

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP CELLULOSE SẮT TỪ TỪ GIẤY PHẾ THẢI ĐỂ HẤP PHỤ DẦU

RESEARCH ON SYNTHESIS OF MAGNETIC CELLULOSE FROM WASTE PAPER FOR OIL ADSORPTION

Nguyễn Thế Hữu^{1,*}, Trịnh Thị Hải¹, Nguyễn Minh Việt¹,
Đặng Hữu Trung¹, Nguyễn Xuân Huy¹

DOI: <https://doi.org/10.57001/huih5804.2023.024>

TÓM TẮT

Biến tính bột giấy phế thải sử dụng tác nhân NaClO (6 mL nồng độ 2M) ở nhiệt độ 35 °C trong 3h. Tổng hợp được vật liệu cellulose sắt từ bằng phương pháp thủy nhiệt với tỉ lệ $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 2$ mol tương ứng với 100mL FeCl_2 0,025M, 100mL FeCl_3 0,05M và 40mL dung dịch NaOH 0,5M ở nhiệt độ 35°C trong môi trường pH = 10 - 11. Kết quả phân tích nhiệt vi sai cho thấy mẫu cellulose sắt từ có độ bền nhiệt hơn so với mẫu cellulose. Độ ổn định nhiệt của mẫu trong khoảng nhiệt độ từ 100°C đến 500°C. Kết quả SEM cho thấy khả năng phân tán hiệu quả các hạt sắt từ trên bề mặt cellulose. Kết quả hấp phụ dầu của vật liệu tổng hợp cho thấy vật liệu có khả năng hấp phụ 90,5% dầu trên bề mặt nước trong thời gian 30 phút ở nhiệt độ phòng.

Từ khóa: Giấy phế thải, vật liệu hấp phụ, cellulose từ tính.

ABSTRACT

Modification of waste paper using NaClO as agent (6ml NaClO 2M) at temperature of 35°C for 3 hours. The magnetic cellulose material was synthesized by hydrothermal method with the ratio of $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 2$ (mol/mol) corresponding to 100mL FeCl_2 0.025M, 100mL FeCl_3 0.05M and 40ml NaOH 0.5M at 35°C in pH = 10 - 11. The results of differential thermal analysis (DTA) showed that the magnetic cellulose sample was more thermally stable cellulose. The thermal stability of the sample in the temperature range from 100°C to 500°C. The SEM results show that the ability to disperse ferromagnetic particles very well on the surface of cellulose fibers. The test results of oil adsorption of synthesized materials showed that the material was able to adsorb 90.5% of oil on the surface of water in 30 minutes at room temperature.

Key word: Waste paper, adsorption material, magnetic cellulose.

¹Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

*Email: nguyenthehuu@haui.edu.vn

Ngày nhận bài: 10/12/2022

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 15/01/2023

Ngày chấp nhận đăng: 24/02/2023

1. MỞ ĐẦU

Ngày nay, sản phẩm của dầu mỏ đã có mặt trong hầu hết các lĩnh vực đời sống sinh hoạt hàng ngày của con người cũng như trong công nghiệp. Cùng với sự phát triển chung đó, hiện trạng ô nhiễm dầu trong công đoạn khai thác và vận chuyển cũng ngày càng tăng. Trong những năm gần đây, nhiều sự cố tràn dầu đã liên tiếp xảy ra dẫn đến lượng phế thải dầu đổ ra biển ngày một nhiều, hậu quả

gây ô nhiễm tại các vùng ven biển và cửa sông Việt Nam. Thực trạng ô nhiễm dầu vùng ven cửa sông và vùng Biển Đông đang ngày một gia tăng [1, 6].

