

# TỔNG HỢP VẬT LIỆU TRÊN CƠ SỞ HYDROGEL TỪ VI TINH THỂ CELLULOSE VỚI KHẢ NĂNG GIỮ ẨM CAO, GIẢI PHÓNG NƯỚC CHẬM VÀ THÂN THIỆN VỚI MÔI TRƯỜNG

## SYNTHESIS OF MATERIAL BASED ON HYDROGEL FROM MICROCRYSTALLINE CELLULOSE WITH HIGH MOISTURIZING CAPACITY, SLOW WATER RELEASE AND FRIENDLY TO THE ENVIRONMENT

Nguyễn Thị Tuyết Ngọc\*, Huỳnh Thị Thanh Thảng, Phan Thế Anh, Nguyễn Đình Lâm\*

*Trường Đại học Bách khoa – Đại học Đà Nẵng<sup>1</sup>*

\*Tác giả liên hệ: nttngoc@dut.udn.vn; ndlam@dut.udn.vn

(Nhận bài: 18/6/2022; Chấp nhận đăng: 03/8/2022)

**Tóm tắt** - Vật liệu trên cơ sở hydrogel từ các vi tinh thể cellulose (Microcrystalline cellulose - MCC) với khả năng hấp thu nước cao và giải phóng nước chậm được tổng hợp theo phương pháp lạnh đông, sử dụng axit citric làm tác nhân liên kết ngang và không thải bỏ axit ra môi trường. Cấu trúc và đặc tính của vật liệu được đánh giá bằng phương pháp SEM, XRD, FTIR và TGA. Kết quả thể hiện rằng, khả năng hấp thu nước lớn nhất mà vật liệu đạt được là 15,39g/g. Ngoài ra, vật liệu có khả năng giải phóng nước chậm trong vòng 12 ngày ở nhiệt độ môi trường và khả năng phân hủy sinh học, tương thích sinh học. Với phương pháp tổng hợp đơn giản, chi phí tổng hợp thấp và thân thiện với môi trường hứa hẹn đây là vật liệu có thể sản xuất công nghiệp và có thể ứng dụng rộng rãi trong ngành nông nghiệp xanh.

**Từ khóa** - Vi tinh thể cellulose (MCC); hydrogel; hấp thu nước; lạnh đông; axit citric

### 1. Đặt vấn đề

Cellulose là một nguyên vật liệu dồi dào trên trái đất có thể tìm thấy ở thực vật và chất thải nông nghiệp. Trong thành tế bào của chất thải nông nghiệp lignocellulosic thì cellulose chiếm tới 35 – 65% [1]. Cellulose là một homopolysaccharide mạch thẳng chứa các mắt xích  $\beta$ -D-glucose. Các mắt xích được liên kết cộng hóa trị bằng liên kết  $\beta$ -1,4-glycosidic giữa các nhóm hydroxyl của cacbon C<sub>1</sub> và C<sub>4</sub> [2], [3]. Cellulose không màu, không mùi, có khả năng tương thích sinh học và phân hủy sinh học [4]. Đây còn là một hợp chất thân thiện với môi trường và rẻ tiền.

Cellulose và dẫn xuất của nó thường được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực như sản xuất giấy, dệt may, dược phẩm, thực phẩm hay nông nghiệp. Gần đây, nhiều nghiên cứu đã sử dụng cellulose và dẫn xuất của nó để tổng hợp hydrogel có khả năng giữ một lượng nước lớn trong cấu trúc mạng lưới 3 chiều của nó trong một thời gian khá dài [1].

Các vi tinh thể cellulose thường thu được bằng phương pháp thủy phân cellulose trong môi trường axit. Đây là một phương pháp đơn giản, chi phí thấp để thu được MCC sử dụng cho quá trình tổng hợp hydrogel. Tuy nhiên, nhược điểm của phương pháp này là quá trình loại bỏ axit sau khi thu được MCC khá phức tạp và một lượng lớn axit sau khi sử dụng được thải bỏ ra môi trường về lâu dài có thể gây ảnh hưởng đến hệ sinh thái và sức khỏe của con người [5].

**Abstract** - Material based on hydrogel from microcrystalline cellulose (MCC) with high absorption capacity and slow water release was prepared by cryogenic method, using citric acid as cross-linker and does not release acid into the environment. The structure and properties of the material were characterized by SEM, XRD, FTIR and TGA method. The results showed that, the largest water absorbency of the material was 15.39g/g. In addition, the material has a slow water release within 12 days at ambient temperature and is biodegradable and biocompatible. With simple synthesis, low cost and friendly to the environment, this is a material that can be industrially produced and widely applied in green agriculture.

