản ứng a-xê-tyl hoá xenlulozơ là một phản ứng thuận nghịch với sự hình thành của sản phẩm phụ là a-xít a-xê-tíc (Sơ đồ 1). Nhiệt độ phản ứng càng tăng cao, khoảng 130 - 150°C, phản ứng nghịch đề a-xê-tyl hoá (*deacetylation*) với tác dụng xúc tác của a-xít a-xê-tíc càng dễ dàng xảy ra dẫn đến sự suy giảm của giá trị DAC. Ở nhiệt độ cao cũng có thể xảy ra các phản ứng phân huỷ ôxy hoá. Như vậy có thể thấy nhiệt độ tối ưu của phản ứng a-xê-tyl hoá xenlulozơ bã mía trong các điều kiện thí nghiệm với chất xúc tác NBS là nằm trong khoảng 110 - 120°C.



Sơ đồ 1. Phản ứng a-xê-tyl hoá xenlulozơ từ bã mía với anhydrit a-xê-tíc

Bảng 1. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đối với DAC của các dẫn xuất a-xê-tat xenlulozơ.
 Điều kiện phản ứng: Thời gian phản ứng: 6 giờ; tỉ lệ xenlulozơ bã mía rắn ban đầu/ tổng thể tích anhydrit a-xê-tíc = 1/30 (g/ml); nồng độ NBS = 1% trong tổng thể tích anhydrit a-xê-tíc (% chất lỏng, g/ml)

TT	Nhiệt độ phản ứng (°C)	DAC
M1	30	0,31
M2	50	0,85
M3	70	1,62
M4	90	1,86
M5	100	2,11
M6	110	2,25
M7	120	2,31
M8	130	2,27
M9	140	2,13
M10	150	1,99

3.2. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Bảng 2 trình bày ảnh hưởng của thời gian phản ứng đối với phản ứng a-xê-tyl hoá xenlulozơ bã mía (các mẫu từ M11 đến M27). Ở nhiệt độ phản ứng tối ưu (khoảng 110°C - 120°C), thời gian phản ứng càng tăng thì giá trị của DAC cũng tăng lên tương ứng. Tuy nhiên, từ các mẫu số M25 đến M27, nếu tiếp tục kéo dài thời gian phản ứng tăng thì giá trị DAC có chiều hướng ngày càng giảm dần. Nguyên nhân có thể do phản ứng a-xê-tyl hoá xenlulozơ là một phản ứng thuận nghịch với sự hình thành của sản phẩm phụ là a-xít a-xê-tic (Sơ đồ 1). Thời gian phản ứng càng dài, khối lượng sản phẩm phụ a-xít a-xê-tic càng lớn, một mặt làm giảm/loãng nồng độ anhydrit a-xê-tic, mặt khác ở nhiệt độ phản ứng khoảng 110°C - 120°C, a-xít a-xê-tic lại có thể xúc tác phản ứng nghịch đề a-xê-tyl hoá dẫn đến sự suy giảm của giá trị DAC. Hiệu ứng chung sẽ dẫn đến sự giảm vận tốc phản ứng và sự suy giảm của giá trị DAC.

Bảng 2. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đối với DAC của các dẫn xuất a-xê-tat xenlulozơ. Điều kiện phản ứng: Nhiệt độ phản ứng: 110°C; tỉ lệ xenlulozơ bã mía rắn ban đầu/ tổng thể tích anhydrit a-xê-tic = 1/30 (g/ml); nồng độ NBS = 1% trong tổng thể tích anhydrit a-xê-tic (% chất lỏng, g/ml)

TT	Thời gian phản ứng (h)	DAC
M11	0,5	0,18
M12	1,0	0,23
M13	1,5	0,46
M14	2,0	0,88
M15	2,5	0,97
M16	3,0	1,25
M17	3,5	1,39
M18	4,0	1,65
M19	4,5	1,83
M20	5,0	2,08
M21	5,5	2,19
M22	6,0	2,26
M23	6,5	2,27
M24	7,0	2,27
M25	8,0	2,17
M26	9,0	2,06
M27	10,0	1,98

