

Ứng dụng phương pháp đa nhiệt để xây dựng hệ thống xác định nhanh cân bằng lỏng-rắn của L-lactide trong hỗn hợp dung môi chứa 40% khối lượng n-hexane trong tetrahydrofuran

Lê Minh Tâm^{1,2,*}, Phan Thanh Thảo², Nguyễn Thị Hồng Nơ², Dương Phước Đạt²



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

¹Học Viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Việt Nam

²Viện Công nghệ Hóa học - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Việt Nam

Liên hệ

Lê Minh Tâm, Học Viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Việt Nam

Viện Công nghệ Hóa học - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Việt Nam

Email: leminhmpi@gmail.com

Lịch sử

- Ngày nhận: 11-5-2021
- Ngày chấp nhận: 10-8-2021
- Ngày đăng: 19-8-2021

DOI: 10.32508/stdjns.v5i3.1065



Bản quyền

© ĐHQG Tp.HCM. Đây là bài báo công bố mở được phát hành theo các điều khoản của the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



TÓM TẮT

Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu xây dựng hệ thống xác định nhanh, vận hành tự động cho các cân bằng lỏng-rắn dựa trên nguyên lý phương pháp đa nhiệt, trong đó có phân tích và so sánh với kết quả của phương pháp đẳng nhiệt trên cùng hệ đối chứng L-lactide. Trong nghiên cứu này, chúng tôi xây dựng phương pháp đa nhiệt cải tiến dựa trên nguyên lý xác định độ truyền sáng của mẫu khi cho một chùm tia laser chiếu qua huyền phù được khuấy trộn liên tục, toàn hệ được gia nhiệt với chương trình nâng nhiệt thích hợp. Nhiệt độ bão hòa được xác định ứng với thời điểm mà tại đó huyền phù có nồng độ cho trước được hòa tan hoàn toàn, mẫu trở nên trong suốt; khi đó, tia laser truyền qua mẫu đạt cường độ cực đại và trạng thái không đổi. Hệ thống xây dựng cho phép xác định nhiệt độ trực tiếp bên trong hệ, đồng thời cường độ tia ló của tia laser liên tục được thu nhận, xử lý trong thời gian thực (online, real-time). Kết quả đạt được cho thấy sự tương hợp cao giữa hai phương pháp đẳng nhiệt và đa nhiệt. Sai số giữa hai phương pháp cho hệ đối chứng được tìm thấy nhỏ hơn 1,5%. Tốc độ nâng nhiệt nhanh và chậm (ví dụ tại 3 và 5 độ/phút) cho thấy sai số không vượt quá 0,5°C. Hệ thống xác định bằng phương pháp đa nhiệt cho độ lặp lại tốt với sai số $\pm 0,3^\circ\text{C}$. Phương pháp đa nhiệt có ưu điểm như rút ngắn đáng kể thời gian thực nghiệm, hệ thống được vận hành tự động theo chương trình nhiệt độ được lập trình trước vì thế giảm thiểu sai số thô, sai số hệ thống có thể mắc phải trong quá trình thao tác. Ngoài ra, kết quả đạt được từ hệ thống này giúp nhanh chóng xác định enthalpy của quá trình hòa tan, một dữ liệu nhiệt động học quan trọng của cân bằng lỏng-rắn.

Từ khoá: cân bằng lỏng-rắn, phương pháp đa nhiệt, L-lactide, dung môi hỗn hợp n-hexane/THF

MỞ ĐẦU

Việc xác định chính xác dữ liệu cân bằng nhiệt động học của quá trình hòa tan một chất rắn vào các dung môi hoặc hệ dung môi giữ vai trò quan trọng trong nhiều lĩnh vực khoa học và công nghệ. Thí dụ, trong ngành công nghiệp dược phẩm, độ hòa tan của các tá dược trong thuốc là yếu tố được quan tâm hàng đầu khi đưa vào cơ thể người hoặc động vật. Nó cũng là thông số chính trong quá trình tạo viên, gia công thuốc¹. Trong công nghệ chế biến thực phẩm, độ hòa tan đóng vai trò quan trọng². Độ hòa tan còn là thông số chính yếu trong công nghệ sản xuất phân bón cũng như nhiều ngành công nghiệp liên quan³⁻⁵. Trong công nghệ hóa học, để thiết kế các quá trình kết tinh, cần sử dụng số liệu cân bằng lỏng-rắn (solid-liquid equilibria (SLE)) nhằm đưa hệ từ vùng chưa bão hòa vào vùng quá bão hòa bằng phương pháp bốc hơi hoặc làm lạnh⁶. Đối với kỹ thuật tách chiết các hợp chất bằng sắc ký lỏng, số liệu SLE được sử dụng để xác định vùng làm việc tối ưu của cột sắc ký nhằm tăng hiệu năng quá trình sắc ký nhưng đảm bảo không để

