

ĐẠI HỌC QUỐC GIA TP. HỒ CHÍ MINH
TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA

NGUYỄN TRẦN XUÂN PHƯƠNG

**TỔNG HỢP VẬT LIỆU CELLULOSE AEROGEL
TỪ XƠ DỪA ĐỂ ỨNG DỤNG XỬ LÝ MỘT SỐ
CHẤT MÀU HỮU CƠ VÀ DẦU BÔI TRƠN**

Ngành: Kỹ thuật Hoá học
Mã số ngành: 9520301

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ

TP. HỒ CHÍ MINH – NĂM 2024

Công trình được hoàn thành tại **Trường Đại học Bách Khoa – ĐHQG-HCM**

Người hướng dẫn: PGS.TS. Trần Tấn Việt

Người hướng dẫn: TS. Đỗ Chiếm Tài

Phản biện độc lập:

Phản biện độc lập:

Phản biện:

Phản biện:

Phản biện:

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án họp tại

.....
.....

vào lúc giờ ngày tháng năm

Có thể tìm hiểu luận án tại thư viện:

- Thư viện Trường Đại học Bách Khoa – ĐHQG-HCM
- Thư viện Đại học Quốc gia Tp.HCM
- Thư viện Khoa học Tổng hợp Tp.HCM

CHƯƠNG 1 TỔNG QUAN

1.1. Đặt vấn đề

Do sự phát triển nhanh chóng các ngành công nghiệp, việc xử lý tình trạng ô nhiễm nguồn nước bởi chất màu hữu cơ và dầu bôi trơn là một trong các mối quan tâm hàng đầu của nhiều quốc gia. Các phương pháp có thể xử lý nước thải bị ô nhiễm chất màu hữu cơ và dầu là hấp phụ, đông tụ hóa học, công nghệ màng, điện phân, quang phân hủy, xử lý sinh học, quá trình oxy hóa,... Trong đó, hấp phụ là một phương pháp thường được lựa chọn để loại bỏ các chất ô nhiễm trong nước vì thiết kế đơn giản, chi phí thấp, vận hành dễ dàng và có thể tái sử dụng [1]. Đối với quá trình hấp phụ, vật liệu hấp phụ đóng vai trò vô cùng quan trọng để nâng cao tính chọn lọc và hiệu quả hấp phụ. Từ kết quả của một số đề tài nghiên cứu cho thấy cellulose aerogel có thể là một vật liệu tiềm năng có khả năng hấp phụ các hợp chất màu hữu cơ và dầu. Tuy nhiên, phương pháp tổng hợp hay bản chất của chất liên kết hình thành trong cellulose aerogel có thể ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ và vấn đề này chưa được làm rõ trong các nghiên cứu trước đây. Do đó, hướng nghiên cứu về việc tổng hợp cellulose aerogel để lựa chọn loại vật liệu phù hợp trong hấp phụ chất màu hữu cơ và dầu bôi trơn rất có ý nghĩa khoa học và thực tiễn.

1.2. Tổng quan

1.2.1. Vật liệu cellulose aerogel

Cellulose được biết đến là một loại polymer tự nhiên phong phú với sản lượng toàn cầu xấp xỉ $1,5 \times 10^{12}$ tấn [2]. Do đó, cellulose aerogel được đánh giá là một vật liệu tiềm năng với nhiều ưu điểm nổi bật như nguồn nguyên liệu rẻ tiền, hiệu quả hấp phụ cao, đa tính năng và có thể tái sử dụng nhiều lần. Cellulose aerogel là một loại vật liệu có đặc tính siêu nhẹ với khối lượng riêng thấp ($3\text{--}500 \text{ mg/cm}^3$), độ xốp cao ($\geq 90\%$), diện tích bề mặt riêng lớn ($10\text{--}500 \text{ m}^2/\text{g}$), độ bền cơ học cao ($5,20 \text{ kPa}\text{--}16,67 \text{ MPa}$), độ dẫn nhiệt thấp ($0,03\text{--}0,04 \text{ W/m.K}$) [3]. Với lợi thế về khả năng ứng dụng hấp phụ nhiều hợp chất khác nhau, giá trị thương mại của cellulose aerogel liên tục tăng cao, đạt 638 triệu USD trong năm 2020 và dự kiến lên tới 1045 triệu USD vào năm 2025 [4].

Cellulose aerogel được tổng hợp theo ba giai đoạn sau:

Giai đoạn 1: Phân tán/hòa tan cellulose

Sinh khối thường được xử lý cơ học, hoá học, hoá lý hay sinh học để thu nhận cellulose. Sau đó, cellulose được tiếp xúc với dung môi rồi phân tán và bắt đầu trương nở và tạo ra hệ huyền phù đồng nhất (thường gọi là sol) [5, 6].

Giai đoạn 2: Gel hoá

Sau khi tạo được hệ sol, quá trình gel hóa xảy ra. Gel hóa là sự hình thành mạng lưới polymer liên kết với nhau hoặc là sự đông đặc của hỗn hợp bằng các lực tương tác phân tử [5, 7].

Giai đoạn 3: Sấy khô

Tiêu chí chính để tổng hợp thành công cellulose aerogel là ngăn cản sự sụp đổ cấu trúc khối 3D do sự thay đổi mật phân cách lỏng–khí bằng cách tạo ra áp suất mao dẫn trong quá trình loại bỏ dung môi. Các phương pháp thường được sử dụng để loại bỏ dung môi là sấy dưới áp suất khí quyển, sấy CO₂ siêu tới hạn và sấy thăng hoa dưới áp suất chân không. Trong đó, sấy thăng hoa thường được ưu tiên lựa chọn trong các nghiên cứu vì giữ được cấu trúc xốp, an toàn và chi phí thấp [7].

1.2.2. Tình hình nghiên cứu

Các nghiên cứu trước đây chỉ ra rằng, các chuỗi cellulose liên kết nhau để tạo nên cấu trúc xốp của aerogel nhờ vào liên kết ngang vật lý hoặc hoá học. Đặc biệt, các chất liên kết này có thể cải thiện hiệu quả hấp phụ chất ô nhiễm.

- Liên kết ngang vật lý bổ sung các polymer có khả năng tạo liên kết hydrogen với các nhóm hydroxyl trong chuỗi cellulose. Năm 2016, Hai D. đã giành được Giải thưởng Sáng tạo Techconnect khi tổng hợp thành công vật liệu cellulose từ giấy thải và poly vinyl alcohol (PVA) [8]. Từ đó, nhiều loại vật liệu aerogel có tiền chất là cellulose từ bã mía, lá dứa, tro trấu,... lần lượt ra đời và ứng dụng trong cách nhiệt, cách âm hay hấp phụ dầu [9, 10]. PVA chứa nhiều nhóm hydroxyl dễ dàng tạo ra mạng lưới liên kết hydrogen ổn định nhưng lại có nhược điểm là tốc độ hoà tan chậm khi bị trương nở. Để

cải thiện các tính năng này, hệ chất kết dính chứa PVA và xanthan gum (XTG) đã được thiết kế để tổng hợp hydrogel và cryogel [11, 12]. Các kết quả trên cho thấy, hệ liên kết ngang vật lý PVA và XTG rất có tiềm năng trong việc tổng hợp vật liệu cellulose aerogel để hấp phụ chất màu hữu cơ và dầu bôi trơn.

- Liên kết ngang hóa học bổ sung monomer/polymer đa chức năng để tạo cầu nối cộng hóa trị giữa các cellulose và hình thành cấu trúc gel ổn định. Ưu điểm của gel hóa học là có thể kiểm soát độ xốp và bề mặt tốt hơn gel vật lý nhưng có chi phí cao hơn và thời gian xử lý lâu hơn [5, 7]. Năm 2020, Mutian M. tổng hợp thành công cellulose aerogel từ cotton và chất tạo liên kết ngang hoá học *N, N'*-methylene bisacrylamide (MBA). Theo phổ FT-IR, dao động $-NH$ và dao động kéo giãn $-C=O$ chỉ ra rằng phản ứng liên kết ngang cộng hoá trị đã xảy ra giữa MBA và cellulose. Vật liệu có khả năng hấp phụ methylen blue (MB) và crystal violet (CV) với dung lượng lần lượt là 123,46 và 76,63 mg/g [13].

Từ các kết quả nghiên cứu trên cho thấy bản chất của liên kết ngang vật lý/hoá học hình thành trong aerogel có thể ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ của vật liệu. Tuy nhiên, vấn đề này chưa được làm rõ trong các nghiên cứu trước đây.

Bên cạnh đó, theo Nga D. và cộng sự, cellulose-oxygen hoá từ lá dứa và chitosan composite aerogel chứa nhiều nhóm hydroxyl và amine tạo tương tác với các nguyên tử oxygen (O), nitrogen (N) và sulfur (S) của chất màu hữu cơ thông qua liên kết hydrogen, tương tác tĩnh điện, Van der Waals và hiệu ứng $\pi-\pi$ giúp vật liệu hấp phụ hiệu quả chất màu hữu cơ [14]. Nhận thấy, sự bổ sung amine trong cấu trúc cellulose aerogel rất có tiềm năng để tạo ra các loại vật liệu hấp phụ chất màu hữu cơ. Năm 2021, Gang Z. đã tổng hợp thành công vật liệu composite aerogel từ silica, cellulose và amine đa bậc tetraethylenepentamine (TEPA) để hấp phụ khí carbonic [15]. Năm 2023, vật liệu cryogel từ cellulose vi tinh thể được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel với NaOH/urea và chất liên kết TEPA,

sau đó sấy thăng hoa. Nghiên cứu này nhấn mạnh sự có mặt của TEPA giúp nâng cao hiệu quả hấp phụ ion Crom (Cr^{3+}) [16]. Cho đến nay, vật liệu aerogel được tổng hợp từ cellulose và TEPA để ứng dụng hấp phụ chất màu hữu cơ vẫn chưa được công bố.

