

ĐẶC TRƯNG TÍNH CHẤT CỦA SỢI CELLULOSE VÀ LIGNIN TÁCH TỪ RƠM PHÚ THỌ

Đến tòa soạn 15/12/2016

Vũ Đình Ngo, Trần Thị Hằng, Vũ Đức Cường, Vũ Ngọc Minh
Khoa Công nghệ Hoá học, Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì

SUMMARY

CHARACTERIZATION OF CELLULOSE FIBERS AND LIGNIN EXTRACTION FROM RICE STRAW OF PHU THO PROVINCE

Biomass which includes lignin and cellulose from rice straw is the largest renewable source for the production of bio-products. Cellulose and lignin were easily isolated with high the yield under conditions of NaOH 2 M at 90 °C for 2 h. The extraction yields of lignin and cellulose were 85,9% and 96,2%, respectively. The surface tension of lignin was 43.7 mN/m, lower than that of water. The size of cellulose fibers was average about 5 μm as evidenced by Scanning Electron Microscope (SEM) observation. The weight loss start temperature of cellulose and lignin showed 260 °C and 190 °C, respectively. Cellulose and lignin are potential materials for various environmental applications.

Keywords: rice straw, alkaline extraction, lignin, cellulose, fiber, thermal stability

1. MỞ ĐẦU

Vật liệu thiên nhiên đang được các nhà khoa học trên thế giới đặc biệt quan tâm dùng để thay thế vật liệu có nguồn gốc từ dầu mỏ. Trong số đó, cellulose và lignin từ phế phụ phẩm nông nghiệp đang được quan tâm nhiều bởi vì chúng là nguồn sinh khối tái tạo [1]. Hàng năm, lượng rơm rạ trên thế giới nói chung và Việt Nam nói riêng thải ra khá lớn, nhưng sử dụng chưa có hiệu quả, phần lớn được cày vùi, đốt, ủ làm phân [2,3], gây ảnh hưởng không nhỏ tới môi trường, hệ sinh thái. Hơn nữa, đây là một sự lãng phí nguồn tài nguyên. Cellulose, hemicellulose và lignin là ba

thành phần chính của lignocellulose [4]. Trong rơm rạ chứa khoảng 40% cellulose và gần 20% lignin, đây là những hợp chất cao phân tử có nhiều tính chất đáng quý, có khả năng ứng dụng vào nhiều lĩnh vực. Đến nay, công trình công bố về tách lignin và cellulose từ rơm rạ lúa gạo chưa nhiều, phần lớn là những công trình công bố về phương pháp tách lignin từ rơm rạ lúa mì [5-8]. Hơn nữa, các công trình này chỉ tập trung đề cập đến hiệu suất tách lignin mà ít đề cập đến hiệu suất tách cellulose và tính chất của cellulose cũng như lignin. Cellulose và lignin đã được nghiên cứu ứng dụng vào một số vật liệu như

composite [9,10], chất kết dính [11], phụ gia bê tông [12]... Tuy nhiên, cellulose và lignin được nghiên cứu ứng dụng chủ yếu là từ tre, gỗ, dịch đen nhà máy giấy, từ rơm rạ chưa được nghiên cứu nhiều.

Trong bài báo này trình bày về tính chất của cellulose và lignin tách từ rơm của Việt Nam bằng phương pháp kiềm nhằm thăm dò để hướng tới ứng dụng một số sản phẩm công nghiệp thân thiện môi trường thay thế nguyên liệu hóa thạch.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu và hóa chất

Rơm đã phơi khô được cung cấp bởi các hộ nông dân xã Tiên Kiên, huyện Lâm Thao, tỉnh Phú Thọ có hàm lượng cellulose 39,2%, lignin 19,02%. NaOH, HCl, etanol 99,5% và 70% (Trung Quốc), polystyren chuẩn (Merck - Đức) được sử dụng ngay không qua tinh chế lại.

