

TÁCH CHIẾT POLYPHENOL LÀM PHỤ GIA NHIÊN LIỆU DIESEL SINH HỌC

POLYPHENOL EXTRACTION FOR BIODIESEL FUEL ADDITIVES

TRẦN THẾ NAM

Phòng Khoa học - Công nghệ, Trường Đại học Hàng hải Việt Nam

*Email liên hệ: thenam@vimaru.edu.vn

Tóm tắt

Polyphenol là các hợp chất có khả năng chống oxy hóa hiệu quả và được sử dụng như phụ gia nhiên liệu, đặc biệt đối với diesel sinh học sử dụng cho các động cơ diesel. Hợp chất này đã được chiết tách thành công từ lá trà xanh ở Việt Nam bằng dung môi ethanol đáp ứng quy trình hóa học xanh. Sản phẩm được phân tích thành phần hóa học thông qua phương pháp đo trắc quang UV-Vis và hồng ngoại FTIR. Thử nghiệm làm phụ gia nhiên liệu diesel sinh học cho thấy polyphenol không chỉ cải thiện được độ bền oxy hóa, hạ được nhiệt độ đông đặc cho nhiên liệu mà còn tăng hiệu quả chống ăn mòn cho động cơ. Nghiên cứu cũng là tiền đề để thiết lập quy trình và sản phẩm xanh, thân thiện môi trường cho các dạng nhiên liệu ngành vận tải.

Từ khóa: Diesel sinh học, polyphenol, phụ gia nhiên liệu.

Abstract

Polyphenols are the effective antioxidant compounds and recognized as fuel antioxidant additives, especially to the biodiesel fuel using for diesel engines. They have been successfully extracted from Vietnamese green tea leaves using ethanol solvent that meets the green chemistry process. The product is analyzed for its chemical composition through UV-Vis photometry and FTIR infrared measurements. Antioxidant polyphenol additives for biodiesel derived from vegetable oils were investigated. The experiment results showed that polyphenol not only improved oxidation stability and lowered fuel freezing temperature but also increased anti-corrosion efficiency for the engine. Research can also establish green, environmentally friendly processes and products for transportation fuels.

Keywords: Biodiesel, polyphenol, fuel additives.

1. Đặt vấn đề

Dầu diesel sinh học, thường được gọi là nhiên liệu “xanh” nguồn gốc sinh học, là một loại nhiên liệu thay thế có thể tái tạo được cho nhiên liệu diesel thông thường. Nó chủ yếu bao gồm các este alkyl của axit béo thu được từ các nguyên liệu khác nhau, chẳng hạn như dầu thực vật, mỡ động vật và dầu ăn thải. Khả năng tương thích với động cơ diesel và làm giảm lượng khí thải động cơ khiến diesel sinh học trở thành một giải pháp thay thế dầu diesel thông thường rất khả quan [1]. Dầu diesel sinh học có khả năng giảm đáng kể lượng phát thải khí nhà kính, cải thiện chất lượng không khí và tăng cường khả năng phân hủy sinh học so với dầu diesel hóa thạch [2-4].

Nhiệt độ cháy của nhiên liệu diesel sinh học cao hơn so với nhiên liệu diesel do các phân tử oxy nội tại có trong cấu trúc hóa học của nhiên liệu diesel sinh học làm giảm phát thải CO, HC và khói nhưng làm tăng phát thải NOx. Cùng một thể tích diesel và diesel sinh học, hiệu suất của diesel cao hơn và mức tiêu hao nhiên liệu của diesel ít hơn diesel sinh học. Nguyên nhân là do diesel sinh học có mật độ năng lượng tương đối thấp hơn nhiên liệu diesel. Vì vậy, đối với động cơ đốt trong sử dụng diesel sinh học, nhiều loại phụ gia khác nhau đang được sử dụng để tăng hiệu suất động cơ và giảm phát thải khí thải bằng cách thay đổi tính chất và đặc tính cháy của diesel sinh học. Các loại chất phụ gia khác nhau được sử dụng với nhiên liệu diesel sinh học là rượu [5, 6], ete [5, 7, 8], chất cải thiện trị số Cetan [7, 9], chất chống oxy hóa [7, 10], hạt nano [11, 12] và chất hoạt động bề mặt [13, 14].