hiện tượng quá bão hòa xảy ra gây tắc cột sắc ký⁷. Một số liệt kê trên tuy chưa đầy đủ nhưng đã cho thấy việc xác định số liệu SLE có ý nghĩa khoa học và thực tiễn lớn. Tuy vậy, việc xác định chính xác các giá trị này lại không phải là một công việc nhanh chóng hay đơn giản. Bằng thực nghiệm, có hai phương pháp để xác định cân bằng lỏng rắn bao gồm phương pháp đẳng nhiệt và phương pháp đa nhiệt⁸. Với phương pháp đẳng nhiệt, nhiệt độ được cố định và thêm dần dần chất cần hòa tan ở dạng rắn vào một dung môi (hoặc hỗn hợp dung môi) cho đến khi lượng chất rắn thêm vào không hòa tan được nữa, khi đó hệ ở trạng thái bão hòa. Trong suốt quá trình đó, hệ cần được duy trì khuấy trộn trong điều kiện tốt nhất thêm một khoảng thời gian đủ dài nhằm bảo đảm hệ đạt đến trạng thái cân bằng. Do mẫu được giữ ở điều kiện nhiệt độ không đổi nên phương pháp có tên gọi là phương pháp đẳng nhiệt. Sau khi hệ đạt cân bằng, hai pha lỏng-rắn được tách riêng ra và phân tích bằng nhiều kỹ thuật khác nhau như XRD, DSC, FTIR, Raman, HPLC, đo chỉ số khúc xạ ánh sáng,... Hiện nay

Trích dẫn bài báo này: Tâm L M, Thảo P T, Nơ N T H, Đạt D P. Ứng dụng phương pháp đa nhiệt để xây dựng hệ thống xác định nhanh cân bằng lỏng-rắn của L-lactide trong hỗn hợp dung môi chứa 40% khối lượng n-hexane trong tetrahydrofuran. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 5(3):1474-1481.

trên thế giới có thiết bị thương mại Crystal16 của hãng Avantium⁹, tuy nhiên dòng sản phẩm này có nhược điểm là giá thành cao và việc đo nhiệt độ có thể sai lệch vì giá trị nhiệt độ hiển thị thực tế là nhiệt độ của buồng đốt mà không phải được đo trực tiếp bên trong mẫu. Điều này gây sai số rất lớn đối với các hệ có quán tính nhiệt độ cao khiến cho có sự chênh lệch lớn về nhiệt độ giữa mẫu và buồng đốt. Trong nghiên cứu này, chúng tôi phát triển một cách tiếp cận mới dựa trên phương pháp đa nhiệt, sử dụng nguồn laser chiếu liên tục qua mẫu để xác định biến đổi (trong thời gian thực) cường độ tia ló khi mẫu đang trong quá trình nâng nhiệt, qua đó xác định nhiệt độ bão hòa T_{bh} khi pha rắn thực hiện xong quá trình truyền khối vào dung dịch. Hệ thống được phát triển trong nghiên cứu này khắc phục được các nhược điểm của phương pháp đẳng nhiệt.

Phương pháp đẳng nhiệt là kỹ thuật được sử dụng rộng rãi với nhiều ưu điểm như hệ thống thí nghiệm đơn giản, có thể xác định đồng thời thành phần hai pha lỏng-rắn tại thời điểm cân bằng. Tuy nhiên, phương pháp này còn nhiều hạn chế thí dụ thời gian thực nghiệm kéo dài, đòi hỏi nhiều công đoạn bao gồm thiết lập trạng thái cân bằng, quá trình tách pha nhất thiết phải tiến hành nhanh chóng nhằm tránh hiện tượng tái kết tinh trong pha dung dịch vừa tách ra được do sự chênh lệch nhiệt độ giữa mẫu và môi trường (đặc biệt đối với SLE ở nhiệt độ cao), sau đó cần phải sấy khô tuyệt đối để loại bỏ hoàn toàn dung môi ... Quy trình phức tạp như vậy dẫn đến sai số thô, sai số hệ thống có thể lớn. Để đạt được các kết quả chính xác đòi hỏi sự chuẩn hóa về thao tác. Hơn thế, thời gian tiêu tốn cho phương pháp này khá lớn cho từng thí nghiệm đơn lẻ. Thông thường, để thu được một giá trị thí nghiệm bằng phương pháp đẳng nhiệt thường cần từ 2-5 ngày.

Ngược lại, phương pháp đa nhiệt được phát triển trong nghiên cứu này hoạt động dựa trên nguyên lý xác định độ truyền sáng của mẫu khi cho một chùm tia laser chiếu liên tục qua mẫu dưới điều kiện mẫu được khuấy trộn tốt và nâng nhiệt chậm. Cường độ tia ló được số hóa bằng cảm biến quang học và kết quả được thu thập liên tục sau mỗi khoảng thời gian 1 giây. Quy trình này có ưu điểm giúp xác định nhanh chóng kết quả SLE, thường chỉ mất vài giờ cho một mẫu. Tuy vậy, phương pháp có nhược điểm như chỉ thích hợp cho các hệ có tốc độ hòa tan nhanh hơn tốc độ nâng nhiệt, cũng như việc xác định thành phần pha rắn tại cân bằng cũng không dễ dàng. Do vậy, trong nhiều trường hợp cần có các thí nghiệm độc lập để bổ sung thêm thông tin từ pha rắn liên quan đến sự chuyển hóa giữa các dạng thù hình, quá trình solvat hóa ...

PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

Hóa chất và dụng cụ

Nước cất 1 lần
n-hexane (Merck, tinh khiết phân tích)
 L-lactide (Acros Organics, 98%)
 Tetrahydrofuran THF (Merck, tinh khiết phân tích)
 Thermostat (Stuart, SRC5)
 Máy khuấy từ (IKA C-MAG HS7)
 Vi điều khiển ATmega328, Atmel
 Cảm biến ánh sáng (BH1750)
 Cảm biến nhiệt độ (Omron, E52MY)

Phương pháp đẳng nhiệt

Phương pháp đẳng nhiệt được áp dụng bằng cách lưu mẫu huyền phù lỏng rắn tại một nhiệt độ cố định dưới điều kiện khuấy trộn lý tưởng trong một khoảng thời gian đủ dài để hệ đạt đến cân bằng. Trước đó huyền phù này cần được lưu ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ khảo sát 5°C trong 60 phút. Các lọ thủy tinh 5 mL có nút kín được khuấy trộn bằng cá từ nhỏ. Các lọ này được đặt trong bình thủy tinh 2 lớp có môi chất ổn nhiệt được bơm liên tục bên trong, chất tải nhiệt là nước tuần hoàn qua thermostat. Hệ được khuấy trộn tại 300 vòng/phút bằng máy khuấy từ. Sau 2 ngày khuấy trộn liên tục và lưu ở nhiệt độ không đổi, hệ thống khuấy được dừng lại và huyền phù được để yên trong 30 phút sau đó nhanh chóng hút pha lỏng bằng kim tiêm có đầu lọc PTFE 0,45 μm. Dung dịch bão hòa được cho vào các bì cân là các lọ thủy tinh 5 mL. Các mẫu này được sấy ở 80°C trong 2 ngày đến khối lượng không đổi. Nồng độ chất hòa tan (C%) theo phương trình (1):

$$C\% = \frac{(m_2 - m_0)}{(m_1 - m_0)} \times 100\% \quad (1)$$

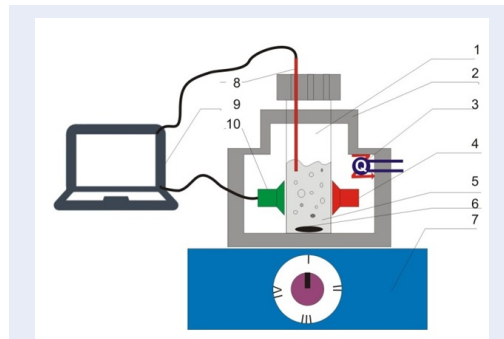
Với:

m_0 , trọng lượng bì cân
 m_1 , trọng lượng bì cân và dung dịch bão hòa
 m_2 , trọng lượng bì cân và chất tan khô sau khi sấy.

Thiết lập mô hình thí nghiệm đa nhiệt

Chất rắn được xử lý sơ bộ bằng cách nghiền mịn (cối và chày mã não) hoặc tái kết tinh. Một lượng chất rắn và dung môi xác định được cho vào lọ thủy tinh 5 mL để tạo huyền phù có nồng độ cho trước. Hệ lỏng rắn (5) đặt trong bình chứa (1) được khuấy trộn bằng cá từ (6) và được đặt trong buồng gia nhiệt (2). Máy khuấy từ (7) được cài đặt ở tốc độ phù hợp để tạo huyền phù đồng nhất và tránh tạo bọt khí. Nhiệt độ được nâng chậm nhờ hệ thống điều khiển nhiệt độ và điện trở vonfram (3). Chùm tia laser (4) có bước sóng 680 nm, công suất 5 mW, chiếu qua lọ thủy tinh chứa huyền

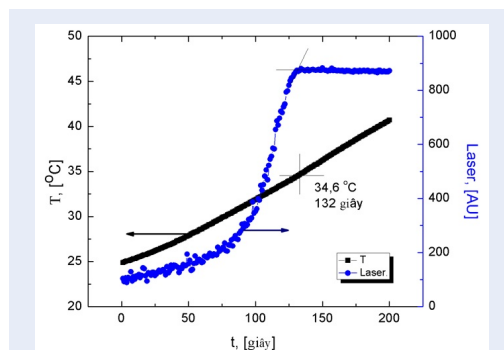
phù đang khảo sát, tia laser hội tụ trên cảm biến BH1750 (10). Cường độ tia laser thu nhận được trên module cảm biến được đưa về bộ vi xử lý Arduino Uno và thu thập về máy tính (9). Nhiệt độ bên trong của huyền phù được ghi nhận bằng cảm biến nhiệt độ Omron (8) có kết nối với máy tính (Hình 1).