Sự cố tràn dầu gây ô nhiễm môi trường biển, ảnh hưởng nghiêm trọng đến các hệ sinh thái. Đặc biệt là hệ sinh thái rừng ngập mặn, cỏ biển, vùng triều bãi cát, đầm phá và các rạn san hô. Ô nhiễm dầu làm giảm khả năng, sức chống đỡ, tính linh hoạt và khả năng khôi phục của các hệ sinh thái. Hàm lượng dầu trong nước tăng cao, các màng dầu làm giảm khả năng trao đổi oxy giữa không khí và nước, kết quả làm giảm oxy trong nước và cân cân điều hòa oxy trong hệ sinh thái bị đảo lộn [2, 3, 5]. Ngoài ra, dầu tràn chứa độc tố làm tổn thương hệ sinh thái, có thể gây suy vong hệ sinh thái. Việc áp dụng các phương pháp xử lý dầu tràn phụ thuộc vào số lượng, tính chất của dầu, vùng nước, điều kiện thời tiết nơi xảy ra sự cố tràn dầu. Phương pháp cơ học như sử dụng phao vây xa bờ, sử dụng thiết bị kiểu đập. Ngoài ra, xử lý sự cố tràn dầu có thể sử dụng như công nghệ phân tán hóa học, công nghệ phân hủy sinh học, đốt tại chỗ hoặc hấp phụ dầu. Trong số đó, phương pháp hấp phụ là giải pháp thích hợp nhất vì dầu có thể thu hồi với những ảnh hưởng tiêu cực tối thiểu nhất.

Những năm gần đây, việc tái chế phế liệu nhằm mục đích xử lý môi trường đang được quan tâm, các vật liệu từ giấy, cao su,... đã được nghiên cứu khá nhiều. Do nguồn phế liệu là nguồn nguyên liệu dồi dào, tiềm năng và trữ lượng khổng lồ [4, 7], do vậy, việc nghiên cứu biến tính chúng thành vật liệu hấp phụ là hướng mà các nhà khoa học quan tâm

Trên cơ sở đó, trong nghiên cứu này, phế liệu giấy được tái chế sau khi tách lignin, biến tính để hấp phụ văng dầu trên bề mặt nước nhằm giảm thiểu ô nhiễm môi trường và đem lại những lợi ích cho kinh tế và xã hội.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Giấy phế liệu là giấy in văn phòng thải bỏ. Các hóa chất tinh khiết khác được sử dụng là NaOH 98%; $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 99%; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 99%, có xuất xứ từ Trung Quốc; NaClO 10%; HCl 36,5%, được cung cấp bởi hãng Sigma.

2.2. Quá trình tổng hợp vật liệu

* Quy trình tách tách cellulose từ giấy phế liệu

Cho 500mL nước cất vào cốc có dung tích 1L, cho lượng giấy đã chuẩn bị trước đó (cân $10 \pm 0,2\text{g}$ giấy khô tuyệt đối)

vào và được khuấy từ liên tục cho đến khi tơi hoàn toàn. Nhỏ từ từ lượng NaClO 2M (khảo sát theo lượng NaClO khác nhau) vào trong hỗn hợp, khuấy liên tục. Khảo sát thời gian, nhiệt độ quá trình khử.

Hàm lượng cellulose (%) so với giấy ban đầu được tính theo công thức:

$$X = \frac{M_1}{M_2} \times 100\%$$

trong đó: M_1 là khối lượng cellulose sau khi đã sấy khô.

M_2 là khối lượng giấy ban đầu.

* Quy trình tổng hợp cellulose từ tính

Cho cellulose phân tán trong dung dịch NaOH 0,5M, sau đó dung dịch Fe^{3+} và Fe^{2+} được cho vào dung dịch trên với các nồng độ khác nhau. Phản ứng được tiến hành bằng cách khuấy cơ học ở nhiệt độ xác định. Sau khi phản ứng kết thúc, tiến hành ly tâm và rửa bằng nước, ethanol để đạt đến pH = 7, đồng thời loại bỏ được các tạp chất còn dư. Sản phẩm thu được được sấy ở 45 - 50°C cho đến khi khô hoàn toàn thu được cellulose từ tính.

Mẫu vật liệu được đo phân tích nhiệt vi sai trên máy Linseis STA PT1600 (Đức), kính hiển vi điện tử quét trên máy Hitachi S-4800, đo từ tính trên máy Vibrating Sample Magnetometer.