Ngoài ra, cellulose aerogel cũng được sử dụng để làm sạch dầu trong nước. Jingduo F. đã tổng hợp cellulose aerogel từ giấy thải và liên kết ngang vật lý (Kymene 557H), sau đó, vật liệu được biến tính kỵ nước để hấp phụ dầu [17]. Vật liệu aerogel từ cellulose và liên kết ngang vật lý (PVA, tinh bột) và biến tính kỵ nước với MTMS có khả năng hấp phụ gấp 13 lần trọng lượng ban đầu [18]. Nhìn chung, các nghiên cứu chỉ tập trung tổng hợp và đánh giá khả năng hấp phụ của vật liệu, trong khi đó chất liên kết có thể ảnh hưởng đến sự phân bố silic (Si) trong vật liệu chưa được đề cập.

Cellulose dễ dàng được tìm thấy trong xơ dừa, lá dứa, rơm rạ, sợi bông, bã mía, gỗ,... Trong đó, xơ dừa là phụ phẩm nông nghiệp có sản lượng lớn ở Việt Nam. Năm 2020, có khoảng 45.000 tấn xơ dừa và mụn dừa bị thải bỏ. Năm 2021, ở tỉnh Tiền Giang, 141 cơ sở và 3 doanh nghiệp chuyên thu mua, đóng gói và xuất khẩu sản phẩm dạng nước hay com dừa (từ 1,2 đến 4,6 tấn/năm, tổng kim ngạch 2,8 – 10,6 triệu USD/năm [19]. Từ quá trình chế biến trên, xơ dừa và mụn dừa trở thành phụ phẩm với giá trị thấp như phân bón, hàng mỹ nghệ,... Năm 2020, ở tỉnh Bến Tre, sản lượng mụn dừa khoảng 146.979 tấn, xuất khẩu 9.870 tấn [20]. Mỗi ngày, một cơ sở sản xuất được 7 tấn mụn dừa và 2 tấn xơ dừa, góp phần cho thấy tính ổn định và phong phú về sản lượng nguồn nguyên liệu xơ dừa [21]. Bên cạnh đó, thành phần hóa học của xơ dừa gồm cellulose (42,41%), hemicellulose (19,51%), lignin (33,03%) [22]. Với hàm lượng cellulose cao và sản lượng phong phú, xơ dừa là nguồn nguyên liệu tiềm năng để tổng hợp vật liệu cellulose aerogel. Cellulose aerogel từ xơ dừa đã được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel với NaOH:urea để hấp phụ MB và dầu bôi trơn [23, 24]. Tuy nhiên, các nghiên cứu này chưa đi sâu vào giải thích liên kết hình thành hay cơ chế hấp phụ của vật liệu.

Vì các lý do trên, luận án “**Tổng hợp vật liệu cellulose aerogel từ xơ dừa để ứng dụng xử lý một số chất màu hữu cơ và dầu bôi trơn**” được thực hiện nhằm tạo ra loại vật liệu có khả năng hấp phụ các chất gây ô nhiễm môi trường.

1.3. Mục tiêu nghiên cứu

Xây dựng quy trình tổng hợp cellulose aerogel từ xơ dừa, sử dụng chất tạo liên kết ngang vật lý và hoá học nhằm tạo ra vật liệu hấp phụ chất màu hữu cơ và dầu hiệu quả.

1.4. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

Trong luận án này, hai quy trình tổng hợp aerogel từ cellulose xơ dừa và (i) chất tạo liên kết ngang vật lý (PVA và XTG), (ii) chất tạo liên kết ngang hoá học (NaOH:urea kết hợp TEPA) được nghiên cứu. Ảnh hưởng hàm lượng tiền chất đến cấu trúc và hình thái vật liệu được phân tích, so sánh; từ đó giải thích được liên kết hình thành trong vật liệu. Khả năng hấp phụ chất màu hữu cơ MB, CV và MO của các vật liệu trên được đánh giá, so sánh và giải thích cơ chế hấp phụ. Đồng thời, hai loại vật liệu được silane hoá với MTMS và đánh giá khả năng hấp phụ một số dầu bôi trơn (dầu parfin, dầu 5w30 và dầu bơm chân không).

1.5. Nội dung nghiên cứu

Nội dung 1: nghiên cứu về quy trình tổng hợp – khả năng hấp phụ chất màu hữu cơ và dầu của vật liệu cellulose aerogel PXA từ xơ dừa và chất tạo liên kết ngang vật lý (PVA và XTG).

Nội dung 2: nghiên cứu về quy trình tổng hợp – khả năng hấp phụ chất màu hữu cơ và dầu của vật liệu cellulose aerogel NUTA từ xơ dừa và chất tạo liên kết ngang hóa học (NaOH:urea và TEPA).

1.6. Ý nghĩa khoa học của luận án

Quy trình tổng hợp vật liệu cellulose aerogel từ xơ dừa được đề xuất với đầy đủ thông số và có độ tin cậy cao. Lần đầu tiên, vật liệu cellulose aerogel từ xơ dừa Việt Nam được tổng hợp bằng hai chất liên kết có tính chất khác nhau, cụ thể: (i) dùng hệ liên kết ngang vật lý PVA và XTG, (ii) dùng hệ dung môi NaOH:urea hòa tan và tái cấu trúc cellulose, sau đó tạo liên kết cộng hoá trị với TEPA. Các

đặc trưng cơ bản như khối lượng riêng, độ xốp, hình ảnh cấu trúc bề mặt và nhóm chức trong aerogel được trình bày rõ ràng, kết hợp so sánh đối chiếu nhằm làm sáng tỏ sự hình thành liên kết trong vật liệu. Hơn nữa, vật liệu được biến tính tạo thành vật liệu kỵ nước với quy trình đơn giản và tiết kiệm thời gian.

1.7. Những đóng góp mới của luận án

Chất tạo liên kết ngang vật lý PVA và XTG thành hình aerogel có độ xốp cao, sợi cellulose được cố định đồng đều trong khối aerogel và vật liệu có khả năng hấp phụ dầu tốt. Vật liệu cellulose aerogel chứa liên kết ngang hoá học TEPA có chứa nhiều nhóm chức có khả năng tham gia hấp phụ chất màu hữu cơ, cầu nối cộng hoá trị bền vững có vai trò cải thiện độ bền của vật liệu trong dung dịch. Các yếu tố ảnh hưởng như dung lượng, thời gian, nhiệt độ và nồng độ chất màu ban đầu được đánh giá, các mô hình động học và đẳng nhiệt hấp phụ hay thông số nhiệt động lực học được tính toán; cấu trúc và hình thái phân tích bằng nhiều kỹ thuật hiện đại và độ tin cậy cao. Dựa vào các kết quả trên, bản chất và cơ chế hấp phụ được đưa ra và giải thích rõ ràng.

Tóm lại, kết quả nghiên cứu đề xuất quy trình chế tạo vật liệu cellulose aerogel phù hợp trong việc hấp phụ các chất ô nhiễm có tính chất vật lý và hóa học hoàn toàn khác nhau. Kết quả phân tích về ưu – nhược điểm của vật liệu (như quy trình tổng hợp, đặc trưng hoá lý và hiệu quả hấp phụ) cho thấy cellulose aerogel nhận được từ nghiên cứu này có khả năng hấp phụ chất màu hữu cơ và dầu tốt, có tiềm năng ứng dụng vào thực tiễn.

CHƯƠNG 2 THỰC NGHIỆM

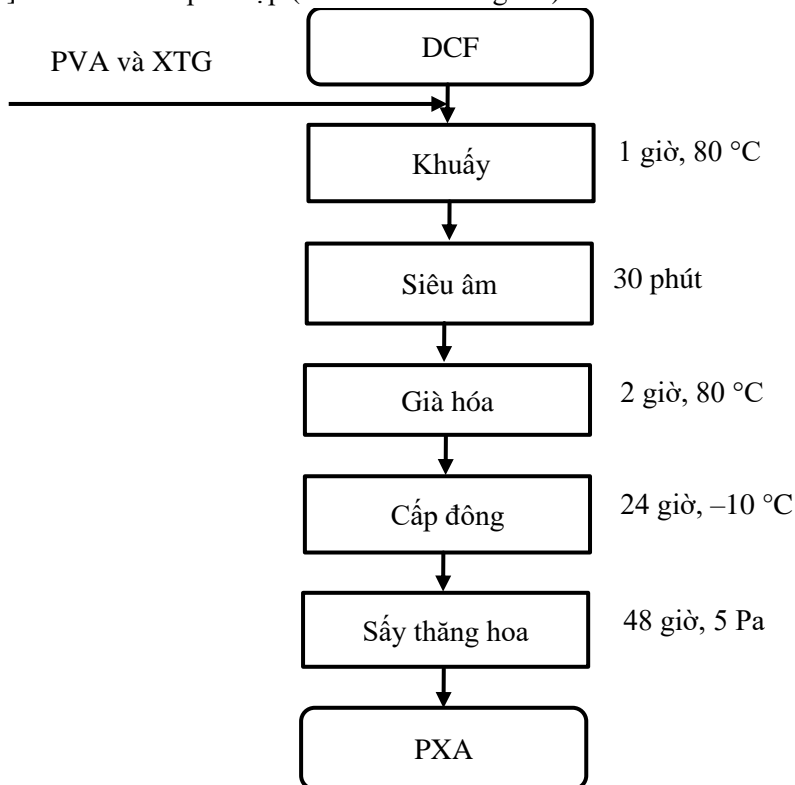
2.1. Tiền xử lý và xác định tính chất đặc trưng của xơ dừa, sợi cellulose

Xơ dừa thô được thu mua tại Công ty TNHH đầu tư kinh doanh chế biến dừa – sản xuất chỉ xơ dừa Tân Thuận Phát Chợ Gạo (tỉnh Tiền Giang) vào tháng 8/2020. Xơ dừa thô (RCF) được kiềm hoá với NaOH 6 wt% (DCF) và tẩy trắng với H₂O₂ 10 wt% (BCF). Các mẫu RCF, DCF và BCF được xác định hình thái bề mặt (SEM), hàm lượng cellulose và độ tinh thể (XRD).

