

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI

THÁI ĐÌNH CƯỜNG

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO XENLULO VÀ MỘT SỐ SẢN PHẨM CÓ GIÁ TRỊ
TỪ RƠM RẠ VÀ THÂN NGÔ

Chuyên ngành: **VẬT LIỆU CAO PHÂN TỬ VÀ TỔ HỢP**

Mã số: 62440125

LUẬN ÁN TIẾN SĨ
KỸ THUẬT HÓA HỌC

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

1. PGS.TS. LÊ QUANG DIỄN
2. PGS.TS. DOÃN THÁI HÒA

Hà Nội - 2017

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan, đây là công trình nghiên cứu của riêng tôi. Tất cả các số liệu nghiên cứu của luận án là hoàn toàn trung thực và chưa được tác giả khác công bố. Các thí nghiệm được tiến hành một cách nghiêm túc trong quá trình nghiên cứu, không có sự sao chép từ bất kỳ tài liệu khoa học nào.

TẬP THỂ HƯỚNG DẪN

TÁC GIẢ

HD1: PGS. TS. Lê Quang Diễn

Thái Đình Cường

HD2: PGS. TS. Doãn Thái Hòa

LỜI CẢM ƠN

Tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới PGS.TS. Lê Quang Diễm, giáo viên hướng dẫn 1 đã hướng dẫn tận tình, chỉ bảo và tạo mọi điều kiện thuận lợi cho tôi hoàn thành tốt Luận án này.

Tôi xin chân thành cảm ơn sự ủng hộ, giúp đỡ của PGS.TS. Doãn Thái Hòa, giáo viên hướng dẫn 2 và các thầy cô giáo trong Bộ môn Công nghệ xenluloza và giấy, Viện Kỹ thuật Hoá học, Đại học Bách khoa Hà Nội.

Cuối cùng, cho phép tôi xin cảm ơn gia đình và bạn bè đã chia sẻ những khó khăn và tạo mọi điều kiện thuận lợi cho tôi trong suốt thời gian nghiên cứu và thực hiện Luận án tại Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.

NCS Thái Đình Cường

Hà Nội, ngày 18 tháng 11 năm 2017

MỤC LỤC

Lời cam đoan.....	1
Lời cảm ơn.....	2
Danh mục các từ viết tắt và thuật ngữ.....	6
Danh mục các bảng.....	7
Danh mục các hình.....	8
Đặt vấn đề.....	10
Chương 1: Tổng quan các vấn đề nghiên cứu.....	13
1.1. Thành phần và tính chất của sinh khối lignoxenlulo.....	13
1.2. Tiềm năng và tính chất của một số dạng phế phụ phẩm nông nghiệp chứa xơ sợi.....	15
1.3. Các phương pháp truyền thống chế tạo xenlulo... ..	17
1.4. Tổng quan tình hình nghiên cứu chế tạo xenlulo và các sản phẩm có giá trị khác.....	23
1.4.1. Chế tạo xenlulo.....	23
1.4.2. Bioetanol.....	31
1.4.3. Các chất trích ly.....	32
1.4.4. Dioxit silic.....	34
1.5. Khái quát nanoxenlulo và ứng dụng.....	36
1.5.1. Khái niệm và ứng dụng nanoxenlulo.....	36
1.5.2. Các hướng pháp chế tạo nanoxenlulo.....	39
1.5.3. Tổng quan tình hình nghiên cứu chế tạo nanoxenlulo.....	44
Chương 2: Vật liệu và phương pháp thực nghiệm.....	49
2.1. Nguyên vật liệu.....	49
2.2. Xác định thành phần hóa học của nguyên liệu.....	49
2.3. Phương pháp trích ly rom rạ và thân ngô bằng dung môi hữu cơ.	56
2.4. Phương pháp tiền thủy phân rom rạ và thân ngô bằng axit sunfuric	58
2.5. Phương pháp chế tạo xenlulo.....	58
2.5.1. Phương pháp nấu xút.....	58
2.5.2. Phương pháp nấu sunfat.....	59
2.5.3. Phương pháp nấu bằng dung dịch hydropeoxit và axit sunfuric có bổ sung xúc tác natri molipdat.....	59
2.5.4. Phương pháp tẩy trắng xenlulo.....	60

2.5.4.1. Phương pháp tẩy trắng theo sơ đồ công nghệ D ₀ -EP-D ₁	60
2.5.4.2. Phương pháp tẩy trắng bằng hydropeoxit.....	60
2.5.5. Các phương pháp phân tích tính chất của xenlulo.....	61
2.5.5.1. Xác định hàm lượng α -xenlulo.....	61
2.5.5.2. Xác định hàm lượng lignin.....	62
2.5.5.3. Xác định độ tro.....	63
2.5.5.4. Xác định độ kết tinh của xenlulo và đo SEM.....	63
2.6. Phương pháp thủy phân bột xenlulo bằng enzyme.....	64
2.7. Phương pháp xác định đường khử.....	64
2.8. Phương pháp chế tạo silic dioxit.....	65
2.9. Phương pháp chế tạo microxenlulo (MCC).....	66
2.10. Phương pháp chế tạo nanoxenlulo.....	66
Chương 3: Kết quả và thảo luận.....	68
3.1. Lựa chọn sơ đồ chuyển hóa rơm rạ và thân ngô thành xenlulo và các sản phẩm có giá trị khác.....	68
3.2. Nghiên cứu tách các chất trích ly từ rơm rạ và thân ngô.....	71
3.2.1. Ảnh hưởng của thời gian trích ly.....	73
3.2.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ.....	75
3.2.3. Ảnh hưởng của tỷ dịch.....	76
3.2.4. Khảo sát thành phần hóa học của các chất trích ly.....	79
3.3. Nghiên cứu sử lý rơm rạ bằng kiềm để chế tạo xenlulo và dioxit silic.....	80
3.3.1. Ảnh hưởng của mức sử dụng natri hydroxit.....	81
3.3.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ xử lý.....	83
3.3.3. Ảnh hưởng của thời gian xử lý.....	84
3.3.4. Chế tạo silic dioxit vô định hình.....	85
3.4. Nghiên cứu chế tạo xenlulo từ rơm rạ và thân ngô theo phương pháp nấu sunfat tiền thủy phân.....	87
3.4.1. Tiền thủy phân rơm rạ và thân ngô bằng axit sunfuric.....	88
3.4.1.1. Ảnh hưởng của nồng độ axit sunfuric.....	88
3.4.1.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ.....	89
3.4.1.3. Ảnh hưởng của thời gian xử lý.....	90
3.4.2. Nấu sunfat tiền thủy phân để chế tạo xenlulo.....	92
3.4.2.1. Ảnh hưởng của mức sử dụng kiềm hoạt tính.....	93

3.4.2.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ nấu.....	94
3.4.2.3. Ảnh hưởng của thời gian nấu.....	95
3.5. Nghiên cứu chế tạo xenlulo theo phương pháp sử dụng hydropeoxit trong môi trường axit.....	99
3.5.1. Ảnh hưởng của mức sử dụng hydropeoxit.....	101
3.5.2. Ảnh hưởng của mức sử dụng H_2SO_4	102
3.5.3. Ảnh hưởng của mức sử dụng xúc tác Na_2MoO_4	103
3.5.4. Tối ưu hóa điều kiện trích ly kiềm.....	104
3.6. Nghiên cứu các yếu tố công nghệ của quá trình tẩy trắng xenlulo	108
3.6.1. Tổng hợp và so sánh tính chất của xenlulo chưa tẩy trắng.....	108
3.6.2. Tẩy trắng xenlulo sunfat bằng dioxit clo.....	112
3.6.3. Tẩy trắng xenlulo hydropeoxit bằng hydropeoxit.....	115
3.7. Nghiên cứu chế tạo microxenlulo và nanoxenlulo từ xenlulo của rơm rạ.....	118
3.7.1. Nghiên cứu và đặc trưng của microxenlulo (MCC) từ xenlulo sunfat.....	119
3.7.2. chế tạo nanoxenlulo.....	122
3.7.2.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới hiệu suất và tính chất của nanoxenlulo.....	123
3.7.2.2. Ảnh hưởng của thời gian xử lý tới hiệu suất và tính chất của nanoxenlulo.....	128
Kết luận.....	132
Tài liệu tham khảo.....	133
Danh mục công bố của Luận án.....	141
Phụ lục hình ảnh thực nghiệm, nguyên liệu & sản phẩm.....	142

DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT VÀ THUẬT NGỮ

KTĐ	Khô tuyệt đối
MC	(Microxenlulo) tinh thể hoặc sợi xenlulo ở kích thước micromet
NC	(Nanoxenlulo) tinh thể hoặc sợi xenlulo ở kích thước nanomet
Vi sợi xenlulo	Microxenlulo và nanoxenlulo
MFC/MFCs	(Microfibrillated cellulose/Microfibrils cellulose) Xơ sợi microxenlulo
MCC/MCCs	(Microcrystalline cellulose/Microcrystals cellulose) tinh thể microxenlulo
NFC/NFCs	(Nanofibrillated cellulose/ Nanofibrils cellulose) xơ sợi nanoxenlulo
NCC/NCCs	(Nanocrystalline cellulose/ Nanocrystals cellulose) tinh thể nanoxenlulo
BNC/BNCs	(Bacterial nanocellulose) nanoxenluloza sinh học
TEMPO	(2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl: chất oxi hóa để tạo liên kết trên bề mặt hạt nano giúp ổn định phân tán
SEM	(Scanning electron microscopy) - Kính hiển vi điện tử quét: phép đo sử dụng để phân tích cấu trúc bề mặt của mẫu nanoxenluloza
FTIR	(Fourier Transformation InfraRed)- phương pháp đo phổ dựa trên sự hấp thụ bức xạ hồng ngoại của vật chất cần nghiên cứu.
XRD	(X-ray diffraction) phổ nhiễu xạ tia X
HPLC	(High Performance Liquid Chromatography) Sắc ký lỏng hiệu năng cao
GC-MS	(Gas Chromatography Mass Spectrometry) Phương pháp Sắc ký khí kết hợp với khối phổ
EDX	(Energy-dispersive X-ray spectroscopy) Phương pháp tán xạ năng lượng tia X
TAPPI	(The Technical Association of the Pulp and Paper Industry) Hiệp hội giấy và bột giấy Bắc Mỹ
Xenlulo xút	Xenlulo thu được bằng phương pháp nấu với NaOH
Xenlulo sunfat	Xenlulo thu được bằng phương pháp nấu sunfat tiền thủy phân bằng axit sunfuric
Xenlulo hydropeoxit	Xenlulo thu được bằng phương pháp sử dụng hydropeoxit trong môi trường axit
ISO	(International Organisation for Standardisation) Liên hiệp các Tổ chức tiêu chuẩn quốc gia

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng	Nội dung	Trang
1.1	Hàm lượng xenlulo, hemixenlulo, lignin trong một số loại thực vật	13
3.1	Thành phần hóa học cơ bản của nguyên liệu rơm rạ và thân ngô	68
3.2	Các thành phần tan trong nước và dung dịch NaOH	69
3.3	Hàm lượng các chất trích ly của rơm rạ và thân ngô	73
3.4	Điều kiện trích ly rơm rạ Q5	77
3.5	Điều kiện trích ly thân ngô NK7328	78
3.6	So sánh 2 phương pháp nấu sunfat rơm rạ theo điều kiện công nghệ thích hợp	97
3.7	Tính chất của bột xenlulo chưa tẩy trắng	97
3.8	Tính chất của xenlulo chưa tẩy trắng chế tạo theo các phương pháp khác nhau	108
3.9	Độ kết tinh của xenlulo	111
3.10	Độ kết tinh của xenlulo tẩy trắng	118
3.11	Tính chất của xenlulo tẩy trắng	119

DANH MỤC CÁC HÌNH

Hình	Nội dung	Trang
1.1	Sơ đồ chế biến sinh khối lignoxenlulo thành các sản phẩm hữu ích	15
1.2	Một phần sợi xenlulo bao gồm cả vùng tinh thể và vùng vô định hình	37
1.3	Điều chế nanoxenlulo bằng axit	41
1.4	Sự biến đổi bề mặt các hạt tinh thể NCC khi chịu tác dụng của các tác nhân khác nhau	41
1.5	Phản ứng oxy hóa bằng TEMPO	42
1.6	Sơ đồ chế biến NCC bằng TEMPO	43
1.7	Sơ đồ sản xuất nanoxenlulo bằng enzyme	44
2.1	Sơ đồ phân tách các chất trích ly bằng ete dầu mỏ	57
3.1	Sơ đồ chuyển hóa rom rạ thành xenlulo và các sản phẩm có giá trị khác	71
3.2	Ảnh hưởng của thời gian xử lý tới hiệu suất (độ trích ly) thu các chất trích ly từ rom rạ và thân ngô	74
3.3	Ảnh hưởng của nhiệt độ xử lý tới hiệu suất (độ trích ly) thu các chất trích ly từ rom rạ và thân ngô	76
3.4	Ảnh hưởng của tỷ dịch tới hiệu suất (độ trích ly) thu các chất trích ly từ rom rạ	77
3.5	Hình ảnh SEM của rom rạ	78
3.6	Trích ly rom rạ và thân ngô bằng etanol	79
3.7	Ảnh hưởng của mức sử dụng NaOH tới mức độ tách loại các chất vô cơ (1) và hiệu suất xenlulo (2)	82
3.8	Ảnh hưởng của nhiệt độ tới mức độ tách loại các chất vô cơ (1) và hiệu suất xenlulo (2)	83
3.9	Ảnh hưởng của thời gian xử lý tới mức độ tách loại các chất vô cơ (1) và hiệu suất xenlulo (2)	84
3.10	Cấu tạo mặt cắt ngang (a) và mặt cắt dọc (b) của lóng thân cây lúa	85
3.11	Giản đồ XRD của silic dioxit	86
3.12	Phổ EDX của mẫu silic dioxit	86
3.13	Ảnh SEM của dioxit silic	87
3.14	Ảnh hưởng của nồng độ H_2SO_4 tới hiệu suất đường khử	89
3.15	Ảnh hưởng của nhiệt độ xử lý tới hiệu suất đường khử	90
3.16	Ảnh hưởng của thời gian xử lý tới hiệu suất đường khử	91
3.17	Thành phần đường thu được bằng phương pháp HPLC	92
3.18	Ảnh hưởng của mức sử dụng kiềm tới hiệu suất và tính chất của bột	93
3.19	Ảnh hưởng của nhiệt độ nấu tới hiệu suất và tính chất của bột xenlulo	95
3.20	Ảnh hưởng của thời gian nấu tới hiệu suất và tính chất của bột xenlulo	96
3.21	Hình ảnh SEM của rom rạ và xenlulo	98
3.22	Ảnh hưởng của mức sử dụng H_2O_2 tới hiệu suất và tính chất bột xenlulo	102

3.23	Ảnh hưởng của mức sử dụng H_2SO_4 tới hiệu suất và tính chất bột xenlulo	103
3.24	Ảnh hưởng của mức sử dụng Na_2MoO_4 tới hiệu suất và tính chất bột xenlulo thu được	104
3.25	Ảnh hưởng của mức sử dụng NaOH tới hiệu suất và tính chất bột xenlulo	105
3.26	Ảnh hưởng của nhiệt độ trích ly kiềm tới hiệu suất và tính chất bột xenlulo	105
3.27	Ảnh SEM của bột xenlulo thu được	107
3.28	Phổ XRD của nguyên liệu ban đầu (a), bột xút (b), bột sunfat (c) và bột hydropeoxit	109-110
3.29	Ảnh hưởng của mức sử dụng clo hoạt tính tới độ trắng và hiệu suất của bột xenlulo tẩy trắng	113
3.30	Ảnh hưởng nhiệt độ tẩy tới độ trắng và hiệu suất của bột xenlulo tẩy trắng	114
3.31	Ảnh hưởng của thời gian tẩy tới độ trắng và hiệu suất của bột xenlulo tẩy trắng	114
3.32	Ảnh hưởng của mức sử dụng H_2O_2 tới độ trắng và hiệu suất của xenlulo	115
3.33	Ảnh hưởng của mức sử dụng NaOH tới tính chất của xenlulo	116
3.34	Ảnh hưởng của nhiệt độ tẩy tới tính chất của bột xenlulo tẩy trắng	116
3.35	Phổ XRD của xenlulo sunfat tẩy trắng (A), xenlulo hydropeoxit tẩy trắng (B)	118
3.36	Ảnh hưởng của mức sử dụng kiềm tới hiệu suất và tính chất của xenlulo	120
3.37	Ảnh hưởng của nhiệt độ tới hiệu suất và tính chất của xenlulo	121
3.38	Ảnh hưởng của thời gian tinh chế tới tính chất bột xenlulo	121
3.39	Ảnh hưởng của nhiệt độ tới hiệu suất và tính chất bột MCC	122
3.40	Ảnh SEM nanoxenlulo từ rơm rạ xử lý ở các nhiệt độ khác nhau	125
3.41	Ảnh SEM nanoxenlulo nồng độ cao (~0,1%)	126
3.42	Phổ FTIR của mẫu xenlulo và các mẫu nanoxenlulo	127
3.43	Ảnh hưởng của nhiệt độ xử lý tới hiệu suất của nanoxenlulo	127
3.44	SEM của nanoxenlulo với thời gian xử lý khác nhau	128
3.45	Tỉ lệ các phần kích thước xơ sợi nanoxenlulo	129
3.46	SEM của nanoxenlulo xử lý với 5% H_2O_2 , 1% H_2SO_4 , ở 150°C trong 3h	130
3.47	Phổ XRD của nanoxenlulo (A) và xenlulo (B)	131

ĐẶT VẤN ĐỀ

Tính cấp thiết của đề tài nghiên cứu

Ngày nay, sinh khối lignoxenlulo, bao gồm gỗ hay các loại thực vật phi gỗ chứa xơ sợi, trong đó tiềm năng là phế phụ phẩm cây nông nghiệp, rất đa dạng và có tính chất phù hợp làm nguyên liệu sản xuất nhiều sản phẩm có giá trị. Là nguồn nguyên liệu tái sinh và giá thành không cao, không còn nghi ngờ gì nữa các dạng nguyên liệu này là nguồn cung cấp hóa chất, vật liệu thiết yếu cho con người trong tương lai thay thế nguồn nguyên liệu hóa thạch. Sản xuất vật liệu và hóa chất “xanh” từ nguồn nguyên liệu lignoxenlulo, là một trong những hướng nghiên cứu và phát triển công nghệ trên thế giới.

Nước ta là nước nông nghiệp, các loại cây nông nghiệp rất đa dạng. Hàng năm sau thu hoạch tạo thành một lượng phế phụ phẩm chứa xenlulo vô cùng lớn. Chỉ tính riêng hai loại cây lương thực có hạt chủ đạo là lúa và ngô, với diện tích trồng lúa hằng năm gần 4 triệu ha và ngô trên 1 triệu ha với nhiều vùng tập trung, lượng phế phụ phẩm là rơm rạ và thân cây ngô có thể đạt hàng chục triệu tấn (2-3 tấn thân cây khô/giống/ha). Chỉ cần thu gom và tận dụng được <50% lượng phế phụ phẩm này, thì đây sẽ là nguồn nguyên liệu tiềm năng cho sản xuất các sản phẩm có giá trị. Mặc dù được đánh giá là dạng nguyên liệu sinh khối tiềm năng, nhưng hiện nay các dạng nguyên liệu này vẫn chưa được sử dụng hiệu quả. Nguyên nhân chủ yếu được cho là do các dạng nguyên liệu này là phế thải, phế phụ phẩm của quá trình sản xuất nên chất lượng không đồng đều, vấn đề thu gom, tồn trữ gặp khó khăn và cơ bản nhất là chưa có công nghệ chế biến phù hợp đáp ứng hiệu quả kinh tế và môi trường nhất định.

Trên thực tế, cũng như ở nhiều quốc gia khác, chỉ một phần nhỏ các dạng phế phụ phẩm này được tận dụng là chất đốt sinh hoạt, phân bón hữu cơ,... còn lại bị vứt bỏ và phương thức xử lý chủ yếu là đốt, gây lãng phí và không ít vấn đề về bảo vệ môi trường và sức khỏe cộng đồng, nhất là đối với các vùng gần đô thị hoặc khu dân cư có mật độ cao. Nguyên do chủ yếu là với sản lượng lớn và nhu cầu đời sống ngày càng cao, người nông dân ngày càng ít sử dụng phế thải nông nghiệp làm chất đốt mà thay vào đó là các loại chất đốt khác như than đá, khí đốt.

Trên thế giới và trong nước cũng đã có nhiều nghiên cứu sử dụng rơm rạ và thân ngô để chế tạo vật liệu xơ sợi, vật liệu composit, nhiên liệu sinh học,..., nhưng hướng nghiên cứu tổng hợp, để tận dụng toàn bộ sinh khối hay chế biến sâu để tạo ra sản phẩm đa dạng và nâng cao giá trị sản phẩm, vẫn chưa được chú trọng. Bên cạnh đó, hiện nay và trong tương lai gần, đã có nhu cầu lớn về các sản phẩm có thể sản xuất từ dạng phế phụ phẩm nông

nghiệp này, như bột xenlulo, dioxit silic, các sản phẩm tự nhiên, chất hấp phụ, vật liệu nano,... Vì vậy nghiên cứu định hướng tận dụng toàn bộ sinh khối, hay chế biến tích hợp các công đoạn để đưa ra công nghệ khả thi, tạo cơ sở để phát triển công nghệ chế tạo sản phẩm, là bức thiết, có ý nghĩa khoa học và thực tiễn.

Việc nghiên cứu một cách hệ thống và chi tiết, từ đó xây dựng được các phương pháp chế tạo các sản phẩm đa dạng từ hai dạng vật liệu lignoxenlulo tiềm năng và dễ tiếp cận, sẽ làm nền tảng cho phát triển công nghệ khả thi chế biến vật liệu lignoxenlulo thành các sản phẩm hữu ích, đáp ứng nhu cầu trong nước là vấn đề bức thiết. Giải quyết vấn đề này không những sẽ mang lại lợi ích kinh tế, tăng giá trị sản xuất nông nghiệp, mà còn góp phần bảo vệ môi trường, sức khỏe cộng đồng.

Mục tiêu của đề tài

- Góp phần bổ sung cơ sở khoa học và công nghệ chế tạo xenlulo và các sản phẩm hữu ích từ rơm rạ và thân ngô, làm cơ sở xây dựng và phát triển công nghệ chế biến tích hợp toàn bộ sinh khối của các dạng phế phụ phẩm nông nghiệp tiềm năng của Việt Nam.

- Đưa ra được phương pháp khả thi phân tách các hợp chất vô cơ và hữu cơ của rơm rạ và thân ngô, để chế biến thành các sản phẩm có tính năng sử dụng nâng cao.

Các nội dung nghiên cứu của đề tài

Luận án bao gồm 03 nội dung nghiên cứu chính:

- Nghiên cứu tiền xử lý rơm rạ và thân ngô bằng etanol để thu các chất trích ly;
- Nghiên cứu xây dựng 03 phương pháp chuyển hóa tích hợp rơm rạ và thân ngô, thành xenlulo, dioxit silic và đường C5, sử dụng các tác nhân/hệ tác nhân khác nhau;
- Nghiên cứu chế tạo microxenlulo và nanoxenlulo từ xenlulo của rơm rạ.

Ý nghĩa khoa học và thực tiễn

Đã đưa ra được các phương pháp chế tạo xenlulo từ rơm rạ và thân ngô dựa trên cơ sở khoa học sơ bộ tách các thành phần khác của rơm rạ, cho phép sử dụng hiệu quả nguồn sinh khối thực vật xơ sợi, với tác động tối thiểu đối với môi trường.

Kết quả của Luận án là cơ sở khoa học, là tiền đề để phát triển công nghệ sản xuất hóa chất và vật liệu đa dạng từ nguồn nguyên liệu sinh khối lignoxenlulo là phế phụ phẩm nông nghiệp, đồng thời là tài liệu tham khảo bổ sung vào cơ sở dữ liệu về tính chất và công nghệ chế biến sinh khối lignoxenlulo của Việt Nam.

Những đóng góp mới của Luận án:

Về công nghệ:

- Đây là công trình nghiên cứu hệ thống, áp dụng công nghệ hiện đại và công nghệ mới, phân tách các thành phần của rơm rạ và thân ngô, sử dụng các hệ tác nhân khác nhau trong một quá trình nhiều công đoạn kết hợp, trong đó có hệ tác nhân mới là hydropeoxit trong môi trường axit sunfuric có bổ sung xúc tác natri molipdat, phù hợp với rơm rạ là dạng vật liệu dễ chuyển hóa, để thu được đồng thời nhiều sản phẩm.

- Đưa ra được phương pháp mới chế tạo nanoxenlulo từ rơm rạ, sử dụng cùng hệ tác nhân ôxi hóa kết hợp với thủy phân (là hydropeoxit trong môi trường axit).

Về khoa học ứng dụng:

- Đã đưa ra được sơ đồ nguyên tắc chế biến tích hợp rơm rạ và thân ngô thành xenlulo và các sản phẩm giá trị khác.

- Đưa ra được phương pháp mới chế tạo xenlulo và nanoxenlulo từ rơm rạ, sử dụng hệ tác nhân hydropeoxit trong môi trường axit bổ sung xúc tác natri molipdat.

CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN VẤN ĐỀ NGHIÊN CỨU

1.1. Thành phần và tính chất của sinh khối lignoxenlulo

Sinh khối lignoxenlulo là thuật ngữ dùng để mô tả các vật liệu hữu cơ có nguồn gốc từ thực vật, cây cối hoa màu và các dạng vật liệu tương tự có khả năng thu thập và lưu trữ năng lượng mặt trời thông qua quá trình quang hợp. Lượng sinh khối lignoxenlulo hàng năm được tổng hợp khoảng 10^{10} đến 10^{11} tấn nhờ quá trình quang hợp [71]. Thành phần hóa học chính của thực vật nói chung bao gồm xenlulo, hemixenlulo, lignin. Sự tổ hợp với các tỷ lệ khác nhau của ba thành phần này tạo nên sự phong phú, đa dạng của các loài thực vật ngày nay [20]. Hàm lượng của chúng tùy thuộc vào từng loại nguyên liệu, có thể chỉ ra trong bảng 1.1.

Bảng 1.1: Hàm lượng xenlulo, hemixenlulo, lignin trong một số loại thực vật [1]

Vật liệu	Xenlulo (%)	Hemixenlulo (%)	Lignin (%)
Gỗ cứng	40-53	27-40	16-30
Gỗ mềm	41-44	25-30	26-33
Tre nứa	50-66	15-22	21-30
Rơm rạ	34-38	15-26	17-19
Thân ngô	35-39	16-28	16-27

Thành phần và tính chất của một số dạng sinh khối lignoxenlulo đã được nghiên cứu tương đối đầy đủ, như phế liệu gỗ [63,3,33,4], rơm rạ [9], bã mía [10]. Các nghiên cứu đã được công bố trong và ngoài nước về chuyển hóa sinh khối thành hóa chất được tiến hành bởi nhóm nghiên cứu của Viện Kỹ thuật Hóa Học, Đại học Bách khoa Hà Nội, nhưng mới chỉ được triển khai trong lĩnh vực công nghệ và thiết bị sản xuất etanol từ phế liệu gỗ keo tai tượng [63,3], gỗ bạch đàn [2,4] hay rơm rạ [10,33,64,10], bã mía [5]. Bên cạnh đó cũng đã nghiên cứu thu nhận xenlulo tan từ rơm rạ. Các nghiên cứu trên cho thấy tiềm năng chuyển hóa thành hóa chất “xanh” của các dạng sinh khối lignoxenlulo đầy tiềm năng.

Trên thế giới, chế biến sinh-hóa học gỗ và vật liệu chứa lignin và xenlulo hay sinh khối lignoxenlulo nói chung (lignocellulosic biomass), là lĩnh vực công nghiệp rộng lớn, bao gồm hai phân nhánh chính: sản xuất vật liệu xơ sợi và sản xuất hóa chất [38]. Sản xuất vật liệu xơ sợi cho sản phẩm chủ yếu là bột giấy, sử dụng cho sản xuất giấy và cactong; xenlulo tan sử dụng cho sản xuất sợi nhân tạo, vật liệu composit, vật liệu mới. Sản xuất hóa chất cho sản phẩm là xenlulo tan và hóa chất đa dạng, ứng dụng trong xây dựng, công nghiệp, y học, dược

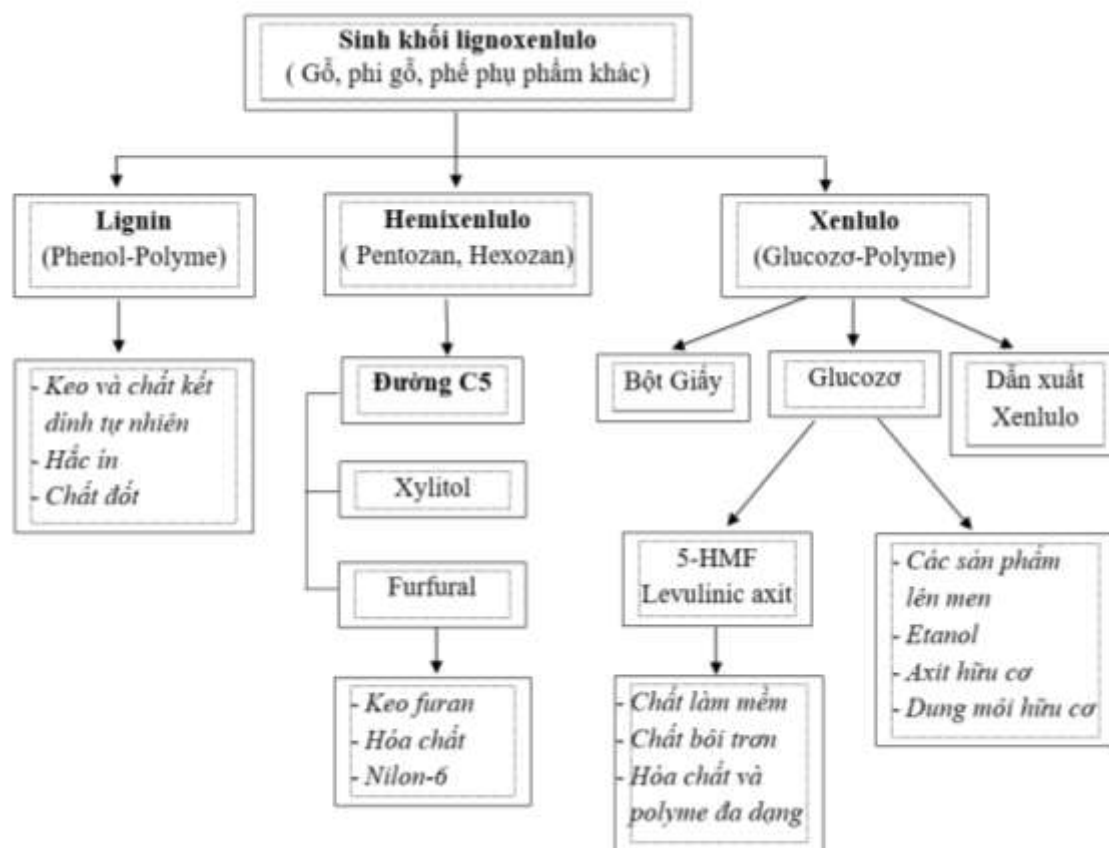
phẩm, quốc phòng, ... Về sự phù hợp của các dạng vật liệu lignoxenlulo làm nguyên liệu sản xuất các sản phẩm hữu ích đa dạng, có thể tìm thấy trong hàng trăm tài liệu đã được xuất bản và công bố từ những năm 1930, được tổng kết trong các tài liệu được xuất bản và công bố gần đây [...19,42,44,37], phản ánh thông tin đáng tin cậy về thành phần hóa học cơ bản, có thể minh họa trên hình 1 và khả năng chuyển hóa của chúng trong quá trình chế biến hóa học, sinh-hóa học hay nhiệt-hóa học [36,28,6,8].

Về hóa học và công nghệ chuyển hóa sinh khối lignoxenlulo, trên thế giới công nghệ chế biến hóa học sinh khối lignoxenlulo (Lignocellulosic biomass refineries), bao gồm cả gỗ và nguyên liệu phi gỗ (cây thân rồng, thân thảo, phế phụ phẩm nông-lâm nghiệp, ...), đã được hình thành và áp dụng ở quy mô công nghiệp từ đầu thế kỷ XX. Vào cuối thế kỷ XX, ngoài vật liệu xơ sợi ra, công nghệ sản xuất một loạt các sản phẩm khác, như etanol, furfural, xylitol, glucosơ, than hoạt tính, các chất hoạt tính sinh học, ... đã tương đối hoàn thiện và phổ biến ở Mỹ, Tây Âu và các nước Liên Xô cũ [85,85]. Những năm đầu thế kỷ XXI và hiện nay, các nghiên cứu chủ yếu tập trung vào ứng dụng công nghệ sinh học vào các quá trình sản xuất các sản phẩm nêu trên và đã đạt được những thành tựu đáng kể, đặc biệt là trong lĩnh vực sản xuất nhiên liệu sinh học (bioetanol, biobutanol, hydrocarbon bậc cao) và hóa chất khác, tuy nhiên chế biến hóa học và kết hợp sinh-hóa học vẫn được quan tâm.

Trong hơn thập kỷ gần đây, nghiên cứu sử dụng sinh khối lignoxenlulo làm nguyên liệu sản xuất nhiên liệu sinh học và các sản phẩm “xanh” lại càng được tăng cường, đặc biệt là sinh khối lignoxenlulo. Hàng năm có hàng trăm công trình nghiên cứu được công bố. Các Hội thảo khoa học lớn về chế biến sinh khối liên tục được tổ chức tại nhiều quốc gia trên thế giới, kể cả ở Việt Nam, như Hội thảo Biomass-Asia. Các nghiên cứu mới tập trung vào lĩnh vực chuyển hóa sinh-hóa học và nhiệt-hóa học sinh khối lignoxenlulo thành các sản phẩm hữu ích. Điều này có thể cũng dễ hiểu, bởi công nghệ chế biến sinh khối thực vật chứa tinh bột gần như đã đạt sự hoàn thiện, và việc tiếp tục tăng cường sử dụng dạng nguyên liệu này khó có thể đáp ứng, do quỹ đất hạn chế, vấn đề an ninh lương thực thế giới trong tương lai,... Bên cạnh đó, tiềm năng sinh khối lignoxenlulo là vô cùng lớn và không còn nghi ngờ gì nữa về khả năng thay thế của chúng đối với dầu mỏ cho nhân loại trong tương lai gần, bởi so với sinh khối chứa tinh bột, thì chủng loại các sản phẩm có thể thu được từ sinh khối lignoxenlulo là vô cùng phong phú.

Có thể nói, không khó để nhận ra rằng, các nghiên cứu cơ bản và công nghệ mới trong lĩnh vực chuyển hóa hóa học và sinh-hóa học sinh khối lignoxenlulo, đã nhanh chóng được triển khai và đã đạt những thành tựu lớn tại các nước Tây Âu, Mỹ, Canada, khu vực Đông Nam Á, Nhật Bản, Thái Lan, Ấn Độ và Trung Quốc.

Tổng quan về các công nghệ chế biến toàn bộ sinh khối lignoxenlulo đã được trình bày trong nhiều báo cáo của các chương trình, công trình nghiên cứu được sự hỗ trợ của Liên hợp quốc và nhiều quốc gia khác [81,34,35,19,44,37]. Nhìn chung, tùy thuộc vào nguồn gốc và tính chất của nguyên liệu, quá trình chế biến sinh khối lignoxenlulo thành các sản phẩm mục tiêu có sự khác biệt nhất định, nhưng sơ đồ nguyên tắc chế biến có thể áp dụng (hình 1.1) vẫn là nền tảng của các công nghệ hiện đại chuyển hóa sinh khối lignoxenlulo.



Hình 1.1. Sơ đồ chế biến sinh khối lignoxenlulo thành các sản phẩm hữu ích

1.2. Tiềm năng và tính chất của một số dạng phế phụ phẩm nông nghiệp chứa xơ sợi

Với lợi thế một quốc gia nông nghiệp, Việt Nam có nguồn sinh khối lớn và đa dạng từ gỗ củi, trấu, bã cà phê, rơm rạ và bã mía. Phế phẩm nông nghiệp rất phong phú dồi dào ở Vùng đồng bằng sông Mê công, chiếm khoảng 50% tổng sản lượng phế phẩm nông nghiệp toàn quốc và vùng đồng bằng sông Hồng với 15% tổng sản lượng toàn quốc (theo Trần Đình Mẫn, 2007; FAO, 2005; GSO, 2002). Hiện nay diện tích ngô trên cả nước đã đạt trên 1 triệu hecta, tập trung ở các vùng trọng điểm như Sơn La, Nghệ An, Thanh Hóa, Đắk Lắk..., trung bình mỗi hecta sau thu hoạch cho 4-5 tấn thân ngô, tức lượng thân ngô trên cả nước có thể đạt trên 4 triệu tấn năm. Hàng năm tại Việt Nam có gần 60 triệu tấn sinh khối từ phế phẩm

nông nghiệp từ rơm rạ và thân ngô. Có thể thấy tiềm năng của nguồn phế phụ phẩm rơm rạ và thân ngô ở nước ta là rất lớn.

Thành phần hóa học của các loại phế phụ phẩm nông nghiệp thì xenlulo là thành phần chính yếu của thành tế bào. Trong nguyên liệu những thành phần không phải xenlulo bao gồm hemixenlulo, pectin, lignin, protein, các loại muối khoáng K, Na, Ca, Mg, P, S, Si, Fe.... Có sự khác nhau nhất định về hình thái học của xơ sợi, kiểu tế bào hình thành nên xơ sợi, hàm lượng các chất giữa các loại phế phụ phẩm nông nghiệp và khác so với gỗ... Nhưng nhìn chung, các loại phế phụ phẩm nông nghiệp và cây gỗ có các thành phần hoá học giống nhau, mỗi lớp tế bào đều bao gồm: Hydrat cacbon, lignin là những thành phần cấu tạo nên thành tế bào nguyên liệu.

Hàm lượng xenlulo trong các loại phế phụ phẩm nông nghiệp thấp hơn so với gỗ, với rơm rạ có khoảng 38-40% là xenlulo (thấp hơn so với gỗ keo có khoảng 50% xenlulo). Chiều dài trung bình của của xơ sợi xenlulo trong các loại phế phụ phẩm cũng ngắn hơn so với gỗ. Do đó có thể ứng dụng sử dụng xenlulo của các loại phế phụ phẩm này để sản xuất xenlulo tan.

Nguyên liệu	Chiều dài trung bình của sơ sợi (mm)	Chiều rộng trung bình của sơ sợi (μm)
Gỗ cứng	3,0 – 4,0	20 – 40
Gỗ mềm	1,0 – 1,4	14 – 40
Tre nứa	1,3 – 4	15
Rơm rạ	0,5 – 1,0	15

Hàm lượng pentozan trong phế phụ phẩm cao hơn so với gỗ, nhưng hàm lượng lignin trong phế phụ phẩm thấp hơn. Do đó khi tách loại lignin để thu nhận xenlulo từ rơm rạ và phế phụ phẩm nông nghiệp dễ dàng hơn so với nguyên liệu gỗ.

Ngoài hydrat cacbon (xenlulo, pentozan) và lignin trong rơm rạ cũng như các loại phế phụ phẩm khác còn chứa chất trích ly, hợp chất vô cơ với hàm lượng cao hơn so với gỗ. Với rơm rạ có khoảng 4% các chất trích ly bằng etanol và 13,5% các chất vô cơ. Hàm lượng và thành phần chất trích ly phụ thuộc vào từng loại phế phụ phẩm khác nhau. Chất trích ly bao gồm các rượu, axit bậc cao, các axit nhựa, chất sáp, chất đậm, chất màu, các glucosit, một số đường. Các chất vô cơ gồm K, Na, Ca, Mg, P, S, Si, Fe...hàm lượng các chất vô cơ này phụ thuộc vào nhiều yếu tố: Điều kiện sinh trưởng của cây như đất đai, khí hậu,...Chất vô cơ trong rơm rạ chủ yếu là hợp chất silic dioxit. Các chất vô cơ và chất trích ly gây ảnh

hường không nhỏ tới quá trình thu nhận xenlulo, vì vậy cần có phương pháp thu nhận các chất này trong quá trình thu nhận xenlulo do chúng cũng là những chất có giá trị.

1.3. Các phương pháp truyền thống chế tạo xenlulo

Các phương pháp truyền thống đang sử dụng để sản xuất xenlulo là phương pháp sử dụng các tác nhân hóa học để tách loại lignin và các thành phần không phải là xenlulo, để thu bột xenlulo. Có 2 phương pháp chính là: nấu sunfit và nấu kiềm (nấu xút, nấu sunfat).

Phương pháp nấu sunfit sử dụng dịch nấu có các thành phần chính khác nhau, bao gồm: dịch nấu có $\text{pH} < 1,0$ (các dung dịch của SO_2); dịch nấu có $\text{pH} = 1,5 - 2,8$ (dung dịch SO_2 và các muối bisunfit natri, magie, ... hay hỗn hợp muối bisunfit); dịch nấu có $\text{pH} = 3,5 - 5,0$ (dung dịch bisunfit natri, magie, amoniac) và dịch nấu có $\text{pH} = 6,0 - 10$ (dung dịch của sunfit natri, cacbonat natri, ...). Các phương pháp nấu sunfit gồm nấu một công đoạn và nhiều công đoạn. Tách loại lignin bằng các dịch nấu sunfit diễn ra nhờ các phản ứng sunfit hóa, tức tạo thành các lignosunfonat, chứa các nhóm $-\text{SO}_3\text{H}$, và thủy phân lignin. Về tốc độ phản ứng có thể chia các cấu trúc lignin thành một số nhóm khác biệt nhau bởi sự có mặt của nhóm OH-phenol ở vị trí cacbon thứ tư của vòng benzen và nhóm OH ở vị trí α của mạch propan. Phản ứng sunfit hóa trong môi trường trung tính diễn ra ở 135°C trong vòng 24 giờ, vì vậy để tăng tốc độ phản ứng trong nấu monosunfit cần tăng nhiệt độ lên tới $170 - 190^\circ\text{C}$. Nguyên liệu chủ yếu để sản xuất bột sunfit là gỗ các loài cây lá kim (gỗ mềm), song một số loại cây lá kim có hàm lượng lớn các chất chiết suất như phenol, các chất nhựa và các chất tan trong nước, ít được sử dụng cho sản xuất sunfit. Ngoài ra, bột sunphit còn được sản xuất từ một số nguyên liệu ngoài gỗ như lau sậy, các loại cây thân thảo, ... Tính chọn lựa nguyên liệu cao là một trong những nguyên nhân dẫn đến phương pháp nấu sunfit ít được phổ biến trong công nghiệp sản xuất bột xenlulo.

Phương pháp nấu xút hoặc nấu sunfat người ta sử dụng tác nhân nấu là các dung dịch của hydroxit natri. Các điều kiện cụ thể của quá trình phụ thuộc vào thành phần của dịch nấu và được xác định bởi quy cách chất lượng của bột xenlulo cần sản xuất: bột dùng sản xuất giấy hay để chế biến hóa học. Dịch nấu xút chứa tác nhân là hydroxit natri và cacbonat natri. Thành phần hoạt tính của dịch nấu trong phương pháp sunfat là $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$, ngoài ra trong dịch nấu còn chứa một lượng nhỏ cacbonat, thiosunfat, sunfat và polysunfua natri, sự có mặt của các chất này liên quan tới các phản ứng diễn ra trong quá trình thu hồi hóa chất.

Trong dịch nấu xút, hydroxit natri phân ly theo phương trình: $\text{NaOH} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$, và thành phần hoạt tính là hydroxit-anion.

Trong dịch nấu sunphat, song song với sự phân ly của NaOH, diễn ra thủy phân Na₂S: $\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NaOH} + \text{NaSH}$ và phân ly của hydrosunfua natri vừa được tạo thành: $\text{NaSH} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{SH}^-$. Vì vậy, các phân tử hoạt tính của dịch nấu sunfat là hydroxit-anion và anion sunfuahydro. Về tính bazơ: $\text{OH}^- > \text{SH}^-$, với phương diện là các nucleophin: $\text{SH}^- > \text{OH}^-$.

Để biểu thị các tác nhân nấu người ta quy ước các khái niệm sau:

Dịch nấu ban đầu mới pha chế gọi là *dịch trắng*. Dịch thu được sau nấu (có màu đen) gọi là *dịch đen*. Dịch thu được trong quá trình thu hồi hóa chất được tái sử dụng gọi là *dịch xanh*.

Kiểm hoạt tính là lượng NaOH trong nấu xút, hoặc tổng lượng NaOH+Na₂S trong nấu sunfat.

Tổng lượng kiểm hoạt tính và cacbonat (NaOH+Na₂CO₃) khi nấu xút, và NaOH+Na₂S+Na₂CO₃ khi nấu sunphat gọi là *tổng kiểm*.

Tổng lượng tất cả các muối của natri chứa trong dịch trắng dùng để nấu gọi là *toàn kiểm*.

Tất cả các chỉ số trên đều biểu thị bằng đơn vị NaOH hoặc Na₂O quy đổi. Đv NaOH=đv Na₂O. 1,290; đv Na₂O= đv NaOH. 0,775.

Tỉ số giữa kiểm hoạt tính và toàn kiểm gọi là *độ hoạt tính* của dịch trắng, thường chỉ số này có trị số 0,85-0,90. Ngoài ra, giữa các thành phần của dịch có các tương quan sau:

$$\text{Độ kiểm hoạt tính} = \frac{\text{NaOH}}{\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3}; \text{Độ sunphua} = \frac{\text{Na}_2\text{S}}{\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}}$$

Các tương quan này thường được biểu thị dưới dạng %. Khi tính toán, hàm lượng các muối natri tương ứng được quy đổi sang đơn vị NaOH hoặc Na₂O. Trong thực tế sản xuất, trị số của độ kiểm hoạt tính dao động trong khoảng 82-88%; độ sunfua dao động trong khoảng 15-35%.

Trong phương pháp nấu kiểm, tất cả các thành phần của gỗ ở một mức độ nào đó đều tham gia vào phản ứng với các tác nhân của dịch nấu, các sản phẩm phân hủy phần lớn là lignin, một phần là polisaccarit và các chất chiết suất tan vào dung dịch và tạo thành dịch đen. Tổng cộng có tới trên dưới 50% nguyên liệu ban đầu bị hòa tan. Số lượng và thành phần các sản phẩm phân hủy phụ thuộc vào loại nguyên liệu và điều kiện nấu. Chẳng hạn, khi nấu gỗ cây lá kim, với hiệu xuất bột 47% và hàm lượng lignin trong bột 3%, dịch đen tạo thành chứa 3% các chất nhựa, 24% lignin và 24% glucit bị phân hủy.

Khi nấu, kiểm bị tiêu hao cho các phản ứng với lignin, hòa tan glucit, trung hòa các axit hữu cơ chứa trong gỗ cũng như được tạo thành trong quá trình nấu, các phản ứng với các chất chiết suất, và một phần kiểm bị hấp phụ trên bề mặt xơ sợi. Với độ sunphua 30%

lượng kiềm hoạt tính bị tiêu hao khoảng 14% đơn vị Na_2O quy đổi. Trong số đó có khoảng 3,1% tiêu hao cho hòa tan lignin, số còn lại 8,5% tiêu hao cho phản ứng thủy phân các nhóm nhóm axetyl (1,1%) và trung hòa các sản phẩm phân hủy glucit (1,4%).

Như vậy, trong nấu sunfat, có tới 25% tổng lượng kiềm hoạt tính tiêu hao cho hòa tan lignin. Sau các phản ứng của các tác nhân dịch nấu với các thành phần của gỗ, ở cuối quá trình nấu trong dịch còn lại 65-80% sunfua natri và chỉ một lượng kiềm nhỏ.

Cơ chế chung của quá trình nấu kiềm bao gồm các giai đoạn liên tục theo trình tự sau đây:

- Nguyên liệu được tắm bằng dịch nấu, tức sự thấm dịch nấu vào sâu trong vách tế bào của sinh khối thực vật.

- Kiềm hoạt tính hấp phụ trên bề mặt chịu phản ứng của mảnh nguyên liệu, các tác nhân thâm nhập qua vách tế bào làm trương nở mô thực vật;

- Các phản ứng hóa học giữa các tác nhân của dịch nấu và các thành phần của nguyên liệu thực vật (chủ yếu là lignin) bắt đầu diễn ra trong pha rắn, dưới tác dụng của kiềm lignin và hemixenlulo bị phân hủy;

- Các sản phẩm thủy phân khuếch tán và hòa tan vào dung dịch;

- Trong dung dịch các biến đổi hóa học của các sản phẩm hòa tan thành phần nguyên liệu và các quá trình phụ được tiếp diễn. Cơ chế của quá trình tắm nguyên liệu bao gồm thấm ướt và tắm khuếch tán. Không khí trong các mao quản của nguyên liệu thực vật được đẩy ra nhờ quá trình thấm ướt, diễn ra một cách tự nhiên nhờ các lực hút mao quản và một phần dưới tác động của áp suất ngoài được tạo ra trong nồi nấu.

Vấn đề có một quá trình hấp phụ trong toàn bộ cơ chế của quá trình nấu là điều đã được khoa học xác định tương đối rõ ràng, cho dù trên thực tế khó có thể phân biệt được đâu là giới hạn giữa sự hấp phụ và hấp thụ hóa học của kiềm vào nguyên liệu.

Các phản ứng hóa học giữa các tác nhân trong dịch nấu với các thành phần của nguyên liệu bao gồm kích hoạt và làm đứt các liên kết trong đại phân tử lignin và trong tổ hợp lignin-cacbohydrat, dưới tác dụng của các ion hydroxin và sunfua hydro thâm nhập vào nguyên liệu. Các phản ứng này bao gồm phản ứng phân hủy các liên kết ete, phản ứng sunfua hóa lignin, phản ứng tách các nhóm axetyl và một số nhóm thế mạch nhánh khỏi các polisaccarit. Cơ chế thủy phân và hòa tan lignin và hemixenlulo có sự khác biệt. Các đại phân tử lignin bị phân hủy một cách vô trật tự tại các liên kết bị suy yếu do tác dụng của các tác nhân. Kết quả, tạo thành các mảnh phân tử có phân tử lượng rất khác nhau, chúng chịu tác động của kiềm và các chất chứa trong dung dịch, trương nở và hòa tan vào dung dịch.

Dưới tác dụng của kiềm, các phân tử hemixenlulo bị thủy phân và bị phân hủy đồng đều hơn. Các đoạn phân tử tan vào dung dịch, tại đó nhờ các phản ứng tách các mắt đơn phân đầu chuỗi và thủy phân, quá trình khử trùng hợp được tiếp diễn đến khi tạo thành các oxiaxit đơn lẻ.

Các hợp chất hữu cơ gốc axit tạo thành trong quá trình nấu được trung hòa bởi kiềm và khuếch tán ra dung dịch.

Ở giai đoạn cuối của quá trình nấu có thể diễn ra các biến đổi hóa học và các quá trình phụ, như phân hủy các mảng phân tử lignin và hemixenlulo, phản ứng ngưng kết lignin, kết bám lignin và hemixenlulo trên bề mặt xơ sợi,...

Khác với nấu sunfit, khi nấu kiềm các phản ứng hóa học diễn ra mạnh hơn, ngay khi nhiệt độ của quá trình còn tương đối thấp, sự hòa tan các chất trong nguyên liệu được bắt đầu gần như ngay từ thời điểm nguyên liệu tiếp xúc với dịch nấu. Các nghiên cứu diễn biến của quá trình nấu xút và nấu sunfat ở cùng một nồng độ và suất hao kiềm hoạt tính như nhau cho thấy, sau 1 giờ nấu, khi nhiệt độ đạt xấp xỉ 100°C , ở cả hai trường hợp có tới $6 \div 8\%$ các chất đã hòa tan vào dung dịch, song vào thời điểm này lignin còn gần như chưa hề tan. Sau 02 giờ nấu, khi nhiệt độ đạt gần 160°C , trong trường hợp nấu sunfat có tới 60% lignin bị hòa tan, hiệu suất bột tương ứng khoảng 55%, trong khi đó, đối với nấu xút vào thời điểm đó lignin chỉ mới bắt đầu hòa tan, còn hiệu suất bột tương ứng vào khoảng 73%.

Trong vòng 1 giờ gia nhiệt tiếp đó, tới nhiệt độ tối đa (khoảng 170°C), trong cả hai trường hợp lignin tan rất nhanh kèm theo là hiệu suất bột, đặc biệt đối với trường hợp nấu sunfat giảm chậm. Tốc độ hòa tan của các chất trong dung dịch vẫn tiếp tục giảm cả khi bảo ôn ở nhiệt độ tối đa, trong đó, tốc độ hòa tan lignin giảm đột ngột. Sau 05 giờ ngừng nấu, kết quả là hiệu suất bột đạt 44,5%, bột chứa 2,2% lignin còn lại. Nấu xút cho hiệu suất bột gần như vậy, song bột chứa tới 5,1% lignin còn lại. Để đạt được hàm lượng lignin còn lại trong bột như trường hợp nấu sunfat, cần kéo dài thời gian nấu thêm 3 giờ nữa, kết quả là hiệu suất bột giảm chỉ còn 39%.

Vận tốc hòa tan của các polisaccarit, đặc biệt là pentozan, gần như bằng nhau đối với cả hai phương pháp nấu. Phần lớn lượng kiềm hoạt tính kết hợp với các axit tạo thành từ polisaccarit. Nồng độ các ion hydroxin trong dịch nấu luôn ở mức cao và hầu như không thay đổi trong suốt quá trình nấu. Cả hai phương pháp nấu xút và nấu sunfat đều không tạo ra các axit hữu cơ mạnh.

Trong trường hợp nấu sunfat, ngoài kiềm hoạt tính ra, một lượng lưu huỳnh dưới dạng muối sunfua cũng bị tiêu hao. Mức độ tiêu hao lưu huỳnh diễn ra mạnh hơn ở giai đoạn đầu của quá trình nấu và giảm dần khi lượng lignin hòa tan tăng.

Tổng lượng lưu huỳnh bị tiêu hao vào khoảng $1 \div 1,5\%$ so với nguyên liệu gỗ khô tuyệt đối. Sự tham gia của lưu huỳnh vào các phản ứng với lignin làm tăng khả năng hòa tan của lignin một cách rõ rệt so với trường hợp nấu xút.

Phương pháp nấu kiềm được áp dụng với nhiều loại nguyên liệu khác nhau, yêu cầu với nguyên liệu đầu vào không khắt khe như với phương pháp nấu sunfit, và ít gây ô nhiễm môi trường như nấu sunfit.

Bột xenlulo sau quá trình nấu được tẩy trắng, quá trình tẩy trắng bột xenlulo nói chung là một quá trình phức tạp nhiều công đoạn, sử dụng một số lượng lớn hóa chất, nước và hơi nước, đồng thời cũng thải ra một lượng nước thải khá lớn, thông thường có độc tố cao và xử lý phức tạp.

