

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU POLY (ETHYLENE-XENLULOZO) CÓ KHẢ NĂNG PHÂN HỦY SINH HỌC TỪ PHỤ PHẨM NÔNG NGHIỆP VÀ CHẤT THẢI NHỰA

Đến tòa soạn 07-07-2022

Nguyễn Thị Lan

Khoa Khoa học Tự nhiên – Trường Đại học Quy Nhơn

Email: nguyenthilan@qu.edu.vn

SUMMARY

STUDY ON SYNTHESIS OF POLY (ETHYLENE-XENLULOZO) MATERIALS WITH THE BIODEGRADATION FROM AGRICULTURAL BYPRODUCTS AND PLASTIC WASTE

This study has come up with a method to treat a large amount of rice straw as agricultural by-products, reduce environmental pollution caused by burning straws, create new materials, which are of great significance in environmental protection, and increase the value of agricultural by-products. Along with the research and application of materials, the process of recovering and recycling used plastic packaging creates a new type of biodegradable nylon material and provides poly ethylene raw materials for production. The nano xenlulozo material was characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), and high resolution – transmission electron microscopy (HR-TEM).

Keywords: Plastic waste, agricultural waste, biodegradation, poly (ethylene-xenlulozo), xenlulozo.

1. GIỚI THIỆU

Chất dẻo là các vật liệu polymer có khối lượng phân tử lớn và có nguồn gốc từ các hợp chất tổng hợp, bán tổng hợp hoặc tự nhiên, được sắp xếp theo kiểu lặp đi lặp lại [1], [2]. Nhựa có thể dễ dàng được đúc thành bất kỳ hình dạng nào bằng cách trùng hợp và xử lý nóng chảy ở một mức độ nhất định [3]. Khả năng thiết kế hoặc chế tạo các polymer mang lại cho nhựa tính linh hoạt, với các đặc tính độc đáo về độ bền, tính linh hoạt, nhẹ và cách điện.

Hơn 350 triệu tấn nhựa đang được sản xuất trên toàn thế giới hàng năm trong các ứng dụng khác nhau, bao gồm đóng gói, xây dựng và xây dựng, dệt may, sản phẩm tiêu dùng, giao thông vận tải, thiết bị điện và điện tử và máy móc công nghiệp [4]. Mặc dù nhựa là nguồn tài nguyên quý giá về nhiều mặt, nhưng sự gia

tăng nhanh chóng của các sản phẩm nhựa trong vài thập kỷ qua đã dẫn đến tác động tiêu cực đến môi trường do tỷ lệ tái chế kém sau lần sử dụng đầu tiên. Bất chấp vấn đề rõ ràng này, khối lượng sản xuất nhựa dự kiến sẽ tiếp tục tăng trong vài thập kỷ tới [5]. Hiện tại, khoảng 70% nhựa toàn cầu được coi là rác thải. Chỉ có khoảng 41% chất thải nhựa sau tiêu dùng được thu hồi bằng cách tái chế và đốt bằng quy trình tạo năng lượng, trong khi 40% được xử lý tại các bãi chôn lấp và 19% thải ra đại dương hoặc trên bờ biển [6]. Tình trạng sử dụng các bao bì, đồ dùng bằng nhựa vẫn chưa được kiểm soát đang ảnh hưởng nặng nề và trực tiếp lên đời sống con người. Đã có các cuộc tuyên truyền, vận động người dân hạn chế sử dụng rác thải nhựa. Nhìn chung, ý thức của mọi người đã được nâng cao, nhưng do những tiện ích của

bao bì ni-lông mang lại mà việc sử dụng bao bì ni-lông, vật dụng bằng nhựa vẫn chưa được hạn chế. Vì vậy việc tìm kiếm phương pháp có thể tái sử dụng nguồn rác thải nhựa dồi dào này, hạn chế tác nhân gây ô nhiễm môi trường đang là vấn đề cần được giải quyết.

