

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VÀ ĐÁNH GIÁ VẬT LIỆU SIÊU XỐP ỨNG DỤNG XỬ LÝ DẦU TRÀN DỰA TRÊN CELLULOSE TỰ NHIÊN TRÍCH LY TỪ GIẤY IN THẢI

Võ Nguyễn Xuân Phương, Lương Ngọc Thủy, Lê Phúc Nguyên, Nguyễn Hữu Lương

Viện Dầu khí Việt Nam

Email: phuongvnx.pvpro@vpi.pvn.vn

Tóm tắt

Vật liệu aero-cellulose ưa dầu kỵ nước (độ xốp > 90%, độ nổi tuyệt đối) được tổng hợp thành công từ sợi cellulose trích ly (độ tinh khiết 95%) từ nguồn giấy in thải. Phương pháp hoàn lưu dung môi được áp dụng giúp giảm thời gian và tăng hiệu quả biến tính cả về mặt kỹ thuật và kinh tế. Vật liệu sau biến tính có góc thấm ướt trung bình cao hơn 120° và độ ưa nước gần bằng 0 trong xử lý hút dầu từ hỗn hợp dầu - nước. Mỗi gam vật liệu sau 3 giờ hoàn lưu dung môi ETMS có thể thu hồi từ 30 - 45g dầu không lẫn nước và có thể tái sử dụng nhiều lần.

Từ khóa: Aerogel, cellulose tự nhiên, xử lý dầu tràn, hoàn lưu dung môi.

1. Mở đầu

Sự cố tràn dầu không chỉ gây ra tổn thất rất lớn về kinh tế, mà còn ô nhiễm môi trường sinh thái, đe dọa sức khỏe con người... do đó cần phải ứng cứu nhanh, sạch và an toàn. Ứng dụng chất hấp thụ dầu trong xử lý sự cố dầu tràn có thể xử lý thuận lợi và dễ dàng vật liệu sau khi hấp thụ dầu với độ thu hồi dầu tràn cao [1], được xem là một giải pháp mang lại hiệu quả, tính kinh tế và thân thiện với môi trường.

Yêu cầu phát triển vật liệu sở hữu các đặc tính quan trọng quyết định đến hiệu quả thu hồi dầu đang thúc đẩy xu hướng nghiên cứu biến đổi cấu trúc bề mặt và cấu trúc nội tại của sợi cellulose rỗng trong các sản phẩm thiên nhiên [2 - 6] và tổng hợp vật liệu siêu xốp cellulose aerogel (aero-cellulose) từ phế phẩm nông nghiệp [7 - 9]. Aero-cellulose là vật liệu siêu xốp, siêu nhẹ với 99% thể tích là không khí, sở hữu diện tích bề mặt nội tại rất lớn và cấu trúc lỗ xốp lý tưởng cho ứng dụng thấm hút. Trong tự nhiên, cellulose là polymer hữu cơ đan kết trong phần đệm lignocellulose, gồm lignin và hemicellulose của khoảng 150 triệu tấn sinh khối sản xuất hàng năm. So với vật liệu aerogel dựa trên silic nano [10], vật liệu dạng aerogel dựa trên cellulose có các ưu điểm: chi phí cho quá trình

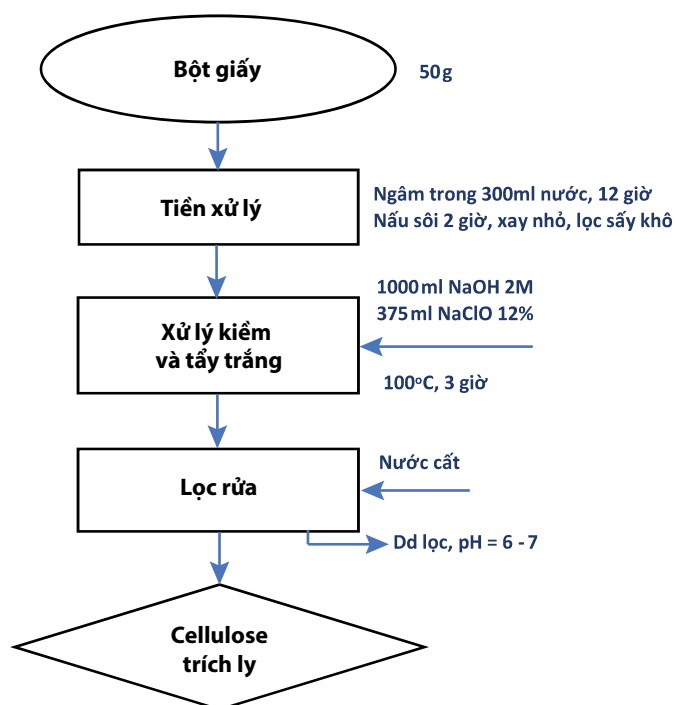
tổng hợp thấp, dễ tổng hợp, thân thiện với môi trường và tạo ra sản phẩm có khả năng phân hủy sinh học từ nguồn nguyên liệu thô bền vững (cellulose).

Trong nghiên cứu này, vật liệu aero-cellulose được tổng hợp từ cellulose có trong giấy in thải. Nguyên liệu này có các ưu điểm như: giàu cellulose nhất; chiếm tỷ lệ lớn nhất trong rác thải rắn và thuận lợi cho việc thu gom nguyên liệu; không cần tiền xử lý loại nhựa (wax) bằng phương pháp thủy nhiệt trên nguyên liệu giấy thải trong quá trình trích ly cellulose; không cần xử lý lignin bằng kiềm và hóa chất tẩy trắng ở điều kiện khắc nghiệt do giấy thải chứa rất ít lignin. Do không sử dụng nhiều chất hóa học ở điều kiện khắc nghiệt, sợi cellulose trích ly thu được từ nguyên liệu giấy thải chất lượng cao, thân thiện với môi trường, thuận lợi cho việc tổng hợp cellulose aerogel. Sản phẩm aero-cellulose được nghiên cứu biến tính tăng tính ưa dầu, kỵ nước nhằm hướng đến ứng dụng xử lý dầu tràn và nước nhiễm dầu. Đặc trưng hóa lý và hiệu năng xử lý của vật liệu nghiên cứu khi mô phỏng tràn một số loại dầu thông dụng trên thị trường ra môi trường nước với tỷ lệ dầu:nước khác nhau cũng được trình bày.

