

# Cô lập nano tinh thể cellulose từ vỏ trấu bằng phương pháp axit formic/axit peroxyformic

Vũ Năng An, Nguyễn Văn Nhi, Trần Thị Thanh Vân, Hà Thúc Chí Nhân, Lê Văn Hiếu\*



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

## TÓM TẮT

Nano tinh thể cellulose (CNCs) là một trong những vật liệu thú vị đang thu hút được rất nhiều nhà nghiên cứu từ hơn một thập kỷ qua, đặc biệt trong lĩnh vực tổng hợp vật liệu này từ các nguồn sinh khối tự nhiên. Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng nguồn nguyên liệu phụ phẩm nông nghiệp là vỏ trấu để tổng hợp CNCs. Cellulose được cô lập từ vỏ trấu bằng phương pháp hóa học, thông qua quá trình axit formic/axit peroxyformic, nhằm loại bỏ lignin và hemicellulose trong nguồn nguyên liệu thô ban đầu, thu được cellulose tinh khiết. Tiếp đến là thủy phân cellulose bằng axit sulfuric (64% wt, tỷ lệ khối lượng cellulose và thể tích axit là 1 g/15 mL) tại 45°C trong 30 phút. Vật liệu sau mỗi bước xử lý được khảo sát thông qua các phương pháp phân tích như phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR), nhiễu xạ tia X (XRD) và ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Hình thái học vật liệu thu được từ ảnh TEM cho thấy CNCs có dạng hình kim với đường kính và chiều dài trung bình là 15 nm và 480 nm. Thành phần lignin đã được loại bỏ khỏi mẫu trong quá trình xử lý hóa học thông qua phân tích phổ FTIR. Tính chất nhiệt của vật liệu thu được trong suốt quá trình cũng được khảo sát thông qua phép phân tích nhiệt – khối lượng (TGA). Những kết quả thu được hứa hẹn cho việc sử dụng vỏ trấu làm nguyên liệu tổng hợp CNCs hướng đến ứng dụng chế tạo vật liệu nanocomposite.

**Từ khóa:** Vỏ trấu, quá trình axit formic/ axit peroxyformic, nano tinh thể cellulose, phụ phẩm nông nghiệp

## MỞ ĐẦU

Chế tạo những vật liệu có tính năng tốt, bền vững và thân thiện với môi trường nhằm thay thế những vật liệu dựa trên nguồn nhiên liệu hóa thạch truyền thống đang thu hút nhiều sự quan tâm của các nhà nghiên cứu trên toàn thế giới. Hiện nay những vật liệu có nguồn gốc sinh học với những ưu điểm như bền vững, có khả năng tái tạo, khả năng phân hủy sinh học và không sử dụng các phụ gia độc hại đang dần nổi lên như một ứng cử viên đầy hứa hẹn<sup>1</sup>. Trong hai thập kỷ gần đây, vật liệu composite với pha gia cường là các sợi tự nhiên đang trở nên khá phổ biến. Về mặt cấu tạo, sợi tự nhiên bao gồm ba thành phần chính đó là cellulose, hemicellulose và lignin; ngoài ra còn có một số những thành phần nhỏ như pectin, sáp và phụ gia<sup>2</sup>. Cellulose, hàm lượng chủ yếu trong sợi tự nhiên, là một polymer mạch thẳng bao gồm các đơn vị mắt xích là  $\beta$ -D-glucopyranose. Các đơn vị này liên kết với nhau qua liên kết cộng hóa trị ( $\beta$ -1,4-glucan) được tạo thành từ các nhóm acetal giữa các nhóm –OH ở vị trí xích đạo của nguyên tử carbon C1 và C4. Trong cấu trúc của cellulose có chứa rất nhiều các nhóm chức –OH, nên giữa các mạch cellulose hình thành nhiều các liên kết hydrogen nội phân tử và liên

phân tử. Chính nhờ mạng lưới liên kết hydrogen này mà các mạch cellulose hình thành nên cấu trúc dạng sợi với đường kính khoảng 2-20 nm và chiều dài lên đến vài micromet. Hai thành phần chính còn lại của sợi tự nhiên là hemicellulose và lignin. Hemicellulose thuộc họ polymer polysaccharide mạch nhánh, có cấu tạo từ các phân tử như glucose, xylose, galactose, arabinose, và mannose. Lignin thuộc họ polymer phenolic có độ khâu mạng cao. Cả hemicellulose và lignin thuộc họ polymer vô định hình, trong khi đó cellulose có cấu trúc bán kết tinh.

Nano tinh thể cellulose (Cellulose nanocrystals\_CNCs) được tạo thành bằng cách loại bỏ phần vô định hình trong cấu trúc của cellulose tinh khiết. Quá trình này sẽ ảnh hưởng đến cấu trúc, hàm lượng tinh thể, hình thái bề mặt và độ bền nhiệt của vật liệu. Một số những nghiên cứu gần đây đã cố gắng cải thiện hàm lượng tinh thể và độ chịu nhiệt của vật liệu<sup>3,4</sup>. Về mặt hình thái, CNCs có cấu trúc hình que cứng với hàm lượng pha tinh thể khoảng 54 đến 88%. Hình thái và hàm lượng pha tinh thể trong CNCs phụ thuộc vào nguồn nguyên liệu ban đầu và phương pháp tổng hợp. CNCs sở hữu một số những tính năng quan trọng như độ cứng cao, tỷ trọng thấp (xấp xỉ khoảng 1,57 g.cm<sup>-3</sup>), hệ số giãn nở nhiệt thấp

Trường Đại học Khoa học Tự Nhiên, ĐHQG-HCM

### Liên hệ

Lê Văn Hiếu, Trường Đại học Khoa học Tự Nhiên, ĐHQG-HCM

Email: lvhieuh@hcmus.edu.vn

### Lịch sử

- Ngày nhận: 21-12-2018
- Ngày chấp nhận: 17-4-2020
- Ngày đăng: 06-6-2020

DOI : 10.32508/stdjns.v4i2.658



### 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.



**Trích dẫn bài báo này:** An V N, Nhi N V, Vân T T T, Nhân H T C, Hiếu L V. **Cô lập nano tinh thể cellulose từ vỏ trấu bằng phương pháp axit formic/axit peroxyformic.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 4(2):430-440.

và modun đàn hồi cao (khoảng 150 GPa). Chính nhờ những tính chất nổi trội này mà CNCs đang trở thành một ứng cử viên đầy triển vọng trong việc làm pha gia cường cho các loại polymer nhiệt dẻo và nhiệt rắn nhằm hướng đến các ứng dụng khác nhau<sup>5-7</sup>.

Trong những năm gần đây, các nghiên cứu đang tập trung vào việc tổng hợp CNCs từ các nguồn phụ phẩm nông nghiệp. Một số các nghiên cứu đã được công bố về việc sử dụng các nguồn nguyên liệu khác nhau như bã mía<sup>8</sup>, xơ dừa<sup>9</sup>, rơm rạ<sup>10</sup>, thân cây chuối<sup>11</sup>, bã lá trà<sup>12</sup>. Tại Việt Nam, trong khoảng hai thập kỷ vừa qua, vỏ trấu đã được ứng dụng khá nhiều<sup>13</sup>. Trấu là lớp vỏ bọc tự nhiên tạo thành xung quanh hạt gạo trong quá trình phát triển, là một loại sợi tự nhiên được thải ra từ quy trình sản xuất gạo. Vỏ trấu được xử lý hóa học bề mặt để ứng dụng làm vật liệu hấp phụ kim loại nặng, hoặc sử dụng làm chất độn trong chế tạo vật liệu composite. Gần đây nhất là sử dụng vỏ trấu làm nguồn nguyên liệu chế tạo silica hoặc than hoạt tính thông qua quá trình xử lý nhiệt. Tuy nhiên, những nghiên cứu chi tiết về việc chế tạo CNCs từ nguồn nguyên liệu này tại Việt Nam hiện nay vẫn còn khá ít.