Bên cạnh đó, tình trạng đốt rơm rạ sau mỗi mùa thu hoạch cũng đang gây ra những ảnh hưởng xấu đến môi trường. Nước ta là một nước nông nghiệp trong đó lúa là cây trồng chính. Nhờ những tiến bộ của khoa học kỹ thuật, sản lượng lúa thu hoạch mỗi năm ngày một tăng, cùng với đó là nguồn rơm rạ được tạo ra hàng năm cũng rất lớn (ước tính khoảng 50 triệu tấn/năm). Ngày nay, tập quán dùng rơm rạ cho đun nấu gần như không còn, lượng rơm rạ cho trâu bò cũng ít do cơ giới hóa nông nghiệp nông thôn. Do đó, nhiều vùng nông dân chỉ còn biết đốt rơm rạ ngay tại đồng, không những không tận dụng được nguồn hữu cơ dồi dào mà còn gây ô nhiễm rất nặng cho môi trường xung quanh, làm tăng lượng khí nhà kính, ảnh hưởng trực tiếp đến sức khỏe người dân. Theo Viện Nghiên cứu Lúa gạo quốc tế (IRRI), hiện mỗi năm Việt Nam đốt lãng phí trên 20 triệu tấn rơm rạ, chiếm khoảng 60% [7]. Một câu hỏi đặt ra là làm thế nào có thể sử dụng kết hợp các phụ phẩm từ nông nghiệp như rơm rạ với các chất gây ô nhiễm môi trường như bao bì ni - lông để tạo ra các sản phẩm mới có ích cho cuộc sống hàng ngày, không gây ô nhiễm môi trường.

Trong nghiên cứu này, vật liệu nhựa poly (ethylene - xenlulozo) được tổng hợp từ phụ phẩm nông nghiệp là rơm rạ và rác thải nhựa với các ưu điểm nổi bật về khả năng phân hủy sinh học. Kết quả chứng minh được rằng, nhựa polyethylene truyền thống hầu như không bị phân hủy, mẫu vật liệu poly (ethylene - xenlulozo) tổng hợp được có khả năng phân hủy sinh học vượt trội.

2. THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất, vật liệu

Formic acid HCOOH ($\geq 98\%$) (China), Hydrogen peroxide H₂O₂ ($\geq 98\%$) (China), Sulfuric acid H₂SO₄ 98% ($\geq 98\%$) (China),

Natri hydroxide NaOH China. Rơm rạ có nguồn gốc từ các nhà dân xã Phước Hòa, huyện Tuy Phước, tỉnh Bình Định. Bao bì ni - lông đã qua sử dụng được thu gom tại trường Đại học Quy Nhơn.

2.2. Tổng hợp vật liệu

2.2.1. Tổng hợp nano xenlulozo

Rơm rạ được rửa sạch với nước sau đó xay nhuyễn thành dạng bột mịn (sợi macro).

Bột rơm rạ được hòa vào nước cất, đun ở 100 °C trong 2 giờ nhằm loại bỏ các thành phần mùn và một số tạp chất bản khác bám bên ngoài. Hỗn hợp được lọc và sấy ở khoảng 70 °C trong 8 giờ. Bột rơm rạ sau quá trình tiền xử lý được khuấy hoàn lưu trong axit formic 90% (tỉ lệ trấu/acid = 1:10) ở 100 °C trong 2 giờ. Lọc, rửa lại một lần với formic acid tinh khiết, sau đó rửa bằng nước cất đun sôi để loại bỏ acid còn dư và sấy khô. Tiếp tục khuấy hoàn lưu với dung dịch PFA (90% HCOOH, 4% H₂O₂, 6% nước cất) ở 80 °C trong 2 giờ rồi lọc, rửa lại lần lượt với formic acid 80% và nước cất. Sản phẩm sau khi xử lý PFA được tẩy trắng với dung dịch NaOH 1M và H₂O₂, tỉ lệ mẫu/H₂O₂ là 1:1, khuấy hoàn lưu ở 80 °C trong 1 giờ. Lọc và rửa lại nhiều lần với nước cất. Giai đoạn tẩy trắng được thực hiện hai lần.

Sản phẩm thu được tiếp tục khuấy trong dung dịch sulfuric acid 64% ở 45 °C trong 30 phút. Huyền phù sau khi thủy phân được rửa bằng nước cất và ly tâm đến pH = 7. Sản phẩm cuối cùng thu sấy khô ở khoảng 80 °C trong 24 giờ [8].

