

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
ĐẠI HỌC ĐÀ NẴNG

PHẠM THỊ THÙY TRANG

**NGHIÊN CỨU BÁN TỔNG HỢP CACBOXYL
METHYL CELLULOSE (CMC) HÒA TAN TỪ
CELLULOSE THÂN TRE VÀ ỨNG DỤNG LÀM
CHẤT ỨC CHẾ ĂN MÒN KIM LOẠI**

Chuyên ngành: Hóa hữu cơ

Mã số: 60 44 27

TÓM TẮT LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC

Đà Nẵng – Năm 2011

Công trình được hoàn thành tại
ĐẠI HỌC ĐÀ NẴNG

Người hướng dẫn khoa học: PGS.TS. Lê Tự Hải

Phản biện 1: GS.TS. Đào Hùng Cường

Phản biện 2: PGS.TS. Trần Thị Vân Thi

Luận văn được bảo vệ trước Hội đồng chấm Luận văn tốt nghiệp thạc sĩ khoa học họp tại Đà Nẵng vào ngày 31 tháng 12 năm 2011.

Có thể tìm hiểu luận văn tại:

- Trung tâm Thông tin - Học liệu, Đại học Đà Nẵng
- Thư viện trường Đại học Sư phạm, Đại học Đà Nẵng

MỞ ĐẦU

1. LÝ DO CHỌN ĐỀ TÀI

Từ lâu, con người đã biết sử dụng tre để làm nhà, làm đũa, làm máng nước, vật dụng nông nghiệp. Tre non làm thức ăn, tre khô làm củi đun, ... Ngày nay, tre còn được dùng làm nguyên liệu sản xuất giấy và thuốc chữa các bệnh hen suyễn, ho và thuốc chữa bệnh về đường sinh dục. Tre có tên khoa học là Bambusa Arundinacea, có mặt ở nhiều nơi trên thế giới và ở khắp các làng quê Việt Nam. Trong công nghiệp tre dùng để sản xuất bột giấy (bột cellulose) vì có nhiều ưu điểm như phát triển nhanh, tiêu tốn ít hóa chất.

Từ bột cellulose, có thể sản xuất giấy hoặc làm nguyên liệu để tổng hợp nhiều loại sản phẩm khác, trong đó có cacboxyl methyl cellulose (CMC).

Cacboxyl methyl cellulose là chất được tổng hợp từ alcalicellulose và natri cloaxetat, có nhiều ứng dụng thực tế: làm chất phụ gia trong công nghiệp tẩy rửa, bảo vệ bùn dùng trong khoang mỏ dầu khí, làm tăng độ dẻo cho đất sét, làm chất trao đổi ion, ...

Ăn mòn kim loại là hiện tượng phá hủy vật liệu kim loại do tác dụng hóa học hoặc tác dụng điện hóa của kim loại với môi trường bên ngoài. Chống ăn mòn kim loại là vấn đề cấp bách về mặt công nghệ. Có nhiều phương pháp để chống ăn mòn kim loại, trong đó có việc sử dụng các chất ức chế ăn mòn. Hiện nay, các nhà khoa học đang quan tâm đến việc sử dụng các chất ức chế xanh, sạch, thân thiện với môi trường.

CMC đã được nghiên cứu và ứng dụng trong nhiều lĩnh vực, tuy nhiên chúng tôi chưa tìm thấy tài liệu về khả năng ức chế ăn mòn kim loại của CMC. Do vậy, chúng tôi chọn đề tài: **“Nghiên cứu bán**

tổng hợp cacboxyl methyl cellulose (CMC) hòa tan từ cellulose thân tre và ứng dụng làm chất ức chế ăn mòn kim loại” để nghiên cứu khả năng bán tổng hợp CMC từ cellulose tách từ thân tre và khả năng ức chế ăn mòn kim loại của CMC.

2. MỤC TIÊU NGHIÊN CỨU

- Tách cellulose từ thân tre.
- Tổng hợp cacboxyl methyl cellulose từ cellulose tách từ thân tre và natri cloaxetat.
- Nghiên cứu tính chất ức chế ăn mòn kim loại của cacboxyl methyl cellulose tổng hợp được.

3. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHẠM VI NGHIÊN CỨU

3.1. Đối tượng: Tre xanh

3.2. Phạm vi nghiên cứu: Quy mô phòng thí nghiệm.

4. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

4.1. Nghiên cứu lý thuyết

- Phân tích và tổng hợp lý thuyết: nghiên cứu cơ sở khoa học của đề tài.
- Nghiên cứu giáo trình và tài liệu tham khảo có liên quan đến đề tài.
- Trao đổi với giáo viên hướng dẫn.
- Dùng toán học thống kê để xử lý kết quả.

4.2. Nghiên cứu thực nghiệm

- Tách cellulose từ thân tre.
- Bán tổng hợp cacboxyl methyl cellulose (CMC).
- Xác định cấu trúc của CMC bằng
 - + Xác định mức độ thế DS.
 - + Phương pháp phân tích phổ hồng ngoại (IR).

- Khả năng ức chế ăn mòn kim loại của CMC bằng phương pháp điện hóa.

5. Ý NGHĨA KHOA HỌC VÀ THỰC TIỄN

5.1. Ý nghĩa khoa học

- Nghiên cứu tổng hợp cacboxyl methyl cellulose từ thân tre.
- Nghiên cứu khả năng ức chế ăn mòn của cacboxyl methyl cellulose.

5.2. Ý nghĩa thực tiễn

Kết quả nghiên cứu của đề tài góp phần cung cấp tư liệu cho những nghiên cứu về khả năng ức chế ăn mòn kim loại của các chất ức chế xanh thân thiện với môi trường ở nước ta hiện nay.