Hình 1: Hệ thống đo độ đục trực tuyến (online), thời gian thực (real-time): (1) Lọ thủy tinh chứa mẫu dung tích 5 mL; (2) Bụng cách nhiệt được chế tạo từ vật liệu teflon; (3) Bộ phận điều khiển nhiệt độ; (4) Nguồn laser 5 mW với bước sóng 680 nm; (5) Mẫu huyền phù; (6) Cá tù; (7) Máy khuấy từ; (8) Cảm biến nhiệt độ; (9) Máy tính; (10) Modul cảm biến ánh sáng BH1750.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Phân tích kết quả thu được từ hệ thống xác định SLE theo phương pháp đa nhiệt



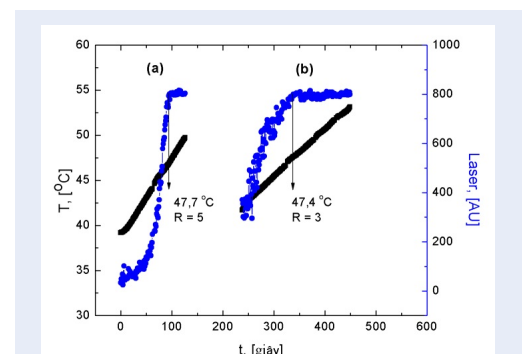
Hình 2: Kết quả đo sự biến đổi độ đục theo nhiệt độ và thời gian

Hình 2 biểu diễn một kết quả đo tiêu biểu của hệ thống xác định nhanh độ tan của hệ L-lactide có nồng độ 18,5%. Đường nhiệt độ (biểu diễn bằng đường tín hiệu -■-) tăng dần trong khi cường độ tia laser (tín hiệu -●-) có hình dạng đặc thù ứng với quá trình hòa tan. Trong giai đoạn đầu, tín hiệu laser có biên độ

dao động khá lớn thể hiện qua các điểm dữ liệu thu được tương đối phân tán. Từ thời điểm 90 giây về sau (Hình 2), đường tín hiệu này trở nên ổn định rõ rệt. Điều này có thể lý giải như sau: ban đầu hệ huyền phù bao gồm hàng triệu hạt nhỏ chuyển động liên tục trong môi trường chất lỏng dưới tác dụng của khuấy từ. Hệ huyền phù này có thể hấp thụ, tán xạ ánh sáng ..., làm giảm cường độ tia laser hội tụ trên cảm biến ánh sáng BH1750. Do vậy, ở thời điểm ban đầu, cường độ laser thu được sau khi xuyên qua mẫu là tương đối thấp và có độ dao động lớn. Khi nhiệt độ tăng, số lượng hạt rắn còn lại bị giảm bớt do các hạt trước đó đã hòa tan vào trong môi trường lỏng cùng với sự tăng nhiệt độ. Khi đó tia laser xuyên qua mẫu với cường độ tăng và ổn định hơn như được ghi nhận trên Hình 2 từ thời điểm 90 giây về sau. Khi tăng đến nhiệt độ bão hòa $T_{bh} = 34,6^{\circ}\text{C}$, ứng với thời điểm 132 giây, toàn bộ pha rắn hòa tan hết, tia laser thu được có cường độ đạt giá trị cực đại và giữ không đổi. Điểm bão hòa được xác định tương ứng với hệ số góc của tiếp tuyến với đường cong tín hiệu cường độ tia laser bằng 0. Như vậy, phương pháp đẳng nhiệt áp dụng vào hệ thống này cho phép xác định T_{bh} của huyền phù có nồng độ C_0 cho trước.

Ảnh hưởng của tốc độ nâng nhiệt R (độ/phút) đến quá trình xác định độ tan

Tốc độ nâng nhiệt cũng thường được đánh giá là yếu tố ảnh hưởng đến việc xác định độ tan khi áp dụng phương pháp đa nhiệt⁸, thông thường chúng thường được chọn từ 1-5 độ/phút. Trong điều kiện lý tưởng, tốc độ nâng nhiệt nên chậm nhất có thể, tuy nhiên điều đó ảnh hưởng đến tổng thời gian tiêu tốn của thí nghiệm. Ngoài ra đối với các hợp chất có động học hòa tan tương đối nhanh trong các dung môi cụ thể, việc kéo dài tốc độ nâng nhiệt trở nên không cần thiết.



Hình 3: Nghiên cứu ảnh hưởng tốc độ nâng nhiệt

Để so sánh, ảnh hưởng của tốc độ nâng nhiệt đến việc xác định độ hòa tan được khảo sát. Tốc độ được chọn

để khảo sát là 5 và 3 độ/phút, đại diện cho hai chế độ nâng nhiệt nhanh và chậm. Hình 3 biểu diễn quá trình hòa tan của cùng một hệ L-lactide có nồng độ 29,4% khi được nâng với hai chương trình nhiệt độ khác nhau. Ứng với hai tốc độ nâng nhiệt độ cho các chế độ nâng nhiệt nhanh và chậm như trên, T_{bh} được xác định lần lượt là 47,7 và 47,4°C. Như vậy, thực nghiệm chứng tỏ tốc độ nâng nhiệt không ảnh hưởng đáng kể đến kết quả đo. Sai số tuyệt đối giữa hai tốc độ nâng nhiệt nhỏ hơn 0,5°C. Điều này cho phép suy ra tốc độ hòa tan của L-lactide trong dung môi hỗn hợp *n*-hexane/THF là tương đối nhanh.

