

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP CHẤT HOẠT ĐỘNG BỀ MẶT LIGNO SUNFONAT TỪ DỊCH THẢI CỦA CÔNG NGHIỆP SẢN XUẤT BỘT GIẤY, ỨNG DỤNG TRONG GIA CÔNG THUỐC BẢO VỆ THỰC VẬT

Đến Tòa soạn 12-12-2008

ĐÀO VĂN HOÀNG

Vụ Khoa học và Công nghệ, Bộ Công thương

ABSTRACT

Lignosulfonates have been used as surfactants in many field of industry. Based on the survey of several main lignosulfonate synthesis methods, the methylsulfonation of lignin, obtained from black liquor, a waste water from kraft pulping proces was investigated. The mixture of formalin and sodium sulfite was selected and used as methylsulfonation agent. The suitable conditions for this reaction were examined and optimized (molar ratio of reactants, time of reaction, amount of sulfonation agent...). The products were identified and characterized by Infrared Spectroscopy and sulfonation degree measuring (through sulphur element determination in the product). The products are successfully used as multifunctional surfactants in the formulation of two commercial fungicides: Copper oxychloride 30WP and Sulphur 80 WDG.

I - MỞ ĐẦU

Lignosunfonat (LS) và các muối của nó có tính chất hoạt động bề mặt (HĐBM) rất đa dạng, có ứng dụng tốt trong gia công thuốc bảo vệ thực vật (BVTV), đặc biệt với các dạng thuốc thể hệ mới ít gây ô nhiễm như dạng hạt phân tán trong nước(WDG), hạt tan trong nước (SG)... Ngoài ra, LS còn có nhiều ứng dụng quan trọng trong các ngành công nghiệp khác nhau.

Nguyên liệu tổng hợp các LS là nguồn lignin có sẵn, được thu hồi từ nước thải của các nhà máy giấy, rất chủ động cho sản xuất sau này. Sản phẩm lignosunfonat dễ phân huỷ, không để lại dư lượng, vì vậy nó được coi là rất thân thiện với môi trường, thay thế các chất HĐBM có nguồn gốc hoá học khác vừa đắt vừa phải nhập ngoại.

Do vậy, việc nghiên cứu tổng hợp các muối lignosunfonat và sử dụng trong gia công các dạng thuốc BVTV thể hệ mới vừa mang ý nghĩa

khoa học, vừa có ý nghĩa kinh tế - xã hội lớn.

II - THỰC NGHIỆM

1. Nội dung nghiên cứu

Khảo sát các phương pháp sunfo hoá lignin. Lựa chọn phương pháp thích hợp để tổng hợp lignosunfonat làm chất HĐBM cho gia công thuốc BVTV.

Khảo sát các điều kiện phản ứng của phương pháp lựa chọn và xây dựng qui trình tổng hợp qui mô phòng thí nghiệm.

Nghiên cứu sử dụng sản phẩm trong gia công thuốc BVTV.

2. Phân tích sản phẩm

Phổ hồng ngoại FT-IR/Raman Impact 410 được sử dụng để xác định một số nhóm định chức trong cấu trúc phân tử lignosunfonat.

Độ sulfo hóa của sản phẩm được tính bằng số mol lưu huỳnh trong nhóm SO_3H gắn vào

phân tử lignin (xác định bằng phương pháp phân tích nguyên tố).

Sức căng bề mặt (thông số xác định tính chất hoạt động bề mặt) của dung dịch sản phẩm được xác định theo phương pháp ASTM D971 và 1331, đo trên máy Kruss (CHLB Đức).

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Lignin sử dụng làm nguyên liệu tổng hợp các chất hoạt động bề mặt lignosunfonat phải sạch và có khối lượng phân tử > 5000 đơn vị cacbon. Trong dịch đen, ngoài lignin còn chứa một lượng dầu taln, axit béo và các hợp chất hữu cơ khác, ảnh hưởng trực tiếp đến chất lượng và khả năng hoạt động bề mặt của sản phẩm tổng hợp. Vì vậy, cần phải tách loại chúng trước khi tách lignin.