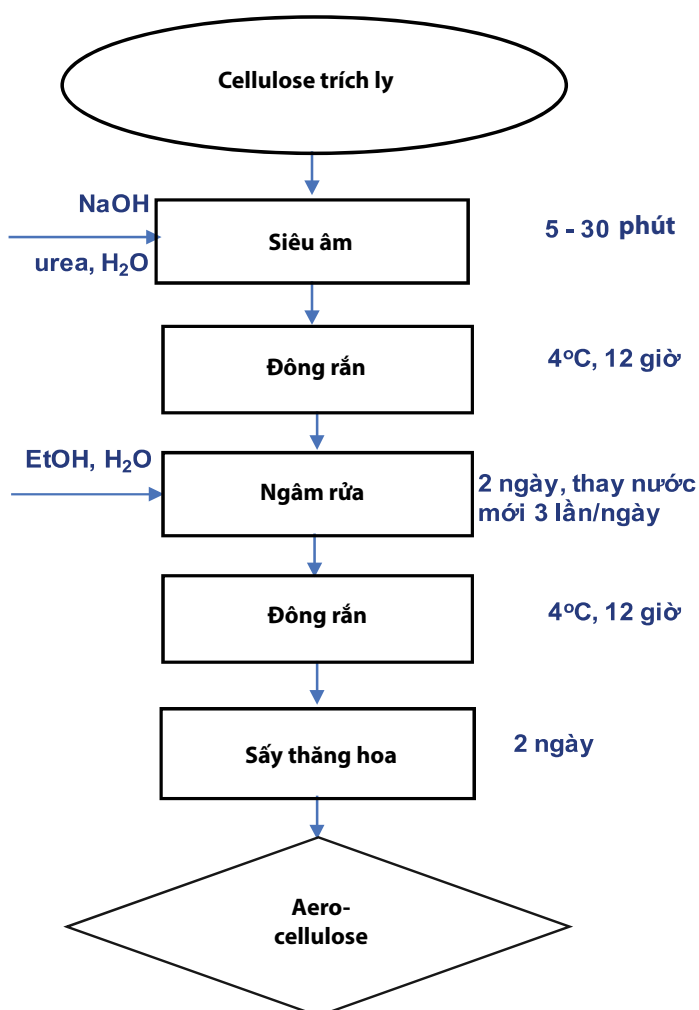
2. Thực nghiệm

2.1. Thu thập, tiền xử lý và bảo quản nguyên liệu

Nguyên liệu giấy in thải sau khi được phân loại, làm sạch không lẫn rác, được ngâm trong nước qua đêm, sau



Hình 1. Quy trình trích ly cellulose tự nhiên từ giấy in thải



Hình 2. Quy trình tổng hợp vật liệu aero-cellulose từ cellulose trích ly

đó nấu sôi trong 12 giờ, để nguội và cho vào máy xay nhỏ, tốc độ trung bình. Bột giấy sau đó được lọc, sấy ở 60°C trong 24 giờ và bảo quản trong bình hút ẩm.

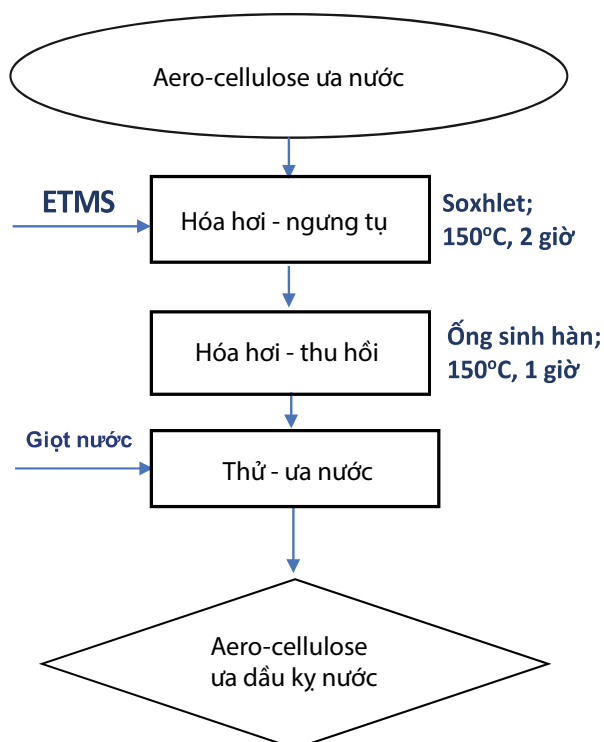
2.2. Phương pháp và quy trình tổng hợp - biến tính

Hình 1 trình bày quy trình trích ly cellulose tự nhiên từ phế phẩm giấy in thải sau giai đoạn tiền xử lý, trong đó bước xử lý kiềm và tẩy loại lignin được thực hiện đồng thời. Bột giấy thải được khuấy trộn trong hỗn hợp dung dịch có chứa 1.000ml NaOH 2M (Trung Quốc) và 375ml NaClO 12% (Trung Quốc), trong thời gian 3 giờ ở nhiệt độ 100°C. Lượng nước mất trong quá trình đun sôi được bù bằng nước cất. Sau đó, bột rắn được lọc và rửa với nước cất cho đến khi dung dịch lọc có pH trung tính. Chất rắn thu được sau lọc được sấy khô ở nhiệt độ 40°C trong 24 giờ và bảo quản trong bình hút ẩm.

Hình 2 trình bày phương pháp tổng hợp vật liệu aero-cellulose từ sản phẩm cellulose trích ly. Quá trình siêu âm đầu dò dung dịch chứa bột cellulose trích ly phân tán trong nước cất được thực hiện ở nhiệt độ phòng trong khoảng 5 - 30 phút. Sau đó, huyền phù phân tán cellulose trong nước chứa trong cốc nhựa được đông rắn trong tủ cấp đông qua đêm. Lấy cốc nhựa chứa huyền phù nanocellulose đã đông ra khỏi tủ cấp đông, bổ sung EtOH (tỷ lệ thể tích rắn:lỏng = 1:2) và ngâm 2 ngày, thay mới EtOH mỗi ngày. Loại bỏ EtOH, thay bằng nước cất, tiếp tục ngâm trong 2 ngày, thay mới nước cất 3 lần mỗi ngày. Sản phẩm thu được đã được đông lạnh trong 12 giờ, trước khi được đưa vào máy sấy thăng hoa. Vật liệu aero-cellulose thu được sau 2 ngày.

Vật liệu aero-cellulose (Hình 2) cấu thành từ mạng lưới 3 chiều đan xen giữa các sợi cellulose trích ly. Trên bề mặt sợi cellulose tồn tại nhiều nhóm chức hydroxyl nên aero-cellulose thu được có tính ưa nước rất cao. Để tăng tính ưa dầu kỵ nước của vật liệu, các nhóm hydroxyl được chuyển hóa thành alkoxy silane và phương pháp thông dụng là ngâm nhúng trực tiếp vật liệu trong dung dịch alkoxy silane. Khối vật liệu aero-cellulose được đặt trong đĩa petri ở nhiệt độ phòng có chứa dung môi ethyl trimethoxysilane (99% ETMS, Trung Quốc). Sau 1 phút, khối vật liệu được lấy ra khỏi đĩa petri và chuyển vào cốc sứ đặt trong tủ sấy ở nhiệt độ 90°C. Quá trình ngâm nhúng và sấy được lặp lại nhiều lần.

Hình 3 trình bày quy trình silan hóa bề mặt vật liệu aero-cellulose nhằm tăng tính ưa dầu kỵ nước



Hình 3. Quy trình biến tính vật liệu aero-cellulose nhằm tăng tính ưa dầu kỵ nước bằng phương pháp hoàn lưu dung môi

của sản phẩm bằng phương pháp hoàn lưu dung môi cải tiến. Khối vật liệu aero-cellulose có khối lượng 0,3g được cho vào ống soxhlet. Cho 200ml ethyl trimethoxysilane (99% ETMS) vào bình cầu 2 cổ, tiến hành đun sôi. ETMS được hóa hơi và ngưng tụ vào soxhlet có chứa vật liệu aero-cellulose và được hoàn lưu liên tục trong thời gian 2 giờ. Sau đó, hơi ETMS được dẫn qua một hệ thống ống sinh hàn ruột thẳng để ngưng tụ, thu hồi dung môi trong thời gian 1 giờ. Vật liệu aero-cellulose sau biến tính với ETMS trong giai đoạn hóa hơi - ngưng tụ được sấy khô một phần trong thời gian hóa hơi - thu hồi dung môi, sau đó tiếp tục sấy khô trong tủ sấy và bảo quản ở nhiệt độ phòng.