Sự khác biệt về chất lượng tín hiệu thu được từ hai vòng nâng nhiệt là hiện tượng cần bàn luận. Ở lần nâng nhiệt độ đầu tiên (Hình 3a), tín hiệu khá ổn định vì các hạt rắn được nghiền nhỏ trước khi thí nghiệm. Sau khi hòa tan hoàn toàn tại thời điểm 125 giây, ngắt hệ thống gia nhiệt để hệ làm lạnh tự nhiên. Sau đó, chương trình nâng nhiệt độ với tốc độ 3 độ/phút được kích hoạt từ thời điểm 240 giây nhưng hệ lúc này đã tái kết tinh tạo thành các tinh thể khá lớn với kích thước không đồng nhất. Điều đó lý giải hiện tượng tín hiệu laser của tia ló không ổn định ở chu trình thứ hai, giai đoạn 240 đến 320 giây trên Hình 3b.

Nghiên cứu độ lặp lại của hệ thống xác định SLE theo phương pháp đa nhiệt

Thực nghiệm 4 lần lặp cho cùng hệ L-lactide có nồng độ 29,9% trong dung môi hỗn hợp chứa 40% (khối lượng) *n*-hexane trong THF để đánh giá độ lặp lại của hệ thống. Các thí nghiệm này được áp dụng cùng một chế độ nâng nhiệt 5 độ/phút. Trong vòng nâng nhiệt đầu tiên, L-lactide được nghiền cơ học trước khi đưa vào thiết bị đo SLE. Trong ba thí nghiệm còn lại, hệ được tái kết tinh từ dung dịch trong suốt ở thí nghiệm trước bằng cách làm lạnh nhanh kết hợp khuấy trộn mạnh. Kết quả tóm tắt ở Bảng 1 và trình bày chi tiết trên Hình 4.

Bốn thí nghiệm trên cho thấy hệ thống xác định SLE phát triển trên phương pháp đa nhiệt trong nghiên cứu này có độ lặp lại tốt, sai số của các thí nghiệm được xác định bằng $\pm 0,3$ tương ứng với độ tin cậy 95%.

Ở thí nghiệm đầu tiên (Hình 4a), các hạt trong pha rắn có kích thước không đồng nhất (do nghiền cơ học sơ bộ) dẫn đến tín hiệu ban đầu có độ dao động lớn biểu hiện ở các điểm tín hiệu thu được tương đối phân tán. Tuy nhiên cùng với sự gia tăng của nhiệt độ, các hạt này dần hòa tan, dẫn đến tín hiệu thu được có chất lượng ổn định thời điểm từ 280 giây về sau. Đường tín hiệu nằm ngang khi các hạt đã hòa tan hoàn toàn tạo thành dung dịch trong suốt. Các mẫu từ (b) đến

(d) có chất lượng tín hiệu ổn định hơn là do quá trình tái kết tinh được thực hiện bằng cách làm lạnh nhanh (nhúng vào nước đá) do vậy tinh thể thu được có kích thước nhỏ, tín hiệu laser truyền qua mẫu trở nên đồng nhất hơn so với quá trình nghiền cơ học (Hình 4a).