Một công đoạn của quá trình tẩy trắng được hiểu là một lần xử lý bột, trong một hệ thống thiết bị, với quy trình công nghệ riêng và đặc thù, khác biệt so với những lần xử lý khác, trong đó tính chất của bột được thay đổi từ độ trắng thấp hơn tới độ trắng cao hơn. Để biểu thị các công đoạn tẩy trắng bằng các chất tẩy tương ứng người ta sử dụng rộng rãi các ký hiệu được trình bày trong bảng sau.

Tên công đoạn	Hóa chất tẩy sử dụng	Ký hiệu
Tẩy trắng bằng clo (Clo hóa)	Cl_2	C
Kiểm hóa (trích ly kiềm)	NaOH	E
Kiểm hóa tăng cường oxi	$\text{NaOH} + \text{O}_2$	E_O
Kiểm hóa tăng cường hydropeoxit	$\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$	E_P
Kiểm hóa oxi hóa tăng cường oxi và hydro peoxit	$\text{NaOH} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	E_OP
Tẩy trắng bằng hypoclorit	NaClO	H
Tẩy trắng bằng dioxit clo	ClO_2	D
Tẩy trắng bằng dioxit clo ở nhiệt độ cao	ClO_2	D_ht
Tẩy trắng bằng hydro peoxit	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH}$	P
Tẩy trắng bằng hydro peoxit ở nhiệt độ cao	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH}$	P_ht

Ở quy mô công nghiệp, tẩy trắng được tiến hành trong các tháp tẩy có cấu tạo khác nhau, tùy theo mục tiêu của từng công đoạn. Nhìn chung, trình tự tiến hành các công đoạn trong một chu trình tẩy trắng tương tự nhau.

Sự lựa chọn hệ thống thiết bị là một bài toán khó và được giải quyết trên cơ sở quy trình công nghệ và mục tiêu về độ trắng của bột. Công nghệ hiện đại tẩy trắng bột hóa hiện nay thường thực hiện ở nồng độ trung bình, được thống nhất là nồng độ 9-13%, chỉ duy nhất tẩy trắng bằng clo là còn áp dụng với nồng độ bột thấp (3-5%). Nồng độ cao được hiểu là nồng độ $>20\%$, có thể lên tới 35-40% (như trường hợp tẩy trắng bằng ozon).

Một chu trình tẩy trắng được hiểu là một trình tự các công đoạn liên tục kế tiếp nhau,

được sắp xếp theo một thứ tự nhất định, với hệ thống thiết bị liên hợp và quy trình công nghệ thích hợp, đảm bảo đạt được mục tiêu của quá trình tẩy trắng.

Các chu trình tẩy trắng hiện đại bao gồm nhiều công đoạn, có rửa bột giữa các công đoạn, sử dụng đồng thời nhiều hóa chất và áp dụng đồng thời các điều kiện công nghệ khác nhau. Về nguyên tắc, có thể tẩy trắng bột hóa hay bột hiệu suất cao bằng một công đoạn, nhưng trong trường hợp đó mức tiêu hao hóa chất tẩy sẽ rất lớn và không thể đạt được độ trắng tối đa. Sự cần thiết phải áp dụng chu trình tẩy trắng nhiều công đoạn chủ yếu liên quan đến đặc điểm hóa-lý học của quá trình tẩy. Để phân hủy triệt để các thành phần phi xơ sợi trong bột (lignin chẳng hạn), cần phải sử dụng các hóa chất tẩy có tính chất hóa học khác nhau, mà điều kiện phản ứng tối ưu của chúng với lignin thông thường lại rất khác nhau, vì vậy nếu sử dụng kết hợp sẽ ít hoặc không có hiệu quả. Bên cạnh đó, các sản phẩm phân hủy lignin, là những hợp chất hóa học hoặc không tan hoặc ít tan trong nước, tốc độ khuếch tán chậm, chúng sẽ hoặc là cản trở phản ứng của các hóa chất tẩy với lignin hoặc sẽ trực tiếp phản ứng với hóa chất tẩy, hậu quả là làm giảm tốc độ phản ứng và/hoặc tăng tiêu hao hóa chất tẩy, vì vậy sau một thời gian xử lý nhất định, cần tiến hành xử lý bột bằng nước (tức rửa) hoặc dung dịch kiềm, rồi tiếp tục tẩy để nâng cao hiệu quả của quá trình. Mặt khác, về mặt mặt công nghệ và thiết bị, tẩy trắng bột được tiến hành ở nồng độ cao, trong các tháp tẩy với năng suất lớn, hoạt động liên tục, không có cơ cấu khuấy trộn bột, thời gian tẩy trắng để đạt độ trắng cần thiết thường kéo dài, mà kích thước của thiết bị hạn chế, vì vậy cần chia quá trình tẩy trắng thành nhiều công đoạn, mỗi công đoạn tiến hành trong một thiết bị.

Về thực chất diễn biến của các quá trình, tẩy trắng được xem như là sự tiếp tục của quá trình nấu. Sự khác biệt cơ bản được thể hiện ở chỗ tách loại lignin được tiến hành trong điều kiện ôn hòa hơn, so với khi nấu và sử dụng các chất tẩy có tính chọn lọc khác nhau. Tuy nhiên, công nghệ hiện đại sản xuất bột sunfat đều áp dụng công đoạn tách loại lignin bằng oxi, vì vậy sự khác biệt giữa quá trình tẩy trắng với công đoạn này là không lớn lắm. Do đó, sự phân biệt giữa tách loại lignin bằng oxi với tẩy trắng cũng chỉ mang tính tương đối.

Tính chọn lọc của chất tẩy được hiểu là khả năng của nó chỉ tập trung tác dụng vào các thành phần cần tách bỏ hoặc biến đổi của bột giấy, mà không hoặc ít gây ảnh hưởng (tác dụng phụ) tới thành phần là xơ sợi (cacbohydrat). Như đã nêu trên, thành phần cần tách loại trong bột là lignin và một số tạp chất khác. Thực tế cho thấy, chỉ cần tách loại hết lignin cũng đủ để đạt độ trắng cần thiết cho bột, song chất lượng của bột sẽ cao hơn nếu khi tẩy có thể loại bỏ được cả các chất tannit và các chất mang màu khác.

1.4. Tổng quan tình hình nghiên cứu chế tạo xenlulo và các sản phẩm có giá trị khác

1.4.1. Chế tạo xenlulo

Các phương pháp truyền thống sản xuất bột xenlulo có những mặt hạn chế đã được xác định, như vấn đề xử lý dịch đen thì quy mô sản xuất phải lớn. Do đó hướng phát triển mới trong công nghiệp sản xuất bột xenlulo hiện nay là thay thế phương pháp sản xuất bột xenlulo truyền thống gây nhiều vấn đề về môi trường, bằng một phương pháp sản xuất mới thoả mãn các yêu cầu sau:

- Ngăn ngừa các khí có mùi sinh ra trong quá trình nấu bột;
- Có thể hoà tan phần lớn lignin và không phá huỷ xenlulo;
- Sản xuất này không sử dụng nhiệt độ và áp suất quá cao;
- Không sản sinh ra các chất gây ô nhiễm môi trường;
- Có thể áp dụng cho nhiều loại nguyên liệu khác nhau;
- Các hoá chất có giá trị có thể thu hồi lại;
- Chất lượng bột xenlulo được sản xuất theo phương pháp mới có chất lượng như bột xenlulo được sản xuất theo phương pháp truyền thống;
- Bột có thể tẩy trắng bằng các hoá chất thân thiện với môi trường;
- Chi phí để sản xuất thấp hơn.

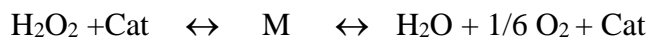
Đã từ lâu hydropeoxit được biết đến như là một tác nhân tách loại lignin, được sử dụng rộng rãi trong tẩy trắng bột xenlulo. Chính vì vậy những năm gần đây có nhiều nghiên cứu sử dụng H_2O_2 làm tác nhân nấu bột xenlulo. Phương pháp nấu bột xenlulo bằng tác nhân nấu là H_2O_2 trong môi trường axit có bổ sung xúc tác là một trong những phương pháp mới triển vọng đáp ứng được các yêu cầu đã nêu trên.

Có nhiều nghiên cứu chế tạo bột xenlulo từ gỗ, rơm rạ và thân ngô đã được nghiên cứu trong và ngoài nước, có thể kể ra các nghiên cứu sau:

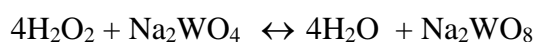
Năm 2003, Trường Đại học Tổng hợp Công nghệ Quốc gia Siberi (Liên Bang Nga) [65] đã thực hiện được một khối lượng lớn các nghiên cứu trong lĩnh vực lý thuyết và công nghệ sản xuất bột xenlulo từ gỗ bằng cách tách loại lignin ở nhiệt độ thấp trong điều kiện có tác nhân oxi hóa là H_2O_2 trong môi trường axit hữu cơ, bổ sung xúc tác là phức chất peoxit của các kim loại đa hoá trị và các axit vô cơ.

Trong điều kiện như vậy H_2O_2 được kích hoạt bởi các axit hữu cơ với sự tạo thành các peoxit, chúng sẽ tham gia tích cực vào quá trình oxi hóa lignin và tách loại lignin. Chất xúc

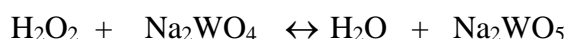
tác ở đây chỉ đóng vai trò chất mang oxi. Trên cơ sở lý thuyết về động học xúc tác các nhà nghiên cứu đã xác định được rằng quá trình xúc tác diễn ra theo sơ đồ sau:



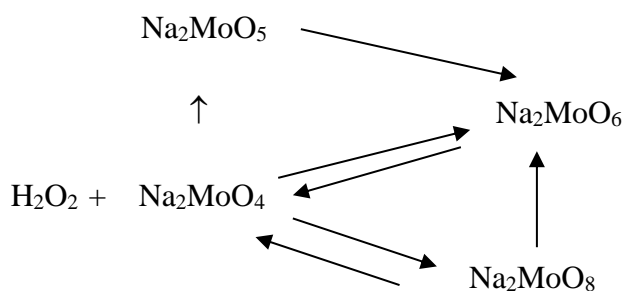
Trong đó, M là các phức chất có thành phần khác nhau, chúng được biết đến nhiều nhất là Mo, W, Cr. Xét một hệ xúc tác tương đối đơn giản được tạo thành từ các hợp chất của W : Na_2WO_4 tác dụng với H_2O_2 tạo thành H_2O và hai hợp chất trung gian là Na_2WO_8 (có hoạt tính mạnh) và Na_2WO_5 (có hoạt tính yếu). Hợp chất Na_2WO_8 kém bền tạo ra xúc tác ban đầu và O_2 theo phương trình sau :



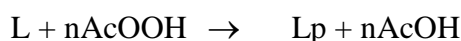
Hợp chất Na_2WO_5 cũng ở trạng thái cân bằng thuận nghịch với các hợp chất ban đầu, song nó tương đối bền và không bị phân huỷ :



Xét hệ xúc tác phức tạp hơn là hệ peaxit của Mo, khi cho H_2O_2 tác dụng với Na_2MoO_4 sẽ tạo thành 2 hợp chất trung gian có khả năng phản ứng cao: Na_2MoO_6 (màu vàng), Na_2MoO_8 (màu đỏ) và 1 hợp chất không có khả năng phản ứng là Na_2MoO_5 . Sự biến đổi giữa các hợp chất này được minh hoạ theo sơ đồ sau:



Khi nghiên cứu động học của phản ứng tách loại lignin trong gỗ Vân Sam, các nhà nghiên cứu đã xác định được rằng, có ít nhất 2 phản ứng diễn ra: oxi hoá lignin trong gỗ không hòa tan tạo thành lignin tan và phản ứng hoàn nguyên axit axetic.



Ức chế lignin tạo thành lignin không tan (L_k) hay lignin ngưng kết :



Kết quả của các nghiên cứu tiếp đó cho thấy khi chọn một hệ xúc tác thích hợp thì có thể tách loại lignin nguyên liệu thực vật một cách hiệu quả bằng hydropeoxit, khả năng này mở ra những triển vọng mới cho việc hoàn thiện công nghệ chuẩn bị dịch nấu và thu hồi hoá chất từ dung dịch sau nấu. Trong đó, vẫn giữ được những mặt tốt của quá trình như tính chọn lọc cao, tiến hành nấu ở nhiệt độ thấp, áp suất thường, không có chất thải độc hại.

Bằng việc sử dụng phương pháp mô hình toán học quá trình nấu các nhà nghiên cứu đã xác định được yếu tố công nghệ chính ảnh hưởng tới quá trình và đưa ra các điều kiện tối ưu của quá trình nấu. Theo đó nấu gỗ Vân Sam dưới dạng bột gỗ bằng dung dịch H_2O_2 15%, bổ sung xúc tác nêu trên, nấu ở nhiệt độ $85^{\circ}C$, tỷ dịch 1:5, trong vòng 3,5h, cho bột giấy có hiệu suất 65%, hàm lượng lignin trong bột 3,5%, độ trắng 65%ISO, chiều dài đứt 9,9 Km, độ bền nén 350 Kpa, độ bền xé 270mN.

Nhược điểm của phương pháp nấu trên là mức tiêu hao H_2O_2 lớn và nồng độ xúc tác ban đầu của Mo và W cao, lignin phân huỷ kém tan trong môi trường axit. Để tách lignin ra khỏi bột nhiều hơn, thì hợp lý nhất là áp dụng quá trình nấu 2 công đoạn. Trong đó ở giai đoạn đầu diễn ra quá trình phân huỷ lignin, nhưng chủ yếu không hoà tan, còn ở giai đoạn 2 tiến hành trích ly kiềm ở nhiệt độ $70-90^{\circ}C$ để tách lignin.

Quá trình nấu bột gỗ Vân Sam diễn ra hiệu quả trong điều kiện khi mà ở giai đoạn đầu người ta thu được hiệu suất bột 80-85% với hàm lượng lignin trong bột 18-20%. Sau đó trích ly kiềm thu bột hiệu suất 50-52%, hàm lượng lignin 2-4%, bột sống 0,4%, độ trắng của bột 35%ISO, chiều dài đứt 11 Km, độ bền nén 400Kpa, chỉ số bền xé 215mN.

Phương pháp nấu trên (có giai đoạn trích ly kiềm) đối với các loại gỗ khác nhau ở dạng bột như gỗ thông, bạch dương, gỗ dổi..., cũng cho kết quả tương tự. Tuy nhiên mức tách loại lignin và tính chọn lọc của quá trình đối với nguyên liệu khác nhau có sự khác biệt. Mặc dù vậy trong tất cả các trường hợp bột hầu như không có bột sống. Độ trắng của bột thu được trong phương pháp nấu có trích ly kiềm hiệu suất thấp hơn so với nấu một công đoạn và tương tự với bột sunfat chưa tẩy trắng.

Zinbergleit [66] đã tiến hành nấu bột xenlulo từ một số loại nguyên liệu gỗ bằng dung dịch H_2O_2 trong môi trường axit, như axit sunfuric, axit photphoric, và peraxit axetic..., có bổ sung xúc tác. Xúc tác hiệu quả được sử dụng là các muối của các kim loại như Cr, Mo, W. Đã xác định được rằng axit sunfuric tác dụng có tính chọn lọc đến đến quá trình tách loại lignin và còn làm ổn định hydropeoxit hơn tất cả các axit khác. Axit sunfuric được sử dụng hiệu quả nhất với tổ hợp xúc tác là muối của Mo, Cr, W. Đây được xem là hỗn hợp tác nhân nấu bột giấy có nhiều triển vọng.

Khi nấu bột gỗ có kích thước từ 0.5 đến 0.3 mm với dịch chứa H_2O_2 trong môi trường axit sunfuric, với hệ xúc tác Na_2MoO_4 và Na_2WO_4 (tỷ lệ xúc tác 1:1), nhiệt độ nhỏ hơn $100^{\circ}C$, đã thu được kết quả sau:

Chỉ số	Gỗ Vân Sam	Gỗ Thông
Hiệu suất bột, %	76,3	82,2
Độ nhớt	360,0	320,0
Độ trắng, %	61,0	75,9
Độ bền gấp ,số gấp	860,0	714,0
Độ bền nén, Kpa	525,0	456,0
Độ bền xé, nN	353,0	294,0
Chiều dài đứt, km	11,9	10,9

Khi nghiên cứu tái sử dụng dịch đen trong quá trình nấu bột gỗ bạch dương và gỗ vân sam. Nấu bằng dung dịch hydropeoxit được thực hiện trong bình thủy tinh gia nhiệt bằng bếp cách thủy. Dịch nấu có bổ xung xúc tác natri wolframmat, natri molipdat và axit sunfuric. Tỷ dịch nấu 1: 5 với thời gian nấu 2h. Sau khi nấu dịch đen được tách khỏi bột, không pha loãng, lượng dịch thu được chiếm khoảng 50-58% lượng dịch nấu ban đầu. kết quả nấu thu được như sau :

Thông số	Bột nấu từ gỗ vân sam		Bột nấu từ gỗ bạch dương	
	Không tái sử dụng dịch nấu	Có tái sử dụng dịch nấu	Không tái sử dụng dịch nấu	Có tái sử dụng dịch nấu
1. hiệu suất bột (%)	54,2	54,6	56,8	56,2
- Bột chín	52,6	50,6	54,7	54,2
- Bột sống	1,6	4,0	2,1	2,0
2. Lignin còn lại trong bột (%)	0,88	1,28	0,92	1,8
3. Thời gian nghiền đạt độ nghiền 60 ⁰ SR (phút)	13,5	13,5	10,5	10,5
4. Độ trắng bột (ISO)	67	60	72	65
5. Mức thu hồi dịch đen (%)	50,4	50,4	58,0	56,4
6. Mức tiêu hao H ₂ O ₂				
- Trên 1g bột thu được	0,87	1,12	0,7	0,81
- Trên 1 g lignin hòa tan	1,61	2,11	2,01	2,39

Qua đó có thể thấy khi tái sử dụng khoảng 40-45 % dịch đen cho nấu đối với cả hai loại nguyên liệu trên thì hiệu quả quá trình nấu giảm một cách rõ rệt (hàm lượng bột chín giảm và hàm lượng lignin trong bột tăng). Độ bền cơ học của bột xenlulo thu được chủ yếu phụ thuộc vào loại gỗ.

Một nghiên cứu khác, nấu bột xenlulo từ gỗ bằng dịch nấu chứa H_2O_2 và NH_3 [61] do M.V. Efanov và R.Yu.Averin tiến hành đã thu được bột xenlulo và dịch đen chứa thành phần hữu cơ của phân bón, hứa hẹn là một phương pháp phát triển trong tương lai. Với dung dịch ammoniac có chứa 3-9% H_2O_2 có thể thu được bột xenlulo có hiệu suất 54.6% với hàm lượng lignin trong bột khoảng 1.1%.

Pen, Byvshev, Shapiro, Kolmakova, Polyntov [76] đã thu bột xenlulo tẩy trắng từ gỗ Thông, Vân Sam bằng cách nấu với H_2O_2 trong môi trường axit, có xúc tác và xử lý kiềm lạnh bột sau nấu. Tính chất của bột thu được tương đương với bột sunfit.

Qua các nghiên cứu trên ta thấy, H_2O_2 là một tác nhân nấu bột xenlulo rất tốt. Nó không những có khả năng tách loại lignin tốt và còn bảo vệ được polysaccarit, đặc biệt là trong quá trình nấu ở nhiệt độ thấp và ở áp suất thường.

Ngoài nguồn nguyên liệu chính là gỗ, cũng đã có nhiều nghiên cứu trong nước và trên thế giới về thu nhận bột xenlulo từ nguồn phế thải nông nghiệp như rơm rạ và thân ngô theo các phương pháp khác nhau.

M. Sarwar JAHAN, Z.Z.LEE, Yongcan JIN [60] đã tiến hành nghiên cứu nấu rơm rạ bằng dung môi hữu cơ ở các điều kiện sau :

- Nồng độ axit axetic (focmic) trong dịch nấu : 50-90 % về thể tích.
- Tỷ dịch 5/1, 10/1 và 15/1.
- Nồng độ xúc tác H_2SO_4 (HCl) trong dịch nấu : 0,3-1,5 % về thể tích.
- Nhiệt độ nấu : 60-90°C.
- Thời gian nấu : 60- 180 phút.

Bột xenlulo thu được có hiệu suất : 51- 87,7 % ; chỉ số kappa của bột : 31,6- 58,1 tương ứng với hàm lượng lignin còn lại trong bột : 8,9- 16%

Wikhan Anpanurak và Sawitree Pisuthpichet [84] đã tiến hành nghiên cứu quy trình thu bột xenlulo từ nguyên liệu Rơm rạ. Nguyên liệu ban đầu có thành phần cấu tạo như sau:

Thành phần	Hàm lượng (%)
Chất trích ly bằng hỗn hợp cồn- benzen	6,26
Hàm lượng chất tan trong nước nóng	10,08
Lignin	17.50
Holoxenlulo	58,63
Pentozan	20,34
Độ tro	14,55

Nguyên liệu được cắt ngắn với độ dài trung bình 2,54 cm, được ngâm trong dung dịch NaOH 1% với tỷ dịch 1:10 trong thời gian 10 phút ở nhiệt độ 45°C. Sau đó tiến hành vắt ép hết nước trong nguyên liệu và nấu với các điều kiện sau :

- Mức dùng NaOH thay đổi từ 3 – 7% so với nguyên liệu khô tuyệt đối (KTĐ).
- Tỷ dịch 4 : 1.
- Khí oxy ở áp suất 5 kg/ cm².
- Nhiệt độ: thay đổi từ 100 – 140°C.
- Thời gian: tối đa là 90 phút.

Kết quả thu được bột xenlulo hiệu suất 45 – 50,6 %, bột sống 0,8 – 4,4 % tùy thuộc vào mức dùng NaOH, nhiệt độ và thời gian nấu.

Điều kiện tối ưu có thể thu được bột xenlulo sử dụng cho sản xuất giấy bao gói, cactong là :

- Mức dùng NaOH : 7% so với nguyên liệu KTĐ.
- Tỷ dịch : 4:1.
- Khí oxy ở áp suất 5 kg/cm².
- Nhiệt độ : 140°C.
- Thời gian nấu : 30 phút.

Với hiệu suất bột thu được là : 47 %, trị số kappa của bột là 22,05.

V. Kachitvichyanukul , U. Purintrapien và P. Utayopas [82] đã tiến hành nghiên cứu nấu rơm rạ ở các điều kiện sau :

- Mức dùng NaOH : 1% so với nguyên liệu khô tuyệt đối.
- Tỷ dịch : 10 : 1.
- Nồng độ Etanol trong dịch nấu : thay đổi từ 40 – 65 % so với thể tích dịch nấu.
- Thời gian nấu : thay đổi từ 150 – 180 phút.
- Nhiệt độ nấu : thay đổi từ 195 – 210 °C.

Nguyên liệu ban đầu có thành phần hóa học như sau :Holoxenlulo 58,65 ; Lignin 30%; độ tro 11,35%.

Kết quả thu được bột có hiệu suất : 50-61,77 %.với trị số kappa tương ứng: 51,6-104.

Từ thực nghiệm nghiên cứu các tác giả đã tìm ra được trường hợp nấu tối ưu, với các điều kiện như sau :

- Tỷ dịch : 10 : 1
- Mức dùng NaOH : 1% so với nguyên liệu khô tuyệt đối.
- Mức dùng Etanol : 65% về thể tích so với dịch nấu.
- Thời gian nấu : 150 phút.

- Nhiệt độ nấu : 210 °C.

Hiệu suất thu bột xenlulo là 58% và trị số kappa là 52,5.

A.R.Galimova, A.V. Vurasco [25] và các cộng sự đã nghiên cứu sử dụng Rơm rạ làm nguyên liệu sản xuất bột xenlulo và thu một số sản phẩm có ích. Nguyên liệu có hàm lượng các chất như sau: xenlulo- 43,6%; lignin - 22,3%; các chất trích ly- 5,1%; độ tro - 13,7 %. Trước tiên rơm rạ được xử lý bằng hỗn hợp cồn – benzen để thu các chất trích ly. Sau đó trích ly bằng nước nóng, trích ly bằng dung dịch HCl 0,3% trong 3h để thu các chất tan trong nước nóng. Tiếp đó, nguyên liệu được xử lý bằng dung dịch NaOH 1N ở 90°C trong khoảng 90 phút và thu được đioxitsilic dạng vô định hình bằng cách kết tủa với axit HCl. Nguyên liệu đã qua xử lý được nấu ở 90°C trong 90 phút bằng dung dịch Peraxit Axetic với: Mức dùng thay đổi từ 0,3 – 1 g/ g nguyên liệu khô tuyệt đối và tỷ dịch nấu là 10:1. Kết quả thu được các chất trích ly bằng cồn – benzen là 4,5% ; các chất tan trong nước nóng là 12% so với nguyên liệu khô tuyệt đối.

Trên cơ sở nghiên cứu cấu trúc xơ sợi bằng phương pháp nhiễu xạ điện tử đã xác định được rằng việc xử lý kiềm trước khi nấu, ngoài việc tách loại được các chất vô cơ còn làm tăng mức độ trương nở xenlulo, tạo điều kiện tốt cho quá trình nấu.

Tùy thuộc vào mức dùng peraxit axetic mà bột giấy thu được có hiệu suất từ 42 – 83% tương ứng với hàm lượng lignin còn lại trong bột dao động trong khoảng 2,5- 12 %.

Các nhà nghiên cứu đã xác định được rằng, với mức dùng 0,4 g/g nguyên liệu khô tuyệt đối (được cho là mức dùng tối ưu), với hiệu suất bột là 87,7% và hàm lượng lignin còn lại trong bột là 2,5 %.

Các tính chất cơ lý của bột xenlulo cũng đã được nghiên cứu : với định lượng tờ giấy 76,7 g/cm² , độ trắng 89,6 %ISO thì bột giấy có tính chất cơ lý như sau :

- Chiều dài đứt : 4200 m.
- Độ bền xé : 160 mN.
- Độ bền nén : 160 Kpa.
- Độ bền kéo : 30 Mpa.
- Mức thấm thấu khi làm ẩm một chiều : 127 g/ m².
- Độ thấm nước mao quản : 25 mm.

Bằng phương pháp trên đã thu được một số sản phẩm có ứng dụng thực tiễn. Bột xenlulo thu được có độ trắng cao, hiệu suất cao.

M.O. Leonova, A.V. Burshev và I.V. Miroshnichenko [58] đã nghiên cứu thu bột xenlulo từ gong lúa mạch bằng cách nấu với dung dịch hydroperoxit sử dụng xúc tác là axit sunfuric và hỗn hợp natri vonlfomat, natri molidat với tương quan khối lượng như nhau, ở

nhệt độ 98°C. Bằng cách thay đổi tỷ dịch, nồng độ ban đầu của hydropeoxit và nồng độ chất xúc tác đã thu được bột xenlulo có hiệu suất 48,8-80,3%.

Nấu với tỷ dịch 5/1, nồng độ hydropeoxit 16% và nồng độ xúc tác là 0,03M thu được bột có hiệu suất là 54,5%, lignin còn lại trong bột 5,4% và hàm lượng anpha xenlulo là 67%

Nghiên cứu tính chất cơ lý của bột xenlulo thu được ở độ nghiền 67°SR, định lượng tờ giấy 75g/m² cho thấy bột có độ trắng 77% ISO có các chỉ số độ bền cơ học : chiều dài đứt 610 m, độ bền nén 260 Kpa. Các nhà nghiên cứu đã xác định được rằng, bột xenlulo thu được bằng phương pháp nấu trên có thời gian nghiền thấp hơn rất nhiều so với bột sunfit có cùng hiệu suất, độ trắng và chiều dài đứt tương đương.

Aziz Ahmed [16] đã nghiên cứu phương pháp thu bột xenlulo từ thân ngô bằng cách nấu thân cây ngô với dung dịch Na₂CO₃, với mức dùng kiềm hoạt tính 12-15%, ở nhiệt độ 150°C, trong vòng 60 phút. Thu được bột xenlulo có hiệu suất 45-46%, tính chất của bột tương tự với bột gỗ cứng. Nghiên cứu này đã được cấp bằng sáng chế.

Sarwar Jahan M cùng với các cộng sự của mình [78] đã thu được bột xenlulo từ thân cây ngô theo công nghệ nấu sunfat bổ sung anthraquinon và metanol(ASAM), có mức dùng kiềm hoạt tính 12-15% so với nguyên liệu KTĐ, tỷ dịch 7:1, thu bột xenlulo có hiệu suất 45-50%. Tẩy trắng bột theo sơ đồ DED có thể thu được bột có độ trắng 80-85% ISO.

J. Behin, N. Akhavan Malayeri với nghiên cứu của mình [43] đã nghiên cứu thu bột xenlulo từ thân cây ngô bằng phương pháp tiền xử lý thân cây ngô bằng nước và hydropeoxit 30 phút ở nhiệt độ 160°C, sau đó nghiền trong 90 phút ở nhiệt độ 170°C để thu được bột Kraft. Tiếp theo bột được xử lý tẩy trắng 2 công đoạn HEH và HEHP. Qua nghiên cứu ảnh hưởng của 2 thông số nồng độ kiềm (14-20%) và nồng độ sunfit (10-25%) thông qua đặc tính của giấy (hiệu suất, trị số Kappa, bậc trùng hợp của xenlulo). Trong điều kiện tối ưu là: tiền xử lý kiềm sau đó nghiền với 25% sunfit tiếp đó là công đoạn tẩy trắng HEHP thì bột thu được có hàm lượng anpha-xenlulo, bậc trùng hợp và hàm lượng tro hòa tan lần lượt tương ứng là: 94,1% ; 269 và 2%.

Robert W.Hurt cùng các cộng sự [75] đã tiến hành nghiên cứu quy trình thích hợp thu bột xenlulo từ nguyên liệu phi gỗ (thân cây ngô và rơm rạ). Quá trình tạo bột xenlulo bao gồm các bước sau: chuẩn bị nguyên liệu, xử lý nguyên liệu với dung dịch kiềm ở áp suất thấp, bổ sung vào nguyên liệu dung dịch axit để làm giảm pH của nguyên liệu, xử lý nguyên liệu bằng ozon trong môi trường axit, tiếp theo là quá trình tẩy trắng để thu bột xenlulo. Bột xenlulo thu được có hiệu suất >70%, độ trắng 80-82% ISO.

Từ tổng hợp tóm tắt được trình bày ở trên có thể thấy, rơm rạ là nguyên liệu tiềm năng cho sản xuất bột xenlulo. Các nghiên cứu về thu bột giấy từ rơm rạ chủ yếu tập trung vào sử

dụng các tác nhân thân thiện môi trường. Trong đó có thể thấy hydroperoxit là một tác nhân có tác dụng thúc đẩy quá trình tách loại lignin và các thành phần khác của nguyên liệu. Công nghệ tách loại lignin bằng hydroperoxit kết hợp xúc tác là các muối molipdat, titan oxit đã được áp dụng thành công trong tẩy trắng bột xenlulo, tuy nhiên có thể thấy đối với các loại nguyên liệu khó tách loại lignin như gỗ không hiệu quả lắm. Vì vậy việc nghiên cứu sử dụng hệ tác nhân này đối với dạng nguyên liệu dễ tách loại hơn lignin như rơm rạ là một hướng đi đầy triển vọng.

1.4.2. Bioetanol

Với khả năng thay thế xăng đầy tiềm năng của etanol sinh học, quá trình sản xuất etanol từ sinh khối lignoxenlulo đã thu hút được sự quan tâm lớn của đông đảo nhà nghiên cứu trong những thập kỷ vừa qua. Và thực tế, sản xuất etanol sinh học toàn cầu tăng mạnh trong vòng 25 năm qua, trên toàn thế giới công suất sản xuất hàng năm tăng đều đặn và dự báo đến năm 2015 sẽ đạt 115 tỷ lít [57,51].

Mỹ, Brazil, Trung Quốc, Ấn Độ là những nước sản xuất etanol sinh học có sản lượng lớn nhất thế giới. Trong đó, sản xuất etanol sinh học có nguồn gốc từ nguyên liệu lignoxenlulo như các phế phụ phẩm nông, lâm nghiệp, rác thải sinh hoạt, phân gia súc... có số lượng ngày tăng lên (NLSH thế hệ thứ II) [68,80].

Công nghệ chuyển hóa sinh khối lignoxenlulo bằng cách thủy phân nguyên liệu bằng các axit vô cơ loãng ở nhiệt độ cao có từ trước chiến tranh Thế giới lần I ở Liên Xô đã cũ, nên không thể giảm thêm được giá thành công nghệ [70]. Ngày nay, chuyển hóa sinh khối lignoxenlulo thành nhiên liệu thường sử dụng quá trình thủy phân sinh khối bằng enzym, do tiết kiệm chi phí hơn (quá trình thủy phân diễn ra ở nhiệt độ thấp, không đòi hỏi thiết bị chuyên dụng, chịu nhiệt độ và áp suất cao). Thủy phân sinh khối bằng enzym đòi hỏi phải xử lý sơ bộ sinh khối để làm cho phần carbohydrat dễ tiếp cận hơn với hỗn hợp các enzym, sử dụng để thủy phân các polysaccarit thành các đường có thể lên men. Quá trình tiền xử lý sinh khối có thể rất đắt, không đạt được hiệu quả cao do phân hủy carbohydrat, hình thành các chất ức chế enzym như lignin còn lại, các hợp chất khác có nguồn gốc từ sự phân hủy cacbohydrat như các axit hữu cơ... làm giảm hiệu quả của quá trình đường hóa sinh khối bằng enzyme. Đây là những vướng mắc lớn trong quá trình chuyển hóa sinh khối thành nhiên liệu etanol [31].

Công nghệ hiệu quả và thân thiện môi trường chuyển hóa sinh khối rơm rạ thành nhiên liệu thường sử dụng thủy phân bằng enzym. Các công đoạn chính của quá trình chuyển hóa rơm rạ thành bioetanol sinh học bao gồm tiền xử lý rơm rạ, thủy phân rơm rạ sau tiền xử lý

thành các loại đường có thể lên men, lên men dịch đường để thu etanol và tinh chế thu etanol nhiên liệu (> 99,7%).

Khác với sinh khối gỗ, trong thành phần hóa học rơm rạ, ngoài ba polyme chính là xenlulo, hemixenlulo và lignin, còn có chứa một lượng lớn các chất vô cơ [49]. Mục tiêu của tiền xử lý rơm rạ là để loại bỏ các chất vô cơ, lignin, các chất trích ly... làm tăng diện tích bề mặt, độ xốp của sinh khối rơm rạ sau tiền xử lý mà vẫn giữ được phần lớn carbohydrat cho quá trình đường hóa bằng enzym. Việc lựa chọn một kỹ thuật tiền xử lý thích hợp với rơm rạ vẫn là một trong những thách thức chính, đóng vai trò quan trọng trong quá trình nâng cao hiệu quả đường hóa của bằng enzym.

Trên thế giới có rất nhiều nghiên cứu về quá trình tiền xử lý rơm rạ bằng các tác nhân khác nhau: nghiền nhỏ, nổ hơi, tiền xử lý bằng nước nóng, tiền xử lý bằng các tác nhân vật lý, hóa học, tiền xử lý bằng các tác nhân sinh học như: nấm mục nâu, nấm mục trắng, vi nấm... nhưng thường gặp nhất là các quy trình tiền xử lý kết hợp hai hay nhiều tác nhân với nhau như cơ học-hóa học, cơ học-sinh học..., tuy nhiên hiệu quả còn chưa cao [87,67,26,70].

Sau quá trình tiền xử lý sinh khối bằng các tác nhân khác nhau nhằm tách loại lignin thì hỗn hợp enzym sử dụng cho thủy phân phần carbohydrat còn lại thường là hỗn hợp enzym cellulase và xylanase (thủy phân xylan). Sau đó đường tạo thành được lên men etanol bằng cách sử dụng nấm men.

1.4.3. Các chất trích ly

Trên thế giới, các chất trích ly của gỗ và nguyên liệu thực vật (phi thảo dược) được nghiên cứu tương đối nhiều. Gần đây nhất, một số nghiên cứu về các chất trích ly của gỗ và cây ngắn ngày cũng đã được công bố [47,39,30,74]. Đối với nguyên liệu là rơm rạ, chỉ có một nghiên cứu sâu của Runcang Sun và các cộng sự [30,74]. Trong nghiên cứu này : Rơm rạ được thu gom từ các trang trại thử nghiệm của Đại học Khoa học và Công nghệ Nông-Lâm (Yang Jing, Trung Quốc). Phơi ngoài nắng và sau đó cắt nhỏ, sàng chọn qua các mắt sàng có kích thước ϕ 2,5 mm. Phương pháp tương ứng sử dụng bộ trích ly xoclet với các dung môi toluen-etanol (2:1), clorofom, ete dầu mỏ, dicloetan, hoặc hexan, và sắc ký khí với các cột mao mạch ngắn. Quá trình trích ly được tiến hành với 5 g rơm rạ trong 220 ml dung môi trong 12h. Dịch chiết được chưng cất trong bộ cất quay chân không ở 35°C, sau đó được làm khô với dòng hơi nitơ và được cân để xác định hiệu suất.

Phân tích các chất trích ly trong rơm rạ được thực hiện bởi GC (sắc ký khí) sử dụng cột mao mạch dài vừa phải với màng mỏng và nhiệt độ cao, cho phép tách rửa và tách các hợp chất riêng lẻ từ chất béo cao phân tử có khối lượng lớn.

So sánh hiệu quả của các dung môi sử dụng, các nhà nghiên cứu đã chọn toluen - etanol (với tỷ lệ 2:1 về thể tích), clorofom, ete dầu mỏ, diclometan và hexan là dung môi trích ly để thử nghiệm hiệu quả trích ly các mẫu rơm rạ. Kết quả thu được cho thấy: hỗn hợp của toluen - etanol cho năng suất cao nhất (3,42%), ete dầu mỏ và hexan có hiệu suất thấp nhất (0,45 - 0,65%) tương đương nhau trong khi cả clorofom và diclometan cho các giá trị trung bình (1,19 - 1,37 %).

Ngược lại về khả năng trích ly các chất béo, ete dầu mỏ và hexan thu được các chất béo tinh khiết hơn so với các chất trích ly bằng dung môi toluen-etanol (với tỷ lệ 2/1 về thể tích), clorofom và diclometan.

Các kết quả phân tích cho thấy rằng các chất trích ly bằng hỗn hợp 2/3 toluen-1/3 etanol bao gồm các chất khác không phải chất béo như cacbohydrat thấp phân tử, các chất vô cơ, mặc dù có hiệu suất trích ly cao nhất và hàm lượng chất béo không vượt quá 40%.

Hàm lượng các chất béo trong dịch chiết bằng dung môi ete dầu mỏ là 84,44%, đối với hexan là 70,45%, với clorofom là 59,04% và 59,25% trong diclometan. Điều này cho thấy nếu chỉ quan tâm tới các hợp chất béo thì ete dầu mỏ và hexan là dung môi hiệu quả nhất. Nếu quan tâm tới cả hiệu suất và hàm lượng các chất béo thì nên chọn dung môi cloroform và diclometan.

Kết quả sắc ký khí (GC) cho thấy các lipophilic từ rơm rạ có thành phần chủ yếu là các axit béo tự do (16,40-24,08%), sterol (4,1-28,48%), sáp (4,68-14,01%), steryl este (6,26-12,44%), tri-glycerides (5,59-14,83%) và lượng nhỏ diglyxerit (0,19-0,33%)

Thành phần hóa học của năm loại chất trích ly béo đã được phân tích. Axit béo tự do, nhựa, sterol, sáp, este steryl, và triglyxerit được xác định là thành phần chủ yếu của chất béo. Trong số các axit béo tự do, phổ biến nhất là axit panmitic (C16 : 0, 3,82-8,11 %), axit linoleic (C18 : 2%) và axit oleic (C18 : 1, 1,22-3,35 %), axit hexadecenoic (C16 : 1,1.36 - 2 0,96 %), và acid heptadecanoic (C17 : 0, 0.86 - 1.50 %). β -sitosterol và stigmasterol là những thành phần chủ yếu được xác định trong một lớp sterol, bao gồm hơn 90% lượng sterol. Panmitic axit palmitate và axit panmitic oleyl este là các thành phần chính phân tích được trong nhóm sáp. Xác định được este steryl là thành phần chủ yếu của steryl panmitat, steryl oleat, steryl myristate, heptadecanoate và steryl laurat. Đối với các triglyxerit, triolein là hợp chất chính. Tripanmitin và dipalmitoyl - oleylglycerol cũng được tìm thấy trong nhóm này của lipid. Diglyxerit chỉ chiếm một lượng nhỏ (0,19-0,33 %) trong tổng số các chất trích ly.

Trong nước các nghiên cứu chủ yếu tập trung vào tách chiết và thành phần hóa học của các hợp chất tự nhiên từ các loài cây thảo dược, chưa có nghiên cứu nào thuộc lĩnh vực này.

1.4.4. Dioxit silic

Ở trong nước có một số nghiên cứu thu nhận silic dioxit vô định hình từ vỏ trấu. Có thể kể ra một vài nghiên cứu:

Nghiên cứu tổng hợp nano silicdioxit từ tro vỏ trấu bằng phương pháp kết tủa của Nguyễn Trí Tuấn [11] và cộng sự ở Trường Đại học Cần Thơ. Những hạt nano SiO_2 được tổng hợp thành công từ vỏ trấu bằng phương pháp kết tủa. Lúc đầu, vỏ trấu được nung ở nhiệt độ từ $500 - 700^\circ\text{C}$ trong thời gian 4 giờ, thu được tro vỏ trấu. Sau đó bột nano Silica được tách chiết từ tro trấu bằng cách sử dụng dung dịch NaOH có nồng độ 3N và tiếp tục thêm dung dịch HCl ở độ pH = 6 cho đến khi dung dịch kết tủa trắng. Sản phẩm bột nano trên được đem đo nhiễu xạ tia X (XRD), tán sắc năng lượng (EDS), quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier để xác định cấu trúc mạng, thành phần pha, nguyên tố và mẫu được đem chụp ảnh hiển vi điện tử quét (FESEM), ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) xác định kích thước hạt, hình thái học. Kết quả, những hạt nano SiO_2 chế tạo được có pha vô định hình và kích thước hạt trung bình khoảng 15 nm.

Trong luận văn thạc sĩ của Nguyễn Văn Bình [12] (chuyên ngành hóa hữu cơ – Đại học Đà Nẵng) đã tiến hành tách silic dioxit từ vỏ trấu và ứng dụng làm chất hấp phụ một số hợp chất hữu cơ. Trong nghiên cứu này, vỏ trấu được nung ở 800°C thu được tro trấu. Sau đó tro trấu được cho phản ứng với dung dịch NaOH 5M ở 100°C , bổ sung HCl để kết tủa và thu silic dioxit. Silic dioxit thu được ở dạng tinh thể, có độ tinh khiết cao (chiếm khoảng 99,84% về khối lượng), có thể dùng làm chất hấp phụ, chất phụ gia trong xi măng, cao su, dùng làm chất hút ẩm,...

Celil và Saim Ates với nghiên cứu của mình [32] đã xác định sự phân bố của silic trong nguyên liệu rơm lúa mì. Hàm lượng silic cao của rơm lúa mì là một yếu tố hạn chế khi sử dụng rơm rạ làm bột giấy. Khối lượng silic được xác định dựa vào tro hóa, đã xác định được thành phần khối lượng của lá và thân lúa mì với tỷ lệ 25,92% và 61,54%, lá nguyên liệu chiếm 25,92% khối lượng nhưng có tới 50,9% tổng các chất vô cơ ở trong lá, vì vậy có thể tách cơ học để loại bỏ phần lá để làm giảm đáng kể lượng silic trong quá trình sản xuất bột giấy.

Jan Pekarovic và các cộng sự [36] đã xác định rơm rạ chứa xenluloza, lignin, hemixenluloza, các chất vô cơ (tro) chủ yếu là silic. Hàm lượng của tro của các loại nguyên liệu khác nhau nhiều, do cơ chế quang hợp của các loài, lượng nước vận chuyển qua thân, loại đất,... Rơm lúa mì có khoảng 4-10% silic (tinh thể nhỏ bám vào rơm), chúng phân bố

trên toàn thân rơm và xen kẽ với các thành phần khác với kích thước khoảng vài chục micro mét. Silic có trong bột gây trở ngại cho quá trình nghiền, silic dễ bị hòa tan trong kiềm có mặt trong dịch đen đã cản trở quá trình thu hồi hóa chất. Silic tạo dung dịch keo hình thành lớp màng bám trong thiết bị nấu làm giảm hiệu quả của quá trình. Chính vì vậy cần loại bỏ silic trong quá trình sản xuất. Có nhiều phương pháp tách loại silic được đưa ra như: tách loại silic trong dịch đen bằng khí cacbonic trong khí thải; phương pháp kiềm hóa tách silic; loại bỏ silic trong dịch xanh với vôi; ngoài ra có thể kết hợp các phương pháp xử lý dịch vào sản xuất một số sản phẩm phụ. Các phương pháp tiền xử lý thích hợp rơm rạ để tách loại silic trước là một trong những giải pháp để giảm thiểu quy mô hệ thống thu hồi, hệ thống cô đặc,... là phương pháp đơn giản với chi phí thấp và giảm tiêu thụ điện năng cho quá trình sản xuất. Phương pháp tiền xử lý rơm rạ để tách loại silic sử dụng hóa chất là Na_2CO_3 và NaOH , rơm rạ được ngâm với mức sử dụng hóa chất, nhiệt độ và thời gian khác nhau, trong quá trình xử lý, các chất vô cơ và một phần chất hữu cơ tan vào dịch. Khả năng tách loại các chất vô cơ từ nguyên liệu rơm lúa mì (tách được 90,8% lượng chất vô cơ) tốt hơn so với rơm lúa gạo (tách được khoảng 83,7% lượng chất vô cơ). Khả năng tách loại các chất vô cơ với cả 2 loại hóa chất Na_2CO_3 và NaOH là tương đương nhau, tuy nhiên có thể chọn Na_2CO_3 do Na_2CO_3 dễ sản xuất, dễ thu hồi. Thu hồi silic hòa tan trong dịch xử lý thông qua phản ứng kiềm hóa và duy trì silica giàu canxi cacbonat để thu sản phẩm phụ trong quá trình sản xuất.

Muhammad Ikaram Aujla và các cộng sự của mình [54] đã đưa ra phương pháp kết tủa silic trong dịch đen bằng cách điều chỉnh pH, silic bắt đầu kết tủa ở $\text{pH} = 10$, hoặc thấp hơn ở $\text{pH} = 9,8$ nếu có mặt của một số loại muối. Nguyên liệu rơm rạ (rơm lúa mì và rơm lúa gạo) được sử dụng trong sản xuất giấy, silic có trong nguyên liệu tan vào dịch đen, gây ra vấn đề khi thu hồi dịch đen trong lò hơi. Khi bổ sung hợp chất của nhôm vào dịch đen thì pH của dịch đen đạt khoảng 9,8-10, khi đó khoảng 90% silic có trong dịch đen bị kết tủa và có thể tách ra khỏi dịch đen, đồng thời độ nhớt của dịch đen tăng có lợi cho quá trình chưng bốc và đốt cháy dịch đen. Có khoảng 45% silic từ nguyên liệu tan vào dịch đen và khoảng 30% silic trong nguyên liệu tan vào dịch trong quá trình nghiền bột. Có 2 cách để kết tủa silic là bổ sung ion kim loại như Al^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} (trong hydroxit) hoặc bổ sung axit để hạ pH trong dịch thu hồi xuống $\text{pH}=10$. Silic sẽ chuyển từ dạng silicat hòa tan thành dạng axit silicic ở dạng kết tủa và có thể tách ra khỏi dịch đen.

Jan Pekarovic và các cộng sự [46] đã xác định silic có trong thực vật sống ở 3 dạng: silic không hòa tan (90%), silication (0,5-8%) và axit silicic keo (0-3,3%). Silic có trong rơm rạ được rửa trôi bằng dung dịch Na_2CO_3 , có khoảng 70-75% silic trong rơm rạ được tách ra

và tan vào dịch đen. Kết tủa silic trong dịch đen bằng vôi, hầu hết silic trong dịch đen được kết tủa với canxi cacbonat. Hỗn hợp kết tủa này được sử dụng phối trộn với PCC (canxi cacbonat kết tủa là chất độn phổ biến trong sản xuất giấy) làm chất độn trong sản xuất giấy cactong.

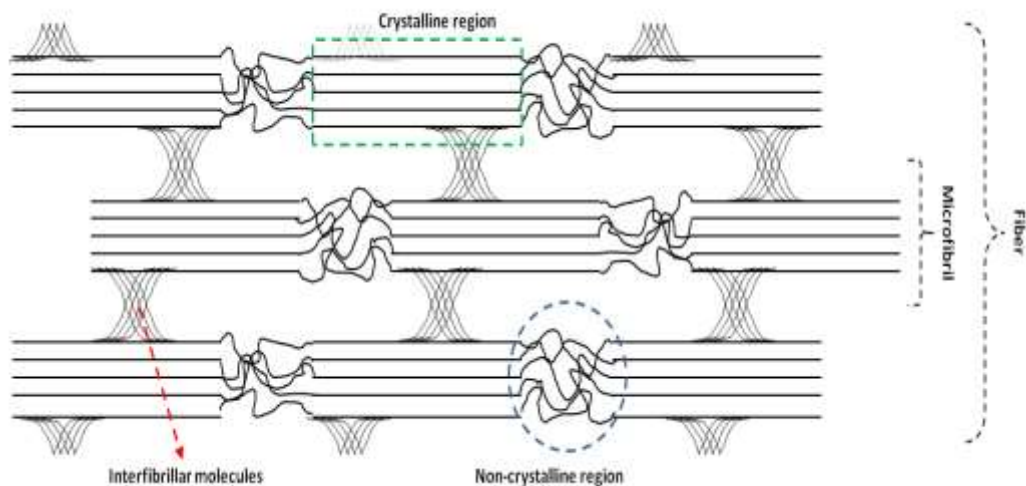
1.5. Khái quát nanoxenlulo và ứng dụng

1.5.1. Khái niệm và ứng dụng nanoxenlulo

Thuật ngữ micro xenlulo/nanoxenlulo (MC/NC) được sử dụng lần đầu tiên bởi Turbak, Snyder and Sandberg vào năm 1977 tại phòng nghiên cứu ITT Rayonier, Whippany, bang New Jersey, Hoa kỳ nhằm miêu tả một loại vật liệu dạng gel có nguồn gốc từ gỗ, được tạo ra bằng thiết bị đồng hóa Gaulin (Gaulin type milk homogenizer) trong điều kiện nhiệt độ, áp suất cao [88]. Sau này vào những năm 1980 xuất hiện nhiều hơn những nghiên cứu về vi sợi xenluloza, và cho đến nay đã có hàng trăm nghiên cứu về micro/nanoxenluloza cũng như ứng dụng của chúng trên toàn thế giới.

Mặc dù về mặt hóa học giống hệt nhau, thuật ngữ nanoxenlulo bao gồm các sản phẩm khác nhau với hình dạng khác nhau. Trong một vài trường hợp, hạt nano thường bao gồm ít nhất hai kích thước, chiều rộng ở mức nanomet (5 đến 50nm) trong khi kích thước chiều dài thay đổi từ 0,2 đến vài micromet. Hiện nay, có 3 loại nanoxenlulo chính đang được nghiên cứu và ứng dụng tại các phòng thí nghiệm và nhà máy là: tinh thể nanoxenlulo (NCC), xơ sợi nanoxenlulo (NFC) và nanoxenlulo vi sinh (BNC) [27]. Với NCC, vùng vô định hình bị thủy phân, vùng tinh thể được giữ lại, cả 3 kích thước của tinh thể đều ở mức nano. Với NFC, có thể bao gồm cả các sợi micro xenlulo (MFC), các liên kết hydro nội phân tử giữa các xơ sợi bị phá vỡ (vẫn tồn tại vùng vô định hình), xơ sợi có 2 kích thước ở mức nano. Nanoxenlulo vi sinh (BNC) là dạng sợi xenlulo được tổng hợp bằng các loại vi khuẩn đặc biệt. BNC ở dạng tinh thể có thể thu được bằng cách thủy phân bằng axit, tương tự như với NCC [52].

Tác nhân axit sẽ thủy phân vùng vô định hình và chỉ giữ lại vùng tinh thể (NCC) (hình 1.2). Tác nhân cơ học sẽ giữ lại cả vùng vô định hình và vùng tinh thể nhưng sẽ cắt đứt các liên kết nội phân tử giữa các xơ sợi, khiến chúng có kích thước cỡ nano ở chiều rộng, và cỡ micro ở chiều dài (NFC) [52-88].



Hình 1.2: Một phần của sợi xenlulo bao gồm cả vùng tinh thể và vùng vô định hình.

Các ứng dụng của nanoxenlulo đang được nghiên cứu và tìm hiểu một cách rộng rãi trên toàn thế giới, nhiều ứng dụng mang lại hiệu quả to lớn đã được áp dụng trong thực tế, ví dụ như làm chất độn trong các vật liệu biocomposit. Nanoxenlulo mang những tính chất có lợi như sự bền vững, diện tích bề mặt trên đơn vị thể tích lớn, độ bền kéo cao, độ cứng lớn, độ linh hoạt cao, tính dẫn điện và nhiệt tốt. Ngoài ra, xenlulo còn được đánh giá là an toàn cho việc xử lý và tiêu thụ. Xenlulo và một số dẫn xuất của nó được chấp nhận bởi Cơ quan an toàn thực phẩm châu Âu và Viện thực phẩm và dược phẩm Hoa Kỳ (FDA) để sử dụng làm phụ gia trong thực phẩm [53].

Dưới đây là một số ứng dụng quan trọng của nanoxenlulo:

Trong công nghiệp giấy: nanoxenlulo được sử dụng như một loại phụ gia để tăng thêm độ bền liên kết giữa các xơ sợi, qua đó cải thiện độ bền của các loại giấy bìa và cactong; ngoài ra nanoxenlulo còn được ứng dụng như một chất tráng phủ cải thiện khả năng bắt mực in của giấy in viết.