2.3. Phương pháp phân tích thành phần và đặc trưng hóa lý

Hàm lượng xơ sợi (hemicellulose, cellulose và lignin) của nguyên liệu giấy in thải được xác định dựa theo tiêu chuẩn AOAC 973.18 [11] và AOAC 2002.04 [12] dựa trên quá trình phân giải mẫu trong dung dịch tẩy trung tính NDS. Sau khi tách phần chất hòa tan trong dung môi NDS và phần còn lại NDF, phần rắn NDF tiếp tục được xử lý với dung dịch tẩy rửa acid (ADS). Acid trong dung dịch ADS sẽ thủy phân hemicellulose, CTAB và acid sẽ hòa tan các chất trích ly, phần còn lại là cellulose, lignin, tro. Phần bã rắn gồm lignin và tro thu được sau khi hòa tan hemicellulose

và cellulose được đem đi đốt để tính thành phần tro theo tiêu chuẩn NREL/TP-510-42622 [13], từ đó tính được lignin tổng (lignin tan và không tan trong acid). Lignin không tan trong acid được xác định dựa theo tiêu chuẩn TAPPI T222 om-02 [14], sử dụng H₂SO₄ đậm đặc (72%).

Độ tinh khiết sản phẩm trích ly được xác định theo % khối lượng cellulose có trong mẫu. Hiệu suất trích ly cellulose (%) được xác định bằng tỷ lệ hàm lượng cellulose trong sản phẩm trích ly so với hàm lượng cellulose trong nguyên liệu phế phẩm ban đầu.

Tỷ trọng vật liệu xốp được xác định bằng phương pháp cân thủy tĩnh (định luật Archimedes). Tỷ trọng vật liệu xốp được tính theo công thức sau:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{(m-m')} \times \rho' \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

Trong đó:

m: Trọng lượng vật thể trong không khí (g);

m': Trọng lượng vật thể trong nước (g);

V: Thể tích vật thể (cm³);

ρ': Tỷ trọng của nước ở nhiệt độ phòng (ρ' = 1g/cm³).

Độ xốp của vật liệu được xác định bằng tỷ lệ thể tích không khí bên trong khối vật liệu và thể tích khối vật liệu đặc theo công thức sau:

$$P(\%) = \frac{V_{kk}}{V_{đặc}} \times 100$$

Trong đó:

V_{kk}: Thể tích không khí bên trong khối vật liệu, được xác định từ thể tích nước tăng lên khi nhúng ngập vật liệu xốp vào trong nước;

V_{đặc}: Thể tích cả khối vật liệu đặc, được xác định theo thể tích hình học của khối;

$$V_{đặc} = D \times R \times C.$$

Cấu trúc tinh thể của sản phẩm trích ly được xác định bằng phép phân tích nhiễu xạ tia X (XRD). Phổ XRD được ghi nhận ở nhiệt độ phòng từ giá trị 2θ = 5 - 55°, bước nhảy 0,02°/giây trên thiết bị D8 Advance (Bruker) theo phương pháp ASTM D-3906 [15].

Hình thái học của mẫu được xác định qua hình ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) chụp trên thiết bị EVO MA10 (Carl Zeiss).

Phổ quang phổ hồng ngoại chuyển đổi đo trên máy quang phổ FR-IR Mattson ATI Genesis, dùng để xác định

nhóm chức silane trong mẫu sau biến tính. Tổng cộng có 64 lần quét qua mẫu với độ phân giải 4cm^{-1} trong vùng $4.000 - 500\text{cm}^{-1}$.

Độ ưa dầu kỵ nước, thể hiện qua góc thấm ướt trên 100° , được xác định trên máy đo mã hiệu OCA20 (Dataphysics).

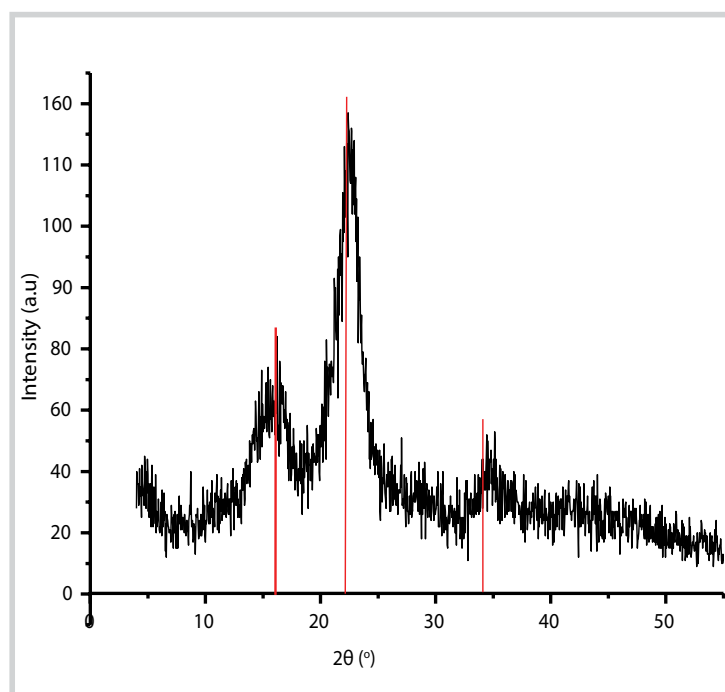
2.4. Phương pháp đánh giá hiệu năng xử lý dầu tràn ra môi trường nước và nước biển

Khả năng ứng dụng của vật liệu trong lĩnh vực xử lý dầu tràn và nước nhiễm dầu được đánh giá thông qua các chỉ tiêu như: độ nổi, độ hút dầu, độ hút nước và số lần tái sinh. Các chỉ tiêu này được xác định bằng phương pháp kiểm tra hiệu năng thấm hút dầu không tạo nhũ hay chất lỏng không tan nổi trên bề mặt nước theo tiêu chuẩn ASTM F 726 - 06 [16]. Môi trường nước biển mô phỏng theo tiêu chuẩn ASTM D1141-98 (2013) [17] được sử dụng trong các phép thử đánh giá, so sánh.

Hàm lượng nước trong dầu sau khi thu hồi được xác định bằng phương pháp chuẩn độ Karl Fischer theo tiêu chuẩn ASTM D6304-04 [18] trên thiết bị Karl Fischer Coulometric C30 (Mettler Tonedo, Thụy Sĩ).

Bảng 1. Kết quả phân tích thành phần xơ sợi của giấy in thải và sản phẩm thu được sau quá trình trích ly (Hình 1)

Đối tượng	Thành phần xơ sợi (% khối lượng)					
	Cellulose	Hemicellulose	Lignin	Tro	Chất béo	Khác
Giấy in thải	71,4	8,6	1,3	15,5	2,2	1,0
Sản phẩm trích ly	95,3	0,4	0,2	0,2	1,6	2,3