Quá trình oxy hóa diesel sinh học tạo thành gel không hòa tan, cặn và cacbon dư thừa, có thể làm tăng độ nhớt, làm tắc bộ lọc nhiên liệu, ăn mòn thành động cơ, khiến động cơ bị kích nổ hoặc quá nóng và giảm dần đặc tính nhiên liệu [15]. Việc bổ sung chất chống oxy hóa được coi là phương pháp hiệu quả để cải thiện hệ điều hành của dầu diesel sinh học. Chất chống oxy hóa tự nhiên chủ yếu được chiết xuất từ thực vật với polyphenol và flavon. Chất chống oxy hóa phenolic có độ ổn định oxy hóa tốt hơn chất chống oxy hóa amin trong cùng loại diesel sinh học [16]. Việc dùng

trà xanh có một lịch sử lâu dài rất phổ biến ở một số nước châu Á, Nam Mỹ và châu Âu như một loại đồ uống và thuốc thảo dược. Tác dụng chống oxy hóa của trà xanh được cho là do sự có mặt của polyphenol. Polyphenol trong trà bao gồm flavonol (quercetin, kaempferol, myricetin), flavan-3-ols (catechin và theaflavin), và một lượng nhỏ alkaloid purine (caffeine và theobromine), dẫn xuất axit gallic (axit gallic, axit 5-galloylquinic) [17]. Việc chiết xuất và tính chất polyphenol từ tài nguyên thiên nhiên rất được quan tâm do tiềm năng sử dụng của chúng trong nhiều lĩnh vực như công nghiệp thực phẩm [18, 19], vật liệu sinh học [20], công nghệ nano [21], ức chế ăn mòn [22],...

Bài báo này trình bày một số kết quả nghiên cứu tách chiết polyphenol từ lá trà xanh và thử nghiệm làm phụ gia cải thiện tính chống oxy hóa cho nhiên liệu diesel sinh học có nguồn gốc từ dầu thực vật.

2. Thực nghiệm

2.1. Nguyên liệu, hóa chất

Lá trà xanh: Chọn lá già vừa phải, còn tươi, không dập nát.

Diesel sinh học loại B5 (Dầu diesel DO pha trộn với 5% diesel sinh học) được sản xuất theo tiêu chuẩn TCVN 7177: 2007 từ dầu lạc.

Ethanol, Cloroform, Etyl Axetat, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

2.2. Quy trình chiết polyphenol

Lá trà xanh được chọn lá thứ 3 đến lá thứ 6 từ lá mầm và được rửa sạch, phơi khô, sau đó được làm khô hoàn toàn bằng công nghệ hút ẩm, và nghiền nhỏ đến kích thước 10-30 micromet. 50g bột lá trà xanh khô được chiết trong dung môi hỗn hợp nước-ethanol (tỷ lệ 1:1 về thể tích) ở 80°C. Thêm 1/10 thể tích clorofom vào dịch chiết thu để loại bỏ cafein và một số tạp chất khác. Tách bỏ pha clorofom bằng phễu chiết. Chiết polyphenol bằng etyl axetat với tỷ lệ dung môi tương ứng là 1:5. Chung cất thu hồi etyl axetat và sấy phần paste nhuyển ở 80°C trong 6 giờ thu được polyphenol dạng bột.