**Key words** - Microcrystalline cellulose (MCC); hydrogel; water absorption; cryogenic; citric acid

Theo hiểu biết của nhóm tác giả, hiện nay trên thế giới và trong nước vẫn chưa có quy trình tổng hợp vật liệu có khả năng giữ ẩm cao từ MCC mà không thải bỏ axit ra môi trường. Do đó, mục đích của nghiên cứu này là chuẩn bị vật liệu trên cơ sở hydrogel từ MCC bằng phương pháp lạnh đông, sử dụng axit citric làm tác nhân liên kết ngang mà không thải bỏ axit ra môi trường. Việc tổng hợp thành công vật liệu trên cơ sở hydrogel từ MCC bằng quy trình tổng hợp đơn giản, chi phí thấp và thân thiện với môi trường sẽ mở ra khả năng ứng dụng rộng rãi hơn trong việc xây dựng nền nông nghiệp xanh.

### 2. Thục nghiệm

#### 2.1. Vật liệu

Cellulose được lấy từ nguồn bông Bạch Tuyết với 100% bông xơ tự nhiên.

Các hóa chất axit sulfuric 98%, natri hydroxide, urê, axit citric sử dụng do Công ty Xilong – Trung Quốc sản xuất và được sử dụng trực tiếp không qua bất kỳ công đoạn xử lý bổ sung nào. Tất cả các dung dịch được pha với nước cất.

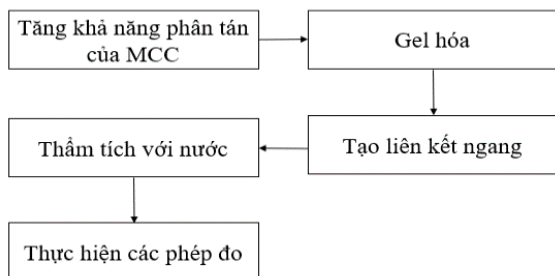
#### 2.2. Thủy phân axit

4g cellulose được thủy phân trong 17,4ml axit sulfuric 64% sử dụng máy khuấy từ gia nhiệt Velp Arc.X để duy trì nhiệt độ ở 50°C trong vòng 2 giờ và khuấy liên tục với

<sup>1</sup> The University of Danang – University of Science and Technology (Nguyễn Thị Tuyết Ngọc, Huỳnh Thị Thanh Thảng, Phan Thế Anh, Nguyễn Đình Lâm)

tốc độ khuấy 200 vòng/phút. Sau khi thủy phân trong axit sulfuric sẽ thu được các vi tinh thể cellulose [6].

### 2.3. Tổng hợp vật liệu trên cơ sở hydrogel từ MCC



**Hình 1.** Các giai đoạn chính của quá trình tổng hợp vật liệu trên cơ sở hydrogel từ MCC

Sơ đồ Hình 1 là các giai đoạn chính của quá trình tổng hợp. Sau khi thủy phân axit, huyền phù vi tinh thể cellulose và axit sulfuric sẽ được làm nguội đến nhiệt độ môi trường. Sau đó, huyền phù này được phân tán trong dung dịch NaOH/Urê (10% khối lượng/11,8% khối lượng tương ứng) trong 30 phút và khuấy liên tục với tốc độ khuấy 800 vòng/phút [7], [8]. pH của sol thu được sau giai đoạn này được đo bằng giấy pH có giá trị trong khoảng 10 – 11. Sau đó, sol thu được sẽ tiến hành lạnh đông trong vòng 24 giờ để thực hiện quá trình gel hóa. Hydrogel thu được từ MCC được xử lý bằng cách ngâm trong dung dịch axit citric 20% trong vòng 20 giờ ở nhiệt độ môi trường để tăng độ bền cơ học nhờ sự hình thành các liên kết ngang giữa axit citric với các phân tử cellulose. Vật liệu cellulose hydrogel này sau đó được thẩm tích với 500ml nước trong 24 giờ để loại bỏ các ion tự do còn lại trong hydrogel cellulose. pH của dung dịch sau khi thẩm tích được đo bằng giấy pH có giá trị trong khoảng 7 – 8. Sau đó, vật liệu sẽ được nghiên cứu các tính chất hóa lý của chúng như trình bày ở Phần 2.4.