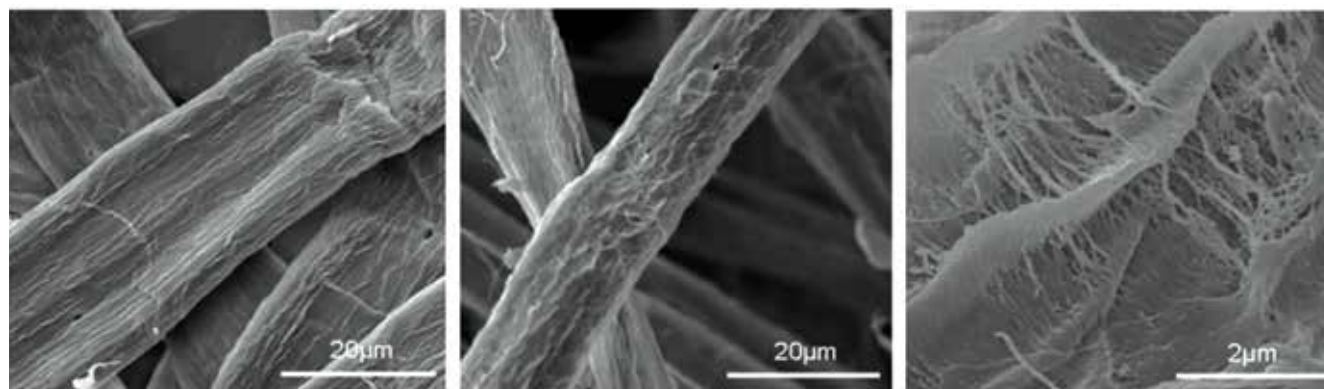
Hình 4. Kết quả phân tích cấu trúc tinh thể của sản phẩm trích ly từ giấy in thải

3. Kết quả và thảo luận

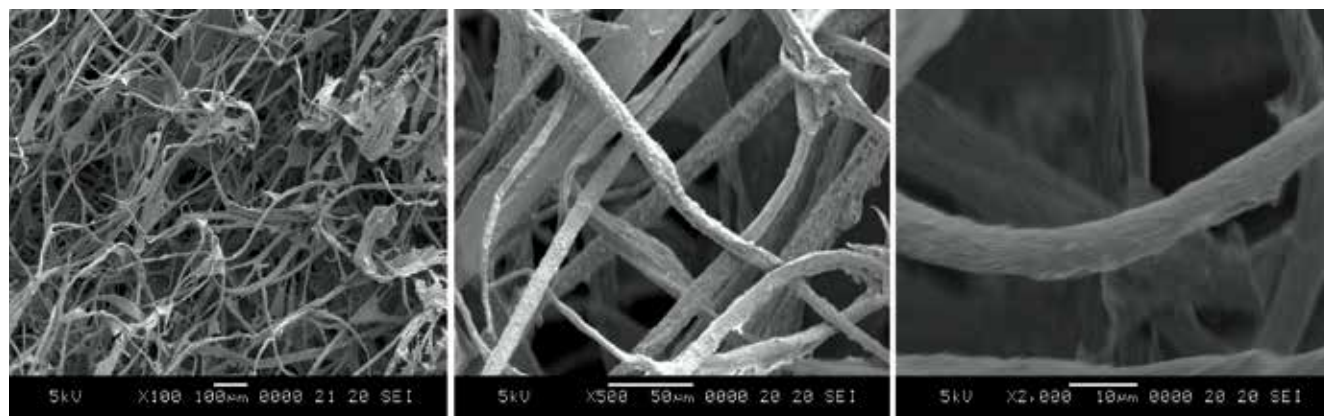
Kết quả phân tích thành phần xơ sợi của giấy in thải và thành phần xơ sợi của sản phẩm cellulose trích ly từ phế phẩm này được trình bày trong Bảng 1. Kết quả cho thấy hàm lượng cellulose trong giấy in thải tương đối cao trong khi hàm lượng lignin rất thấp, đặc biệt hàm lượng tro cao. So sánh với kết quả phân tích thành phần xơ sợi trên đối tượng sản phẩm trích ly thu được từ quy trình Hình 1, có thể thấy phương pháp trích ly sử dụng đồng thời NaOH và NaClO làm trương nở bó sợi, hòa tan hợp phần hữu cơ (hemicellulose và lignin) có trong giấy thải đạt hiệu quả cao: sản phẩm trích ly từ giấy in thải chứa 95% cellulose, tăng lên đáng kể so với hàm lượng cellulose trong phế phẩm ban đầu. Dựa vào kết quả phân tích hemicellulose và lignin của nguyên liệu giấy in thải trước và sau khi trích ly, có thể thấy cách kết hợp sử dụng tác chất NaOH và NaClO hòa tan mạnh hợp phần vô cơ (silic), hòa tan vừa phải hợp phần hữu cơ (hemicellulose và lignin) và tác động ít đến cellulose có trong mẫu giấy thải.

Cấu trúc tinh thể của sợi cellulose trích ly từ giấy in thải được xác định qua phổ chiếu xạ tia X (Hình 4). Có thể thấy rằng các peak xuất hiện ở $2\theta = 14,8^\circ; 16,4^\circ; 22,6^\circ$ và $34,2^\circ$ trong phổ nhiễu xạ của mẫu trích ly từ giấy in là các peak đặc trưng của cellulose I kết tinh tương ứng với các mặt mạng nhiễu xạ lần lượt là (110), (110), (200) và (040), phù hợp với kết quả phân tích cấu trúc tinh thể của cellulose của nhóm tác giả Klemm [19] và Takahashi [20]. Cellulose I là cấu trúc cellulose có nguồn gốc thiên nhiên, bao gồm pha dị hình I_α (có chủ yếu trong tảo) và pha I_β (có ở một số thực vật bậc cao như gỗ và bông) [21]. Kết quả phổ nhiễu xạ XRD trên các mẫu trích ly từ nguồn giấy in và nguồn vỏ trấu cho thấy có sự tồn tại của một peak nhỏ ở $2\theta = 18^\circ$, tương ứng với peak đặc trưng của hemicellulose theo như công bố của nhóm tác giả Yang [22], nhưng với hàm lượng không đáng kể do cường độ peak xuất hiện rất thấp.

Hình 5 thể hiện hình chụp SEM của bề mặt sản phẩm trung gian thu được theo trình tự các bước trong quá trình tổng hợp aero-cellulose. Hình 5a thể hiện hình ảnh SEM của nguyên liệu giấy in thải cho thấy bó sợi có bề mặt mượt, đường kính trong khoảng 20 - 50 μm , không có dấu vết phá hủy. Sau



Hình 5. Hình chụp kính hiển vi điện tử quét (SEM) bề mặt sản phẩm thu được theo trình tự tổng hợp aero-cellulose: (a) nguyên liệu giấy in thải ban đầu; (b) sản phẩm trung gian sau bước xử lý NaOH và NaClO đồng thời; (c) sản phẩm sau bước xử lý siêu âm



Hình 6. Hình chụp kính hiển vi điện tử quét vật liệu aero-cellulose dựa trên sợi cellulose trích ly của nguồn giấy in thải

bước xử lý với NaOH và NaClO, Hình 5b cho thấy quá trình thủy phân hòa tan các hợp phần hữu cơ trong nguyên liệu (chủ yếu là hemicellulose), dẫn đến tạo thành bó sợi cellulose với đường kính nhỏ hơn, trong khoảng 8 - 12µm. Bề mặt bó sợi cellulose trong mẫu giấy in thải sau khi xử lý NaOH và NaClO cho thấy rõ mức độ kết nối giữa các sợi với nhau giảm mạnh. Điều này có lợi cho bước xử lý siêu âm tiếp theo, khi áp lực cao do các bong bóng khí liên tục hình thành và vỡ ra trong thời gian rất ngắn dưới tác động của sóng siêu âm (cavitation) có thể tách sợi hiệu quả (Hình 5c).