6. CẤU TRÚC LUẬN VĂN

Mở đầu

Chương 1: Tổng quan lý thuyết

Chương 2: Những nghiên cứu thực nghiệm

Chương 3: Kết quả và thảo luận

Kết luận

CHƯƠNG 1 TỔNG QUAN LÝ THUYẾT

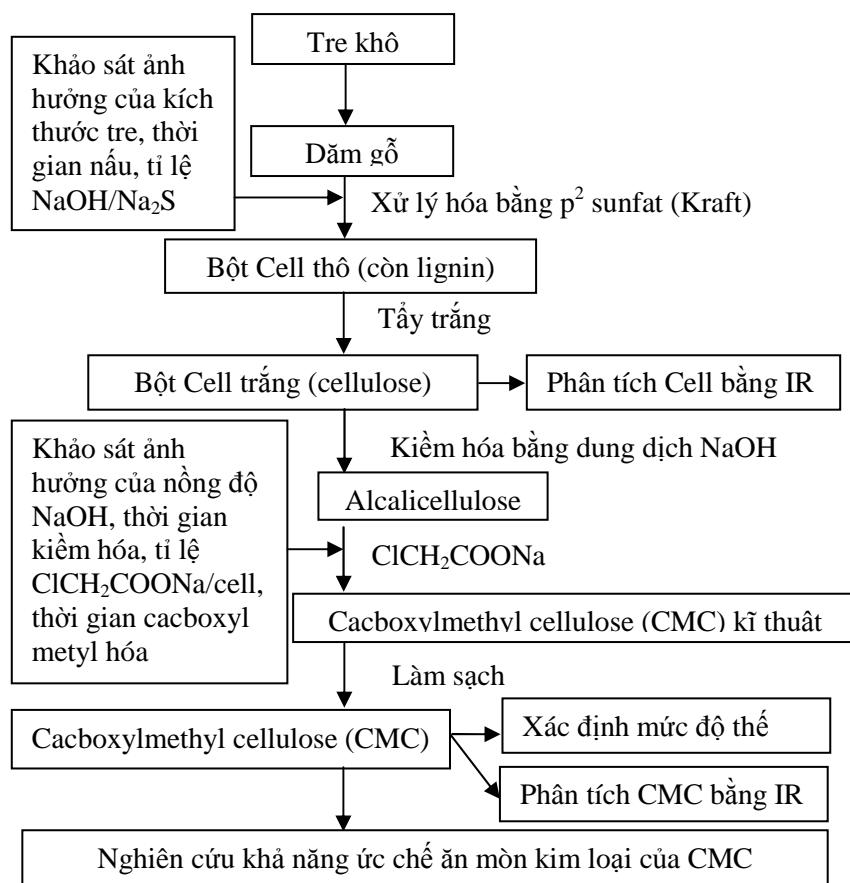
Chương 1 giới thiệu tổng quan về:

- Thành phần hóa học của gỗ, bao gồm: cấu trúc và tính chất hóa học của hydratcacbon, lignin, các chất trích ly, chất vô cơ.
- Tổng quan về tre xanh:
 - + phân loại khoa học,
 - + đặc điểm sinh thái,
 - + thu hoạch và lọc nhựa,
 - + thành phần hóa học của tre xanh.
- Đại cương về cacboxyl methyl cellulose, gồm:
 - + khái niệm,
 - + phương pháp tổng hợp,
 - + tính chất của CMC,
 - + ứng dụng của CMC.
- Phương pháp tách cellulose:
 - + các phương pháp tách cellulose,
 - + các phản ứng của hydratcacbon và lignin trong môi trường kiềm,
 - + các phản ứng của hydratcacbon và lignin trong quá trình nấu bột sunfat.
- Lý thuyết về ăn mòn và bảo vệ kim loại:
 - + ăn mòn kim loại,
 - + các phương pháp bảo vệ kim loại.

CHƯƠNG 2

NHỮNG NGHIÊN CỨU THỰC NGHIỆM

Những nghiên cứu thực nghiệm được tiến hành theo quy trình sau:



CHƯƠNG 3

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA CÁC YẾU TỐ ĐẾN QUÁ TRÌNH TÁCH CELLULOSE THÂN TRE

3.1.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của các yếu tố đến quá trình nấu tre theo phương pháp sunfat (phương pháp Kraft)

Quá trình tách cellulose thân tre được thực hiện theo phương pháp sunfat.

Cho vào bình cầu 10 g tre khô. Dung dịch nấu chứa NaOH và Na₂S, khối lượng hỗn hợp được tính toán để đảm bảo lượng kiềm là 16 % (tính theo Na₂O so với tre). Đồ dịch nấu ngập tre (ứng với tỉ lệ lượng dịch nấu/ lượng tre sử dụng là 3/1). Đun bình cầu trên bếp điện, gia nhiệt, sau đó giữ nhiệt độ ổn định ở nhiệt độ sôi (155⁰C).

Các yếu tố được khảo sát là:

- Thời gian nấu: $Z_1 = 3 \text{ giờ} \div 4 \text{ giờ}.$
- Kích thước dăm tre: $Z_2 = 1 \text{ cm} \div 3 \text{ cm}.$
- Tỉ lệ khối lượng NaOH/Na₂S: $Z_3 = 2 \div 4.$

Mã hóa các biến theo công thức:

$$x_j = \frac{Z_j - Z_j^0}{\Delta Z_j} \quad (3.1)$$

Trong đó:

$$Z_j^0 = \frac{Z_{j \max} + Z_{j \min}}{2} \quad (3.2)$$

$$\Delta Z_j = \frac{Z_{j \max} - Z_{j \min}}{2} \quad (3.3)$$

$Z_{j \max}$, $Z_{j \min}$ là mức trên và mức dưới của yếu tố ảnh hưởng thứ j.

Đánh giá quá trình tách cellulose dựa vào lượng lignin còn lại trong bột tre sau khi nấu. Lượng lignin được đánh giá qua chỉ số kappa (Test TAPPI T263).

Chúng tôi tiến hành xác định V' là thể tích (ml) dung dịch KMnO_4 0,1N phản ứng với 0,1 gam bột sau khi nấu.

Do vậy, hàm mục tiêu được chọn là \bar{Y} = thể tích dung dịch KMnO_4 0,1N (ml) phản ứng với 0,1 gam bột sau khi nấu.

Kế hoạch tiến hành thí nghiệm (ma trận kế hoạch) cho trong bảng 3.1

Bảng 3.1. Kế hoạch tiến hành thí nghiệm và kết quả xác định thể tích dung dịch KMnO_4 0,1N phản ứng với 0,1 gam bột tre sau khi nấu.