Độ tan của L-lactide trong dung môi hỗn hợp 40/60 (khối lượng) *n*-hexane/THF

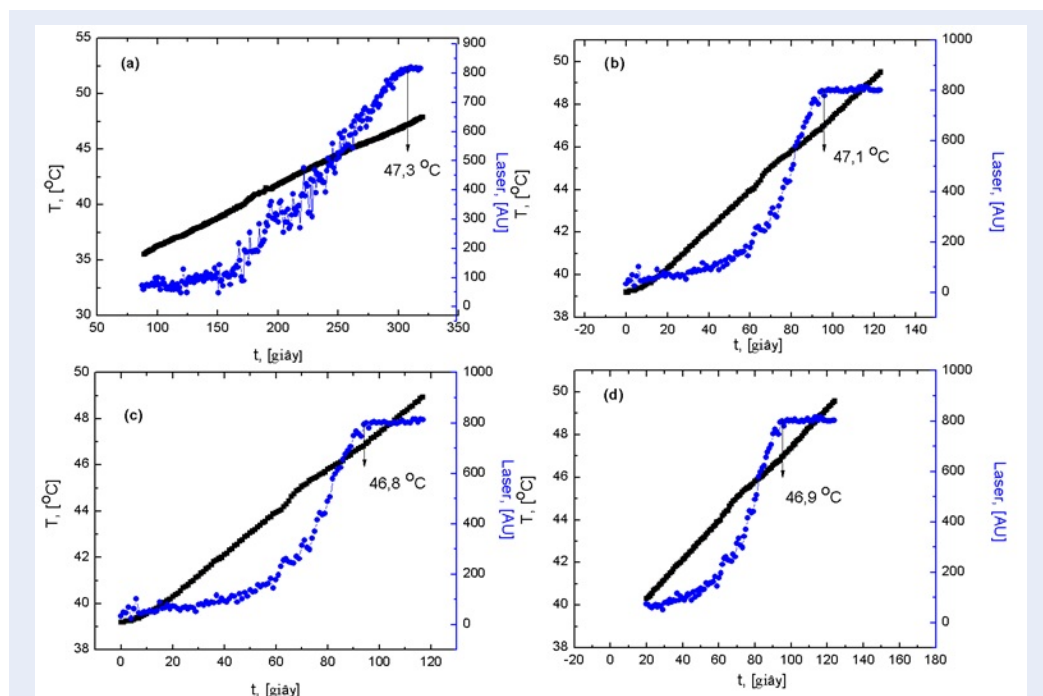
Sử dụng hệ thống xây dựng từ nghiên cứu này, độ hòa tan của L-lactide theo phương pháp đa nhiệt trong vùng nhiệt độ 30 đến 60°C được xác định như Hình 5a (biểu diễn bằng ●). Thêm vào đó, Hình 5a còn so sánh kết quả SLE giữa hai phương pháp đa nhiệt và đẳng nhiệt (biểu diễn bằng □, lặp 5 lần cho mỗi thí nghiệm) ở các điều kiện tương đồng. Đường liền nét trên Hình 5a thu được từ giá trị nội suy đa thức bậc 2 trên dữ liệu độ tan theo phương pháp đa nhiệt. Từ Hình 5a ta có thể nhận xét về hành vi độ tan của L-lactide. Trong khoảng nhiệt độ khảo sát, độ hòa tan tăng theo chiều tăng của nhiệt độ với quan hệ phi tuyến. Hình dạng của đường cong độ hòa tan trong trường hợp này tương hợp với hình dạng đặc thù của hầu hết quá trình hòa tan thông thường. Nhiệt độ càng cao, độ hòa tan tăng càng mạnh. Như vậy quá trình hòa tan của L-lactide trong dung môi hỗn hợp 40% khối lượng của *n*-hexane trong THF là quá trình thu nhiệt, điều này phù hợp với nguyên lý chuyển dịch cân bằng Le Chatelier. Kết luận này tương thích với giá trị enthalpy hòa tan được tính toán ở phần sau.

Để so sánh kết quả của hai phương pháp đẳng nhiệt và đa nhiệt, đường biểu diễn độ hòa tan theo phương trình nội suy bậc 2 của phương pháp đa nhiệt được sử dụng để tính toán độ hòa tan tại các nhiệt độ từ 30 đến 60°C, bước nhảy 5°C. Kết quả ở Bảng 2 cho thấy có sự tương hợp cao giữa phương pháp đẳng nhiệt và đa nhiệt trong khoảng nhiệt độ khảo sát với sai số tuyệt đối giữa hai phương pháp là $\Delta C < 1,5\%$. Như vậy, giá trị độ hòa tan xác định được bằng phương pháp đa nhiệt cho thấy khả năng ứng dụng cao, chi phí nguyên vật liệu, tổng lượng tiêu tốn thời gian thấp. Có thể thay thế phương pháp đẳng nhiệt bằng phương pháp đa nhiệt nếu thành phần pha rắn tại cân bằng đã được xác định rõ. Trong một số trường hợp cụ thể, có thể kết hợp cả hai phương pháp để giảm thiểu thời gian thực nghiệm mà vẫn đảm bảo thông tin về pha rắn tại cân bằng.

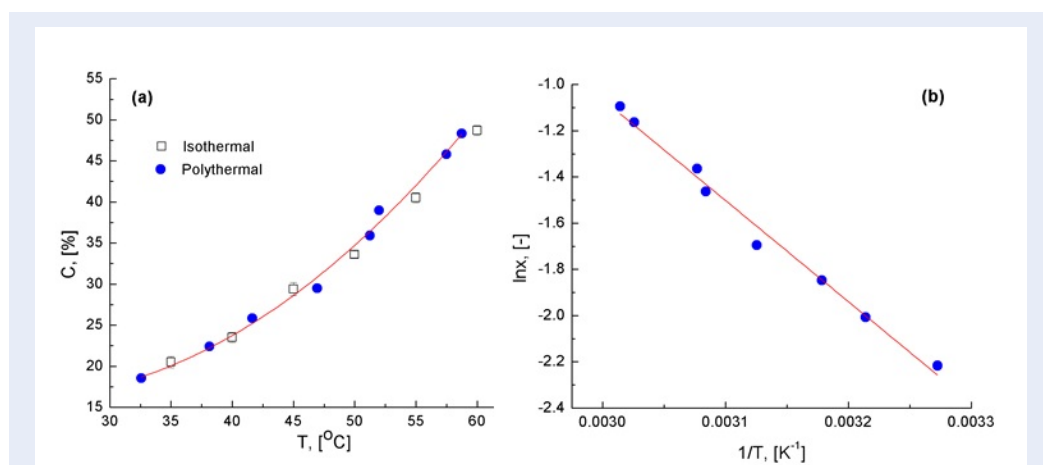
Các thông số nhiệt động của quá trình hòa tan có thể được ước lượng từ dữ liệu thực nghiệm SLE, ở đây sử dụng kết quả từ phương pháp đa nhiệt. Phương trình van't Hoff (PT.2) cho phép tính toán đại lượng nhiệt động học liên quan đến quá trình hòa tan. Từ đồ thị Hình 5b, hệ số góc của đường $\ln x$ theo $1/T$ được sử