2.3. Xác định polyphenol và đặc tính phụ gia

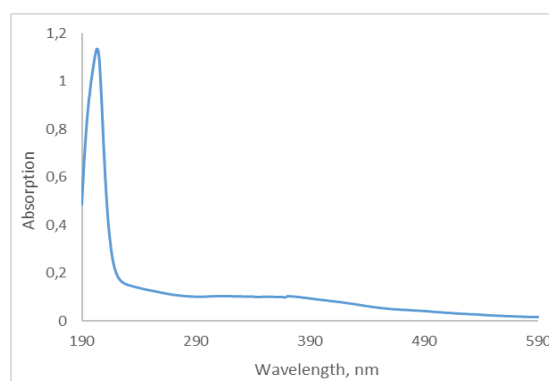
Xác định sự có mặt của polyphenol trong dịch chiết được xác định bằng phương pháp đo quang phổ UV-Vis. Thành phần hóa học của polyphenol tách chiết từ lá trà xanh được xác định bằng phương pháp quang phổ hồng ngoại FTIR.

Tiến hành pha chế phụ gia polyphenol với các nồng độ khác nhau vào đầu gốc (nhiên liệu diesel sinh học B5) với tỷ lệ 100ppm, 200ppm, 300ppm và

500ppm bằng siêu âm kết hợp khuấy trong 60 phút. Để hỗn hợp ổn định trong 30 phút trước khi tiến hành đo đặc các chỉ tiêu chất lượng của nhiên liệu sau pha trộn. Xác định độ bền oxy hóa của nhiên liệu bằng phương pháp đo độ dẫn điện của dòng khí oxy nhiên liệu. Khả năng chống ăn mòn của nhiên liệu được đánh giá bằng phương pháp điện hóa bao gồm phương pháp đo đường cong phân cực điện hoá.

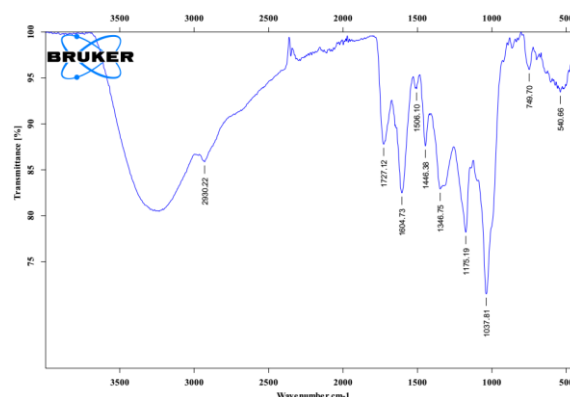
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Tách chiết polyphenol từ lá trà xanh



Hình 1. Phổ UV-Vis của dịch chiết lá trà xanh trong dung môi ethanol

Trên phổ UV-Vis của dịch chiết lá trà xanh trong ethanol có xuất hiện cực đại hấp phụ ở bước sóng 203nm tương tự các phổ UV-Vis của các dịch chiết từ các loài thực vật khác nhau như Phan tá diệp (*Senna alexandrina*), Hương đào (*Myrtus communis*), hoa Kế sữa (*Silybum marianum*), hoa Hồng (*Rosa moschata*) [23].



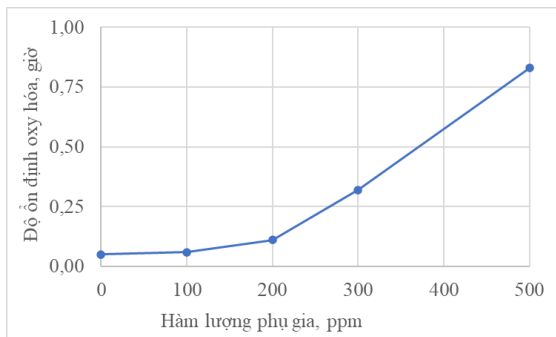
Hình 2. Phổ FTIR của polyphenol tách lá trà xanh