Việt Nam là một nước có nền văn minh lúa nước lâu đời. Năm 2016, sản lượng lúa của Việt Nam đạt hơn 42 triệu tấn, trong đó lượng vỏ trấu thải ra chiếm đến 20%<sup>14</sup>. Hầu hết chúng được đem đi đốt hoặc đổ bỏ như một loại rác thải, đây là một phương pháp không khả thi do hàm lượng tro cao được sinh ra trong quá trình chuyển hóa carbon khi vỏ trấu cháy. Ngoài ra, quá trình phân hủy bởi vi sinh vật của trấu sẽ giải phóng khí methane gây hiện tượng nóng lên của vỏ trái đất, ảnh hưởng đến sự thay đổi khí hậu toàn cầu. Bên cạnh đó, trấu tồn tại dưới dạng hạt mịn, nhẹ có thể gây các vấn đề về hô hấp cho con người<sup>15</sup>. Chính những nguyên nhân kể trên đang gây ra những thách thức trong vấn đề xử lý loại phụ phẩm này tại các nhà máy sản xuất gạo.

Những nghiên cứu trước đây tập trung khá nhiều vào việc xử lý bề mặt của trấu nhằm ứng dụng làm pha gia cường trong lĩnh vực chế tạo vật liệu composite<sup>15</sup> hoặc xử lý trấu ở nhiệt độ cao để thu được silica<sup>16</sup>. Về mặt hàm lượng thành phần của trấu<sup>17</sup>, trấu bao gồm ba thành phần chính là cellulose (25-35%), hemicellulose (18-21%), lignin (18-21%), silica (15-17%) còn lại là các hợp chất hòa tan và độ ẩm (7-15%). Do đó, hiện nay những nghiên cứu về việc sử dụng vỏ trấu làm nguồn nguyên liệu để tổng hợp nano tinh thể cellulose đang thu hút được rất nhiều sự quan tâm.

Mục đích của chúng tôi trong nghiên cứu này là cô lập cellulose từ nguồn nguyên liệu vỏ trấu và thủy phân tạo tinh thể nanocellulose (CNCs) nhằm hướng đến

ứng dụng làm pha gia cường cho vật liệu composite. Cellulose được cô lập thông qua quá trình axit formic/axit peroxyformic bao gồm ba bước chính: xử lý bằng axit formic (HCOOH), xử lý bằng axit peroxyformic (PFA-hỗn hợp dung dịch HCOOH + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O) và tẩy trắng bằng hỗn hợp dung dịch NaOH và H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Tiếp đến là thủy phân cellulose bằng axit sulfuric. Xử lý vỏ trấu trong môi trường axit là để một phần hemicellulose, sáp, pectin... bị hòa tan. Phần còn lại và lignin sẽ trương lên trong môi trường axit và di hành ra bên ngoài bề mặt, tạo điều kiện cho quá trình xử lý bằng PFA. Giai đoạn PFA sẽ làm mềm sợi, tiếp tục loại bỏ phần lớn hemicellulose và một phần lignin nhờ vào sự có mặt của chất oxy hóa H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Trải qua các bước xử lý axit và PFA, phần lớn hemicellulose, sáp, pectin trong vỏ trấu đã được loại bỏ. Tuy nhiên, thành phần lignin vẫn còn bám bên ngoài sợi. Do đó cần phải tiếp tục thực hiện quá trình tẩy trắng để loại bỏ hoàn toàn lignin và thu được cellulose tinh khiết. Sợi cellulose là một dạng polymer bán kết tinh mà tại đó các vùng tinh thể liên kết với nhau thông qua vùng vô định hình. Để có được cấu trúc bền và mang lại hiệu quả cao trong vai trò pha gia cường của sợi cellulose, những vùng vô định hình này cần thiết bị loại bỏ. Do đó, giai đoạn cuối cùng chúng tôi thực hiện thủy phân axit. Trong quá trình này axit sẽ ưu tiên tấn công vào vùng vô định hình trong khi các vùng có cấu trúc tinh thể sẽ không bị axit tấn công do mức độ trật tự cao. Chức năng chủ yếu của các axit là giải phóng các ion hydronium (H<sup>+</sup>) để cắt đứt các liên kết glycoside và ether trong chuỗi phân tử cellulose của vùng vô định hình.

## VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

### Vật liệu

Vỏ trấu có nguồn gốc từ vùng trồng lúa Củ Chi, Tp.HCM. Vỏ trấu sau khi thu gom về được rửa sạch với nước sau đó đem đi xay nhuyễn thành dạng bột mịn. NaOH (Trung Quốc), HCOOH (Trung Quốc), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Trung Quốc) và H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Trung Quốc). Tất cả các hóa chất đều là dạng thương mại và được sử dụng trực tiếp.

### Phương pháp nghiên cứu

Các mẫu dạng bột gồm vỏ trấu thô cùng với vỏ trấu qua các giai đoạn xử lý khác nhau được nghiền mịn và sấy 24 giờ ở 80°C. Thành phần hóa học được phân tích thông qua quang phổ hồng ngoại FTIR (SENSOR 27, Bruker). Mẫu phân tích được ép viên với KBr, sau đó quét từ số sóng 4000 đến 400 cm<sup>-1</sup>. Hàm lượng nguyên tố hiện diện trên bề mặt được xác định thông qua phổ EDX, sử dụng hệ EMAX ENERGY kết hợp

trên thiết bị FESEM S-4800. Mẫu khô dạng bột được phân tích nhiễu xạ tia X (D2 PHARSER, Bruker) với góc quét  $2\theta$  từ  $10^\circ$  đến  $80^\circ$  ở bước chuyển  $0,02^\circ/\text{phút}$ . Hàm lượng tinh thể của mẫu được tính theo công thức (1) <sup>18</sup>:

$$CrI (\%) = 1 - \frac{I_{am}}{I_{200}} \quad (1)$$

Giá trị  $I_{am}$  ứng với cường độ nhiễu xạ thấp nhất tại  $2\theta$  khoảng  $18^\circ$ ,  $I_{200}$  là mũi cao nhất của mật mạng (200) tại  $2\theta$  khoảng  $22,1-22,9^\circ$ . Kích thước tinh thể được tính dựa trên công thức của Debye-Scherrer.

$$D (nm) = \frac{k \cdot \lambda (nm)}{\beta_{1/2} \cos \phi} \quad (2)$$

Với  $k = 0,91$  là hằng số Scherrer, bước sóng  $\lambda = 0,154$  nm,  $\beta_{1/2}$  là một nửa bề rộng của mũi (200) tính theo radian và  $\theta$  là góc nhiễu xạ tại mũi đó.

Hình thái học của mẫu được xác định qua kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Trước khi quan sát, mẫu nano tinh thể cellulose được phân tán trong nước (0,01 mg/ml) bằng siêu âm khoảng 30 phút, sau đó một giọt của hệ huyền phù này được đưa lên lưới đồng và phủ lên một lớp carbon mỏng, tiếp đến mẫu được sấy khô trước khi phân tích.