Vật liệu xốp nano xenlulo xử lý dầu tràn [90]: Ngày nay, tất cả các hoạt động công nghiệp đều cần sử dụng lượng dầu lớn, dầu thường được vận chuyển bằng đường thủy. Phương pháp xử lý thân thiện môi trường nhất trong các tai nạn đường thủy dẫn đến tràn dầu là hấp thụ và thu hồi lớp dầu nổi trên mặt nước. Mới đây, các nhà nghiên cứu Thụy Sĩ Tanja Zimmermann và Philippe Tingaut kết hợp với Gilles Sèbe thuộc Đại học Tổng hợp Bordeaux (Pháp) đã phát triển một loại vật liệu hấp thụ có khả năng xử lý các và tràn dầu trong tương lai, đó là xốp nanoxenlulo đã biến tính hóa học. Vật liệu này có khả năng hấp thụ dầu trôi nổi trên mặt nước sau các vụ tràn dầu và sau đó có thể được tái chế để sử dụng tiếp. Hơn

nữa, nó có thể được sản xuất bằng quy trình thân thiện môi trường từ nguyên liệu giấy và gỗ tái chế hoặc phụ phẩm nông nghiệp. Khảo sát trong phòng thí nghiệm cho thấy, vật liệu này hấp thu lượng dầu khoáng hoặc dầu động cơ nhiều gấp 50 lần trọng lượng của nó. Nhưng nhóm nghiên cứu đã xử lý tiếp các miếng xốp nanoxenlulo để chúng có thể được sử dụng trong các tai nạn thực tế. Nguyên liệu cơ bản cho vật liệu xốp hấp thụ dầu nói trên là sợi nanoxenlulo (NFC), sợi này được chiết xuất từ nguyên liệu chứa xenlulo như bột gạo, phụ phẩm nông nghiệp (như rơm) hoặc các vật liệu phế thải (như giấy tái chế) bằng cách nhào trộn với nước rồi ép hỗn hợp bột thu được qua các đầu phun hẹp ở áp suất cao để tạo ra một loại gel, sau đó đông khô gel để loại bỏ nước, tạo thành miếng xốp mà bản chất là các sợi nanoxenlulo dài liên kết với nhau. Vật liệu xốp này có thể hấp thụ cả nước và dầu. Nhưng vật liệu xốp nanoxenlulo hút cả dầu và nước nên nó không hữu ích nhiều cho mục đích xử lý dầu tràn. Vì vậy, các nhà nghiên cứu đã biến đổi một số tính chất hóa học của nanoxenlulo bằng cách bổ sung alkoxysilan trước khi thực hiện quá trình đông khô. Khi đó, miếng xốp nanoxenlulo không còn ưa nước nữa, nó chỉ hút các chất dầu nhờn. Kết quả khảo sát trong phòng thí nghiệm cho thấy, xốp nanoxenlulo đã xử lý có khả năng hấp thụ rất nhanh các chất như dầu động cơ, dầu silicon, etanol, acetone, cloroform. Như vậy, NFC xử lý bằng silan có một số đặc tính mong muốn: nó là chất hấp thụ, nổi trên mặt nước ngay cả khi đó bão hòa hoàn toàn và có thể tự phân hủy sinh học.

Sản xuất vật liệu từ nanoxenlulo [91]: Innventia là người đầu tiên được cấp bằng sáng chế sản xuất sợi nanoxenlulo (CNF). Innventia có khả năng sản xuất sợi nanoxenlulo từ nhiều nguồn khác nhau, và cũng là bí quyết của chức năng hóa các nanoxenlulo. Innventia đang phát triển và cải tiến những phẩm chất mới phù hợp với các ứng dụng khác nhau.

Sản xuất tinh thể nanoxenlulo (CNC) ứng dụng cho dệt may. Ứng dụng nanoxenlulo để sản xuất màng phim trong suốt và thiết bị điện tử. Việc lựa chọn quá trình sản xuất sẽ ảnh hưởng đến tính chất cuối cùng của phim. Innventia hiện đang làm việc cùng với một số công ty công nghiệp để xác định và triển khai công nghệ sản xuất phim nano. Sự phát triển của thí nghiệm cho phép sản xuất và đánh giá linh hoạt các loại màng mỏng nanoxenlulo khác nhau sẽ là một bước quan trọng hướng tới thương mại hóa.

Nanoxenlulo được bổ sung phân tán vào vật liệu composite để gia cố tăng độ bền của vật liệu polyme.

Công nghiệp thực phẩm: nanoxenlulo có thể ở dưới dạng nhũ tương và dạng phân tán, phù hợp cho sử dụng trong thực phẩm như chất làm đặc hoặc chất ổn định.

Trong ngành y tế và vệ sinh: Với tính hấp thụ tốt, nano có thể được sử dụng để tạo ra các sản phẩm siêu thấm (tã, băng gạc, ..), tá dược, sử dụng làm chất mang trong thuốc kháng sinh, tạo lớp màng để lọc các hợp chất sinh học và axit nucleic trong chúng.

Một vài ứng dụng khác: phim ảnh, mỹ phẩm, sơn, vỏ ô tô, quân sự..

1.5.2. Các phương pháp chế tạo nanoxenlulo

Nguyên liệu để sản xuất nanoxenlulo rất đa dạng, như các loại bột gỗ, phế phụ phẩm nông nghiệp (rơm rạ, bã mía,...), bùn thải ngành giấy, giấy tái chế,... Từ các loại nguyên liệu trên, bằng các phương pháp khác nhau mà ta có thể chế tạo được các loại nanoxenlulo khác nhau. Dưới đây là một số phương pháp chủ yếu để sản xuất nanoxenlulo đang được nghiên cứu và ứng dụng hiện nay:

Phương pháp cơ học

Phương pháp sử dụng tác động cơ học, bằng cách nghiền bột dưới chế độ cao, để cắt ngắn xơ sợi xenlulo ban đầu xuống các kích thước cỡ micro hoặc nanomet. Dưới tác động của lực cơ học, các liên kết nội phân tử giữa các xơ sợi, khiến chúng có kích thước cỡ nano ở chiều rộng, và cỡ micro ở chiều dài, chính vì vậy đây là phương pháp chính để sản xuất các loại xơ sợi nanoxenlulo (NFCs) [52].

Chất lượng của sản phẩm phụ thuộc nhiều vào loại thiết bị nghiền và kiểu nghiền. Khi nghiền trong môi trường nước, xơ sợi chịu tác dụng cơ học và thủy động học, bao gồm tác dụng cắt ngắn trực tiếp, nén ép và phân rã của cấu trúc nghiền lên xơ sợi, đồng thời va đập của huyền phù bột lên bề mặt của cơ cấu nghiền và vách của thiết bị nghiền, hay ma sát lẫn nhau và với bề mặt của thiết bị nghiền. Dưới những tác động này, một phần xơ sợi bị cắt ngắn và xé nhỏ.

Đối với bột xenlulo, quá trình nghiền để điều chế nanoxenlulo chủ yếu là cắt ngắn dựa trên nguyên lý của quá trình nghiền và loại dao nghiền. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình nghiền bao gồm nhiệt độ, nồng độ bột, khe nghiền của đĩa nghiền, tần số quay và vận tốc góc của đĩa nghiền, hình dạng và độ sắc của dao nghiền, áp lực nghiền, thời gian nghiền và tiêu hao năng lượng.

Với sự phát triển của thiết bị nghiền ngày nay, nghiền bột nồng độ cao trở nên chiếm ưu thế, bởi nó cho phép giữ được nguyên trạng độ dài xơ sợi. Đối với sản xuất nanoxenlulo, ưu thế cắt ngắn xơ sợi được ưu tiên, do vậy việc sử dụng thiết bị nghiền kiểu đĩa nghiền là tốt hơn. Áp lực và khe nghiền giữa dao nghiền có ảnh hưởng quyết định đến chất lượng bột, tiêu hao năng lượng và năng suất của máy nghiền. Khi khe nghiền nhỏ, áp lực nghiền tăng và tác dụng cắt đứt của dao nghiền cũng tăng, tiêu hao năng lượng tăng. Trong thực tế sản

xuất, giá trị của áp lực nghiền được đánh giá gián tiếp thông qua tiêu hao năng lượng điện của máy nghiền.

Ở Nhật Bản, nanoxenlulo đã được sản xuất ở máy nghiền kết hợp áp lực, nghiền ở nồng độ bột cao hay còn gọi là dạng đùn ép, chất lượng sản phẩm thu được cao nhất khoảng 60% xơ sợi có kích thước nano. Về nguyên lý, có thể tạo ra sản phẩm hạt siêu mịn mà trông giống như thể hòa tan, dựa trên hai đĩa nghiền dạng đá mài, đĩa trên được lắp cố định hoặc là thấp hơn với tốc độ quay cao. Nguyên liệu đưa vào phễu được phân tán bởi lực ly tâm vào các khe hở giữa các viên đá mài, vùng diện tích được nghiền thành các hạt siêu mịn, sau khi chịu lực nén lớn, cắt, cán và lực ma sát. Giống như loại máy nghiền đá, nó tạo nên vòng tròn trơn và mượt so với các loại máy nghiền khác. Thiết bị được chế tạo từ thép không gỉ, có hệ thống van điều tiết, giúp đóng và mở nắp dễ dàng, máy có thể hoạt động liên tục suốt 24 giờ và dễ dàng tháo nắp, làm sạch trong quá trình vận hành và bảo dưỡng.

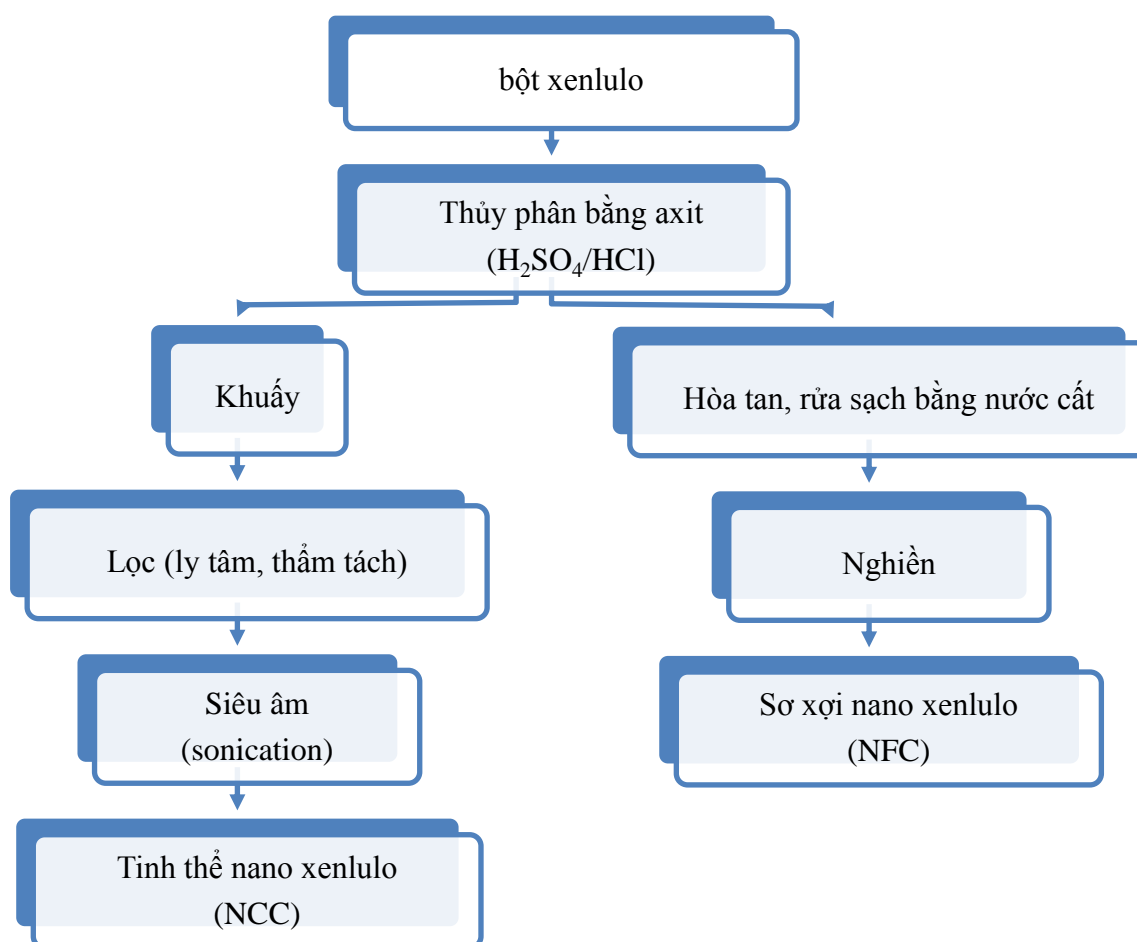
Phương pháp hóa học

Đây là phương pháp sử dụng các tác nhân hóa học để thủy phân phân vô định hình trong cấu trúc xơ sợi, các hạt tinh thể được giữ lại và thu nhận bằng các phương pháp lọc rửa, ly tâm. Phương pháp hóa học có thể được sử dụng để sản xuất cả NCC lẫn NFC (Hình 1.3).

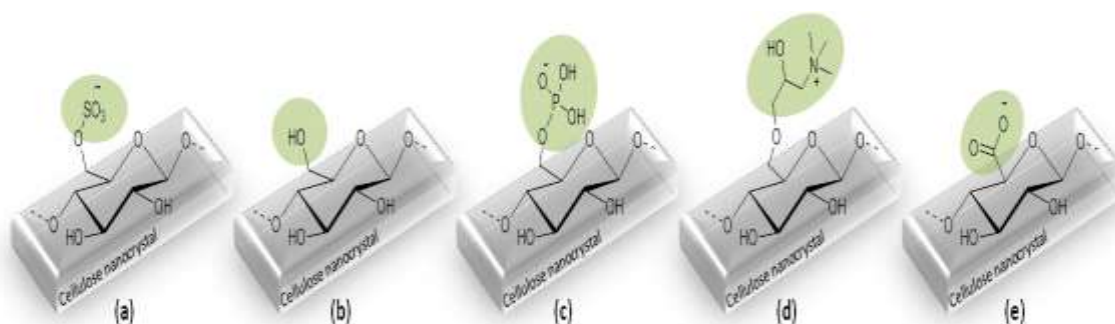
Đối với nghiên cứu chế tạo xơ sợi nanoxenlulo (NFC), tác nhân axit được sử dụng để tiền xử lý xơ sợi trước quá trình nghiền. Đây là phương pháp giúp làm giảm đáng kể mức tiêu hao năng lượng nghiền cũng như giá thành sản xuất của sản phẩm NFC.

Tinh thể nanoxenlulo (NCC) được tạo ra bằng cách thủy phân hoàn toàn phân vô định hình trong cấu trúc sợi xenlulo ban đầu, các hạt tinh thể được thu lại bằng các phương pháp lọc tách, ly tâm. Kích thước tinh thể thu được phụ thuộc vào nguồn nguyên liệu, thời gian tiến hành và nhiệt độ xử lý. Một số axit đã được sử dụng trong quá trình thủy phân axit như: axit clohydric, axit sunfuric, axit photphoric, axit maleic,... Trong số đó, axit clohydric và axit sunfuric được sử dụng chủ yếu. Ở giai đoạn đầu của quá trình thủy phân, axit khuếch tán vào trong phân vô định hình của xơ sợi và phân hủy các liên kết glycozit. Sau đó các liên kết glycozit dễ dàng bị phân hủy và cuối cùng quá trình thủy phân diễn ra ở các nhóm cuối và bề mặt của tinh thể nanoxenlulo, tốc độ quá trình thủy phân phụ thuộc vào axit được sử dụng. Ví dụ như: bằng cách sử dụng dung dịch axit sulfuric 64 %, 0,5-2% nhóm sunfat sẽ được gắn vào bề mặt của tinh thể nano. Do sự tấn công của nhóm sunfat, NCC sẽ thành dạng keo phân tán khi được pha loãng với nước ở các nồng độ khác nhau. Trong hầu hết các trường hợp sử dụng axit sunfuric thì nồng độ axit vào khoảng 65% (khối lượng), nhiệt độ

dao động trong khoảng 20°C – 70°C và thời gian thủy phân còn tùy thuộc vào nhiệt độ phản ứng và nguồn xenlulo.



Hình 1.3. Điều chế nanoxenlulo bằng axit

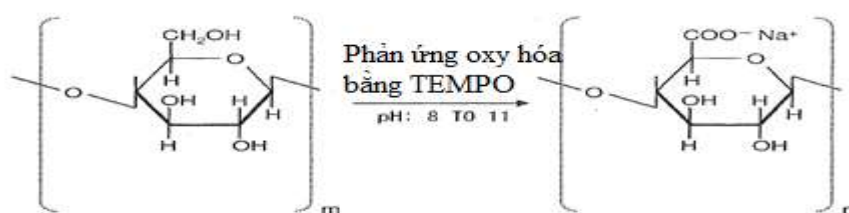


Hình 1.4. Sự biến đổi bề mặt các hạt tinh thể NCC khi chịu tác dụng các tác nhân axit khác nhau

Hình 1.4 mô tả tác động của một vài loại axit lên bề mặt xơ sợi xenlulo [52]. Với (a) bề mặt NCC sau khi thủy phân bằng H_2SO_4 ; (b) sau khi thủy phân bằng HCl hoặc HBr; (c) sau khi thủy phân bằng H_3PO_4 ; (d) sau khi thủy phân bằng H_2SO_4 kết hợp cation hóa bề mặt; (e) sau khi thủy phân bằng HCl/HBr kết hợp chất oxy hóa TEMPO.

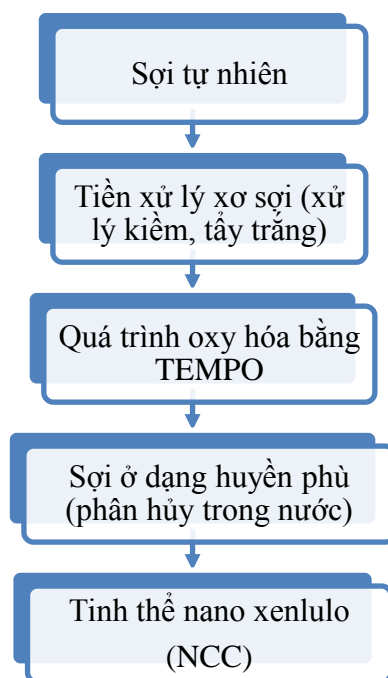
Phương pháp TEMPO

Theo như hình 1.5, dễ thấy, với tác nhân là axit H_2SO_4 , trên bề mặt các vi sợi có gắn nhóm SO_3^- mang điện tích âm tạo ra lực đẩy giữa các vi sợi, khiến cho quá trình tạo hạt và phân tán NCC diễn ra ổn định hơn. Còn đối với các tác nhân axit còn lại, bề mặt vi sợi không gắn với nhóm mang điện tích âm (HCl/HBr) hoặc có điện tích âm nhưng rất yếu (H_3PO_4), do đó, khó khăn hơn để giữ cấu trúc tinh thể nano cũng như tạo dạng keo phân tán ổn định, vì vậy khi thủy phân bằng các loại axit này người ta thường bổ sung thêm các chất oxy hóa như TEMPO để tạo liên kết trên bề mặt hạt nano giúp ổn định phân tán [52]. Trong quá trình này, ta sử dụng tác nhân oxy hóa giá thành thấp (như sodium hypoclorit) hoặc axit HCl/HBr với sự có mặt của (2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl (gọi tắt là TEMPO) và chất xúc tác là bromide hoặc iốt. Quá trình oxy hóa của xenlulo sử dụng TEMPO như một chất xúc tác cho phép hình thành các nhóm carboxyl ở vị trí C6 từ các nhóm hydroxyl hiện diện ở mật độ cao trên bề mặt của sợi. Khi nhóm carboxyl phân ly điện tích âm sẽ tạo ra lực đẩy giữa các vi sợi. Kết quả là, chuỗi phân tử của xenlulo bị cắt đứt nhờ đó các sợi nanoxenlulo có được hình thành.



Hình 1.5. Phản ứng oxy hóa bằng TEMPO

Sơ đồ điều chế nanoxenlulo bằng TEMPO được trình bày ở hình 1.6:



Hình 1.6. Sơ đồ điều chế NCC bằng TEMPO

Phương pháp enzym

Phương pháp sử dụng tác nhân sinh học để tổng hợp lên nanoxenlulo, cụ thể là nanoxenlulo sinh học (BNC) [52-73].

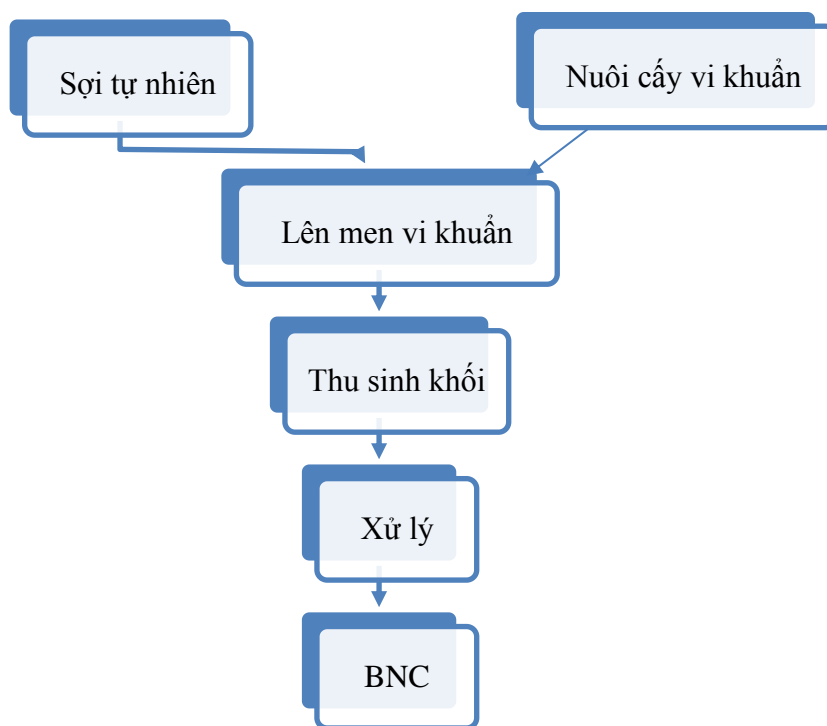
Đường kính của BNC nhỏ hơn nhiều so với đường kính của MFC. Nó tạo thành mạng lưới sợi nano hình thái khác nhau. Trái ngược với MFC và NCC, nanoxenlulo vi khuẩn, còn được gọi là xenlulo sinh học, không được sản xuất từ xenlulo hiện có. BNC thu được bằng một quy trình công nghệ sinh học sử dụng vi khuẩn, ví dụ từ đường. Các xenlulo sinh học có độ bền cao, tương tự như thép hoặc Kevlar (dựa trên sợi quang BNC) và thường độ tinh thể rất cao 80-90%. Chủ yếu là gel khí được hình thành từ các mạng BNC trong quá trình sản xuất. Với đường kính nhỏ hơn 10 micromet, các gel nhìn như vật liệu trong suốt.

Xenlulo cũng được tổng hợp bởi một số loài vi khuẩn như *Gluconacetobacter*, *Agrobacterium*, *Pseudomonas*, *Rhizobium*, và *Sarcin*. Nói chung, xenlulo trong BNC có thành phần hóa học tương tự như nanoxenlulo từ thực vật, nhưng nó được sản xuất trong điều kiện không có mặt của các thành phần khác (chẳng hạn như hemi xenlulo hoặc lignin) vì thế mà nó tinh khiết về mặt hóa học.

BNC được sản xuất bằng cách nuôi cấy vi khuẩn trong môi trường nuôi cấy dịch chứa glucosơ, phosphate, và oxy. Nó có hình dạng giống như ribbon (rộng dưới 100 nm) và độ tinh thể cao. Do sự tổng hợp của vi khuẩn, sợi nanoxenlulo trong màng mỏng BNC tạo thành

một cấu trúc rối lắp ráp một cách ngẫu nhiên, có tính chất cơ học tốt ngay cả trong môi trường ẩm.

Quá trình tổng hợp BNC diễn ra trong sự hiện diện của oxy, sự tổng hợp ngẫu nhiên có thể định hướng tạo thành hình dạng khác nhau, tùy thuộc lượng ẩm sử dụng. Hơn nữa, tính không độc và ổn định của BNC làm cho nó một vật liệu lý tưởng trong các ứng dụng y tế và chẩn đoán, và nhiều ứng dụng khác...



Hình 1.7. Sơ đồ sản xuất nanoxenlulo bằng enzyme

1.5.3. Tổng quan tình hình nghiên cứu chế tạo nanoxenlulo

Nguyên liệu để sản xuất nanoxenlulo rất đa dạng, như các loại bột gỗ, phế phụ phẩm nông nghiệp (rơm rạ, bã mía,...), bùn thải ngành giấy, giấy tái chế,...[27].

Để chuyển hóa xenlulo thành nanoxenlulo, có thể áp dụng 02 nhóm phương pháp [69,24], bao gồm cắt mạch xenlulo (xử lý bằng axit và kiềm), biến tính xenlulo kết hợp nghiền. Nhóm phương pháp thứ nhất phù hợp với các nguồn xenlulo có bậc trùng hợp thấp, xơ sợi vụn, như bùn thải nhà máy giấy [83,59], chất thải chế biến trái cây (cam, bưởi) [62] hay MCC Avicel [55], ...Nhóm phương pháp thứ hai áp dụng cho xenlulo có bậc trùng hợp lớn hơn, như từ gỗ, tre nứa, phế phụ phẩm nông nghiệp (rơm rạ, bã mía), bao gồm quá trình biến tính xenlulo kết hợp nghiền và phân loại hạt. Một số nghiên cứu đã được công bố, như phương pháp TEMPO (xử lý bằng NaBr/NaClO/NaClO₂) [22], cacboxyl hóa [86] hay biến tính cationic [56], ...

Hiện nay, phương pháp hiệu quả nhất để thu nhận xơ sợi nanoxenlulo là tiền xử lý xơ sợi bằng tác nhân axit hay enzyme trước, sau đó mới sử dụng các biện pháp cơ học. Phương pháp này giúp làm giảm đáng kể mức tiêu hao năng lượng cũng như giá thành của sản phẩm nano [27]. Tinh thể nanoxenlulo được tạo ra bằng cách thủy phân sợi xenlulo tự nhiên trong môi trường axit (thường là axit sunfuric và axit hydro clorit). Phần vô định hình của sợi xenluloza ban đầu được thủy phân hoàn toàn, các hạt tinh thể được thu lại bằng ly tâm và rửa. Kích thước tinh thể thu được phụ thuộc vào nguồn nguyên liệu, thời gian tiến hành và nhiệt độ xử lý [52].

Ở trong nước đã có nghiên cứu về nanoxenlulo của Viện Công nghiệp giấy và xenlulô [14], năm 2015 đã triển khai đề tài khoa học công nghệ nghiên cứu thăm dò thu nhận xenlulo vi tinh thể (MCC) từ nguyên liệu gỗ keo và nanoxenlulo từ MCC, cho ứng dụng làm tá dược. Xenlulo (có hàm lượng α -xenlulo >98%) có hiệu suất >35% sơ với gỗ, được thu nhận từ gỗ keo theo phương pháp nấu sunfat tiền thủy phân: tiền thủy phân bằng axit sunfuric với mức sử dụng axit 0,3% so với nguyên liệu ở nhiệt độ 150°C, kết hợp với nấu sunfat với mức dùng kiềm 19%, tỷ dịch 1:4, nhiệt độ 165°C, tẩy trắng bột bằng dioxit clo theo sơ đồ O – D₀ – Eop – D₁ và tinh chế bằng kiềm lạnh (với mức dùng kiềm 90%, trong thời gian 30 phút). Xenlulo thu được sử dụng cho tổng hợp MCC theo phương pháp thủy phân bằng axit sunfuric. MCC thu được có bậc trùng hợp 225, kích thước hạt <50 μ m, với hiệu suất đạt >96% so với xenlulo. Thăm dò tạo nanoxenlulo từ MCC theo phương pháp xử lý bằng axit sunfuric nồng độ 20%, ở nhiệt độ 100°C trong 30 phút, kết hợp nghiền đã thu được sản phẩm MCC có kích thước nano qua phân tích SEM.

Trần Công Minh, Nguyễn Bá Xuân, Trương Đình Thạc – Viện Hóa học công nghiệp Việt Nam [13], điều chế xenlulo vi tinh thể làm nguyên liệu cho công nghiệp dược phẩm. Với mục đích làm tá dược nên nguồn nguyên liệu sản xuất tá dược được sản xuất từ bông và bột giấy làm giàu α – xenlulo lên trên 98%. Sau đó, được nghiên cứu thủy phân bằng axit HCl với nồng độ thay đổi từ 4 – 18%, trong thời gian từ 5 – 45 phút và ở nhiệt độ từ 60 – 105°C. Kết quả thu được hiệu suất MCC trên 90%, độ trùng hợp trung bình là 221 ở điều kiện công nghệ như sau: nồng độ HCl là 10%, nhiệt độ xử lý ở 105°C, trong thời gian 30 phút.

Nguyễn Châu Giang [7], Đại học Bách Khoa Hà Nội, điều chế dược vi sợi xenlulo (MFC) từ cây luồng với mục đích làm chất gia cường cho vật liệu Celish [3]. Bột thu được từ cây luồng được nghiên cứu xử lý theo 2 hướng là ngâm trong môi trường kiềm khoảng 3

– 4h hoặc sử dụng phương pháp nổ hơi, sau đó được nghiền bằng máy nghiền đá. Kết quả thu được MFC có đường kính cỡ 10 μm , và chiều dài cỡ vài cm.

Ở ngoài nước có nhiều nghiên cứu thu nhận nanoxenlulo, có thể kể ra một số nghiên cứu sau:

Ping Lu, You-Lo Hsieh [69] đã đưa ra quy trình thu nhận nanoxenlulo từ rơm rạ, hóa chất chính được sử dụng: NaClO_2 80% , CH_3COOH 99,7% , KOH 85%, H_2SO_4 (95-98%) , nước cất. Tạo bột xenlulo từ rơm rạ: rơm rạ được rửa 3-4 lần bằng nước ấm để loại bỏ các tạp chất, bụi bẩn . Sau đó được đem đi sấy khô gió khoảng 1 tuần. Sau đó rơm rạ khô được đem đi nghiền và sàng (sàng lưới 60) để thu được xơ sợi có kích thước yêu cầu. Lấy khoảng 30 g rơm rạ đã qua xử lý ngâm trong 450 ml hỗn hợp toluen/ethanol (tỉ dịch 2:1) để loại bỏ các chất trích ly, thời gian ngâm là 20h, sau đó sấy trong tủ sấy ở nhiệt độ 55°C , trong 24h. Sau đó, xử lý bằng 1000 ml dung dịch NaClO_2 1,4%, điều chỉnh pH khoảng 3-4 bằng CH_3COOH tại 70°C trong 5h để loại bỏ lignin. Bột thu được rửa bằng nước sạch đến khi đạt pH trung tính. Hemixenlulo và silica được loại bỏ bằng cách xử lý bằng 600 ml KOH 5% ở nhiệt độ phòng trong 24h và sau đó ở 90°C trong 2h. Sau đó rửa bột cho đến khi đạt pH trung tính. Điều chế NCC: bột thu được ở quá trình trên được thủy phân bằng axit H_2SO_4 64-65%, với mức dùng 8,75 ml axit/1g bột, nhiệt độ phản ứng là 30°C , thời gian phản ứng 30-45 phút. Sau đó bổ sung thêm nước lạnh (gấp 10 lần lượng axit) để dừng quá trình thủy phân thu được dạng huyền phù gel. Đem gel thu được li tâm với tốc độ 5000 vòng/phút trong 25ph ở 10°C , sau đó trung hòa cho đến khi đạt pH trung tính. Huyền phù được lọc để loại bỏ thành phần kích thước lớn. Huyền phù NCC thu được có nồng độ 0,06 %, được sấy lạnh qua đêm sau đó được xác định các tính chất. Kết quả đo SEM cho thấy phần lớn bột có kích thước đường kính khoảng $4,5 \pm 1,3 \mu\text{m}$. Kết quả đo 2 mẫu NCC thủy phân bằng axit trong 30 và 45 phút (CNC30 và CNC45). Cả 2 mẫu đều xuất hiện tinh thể nano. Kích thước của 2 mẫu được thể hiện qua ảnh TEM cho thấy kích thước CNC30 dao động trong khoảng 10-65 nm chiều rộng và 50 -700 nm chiều dài, trung bình rộng 30,7 nm và 270 nm dài. Mẫu CNC45 có kích thước nhỏ hơn với chiều rộng dao động ở 4 – 26 nm và dài 40 -260 nm, trung bình là 11,2 nm rộng và 117 nm dài.

Yuvraj Singh Negi [24] và các cộng sự đã đưa ra quy trình chế tạo nanoxenlulo từ bã mía. Bã mía sau khi sấy khô gió, nghiền và sàng, được sấy trong tủ sấy ở 105°C trong 3h, và bảo quản ở nhiệt độ phòng. Hóa chất sử dụng: Benzen, methanol, KOH , CH_3COOH , màng thấm tách xenlulo. Xenlulo tinh chế (CPC) từ bã mía được tạo ra theo quy trình sau:

Bã mía đã qua xử lý được ngâm trong hỗn hợp toluen/ethanol (tỉ dịch 2:1) để loại bỏ các chất trích ly, thời gian ngâm là 6h, sau đó sấy trong tủ sấy ở nhiệt độ 55°C, trong 24h. Sau đó, xử lý bằng dung dịch NaClO₂ tại 70°C trong 1h để loại bỏ lignin, lặp lại quá trình khoảng 4-5 lần cho đến khi bột trắng hoàn toàn. Bột thu được rửa bằng nước sạch đến khi đạt pH trung tính. Sau đó xử lý bột bằng KOH 2% ở 90°C trong 2h. Cuối cùng xử lý bột với KOH 5% ở 90°C trong 2h. Sau đó lọc, rửa bột cho đến khi đạt pH trung tính, đem sấy ở 105 °C thu được CPC. Điều chế nanoxenlulo (NCC): sử dụng axit H₂SO₄ 64%, mức dùng so với bột là 1g/10ml, nhiệt độ 45°C thời gian 60 phút, trong quá trình có khuấy trộn dung dịch. Sau đó bổ sung thêm nước lạnh (gấp 10 lần lượng axit) để dừng quá trình thủy phân và thu được dạng huyền phù gel. Dem gel thu được li tâm với tốc độ 10000 - 12000 vòng/phút trong 15 phút để loại bỏ thành phần axit. Mẫu thu được đem thẩm tách cho đến khi pH khoảng 6-7. Sau quá trình thẩm tách mẫu được li tâm lại với tốc độ 10000 vòng/phút trong 15 phút, sau đó mẫu được siêu âm bằng thiết bị siêu âm trong 10 phút với nước lạnh. Huyền phù NCC được bảo quản ở nhiệt độ 4°C. kết quả cho hình ảnh TEM và AFM của NCC dưới dạng que. Đường kính NCC dao động trong khoảng 20-60 nm và chiều dài 250-480 nm. Phép đo EDX cho thấy có khoản 0,72% thành phần sunfua trong NCC cùng với các thành phần chính khác. Phép đo FTIR và XRD cho thấy sự thay đổi cấu trúc của NCC.

Nor Fazelin Mat Zain [62] và các cộng sự đã tiến hành thu xenlulo và nanoxenlulo từ vỏ bưởi. Vỏ bưởi đã được tách và cắt thành nhiều mảnh nhỏ và sấy ở 50°C trong 48 giờ. Mẫu sấy được nghiền và sàng để đạt kích thước mong muốn. Quá trình tạo bột xenlulo sử dụng kiềm sau đó tẩy trắng. Thu xenlulo: cân 50g bột từ vỏ bưởi, sau đó ngâm vào dung dịch NaOH 4%, điều kiện 100-120°C, thời gian 2 giờ. Hỗn hợp sau đó được lọc , rửa với nước cất nhiều lần để tách hoàn toàn hemi xenluloza và lignin. Sau đó mẫu được đem sấy rồi tẩy trắng. Quá trình tẩy trắng diễn ra ở 110-130°C, sử dụng NaClO₂ 1,7%. Sau đó tiến hành lọc, rửa. Lặp lại quá trình cho đến khi thu được bột trắng hoàn toàn. Sau đó mẫu xenluloza được sấy lạnh ở -39°C trong 24h. Chế tạo nanoxenlulo (NCC): NCC được điều chế bằng cách sử dụng axit H₂SO₄ 65%, bột sử dụng khoảng 5%, nhiệt độ phản ứng là 45°C, thời gian 45 phút. Sau đó mẫu được rửa 5 lần bằng cách ly tâm ở tốc độ 10000 vòng/phút, thời gian 10 phút và nhiệt độ 10°C để tách axit. Huyền phù thu được đem đi thẩm tách cho đến khi đạt được pH trung tính. Mẫu được bảo quản ở 4°C. Kết quả thu được cho thấy xenlulo và NCC đã được tạo ra thành công từ vỏ bưởi, nanoxenlulo thu được có độ tinh khiết cao, độ tinh thể thấp, khả năng giữ nước tốt.

Các phương pháp khả thi và tiềm năng ứng dụng đã được tổng kết trong một số tài liệu công bố, xuất bản gần nhất [52, 88] cho thấy, vẫn cần tiếp tục nghiên cứu các phương pháp

khả thi hơn nhằm hiện thực hóa quá trình chế tạo nanoxenlulo ở quy mô công nghiệp từ các nguồn nguyên liệu khác nhau.

Kết luận tổng quan:

Từ những vấn đề đã trình bày ở trên có thể thấy, các dạng phế phụ phẩm nông nghiệp rơm rạ và thân ngô là những dạng vật liệu lignoxenlulo tiềm năng, dễ chuyển hóa và phù hợp cho sản xuất các sản phẩm hữu ích có giá trị, đáp ứng nhu cầu hiện nay và trong tương lai gần.

Các nghiên cứu theo hướng tận dụng tối đa sinh khối của các dạng phế phụ phẩm nêu trên, đã thu hút nhiều nhà khoa học trên khắp thế giới. Tuy nhiên, hầu hết các nghiên cứu đã được tiến hành và công bố, mới chỉ tập trung vào chuyển hóa một thành phần nào đó của rơm rạ hay thân ngô, khó khả thi ở quy mô lớn. Bên cạnh đó sản phẩm chủ yếu là vật liệu xơ sợi. Trong nước chưa có nghiên cứu nào về xây dựng phương pháp tích hợp chế biến rơm rạ hay thân ngô đồng thời thành nhiều sản phẩm. Trong đó đáng chú ý là những dạng sản phẩm làm vật liệu mới, vật liệu nano và vật liệu thân thiện môi trường.

Có thể kế thừa các kết quả nghiên cứu đã công bố trong và ngoài nước, để phát triển nghiên cứu đưa ra các phương pháp hoàn thiện hơn, khả thi hơn để chế tạo các sản phẩm có giá trị đồng thời từ nguồn nguyên liệu rơm rạ và thân ngô của Việt Nam.

CHƯƠNG 2 : VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên vật liệu

Nguyên liệu sử dụng cho nghiên cứu là rơm rạ (lúa cả cây) giống Q5 vụ hè thu và thân ngô giống NK7328 thu hoạch ở xã Dân Lực, huyện Triệu Sơn, Thanh Hóa.

Các mẫu sử dụng cho nghiên cứu được lấy từ đồng rơm rạ và thân ngô thu gom được từ 300-400 m² diện tích trồng, đã được phơi khô gió, bảo quản dưới dạng xếp đồng sau 15-20 ngày kể từ ngày thu hoạch. Lấy mẫu được tiến hành theo phương pháp lấy ngẫu nhiên 10 mẫu mỗi mẫu khoảng 1 kg, ở các vị trí khác nhau của đồng rơm rạ/thân cây ngô.

Rơm rạ sau đó được làm sạch hạt thóc còn lại, đất cát và để khô gió, sau đó cắt thành từng đoạn 3-5 cm, rồi được nghiền bằng máy nghiền búa với sàng lỗ 7 mm. Sàng chọn lấy phần trên sàng 0,5 mm, trộn đều và bảo quản trong túi nylon kín trong điều kiện bình thường của phòng thí nghiệm. Phần qua sàng 0,5 mm là phần mùn vụn, cát, bụi được thải bỏ.

Nguyên liệu thân ngô sau khi đã bóc bẹ, bỏ ngọn gốc, lá và các phần mục nát được cắt thành đoạn 1-2 cm, sau đó được nghiền nhỏ bằng máy nghiền búa với sàng lỗ 7 mm, sàng chọn lấy phần trên sàng 0,5 mm, trộn đều và bảo quản trong túi nylon kín trong điều kiện bình thường của phòng thí nghiệm. Phần qua sàng 0,5 mm là phần mùn vụn, cát, bụi được thải bỏ.

Để xác định thành phần hóa học cơ bản của nguyên liệu, lấy ngẫu nhiên rơm rạ và thân ngô tiếp tục được nghiền với sàng lỗ 1,25 mm, rồi sàng chọn lấy phần bột qua sàng 0,5 mm và còn lại trên sàng 0,25 mm để phân tích. Nguyên liệu ở dạng bột được để khô gió và ổn định độ ẩm, sau đó được bảo quản trong lọ nhựa kín của phòng thí nghiệm.

Hóa chất sử dụng cho nghiên cứu là hóa chất dạng PA của Trung Quốc, Hàn Quốc và của hãng Merck.

2.2. Phương pháp xác định thành phần hóa học của nguyên liệu

Các thành phần hóa học cơ bản của nguyên liệu được xác định theo các phương pháp tiêu chuẩn hóa về phân tích hóa học của gỗ và nguyên liệu thực vật:

- Độ ẩm nguyên liệu, các sản phẩm trung gian và sản phẩm phân tích được xác định theo tiêu chuẩn TAPPI T207:

Cân khoảng $1 \pm 0,1$ g bột rơm khô gió, chính xác đến 0,1mg. Đưa chén cùng bột rơm rạ vào sấy trong tủ sấy và sấy ở $105 \pm 3^\circ\text{C}$ trong vòng 3 giờ, mở nắp chén cân khi sấy. Kết thúc thời gian sấy, đặt nắp chén lại và lấy nhanh ra khỏi tủ, cho vào bình hút ẩm, làm nguội trong bình hút ẩm trong vòng 10 phút, sau đó cân và xác định khối lượng. Cân xong tiếp tục sấy

lại 3 lần, mỗi lần trong vòng 1 giờ, làm nguội và cân tới khối lượng không đổi, tức khối lượng của hai lần cân liên tiếp không chênh lệch nhau quá 0,002g. Thí nghiệm được tiến hành đồng thời với hai chén của cùng một mẫu bột.

Độ ẩm tương đối của vật liệu được tính theo công thức:

$$W = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m} \cdot 100\%;$$

Trong đó: m - khối lượng chén cân (g);

m_1 - khối lượng chén cân và vật liệu trước khi sấy (g);

m_2 - khối lượng chén cân và vật liệu sau khi sấy (g).

Hệ số khô của vật liệu được tính theo biểu thức sau:

$$K = \frac{100 - W}{100} = \frac{m_2 - m}{m_1 - m};$$

Độ khô của mẫu vật liệu (%) = 100K.

- Hàm lượng xenlulo được xác định theo phương pháp xử lý bằng hỗn hợp còn-axit HNO_3 dựa trên TAPPI T17 wd – 70 :

Từ số nguyên liệu khô gió (rơm rạ và thân ngô) cân $1,0 \pm 0,1\text{g}$. Cân hai mẫu và tiến hành song song. Cho nguyên liệu vào bình tam giác dung tích 250 ml, bổ sung 35 ml hỗn hợp còn-axit mới pha. Lắp sinh hàn ngược vào bình và tiến hành đun trên bếp cách thủy trong 1 giờ. Sau đó ngừng đun, để nguội hỗn hợp rồi cẩn thận chắt hết phần dung dịch qua phễu lọc đã được xác định khối lượng trước. Tiếp đó bổ sung 35 ml hỗn hợp etanol- HNO_3 mới và lặp lại thí nghiệm nhiều lần (8-12 lần) tới khi bột xenlulo thu được có màu trắng tinh và không bị ngả màu đỏ khi nhỏ một vài giọt dung dịch thử (dung dịch phloroglucinol và HCl). Sau lần xử lý cuối cùng, cẩn thận chuyển hết phần còn lại (là xenlulo) sang phễu lọc, rửa bằng 50 ml hỗn hợp còn-axit mới, sau đó rửa bằng nước cất nóng nhiều lần tới khi hết axit (kiểm tra bằng metyl da cam). Sấy xenlulo ở $105 \pm 3^\circ\text{C}$ đến khối lượng không đổi.

Hàm lượng xenlulo (%) so với nguyên liệu khô tuyệt đối được tính theo công thức sau:

$$X = \frac{(m_1 - m)}{g} \cdot 100,$$

Trong đó: m_1 - khối lượng của xenlulo và phễu lọc (giấy lọc+chén cân) (g);

m - khối lượng phễu lọc (giấy lọc+chén cân) (g);

g – khối lượng nguyên liệu khô tuyệt đối (g).

- Hàm lượng các chất trích ly bằng dung môi hữu cơ được xác định theo phương pháp TAPPI T204 cm-97:

Cân một lượng bột nguyên liệu khô gió ($2,0g \pm 0,1g$ bột khô tuyệt đối) chính xác tới 0,1mg. Cân hai mẫu thử để tiến hành song song. Gói cẩn thận bằng giấy lọc thành một gói hình trụ, buộc chặt hai đầu bằng sợi chỉ trắng, sao cho đường kính của hình trụ nhỏ hơn đường kính trong của ống trích ly (để có thể đặt vào và lấy ra khỏi ống một cách dễ dàng), còn chiều dài điều chỉnh, sao cho khi đặt vào ống trích ly, đầu trên của nó phải cách mức trên của ống xifon khoảng 1,5 cm. Rót vào bình cầu dung tích 250 ml khoảng 200 ml dung môi. Để điều chỉnh lượng dung môi hợp lý, đơn giản cho công đoạn chưng bốc dung môi sau đó, thường nó được rót vào bình qua ống trích ly, sao cho lượng dung môi đủ cho hai lần tự rót từ ống trích ly sang bình. Lắp bộ trích ly theo sơ đồ (hình trên) và đặt vào bể cách thủy. Nhiệt độ của bể được điều chỉnh tùy thuộc vào dung môi sử dụng. Quá trình trích ly kéo dài trong vòng 4-6 giờ kể từ khi dung môi trong bình bắt đầu sôi. Điều chỉnh nhiệt độ của bếp sao cho, cứ 10 phút dung môi lại được tự rót 1 lần từ ống trích ly sang bình qua ống xifon, hay khoảng 30-35 lần rót (với tốc độ rót từ sinh hàn xuống ống trích ly khoảng 2-3 giây một giọt, không nên để tốc độ quá cao vì có thể gây mất mát dung môi do không kịp ngưng tụ trên sinh hàn). Sau đó ngừng gia nhiệt, bổ sung một ít nước lạnh vào bể cách thủy để tránh dung môi tiếp tục bay hơi, tháo bộ trích ly. Dung dịch các chất trích ly rót sang một bình đã sấy khô tới khối lượng không đổi, tráng bình bằng dung môi nguyên chất, chưng bốc dung môi trên bộ chưng bốc (gia nhiệt bằng bếp cách thủy hoặc bếp cát), khi dung môi gần hết nên giảm nhiệt độ. Sấy bình chứa chất trích ly trong tủ sấy ở nhiệt độ $105 \pm 3^\circ\text{C}$ trong vòng khoảng 1 giờ, tới khối lượng không đổi, làm nguội và cân để xác định khối lượng (chính xác tới 0,1mg).

Hàm lượng các chất trích ly (%) so với nguyên liệu khô tuyệt đối, được tính theo công thức sau:

$$E = \frac{m_1 - m}{g} \cdot 100;$$

Trong đó: m_1 - khối lượng bình (g) chứa các chất trích ly;

m - khối lượng bình không (g);

g – khối lượng mẫu bột gỗ khô tuyệt đối.

Sai số giữa kết quả của hai lần xác định song song không được vượt quá 0,05%.

- Hàm lượng lignin được xác định bằng phương pháp sử dụng H_2SO_4 72% dựa trên TAPPI T222 om – 98 :

Cân gần 1 gam nguyên liệu khô gió (đã biết trước độ ẩm) đã tách nhựa bằng etanol (chính xác tới miligam). Cân hai mẫu để tiến hành song song. Cẩn thận cho bột gỗ vào bình tam giác hoặc cốc nhỏ dung tích 100 ml, tránh để bột gỗ bị dính trên miệng và thành bình. Bổ sung 20 ml dung dịch H_2SO_4 72% ($d=1,64$), giữ hỗn hợp ở nhiệt độ 24- 25°C trong vòng 2,5 giờ, thường xuyên khuấy trộn đều tránh vón cục và bột bị dính nhiều trên thành bình. Song song đó, đun nóng khoảng 500 ml nước cất đến nhiệt độ 60-70°C để pha loãng hỗn hợp. Kết thúc thời gian trên, chuyển hỗn hợp axit từ bình nhỏ sang bình tam giác dung tích 500 ml, rửa sạch bình nhỏ bằng nước nóng và rót sang bình lớn, tránh mất mát lignin. Bổ sung nước nóng tới 250 ml mỗi bình. Lắp sinh hàn ngược vào bình và đun sôi trên bếp điện trong vòng 1 giờ (tính từ khi bắt đầu sôi). Điều chỉnh nhiệt độ sao hỗn hợp trong bình chỉ sôi nhẹ và thường xuyên lắc đều bình tránh lignin bị kết dính trên thành bình. Sau đó tắt bếp điện và để một lúc cho lignin lắng và kết tụ, tiếp đó lọc lấy lignin bằng phễu lọc, rửa bằng nước cất nóng tới khi hết axit (kiểm tra bằng chỉ thị màu metyl da cam), sấy tới khối lượng không đổi và xác định khối lượng.

Nên để vài giờ hoặc sang ngày hôm sau rồi mới lọc. Ban đầu cẩn thận rót nhẹ phần chất lỏng phía trên vào phễu lọc, sau đó mới rót phần lignin kết tủa phía dưới. Rửa bình cẩn thận tránh mất mát.

Hàm lượng lignin (% so với gỗ khô tuyệt đối), bỏ qua độ tro, được tính theo công thức sau:

$$L = \frac{m_1 - m}{g} \cdot K \cdot 100 ;$$

Trong đó: m_1 - khối lượng của phễu lọc (hoặc giấy lọc) và lignin (g);

m - khối lượng phễu lọc (giấy lọc) (g);

g – khối lượng bột gỗ khô tuyệt đối (g);

K – hệ số trích ly.

Sai số giữa kết quả của hai lần xác định song song không được vượt quá 0,05% .

- Hàm lượng các chất tan trong nước lạnh được xác định dựa trên tiêu chuẩn TAPPI T207 cm-99 :

Từ nguyên liệu khô gió cân $2,0 \pm 0,1$ g bột khô tuyệt đối chính xác tới miligam. Cân hai mẫu và tiến hành song song. Cho nguyên liệu vào cốc thủy tinh dung tích 500 ml, rót từ từ vào cốc 300 ml nước cất, cẩn thận khuấy đều để bột thấm ướt đều, không nổi lên trên mặt nước và dính lên thành cốc. Đậy cốc và giữ hỗn hợp ở $25 \pm 2^\circ C$ (hoặc nhiệt độ trong phòng) trong vòng 48 giờ, thỉnh thoảng khuấy trộn đều. Sau đó đem lọc bằng phễu lọc xốp đã biết

khối lượng (hoặc bằng giấy lọc đã biết khối lượng). Rửa phần không tan còn lại bằng nước cất một vài lần, rồi đem sấy ở $105 \pm 3^\circ\text{C}$ tới khối lượng không đổi.

Hàm lượng các chất tan trong nước lạnh được tính theo công thức sau:

$$E = \frac{g - (m_1 - m)}{g} \cdot 100,$$

Trong đó: g- khối lượng bột rom rạ khô tuyệt đối (g);

m_1 - khối lượng phễu lọc (chén cân+giấy lọc) và bột rom rạ sau khi sấy (g)

m - khối lượng phễu lọc (chén cân+giấy lọc)(g);

g- khối lượng nguyên liệu KTĐ đã dùng (g).

- Hàm lượng các chất tan trong nước nóng được xác định dựa trên tiêu chuẩn TAPPI T207 cm-99 :

Từ nguyên liệu khô gió cân $1,5 \pm 0,1\text{g}$ bột khô tuyệt đối. Cho nguyên liệu vào bình tam giác dung tích 250 ml, bổ sung 100 ml nước cất. Đặt bình lên bếp cách thủy và nối với sinh hàn ngược, đun sôi nhẹ trong vòng 5-8 giờ, đảm bảo mực nước trong bếp cách thủy phải cao hơn trong bình. Sau đó đem lọc bằng giấy lọc (phễu lọc) đã biết khối lượng. Rửa phần không tan còn lại bằng nước cất một vài lần và sấy ở $105 \pm 3^\circ\text{C}$ tới khối lượng không đổi.

Hàm lượng các chất tan trong nước nóng (%) được tính theo công thức sau:

$$E = \frac{g - (m_1 - m)}{g} \cdot 100,$$

Trong đó: g- khối lượng nguyên liệu khô tuyệt đối (g);

m_1 - khối lượng phễu lọc (chén cân+giấy lọc) và nguyên liệu sau khi sấy (g).

m - khối lượng phễu lọc (chén cân+giấy lọc)(g);

- Hàm lượng pentozan được xác định bằng phương pháp bromua – bromat biến tính dựa trên tiêu chuẩn TAPPI T223 cm-84 :

Cân khoảng 2 gam nguyên liệu khô gió đã tách nhựa bằng etanol (chính xác tới mg) cho vào bình cầu cổ nhám dung tích 500 ml, bổ sung 100 ml dung dịch HCl 12%, cho vào đó một vài hạt chống sôi mạnh (vài mảnh sứ vỡ). Đánh dấu mức dung dịch trên bình. Lắp bình thành bộ chưng cất. Đun nóng bình trên bếp điện (có lưới amiang bảo vệ) . Đặt bình thu dịch chưng cất 500 ml vào một bể chứa đá lạnh. Tiến hành chưng cất với tốc độ thu dịch chưng cất vào khoảng 50 ml/15 phút. Rót một ít dung dịch HCl 12% vào phễu nhỏ giọt. Điều chỉnh khóa phễu sao cho nó nhỏ giọt liên tục và mức chất lỏng trong bình không thay đổi. Thu lấy 360 ml dịch chưng cất. Thời điểm kết thúc chưng cất tốt nhất nên kiểm tra bằng anilinaxetat.

Thử phản ứng với anilin axetat: Hòa anilin và nước, sau đó nhỏ vào hỗn hợp này vài giọt axit axetic rồi lắc nhẹ cho đến khi được một dung dịch trong suốt. Nhỏ một giọt nước chung lên tờ giấy lọc, tiếp đó nhỏ một giọt anilin axetat đã được chuẩn bị theo phương pháp trên, sao cho cạnh của hai giọt hòa lẫn vào nhau. Nếu chỗ tiếp xúc không thấy có màu đỏ (mận chín) hiện lên thì quá trình chung cất đã hoàn thành.

Sau đó chuyển nước chung sang bình định mức dung tích 500 ml, rửa bình thu dịch chung cất bằng 50 ml nước cất. Sau đó bổ sung dung dịch HCl 12% tới vạch và lắc trộn đều.