Số TT	Biến thực			Biến mã			Hàm mục tiêu y
	Z_1	Z_2	Z_3	x_1	x_2	x_3	
1	3	1	2	-1	-1	-1	2,68
2	4	1	2	+1	-1	-1	2,33
3	3	1	4	-1	-1	+1	3,28
4	4	1	4	+1	-1	+1	3,25
5	3	3	2	-1	+1	-1	3,44
6	4	3	2	+1	+1	-1	3,30
7	3	3	4	-1	+1	+1	3,48
8	4	3	4	+1	+1	+1	3,70

Mô hình thống kê biểu diễn lượng lignin còn lại trong bột tre sau khi nấu và các biến mã hóa có dạng:

$$\bar{Y} = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{j=1}^k \sum_{u=1}^k b_{ju} x_j x_u + \dots + b_{1,2,\dots,k} x_1 x_2 \dots x_k$$

Với $k = 3$ (số yếu tố độc lập), ta có:

$$\bar{Y} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{23} x_2 x_3 + b_{123} x_1 x_2 x_3 \quad (3.4)$$

Trong đó:

x_1, x_2, x_3 lần lượt là các biến mã hóa thời gian nấu tre, kích thước tre, tỉ lệ khối lượng $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{S}$.

$$b_j = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_{ji} y_i; \quad \forall j = \overline{0, k} \quad (3.5)$$

$$b_{ju} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_{ji} x_{ui} y_i; \quad \forall j, u = \overline{1, k}; j \neq u \quad (3.6)$$

$N = 2^k = 2^3 = 8$ (số thí nghiệm)

Như vậy, ta có:

$$b_0 = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 x_{0i} y_i = \frac{1}{8} (2,68 + 2,33 + 3,28 + 3,25 + 3,47 + 3,30 + 3,48 + 3,70) = 3,19$$

$$b_1 = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 x_{1i} y_i = \frac{1}{8} (-2,68 + 2,33 - 3,28 + 3,25 - 3,47 + 3,30 - 3,48 + 3,70) = -0,04$$

Tương tự nhận được: $b_2 = 0,3$; $b_3 = 0,24$

$$b_{12} = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 x_{1i} x_{2i} y_i = \frac{1}{8} (2,68 - 2,33 + 3,28 - 3,25 - 3,44 + 3,3 - 3,48 + 3,70) = 0,05$$

Tương tự ta có: $b_{13} = 0,09$; $b_{23} = -0,14$; $b_{123} = 0,009$

Độ lệch chuẩn của các hệ số b có chung 1 giá trị:

$$S_{b_j} = \frac{S_u}{\sqrt{N}} \quad (3.7)$$

Giá trị phương sai lặp tính theo công thức:

$$S_u^2 = \frac{\sum_{a=1}^m (y_a^0 - \bar{y}^0)^2}{m-1} \quad (3.8)$$

Trong đó: m – số thí nghiệm lặp lại ở tâm kế hoạch
 y_a^0 – giá trị thí nghiệm thứ a tại tâm kế hoạch
 \bar{y}^0 – giá trị trung bình của các thí nghiệm lặp lại ở

$$\text{tâm kế hoạch } \bar{y}^0 = \frac{1}{m} \left(\sum_{a=1}^m y_a^0 \right) \quad (3.9)$$

Tiến hành thí nghiệm ở tâm, chúng tôi thu được các giá trị cho ở bảng 3.2.

Bảng 3.2. Kết quả thí nghiệm ở tâm

A	Z ₁	Z ₂	Z ₃	Hàm mục tiêu
1	3,5	2	3	$y_1^0 = 2,65$
2	3,5	2	3	$y_2^0 = 2,6$
3	3,5	2	3	$y_3^0 = 2,7$

Như vậy, ta tính được:

$$\bar{y}^0 = \frac{1}{3} (2,65 + 2,6 + 2,7) = 2,65$$

$$S_u^2 = \frac{1}{3-1} [(2,65 - 2,65)^2 + (2,6 - 2,65)^2 + (2,7 - 2,65)^2] = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

$$S_b = \frac{S_u}{\sqrt{N}} = \sqrt{\frac{S_u^2}{N}} = \sqrt{\frac{2,5 \cdot 10^{-3}}{8}} = 0,0177$$

Để đánh giá tính có nghĩa của các hệ số b , cần xác định giá trị của chuẩn số Student cho chúng:

$$t_0 = \frac{|b_0|}{S_b} = \frac{3,19}{0,0177} = 180,226$$

Tương tự, tính được: $t_1 = 2,260$; $t_2 = 16,949$; $t_3 = 13,559$;

$$t_{12} = 2,825$$
; $t_{13} = 5,085$; $t_{23} = 7,910$; $t_{123} = 0,508$

Với mức có nghĩa $p = 0,05$, bậc tự do lặp $f_2 = 3 - 1 = 2$, tra bảng Giá trị của chuẩn số Student ta có: $f_{0,05; 2} = 4,30$

Điều kiện để b có nghĩa là: $t_b > f_{0,05; 2} = 4,30$.

Vậy các hệ số b có nghĩa là: $b_0 = 3,19$; $b_2 = 0,3$; $b_3 = 0,24$; $b_{13} = 0,09$; $b_{23} = -0,14$

Sau khi loại bỏ các hệ số b không có nghĩa thì phương trình hồi quy có dạng:

$$\hat{y} = 3,19 + 0,3x_2 + 0,24x_3 + 0,09x_1x_3 - 0,14x_2x_3 \quad (3.10)$$

Kiểm tra tính tương hợp của mô hình:

Để kiểm tra tính tương hợp của mô hình, ta cần tính giá trị tại các điểm thí nghiệm theo phương trình hồi quy:

$$\hat{y}_1 = 3,19 + 0,3 \cdot (-1) + 0,24 \cdot (-1) + 0,09 \cdot (-1) \cdot (-1) - 0,14 \cdot (-1) \cdot (-1) = 2,60$$

$$\text{Tương tự, ta thu được: } \hat{y}_2 = 2,42; \hat{y}_3 = 3,18; \hat{y}_4 = 3,36; \hat{y}_5 = 3,48; \hat{y}_6 = 3,30; \hat{y}_7 = 3,50; \hat{y}_8 = 3,68$$

Phương sai dư:

$$S_{du}^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^8 (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (3.11)$$

(1 là số các hệ số có nghĩa trong phương trình hồi quy)

$$S_{du}^2 = \frac{1}{8-5} [(2,68 - 2,60)^2 + (2,33 - 2,42)^2 + (3,28 - 3,18)^2 + (3,25 - 3,36)^2 + (3,47 - 3,48)^2 + (3,3 - 3,30)^2 + (3,48 - 3,50)^2 + (3,7 - 3,68)^2] = 0,0125$$

Chuẩn số Fisher được tính theo công thức:

$$F = \frac{S_{du}^2}{S_u^2} = \frac{0,0125}{2,5 \cdot 10^{-3}} = 5$$

Giá trị tra bảng của chuẩn số Fisher khi mức có nghĩa $p = 0,05$; $f_1 = N - 1 = 8 - 5 = 3$ và $f_2 = 2$ là: $F_{p, f_1, f_2} = 19,2$; nghĩa là: $F < F_{p, f_1, f_2}$

Như vậy mô hình (3.10) tương hợp với bức tranh thực nghiệm.