1. Khảo sát các phương pháp sunfo hoá lignin

Sunfonat lignin và các muối của nó có thể thu được bằng nhiều phương pháp khác nhau. Dưới đây là những phương pháp phổ biến nhất đã được khảo sát, từ đó tìm ra phương pháp thích hợp để nghiên cứu tiếp.

Phương pháp sulfo hóa lignin bằng H_2SO_4 đặc.

Phương pháp sulfo hóa trực tiếp dịch đen

bằng Na_2SO_3 .

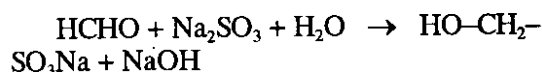
Phương pháp metylsulfo hóa lignin bằng hỗn hợp fomalin và Na_2SO_3

Lựa chọn phương pháp

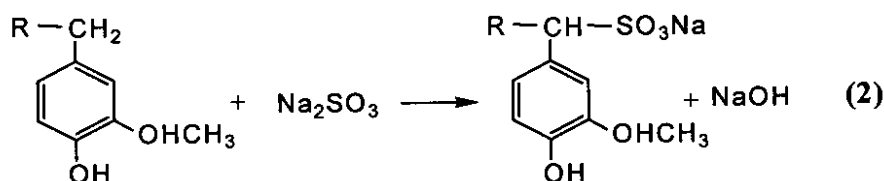
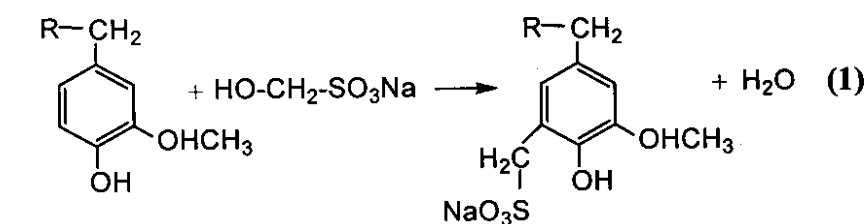
Trong số các các phương pháp đã khảo sát, phương pháp metylsulfo hóa lignin bằng hỗn hợp formalin và Na_2SO_3 có nhiều ưu điểm: Điều kiện phản ứng dễ thực hiện, sản phẩm thu được sạch, tan tốt trong các môi trường khác nhau nên có nhiều lựa chọn khi ứng dụng. Vì vậy chúng tôi chọn phương pháp này để khảo sát tiếp các điều kiện phản ứng tổng hợp lignosunfonat làm chất hoạt động bề mặt dùng trong gia công thuốc BVTV.

2. Tổng hợp lignosunfonat bằng phản ứng metylsunfo hóa lignin

Sử dụng hỗn hợp Na_2SO_3 và HCHO để tạo hidroxymetylsunfonat làm tác nhân metylsunfo hóa. Phản ứng diễn ra như sau:



Các phản ứng chính xảy ra là metylsunfo hoá (1) ở phần nhân thơm của lignin bằng tác nhân hidroxymetylsunfonat ($HO-CH_2-SO_3Na$) và sunfo hoá (2) phần mạch propyl bằng chính Na_2SO_3 có trong hỗn hợp tạo tác nhân metylsunfo hoá:



Những yếu tố chính ảnh hưởng tới quá trình metylsunfo hoá lignin là thời gian phản ứng, tỷ lệ giữa nguyên liệu lignin và các tác nhân metylsulfo hoá ($HO-CH_2-SO_3Na$), sunfo hoá (Na_2SO_3) ... sẽ được khảo sát lần lượt sau đây.

Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Phản ứng metylsulfo hoá được tiến hành trong điều kiện lượng các chất tham gia phản ứng không đổi (quy mô 10 g lignin, 0,07 mol Na_2SO_3 và 0,04 mol HCHO). Thời gian phản ứng thay đổi từ 1 đến 3,5 giờ. Kết quả các thí nghiệm được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1

TT	Thời gian phản ứng, h	Lượng LS thu được, g	Màu sắc sản phẩm
1	1	17,2	Nâu nhạt
2	1,5	19,0	Nâu nhạt
3	2	19,7	Nâu
4	3	19,6	Nâu
5	3,5	18,9	Nâu đậm

Kết quả trình bày trên bảng 1 cho thấy nếu kéo dài thời gian phản ứng quá 2 giờ, lượng sản phẩm natri sulfonat lignin giảm do các vị trí dễ bị thế trong phân tử lignin ít dần, phản ứng sunfo hóa diễn ra chậm hơn. Đồng thời khi đun nóng lâu trong môi trường kiềm, cấu trúc mạch lignin sẽ bị cắt ngắn, sản phẩm dễ bị trôi khi rửa.

2. Ảnh hưởng của tỉ lệ mol $\text{HCHO}/\text{Na}_2\text{SO}_3$

Quá trình sulfo hoá được tiến hành trong điều kiện dư Na_2SO_3 vì tác nhân này tham gia vào cả 2 phản ứng (1) và (2). Do vậy, nếu k là tỉ lệ mol $\text{HCHO}/\text{Na}_2\text{SO}_3$, thì $k \leq 1$. Hệ số k tối ưu được xác định qua các khảo sát từ 0,2 đến 1, giữ nguyên các điều kiện phản ứng khác. Kết quả các thí nghiệm được trình bày tại bảng 2.

Bảng 2: Ảnh hưởng của hệ số k đến lượng sản phẩm thu được

TT	Hệ số k	Lượng NaLS thu được (g)	Màu sắc sản phẩm
1	0,2	13,2	Nâu nhạt
2	0,35	16,0	Nâu nhạt
3	0,5	18,0	Nâu
4	0,6	18,7	Nâu
5	1,0	15,8	Nâu đậm

Lượng natri lignosunfonat thu được nhiều nhất khi $k = 0,6$. Nếu tăng hệ số k (tăng lượng HCHO), lượng lignosunfonat thu được giảm, có thể do fomandehyt dư sẽ phản ứng tiếp với lignin đã sunfo hoá. Ngoài ra, lượng NaOH sinh ra từ phản ứng tạo tác nhân metylsunfo hoá làm tăng pH của môi trường, và ở nhiệt độ cao, phân tử lignin dễ bị cắt mạch, các phân tử lignosunfonat tạo thành dễ bị thất thoát trong quá trình lọc, rửa.

3. Khảo sát lượng tác nhân sulfo hóa Na_2SO_3

Do yêu cầu sử dụng làm chất HDBM trong gia công thuốc BVTV, sản phẩm cần tan tốt trong nước và có sức căng bề mặt $\sigma < 50,0$ mN/m. Sức căng bề mặt phụ thuộc vào độ sunfo hoá của sản phẩm. Vì vậy, cần xác định độ sunfo hoá, hay nói cách khác, khảo sát lượng tác nhân sunfo hóa (Na_2SO_3) cần thiết cho phản ứng tạo lignosunfonat.

Tiến hành các phản ứng metylsulfo hóa trong điều kiện chỉ thay đổi lượng Na_2SO_3 từ 0,24 đến 0,80 mol (cho 100g lignin). Đo sức căng bề mặt của dung dịch sản phẩm 0,5%. Kết quả khảo sát được trình bày ở hình 1a và 1b.

Với yêu cầu về mục đích sử dụng của sản phẩm, có thể chọn lượng tác nhân sunfo hóa tối đa là 0,32 mol $\text{Na}_2\text{SO}_3/100\text{g}$ lignin. Khi đó sẽ thu được sản phẩm lignosunfonat có màu đẹp, với sức căng bề mặt nhỏ hơn 50 mN/m và có thể tan tốt trong nước.