2.2. Thiết bị

Độ bền nhiệt của lignin và cellulose được xác định trên máy phân tích nhiệt trọng lượng (TG-DTA: EXSTRAR6100, Seiko Instruments, Nhật Bản), kích thước sợi cellulose được xác định bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM: JEOL, Nhật Bản), sức căng bề mặt của lignin được xác định trên thiết bị CAM 200 (KSV Instructions, Phần Lan). Hàm lượng đường trung tính chứa trong lignin được xác định bằng sắc ký ghép khối phổ (GC-MS: Clarus 500, Perkin - Elmer, Mỹ), phân tử lượng của lignin được xác định bằng sắc ký lọc gel (GPC: HLC8120, TOSOH, Nhật Bản) được so sánh với chất chuẩn polystyren.

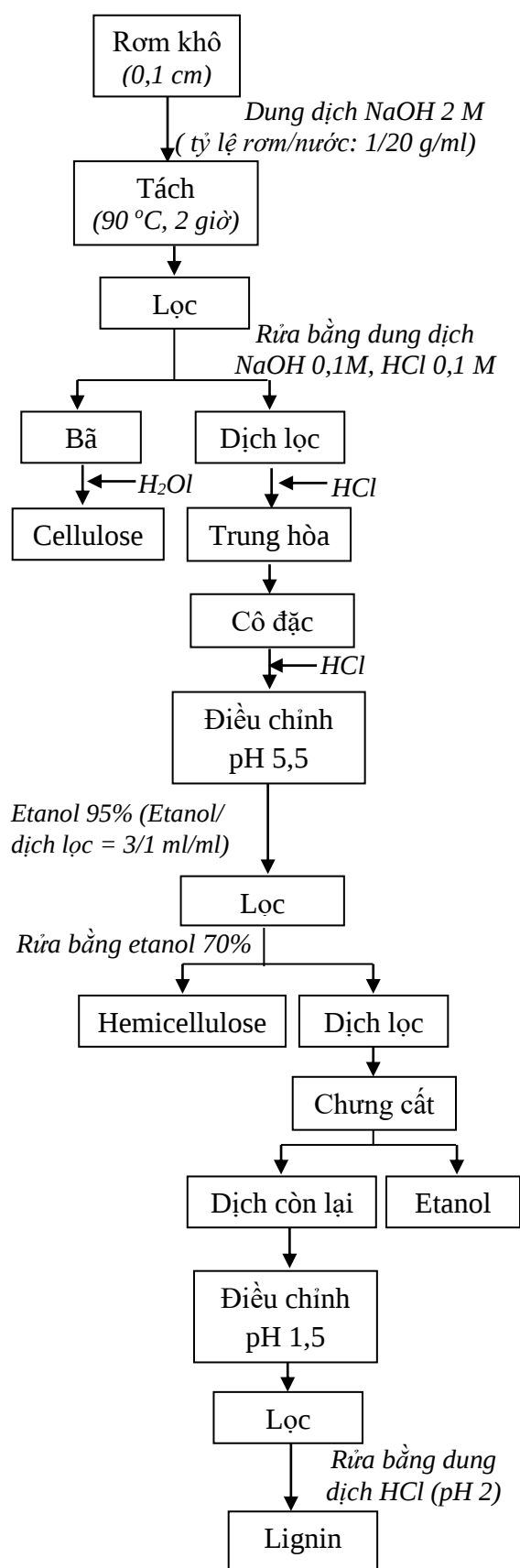
2.3. Tách cellulose và lignin từ rơm

Cellulose và lignin được tách theo quy trình ở Hình 1. Rơm được rửa sạch, sấy khô ở 50 °C trong 24 giờ, sau đó cắt nhỏ với kích thước 1 mm. Cho 100 g rơm đã cắt nhỏ vào bình phản ứng dung tích 2000 ml chứa 1500 ml dung dịch NaOH 2 M, gia nhiệt đến 90 °C trong 2 giờ. Sau đó lọc, rửa bã bằng 200 ml dung dịch NaOH 0,1 M, sau đó rửa bằng 200 ml dung dịch HCl 0,1 M. Tách dịch lọc, bã tiếp tục được rửa bằng 200 ml nước cất, được đem đi sấy khô ở 50 °C trong 24 giờ. Dịch lọc được cô đặc còn khoảng 1/2 thể tích, điều chỉnh pH về 5,5 bằng dung dịch HCl. Bổ sung etanol 95% (tỷ lệ thể tích etanol/dịch lọc = 3/1) để yên khoảng 6 giờ, lọc kết tủa hemicellulose và rửa bằng 100 ml etanol 70%. Sau khi dịch lọc được chưng cất thu hồi etanol, điều chỉnh pH về 1,5 bằng dung dịch HCl. Lọc và rửa kết tủa bằng dung dịch HCl (pH 2), sau đó sấy khô. Cellulose và lignin thu được được xác định tính chất bằng các phương pháp phân tích hiện đại.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Hiệu suất tách cellulose và lignin

Có nhiều công trình công bố quy trình tách cellulose và lignin từ rơm rạ lúa mì đều xử lý parafin bằng hỗn hợp dung môi toluen/etanol trước khi tách. Chúng tôi đã nghiên cứu nhưng so sánh kết quả giữa rơm đã và không loại parafin trước khi xử lý bằng kiềm cho kết quả không khác nhau nhiều. Do đó, chúng tôi đề xuất quy trình tách cellulose và lignin từ rơm mà không cần qua công đoạn tiền xử lý loại parafin,



Hình 1. Sơ đồ tách cellulose và lignin từ rơm

để tiết kiệm kinh phí, nâng cao hiệu quả kinh tế, hạn chế ô nhiễm môi trường.