### 2.4. Các phương pháp đánh giá tính chất hóa lý của hydrogel cellulose

#### 2.4.1. Đánh giá đặc tính và cấu trúc mẫu bằng các phương pháp phân tích hóa lý hiện đại

Hình thái của vật liệu được quan sát bằng việc sử dụng kính hiển vi điện tử quét (SEM, JEOL JSM-6010PLUS/LV, Nhật Bản). Thành phần pha của vật liệu được phân tích bằng phương pháp đo nhiễu xạ tia X (XRD, Rigaku – Smartlab, Nhật Bản). Độ thị nhiễu xạ được ghi lại từ 5° đến 80° với tốc độ quét 2°/phút. Phổ hồng ngoại FTIR của mẫu được phân tích bằng máy đo quang phổ FTIR Nicolet 6700. Vật liệu được đo trong khoảng số sóng từ 500 đến 4000  $\text{cm}^{-1}$  với độ phân giải 4  $\text{cm}^{-1}$ . Độ ổn định nhiệt của mẫu được đánh giá trong điều kiện  $\text{N}_2$  bằng phân tích nhiệt trọng trường (TGA, STA6000, Mỹ), nhiệt độ được gia nhiệt từ 20 đến 800°C với tốc độ gia nhiệt là 10°C/phút.

#### 2.4.2. Đánh giá khả năng hấp thụ – giải phóng nước của mẫu

Vật liệu sau khi hấp thụ nước tối đa sẽ được thấm khô bề mặt và cân để thu được khối lượng ướt ( $w_1$ ). Vật liệu được giải phóng nước ở nhiệt độ môi trường và được ghi lại khối lượng theo thời gian để xây dựng đồ thị giải phóng nước của vật liệu. Tiến hành như vậy đến khi thu được khối

lượng không đổi của vật liệu (khối lượng không đổi) ( $w_2$ ) [9]. Từ đó tính toán khả năng hấp thụ nước của 1g vật liệu trên cơ sở hydrogel từ MCC (W) theo công thức (1) nếu  $w_2 = 1\text{g}$  hoặc công thức (2) nếu  $w_2 \neq 1\text{g}$ .

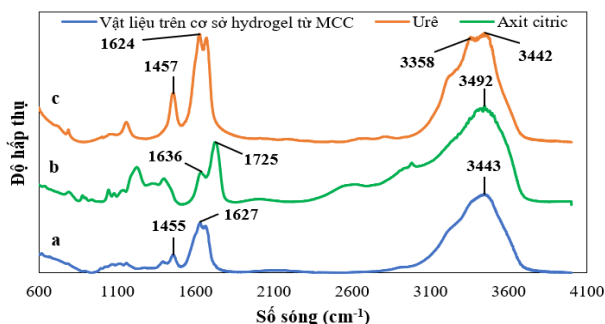
$$W(g) = w_1 - w_2 \quad (1)$$

$$W(g) = \frac{w_1 - w_2}{w_2} \quad (2)$$

## 3. Kết quả và thảo luận

### 3.1. Đặc tính hình thái và cấu trúc của mẫu

Việc xác định các nhóm chức có mặt trong cấu trúc của vật liệu trên cơ sở hydrogel từ MCC được thực hiện bằng phương pháp đo phổ hồng ngoại FTIR. Phổ hồng ngoại của vật liệu trên cơ sở hydrogel từ MCC (a), axit citric (b) và urê (c) được thể hiện trong Hình 2.



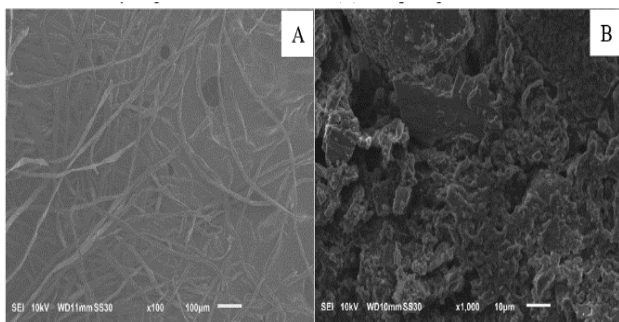
**Hình 2.** Phổ hồng ngoại của (a) vật liệu trên cơ sở hydrogel từ MCC, (b) axit citric và (c) urê

