

# HYDROCHAR HOẠT TÍNH TỪ VỎ HẠT CÀ PHÊ: MỘT CHẤT XÚC TÁC TIỀM NĂNG CHO PHẢN ỨNG THỦY PHÂN CELLULOSE ROM RẠ THÀNH GLUCOSE NHẪM TÁI CHẾ NGUỒN CHẤT THẢI NÔNG NGHIỆP

TRẦN THỊ HIỀN\*, LÊ HÙNG ANH

*Viện Khoa học công nghệ và quản lý môi trường, Trường Đại học Công nghiệp Thành phố Hồ Chí Minh*

*\* Tác giả liên hệ: tranthihien@iuh.edu.vn*

DOIs: <https://www.doi.org/10.46242/jstiuh.v73i1.5192>

**Tóm tắt.** Nghiên cứu này hướng đến việc tìm kiếm một giải pháp mới nhằm xử lý chất thải nông nghiệp (rom rạ và vỏ hạt cà phê). Hydrochar hoạt tính (HAC) từ vỏ hạt cà phê đã được điều chế bằng một phương pháp có điều kiện dễ tiếp cận và hiệu quả không cần sấy khô nguồn nguyên liệu ban đầu. HAC được điều chế thông qua quy trình hai bước Carbon hóa thủy nhiệt (điều kiện hoạt hóa thấp 130°C, 2 giờ, KOH 1 mol/L) và kết hợp nhiệt phân. Hydrochar hoạt tính thu được có hàm lượng độ acid tổng cao 1,880 mmol/g do các nhóm chức oxygenate hình thành tốt trên bề mặt vật liệu và diện tích bề mặt riêng khá lớn 703,9 m<sup>2</sup>/g, kích thước phân bố lỗ xốp 15,4 Å, cho thấy khả năng hấp phụ và xúc tác tốt. Cơ chế xúc tác của Hydrochar hoạt tính đã được chứng minh thành công trong việc chuyển hóa Cellulose rom rạ thành Glucose mà không cần biến tính gắn thêm nhóm chức nào lên bề mặt vật liệu. HAC có hoạt tính xúc tác cao và độ chọn lọc Glucose tốt, mở ra triển vọng áp dụng rộng rãi trong công nghiệp hóa chất cơ bản, sinh học, .... Hiệu suất đường khử từ phản ứng thủy phân Cellulose rom rạ đạt  $81,45 \pm 0,569\%$  và độ chọn lọc Glucose khá cao  $63,04 \pm 0,706\%$ , điều kiện phản ứng ở nhiệt độ 180°C, thời gian phản ứng 2 giờ trong môi trường H<sub>2</sub>O. Phương pháp này đặt nền tảng cho các nghiên cứu trong tương lai về tái sử dụng và quản lý chất thải nông nghiệp.

**Từ khóa.** Thủy phân, Cellulose, Glucose, Hydrochar hoạt tính, Carbon hóa thủy nhiệt, chất thải nông nghiệp

## 1 GIỚI THIỆU

Ngày nay, biến đổi khí hậu ngày càng diễn ra nghiêm trọng, việc tìm kiếm các giải pháp giảm thiểu lượng khí thải carbon và tận dụng hiệu quả các nguồn chất thải nông nghiệp như rom rạ, vỏ hạt cà phê ... là vô cùng cấp thiết. Hàng năm việc xử lý một lượng lớn chất thải rom rạ, vỏ hạt cà phê ... sau mỗi vụ mùa là một thách thức với nền nông nghiệp. Các nguồn chất thải nông nghiệp này được tận dụng, tái chế để sản xuất các loại đường khử như Glucose, Fructose là một giải pháp hữu hiệu cho bài toán xử lý chất thải nông nghiệp, giảm thiểu khí thải carbon, đồng thời cung cấp nguồn nguyên liệu dồi dào cho các ngành công nghiệp hóa chất cơ bản, sinh học .... Các loại đường khử Glucose, Fructose ... là một trong các nguồn nguyên liệu cơ bản nhằm chuyển hóa thành các hóa chất có giá trị cao hơn như Hexitols, 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF), acid Levulinic, Ethanol [1].

Các công nghệ thủy phân Cellulose thành Glucose truyền thống chủ yếu được thực hiện như thủy phân bằng Enzyme [2], acid khoáng sản như HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [3] và nước siêu tới hạn [4]. Cellulose có tính chất bền và tan trong nước nên quá trình này yêu cầu cần một lượng lớn acid khoáng, Enzyme hoặc dung môi ion [5]. Glucose có tính chất hóa học không ổn định, gây ra nhiều khó khăn khi kiểm soát quá trình xúc tác đồng thể, làm giảm hiệu suất thu được đáng kể, cũng như tính chọn lọc của sản phẩm của quá trình thủy phân Cellulose [6]. Do đó, các công nghệ thủy phân Cellulose truyền thống còn tồn tại những hạn chế nhất định: ảnh hưởng đến hiệu quả hay tính kinh tế của quá trình. Phương pháp thủy phân Cellulose bằng Enzyme diễn ra khá chậm, đòi hỏi cần nhiều thời gian và điều kiện phản ứng nghiêm ngặt, chi phí sản xuất Enzyme cao gây ra nhiều trở ngại trong việc áp dụng công nghệ này ở quy mô công nghiệp [7]. Phương pháp thủy phân Cellulose bằng acid đồng nhất thường gây ăn mòn thiết bị, làm giảm tuổi thọ của thiết bị và tăng chi phí bảo trì. Khả năng tái sử dụng xúc tác acid sau phản ứng thấp, thường bị thải bỏ gây ra các tác động tiêu cực đến môi trường, hệ sinh thái [8]. Chính vì vậy, việc sử dụng các chất xúc tác rắn được kỳ vọng sẽ mang lại nhiều lợi ích hơn, do tính dễ thu hồi, tái sử dụng giảm thiểu tác động đến môi trường, tăng hiệu quả kinh tế và mở ra những cơ hội ứng dụng mới trong tương lai [8]. Các nghiên cứu gần đây đã

tập trung vào việc phát triển các chất xúc tác rắn để thay thế các phương pháp thủy phân Cellulose truyền thống, giúp nâng cao hiệu suất, giảm thiểu tác động đến môi trường và tạo ra quy trình sản xuất bền vững hơn. Một số loại xúc tác rắn đã được nghiên cứu như xúc tác kim loại quý Palladium (Pd) được gắn trên Silica-Alumina cho thấy hiệu suất Glucose thu được từ quá trình thủy phân Cellulose đạt 23,6% ở điều kiện phản ứng 200°C trong 3 giờ [9]. Chất xúc tác đa dị thể không đồng nhất với ưu điểm dễ tách và ứng dụng rộng rãi [10]. Chất xúc tác acid Sulfonat trên nền carbon tổng hợp 1 bước cho sản lượng đường khử thu được 67,6% khi được thủy phân trong môi trường 1-Butyl-3-methylimidazolium chloride ở 130°C trong thời gian 60 phút [11]. Chất xúc tác acid rắn dựa trên nền carbon từ tính thì vẫn giữ được 90% hoạt tính của chúng sau năm lần tái chế và dễ dàng thu hồi nhất. Tuy nhiên, hiệu suất Glucose thu được 32% khi sử dụng chất xúc tác này ở 363 K [12]. Xúc tác Silica có lỗ xốp lớn với khả năng chuyển hóa Cellulose thành Glucose với hiệu suất 80% trong môi trường IL (Ionic liquid), acid Citric ở 500°C [13]. Các xúc tác rắn mang nhóm chức  $-SO_3H$ , thủy phân Cellulose tinh khiết thành Glucose đạt hiệu suất cao từ 75 – 92% [14, 15]. Một loạt các xúc tác khác cũng đã được nghiên cứu như acid Sulfonic cố định [16-19], xúc tác acid rắn [8], HZSM-5 [20] và xúc tác acid rắn trên nền carbon [21]. Trong đó, các chất xúc tác acid rắn trên nền carbon chứa nhóm chức  $-SO_3H$  được quan tâm nhiều, thường được điều chế theo hai bước đơn giản. Bước thứ nhất, các loại đường, Cellulose hoặc sinh khối thô thường được nhiệt phân để tạo ra vật liệu carbon. Bước thứ hai, vật liệu carbon thu được sulfonat với acid sulfuric đậm đặc để gắn nhóm chức  $-SO_3H$ . Quá trình sulfonat hóa tạo ra khí độc hại và việc tách các sản phẩm cuối cùng ra khỏi  $H_2SO_4$  đậm đặc rất phức tạp. Do đó, các phương pháp này làm cho việc chuẩn bị các vật liệu carbon sulfonat có nguồn gốc từ sinh khối chưa đáp ứng các nguyên tắc của hóa học xanh.

Ngoài ra, các chất xúc tác acid rắn trên có hoạt tính xúc tác cao nhưng lại dễ bị giảm hoạt tính khi tiếp xúc với môi trường có muối trong sinh khối [16, 20]. Nguyên nhân độ acid vô cơ mạnh của chất xúc tác giảm do các nhóm chức acid mạnh trên xúc tác phản ứng với NaCl có trong sinh khối, dẫn đến hoạt tính xúc tác giảm đáng kể. Do đó, cần bảo toàn hoạt tính của xúc tác khi tiếp xúc với NaCl sinh ra từ sinh khối. Mặc dù vẫn còn một số hạn chế nêu trên nhưng các chất xúc tác acid rắn trên nền carbon từ sinh khối vẫn được kỳ vọng sẽ giúp quá trình thủy phân Cellulose diễn ra ở điều kiện dễ thực hiện hơn, thân thiện với môi trường và mở ra triển vọng ứng dụng rộng rãi trong thực tế. Do sự phong phú và dồi dào của nguồn sinh khối thải, giúp hướng đến phát triển nền nông nghiệp xanh, bảo vệ môi trường, hệ sinh thái. Nhằm khắc phục vấn đề trên, các nhà khoa học cần nghiên cứu tìm ra giải pháp bảo vệ các trung tâm acid trên bề mặt xúc tác. Do đó, việc nghiên cứu phát triển các hệ xúc tác mới tiềm năng vẫn không ngừng phát triển.