Dùng pipet lấy 100 ml dung dịch chung cất đã pha cho vào bình tam giác cổ nhám dung tích 500 ml, bổ sung 25 ml dung dịch kali bromua-bromat 0,1 N., lắc đều, đậy nắp bình và để vào chỗ tối trong vòng 1 giờ ở nhiệt độ phòng. Sau đó bổ sung 10 ml dung dịch KI 10% và đậy nắp bình để trong bóng tối 5 phút nữa. Tiếp đó chuẩn dung dịch bằng dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N cho tới khi dung dịch có màu vàng nhạt, bổ sung chỉ thị màu tinh bột và tiếp tục chuẩn cho tới khi dung dịch chuyển từ màu xanh sang màu ghi nhạt.

Rửa phần dịch chung còn lại trong bình bằng 50 ml nước cất và rót sang bình lớn. Bổ sung 250 g đá lạnh đập nhỏ. Sau khi nhiệt độ trong bình đạt gần 0°C , bổ sung từ buret 20 ml dung dịch

Song song tiến hành thí nghiệm trắng, trong đó đó dung dịch chung cất được thay bằng lượng dung dịch HCl 12% tương đương.

Lượng furfuron (% so với gỗ khô tuyệt đối) được tính theo công thức:

$$\% \text{ Furfuron} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,0024 \cdot 500 \cdot 100}{100 \cdot g}$$

Trong đó: V_1 - lượng dung dịch (ml) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 N tiêu hao cho thí nghiệm trắng;

V_2 - lượng dung dịch (ml) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 N tiêu hao cho thí nghiệm trắng;

g – khối lượng bột gỗ khô tuyệt đối (gam);

0,0024 là đương lượng gam của furfurol tương ứng với 1 ml dung dịch

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 N

Để chuyển furfuron thành pentozan ta nhân lượng furfuron với hệ số 1,52 (hệ số chuyển đổi).

- Độ tro của nguyên liệu được xác định bằng phương pháp đốt dựa trên tiêu chuẩn TAPPI T211 :

Cho chén nung có nắp vào lò nung ở nhiệt độ $575 \pm 25^\circ\text{C}$ và nung trong vòng 15 phút, làm nguội ngoài không khí 2-3 phút và trong bình hút ẩm khoảng 10 phút rồi cân. Thao tác lặp lại tới khi thu được khối lượng không đổi.

Từ nguyên liệu khô gió, cân 2-3 g bột khô tuyệt đối chính xác tới miligam và cho vào chén nung đã được biết khối lượng (cân trực tiếp bằng chén nung có nắp). Tiến hành song song hai mẫu. Cẩn thận đốt chén trên bếp điện cho thành tro (tới khi cháy hết khói). Sau đó đưa chén có tro vào lò nung ở nhiệt độ 600 °C trong vòng 3 giờ tới khi không còn thấy tro đen trong chén nữa. Sau đó đẩy nắp chén, lấy chén ra khỏi lò và để nguội 1-2 phút, cho vào bình hút ẩm và làm nguội đến nhiệt độ phòng. Sau khi làm nguội, cân chén có tro rồi tiếp tục nung lần hai trong vòng 1 giờ nữa, làm nguội và cân. Lặp lại các thao tác cho đến khi thu được khối lượng không đổi.

Hàm lượng tro (%) so với nguyên liệu khô tuyệt đối được tính theo công thức sau:

$$A = \frac{m_1 - m}{g} \cdot 100 ;$$

Trong đó: m_1 - khối lượng chén nung có tro (g);

m – khối lượng chén nung không tro (g);

- Hàm lượng các chất tan trong dung dịch NaOH 1% được xác định dựa trên tiêu chuẩn TAPPI T212 om-98:

Cân một lượng nguyên liệu khô gió tương đương $2 \pm 0,1$ g bột khô tuyệt đối chính xác tới miligam. Cân hai mẫu và tiến hành song song. Cho nguyên liệu vào bình tam giác 250 ml và bổ sung 100 ml dung dịch NaOH $1 \pm 0,1\%$. Sau khi lắc nhẹ, đặt bình lên bếp cách thủy đang sôi, sao cho mực nước trong bể luôn cao hơn mức dung dịch trong bình, lắp với sinh hàn ngược. Đậy bình bằng nắp thủy tinh và đun sôi hỗn hợp trong vòng 1 giờ, sau 10, 15 và 25 phút khuấy trộn đều một lần. Sau đó lọc hỗn hợp bằng phễu thủy tinh xóp, rửa phần nguyên liệu không tan còn lại bằng nước cất nóng (khoảng 100 ml). Tiếp đó xử lý hai lần bằng 25 ml dung dịch axit axetic 10% trong vòng 1-2 phút, lọc lấy bột nguyên liệu, lại rửa sạch bột bằng nước cất nóng (tới phản ứng trung tính với metyl da cam), sấy ở $105 \pm 3^\circ\text{C}$ tới khối lượng không đổi.

Hàm lượng các chất tan trong dung dịch NaOH 1% (% so với nguyên liệu khô tuyệt đối) được tính theo công thức:

$$E = \frac{g - (m_1 - m)}{g} \cdot 100 ;$$

Trong đó:

m_1 - khối lượng phễu lọc (chén cân+giấy lọc) và nguyên liệu sau xử lý (gam);

m - khối lượng phễu lọc (chén cân+giấy lọc) (gam);

g - khối lượng nguyên liệu khô tuyệt đối (gam)

2.3. Phương pháp trích ly rơm rạ và thân ngô bằng dung môi hữu cơ

Phương pháp thu nhận các chất trích ly từ rơm rạ và thân ngô:

Xử lý rơm rạ và thân ngô bằng các loại dung môi khác nhau, được tiến hành trong các bình tam giác dung tích 250 ml nối với sinh hàn ngược, gia nhiệt trong bể ổn nhiệt. Mỗi lần tiến hành với khoảng 20 g khô tuyệt đối. Tỷ lệ rắn/lỏng, nhiệt độ và thời gian xử lý được điều chỉnh tùy theo mục tiêu của từng thực nghiệm. Kết thúc thời gian xử lý, lọc lấy dịch chiết, rửa ba lần bằng dung môi mới và thu lấy dịch chiết. Sau đó để lắng dịch chiết thu được ở nhiệt độ $<10^{\circ}\text{C}$ trong vòng 15 giờ, lọc lại để tách cặn và tách sáp, chưng thu hồi dung môi bằng máy cất quay chân không, sấy chân không và xác định hiệu suất các chất trích ly. Cao chiết thu được sử dụng cho phân tích tiếp theo.

Để phân tích thành phần cao chiết, đã tiến hành trích ly 300 g nguyên liệu trong thiết bị phản ứng dung tích 5 lít. Chế độ trích ly được điều chỉnh theo điều kiện công nghệ thích hợp đã được xác lập. Dịch trích ly cũng được để lắng và giữ ở nhiệt độ $<10^{\circ}\text{C}$ trong 15 giờ, rồi lọc tách cặn, sáp, chưng thu hồi dung môi, sấy chân không để xác định hiệu suất và phân tách.

Hiệu suất chất trích ly (độ trích ly) được tính theo công thức: $H(\%) = \frac{m_1}{M} \cdot 100$ (2.1)

Trong đó m_1 : khối lượng chất trích ly khô tuyệt đối tách được ra khỏi nguyên liệu;

M : khối lượng nguyên liệu khô tuyệt đối được tách chất trích ly.

Phương pháp phân tách cao chiết:

Cao chiết ete dầu mỏ được hòa tan trong ete dầu mỏ và tiến hành phân tách bằng phễu chiết theo sơ đồ hình 2.1 [18].

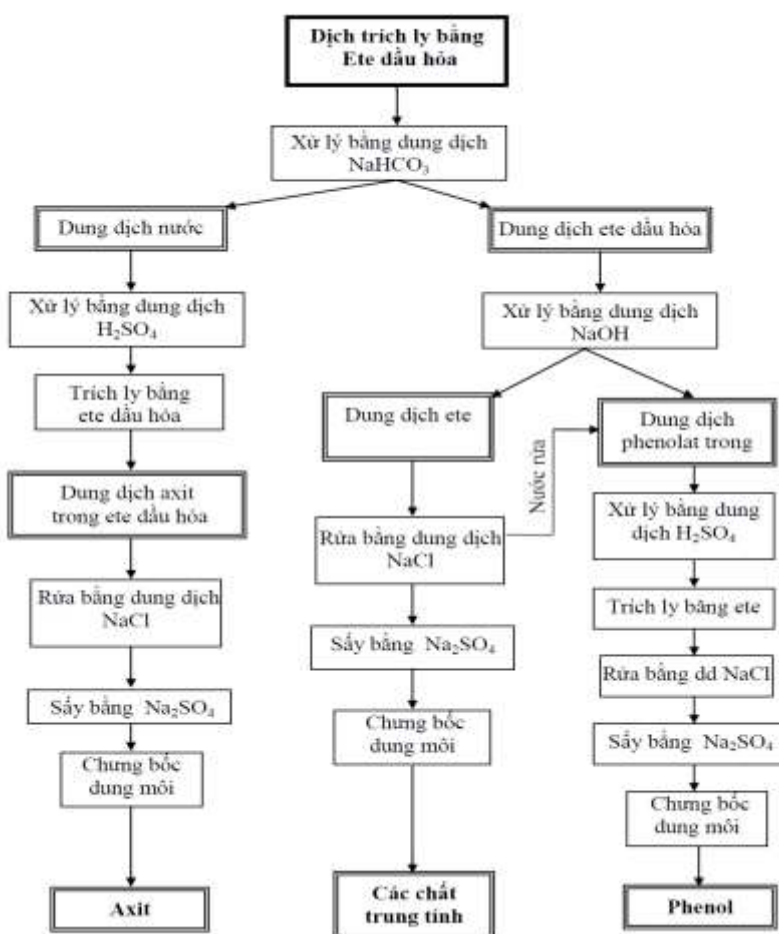
Dịch trích ly được xử lý nhiều lần bằng dung dịch NaHCO_3 bão hòa (mỗi lần cho khoảng 10 (ml), thu được hai phần:

- Phần dưới là dung dịch các muối, tiếp tục được xử lý bằng dung dịch H_2SO_4 10% tới $\text{pH} = 1-2$, rồi trích ly bằng ete, rửa dịch trích ly bằng dung dịch NaCl bão hòa và nước tới phản ứng trung hòa, sấy bằng Na_2SO_4 khan, chưng bốc dung môi ở nhiệt độ 40°C , sấy chân không tới khối lượng không đổi. Đây là phần *axit hữu cơ*. Tiến hành xác định hiệu suất và thành phần hoá học.

- Phần trên là dung dịch ete, tiếp tục được xử lý bằng dung dịch NaOH 2% trong phễu chiết, ta thu được 2 phần:

+ Phần trên là dung dịch ete, được cho vào phễu chiết, tiến hành rửa bằng NaCl bão hòa và nước cất nóng nhiều lần tới phản ứng trung hòa, nước rửa thu được pha trộn với phần dưới, sấy dung dịch ete bằng Na_2SO_4 khan, chưng cất dung môi ở nhiệt độ 40°C , sấy chân không tới khối lượng không đổi. Đây là phần *các chất trung tính*. Tiến hành xác định hiệu suất và thành phần hoá học.

+ Dung dịch phenolat trong nước, được xử lí bằng dung dịch H_2SO_4 10% tới pH = 1-2, rồi trích ly bằng ete, tách dung dịch ete (chứa các chất phenol), rồi rửa bằng NaCl bão hòa và nước tới phản ứng trung hòa, sấy bằng Na_2SO_4 khan, chưng cất dung môi ở nhiệt độ $35-40^\circ\text{C}$, sấy chân không tới khối lượng không đổi và xác định hiệu suất phenol, phân tích thành phần hóa học.



Hình 2.1: Sơ đồ phân tách các chất trích ly bằng ete dầu mỏ (ete dầu hỏa)

Nhận biết các hợp chất bằng phương pháp sắc ký khối phổ (GC-MS trên máy SHIMADZU GCMS-QP2010), nhiệt độ của injector 230°C , detector 280°C , lập trình từ 70°C đến 250°C với tốc độ $6^\circ\text{C}/\text{phút}$, giữ 5 phút.

2.4. Phương pháp tiền thủy phân rơm rạ và thân ngô bằng axit sunfuric

Tiền xử lý rơm rạ bằng axit sunfuric được tiến hành trong các nồi phản ứng (nồi nấu) bằng inox dung tích 1 lít, lắp đặt trong thiết bị nấu (có thể lắp đặt đồng thời 6 nồi nấu) gia nhiệt trong bể glycerin, có đảo trộn và điều khiển nhiệt độ.

Mỗi lần xử lý được tiến hành với 30 g nguyên liệu khô tuyệt đối. Mức sử dụng hóa chất, tỉ dịch được điều chỉnh tùy theo mục tiêu của từng thực nghiệm. Dịch thủy phân sau đó được trung hòa bằng dung dịch nước vôi trong, sau đó lọc tách loại cặn bẩn và xác định hiệu suất đường khử theo phương pháp so màu.

Sau khi xác định được điều kiện công nghệ thích hợp cho giai đoạn tiền thủy phân, tiến hành tiền thủy phân một lượng lớn nguyên liệu với các điều kiện công nghệ đã được xác định, rơm rạ đã tiền thủy phân được rửa sạch, để khô gió và sử dụng cho nấu sunfat.

Thành phần dịch đường thu được từ dịch tiền thủy phân nguyên liệu bằng axit sunfuric được phân tích bằng phương pháp HPLC. Mẫu và dung dịch chuẩn đều được lọc qua màng 0,2 μm . Các dung dịch đường chuẩn được pha từ đường tinh khiết của Fluka với các nồng độ từ 0,05 g/l – 1,5g/l, sử dụng nước cất khử ion. Chế độ phân tích được giữ ở nhiệt độ 60°C, nhiệt độ RID 35°C, chế độ dòng 0,4 ml/phút. Quá trình phân tích được tiến hành tại Phòng Kỹ thuật Thu hồi sản phẩm, Viện Công nghệ Sinh học và Công nghệ Thực phẩm, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội.

2.5. Phương pháp chế tạo xenlulo

2.5.1. Phương pháp nấu xút

Mỗi lần tiến hành với 30 gam rơm rạ trong nồi nấu inox dung tích 1 lít, lắp đặt trong thiết bị nấu (có thể lắp đặt đồng thời 6 nồi nấu) gia nhiệt trong bể glycerin, có đảo trộn và điều khiển nhiệt độ. Bổ sung dung dịch natri hydroxit theo mức sử dụng cho các thực nghiệm và nước để đảm bảo tỉ lệ rắn/lỏng là 1/10 (tỷ dịch tối thiểu để rơm rạ ngập trong dung dịch xử lý). Mức sử dụng kiềm, thời gian và nhiệt độ xử lý được điều chỉnh theo mục tiêu của từng thực nghiệm. Kết thúc quá trình, lọc lấy bã rắn (xenlulo) còn lại, rửa nhiều lần bằng nước tới phản ứng trung hòa, vắt nước, sấy, xác định hiệu suất và phân tích tính chất của bột xenlulo thu được.

$$\text{Hiệu suất bột được tính theo công thức: } H(\%) = \frac{m_1}{M} \cdot 100 \quad (2.2)$$

Trong đó: m_2 là khối lượng bột xenlulo KTĐ thu được;

M: khối lượng nguyên liệu rơm rạ KTĐ đem nấu.

2.5.2. Phương pháp nấu sunfat

Mỗi lần tiến hành với 30 g rom rạ (đã tiền thủy phân), trong các nồi phản ứng (nồi nấu) bằng inox dung tích 1 lít, lắp đặt trong thiết bị nấu (có thể lắp đặt đồng thời 6 nồi nấu) gia nhiệt trong bể glycerin, có đảo trộn và điều khiển nhiệt độ. Dung dịch NaOH (nồng độ 10 g/lít) và Na₂S (nồng độ 100 g/lít) và nước được bổ sung vào nồi nấu sao cho tỉ lệ (rắn : lỏng) đạt (1 : 8). Độ sunfua sử dụng là 25% (xem mục 1.3). Mức sử dụng kiềm hoạt tính (xem mục 1.3), nhiệt độ và thời gian nấu được điều chỉnh tùy theo mục tiêu của từng thực nghiệm.

Bột sau nấu được rửa bằng phương pháp xối rửa và sàng chọn bột bằng bộ sàng chọn phòng thí nghiệm để tách bột chín và bột sống (nếu có). Bột chín được đánh toi, trung hòa bằng axit axetic loãng tới pH = 6 ÷ 7, rồi lọc rửa và vắt nước (sử dụng bình hút chân không và phễu sứ phễu Buchner), sấy ở nhiệt độ 105±3°C, tới khối lượng không đổi, xác định hiệu suất và phân tích tính chất của bột xenlulo (gọi là bột sunfat).

$$\text{Hiệu suất bột xenlulo được tính theo công thức: } H (\%) = \frac{m_1}{M} \cdot 100 \quad (2.3)$$

Trong đó: m_1 : Khối lượng bột KTĐ thu được;

M : khối lượng rom rạ KTĐ đã tiền thủy phân đem nấu sunfat.

2.5.3. Phương pháp nấu bằng dung dịch hydropeoxit và axit sunfuric có bổ xung xúc tác natri molipdat

Nấu rom rạ được tiến hành 2 công đoạn:

Công đoạn 1: nấu bằng dung dịch hydropeoxit và axit sunfuric có bổ xung xúc tác natri molipdat, được tiến hành trong các nồi phản ứng (nồi nấu) bằng inox dung tích 1 lít, lắp đặt trong thiết bị nấu (có thể lắp đặt đồng thời 6 nồi nấu) gia nhiệt trong bể glycerin, có đảo trộn và điều khiển nhiệt độ. Mỗi nồi nấu được tiến hành với 30 g nguyên liệu khô tuyệt đối. Mức sử dụng hóa chất, tỉ dịch được điều chỉnh tùy theo mục tiêu của từng thực nghiệm. Gia nhiệt được tiến hành từ nhiệt độ 60°C đến nhiệt độ tối đa nhất định. Nhiệt độ tối đa và thời gian bảo ôn ở nhiệt độ tối đa được điều chỉnh tùy theo mục tiêu của từng thực nghiệm. Bột sau nấu được rửa và tiếp tục xử lý bằng dung dịch kiềm ở công đoạn 2.

Công đoạn 2 (trích ly kiềm): xử lý bằng dung dịch NaOH trong bình tam giác 500 ml nối với sinh hàn ngược. Điều kiện xử lý (mức sử dụng kiềm, nhiệt độ và thời gian xử lý) được điều chỉnh tùy theo mục tiêu của từng thực nghiệm. Sau khi kết thúc giai đoạn 2, bột xenlulo được rửa sạch, nghiền, vắt nước, sấy, xác định hiệu suất (theo công thức 2.2) và phân tích tính chất của bột (gọi là bột hydropeoxit).

2.5.4. Phương pháp tẩy trắng xenlulo

2.5.4.1. Phương pháp tẩy trắng theo sơ đồ công nghệ Do – EP – D₁

Tẩy trắng xenlulo (thu được theo phương pháp nấu sunfat) bằng dioxit clo hai công đoạn kết hợp kiềm hóa (xem mục 1.5), được tiến hành trong các nồi phản ứng kín bằng inox dung tích 300 ml, gia nhiệt trong bể cách thủy ổn nhiệt. Mỗi lần xử lý được tiến hành với khoảng 6g bột khô gió.

Quá trình được tiến hành như sau: Cân một lượng bột khô gió nhất định đã biết độ khô, ngâm trong nước 12-16h và đánh toi tới khi thu được huyền phù bột đồng nhất, sau đó bột được rửa và ép vắt rồi cho vào nồi phản ứng, đặt lên bể ổn nhiệt đã gia nhiệt tới nhiệt độ cần thiết trong thời gian 15 phút, sau đó bổ sung lượng dung dịch ClO₂ cần thiết trong công đoạn D₀ và nước nóng đã đun nóng tới nhiệt độ tẩy, sao cho nồng độ bột đạt khoảng 10%. Tiếp đó bột được giữ ở nhiệt độ cần thiết trong bể ổn nhiệt, thường xuyên lắc nồi nấu. Kết thúc thời gian tẩy, pha loãng bột, rửa bằng máy khuấy, rửa nhiều lần và vắt nước. Tiếp đó bột được xử lý bột bằng dung dịch NaOH có bổ sung H₂O₂ với số lượng tương ứng, sao cho nồng độ bột đạt 10% và đặt lên bể ổn nhiệt đã gia nhiệt tới nhiệt độ cần thiết. Thời gian xử lý tùy thuộc từng thực nghiệm. Kết thúc thời gian tẩy, pha loãng bột, khuấy rửa bằng máy khuấy, rửa nhiều lần, tách nước rồi cho vào nồi phản ứng, tiếp tục tẩy trắng bằng dioxit clo, bằng cách bổ sung lượng dung dịch ClO₂ cho công đoạn D₁ và nước nóng đã đun nóng tới nhiệt độ cần thiết, sao cho nồng độ bột đạt khoảng 10%, rồi giữ ở nhiệt độ tẩy cần thiết trong bể ổn nhiệt. Kết thúc thời gian tẩy, pha loãng bột, rửa bằng máy khuấy, rửa nhiều lần và tách nước, cho vào cốc pha loãng bằng nước rồi bổ sung dung dịch NaHSO₃ để trung hòa tới pH 6,5-7, khuấy trộn đều và giữ ở nhiệt độ phòng trong vòng 30 phút. Sau đó rửa sạch bột, ép vắt và xeo mẫu bột để phân tích tính chất và hiệu suất tẩy.

$$\text{Hiệu suất tẩy được xác định theo công thức } H_t = \frac{m_2}{m_1} \cdot 100 \quad (2.4)$$

Trong đó:

m_2 : khối lượng bột xenlulo KTĐ sau tẩy;

m_1 : khối lượng bột xenlulo KTĐ đem đi tẩy.

2.5.4.2. Phương pháp tẩy trắng bằng hydropeoxit

Tẩy trắng xenlulo (thu được theo phương pháp nấu với hydropeoxit và axit sunfuric bổ sung natri molipdat) được tiến hành trong các nồi phản ứng bằng inox dung tích 300 ml, gia nhiệt trong bể cách thủy ổn nhiệt. Mỗi lần xử lý được tiến hành với khoảng 6g bột khô

gió.

Quá trình được tiến hành như sau: Cân một lượng bột khô gió nhất định đã biết độ khô, ngâm trong nước và đánh tới tới khi thu được huyền phù bột đồng nhất, sau đó bột được rửa và ép vắt rồi cho vào nồi phản ứng, đặt lên bể ổn nhiệt đã gia nhiệt tới nhiệt độ cần thiết trong thời gian 15 phút, sau đó bổ sung lượng dung dịch hydroperoxit và natri hidroxit cần thiết trong giai đoạn 1 và nước nóng đã đun nóng tới nhiệt độ tấy, sao cho nồng độ bột đạt khoảng 10%. Tiếp đó bột được giữ ở nhiệt độ cần thiết trong bể ổn nhiệt, thường xuyên lắc nồi nấu. Kết thúc thời gian tấy, pha loãng bột, rửa bằng máy khuấy, rửa nhiều lần và vắt nước. Tiếp đó bột được bằng dung dịch NaOH và H₂O₂ với số lượng tương ứng với giai đoạn tấy thứ 2, sao cho nồng độ bột đạt 10 % và đặt lên bể ổn nhiệt đã gia nhiệt tới nhiệt độ cần thiết. Kết thúc thời gian tấy thứ 2, pha loãng bột, rửa bằng máy khuấy, rửa nhiều lần và vắt nước. Tiếp đó bột được bằng dung dịch NaOH và H₂O₂ với số lượng tương ứng với giai đoạn tấy thứ 3, sao cho nồng độ bột đạt 10 % và đặt lên bể ổn nhiệt đã gia nhiệt tới nhiệt độ cần thiết. Thời gian xử lý tùy thuộc từng thực nghiệm. Kết thúc thời gian tấy, pha loãng bột, khuấy rửa bằng máy khuấy, rửa nhiều lần, để trung hòa tới pH 6,5-7, khuấy trộn đều và giữ ở nhiệt độ phòng trong vòng 30 phút. Sau đó rửa sạch bột, ép vắt, xác định tính chất và hiệu suất bột theo công thức (2.4).

2.5.5. Các phương pháp phân tích tính chất của xenlulo

2.5.5.1. Xác định hàm lượng α -xenlulo

Hàm lượng α -xenlulo trong bột xenlulo được xác định theo phương pháp tiêu chuẩn hóa TAPPI T203 cm 09:

Cân khoảng 3g (chính xác tới miligam) xenlulo khô gió dưới dạng các mẫu nhỏ kích thước 10x10 mm, cho vào một cốc sứ dung tích 150 ÷ 200 ml, từ từ rót vào cốc 15 ml dung dịch NaOH 17,5%, khuấy trộn đều hỗn hợp trong vòng 2 ÷ 3 phút, rồi rót tiếp 30ml nữa và tiếp tục khuấy trộn đều trong vòng 1 phút. Đậy cốc bằng một nắp thủy tinh và giữ ở nhiệt độ phòng (20°C ±0,2) trong vòng 45 phút tính từ khi bắt đầu xử lý bột xenlulo bằng xút.

Sau đó bổ sung vào cốc 45 ml nước cất và cẩn thận khuấy trộn đều khoảng 1 ÷ 2 phút, đổ hỗn hợp sang phễu sứ hay phễu thủy tinh xóp, dàn đều lớp bột trên mặt phễu và dùng bơm hút chân không hút nhẹ. Để tránh mất mát xơ sợi, rót phần nước lọc thu được lên trên lớp bột một vài lần. Rửa phần bột còn lại trên phễu 3 lần bằng 25 ml dung dịch NaOH 9,5% mỗi lần, thời gian rửa mỗi lần kéo dài khoảng 2 ÷ 3 phút. Sau khi đã hút hết xút, tiến hành rửa bột nhiều lần bằng nước cất tới phản ứng trung hòa của nước lọc với phenolphthalein.

Thu lấy toàn bộ nước lọc vào bình tam giác 500 ml để sử dụng cho thực nghiệm xác định hàm lượng β -xenlulo và γ -xenlulo (nếu cần).

Dùng kẹp cân thận lấy bột (α -xenlulo) cho vào chén cân đã biết khối lượng và sấy trong tủ sấy ở $105 \pm 2^\circ\text{C}$ trong vòng $6 \div 7$ h đến khối lượng không đổi.

Hàm lượng α -xenlulo được xác định theo công thức:

$$\text{Hàm lượng } \alpha\text{-xenlulo trong bột } HL(\alpha) = \frac{m_2}{m_1} \cdot 100 \quad (2.5)$$

Trong đó:

m_2 : khối lượng bột α -xenlulo KTĐ thu được;

m_1 : khối lượng bột xenlulo KTĐ được xác định hàm lượng α -xenlulo.

Từ hiệu suất bột xenlulo $H(\%)$ và hàm lượng α -xenlulo trong bột xenlulo $HL(\alpha)$, ta xác định được hiệu suất thu α -xenlulo theo công thức:

$$\text{Hiệu suất thu } \alpha\text{-xenlulo: } H(\alpha\text{-xenlulo}) = \frac{H \cdot HL(\alpha)}{100} (\%) \quad (2.6)$$

2.5.5.2. Xác định hàm lượng lignin

Xé mẫu xenlulo cần phân tích thành từng mảnh nhỏ $1 \times 1,5\text{mm}$. Cân khoảng 1g xenlulo, chính xác tới miligam và cho vào bình tam giác dung tích 500 ml. Sau đó cân thận từ từ rót vào bình 10 ml dung dịch HCl đậm đặc ($d=1,19 \text{ g/cm}^3$), khuấy nhẹ bằng đũa thủy tinh cho toàn bộ lượng bột thấm đều axit và giữ ở nhiệt độ $30 \pm 0,5^\circ\text{C}$ (ở nhiệt độ phòng hoặc trong bể ổn nhiệt), cứ sau mỗi 5-6 phút lại khuấy trộn đều hỗn hợp phản ứng bằng đũa thủy tinh để tránh vón cục. Sau đó làm lạnh hỗn hợp phản ứng tới nhiệt độ phòng và bổ sung 90 ml dung dịch H_2SO_4 72% ($d=1,64$) và khuấy trộn đều. Giữ hỗn hợp ở nhiệt độ phòng trong vòng 1,5h, sau 15-20 phút lại khuấy trộn đều một lần.

Kết thúc thời gian trên, bổ sung 150 ml nước cất và đun sôi trên bếp điện trong vòng 1,5-2 phút (tính từ khi bắt đầu sôi). Điều chỉnh nhiệt độ sao cho hỗn hợp trong bình chỉ sôi nhẹ và thường xuyên lắc đều bình tránh lignin bị kết dính trên thành bình. Sau đó lấy ra khỏi bếp điện, để nguội cho lignin lắng kết, rồi lọc lấy lignin bằng giấy lọc không tro 02 lớp, rửa bằng nước cất nóng nhiều lần tới khi hết axit (kiểm tra bằng chỉ thị màu metyl da cam), sấy ở $105 \pm 2^\circ\text{C}$ tới khối lượng không đổi và xác định khối lượng.

Hàm lượng lignin (% so với bộ xenlulo khô tuyệt đối), được tính theo công thức sau:

$$L = \frac{m_1 - m}{g} \cdot 100 \quad (2.7)$$

Trong đó: m_1 - khối lượng của phễu lọc (giấy lọc) và lignin (g);

m - khối lượng phễu lọc (giấy lọc) (g);

g – khối lượng bột xenlulo khô tuyệt đối (g).

Sai số giữa kết quả của hai lần xác định song song không được vượt quá 0,5% .

2.5.5.3. Xác định độ tro

Cho chén nung có nắp vào lò nung ở nhiệt độ $575 \pm 25^\circ\text{C}$ tới khối lượng không đổi (nung trong vòng 15-20 phút, làm nguội ngoài không khí 2-3 phút và trong bình hút ẩm khoảng 10-15 phút đối với chén sứ và cân).

Cân khoảng 2g bột xenlulo khô gió đã biết độ ẩm chính xác tới miligam. Cân 2 mẫu để tiến hành song song. Đặt chén nung lên bếp điện và tiến hành đốt bột thành than (thực hiện trong tủ hút và mở nắp chén nung). Nếu chén nung không chứa hết toàn bộ lượng bột cùng lúc, thì cho dần dần bột vào sau khi phần trước đã cháy hết. Điều chỉnh bếp điện cẩn thận sao cho bột cháy từ từ không tạo thành ngọn lửa. Sau đó đưa chén có tro vào lò nung ở nhiệt độ 600°C trong vòng 3-4 giờ tới khi cacbon đã cháy hết (không còn thấy tro đen trong chén nữa). Sau đó cẩn thận đậy nắp chén, lấy chén ra khỏi lò nung bằng kẹp kim loại và để nguội trên đế gạch men sạch 1-2 phút, sau đó cho vào bình hút ẩm làm nguội đến nhiệt độ phòng. Sau khi làm nguội, cân chén có tro và tiếp tục nung lần hai trong vòng 1-2 giờ nữa, làm nguội và cân.

Độ tro (%) so với gỗ khô tuyệt đối được tính theo công thức sau:

$$A = \frac{m_1 - m}{g} \cdot 100 \quad (2.8)$$

Trong đó: m_1 - khối lượng chén nung có tro (g);

m - khối lượng chén nung không tro (g);

g - khối lượng bột xenlulo khô tuyệt đối (g).

Lặp lại quá trình nung và cân cho đến khi thu được khối lượng không đổi (chênh lệch khối lượng không vượt quá 0,002 g).

Độ tro của xenlulo là kết quả trung bình cộng của hai mẫu xác định song song.

2.5.5.4. Xác định độ kết tinh của xenlulo và phương pháp đo SEM

Chỉ số độ kết tinh của xenlulo trong rơm rạ được xác định thông qua cường độ pick của phổ XRD của mẫu, theo phương pháp [79], theo đó chỉ số độ kết tinh của xenlulo rơm rạ theo công thức sau:

$$\text{CrI (\%)} = (I_{002} - I_{\text{am}}) / I_{002} \cdot 100 \quad (2.9)$$

Trong đó I_{002} cường độ pick tại góc $2\text{Theta} = 22,6$ và I_{am} cường độ pick tại góc $2\text{Theta} = 18,7$

Phương pháp đo SEM

Kính hiển vi điện tử quét “Scanning electron microscopy” (SEM) được sử dụng để phân tích cấu trúc của nguyên liệu; các loại bột xenlulo thu được qua các quá trình. Các mẫu nguyên liệu và bột xenlulo được nghiền nhỏ, với mẫu nanoxenlulo lấy 1 giọt huyền phù thu được nhỏ lên tấm kính tiêu bản, sau đó mẫu được sấy ở 70°C cho đến khi khô. Mẫu sau sấy được đặt trên một tấm kim loại và được tráng phủ platinum bằng kỹ thuật tráng phủ phun trong 20s. Mẫu được chụp bằng máy SEM 5kV với các mức phóng đại khác nhau.

2.6. Phương pháp thủy phân xenlulo bằng enzyme

Enzyme sử dụng là loại thương phẩm Cellic CTec & HTec của hãng Novozymes, Đan Mạch, dạng dung dịch đặc. Thủy phân bột xenlulo được tiến hành trong bình tam giác 250 ml, ổn nhiệt trong tủ ấm.

Trình tự tiến hành: ngâm bột xenlulo với dung dịch đệm natri xitrat pH=5,0 trong 15 phút rồi vắt nước. Sau đó bổ sung dung dịch đệm và enzyme sao cho tỉ dịch (rắn:lỏng) đạt mức 1:10, và tổng mức sử dụng enzyme Ctec và Htec tương ứng là 5,4 ml/g (80 FPU)/g và 1,6 ml/g (18 FPU/g) nguyên liệu khô tuyệt đối. Enzyme được bổ sung hai lần: lần 1 khi bắt đầu, lần 2 sau khoảng 70-75 giờ. Thời gian thủy phân tổng cộng: 120 giờ.

Sau khi kết thúc thời gian thủy phân, tiến hành lọc để thu dịch đường, rồi xác định hiệu suất đường khử theo phương pháp so màu.

2.7. Phương pháp xác định đường khử

Nồng độ (hàm lượng) đường khử trong dịch đường thu được từ tiền thủy phân rơm rạ bằng axit sunfuric (mục 2.4) hoặc thủy phân bằng enzyme (mục 2.6) được xác định bằng phương pháp so màu trên máy đo quang (máy so màu) OPTIMA SP-300 sử dụng dung dịch DNS (3, 5- dinitrosalixylic) có màu vàng cam với thành phần hóa học như sau: DNS (3-5 dinitrosalixylic): 5,3 g; NaOH : 9,9 g; $C_4H_4O_6KNa.4H_2O$: 153g; $Na_2S_2O_5$: 4,15g; C_6H_5OH : 4,066g (7,6 ml); H_2O : 708g.

Cách đo:

Pha loãng dịch thủy phân từ 25-500 lần trước khi đo tùy thuộc vào nồng độ đường có trong mẫu để thu được kết quả nằm trong dải đo (bằng cách lấy 1 ml dịch thủy phân và pha loãng vào các bình định mức 25 ml, 50 ml, 100 ml,... lắc đều rồi chuyển sang cốc thủy tinh 100 ml , giữ trong 1 giờ trước khi đo cho dịch pha loãng ổn định).

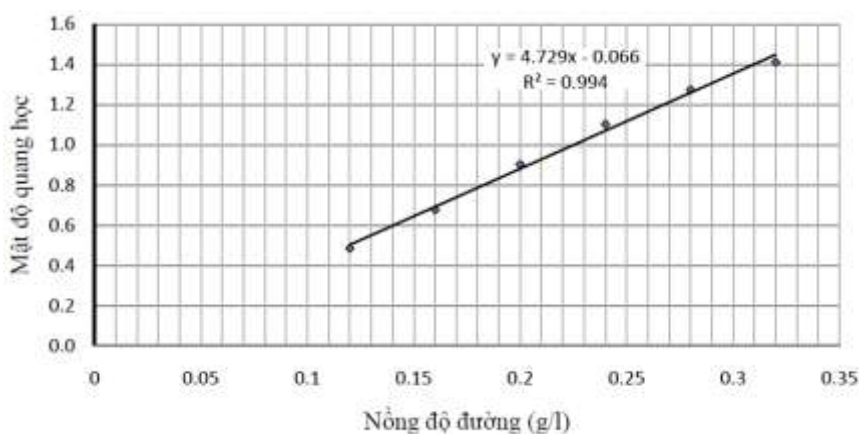
Lấy 2 ml dịch đường cần xác định và 1ml dung dịch DNS cho vào ống nghiệm đun sôi trong vòng 5 phút, sau đó để nguội đến nhiệt độ phòng rồi tiến hành đo mật độ quang học

của dung dịch trên máy đo quang. Sau đó dựa vào biểu đồ đường chuẩn để xác định nồng độ.

Xây dựng đồ thị đường chuẩn

Phương pháp đo đường khử DNS có khoảng tuyến tính từ $0.12 \div 0.42$ g/l, đo ở bước sóng 540nm. Nên để xác định được nồng độ của dịch thủy phân ta cần pha 1 dãy các nồng độ nằm trong khoảng đo và đo mật độ quang học của các dung dịch đường, ghi lại các số liệu. Sau đó xây dựng đường chuẩn từ các số liệu thu được.

Phương trình đường chuẩn có dạng sau:



Đo độ hấp thụ của dịch thủy phân pha loãng như với dịch chuẩn. Từ độ hấp thụ đo được của dịch thủy phân dựa trên phương trình đường chuẩn đã biết ta tính được nồng độ của mẫu trong dịch thủy phân. Từ nồng độ đường có trong mẫu ta xác định được khối lượng đường được tạo ra và tính được hiệu suất đường khử theo công thức:

$$\text{Hiệu suất đường khử} = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100 (\%) \quad (2.10)$$

Trong đó m_1 : là khối lượng đường được tạo ra;

m_2 : là khối lượng nguyên liệu KTĐ đem tiền thủy phân.

2.8. Phương pháp chế tạo silic dioxit

Dioxit silic được tách từ rơm rạ bằng phương pháp trích ly kiềm (nấu xút) trong các nồi phản ứng (nồi nấu) bằng inox dung tích 1 lít, lắp đặt trong thiết bị nấu (có thể lắp đặt đồng thời 6 nồi nấu) gia nhiệt trong bể glycerin, có đảo trộn và điều khiển nhiệt độ. Mỗi lần tiến hành với 30 gam rơm rạ đã trích ly bằng etanol. Mức sử dụng NaOH, nhiệt độ và thời gian xử lý được điều chỉnh tùy thuộc vào mục tiêu từng thực nghiệm. Tỷ lệ (rắn : lỏng) được duy trì cố định (1:10). Từ các kết quả thực nghiệm, xác định điều kiện công nghệ thích hợp,

đáp ứng tách được các chất vô cơ ở mức tối đa có thể. Điều kiện này chính là điều kiện chế tạo xenlulo theo phương pháp nấu xút (mục 1.5).

Để chế tạo dioxit silic, tiến hành xử lý 100g rơm rạ theo điều kiện công nghệ thích hợp đã xác định được, lọc xenlulo và thu dung dịch kiềm, rồi xử lý dung dịch kiềm bằng axit sunfuric pH=6,5. Lọc tách kết tủa, rửa kết tủa bằng nước cất, sau đó sấy khô, nung ở 550°C trong khoảng 6 giờ. Tro thu được hòa tan trong NaOH đặc có gia nhiệt trong khoảng 4 giờ, sau đó lọc phần không tan, thu nước lọc trong. Bổ sung dung dịch axit sunfuric đặc vào để kết tủa silic dioxit, sau đó lắng li tâm thu silic dioxit, sấy và xác định hiệu suất SiO₂ thu được.

Hiệu suất dioxit silic so với rơm rạ được tính theo công thức:

$$H = \frac{m}{M} \cdot 100 (\%) \quad (2.11)$$

Trong đó : m - là khối lượng silic dioxit thu được;

M: là khối lượng nguyên liệu KTĐ đem nấu xút để tách thu silic dioxit.

2.9. Phương pháp chế tạo microxenlulo (MCC)

Trước tiên xenlulo tẩy trắng được làm giàu (tinh chế) theo phương pháp kiềm hóa ở nhiệt cao. Mỗi lần tiến hành với 3 g xenlulo trong nồi phản ứng kín bằng inox dung tích 300 ml, gia nhiệt trong bể cách thủy ổn nhiệt: cho xenlulo vào nồi phản ứng, đặt lên bể ổn nhiệt đã gia nhiệt tới nhiệt độ cần thiết trong thời gian 15 phút, sau đó bổ sung lượng dung dịch NaOH cần thiết, rồi khuấy trộn đều và giữ ở nhiệt độ ổn định trong khoảng thời gian nhất định. Sau đó chuyển huyền phù bột sang phễu lọc thủy tinh xốp và lọc rửa bằng nước nóng tới pH trung tính, vắt khô, sấy để xác định hiệu suất và phân tích hàm lượng α -xenlulo.

Tiếp theo, xenlulo đã tinh chế được xử lý bằng dung dịch HCl để thu microxenlulo.

2.10. Phương pháp chế tạo nanoxenlulo

Phương pháp chế tạo nanoxenlulo là phương pháp hóa-cơ kết hợp. Quá trình bao gồm 2 công đoạn: trước tiên bột xenlulo tẩy trắng được xử lý với dung dịch H₂SO₄ và H₂O₂ trong các nồi nấu bằng inox dung tích 1 lít, gia nhiệt trong bể glyxerin. Mỗi thực nghiệm được tiến hành với 10 g bột khô tuyệt đối. Mức sử dụng hóa chất, nhiệt độ và thời gian xử lý được điều chỉnh tùy theo mục tiêu của từng thực nghiệm.

Kết thúc quá trình xử lý, bột được lọc rửa, rồi xử lý (tẩy trắng) bằng hydropeoxit với mức sử dụng 1% H₂O₂ và 0,5% NaOH so với khối lượng bột, với nồng độ bột 10% ở 80°C trong 30 phút. Sau đó bột được rửa, vắt nước, rồi bổ sung nước cất tới thể tích 300 ml và nghiền bằng máy nghiền phòng thí nghiệm trong 5 phút để thu gel nanoxenlulo.

Để xác định hiệu suất, gel nanoẽnlulo được lắc đều, rồi lấy 10 mẫu mỗi mẫu 2 ml và ly tâm trên máy ly tâm với tốc độ 10.000 vòng/phút, gạn nước, sấy và xác định khối lượng.

Hiệu suất nanoxenlulo (%) được tính theo công thức :

$$M = [(V/2) \times B \times 100] / A$$

Trong đó : V-Tổng thể tích gel nanoxenlulo thu được sau nghiền (ml) ;

B-Khối lượng trung bình của nanoxenlulo thu được từ 2 ml gel nanoxenlulo sau sấy (g) ;

A-Khối lượng bột xenlulo ban đầu (g).

Nanoxenlulo sau nghiền được pha loãng với etanol để thu được huyền phù nồng độ khoảng 0,05%, khuấy siêu âm trong bể siêu âm trong 15 phút, rồi phân bố mẫu trên tiêu bản kính, sấy khô ở nhiệt độ phòng và phân tích SEM trên máy phân tích FESEM JEOL JSM-7600F tại Phòng phân tích Viện vệ sinh dịch tễ trung ương và Phòng thí nghiệm hiển vi điện tử và vi phân tích, Viện tiên tiến Khoa học và Công nghệ, Trường ĐHBK HN.

CHƯƠNG 3 : KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Lựa chọn sơ đồ chuyển hóa rơm rạ và thân ngô thành xenlulo và các sản phẩm hữu ích khác

Trên cơ sở các kết quả nghiên cứu thành phần hóa học của rơm rạ và thân cây ngô được tiến hành trong và ngoài nước, đồng thời kết quả xác định thành phần hóa học cơ bản của mẫu nguyên liệu rơm rạ và thân cây ngô sử dụng cho nghiên cứu trong Luận án, bằng các phương pháp tiêu chuẩn hóa về phân tích hóa học của gỗ và nguyên liệu thực vật (bảng 3.1) có thể thấy, ngoài các thành phần cấu trúc nên vách tế bào, bao gồm xenlulo, lignin và pentozan, hàm lượng các thành phần khác dễ dàng tách ra khỏi nguyên liệu, như các chất trích ly và các chất vô cơ cũng tương đối lớn. Đặc biệt là hàm lượng các chất vô cơ của rơm rạ rất cao, gấp gần 30 lần so với nguyên liệu gỗ.

Bảng 3.1. Thành phần hóa học cơ bản của nguyên liệu rơm rạ và thân cây ngô

TT	Thành phần	Hàm lượng (%)	
		Rơm rạ Q5	Thân ngô NK 7328
1	Xenlulo	39,7	38,2
2	Pentozan	24,3	22,6
3	Lignin	17,2	17,8
4	Các chất trích ly bằng etanol	4,3	3,6
5	Độ tro	13,5	3,1
6	Các chất khác	1,0	14,7
	Tổng	100,0	100,0

Trong đó, hàm lượng các chất tan trong nước nóng, nước lạnh và trong dung dịch NaOH 1% cũng tương đối lớn so với nguyên liệu gỗ (bảng 3.2), một lần nữa khẳng định rơm rạ và thân ngô là những vật liệu lignoxenlulo dễ chế biến và dễ phân hủy sinh học. Như đã biết, những hợp chất tan trong nước có thể thuộc các nhóm chất khác nhau, như pentozan (arabinan) hay các polysaccarit tan trong nước (arabinogalactan, polyuronua, tinh bột, ...). Các chất tan trong dung dịch NaOH 1% có thể là một phần lignin, pentozan và các chất tan trong nước nóng. Những thông tin này cho phép ta dự đoán về mức độ chuyển hóa của rơm rạ hay thân ngô trong quá trình chế biến (xử lý kiềm, thủy phân axit, ...).

Bảng 3.2. Các thành phần tan trong nước và dung dịch NaOH

	Thành phần	Hàm lượng (%)	
		Rơm rạ Q5	Thân ngô NK 7328
1	Các chất tan trong NaOH 1%	44,5	32,7
2	Các chất tan trong nước nóng	18,3	21,1
3	Các chất tan trong nước lạnh	11,8	16,3

Các công nghệ hiện đại sản xuất xenlulo, như phương pháp kiềm lạnh để sản xuất bột giấy hiệu suất cao, nấu kiềm, nấu sunfit sử dụng làm nguyên liệu cho sản xuất bột giấy và xenlulo tan, hay các công nghệ tiến tiến sử dụng dung môi hữu cơ, đều có chung một hạn chế là tách loại đồng thời tất cả các thành phần khác không phải là xenlulo. Trong khi đó hàm lượng của chúng trong nguyên liệu rơm rạ tương đối lớn và việc tách bỏ gặp những khó khăn nhất định.

Không những thế, việc xử lý dung dịch (dịch đen) sau khi tách xenlulo là một quá trình phức tạp, chỉ khả thi và hiệu quả cao đối với nguyên liệu là gỗ và quy mô sản xuất lớn. Tuy vậy, phương pháp đốt thu hồi dịch đen hiện nay, được áp dụng rộng rãi đối với các nhà máy sản xuất bột giấy sunfat trên thế giới và ở nước ta, cũng có những hạn chế do ngoài lignin kiềm ra, các thành phần của dịch đen có nhiệt trị thấp, gây nhiều vấn đề về kết bám, thu hồi hóa chất. Một số thành phần khác, như các chất vô cơ có nguồn gốc từ nguyên liệu (gỗ, tre nứa,...) không sinh nhiệt, nhất là các hợp chất silic, có ảnh hưởng xấu tới quá trình chưng bốc, đốt và xút hóa. Chính vì thế, trong thực tế khi sử dụng nguyên liệu có hàm lượng silic cao, như tre nứa, rơm rạ,..., cần phải có thêm công đoạn xử lý silic riêng trước khi chưng bốc dịch đen cho đốt. Đây cũng là một trong những vấn đề được chú ý nghiên cứu nâng cao hiệu quả quá trình xử lý dịch đen nấu bột giấy (xenlulo) hiện nay. Một trong những hướng nghiên cứu là tách sơ bộ ra khỏi nguyên liệu trước khi đưa vào sản xuất. Thế còn đối với sản xuất ở quy mô vừa và nhỏ, thì không thể đầu tư hệ thống xử lý dịch đen do không có thiết bị và công nghệ phù hợp, chỉ còn cách tách và thu hồi từng thành phần, nghiên cứu tận dụng để chế tạo ra các sản phẩm hữu ích.

So với xenlulo từ gỗ, xenlulo từ nguồn phế phẩm nông nghiệp (rơm rạ, thân ngô, bã mía, cỏ voi lai, ...) có ưu điểm là dễ chuyển hóa (sinh học, hóa học), vì vậy phù hợp cho chế biến tiếp theo. Tuy vậy, các nghiên cứu chế tạo xenlulo từ nguyên liệu tre nứa, phế phẩm nông nghiệp đã chỉ ra rằng, xenlulo thường có độ bền cơ học thấp hơn, độ tro và hàm

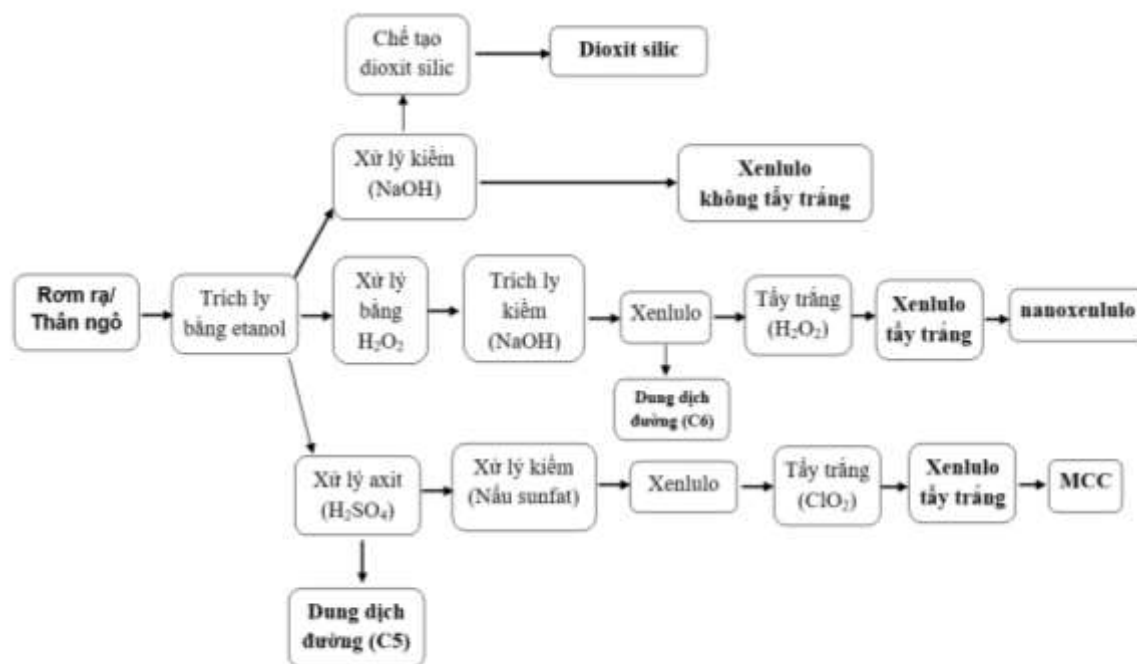
lượng các chất trích ly cao hơn, hạn chế tính năng sử dụng. Vì vậy, nghiên cứu cải thiện chất lượng của xenlulo cũng rất cần thiết.

Như đã biết, để thu được xenlulo cần tách loại các thành phần khác. Các chất trích ly và các chất vô cơ có thể tách loại dễ dàng hơn, khó khăn hơn một chút là hemixenlulo, còn đối với lignin cần tiến hành quá trình ở nhiệt độ và áp suất cao. Vấn đề đặt ra là làm sao để tận dụng được tất cả các thành phần của rơm rạ.

Cũng như gỗ, các chất trích ly của rơm rạ có thành phần tương đối phức tạp, trong đó có cả các hợp chất hoạt tính sinh học, vì vậy có thể tìm những ứng dụng phù hợp. Trong số các hợp chất vô cơ có hàm lượng cao là hợp chất của silic. Nhiều nghiên cứu đã công bố cho thấy, từ rơm rạ có thể thu được silic vô định hình, là sản phẩm có giá trị cao và lĩnh vực ứng dụng rộng. Ứng dụng khoa học và công nghệ chế biến hóa học gỗ, có thể tách các chất trích ly và các chất vô cơ bằng các dung môi khác nhau, kết hợp với chế biến nhiều công đoạn để phân tách và chuyển hóa thành các sản phẩm hữu ích.

Để chế tạo xenlulo sử dụng làm bột giấy có thể áp dụng công nghệ nấu kiềm, nấu sunfat truyền thống. Tuy nhiên, do rơm rạ là nguồn nguyên liệu xơ sợi kém chất lượng, nên việc sử dụng làm bột giấy sẽ không cạnh tranh được với nguyên liệu gỗ. Vì vậy, trong nghiên cứu này, đã đặt mục tiêu chế tạo xenlulo từ rơm rạ để làm nguyên liệu chế tạo vật liệu và hóa chất khác trên nền xenlulo tan của rơm rạ và các sản phẩm khác có giá trị cao hơn, nhờ khả năng dễ chuyển hóa hơn của xenlulo từ rơm rạ (so với gỗ). Trong số các sản phẩm được quan tâm nhiều trong thời gian gần đây trong nước và trên thế giới có nanoxenlulo, các dẫn xuất của xenlulo (như xenlulo xanthat, xenlulo axetat, ...). Để thu được xenlulo có tính chất phù hợp cho các mục đích này, cần nghiên cứu sử dụng các tác nhân thân thiện môi trường, tiến hành quá trình ở nhiệt độ thấp, kết hợp công nghệ hiện đại với công nghệ tiên tiến trong lĩnh vực chế biến hóa học vật liệu lignoxenlulo. Tuy nhiên phương pháp chế tạo cần phải có tính khả thi, chủng loại hóa chất sử dụng không nhiều và không yêu cầu cao về thiết bị.

Từ những phân tích và quan điểm nêu trên đã đưa ra sơ đồ chế biến rơm rạ và thân ngô thành xenlulo và các sản phẩm khác (hình 3.1).



Hình 3.1. Sơ đồ các công đoạn chính của quá trình chuyển hóa rom rạ và thân ngô thành xenlulo và các sản phẩm có giá trị khác

Từ sản phẩm chính là xenlulo, có thể chế tạo ra các sản phẩm đa dạng. Trong khuôn khổ của Luận án, đã nghiên cứu chế tạo một vài sản phẩm khác, là xenlulo vi tinh thể và nanoxenlulo, những dạng vật liệu có ứng dụng rộng rãi và nhu cầu lớn.