Hình 2 cho thấy phổ hồng ngoại của polyphenol chiết xuất từ lá trà xanh trong khoảng 4000-400 (cm^{-1}) để chứng minh sự hình thành các nhóm chức năng đặc trưng. Phạm vi số sóng được quan sát thấy có đỉnh từ rộng ở 3348cm^{-1} . Vùng $3400\text{-}3200\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ biểu thị các dao động hồi phục đối xứng và không đối xứng của

nhóm hydroxyl polymer (O-H), độ giãn liên kết H, đặc trưng của các hợp chất polyphenolic. Trong vùng 2960-2850 (cm^{-1}), các vân kép được gán cho các dao động kéo giãn của nhóm -OH của các gốc hydrocarbon liên kết với vòng thơm. Một rung động xuất hiện ở tần số 1727 cm^{-1} trong vùng 1730-1760 (cm^{-1}), cho thấy sự hiện diện của liên kết nhóm -C=O với vòng thơm sáu cacbon. Ngoài ra còn có sự dao động biến dạng ở số sóng 1446 cm^{-1} ở các vùng 1430-1470 (cm^{-1}) chứng tỏ sự tồn tại nhóm -CH- của methylene trên các vòng thơm kéo dài, và ở vùng 1346 cm^{-1} trong khoảng 1370-1390 (cm^{-1}) được gán cho liên kết C-H. Vùng giữa 1000 cm^{-1} và 1100 cm^{-1} thường được gọi là vùng vân tay vì số lượng lớn các dải đơn đặc trưng có cường độ thấp được quy cho các nhóm chức năng cụ thể. Rung động được phát hiện ở 1038 cm^{-1} thuộc về độ giãn -C-O-C-. Cuối cùng, số sóng ở 750 cm^{-1} có thể được gán cho liên kết C-H của gốc phenyl.

3.2. Độ bền oxy hóa của diesel có phụ gia polyphenol từ lá trà xanh

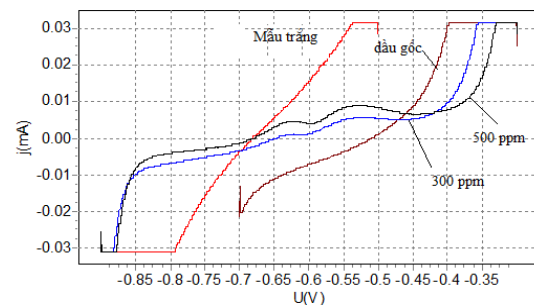
Hàm lượng phụ gia polyphenol pha vào diesel sinh học để đánh giá độ bền oxy hóa là 100 ppm, 200 ppm, 300 ppm và 500ppm. Phép thử được tiến hành theo tiêu chuẩn TCVN 7895:2008 ở 110°C. Kết quả được thể hiện ở đồ thị trên Hình 3.



Hình 3. Sự phụ thuộc của độ ổn định oxy hóa của diesel sinh học vào hàm lượng polyphenol

Kết quả đo độ bền oxy hóa của mẫu nhiên liệu diesel sinh học được sản xuất từ nguồn dầu thực vật thải là 0,05 giờ, có thể thấy sau một thời gian dài lưu trữ, nhiên liệu đã bị oxy hóa rất nhiều. Kết quả đo độ bền oxy hóa của các mẫu nhiên liệu được pha phụ gia sẽ thể hiện khả năng ức chế quá trình oxy hóa nhiên liệu của phụ gia, từ đó rút ra được hiệu quả làm việc cũng như nồng độ phụ gia thích hợp cần pha và nhiên liệu. Mẫu nhiên liệu được pha thêm phụ gia với nồng độ 100ppm có độ bền oxy hóa là 0,06 giờ, tăng lên 20% so với mẫu nhiên liệu gốc. Mẫu nhiên liệu được pha thêm phụ gia với nồng độ 200ppm có độ bền oxy