Nổi bật, nghiên cứu của Kobayashi và cộng sự [6] đã chỉ ra rằng hiệu suất Glucose thu được đạt 88% khi dùng xúc tác than hoạt tính (K26) không gắn thêm nhóm chức cho quá trình thủy phân Cellulose, đặc biệt khi tăng diện tích tiếp xúc giữa chất xúc tác và chất nền. Quá trình nghiền bi xúc tác K26 giúp tăng diện tích bề mặt, từ đó tăng cường khả năng tương tác với Cellulose và cải thiện hiệu suất phản ứng thủy phân [6]. Hoạt tính xúc tác K26 được chứng minh dựa trên cơ chế hấp phụ Cellulose của than hoạt tính (sự kết hợp giữa tương tác vật lý các nhóm chức kỵ nước) và tương tác phản ứng hóa học. Các nhóm acid Carboxylic trên bề mặt than hoạt tính đóng vai trò quan trọng trong việc cắt đứt liên kết Glycosidic của Cellulose sau khi bị hấp phụ [22]. Nghiên cứu của Kobayashi và cộng sự [22] đã làm sáng tỏ vai trò của các tâm hoạt động của acid hữu cơ yếu trong việc ức chế phản ứng trao đổi ion của xúc tác khi tiếp xúc với NaCl từ sinh khối. Tuy nhiên, các nghiên cứu về chủ đề này lại còn rất nhiều hạn chế, đặc biệt là ở Việt Nam.

Xuất phát từ những cơ sở khoa học và kế thừa các nghiên cứu trước, nghiên cứu này đã áp dụng phương pháp Carbon hóa thủy nhiệt (HTC), kết hợp nhiệt phân, không gắn thêm nhóm chức để điều chế Hydrochar hoạt tính từ vỏ hạt cà phê làm xúc tác cho phản ứng thủy phân Cellulose thành Glucose với nhiều ưu điểm: (1) pháp HTC điều chế tiền chất Hydrochar được thực hiện ở điều kiện dễ tiếp cận nhiệt độ thấp (180°C), trong môi trường nước không cần phải tiêu tốn năng lượng làm khô nguồn sinh khối ban đầu nhưng phương pháp nhiệt phân thông thường; (2) phương pháp HTC được dùng để hoạt hóa Hydrochar ở điều kiện nhiệt độ thấp (130°C), thời gian 2 giờ, trong môi trường KOH, chỉ tiêu tốn một lượng nhỏ KOH (tỷ lệ khối lượng KOH và sinh khối khoảng 1/ 6,67). Lượng dung dịch KOH dư sau khi thủy nhiệt có thể tái sử dụng cho lần hoạt hóa sau; (3) sự kết hợp đồng thời quá trình hoạt hóa hóa học và nhiệt phân. Khối lượng KOH còn lại trong sản phẩm sau quá trình carbon hóa thủy nhiệt do không rửa lọc, khi được thực hiện quá trình nhiệt

phân sẽ tiếp hoạt động như một tác nhân hoạt hóa lên vật liệu. Hơn nữa, quá trình hoạt hóa bằng dung dịch KOH còn giúp tạo ra nhiều nhóm chứa oxy trên bề mặt vật liệu [23-25]. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với công bố trước đây của tác giả [26]. Các nhóm chức chứa oxy này là một trong các yếu tố rất quan trọng trong việc ứng dụng vật liệu làm xúc tác cho quá trình thủy phân Cellulose thành Glucose [27].

Quá trình điều chế Hydrochar hoạt tính từ vỏ hạt cà phê không chỉ góp phần giảm thiểu một lượng lớn chất thải nông nghiệp, giảm ô nhiễm môi trường mà còn tạo ra một loại xúc tác hiệu quả cho phản ứng thủy phân Cellulose. Do đó, việc tận dụng các chất thải nông nghiệp để tạo ra các loại vật liệu có giá trị cao hơn, ở điều kiện điều chế, hoạt hóa nhẹ nhàng làm tăng tính bền vững của quá trình này. Đây là một hướng đi mới, hứa hẹn mang lại hiệu quả cao và thân thiện với môi trường.

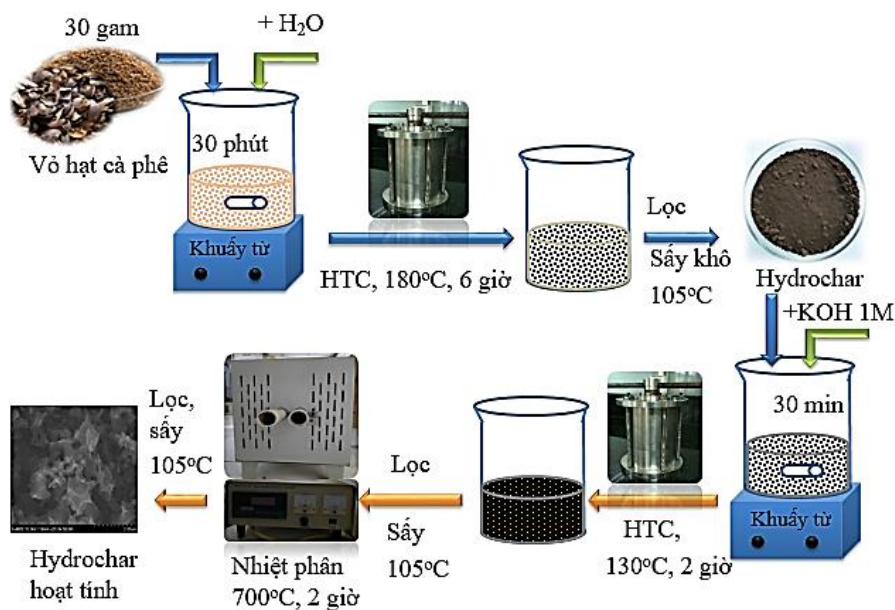
## 2 NGUYÊN LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1 Nguyên vật liệu

Vỏ hạt cà phê Robusta, *Coffea Canephora* được thu thập từ một nhà máy xay xát ở thành phố Buôn Ma Thuột, tỉnh Daklak, Việt Nam. Vỏ cà phê được phơi khô tự nhiên và nghiền thành bột, sàng lọc qua rây kích thước hạt từ khoảng 500  $\mu\text{m}$ .

Cellulose được tách từ nguồn rom rạ giống lúa IR-64 thu thập tại huyện Bình Chánh, thành phố Hồ Chí Minh. Rom rạ được làm khô tự nhiên, cắt thành kích thước 1 – 2 mm (máy cắt SE-100). Sau đó rom rạ được sấy khô ở 105°C đạt đến độ ẩm < 2%. Sau đó, rom rạ được đem đi xử lý nổ hơi nước ở điều kiện nhiệt độ 200°C, thời gian lưu 5 phút. Sản phẩm sau khi bị nổ hơi nước tiếp tục được xử lý loại bỏ Lignin với dung dịch kiềm 3 %, trong 6 giờ để thu được Cellulose.

### 2.2 Điều chế Hydrochar hoạt tính



Hình 1. Sơ đồ quy trình điều chế Hydrochar hoạt tính

Sơ đồ quy trình điều chế Hydrochar được trình bày trong Hình 1 bao gồm 2 bước chính:

**Bước 1.** Điều chế tiền chất Hydrochar theo quy trình tác giả đã công bố [27] bằng phương pháp carbon hóa thủy nhiệt trong môi trường nước ở điều kiện nhiệt độ thấp 180°C và thời gian lưu 6 giờ.

**Bước 2.** Điều chế Hydrochar hoạt tính (HAC) theo quy trình tác giả đã công bố [28], cụ thể: cân 10g Hydrochar cho vào 200 ml dung dịch KOH 1 mol/L, trộn khuấy bằng máy khuấy từ trong thời gian 30 phút. Hỗn hợp được cho vào Autoclave có lót Teflon thể tích 400 mL, đậy kín và tiến hành gia nhiệt ở nhiệt độ 130°C trong thời gian 2 giờ. Sản phẩm sau thủy nhiệt được thu bằng cách lọc nhưng không rửa lọc và sau đó sấy khô ở 105°C. Sau đó, sản phẩm này được nhiệt phân ở nhiệt độ 700°C, trong môi trường nitơ tinh khiết (99,995%) trong 2 giờ. Vật liệu Hydrochar hoạt tính sau nhiệt phân được rửa bằng acid HCl nồng độ loãng và nước cất nhiều lần cho đến khi dung dịch nước rửa có độ pH trung tính.

### 2.3 Phương pháp đánh giá cấu trúc vật liệu xúc tác Hydrochar hoạt tính

Hình thái cấu trúc bề mặt ảnh SEM của Hydrochar và Hydrochar hoạt tính đo trên máy SEM – Hitachi S 4800 thuộc trung tâm nghiên cứu triển khai công nghệ cao thành phố Hồ Chí Minh. Diện tích bề mặt riêng (BET) và cấu trúc phân bố lỗ xốp của Hydrochar và Hydrochar hoạt tính đo trên máy Quantachrome NOVA 1000e bằng phương pháp hấp phụ  $N_2$  ở nhiệt độ  $-196^\circ C$ . Phương pháp quang phổ hồng ngoại (FTIR) xác định các liên kết của các nhóm cấu trúc của Hydrochar và Hydrochar hoạt tính đo thiết bị Tensor 27 – Bruker thuộc Viện Khoa học Vật liệu Ứng dụng. Các nhóm chức bề mặt trên Hydrochar hoạt tính được định lượng bằng phương pháp chuẩn độ Boehm [29] trên thiết bị chuẩn độ điện thế – model 848 titrno plus, Metrohm – Thụy Sĩ.

### 2.4 Nghiên cứu hoạt tính xúc tác của Hydrochar hoạt tính cho phản ứng thủy phân Cellulose rơm rạ thành Glucose bằng kỹ thuật Autoclave

#### 2.4.1. Chuẩn bị tổ hợp nghiền xúc tác (HAC/ Cellulose rơm rạ)

Hỗn hợp HAC/ Cellulose rơm rạ được trộn với tỉ lệ theo khối lượng  $M_{\text{xúc tác}}: M_{\text{Cellulose}} = 15\%$  [6] tiến hành nghiền trên máy nghiền bi Fritsch P6. Hai yếu tố chính ảnh hưởng đến chất lượng tổ hợp nghiền xúc tác: tốc độ nghiền và thời gian nghiền. Khảo sát tốc độ nghiền trong quá trình chuẩn bị tổ hợp nghiền xúc tác HAC/ Cellulose lần lượt sẽ thực hiện tại tốc độ 160, 260, 360, 460, 560 vòng/ phút, cố định thời gian nghiền là 2 giờ. Khảo sát thời gian nghiền chuẩn bị tổ hợp nghiền xúc tác HAC/ Cellulose lần lượt sẽ thực hiện tại 0,5, 1, 2, 3, 4 giờ, cố định tốc độ nghiền tối ưu nhất khảo sát trên thu được. Các thông số khảo sát tham khảo tài liệu [2]. Sau đó các hỗn hợp nghiền xúc tác theo các tốc độ nghiền hoặc các thời gian nghiền khác nhau sẽ được đánh giá hiệu quả bằng phản ứng thủy phân. Phản ứng thủy phân được thực hiện trong 40 mL dung dịch nước có chứa nồng độ HCl 0,012%, điều kiện nhiệt độ phản ứng  $180^\circ C$ , trong thời gian phản ứng 2 giờ [6] trong thiết bị Autoclave. Hàm lượng đường khử thu được sau quá trình thủy phân sẽ được xác định dựa trên phương pháp Imoto [30] và dựa phương trình đường chuẩn đã được nhóm tác giả công bố trong nghiên cứu trước [31].