2.2.2. Tổng hợp màng nhựa poly (ethylene - xenlulozo)

Bì ni - lông được thu được rửa, phơi khô và khử trùng bằng H₂O₂. Tiếp tục cắt thành vụn nhỏ, sau đó nung chảy trong chén sứ ở 340 °C trong vòng 1 giờ bằng tủ nung tạo thành dạng keo polyethylene (PE). PE được khuấy trên máy khuấy từ gia nhiệt ở 150 °C cùng với sự bổ sung một lượng nano xenlulozo. Hỗn hợp này khuấy trong 1 giờ đến khi tạo thành một hỗn hợp đồng nhất. Hỗn hợp sau đó được đem đi cán tạo thành màng poly (ethylene - xenlulozo).

2.3. Đặc trưng vật liệu

Các mẫu vật liệu sau khi tổng hợp được xác định đặc trưng liên kết cấu trúc bằng phổ hồng ngoại (IR – Shimadzu IR Prestige-21) và hiển vi điện tử truyền qua TEM và hiển vi điện tử truyền qua độ phân giải cao HRTEM.

2.4. Khả năng tự phân hủy của nhựa poly (ethylene - xenlulozo)

Về cơ bản, có 2 cách tiếp cận đối với các thí nghiệm phân hủy sinh học. Cách thứ nhất sử dụng môi trường tự nhiên phức tạp, với các nhóm vi khuẩn hỗn hợp được thiết lập từ các chủng vi khuẩn và hoạt tính rộng, có khả năng mô phỏng quá trình phân hủy sinh học thực tế, như đất hoặc bùn hoạt tính. Cách thứ 2 là với các chủng vi khuẩn xác định trong môi trường tổng hợp trong đó thí nghiệm có thể kiểm soát và lặp lại chính xác, có thể so sánh thí nghiệm từ các phòng thí nghiệm khác nhau và suy luận thông tin liên quan đến cơ chế phân hủy sinh học [9].

Tiến hành bố trí thí nghiệm phân hủy nhựa poly (ethylene- xenlulozo) sử dụng môi trường tự nhiên. Thí nghiệm được nghiên cứu trong môi trường hiếu khí và kỵ khí.

Thí nghiệm được thực hiện với các mẫu có kích thước 5cm x 5cm với các điều kiện khác nhau như sau: (i) điều kiện nhiệt độ: nhiệt độ phòng và 60 °C; (ii) điều kiện chiếu sáng: trong buồng tối, nơi có ánh sáng; (iii) điều kiện độ ẩm: nơi khô ráo, nơi ẩm ướt và mô hình thí nghiệm được thiết kế tương tự nghiên cứu [10]. Thí nghiệm đối chứng được tiến hành trong điều kiện hiếu khí với một mẫu nhựa polyethylene thông thường. Các mẫu nhựa được trộn với đất được lấy từ hồ rác ở trường và thời gian phân hủy được nghiên cứu trong 2 tháng.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Thành phần của rơm rạ ban đầu được sử dụng có 37 - 45% xenlulozo; 12-36% hemixenlulozo; 15-18% lignin. Sau quá trình xử lý, thành phần phần trăm theo khối lượng của hemixenlulozo và lignin giảm mạnh, nhưng vẫn không loại bỏ được hoàn toàn.

Trong giai đoạn xử lý acid gia nhiệt 100 °C lignin và hemixenlulozo hòa tan mạnh. Cấu trúc của hemixenlulozo có phân nhánh và vô

định hình nên dễ dàng bị thủy phân trong môi trường acid, lignin cũng bị hòa tan mạnh, các liên kết nội phân tử giữa hemixenlulozo và lignin bị phá vỡ làm tăng độ xốp của vật liệu. Khi xử lý acid thì các chuỗi polymer bị thủy phân và dẫn đến một phần xenlulozo cũng bị hòa tan.

Bảng 1. Khối lượng mẫu thô ban đầu và khối lượng sản phẩm nano xenlulozo

Lần	Khối lượng ban đầu (gam)	Khối lượng sản phẩm (gam)
1	5	2,67
2	5	3,14
3	10	6,68
4	10	6,38
5	15	8,76
6	15	9,14

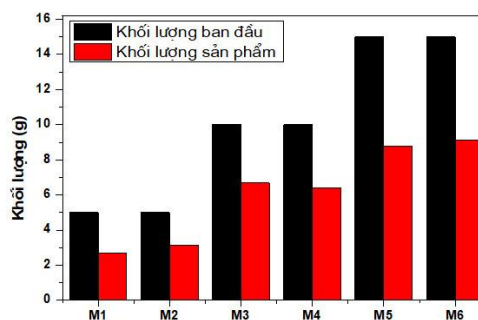
Hiệu suất tổng của toàn quá trình được tính theo công thức:

$$H (\%) = \frac{1 - m_s}{m_t} \times 100\%$$

Trong đó: m_s là khối lượng khô của mẫu sau thủy phân (g).

m_t là khối lượng khô của mẫu rơm rạ ban đầu (g).