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

Khảo sát quá trình hấp phụ dầu thô trên bề mặt nước biển của vật liệu hấp phụ được tiến hành như sau: cân 2g chất hấp phụ; chuẩn bị 2mL dầu cho vào 100mL nước biển trong cốc thủy tinh; đưa 2g chất hấp phụ vào cốc thủy tinh đã chuẩn bị sẵn; khảo sát quá trình hấp phụ trong 30 phút ở nhiệt độ phòng; đánh giá kết quả đã khảo sát.

Thể tích dầu thô được hấp phụ tính theo công thức sau:

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

trong đó: V_{hp} là thể tích dầu thô được hấp phụ; V_n là thể tích của nước; V_D là thể tích văng dầu trên bề mặt nước; V_c là thể tích còn lại.

Phần trăm lượng dầu được hấp phụ được tính như sau:

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

trong đó: $\%m_{hp}$ là phần trăm khối lượng dầu thô được hấp phụ. Coi thể tích nước bị hấp phụ không đáng kể.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả quá trình tách cellulose từ giấy phế liệu

* Ảnh hưởng của lượng NaClO

Cho từ từ lượng NaClO khảo sát vào trong hỗn hợp, tiến hành ở nhiệt độ 45°C; thời gian 3h, kết quả thu được ở bảng 1.

Bảng 1. Ảnh hưởng lượng NaClO đến quá trình thu hồi cellulose

Ký hiệu mẫu	NaClO (mL)	Khối lượng giấy loại (g)	Thể tích nước cất (mL)	Khối lượng bột cellulose (g)
M1.1	4	10,111	500	9,312
M1.2	5	10,100	500	9,277
M1.3	6	10,121	500	9,218

M1.4	7	10,082	500	9,206
M1.5	8	10,112	500	9,209

Từ bảng 1 cho thấy khi tăng hàm lượng NaClO thì lượng cellulose giảm dần. Nguyên nhân của quá trình là do trong bột giấy còn các chất gia keo bám trên xơ sợi làm cho các sợi cellulose dính vào nhau. Khi sử dụng NaClO có tính chất tẩy, khử mạnh, làm bong các chất này ra khỏi xơ sợi, do đó hàm lượng giảm và các sợi tơi hơn. Khi hàm lượng tăng từ 6mL đến 8mL khối lượng giảm không đáng kể, như vậy các chất bám ở trên xơ sợi đã được tách loại hết, nên sẽ sử dụng lượng dùng 6mL NaClO trong 500mL nước cho các nghiên cứu tiếp theo.

* Ảnh hưởng của nhiệt độ

Tiến hành khảo sát ở các nhiệt độ từ 25°C, 30°C 35°C, 40°C, 45°C đến khả năng thu hồi cellulose; thời gian 2g, lượng NaOCl 6mL, kết quả thu được ở bảng 2.

Bảng 2. Ảnh hưởng nhiệt độ đến quá trình thu hồi cellulose

Ký hiệu mẫu	Nhiệt độ (°C)	Khối lượng giấy loại (g)	Thể tích nước cất (mL)	Khối lượng bột cellulose (g)
M2.1	25	10,115	500	9,732
M2.2	30	10,106	500	9,544
M2.3	35	10,091	500	9,224
M2.4	40	10,088	500	9,218
M2.5	45	10,102	500	9,221

Từ kết quả bảng 2 cho thấy khi tăng nhiệt độ thì lượng cellulose giảm dần, đồng thời bột trắng hơn. Khi nhiệt độ ở 25 - 30°C, quá trình khử xảy ra chậm, khi ở 35°C quá trình khử xảy ra nhanh hơn và nhiệt độ cao hơn gần như không thay đổi. Như vậy nhiệt độ cũng ảnh hưởng đến quá trình tách loại các chất gia keo bề mặt và các thành phần lignin bám trên xơ sợi, nên sẽ tiến hành ở nhiệt độ 35°C cho các nghiên cứu tiếp theo.