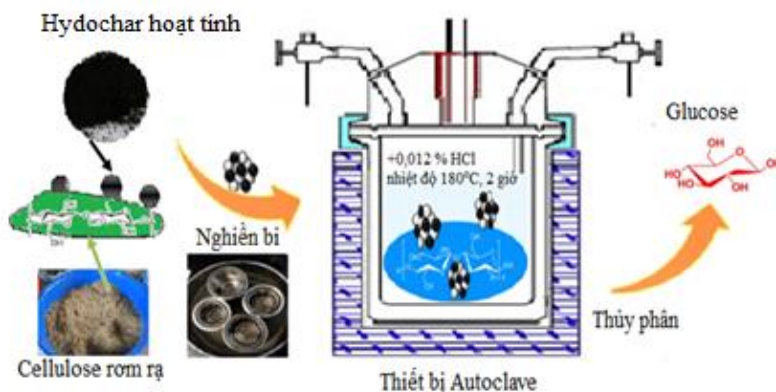
Tất cả kết quả dữ liệu thí nghiệm trong nghiên cứu được tiến hành 3 lần lặp lại, sau thử nghiệm được phân tích phương sai theo kiểu thiết kế hoàn toàn ngẫu nhiên một yếu tố bằng phần mềm JMP pro14. Từ kết quả phân tích ANOVA nếu hiệu quả của các yếu tố nghiên cứu có ý nghĩa với giá trị  $p \leq 0,05$ , thì kiểm định Tukey HSD (Tukey's Honestly Significant Difference Post Hoc Test) được sử dụng để phân loại các nghiệm thức.

#### 2.4.2 Khảo sát yếu tố ảnh hưởng phản ứng thủy phân Cellulose rơm rạ

Yếu tố nhiệt độ và thời gian thủy phân được khảo sát với tổ hợp nghiền xúc tác HAC/ Cellulose tối ưu thu được ở mục 2.4.1. Khảo sát yếu tố thời gian thủy phân lần lượt sẽ thực hiện tại 0,5, 1, 2, 3, 4 giờ, cố định yếu tố nhiệt độ thủy phân ở  $180^\circ C$ , trong 40 mL  $H_2O$  chứa HCl 0,012%. Khảo sát yếu tố nhiệt độ phản ứng thủy phân lần lượt sẽ thực hiện tại 120, 140, 160, 180, 200,  $220^\circ C$ , cố định yếu tố thời gian thủy phân ở điều kiện tối ưu nhất khảo sát trên thu được, trong 40 mL  $H_2O$  chứa HCl 0,012%. Các thông số khảo sát tham khảo tài liệu [2]. Hàm lượng đường khử thu được sau quá trình thủy phân sẽ được xác định giống như trong mục 2.4.1.

#### 2.4.3 Quy trình thực hiện quá trình thủy phân Cellulose rơm rạ

Quá trình thủy phân Cellulose rơm rạ bằng tổ hợp nghiền xúc tác HAC/ Cellulose tối ưu theo mục 2.4.1 được trình bày Hình 3. Cụ thể, được thực hiện trong thiết bị Autoclave trong 40 mL dung dịch nước có chứa nồng độ HCl 0,012% [6], điều kiện nhiệt độ thủy phân, thời gian thủy phân tối ưu theo mục 2.4.2. Hàm lượng đường khử thu được sau quá trình thủy phân sẽ được xác định giống như trong mục 2.4.1. Hàm lượng Glucose được xác định bằng phương pháp HPLC theo luận án của tác giả [32].



Hình 2. Quy trình thực hiện quá trình thủy phân Cellulose rom rạ bằng thiết bị Autoclave [32].

#### 2.4.4 Xác định tâm hoạt tính xúc tác của Hydrochar hoạt tính

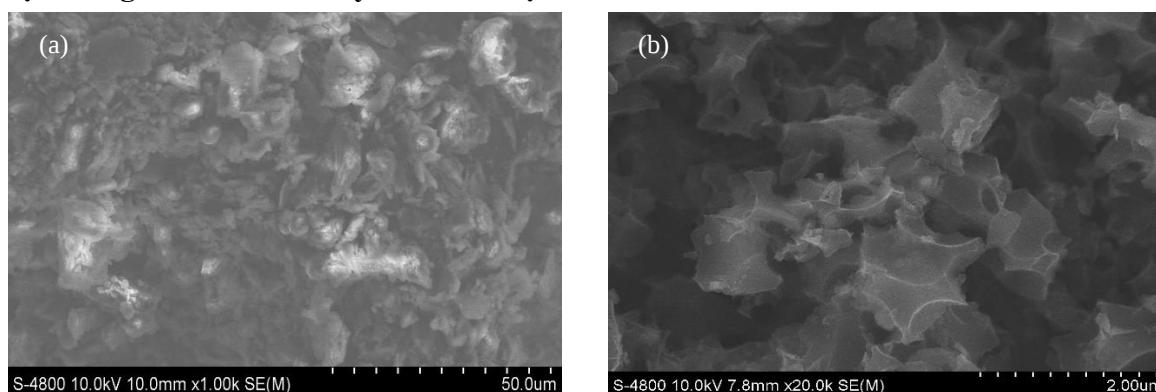
Hydrochar hoạt tính được xử lý lần lượt trong các môi trường dung dịch khác nhau: dung dịch đệm pH = 4 ( $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$  viết tắt  $\text{AcOH}/\text{AcONa}$ ); dung dịch pH = 7,0 ( $\text{NaCl}$ ); dung dịch pH = 8,3 ( $\text{NaHCO}_3$ ); dung dịch pH = 12,6 ( $\text{NaOH}$ ), nhằm trung hòa các tâm acid tương ứng trên Hydrochar hoạt tính. Sau đó, hỗn hợp lần lượt được tiến hành nghiền bi với Cellulose rom rạ để chuẩn bị thử hoạt tính cho phản ứng thủy phân. Hiệu suất Glucose thu được khi thủy phân Cellulose nghiền riêng lẻ không có Hydrochar hoạt tính, có xúc tác Hydrochar hoạt tính và các xúc tác Hydrochar hoạt tính được xử lý ở trên. Phản ứng thủy phân được thực hiện trong 40 mL dung dịch nước có chứa nồng độ HCl 0,012% [6], điều kiện nhiệt độ 180°C, trong thời gian 2 giờ bằng thiết bị Autoclave.

#### 2.4.5 Khảo sát khả năng tái sinh của xúc tác Hydrochar hoạt tính

Khả năng tái sinh của chất xúc tác HAC được thực hiện trong 5 chu kỳ tái sinh. Quá trình thủy phân Cellulose rom rạ được thực hiện trong thiết bị Autoclave với hỗn hợp xúc tác HAC/ Cellulose (tỉ lệ  $M_{\text{xúc tác}}: M_{\text{Cellulose}} = 15\%$ ) thực hiện trong máy nghiền bi với tốc độ nghiền 360 vòng/phút và thời gian nghiền 2 giờ, trước khi thực hiện phản ứng thủy phân. Phản ứng thủy phân được thực hiện trong 40 mL dung dịch nước có chứa nồng độ HCl 0,012% [6], điều kiện nhiệt độ thủy phân 180°C, trong thời gian thủy phân 2 giờ bằng thiết bị Autoclave. Sau khi phản ứng đầu tiên kết thúc, xúc tác Hydrochar hoạt tính được tách ra khỏi hỗn hợp phản ứng, xúc tác được rửa sạch nhiều lần bằng máy đánh siêu âm với nước cất, sau đó sấy khô ở 80°C trong 24 giờ, để chuẩn bị hỗn hợp nghiền xúc tác cho lần kế tiếp.

### 3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

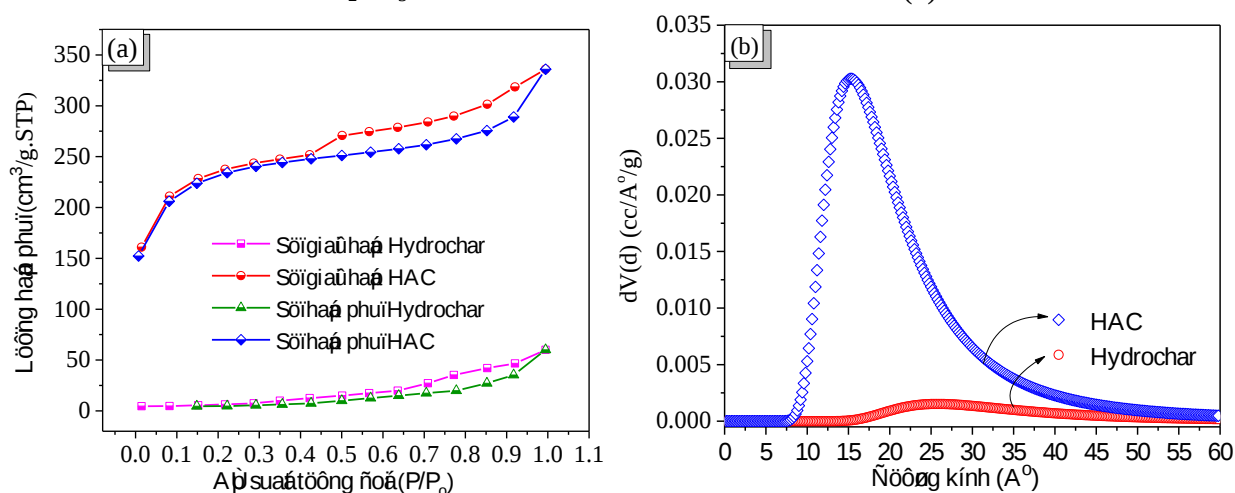
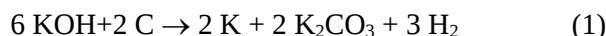
#### 3.1 Đặc trưng tính chất của Hydrochar hoạt tính