Các mẫu ban đầu và mẫu sau thủy phân đã được sấy trong 24 giờ:



Hình 2. Lượng mẫu rơm rạ ban đầu và lượng sản phẩm

Từ kết quả trên Hình 2 cho thấy, khi tăng khối lượng mẫu rơm rạ thô ban đầu, khối lượng sản phẩm thu được sau phản ứng ban đầu tăng nhưng sau đó giảm. Khi khối lượng mẫu thô ban đầu thấp, lượng acid quá dư có thể phản ứng mạnh với các cấu tử có mặt xenlulozo là lignin và có thể cả hemixenlulozo nên khối

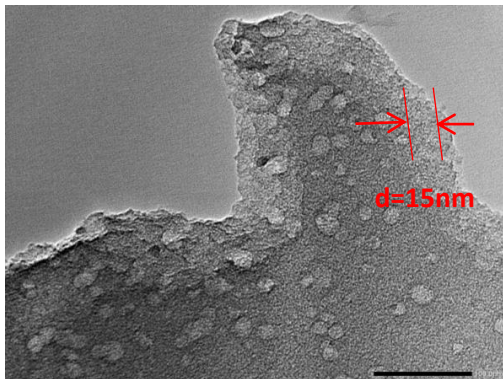
lượng sản phẩm thu được thấp. Khi khối lượng tăng lên 15 gam, sự thiếu hụt acid để tham gia phản ứng có thể là nguyên nhân làm giảm hiệu suất của phản ứng. Vì vậy, 10 gam chất thô ban đầu được lựa chọn cho mỗi lần tổng hợp. Hiệu suất phản ứng đạt 66,8%, cao hơn kết quả công trình nghiên cứu [8] sử dụng acid hiệu suất phân hủy xenlulozo đạt 50%.

Trong giai đoạn tẩy trắng, các mảnh lignin còn lại sau giai đoạn xử lý acid và các nhóm mang màu chưa được tẩy trong xenlulozo được loại bỏ gần như hoàn toàn, màu của vật liệu trắng lên rõ rệt.



Hình 1. Sản phẩm nano xenlulozo

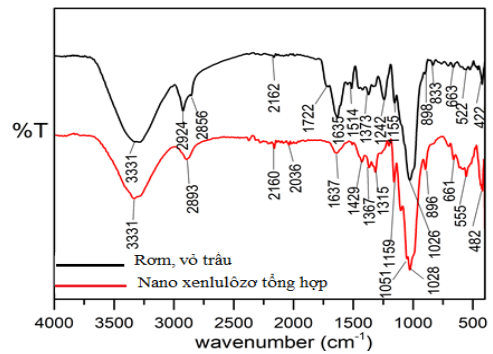
Để xác định kích thước của vật liệu, mẫu nano xenlulozo được chụp ảnh HR-TEM. Kết quả thể hiện ở Hình 3.



Hình 3. Ảnh HR-TEM của vật liệu nano xenlulozo

Từ ảnh HR-TEM đã xác định kích thước nanoxenlulozo khoảng 15 nm.

Sự có mặt của các loại liên kết hóa học có trong rơm rạ và sản phẩm nano xenlulozo tổng hợp được đặc trưng bằng phổ hồng ngoại FT-IR, kết quả được thể hiện trên Hình 4.



Hình 4. Phổ FT-IR của rơm rạ ban đầu và nano xenlulozo tổng hợp

Pic tại 1514 cm^{-1} và 1635 cm^{-1} liên quan đến dao động của liên kết C-C trong khung vòng thơm, pic tại 1242 cm^{-1} đặc trưng dao động hóa trị của C-O trong lignin và pic 1722 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của các nhóm cacbonyl C=O đặc trưng của các este aliphatic trong lignin và hemixenlulozo [11]. Pic tại 833 cm^{-1} và 422 cm^{-1} liên quan đến dao động của lignin và hemixenlulozo [12]. Các đỉnh pic này đều biến mất trong phổ IR của nano xenlulozo. Đồng thời sự gia tăng cường độ của vùng 3331 cm^{-1} và 2893 cm^{-1} tương ứng với dao động hóa trị của nhóm OH và liên kết C-H trong nhóm CH_2 đặc trưng của phân tử xenlulozo. Sự tăng cường độ pic tại 896 cm^{-1} liên quan đến liên kết $\beta(1-4)$ giữa các mono glucozo tương ứng với sự biến dạng của C-H glucozit trong dao động của OH điển hình của xenlulozo [13].