3.2. Nghiên cứu tách các chất trích ly từ rom rạ và thân ngô

Từ kết quả phân tích thành phần hóa học cơ bản của rom rạ và thân ngô (Bảng 3.1) có thể thấy được, hàm lượng các trích ly bằng dung môi hữu cơ của hai dạng vật liệu này khá cao so với gỗ (trung bình chỉ khoảng 2,0-2,5%). Trong công nghiệp sản xuất bột giấy từ gỗ bằng phương pháp nấu kiềm, các chất trích ly của gỗ hòa tan trong kiềm, được thu gom dưới dạng bột xà phòng và được tận dụng theo các mục đích khác nhau [53]. Về thành phần hóa học, bột xà phòng như một dạng dầu béo có thành phần vô cơ cũng phong phú, bao gồm hàng trăm hợp chất khác nhau, cơ bản là những hợp chất tự nhiên có nguồn gốc từ gỗ [15,17].

Đối với rom rạ, theo các kết quả nghiên cứu từ trước đến nay đã được công bố [30,74,77], thành phần hóa học cơ bản của năm loại chất béo trích ly từ rom rạ bằng etanol và ete dầu mỏ bao gồm các axit béo tự do, các chất nhựa, sterol, sáp, este steryl và triglycerit được xác định là những thành phần chủ yếu của chất béo. Từ đó có thể thấy, các chất trích

ly từ rơm rạ có nhiều ứng dụng tiềm năng. Mặt khác, tách các chất trích ly trước khi tiến hành chế tạo xenlulo và các sản phẩm khác sẽ cải thiện được quá trình công nghệ.

Đánh giá được sự phong phú về thành phần và sự phức tạp của nghiên cứu xác định thành phần, đã đặt mục tiêu tách được các chất trích ly ở mức tối đa có thể, nhận biết được một số thành phần bằng phương pháp phân tích công cụ đơn giản nhất, đồng thời tìm được ứng dụng thăm dò, để có những bước nghiên cứu sau này.

Đặc điểm tách chiết các chất trích ly từ gỗ và nguyên liệu thực vật khác đã được nghiên cứu tương đối đầy đủ. Về khả năng hòa tan (trích ly), có thể sắp xếp các dung môi phổ biến nhất theo thứ tự sau: ete dầu mỏ < ete etylic < toluen < diclometan, dicloetan < axeton < etanol. Khi sử dụng độc lập thì không một dung môi nào có khả năng trích ly triệt để được các chất trích ly trong gỗ.

Ete etylic được sử dụng tương đối rộng rãi, bởi nó hòa tan tốt các axit nhựa, các axit béo, các chất béo, sáp, fitosterin và dễ dàng chưng cất khi thu hồi dung môi. Mức độ hòa tan trong ete etylic của các chất tan trong nước (như một số chất màu) không lớn lắm. Cần lưu ý rằng, để trích ly cần sử dụng loại ete khan, không chứa các peoxit. Sự có mặt của chúng có thể gây nổ, đặc biệt là khi sấy các chất nhựa thu được trong bình thủy tinh.

Ete dầu mỏ có khả năng thẩm thấu gỗ kém hơn và khả năng hòa tan thấp hơn, đặc biệt là đối với các chất xà phòng hóa (các chất béo và sáp), tuy nhiên chúng cũng dễ dàng chưng cất khi thu hồi dung môi.

Toluen hòa tan tốt các chất nhựa và chất béo, nhưng khả năng thẩm thấu gỗ kém, bởi nó không tan trong nước. Vì vậy nó thường được sử dụng dưới dạng hỗn hợp với etanol.

Etanol có khả năng hòa tan cao đối với các chất trích ly, nhưng cũng có thể hòa tan một phần lignin.

Sử dụng hỗn hợp các dung môi hiệu quả hơn, so với các dung môi riêng lẻ. Trước đây, hỗn hợp dung môi tốt nhất là hỗn hợp *cồn-benzen* (1:1 hoặc 1:2). Ngày nay do độ độc hại cao, benzen đã bị cấm sử dụng trong các phòng thí nghiệm và thay vào đó có thể sử dụng hỗn hợp *etanol-toluen* (1:2). Hỗn hợp này hòa tan tất cả các chất nhựa, thậm chí cả các chất khó tan nhất, nhưng không tách được một số chất béo (kể cả chúng tan tốt trong etanol). So với ete etylic, hỗn hợp này hòa tan nhiều phenol (kể cả một số tanin và các chất màu) và các chất oxi hóa hơn. Tuy nhiên độ tan của tanin trong hỗn hợp này cao hơn so với trong etanol.

Về khả năng trích ly, *axeton* gần bằng hỗn hợp etanol-toluen, song hỗn hợp trích ly được các axit nhựa tốt hơn, còn axeton lại trích ly các axit béo và các chất không xà phòng hóa tốt hơn.

Trong công nghiệp sản xuất bột giấy, các chất trích ly bằng axeton được sử dụng làm chỉ tiêu để đánh giá chất lượng nguyên liệu (gỗ, phi gỗ) hay bột giấy và giấy (chẳng hạn theo tiêu chuẩn của Hiệp hội bột giấy công nghiệp bột giấy và giấy Mỹ TAPPI T204 cm-07).

Cũng theo kết quả của những nghiên cứu nêu trên [30,74,77], hỗn hợp toluen - etanol và ete dầu mỏ đều là dung môi trích ly rom rạ hiệu quả. Về khả năng trích ly các chất béo, sử dụng ete dầu mỏ và hexan có thể thu được các chất béo tinh khiết hơn so với khi sử dụng hỗn hợp toluen-etanol. Thế nhưng toluen có độc tính cao, vì vậy quyết định chọn etanol và ete dầu mỏ là hợp lý. Chưa có nghiên cứu nào về thành phần các chất trích ly từ thân cây ngô. Xác định hàm lượng các chất tan trong axeton và ete dầu mỏ của rom rạ và thân cây ngô (Bảng 3.3) cho thấy, các chất tan trong hai loại dung môi này thấp hơn nhiều so với trường hợp của etanol (Bảng 3.1).

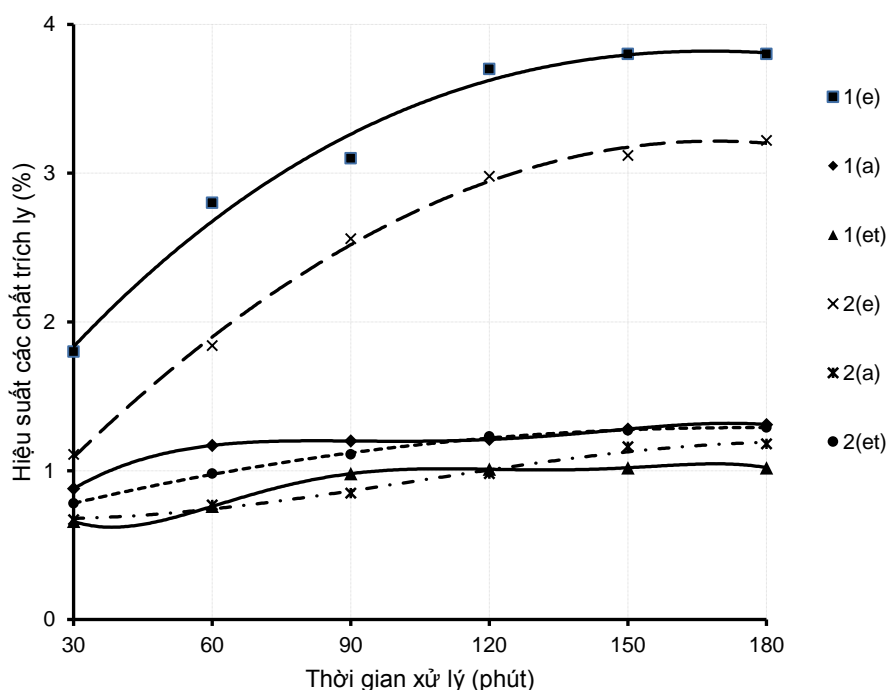
Bảng 3.3. Hàm lượng các chất trích ly của rom rạ và thân ngô

		Rom rạ	Thân ngô NK 7328
1	Các chất trích ly bằng ete dầu mỏ (%)	1,33	1,42
2	Các chất trích ly bằng axeton (%)	1,45	1,21

Như vậy có thể thấy với mục tiêu tách loại triệt để nhất các chất trích ly, thì chọn etanol làm dung môi là hợp lý. Mặc dù vậy, kết quả nghiên cứu về khả năng trích ly của một số dung môi khác cũng có ý nghĩa khoa học nhất định. Từ đó đã tiến hành nghiên cứu tách các chất trích ly từ rom rạ và thân ngô bằng 03 loại dung môi, là etanol, ete dầu mỏ và axeton, bằng cách khảo sát cứ ảnh hưởng của các yếu tố công nghệ của quá trình trích ly, như: thời gian, nhiệt độ trích ly tới hiệu suất thu các chất trích ly. Qua đó xác lập được chế độ công nghệ thích hợp, khả thi thu nhận các chất trích ly từ rom rạ và thân ngô, theo phương pháp trích ly ở điều kiện tĩnh bằng các dung môi khác nhau. Chỉ tiêu xác định giá trị thích hợp của các thông số công nghệ, là hiệu suất chất trích ly.

3.2.1. Ảnh hưởng của thời gian trích ly

Tiến hành trích ly rom rạ với tỷ dịch 1:12 (được xác định là tỉ lệ thích hợp, đủ để mẫu rom rạ/thân ngô thẩm thấu dung môi), ở nhiệt độ sôi của dung môi (etanol ở 78°C, axeton ở 58°C và ete dầu mỏ ở 70°C), thời gian trích ly thay đổi trong khoảng 30-180 phút. Kết quả được trình bày trên hình 3.2.



Hình 3.2. Ảnh hưởng của thời gian xử lý tới hiệu suất các chất trích ly (độ trích ly) từ rom rạ và thân ngô. (1- rom rạ; 2 – thân ngô; (e)-etanol ở 78°C; (a)-axeton ở 58°C; (et): ete dầu mỡ ở 70°C)

Đối với cả hai loại nguyên liệu là rom rạ và thân ngô, khi thời gian trích ly tăng thì lượng chất trích ly thu được cũng tăng, do các chất trích ly tan vào dung môi tăng. Trường hợp sử dụng etanol, hiệu suất thu chất trích ly tăng nhanh trong khoảng thời gian 120 phút, lượng chất trích ly thu được đạt mức tối đa khoảng 3,7% và 2,9% tương ứng so với rom rạ và thân ngô khô tuyệt đối. Tiếp đó, khi tiếp tục kéo dài thời gian thêm 60 phút nữa, hiệu suất các chất trích ly tăng không đáng kể, đạt mức tương ứng là 3,8% và 3,22%. Có thể thấy, ở nhiệt độ sôi của dung môi, thời gian trích ly thích hợp là 120 phút. Mà hàm lượng các chất trích ly bằng etanol trong nguyên liệu rom rạ và thân ngô tương là 4,3% và 3,6% (bảng 3.1), từ đó có thể nhận thấy mức tách loại các chất trích ly đạt tương ứng 88,3 % và 89,4 % so với khối lượng có trong rom rạ và thân ngô. Không thể tách loại hoàn toàn các chất trích ly ra khỏi nguyên liệu vì dạng nguyên liệu đem trích ly có kích thước lớn hơn nhiều so với dạng nguyên liệu tiến hành xác định thành phần hóa học (mục 2.1 nguyên vật liệu). Có thể nói, khả năng trích ly của etanol gần tương đương nhau đối với nguyên liệu là rom rạ và thân ngô.

Trường hợp sử dụng axeton, đối với rom rạ hầu hết các chất trích ly được tách trong khoảng thời gian khoảng 70 phút, khi hiệu suất đạt gần 1,2% (so với nguyên liệu khô tuyệt đối ban đầu). Đối với nguyên liệu là thân ngô cần kéo dài thời gian hơn, khoảng 120 phút để

đạt hiệu suất gần 1,0% . Vì vậy, khi sử dụng dung môi axeton để trích ly thì có thể chọn thời gian trích ly khoảng 60-70 phút hay 120 phút tương ứng đối với nguyên liệu là rom rạ hay thân ngô.

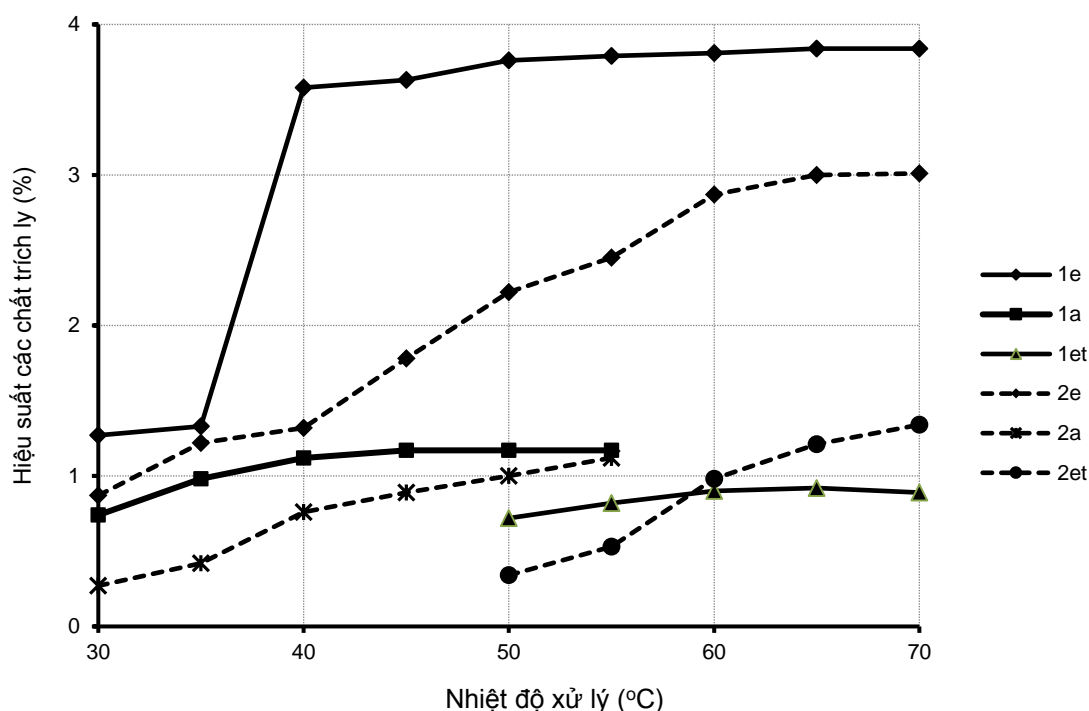
Với trường hợp sử dụng ete dầu mỏ, quy luật hòa tan các chất trích ly có sự tương đồng nhất định giữa nguyên liệu là rom rạ và thân ngô. Với thời gian xử lý thích hợp khoảng 90 phút có thể thu được các chất trích ly hiệu suất khoảng 1,0% so với nguyên liệu ban đầu.

3.2.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Tiến hành trích ly rom rạ và thân ngô với tỷ dịch 1:12, thời gian xử lý bằng etanol là 120 phút đối với cả hai dạng nguyên liệu; bằng axeton là 70 phút đối với rom rạ và 120 phút đối với thân ngô; bằng ete dầu mỏ là 90 phút đối với cả hai dạng nguyên liệu. Nhiệt độ xử lý được điều chỉnh tăng dần ở các mức từ nhiệt độ phòng (30°C) tới gần nhiệt độ sôi của dung môi. Kết quả được trình bày trên hình 3.3.

Trong trường hợp sử dụng dung môi etanol, trong thời gian xử lý tới 120 phút, sự hòa tan các chất trích ly của rom rạ trong dung môi chủ yếu diễn ra trong khoảng nhiệt độ từ nhiệt phòng tới 50 °C, khi đó đã có khoảng 88% lượng chất trích ly có trong rom rạ tan ra. Đối với nguyên liệu là thân ngô, phải đến khi tăng nhiệt độ tới 60-65°C thì mới có thể tách loại được gần hết các chất trích ly (2,3-3,0% so với khối lượng thân ngô, tức khoảng 83% so với khối lượng có trong nguyên liệu). Tiếp tục tăng nhiệt độ xử lý, có thể nâng cao hiệu suất nhưng không đáng kể, tổng cộng cũng chỉ thu được xấp xỉ 90% và 85% tương ứng so với lượng có trong rom rạ và thân ngô. Do đó, có thể thấy nhiệt độ thích hợp khi sử dụng dung môi etanol là khoảng 50 °C và 65°C tương ứng đối với rom rạ và thân ngô.

Với trường hợp sử dụng dung môi axeton, thời gian xử lý 70 phút đối với rom rạ, các chất trích ly chủ yếu đã được hòa tan trong khoảng nhiệt < 40 °C. Ở 40°C, hiệu suất các chất trích ly đạt 1,12% so với rom rạ, tức ở nhiệt độ này đã có gần 84,2% lượng các chất trích ly đã được hòa tan. Tiếp tục tăng nhiệt độ lên tới 55°C, hiệu suất các chất trích ly tăng không đáng kể, chỉ đạt mức 1,17% so với rom rạ, tức cao nhất cũng chỉ có khoảng gần 88% lượng các chất trích ly bị hòa tan. Như vậy, nhiệt độ trích ly thích hợp bằng axeton đối với rom rạ chỉ khoảng 40-45°C. Đối với nguyên liệu là thân ngô, với thời gian xử lý 120 phút, tốc độ hòa tan các chất trích ly chậm hơn. Để tách được hầu hết lượng các chất trích ly, cần duy trì nhiệt độ xử lý ở mức cao nhất có thể. Như vậy, nhiệt độ thích hợp trích ly bằng axeton là 40-45°C đối với rom rạ và 50-55°C đối với thân ngô.



Hình 3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ xử lý tới hiệu suất (độ trích ly) thu các chất trích ly từ gừng và thân ngô. (1- gừng; 2 – thân ngô; (e): etanol; (a): axeton; (et): ete dầu mỏ)

Trường hợp sử dụng ete dầu mỏ, với cùng thời gian trích ly 70 phút, quá trình hòa tan các chất trích ly của gừng vào dung môi đạt gần mức bão hòa ở gần 60°C (0,9% so với gừng, tức 67,6% so với khối lượng có trong gừng). Đối với nguyên liệu là thân ngô, khả năng trích ly của ete dầu mỏ tăng đều khi nhiệt độ tăng. Có thể tiến hành trích ly ở nhiệt độ sôi của dung môi (70°C), để tách được nhiều nhất các chất trích ly.

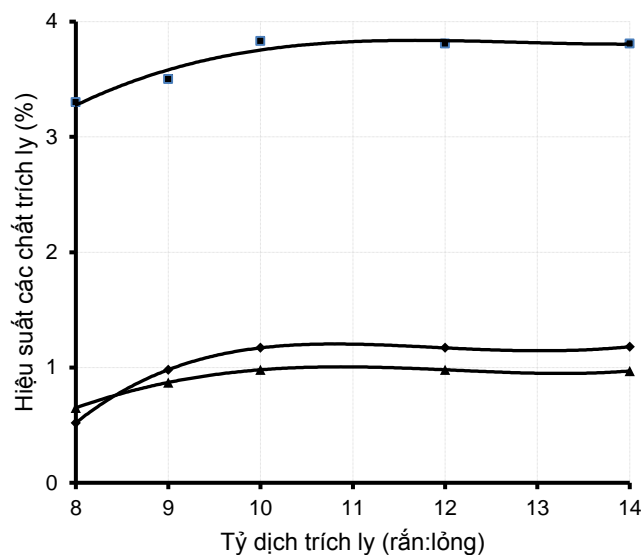
3.2.3. Ảnh hưởng của tỷ dịch

Tiến hành xử lý gừng và thân ngô với các dung môi khác nhau, ở các điều kiện sau:

- Trích ly bằng etanol: 120 phút, ở 50°C;
- Trích ly bằng axeton: 70 phút, ở 45°C;
- Trích ly bằng ete dầu mỏ: 70 phút, ở 60°C.

Tỷ dịch: thay đổi từ 1:8 đến 1:14 (tỉ lệ thể tích của nguyên liệu và dịch xử lý, coi 1g nguyên liệu tương ứng với 1 ml).

Kết quả thu được (hình 3.4) cho thấy có thể giảm (không đáng kể!) tỉ dịch để đạt được cùng mục tiêu về mức tách loại các chất trích ly.



Hình 3.4. Ảnh hưởng của tỷ dịch tới hiệu suất (độ trích ly) thu các chất trích ly từ gừng rạ
(e): etanol; (a): axeton; (et): ete dầu hỏa)

Đối với thân ngô, với kích thước nguyên liệu đã lựa chọn, tỉ dịch thấp hơn không đảm bảo thấm đều. Vì vậy giữ nguyên mức tỉ dịch là 1:12.

Từ những kết quả nghiên cứu thu được, có thể đưa ra các điều kiện của phương pháp tách các chất trích ly từ gừng rạ Q5 và thân cây ngô NK 7328 như sau (bảng 3.4 và 3.5):

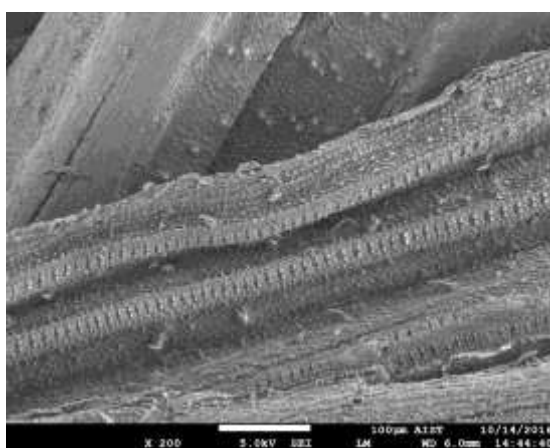
Bảng 3.4. Điều kiện trích ly gừng rạ Q5

TT	Dung môi sử dụng	Nhiệt độ xử lý (°C)	Thời gian xử lý (phút)	Tỉ lệ rắn:lỏng (về thể tích)	Hiệu suất (độ trích ly) các chất trích ly (% so với gừng rạ)	Hiệu quả trích ly (% so với hàm lượng trong gừng rạ)
1	Etanol	50	120	1:(11-12)	3,8	89,0
2	Axeton	40-45	60-70	1:(10-11)	1,1	75,8
3	Ete dầu mỏ	60	70	1:(10-11)	0,9	67,6

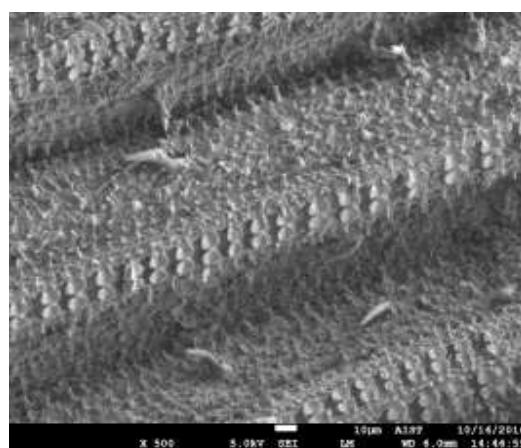
Bảng 3.5. Điều kiện trích ly thân ngô NK 7328

TT	Dung môi sử dụng	Nhiệt độ xử lý (°C)	Thời gian xử lý (phút)	Tỉ lệ rắn:lỏng	Hiệu suất (độ trích ly)các chất trích ly (% so với rơm rạ)	Hiệu quả trích ly (% so với hàm lượng trong rơm rạ)
1	Etanol	65	120	1:(11-12)	3,2	88,90
2	Axeton	50-55	120	1:(10-11)	1,0	82,64
3	Ete dầu mỏ	70	70	1:(10-11)	0,9	63,38

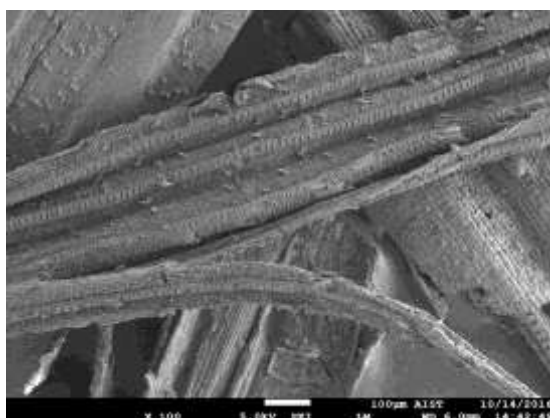
Hình ảnh SEM của rơm rạ sau khi tách chất trích ly bằng etanol được so sánh với nguyên liệu ban đầu được đưa ra trong hình 3.5. Nguyên liệu sau khi tách chất trích ly không có sự biến đổi nhiều so với nguyên liệu ban đầu.



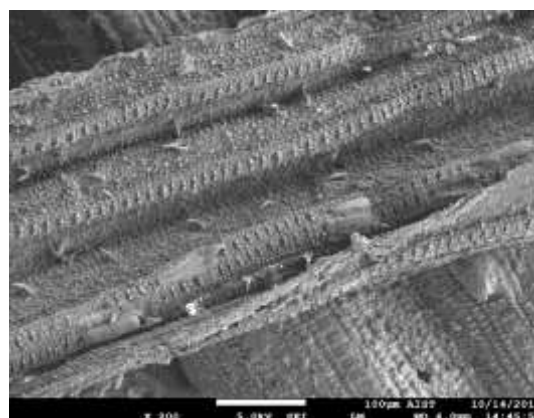
a



b



c



d

Hình 3.5. Hình ảnh SEM của rơm rạ (a,b- nguyên liệu ban đầu; c,d- nguyên liệu sau tách các chất trích ly bằng etanol)

Theo các điều kiện trích ly đã xác định được nêu trên, đã tiến hành trích ly rom rạ và thân ngô (mỗi loại 2 kg), trong thiết bị dung tích 5 lít (hình 3.6). Mỗi mẻ tiến hành với 300 g nguyên liệu khô gió. Nguyên liệu sau chiết được làm đều, để khô gió và sử dụng cho nghiên cứu chế tạo xenlulo. Dịch chiết được xử lý để thu cao chiết và sử dụng cho phân tích thành phần hóa học.



Hình 3.6: Trích ly rom rạ và thân ngô bằng etanol

3.2.4. Khảo sát thành phần hóa học của các chất trích ly

Qua quá trình thu nhận các chất trích ly nhận thấy, dịch chiết (cao chiết) axeton có màu xanh lá cây, còn dịch chiết etanol và ete dầu mỏ có màu xanh ngả vàng. Ngoài ra, sau khi làm lạnh dịch chiết etanol, các chất sáp lắng kết và có thể tách riêng bằng cách gạn lắng. Đã xác định được hàm lượng các chất sáp chiếm 21,4% về khối lượng các chất trích ly. Theo kết quả nghiên cứu [30,74,77] đây là các chất béo (axit béo và este của chúng). Đặc tính của các chất sáp của rom rạ và thân ngô là dễ dàng bay hơi hết khi sấy ở 103°C.

Đây mới là những khảo sát mang tính định tính thăm dò, để có định hướng nghiên cứu tiếp theo, bởi để xác định được thành phần hóa học của các hợp chất này đòi hỏi các nghiên cứu sâu, hệ thống tiếp theo. Xác định đây là nhiệm vụ hết sức phức tạp và có nghĩa khoa học lớn, nhằm tìm ra ứng dụng thích hợp của các hợp chất này. Trong khuôn khổ đề tài của Luận án, đã tiến hành phân tách các chất trích ly thành các nhóm lớn hợp chất, thăm dò nhận biết một số hợp chất bằng phương pháp phân tích đơn giản nhất là sắc ký khối phổ (GS-MS).

Như đã biết, các hợp chất tự nhiên có thể phân tách thành 3 nhóm, là các hợp chất phenol, axit hữu cơ và các chất trung tính. Với định hướng ứng dụng các chất trích ly từ rom rạ làm chế phẩm bảo quản sinh học, xử lý làm chất thuộc da, đã chọn thử nghiệm phân tách

cao chiết ete dầu mỏ, thu được từ trích ly 300 g rơm rạ theo chế độ công nghệ nêu trên (Bảng 3.3), thành các nhóm chất chính, bao gồm phenol, axit hữu cơ và các chất trung tính, theo sơ đồ phân tách nhiều công đoạn [18]. Thu được axit hữu cơ (0,17 %), phenol (0,32%), các chất trung tính (0,49 %) so với rơm rạ khô tuyệt đối. Đây cũng mới chỉ là các chất tan trong ete dầu mỏ, chứ không phải toàn bộ các chất trích ly của rơm rạ. Từ các nhóm chất này có thể tiếp tục phân tách thành các nhóm chất khác nhau có đặc tính hóa học chung, rồi nhận biết chúng bằng những kỹ thuật phân tích công cụ.

Thăm dò nhận biết một số hợp chất bằng GC-MS, nhưng có thể nói kết quả thu được chưa đáng tin cậy do tính phức tạp về thành phần, vì vậy thông tin chỉ mang tính tham khảo định hướng. Để phân tách và xác định được thành phần hóa học, cần có những nghiên cứu sâu và hệ thống.

3.3. Nghiên cứu xử lý rơm rạ bằng kiềm để chế tạo xenlulo và silic dioxit

Trong công nghiệp giấy, phương pháp kiềm lạnh hoặc nấu kiềm được áp dụng rộng rãi để sản xuất bột giấy hiệu suất cao (bột kiềm lạnh cho sản xuất giấy vàng mã, giấy bao bì công nghiệp, bột bán hóa cho sản xuất giấy bao bì công nghiệp). Tuy nhiên, do nguyên liệu sử dụng là gỗ có hàm lượng các chất vô cơ tương ứng chỉ khoảng 0,5-3%, nên vấn đề thu hồi các chất vô cơ không được chú ý. Nhưng đối với nguyên liệu là rơm rạ, do có hàm lượng các chất vô cơ cao nên vấn đề nghiên cứu tách và thu hồi có ý nghĩa khoa học và thực tiễn cao.

Một số nghiên cứu đã được công bố về chế tạo silic từ rơm rạ, bã mía, vỏ trấu, cỏ, sử dụng phương pháp đốt nguyên liệu, rồi trích ly kiềm và tái kết tủa nhiều công đoạn, để thu được dioxit silic dạng tinh thể, mà không đặt mục tiêu thu hồi xenlulo.

Mục tiêu của nội dung nghiên cứu này, là thu được dioxit silic vô định hình và xenlulo đồng thời, từ rơm rạ đã trích ly bằng etanol theo chế độ công nghệ thích hợp đã xác định (Bảng 3.4). Việc chọn rơm rạ để nghiên cứu phương pháp chế tạo xuất phát từ hàm lượng các chất vô cơ của rơm rạ cao (13,5%), trong khi đó thân ngô có hàm lượng các chất vô cơ thấp hơn nhiều (chỉ 3,1%). Tác nhân sử dụng để tách các chất vô cơ từ rơm rạ, là hydroxit natri, vừa có khả năng trích ly silic, vừa là tác nhân phân hủy và tách loại lignin. Như vậy, khi xử lý rơm rạ bằng dung dịch NaOH, ta có thể thu được dung dịch chứa các hợp chất silic và lignin, đồng thời phần bã rắn còn lại có thành phần chính là xenlulo. Vấn đề đáng chú ý ở đây, là các chất trích ly (chủ yếu là các chất béo) có tính kết dính, chúng bị hòa tan bởi

kiềm và có thể gây những khó khăn nhất định trong quá trình tách silic, vì vậy sử dụng nguyên liệu đã qua trích ly etanol sẽ có những ưu điểm nhất định.

Đã nghiên cứu ảnh hưởng của các yếu tố, như mức sử dụng kiềm, thời gian, nhiệt độ xử lý, tới khả năng tách loại, hòa tan hợp chất silic của rơm rạ trong dung dịch kiềm, từ đó xác định được điều kiện thích hợp, khả thi để thu nhận hợp chất dioxit silic và xenlulo từ rơm rạ theo phương pháp xử lý bằng dung dịch natri hydroxit.

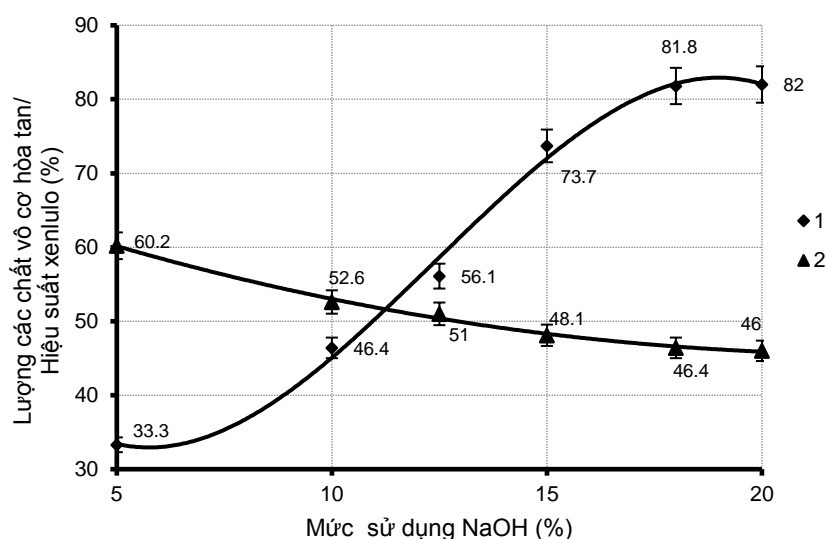
Có thể nói đây là quá trình trích ly kiềm các chất vô cơ (chứa silic) và các chất hữu cơ (chủ yếu là lignin và các chất trích ly còn lại). Điều kiện thích hợp (các giá trị thích hợp của thông số công nghệ) là khi mức tách loại các chất vô cơ cao nhất có thể, thông qua xác định hiệu suất bã rắn còn lại (xenlulo) thu được và độ tro của xenlulo sau xử lý bằng kiềm, tính toán và so sánh với lượng các chất vô cơ có trong rơm rạ trước xử lý. Về điều kiện nhiệt độ, đã đặt mục tiêu trích ly kiềm ở nhiệt độ $<100^{\circ}\text{C}$, để đơn giản hóa quá trình và không gây ảnh hưởng đến xenlulo và hemixenlulo (chúng chỉ bị phân hủy dưới tác dụng của kiềm ở nhiệt độ $>100^{\circ}\text{C}$).

Bên cạnh mục tiêu tách các chất vô cơ, xác định các đặc điểm chuyển hóa của các thành phần khác là lignin và xenlulo cũng đã đặt ra.

3.3.1. Ảnh hưởng của mức sử dụng natri hydroxit

Tiến hành xử lý rơm rạ với tỷ dịch 1:10 (tỷ lệ về thể tích), ở nhiệt độ 70°C , thời gian 180 phút. Mức sử dụng NaOH thay đổi trong khoảng 5-20% so với rơm rạ. Nhiệt độ cao nhất và thời gian xử lý kéo dài nhất, được xác định qua tham khảo các kết quả nghiên cứu đã được công bố, đồng thời bằng một loạt thực nghiệm thăm dò.

Kết quả thu được (hình 3.7) cho thấy, ảnh hưởng của mức sử dụng kiềm tới mức độ tách loại các chất vô cơ, tuân theo quy luật của phương trình bậc 3. Với mức sử dụng NaOH $<10\%$ so với rơm rạ, lượng chất vô cơ bị hòa tan vào dung dịch còn chưa đáng kể, chỉ vào khoảng $>45\%$ so với khối lượng có trong rơm rạ. Mức hòa tan các chất vô cơ tăng dần đều khi tiếp tục tăng mức sử dụng kiềm và đạt ngưỡng ở mức 82% khi mức sử dụng kiềm 18% so với rơm rạ. Khi mức sử dụng natri hydroxit tăng thì khả năng hòa tan các chất vô cơ vào dung dịch xử lý tăng theo. Lượng chất vô cơ tan vào dung dịch xử lý đạt bão hòa khoảng 81% lượng có trong nguyên liệu ban đầu. Vì vậy, với mục tiêu tách được lượng các chất vô cơ tối đa có thể, mức sử dụng NaOH 18% so với rơm rạ là thích hợp.



Hình 3.7. Ảnh hưởng của mức sử dụng NaOH tới mức độ tách loại các chất vô cơ (1) và hiệu suất xenlulo (2)

Sự hòa tan các chất vô cơ cũng kèm theo hòa tan một lượng lignin và cacbohydrat. Xác định hiệu suất bột xenlulo thu được và hàm lượng lignin còn lại trong bột cho thấy, ở mức sử dụng kiềm 10% hiệu suất bột thu được là 52,6%, hàm lượng lignin trong bột là 7,2%, độ tro là 7,0%, tức đã có khoảng 84% lignin, 46,4% các chất vô cơ và khoảng 20,7% cacbohydrat bị phân hủy và hòa tan. Điều đó cho thấy, hemixenlulo của rom rạ chứa một lượng lớn các polysaccarit dễ tan trong nước nóng và dung dịch kiềm, được biết đến là arabinan và arabinogalactan. Những đặc điểm này lần đầu tiên được nghiên cứu đối với nguyên liệu là rom rạ.

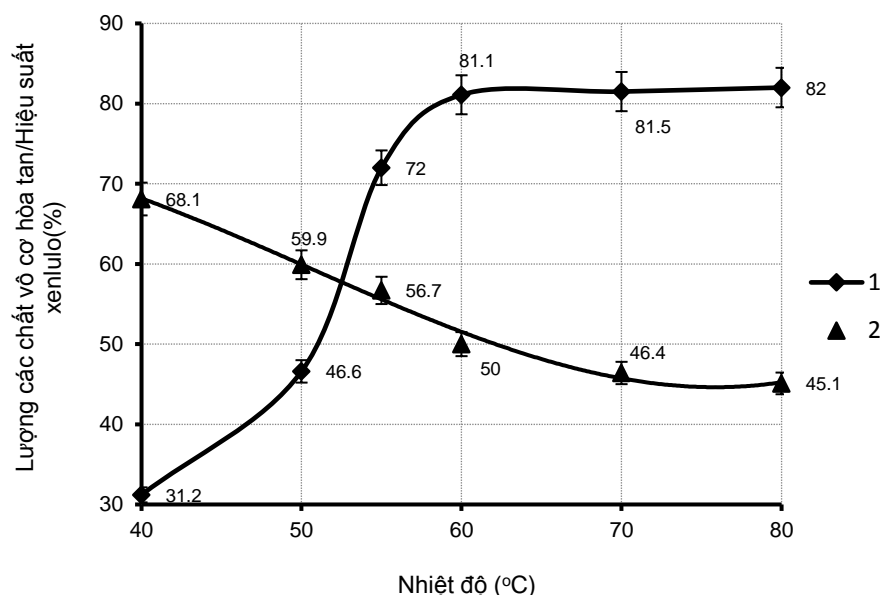
Bằng cách tính toán và suy luận tương tự có thể xác định được đặc điểm phân hủy các thành phần khác ở các mức sử dụng kiềm khác nhau. Chẳng hạn, ở mức sử dụng kiềm 18%, bột thu được có hiệu suất 46,4% (hình 3.7), có hàm lượng lignin 3,4% và độ tro 5,3% (xác định dựa theo tiêu chuẩn TAPPI mục 2.2). Giả sử tiến hành tách 100 g nguyên liệu ban đầu có hàm lượng các chất tương ứng: cacbohydrat 64 g (xenlulo 39,7% và pentozan 24,3%); lignin 17,2 g và các chất vô cơ 13,5 g ta thu được 46,4 gam bột xenlulo có hàm lượng lignin 3,4% (tương ứng với 1,58 g) và độ tro 5,3% (tương ứng với 2,45 g các chất vô cơ). Từ đó có thể biết được trong 46,4 g bột xenlulo thu được có 42,4 gam cacbohydrat. Suy ra có 21,8 g cacbohydrat và 15,62 g lignin với 11,05 g các chất vô cơ được tách ra (hòa tan vào dung dịch xử lý) khỏi nguyên liệu rom rạ. Như vậy đã có khoảng 97,4% lignin ($15,62:17,2=97,4\%$), 81,8% các chất vô cơ ($11,05:13,5=81,8\%$) và 34% cacbohydrat bị phân hủy và hòa tan. Lượng cacbohydrat còn lại (42,4% so với rom rạ ban đầu) cao hơn hàm

lượng xenlulo có trong rơm rạ, tức mức sử dụng kiềm 18% chưa ảnh hưởng tới sự phân hủy xenlulo. Tuy nhiên ở mức sử dụng kiềm cao hơn một chút (20% so với rơm rạ), lượng cacbohydrat chỉ còn lại xấp xỉ tiếp tục bị hòa tan trong khi các chất vô cơ hòa tan vào dịch xử lý không tăng, vì vậy với mục tiêu giữ lại xenlulo thì mức sử dụng kiềm 18% là thích hợp.

3.3.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ xử lý

Khi xử lý rơm rạ bằng NaOH với mức sử dụng 18% so với rơm rạ, tỷ dịch 1:10, trong 180 phút, ở các nhiệt độ khác nhau, từ 40°C đến 80°C, để có thể đánh giá sự thích hợp của nhiệt độ đã lựa chọn, đã thu được kết quả (hình 3.8). Có thể thấy, đường cong hòa tan các chất vô cơ có giá trị cực đại (81,1-82,0%) hầu như không thay đổi trong khoảng nhiệt độ 60-80°C, nhưng khi nhiệt độ <60°C thì khả năng trích ly các chất vô cơ bởi kiềm giảm rõ rệt.

Phân tích tính chất của bột xenlulo thu được cho thấy, ở 60°C bột hiệu suất 50,0% có hàm lượng lignin là 8,4%, độ tro 5,1%, tức lượng cacbohydrat còn lại là 43,3% so với rơm rạ ban đầu. Như vậy, mặc dù so với khi xử lý ở 70°C, lượng cacbohydrat ít bị phân hủy hơn (không nhiều!), nhưng hàm lượng lignin của bột vẫn còn tương đối cao, sẽ khó tẩy trắng, vì vậy chọn nhiệt độ 70°C là thích hợp.

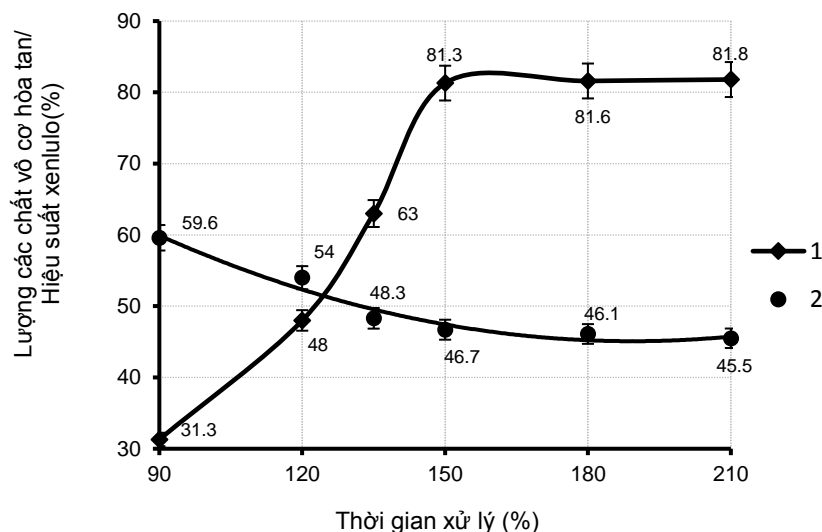


Hình 3.8. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới mức độ tách loại các chất vô cơ (1) và hiệu suất xenlulo (2)

3.3.3. Ảnh hưởng của thời gian xử lý

Tối ưu hóa thời gian xử lý theo hướng rút ngắn thời gian, đã tiến hành một loạt thực nghiệm trích ly kiểm rom rạ với tỷ dịch 1:10, mức sử dụng NaOH 18% so với rom rạ, nhiệt độ xử lý 70 °C, thời gian xử lý thay đổi trong khoảng 60-210 phút.

Kết quả thu được (hình 3.9) cho thấy, có thể giảm thời gian xuống còn 150 phút.



Hình 3.9. Ảnh hưởng của thời gian xử lý tới mức độ tách loại các chất vô cơ (1) và hiệu suất xenlulo (2)

Từ những kết quả nghiên cứu thu được, có thể đưa ra điều kiện thích hợp tách các chất vô cơ từ rom rạ như sau:

- Tỷ dịch 1:10
- Mức sử dụng NaOH: 18% so với rom rạ KTĐ
- Thời gian xử lý: 150 phút
- Nhiệt độ xử lý: 70 °C

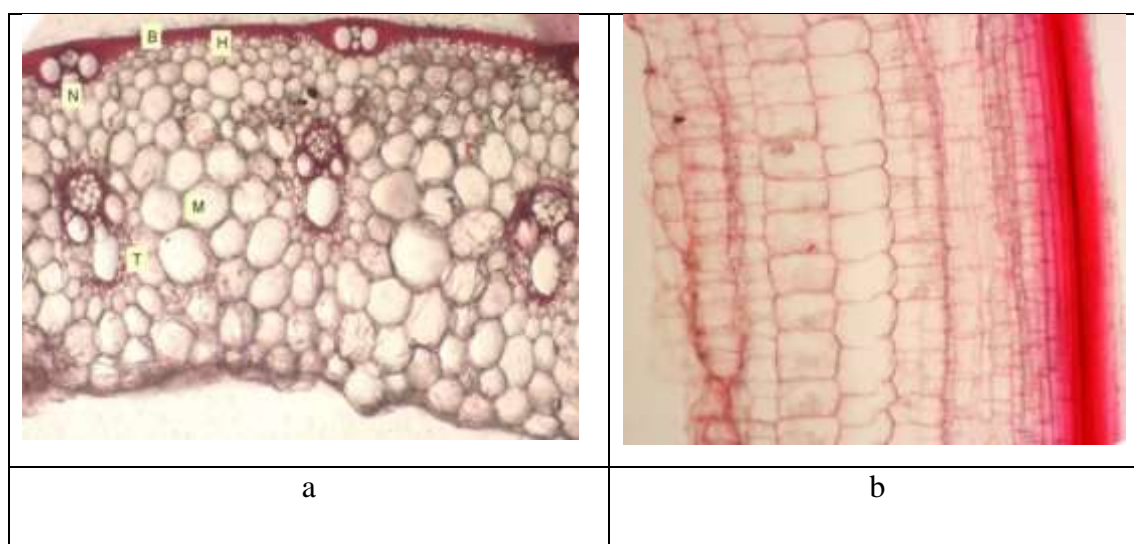
Với điều kiện như trên, có thể tách được trên 80% các chất vô cơ có trong rom rạ, tương ứng là 11% so với khối lượng rom rạ.

Trong trường hợp này, lượng lignin hòa tan không thu hồi được. Hiệu suất bột xenlulo thu được khoảng 46,2-46,7 % so với rom rạ, có hàm lượng lignin khoảng 3,2-3,6%, độ tro 5,2-5,5%.

Thực nghiệm tách các chất vô cơ từ rom rạ chưa qua trích ly bằng etanol cho thấy, với cùng điều kiện công nghệ được xác định, hiệu suất các chất vô cơ thu được chỉ đạt khoảng 40% so với khối lượng có trong rom rạ, tức khoảng 5,6% về khối lượng so với rom rạ, thấp hơn hẳn so với trường hợp rom rạ đã qua trích ly bằng etanol (11,0% về khối lượng). Qua

đó có thể thấy, mặc dù hầu như không có sự thay đổi về hình thái cấu trúc rơm rạ (hình 3.5!), nhưng việc tách loại các chất trích ly ra khỏi rơm rạ đã cải thiện rõ rệt quá trình hòa tan các chất vô cơ bằng kiềm. Điều này cho phép khẳng định về đặc điểm cấu tạo của cây lúa: lớp các hợp chất silic phân bố ở phần biểu bì của thân cây lúa (vị trí B, hình 3.10), tạo thành một lớp vỏ cứng, nhưng lại được bao bọc bởi một lớp các chất trích ly (có thể giả thiết là lớp các chất sáp chống thấm nước và hóa chất).

Bên cạnh đó, có thể giả thiết về mối liên kết bền chặt của các chất trích ly với các chất vô cơ (là những hợp chất dễ tan trong nước nóng) hay khối lượng thể tích cao của lớp thân đặc, bởi nguyên liệu rơm rạ sử dụng cho nghiên cứu đã được nghiền nhỏ, làm cho lớp vỏ bao bọc thân cây lúa đã bị phá vỡ.



Hình 3.10: Cấu tạo mặt cắt ngang (a) và mặt cắt dọc (b) của lóng thân cây lúa [9]

3.3.4. Chế tạo silic dioxit vô định hình

Từ điều kiện công nghệ thích hợp tách các chất vô cơ, đã tiến hành xử lý 1,0 kg rơm rạ khô tuyệt đối bằng kiềm. Thu được 7,2 lít dung dịch (dịch đen) sử dụng cho chế tạo dioxit silic và 420 g bột xenlulo chưa tẩy trắng.

Để nghiên cứu thu hồi dioxit silic, đã tiến hành một loạt thực nghiệm, mỗi lần với 500 ml dịch đen. Bổ sung có khuấy trộn đều dung dịch axit sunfuric 25% vào dung dịch cho tới khi đạt pH = 6,0-6,2. Khi đó trong dung dịch sẽ có phản ứng làm kết tủa lignin và phản ứng làm kết tủa dioxit silic theo phương trình phản ứng sau:

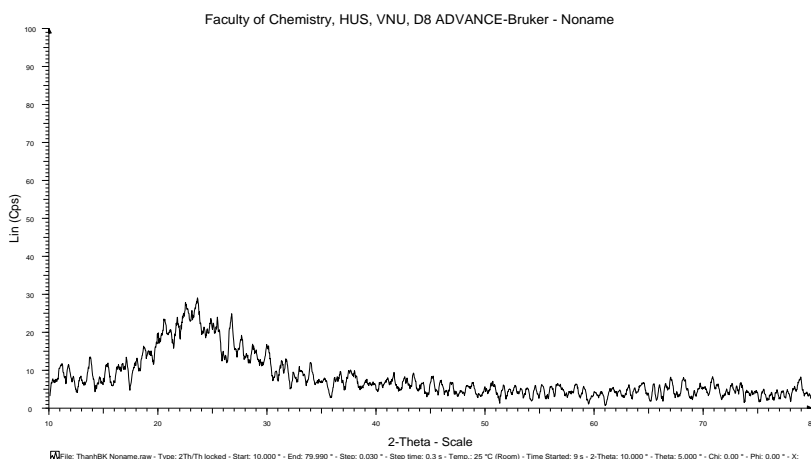


Sau đó để lắng kết tủa, lọc tách kết tủa (chứa lignin lẫn với dioxit silic), rửa bằng nước nóng tới phản ứng trung hòa. Sấy kết tủa thu được, rồi nung ở 600°C trong 6 giờ để tro hóa hoàn toàn, thu được các chất vô cơ.

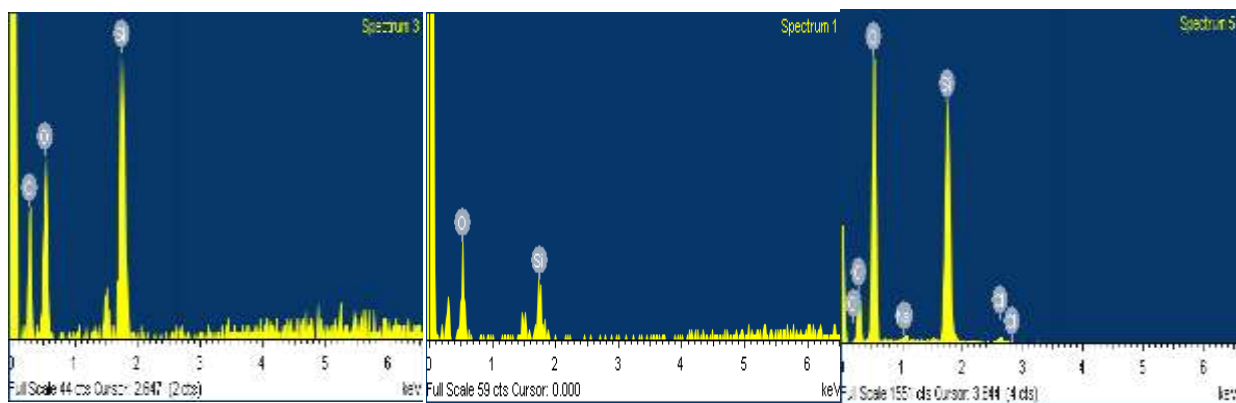
Phần vô cơ thu được có thành phần chính là dioxit silic được hòa tan vào dung dịch NaOH loãng (tới pH = 8), khuấy trộn và đun nóng ở 80°C trong 5 giờ, sau đó lọc bỏ phần không tan thu phần nước lọc trong. Phần nước lọc này có thành phần chính là Na_2SiO_3 . Bổ sung axit sunfuric 25% vào phần nước lọc thu được để kết tủa dioxit silic. Sau đó để lắng, ly tâm và sấy khô để thu dioxit silic.

Dioxit silic thu được có hiệu suất 6,7% so với rom rạ ban đầu. Phân tích giản đồ XRD (hình 3.11) cho thấy, mẫu vật liệu chỉ có 1 pic xuất hiện ở góc 2θ bằng $23,5^\circ$ cường độ thấp, là pic đặc trưng của dioxit silic vô định hình. Phân tích thành phần nguyên tố (hình 3.12) cho thấy, trong mẫu có các nguyên tố Si, O, C, Na, Cl. Thành phần nguyên tố O và Si chiếm tỷ lệ phần trăm về khối lượng tương ứng 52% và 38%.

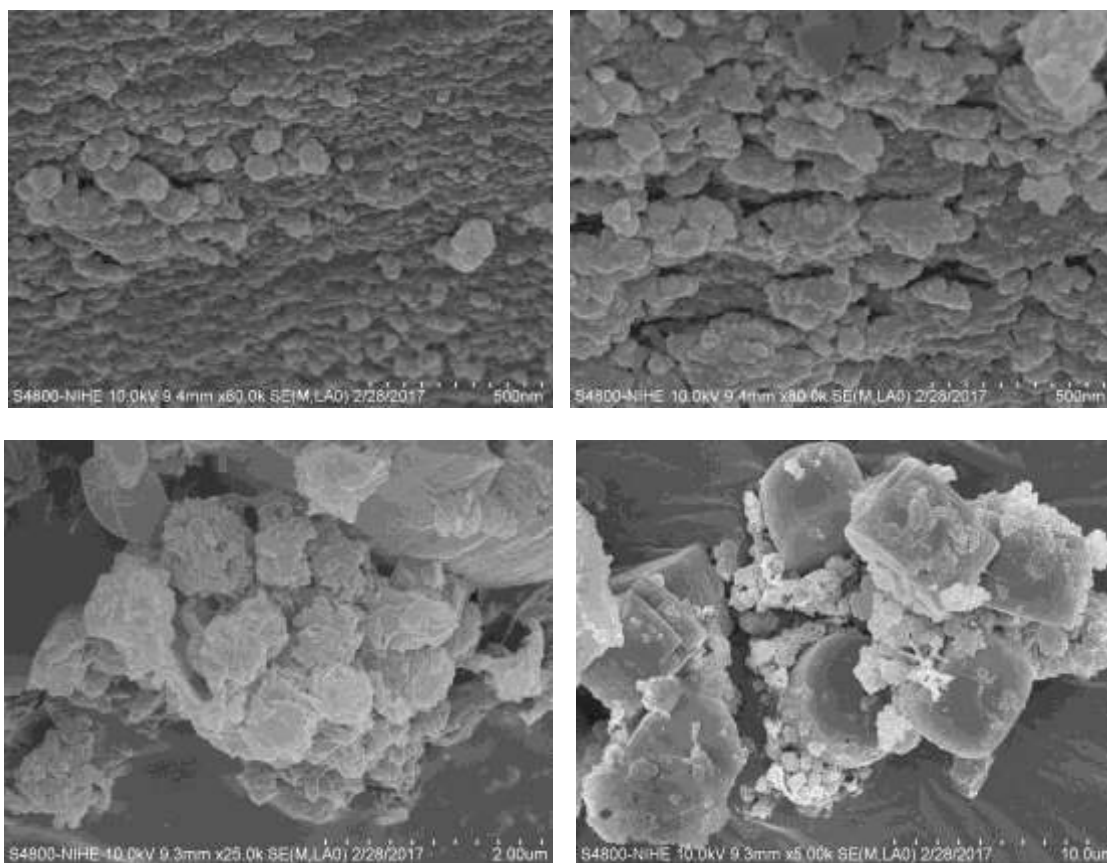
Kết quả phân tích SEM (hình 3.13) cũng cho thấy, silic dioxit có dạng đĩa, đường kính 6-8 μm .