Tối ưu hóa mô hình

Để đánh giá ảnh hưởng của các biến thực, ta chuyển phương trình (3.10) về phương trình với các biến thực.

Theo công thức (3.1), (3.2), (3.3) ta có:

$$x_1 = \frac{Z_1 - Z_1^0}{\Delta Z_1} = \frac{Z_1 - 3,5}{0},5$$

$$x_2 = \frac{Z_2 - Z_2^0}{\Delta Z_2} = \frac{Z_2 - 2}{1} = Z_2 - 2$$

$$x_3 = \frac{Z_3 - Z_3^0}{\Delta Z_3} = \frac{Z_3 - 3}{1} = Z_3 - 3$$

Thay x_1, x_2, x_3 vào phương trình (3.10) ta được:

$$\bar{Y} = 2,92 - 0,54Z_1 + 0,72Z_2 - 0,11Z_3 + 0,18Z_1Z_3 - 0,14Z_2Z_3 \quad (3.12)$$

Để tìm giá trị cực tiểu của hàm (3.12) ta viết chương trình bằng ngôn ngữ Matlab và giải trong phần mềm ứng dụng Matlab 5.3, kết quả tính cho giá trị tối ưu của hàm mục tiêu là 2,42 (ml), khi đó giá trị của các thông số: thời gian nấu = 4 giờ; kích thước tre = 1cm; tỉ lệ NaOH/Na₂S = 2.

Như vậy, khi nấu tre bằng phương pháp sunfat với thời gian nấu 4 giờ, kích thước tre 1 cm, tỉ lệ NaOH/Na₂S = 2 thì hàm lượng lignin còn lại trong tre là thấp nhất với chỉ số Kappa là $2,42 \times 10 = 24,2$.

Các yếu tố tối ưu được sử dụng để nấu tre theo phương pháp sunfat. Sau khi nấu theo phương pháp sunfat, ta thu được cellulose thân tre thô (còn lignin).



Hình 3.1. Cellulose thân tre thô (còn lignin)

3.1.2. Tẩy trắng bột cellulose thô

Chúng tôi tiến hành tẩy trắng bột cellulose thô theo quy trình CEHP đã trình bày ở chương 2 và thu được bột cellulose trắng.

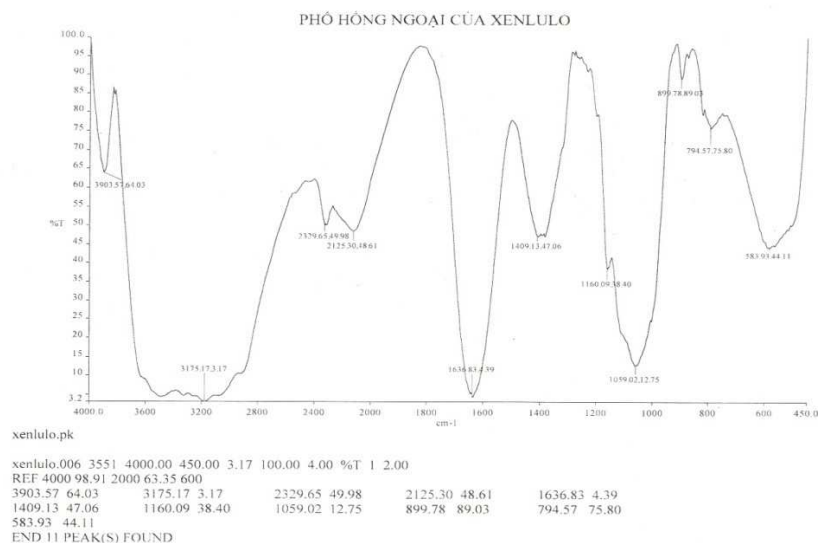


Hình 3.2. Cellulose thân tre

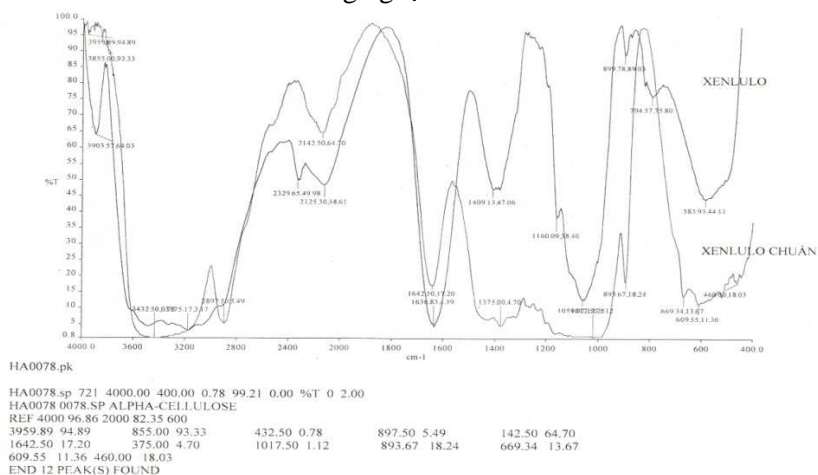
3.1.3. Phân tích sản phẩm cellulose thân tre bằng phương pháp phân tích phổ hồng ngoại (IR)

Sản phẩm cellulose thân tre được phân tích bằng phương pháp phổ hồng ngoại tại phòng thí nghiệm hóa phân tích của trường Đại học Sư phạm Đà Nẵng.