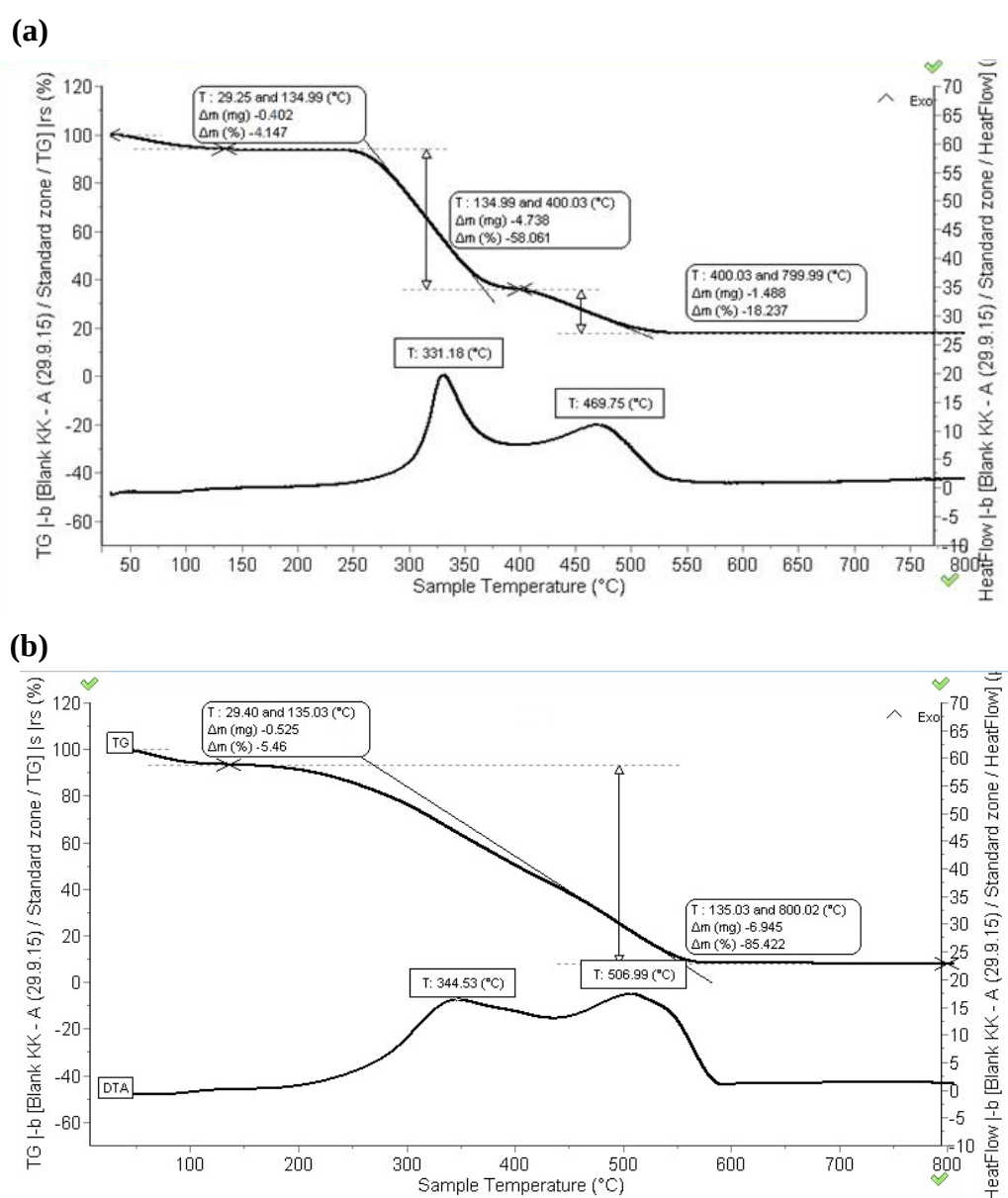
Xử lý kiềm sẽ làm phá vỡ thành tế bào bởi vì kiềm hòa tan hemicellulose, lignin và silica, phân hủy liên kết este của acid uronic và acetic, làm trương cellulose và giảm độ kết tinh của cellulose [13]. Hơn nữa, kiềm phá vỡ liên kết α -ete giữa lignin và hemicellulose, liên kết este giữa lignin và/hoặc hemicellulose và các acid hydroxycinnamic như acid p-coumaric, acid ferulic [14]. Quan trọng hơn là xử lý bằng phương pháp kiềm là phương pháp đầy hứa hẹn, không gây ảnh hưởng nhiều đến môi trường. Thông qua quá trình xử lý này mà liglocellulose có thể được phân tách ra thành lignin, hemicellulose, cellulose, đây là những nguyên liệu để ứng dụng sản xuất các sản phẩm có giá trị hơn [15]. R.C. Sun cùng các cộng sự đã công bố quy trình tách lignin từ rơm rạ lúa mì bằng dung dịch KOH 0,5 M ở 35 °C trong 2,5 giờ, nhưng hiệu suất chỉ đạt 43,9% [7]. B. Xiaoa cùng các cộng sự đã công bố công trình tách lignin từ rơm rạ bằng dung dịch NaOH 1M ở 30 °C trong 18 giờ [15]. Thời gian tách dài nhưng hiệu suất chỉ đạt 68,3%. Trong nghiên cứu này nâng cao nồng độ kiềm (dung dịch NaOH 2 M) và nhiệt độ (90 °C) nhằm tăng hiệu suất tách lignin, giảm thời gian tách. Với quy trình tách như ở Hình 1, thu được 16,34 g lignin tương ứng với đạt hiệu suất 85,9% và 37,71 g cellulose tương ứng với đạt hiệu suất 96,2%. Như vậy, với phương pháp tách đơn giản nhưng cho hiệu suất tách khá cao. Lignin thu được có màu nâu

đen, cellulose có màu vàng nhạt. Kết quả này chứng tỏ rằng một lượng nhỏ lignin chưa tách ra khỏi cellulose gây màu cho cellulose, đồng nghĩa với việc hiệu suất của cellulose trong thực tế nhỏ hơn 96,2%. Cellulose theo lý thuyết là phải đạt 100%, tuy nhiên trong quá trình thực hiện có thể bị tổn thất.