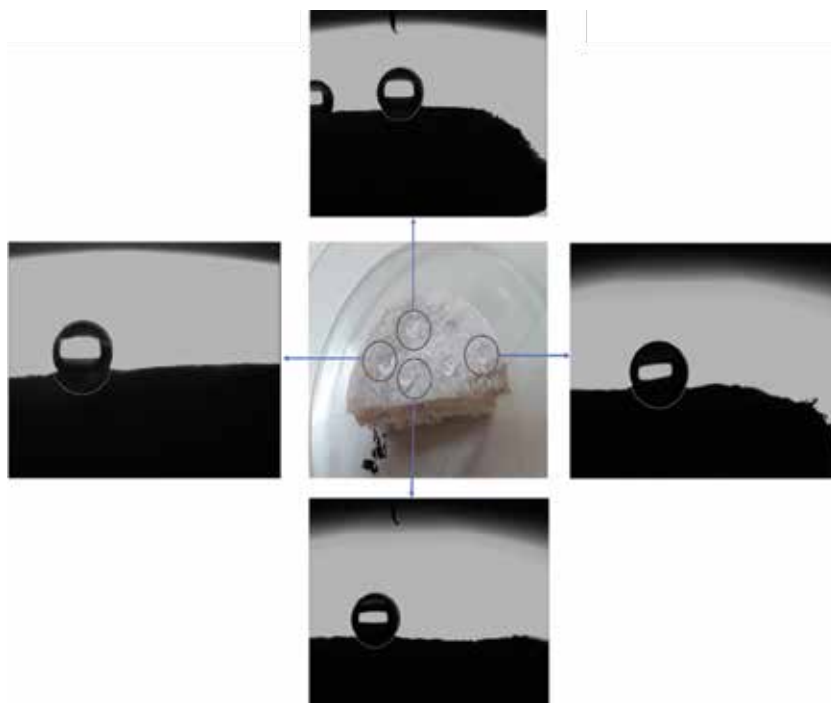
Hình 6 trình bày hình chụp kính hiển vi điện tử quét vật liệu aero-cellulose làm từ sợi cellulose trích ly của nguồn giấy in thải. Kết quả chụp hình thái học của vật liệu aero-cellulose thu được từ sợi cellulose trích ly của nguồn giấy in thải cho thấy các sợi cellulose ở kích thước micrometre, đan xen ngẫu nhiên trong mạng lưới, nguyên nhân bởi lực liên kết hydro và liên kết Van der Waals. Kích thước sợi cellulose trong vật liệu aero-cellulose từ nguồn phế liệu giấy in dao động trong khoảng hẹp, từ 5 - 15µm. Theo kết quả hình thái học, vật liệu aero-cellulose được

tạo thành do các sợi cellulose đan xen ngẫu nhiên thành một mạng lưới không gian 3 chiều, có độ xốp cao.

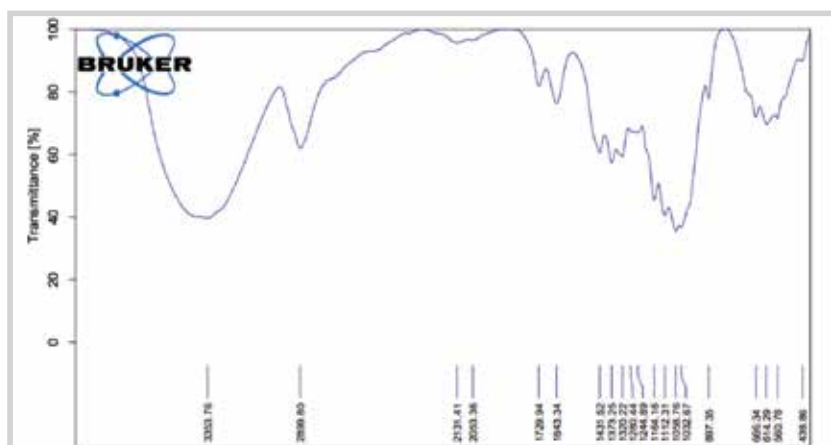
Vật liệu aero-cellulose thu được có độ xốp xác định khoảng 92%, tỷ trọng khoảng 0,024g/cm³, thấp hơn tỷ trọng của nước nên có độ nổi tuyệt đối.

Vật liệu aero-cellulose từ giấy in sau khi biến tính ETMS được đặt cố định trên tấm phim. Hình ảnh giọt nước được nhỏ giọt lên nhiều vị trí khác nhau của vật liệu với tốc độ nhỏ giọt được kiểm soát bằng máy vi tính (Hình 7). Qua đó cho thấy bằng chứng của quá trình silane hóa xảy ra trên vật liệu aero-cellulose. Hình ảnh giọt nước tròn đầy được ghi nhận trên nhiều vị trí bề mặt vật liệu sau biến tính cho thấy góc thấm ướt lớn, là dấu hiệu cho biết tính ưa dầu - kỵ nước của vật liệu aero-cellulose sau khi biến tính được cải thiện.

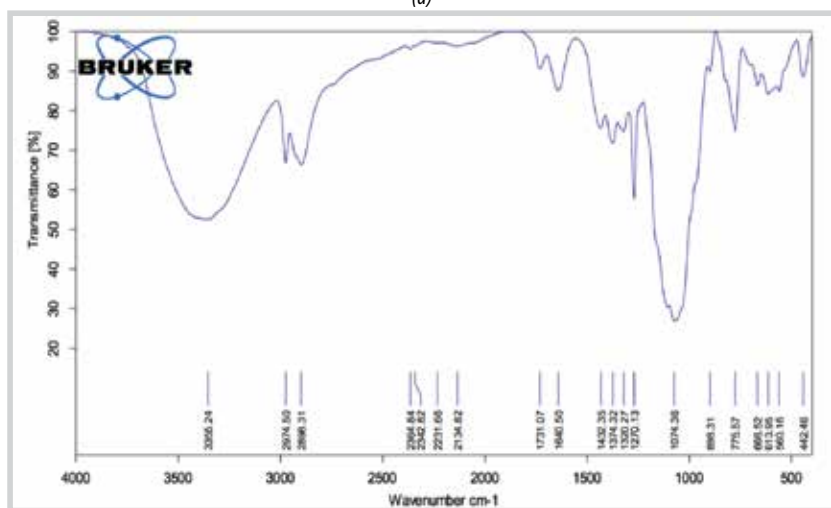
Kết quả phân tích quang phổ hồng ngoại chuyển đổi trên mẫu aero-cellulose trước biến tính (Hình 8a) và trên mẫu aero-cellulose sau biến tính ETMS (Hình 8b) cũng cho thấy sự xuất hiện các peak đặc trưng cho dao động của liên kết silicon. Các peak hấp thụ trong khoảng 3.700 - 3.000cm⁻¹ (Hình 8a) đặc trưng cho dao động giãn trong các nhóm O-H



Hình 7. Hình ảnh giọt nước trên nhiều vị trí bề mặt vật liệu aero-cellulose sau khi biến tính sử dụng ETMS



(a)



(b)

Hình 8. Phổ FTIR thực hiện trên mẫu aero-cellulose không biến tính ETMS (a) và aero-cellulose sau khi biến tính ETMS (b)

của cellulose [23], dãy peak giữa 3.000 và 2.800 cm^{-1} tương ứng với dao động giãn đối xứng và bất đối xứng của liên kết C-H [24] và peak ở khoảng 1.640 cm^{-1} ứng với dao động uốn của nhóm O-H trong các phân tử nước hấp phụ [25]. Mặc dù mẫu đo FTIR được sấy khô, nước hấp phụ trong các phân tử cellulose rất khó loại bỏ hoàn toàn, do tương tác cellulose - nước. Trong khi đó, các peak xuất hiện ở khoảng 1.430 cm^{-1} và 1.320 cm^{-1} trong cả 2 phổ (a) và (b) lần lượt là dao động uốn của nhóm CH_2 và dao động uốn của nhóm C-H và C-O trong polysaccharide [26]. Ngoài ra, peak hấp thụ trong khoảng 1.160 - 1.030 cm^{-1} tương ứng với dao động giãn C-O và dao động dịch ngang (rocking) của C-H trong khung vòng pyranose [27]. Theo Mincheva [28], các dãy peak trong khoảng 1.240 - 1.000 cm^{-1} tương ứng với các vòng carbohydrate của khung cellulose. Peak dao động ở 900 - 895 cm^{-1} trong phổ tương ứng với các liên kết glycoside (ứng với dao động biến dạng của $\text{C}_1\text{-H}$ trong polysaccharide, đại diện cho liên kết glucosidic giữa các đơn vị glucose trong cellulose [29].