Tính chất nhiệt của mẫu vỏ trấu thô và vỏ trấu qua các giai đoạn xử lý khác nhau được xác định bằng phương pháp phân tích nhiệt – khối lượng (TGA). Giảm độ TGA được phân tích trên máy TGA Q500, mẫu được quét từ  $30^\circ\text{C}$  đến  $700^\circ\text{C}$  trong môi trường khí nitrogen, tốc độ gia nhiệt là  $10^\circ\text{C}/\text{phút}$ .

### Cô lập cellulose từ vỏ trấu và thủy phân tạo nano tinh thể cellulose

#### Tiền xử lý

Vỏ trấu thu gom từ vùng trồng lúa Củ Chi, Tp.HCM được rửa sạch với nước sau đó đem đi xay nhuyễn thành dạng bột mịn (sợi macro).

Bột vỏ trấu được hòa vào nước cất, đun ở  $100^\circ\text{C}$  trong 2 giờ nhằm loại bỏ các thành phần mùn và một số tạp chất bẩn khác bám bên ngoài. Sau đó, hỗn hợp được lọc và sấy ở khoảng  $70^\circ\text{C}$  trong 8 giờ.

#### Xử lý axit HCOOH

Vỏ trấu sau quá trình tiền xử lý được khuấy hoàn lưu trong axit formic 90% (tỉ lệ trấu/ axit = 1:10) ở  $100^\circ\text{C}$  trong 2 giờ. Sau đó, lọc bằng phễu Buchner và rửa lại một lần với axit formic tinh khiết, sau đó rửa tiếp ba lần với nước cất đun sôi để loại bỏ axit còn dư và sấy khô.

#### Xử lý axit peroxyformic (FPA)

Sau khi xử lý axit, vỏ trấu tiếp tục được khuấy hoàn lưu với dung dịch PFA (90% HCOOH, 4% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 6% nước cất) ở  $80^\circ\text{C}$  trong 2 giờ rồi lọc, rửa lại lần lượt với axit formic 80% và nước cất.

#### Tẩy trắng

Sản phẩm sau khi xử lý PFA được tẩy trắng với dung dịch NaOH 1M và H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, tỉ lệ mẫu/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> là 1:1, khuấy hoàn lưu ở  $80^\circ\text{C}$  trong 1 giờ. Lọc và rửa lại nhiều lần với nước cất. Giai đoạn tẩy trắng được thực hiện hai lần.

#### Thủy phân axit

Sau tẩy trắng, sản phẩm thu được có màu trắng, mịn được khuấy trong dung dịch axit sulfuric 64% ở  $45^\circ\text{C}$  trong 30 phút. Huyền phù sau khi thủy phân được tiến hành ly tâm trong nước cất với tốc độ 4000 vòng/phút trong 10 phút. Bước ly tâm này được thực hiện nhiều lần đến khi dung dịch trung hòa có pH = 7. Sản phẩm cuối cùng thu được dạng bột trắng được sấy khô ở khoảng  $80^\circ\text{C}$  trong 24 giờ. Hiệu suất tổng của toàn quá trình được tính theo công thức (3), trong đó khối lượng khô của các mẫu thô và mẫu sau thủy phân đã được sấy đồng khô tại áp suất 100 mTorr trong 24 giờ:

$$H (\%) = \frac{m_s}{m_r} \times 100 \quad (3)$$

Trong đó:

$m_s$  là khối lượng khô của mẫu sau thủy phân (g).

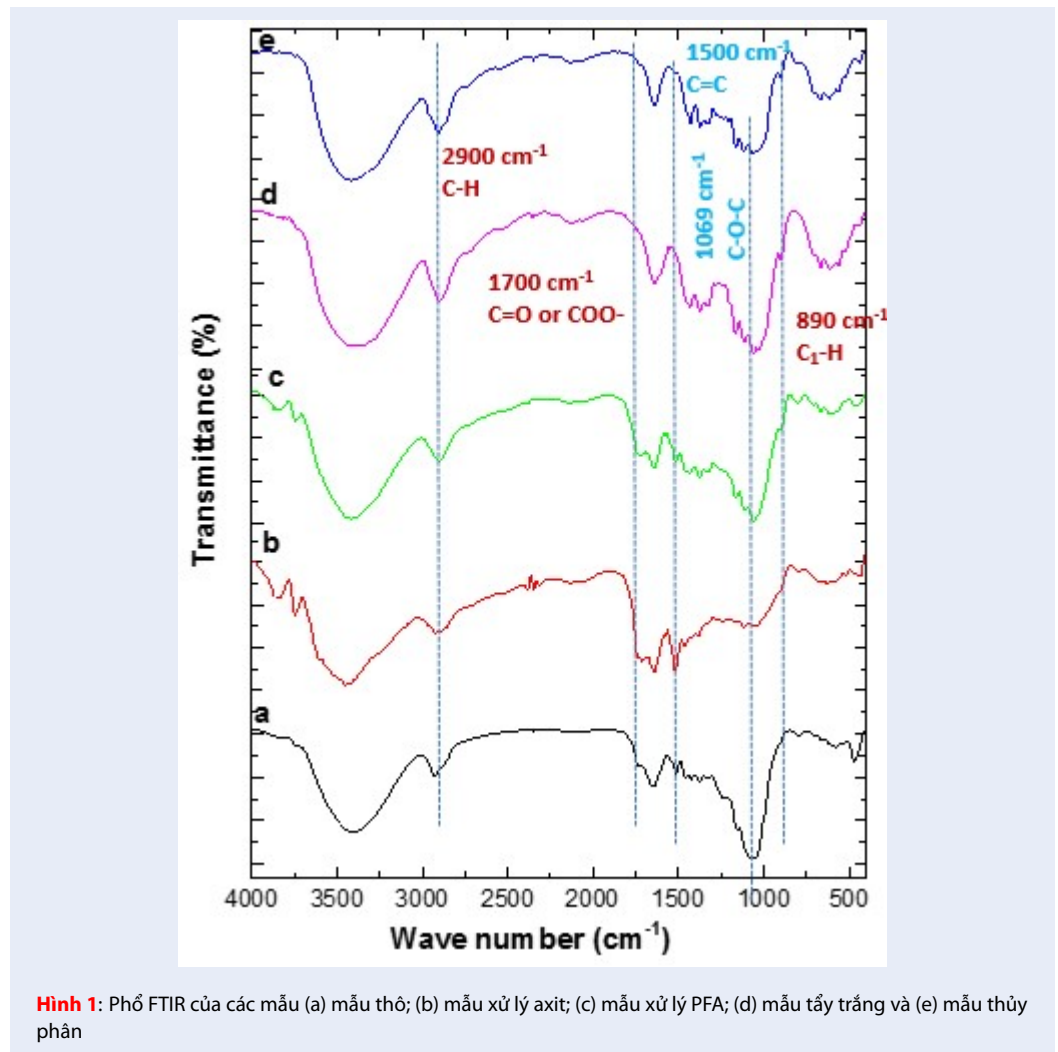
$m_r$  là khối lượng khô của mẫu vỏ trấu thô ban đầu (g).

## KẾT QUẢ THẢO LUẬN

### Phân tích kết quả phổ FTIR và EDX

Từ nguồn nguyên liệu vỏ trấu thô ban đầu, trải qua quá trình xử lý hóa học từ bước tiền xử lý đến thủy phân axit, hiệu suất tổng thu được tính theo công thức (3) là khoảng 27-29%. Quá trình tách chiết cellulose và tổng hợp CNCs được đánh giá thông qua phổ biến đổi hồng ngoại Fourier (FTIR) của vật liệu từ mẫu vỏ trấu thô đến mẫu thủy phân được thể hiện trên Hình 1.