* Ảnh hưởng của thời gian

Tiến hành khảo sát ở thời gian 1g, 2g, 3g, 4g và 5g đến khả năng thu hồi cellulose; nhiệt độ 35°C, lượng NaOCl 6mL, kết quả thu được ở bảng 3.

Bảng 3. Ảnh hưởng thời gian đến quá trình thu hồi cellulose

Ký hiệu mẫu	Thời gian (h)	Khối lượng giấy loại (g)	Thể tích nước cất (mL)	Khối lượng bột cellulose (g)
M3.1	1	10,091	500	9,899
M3.2	2	10,114	500	9,677
M3.3	3	10,022	500	9,202
M3.4	4	10,032	500	9,198
M3.5	5	10,078	500	9,207

Kết quả bảng 3 cho thấy khi tăng thời gian thì lượng cellulose giảm dần, đồng thời bột trắng hơn. Ở khoảng thời gian ngắn từ 1 - 2h, quá trình khử xảy ra chậm, chưa tách loại hết các chất gia keo, lignin; khi thời gian từ 3 - 5h quá trình khử xảy ra nhanh hơn và gần như không thay đổi. Qua nghiên cứu quá trình biến tính cellulose để tách loại các thành phần không cần thiết như các chất gia keo, lignin... tiến hành ở NaOCl 6mL, ở nhiệt độ 35°C với thời gian là 3h.

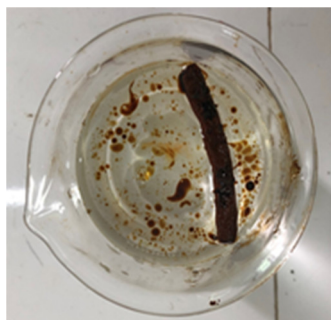
3.2. Kết quả tổng hợp cellulose sắt từ

* Ảnh hưởng của nồng độ $FeCl_3$

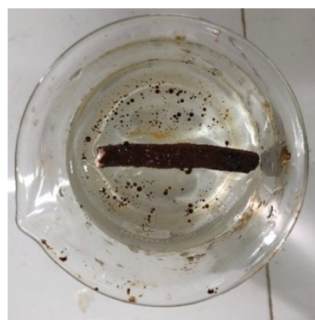
Việc tổng hợp sắt từ lên cellulose làm tăng từ tính của chất hấp phụ, quá trình hấp phụ diễn ra nhanh hơn. Tuy nhiên lượng sắt tổng hợp lên bề mặt cellulose khối lượng quá lớn sẽ bị tích tụ, phân tán không đều và bịt kín các mao quản của chất hấp phụ. Chính vì vậy mà các mẫu N1.1, N1.2, N1.3 cho hấp phụ dầu không hiệu quả, váng dầu vẫn còn khá nhiều trên bề mặt nước.

Bảng 4. Khảo sát kết quả tổng hợp sắt từ lên các mẫu Cellulose

Ký hiệu mẫu	Khối lượng Cellulose (g)	Nồng độ $FeCl_3$ (M)	Thể tích nước cất (ml)	Thể tích NaOH 0,5M để chỉnh pH (mL)	Thể tích HCl 0,2M để trung hòa (mL)
N1.1	3,357	0,25	500	75	25
N1.2	3,314	0,20	500	60	15
N1.3	3,401	0,15	500	55	13
N1.4	3,525	0,10	500	52	12
N1.5	3,462	0,05	500	40	8



Hình 1. Mẫu N1.3 sau khi thử nghiệm hấp phụ dầu thô



Hình 2. Mẫu N1.5 sau khi thử nghiệm hấp phụ dầu thô

Mẫu N1.4, N1.5 là 2 mẫu đã đạt yêu cầu, tuy nhiên mẫu N1.4 cần sử dụng đến nhiều hóa chất hơn mẫu N1.5 trong khi cả hai mẫu đều hấp phụ tốt váng dầu trên bề mặt nước. Qua đó, có thể thấy rằng mẫu N1.5 là lựa chọn tối tốt nhất và kết quả thu được có thể nhận thấy ở hình 1 và 2.