2.2. Quy trình tổng hợp vật liệu cellulose aerogel và biến tính vật liệu bằng MTMS

2.2.1. Sử dụng chất tạo liên kết ngang vật lý

Quy trình và các điều kiện tổng hợp vật liệu PXA được thiết kế dựa theo tài liệu [25] và có cải tiến phù hợp (Hình 2.1 và Bảng 2.1).



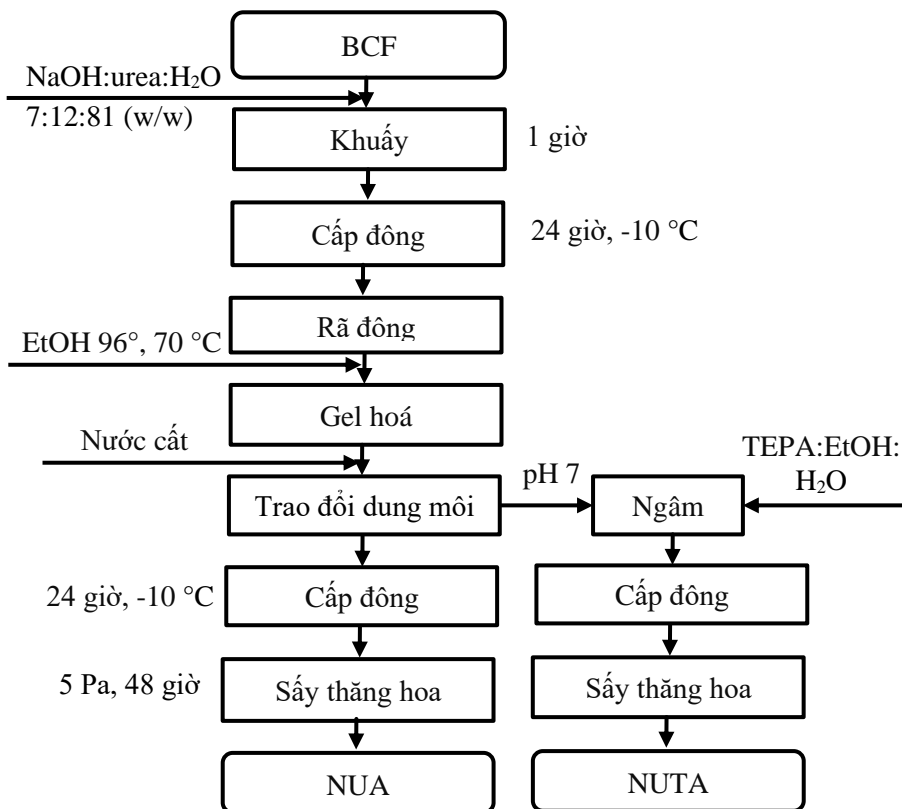
Hình 2.1. Quy trình tổng hợp PXA từ DCF/PVA/XTG

Bảng 2.1. Thành phần tiền chất tổng hợp PXA

Tên mẫu	DCF (wt%)	PVA (wt%)	XTG (wt%)
PXA1	1,0	0,6	0,3
PXA2	2,0	0,6	0,3
PXA3	3,0	0,6	0,3
PXA4	3,0	0,5	0,3
PXA5	3,0	0,7	0,3
PXA6	3,0	0,6	0,2
PXA7	3,0	0,6	0,4

2.2.2. Sử dụng phương pháp sol-gel và liên kết ngang hoá học

Quy trình và các điều kiện tổng hợp vật liệu NUA và NUTA được thiết kế dựa theo tài liệu [13, 15], có cải tiến phù hợp và tóm tắt theo sơ đồ Hình 2.2 và Bảng 2.2.



Hình 2.2. Quy trình tổng hợp NUA và NUTA

Bảng 2.2. Thành phần tiền chất tổng hợp NUA và NUTA

Tên mẫu	BCF (wt%)	Tỉ lệ hệ dung môi (v/v)		
		TEPA	EtOH	H ₂ O
NUA1	1	0	0	0
NUA2	2	0	0	0
NUA3	3	0	0	0
NUTA1	2	1	5	3
NUTA2	2	2	5	3
NUTA3	2	3	5	3

2.2.3. Biến tính PXA và NUA với MTMS

Một hộp nhựa chứa PXA hay NUA và lọ MTMS. Hộp được đậy kín nắp và đặt vào tủ sấy ở 70 °C trong 5 giờ để thúc đẩy phản ứng silane hóa các nhóm hydroxyl, tạo thành vật liệu PXSA hay NUSA [18].

2.3. Phân tích đặc tính, hình thái và cấu trúc vật liệu

Các điều kiện thực hiện phép phân tích đặc tính, cấu trúc và hình thái vật liệu được thể hiện tóm tắt trong Bảng 2.3.

Bảng 2.3. Tóm tắt các phương pháp phân tích được sử dụng trong luận án này

Phép đo	Loại vật liệu được đo	Điều kiện đo
SEM	RCF, DCF, BCF, PXA(1–7), NUA(1–3), NUTA(1–3)	Máy FESEM S–4800 Hitachi (Nhật Bản) Mẫu được phủ một lớp Pt mỏng trước khi chụp
XRD	RCF, DCF, BCF	Máy XRD D8 Advance Bruker (Đức) Góc quét 2 θ từ 5–80°, vận hành ở 40 kV và 40 mA
Khối lượng riêng và ĐX	PXA(1–7), NUA(1–3), NUTA(1–3)	Cân phân tích FPA 214, Nagata (Trung Quốc) Thuốc kẹp điện tử 300 mm, Fervi (Italy)
FT–IR	– RCF, DCF, BCF – PXA3, NUA2, NUTA2 trước và sau hấp phụ CMHC – PXSA1 và NUSA1	Máy FT–IR Tensor 37, Bruker (Đức) Phổ được ghi từ 4000–500 cm ⁻¹
TGA	RCF, DCF, BCF, PXA3, NUA2, NUTA2	Máy TGA/DSC 3+ Mettler Toledo (Thụy Sĩ) Nhiệt độ đo mẫu từ 25 đến 800 °C, tốc độ gia nhiệt 5 °C/phút trong không khí
Độ bền nén	PXA(1–7), NUA(1–3), NUTA(1–3)	Máy UTM JTM – S210 (Hoa Kỳ) Mẫu được nén với lực 500 N và tốc độ 1 mm/phút
EDX	PXA3, NUTA2 trước và sau hấp phụ chất màu PXSA1 và NUSA1	Máy EDX H7593 Horiba (Anh)
pH _{pzc}	PXA3 và NUTA2	Máy pH Mettler Toledo SevenDirect SD20 (Thụy Sĩ)
Góc thấm ướt	PXSA1, NUSA1	Máy ảnh kỹ thuật số

2.4. Khảo sát khả năng hấp phụ chất màu hữu cơ

Quy trình thực hiện: 0,05 g aerogel được tiếp xúc trong 25 mL dung dịch chất màu hữu cơ ở nhiệt độ xác định. Sau các khoảng thời gian, vật liệu được lấy ra khỏi dung dịch và phần lỏng được đo UV-Vis Shimadzu 1800 để xác định nồng độ chất màu còn lại. Bước sóng cài đặt đối với MB, CV, MO lần lượt là 640, 590 và 464 nm. Các thí nghiệm được thực hiện riêng lẻ, lặp lại ba lần và lấy số liệu trung bình.

Đánh giá các yếu tố ảnh hưởng, bao gồm:

Vật liệu PXA

- Dung lượng cực đại (PXA1-3)
- Thời gian tiếp xúc (1-90 phút)
- pH (3, 5, 7, 9, 11)
- Nồng độ ban đầu (12,5; 25; 50; 75 và 100 mg/L)
- Nhiệt độ (30, 40, 50, 60 °C).

Vật liệu NUTA

- Hàm lượng BCF (NUTA1-3)
- Nồng độ TEPA (NUTA1-3)
- Thời gian tiếp xúc (1-300 phút)
- pH (3, 5, 7, 9, 11)
- Nồng độ ban đầu (25; 50; 100; 150 và 200 mg/L)
- Nhiệt độ (30, 40, 50, 60 °C)
- Khả năng tái sử dụng vật liệu.