hóa là 0,11 giờ, tăng lên 120% so với mẫu nhiên liệu gốc. Mẫu nhiên liệu được pha thêm phụ gia với nồng độ 300ppm có độ bền oxy hóa là 0,32 giờ, tăng lên 540% so với mẫu nhiên liệu gốc. Mẫu nhiên liệu được pha thêm phụ gia với nồng độ 500ppm có độ bền oxy hóa là 0,83 giờ, tăng 1560% so với nhiên liệu gốc. Như vậy, khi pha thêm phụ gia vào nhiên liệu gốc với các nồng độ khác nhau, phụ gia polyphenol đều thể hiện được khả năng ức chế quá trình oxy hóa của nó qua đó làm cải thiện độ bền oxy hóa cho nhiên liệu. Khả năng ức chế quá trình oxy hóa của phụ gia có được là do khả năng kết hợp với các gốc tự do tạo sản phẩm bền chặt, ngăn cho quá trình oxy hóa tiếp tục xảy ra. Các hợp chất gốc Anky phenol có các nhóm Ankyl đẩy điện tử, gốc Phenol hút e hơn nên tạo hiệu ứng liên hợp hút e về phía O, do đó H linh động, dễ bị đứt ra và thay vào đó là các tác nhân oxy hóa. Các sản phẩm được kết hợp từ gốc tự do của nhóm dẫn xuất Phenol bền chặt hơn so với các gốc khác bởi các hiệu ứng không gian và cấu trúc cộng hưởng. Cấu trúc cộng hưởng của gốc Cyclohexadien có thể kết hợp với một gốc ankyl peoxit thứ 2 để tạo thành Cyclohexadien Ankyl Peoxit, chất này bền nhiệt ở nhiệt độ nhỏ hơn 120°C.



Hình 4. Đường cong phân cực của điện cực thép CT3 trong diesel sinh học có pha phụ gia polyphenol tách lá trà xanh ở hàm lượng 300ppm và 500ppm

Tiến hành khảo sát khả năng chống ăn mòn với điện cực làm việc bằng thép CT3 của nhiên liệu sinh học khi pha phụ gia ở các nồng độ khác nhau. Kết quả như trên Hình 4 cho thấy độ ăn mòn điện hóa đối với vật liệu bằng thép CT3 tương đối cao, hiệu quả bảo vệ ăn mòn cũng được tăng lên khi tăng nồng độ phụ gia pha trong nhiên liệu. Thép bị ăn mòn trong dung dịch chất điện ly NaCl 3,5% (mẫu trắng) và trong diesel sinh học B5 (dầu gốc) không có phụ gia tương ứng là $11,9 \cdot 10^{-3}$ mm/năm và $4,61 \cdot 10^{-3}$ mm/năm. Trong khi đó, khi thêm vào nhiên liệu hàm lượng 300ppm và 500ppm thì tốc độ ăn mòn của thép giảm xuống còn tương ứng là $2,69 \cdot 10^{-3}$ mm/năm và $0,26 \cdot 10^{-3}$ mm/năm.

Bảng 1. Chỉ tiêu chất lượng của diesel sinh học sử dụng phụ gia polyphenol tách từ lá trà xanh

TT	Tên chỉ tiêu	Diesel sinh học	Diesel sinh học + 500ppm polyphenol
1	Độ bền oxy hóa	0,05 giờ	0,83 giờ
2	Ăn mòn tấm đồng	1B	1A
3	Hiệu quả bảo vệ ăn mòn thép	61,27%	97,82 %
4	Nhiệt độ điểm đông	5 °C	2 °C
5	Độ nhớt động học 40°C	5,2694	5,3578
6	Tỷ trọng ở 15°C	0,8728	0,8735
7	Trị số Cetan	47,61	50,49

Một số chỉ tiêu chất lượng khác của diesel sinh học được đánh giá khi không có và có 500ppm phụ gia polyphenol tách từ lá trà xanh thực hiện theo Tiêu chuẩn TCVN 5689:2013 thể hiện ở Bảng 1.

Tác dụng ức chế quá trình oxy hóa giúp cải thiện độ bền oxy hóa cho nhiên liệu diesel sinh học. Mặt khác, khả năng chống ăn mòn thép và hạ nhiệt độ điểm đông của nhiên liệu sau khi được pha thêm phụ gia được cải thiện phù hợp với đặc tính của phụ gia. Tuy nhiên, độ nhớt động học và trị số Cetan của nhiên liệu có tăng ở mức độ thấp cho dù vẫn ở trong phạm vi các tiêu chuẩn cho phép, hiệu quả chưa đạt như các phụ gia chuyên biệt cho các tính chất này.