Các kết quả được thể hiện trong Hình 1 cho thấy sự thay đổi của các mũi tín hiệu đặc trưng qua từng giai đoạn. Mũi bầu rộng trong vùng từ  $3100 \text{ cm}^{-1}$  đến  $3500 \text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động kéo dãn của nhóm -OH tồn tại trên bề mặt của các mạch cellulose, đồng thời dao động này cũng cho thấy sự hiện diện của các phân tử nước bị hấp phụ vào mẫu. Ở số sóng khoảng  $2900 \text{ cm}^{-1}$  là dao động kéo dãn của các liên kết C-H trong các thành phần cellulose, hemicellulose và cả lignin <sup>19</sup>. Các thành phần vô định hình hemicellulose, một phần lignin, sáp, pectin và các tạp chất khác dần được loại bỏ qua các giai đoạn từ mẫu thô đến xử lý PFA kèm theo đó là sự giảm hấp thụ ẩm trong mẫu nên tín hiệu mũi -OH giảm dần. Điều này cũng được minh chứng thông qua sự thay đổi màu sắc của vỏ trấu qua các giai đoạn xử lý từ mẫu thô ban đầu đến xử lý PFA (Hình 2).



**Hình 1:** Phổ FTIR của các mẫu (a) mẫu thô; (b) mẫu xử lý axit; (c) mẫu xử lý PFA; (d) mẫu tẩy trắng và (e) mẫu thủy phân

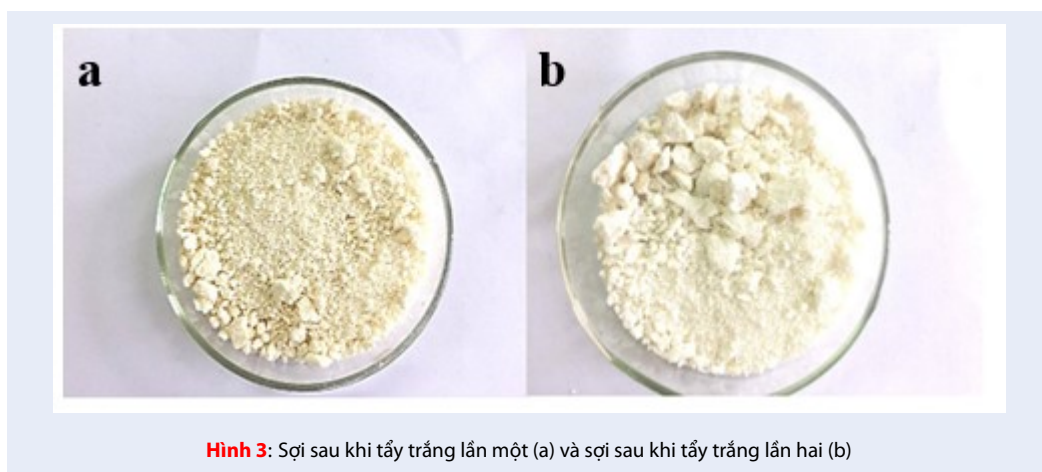
Dưới tác động của axit HCOOH ở nhiệt độ cao (100°C), một phần hemicellulose, sáp, pectin... bị hòa tan trong axit. Riêng lignin bị trương lên và có xu hướng di hành ra bên ngoài bề mặt, làm giảm sự hấp thụ âm của mẫu. Do các dẫn xuất phenol tồn tại trong lignin là thành phần hấp thụ ánh sáng khả kiến nên làm cho mẫu ở giai đoạn này có màu nâu đỏ đậm hơn ban đầu. Phổ FTIR của các mẫu này có sự hiện diện của mũi tín hiệu ở vùng từ 1714-1735 cm<sup>-1</sup> là dao động đặc trưng của nhóm acetyl (C=O) hoặc nhóm ester (-COO) có trong thành phần hemicellulose hoặc nhóm carboxyl của axit ferulic và axit p-coumeric trong thành phần lignin<sup>20</sup>. Tiếp đến giai đoạn tẩy trắng, dưới tác động của hỗn hợp gồm NaOH 1M và H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. NaOH đóng vai trò như một môi trường tạo điều kiện cho H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> phân ly. Trong nước H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> phân ly thành các ion H<sup>+</sup> và ion perhydroxyl (HO<sub>2</sub><sup>-</sup>) là ion hoạt động tẩy trắng. Các ion này tác kích vào các nối đôi trên mạch và dẫn xuất vòng thơm có trong

lignin và hemicellulose giúp loại bỏ lớp vỏ bọc bên ngoài, giải phóng cấu trúc cellulose. Trải qua giai đoạn tẩy trắng lignin được loại bỏ gần như hoàn toàn, lúc này vật liệu có màu trắng sáng hơn so với các giai đoạn trước, như được thể hiện trong Hình 3.

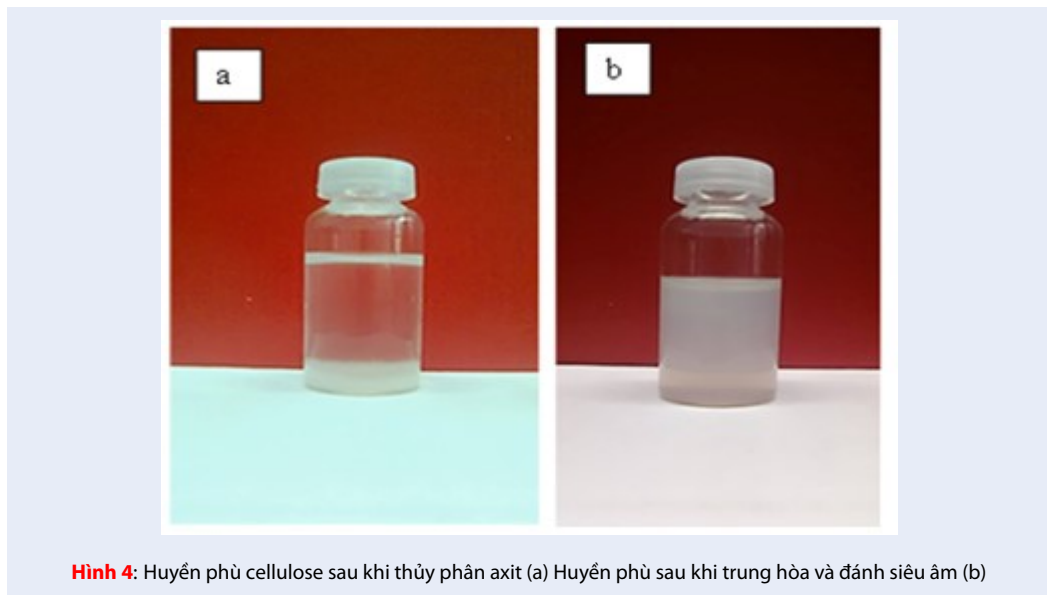
Sau giai đoạn này, cấu trúc của cellulose được giải phóng, các nhóm -OH trong cấu trúc lộ ra ngoài nên cường độ mũi tăng cao trong phổ FTIR. Tiếp đến, mẫu tẩy trắng được thủy phân trong môi trường axit, các ion hydronium (H<sup>+</sup>) sẽ ưu tiên tấn công vào vùng vô định hình trong khi các vùng có cấu trúc tinh thể sẽ không bị axit tấn công do mức độ trật tự cao. Sau quá trình phá vỡ cấu trúc vô định hình, từng tinh thể riêng biệt được giải phóng với kích thước nanomet, trong khi các khối tinh thể vẫn giữ nguyên hướng phân bố dọc theo chiều dài bó sợi nhỏ ban đầu. Ngoài ra, axit sulfuric trong quá trình thủy phân cũng hình thành trên bề mặt sợi các nhóm sulfate tích điện âm<sup>1</sup>. Chính