Dựa trên các kết quả về hiệu quả và dung lượng để đánh giá khả năng hấp phụ của vật liệu nghiên cứu. Thiết lập mô hình động học (biểu kiến bậc một, bậc hai và khuếch tán Weber Morris), đẳng nhiệt (Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson và Temkin), thông số nhiệt động học và sự thay đổi về phổ FT-IR, và EDX để mô tả quá trình hấp phụ chất màu hữu cơ của vật liệu PXA và NUTA.

2.5. Khảo sát khả năng hấp phụ dầu bôi trơn

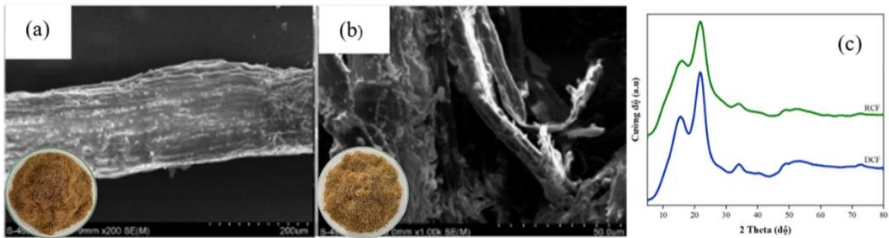
Các mẫu aerogel với khối lượng 0,3 g được ngâm trong dầu parafin (độ nhớt 100 cSt, 40 °C), dầu động cơ 5w30 (độ nhớt 63,2 cSt, 40 °C) hoặc dầu bơm chân không (độ nhớt 53 cSt, 40 °C). Sau những khoảng thời gian, các mẫu được nhắc

lên, làm ráo để loại bỏ dầu thừa trong 30 giây và xác định khối lượng bằng cân phân tích. Sau đó, dầu được ép ra khỏi mẫu aerogel, rửa nhẹ với EtOH, sấy khô và ngâm trở lại vào dầu để nghiên cứu quá trình tái hấp phụ (đánh giá này được thực hiện đối với dầu 5w30) [26].

CHƯƠNG 3 VẬT LIỆU CELLULOSE AEROGEL SỬ DỤNG CHẤT TẠO LIÊN KẾT NGANG VẬT LÝ VÀ ỨNG DỤNG HẤP PHỤ

3.1. Hiệu quả của quá trình kiềm hóa RCF thu nhận DCF

Hình 3.1 cho thấy quá trình tiền xử lý thu hồi cellulose từ xơ dừa diễn ra thành công bằng NaOH 6 wt%. Vì các hợp chất lignin, sáp chứa nhiều trong RCF nên sợi có màu nâu sẫm, bề mặt nhẵn với đường kính sợi khoảng 80–100 μm , hàm lượng cellulose khoảng 41,29 wt% và chỉ số kết tinh 46,97%. Sau khi xử lý bằng dung dịch NaOH 6 wt% ở 90 $^{\circ}\text{C}$, sợi xơ DCF sáng màu hơn RCF với kích thước giảm đáng kể còn 20–50 μm , hàm lượng cellulose tăng lên 69,87 wt%, các đỉnh ở 16,4; 21,9 và 34,0 $^{\circ}$ của DCF có cường độ cao, sắc nét và rõ ràng hơn so với RCF và chỉ số kết tinh 55,23%.



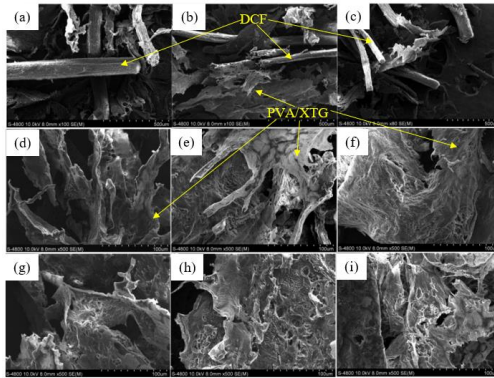
Hình 3.1. Ảnh SEM của (a) RCF và (b) DCF, (c) giản đồ XRD của RCF và BCF

3.2. Tổng hợp vật liệu

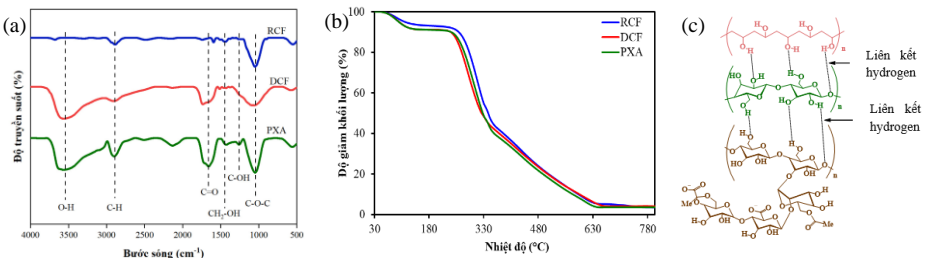
Bảng 3.1 cho thấy, khi hàm lượng DCF tăng dần thì khối lượng riêng của PXA tăng và modul Young giảm, trong khi đó PVA và XTG ảnh hưởng không đáng kể đến khối lượng riêng của vật liệu. Độ xốp của vật liệu đạt 96,77 – 98,03%. Các sợi DCF nằm xen kẽ, xếp chồng chéo ngẫu nhiên và kết dính nhau bởi các màng polymer PVA/XTG như Hình 3.2. DCF cứng và không đàn hồi, PVA đóng vai trò là chất kết dính chính và tạo khung sườn chắc chắn, XTG hoạt động như một chất làm đặc, làm tăng độ nhớt của hệ gel và ngăn ngừa sự lắng đọng của DCF trong quá trình già hóa [12].

Bảng 3.1. Tính chất vật lý của vật liệu PXA

Tên mẫu	DCF (wt%)	PVA (wt%)	XTG (wt%)	Khối lượng riêng (mg/cm ³)	Độ xốp (%)	Modul Young (kPa)
PXA1	1,0	0,6	0,3	27,59±0,96	98,03±0,08	12,66
PXA2	2,0	0,6	0,3	36,64±1,34	97,46±0,11	7,79
PXA3	3,0	0,6	0,3	44,97±2,22	96,92±1,18	6,43
PXA4	3,0	0,5	0,3	47,12±0,42	96,77±0,12	3,82
PXA5	3,0	0,7	0,3	47,76±1,05	96,74±0,06	12,02
PXA6	3,0	0,6	0,2	45,79±2,14	96,89±1,16	9,44
PXA7	3,0	0,6	0,4	46,33±1,63	96,81±0,89	3,26

**Hình 3.2.** Ảnh SEM của vật liệu PXA khi thay đổi hàm lượng (a–c) DCF 1–3 wt%, (d–f) PVA 0,5–0,7 wt%, (g–i) XTG 0,2–0,4 wt%

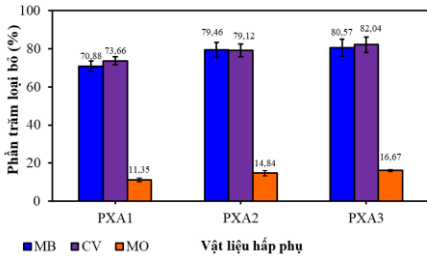
Sự tương đồng trong phổ FT-IR và TGA của DCF và PXA cho thấy không có bất kỳ phản ứng hóa học nào xảy ra trong phương pháp tổng hợp cellulose aerogel PXA bằng chất tạo liên kết ngang vật lý PVA/XTG. Khi đó, DCF liên kết chéo với PVA/XTG bằng các liên kết hydrogen linh động giữa một số nhóm hydroxyl trên mạch cellulose với chuỗi PVA và XTG.

**Hình 3.3.** (a) Phổ FT-IR, (b) giản đồ TGA của RCF, DCF và PXA, (c) liên kết hình thành trong PXA

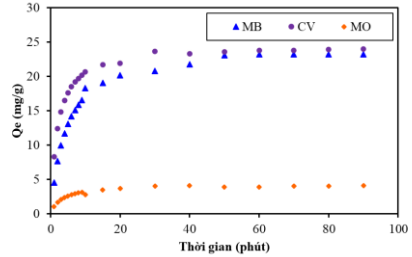
3.3. Khả năng hấp phụ chất màu hữu cơ

3.3.1. Các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả hấp phụ

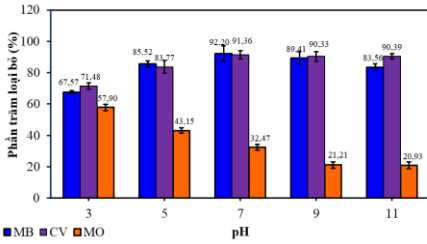
Hiệu quả hấp phụ dao động đối với MB, CV và MO lần lượt là 70,88–80,57%; 73,66–82,04% và 11,35–16,67% và cân bằng trong 30-50 phút (Hình 3.4). PXA3 có chứa lượng DCF cao nhất, làm tăng cường số lượng tâm hấp phụ có khả năng liên kết với các phân tử chất màu hữu cơ. Đối với hai chất màu cation MB và CV, khả năng hấp phụ tăng đáng kể khi giá trị pH tăng từ 3 đến 7 và giảm nhẹ không đáng kể từ pH 9 đến 11. Trong khi đó, hiệu quả PXA3 hấp phụ MO giảm dần khi pH tăng dần. Sự khác nhau này là do ảnh hưởng của điện tích trên bề mặt vật liệu (pH_{pzc} 6,8). Ngoài ra, khi tăng nồng độ ban đầu của dung dịch chất màu, dung lượng hấp phụ của vật liệu tăng dần.