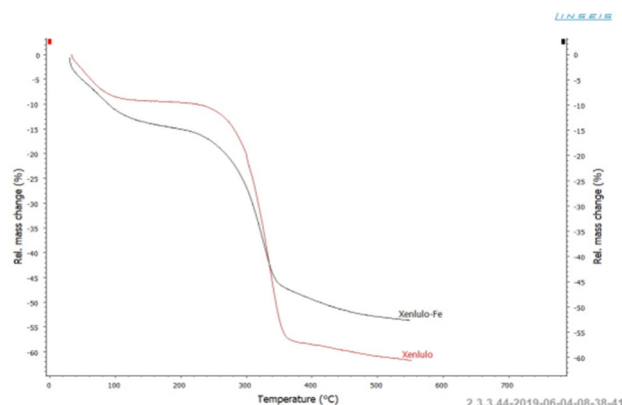
* Ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình tổng hợp

Bảng 5. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến hàm lượng cellulose

Ký hiệu mẫu	Nhiệt độ (°C)	Khối lượng cellulose, (g)	Đánh giá
N2.1	25	3,464	Không đạt
N2.2	30	3,413	Không đạt
N2.3	35	3,562	Đạt
N2.4	40	3,504	Đạt
N2.5	45	3,546	Không đạt

Từ kết quả trên cho thấy, mẫu N2.1, N2.2 không đạt vì nhiệt độ thấp, quá trình khử về sắt từ thấp, lượng chất bám trên bề mặt rất ít. Mẫu N2.5 không đạt, nhiệt độ cao, lượng sắt từ bám thành hạt to bám trên bề mặt xơ sợi. Như vậy, quá trình tổng hợp sắt từ nên thực hiện ở nhiệt độ 35°C và 40°C là đạt yêu cầu, các hạt sắt từ nhỏ, mịn bám đều trên bề mặt. Do đó sẽ tiến hành ở nhiệt độ 35°C cho các nghiên cứu tiếp theo.

* Phân tích cấu trúc đặc trưng của vật liệu

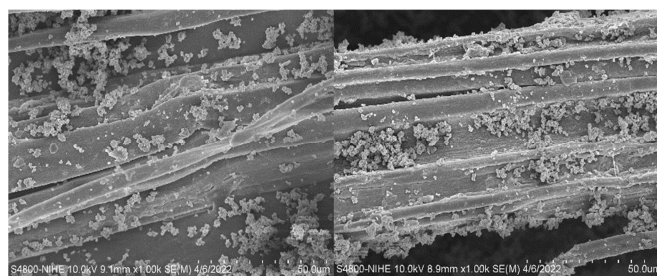


Hình 3. Ảnh phân tích nhiệt của mẫu vật liệu hấp phụ N2.3 và mẫu trắng

Giản đồ phân tích nhiệt vi sai của mẫu vật liệu N2.3 và mẫu cellulose được thể hiện trên hình 3. Kết quả cho thấy khi gia nhiệt mẫu cellulose từ nhiệt độ phòng đến 500°C thì lượng mẫu mất đi lớn, còn lại khoảng 35% khối lượng mẫu. Lượng mẫu mất đi nhiều nhất trong khoảng nhiệt độ từ 250°C đến 370°C, tương ứng với giai đoạn thu nhiệt để xảy ra quá trình nhiệt phân hoàn toàn cellulose. Sự giảm khối lượng này là do quá trình cháy đến khi chỉ còn lại than hóa và tạp chất. Trong khi đó, mẫu cellulose-Fe còn lại 48% khối lượng, lượng mẫu mất đi nhiều nhất trong khoảng nhiệt độ 270°C đến 470°C. Quá trình giảm khối lượng là do sự cháy đến khi chỉ còn lại than hóa, sắt từ và tạp chất.