**Hình 2:** Sự thay đổi màu sắc mẫu qua từng giai đoạn xử lý (a) mẫu thô, (b) mẫu tiền xử lý, (c) mẫu xử lý axit và (d) mẫu xử lý PFA



**Hình 3:** Sợi sau khi tẩy trắng lần một (a) và sợi sau khi tẩy trắng lần hai (b)



**Hình 4:** Huyền phù cellulose sau khi thủy phân axit (a) Huyền phù sau khi trung hòa và đánh siêu âm (b)

các nhóm này giúp cho hệ huyền phù của CNCs trở nên bền vững trong môi trường nước (Hình 4).

Phổ FTIR cho thấy, ở hai mẫu tẩy trắng và thủy phân, mũi tín hiệu của thành phần lignin ở vùng  $1714-1735\text{ cm}^{-1}$  đã hoàn toàn biến mất. Ngoài ra, dao động kéo dài liên kết  $\text{C}=\text{C}$  trên vòng thơm của lignin ở khoảng  $1500\text{ cm}^{-1}$  có thể quan sát thấy ở các mẫu thô, xử lý axit và xử lý PFA cũng hoàn toàn biến mất ở hai mẫu tẩy trắng và thủy phân. Kết quả phổ FTIR phù hợp với sự thay đổi màu sắc và hình thái sợi, chứng minh hiệu quả của quy trình tách chiết cellulose của chúng tôi.

Cường độ tín hiệu của nhóm  $-\text{OH}$  sau khi thủy phân giảm là do các vùng cellulose vô định hình đã bị loại bỏ, đồng thời quá trình ester hóa đã gắn các nhóm sulfate lên bề mặt sợi thay thế một phần nhóm  $-\text{OH}$ . Các dao động uốn tương ứng của các nhóm  $\text{C}-\text{O}-\text{H}$  ở khoảng  $1200-1400\text{ cm}^{-1}$ , bị ghép cặp với các dao động khác xuất hiện dưới dạng mũi tương đối yếu. Các dải hấp thụ mạnh của dao động kéo dài  $\text{C}-\text{O}$  và  $\text{C}-\text{C}$  xuất hiện trong vùng  $1000-1100\text{ cm}^{-1}$ , cùng với các hấp thụ của liên kết ether  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  bên trong mỗi vòng glucopyranose và các liên kết ether nối giữa các vùng kế cận trong cấu trúc cellulose ở  $1059\text{ cm}^{-1}$ <sup>21</sup>. Sự chồng lấp của những dải ether này và các dải  $\text{C}-\text{O}$  của alcol tạo nên hình dạng đặc trưng cho toàn bộ dải trong vùng  $1000-1100\text{ cm}^{-1}$ .

Ngoài ra, dải hấp thụ yếu ở  $897\text{ cm}^{-1}$  của dao động uốn  $\text{C}_1-\text{H}$  cho thấy nguyên tử hydro gắn vào nguyên tử  $\text{C}_1$  của vòng glucopyranose là ở vị trí trục (do đó cho thấy  $\text{OH}$  ở vị trí xích đạo). Chính vì vậy các vòng pyranose liên kết với nhau kiểu  $\beta-1,4$  khẳng định cấu

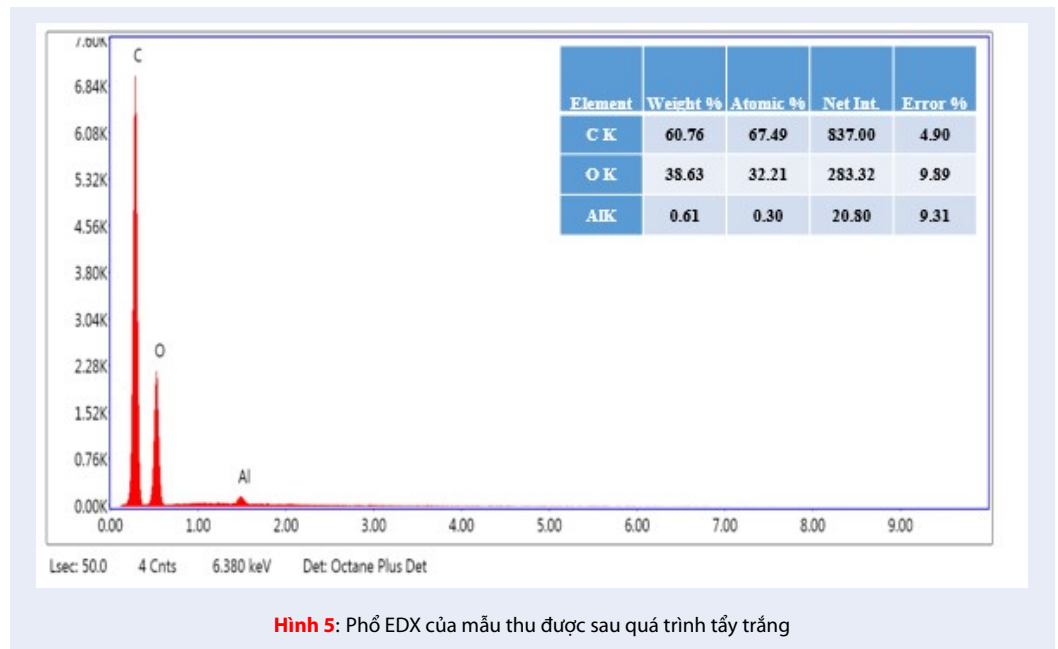
trúc hóa học của cellulose là một polymer liên kết  $\beta$ -glucose ở vị trí 1,4<sup>22</sup>.

Nhằm hiểu rõ hơn thành phần các nguyên tố có trong mẫu sau quá trình tẩy trắng, chúng tôi tiến hành phân tích EDX. Phổ EDX của mẫu sau quá trình tẩy trắng được hiển thị trên Hình 5. Kết quả cho thấy qua các quá trình xử lý hóa học, tới quá trình tẩy trắng, các tạp chất của vỏ trấu đã được loại bỏ, sản phẩm cuối cùng chỉ bao gồm C và O.