Kết quả phân tích cellulose thân tre bằng phổ hồng ngoại được trình bày trong hình 3.3, 3.4 và bảng 3.3.



Hình 3.3. Phổ hồng ngoại của cellulose thân tre



Hình 3.4. Phổ hồng ngoại của cellulose thân tre so sánh với cellulose chuẩn trong thư viện phổ

Bảng 3.3. Tần số và loại dao động trong phổ hồng ngoại của cellulose thân tre

Tần số (cm ⁻¹)	Loại dao động	Tần số (cm ⁻¹)	Loại dao động
3903,57	-OH tự do (ht)	1160,09	C-H (bd)
3175,17	-OH liên kết (ht)	1059,02	C-O-C (ht)
2329,65		899,78	dao động vòng no
2125,30		794,57	C-H (bd)
1636,83		583,90	C-H (bd)
1409,13	C-O (ht)		

Dựa vào kết quả phân tích bằng phổ hồng ngoại, ta thấy cellulose tách từ thân tre phù hợp với α -cellulose đã được công bố.

Cellulose thân tre được dùng làm nguyên liệu để bán tổng hợp CMC.

3.2. NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA CÁC YẾU TỐ ĐẾN QUÁ TRÌNH BÁN TỔNG HỢP CMC TỪ CELLULOSE THÂN TRE

3.2.1. Ảnh hưởng của nồng độ NaOH đến mức độ thể của CMC

Giai đoạn 1 (Kiềm hóa cellulose): 5 g cellulose được cho vào một bình cầu dung tích 250 ml. Thêm vào đó 100 ml isopropanol. Thêm tiếp 20 ml **dung dịch NaOH** (C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , C_5) vào và khuấy hỗn hợp ở 30°C trong 1 giờ.

Giai đoạn 2 (Cacboxyl methyl hóa): Cho tiếp 7,2 g natri cloaxetat vào hỗn hợp trên. Bình cầu chứa hỗn hợp phản ứng được đặt trong bếp cách thủy, làm nóng đến 50°C và lắc trong 2 giờ.

Bùn sau đó được ngâm trong metanol qua đêm. Ngày hôm sau, bùn được axit hóa bằng axit axetic 90% cho đến khi đạt độ pH từ 6 – 8, sau đó được lọc. CMC được rửa với etanol 70% trong 5 lần để loại bỏ sản phẩm phụ không mong muốn. Sau đó CMC được lọc và sấy khô ở 60°C.

Kết quả xác định mức độ thể của các sản phẩm CMC được trình bày trong bảng 3.4.

Bảng 3.4. Ảnh hưởng của nồng độ NaOH đến mức độ thể của CMC

STT	Nồng độ dd NaOH	D (ml)	DS
1	15%	2,75	0,680
2	17,5%	2,70	0,699
3	20%	2,83	0,650
4	30%	2,80	0,661
5	40%	2,80	0,661

Từ kết quả thu được ở bảng 3.4, ta thấy **kiềm hóa cellulose bằng dung dịch NaOH 17,5% thì mức độ thể ở CMC là cao nhất.**

Có thể giải thích như sau: ở nồng độ NaOH bằng 17,5% khả năng hấp phụ NaOH lên cellulose là tốt nhất, nhờ vậy giai đoạn cacboxyl methyl hóa xảy ra dễ dàng hơn và tạo sản phẩm CMC có mức độ thể cao. Khi nồng độ NaOH càng tăng thì khả năng xảy ra các phản ứng của cellulose trong môi trường kiềm (phản ứng oxi hóa, thủy phân,...) càng tăng, các phản ứng này cạnh tranh và làm giảm khả năng kiềm hóa cellulose, do đó mức độ thể ở CMC giảm.

3.2.2. Ảnh hưởng của thời gian kiềm hóa đến mức độ thể của CMC

Sử dụng nồng độ NaOH tối ưu vừa tìm được (17,5%) để tổng hợp CMC và khảo sát ảnh hưởng của thời gian kiềm hóa đến mức độ thể của CMC.

Kết quả xác định mức độ thể của các sản phẩm CMC được trình bày trong bảng 3.5.

Bảng 3.5. Ảnh hưởng của thời gian kiềm hóa đến mức độ thể của CMC

STT	Thời gian kiềm hóa (t_1)	D (ml)	DS
1	1 giờ	2,70	0,699

2	2 giờ	2,80	0,661
3	3 giờ	2,80	0,661
4	4 giờ	2,85	0,643
5	5 giờ	2,95	0,606

Từ kết quả thu được ở bảng 3.5, ta thấy **kiềm hóa cellulose trong 1 giờ thì mức độ thể ở CMC là cao nhất.**

Khi tiến hành thí nghiệm, chúng tôi nhận thấy với thời gian kiềm hóa dưới 1 giờ thì chưa tạo được hỗn hợp đồng nhất. Thời gian kiềm hóa càng lâu thì khả năng phản ứng oxi hóa và thủy phân của cellulose trong môi trường kiềm càng lớn. Các phản ứng này xảy ra đã hạn chế khả năng thế nhóm cacboxyl methyl vào vị trí nguyên tử Hidro trong nhóm hydroxyl (-OH), dẫn đến mức độ thể của CMC không cao.

3.2.3. Ảnh hưởng của tỉ lệ mol $\text{ClCH}_2\text{COONa}$ /cellulose đến mức độ thể của CMC

Tiến hành tổng hợp CMC với nồng độ NaOH 17,5% và thời gian kiềm hóa tối ưu là 1 giờ, đồng thời khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ mol $\text{ClCH}_2\text{COONa}$ /cellulose đến mức độ thể của CMC.

Kết quả xác định mức độ thể của các sản phẩm CMC được trình bày trong bảng 3.6.