Hình 3.11: Giản đồ XRD của silic dioxit



Hình 3.12: Phổ EDX của mẫu silic dioxit



Hình 3.13. Ảnh SEM của dioxit silic

3.4. Nghiên cứu chế tạo xenlulo từ rơm rạ và thân ngô theo phương pháp nấu sunfat tiền thủy phân

Như đã biết [53], công nghệ nấu sunfat tiền thủy phân được áp dụng rộng rãi cho sản xuất xenlulo từ gỗ, sử dụng làm nguyên liệu cho chế biến thành xenlulo tan trong sản xuất hóa chất và vật liệu từ xenlulo. Quá trình bao gồm 02 công đoạn: Tiền thủy phân ở $130\div 140^{\circ}\text{C}$ bằng axit sunfuric và nấu sunfat ở nhiệt độ $160\div 170^{\circ}\text{C}$. Bột xenlulo thu được sau đó được rửa, làm sạch, tẩy trắng và tinh chế (làm giàu xenlulo).

Mục tiêu chính của tiền thủy phân bằng axit sunfuric là sơ bộ tách loại hemixenlulo và một lượng các thành phần khác, chủ yếu là các chất tan trong nước nóng, nhằm nâng cao khả năng phản ứng của lignin trong công đoạn tách loại theo phương pháp nấu sunfat. Bằng cách này có thể tiến hành nấu sunfat ở điều kiện “mềm” hơn (mức dùng kiềm và nhiệt độ thấp hơn, thời gian ngắn hơn), nhờ đó có thể giảm được mức độ phân hủy xenlulo, tức nâng cao hiệu suất và cải thiện được tính chất cơ - lý hóa của xenlulo, sử dụng cho sản xuất hóa chất và vật liệu.

Bên cạnh đó, bằng cách thủy phân ở nhiệt độ thấp có thể thu được đường pentozơ làm sản phẩm phụ, sử dụng cho sản xuất etanol sinh học, nấm men *Torula*...

3.4.1. Tiền thủy phân rơm rạ và thân ngô bằng axit sunfuric

Đối với nguyên liệu là rơm rạ và thân ngô, điều kiện công nghệ có thể khác biệt nhiều so với nguyên liệu gỗ, bởi về nguyên tắc rơm rạ và thân ngô là nguyên liệu thân thảo, dễ phân hủy hơn so với gỗ. Để xác lập được điều kiện công nghệ thủy phân thích hợp, đã khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố công nghệ tới hiệu suất đường khử thu được, xác định bằng phương pháp so màu.

Trong các thông số công nghệ (tỉ lệ rắn: lỏng; mức sử dụng; nhiệt độ và thời gian xử lý), thì tỉ dịch được chọn cố định là (1:8). Mức này vừa đủ để nguyên liệu rơm rạ ngập trong dung dịch axit, đồng thời có thể thu được dịch đường có nồng độ cao, được khảo sát qua một số thực nghiệm thăm dò.

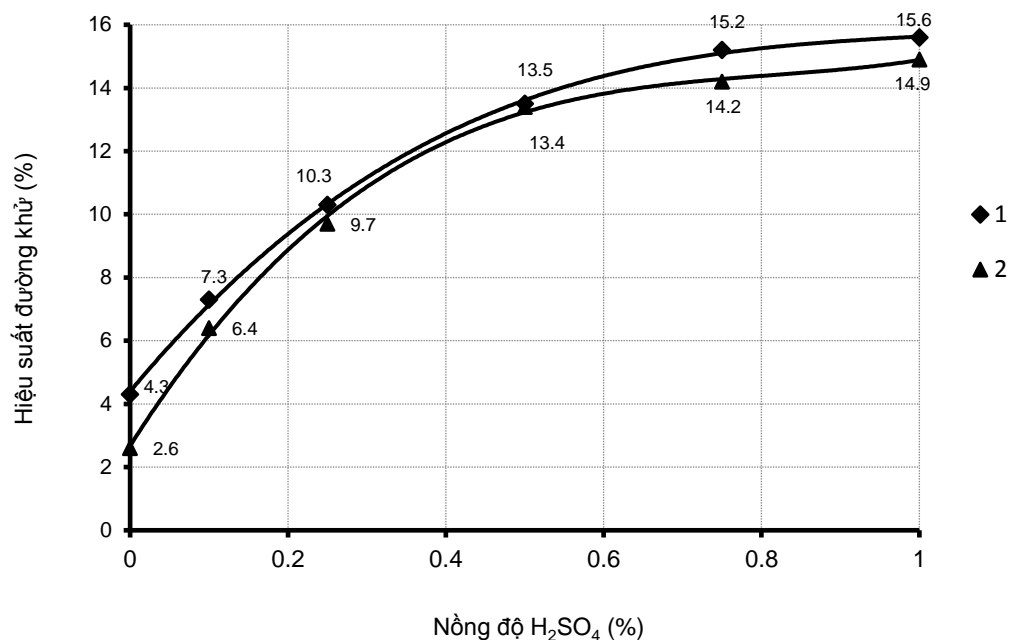
3.4.1.1. Ảnh hưởng của nồng độ axit sunfuric

Tiến hành tiền thủy phân rơm rạ và thân ngô ở các điều kiện sau:

- Thời gian xử lý: 45 phút ;
- Nhiệt độ xử lý: 100°C;

Nồng độ H_2SO_4 trong dung dịch thủy phân: thay đổi từ 0,1 ÷ 1,0%;

Kết quả thu được (hình 3.14) cho thấy, ở cùng một điều kiện xử lý, sự ảnh hưởng của nồng độ axit tới hiệu suất đường khử đối với cả hai dạng nguyên liệu tương tự nhau. Trong khoảng nồng độ H_2SO_4 từ 0,1% đến 1,0%, tăng nồng độ có thể tăng được hiệu suất đường khử, nhờ quá trình thủy phân tốt hơn. Mức tăng hiệu suất đường khử đạt mức “ngưỡng” (khoảng 15,2% và 14,2% so với nguyên liệu khô tuyệt đối tương ứng đối với rơm rạ và thân ngô) với nồng độ axit H_2SO_4 trong dung dịch thủy phân khoảng 0,75 ÷ 0,8%. Tiếp tục tăng nồng độ axit, hiệu suất đường khử tăng không đáng kể. Vì vậy có thể thấy nồng độ axit trong khoảng 0,75 ÷ 0,8% là thích hợp.



Hình 3.14. Ảnh hưởng của nồng độ H_2SO_4 tới hiệu suất đường khử
(1-Rom rạ; 2- Thân ngô)

3.4.1.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ xử lý

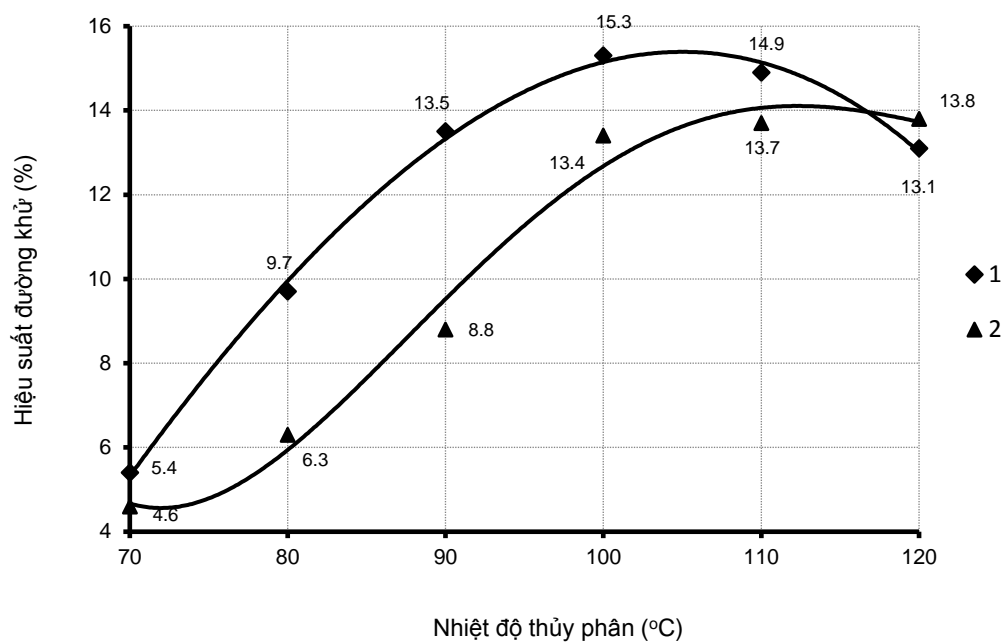
Tương tự, đã tiến hành thủy phân nguyên liệu rom rạ và thân ngô ở các điều kiện như sau:

- Nồng độ axit H_2SO_4 : 0,75%;
- Thời gian xử lý : 45 phút;
- Nhiệt độ xử lý : thay đổi từ 70- 120 °C.

Từ kết quả (hình 3.15) có thể thấy, đối với rom rạ, trong khoảng nhiệt độ xử lý < 100°C, hiệu suất đường khử tỉ lệ thuận với mức tăng nhiệt độ, đạt mức cao nhất trong khoảng 15,3÷15,4% so với rom rạ ở nhiệt độ 100÷102°C. Khi tăng nhiệt độ xử lý > 100°C, thì hiệu suất đường khử giảm đi có thể do một lượng đường tạo thành bị phân hủy ở nhiệt độ cao. Vì vậy, chọn nhiệt độ xử lý cho quá trình thủy phân rom rạ bằng axit sunfuric 100°C là thích hợp.

Khác với rom rạ, ở cùng nhiệt độ thủy phân, hiệu suất đường khử từ thân ngô luôn thấp hơn so với rom rạ. Ngoài ra, ở nhiệt độ 100-120°C hiệu suất đường khử gần như không bị suy giảm. Điều đó cho thấy sự phân hủy đường tạo thành không diễn ra trong khoảng nhiệt độ trên. Kết quả phân tích thành phần đường cho thấy, dịch đường từ thân ngô có hàm lượng glucosơ cao hơn so với dịch đường từ rom rạ, trong khi đó arabinosơ lại là thành phần chính của dịch đường từ rom rạ. Đây là sự khác biệt giữa nguyên liệu rom rạ và thân ngô.

Mặc dù vậy, cũng có thể thấy thời gian thủy phân thích hợp đối với cả hai dạng nguyên liệu là 100-105°C.



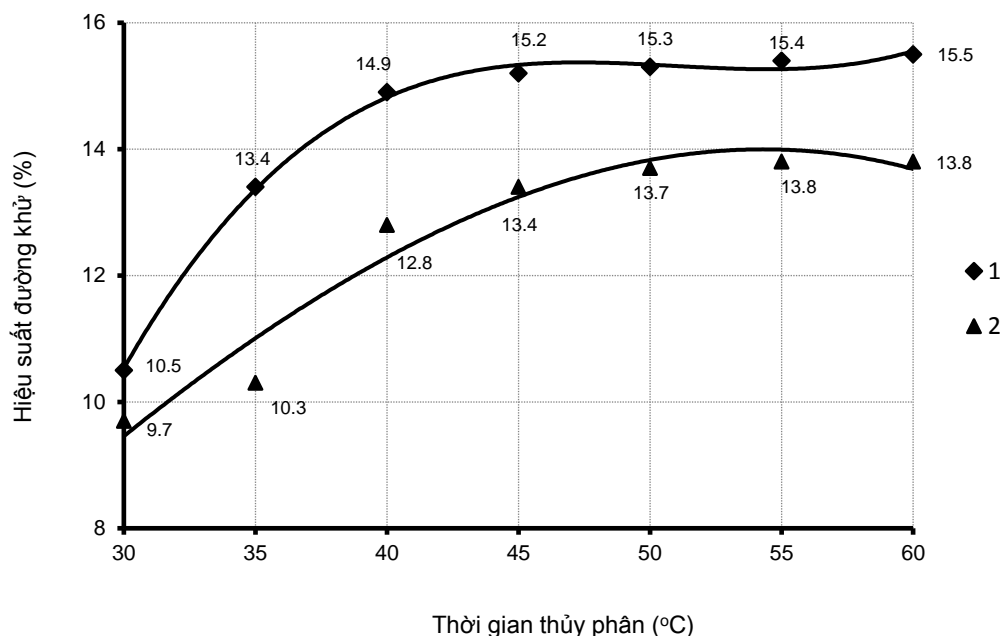
Hình 3.15. Ảnh hưởng của nhiệt độ xử lý tới hiệu suất đường khử
(1-Rom rạ; 2-Thân ngô)

3.4.1.3. Ảnh hưởng của thời gian xử lý

Với khoảng nồng độ H_2SO_4 thích hợp đã được xác định, đã tiến hành tiến thủy phân nguyên liệu rom rạ ở điều kiện sau:

- Nồng độ axit H_2SO_4 : 0,75% ;
- Nhiệt độ xử lý: 100°C;
- Thời gian xử lý: thay đổi từ 20 ÷ 60 phút.

Kết quả thu được (hình 3.16) khẳng định thời gian thủy phân thích hợp đối với cả hai loại nguyên liệu là 40-45 phút.



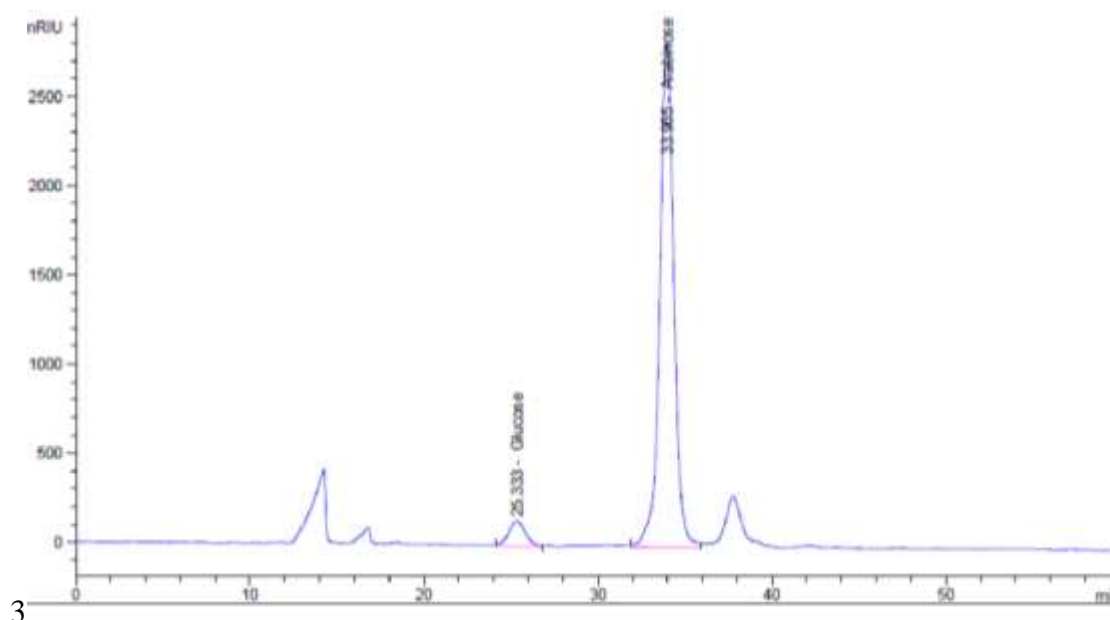
Hình 3.16. Ảnh hưởng của thời gian xử lý tới hiệu suất đường khử

Từ kết quả thu được, có thể đưa ra điều kiện tiền thủy phân thích hợp đối với cả hai dạng nguyên liệu là rơm rạ và thân ngô như sau:

- Nồng độ H_2SO_4 : 0,75% ÷ 0,80%
- Thời gian xử lý : 40 ÷ 45 phút;
- Nhiệt độ xử lý : khoảng 100-105 °C.

Với điều kiện này, hiệu suất đường khử thu được đạt khoảng 15,2 - 15,4% so với rơm rạ hay 12,8-13,4% so với thân ngô. Đối với nguyên liệu là rơm rạ, thủy phân 30 g rơm rạ cho dịch đường có nồng độ glucosơ khoảng 1,1 mg/l và arabinosơ là 25,3 mg/l. Quy đổi, từ 1 tấn rơm rạ có thể thu được 160 kg arabinosơ và 6,6 kg glucosơ. Vì thế có thể kết luận chế độ công nghệ tiền thủy phân là thích hợp, cho phép thủy phân gần như hoàn toàn lượng pentozan có trong rơm rạ.

Phân tích thành phần đường thu được bằng phương pháp HPLC (hình 3.17) cho thấy, đường khử thu được chỉ có arabinosơ và một lượng nhỏ glucosơ.



Hình 3.17. Phổ HPLC của dịch đường

Đối với thân ngô, dịch đường có hàm lượng glucosơ cao hơn. Qua phân tích hàm lượng pentoza trong bã rắn còn lại sau thủy phân cho thấy, lượng pentoza bị thủy phân chỉ đạt khoảng 86%.

3.4.2. Nấu sunfat tiền thủy phân để chế tạo xenlulo

Ngày nay, khi mà nhiều sản phẩm xenlulo tan, như cacboxy methyl xenlulo (CMC), hydroxy ethyl methyl xenlulo (HEMC) hay hydroxy ethyl propyl xenlulo (HPMC), được sử dụng rộng rãi làm phụ gia, chất độn thực phẩm, thay thế các sản phẩm từ tinh bột, thì cách tiếp cận chất lượng xenlulo cũng thay đổi: thay vì sản xuất xenlulo có độ bền cơ học cao, có thể sử dụng xenlulo có bậc trùng hợp thấp, như trong trường hợp chế tạo nanoxenlulo. Vì vậy, xenlulo từ rơm rạ và thân ngô có thể đáp ứng yêu cầu làm nguyên liệu cho sản xuất vật liệu và hóa chất đa dạng.

Có thể thấy tính chất và sự chuyển hóa các thành phần của rơm rạ và thân ngô có những đặc điểm chung. Để chế tạo và đánh giá tính chất của xenlulo từ rơm rạ và thân ngô, đã nghiên cứu một số phương pháp chế tạo xenlulo từ hai dạng nguyên liệu trên đã qua tiền thủy phân và chưa qua tiền thủy phân để so sánh. Mục tiêu chính là đưa ra được điều kiện công nghệ khả thi và phù hợp với điều kiện thực tế Việt Nam, chế tạo xenlulo từ rơm rạ, sau đó áp dụng điều kiện này cho nguyên liệu là thân ngô, đồng thời phân tích tính chất để so sánh và đánh giá.

Trên đây đã nghiên cứu tiền thủy phân rơm rạ và thân ngô bằng axit sunfuric loãng, thu được sản phẩm là dung dịch đường pentoza. Phần rơm rạ và thân ngô sau tiền xử lý được

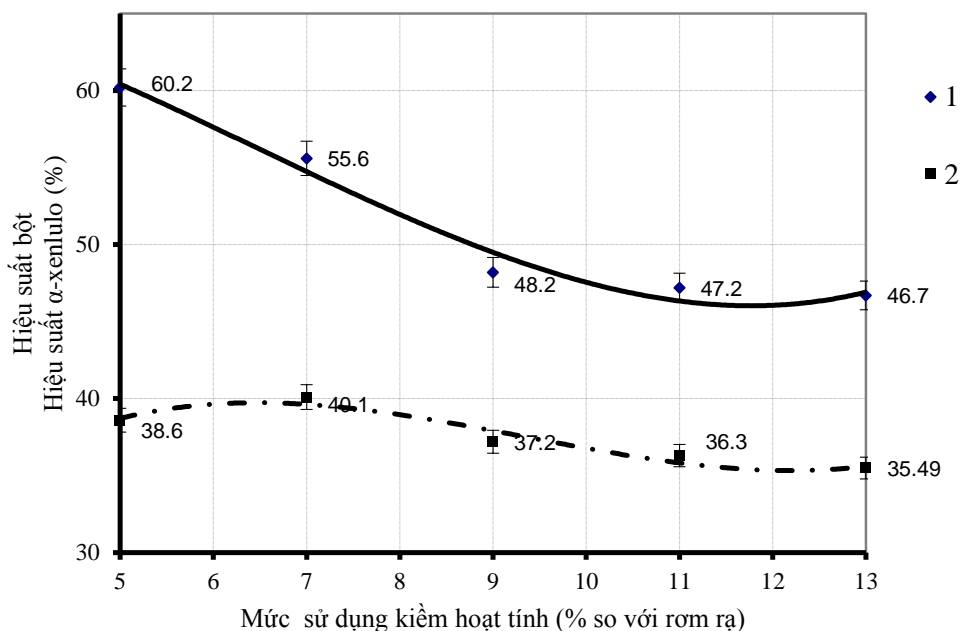
sử dụng để chế tạo xenlulo theo phương pháp nấu sunfat, là phương pháp nấu bột giấy hóa học phổ biến ở nước ta, sử dụng cho sản xuất giấy in, giấy viết. Phương pháp này chưa được nghiên cứu đối với hai loại nguyên liệu này trong và ngoài nước.

Chỉ tiêu đánh giá hiệu quả của quá trình là hiệu suất bột xenlulo thu được và hiệu suất thu α – xenlulo (xác định thông qua hàm lượng α – xenlulo trong bột). Để xác lập được điều kiện công nghệ nấu sunfat (mức sử dụng kiềm, nhiệt độ, thời gian nấu), đã tiến hành thay đổi lần lượt các giá trị của yếu tố công nghệ để tìm giá trị thích hợp. Tỷ dịch 1:8 cũng đã được lựa chọn cố định.

3.4.2.1. Ảnh hưởng của mức sử dụng kiềm hoạt tính

Tiến hành nấu rơm rạ với các điều kiện sau:

- Tỷ dịch 1:8;
- Nhiệt độ: 120°C;
- Thời gian : 120 phút;
- Độ sunfua : 25%;
- Mức sử dụng kiềm: thay đổi từ 5 ÷ 13% so với nguyên liệu KTĐ.



Hình 3.18. Ảnh hưởng của mức sử dụng kiềm tới hiệu suất và tính chất của bột
(1: Hiệu suất bột, 2: Hiệu suất α -xenlulo)

Kết quả thu được (hình 3.18) cho thấy, khi mức sử dụng kiềm tăng thì mức tách loại lignin tăng, kéo theo hiệu suất bột xenlulo giảm. Hiệu suất bột giảm nhanh trong khoảng mức sử dụng kiềm hoạt tính từ 5% đến 9%, sau đó mức giảm không đáng kể khi tiếp tục

tăng mức sử dụng kiềm lên 13% so với rơm rạ đã qua tiền thủy phân. Đối với xenlulo có thể thấy, trong khoảng mức sử dụng kiềm 5÷ 9%, thành phần α -xenlulo hầu như chưa bị phân hủy, cụ thể là hiệu suất chỉ giảm nhẹ (khoảng 1%), nhưng hàm lượng α -xenlulo trong bột thu được tăng khá nhanh, do các thành phần khác bị phân hủy và hòa tan trong dung dịch kiềm. Với mức sử dụng kiềm cao hơn 9%, bắt đầu có sự phân hủy mạnh xenlulo, nên kể cả hiệu suất bột, hiệu suất α -xenlulo và hàm lượng α -xenlulo trong bột cũng giảm.

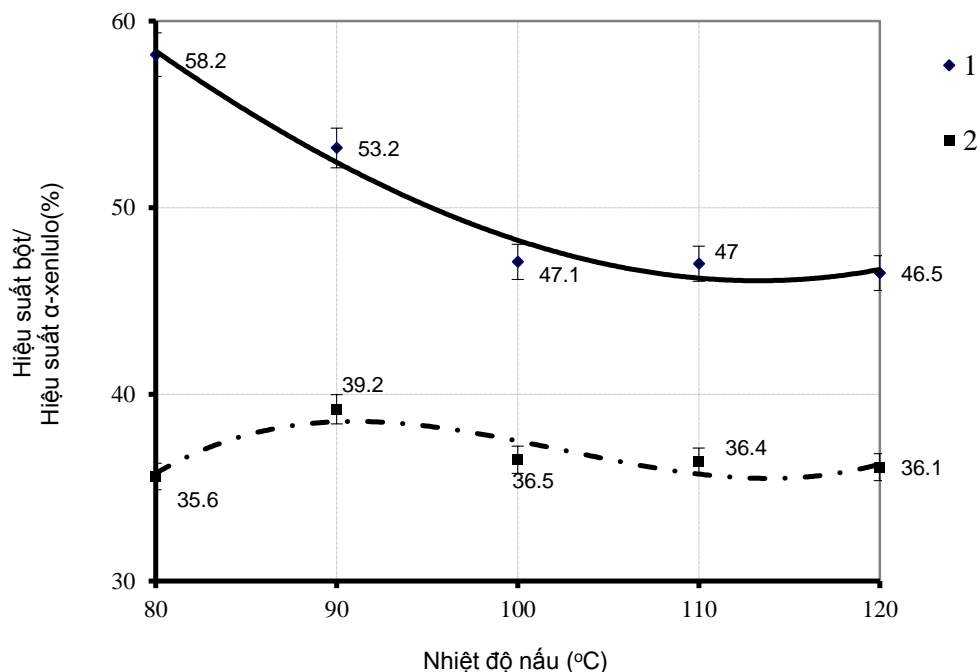
Vì vậy, có thể chọn mức sử dụng kiềm khoảng 9% so với nguyên liệu KTĐ là hợp lý. Cố định mức sử dụng này cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.4.2.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ nấu

Tương tự, khi khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nấu tới hiệu suất và tính chất của bột xenlulo thu được, đã tiến hành nấu sunfat ở các điều kiện sau:

- Tỉ dịch: 1:8;
- Thời gian : 120 phút;
- Mức sử dụng kiềm: 9% so với nguyên liệu KTĐ;
- Độ sunfua: 25%;
- Nhiệt độ nấu: thay đổi trong khoảng 80 ÷ 120°C.

Có thể thấy, nhiệt độ nấu có ảnh hưởng nhất định đến hiệu suất và tính chất của bột xenlulo (hình 3.19). Trong khoảng nhiệt độ nấu 80 ÷ 120°C, hiệu suất bột giảm mạnh tới khi nhiệt độ đạt 100°C, sau đó giảm nhẹ. Ngược lại, hàm lượng α -xenlulo tăng dần và đạt mức ổn định khoảng 77% ở nhiệt độ khoảng 100°C, tương ứng với hiệu suất thu α -xenlulo khoảng 36,5% so với nguyên liệu KTĐ ban đầu. Nhiệt độ tăng cũng làm phân hủy một lượng α -xenlulo nhất định, nhưng không nhiều, chỉ khoảng 1÷2% . Từ đó có thể thấy nhiệt độ thích hợp chính là nhiệt độ sôi của dung dịch nấu ở áp suất thường, tức khoảng 100°C.



Hình 3.19. Ảnh hưởng của nhiệt độ nấu tới hiệu suất và tính chất của bột xenlulo
(1: Hiệu suất bột, 2: Hiệu suất α -xenlulo)

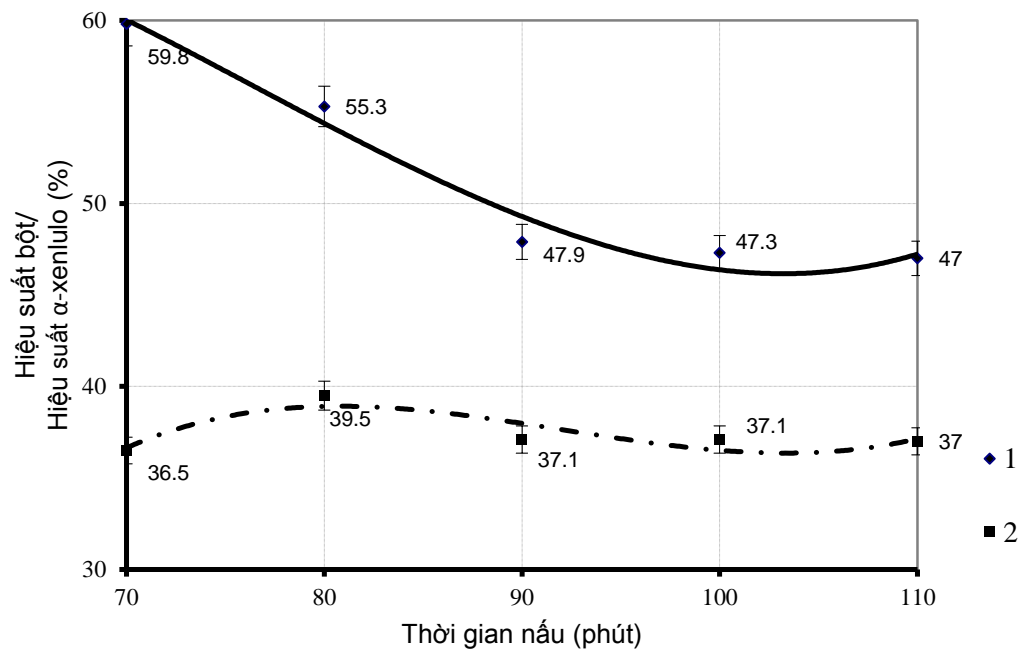
3.4.2.3. Ảnh hưởng của thời gian nấu

Tiến hành nấu sunfat với mức dùng kiềm và nhiệt độ thích hợp trên, thay đổi thời gian nấu để tìm thời gian hợp lý cho giai đoạn nấu:

- Tỷ dịch: 1:10;
- Mức sử dụng kiềm: 9% so với nguyên liệu KTĐ;
- Độ sunfua : 25%;
- Nhiệt độ nấu: 100°C;
- Thời gian nấu: thay đổi từ 70 ÷ 120 phút.

Thời gian càng kéo dài thì hiệu suất thu bột càng giảm, ở điều kiện này chủ yếu là do phân hủy polysaccarit và các chất khác. Thời gian tăng có thể làm tăng khả năng tách loại lignin nhưng để đạt được hiệu suất thu bột và hàm lượng α -xenlulo là rất khó, cụ thể qua hình 3.20, cho thấy hiệu suất càng giảm khi tăng thêm thời gian và tỷ lệ thuận với việc làm giảm hàm lượng thu hoạch α -xenlulo.

Để đạt được hiệu suất và hàm lượng α -xenlulo cao trong điều kiện này ta thấy thời gian nấu trong khoảng 95 ÷ 100 phút là hợp lý.



Hình 3.20. Ảnh hưởng của thời gian nấu tới hiệu suất và tính chất của bột xenlulo
(1: Hiệu suất bột, 2: Hiệu suất α -xenlulo)

Trên cơ sở các kết quả thu được, có thể đưa ra điều kiện công nghệ thích hợp nấu sunfat như sau:

- Tỷ dịch: 1:8;
- Mức sử dụng kiềm hoạt tính: 6,5% so với nguyên liệu ban đầu;
- Nhiệt độ nấu: $95 \div 100^\circ\text{C}$;
- Thời gian nấu: $95 \div 100$ phút.

Điều kiện công nghệ này đã được áp dụng cho nguyên liệu là thân ngô đã qua tiền thủy phân (có hiệu suất sau tiền thủy phân là 64%). Thu được bột xenlulo hiệu suất 44,3%, hàm lượng α -xenlulo 69,2%.

Kết quả nấu sunfat ở điều kiện công nghệ thích hợp nêu trên, đối với cả hai dạng nguyên liệu đã qua xử lý tiền thủy phân và chưa qua tiền thủy phân cho thấy, tiền thủy phân đã cải thiện rõ rệt quá trình nấu. Nếu như sử dụng nguyên liệu chưa qua tiền thủy phân, quá trình nấu sunfat có thể tiến hành với mức sử dụng kiềm hoạt tính tương đương ($\sim 18\%$ so với nguyên liệu), nhưng phải tiến hành ở nhiệt độ cao hơn nhiều ($155-170^\circ\text{C}$). Nấu sunfat tiền thủy phân cho bột có hàm lượng α -xenlulo cao hơn, đồng thời cho hiệu suất thu α -xenlulo cao hơn (bảng 3.6).

Bảng 3.6. So sánh 02 phương pháp nấu sunfat rom rạ
theo điều kiện công nghệ thích hợp

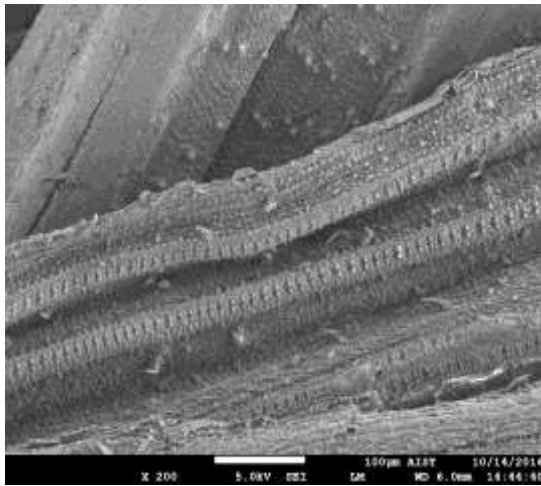
TT	Nguyên liệu	Hiệu suất bột (% so với nguyên liệu)		Hàm lượng α - xenlulo trong bột (%)		Hiệu suất α - xenlulo (% so nguyên liệu)	
		Rơm rạ	Thân ngô	Rơm rạ	Thân ngô	Rơm rạ	Thân ngô
1	Chưa qua tiền thủy phân	49,7	48,1	61,6	54,5	30,6	26,2
2	Đã qua tiền thủy phân	46,1	44,3	76,7	69,2	36,3	30,6

Bảng 3.7: Tính chất của bột xenlulo sunfat chưa tẩy trắng

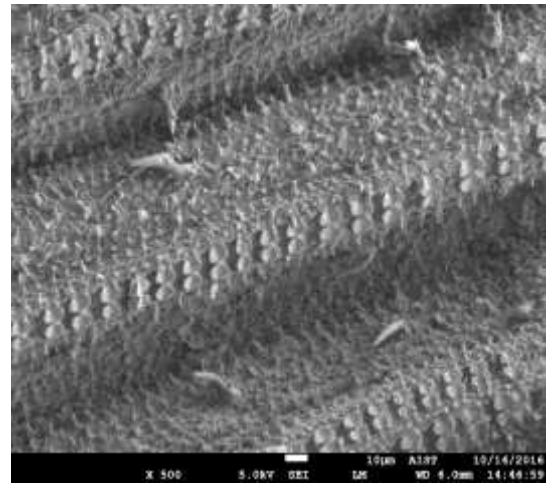
TT	Thông số	Rơm rạ	Thân ngô
1	Hàm lượng lignin còn lại (%)	1,2	1,3
2	Hàm lượng α - xenlulo (%)	76,7	69,2
3	Độ tro (%)	3,1	0,8

Có thể thấy hàm lượng lignin của bột xenlulo chưa tẩy trắng từ rơm rạ và thân ngô tương đương nhau và tương đối thấp (trị số Kappa tương ứng là 8,3 đv và 8,7 đv), so với bột sunfat chưa tẩy trắng từ gỗ cứng của nhà máy giấy Bãi Bằng, sau xử lý ô xi kiềm khoảng 12 đv, nên bột sẽ dễ tẩy trắng hơn. Ngoài ra, với cùng một điều kiện công nghệ, bột sunfat từ thân ngô có hàm lượng α -xenlulo thấp hơn, nhưng độ tro thấp hơn.

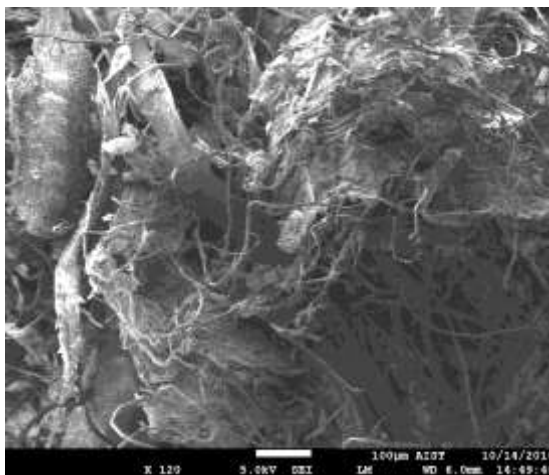
Hình ảnh SEM (hình 3.21) của bột xenlulo chưa tẩy trắng thu được từ rơm rạ được so sánh với nguyên liệu ban đầu và sau tiền thủy phân cho thấy sự biến đổi rõ rệt của sơ sợi. Với nguyên liệu rơm rạ ban đầu, chưa có sự biến đổi nào, các thành phần xenlulo, lignin, hemixenlulo nằm đan xen đặc khít vào với nhau. Sau quá trình tiền thủy phân bằng axit sunfuric, hầu hết phần hemixenlulo đã được tách ra khỏi rơm rạ, trên hình ảnh SEM đã thấy xuất hiện hình ảnh của xơ sợi. Còn sau quá trình nấu sunfat, khi hầu hết lignin đã được tách ra khỏi bột xenlulo, có thể quan sát thấy rõ hình ảnh xơ sợi xenlulo.



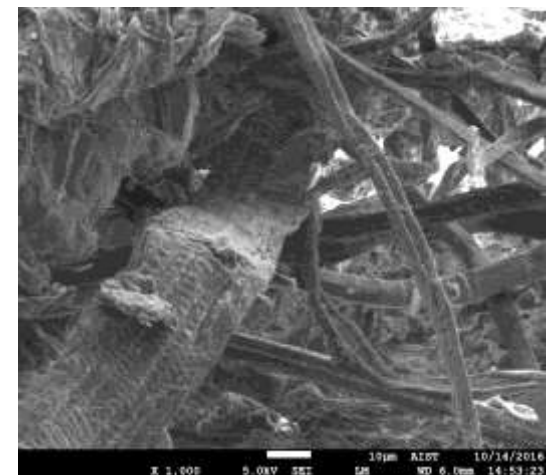
1a



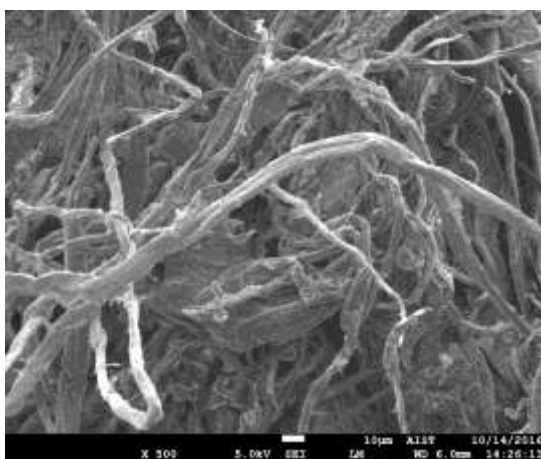
1b



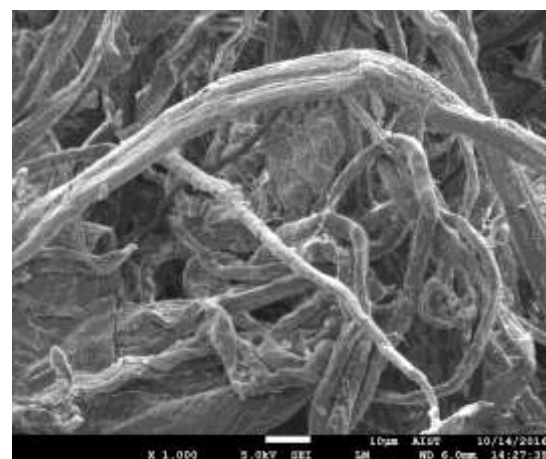
2a



2b



3a



3b

Hình 3.21. Hình ảnh SEM của rom rạ và xenlulo
(1-nguyên liệu ban đầu; 2-rom rạ sau tiền thủy phân; 3-bột xenlulo)

3.5. Nghiên cứu chế tạo xenlulo theo phương pháp sử dụng hydropeoxit trong môi trường axit

Như đã biết, hệ tác nhân hydropeoxit hay oxi trong môi trường kiềm là tác nhân nhân tách loại lignin tương đối tốt. Tuy nhiên ứng dụng của hệ tác nhân này cũng còn hạn chế, hiệu quả chưa cao đối với nguyên liệu gỗ. Hiện nay trong sản xuất bột giấy từ nguyên liệu gỗ, hydropeoxit được sử dụng cho tẩy trắng bột cơ, và bột hóa (bột xenlulo) ở công đoạn kiềm hóa oxi hóa (EOP) sau tẩy trắng bằng clo hoặc dioxit clo. Hydropeoxit là một tác nhân tẩy trắng bột hóa theo công nghệ không sử dụng clo (TCF-Total chlorine free), nhưng do một số nguyên nhân, như giá thành cao và khó đạt độ trắng cao, bột giấy dễ hồi màu nên chưa được áp dụng rộng rãi. Mặc dù vậy công nghệ sản xuất bột giấy (xenlulo) sử dụng hydropeoxit được đánh giá là công nghệ thân thiện môi trường và có tiềm năng lớn.

Tác dụng tách loại lignin của hydropeoxit trong môi trường axit kém hiệu quả hơn, vì vậy cần sử dụng xúc tác bổ sung. Cơ chế tác dụng của hệ tác nhân như vậy đã được trình bày trong phần Tổng quan.

Xuất phát từ cách tiếp cận vấn đề: tác dụng tách loại lignin của hydropeoxit trong môi trường axit có thể hiệu quả hơn đối với các dạng nguyên liệu thân thảo, mà lignin dễ chuyển hóa hơn, từ năm 2010 tác giả Luận án đã tiến hành nghiên cứu sử dụng hệ tác nhân hydropeoxit bổ sung axit sunfuric và natri molipdat để chế tạo bột giấy hiệu suất cao từ thân cây ngô. Kết quả đạt được đã được phát triển ứng dụng cho chế tạo xenlulo từ rơm rạ và thân ngô.

Mục tiêu của quá trình chế tạo xenlulo từ rơm rạ và thân ngô vẫn là tách loại lignin và các thành phần khác từ nguyên liệu, để chế tạo ra xenlulo phù hợp cho tẩy trắng để thu được xenlulo chất lượng cao hơn. Việc lựa chọn axit sunfuric làm môi trường chuyển hóa hydropeoxit thành anion HOO^- (tác nhân phản ứng với lignin) được xem là phù hợp, bởi axit sunfuric là axit cơ bản, dễ sử dụng và ít độc hơn như các axit clohydric hay axit photphoric. Trong số các xúc tác phản ứng anion hóa hydropeoxit, là Na_2MoO_4 , Na_2WO_4 hay TiO_2 thì Na_2MoO_4 là phù hợp hơn về giá thành, hiệu quả xúc tác.

Khác với hệ tác nhân hydropeoxit trong môi trường kiềm (NaOH), khi lignin bị phân hủy và đồng thời được hòa tan trong dung dịch kiềm, trong môi trường axit hydropeoxit chỉ có thể chuyển hóa lignin thành dạng dễ hòa tan hơn. Vì vậy, sau khi xử lý bằng hydropeoxit trong môi trường axit cần có công đoạn “trích ly” lignin bằng dung dịch kiềm. Tuy về trình tự tiến hành quá trình có sự phức tạp nhất định, nhưng nếu như khi sử dụng H_2O_2 trong môi trường kiềm cần tiến hành quá trình ở nhiệt độ cao hơn, chỉ có thể tách loại một lượng nhỏ

lignin, thì hệ tác nhân H_2O_2 trong môi trường axit có bổ sung xúc tác natri molybdat cho phép tách loại lignin nhiều hơn, quá trình có thể tiến hành ở nhiệt độ thấp. Đó cũng là ưu điểm chính của hệ tác nhân này. Trong thực tế sản xuất bột giấy sunfat, hệ tác nhân này đã được sử dụng để tăng cường tách loại lignin trong quá trình tẩy trắng bột bằng dioxit clo ở nhiệt độ cao.

Về nhiệt độ của quá trình chuyển hóa lignin bởi hydroperoxit, như đã biết trong sản xuất bột giấy bằng phương pháp cơ học (APMP - bột kiềm hydroperoxit), tác dụng mạnh nhất của hydroperoxit đối với lignin diễn ra ở nhiệt độ trên nhiệt độ sôi ($157^{\circ}C$) trong khe của máy nghiền đĩa. Tuy vậy, ở nhiệt độ cao hydroperoxit kém bền và bị phân hủy, dẫn đến tiêu hao hóa chất. Vì vậy quá trình chế tạo xenlulo không chế ở nhiệt độ thấp.

Quá trình chế tạo xenlulo từ rơm rạ và thân ngô được tiến hành 2 công đoạn:

- Công đoạn 1: xử lý rơm rạ (nấu) bằng dung dịch hydroperoxit có bổ sung H_2SO_4 và Na_2MoO_4 ở các điều kiện (mức sử dụng hóa chất, nhiệt độ, thời gian xử lý) khác nhau. Tỉ dịch được giữ cố định là 1:10, bởi qua quan sát tỉ dịch này là tối thiểu, đủ để nguyên liệu được ngập trong dịch nấu.

Chế độ nhiệt (nhiệt độ xử lý) được xác định trên cơ sở một loạt thực nghiệm thăm dò, đáp ứng rơm rạ có thể chuyển hóa thành bột xenlulo, đồng thời không tiến hành ở nhiệt độ quá cao, tránh phân hủy hydroperoxit.

- Công đoạn 2: bột sau nấu được rửa và tiếp tục trích ly kiềm bằng dung dịch NaOH với mức sử dụng, nhiệt độ và thời gian xử lý khác nhau.

Đã tiến hành khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố công nghệ của quá trình xử lý hai công đoạn, đến hiệu suất và tính chất của bột xenlulo. Chỉ tiêu đánh giá các giá trị thích hợp là hiệu suất thu bột xenlulo và hàm lượng α – xenlulo trong bột xenlulo.

Để xác định được chế độ công nghệ thích hợp của công đoạn 1, bằng một loạt thực nghiệm sơ bộ, đã cố định chế độ trích ly kiềm (công đoạn 2) với mức sử dụng kiềm là 2,5 % so với rơm rạ, nhiệt độ xử lý $100^{\circ}C$ (nhiệt độ sôi của huyền phù bột xenlulo) và thời gian xử lý là 30 phút.

Các thực nghiệm nấu rơm rạ ở nhiệt độ $120^{\circ}C$ trong 180 phút, khi chỉ bổ sung từng loại hóa chất độc lập ($H_2O_2/Na_2MoO_4/H_2SO_4$) không có khả năng chuyển hóa rơm rạ thành bột xơ sợi, chứng tỏ khả năng tách loại lignin của hỗn hợp tác nhân tách loại lignin và xúc tác.

Mục đích là xác định được điều kiện công nghệ thích hợp đối với rơm rạ, rồi áp dụng cho nguyên liệu là thân ngô.

3.5.1. Ảnh hưởng của mức sử dụng hydropeoxit

Tiến hành xử lý nguyên liệu rơm rạ ở điều kiện sau:

- Mức sử dụng H_2SO_4 : 1,5% so với nguyên liệu khô tuyệt đối;
- Mức sử dụng Na_2MoO_4 : 0,1 %;
- Nhiệt độ xử lý: 120°C;
- Thời gian xử lý : 180 phút (gia nhiệt từ 60°C đến 120°C trong 60 phút, bảo ôn ở 120°C trong 120 phút);
- Mức sử dụng H_2O_2 thay đổi trong khoảng 5-20%.

Rơm rạ sau đó được rửa, đánh tơi, vắt nước và tiếp tục xử lý với kiềm ở điều kiện nêu trên để hòa tan lignin. Sau đó lại rửa bột, vắt nước, sấy để xác định hiệu suất bột và phân tích tính chất của xenlulo.

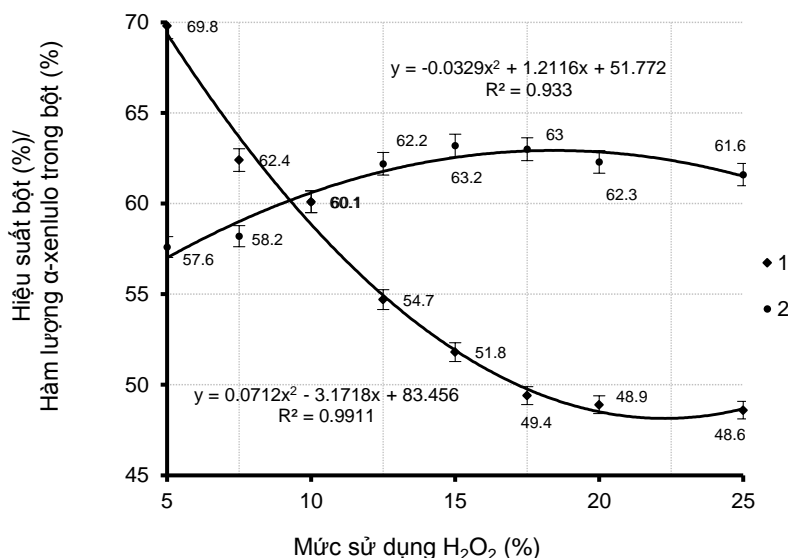
Kết quả khảo sát ảnh hưởng của mức sử dụng H_2O_2 tới hiệu suất và tính chất của bột (hình 3.22), khi sử dụng hệ xúc tác Na_2MoO_4 và H_2SO_4 (với mức sử dụng 0,1 và 1,5 % tương ứng so với rơm rạ) cho thấy, khả năng tách loại lignin của hệ tác nhân tăng, khi mức sử dụng H_2O_2 tăng từ 5 đến 20%. Trong khi đó thông số hàm lượng α -xenlulo của bột đạt giá trị cực đại ở mức sử dụng khoảng 15% so với rơm rạ. Sự biến đổi của tính chất bột diễn ra theo quy luật của hàm bậc hai, với sai số kết quả thực nghiệm 1%.

Có thể thấy, cùng với hiệu suất bột giảm từ 69,8 % xuống 51,8 %, hàm lượng α -xenlulo trong bột tăng từ 57,6 % tới 63,2 %, tức sự nâng cao chất lượng bột tăng dần. Khi tiếp tục tăng mức sử dụng H_2O_2 tới mức 20 % so với rơm rạ, quá trình tách loại lignin vẫn tiếp tục diễn ra, khi hiệu suất bột giảm tới 48,6 %. Ở đây đồng thời cũng quan sát thấy sự suy giảm hàm lượng α -xenlulo trong bột, từ 63,2 % (là mức cao nhất) xuống 61,6 %.

Phân tích hàm lượng lignin, độ tro và cacbohydrat (xenlulo + pentozan) của bột thu được cho thấy, ở mức sử dụng H_2O_2 15 % so với rơm rạ, thì hàm lượng lignin, độ tro và cacbohydrat còn lại trong bột tương ứng là 3,4 %, 2,4 % và 93,4 %, tức so với lượng trong rơm rạ ban đầu đã có 89,7 % lignin, 90 % các chất vô cơ và khoảng 26 % cacbohydrat bị phân hủy. Trong số polysaccarit thì chủ yếu chỉ có pentozan bị phân hủy, còn xenlulo hầu như chưa bị ảnh hưởng.

Khi tiếp tục tăng mức sử dụng H_2O_2 , chẳng hạn lên mức 17,5% so với rơm rạ, hàm lượng lignin, độ tro và cacbohydrat trong bột khi đó tương ứng là 4,4; 2,5 và 91,6 %. Vậy nhưng, với hiệu suất bột chỉ còn 49,4 %, thì cũng chỉ có 87% lignin được tách loại, các chất vô cơ hầu như không bị ảnh hưởng tiếp theo, trong khi đó đã có thêm khoảng 3% cacbohydrat bị phân hủy và hòa tan. Điều đó cũng thể hiện qua sự suy giảm (tuy không nhiều) về hàm

lượng α -xenlulozơ trong bột, từ 63,2 % xuống còn 63,0 %. Như vậy có thể thấy mức sử dụng H_2O_2 15 % so với rơm rạ là thích hợp.



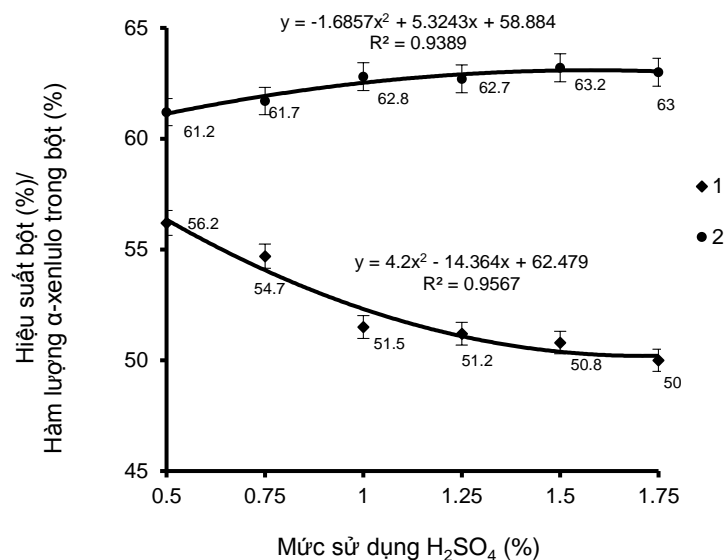
Hình 3.22. Ảnh hưởng của mức sử dụng H_2O_2 tới hiệu suất và tính chất bột xenlulo
(1: Hiệu suất bột, 2: Hàm lượng α -xenlulo trong bột)

Có thể nói, sự dao động về các chỉ tiêu chất lượng bột, trong khoảng mức sử dụng H_2O_2 từ 12,5 % tới 17,5 % (so với rơm rạ) là không đáng kể, vì vậy tùy từng trường hợp có thể áp dụng mức sử dụng trong khoảng nêu trên.