Đối với phổ hồng ngoại ở Hình 2 của vật liệu trên cơ sở hydrogel từ MCC quan sát được cực đại đặc trưng tại 3443  $\text{cm}^{-1}$  tương ứng với dao động kéo giãn của nhóm –OH, cực đại đặc trưng tại 1627  $\text{cm}^{-1}$  tương ứng với dao động kéo giãn C = O và peak 1455  $\text{cm}^{-1}$  tương ứng với dao động biến dạng N – H của amin bậc 1. Ngoài ra, dao động kéo giãn C = O của urê ở 1624  $\text{cm}^{-1}$  và dao động kéo giãn C = O của nhóm –COOH của axit citric ở 1725  $\text{cm}^{-1}$  chuyển thành 1627  $\text{cm}^{-1}$  trong phổ hồng ngoại của vật liệu trên cơ sở hydrogel từ MCC cho thấy, có sự tương tác liên kết hydro giữa các phân tử urê tạo ra giữa các nhóm –COOH và C = O trong quá trình tổng hợp [10]. Dao động biến dạng N – H của urê ở 1457  $\text{cm}^{-1}$  chuyển thành 1455  $\text{cm}^{-1}$  trong phổ FTIR của vật liệu trên cơ sở hydrogel từ MCC cho thấy, vẫn có mặt của urê tinh thể trong cấu trúc của vật liệu. Tuy nhiên, độ hấp thụ của liên kết N – H trong vật liệu trên cơ sở hydrogel từ MCC yếu hơn so với urê ban đầu có thể do một phần urê đã tương tác tạo liên kết hydro liên phân tử. Điều này có thể thấy được trong kết quả đo SEM và XRD.

Hình thái của cellulose và vật liệu trên cơ sở hydrogel được quan sát bằng việc sử dụng kính hiển vi điện tử quét. Hình 3 thể hiện ảnh chụp SEM của bông (cellulose) (A) ở độ phóng đại 100 và vật liệu trên cơ sở hydrogel tạo thành từ MCC (B) ở độ phóng đại 1000.

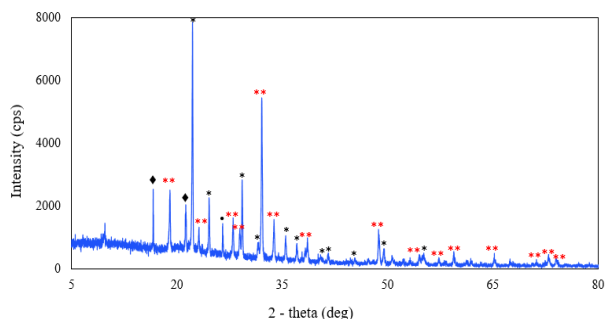
Dựa vào Hình 3 ta có thể thấy, cellulose ban đầu có cấu trúc dạng sợi trong khi vật liệu trên cơ sở hydrogel tạo thành từ cellulose lại có cấu trúc khối, hạt. Các khối, hạt này có bản chất tinh thể của cellulose như được trình bày ở

giản đồ XRD của sản phẩm trên Hình 4. Quá trình thủy phân cellulose bằng axit đã thu được các vi tinh thể cellulose thời kết hợp với kết quả nhiễu xạ tia X có thể thấy lượng  $H_2SO_4$  dư được trung hòa bởi NaOH tạo thành muối  $Na_2SO_4$  trong cấu trúc của vật liệu. Ngoài ra, dựa trên liên kết C = O tìm thấy ở kết quả FTIR và kết quả XRD trong Hình 4 ta thấy trong cấu trúc của vật liệu vẫn còn urê tinh thể dư do đó vật liệu có cấu trúc khối tinh thể thay vì cấu trúc dạng sợi ban đầu của cellulose.



**Hình 3.** Ảnh chụp SEM (A) của bông (cellulose) ở độ phóng đại 100 và (B) của vật liệu trên cơ sở hydrogel từ MCC ở độ phóng đại 1000

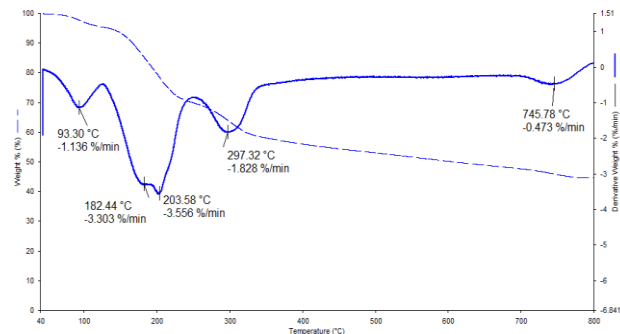
Thành phần pha của vật liệu được phân tích bằng phương pháp đo nhiễu xạ tia X. Hình 4 thể hiện đồ thị nhiễu xạ tia X của vật liệu trên cơ sở hydrogel tạo thành từ cellulose.