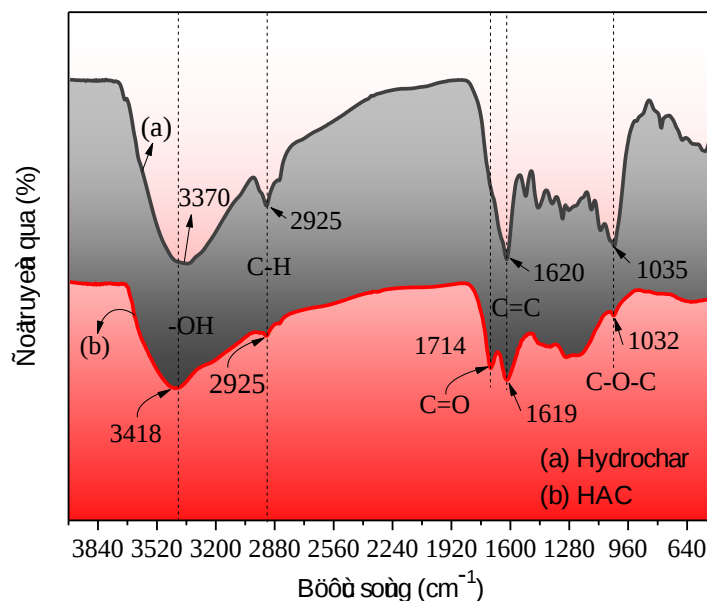
Hình 3. Hình ảnh SEM của (a) Hydrochar vỏ hạt cà phê và (b) Hydrochar hoạt tính

Hình thái cấu trúc bề mặt của Hydrochar và Hydrochar hoạt tính được thể hiện ảnh SEM (Hình 3). Quan sát trực quan (Hình 3a) cho thấy hình thái cấu trúc bề mặt Hydrochar gồ ghề, thô ráp, không đồng nhất, ít lỗ trống và cấu trúc lỗ xốp kém phát triển so với Hydrochar hoạt tính. Cấu trúc bề mặt của Hydrochar hoạt

tính (Hình 3b), có đặc điểm các lớp phân tầng với sự hiện diện của nhiều lỗ xốp không đồng nhất về kích thước và hình thái. Cấu trúc xốp của mẫu Hydrochar hoạt tính được cải thiện rõ rệt sau khi hoạt hóa, sự hình thành của các lỗ xốp có kích thước lớn hơn và diện tích bề mặt tăng đáng kể, tạo điều kiện thuận lợi cho các ứng dụng. Việc giải phóng các hợp chất hữu cơ trong Hydrochar khi bị hoạt hóa bằng KOH có thể là một cơ chế quan trọng gây ra hiện tượng trên [26]. Sự tương tác giữa KOH và carbon không chỉ tạo ra hệ thống lỗ xốp phát triển mà còn làm tăng tính phân cực của bề mặt vật liệu do hình thành các nhóm Hydroxyl. Nguyên nhân do KOH có tính kiềm mạnh, tác động lên liên kết carbon trong Hydrochar, gây ra các phản ứng phân hủy, giải phóng các khí Hydro, Carbon monoxide (phương trình 1 và 2). Đồng thời, các ion hydroxide (OH<sup>-</sup>) từ KOH sẽ tương tác với các nguyên tử carbon còn lại, tạo thành các nhóm Hydroxyl (OH<sup>-</sup>) trên bề mặt, từ đó hình thành lỗ xốp. Điều này góp phần cải thiện đáng kể khả năng hấp phụ và xúc tác của vật liệu [33, 34]:



Hình 4. Đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp nitơ (a) và phân bố kích thước lỗ xốp (b) của Hydrochar và HAC. Cấu trúc lỗ xốp đóng vai trò then chốt trong việc quyết định khả năng hấp phụ của Cellulose vào Hydrochar hoạt tính. Kết quả mô tả đường đẳng nhiệt hấp phụ/ giải hấp nitơ của Hydrochar và Hydrochar hoạt tính (Hình 4a) cho thấy sự kết hợp đặc trưng của các loại hình I và IV theo phân loại IUPAC. Trong đó, loại hình I chiếm ưu thế hơn cho thấy sự hiện diện đồng thời của các lỗ vi xốp và các lỗ xốp mesoporous trong Hydrochar và Hydrochar hoạt tính. Sự phân bố kích thước lỗ xốp (Hình 4b) có kích thước lỗ xốp trung bình khoảng 15,8 Å. Điều này, cho thấy tiềm năng ứng dụng của hai vật liệu này trong các lĩnh vực yêu cầu diện tích bề mặt lớn và thể tích lỗ xốp của vật liệu cao. Quá trình biến đổi thủy nhiệt đã tạo ra một lượng lớn các lỗ xốp mới trong Hydrochar hoạt tính, dẫn đến sự tăng đáng kể lượng hấp phụ N<sub>2</sub> bão hòa và diện tích bề mặt riêng (BET) của Hydrochar hoạt tính đạt 703,9 m<sup>2</sup>/g, cho thấy tiềm năng ứng dụng của vật liệu này trong các lĩnh vực hấp phụ và xúc tác. Do đó, quá trình kích hoạt tạo ra thêm các lỗ xốp và nhóm chức bề mặt, giúp tăng diện tích tiếp xúc và khả năng tương tác với cellulose, từ đó nâng cao khả năng hấp phụ và xúc tác.



Hình 5. Phổ FTIR của (a) Hydrochar vỏ hạt cà phê và (b) Hydrochar hoạt tính (HAC)

Kết quả mô tả phổ FTIR của Hydrochar và Hydrochar hoạt tính được trình bày trong Hình 5. Phổ FTIR cho thấy sự hiện diện của các dải hấp thụ rộng và mạnh ở vùng 3370 – 3418  $\text{cm}^{-1}$  đối với Hydrochar và HAC tương ứng, đây là đặc trưng cho dao động kéo giãn của nhóm Hydroxyl. Điều này chứng tỏ, sự tồn tại phong phú của các nhóm Hydroxyl tự do trên bề mặt hai loại vật liệu, góp phần vào khả năng hấp phụ và tạo điều kiện cho các tương tác liên kết Hydro với các phân tử đích [26, 35, 36]. Hydrochar và HAC có dao động ở vùng 2925  $\text{cm}^{-1}$  cho thấy sự xuất hiện của dao động nhóm methyl –CH. Hydrochar và HAC lần lượt có Dao động ở 1620  $\text{cm}^{-1}$  và ở 1619  $\text{cm}^{-1}$  tương ứng cho thấy sự xuất hiện của dao động C = C. Đặc biệt, phổ FTIR của HAC xuất hiện đỉnh ở 1714  $\text{cm}^{-1}$  chứng tỏ có sự xuất hiện của dao động C = O. Cả hai phổ Hydrochar và HAC đều có dao động phổ rộng ở khoảng 1032 – 1035  $\text{cm}^{-1}$  tương ứng chứng tỏ dao động C–O–C thường có trong ete, este hoặc phenol. Kết quả FTIR của nghiên cứu này tương tự với kết quả của tác giả và cộng sự [26]. Các nhóm chức chứa oxy này một trong các yếu tố rất quan trọng trong ứng dụng vật liệu làm xúc tác thủy phân Cellulose thành Glucose.

Bảng 1 trình bày kết quả định lượng chi tiết về các nhóm chức năng bề mặt của Hydrochar và HAC, thu được bằng chuẩn độ Boehm [29]. Dữ liệu trình bày trong bảng này cung cấp thông tin cần thiết về hóa học bề mặt của vật liệu và đóng vai trò là nền tảng để giải thích hiện tượng hấp phụ và xúc tác quan sát được. Hydrochar hoạt tính được điều chế thông qua quá trình thủy nhiệt có bề mặt chứa các nhóm chức chứa oxy cao được dự kiến sẽ đóng một vai trò thiết yếu trong quá trình thủy phân Cellulose của Hydrochar hoạt tính.

Bảng 1. Định lượng nhóm chức bề mặt của Hydrochar và Hydrochar hoạt tính.

| Vật liệu                | Các nhóm chức chứa oxy (mmol/g) |               |               | Tổng  |
|-------------------------|---------------------------------|---------------|---------------|-------|
|                         | Nhóm acid Carboxylic            | Nhóm Lactones | Nhóm Phenolic |       |
| Hydrochar vỏ hạt cà phê | 0,064                           | 0,097         | 0,307         | 0,468 |
| Hydrochar hoạt tính     | 0,870                           | 0,416         | 0,594         | 1,880 |

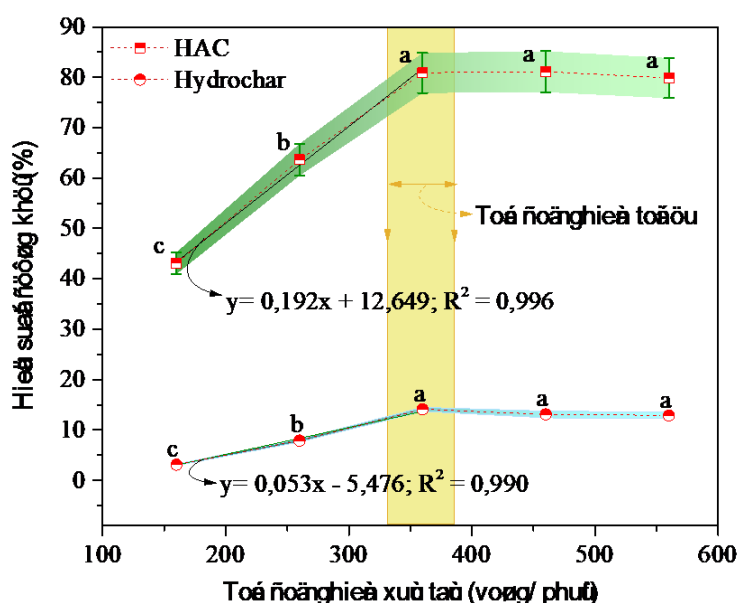
### 3.2 Kết quả phản ứng thủy phân Cellulose thành Glucose

#### 3.2.1 Chuẩn bị tổ hợp nghiền xúc tác HAC/ Cellulose rom rạ

##### Ảnh hưởng của tốc độ nghiền xúc tác HAC/ Cellulose rom rạ

Kết quả nghiên cứu cho thấy tốc độ nghiền Cellulose rom rạ và Hydrochar hoạt tính tác động trực tiếp lên hiệu suất đường khử (Hình 6). Do va đập với bi nghiền và bị ma sát với thành cối trong quá trình nghiền cơ học, các liên kết Glucosidic của Cellulose bị cắt đứt. Bên cạnh đó, áp suất và nhiệt độ tăng cao cũng góp phần vào việc phá vỡ cấu trúc phân tử Cellulose và tạo thành các loại đường khử thông qua các phản ứng xúc tác. Kết quả khảo sát cho thấy việc tăng tốc độ nghiền từ 160 lên 360 vòng/phút đã dẫn đến sự gia tăng