Sau khi biến tính hóa học với ETMS, một số vùng peak có cường độ hấp thụ cao xuất hiện lần lượt ở khoảng 2.970 - 2.930 cm^{-1} , 1.270 - 1.240 cm^{-1} và 800 - 775 cm^{-1} , tương ứng với dao động giãn của C-H, dao động giãn của Si-H, dao động giãn đối xứng và bất đối xứng của Si-O [30] cho thấy nhóm chức alkoxy-silane được đưa thành công lên trên bề mặt của cellulose. Các nhóm peak đặc trưng cho dao động giãn bất đối xứng của cầu nối Si-O-cellulose ở khoảng 1.103 - 800 cm^{-1} và peak xuất hiện ở 1.189 cm^{-1} tương ứng với dao động của liên kết C-H trong nhóm methoxy gắn kết với nguyên tử Si [28] bị chồng lấp với vùng dao động rộng C-O-C của cellulose nên không thể chỉ rõ trên phổ. Tuy nhiên, nhờ sự đóng góp của các nhóm peak này mà vùng phổ chồng lấp (Hình 8b) có cường độ cao hơn rõ rệt.

Bảng 2. Giá trị góc thấm ướt trung bình trên vật liệu aero-cellulose của nguồn giấy in thải sau khi biến tính bằng phương pháp ngâm nhúng trực tiếp

	Thời gian biến tính bằng phương pháp ngâm nhúng trực tiếp (phút)					
	60	150	180	240	300	360
Giá trị góc thấm ướt trung bình (°)	0	0	0	0	100	120

Bảng 3. Giá trị góc thấm ướt trung bình trên vật liệu aero-cellulose của nguồn giấy in thải sau khi biến tính bằng phương pháp hoàn lưu dung môi

	Thời gian biến tính bằng phương pháp hoàn lưu dung môi (phút)					
	30	60	90	120	150	180
Giá trị góc thấm ướt trung bình (°)	0	0	100	124	131	142

Bảng 4. Hàm lượng nước trong dầu hút vào vật liệu aero-cellulose của nguồn giấy in sau biến tính

	Hàm lượng nước trong dầu (ppm)		
	Dầu:nước = 8:2 (v/v)	Dầu:nước = 5:5 (v/v)	Dầu:nước = 2:8 (v/v)
Vật liệu aero-cellulose	24	25	28

Bảng 5. Độ hút dầu tối đa của vật liệu aero-cellulose trong xử lý dầu thô Bạch Hổ tràn ra môi trường sông nước và môi trường biển ở điều kiện nhiệt độ khác nhau

Nhiệt độ	Độ hút dầu thô Bạch Hổ tối đa (gam dầu/gam vật liệu)	
	Nước nhiễm dầu	Nước biển nhiễm dầu
25°C	40,6	40,4
40°C	44,1	44,3

Bảng 6. Giá trị độ hút dầu tối đa (gam dầu/gam vật liệu) ở nhiệt độ 25°C theo số lần tái sử dụng vật liệu aero-cellulose biến tính ETMS bằng phương pháp hoàn lưu dung môi trong 3 giờ

Loại dầu	Độ hút dầu tối đa (g dầu/g vật liệu) ở nhiệt độ 25°C									
	Lần 1	Lần 2	Lần 3	Lần 4	Lần 5	Lần 6	Lần 7	Lần 8	Lần 9	Lần 10
DO-0,3S	40,4	38,7	37,3	35,0	32,4	28,7	26,6	25,0	24,5	24,1
Bạch Hổ	38,0	36,4	34,6	32,0	29,7	27,0	25,9	25,0	24,4	24,0
FO	29,6	29,2	28,7	27,5	26,4	25,9	25,2	24,8	24,2	24,0

Kết quả giá trị góc thấm ướt trung bình trên vật liệu aero-cellulose sau khi biến tính bằng phương pháp truyền thống (ngâm nhúng trực tiếp) và phương pháp hoàn lưu dung môi lần lượt được trình bày trong Bảng 2 và 3. Phương pháp hoàn lưu dung môi có ưu điểm là chỉ cần biến tính với hóa chất ETMS trong thời gian 120 phút, bề mặt vật liệu aero-cellulose đã có tính ưa dầu, do góc thấm ướt đạt đến giá trị > 100° trong khi cần phải biến tính với ETMS trong thời gian 360 phút bằng phương pháp ngâm nhúng trực tiếp để đạt được góc thấm ướt tương đương trên bề mặt vật liệu aero-cellulose. Ngoài ra, phương pháp truyền thống hầu như không thể thu hồi dung môi ETMS đắt tiền trong khi phương pháp hoàn lưu dung môi cho phép thu hồi > 98% dung môi sử dụng. Điều này cho thấy hiệu quả kinh tế và kỹ thuật của phương pháp hoàn lưu dung môi trong quá trình biến tính vật liệu.

Độ ưa nước của vật liệu aero-cellulose từ nguồn giấy in thải sau 180 phút biến tính được xác định thông qua hàm lượng nước có trong dầu ép ra từ vật liệu aero-cellulose sau biến tính, kết quả được trình bày trong Bảng 4. Hàm lượng nước trong mẫu dầu thu hồi đều < 0,025%

khối lượng, trên thực tế được xem là 0% nước. Hàm lượng nước trong mẫu dầu thu hồi không thay đổi khi thay đổi tỷ lệ thể tích dầu:nước, chứng tỏ quá trình biến tính đạt hiệu quả tối đa.

Độ hút dầu tối đa của vật liệu aero-cellulose trong xử lý dầu thô Bạch Hổ (thu được từ bể chứa dầu thô của nhà máy lọc dầu) tràn ra môi trường nước và môi trường nước biển mô phỏng, với tỷ lệ dầu:nước = 2:8 được khảo sát ở điều kiện nhiệt độ 25°C và nhiệt độ 40°C, kết quả thu được trình bày trong Bảng 5. Kết quả cho thấy: (i) nhiệt độ có ảnh hưởng đến độ hút dầu tối đa và (ii) môi trường xảy ra sự cố nhiễm dầu trên sông và trên biển không có ảnh hưởng đến độ hút dầu tối đa của vật liệu aero-cellulose. Khi nhiệt độ môi trường tăng từ 25 - 40°C, vật liệu có độ hút dầu thô Bạch Hổ tăng tối đa theo nhiệt độ, với biên độ gia tăng khoảng 8%.