3.5.2. Ảnh hưởng của mức sử dụng H_2SO_4

Đối với mức sử dụng axit sunfuric, đã tiến hành một loạt thực nghiệm xử lý rơm rạ với mức sử dụng H_2O_2 và Na_2MoO_4 tương ứng là 15 % và 0,1 % so với rơm rạ. Kết quả thu được (hình 3.23) cho thấy, trong khoảng mức sử dụng H_2SO_4 từ 1,0-1,5 % so với rơm rạ, không có sự khác biệt nhiều về hiệu suất và tính chất của bột xenlulo thu được: với mức sử dụng 1,0 % thì hiệu suất bột và hàm lượng α -xenlulo trong bột tương ứng là 51,1 % và 62,8 %, còn ở mức sử dụng 1,5 % - tương ứng là 50,8 % và 63,2 %. Vì vậy, với mục tiêu giảm tiêu hao axit, có thể chấp nhận mức sử dụng 1,0 % so với rơm rạ. Mức sử dụng > 1,75 % không hiệu quả.

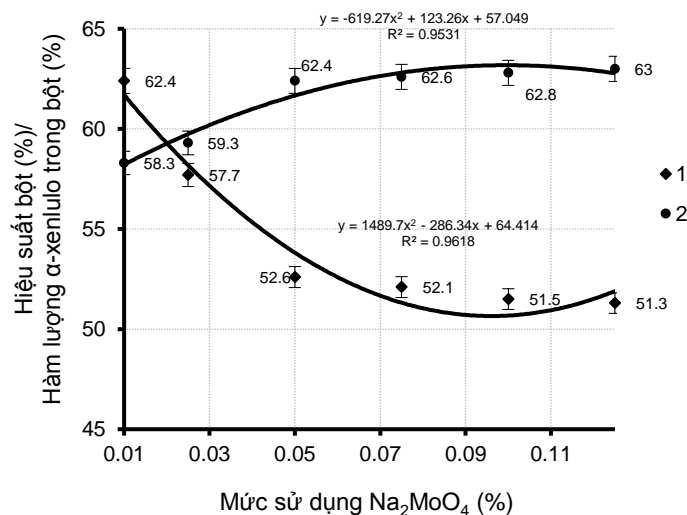
Khi sử dụng hệ tác nhân không bổ sung axit sunfuric (hiệu suất xenlulo đạt được khoảng 68%), do chỉ có các chất tan trong nước và một phần nhỏ các chất khác, có thể là hemixenlulo bị tách ra khỏi rơm rạ. Có thể thấy rõ vai trò của axit trong phản ứng tách loại lignin: khi tăng mức sử dụng axit, tức tăng nồng độ axit trong dung dịch, mức tách loại lignin cũng tăng, đồng thời hiệu suất bột giảm.



Hình 3.23. Ảnh hưởng của mức sử dụng H_2SO_4 tới hiệu suất và tính chất bột xenlulo
(1: Hiệu suất bột, 2: Hàm lượng α -xenlulo trong bột)

3.5.3. Ảnh hưởng của mức sử dụng xúc tác Na_2MoO_4

Tương tự, đã tiến hành một loạt thực nghiệm xử lý rơm rạ với mức sử dụng H_2O_2 và H_2SO_4 tương ứng là 15 % và 1,0 % so với rơm rạ. Mức sử dụng Na_2MoO_4 được khảo sát trong khoảng 0,01-0,1 % so với rơm rạ. Từ kết quả thu được (hình 3.24) có thể thấy, khi tăng mức sử dụng Na_2MoO_4 từ mức 0,01 % lên mức 0,125 % so với rơm rạ, hiệu quả tách loại lignin tăng đáng kể, kéo theo hiệu suất bột giảm. Tuy nhiên, tuy hàm lượng α -xenlulo trong bột có tăng, nhưng hiệu suất α -xenlulo (khoảng 34,2 g/100 g rơm rạ) thì hầu như không thay đổi. Như vậy khác với axit sunfuric, tác dụng của natri molybdat mang tính “chọn lọc”, tức chỉ tác dụng tách loại lignin, mà không ảnh hưởng đến phân hủy xenlulo. Để đạt được mục tiêu về hiệu suất và tính chất của bột, có thể áp dụng mức sử dụng của Na_2MoO_4 trong khoảng 0,05-0,75 % so với rơm rạ.



Hình 3.24. Ảnh hưởng của mức sử dụng Na_2MoO_4 tới hiệu suất và tính chất bột xenlulo thu được (1: Hiệu suất bột, 2: Hàm lượng α -xenlulo trong bột)

Từ các kết quả thu được có thể đưa ra điều kiện công nghệ phù hợp cho công giai đoạn 1 của quá trình như sau:

- Mức sử dụng hóa chất (% so với nguyên liệu khô tuyệt đối):
 - + H_2O_2 : 15 %;
 - + H_2SO_4 : 1,0 %;
 - + Na_2MoO_4 : 0,05%.
- Nhiệt độ xử lý: 120°C;
- Thời gian xử lý: 180 phút (gia nhiệt từ 60°C đến 120°C trong 60 phút, bảo ôn ở 120°C trong 120 phút);

3.5.4. Tối ưu hóa điều kiện trích ly kiềm

Trên đây (mục 3.5.1-3.5.3) đã cố định điều kiện của công đoạn 2 (trích ly kiềm) để xác định điều kiện của công đoạn 1. Điều kiện trích ly kiềm này đã được xác định sơ bộ bằng một số thực nghiệm thăm dò, đáp ứng điều kiện hòa tan lignin đã bị phân hủy bởi hydropeoxit trong công đoạn 1, đồng thời để thu được bột xenlulo phù hợp cho tẩy trắng thành xenlulo chất lượng cao.

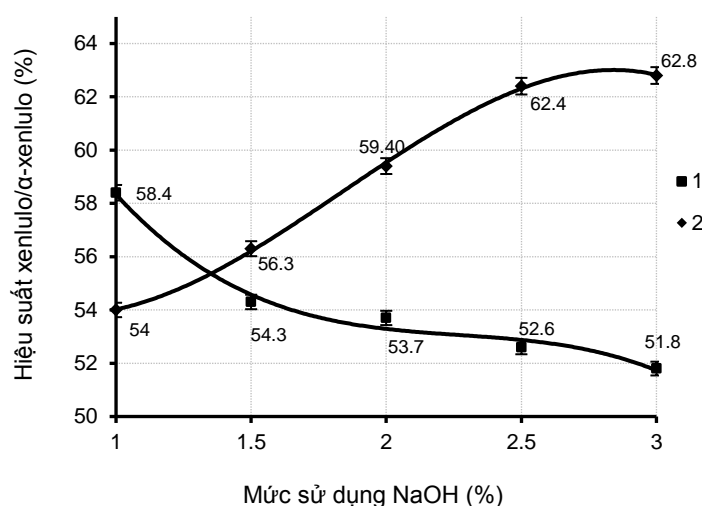
Với mục tiêu tối ưu hóa điều kiện công đoạn trích ly kiềm, đã tiến hành xử lý 300 g rom rạ với điều kiện công nghệ của giai đoạn 1 đã được xác định:

- Mức sử dụng hóa chất (% so với rom rạ KTĐ):
 - H_2O_2 : 10 %; H_2SO_4 : 1%; Na_2MoO_4 : 0,05%.
- Nhiệt độ xử lý: 120°C;

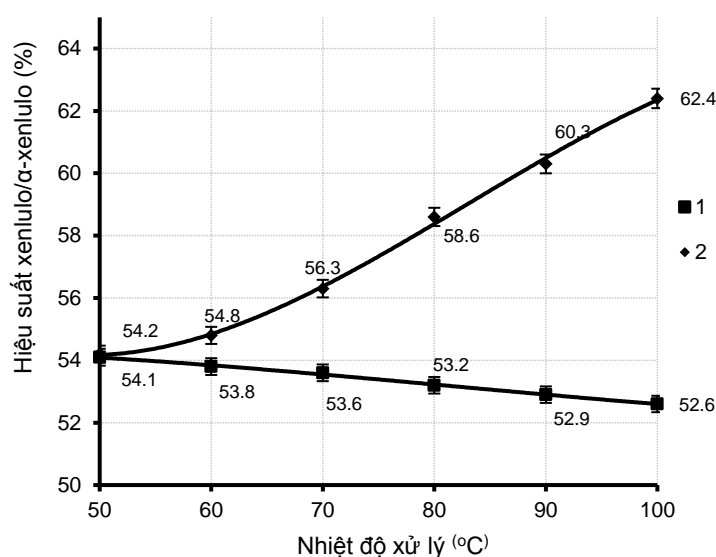
- Thời gian xử lý: 180 phút (gia nhiệt từ 60°C đến 120°C trong 60 phút, bảo ôn ở 120°C trong 120 phút).

Rơm rạ sau xử lý được nghiền, rửa và sấy khô (thu được 138 g bột khô gió), sử dụng cho nghiên cứu tối ưu hóa giai đoạn 2.

Kết quả thực nghiệm trích ly kiềm rơm rạ sau khi xử lý với H_2O_2 bổ sung H_2SO_4 và Na_2MoO_4 , với thay đổi mức sử dụng NaOH và thời gian xử lý khác nhau (hình 3.25, 3.26) khẳng định, mức sử dụng kiềm 2,5% so với rơm rạ ban đầu và thời gian xử lý 30 phút là phù hợp.



Hình 3.25. Ảnh hưởng của mức sử dụng NaOH tới hiệu suất và tính chất bột xenlulo (1: Hiệu suất bột, 2: Hàm lượng α-xenlulo trong bột)



Hình 3.26. Ảnh hưởng của nhiệt độ trích ly kiềm tới hiệu suất và tính chất bột xenlulo (1: Hiệu suất bột, 2: Hàm lượng α-xenlulo trong bột)

Từ những kết quả thu được có thể đưa ra điều kiện công nghệ thích hợp chế tạo xenlulo hai công đoạn từ rơm rạ như sau:

Công đoạn 1:

- Mức sử dụng hóa chất (% so với nguyên liệu khô tuyệt đối):
 H_2O_2 : 10 %; H_2SO_4 : 1,0 %; Na_2MoO_4 : 0,05%.
- Tỷ dịch 1:12;
- Nhiệt độ xử lý: 120°C;
- Thời gian xử lý : 180 phút (gia nhiệt từ 60°C đến 120°C trong 60 phút, bảo ôn ở 120°C trong 120 phút);

Công đoạn 2:

Xử lý bằng dung dịch NaOH với mức sử dụng 2,5 % so với rơm rạ, ở nhiệt độ sôi của dịch nấu trong 30 phút.

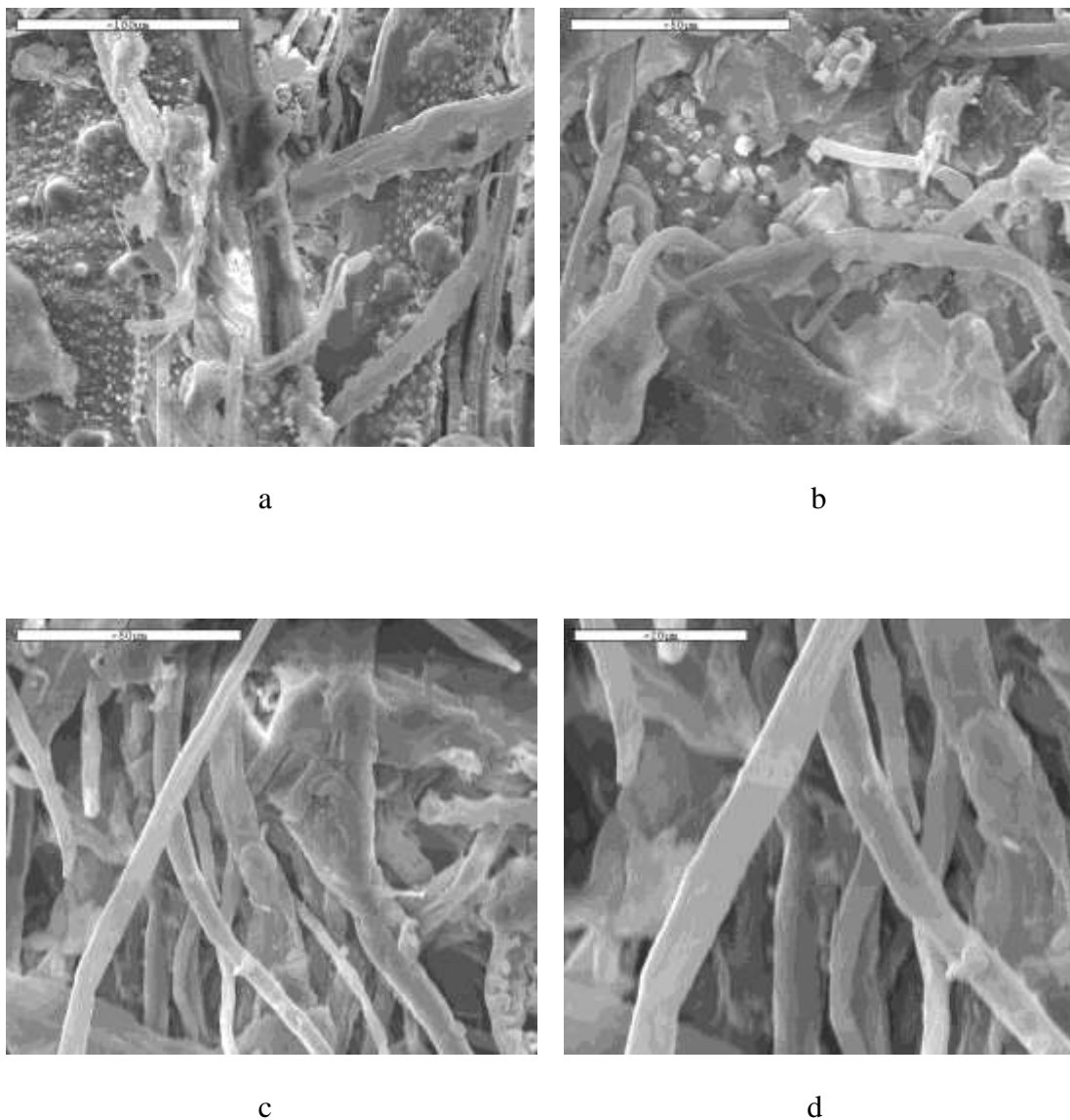
Với điều kiện công nghệ này, có thể thu được bột xenlulo chưa tẩy trắng hiệu suất đạt 52,6 %; hàm lượng α -xenlulo trong bột là 62,4 %; hàm lượng lignin còn lại trong bột là 3,4 %; độ tro 4,2%.

So với phương pháp nấu sunfat tiền thủy phân, quá trình nấu rơm rạ với dung dịch hydropeoxit trong môi trường axit tiến hành ở nhiệt độ cao hơn, nhưng không sử dụng hợp chất lưu huỳnh, cho xenlulo có hiệu suất và tính chất tương đương. Phân tích các chỉ tiêu ô nhiễm của toàn bộ dung dịch thải bỏ (dịch đen), được thu gom trong quá trình tạo bột xenlulo cho thấy, chỉ tiêu COD (g/g bột) và BOD₅ (g/g bột) của quá trình xử lý rơm rạ hai công đoạn bằng hydropeoxit kết hợp kiềm tương ứng là 143 và 87, thấp hơn so với quá trình nấu sunfat tiền thủy phân (tương ứng là 167 và 96).

Thực nghiệm cho thấy, dung dịch thải sau công đoạn 1 có thể tái sử dụng, giảm được tiêu hao hóa chất. Nước thải (lọc, rửa) sau công đoạn 1 và 2 khi phối trộn với nhau cho dung dịch có pH xấp xỉ 6,0, lignin kết lắng và có thể thu hồi được khoảng >10% so với rơm rạ. Đây được đánh giá là ưu điểm của phương pháp, khi có thể thu hồi được lignin, nâng cao tính khả thi và có tiềm năng triển khai ở quy mô công nghiệp.

Quan sát hình ảnh SEM của các mẫu rơm rạ và bột sau các công đoạn xử lý (hình 3.27) có thể thấy, xử lý rơm rạ bằng hydropeoxit kết hợp với kiềm đã làm thay đổi hoàn toàn cấu trúc của rơm rạ. Nếu như ở mẫu rơm rạ chưa qua xử lý (hình a), các thành phần của nguyên liệu còn liên kết với nhau thành một khối đặc, thì dưới tác dụng của hydropeoxit, các thành phần khác ngoài xơ sợi đã bị hòa tan, làm lộ ra các xơ sợi (hình b). Tuy nhiên, sau công đoạn (1) này, do lignin chưa được tách loại nhiều, nên sự kết khối của xơ sợi với lignin còn tương đối rõ rệt. Sau công đoạn (2) xử lý với kiềm, khi lignin đã bị hòa tan gần hết, xơ sợi có dạng

toí, mỏng hơn nhiều so với nấú sunfat tiền thủy phân. Điều này có ảnh hưởng tốt tới quá trình chế tạo nanoxenlulo.



Hình 3.27. Ảnh SEM của bột xenlulo thu được
(a,b- sau công đoạn 1, độ phóng đại 5000 và 10000 lần;
c,d- sau công đoạn 2, độ phóng đại 5000 và 10000 lần)

Bên cạnh phân tích tính chất của mỗi mẫu bột xenlulo thu được, đã đồng thời nghiên cứu đường hóa xenlulo bằng enzyme (hỗn hợp enzyme kết hợp Cellic Ctec & Htec (Novozymes), với mức sử dụng enzyme CTec 80 FPU/g và HTec 18 FPU/g nguyên liệu khô tuyệt đối, trong 120 giờ. Kết quả cho thấy tất cả các mẫu xenlulo đều có khả năng chuyển hóa thành đường (C6) cho hiệu suất khá cao. Mẫu bột thu được theo điều kiện công nghệ xử lý thích hợp, cho hiệu suất đường khử đạt 40-42% so với nguyên liệu rơm rạ ban đầu.

Áp dụng điều kiện công nghệ đã xác lập được qua nghiên cứu đối với rơm rạ, cho nguyên liệu là thân ngô, đã thu được bột xenlulo hiệu suất 45,8%, có hàm lượng lignin 2,2%, độ tro 1,1% và hàm lượng α -xenlulo 62,7%.

3.6. Nghiên cứu các yếu tố công nghệ của quá trình tẩy trắng xenlulo

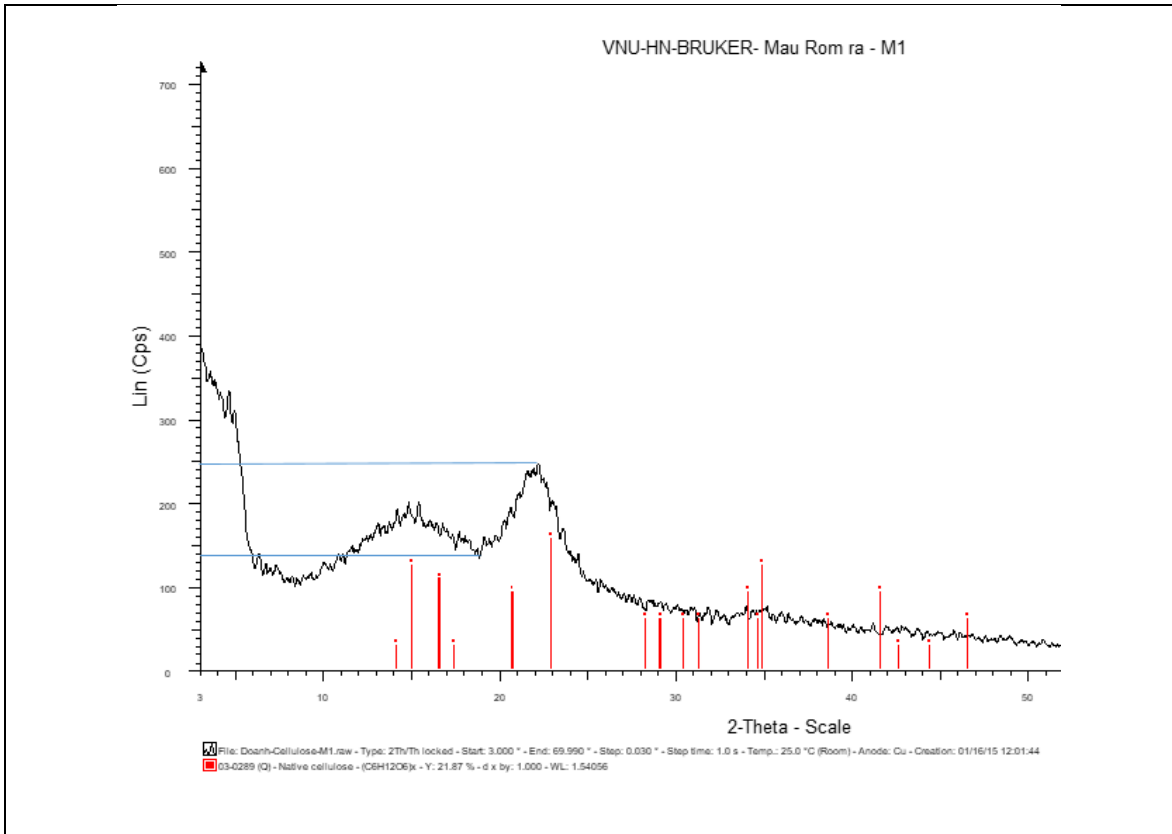
3.6.1. Tổng hợp và so sánh tính chất của xenlulo chưa tẩy trắng

Hiệu suất và tính chất của xenlulo chưa tẩy trắng thu được theo các phương pháp khác nhau, được trình bày trên bảng 3.8 (các giá trị trung bình cộng).

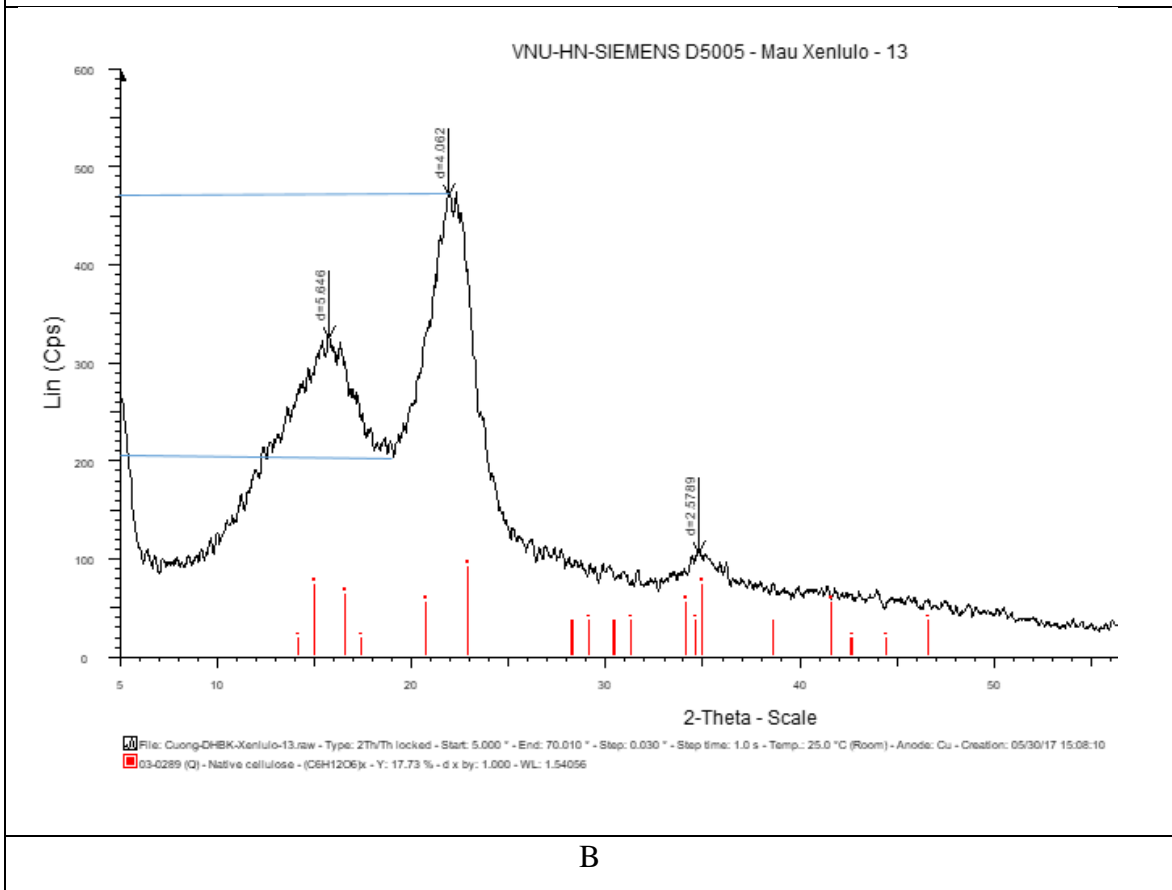
Bảng 3.8. Tính chất của xenlulo chưa tẩy trắng chế tạo theo các phương pháp khác nhau

TT	Phương pháp chế tạo	Hiệu suất bột xenlulo (% so với nguyên liệu)		Hàm lượng α - xenlulo trong bột (%)		Hàm lượng lignin trong bột xenlulo (%)		Độ tro của bột xenlulo (%)		Hiệu suất α -xenlulo (% so nguyên liệu)	
		Rơm rạ	Thân ngô	Rơm rạ	Thân ngô	Rơm rạ	Thân ngô	Rơm rạ	Thân ngô	Rơm rạ	Thân ngô
1	Xử lý kiềm ở 70°C (Bột xenlulo xút)	46,4	-	63,5	-	3,4	-	5,3	-	29,5	-
2	Nấu sunfat tiền thủy phân (Bột xenlulo sunfat)	46,1	44,3	76,7	69,2	1,2	1,3	3,1	0,8	36,3	30,6
3	Xử lý bằng H ₂ O ₂ trong môi trường axit (Bột xenlulo hydropeoxit)	52,6	45,8	62,4	62,7	3,4	2,2	4,2	1,1	32,8	28,7

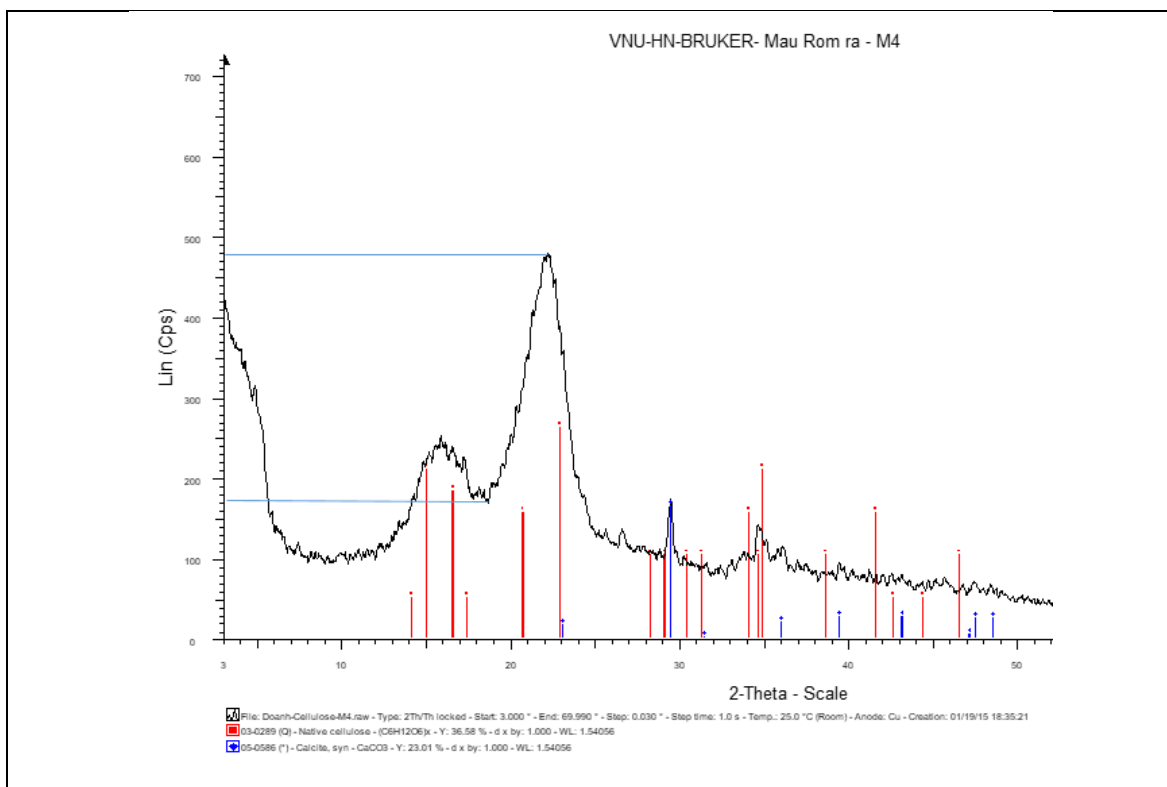
Bằng cách phân tích phổ XRD của các mẫu bột (hình 3.28) và tính độ kết tinh của xenlulo (Bảng 3.9), có thể thấy khi xử lý để thu bột xenlulo thì độ kết tinh của xenlulo tăng lên so với nguyên liệu rơm rạ ban đầu. Độ kết tinh của xenlulo thu được theo các phương pháp khác nhau có thể sắp xếp theo thứ tự: xenlulo sunfat > xenlulo hydropeoxit > xenlulo xút. Về nguyên tắc thì xenlulo có độ kết tinh cao phù hợp hơn cho chế tạo vật liệu, còn xenlulo có độ kết tinh thấp dễ chuyển hóa thành hóa chất. Đối với nguyên liệu là rơm rạ, các kết quả này là những điểm mới được đưa ra trong lĩnh vực chế biến sinh-hóa học và cơ học vật liệu lignoxenlulo.



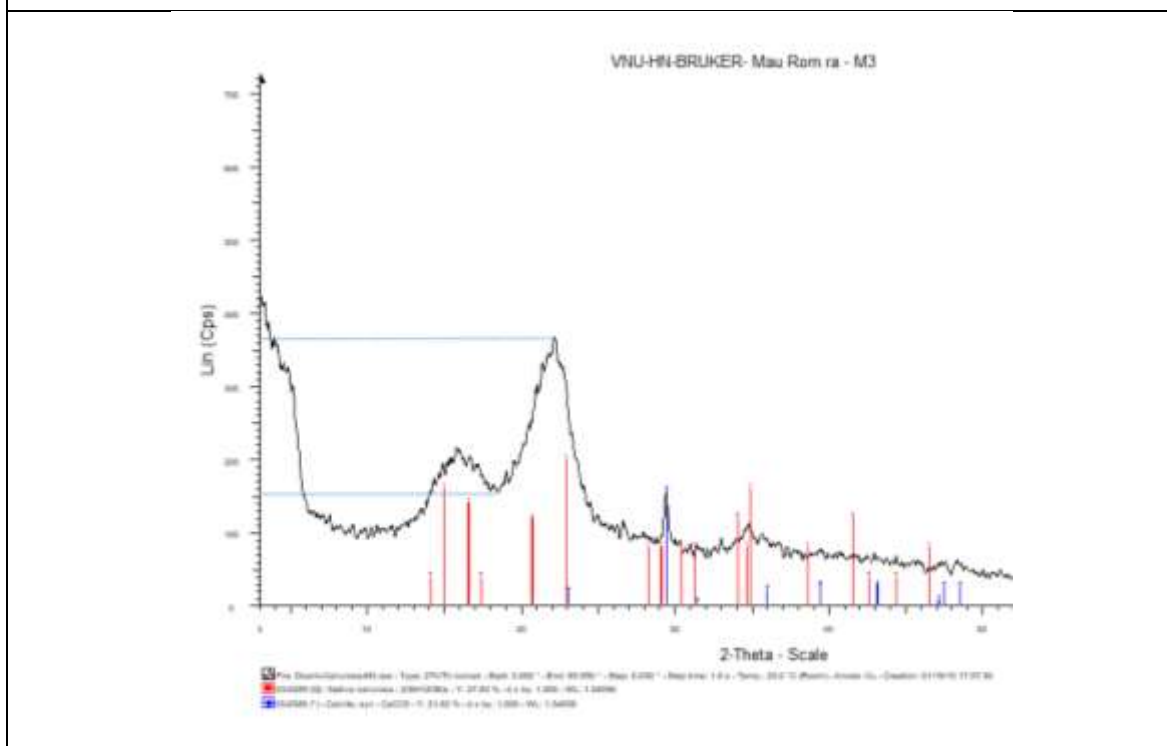
A



B



C



D

Hình 3.28: Phổ XRD của nguyên liệu ban đầu (a), bột xút (b), bột sunfat (c) và bột hydropeoxit (d)

Bảng 3.9. Độ kết tinh của xenlulo chưa tẩy trắng

	Mẫu nguyên liệu và xenlulo	Độ kết tinh của xenlulo (%)
1	Nguyên liệu ban đầu	43,9
2	Xenlulo xút	56,7
3	Xenlulo sunfat	64,1
4	Xenlulo hydropeoxit	58,4

Nhìn chung, khó có thể so sánh hay đánh giá phương pháp nào là tốt nhất, bởi mỗi phương pháp chế tạo xenlulo đều có những đặc điểm riêng về hóa chất sử dụng, trình tự tiến hành quá trình, sản phẩm phụ và tính chất của xenlulo. Bên cạnh đó, các yếu tố về môi trường, tái sử dụng và tận dụng chất thải,... Hơn nữa, sự phù hợp của xenlulo sau khi tẩy trắng và làm giàu còn phải cần đánh giá qua quá trình nghiên cứu ứng dụng sau này.

Theo hiệu suất thu bột xenlulo và các chỉ tiêu kỹ thuật của xenlulo, có thể khẳng định cả hai dạng nguyên liệu đều phù hợp cho chế tạo xenlulo. Sơ bộ có thể đánh giá các phương pháp chế tạo đều khả thi cả về mặt kỹ thuật lẫn hiệu quả kinh tế.

Về hiệu suất xenlulo, kết quả thu được một cách “ngẫu nhiên” cả ba phương pháp đều cho hiệu suất tương đương nhau đối với nguyên liệu là rơm rạ và chênh lệch không đáng kể đối với nguyên liệu là thân ngô, tuy rằng có sự khác biệt nhất định về tính chất của xenlulo chưa tẩy trắng.

Đối với cả hai dạng nguyên liệu, nếu không tính đến yếu tố môi trường thì phương pháp nấu sunfat tiên thủy phân hiệu quả nhất, cho bột hiệu suất tương đương, nhưng tính chất của bột chưa tẩy trắng tốt nhất.

So với phương pháp xử lý kiềm, xử lý bằng H_2O_2 trong môi trường axit có mức sử dụng kiềm thấp hơn, cho bột có hàm lượng α -xenlulo thấp hơn chút, nhưng hiệu suất α -xenlulo lại cao hơn do hiệu suất bột cao hơn. Hơn nữa, như đã trình bày ở trên, theo phương pháp này có thể thu hồi được >50% lignin. Đây là phương pháp sử dụng tác nhân thân thiện môi trường hơn, cần nghiên cứu phát triển.

Về nguyên tắc, xenlulo chưa tẩy trắng có thể thu được theo các phương pháp chế tạo khác nhau ở trên, có thể sử dụng làm nguyên liệu chế tạo ra các sản phẩm khác nhau, khi không cần phải nâng cao độ tinh khiết của xenlulo. Trong nghiên cứu này, mục tiêu đặt ra là chế tạo được xenlulo có độ tinh khiết cao, sử dụng cho chuyển hóa thành xenlulo tan và vật liệu/ hóa chất khác trên nền xenlulo. Vì vậy nhiệm vụ tiếp theo được đặt ra tẩy trắng, kèm

theo tính chất xenlulo, áp dụng các phương pháp hiện đại, thực tế là quá trình tiếp tục tách loại lignin và các tạp chất khác của xenlulo.

Trong số các mẫu, đã chọn xenlulo từ rơm rạ, theo phương pháp nấu sunfat tiền thủy phân (gọi tắt là xenlulo sunfat) và nấu bằng hydropeoxit trong môi trường axit (gọi tắt là xenlulo hydropeoxit) để nghiên cứu tẩy trắng. Để tiến hành thực nghiệm, đã chế tạo 300 g khô gió mỗi loại xenlulo để sử dụng cho nghiên cứu. Trị số Kappa của bột được xác định tương ứng là 9,4 đv và 15,2 đv.

Như đã biết, các tính chất quan trọng của xenlulo là độ trắng và hàm lượng α -xenlulo. Vì vậy, để nâng cao chất lượng xenlulo từ nguyên liệu rơm rạ, ta cần cải thiện một số chỉ tiêu chính này.

Độ trắng của xenlulo được nâng cao bằng cách tẩy trắng, còn để nâng cao hàm lượng α -xenlulo có thể tiến hành làm giàu bằng cách xử lý với kiềm ở điều kiện nhất định. Hầu hết các phương pháp tẩy trắng và làm giàu xenlulo phổ biến hiện nay, đều có tác dụng những không mong muốn kèm theo, ảnh hưởng tới tính chất của xenlulo. Do đó đối với xenlulo từ rơm rạ, về nguyên tắc có bậc trùng hợp không cao so với xenlulo từ gỗ, cần lựa tác nhân tẩy trắng và các phương pháp phù hợp, hiệu quả để đạt được mục tiêu.

Như đã trình bày ở trên (mục 1.3), dioxit clo và hydropeoxit là những lựa chọn phù hợp để tẩy trắng xenlulo. Hiện nay trong công nghiệp sản xuất bột giấy hóa học và xenlulo tan, các sơ đồ công nghệ tẩy trắng ECF với chất tẩy là dioxit clo đang được áp dụng tương đối rộng rãi và hiệu quả. Ở nước ta, các dự án xây mới, mở rộng, cải tạo các nhà máy sản xuất bột giấy đều áp dụng công nghệ tẩy trắng này. Dioxit clo có tính chọn lọc cao, ít ảnh hưởng đến xenlulo. Xenlulo tẩy trắng sử dụng dioxit có độ tinh khiết cao, phù hợp cho chế tạo xenlulo tan. Hydropeoxit cũng là lựa chọn phù hợp, cho độ trắng đáp ứng yêu cầu, nhưng không tách loại triệt để lignin, vì vậy xenlulo có thể sử dụng cho chế tạo các sản phẩm khác, như nanoxenlulo.

Từ đó, đã lựa chọn dioxit clo để tẩy trắng bột xenlulo sunfat và hydropeoxit để tẩy trắng xenlulo hydropeoxit.

3.6.2. Tẩy trắng xenlulo sunfat bằng dioxit clo

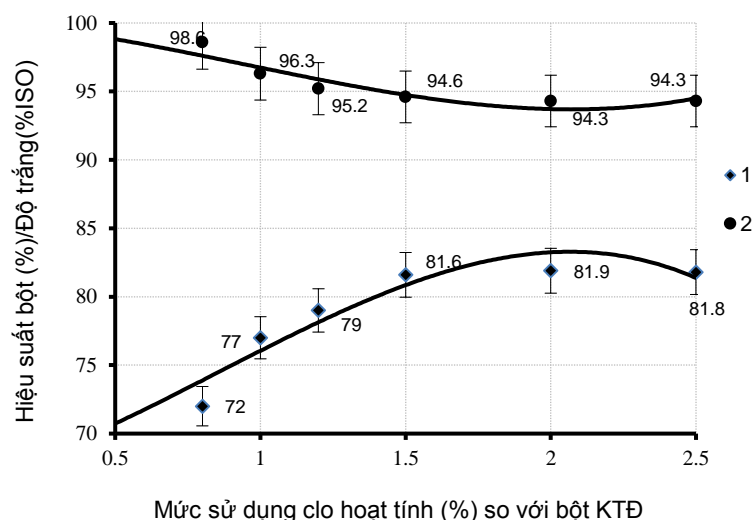
Trong khuôn khổ nghiên cứu này, đã lựa chọn sơ đồ tẩy trắng bằng dioxit clo theo sơ đồ tẩy trắng rút gọn 3 công đoạn, bao gồm công đoạn tách loại lignin bằng dioxit clo, kiềm hóa tăng cường hydropeoxit và công đoạn tẩy trắng bằng dioxit clo, ký hiệu là (D₀ - EP - D₁).

Để xác định điều kiện công nghệ thích hợp, đã khảo sát ảnh hưởng của mức sử dụng

dioxit clo (theo đơn vị clo hoạt tính: 1kg clo hoạt tính tương đương 2,63 kg ClO_2) trong khoảng 0,1÷0,3 % so với bột KTD/1đv Kappa, tương ứng 0,8-2,0% so với bột xenlulo, nhiệt độ trong khoảng 45-70°C và thời gian tẩy trong khoảng 30-60 phút đối với mỗi công đoạn, tới độ trắng và tính chất của bột, từ đó đưa ra các giá trị thích hợp của mỗi thông số.

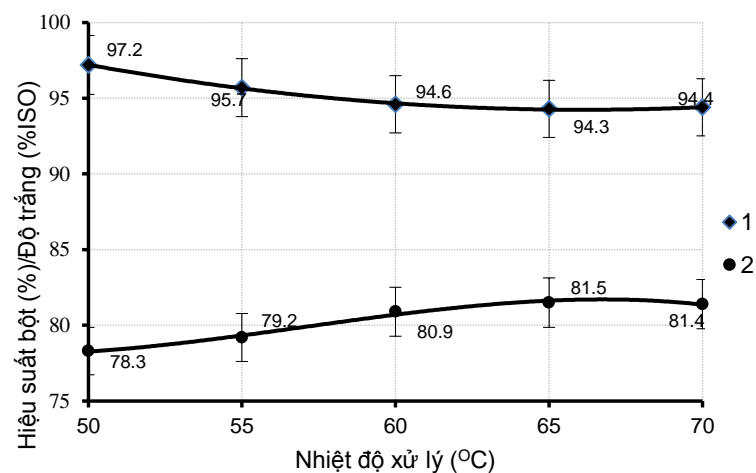
Để nghiên cứu ảnh hưởng của mức sử dụng dioxit clo tới độ trắng của bột nồng độ 10%, đã chọn phân bố mức sử dụng dioxit clo trong 2 công đoạn, là 60% trong công đoạn D_0 và 40% trong công đoạn D_1 . Nhiệt độ xử lý của các công đoạn là 70°C, thời gian xử của mỗi công đoạn là 60 phút. Mức sử dụng NaOH và H_2O_2 trong công đoạn kiềm hóa (EP) là 1,5% so với bột được duy trì cố định.

Kết quả thu được (hình 3.29 và hình 3.30) cho thấy, độ trắng của bột tăng dần cùng với tăng mức sử dụng dioxit clo, đồng thời hiệu suất bột giảm dần. Ở mức sử dụng ClO_2 là 1,5% (theo đơn vị clo hoạt tính), độ trắng của bột đã đạt giá trị tương đối cao là 81% ISO, đồng thời hiệu suất bột vẫn giữ được ở mức 94.6%. Tiếp tục tăng mức sử dụng dioxit clo lên tới ngưỡng 2,0%, độ trắng của bột tăng không đáng kể mà hiệu suất bột cũng duy trì ở mức xấp xỉ. Từ đó có thể thấy mức sử dụng dioxit clo khoảng 1,5 % là thích hợp. Tuy hàm lượng lignin trong bột chỉ chiếm 1,2%, nhưng sau tẩy trắng hiệu suất giảm tới gần 5%, chứng tỏ xenlulo của rom rạ dễ bị tổn thất bởi tác dụng của chất tẩy.



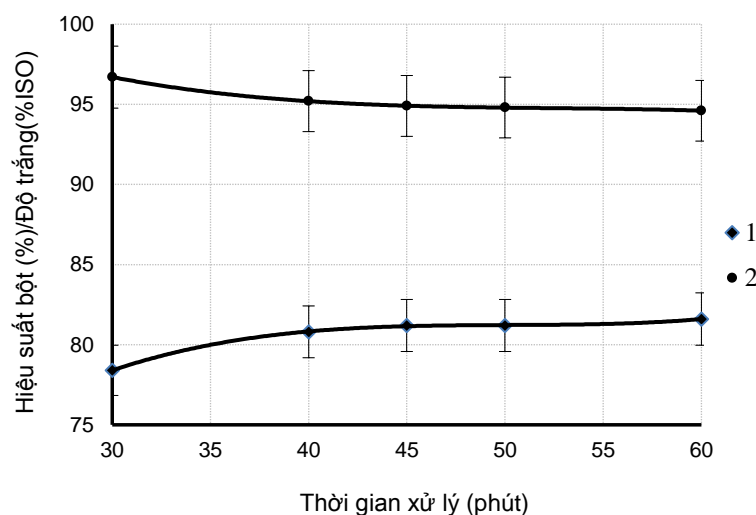
Hình 3.29. Ảnh hưởng của mức sử dụng clo hoạt tính tới độ trắng và hiệu suất của bột xenlulo tẩy trắng (1- Độ trắng; 2- Hiệu suất)

Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ các xử lý của công đoạn D_0 và D_1 cho thấy có thể tẩy trắng ở nhiệt độ 60-65°C (hình 3.30).



Hình 3.30. Ảnh hưởng nhiệt độ tẩy tới độ trắng và hiệu suất của bột xenlulo tẩy trắng (1-Hiệu suất; 2- Độ trắng)

Khảo sát ảnh hưởng của thời gian tẩy đến tính chất của bột, với mức sử dụng clo hoạt tính 1,5% so với bột có thể thấy, cũng có sự thay đổi độ trắng nhất định trong khoảng thời gian xử lý từ 30- 60 phút. Để đạt độ trắng 81-82% ISO thì cần duy trì thời gian trong khoảng 50-60 phút.



Hình 3.31. Ảnh hưởng của thời gian tẩy tới độ trắng và hiệu suất của bột xenlulo tẩy trắng (1-Hiệu suất; 2- Độ trắng)

Từ các thông số công nghệ đã xác định được ở trên, có thể đưa ra sơ đồ tẩy trắng bột xenlulo sunfat bằng dioxit clo theo sơ đồ D₀-EP-D₁ như sau:

- + Nồng độ bột: 10%
- + Mức sử dụng clo hoạt tính: 1,5% (D₀: 0,9% - D₁: 0,6%)
- + Mức sử dụng kiềm: 1,5% so với bột KTĐ
- + Mức sử dụng hydropeoxit: 1,5% so với bột KTĐ

- + Nhiệt độ tẩy: 60-65°C
- + Thời gian tẩy: D_0 : 50-55 phút.

Bột xenlulo tẩy trắng thu được có hiệu suất khoảng 35 % so với rơm rạ ban đầu, có độ trắng xấp xỉ 82% ISO, hàm lượng α -xenlulo 78,5%.

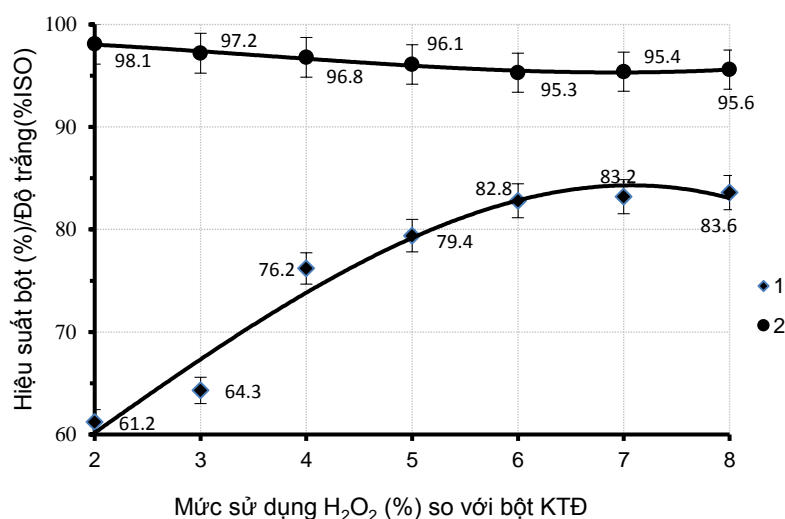
3.6.3. Tẩy trắng xenlulo hydropeoxit bằng hydropeoxit

Quá trình tẩy bằng H_2O_2 trong môi trường kiềm được chia làm 3 giai đoạn với mức sử dụng chất tẩy được phân bố theo mức 50%-25%-25% cho mỗi giai đoạn. Sử dụng giá trị độ trắng và hiệu suất bột xenlulo tẩy trắng làm chỉ tiêu để xác định các thông số thích hợp.

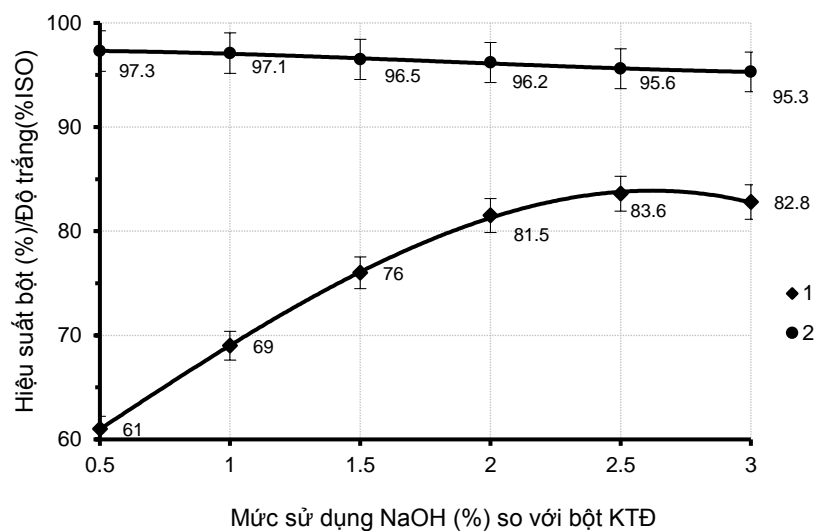
Để xác định ảnh hưởng của mức sử dụng hydropeoxit, mức dùng NaOH, nhiệt độ và thời gian tẩy trắng, tiến hành tẩy trắng bột xenlulo với các điều kiện sau:

- + Mức sử dụng H_2O_2 : thay đổi từ 2-8% so với bột KTĐ
- + Mức sử dụng NaOH: thay đổi trong khoảng 0,5 - 3% so với bột KTĐ
- + Nhiệt độ tẩy: 70°C
- + Thời gian tẩy: 60 phút cho mỗi công đoạn.

Ảnh hưởng của mức dùng hóa chất tẩy đến hiệu suất và tính chất của bột được trình bày trên hình 3.32 và 3.33.



Hình 3.32. Ảnh hưởng của mức sử dụng H_2O_2 tới độ trắng và hiệu suất của xenlulo (Mức sử dụng NaOH 3%, nhiệt độ tẩy 70°C, thời gian tẩy 60 phút; 1-Độ trắng; 2-Hiệu suất)

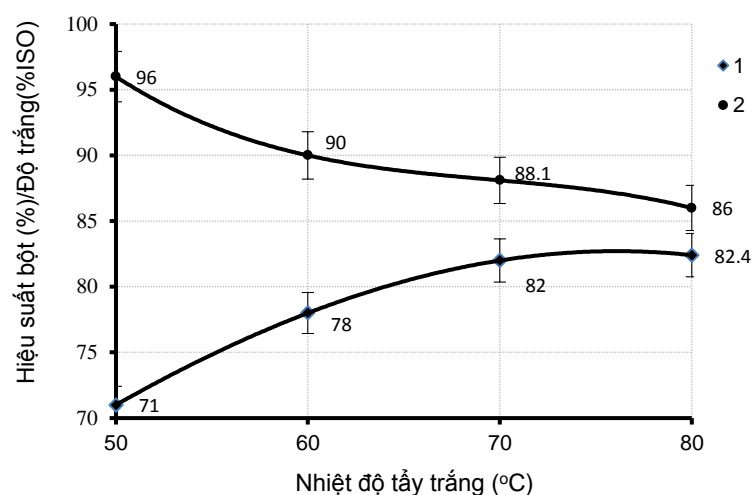


Hình 3.33. Ảnh hưởng của mức sử dụng NaOH tới tính chất của xenlulo

(Mức sử dụng H_2O_2 6%, nhiệt độ tẩy 70°C, thời gian tẩy 60 phút; 1-Độ trắng; 2-Hiệu suất)

Từ đó đã xác định được mức sử dụng thích hợp của hydropeoxit và NaOH tương ứng là 6% và 2,5%.

Với mức sử dụng hóa chất tẩy đã xác định được ở trên, tiến hành tẩy trắng bột xenlulo ở các mức nhiệt độ khác nhau để tìm nhiệt độ tẩy tối ưu. Kết quả được trình bày trên hình 3.34.



Hình 3.34. Ảnh hưởng của nhiệt độ tẩy tới tính chất của bột xenlulo tẩy trắng
(1-Độ trắng; 2-Hiệu suất bột)

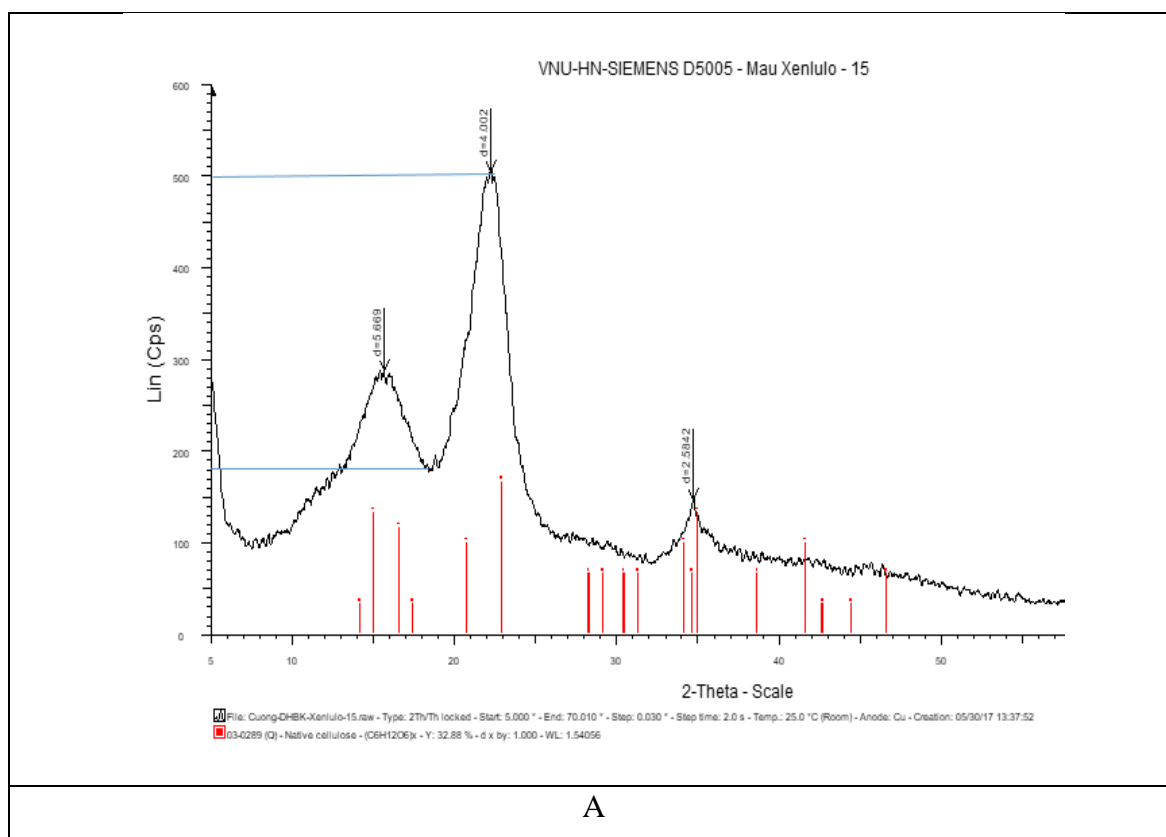
Kết quả thu được cho thấy, khi nhiệt độ tẩy thấp hơn 70°C thì bột thu được có độ trắng không cao (<80%ISO), khi nhiệt độ tẩy đạt khoảng 70°C thì bột có độ trắng khoảng 82%ISO. Tăng nhiệt độ tẩy > 70°C là không hợp lý, do độ trắng của bột không được cải thiện nhiều.