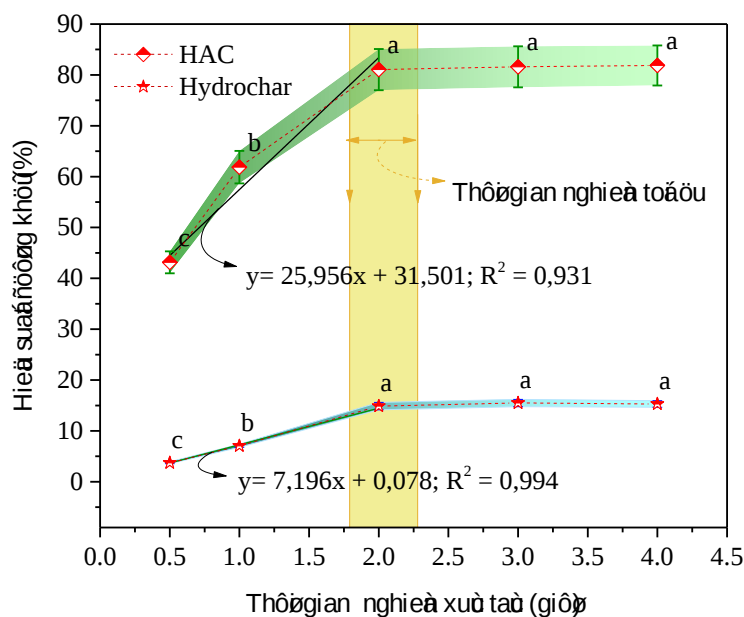
đáng kể hiệu suất đường khử, đạt mức tối đa 80,89% ( $p < 0,05$ ) cho thấy một mối quan hệ trực tiếp giữa hai yếu tố này. Tuy nhiên, hiệu suất đường khử không được cải thiện đáng kể khi tốc độ nghiền tăng từ 360 lên 460 vòng/phút, độ chênh lệch khi tăng đạt mức 0,23% ( $p < 0,05$ ). Khi tốc độ nghiền tăng từ 460 lên 560 vòng/phút, hiệu suất đường khử còn giảm độ chênh lệch khi giảm đạt mức 1,27% ( $p < 0,05$ ). Chứng tỏ, ngưỡng giới hạn của tốc độ nghiền đã xuất hiện đối với quá trình thủy phân Cellulose. Như vậy, tốc độ nghiền 360 vòng/phút là thích hợp để tạo tổ hợp xúc tác cho quá trình thủy phân Cellulose. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả phân tích thống kê kiểm định phân loại Tukey HSD với độ tin cậy 95%. Quá trình thủy phân Cellulose thành các sản phẩm đường khử được thúc đẩy do sự va đập và ma sát sinh nhiệt trong quá trình nghiền, làm đứt gãy các liên kết  $\beta$ -1,4 Glucosidic để tạo ra các Oligosaccharide tan trong nước và sau đó tiếp tục bị thủy phân thành các sản phẩm đường khử. Quá trình nghiền hỗn hợp Cellulose và xúc tác trước khi thủy phân đã giúp nâng cao hiệu suất chuyển hóa Cellulose, chứng tỏ tầm quan trọng của bước tiền xử lý này.



Hình 6. Ảnh hưởng của tốc độ nghiền lên hiệu suất đường khử của Hydrochar hoạt tính, các thông số a,b,c giá trị thống kê kiểm định phân loại Tukey HSD với độ tin cậy 95%.

#### Ảnh hưởng của thời gian nghiền xúc tác (HAC/ Cellulose rơm rạ)

Kết quả thời gian nghiền tổ hợp nghiền xúc tác HAC/ Cellulose có ảnh hưởng đến hiệu suất đường khử trong quá thủy phân Cellulose (Hình 7). Khi kéo dài thời gian nghiền sẽ giúp tăng hiệu suất đường khử. Thời gian nghiền xúc tác khi kéo dài tăng từ 0,5 đến 2 giờ, giúp nâng cao hiệu suất đường khử tăng từ 43,14% lên 81,05% ( $p < 0,05$ ). Tuy nhiên, khi thời gian nghiền xúc tác tăng từ 2 đến 4 giờ, hiệu suất đường khử của Hydrochar hoạt tính hầu như không có sự biến động đáng kể, độ chênh lệch nhỏ 0,81%. Việc kéo giờ thời gian nghiền lâu sẽ gây tiêu tốn nhiều năng lượng, cũng như nâng cáo giá thành của quá trình quá thủy phân Cellulose. Do đó, thời gian nghiền 2 giờ là thích hợp để chuẩn bị hỗn hợp nghiền xúc tác HAC/ Cellulose cho phản ứng thủy phân Cellulose. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả phân tích thống kê kiểm định phân loại Tukey HSD với độ tin cậy 95%.

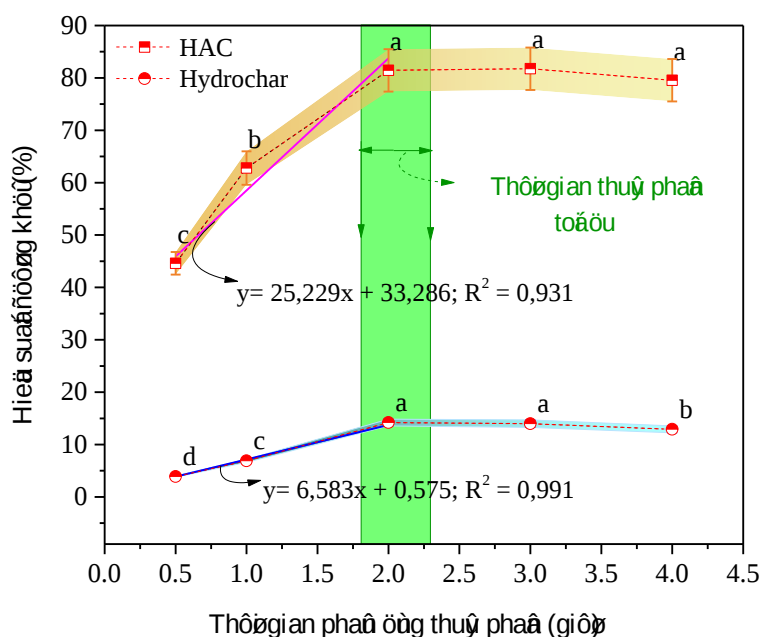


Hình 7. Ảnh hưởng của thời gian nghiền lên hiệu suất đường khử của Hydrochar hoạt tính, các thông số a,b,c giá trị thống kê kiểm định phân loại Tukey HSD với độ tin cậy 95%.

### 3.2.2 Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình thủy phân Cellulose rom rạ

#### Ảnh hưởng của thời gian phản ứng thủy phân

Kết quả hiệu suất đường khử tạo thành được chịu ảnh hưởng vào thời gian phản ứng thủy phân được trình bày trong Hình 8.



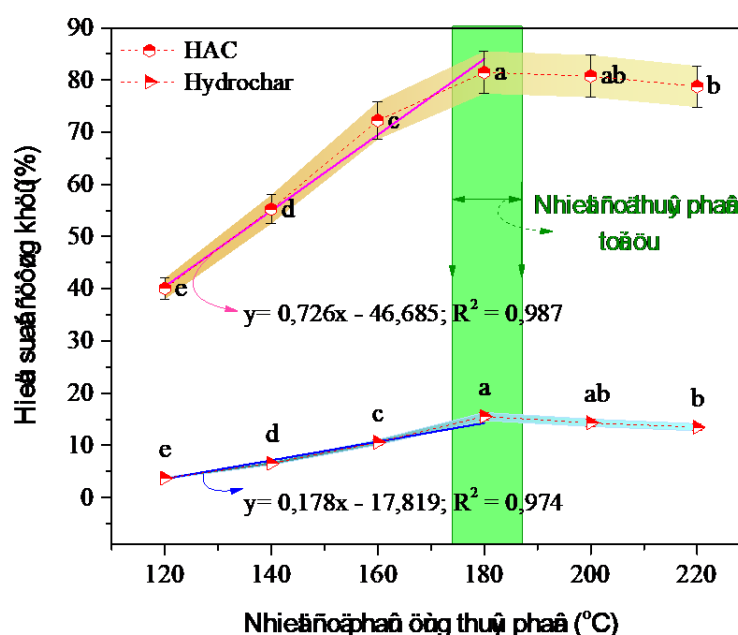
Hình 8. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng thủy phân lên hiệu suất đường khử trên Hydrochar hoạt tính, các thông số a,b,c giá trị thống kê kiểm định phân loại Tukey HSD với độ tin cậy 95%.

Khi thời gian thực hiện phản ứng thủy phân khi kéo dài tăng từ 0,5 đến 2 giờ, giúp nâng cao hiệu suất đường khử tăng từ 44,60% lên 81,45% ( $p < 0,05$ ). Hiệu suất đường khử tăng nhanh khi kéo thời gian thủy phân có thể do hàm lượng Oligosaccharide tan trong nước dồi dào trong giai đoạn đầu. Khi thời gian thực hiện phản ứng thủy phân tiếp tục tăng từ 2 đến 3 giờ, hiệu suất đường khử tăng rất chậm. Sau 3 giờ phản ứng hiệu suất đường khử độ chênh lệch chỉ tăng nhẹ 0,30%. Tuy nhiên, khi thời gian phản ứng thủy phân tiếp tục kéo dài sau 4 giờ phản ứng hiệu suất đường khử bị giảm xuống 2,19%. Nguyên nhân có thể khi kéo dài

thời gian phản ứng thì đường khử sinh ra dễ bị phân hủy, giảm cấp dẫn đến hiệu suất đường khử giảm [37]. Do đó, thời gian thực hiện thủy phân 2 giờ là thời gian thích hợp nhất thực hiện phản ứng thủy phân Cellulose trong thiết bị Autoclave. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả phân tích thống kê, kiểm định phân loại Tukey HSD với độ tin cậy 95%. So sánh với thời gian việc chuyển hóa thủy phân Cellulose với hỗn hợp nghiền xúc tác than hoạt tính (K26) từ than cốc của Kobayashi và các cộng sự [6] thì thời gian thực hiện phản ứng của nghiên cứu này cần dài hơn. Nguyên nhân có thể do việc thực hiện phản ứng thủy phân trong thiết bị Autoclave không có đảo trộn.