Sự loại bỏ gần như hoàn toàn lignin, thành phần vô định hình ảnh hưởng đến tính chất của nano xenlulozo tổng hợp, đã làm cho vật liệu tinh khiết hơn và làm thay đổi cấu trúc của xenlulozo thể hiện ở sự thay đổi hình dạng pic tại 1028 cm^{-1} (dao động C-O-C trong vòng khung pyranose) [14].

Tỉ lệ phối trộn giữa polyethylene và xenlulozo có ảnh hưởng lớn đến tính chất vật lý cũng như khả năng phân hủy của vật liệu. Những nghiên cứu sớm nhất về nhựa phân hủy sinh học là tổng hợp nhựa trên cơ sở polyethylene và 30% tinh bột cho ra vật liệu đáp ứng được nhu cầu phân hủy. Bên cạnh đó, cũng có những nghiên cứu về màng được tạo thành từ các hạt LDPE (Low Density Polyethylene) với tinh bột khoai

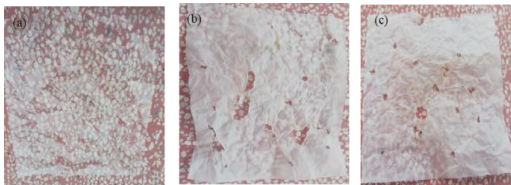
tây với tỷ lệ khác nhau 0; 2.5; 5.0; 7.5; 10.0; 12.5 và 15% trên thiết bị đùn thổi. Kết quả cho thấy trên màng với 15% tinh bột khoai tây có thể sử dụng để đóng gói bao bì [15].

Trên cơ sở đó, thí nghiệm tiến hành tạo ra 3 mẫu vật liệu với tỷ lệ khối lượng polyethylene và xenlulozo lần lượt là 9:1; 3:1; 1:1. Dựa trên nghiên cứu về khả năng chịu lực cũng như khả năng bị phân hủy, tỷ lệ phối trộn 3:1 để tổng hợp sản phẩm poly (ethylene - xenlulozo) có khả năng phân hủy sinh học được lựa chọn. Sản phẩm mẫu được trình bày ở Hình 5.



Hình 5. Sản phẩm nhựa poly (ethylene - xenlulozo)

Sau thời gian thực hiện thí nghiệm nghiên cứu khả năng phân hủy của nhựa poly (ethylene - xenlulozo) kết quả thu được như Hình 6.



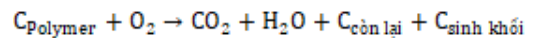
Hình 6. Nhựa polyetilen truyền thống (a); Nhựa poly (ethylene - xenlulozo) phân hủy trong điều kiện hiếu khí (b); Nhựa poly (ethylene - xenlulozo) phân hủy trong điều kiện kỵ khí (c)

Kết quả thực tế chứng minh rằng, nhựa polyethylene truyền thống hầu như không bị phân hủy, mẫu vật liệu poly (ethylene - xenlulozo) tổng hợp được có khả năng phân hủy sinh học vượt trội. Vật liệu sau khi thí nghiệm bị biến tính, trở nên giòn, vỡ bị phân hủy hơn so với mẫu ban đầu. Cơ chế phân hủy polymer nhờ các tác nhân sinh học được các nhà khoa học xây dựng trên 2 giai đoạn [12].

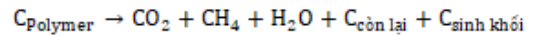
Giai đoạn 1 là giai đoạn giảm cấp phi sinh học, trong giai đoạn này, mạch phân tử polymer bị giảm cấp thành những đoạn phân tử có trọng lượng thấp đồng thời tạo ra những nhóm chức hoạt động trên bề mặt polymer. Quá trình này có thể bị tác động bởi ánh sáng, nhiệt độ hoặc có thể xảy ra theo cơ chế thủy phân hay oxo-biodegradation. Giai đoạn 2 là giai đoạn giảm cấp dưới tác dụng của vi sinh vật, các polymer bị giảm trọng lượng phân tử đến một giới hạn nào đó sẽ bị các vi sinh vật (nấm, vi khuẩn, tảo) tiêu thụ các mảnh cacbon mạch chính đã giảm cấp để tạo thành CO₂, H₂O và sinh khối.