Bảng 1: Nhiệt độ bão hòa xác định từ các thí nghiệm lặp

TN 1	TN 2	TN 3	TN 4	Giá trị trung bình	Sai số
47,3°C	47,1°C	46,8°C	46,9°C	47,1°C	±0,3



Hình 4: Thí nghiệm lặp nghiên cứu tính ổn định của hệ thống đa nhiệt xác định SLE



Hình 5: (a) Độ hòa tan của L-lactide trong dung môi chứa 40/60 (khối lượng) *n*-hexane/THF; (b) Ứng dụng phương pháp van't Hoff để tính toán enthalpy hòa tan

Bảng 2: So sánh độ tan L-lactide xác định theo 2 phương pháp

Nhiệt độ, °C	C%, Phương pháp đẳng nhiệt (lặp 5 lần)	C%, Phương pháp đa nhiệt
35	20,5±0,7	20,1
40	23,5±0,6	23,8
45	29,4±0,8	28,7
50	33,6±0,4	34,7
55	40,5±0,6	42,0
60	48,7±0,6	48,4

dùng để tính toán enthalpy của quá trình hòa tan theo phương pháp van't Hoff đạt giá trị 36,4 kJ.mol⁻¹. Đây là quá trình thu nhiệt do enthalpy có giá trị dương, phù hợp với quan sát trên Hình 5a.

Phương trình van't Hoff:

$$\ln x = -\frac{\Delta H^{diss}}{R} \frac{1}{T} + const. \quad (2)$$

Trong đó:

x, nồng độ phân mol, [-];

ΔH^{diss} , enthalpy của quá trình hòa tan, [kJ.mol⁻¹];

T, nhiệt độ tuyệt đối, [K];

R, hằng số khí lý tưởng 8,314, [J.mol⁻¹.K⁻¹].

KẾT LUẬN

Cùng với sự bùng nổ cuộc cách mạng công nghiệp lần thứ tư, việc phát triển và ứng dụng kỹ thuật đo tiên tiến trong nghiên cứu khoa học công nghệ cũng như trong công nghiệp nhằm đáp ứng nhu cầu thu thập số liệu một cách nhanh chóng và chính xác đang diễn ra với tốc độ cao ở hầu hết mọi lĩnh vực. Bài báo này tóm tắt kết quả nghiên cứu một quy trình cải tiến của phương pháp đa nhiệt dựa trên kỹ thuật thu nhận liên tục sự biến đổi tín hiệu laser khi chiếu trực tiếp qua một huyền phù dưới điều kiện khuấy trộn tốt và được gia nhiệt theo các chương trình khác nhau. Dựa vào tín hiệu thu được, thời điểm toàn bộ các hạt trong huyền phù hòa tan hoàn toàn vào dung dịch được xác định và số hóa. Quy trình này cho phép giảm lược nhiều bước trung gian như trích mẫu, chuẩn bị mẫu, pha loãng mẫu đến nồng độ thích hợp ... của phương pháp đẳng nhiệt truyền thống. Việc xử lý tự động hóa tín hiệu thu được giúp thay thế một phần các thao tác có nhiều sự can thiệp của con người, giúp hạn chế sai số thô, sai số hệ thống. Trên đối tượng nghiên cứu là hệ L-lactide trong *n*-hexane/THF, trong tương quan với phương pháp đẳng nhiệt truyền thống, phương pháp đa nhiệt cho thấy ưu thế vượt trội về khả năng ứng dụng thực tiễn, đặc biệt khi cần đo đạc với số lượng lớn, thời gian ngắn. Độ chính xác và độ lặp

lại của phương pháp đa nhiệt thu được trong nghiên cứu này là rất cao. Độ lặp lại của các thí nghiệm đa nhiệt cho thấy sai số không vượt quá 0,3°C. Độ lệch giữa phương pháp đẳng nhiệt và đa nhiệt trên hệ L-lactide nhỏ hơn 1,5%. Ngoài ra, khi thay đổi tốc độ nâng nhiệt ứng với các trường hợp 3 và 5 độ/phút cũng thu được kết quả tương đồng, sai số dưới 0,5°C. Như vậy, kết quả nghiên cứu cho thấy khả năng ứng dụng cao của phương pháp đa nhiệt trong việc xác định nhanh SLE. Kỹ thuật này góp phần thúc đẩy sự phát triển của các công nghệ liên quan thí dụ như kết tinh được phẩm, nghiên cứu ảnh hưởng phụ gia trong thực phẩm, xi măng và chất kết dính, vật liệu sơn phủ ...