4. Kết luận

Polyphenol đã được chiết tách thành công từ lá trà xanh của Việt Nam. Polyphenol được khảo sát khả năng làm phụ gia chống oxy hóa cho diesel sinh học có nguồn gốc từ dầu thực vật cho thấy đã cải thiện được một số tính năng của nhiên liệu như độ bền oxy hóa, hiệu quả chống ăn mòn cho động cơ, hạ được nhiệt độ đông đặc của nhiên liệu. Tuy nhiên polyphenol có nguồn gốc từ lá trà xanh chưa có khả năng cải thiện độ nhớt và trị số Cetan. Kết quả nghiên cứu thu được có thể làm tiền đề cho việc biến tính polyphenol để tạo phụ gia đa chức năng cho nhiên liệu diesel sinh học, góp phần thiết lập quy trình và sản phẩm xanh, thân thiện môi trường cho các nhiên liệu ngành vận tải, đồng thời làm cơ sở để thử nghiệm trên các động cơ đốt trong.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] E. Sadeghinezhad, S.N. Kazi, A. Badarudin, C.S. Oon, M.N.M. Zubir, M. Mehrali (2013), *A comprehensive review of bio-diesel as alternative fuel for compression ignition engines*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol.28, pp.410-424.

[2] M.A. Ismael, M.A.F. Rosli, A.R.A. Aziz, S.E. Mohammed, R.A. Opatola, M. El-Adawy (2024), *Gas to liquid (GTL) role in diesel engine: Fuel characteristics and emission: A review*, Cleaner Engineering and Technology, Vol.18.

[3] S. Chen, G. Zhou, C. Miao (2019), *Green and renewable bio-diesel produce from oil hydrodeoxygenation: Strategies for catalyst development and mechanism*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol.101, pp.568-589.

[4] H. Kapadia, H. Brahmhatt, Y. Dabhi, S. Chourasia (2019), *Investigation of emulsion and effect on emission in CI engine by using diesel and bio-diesel fuel: A review*, Egyptian Journal of Petroleum, Vol.28(4), pp.323-337.

[5] V.S. Kharkwal, S. Kesharvani, S. Verma, G. Dwivedi, S. Jain, Numerical investigation of engine characteristics of a diesel engine fuelled with ethanol and diethyl ether supplemented diesel-WCO biodiesel blend, Materials Today: Proceedings (2023).

[6] M. Bhargavi, T. Vinod Kumar, R. Ali Azmath Shaik, S. Kishore Kanna, S. Padmanabhan (2022), *Effective utilization and optimization of waste plastic oil with ethanol additive in diesel engine using full factorial design*, Materials Today: Proceedings. Vol.52, pp.930-936.

[7] A.S. Mohammed, S.M. At Naw, A.V. Ramaya, G. Alemayehu (2023), *A comprehensive review on the effect of ethers, antioxidants, and cetane improver additives on biodiesel-diesel blend in CI engine performance and emission characteristics*, Journal of the Energy Institute, Vol.108.

[8] M. Gurusamy, C. Ponnusamy (2023), *The Influence of Hydrogen Induction on The Characteristics of a CI Engine Fueled with Blend of Camphor Oil and Diesel with Diethyl Ether*