Vật liệu aero-cellulose tổng hợp có đặc tính ưu việt hơn những vật liệu nghiên cứu tương đương khác trong ứng dụng thu hồi dầu tràn. Nhóm tác giả Duong M.H. [9] nghiên cứu tổng hợp vật liệu cellulose aerogel từ sản phẩm sợi cellulose thương mại có nguồn gốc giấy thải

bằng quy trình tổng hợp tương tự. Kết quả xuất bản của nhóm tác giả cho thấy sản phẩm cellulose aerogel thu được có tỷ trọng $0,04\text{g}/\text{cm}^3$, sau thí nghiệm biến tính tăng độ ưa dầu kỵ nước bằng phương pháp ngâm nhúng trực tiếp thì mỗi gam vật liệu ở điều kiện nhiệt độ 25°C và 40°C có thể hút được lần lượt $20,5\text{g}$ và $24,4\text{g}$ dầu thô Rạng Đông. Trong khi đó, sản phẩm aero-cellulose của nghiên cứu này có tỷ trọng $0,02\text{g}/\text{cm}^3$, sau khi biến tính tăng độ ưa dầu kỵ nước thì mỗi gam vật liệu ở điều kiện nhiệt độ 25°C và 40°C có thể hút được lần lượt $40,6\text{g}$ và $44,1\text{g}$ dầu thô Bạch Hổ - loại dầu có độ nhớt cao hơn.

Bảng 6 trình bày giá trị độ hút dầu tối đa đối với 3 loại dầu đặc trưng (DO, FO và Bạch Hổ) ở nhiệt độ 25°C của vật liệu aero-cellulose khi biến tính bằng phương pháp hoàn lưu dung môi trong thời gian 3 giờ theo số lần tái sử dụng. Kết quả cho thấy độ hút dầu tối đa giảm dần theo số lần tái sử dụng, mức độ giảm lượng dầu thấm hút cao hơn đối với loại dầu DO-0,3S có độ nhớt thấp và mức độ giảm lượng dầu thấm hút thấp hơn đối với loại dầu FO có độ nhớt cao. Có thể thấy, dầu có độ nhớt thấp khi thấm hút vào trong vật liệu siêu xốp có mức độ lưu giữ kém, dễ chảy tràn ra ngoài khi vận chuyển vật liệu, trong khi dầu có độ nhớt cao có mức độ lưu giữ cao hơn, khó chảy tràn ra ngoài. Kết quả cũng cho thấy xu hướng hút dầu của vật liệu đối với dầu thô Bạch Hổ tuân theo nguyên tắc giảm dần theo số lần tái sinh, đồng thời những lần tái sinh tương ứng thì độ hút dầu Bạch Hổ tối đa của vật liệu nhỏ hơn độ hút dầu DO-0,3S và lớn hơn độ hút dầu FO. Qua đó thấy được hiệu năng xử lý dầu tràn của vật liệu aero-cellulose sau biến tính chịu ảnh hưởng chủ yếu bởi độ nhớt của loại dầu cần xử lý. Dầu cần xử lý có độ nhớt càng thấp càng dễ được thu hồi.

4. Kết luận

Vật liệu aero-cellulose với đặc tính hấp thụ dầu được tổng hợp thành công từ sợi cellulose trích ly từ nguồn giấy in thải. Quy trình tổng hợp vật liệu aero-cellulose bao gồm các bước: (i) tiền xử lý nguyên liệu và trích ly cellulose; (ii) chuyển hóa huyền phù sợi cellulose thành aero-cellulose và (iii) biến tính silan hóa vật liệu aero-cellulose thành ưa dầu, kỵ nước để ứng dụng làm vật liệu hấp thụ trong xử lý dầu tràn hoặc nước nhiễm dầu.

Từ nguyên liệu giấy in thải, sợi cellulose thu được sau trích ly có cấu trúc cellulose I kết tinh, đạt độ tinh khiết 95% với hiệu suất trích ly 92%. Vật liệu aero-cellulose thu được nhờ các sợi cellulose có kích thước cỡ micrometre đan xen với nhau trong một mạng lưới 3 chiều, nhờ vậy có độ xốp cao hơn 90% và tỷ trọng thấp ($0,024\text{g}/\text{cm}^3$). Vật

liệu aero-cellulose sau khi biến tính 3 giờ bằng ETMS theo phương pháp hoàn lưu dung môi thể hiện tính ưa dầu rất cao: mỗi gam vật liệu có thể thu hồi từ 40 - 45g dầu DO không lẫn nước và có thể tái sử dụng nhiều lần. Hiệu năng xử lý dầu tràn của vật liệu aero-cellulose sau biến tính càng cao khi xử lý dầu có độ nhớt càng thấp. Sở hữu những đặc tính quan trọng của chất hấp thụ lý tưởng, bao gồm tính dễ phân hủy sinh học, tính ưa dầu kỵ nước, độ nổi tuyệt đối trên nước và cấu trúc rỗng xốp với bộ khung có khả năng tự phục hồi, vật liệu aero-cellulose trong nghiên cứu này chứng tỏ có thể ứng dụng trong xử lý dầu tràn và nước nhiễm dầu với hiệu quả kỹ thuật và hiệu quả môi trường cao, đặc biệt phù hợp sử dụng ở Việt Nam do giải quyết nguồn phế phẩm khổng lồ vừa bảo tồn nguồn tài nguyên rừng, đồng thời giải quyết triệt để các vấn đề liên quan đến các ca xử lý nước nhiễm dầu đang có xu hướng ngày càng tăng.

Sản phẩm aero-cellulose thu được từ nghiên cứu này có thể được định hướng cải thiện hiệu năng xử lý dầu tràn (độ hút dầu tối đa và số lần tái sử dụng) bằng cách gia tăng độ xốp sản phẩm (giảm đường kính sợi cellulose) nhưng vẫn duy trì độ bền vững của cấu trúc ba chiều (duy trì chiều dài sợi) thông qua tối ưu điều kiện thực hiện quy trình trích ly và siêu âm đầu dò. Cụ thể, đường kính và chiều dài sợi cellulose trích ly từ phế phẩm nông nghiệp có thể được cải thiện bằng cách gia tăng hiệu quả quá trình trương nở cấu trúc sợi tự nhiên bằng tác chất kiềm có độ hoạt hóa cao hơn và quá trình hòa tan lignin bằng tác chất oxy hóa mạnh hơn. Quá trình siêu âm phân tán sợi cellulose trong dung môi nước và sấy loại bỏ dung môi trong cấu trúc aerogel đóng vai trò quyết định trong việc cải thiện hiệu năng sản phẩm.

Nhóm tác giả đề xuất sử dụng năng lượng sóng siêu âm lớn hơn, nhiệt độ bể siêu âm thấp hơn và trao đổi dung môi nước bằng dung môi cồn. Ngoài ra, bước biến tính silan hóa bề mặt vật liệu có thể thực hiện đồng thời trong quá trình trao đổi dung môi nhằm nâng cao hiệu quả kỹ thuật và kinh tế cho sản phẩm.

Tài liệu tham khảo

1. Syed Sabir. *Approach of cost-effective adsorbents for oil removal from oily water*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology. 2015; 45(17): p. 1916 - 1945.
2. Suhas, VK.Gupta, PJM.Carrott, Randhir Singh, Monika Chaudhary, Sarita Kushwaha. *Cellulose: A review as natural, modified and activated carbon adsorbent*. Bioresource Technology. 2016; 216: p. 1066 - 1076.