Bằng phương pháp phân tích sắc ký khối

phổ xác định được hàm lượng các loại đường xylose, glucose, arabinose và galactose chứa trong lignin lần lượt là 0,37; 0,12; 0,11; 0,07%. Kết quả cho thấy lignin có độ tinh khiết khá cao và xylose là thành phần đường chính chứa trong lignin, galactose chứa hàm lượng rất nhỏ.

Một số công trình công bố phân tử lượng của lignin trong rơm rạ lúa mì nằm trong



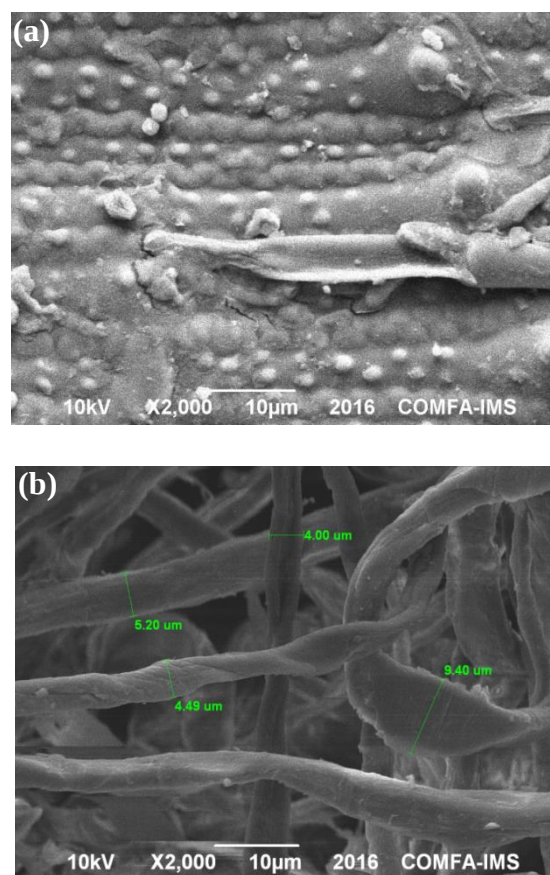
Hình 2. Giảm đồ TG-DTA của (a) lignin và (b) cellulose tách từ rơm

khoảng khá rộng từ 1000 đến 23600 Da đối với phân tử lượng trung bình trọng lượng (M_w), từ 700 đến 5268 Da đối với phân tử lượng trung bình số (M_n) tùy vào phương pháp và điều kiện tách [8]. Đối với phương pháp kiềm, thời gian tách càng dài, nồng độ kiềm càng cao thì phân tử lượng của lignin càng giảm [8], lignin thu được trong nghiên cứu này có M_w là 3890 Da, M_n là 1710 Da, độ phân tán phân tử lượng là 2,27.

3.2. Độ bền nhiệt của cellulose và lignin

Độ bền nhiệt của lignin và cellulose được khảo sát bằng phương pháp phân tích nhiệt TG-DTA trong khoảng 30 - 800 °C, với tốc độ gia nhiệt 10 °C/phút trong môi trường khí nitơ (Hình 2). Kết quả cho thấy đối với cả lignin và cellulose đều giảm khoảng 5,5% khối lượng khi gia nhiệt đến 135 °C. Đây là lượng nước được hấp phụ bởi lignin và cellulose hay nói cách khác chính là hàm ẩm của lignin và cellulose. Nhiệt độ bắt đầu phân hủy lignin là 260 °C (Hình 2a), cellulose là 190 °C (Hình 2b). Độ bền nhiệt của lignin trong nghiên cứu này cao hơn so với công trình của R.C. Sun đã công bố [7]. Theo nhóm tác giả, phân tử lượng của lignin càng cao thì độ bền nhiệt càng cao. Khi M_w của lignin là 3130, 3070 và 2890 có nhiệt độ bắt đầu phân hủy là 208, 204 và 176 °C. Lignin thu được trong nghiên cứu này có M_w là 3890 Da nên cho khả năng chịu nhiệt cao hơn là hoàn toàn phù hợp. Nhiệt độ bắt đầu phân hủy của lignin cao hơn của cellulose, đây có thể là do trong cấu trúc của lignin chứa nhiều vòng thơm. Tuy