3.3. Ảnh hưởng của nồng độ xúc tác NBS trong tổng thể tích anhydrit a-xê-tic

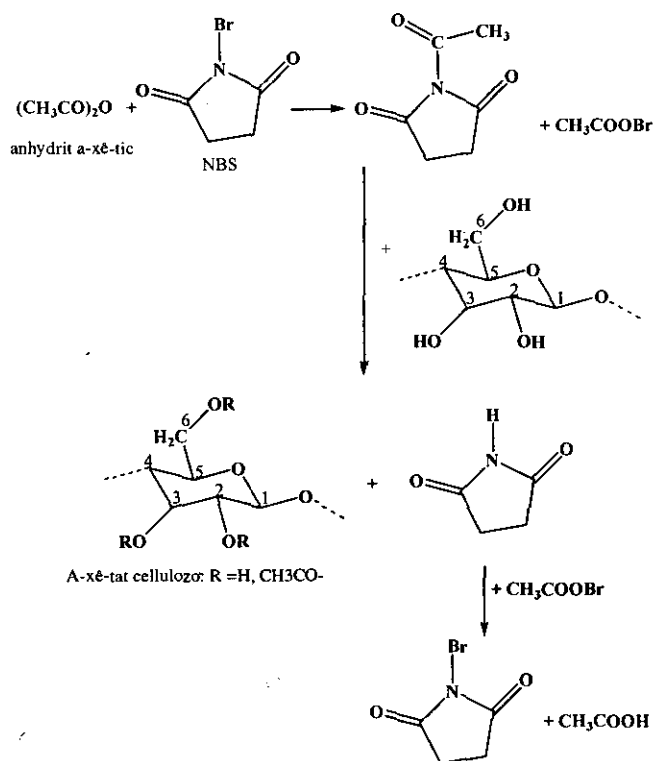
Đã tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng của chất xúc tác NBS trong phản ứng a-xê-tyl hoá xenlulozơ bã mía với anhydrit a-xê-tic. Hàm lượng của chất xúc tác của NBS được thay đổi từ 0,50 đến 2,50 g trong 100 ml anhydrit a-xê-tic. Các kết quả trong bảng 3 cho thấy,

khi tăng hàm lượng của chất xúc tác của NBS từ 0,5 đến 1,5 g trong 100 ml anhydrit a-xê-tic, giá trị DAC tăng dần và đạt cực đại ở hàm lượng của chất xúc tác của NBS khoảng 1,25 - 1,50 g trong 100 ml anhydrit a-xê-tic. Như vậy, hàm lượng tối ưu của xúc tác NBS trong phản ứng a-xê-tyl hoá xenlulozơ bã mĩa với anhydrit a-xê-tic nằm trong khoảng từ 1,25 g đến 1,50 g trong 100 ml anhydrit a-xê-tic.

Bảng 3. Ảnh hưởng nồng độ xúc tác NBS (g/100 ml anhydrit a-xê-tic) đối với DAC của các dẫn xuất a-xê-tat xenlulozơ.

Điều kiện phản ứng: nhiệt độ phản ứng: 110°C; thời gian phản ứng: 6 giờ; tỉ lệ xenlulozơ bã mĩa rắn ban đầu/ tổng thể tích anhydrit a-xê-tic = 1/30 (g/ml)

TT	Nồng độ xúc tác NBS (g / 100 ml anhydrit a-xê-tic)	DAC
M28	0,50	1,31
M29	0,75	2,25
M30	1,00	2,45
M31	1,25	2,89
M32	1,50	2,91
M33	1,75	2,89
M34	2,00	2,90
M35	2,25	2,91
M36	2,50	2,92



Sơ đồ 2. Cơ chế xúc tác của NBS trong phản ứng a-xê-tyl hoá xenlulozơ bã mĩa với anhydrit a-xê-tic

Cơ chế xúc tác của NBS trong phản ứng a-xê-tyl hoá xenlulozơ bã mía với anhydrit a-xê-tic đến nay chưa được nghiên cứu một cách đầy đủ và rõ ràng. Hai nhà khoa học Nhật Bản là Karimi và Seradji [9] giả thiết rằng, NBS có thể hoạt động như một nguồn tạo ra Br^+ có khả năng hoạt hoá các nhóm carbonyl của anhydrit a-xê-tic tạo thành tác nhân a-xê-tyl hoá rất mạnh là $(\text{CH}_3\text{-CO-N(-OCCH}_2\text{CH}_2\text{CO-)})$. Tác nhân này phản ứng với các nhóm hydroxyl (OH) trong phân tử xenlulozơ tạo thành các dẫn xuất a-xê-tat xenlulozơ. Cơ chế phản ứng được trình bày trong sơ đồ 2. Tuy nhiên, người ta cho rằng giả thiết về cơ chế phản ứng xúc tác này cần được tiếp tục nghiên cứu và chứng minh đầy đủ hơn nữa.

Khi nghiên cứu quá trình a-xê-ty hoá bằng phương pháp $^{13}\text{C-NMR}$, các nhà khoa học Nhật Bản đã thấy rằng các nhóm hydroxyl ở các vị trí C2, C3, C6 trong một mắt xích của phân tử xenlulozơ là anhydro- β -D glucopyranozơ (viết tắt là AGU) cũng có khả năng phản ứng rất khác nhau với anhydrit a-xê-tic [10]. Bằng việc xác định sự phân bố của các nhóm a-xê-tyl ($\text{CH}_3\text{CO-}$) ở các vị trí C2, C3, C6 trong AGU, người ta thấy rằng, trong tất cả các mẫu nghiên cứu, phần trăm của các nhóm a-xê-tyl ở vị trí C6 là lớn nhất (tới trên 60%), tiếp theo là ở vị trí C2 và nhỏ nhất là ở vị trí C3. Như vậy, khả năng phản ứng của các nhóm hydroxyl ở các vị trí C2, C3, C6 được sắp xếp theo thứ tự như sau: $\text{C6} \gg \text{C2} > \text{C3}$. Sở dĩ các nhóm hydroxyl (OH) ở vị trí C6 có khả năng phản ứng cao nhất với anhydrit a-xê-tic vì ở vị trí này nhóm hydroxyl (OH) ít bị cản trở không gian nhất bởi vòng AGU [10]. Khả năng phản ứng thấp hơn của C3-OH so với khả năng phản ứng của C2-OH được giải thích là do các nhóm hydroxyl ở vị trí C3 vẫn còn tham gia vào liên kết tạo cầu hydro nội phân tử xenlulozơ nên ít có khả năng tham gia phản ứng với anhydrit a-xê-tic.