Kết quả phân tích nhiệt vi sai mẫu N2.3 cho thấy mẫu cellulose-Fe có sắt từ có khoảng nhiệt độ hao hụt khối lượng cao hơn so với mẫu cellulose. Từ kết quả cho thấy mẫu cellulose-Fe có độ bền nhiệt hơn mẫu cellulose và độ ổn định nhiệt của cellulose-Fe trong khoảng nhiệt độ từ 100°C đến 500°C.

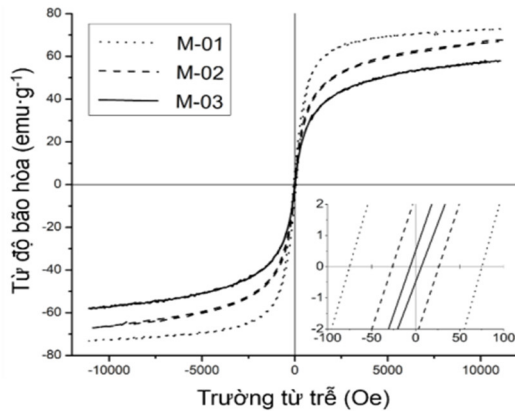
Ảnh SEM của vật liệu cellulose-Fe được thể hiện ở hình 4.



Hình 4. Ảnh SEM mẫu vật liệu cellulose-Fe

Ảnh SEM vật liệu cellulose-Fe cho thấy các hạt Fe phân tán đồng đều và bám đều trên bề mặt xơ sợi.

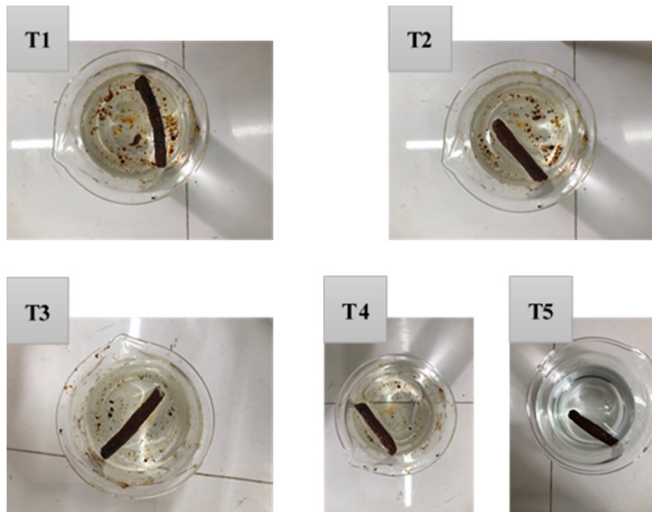
Để xác định từ tính của các mẫu đã tổng hợp. Các mẫu này được tiến hành đo từ kế mẫu rung (VSM) và kết quả đường cong từ hóa và giá trị từ trễ được thể hiện ở hình 5. Từ kết quả hình 5 cho thấy, tất cả các mẫu đạt được giá trị từ độ bão hòa cao, giá trị từ độ bão hòa đo được của các mẫu M-01, M-02 và M-03 tương ứng là 72,5emu.g⁻¹, 67,7emu.g⁻¹ và 57,7emu.g⁻¹. Cùng với đó, giá trị từ trễ của các mẫu có sự chênh lệch tương đối lớn.



Hình 5. Đường cong từ hóa của mẫu M-01, mẫu M-02 và mẫu M-03

3.3. Kết quả khảo sát khả năng hấp phụ dầu

Tiến hành khảo sát trên 5 mẫu, khối lượng mẫu cellulose dùng để hấp phụ là 1g, thể tích nước 10mL, thể tích dầu 2mL. Quá trình khảo sát được tiến hành bằng cách quan sát khả năng hấp phụ của mẫu 5 mẫu trong các mốc thời gian 10 phút, 20 phút, 30 phút, 40 phút, 50 phút. Kết quả thu được trình bày trong bảng 6, trong đó gọi t_{hp} là thời gian hấp phụ.