4. Phân tích sản phẩm

Sản phẩm lignosunfonat tổng hợp được chụp phổ hồng ngoại (hình 4). So sánh với phổ hồng ngoại của lignin, thấy xuất hiện thêm pic mới ở 1040 cm^{-1} , chứng tỏ sự có mặt của nhóm sunfonic (SO_3H) trong phân tử lignosunfonat.

Độ sunfo hóa của sản phẩm được xác định thông qua phân tích nguyên tố lưu huỳnh có trong nhóm SO_3H gắn vào lignin. Sử dụng máy phân tích nguyên tố, đã xác định được hàm lượng lưu huỳnh trong mẫu sản phẩm là 2,18%, tương đương với độ sunfo hóa là 0,68 mol sunfonat/1000 g lignin.

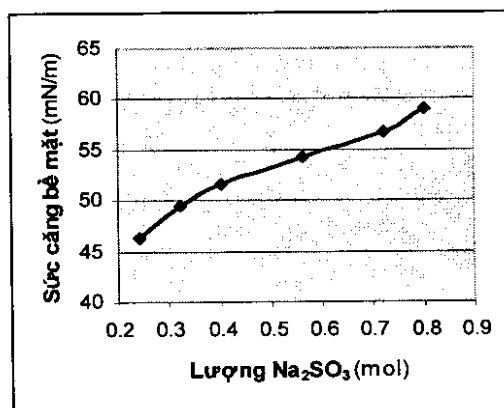
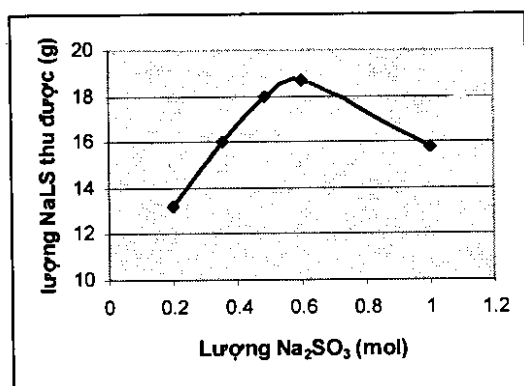
Tóm lại, quá trình tổng hợp lignosunfonat bằng phương pháp metylsunfo hóa lignin xảy ra 2 phản ứng chính là metylsunfo hóa với tác nhân

$\text{HO-CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ và sunfo hóa với tác nhân Na_2SO_3 . Nên sử dụng dư lượng Na_2SO_3 so với lượng HCHO trong hỗn hợp tạo tác nhân metylsulfo hóa.

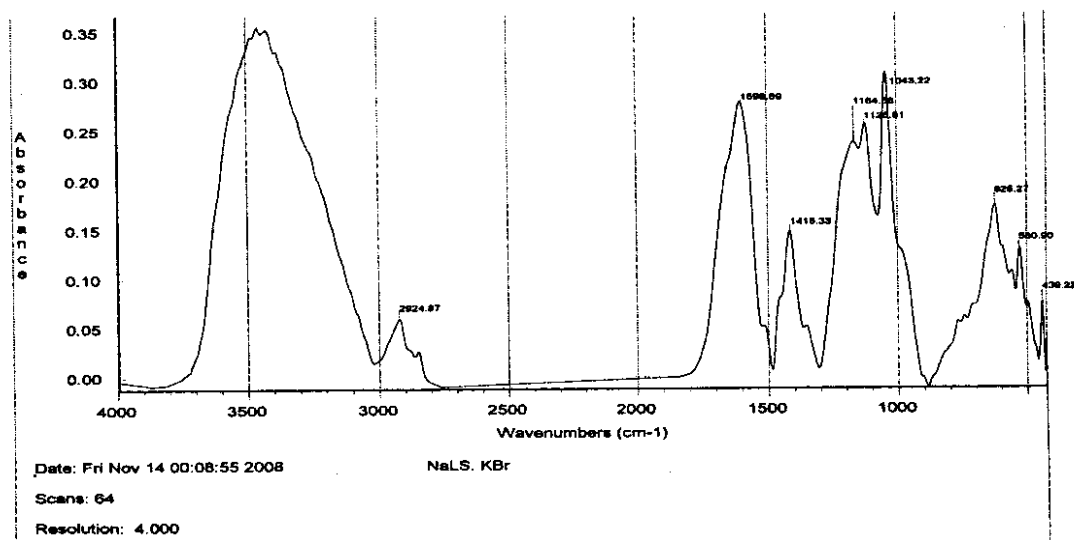
Độ thế (độ sulfo hóa) của phản ứng chỉ tăng đến một giới hạn nhất định, tùy thuộc vào cấu trúc mạch lignin ban đầu. Thời gian phản ứng càng lâu thì tốc độ phản ứng càng giảm đi, lượng sản phẩm thu được cũng giảm do bị rửa trôi. Ngoài ra, tính chất HDBM của sản phẩm cũng giảm, không phù hợp cho gia công thuốc BVTV.