Bảng 3.6. Ảnh hưởng của tỉ lệ mol $\text{ClCH}_2\text{COONa}$ /cellulose đến mức độ thể của CMC

STT	Khối lượng $\text{ClCH}_2\text{COONa}$ (m) (Tỉ lệ mol $\text{ClCH}_2\text{COONa}$ /cellulose)	D (ml)	DS
1	3,6 gam (1 : 1)	3,20	0,519
2	5,4 gam (1,5 : 1)	2,78	0,668
3	7,2 gam (2 : 1)	2,70	0,699

4	9,0 gam (2,5 : 1)	2,85	0,643
5	10,8 gam (3 : 1)	2,88	0,632

Từ kết quả thu được ở bảng 3.6, ta thấy **bán tổng hợp CMC với tỉ lệ mol $\text{ClCH}_2\text{COONa}/\text{cellulose}$ bằng 2:1 thì mức độ thể ở CMC là cao nhất.**

Như vậy, tỉ lệ $\text{ClCH}_2\text{COONa}/\text{cellulose}$ có ảnh hưởng đến mức độ thể của CMC. Tỉ lệ này càng tăng thì khả năng thể nhóm cacboxyl methyl càng lớn. Tuy nhiên, khi tỉ lệ này lớn hơn (2:1) thì khả năng cellulose bị thủy phân trong môi trường này càng tăng và hạn chế quá trình cacboxyl methyl hóa.

3.2.4. Ảnh hưởng của thời gian cacboxyl hóa đến mức độ thể của CMC

Sử dụng các điều kiện tối ưu vừa tìm được: dung dịch NaOH 17,5%, thời gian kiềm hóa là 1 giờ, tỉ lệ mol $\text{ClCH}_2\text{COONa}/\text{cellulose}$ là 2:1 để tổng hợp CMC và khảo sát ảnh hưởng của thời gian cacboxyl hóa đến mức độ thể của CMC.

Kết quả xác định mức độ thể của các sản phẩm CMC được trình bày trong bảng 3.7.

Bảng 3.7. Ảnh hưởng của thời gian cacboxyl hóa đến mức độ thể của CMC

STT	Thời gian cacboxyl hóa (t_2)	D (ml)	DS
1	1 giờ	2,88	0,632
2	2 giờ	2,70	0,699
3	3 giờ	2,80	0,661
4	4 giờ	2,80	0,661

Từ kết quả thu được ở bảng 3.7, ta thấy **thời gian cacboxyl methyl hóa bằng 2 giờ thì mức độ thể ở CMC là cao nhất.**

Như vậy, thời gian cacboxyl methyl hóa càng lâu thì khả năng thể càng lớn. Nhưng, tiến hành bán tổng hợp càng lâu thì càng có khả năng cellulose và CMC bị thủy phân hoặc phân hủy thành chất khác, dẫn đến giảm mức độ thể ở CMC.

Tóm lại:

Điều kiện tối ưu cho quá trình bán tổng hợp CMC từ cellulose thân tre là: kiềm hóa với dung dịch NaOH 17,5% trong 1 giờ và cacboxyl methyl hóa với tỉ lệ mol $\text{ClCH}_2\text{COONa}/\text{cellulose} = 2 : 1$ trong thời gian 2 giờ.

Với điều kiện này thì thu được CMC với DS = 0,699.

Chúng tôi sử dụng điều kiện tối ưu cho quá trình bán tổng hợp CMC từ cellulose thân tre để bán tổng hợp CMC.

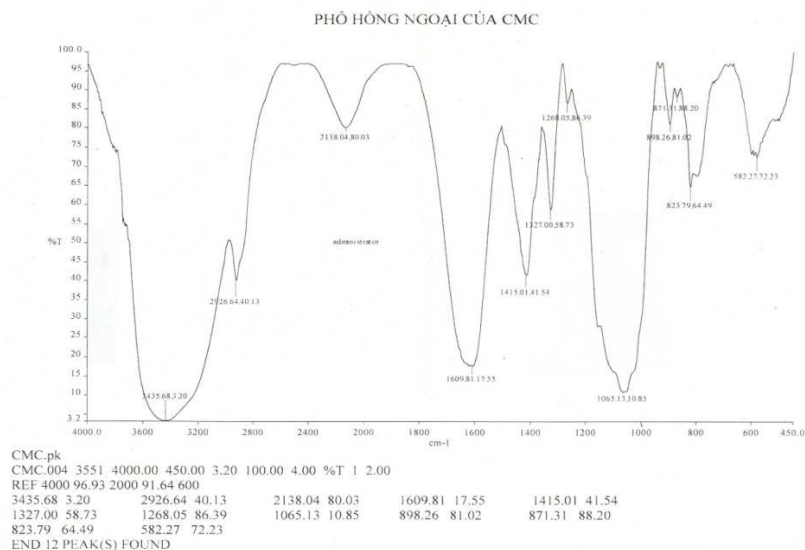


Hình 3.5. Cacboxyl methyl cellulose bán tổng hợp từ cellulose thân tre

3.3. PHÂN TÍCH SẢN PHẨM CACBOXYL METHYL CELLULOSE

Chúng tôi tiến hành phân tích sản phẩm cacboxyl methyl cellulose bán tổng hợp được có mức độ thể cao nhất là 0,699 bằng phương pháp đo phổ hồng ngoại (IR) tại phòng thí nghiệm phân tích của Khoa Hóa, Đại học Sư phạm Đà Nẵng.

Kết quả phân tích được trình bày trong hình 3.6 và bảng 3.8.



Hình 3.6. Phổ hồng ngoại của CMC bán tổng hợp từ cellulose thân tre

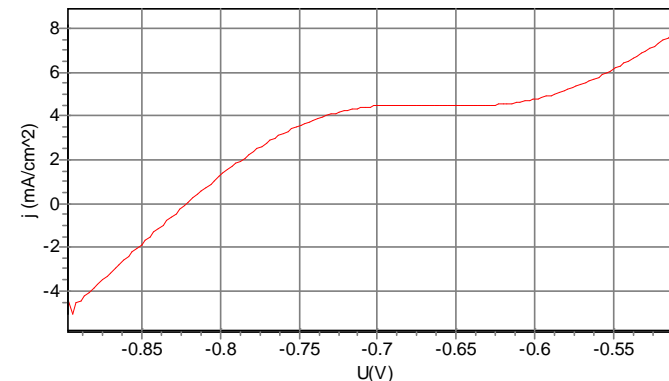
Bảng 3.8. Tần số và loại dao động trong phổ hồng ngoại của CMC bán tổng hợp từ cellulose thân tre

Tần số (cm ⁻¹)	Loại dao động	Tần số (cm ⁻¹)	Loại dao động
3435,68	O-H (ht)	1268,05	C-H metyl (bd)
2926,64	-CH ₂ - (ht)	1065,13	C-O-C (ht)
2138,04		898,26	dao động vòng
1609,81	C=O (ht)	871,31	C-H (bd)
1415,01	C-H metyl (ht)	823,79	C-H (bd)
1327,00	C-OH	582,27	C-H (bd)

Từ hình 3.6 và bảng 3.8 cho thấy, các nhóm chức cacboxyl, metyl và hydroxyl tìm thấy lần lượt ở các tần số 1609,81; 1415,01 và 1327,00. Điều này chứng tỏ đã ghép được nhóm cacboxyl methyl vào cellulose thân tre.