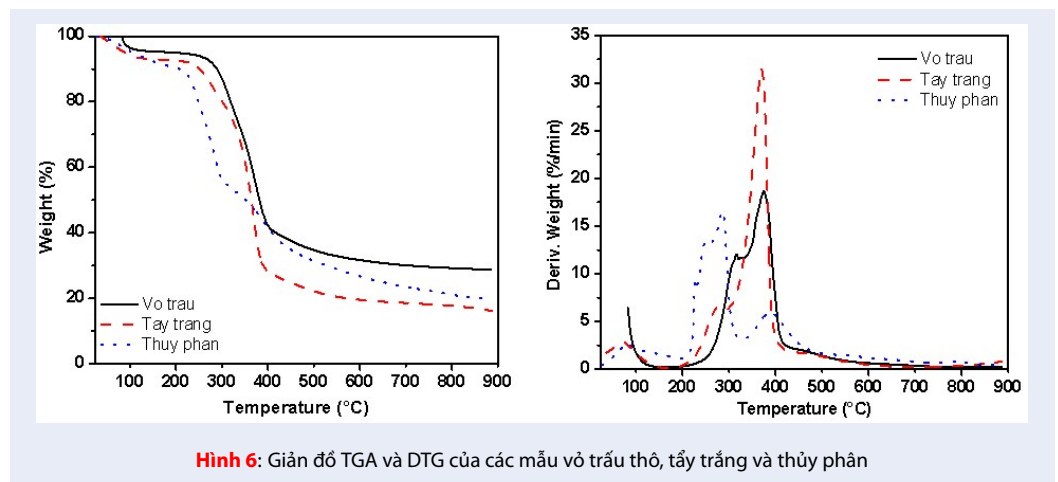
### Phân tích giản đồ TGA

Theo M. Mariano và các cộng sự<sup>23</sup>, quá trình phân hủy nhiệt lý tưởng của cellulose có ba vùng chính. Đầu tiên là sự mất khối lượng do bay hơi như nước và các tạp chất có trọng lượng phân tử thấp. Giai đoạn mất khối lượng thứ nhất là quá trình oxy hóa nhiệt các nhóm  $-\text{OH}$  trên bề mặt, cắt đứt và phân hủy mạch cellulose tạo thành lớp than. Quá trình oxy hóa tiếp tục lớp than cận cho đến khi ngừng gia nhiệt xảy ra ở giai đoạn phân hủy thứ hai<sup>23</sup>.

Nhìn vào giản đồ TGA và DTG (Hình 6) của mẫu thô cho thấy độ mất khối lượng do bay hơi nước ở khoảng  $98^\circ\text{C}$  (mất 4,08% khối lượng). Nhiệt độ bắt đầu phân hủy ( $T_o$ ) là  $285^\circ\text{C}$ . Vùng mất khối lượng thứ nhất được thể hiện qua mũi tín hiệu DTG từ  $285^\circ\text{C}$  đến  $315^\circ\text{C}$  là sự chồng chéo các quá trình phân hủy của lignin, hemicellulose, sáp và một số thành phần phụ khác (giai đoạn này phân hủy 22,09% khối lượng). Lignin và hemicellulose sau khi phân hủy sẽ để lại thành lớp than bao bọc bên ngoài sợi cellulose, đóng vai trò như một tác nhân chống cháy pha rắn hạn chế sự tiếp xúc giữa sợi và nguồn nhiệt làm chậm quá



Hình 5: Phổ EDX của mẫu thu được sau quá trình tẩy trắng



Hình 6: Giảm đồ TGA và DTG của các mẫu vỏ trấu thô, tẩy trắng và thủy phân

trình cháy. Từ 315°C– 450°C là quá trình phân hủy các nhóm –OH trên bề mặt và sự xảy ra đồng thời các quá trình để polymer hóa, để hydrat hóa làm phân hủy các đơn vị glucosyl trong mạch cellulose tạo thành các lớp than cận. Trên 450°C, lớp than tiếp tục bị oxy hóa tạo thành các sản phẩm có phân tử lượng thấp hơn. Lớp than còn lại ở 900°C cao (28,62%) (Bảng 1).

Độ mất khối lượng do bay hơi nước của mẫu tẩy trắng ở nhiệt độ ở khoảng 74°C. Ở giai đoạn này các nhóm –OH trong mạch cellulose lộ ra ngoài nên tăng khả năng hút ẩm làm khối lượng mất nước cao hơn so với mẫu thô (7,08%). Nhiệt độ bắt đầu phân hủy giảm còn 256°C. Các vùng cellulose vô định hình phân hủy từ 256°C đến 290°C. Từ 300°C– 450°C là sự phân hủy mạch cellulose tạo thành lớp than. Do sau quá trình

tẩy trắng đã loại gần như hoàn toàn lignin và hemicellulose nên hàm lượng than còn lại ở 900°C thấp (16,10%). Độ bền nhiệt tiếp tục giảm ở mẫu thủy phân bằng axit sulfuric. Nhiệt độ bắt đầu phân hủy 228°C thấp hơn 11% so với mẫu vỏ trấu thô. Nguyên nhân của hiện tượng này liên quan đến sự xuất hiện của các nhóm sulfate trên bề mặt sợi.

Theo các nghiên cứu của Maren và các cộng sự<sup>24</sup>, thì sự có mặt của các nhóm sulfate gắn trên bề mặt sợi sau khi thủy phân axit có ảnh hưởng đến độ bền nhiệt của nanocellulose. Hàm lượng nhóm sulfate tăng khi tăng nồng độ, tỷ lệ và thời gian thủy phân kèm theo đó là sự giảm độ bền nhiệt của sợi cũng đã được chứng minh. Các nhóm hydroxyl hiện diện trên bề mặt của tinh thể cellulose làm gia tăng sự hấp thụ độ ẩm trong

**Bảng 1: Phân tích sự phân hủy nhiệt của mẫu vỏ trấu thô, mẫu tẩy trắng và thủy phân**

Mẫu	Giai đoạn một		Giai đoạn hai				Hàm lượng than ở 900°C (%)
	Giai đoạn mất nước WL (%)	$T_o$ (°C)	$T_{max}$ (°C)	WL (%)	$T_o$	$T_{max}$	
Thô	4,08	285	315	22,09	320	374	44,43
Tẩy trắng	7,08	256	277	11,87	280	369	64,85
Thủy phân	2,56	228	284	37,76	290	389	33,08

Trong đó:  $T_o$  là nhiệt độ bắt đầu phân hủy,  $T_{max}$  là nhiệt độ phân hủy cực đại, WL là độ mất khối lượng.

không khí kết hợp với sự giải ester hóa nhóm sulfate ở nhiệt độ cao (hơn 150°C) tạo ra axit sulfuric. Axit sulfuric tạo điều kiện cho sự phân hủy các nhóm hydroxyl trên vòng bằng cách xúc tác trực tiếp phản ứng khử nước<sup>24</sup>. Trong giai đoạn một, độ mất khối lượng tương đối lớn đến 37% trong 10 phút ở 228°C-360°C là do sự xảy ra đồng thời phản ứng khử nước, để sulfate hóa, và một phần phản ứng depolymer hóa. Từ trên 360°C, quá trình phân hủy tiếp tục của tinh thể cellulose đồng thời xảy ra quá trình phân hủy axit sulfuric sinh ra do quá trình giải ester hóa. Các phân tử axit sulfuric sau khi sinh ra, nằm trong vùng nhiệt và không phân hủy cho đến khi nhiệt đạt 380°C<sup>24</sup>. Hàm lượng lớp than cuối cùng ở 900°C tăng cao hơn so với mẫu thủy phân 19,59% do các nhóm sulfate ngoài việc gây ra sự giảm độ bền nhiệt thì nó còn hoạt động như một tác nhân làm chậm quá trình cháy.

### Kết quả XRD

Cùng với kết quả phân tích phổ hồng ngoại và phổ EDX, kết quả phân tích nhiễu xạ tia X (Hình 7) một lần nữa khẳng định rằng sản phẩm thu được là cellulose tinh khiết. Theo lý thuyết, giản đồ XRD của cellulose tinh khiết sẽ bao gồm các mũi kết tinh tại các vị trí  $2\theta$  lần lượt là 14,4°, 16,5°, 22,6° và 34,9°, ứng với các mặt phẳng (101), (101<sup>-</sup>), (002) và (040)<sup>25</sup>. Dựa vào XRD,... hàm lượng tinh thể tính theo công thức (1) và kích thước tinh thể tính theo công thức (2) với kết quả được thể hiện trên Bảng 2.