Khảo sát quá trình gia công thuốc BVTV

Để nghiên cứu khả năng ứng dụng của sản phẩm sunfonat lignin tổng hợp được trong gia công thuốc BVTV, đã lựa chọn 2 loại thuốc trừ nấm bệnh đang sử dụng phổ biến tại Việt Nam làm đối tượng khảo sát: Đồng oxyclorea 30 WP (DOC 30 WP) và Lưu huỳnh 80 WDG (S 80 WDG). Kết quả gia công và kiểm tra chất lượng sản phẩm cho thấy có thể sử dụng natri sunfonat lignin làm chất phân tán và chất thấm ướt trong gia công dạng bột thấm nước (WP) và dạng hạt phân tán trong nước (WDG), thay thế nguyên liệu nhập ngoại. Kết quả có thể áp dụng vào sản xuất.



Hình 1: Ảnh hưởng của lượng Na_2SO_3 tới sản phẩm



Hình 4: Phổ IR của sản phẩm Na lignosunfonat

IV - KẾT LUẬN

Xuất phát từ nguồn nước thải của ngành công nghiệp sản xuất giấy, lần đầu tiên ở Việt Nam, các sản phẩm lignosulfonat đã được tổng hợp và sử dụng làm chất hoạt động bề mặt đa chức năng trong gia công một số dạng thuốc BVTV thế hệ mới, thay thế các chất hoạt động bề mặt đắt tiền hiện đang phải nhập ngoại. Sản phẩm có nguồn gốc tự nhiên nên dễ phân huỷ và rất thân thiện với môi trường.

Qui trình tổng hợp lignosulfonat thông qua phản ứng metylsunfo hoá lignin với hỗn hợp HCHO và Na_2SO_3 , dễ thực hiện và có khả năng ứng dụng cao, đem lại hiệu quả kinh tế - xã hội lớn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Đào Văn Hoàng. Những xu hướng mới trong kỹ thuật gia công các chất bảo vệ thực vật, Tạp chí Công Nghiệp Hóa Chất, số 2 (2003).
2. Hồ Sĩ Tráng. Cơ sở hóa học gỗ và xenlulôza, tập 2, 33 - 97, 147 - 59, Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội (2006).
3. D. A. Knowles. Chemistry and Technology of Agrochemical Formulations, Published by Kluwer Academic Publisher, The Netherlands (1998).
4. P. Dehradun. A process for producing synthetic lignosulfonate from pulping spent liquors such as that of soda or kraft lignin, The Director, Forest Research Int. (1990).
5. P. Dilling. Process for preparing lignosulfonates, US Patent, No. 4,521,336 (1985).
6. P. Dilling. Sulfonation of lignins, US Patent, No. 5,049,661 (1991).
7. Wong, Alfred, Derdall, Gary D. Process for preparation of potassium salts from pulp of lignocellulosic materials. US Patent, No. 4,735,683 (1988).
8. Zhou Jian Cheng; Li Zhong Zheng. Journal of Nanjing Forestry University, Vol. 5, 7 - 9; College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University (2002).
9. JECFA. Calcium lignosulfonate (40-65), FAO JECFA Monographs 5, United States of America (2008).