3.4. KHẢO SÁT KHẢ NĂNG ỨC CHẾ ĂN MÒN KIM LOẠI CỦA CACBOXYL METHYL CELULOSE

3.4.1. Đường cong phân cực của thép trong dung dịch NaCl 3,5% khi không có chất ức chế



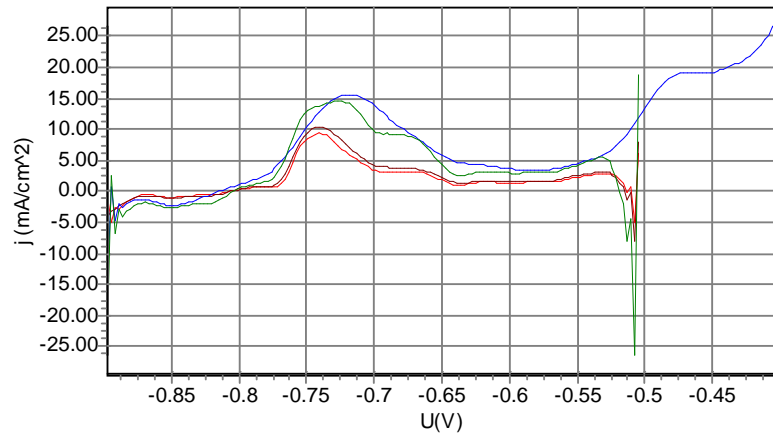
Corr. Potential : -0.8213 vol, Pol. resistance : 16.1826 Ohm

Corr. density : 4.0306E-0001 mA/cm²

Hình 3.7. Đường cong phân cực của thép trong dung dịch NaCl 3,5% khi không có chất ức chế

3.4.2. Ảnh hưởng của thời gian ngâm thép trong dung dịch CMC đến tính chất ức chế ăn mòn

Điện cực thép CT3 được ngâm trong dung dịch CMC 30 mg/l với các thời gian là 5 phút, 10 phút, 20 phút, 30 phút. Sau đó tiến hành đo đường cong phân cực của thép CT3 trong dung dịch NaCl 3,5%. Kết quả được trình bày ở hình 3.12 và bảng 3.9.



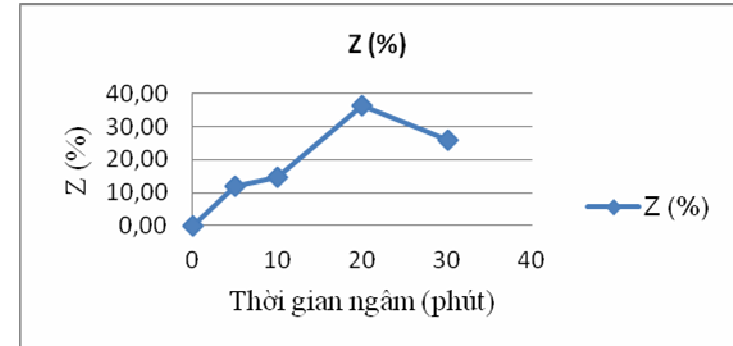
— 5 phút; — 10 phút; — 20 phút; — 30 phút

Hình 3.8. Đường cong phân cực của thép trong dung dịch NaCl 3,5% với thời gian ngâm thép trong dung dịch CMC 30 mg/l là 5 phút, 10 phút, 20 phút, 30 phút

Kết quả xử lý các đường cong phân cực được trình bày trong bảng 3.9 và hình 3.8.

Bảng 3.9. Giá trị điện trở phân cực (R_p), dòng ăn mòn (i_{corr}) và hiệu quả ức chế Z (%) theo thời gian ngâm thép trong dung dịch CMC 30 mg/l

Thời gian ngâm (phút)	R_p (Ohm)	i_{corr} (mA/cm ²)	Z (%)
0	16.1826	4.03E-01	0.00
5	18.4135	3.54E-01	12.12
10	18.9704	3.44E-01	14.70
20	25.4297	2.56E-01	36.36
30	21.8095	2.99E-01	25.80



Hình 3.8. Hiệu quả ức chế Z (%) theo thời gian ngâm thép trong dung dịch CMC 30 mg/l

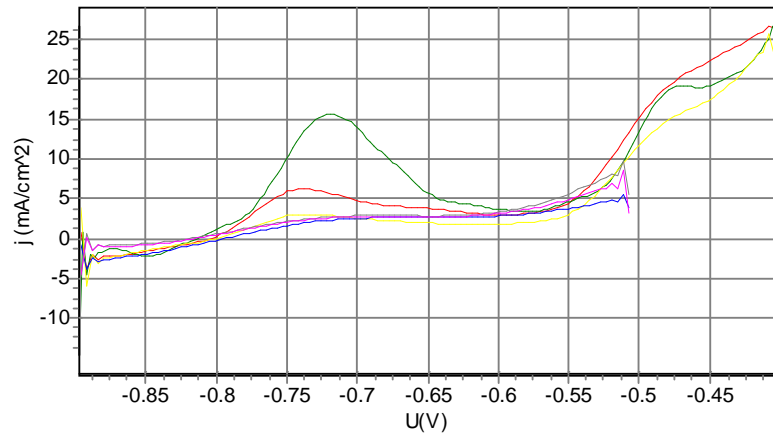
Từ kết quả ở bảng 3.9 và hình 3.8, ta thấy khi ngâm thép trong dung dịch CMC thì tốc độ ăn mòn thép có giảm. Vậy, CMC có tính chất ức chế ăn mòn. Theo một số tác giả đã giải thích về khả năng ức chế ăn mòn kim loại của hợp chất hữu cơ, có thể giải thích khả năng ức chế ăn mòn kim loại của CMC như sau: khi CMC bị hấp phụ lên bề mặt thì các electron chưa liên kết trên các nhóm -OH, =C=O có thể liên kết với orbital d còn trống của sắt tạo thành lớp màng, hoặc tạo phức trên bề mặt và ngăn cách kim loại với môi trường nên ức chế quá trình ăn mòn kim loại.