4. KẾT LUẬN

Đã nghiên cứu một số yếu tố ảnh hưởng lên ứng a-xê-tyl hoá xenlulozơ từ bã mía phế thải với tác nhân a-xê-tyl hoá là anhydrit a-xê-tic và xúc tác là N-bromosuccinimide (NBS). Đã xác định các điều kiện tốt nhất của phản ứng này là: nhiệt độ phản ứng khoảng $110 - 120^\circ\text{C}$; thời gian phản ứng khoảng 6 - 7 giờ; hàm lượng của xúc tác NBS nằm trong khoảng từ 1,25 g đến 1,50 g trong 100 ml anhydrit a-xê-tic. Với các điều kiện trên, có thể tổng hợp được các dẫn xuất a-xê-tat xenlulozơ khác nhau từ bã mía phế thải với mức độ a-xê-tyl hoá (DAc) thay đổi từ 0,18 đến 2,92.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. P. Burgherr - In-depth analysis of accidental oil spills from tankers in the context of global spill trends from all sources, *Journal of Hazardous Materials* **140** (1-2) (2007) 245-256.
2. T. Lim, X. Huang - Evaluation of kapok (*Ceiba pentandra*(L.) Gaertn.) as a natural hollow hydrophobic-oleophilic fibrous sorbent for oil spill cleanup, *Chemosphere* **66** (5) (2007) 955-963.
3. T. R. Annunciado, T. H. D. Sydenstricker, S. C. Amico - Experimental investigation of various vegetable fibres as sorbent materials for oil spills, *Marine Pollution Bulletin* **50** (2005) 1340-1346.
4. C. Teas, S. Kalligeros, F.Zanikos, S. Stournas, E. Lois and G. Anastopoulos - Investigation of the effectiveness of absorbent materials in oil spills cleanup, *Desalination* **140** (3) (2001) 259-264.

5. X. F. Sun, R. C. Sun, J. X. Sun - 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. G. R. Filho, S. F. da Cruz, D. Pasquini, D. A. Cerqueira, V. de S. Prado, R. M. Nascimento de Assuncao - Water flux through cellulose triacetate films produced from heterogeneous acetylation of sugar cane bagasse, *J. Mem.Sci.* **177** (2000) 225-231.
7. M. O. Adebajo, R. L. Frost - Acetylation of raw cotton for oil spill cleanup application: an FTIR and ¹³C MAS NMR spectroscopic investigation, *Spectrochimica Acta, Part A* **60** (2004) 2315-2321.
8. H. El-Saied, A. H. Basta, B. N. Barsoum, M. M. Elberry - Cellulose membranes for reverse osmosis, Part I. RO cellulose acetate membranes including a composite with polypropylene, *Desalination* **159** (2003) 171-181
9. B. Karimi, H. Seradj - N-bromosuccinimide (NBS), a novel and highly effective catalyst for acetylation of alcohols under mild reaction conditions, *Synlett* **4** (2001) 510-519.
10. G. R. Filho, R. M. N. Assuncao, J. G. Vieira, C. S. Meireles, D.A. Cerqueira, H. S. Barud, S. J. L. Ribeiro, Y. Messaddeq - Characterization of methylcellulose produced from sugar cane bagasse cellulose: Crystallinity and thermal properties, *Polymer Degradation and Stability* **20** (2006) 1-6

SUMMARY

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF OIL ABSORBENTS FROM SUGARCANE BAGASSE CELLULOSE

PART I. INVESTIGATION OF SOME ACETYLATION REACTION CONDITIONS OF SUGARCANE BAGASSE CELLULOSE WITH ACETIC ANHYDRIDE

Some of the acetylation reaction conditions of sugarcane bagasse cellulose with acetic anhydride in the presence of N-bromosuccinimide (NBS) as the catalyst have been investigated. The results showed that different cellulose acetates having the acetylation degrees from 0.18 to 2.92 could be successfully prepared under the following reaction conditions: reaction temperatures from 110°C - 120°C; reaction time of about 6 - 7 h and the NBS concentrations ranging from 1.25 g to 1.50g per 100 ml of acetic anhydride.

Địa chỉ:

Nhận bài ngày 15 tháng 8 năm 2007

Viện Hoá học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.