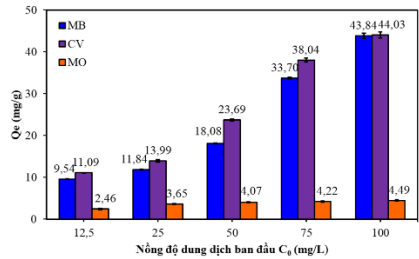
(a)



(b)



(c)



(d)

Hình 3.4. (a) Hiệu quả hấp phụ, (b) Thời gian cân bằng, ảnh hưởng (c) pH và (d) nồng độ ban đầu của quá trình hấp phụ MB, CV và MO bằng PXA

3.3.2. Các mô hình động học, biểu kiến và thông số nhiệt động lực học

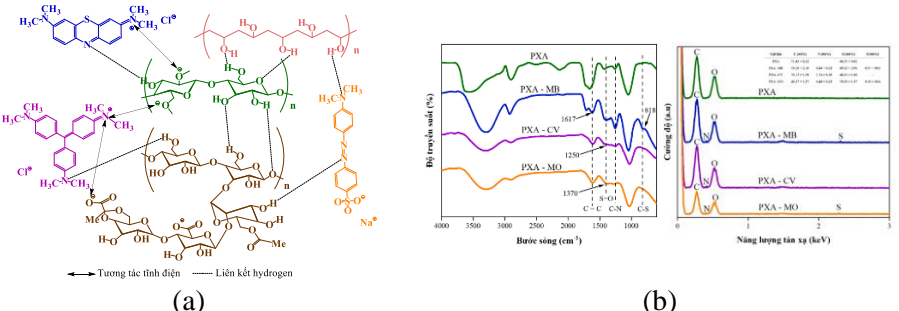
Việc hấp phụ các chất màu hữu cơ bằng PXA3 được kiểm soát bởi quá trình hoá học là chủ yếu, gồm ba giai đoạn: (i) quá trình khuếch tán biên; (ii) khuếch tán nội hạt và (iii) thiết lập trạng thái cân bằng. Quá trình này tuân theo mô hình Redlich – Peterson, đó là sự kết hợp các yếu tố từ cả hai phương trình Langmuir và Freundlich. Mô hình này thể hiện tính chất hấp phụ các chất màu hữu cơ trên PXA3

là hỗn hợp và không tuân theo cơ chế hấp phụ đơn lớp lý tưởng. Giá trị ΔG , ΔS và $\Delta H < 0$ chỉ ra quá trình hấp phụ là tự xảy ra, tỏa nhiệt, có sự giảm tính ngẫu nhiên giữa bề mặt chất hấp phụ và dung dịch chất màu.

3.3.3. Cơ chế và đặc trưng của vật liệu trước – sau khi hấp phụ

Sự hấp phụ chất màu hữu cơ của vật liệu PXA có thể diễn ra thông qua các cơ chế khác nhau như thể hiện ở Hình 3.5. Chất hấp phụ có chứa một số lượng lớn các nhóm hydroxyl có thể tương tác hiệu quả với phân tử chất màu thông qua các liên kết hydrogen, tương tác mạnh giữa aerogel tích điện âm và chất màu tích điện dương [27]. Vòng thơm trong MB, CV hay MO tương tác với nhau thông qua lực Van der Waals là các yếu tố góp phần tạo nên cơ chế hấp phụ của vật liệu [14, 28].

Sự xuất hiện của các nhóm chức đặc trưng trong MB, CV hay MO (C=C, C-N, C-S hay S=O/SO₃²⁻) và sự thay đổi về thành phần nguyên tố trong vật liệu PXA sau khi hấp phụ chứng tỏ PXA có tiềm năng hấp phụ các chất màu hữu cơ.

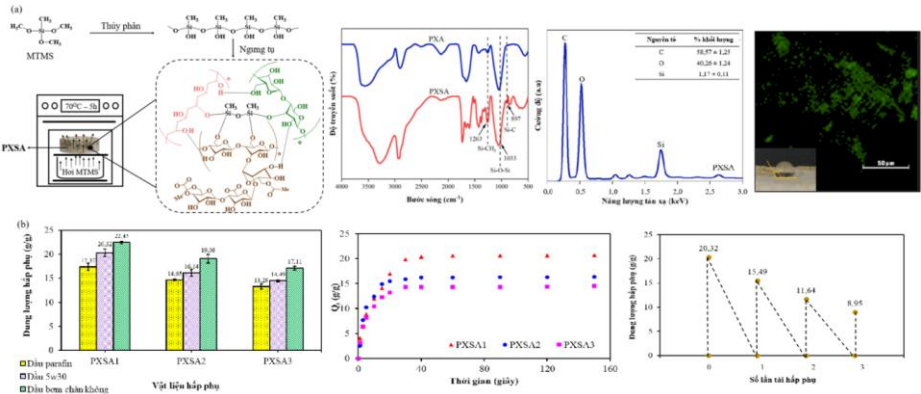


Hình 3.5. (a) Cơ chế hấp phụ chất màu hữu cơ của PXA, (b) sự thay đổi về phổ FT-IR và EDX của vật liệu trước – sau khi hấp phụ

3.3. Khả năng hấp phụ dầu bôi trơn

PXA được biến tính bằng MTMS tạo thành PXSA với góc thấm ướt 125°. Khi đó, các nguyên tử H bị thay thế bởi nhóm alkoxy, làm xuất hiện các liên kết đặc trưng Si-O-Si, Si-CH₃, Si-O-C trong cấu trúc PXSA (Hình 3.6). Trên phổ EDX, Si xuất hiện ở mức năng lượng 1,75 keV, chiếm 1,77 ± 0,11 wt% và phân bố không đồng đều trên bề mặt vật liệu là do ảnh hưởng bởi hiệu ứng không gian trong việc kết hợp giữa nhiều loại polymer với nhau. Tóm lại, các kết quả trên cho thấy vai trò của nhóm silane trong hấp phụ dầu bôi trơn và phương pháp lắng đọng hơi hoá học phù hợp để biến tính vật liệu.

Dung lượng hấp phụ của cả ba loại vật liệu PXSA(1–3) tăng dần theo thứ tự dầu parafin, dầu 5w30 và dầu bom chân không. Xu hướng này có liên quan đến độ nhớt của các loại dầu. Dầu có độ nhớt thấp hơn mất ít thời gian hơn để đi vào bên trong vật liệu [140]. Từ đường cong động học hấp phụ, các PXSA đều có khả năng hấp phụ dầu 5w30 rất nhanh và đạt cân bằng trong khoảng 30 s đầu tiên, dung lượng hấp phụ giảm dần (từ 20,32 xuống 14,49 g/g) khi độ xốp của vật liệu giảm dần. Phân tử dầu được giữ lại trong các lỗ xốp nên độ xốp càng cao thì hiệu quả hấp phụ dầu càng tốt [29, 30]. Khả năng hấp phụ của PXSA1 giảm 23,77% sau một chu kỳ tái hấp phụ. Tuy nhiên, đến chu kỳ thứ ba, hiệu quả hấp phụ chỉ đạt 8,95 g/g, giảm 55,90% so với vật liệu ban đầu. Quá trình hấp phụ dầu của NUSA tuân theo mô hình động học bậc hai và trải qua hai giai đoạn (i) khuếch tán biên và (ii) khuếch tán mao quản.



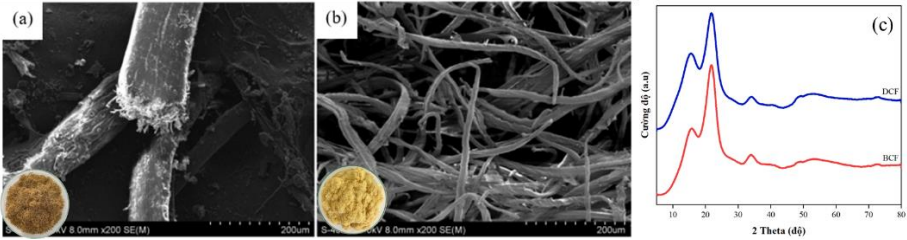
Hình 3.6. (a) Tính chất hoá – lý và (b) khả năng hấp phụ dầu bôi trơn của vật liệu PXSA

Tuy nhiên, PXA còn chứa nhiều nhóm –OH có khả năng tương tác với nước nên vật liệu dễ bị phá hủy cấu trúc khối trong quá trình hấp phụ. Các nghiên cứu trước đây cho thấy, hệ dung môi NaOH:urea có khả năng sắp xếp lại vùng ưa nước – kỵ nước và tái cấu trúc cellulose, các nhóm hydroxyl linh động bị thay thế bằng các nhóm chức amine trong TEPA nên cải thiện được độ bền của vật liệu aerogel trong dung dịch. Chương 4 của luận án đề cập cụ thể hơn quá trình tổng hợp cellulose aerogel từ xơ dừa với chất tạo liên kết ngang hoá học TEPA và ứng dụng hấp phụ.

CHƯƠNG 4 VẬT LIỆU CELLULOSE AEROGEL SỬ DỤNG CHẤT TẠO LIÊN KẾT NGANG HOÁ HỌC VÀ ỨNG DỤNG HẤP PHỤ

4.1. Hiệu quả quá trình tẩy trắng DCF thu nhận BCF

DCF tiếp tục được tẩy trắng bằng NaOH/H₂O₂ 10 wt% thu được BCF có màu vàng sáng, mặt ngoài sần sùi, kích thước 10–20 μm, hàm lượng cellulose đạt 92,37%, chỉ số kết tinh 57,15% (Hình 4.1).