### **Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng thủy phân**

Kết quả ảnh hưởng của nhiệt độ thủy phân đến quá trình thủy phân Cellulose bằng hỗn hợp xúc tác nghiền trong thiết bị Autoclave (Hình 9). Kết quả cho thấy khi nhiệt độ phản ứng càng tăng sẽ thúc đẩy làm tăng hoạt tính của xúc tác, dẫn đến tốc độ phản ứng được đẩy nhanh, làm tăng lượng sản phẩm tạo thành. Khi tăng nhiệt độ thủy phân từ 120 lên 180°C, hiệu suất đường khử của Hydrochar hoạt tính đã tăng rõ rệt, đạt từ 40,07% lên đến 81,45% ( $p < 0,05$ ). Khi tiếp tục tăng nhiệt độ phản ứng thủy phân từ 180 lên 220°C, hiệu suất đường khử tăng rất chậm và có khuynh hướng giảm. Khi nhiệt độ tăng lên đến 220°C hiệu suất đường khử giảm, độ chênh lệch giảm 2,69%. Việc giảm hiệu suất đường khử khi nhiệt độ tăng cao có thể do các nguyên nhân: quá trình caramel hóa và giảm cấp của đường ở nhiệt độ cao [37], sự chuyển hóa Glucose thành các dẫn xuất như HMF, Fufural khi nhiệt độ tăng quá cao [38] và quá trình đồng phân hóa Glucose thành Fructose ở nhiệt độ cao. Nhiệt độ phản ứng là yếu tố quyết định đến tốc độ thủy phân Cellulose rơm rạ. Sự gia tăng nhiệt độ phản ứng không chỉ thúc đẩy quá trình thủy phân mà còn có thể gây ra sự xuống cấp của sản phẩm. Kết quả thu được trong nghiên cứu này tương tự với kết quả tác giả Guo Haixin và cộng sự [39] đã công bố khi nhiệt độ tăng thì hiệu suất đường khử ban đầu tăng lên và sau đó giảm dần. Do đó, nhiệt độ thực hiện thủy phân 180°C là nhiệt độ thích hợp thực hiện phản ứng thủy phân Cellulose trong thiết bị Autoclave. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả phân tích thống kê, kiểm định phân loại Tukey HSD với độ tin cậy 95%.

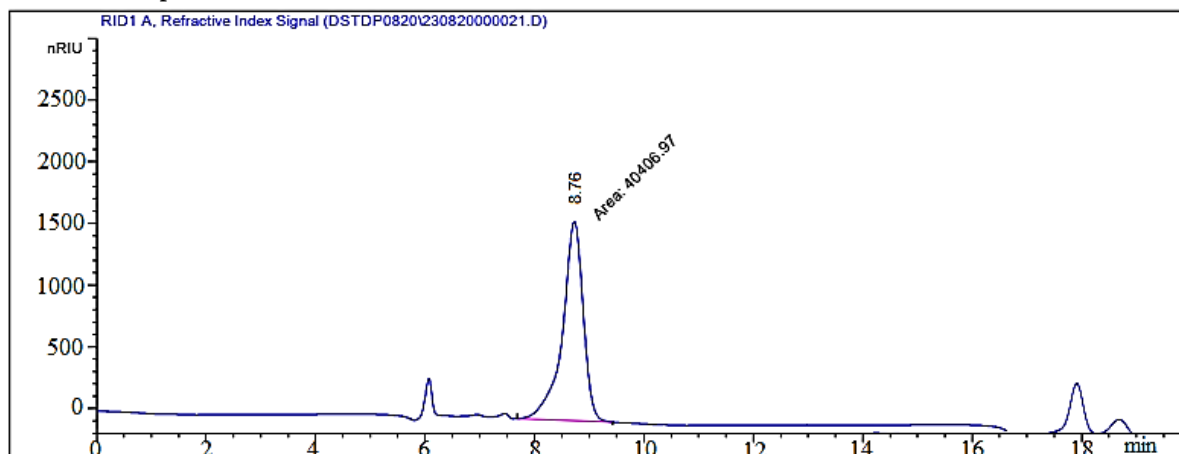


Hình 9. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng thủy phân lên hiệu suất đường khử trên Hydrochar hoạt tính, các thông số a,b,c giá trị thống kê kiểm định phân loại Tukey HSD với độ tin cậy 95%.

### **3.2.3 Hàm lượng Glucose thu được từ quá trình thủy phân Cellulose rơm rạ**

Sắc ký đồ phân tích hàm lượng Glucose thu được từ quá trình thủy phân Cellulose rơm rạ với xúc tác Hydrochar hoạt tính bằng thiết bị Autoclave thể hiện trong Hình 10. Hiệu suất đường khử thu được từ quá trình Cellulose rơm rạ đạt  $81,45 \pm 0,569\%$ . Trong đó, hàm lượng Glucose thu được đạt  $63,04 \pm 0,706\%$ .

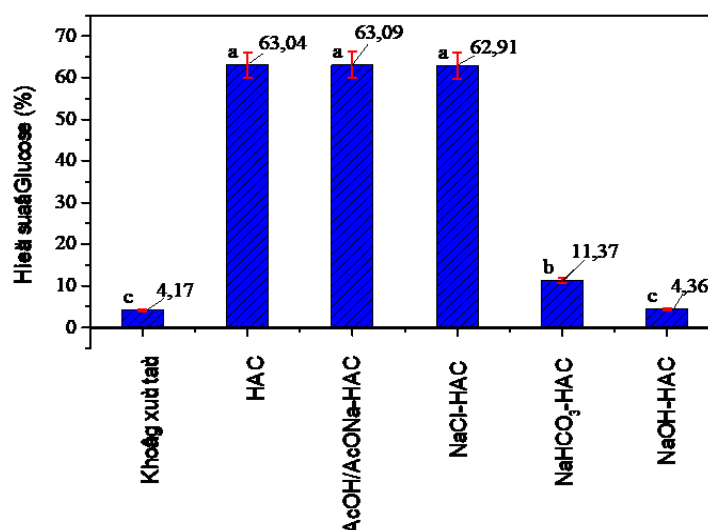
Kết quả tương thích với hàm lượng Glucose tác giả và cộng sự đã công bố về nghiên cứu hoạt tính xúc tác của ACC lõi bắp [27].



Hình 10. Sắc ký đồ của Glucose phân tích bằng phương pháp HPLC

### 3.3 Kết quả đánh giá vai trò tâm hoạt tính xúc tác của HAC

Vai trò các tâm hoạt tính trên xúc tác của HAC được trình bày trong Hình 11.



Hình 11. Hiệu suất Glucose trên các hỗn hợp xúc tác nghiền với HAC đã xử lý trong các môi trường pH khác nhau, các thông số a,b,c giá trị thống kê kiểm định phân loại Tukey HSD với độ tin cậy 95%.

Hàm lượng Glucose thu được khi dùng đơn thuần xúc tác HAC đạt 63,04% ( $p < 0,05$ ). Khi dùng xúc tác HAC đã bị xử lý trong môi trường đệm pH = 4, HAC-AcOH/AcONa thì hàm lượng Glucose thu được đạt 63,09% ( $p < 0,05$ ). Điều này cho thấy hoạt tính của xúc tác HAC không thay đổi khi bị xử lý trong môi trường đệm pH = 4. Chứng tỏ, các nhóm acid Carboxylic và Phenolic trên bề mặt xúc tác HAC có vai trò là tâm hoạt tính xúc tác chính. Bên cạnh đó, khi dùng xúc tác Hydrochar hoạt tính đã bị xử lý trong môi pH = 7, HAC-NaCl thì hàm lượng Glucose thu được đạt 62,91% ( $p < 0,05$ ), cho thấy HAC-NaCl không thay đổi trong môi pH = 7. Điều này chứng minh HAC-NaCl có khả năng kháng lại ảnh hưởng của hàm lượng muối NaCl có mặt thực tế trong sinh khối rơm rạ [40, 41]. Tuy nhiên, khi dùng xúc tác HAC bị xử lý trong môi trường pH = 8,3, HAC-NaHCO<sub>3</sub> hàm lượng Glucose thu được giảm thấp đạt 11,37% ( $p < 0,05$ ). Nguyên nhân NaHCO<sub>3</sub> đã phản ứng trung hòa hết các nhóm chức acid Carboxylic trên xúc tác HAC. Chứng tỏ acid Carboxylic đóng vai trò như một tâm hoạt động chính của xúc tác. Khi dùng xúc tác HAC đã bị xử lý trong môi trường pH = 12,6, HAC-NaOH, hàm lượng Glucose thu được giảm thấp nhất đạt 4,36% ( $p < 0,05$ ). Nguyên nhân do xúc tác HAC bị trung hòa hoàn toàn các nhóm chức acid trong môi trường NaOH. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả phân tích thống kê, kiểm định Tukey HSD với độ tin cậy 95%. Hàm

lượng Glucose thu được khi dùng xúc tác HAC, HAC-AcOH/AcONa, HAC-NaCl đều có chung một giá trị phân loại thống kê “a” có ý nghĩa không khác biệt ( $p < 0,05$ ). Hàm lượng Glucose thu được khi dùng xúc tác HAC-NaOH và không xúc tác đều có chung một giá trị phân loại thống kê “c” có ý nghĩa không khác biệt ( $p < 0,05$ ). Do đó, hoạt tính xúc tác của HAC là dựa trên các nhóm acid hữu cơ: acid Carboxylic và Phenolic. Kết quả nghiên cứu cho thấy rằng các nhóm Carboxyl và Carboxylate trên bề mặt HAC đóng vai trò tâm xúc tác quan trọng trong quá trình phân cắt liên kết Glycosidic của Cellulose, thông qua cơ chế proton hóa và tấn công nucleophilic [42, 43]. Các acid yếu cắt đứt liên kết Glycosid của Cellulose bằng cách hấp phụ để đưa các phân tử Cellulose đến gần các vị trí hoạt động. Kết quả này tương thích với kết quả tác giả và cộng sự [27] công bố trong nghiên cứu hoạt tính xúc tác của ACC lõi bấp lên quá trình thủy phân Cellulose.