**Hình 4.** Kết quả đo XRD của vật liệu trên cơ sở hydrogel từ MCC

Đối với vật liệu trên cơ sở hydrogel, các peak (\*) trong Hình 4 tương ứng với cấu trúc tinh thể của urê, các peak (\*\*) tương ứng với các đỉnh tinh thể của  $Na_2SO_4$  và peak (♦) tương ứng với đỉnh tinh thể đặc trưng của cellulose. Có thể thấy vật liệu trên cơ sở hydrogel tạo thành từ cellulose sau khi thủy phân axit, lượng  $H_2SO_4$  được trung hòa với lượng NaOH, urê dư tạo thành muối  $Na_2SO_4$  và được giữ trong cấu trúc của vật liệu. Một lượng tinh thể urê cũng được tìm thấy trong cấu trúc của vật liệu trên cơ sở hydrogel từ MCC. Ngoài ra, trong phổ XRD của vật liệu không thu được peak của axit citric, điều này có thể thấy rằng, axit citric đã phân tán hoàn toàn trong cấu trúc của vật liệu và không bị kết tinh trở lại. Cấu trúc tinh thể thu được từ phương pháp đo nhiễu xạ tia X cho thấy, kết quả tương ứng với hình thái của vật liệu chụp được từ kính hiển vi điện tử quét.

TGA được tiến hành để đánh giá tính ổn định nhiệt của vật liệu trên cơ sở hydrogel từ MCC và kết quả thu được ở Hình 5.

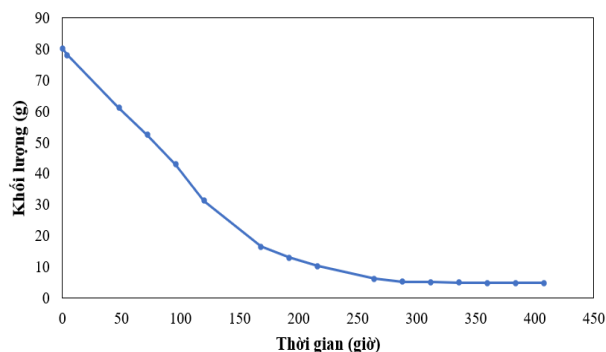


**Hình 5.** Đường cong TGA của vật liệu trên cơ sở hydrogel từ MCC

Dựa vào đường cong TGA của vật liệu trên cơ sở hydrogel từ MCC cho thấy, năm giai đoạn suy thoái nhiệt chính. Giai đoạn đầu khoảng từ 50°C đến 120°C tương ứng với sự mất nước hấp phụ vật lý trên bề mặt của vật liệu. Lần giảm khối lượng thứ hai trong khoảng 170°C đến 190°C tương ứng với sự phân hủy của urê tinh khiết còn dư trong vật liệu trên cơ sở hydrogel từ cellulose. Kết quả này tương tự với tinh thể urê tìm thấy trong vật liệu từ kết quả phân hủy nhiệt của urê tinh khiết đã được Yaolin Wang và cộng sự công bố [11]. Lần giảm khối lượng thứ ba trong khoảng 190°C đến 210°C tương ứng với sự phân hủy của urê tham gia tạo liên kết hydro liên phân tử với các hợp chất khác [11]. Lần giảm khối lượng thứ tư trong khoảng 280°C đến 310°C tương ứng với sự nhiệt phân của cellulose tự do có mặt trong sản phẩm như đã được Lee Chiau Yeng và cộng sự đã công bố vào năm 2015 [12]. Lần giảm khối lượng cuối cùng trong khoảng 700 – 800°C tương ứng với quá trình phân hủy của vật liệu tạo nên từ các liên kết ngang giữa cellulose và axit citric trong cấu trúc vật liệu.

### 3.2. Khả năng hấp thụ – giải phóng nước của mẫu

Khả năng giải phóng nước của mẫu theo thời gian được thể hiện trong Hình 6.