Từ bảng 3.9 và hình 3.8 cũng thấy được thời gian ngâm thép trong dung dịch CMC càng lâu thì hiệu quả ức chế càng cao và thời gian ngâm thép tối ưu là 20 phút. Nguyên nhân có thể là ở thời điểm này CMC đã tạo được lớp màng bền vững trên bề mặt thép nên hiệu quả ức chế cao nhất.

Tóm lại: CMC có tính chất ức chế ăn mòn thép CT3 trong dung dịch NaCl 3,5% và thời gian ngâm thép tối ưu trong dung dịch CMC là 20 phút.

3.4.3. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch CMC đến tính chất ức chế ăn mòn kim loại

Tiến hành ngâm thép trong dung dịch CMC với các nồng độ 20mg/l, 30mg/l, 40mg/l, 50mg/l, 60mg/l, 70mg/l với thời gian 20 phút và đo đường cong phân cực thép CT3 trong dung dịch NaCl 3,5%. Kết quả thu được trình bày ở hình 3.9, 3.10 và bảng 3.10.



— 20mg/l; — 30mg/l; — 40mg/l; — 50mg/l; — 60mg/l; — 70mg/l

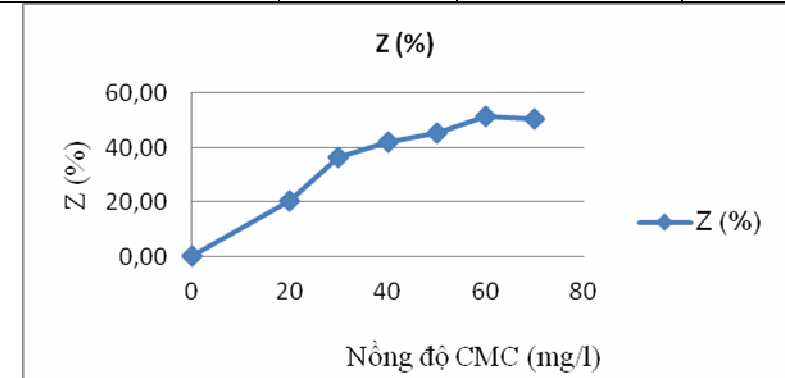
Hình 3.9. Đường cong phân cực của thép trong dung dịch NaCl 3,5% với thời gian ngâm thép trong các dung dịch CMC 20 mg/l, 30mg/l, 40 mg/l, 50mg/l, 60mg/l và 70 mg/l là 20 phút

Kết quả xử lý đường cong phân cực được trình bày trong bảng 3.10 và hình 3.10.

Bảng 3.10. Giá trị điện trở phân cực (R_p), dòng ăn mòn (i_{corr}) và hiệu quả ức chế Z (%) theo nồng độ dung dịch CMC với thời gian ngâm 20 phút

Nồng độ CMC (mg/l)	R_p (Ohm)	i_{corr} (mA/cm ²)	Z (%)
0	16.1826	4.03E-01	0.00

20	20.3202	3.21E-01	20.36
30	25.4297	2.56E-01	36.36
40	27.9392	2.33E-01	42.08
50	29.6823	2.20E-01	45.48
60	33.1918	1.97E-01	51.25
70	32.7663	1.99E-01	50.61



Hình 3.10. Hiệu quả ức chế Z (%) theo nồng độ dung dịch CMC với thời gian ngâm thép là 20 phút

Từ kết quả thu được ở bảng 3.10 và hình 3.10, ta thấy nồng độ dung dịch CMC càng tăng thì hiệu quả ức chế càng cao và **ứng với nồng độ dung dịch CMC là 60 mg/l thì hiệu quả ức chế ăn mòn cao nhất và đạt 51,25%.**

Có thể giải thích là nồng độ dung dịch CMC càng lớn thì khả năng tạo màng ngăn cách kim loại với môi trường càng tốt nên khả năng ức chế càng cao.

KẾT LUẬN

Qua quá trình nghiên cứu, cho phép chúng tôi đưa ra một số kết luận sau:

1. Đã tìm được điều kiện tối ưu cho quá trình nấu tre bằng phương pháp sunfat là:

- Kích thước nguyên liệu: 1cm.
- Tỷ lệ tác chất nấu $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{S} = 2$.
- Nhiệt độ: 155°C (nhiệt độ sôi của hỗn hợp).
- Thời gian nấu: 4 giờ.

Với điều kiện này thì lượng lignin còn lại trong tre sau khi nấu là thấp nhất với chỉ số Kappa là 24,2.

2. Kết quả phân tích phổ hồng ngoại của cellulose thân tre chứng tỏ đây là anpha – cellulose, phù hợp với các số liệu đã được công bố.

3. Đã tìm được điều kiện tối ưu cho quá trình bán tổng hợp cacboxyl methyl cellulose hòa tan từ cellulose thân tre là:

- Nồng độ dung dịch NaOH dùng để kiềm hóa là 17,5%.
- Thời gian kiềm hóa: 1 giờ.
- Tỷ lệ mol $\text{ClCH}_2\text{COONa}/\text{cellulose} = 2:1$.
- Thời gian cacboxyl metyl hóa: 2 giờ.

Với điều kiện này thì thu được CMC hòa tan với mức độ thể là 0,699.

4. Kết quả phân tích phổ hồng ngoại của CMC bán tổng hợp từ cellulose thân tre cho thấy sự xuất hiện các pic đặc trưng của các nhóm chức cacboxy, metyl và hydroxyl, chứng tỏ đã ghép thành công nhóm cacboxyl methyl vào cellulose thân tre.

5. Đã khảo sát được tính chất ức chế ăn mòn kim loại của CMC:

CMC có tính chất ức chế ăn mòn kim loại. Với thời gian ngâm thép là 20 phút trong dung dịch CMC 60 mg/l thì hiệu quả ức chế ăn mòn thép CT3 trong dung dịch NaCl 3,5% là 51,25%.