Hình 4.1. Ảnh SEM của (a) DCF và (b) BCF, (c) giản đồ XRD của DCF và BCF

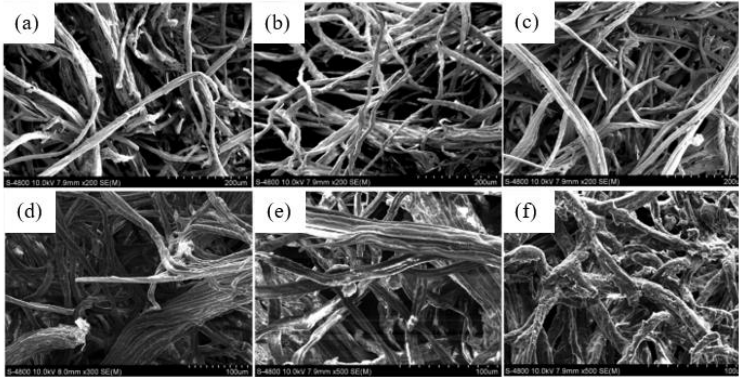
4.2. Tổng hợp vật liệu

Bảng 4.1 cho thấy các NUA có khối lượng riêng thấp (39,68–63,30 mg/cm³), độ xốp cao (>95,50%), giá trị modul Young tăng (22,49–36,00 kPa). Khi bổ sung TEPA vào NUA thì tính chất vật lý của vật liệu thay đổi đáng kể. Ở cùng hàm lượng BCF 2,0 wt%, khi tăng thể tích TEPA trong hỗn hợp TEPA:EtOH:H₂O (1–3:5:3 v/v), khối lượng riêng của vật liệu tăng gấp 1,73–2,17 lần, độ bền nén tăng gấp 5 lần (138,58–197,99 kPa). Mặt khác, độ xốp của vật liệu giảm 3,81–6,44% so với trước khi biến tính; điều này được cho là do sự co rút của các lỗ xốp và sự giảm nhẹ thể tích khi thực hiện phản ứng liên kết ngang hóa học.

Bảng 4.1. Tính chất vật lý của vật liệu NUA và NUTA

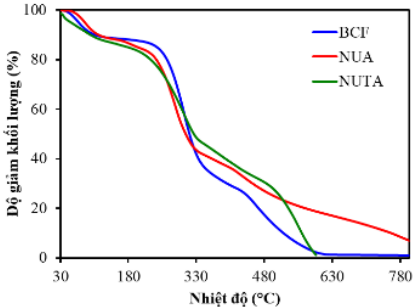
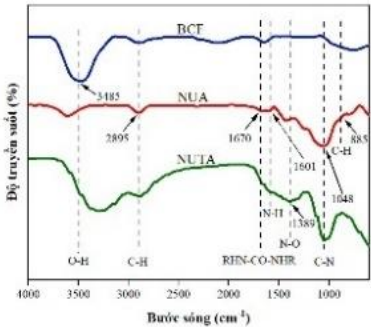
Vật liệu	BCF (wt%)	TEPA (v/v)	Khối lượng riêng (mg/cm ³)	Độ xốp (%)	Modul Young (kPa)
NUA1	1,0	–	39,68 ± 1,33	97,40 ± 0,09	22,49
NUA2	2,0	–	53,03 ± 0,88	96,53 ± 0,06	27,59
NUA3	3,0	–	63,30 ± 0,35	95,86 ± 0,02	36,00
NUTA1	2,0	1,0	91,89 ± 1,95	92,72 ± 1,76	138,59
NUTA2	2,0	2,0	111,68 ± 0,60	90,75 ± 0,60	164,76
NUTA3	2,0	3,0	114,87 ± 1,85	90,09 ± 1,59	197,99

Theo ảnh SEM Hình 4.2, BCF chủ yếu được tái cấu trúc lại nhờ vào NaOH/urea nên vật liệu chỉ là những sợi BCF đan xen nhau, không có sự xuất hiện của màng polymer như PXA. Khi hàm lượng BCF tăng lên (từ 1–3 wt%), các sợi chiếm nhiều không gian và xếp gần nhau hơn trong một thể tích aerogel nhất định, dẫn đến cấu trúc chặt chẽ hơn. Khi bổ sung TEPA vào aerogel thì TEPA bám trên bề mặt sợi BCF và tạo liên kết giữa các sợi BCF làm xuất hiện các đuôi gai và tăng cường số lượng tâm hấp phụ của vật liệu thu được.



Hình 4.2. Ảnh SEM của các mẫu (a–c) NUA(1–3) và (d–f) NUTA(1–3)

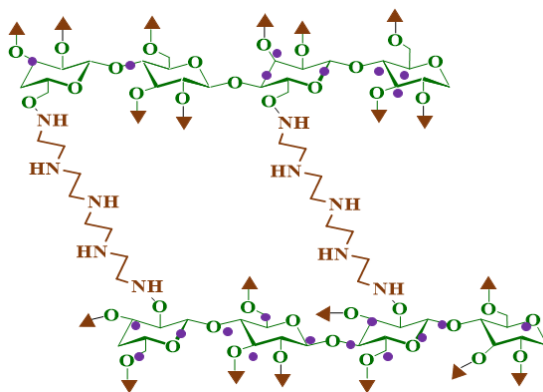
Hình 4.3. cho thấy sự tăng cường độ hấp thụ của nhóm N–H ở đỉnh 1601 cm^{-1} , dải rung kéo dài $\text{CH}_2\text{--OH}$ của cellulose ở bước sóng 1431 cm^{-1} đã biến mất, đỉnh ở bước sóng 1048 cm^{-1} do sự kéo dài C–N và sự xuất hiện liên kết N–O ở 1389 cm^{-1} và xu hướng phân hủy nhiệt khác nhau của NUA và NUTA thể hiện sự hình thành liên kết cộng hóa trị giữa O/BCF và –NH/TEPA trong vật liệu NUTA (Hình 4.4) [13, 31].



(a)

(b)

Hình 4.3. (a) Phổ FT-IR, (b) giản đồ TGA của BCF, NUA và NUTA

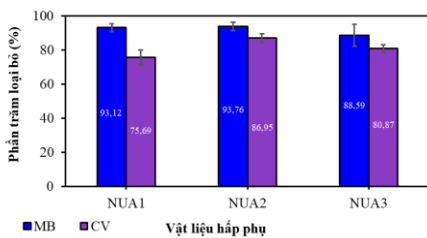


Hình 4.4. Liên kết hình thành trong NUTA

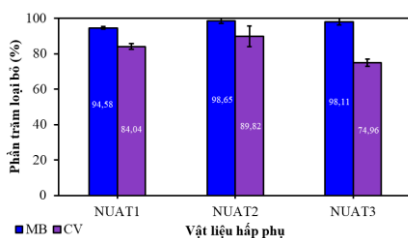
4.3. Khả năng hấp phụ chất màu hữu cơ

4.3.1. Các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả hấp phụ

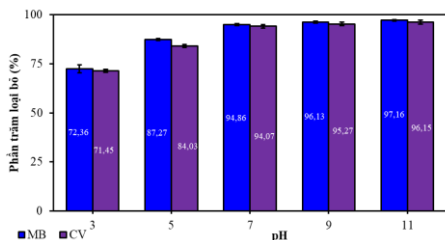
Theo Hình 4.5, NUTA2 (2 wt% BCF, ngâm hydrogel trong hệ TEPA:EtOH:H₂O với tỉ lệ 2:5:3 (v/v)) thể hiện sự đồng đều về phân bố và kích thước lỗ xốp, cũng như có sự chắc chắn của khối aerogel nên khả năng hấp phụ của vật liệu cũng tốt nhất (loại bỏ đến 98,65% MB và 89,82% CV khi thực hiện hấp phụ chất màu có nồng độ 50 mg/L). Kết quả ảnh hưởng của pH chỉ ra rằng khoảng môi trường trung tính đến base (pH 7–11) là điều kiện thích hợp cho quá trình hấp phụ cả MB và CV của vật liệu NUTA2, điều này có ý nghĩa thực tiễn hơn cho sự phát triển vật liệu này. Ảnh hưởng nồng độ dung dịch MB hoặc CV đến khả năng hấp phụ của NUTA2 được nghiên cứu từ 25 đến 200 mg/L sau 120 phút. Sự tăng khả năng hấp phụ khi tăng nồng độ dung dịch ban đầu có thể được giải thích bằng sự truyền khối giữa pha lỏng (chất bị hấp phụ) và pha rắn (chất hấp phụ). Khi vật liệu NUTA2 được giải hấp phụ và tái sử dụng, khả năng hấp phụ thay đổi không đáng kể sau ba chu kỳ đầu tiên và giảm dần từ chu kỳ thứ tư. Do đó, sau khoảng bốn chu kỳ hấp phụ – giải hấp phụ, một mẫu vật liệu khác cần được thay đổi để đạt hiệu suất cao như trong chu kỳ đầu tiên



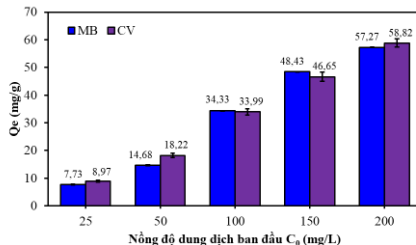
(a)