**Hình 6.** Đồ thị giải phóng nước ở nhiệt độ môi trường theo thời gian của vật liệu trên cơ sở hydrogel từ MCC

Từ đồ thị có thể thấy, vật liệu trên cơ sở hydrogel từ MCC có khả năng giữ và giải phóng nước chậm trong vòng 288 giờ tương đương với 12 ngày ở nhiệt độ môi trường. Với khối lượng của vật liệu sau khi hấp thụ nước tối đa là 80,17g ( $w_1$ ) và khối lượng không đổi thu được là 4,89g ( $w_2$ ) tính toán theo công thức (2) thu được khả năng hấp thụ nước của vật liệu là 15,39g/g. Kết quả này cho phép xác định được hàm lượng nước được hấp thụ tối đa trong vật liệu nghiên cứu là 93,5% tương đương với khả năng hấp

thu nước trong vật liệu hydrogel trên cơ sở cellulose (90,8% - 93,5%) được công bố bởi SupachokTanpichai và cộng sự năm 2022 [13].

#### 4. Kết luận

Vật liệu trên cơ sở hydrogel từ MCC với khả năng hấp thu và giải phóng nước chậm tổng hợp thành công bằng phương pháp lạnh đông, sử dụng axit citric làm tác nhân liên kết ngang và không thải bỏ axit ra môi trường. Kết quả cho thấy rằng khả năng hấp thu nước của vật liệu tối đa là 15,39g/g và vật liệu có thể giải phóng nước chậm trong vòng 12 ngày ở nhiệt độ môi trường. Đây là nghiên cứu tạo ra một vật liệu hiệu quả và thân thiện với môi trường với quy trình tổng hợp đơn giản và chi phí thấp. Vật liệu trên cơ sở hydrogel từ MCC mở ra tiềm năng ứng dụng trong ngành nông nghiệp xanh và có thể áp dụng sản xuất ở quy mô công nghiệp để có thể giữ ẩm và cải tạo đất ở các vùng đất khô hạn như vùng Nam Trung bộ của nước ta.

**Lời cảm ơn:** Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Murata trong đề tài có mã số T2021-02-08MSF.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Li, S. and G. Chen, "Agricultural waste-derived superabsorbent hydrogels: Preparation, performance, and socioeconomic impacts", *Journal of Cleaner Production*, 251, 2020, 119669.
- [2] Zainal, S.H., et al., "Preparation of cellulose-based hydrogel: A review", *Journal of Materials Research and Technology*, 10, 2021, 935-952.
- [3] Ergun, R., J. Guo, and B. Huebner-Keese, "Cellulose", *Encyclopedia of Food and Health*, 2016, 694-702.
- [4] Klemm, D., et al., "Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material", *Angewandte chemie international edition*, 44(22), 2005, 3358-3393.
- [5] Branco, R.H., L.S. Serafim, and A.M. Xavier, Second generation bioethanol production: on the use of pulp and paper industry wastes as feedstock. *Fermentation*, 5(1), 2018, 4.
- [6] Kaya, M., "Super absorbent, light, and highly flame retardant cellulose-based aerogel crosslinked with citric acid", *Journal of Applied Polymer Science*, 134(38), 2017, 45315.
- [7] Beck-Candanedo, S., M. Roman, and D.G. Gray, "Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions", *Biomacromolecules*, 6(2), 2005, 1048-1054.
- [8] Xiong, B., et al., "Dissolution of cellulose in aqueous NaOH/urea solution: role of urea", *Cellulose*, 21(3), 2014, 1183-1192.
- [9] Golor, M.M., et al., "Citric Acid-crosslinked Cellulosic Hydrogel from Sugarcane Bagasse: Preparation, Characterization, and Adsorption Study", *Journal of the Indonesian Chemical Society*, 3(1), 2020, 59.
- [10] Zhang, X., et al., "Preparation and properties of hydrogel based on sawdust cellulose for environmentally friendly slow release fertilizers", *Green Processing and Synthesis*, 9(1), 2020, 139-152.
- [11] Wang, Y., et al., "New insights into catalytic pyrolysis mechanisms and reaction pathways of urea pyrolysis on V-Ti catalyst surfaces", *RSC advances*, 6(109), 2016, 108000-108009.
- [12] Lee Chiau Yeng, Mat Uzir Wahit, Norhayani Othman, "Thermal and flexural properties of regenerated cellulose(RC)/poly(3-hydroxybutyrate)(PHB) biocomposites", *Jurnal Teknologi*, 75(11), 2015, 107-112.
- [13] SupachokTanpichai, Farin Phoothong, Anyaporn Boonmahitthisud, "Superabsorbent cellulose-based hydrogels cross-linked with borax", *Scientific Reports*, 12(1), 2022, 1-12.