3. Ola Abdelwahab, Samir M.Nasr, Walaa M.Thabet. *Palm fibers and modified palm fibers adsorbents for different oils*. Alexandria Engineering Journal. 2017; 56(4): p. 749 - 755.
4. Dan Li, Fu Zhen Zhu, Jing Yi Li, Ping Na, Na Wang. *Preparation and characterization of cellulose fibers from corn straw as natural oil sorbents*. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2103; 52(1): p. 516 - 524.
5. Đào Trọng Hiền, Ngô Quốc Bửu, Huỳnh Thị Hà, Nguyễn Hoài Châu. *Nghiên cứu điều chế vật liệu dialdehyt xenlulo bằng phương pháp oxy hóa periodat và các tính chất cơ lí của nó*. Tạp chí Khoa học và Công nghệ. 2011; 49(1): p. 63 - 72.
6. Nguyễn Châu Giang. *Nghiên cứu chế tạo vi sợi xenlulo từ cây luồng và ứng dụng trong vật liệu composit*. Luận án Tiến sĩ Kỹ thuật hóa học. Trường Đại học Bách khoa Hà Nội. 2012.
7. Zhanying Li, Lin Shao, Wenbin Hu, Tingting Zheng, Lingbin Lu, Yang Cao, Yongjun Chen. *Excellent reusable chitosan/cellulose aerogel as an oil and organic solvent absorbent*. Carbohydrate Polymers. 2018; 191: p. 183 - 190.
8. Runjun Lin, Ang Li, Tingting Zheng, Lingbin Lu, Yang Cao. *Hydrophobic and flexible cellulose aerogel as an efficient, green and reusable oil sorbent*. RSC Advances. 2015; 5: p. 82027 - 82033.
9. Son T.Nguyen, Jingduo Feng, Nhat T.Le, Ai T.T.Le, Nguyen Hoang, Vincent B.C.Tan, Hai M.Duong. *Cellulose aerogel from paper waste for crude oil spill cleaning*. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2013; 52(51): p. 18386 - 18391.
10. Hoàng Thị Phương. *Nghiên cứu tổng hợp và biến tính vật liệu nanosilica ứng dụng cho quá trình thu hồi dầu*. Luận án Tiến sĩ Kỹ thuật hóa học. Đại học Bách khoa Hà Nội. 2018.
11. EN ISO 13906 (AOAC 973.18). *Analysis of acid detergent fibre (ADF) and lignin (ADL) in feed*.
12. EN ISO 16472 (AOAC 2002.04). *Analysis of neutral detergent fiber (NDF) in feed*.
13. A.Sluiser, B.Hames, R.Ruiz, C.Scarlata, J.Sluiser, D.Templeton. *Determination of ash in biomass: Laboratory analytical procedure (LAP)*. Technical Report National Renewable Energy Laboratory/TP-510-42622. 2008.
14. Test Method T222 om-02 (R2011). *Acid-insoluble lignin in wood and pulp*. Technical Association of the Pulp and Paper Industry. 2011.
15. ASTM D-3906-03(2013). *Standard test method for determination of relative X-ray diffraction intensities of faujasite-type zeolite-containing materials*.
16. ASTM F 726-06. *Standard test method for sorbent performance of adsorbents*.
17. ASTM D1141 - 98(2013). *Standard practice for the preparation of substitute ocean water*.
18. ASTM D 6304-04. *Standard test method for determination of water in petroleum products, lubricating oils, and additives by coulometric karl fischer titration*.
19. Dieter Klemm, Brigitte Heublein, Hans-Peter Fink, Andreas Bohn. *Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material*. Angewandte Chemie International Edition. 2005; 44(22): p. 3358 - 3393.
20. Yasuhiro Takahashi, Hideki Matsunaga. *Crystal structure of native cellulose*. Macromolecules. 1991; 24(13): p. 3968 - 3969.
21. Noriko Hayashi, Junji Sugiyama, Takeshi Okano, Mitsuro Ishihara. *Selective degradation of the cellulose Ia component in Cladophora cellulose with Trichoderma viride cellulase*. Carbohydrate Research. 1998; 305(1): p. 109 - 116.
22. Haiping Yang, Rong Yan, Hanping Chen, Dong Ho Lee, Chuguang Zheng. *Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis*. Fuel. 2007; 86(12-13): p. 1781 - 1788.
23. Eduardo Robles, Iñaki Urruzola, Jalel Labidi, Luis Serrano. *Surface-modified nano-cellulose as reinforcement in poly (lactic acid) to conform new composites*. Industrial Crops and Products. 2015; 71: p. 44 - 53.
24. Weixia Qing, Yong Wang, Youyou Wang, Dongbao Zhao, Xiuhua Liu, Jinhua Zhua. *The modified nanocrystalline cellulose for hydrophobic drug delivery*. Applied Surface Science. 2016; 366: p. 404 - 409.
25. Jingquan Han, Chengjun Zhou, Yiqiang Wu, Fangyang Liu, Qinglin Wu. *Self-Assembling behavior of cellulose nanoparticles during freeze drying: Effect of suspension concentration, particle size, crystal structure, and surface charge*. Biomacromolecules. 2013; 14(5): p. 1529 - 1540.
26. Hanieh Kargarzadeh, Rasha M. Sheltami, Ishak Ahmad, Ibrahim Abdullah, Alain Dufresne. *Cellulose nanocrystal: A promising toughening agent for unsaturated polyester nanocomposite*. Polymer. 2015; 56: p. 346 - 357.

27. Hanieh Kargarzadeh, Ishak Ahmad, Ibrahim Abdullah, Alain Dufresne, Siti Yasmine Zainudin, Rasha M.Sheltami. *Effects of hydrolysis conditions on the morphology, crystallinity, and thermal stability of cellulose nanocrystals extracted from kenaf bast fibers*. Cellulose. 2012; 19(3): p. 855 - 866.
28. Rosica Mincheva, Latifah Jasmani, Thomas Josse, Yoann Paint, Jena-Marie Raquez, Pascal Gerbaux, Samuel Eyley, Wim Thielemans, Philippe Dubois. *Binary mixed homopolymer brushes tethered to cellulose nanocrystals: a step towards compatibilized polyester blends*. Biomacromolecules. 2016; 17(9): p. 3048 - 3059.
29. Daniele Oliveira Castro, Julien Bras, Alessandro Gandini, Naceur Belgacem. *Surface grafting of cellulose nanocrystals with natural antimicrobial rosin mixture using a green process*. Carbohydrate Polymers. 2016; 137: p. 1 - 8.
30. Daniel Loof, Matthias Hiller, Hartmut Oschkinat, Katharina Koschek. *Quantitative and qualitative analysis of surface modified cellulose utilizing TGA-MS*. Materials. 2016; 9(6).
31. Juan Rubio, Maria Alejandra Mazo, Araceli Martín-llana, Aitana Tamayo. *FT-IR study of the hydrolysis and condensation of 3-(2-amino-ethylamino)propyl-trimethoxy silane*. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. 2018; (57): p. 160 - 168.

SYNTHESIS AND CHARACTERISATION OF ULTRA-POROUS MATERIAL FOR OIL SPILL TREATMENT BASED ON NATURAL CELLULOSE EXTRACTED FROM OFFICE PAPER WASTES

Vo Nguyen Xuan Phuong, Luong Ngoc Thuy, Le Phuc Nguyen, Nguyen Huu Luong

Vietnam Petroleum Institute

Email: phuongvnx.pvpro@vpi.pvn.vn

Summary

Aero-cellulose with porosity over 90% and absolute buoyancy was successfully produced from the highly pure cellulose fibres extracted from office paper wastes. Solvent recycling method was applied to reduce the time and increase the technical and economic efficiency of hydrophobisation of the as-produced hydrophilic aero-cellulose product. The obtained material exhibits super hydrophobicity in various oil-water mixtures. Every gram of the aero-cellulose material obtained from 3 hours of ETMS modification could restore up to 30 - 45 grams of water-free oil and could be re-used.

Key words: Aerogel, natural cellulose, oil spill treatment, solvent recycling.