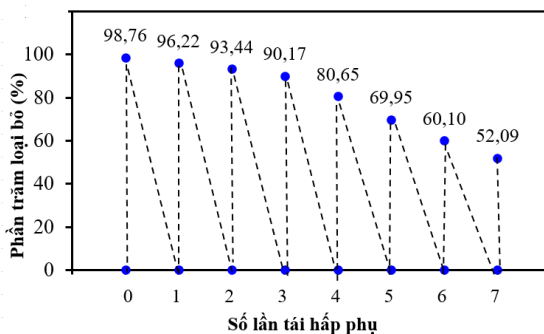
(b)



(c)



(d)



(e)

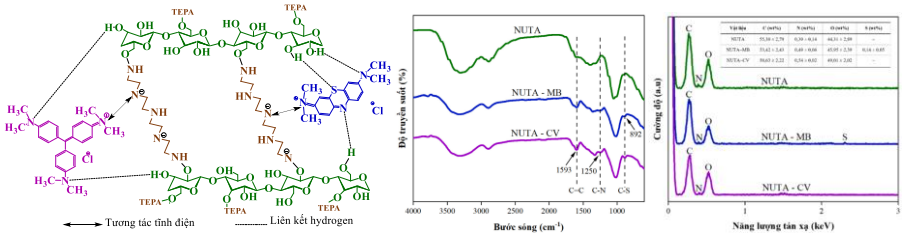
Hình 4.5. Ảnh hưởng của (a) hàm lượng BCF, (b) TEPA (c) pH, (d) nồng độ ban đầu đến hiệu quả hấp phụ chất màu hữu cơ MB và CV của NUA/NUTA và (e) khả năng tái hấp phụ của vật liệu NUTA2

4.3.2. Các mô hình động học, biểu kiến và thông số nhiệt động lực học

Hấp phụ MB và CV NUTA2 đều được kiểm soát bởi quá trình hoá học, trải qua ba giai đoạn tương tự PXA3. Đây là hấp phụ đa lớp trên bề mặt đồng nhất, tuân theo mô hình Freundlich với hệ số tương quan cao (R^2 đạt 0,996–0,999). Giá trị $\Delta G < 0$ và giảm dần khi nhiệt độ tăng dần, đồng thời, giá trị $\Delta H > 0$ thể hiện sự hấp phụ hai chất màu hữu cơ của NUTA2 thuận lợi hơn ở nhiệt độ cao hơn.

4.3.3. Cơ chế và đặc trưng của vật liệu trước – sau khi hấp phụ

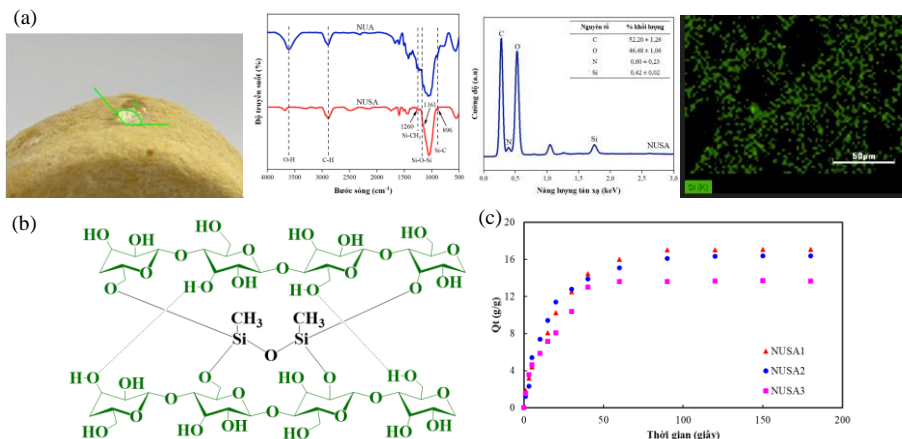
Hình 4.6 cho thấy quá trình hấp phụ MB và CV trên vật liệu NUTA dựa trên các cơ chế chính tương tự PXA. Đặc biệt, ái lực của N và O trong NUTA lôi kéo cation MB và CV bằng lực hút tĩnh điện [32]. Sự xuất hiện của các nhóm chức đặc trưng trong MB và CV (C=C, C–N hay C–S) và sự thay đổi về thành phần nguyên tố trong vật liệu NUTA sau khi hấp phụ chứng tỏ NUTA có tiềm năng hấp phụ các chất màu hữu cơ.



Hình 4.6. (a) Cơ chế hấp phụ chất màu hữu cơ của NUTA, sự thay đổi về (b) phổ FT-IR, (c) EDX của vật liệu trước – sau khi hấp phụ

4.4. Khả năng hấp phụ dầu 5w30

Vật liệu NUA được biến tính bằng MTMS tạo thành NUSA (Hình 4.7) với góc thấm ướt 140°. Phổ FT-IR và EDX cho thấy, sự xuất hiện của đỉnh đại diện cho liên kết Si–O–Si, Si–CH₃ hay Si–C, Si chiếm 0,42 ± 0,02 wt% và phân bố đồng đều trong NUSA hơn so với PXSA. Điều này có thể được giải thích là do ảnh hưởng của phương pháp tổng hợp. Trong khi PXSA tạo thành là do sự liên kết của các chuỗi polymer bao gồm cellulose, PVA, XTG và MTMS với cấu trúc không gian công kênh nên bị cản trở bởi hiệu ứng không gian; NUSA chỉ là sự tái cấu trúc của cellulose trong NaOH/urea và liên kết với MTMS. Sau khi biến tính kỵ nước, hiệu quả làm sạch dầu của NUSA1 cao nhất và đạt khoảng 17,10 g/g sau 60 giây tiếp xúc. Quá trình hấp phụ dầu của NUSA tuân theo mô hình động học bậc hai và trải qua hai giai đoạn tương tự PXSA.



Hình 4.7. (a) Tính chất hoá – lý, (b) liên kết hình thành và (c) thời gian hấp phụ dầu 5w30 của NUSA

4.5. So sánh ưu – nhược điểm của hai loại vật liệu tổng hợp PXA và NUTA

Trong luận án này, hai phương pháp khác nhau được sử dụng để tổng hợp aerogel ứng dụng hấp phụ chất màu hữu cơ và dầu. Mỗi quy trình đều có những ưu điểm và nhược điểm như được liệt kê trong Bảng 4.2.

Bảng 4.2. So sánh ưu – nhược điểm của các phương pháp tổng hợp vật liệu

Phương pháp tổng hợp	Ưu điểm	Nhược điểm
Sử dụng chất tạo liên kết vật lý PVA và XTG	<ul style="list-style-type: none"> - Quy trình đơn giản, thời gian chế tạo vật liệu ngắn. - Độ xốp cao hơn nên hấp phụ dầu tốt hơn. - Chất liên kết xanh, thân thiện môi trường. - Sử dụng dung môi nước, không có chất hữu cơ độc hại. 	<ul style="list-style-type: none"> - Độ bền của vật liệu kém khi tiếp xúc với dung dịch chất màu hữu cơ.
Sử dụng phương pháp sol-gel kết	<ul style="list-style-type: none"> - Độ bền cao khi tiếp xúc với dung dịch. 	<ul style="list-style-type: none"> - Quy trình tổng hợp vật liệu kéo dài hơn so

Phương pháp tổng hợp	Ưu điểm	Nhược điểm
hợp chất tạo liên kết hóa học	- Hiệu quả hấp phụ chất màu hữu cơ tốt.	với dùng PVA/XTG. - Có sử dụng dung môi hữu cơ (ethanol).
NaOH:urea:TEPA	- Dễ dàng thu hồi sau khi hấp phụ chất màu hữu cơ.	- Hấp phụ dầu kém.

CHƯƠNG 5 KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

Trong luận án này, hai loại vật liệu cellulose aerogel từ xơ dừa với hai chất tạo liên kết ngang vật lý và hoá học đã được tổng hợp, phân tích đặc trưng lý – hoá và đánh giá khả năng hấp phụ chất màu hữu cơ và dầu bôi trơn.

Vật liệu cellulose aerogel từ xơ dừa sử dụng chất tạo liên kết ngang vật lý và ứng dụng hấp phụ

- (i) Khảo sát điều kiện tổng hợp vật liệu aerogel từ (1,0–3,0 wt%) cellulose xơ dừa kiềm hoá DCF (kích thước 20–50 μm , hàm lượng cellulose 69,87 wt%, độ tinh thể 55,23%), (0,5–0,7 wt%) PVA và (0,2–0,4 wt%) XTG. Trong đó, vật liệu PXA3 với 3,0 wt% cellulose, 0,6 wt% PVA và 0,3 wt% XTG có khối lượng riêng $44,97 \pm 2,22 \text{ mg/cm}^3$, độ xốp $96,92 \pm 1,18 \%$, chứa các nhóm chức đặc trưng của cellulose I và hai chất kết dính, phân huỷ nhiệt qua hai giai đoạn và độ đàn hồi đạt 6,43 kPa. Cấu trúc 3D xốp của PXA hình thành giữa sợi cellulose và chất tạo liên kết ngang vật lý thông qua các tương tác hydrogen.
- (ii) Các thí nghiệm khảo sát khả năng hấp phụ chất màu hữu cơ MB, CV và MO 50 mg/L cho thấy PXA3 hấp phụ tốt nhất ($H_{\text{MB}} = 80,57\%$, $H_{\text{CV}} = 82,04\%$, $H_{\text{MO}} = 16,67\%$), thời gian đạt cân bằng hấp phụ nhanh (30–50 phút). Động học quá trình hấp phụ tuân theo mô hình biểu kiến bậc hai, có ba giai đoạn hấp phụ gồm khuếch tán biên, khuếch tán mao quản và tiếp xúc tâm hấp phụ. PXA3 hấp phụ chất màu tuân theo mô hình Redlich–Peterson, thể hiện việc hấp phụ không tuân theo cơ chế đơn lớp lý tưởng. Việc khảo sát nhiệt

động lực học cho thấy đây là quá trình hấp phụ tự diễn biến và tỏa nhiệt; độ lớn của ΔH cho thấy các tương tác vật lý như lực liên kết hydrogen, lực hút tĩnh điện và Van der Waals có thể góp phần vào quá trình hấp phụ chất màu trên PXA3.