LỜI CẢM ƠN

Các tác giả xin cảm ơn sự tài trợ cho chương trình Postdoc mã số GUST.STS.ĐT2018-HH06 của Học Viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam cũng như Viện Công nghệ Hóa học - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam để nghiên cứu này được hoàn thành.

This research is funded by Graduate University of Science and Technology under grant number GUST.STS.ĐT2018-HH06. The authors also would like to thank Institute of Chemical Technology for their support.

XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Các tác giả đồng ý không có bất kỳ xung đột lợi ích nào liên quan đến các kết quả đã công bố.

ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ

Lê Minh Tâm thiết lập hệ thống, thực hiện các thí nghiệm, thu thập, xử lý các dữ liệu và viết bài báo.

Phan Thanh Thảo đóng vai trò định hướng, thảo luận kế hoạch nghiên cứu.

Nguyễn Thị Hồng Nơ và Dương Phước Đạt góp phần thảo luận các kết quả nghiên cứu, hoàn chỉnh bản thảo.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Ruether F, Sadowski G. Modeling the solubility of pharmaceuticals in pure solvents and solvent mixtures for drug process design. *Journal of Pharmaceutical Science*. 2009;98:4205–4215.
2. Hartel RW. Advances in food crystallization. *Annual Review of Food Science and Technology*. 2013;4:277–292.
3. Shaffer HB. Solubility studies in multicomponent fertilizer solutions. *Fertilizer Research*. 1988;15:89–99.
4. Toàn NH. *Phân Bón Hóa Học*, NXB. Khoa Học và Kỹ Thuật, Hà Nội. 2011;.
5. Bình LV, Hiến TT. *Công Nghệ Sản Xuất Phân Bón Vô Cơ*, NXB. Bách Khoa, Hà Nội. 2007;.
6. Myerson AS. *Handbook of Industrial Crystallization*, 2nd Edition. Elsevier Science & Technology Books Butterworth-Heinemann. 2001;.
7. Rathore AS, Velayudhan A. *Scale-Up and Optimization in Preparative Chromatography. Principles and Biopharmaceutical Applications*, New York, Basel. 2002;.
8. Nývlt J, Söhnel O, Matachová M, Broul M. *The Kinetics of Industrial Crystallization*, Elsevier. 1985;.
9. Reus MA, Antoine EDM, et al. Solubility determination from clear points upon solvent addition. *Org. Process Res. Dev.* 2015;19(8):1004–1011.

Application of the polythermal method in constructing a quick solid-liquid equilibrium determination of L-lactide in a solvent mixture of 40% mass percentage of *n*-hexane in tetrahydrofuran

Le Minh Tam^{1,2,*}, Phan Thanh Thao², Nguyen Thi Hong No², Duong Phuoc Dat²



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

¹Graduate University of Science and Technology-Vietnam Academy of Science and Technology, Vietnam

²Institute of Chemical Technology -Vietnam Academy of Science and Technology, Vietnam

Correspondence

Le Minh Tam, Graduate University of Science and Technology-Vietnam Academy of Science and Technology, Vietnam

Institute of Chemical Technology -Vietnam Academy of Science and Technology, Vietnam

Email: leminhmpi@gmail.com

History

- Received: 11-5-2021
- Accepted: 10-8-2021
- Published: 19-8-2021

DOI : 10.32508/stdjns.v5i3.1065



Copyright

© VNU-HCM Press. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



ABSTRACT

This paper presented a self-built system for quick and automatic SLE determination based on a polythermal method in comparison to the conventional isothermal one, both applied for the same system, e.g. L-lactide. In this work, a laser beam was used to measure the turbidity of a suspension which was continuously stirred and heated under suitable temperature programs. The saturated temperature was detected at a clear point at which all particles in the suspension were completely dissolved into solution during heating. The temperature and laser transmitted intensity profiles during the dissolution process were recorded and analyzed in real time and in-situ conditions. Good agreement between isothermal and polythermal methods was obtained. Moreover, the polythermal-based method significantly reduced time cost for SLE measurements. The developed system gained good performance and accuracy due to the automatic operation, reducing intermediate steps and, therefore, system errors. The polythermal experiments showed good repeatability with the error smaller than 0.3°C. The deviation between the isothermal and polythermal determination on the L-lactide system was less than 1.5%. In addition, when changing the heating rates in the cases of 3 and 5 degrees/min, the error was less than 0.5°C. Thus, the result showed that the polythermal method could be used for quick determination of SLE. This technique could be applied in some fields such as pharmaceutical crystallization, study on additives in food industry, cement and adhesives, coating materials, etc.

Key words: solid-liquid equilibrium, polythermal method, L-lactide, *n*-hexane/THF

Cite this article : Tam L M, Thao P T, No N T H, Dat D P. **Application of the polythermal method in constructing a quick solid-liquid equilibrium determination of L-lactide in a solvent mixture of 40% mass percentage of *n*-hexane in tetrahydrofuran.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 5(3):1474-1481.