Quá trình phản ứng xảy ra:

Phân hủy sinh học hiếu khí:



Phân hủy sinh học kỵ khí:



4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được nhựa poly (ethylene - xenlulozo) có khả năng phân hủy sinh học từ các nguồn nguyên liệu dư thừa, lãng phí, gây ô nhiễm trong tự nhiên. Kết quả của nghiên cứu có thể dùng để xử lý được các tác nhân gây ô nhiễm môi trường như rom rạ, bao bì ni - lông. Điều này làm thỏa mãn được nhu cầu sử dụng bao bì ni - lông của người dân, đồng thời bảo vệ được môi trường sống cho nhân loại.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Saminathan, P., et al., *Biodegradation of plastics by Pseudomonas putida isolated from garden soil samples*. J Adv Bot Zool, 2014. **1**(3): p. 34-38.
2. Ahmed, T., et al., *Biodegradation of plastics: current scenario and future prospects for environmental safety*. Environmental science and pollution research, 2018. **25**(8): p. 7287-7298.
3. Andrady, A.L., *Plastics and environmental sustainability*. 2015: John Wiley & Sons.
4. Geyer, R., J.R. Jambeck, and K.L. Law, *Production, use, and fate of all plastics*

- ever made. Science advances, 2017. **3**(7): p. e1700782.
5. Hopewell, J., R. Dvorak, and E. Kosior, *Plastics recycling: challenges and opportunities*. Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences, 2009. **364**(1526): p. 2115-2126.
 6. Zhao, S., et al., *Analysis of suspended microplastics in the Changjiang Estuary: Implications for riverine plastic load to the ocean*. Water research, 2019. **161**: p. 560-569.
 7. Linh, P., "*Biến rơm rạ thành tiền*". Báo Dân Tộc và Phát triển. , 2018.
 8. Hung, N.V., "*Nghiên cứu tách lignin và xenulozo từ rơm rạ bằng phương pháp axit và kiểm dưới sự hỗ trợ của sóng siêu âm*". Luận văn thạc sĩ khoa học, Trường Đại học Khoa học Tự Nhiên Hà Nội, 2019.
 9. Trang, P.T., "*Nghiên cứu khả năng phân hủy của polyetylen trong sự có mặt của một số muối stearat kim loại chuyển tiếp (Mn, Fe, Co)*". Luận án Tiến sĩ Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ., 2017.
 10. Trần Thị Mỹ Diệu, H.n.N.c.P.M., Lê Thị Kim Oanh, Nguyễn Trung Việt, Hà Vĩnh Phước, Đặng Huyền Châu, "*Đào tạo thạc sĩ công nghệ môi trường, quá trình xây dựng và phát triển*". Trường Đại học Văn Lang - Nội san Khoa học & Đào tạo, 2012. **9**.
 11. Candido, R. and A. Gonçalves, *Synthesis of cellulose acetate and carboxymethylcellulose from sugarcane straw*. Carbohydrate polymers, 2016. **152**: p. 679-686.
 12. Chen, X., et al., *Study on structure and thermal stability properties of cellulose fibers from rice straw*. Carbohydrate polymers, 2011. **85**(1): p. 245-250.
 13. Fan, G., et al., *Isolation of cellulose from rice straw and its conversion into cellulose acetate catalyzed by phosphotungstic acid*. Carbohydrate polymers, 2013. **94**(1): p. 71-76.
 14. Das, A.M., A.A. Ali, and M.P. Hazarika, *Synthesis and characterization of cellulose acetate from rice husk: Eco-friendly condition*. Carbohydrate polymers, 2014. **112**: p. 342-349.
 15. Vũ Tiến Trung, L.Đ.A., "*Xu hướng sản xuất và ứng dụng bao bì phân hủy sinh học nhằm giảm thiểu ô nhiễm môi trường*". Báo cáo phân tích xu hướng công nghệ, Sở Khoa học và Công nghệ thành phố Hồ Chí Minh, 2015.