nhiên, nhiệt độ phân hủy 50% khối lượng của lignin là khoảng 350 °C, thấp hơn so với cellulose (gần 400 °C). Hiện nay, chưa rõ lý do, tuy nhiên khi ở nhiệt độ cao các phản ứng vòng hóa, oxy hóa xảy ra phức tạp, các sản phẩm của cellulose sinh ra có độ bền nhiệt cao hơn các sản phẩm của lignin. Trên đồ thị DTA của lignin và cellulose quan sát thấy hai pic tỏa nhiệt, đối với lignin là 331 và 470 °C, đối với cellulose là 345 và 507 °C, biểu thị phản ứng tỏa nhiệt của lignin và cellulose [16]. Nhiệt độ phân hủy trên 80% khối lượng của lignin và cellulose là trên 500 °C. Không phân hủy hoàn toàn có thể là do



Hình 3. Ảnh SEM của (a) rơm trước khi tách cellulose, hemicellulose và lignin, và (b) sợi cellulose tách từ rơm

đốt trong môi trường khí nitơ, nên không xảy ra phản ứng oxy hóa hoàn toàn, còn một lượng nhỏ carbon [17].

3.3. Kích thước sợi cellulose

Kích thước sợi là một trong những yếu tố gây ảnh hưởng tới tính chất của vật liệu. Đối với vật liệu composite, thông thường khi vật liệu cốt có kích thước càng nhỏ cho tính chất cơ lý càng tốt. Kích thước sợi cellulose được tách từ rơm bằng phương pháp kiềm được thể hiện ở Hình 3. Rơm trước khi xử lý bằng kiềm là một khối đặc sít (Hình 3a). Sau khi xử lý kiềm ở 90 °C trong 2 giờ, liên kết giữa lignin, hemicellulose, cellulose và các thành phần khác được tách rời. Sợi cellulose thu được có đường kính trung bình khoảng 5 µm với bề mặt tương đối nhẵn, đồng nhất (Hình 3b). Kết quả này một lần nữa khẳng định đã loại bỏ được lignin, hemicellulose và các tạp chất khác trên bề mặt sợi cellulose.

3.4. Sức căng bề mặt của lignin

Sức căng bề mặt của lignin được xác định bằng theo tiêu chuẩn ASTM D 971-91. Kết quả là lignin có sức căng bề mặt 43,47 mN/m, thấp hơn nhiều so với sức căng bề mặt của nước. Kết quả cho thấy lignin có thể ứng dụng là chất hoạt động bề mặt.

4. KẾT LUẬN

Với điều kiện nhiệt độ 90 °C, 2 giờ, dung dịch NaOH 2 M, hiệu suất tách lignin đạt 85,9%, cellulose đạt 96,2%. Lignin thu được có phân tử lượng cao, độ phân tán phân tử lượng không lớn, sức căng bề mặt nhỏ hơn nhiều so với nước. Sợi cellulose thu được có đường kính trung bình khoảng

5 µm. Lignin và cellulose có độ bền nhiệt cao với nhiệt độ bắt đầu phân hủy của lignin là 260 °C, cellulose là 190 °C. Nghiên cứu đã cho thấy rằng có thể tách dễ dàng lignin và cellulose từ rơm, đây là những polyme thiên nhiên, có khả năng ứng dụng vào một số lĩnh vực, thay thế vật liệu có nguồn gốc từ dầu mỏ, góp phần giảm thiểu ô nhiễm môi trường.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được thực hiện bởi sự hỗ trợ kinh phí của đề tài độc lập cấp Nhà nước, mã số: ĐTĐL.CN – 07/15.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. N. Reddy, Y. Yang, “Biofibers from agricultural byproducts for industrial applications”, *Trends Biotechnol.*, 23 (1), 22-27 (2005).
2. L. Wati, S. Kumari, B. S. Kundu, “Paddy straw as substrate for ethanol production”, *Indian J. Microbiol.*, 47, 26-29 (2007).
3. E. Y. Vlasenko, J. M. Labavitch, S. P. Shoemaker, “Enzymatic hydrolysis of pretreated rice straw” *Bioresource Technology*, 59,109-119 (1997).
4. A. K. Badhan, B. S. Chadha, J. Kaur, M. K. Bhat. “Production of multiple xylanolytic and cellulolytic enzymes by thermophilic fungus *Myceliophthora* sp. IMI 387099”, *Bioresource Technology*, 98, 504-510 (2007).
5. N. Durot, F. Gaudard, B. Kurek, “The unmasking of lignin structures in wheat straw by alkali”, *Phytochemistry*, 63, 617-623 (2003).