- Additive*, International Journal of Hydrogen Energy, Vol.48(62), pp.24054-24073.
- [9] A. Al Zaabi, A. Raj, M. Elkadi, D. Anjum, A. Prabhu, G.D.J. Pena, L. Li, A. George, M. Nasser Al Shebli (2022), *Variation in sooting characteristics and cetane number of diesel with the addition of a monoterpene biofuel, α -pinene*, Fuel Vol.314.
- [10] C. Dueso, M. Muñoz, F. Moreno, J. Arroyo, N. Gil-Lalaguna, A. Bautista, A. Gonzalo, J.L. Sánchez (2018), *Performance and emissions of a diesel engine using sunflower biodiesel with a renewable antioxidant additive from bio-oil*, Fuel, Vol.234, pp.276-285.
- [11] A. Kumar Koshariya, S. Sharma, J. sahu, T.N. Sureshkumar, M. Parthasarathy, M. Rajeshwaran (2022), *Study on performance characteristics of diesel engine using lemon balm oil based bio-diesel and a nano-additive*, Materials Today: Proceedings, Vol.69, pp.1150-1153.
- [12] B. Vijayakumar, N. Ahalya, V. Venkatesan, J. Kamalakannan, S. Halder, K. Pratyush (2022), *Improving thermal performance of the CI engine using a bio-diesel with nano-additives*, Materials Today: Proceedings, Vol.69, pp.1005-1009.
- [13] Z. Huang, Q. Chen, Y. Yao, Z. Chen, J. Zhou (2021), *Micro-bubbles enhanced removal of diesel oil from the contaminated soil in washing/flushing with surfactant and additives*, J Environ Manage, Vol.290, 112570p.
- [14] H. Wang, J. Liu (2023), *Emulsification and corrosivity study of bio-oil and vacuum gas oil mixtures with a novel surfactant system*, Fuel, Vol.333.
- [15] C.B. Sia, J. Kansedo, Y.H. Tan, K.T. Lee (2020), *Evaluation on biodiesel cold flow properties, oxidative stability and enhancement strategies: A review*, Biocatalysis and Agricultural Biotechnology, Vol.24.
- [16] J.S. Rodrigues, C.P. do Valle, A.F.J. Uchoa, D.M. Ramos, F.A.F. da Ponte, M.A.d.S. Rios, J. de Queiroz Malveira, N.M. Pontes Silva Ricardo (2020), *Comparative study of synthetic and natural antioxidants on the oxidative stability of biodiesel from Tilapia oil*, Renewable Energy, Vol.156, pp.1100-1106.
- [17] L.C. Kerio, F.N. Wachira, J.K. Wanyoko, M.K. Rotich (2013), *Total polyphenols, catechin profiles and antioxidant activity of tea products from purple leaf coloured tea cultivars*, Food Chem, Vol.136(3-4), 1405-13.
- [18] S. Martillanes, J. Rocha-Pimienta, M. Cabrera-Bañegil, D. Martín-Vertedor, J. Delgado-Adámez (2017), *Application of Phenolic Compounds for Food Preservation: Food Additive and Active Packaging*, Phenolic Compounds - Biological Activity.
- [19] F.F. de Araujo, D. de Paulo Farias, I.A. Neri-Numa, G.M. Pastore (2021), *Polyphenols and their applications: An approach in food chemistry and innovation potential*, Food Chem, Vol.338, 127535p.
- [20] A. Shavandi, A.E.A. Bekhit, P. Saeedi, Z. Izadifar, A.A. Bekhit, A. Khademhosseini (2018), *Polyphenol uses in biomaterials engineering*, Biomaterials, Vol.167, pp.91-106.
- [21] L. Lu, M. Yang, Y. Kim, T. Zhang, N. Kwon, H. Li, S. Park, J. Yoon (2022), *An unconventional nano-AIEgen originating from a natural plant polyphenol for multicolor bioimaging*, Cell Reports Physical Science, Vol.3(2).
- [22] F. Guemari, S.E. Laouini, A. Rebiai, A. Bouafia, A. Tliba, A. Barhoum (2022), *UV-Visible Spectroscopic Technique for Prediction of Total Polyphenol Contents for a Bunch of Medicinal Plant Extracts Research Square*.

Ngày nhận bài:	27/12/2023
Ngày nhận bản sửa:	04/01/2024
Ngày duyệt đăng:	08/01/2024