- (iii) Để tăng cường hiệu quả hấp phụ dầu bôi trơn, vật liệu PXA được biến tính bằng MTMS. Sự xuất hiện của các đỉnh chứa Si như Si–O–Si, Si–CH₃ và Si–O–C và phân bố không đồng đều trong vật liệu cho thấy phương pháp lắng đọng hơi hóa học phù hợp để tạo ra vật liệu hấp phụ dầu PXSA với góc thấm ướt 125°. PXSA1 có độ xốp cao nhất nên hấp phụ dầu 5w30 gấp 20,32 lần trọng lượng ban đầu trong 30 giây tiếp xúc đầu tiên. Vật liệu có khả năng tái sử dụng đến chu kỳ thứ ba.

Vật liệu cellulose aerogel từ xơ dừa sử dụng chất tạo liên kết ngang hoá học và ứng dụng hấp phụ

- (i) Điều kiện tổng hợp vật liệu aerogel như (1,0–3,0 wt%) cellulose xơ dừa kiềm hoá/tẩy trắng BCF (kích thước 10–20 μm , hàm lượng cellulose 92,37 wt%, độ tinh thể 57,15%), NaOH:urea:H₂O (7:12:81 w/w) và TEPA:EtOH:H₂O (1–3:5:3 v/v) được thực hiện. Vật liệu NUTA được tạo ra với khối lượng riêng 91,89–114,87 mg/cm^3 , độ xốp 90%, chứa các nhóm chức đặc trưng của cellulose II và amine (RHN–CO–NHR, N–H, C–N, N–O), có ba vùng sụt giảm khối lượng và modul Young đạt 138,58–197,99 kPa. Sự hình thành liên kết cộng hóa trị N–O giữa –O/BCF và chất tạo liên kết ngang hóa học –NH/TEPA giúp nâng cao độ bền của vật liệu trong dung dịch cũng như cải thiện hiệu quả hấp phụ chất màu hữu cơ.
- (ii) Các thí nghiệm khảo sát khả năng hấp phụ chất màu hữu cơ MB và CV 50 mg/L cho thấy NUTA2 hấp phụ tốt nhất ($H_{\text{MB}} = 98,65\%$ và $H_{\text{CV}} = 89,92\%$) sau 120 phút tiếp xúc. Động học quá trình hấp phụ tuân theo mô hình biểu kiến bậc hai và cũng có ba giai đoạn hấp phụ tương tự PXA3. NUTA2 hấp phụ hai cation chất màu hữu cơ tuân theo mô hình đẳng nhiệt Freundlich, cho thấy vật liệu hấp phụ đa lớp trên bề mặt đồng nhất. Thông số nhiệt động

lực học cho thấy đây là quá trình hấp phụ tự diễn biến và thuận lợi hơn ở nhiệt độ cao hơn. Đặc biệt, vật liệu có khả năng tái sử dụng trong bốn chu kỳ đầu tiên.

- (iii) Phương pháp lắng đọng hơi hóa học bằng MTMS được sử dụng để tạo ra vật liệu hấp phụ dầu NUSA với góc thấm ướt 140° , Si chiếm 0,42 ± 0,02 wt% và phân bố đồng đều trong vật liệu. Sau 60 giây tiếp xúc giữa vật liệu và dầu thì 1,00 g NUSA1 hấp phụ được 17,10 g dầu.

Tóm lại, xơ dừa trong nghiên cứu này được tận dụng để chế tạo một loại vật liệu mới có khả năng xử lý nước thải bị ô nhiễm chất màu hữu cơ và dầu. Vật liệu aerogel được chế tạo bằng chất tạo liên kết ngang vật lý (PVA và XTG) phù hợp để hấp phụ dầu. Hệ dung môi (NaOH:urea:nước) giúp tái cấu trúc cellulose kết hợp dùng liên kết ngang hóa học (TEPA) nên được sử dụng để xử lý các chất màu hữu cơ trong nước. Nhìn chung, cả hai phương pháp đều sử dụng các hóa chất thân thiện môi trường, ít độc hại, khép kín và có thể thu hồi – tái sử dụng. Quy trình chế tạo vật liệu sử dụng phương pháp cấp đông bằng tủ đông thông thường, kết hợp sấy thăng hoa nên tiết kiệm điện năng và an toàn. Đặc biệt, nghiên cứu tập trung vào giải thích sự hình thành liên kết và cơ chế hấp phụ chất màu hữu cơ và dầu của vật liệu cellulose aerogel, đây là tiền đề phát triển các vật liệu hấp phụ mới tùy thuộc mục đích sử dụng.

Kiến nghị

Trong quá trình nghiên cứu, dựa trên các ưu điểm của vật liệu, một số đề xuất có thể được xem xét và phát triển, bao gồm: (i) xem xét ảnh hưởng của các amine có bậc khác nhau trong quá trình tổng hợp cellulose aerogel, (ii) đánh giá khả năng hấp phụ kim loại nặng của vật liệu NUTA2 và (iii) đánh giá ảnh hưởng của phương pháp ghép amine bằng nhiều kỹ thuật khác nhau như ngâm tẩm, phun hay lắng đọng hơi hóa học.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ

A. Tạp chí quốc tế thuộc danh mục ISI

1. **Nguyen Tran Xuan Phuong**, Pham Nguyen Phuong Anh, Do Nguyen Hoang Nga, Le Anh Kien, Do Chiem Tai, Le Thi Kim Phung, “Covalent crosslinking tetraethylenepentamine/cellulose composite aerogels with adsorbability for dye elimination”, *Materials Today Sustainability*, Vol. 27, p. 100846, 2024, ISI Q1, IF = 7,1. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2024.100846>
2. **Nguyen Tran Xuan Phuong**, Pham Nguyen Phuong Anh, Nguyen Thi Thuy Hong, Do Chiem Tai, Le Thi Kim Phung, “Flexible aerogel composites for the elimination of crystal violet and methyl orange”, *Journal of Porous Materials*, Vol. 31, pp. 2003–2016, 2024, ISI Q2, IF = 2,6. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10934-024-01654-0>
3. **Nguyen Tran Xuan Phuong**, Ho Thi Hong Kim, Do Nguyen Hoang Nga, Nguyen Thi Xuan Chi, Nguyen Minh Hieu, Tran Anh Khoi, Le Anh Kien, Le Thi Kim Phung, “A comparative study on modification of aerogel-based biosorbents from coconut fibers for treatment of dye- and oil-contaminated water”, *Materials Today Sustainability*, Vol. 19, p. 100175, 2022, ISI Q1, IF = 7,8. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2022.100175>
4. Dang Tieu Yen, Do Nguyen Hoang Nga, **Nguyen Tran Xuan Phuong**, Ho Thi Hong Kim, Le Anh Kien, Duong Minh Hai, Le Thi Kim Phung, “Green fabrication of bio-based aerogels from coconut fibers for wastewater treatment”, *Journal of Porous Materials*, Vol. 29, pp. 1265–1278, 2022, ISI Q2, IF = 2,6. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10934-022-01257-7>

B. Tạp chí quốc tế thuộc danh mục Scopus

5. **Nguyen Tran Xuan Phuong**, Ho Thi Hong Kim, Chi Thi Xuan Nguyen, Dang Tieu Yen, Do Nguyen Hoang Nga, Le Anh Kien, Do Chiem Tai, Le Thi Kim Phung, “Novel fabrication of renewable aerogels from coconut coir fibers for dye removal”, *Chemical Engineering Transactions*, Vol. 89, pp. 31–36, 2021, Scopus Q3. DOI: <https://doi.org/10.3303/CET2189006>
6. Ho Thi Hong Kim, **Nguyen Tran Xuan Phuong**, Do Nguyen Hoang Nga, Le Anh Kien, Le Thi Kim Phung, “Green fabrication of bio-based aerogels from coconut coir for heat insulation and oil removal”, *Chemical Engineering Transactions*, Vol. 88, pp. 709–714, 2021, Scopus Q3. DOI: <https://doi.org/10.3303/CET2188118>

C. Kỷ yếu Hội nghị quốc tế

7. **Nguyen Tran Xuan Phuong**, Ho Thi Hong Kim, Nguyen Thi Xuan Chi, Do Nguyen Hoang Nga, Pham Nguyen Phuong Anh, Do Chiem Tai, Le Anh Kien, Le Thi Kim Phung, “Recent developments in water treatment by cellulose aerogels from agricultural waste”, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, Vol. 947, The 5th International Conference on Chemical Engineering, Food and Biotechnology (ICCFB 2021), Ho Chi Minh City, Viet Nam, 2021. DOI: 10.1088/1755-1315/947/1/012011