6. M. A. T. Hansen, J. B. Kristensen, C. Felby, H. Jorgensen, "Pretreatment and enzymatic hydrolysis of wheat straw (*Triticum aestivum* L.) -The impact of lignin relocation and plant tissues on enzymatic accessibility", *Bioresource Technology*, 102, 2804-2811 (2011).
7. R. C. Sun, J. Tomkinson, "Comparative study of lignins isolated by alkali and ultrasound-assisted alkali extractions from wheat straw", *Ultrasonics Sonochemistry*, 9, 85-93 (2002).
8. R. Sun, J. M. Lawther, W. B. Banks, B. Xiao "Effect of extraction procedure on the molecular weight of wheat straw lignins" *Industrial Crops and Products*, 6, 97-106 (1997).
9. L. Conzatti, F. Giunco, P. Stagnar, A. Patrucco, C. Marano, M. Rink, E. Marsano, "Composites based on polypropylene and short wool fibres" *Composites: Part A*, 47, 165-171 (2013).
10. Trần Vĩnh Diệu, Đoàn Thị Yến Oanh, Nguyễn Phạm Duy Linh, Lê Đức Lượng, "Nghiên cứu chế tạo vật liệu polymer phân hủy sinh học trên cơ sở nhựa polylactic axit gia cường bằng sợi nứa (*Neohouzeaua Dullooa*)", *Tạp chí Hóa học*, 46(3), 345-351 (2008).
11. W. Zhanga, Y. Maa, C. Wanga, S. Li, M. Zhanga, F. Chu, "Preparation and properties of lignin-phenol-formaldehyde resins based on different biorefinery residues of agricultural biomass", *Industrial Crops and Products*, 43 326-333 (2013).
12. N. B. Singh, V. D. Singh, S. Rai, S. Chaturvedi, "Effect of lignosulfonate, calcium chloride and their mixture on the hydration of RHA-blended portland cement", *Cement and Concrete Research*, 32, 387-392 (2002).
13. M. G. Jackson, "The alkali treatment of straws", *Anim. Feed Sci. Technol.*, 2, 105-130 (1977).
14. R. R. Spencer, D. E. Aikin, "Rumen microbial degradation of potassium hydroxide treated coastal Bermudagrass leaf blades examined by electron microscopy", *J. Anim. Sci.*, 51, 1189-1196 (1980).
15. B. Xiaoa, X. F. Suna, R. C. Sun, "Chemical, structural, and thermal characterizations of alkali-soluble lignins and hemicelluloses, and cellulose from maize stems, rye straw, and rice straw", *Polymer Degradation and Stability*, 74307-319 (2001).
16. C. A. Wottitz, C. E. Lopez Pasquali, H. A. Herrera, "Thermal Decomposition of Algarrobo Negro (*Prosopis nigra*). Wood and its main components: lignin, alpha cellulose and hemicelluloses "A" and B", *Latin American Applied Research*, 31, 37-40 (2001).
17. R. C. Sun, J. Tomkinson, P. L. Ma, S. F. Liang, "Comparative study of hemicelluloses from rice straw by alkali and hydrogen peroxide treatments", *Carbohydrate Polymers*, 42, 111-122 (2000).