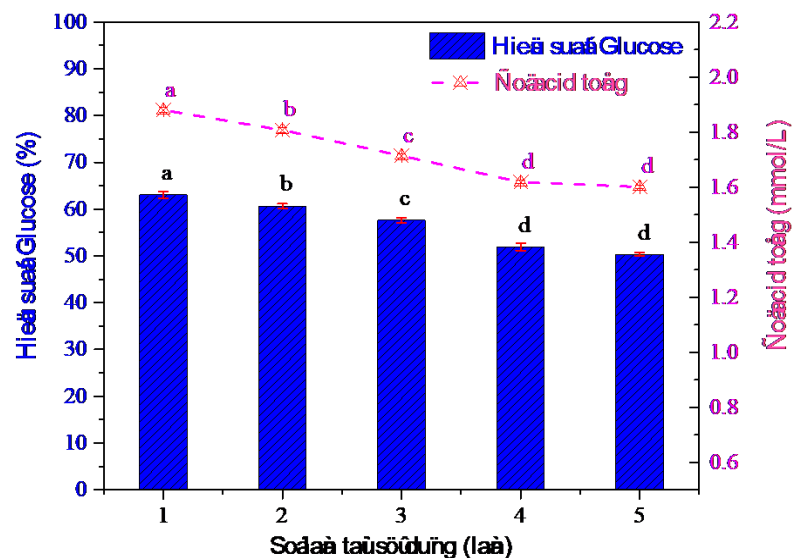
Cơ chế của quá trình thủy phân Cellulose thành Glucose bằng Hydrochar hoạt tính có thể dự đoán như sau: xúc tác HAC hấp phụ các phân tử Cellulose lên trên bề mặt HAC chủ yếu thông qua các tương tác van der Waals và liên kết hydro CH- $\pi$  và tương tác kỵ nước. Các nhóm Phenolic và Carboxylic trên bề mặt HAC tạo thành các liên kết tạo thành liên kết Hydro (OH – O) với phân tử Cellulose để thu hút một liên kết Glycosid với nhóm Carboxylic. Quá trình proton hóa nguyên tử oxy trong liên kết glycosid là bước khởi đầu cho sự phân cắt liên kết này, tạo ra ion Oxocarbenium. Đồng thời, lúc này một phân tử nước tấn công vào liên kết ion, dẫn đến sự phân cắt và hình thành dư lượng đường khử, cùng với sự tái sinh acid Carboxylic bằng cách phân tử Cellulose còn lại giải phóng khỏi carbon và chất xúc tác được tái sinh. Điều này chứng minh, các acid yếu trên bề mặt HAC có khả năng cắt đứt liên kết Glycosid của Cellulose bằng cách kéo các phân tử Cellulose đến các vị trí hoạt động. Hơn nữa, các tâm acid Carboxylic và Phenolic này ngăn cản việc xảy ra phản ứng trao đổi ion với NaCl của sinh khối. Do đó, xúc tác HAC chế tạo thông qua phương pháp HTC không biến tính gắn thêm nhóm chức có khả năng khắc phục được nhược điểm mất hoạt tính xúc tác khi tiếp xúc với NaCl có sẵn trong sinh khối. Kết quả này phù hợp với Kobayashi và cộng sự [22] về vai trò tâm hoạt tính chính các nhóm Carboxylic và Phenolic. Các tâm hoạt tính xúc tác này có thể ngăn cản phản ứng trao đổi ion với NaCl có sẵn trong sinh khối.

### 3.4 Kết quả khả năng tái sử dụng xúc tác của Hydrochar hoạt tính

Hiệu suất Glucose thu được sau các lần lặp lại thể hiện trong Bảng 2 và Hình 12.

Bảng 2. Khả năng tái sử dụng của xúc tác HAC sau 5 lần tái sử dụng

| Thí nghiệm | Hiệu suất Glucose (%) | Độ acid tổng (mmol/g) |
|------------|-----------------------|-----------------------|
| 1          | 63,04 $\pm$ 0,706     | 1,880 $\pm$ 0,0095    |
| 2          | 60,67 $\pm$ 0,503     | 1,807 $\pm$ 0,0090    |
| 3          | 57,62 $\pm$ 0,548     | 1,714 $\pm$ 0,0075    |
| 4          | 51,91 $\pm$ 0,741     | 1,618 $\pm$ 0,0059    |
| 5          | 50,30 $\pm$ 0,382     | 1,598 $\pm$ 0,0110    |



Hình 12. Hiệu suất Glucose thu được sau 5 lần tái sử dụng hỗn hợp nghiền xúc tác HAC, các thông số a,b,c giá trị thống kê kiểm định phân loại Tukey HSD với độ tin cậy 95%.

Hiệu suất Glucose giảm dần sau 5 lần tái sử dụng của xúc tác HAC (Hình 12) cho thấy vật liệu khá ổn định khi tái sử dụng. Đồng thời, độ bền hóa học của xúc tác HAC cũng được chứng minh qua sự ổn định của nồng độ acid tổng (Bảng 2). Hiệu suất Glucose giảm tỉ lệ thuận với độ acid tổng của HAC sau các chu kỳ tái sinh. Cụ thể, hiệu suất đường khử của xúc tác HAC giảm từ 63,04% xuống còn 50,30% sau 5 chu kỳ tái sinh ( $p < 0,05$ ). Sự suy giảm hiệu suất Glucose sau 5 chu kỳ tái sinh vẫn ở mức  $> 50\%$ , chứng tỏ hoạt tính HAC khả năng tái sử dụng vượt trội. Kết quả trên cho thấy xúc tác HAC là xúc tác rất tiềm năng ứng dụng trong quá trình chuyển hóa sinh khối thành nhiên liệu sinh học hướng đến phát triển bền vững. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả phân tích thống kê, kiểm định phân loại Tukey HSD với độ tin cậy 95%.

#### 4 KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã mở ra một hướng đi mới trong việc tận dụng chất thải nông nghiệp, góp phần đa dạng hóa các nguồn nguyên liệu cho ngành công nghiệp hóa chất và năng lượng. Quá trình chuyển hóa Cellulose từ rơm rạ thành Glucose bằng Hydrochar hoạt tính từ vỏ hạt cà phê không chỉ góp phần giảm thiểu chất thải nông nghiệp, ô nhiễm môi trường mà còn tạo ra một vòng tuần hoàn bền vững, chuyển đổi chất thải nông nghiệp thành sản phẩm có giá trị. Phương pháp carbon hóa thủy nhiệt (HTC) hai bước đã tạo ra Hydrochar hoạt tính có cấu trúc xốp, bề mặt lớn và hàm lượng các nhóm chức oxygenate cao, rất phù hợp cho ứng dụng trong xúc tác thủy phân Cellulose. Hoạt tính xúc tác của HAC được chứng minh do các vị trí tâm acid hữu cơ như Carboxylic và Phenolic. Các tâm hoạt tính này của Hydrochar hoạt tính có khả năng kháng lại ảnh hưởng của hàm lượng muối NaCl có mặt thực tế trong sinh khối rơm rạ. Hiệu suất đường khử đạt  $81,45 \pm 0,569\%$  và độ chọn lọc Glucose khá cao  $63,04 \pm 0,706\%$ , ở điều kiện nhiệt độ  $180^{\circ}\text{C}$ , trong môi trường  $\text{H}_2\text{O}$  với thời gian phản ứng 2 giờ. Hydrochar hoạt tính thể hiện khả năng tái sử dụng vượt trội, duy trì hiệu suất trên 50% sau 5 chu kỳ tái sinh. Kết quả nghiên cứu đã cho thấy rõ ràng hiệu quả của Hydrochar hoạt tính trong việc chuyển hóa Cellulose rơm rạ thành Glucose. Nghiên cứu này đã đặt nền móng cho việc phát triển xây dựng một nền nông nghiệp xanh và bền vững. Trong tương lai, cần tiếp tục nghiên cứu và đầu tư phát triển tối ưu hóa quy trình và mở rộng quy mô, hứa hẹn mang lại những giải pháp bền vững cho các vấn đề môi trường.