Hình 6. Mẫu T1, T2, T3, T4, T5 hấp phụ dầu thô

Từ kết quả thực nghiệm cho thấy, theo thời gian mẫu T3 hấp phụ dầu đạt ngưỡng cực đại trong khoảng thời gian 30 phút. Trong khoảng thời gian từ 20 đến 30 phút quá trình hấp phụ dầu của vật liệu diễn ra với tốc độ nhanh nhất. Hiệu suất hấp phụ dầu đạt 90,5%.

Bảng 6. Khảo sát tốc độ hấp phụ dầu thô theo thời gian

Ký hiệu mẫu	$m_{mẫu}$ (g)	V_n (mL)	V_d (mL)	t_{hp} (phút)	V_{hp} (mL)	% m_{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	90,0
T4	1,001	10	2	40	1,81	90,5
T5	1,000	10	2	50	1,82	91,0

4. KẾT LUẬN

Biến tính bột giấy phế thải ở điều kiện 6mL NaClO 2M, 35°C trong 3h. Tổng hợp được vật liệu cellulose sắt từ bằng phương pháp thủy nhiệt theo tỉ lệ 100mL FeCl₂ 0,025M, 100mL FeCl₃ 0,05M và 40mL NaOH 0,5M ở nhiệt độ 35°C trong môi trường pH = 10 - 11 có kèm theo khuấy trộn. Phân tích nhiệt vi sai mẫu cho thấy mẫu cellulose từ tính có khoảng mất khối lượng cao hơn so với mẫu cellulose. Độ ổn định nhiệt của mẫu cellulose-Fe trong khoảng nhiệt độ từ nhiệt độ 100°C đến 500°C. Kết quả SEM cho thấy khả năng phân tán đồng đều các hạt sắt trên bề mặt xơ sợi cellulose. Bằng việc phân tích từ kế mẫu rung cho thấy, đã tổng hợp thành công và đưa oxit sắt từ lên trên bề mặt xơ sợi cellulose với giá trị từ độ bão hòa cao là 72,5emu.g⁻¹. Tiến hành thử khả năng hấp phụ dầu của vật liệu tổng hợp cho thấy vật liệu có khả năng hấp phụ 90,5% dầu trên bề mặt nước trong thời gian 30 phút ở nhiệt độ phòng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Tran Ngoc Toan, 2019. Thi trường dầu khi Viet Nam va the gioi nam 2019. Vietnam Energy Review.
- [2]. Chen W., Su Y., Zheng L., Wang L., Jiang Z., 2009. *The improved oil/water separation performance of cellulose acetate-graft- polyacrylonitrile membranes*. Journal of Membrane Science, 337, 98-105.
- [3]. Dimitrov A., Genieva S., Petkov P., Vlaev L., 2012. *Using pyrolyzed rice husks as an adsorbent for purification of water basins polluted with diesel fuel*. Water Air and Soil Pollution 223(8), 5087-5095.
- [4]. Moon R.J., Martini A., Nairn J., Simonsen J., Youngblood, 2011. *Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites*. Chem. Soc. Rev., 40 (7), 3941-3994.
- [5]. R.C. Prince, 2015. *Oil spill dispersants: boon or bane?*. Environ. Sci. Technol., 49, 6376-6384.
- [6]. R. Wahi, L. Chuah, T. Choong, Z. Ngaini Z, M. Nourouzi, 2013. *Oil removal from aqueous state by natural fibrous sorbent: an overview*. Sep. Purif. Technol., 113, 51-63.
- [7]. Kavin M. Rosso, James R. Rustad, 2001. *Structures and energies of AlOOH and FeOOH polymorphs from plane wave pseudopotential calculations*. American Mineralogist, Volume 86, 312-317.

AUTHORS INFORMATION

Nguyen The Huu, Trinh Thi Hai, Nguyen Minh Viet,
Dang Huu Trung, Nguyen Xuan Huy

Faculty of Chemical Technology, Hanoi University of Industry