**Bảng 2: Độ kết tinh và kích thước tinh thể của các mẫu**

Mẫu	Độ kết tinh (%)	Kích thước tinh thể (nm)
Mẫu thô	56,52	2,1
Mẫu tẩy trắng	70,04	4,7
Mẫu thủy phân	74,47	7,1

Từ vỏ trấu thô, trải qua các quá trình từ tiền xử lý đến tẩy trắng đã loại bỏ được các thành phần vô định hình như hemicellulose, lignin và pectin. Điều này làm cho hàm lượng tinh thể cellulose của mẫu sau tẩy trắng tăng lên (70,04% so với 56,52% của mẫu thô ban đầu). Cellulose với bản chất là một polymer bán kết tinh, với các vùng vô định hình và tinh thể đan xen nhau. Quá trình thủy phân làm cắt đứt các liên kết  $\beta$ -glycoside bởi các ion hydronium của axit mạnh, các ion này tấn công vào vùng vô định hình trên sợi đồng thời loại bỏ các vùng này, chỉ để lại những vùng có độ kết tinh cao. Kết quả là độ kết tinh tăng từ 70,04% với mẫu cellulose lên 74,47% đối với mẫu đã qua thủy phân (Bảng 2).

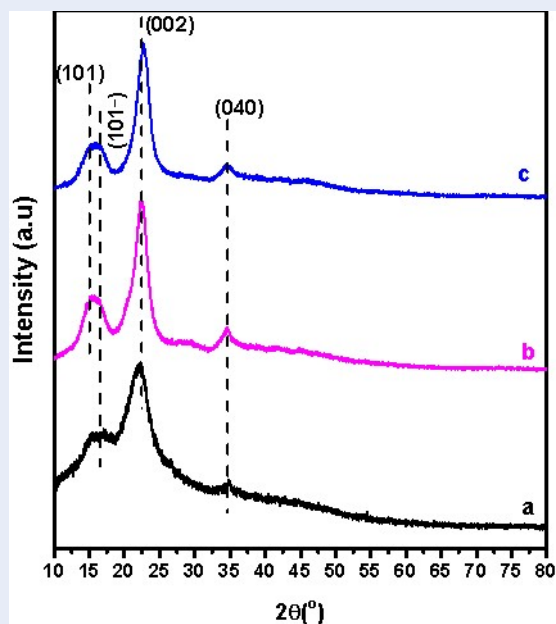
### Phân tích ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

Kết quả ảnh hiển vi điện tử truyền qua của sợi sau khi được thủy phân bằng axit sulfuric ở nồng độ 64% trong Hình 8 cho thấy được đường kính sợi có kích thước trung bình 15 nm, và độ dài ước tính trung bình khoảng 480 nm.

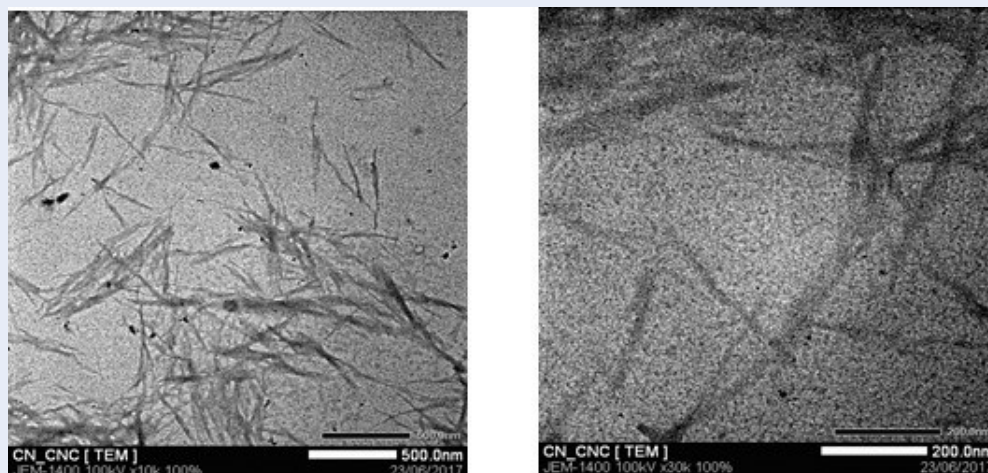
### KẾT LUẬN

Chúng tôi đã cô lập được cellulose từ nguồn vỏ trấu Việt Nam bằng phương pháp hóa học, thông qua quá trình xử lý axit formic/ axit peroxyformic. Quy trình trên đã loại bỏ thành công các thành phần lignin và hemicellulose vô định hình có trong vỏ trấu, từ đó thu được cellulose tinh khiết. Tiếp đến, cellulose được thủy phân với axit sulfuric 64% đạt được kích thước nano. Kết quả XRD cho thấy độ kết tinh của sợi tăng từ 56,52% với mẫu thô lên 74,47% với mẫu đã qua thủy phân. Nguyên nhân chính là do quá trình cô lập, tiếp đến là thủy phân đã loại bỏ các thành phần vô định hình như hemicellulose, lignin, pectin và vùng cellulose vô định hình có cấu trúc lỏng lẻo trong cấu trúc sợi. Nano tinh thể cellulose thu được có dạng hình kim với đường kính và chiều dài trung bình của sợi lần lượt là 15 nm và 480 nm. Với những kết quả





Hình 7: Giản đồ XRD của các mẫu(a) mẫu thô, (b) mẫu tẩy trắng và (c) mẫu thủy phân



Hình 8: Ảnh TEM của mẫu huyền phù nanocellulose

thu được, nanocellulose hứa hẹn có tiềm năng lớn trong định hướng ứng dụng làm pha gia cường cho vật liệu nanocomposite.

### LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được tài trợ bởi Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh (ĐHQG-HCM) trong khuôn khổ Đề tài mã số “562-2018-18-01”. Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn.

### DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT

- CNCs nano tinh thể cellulose
- TEM Ảnh hiển vi điện tử truyền qua
- XRD nhiễu xạ tia X
- FT-IR phổ hồng ngoại biến đổi Fourier
- EDX phổ tán sắc năng lượng tia X
- TGA phân tích nhiệt – khối lượng

### XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Nhóm tác giả cam kết không có xung đột lợi ích.

## ĐÓNG GÓP CỦA TÁC GIẢ

Vũ Năng An, Nguyễn Văn Nhi: thực nghiệm  
 Vũ Năng An, Trần Thị Thanh Vân, Hà Thúc Chí Nhân,  
 Lê Văn Hiếu: chuẩn bị bản thảo và chỉnh sửa/phản hồi  
 phản biện, hoàn chỉnh bản thảo.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Johar N, Ahmad I, Dufresne A. Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. *Industrial Crops and Products*. 2012;37(1):93–99. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.12.016>.
- Trache D, Hussin MH, Haafiz MM, Thakur VK. Recent progress in cellulose nanocrystals: sources and production. *Nanoscale*. 2017;9(5):1763–1786. PMID: 28116390. Available from: <https://doi.org/10.1039/C6NR09494E>.
- Hastuti N, Kanomata K, Kitaoka T. Hydrochloric Acid Hydrolysis of Pulps from Oil Palm Empty Fruit Bunches to Produce Cellulose Nanocrystals. *Journal of Polymers and the Environment*. 2018;p. 1–12. Available from: <https://doi.org/10.1007/s10924-018-1248-x>.
- Lorenz M, Sattler S, Reza M, Bismarck A, Kontturi E. Cellulose nanocrystals by acid vapour: towards more effortless isolation of cellulose nanocrystals. *Faraday Discussions*. 2017;202(0):315–330. PMID: 28671216. Available from: <https://doi.org/10.1039/C7FD00053G>.
- Chen Y, Liu C, Chang PR, Cao X, Anderson DP. Bionanocomposites based on pea starch and cellulose nanowhiskers hydrolyzed from pea hull fibre: Effect of hydrolysis time. *Carbohydrate Polymers*. 2009;76(4):607–615. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.11.030>.
- Achaby ME, Miri NE, Aboulkas A, Zahouily M, Bilal E, Barakat A, et al. Processing and properties of eco-friendly bionanocomposite films filled with cellulose nanocrystals from sugarcane bagasse. *International journal of biological macromolecules*. 2017;96:340–352. PMID: 27988293. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.12.040>.
- Rajinipriya M, Nagalakshmaiah M, Robert M, Elkoun S. Importance of Agricultural and Industrial Waste in the Field of Nanocellulose and Recent Industrial Developments of Wood Based Nanocellulose: A Review. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2018;6(3):2807–2828. Available from: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03437>.
- Feng YH, Cheng TY, Yang WG, Ma PT, He HZ, Yin XC, et al. Characteristics and environmentally friendly extraction of cellulose nanofibrils from sugarcane bagasse. *Industrial Crops and Products*. 2018;111:285–291. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.10.041>.
- Nascimento DM, Almeida J, Vale S, Leitão R, Muniz C, Figueirêdo M, et al. A comprehensive approach for obtaining cellulose nanocrystal from coconut fiber. Part I: Proposition of technological pathways. 2016; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.12.078>.
- Lu P, Hsieh YL. Preparation and characterization of cellulose nanocrystals from rice straw. *Carbohydrate Polymers*. 2012;87(1):564–573. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.08.022>.
- Mueller S, Weder C, Foster EJ. Isolation of cellulose nanocrystals from pseudostems of banana plants. *RSC Advances*. 2014;4(2):907–915. Available from: <https://doi.org/10.1039/C3RA46390G>.
- Rahman NHA, Ibrahim NA, Chieng BW, Rahman NA. Extraction and Characterization of Cellulose Nanocrystals from Tea Leaves Waste Fiber. 2017; Available from: [doi:10.3390/polym9110588](https://doi.org/10.3390/polym9110588).
- Thuc CNH, Thuc HH. Synthesis of silica nanoparticles from Vietnamese rice husk by sol-gel method. *Nanoscale research letters*. 2013;8(1):58. PMID: 23388152. Available from: <https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-58>.
- Dung PTP. Nghiên cứu chế tạo vật liệu Composite từ trấu và nhựa Polypropylene. Luận văn tốt nghiệp, Trường Đại Học Cần Thơ, Cần Thơ. 2012;.
- Yuzer N, Cinar Z, Aköz F, Biricik H, Gurkan YY, Kabay N, et al. Influence of raw rice husk addition on structure and properties of concrete. *Construction and Building Materials*. 2013;44:54–62. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.02.070>.
- Rungrodnimitchai S, Phokhanusai W, Sungkhaho N. Preparation of silica gel from rice husk ash using microwave heating. *Journal of Metals, Materials and Minerals*. 2017;19(2).
- Jackson M. The alkali treatment of straws. *Animal Feed Science and Technology*. 1977;2(2):105–130. Available from: [https://doi.org/10.1016/0377-8401\(77\)90013-X](https://doi.org/10.1016/0377-8401(77)90013-X).
- Segal L, Creely JJ, Martin AE, Conrad CM. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. *Textile Research Journal*. 1959;29(10):786–794. Available from: <https://doi.org/10.1177/004051755902901003>.
- Oun AA, Rhim JW. Isolation of cellulose nanocrystals from grain straws and their use for the preparation of carboxymethyl cellulose-based nanocomposite films. *Carbohydrate polymers*. 2016;150:187–200. PMID: 27312629. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.05.020>.
- Hsieh YL. Cellulose nanocrystals and self-assembled nanostructures from cotton, rice straw and grape skin: a source perspective. *Journal of materials science*. 2013;48(22):7837–7846. Available from: <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7512-5>.
- Khandanlou R, Ngho GC, Chong WT. Feasibility Study and Structural Analysis of Cellulose Isolated from Rice Husk. Microwave Irradiation, Optimization, and Treatment Process Scheme. 2016; Available from: <https://doi.org/10.15376/biores.11.3.5751-5766>.
- Habibi Y, Lucia LA, Rojas OJ. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. *Chemical reviews*. 2010;110(6):3479–3500. PMID: 20201500. Available from: <https://doi.org/10.1021/cr900339w>.
- Mariano M, Cercenà R, Soldi V. Thermal characterization of cellulose nanocrystals isolated from sisal fibers using acid hydrolysis. *Industrial Crops and Products*. 2016;94:454–462. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.09.011>.
- Roman M, Winter WT. Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose. *Biomacromolecules*. 2004;5(5):1671–1677. PMID: 15360274. Available from: <https://doi.org/10.1021/bm034519+>.
- Kalita E, Nath B, Deb P, Agan F, Islam MR, Saikia K. High quality fluorescent cellulose nanofibers from endemic rice husk: Isolation and characterization. *Carbohydrate polymers*. 2015;122:308–313. PMID: 25817673. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.12.075>.

# Isolation of cellulose nanocrystals from rice husk using the formic/ peroxyformic acid process

Vu Nang An, Nguyen Van Nhi, Tran Thi Thanh Van, Ha Thuc Chi Nhan, Le Van Hieu\*



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

## ABSTRACT

Cellulose nanocrystals (CNCs) is one of the interesting materials attracting many researchers from the decades, especially when they are extracted from natural biomass resources. The aim of this study was to explore the utilization of rice husk residues as source for the production of CNCs. Cellulose was extracted from rice husk based on chemical method, using the formic/ peroxyformic acid process in order to effectively remove lignin and hemicelluloses from raw material. The cellulose was then treated by acid hydrolysis process performing at 45°C for 30 min, using 15 mL of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (64% wt) for each gram of cellulose. The material obtained after each stage of the treatments was carefully characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and Transmission electron microscopy (TEM). Morphological characterization from TEM revealed the appearance of needle-like shaped CNCs, average diameter and length of 15 nm and 480 nm, respectively. FT-IR results indicated that lignin was completely removed from the samples during chemical treatment. The thermal stability of the materials in successive treatments was also investigated using thermogravimetric analysis (TGA). These promising results proved revalue of this by-product for the production of CNCs and its potential use as reinforcement in the preparation of nanocomposites.

**Key words:** agricultural waste, cellulose nanocrystals, formic/ peroxyformic acid process, rice husk

University of Science, VNU-HCM

## Correspondence

Le Van Hieu, University of Science, VNU-HCM

Email: lvhieu@hcmus.edu.vn

## History

- Received: 21-12-2018
- Accepted: 17-4-2020
- Published: 06-6-2020

DOI : 10.32508/stdjns.v4i2.658



## Copyright

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



Cite this article : An V N, Nhi N V, Van T T T, Nhan H T C, Hieu L V. Isolation of cellulose nanocrystals from rice husk using the formic/ peroxyformic acid process. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 4(2):430-440.