#### LỜI CẢM ƠN

Xin chân thành cảm ơn Viện Khoa học Công nghệ và Quản lý Môi Trường, Trường Đại học Công nghiệp Thành phố Hồ Chí Minh đã tạo cơ hội cho tôi thực hiện nghiên cứu này.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] H. Baniamerian, M. Høj, M. J. Beier, and A. D. Jensen, "Catalytic conversion of sugars and polysaccharides to glycols: A review," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 330, p. 122650, 2023/08/05/ 2023.
- [2] P. Basu, "Chapter 11 - Production of Synthetic Fuels and Chemicals from Biomass," in *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction (Second Edition)*, P. Basu, Ed., ed Boston: Academic Press, 2013, pp. 375-404.
- [3] Y.-B. Huang and Y. Fu, "Hydrolysis of Cellulose to Glucose by Solid Acid Catalysts," *Green Chemistry*, vol. 15, pp. 1095-1111, 04/29 2013.
- [4] S. P. Kulkarni, "Supercritical water hydrolysis of cellulose: State-of-the-art of green depolymerisation technique," *Biomass and Bioenergy*, vol. 184, p. 107182, 2024/05/01/ 2024.
- [5] W. Deng, Y. Feng, J. Fu, H. Guo, Y. Guo, B. Han, *et al.*, "Catalytic conversion of lignocellulosic biomass into chemicals and fuels," *Green Energy & Environment*, vol. 8, pp. 10-114, 2023/02/01/ 2023.
- [6] H. Kobayashi, M. Yabushita, T. Komanoya, K. Hara, I. Fujita, and A. Fukuoka, "High-Yielding One-Pot Synthesis of Glucose from Cellulose Using Simple Activated Carbons and Trace Hydrochloric Acid," *ACS Catalysis*, vol. 3, pp. 581–587, 02/28 2013.
- [7] A. S. A. da Silva, R. P. Espinheira, R. S. S. Teixeira, M. F. de Souza, V. Ferreira-Leitão, and E. P. S. Bon, "Constraints and advances in high-solids enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass: a critical review," *Biotechnology for Biofuels*, vol. 13, p. 58, 2020/03/23 2020.
- [8] L. Hu, L. Lin, Z. Wu, S. Zhou, and S. Liu, "Chemocatalytic hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 174-175, pp. 225-243, 2015/09/01/ 2015.
- [9] P. N. S. M. M. Kamal, M. D. H. M. Zabidi, and A. S. Alikasturi, "Hydrolysis of cellulose to glucose catalyzed by noble metal palladium (Pd) supported on silica-alumina," *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, vol. 27, pp. 261-270, 2023.
- [10] X. Luo, H. Wu, P. Sudarsanam, and H. Li, "6 - Heterogeneous heteropolyacid-based catalysts for hydrolysis of cellulosic biomass," in *Advanced Catalysis for Drop-in Chemicals*, P. Sudarsanam and H. Li, Eds., ed: Elsevier, 2022, pp. 117-154.
- [11] F. Shen, T. Guo, C. Bai, M. Qiu, and X. Qi, "Hydrolysis of cellulose with one-pot synthesized sulfonated carbonaceous solid acid," *Fuel Processing Technology*, vol. 169, pp. 244-247, 2018/01/01/ 2018.
- [12] S.-L. Hu, Y.-J. Zeng, D.-Z. Wu, and W.-Y. Lou, "A novel magnetic carbon-based solid acid catalyst suitable for efficient hydrolysis of cellulose," *Biomass Conversion and Biorefinery*, vol. 13, pp. 2207-2215, 2023/02/01 2023.
- [13] R. H. Y. Chang, J. Jang, and K. C. W. Wu, "Cellulase immobilized mesoporous silica nanocatalysts for efficient cellulose-to-glucose conversion," *Green Chemistry*, vol. 13, pp. 2844-2850, 2011.
- [14] J. Pang, A. Wang, M. Zheng, and T. Zhang, "Hydrolysis of cellulose into glucose over carbons sulfonated at elevated temperatures," *Chemical Communications*, vol. 46, pp. 6935-6937, 2010.
- [15] L. Shuai and X. Pan, "Hydrolysis of cellulose by cellulase-mimetic solid catalyst," *Energy & Environmental Science*, vol. 5, 02/24 2012.
- [16] S. Van de Vyver, J. Geboers, P. A. Jacobs, and B. F. Sels, "Recent advances in the catalytic conversion of cellulose," *ChemCatChem*, vol. 3, pp. 82-94, 2011.
- [17] S. Suganuma, K. Nakajima, M. Kitano, D. Yamaguchi, H. Kato, S. Hayashi, *et al.*, "Hydrolysis of cellulose by amorphous carbon bearing SO<sub>3</sub>H, COOH, and OH groups," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, pp. 12787-12793, 2008.
- [18] A. Onda, T. Ochi, and K. Yanagisawa, "Selective hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid catalysts," *Green Chemistry*, vol. 10, pp. 1033-1037, 2008.
- [19] R. Rinaldi, R. Palkovits, and F. Schüth, "Depolymerization of cellulose using solid catalysts in ionic liquids," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 47, pp. 8047-8050, 2008.
- [20] H. Wang, C. Zhang, H. He, and L. Wang, "Glucose production from hydrolysis of cellulose over a novel silica catalyst under hydrothermal conditions," *Journal of Environmental Sciences*, vol. 24, pp. 473-478, 2012.
- [21] D. Higai, C. Lee, J. Lang, and E. W. Qian, "Saccharification of cellulose using biomass-derived activated carbon-based solid acid catalysts," *Fuel Processing Technology*, vol. 215, p. 106738, 2021/05/01/ 2021.
- [22] H. Kobayashi, M. Yabushita, and A. Fukuoka, "Depolymerization of Cellulosic Biomass Catalyzed by Activated Carbons," ed, 2016, pp. 15-26.
- [23] H. Wang, Z. Xu, A. Kohandehghan, Z. Li, K. Cui, X. Tan, *et al.*, "Interconnected Carbon Nanosheets Derived from Hemp for Ultrafast Supercapacitors with High Energy," *ACS Nano*, vol. 7, pp. 5131-5141, 2013/06/25 2013.
- [24] L. Wei, M. Sevilla, A. B. Fuertes, R. Mokaya, and G. Yushin, *Hydrothermal Carbonization of Abundant Renewable Natural Organic Chemicals for High-Performance Supercapacitor Electrodes* vol. 1, 2011.

- [25] C. Falco, J. P. Marco-Lozar, D. Salinas-Torres, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, M. M. Titirici, *et al.*, "Tailoring the porosity of chemically activated hydrothermal carbons: Influence of the precursor and hydrothermal carbonization temperature," *Carbon*, vol. 62, pp. 346-355, 2013/10/01/ 2013.
- [26] T. H. Tran, A. H. Le, T. H. Pham, D. T. Nguyen, S. W. Chang, W. J. Chung, *et al.*, "Adsorption isotherms and kinetic modeling of methylene blue dye onto a carbonaceous hydrochar adsorbent derived from coffee husk waste," *Science of The Total Environment*, vol. 725, p. 138325, 2020/07/10/ 2020.
- [27] T. T. Hiền, P. H. Thiện, and N. Đ. Thành, "Khảo sát hoạt tính xúc tác của than sinh học biến tính từ lõi bắp cho phản ứng thủy phân cellulose thành Glucose," *Hóa học và Ứng dụng*, vol. Số chuyên đề 04, pp. 21-27, 2020.
- [28] T. H. Tran, H. H. Le, T. H. Pham, D. T. Nguyen, D. D. La, S. W. Chang, *et al.*, "Comparative study on methylene blue adsorption behavior of coffee husk-derived activated carbon materials prepared using hydrothermal and soaking methods," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, p. 105362, 2021/08/01/ 2021.
- [29] H. P. Boehm, "Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment," *Carbon*, vol. 40, pp. 145-149, 2002/02/01/ 2002.
- [30] G. L. Miller, "Use of Dinitrosalicylic Acid Reagent for Determination of Reducing Sugar," *Analytical chemistry*, vol. 31, pp. 426-428, 1959.
- [31] T. T. Hiền, L. H. Hương, P. H. Thiện, and N. Đ. Thành, "Điều chế một bước acid rắn trên nền carbon bằng phương pháp carbon hóa thủy nhiệt Glucose, sử dụng làm xúc tác thủy phân Cellulose," *Hóa học và Ứng dụng*, vol. Số chuyên đề 3, pp. 5-12, 2018.
- [32] T. T. Hiền, "Nghiên cứu than hóa phụ phẩm nông nghiệp (vỏ hạt cà phê, lõi bắp) bằng phương pháp carbon hóa thủy nhiệt, ứng dụng làm vật liệu hấp phụ và xúc tác," *Luận án Tiến sĩ, Hóa học, Học Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam*, 2023.
- [33] A. H. Basta, V. Fierro, H. El-Saied, and A. Celzard, "2-Steps KOH activation of rice straw: An efficient method for preparing high-performance activated carbons," *Bioresource Technology*, vol. 100, pp. 3941-3947, 2009.
- [34] D. W. McKee, "Mechanisms of the alkali metal catalysed gasification of carbon," *Fuel*, vol. 62, pp. 170-175, 1983/02/01/ 1983.
- [35] K. S. A. Sohaimi, N. Ngadi, H. Mat, I. M. Inuwa, and S. Wong, "Synthesis, characterization and application of textile sludge biochars for oil removal," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 5, pp. 1415-1422, 2017/04/01/ 2017.
- [36] D. Pathania, S. Sharma, and P. Singh, "Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from Ficus carica bast," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 10, pp. S1445-S1451, 2017/02/01/ 2017.
- [37] B. M. Kabyemela, T. Adschiri, R. M. Malaluan, and K. Arai, "Glucose and fructose decomposition in subcritical and supercritical water: detailed reaction pathway, mechanisms, and kinetics," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 38, pp. 2888-2895, 1999.
- [38] J. Zhao, C. Zhou, C. He, Y. Dai, X. Jia, and Y. Yang, "Efficient dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural over sulfonated carbon sphere solid acid catalysts," *Catalysis Today*, vol. 264, pp. 123-130, 2016/04/15/ 2016.
- [39] H. Guo, X. Qi, L. Li, and R. L. Smith, "Hydrolysis of cellulose over functionalized glucose-derived carbon catalyst in ionic liquid," *Bioresource technology*, vol. 116, pp. 355-359, 2012.
- [40] P. W. Chung, A. Charmot, O. A. Olatunji Ojo, K. A. Durkin, and A. Katz, "Hydrolysis catalysis of miscanthus xylan to xylose using weak-acid surface sites," *ACS Catalysis*, vol. 4, pp. 302-310, 2014.
- [41] A. Charmot, P. W. Chung, and A. Katz, "Catalytic hydrolysis of cellulose to glucose using weak-acid surface sites on postsynthetically modified carbon," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 2, pp. 2866-2872, 2014.
- [42] D. L. Zechel and S. G. Withers, "Glycosidase Mechanisms: Anatomy of a Finely Tuned Catalyst," *Accounts of Chemical Research*, vol. 33, pp. 11-18, 2000/01/01 2000.
- [43] J. Tormo, R. Lamed, A. J. Chirino, E. Morag, E. A. Bayer, Y. Shoham, *et al.*, "Crystal structure of a bacterial family-III cellulose-binding domain: a general mechanism for attachment to cellulose," *The EMBO journal*, vol. 15, pp. 5739-5751, 1996.

## **ACTIVATED HYDROCHAR FROM COFFEE HUSKS: A POTENTIAL CATALYST FOR THE HYDROLYSIS REACTION OF RICE STRAW CELLULOSE INTO GLUCOSE FOR THE RECYCLING OF AGRICULTURAL WASTE**

HIEN THI TRAN\*, ANH HUNG LE

*Institute of Environmental Science, Engineering and Management, Industrial University of Ho Chi Minh City*

*\*Corresponding author: tranthihien@iuh.edu.vn*

**Abstract.** This study aims to develop a novel solution for treating agricultural wastes, particularly focusing on rice straw and coffee husks. A simple and efficient method was used to prepare activated hydrochar (HAC) from coffee husks. HAC derived from coffee husks was produced via a two-step process involving hydrothermal carbonization (activation under mild conditions at 130°C for 2 hours, using 1 mol/L KOH) and pyrolysis. The obtained modified hydrochar exhibited a high total acidity of 1.880 mmol/g due to the formation of abundant oxygen-containing groups on its surface, a large specific surface area of 703.9 m<sup>2</sup>/g, and a well-defined pore size distribution centered at 15.4 Å, suggesting its potential as an excellent adsorbent and catalyst. The catalytic mechanism of activated hydrochar has been successfully demonstrated in the efficient conversion of cellulose from rice straw into glucose without additional modifications to surface functionalization. The results indicated that HAC exhibited high catalytic activity and selectivity, demonstrating its potential for widespread applications in basic chemical and biological industries, etc... The glucose yield reached  $81.45 \pm 0.569\%$  with a high glucose selectivity of  $63.04 \pm 0.706\%$  under the reaction conditions of 180°C for 2 hours in water. This novel method lays the groundwork for future studies on the reuse and management of agricultural waste.

**Keywords.** Hydrolysis, Cellulose, Glucose, Activated Hydrochar, Hydrothermal Carbonization, Agricultural waste.

*Ngày gửi bài: 24/10/2024*

*Ngày chấp nhận đăng: 25/11/2024*