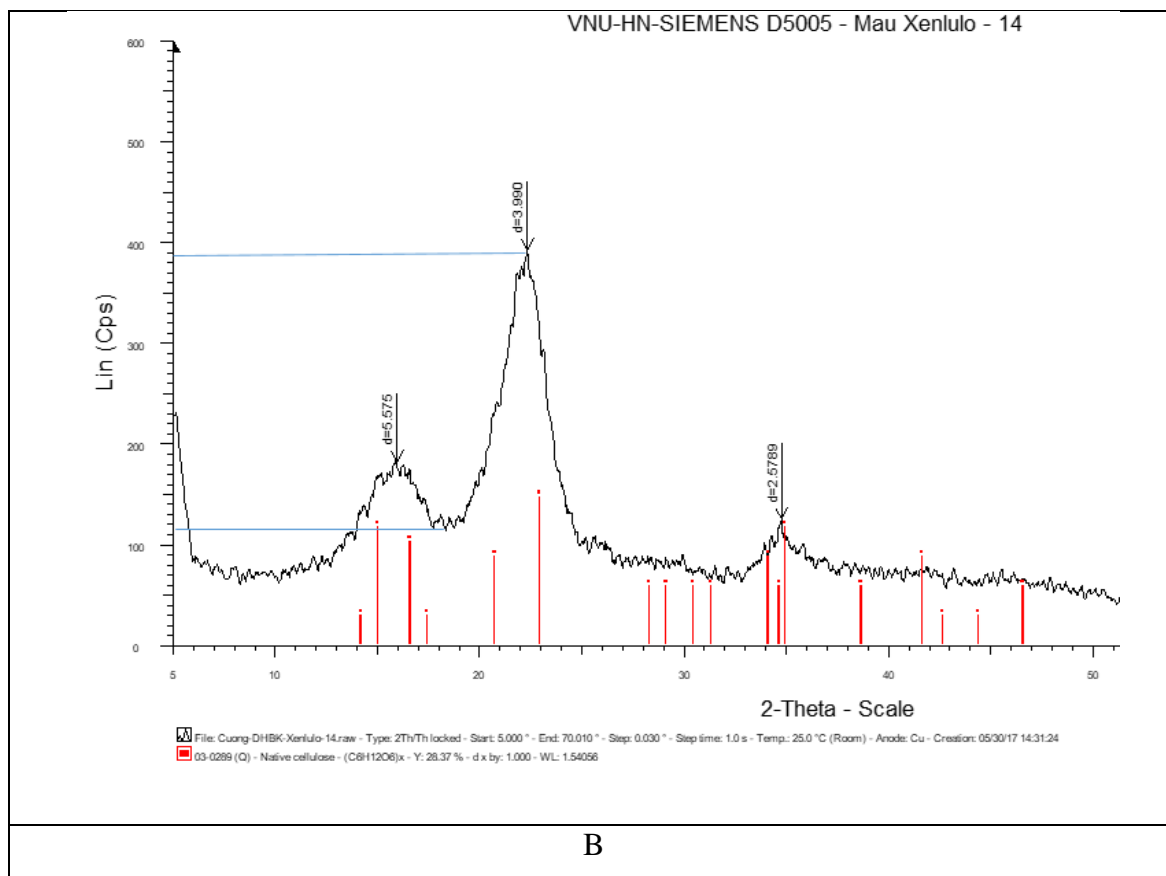
Từ các kết quả thu được có thể đưa ra công nghệ tẩy trắng bột bằng hydropeoxit như sau:

- + Mức sử dụng H_2O_2 : 6% so với bột KTĐ (3%-1,5%-1,5% cho từng giai đoạn)
- + Mức sử dụng NaOH: 2,5% so với bột KTĐ (1,5-0,5-0,5% cho từng giai đoạn)
- + Nhiệt độ tẩy : 70°C
- + Thời gian tẩy: 60 phút cho mỗi giai đoạn tẩy.

Bột xenlulo thu được sau tẩy có hiệu suất khoảng 38,1% so với rơm rạ KTĐ ban đầu. Bột có độ trắng xấp xỉ 82% ISO, hàm lượng α -xenlulo 67,5%, độ tro 3,6%.

Kết quả phân tích phổ XRD của các mẫu bột xenlulo tẩy trắng (hình 3.35) và tính độ kết tinh của xenlulo (Bảng 3.10) cho thấy, độ kết tinh của bột xenlulo hydropeoxit có độ kết tinh cao hơn so với bột xenlulo sunfat, điều này chứng tỏ khi tẩy trắng bột xenlulo sunfat bằng dioxit clo thì tác nhân tẩy có ảnh hưởng tới xenlulo hơn là khi tẩy trắng bột xenlulo hydropeoxit bằng hydropeoxit.





Hình 3.35: Phổ XRD của xenlulo sunfat tẩy trắng(A), xenlulo hydropeoxit tẩy trắng (B)

Bảng 3.10. Độ kết tinh của xenlulo tẩy trắng

	Mẫu xenlulo	Độ kết tinh của xenlulo (%)
1	Xenlulo sunfat tẩy trắng	63,8
2	Xenlulo hydropeoxit tẩy trắng	68,9

3.7. Nghiên cứu chế tạo microxenlulo và nanoxenlulo từ xenlulo của rơm rạ

Về nguyên tắc, công nghệ chế tạo vật liệu, hóa chất từ xenlulo có sự khác biệt nhất định so với công nghệ sản xuất bột giấy thông thường, bởi yêu cầu về độ tinh khiết, hàm lượng và tính chất của xenlulo khác với chất lượng bột giấy.

So sánh tính chất của xenlulo tẩy trắng từ rơm rạ (bảng 3.11) có thể thấy, với độ trắng và độ tro tương đương, xenlulo sunfat có hiệu suất thấp hơn, nhưng hàm lượng α -xenlulo cao hơn so với xenlulo peoxit. So với xenlulo từ gỗ, xenlulo từ rơm rạ có hàm lượng α -xenlulo thấp hơn và độ tro tương đối cao. Điều này là phù hợp với tính chất của nguyên liệu và các kết quả nghiên cứu trong và ngoài nước.

Bảng 3.11. Tính chất của xenlulo tẩy trắng

TT	Loại xenlulo	Hiệu suất (% so với nguyên liệu)	Độ trắng (%ISO)	Hàm lượng α - xenlulo (%)	Độ tro (%)
1	Xenlulo sunfat từ rơm rạ	35	82	78	3,5
2	Xenlulo hydropeoxit từ rơm rạ	38	82	67	3,6
3	Xenlulo sunfat từ gỗ keo (Nhà máy giấy Bãi Bằng)	45	85	82	-

Nhìn chung, từ xenlulo có thể chế tạo ra rất nhiều sản phẩm đa dạng, nhưng về nguyên tắc, xenlulo từ nguyên liệu thân thảo không phù hợp cho ứng dụng trong lĩnh vực chế tạo vật liệu có độ bền cơ học cao, như sợi nhân tạo màng phủ, ..., mà phù hợp hơn cho ứng dụng sản xuất các sản phẩm tan hay vật liệu nano.

Với tính chất như trên, xenlulo sunfat phù hợp cho chế biến tiếp theo thành những sản phẩm yêu cầu hàm lượng α -xenlulo cao hơn, như microxenlulo, xenlulo axetat, ..., còn xenlulo hydropeoxit là dạng dễ chuyển hóa hơn, phù hợp cho chế tạo các sản phẩm yêu cầu hàm lượng α -xenlulo thấp hơn, như nannoxenlulo và các dẫn xuất tan. Bên cạnh đó, do hàm lượng α -xenlulo không lớn và độ tro của xenlulo còn tương đối lớn, nên cần phải xử lý nâng cấp chất lượng, bằng cách tinh chế kiểm.

Xenlulo hydropeoxit được chế tạo theo phương pháp mới được nghiên cứu phát triển trong khuôn khổ Luận án, sử dụng hóa chất thân thiện môi trường, vì vậy việc nghiên cứu ứng dụng xenlulo tiếp theo sẽ mở ra những hướng hoàn thiện công nghệ nâng cao giá trị sử dụng xenlulo.

3.7.1. Chế tạo và đặc trưng microxenlulo (MCC) từ xenlulo sunfat

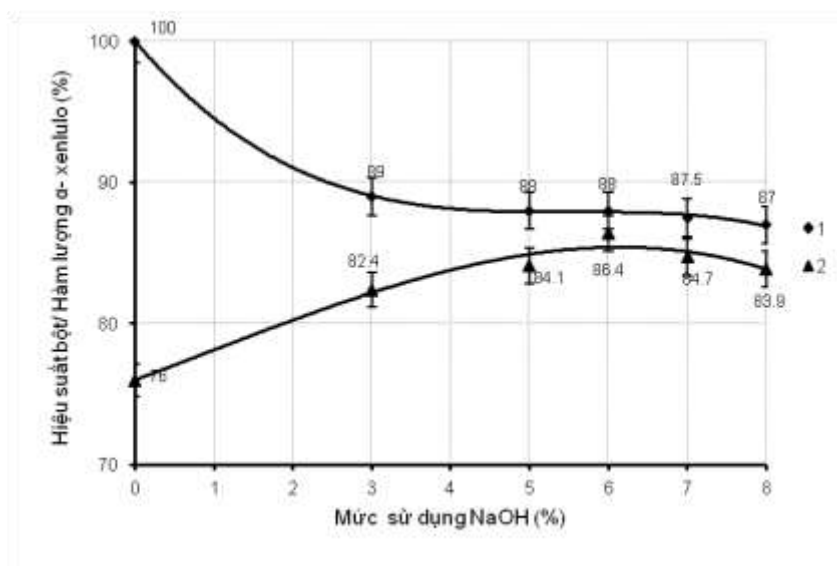
Xenlulo vi tinh thể (MCC) là một trong những sản phẩm xenlulo “không tan”, được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực, như làm tá dược, phụ gia thực phẩm, chất độn mỹ phẩm, vật liệu hấp phụ, chất gia cường vật liệu compozit, sản xuất sơn phủ, ... Nhiều loại MCC thương phẩm hiện nay chủ yếu được sản xuất từ nguồn nguyên liệu gỗ. Những năm gần đây, MCC cũng được chú ý nghiên cứu chế tạo từ nguồn nguyên liệu là phế phụ phẩm nông nghiệp, như rơm rạ, bã mía, lõi ngô, ...

Yêu cầu chung đối với MCC là hàm lượng α -xenlulo phải tương đối cao, còn lại tùy theo mục đích sử dụng mà quy định các chỉ tiêu kỹ thuật khác, như độ tro, bậc trùng hợp của xenlulo hay màu sắc của sản phẩm.

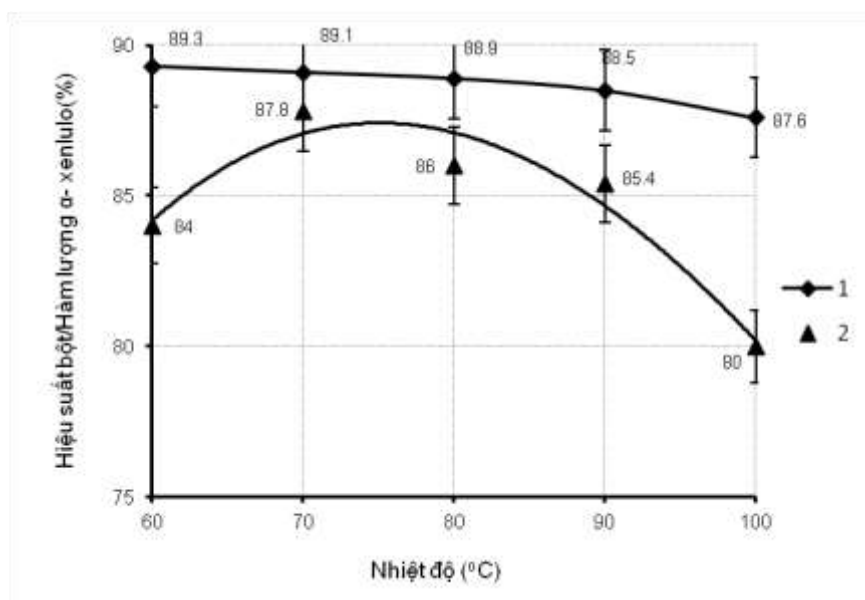
Trong Luận án đã chọn xenlulo sunfat làm nguyên liệu chế tạo MCC, theo phương pháp tinh chế (làm giàu) kiềm và thủy phân bằng axit clohydric.

Mục đích của tinh chế xenlulo là tăng hàm lượng α -xenlulo lên mức tối đa có thể, đồng thời tách loại các chất vô cơ, để giảm độ tro của xenlulo.

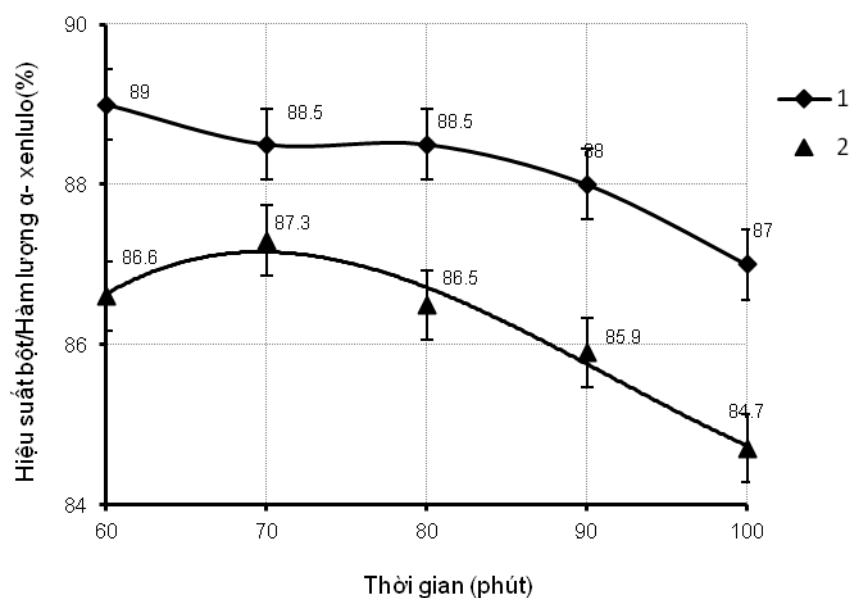
Tiến hành các thực nghiệm tinh chế xenlulo, khảo sát ảnh hưởng của mức sử dụng kiềm, nhiệt độ và thời gian xử lý, tới hàm lượng α -xenlulo (hình 3.36, 3.37, 3.38) cho thấy mức sử dụng kiềm thích hợp là 6,0% do với xenlulo, nhiệt độ xử lý thích hợp là 70°C và thời gian xử lý thích hợp là 70 phút. Hàm lượng α -xenlulo đạt được xấp xỉ 87%, độ tro 0,8%. Hiệu suất xenlulo tương đương khoảng 31% so với nguyên liệu rơm rạ ban đầu.



Hình 3.36. Ảnh hưởng của mức sử dụng kiềm tới hiệu suất và tính chất của xenlulo
(1- Hiệu suất xenlulo; 2- Hàm lượng α - xenlulo)

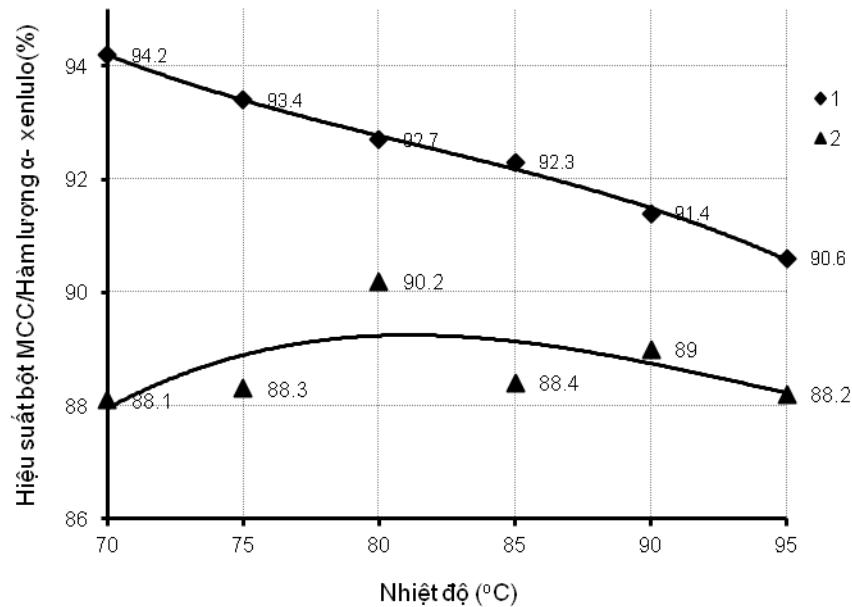


Hình 3.37: Ảnh hưởng của nhiệt độ tới hiệu suất và tính chất của xenlulo
(1- Hiệu suất xenlulo; 2- Hàm lượng α - xenlulo)



Hình 3.38. Ảnh hưởng của thời gian tinh chế tới tính chất bột xenlulo
(1- Hiệu suất bột; 2- Hàm lượng α - xenlulo)

Để chế tạo microxenlulo, đã tiến hành xử lý xenlulo tinh chế bằng dung dịch HCl 2,5N trong thời gian 15 phút. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ xử lý tới hiệu suất và hàm lượng α -xenlulo của MCC đã xác định được nhiệt độ thủy phân thích hợp là 80-85°C. Với điều kiện này đã thu được MCC có hàm lượng α -xenlulo khoảng 92%, độ tro 0,8%, hiệu suất khoảng 92% so với xenlulo, tức khoảng 28% so với rơm rạ.



Hình 3.39. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới hiệu suất và tính chất bột MCC thu được

3.7.2. Chế tạo nanoxenlulo

Cùng với sự phát triển của công nghệ nano nói chung, công nghệ nano ứng dụng trong chế biến sinh khối lignoxenlulo cũng được phát triển mạnh, trong đó nanoxenlulo là một trong số các dạng vật liệu trên nền xenlulo có tầm quan trọng lớn, được xem là một dạng vật liệu mới có tiềm năng ứng dụng lớn trong nhiều lĩnh vực đời sống và công nghiệp.

Nếu như đường kính xơ sợi xenlulo tấy trắng từ vài micromet tới hàng chục micromet (hình 3.27), thì đường kính xơ sợi nanoxenlulo phải có kích thước nhỏ hơn gấp hàng trăm lần, tức chỉ <100 nm. Bên cạnh đó, tùy thuộc vào yêu cầu của từng lĩnh vực ứng dụng, độ tinh khiết và độ kết tinh của nanoxenlulo còn cần phải tương đối cao. Vì vậy, để chế tạo được nanoxenlulo có những đặc trưng riêng, như độ đồng nhất về kích thước, độ tinh khiết cao, độ kết tinh cao, dạng tinh thể hay xơ sợi dài, ..., cần có những nghiên cứu riêng và sâu. Tuy nhiên, việc đưa ra được phương pháp chế tạo nanoxenlulo phù hợp, khả thi từ xenlulo của rom rạ, về nguyên tắc là một dạng vật liệu xenlulo dễ chuyển hóa cơ học, sẽ là tiền đề cho nghiên cứu các phương pháp chế tạo nanoxenlulo để triển khai ở quy mô lớn.

Trong số tất cả các phương pháp chế tạo nanoxenlulo đã được nghiên cứu và có khả năng triển khai ở quy mô pilot hiện nay [52,88], hạn chế lớn nhất để có thể triển khai ở quy mô công nghiệp là tiêu hao hóa chất tiền xử lý xenlulo và tiêu hao năng lượng nhiên hay đòi hỏi thiết bị nghiền chuyên dụng.

Từ ý tưởng sử dụng hệ tác nhân hydropeoxit trong môi trường axit sunfuric để chế tạo

xenlulo từ rom rạ, đã nghiên cứu áp dụng cho chuyển hóa xenlulo thành nanoxenlulo. Có thể nói đây là phương pháp biến tính của phương pháp chế tạo nanoxenlulo sử dụng axit sunfuric nồng độ cao (>60%). Thủy phân giới hạn xenlulo ở nhiệt độ cao bằng axit sunfuric loãng có bổ sung hydropeoxit ôxi hóa giới hạn xenlulo, nhờ đó biến tính được xenlulo và cải thiện được quá trình nghiền thành nanoxenlulo. Đây là cách tiếp cận vấn đề mới, nhằm đưa ra phương pháp mới khả thi chế tạo nanoxenlulo.

3.7.2.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ xử lý tới hiệu suất và tính chất của nanoxenlulo

Để chế tạo nanoxenlulo, đã sử dụng xenlulo hydropeoxit tẩy trắng. Điều kiện công nghệ được lựa chọn như sau:

- Mức sử dụng H_2O_2 : 5% so với bột;
- Mức sử dụng H_2SO_4 : 5% so với bột (tương đương nồng độ 0,25%);
- Nhiệt độ xử lý: 120-170°C;
- Thời gian xử lý: 1-3 h.

Mức sử dụng hydropeoxit 5% được lựa chọn ban đầu với mức dư nhất định sau phản ứng, còn mức sử dụng axit sunfuric được lựa chọn trong khoảng nồng độ dung dịch axit sunfuric thường được sử dụng cho thủy phân xenlulo ở nhiệt độ cao (0,1-0,5%).

Nhiệt độ xử lý được lựa chọn trong khoảng nhiệt độ từ 120°C, bởi với nhiệt độ thấp hơn, mức độ thủy phân xenlulo rất thấp, mà chủ yếu là hemixenlulo. Tuy nhiên nhiệt độ cao cũng gây ra phân hủy hydropeoxit, cũng như thủy phân hemixenlulo và xenlulo thành pentose và glucose tương ứng, cũng như trường hợp chế tạo nanoxenlulo ở nhiệt độ thấp [88]. Nhiệt độ càng cao, sự phân hủy hemixenlulo và xenlulo càng diễn ra mạnh hơn, cho dù có thể thu được nanoxenlulo cấp độ kích thước nhỏ hơn. Vì vậy nghiên cứu nhằm xác định được khoảng giá trị các thông số công nghệ thích hợp, mà tạo đó có thể thu được nanoxenlulo với hiệu suất chấp nhận được.

Nanoxenlulo sau nghiền, lọc được phân tích SEM để xác định kích thước và hình thái xơ sợi.

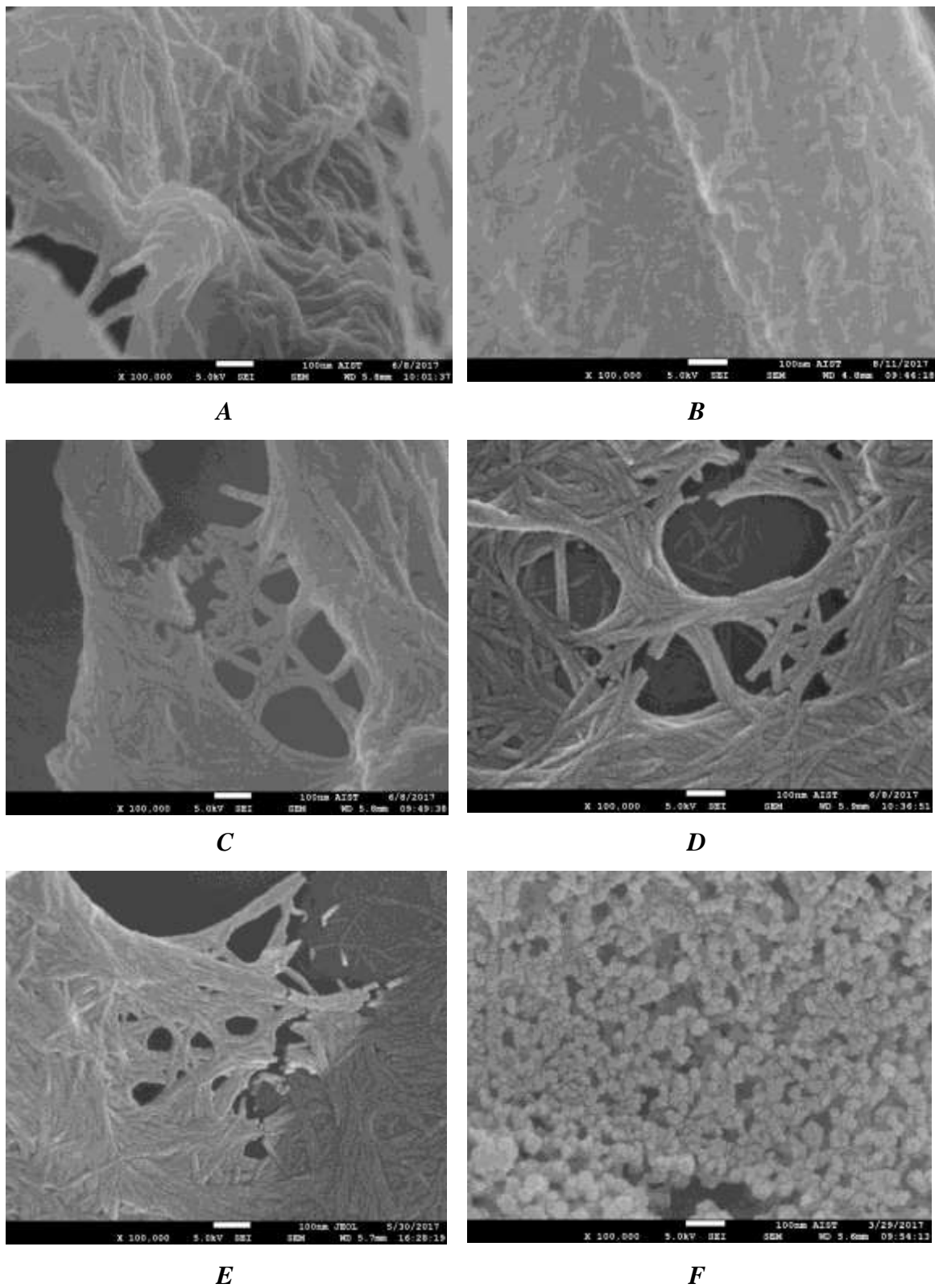
Tiến hành thực nghiệm xử lý xenlulo ở các mức nhiệt độ khác nhau, xác định hiệu suất (hình 3.43) và phân tích hình ảnh SEM của các mẫu thu được (hình 3.40) có thể thấy, so với xơ sợi chưa xử lý, ở nhiệt độ 120°C xenlulo đã bị thủy phân, có sự biến đổi nhất định về hình thái xơ sợi, tuy nhiên xơ sợi còn kết bó, kể cả ở nhiệt độ cao hơn (130°C). Khi tăng nhiệt độ tới 140°C, sự hình thành các xơ sợi kích thước nano diễn ra rõ rệt hơn, các xơ sợi được tách biệt nhau tương đối tốt. Quá trình hình thành nanoxenlulo diễn biến tốt hơn ở những nhiệt độ xử lý cao hơn. Nanoxenlulo thu được có đường kính trung bình <100 nm. Sự tách rời của

xơ sợi của xơ sợi kích thước nano có thể quan sát rõ hơn khi phân tích SEM nanoxenlulo nồng độ cao hơn ($\sim 0,1\%$) (hình 3.41). Đặc biệt là khi chụp SEM nanoxenlulo dạng huyền phù (trong etanol), cho thấy chúng có dạng khối thể hình cầu. Đây là những thông tin khá thú vị về hình dạng của nanoxenlulo chế tạo theo phương pháp thủy phân oxi hóa tăng cường, chưa từng được công bố. Có thể một số nhóm OH trong đại phân tử xenlulo bị oxi hóa, hình thành nên các dạng khối giữa các xơ sợi nano. Để tìm hiểu rõ hơn về tính chất này, cần có những nghiên cứu sâu về đặc trưng nanoxenlulo bằng phân tích TEM, để tìm ra những ứng dụng mới của dạng nanoxenlulo này.

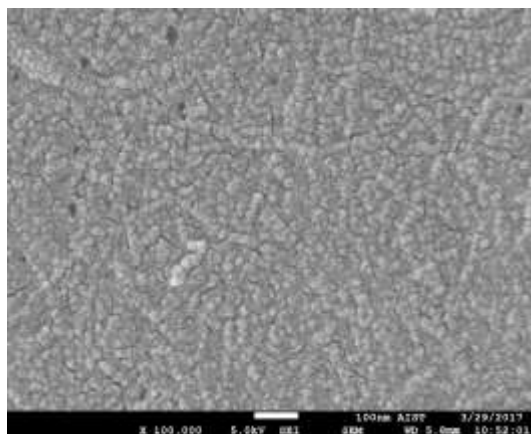
Kết quả phân tích phổ FTIR của xenlulo tẩy trắng và các mẫu nanoxenlulo ở các nhiệt độ khác nhau (hình 3.42), đều cho thấy chúng đều có cấu trúc xơ sợi, chứ không bị chuyển hóa thành các dẫn xuất khác của xenlulo. Điều này khẳng định nanoxenlulo đã được chế tạo thành công.

Các mẫu nanoxenlulo thu được đều ở dạng huyền phù, không bị kết lắng và không có dấu hiệu phân hủy sinh học khi bảo quản trong thời gian kéo dài. Về mức độ gel hóa của nanoxenlulo thu được có thể nói, sau khi nghiền các mẫu nanoxenlulo đều ở dạng gel, nhiệt độ càng cao, mức độ gel hóa của nanoxenlulo càng cao. Ở nhiệt độ 170°C , nanoxenlulo có dạng “sữa đặc”.

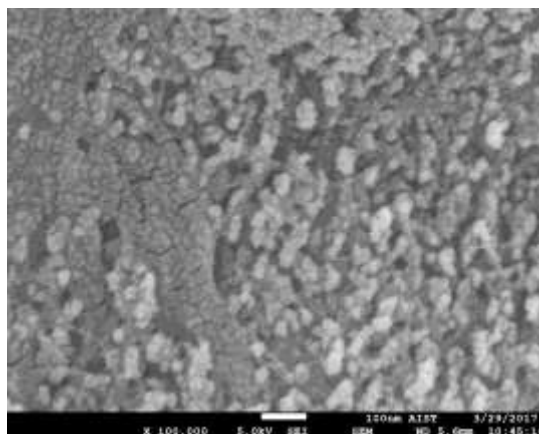
Các điều kiện công nghệ nêu trên đều cho các mẫu nanoxenlulo có đặc trưng khác nhau, có thể được ứng dụng cho các mục đích khác nhau. Để có thể đánh giá điều kiện công nghệ nào là thích hợp về mặt công nghệ lẫn hiệu quả kinh tế, đã xác định hiệu suất của các mẫu thu được từ các điều kiện công nghệ (nhiệt độ) khác nhau (hình 3.43). Có thể thấy, khi nhiệt độ xử lý $> 150^{\circ}\text{C}$ hiệu suất nanoxenlulo giảm nhanh chóng, do thủy phân xenlulo diễn ra mạnh, đồng thời kích thước nano nhỏ khó thu hồi bằng phương pháp ly tâm. Như vậy, để thu được nanoxenlulo có hiệu suất chấp nhận được, có thể áp dụng nhiệt độ xử lý trong khoảng $140\text{-}150^{\circ}\text{C}$.



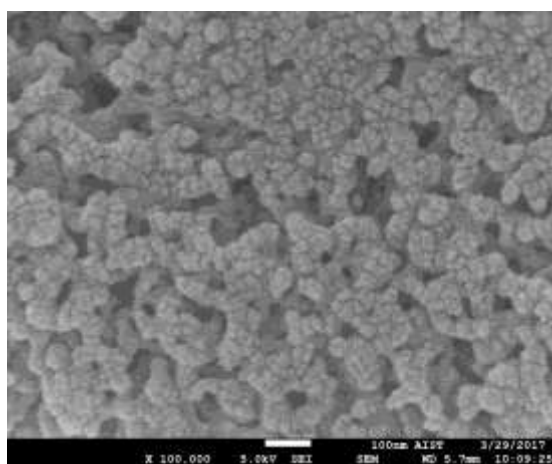
Hình 3.40. Ảnh SEM nanoxenlulo từ rom rạ xử lý ở các nhiệt độ khác nhau
A: 120°C, 3h; **B:** 130°C, 3h; **C:** 140°C, 3h; **D:** 150°C, 3h;
E: 160°C, 3h; **F:** 170°C, 3h.



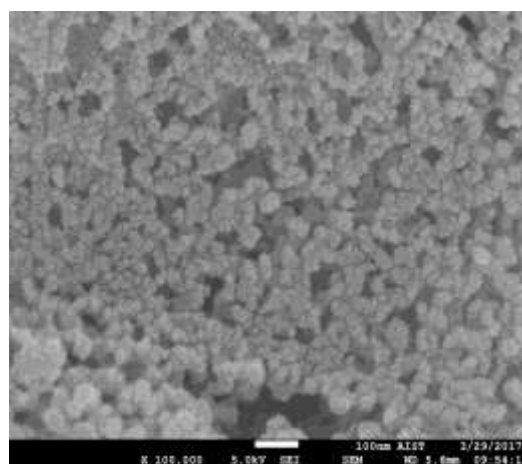
A



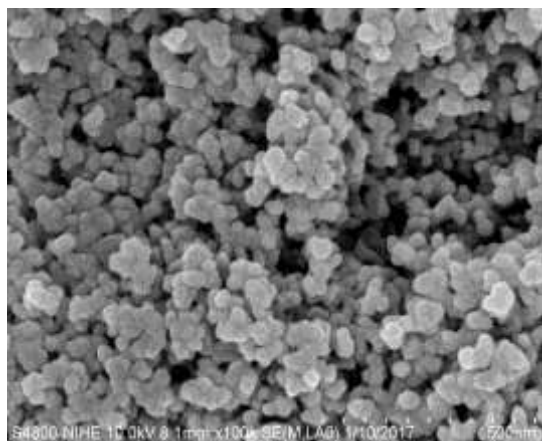
B



C

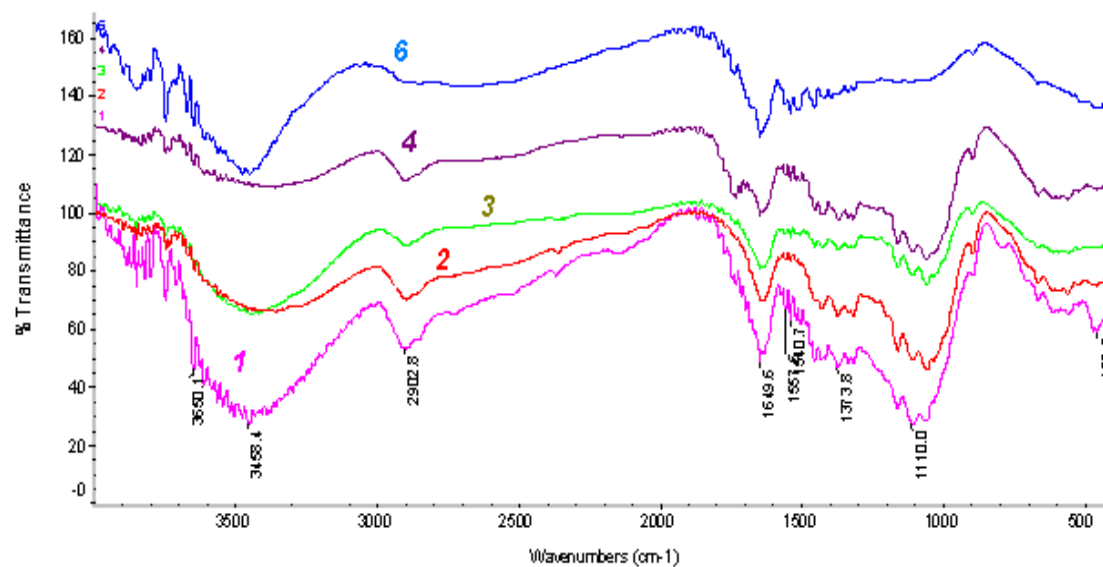


D

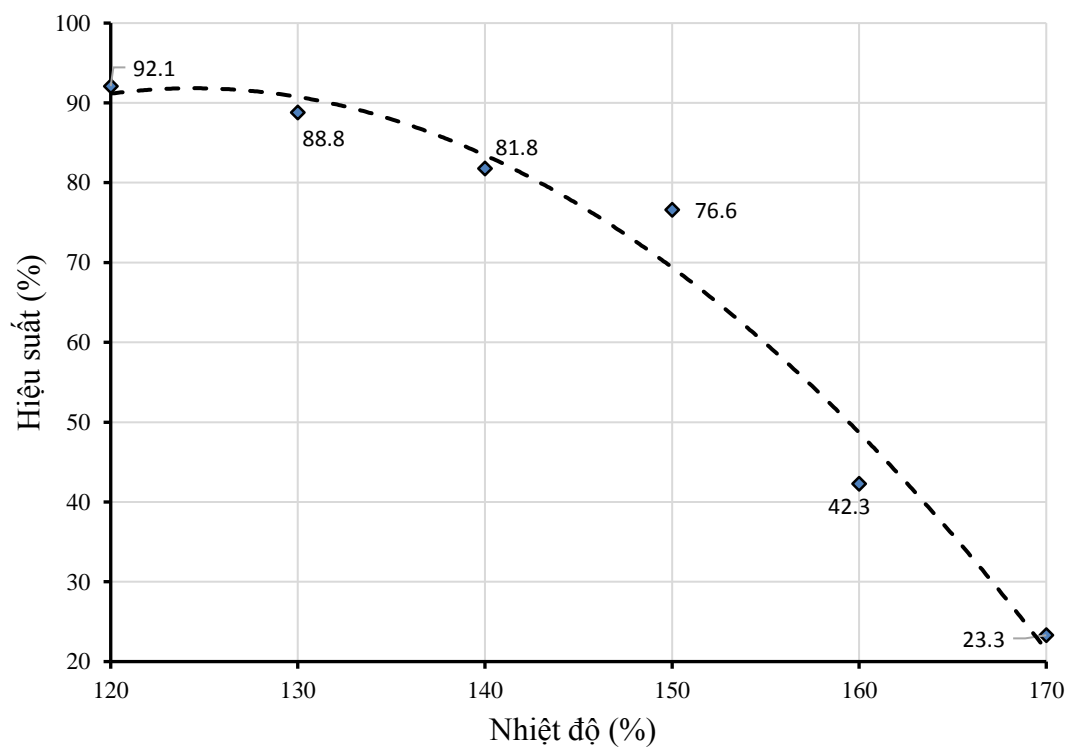


E

Hình 3.41. Ảnh SEM nanoxenlulo nồng độ cao (~0,1%)
A: 120°C, 3h; **B:** 140°C, 3h; **C:** 150°C, 3h; **D:** 170°C, 3h; **E:** 170°C, 3h



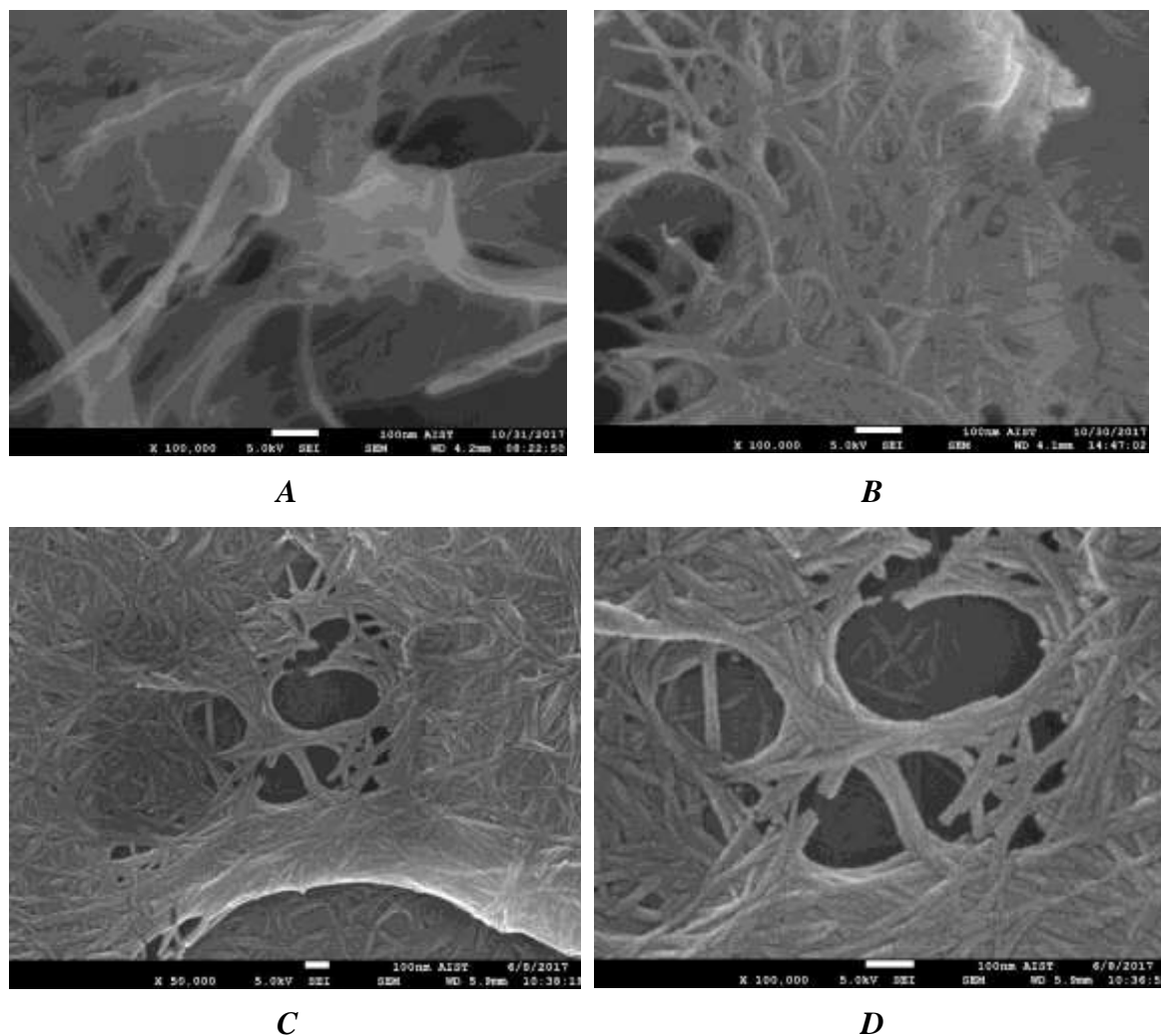
Hình 3.42: Phổ FTIR của mẫu xenlulo và nanoxenlulo



Hình 3.43: Ảnh hưởng của nhiệt độ xử lý tới hiệu suất của nanoxenlulo

3.7.2.2. Ảnh hưởng của thời gian xử lý tới hiệu suất và tính chất của nanoxenlulo

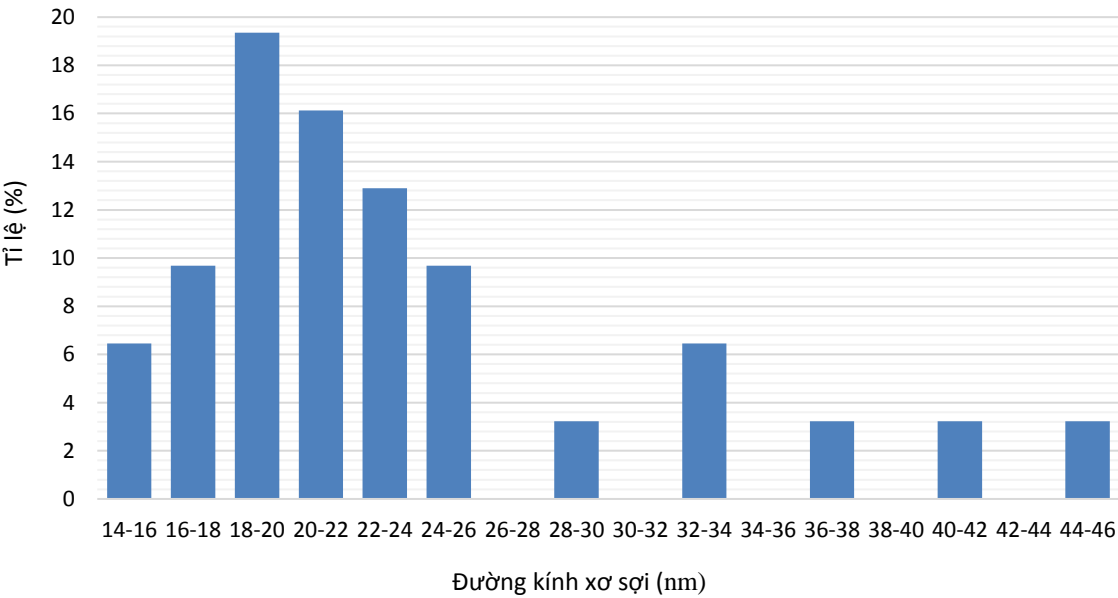
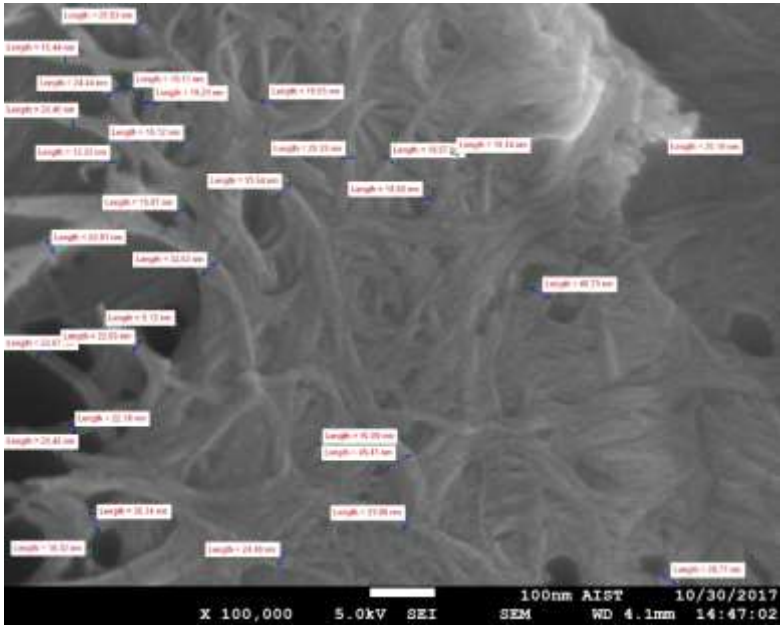
Đã tiến hành thực nghiệm khảo sát ảnh hưởng của thời gian xử lý, tới tính chất của nanoxenlulo, với thời gian xử lý lựa chọn là 150°C. Phân tích SEM của các mẫu xử lý ở cùng nhiệt độ với thời gian xử lý từ 1,5 đến 3h cho thấy, có thể điều chỉnh thời gian xử lý ở mức độ nào đó, tuy nhiên với thời gian xử lý <1,5h, xenlulo đã bị biến đổi nhưng khả năng chuyển hóa thành dạng xơ sợi kích thước nano hầu như chưa thực hiện được.



Hình 3.44: SEM của nanoxenlulo với thời gian xử lý khác nhau
(A: 150°C, 1.5h; B: 150°C, 2.5h; C,D: 150°C, 3h)

Như vậy, thời gian xử lý cần duy trì trong khoảng 2,5-3,0h đủ để biến đổi xenlulo thành nanoxenlulo với thành phần kích thước phù hợp. Phân tích kích thước xơ sợi dựa trên SEM của một mẫu đại diện (hình 3.45) bằng phần mềm NIS-Element Br (Nikon) có thể thấy,

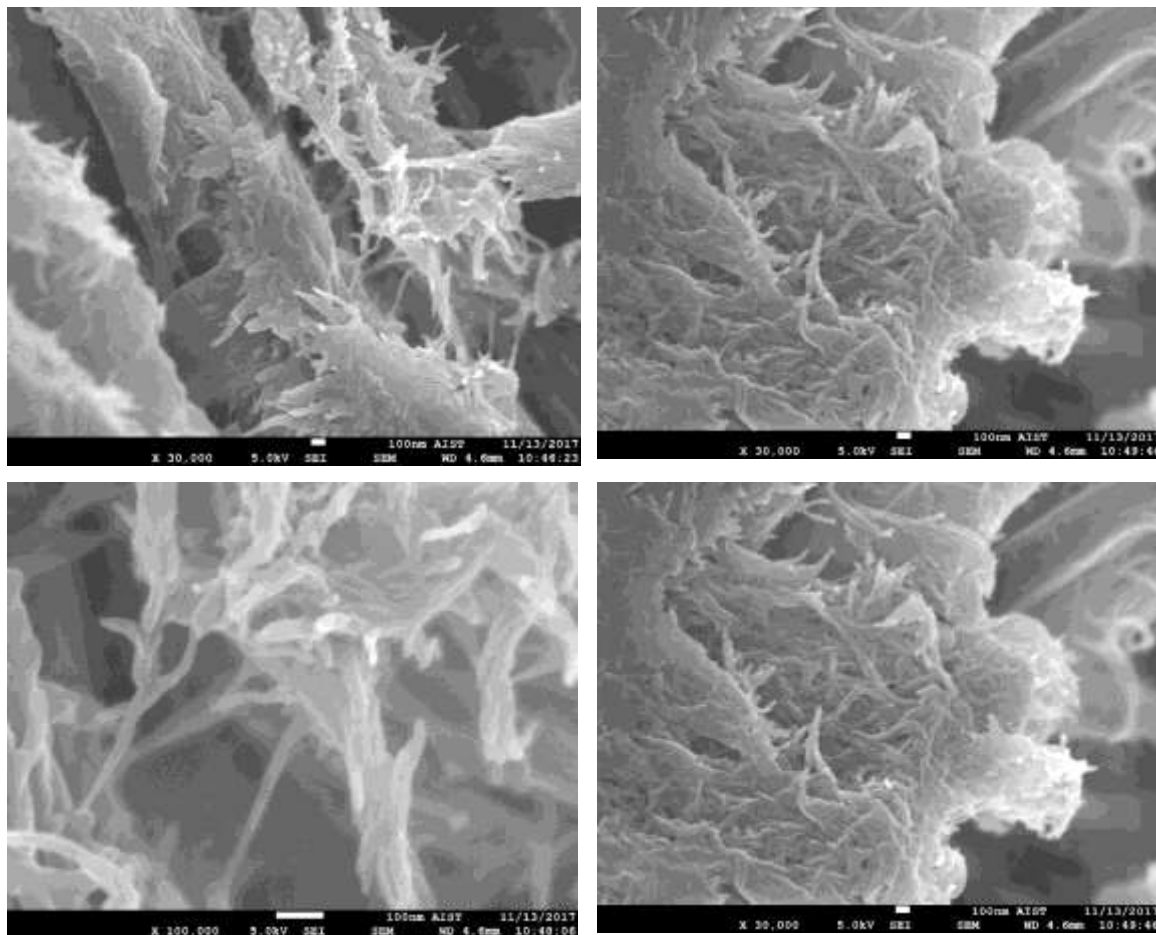
nanoxenlulo có thành phần xơ sợi đa dạng về kích thước, có đường kính <45 nm, chủ yếu các các xơ sợi <26 nm, trong đó phần lớn là các xơ sợi kích thước 18-20 nm.



Hình 3.45: Tỷ lệ các phần kích thước xơ sợi nanoxenlulo

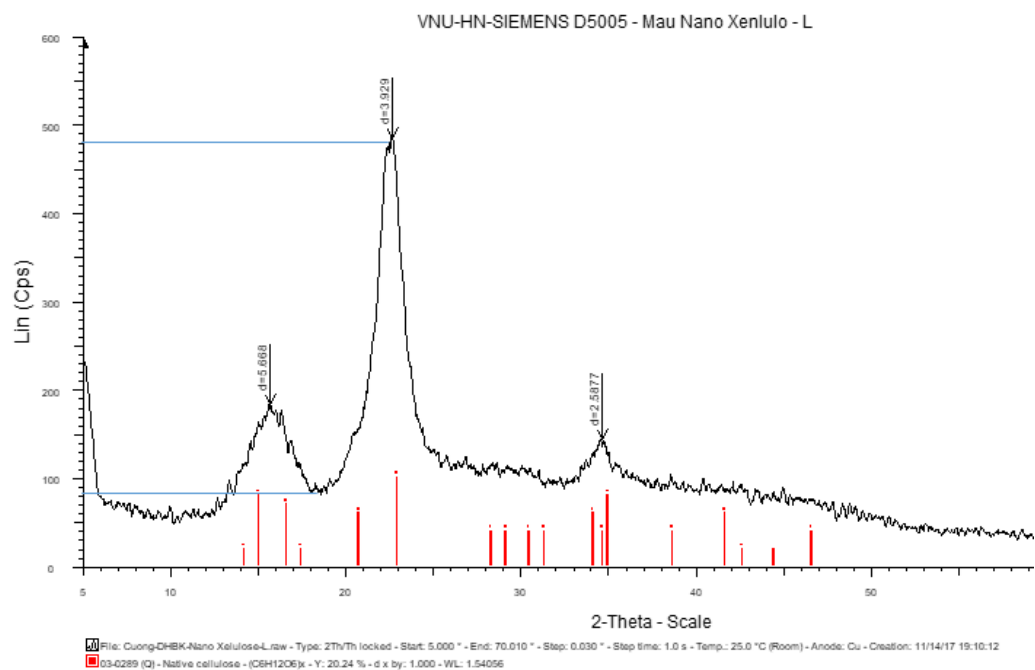
Từ lập luận nêu trên, đã tiến hành thực nghiệm chế thử số lượng lớn nanoxenlulo, mỗi mẫu thực nghiệm 30 g bột xenlulo tẩy trắng. Từ 100 g xenlulo đã thu được 78,4 g nanoxenlulo. Hình ảnh SEM (hình 3.46) cho thấy xơ sợi nanoxenlulo có hình thái tương tự các mẫu chế tạo số lượng ít hơn, điều này khẳng định khả năng tăng quy mô chế tạo

nanoxenlulo với điều kiện công nghệ thích hợp. Theo phân loại [52,88], dạng nanoxenlulo là dạng xơ sợi nano (cellulose nanofiber – CNF), là dạng vật liệu mới có tiềm năng ứng dụng rộng rãi.



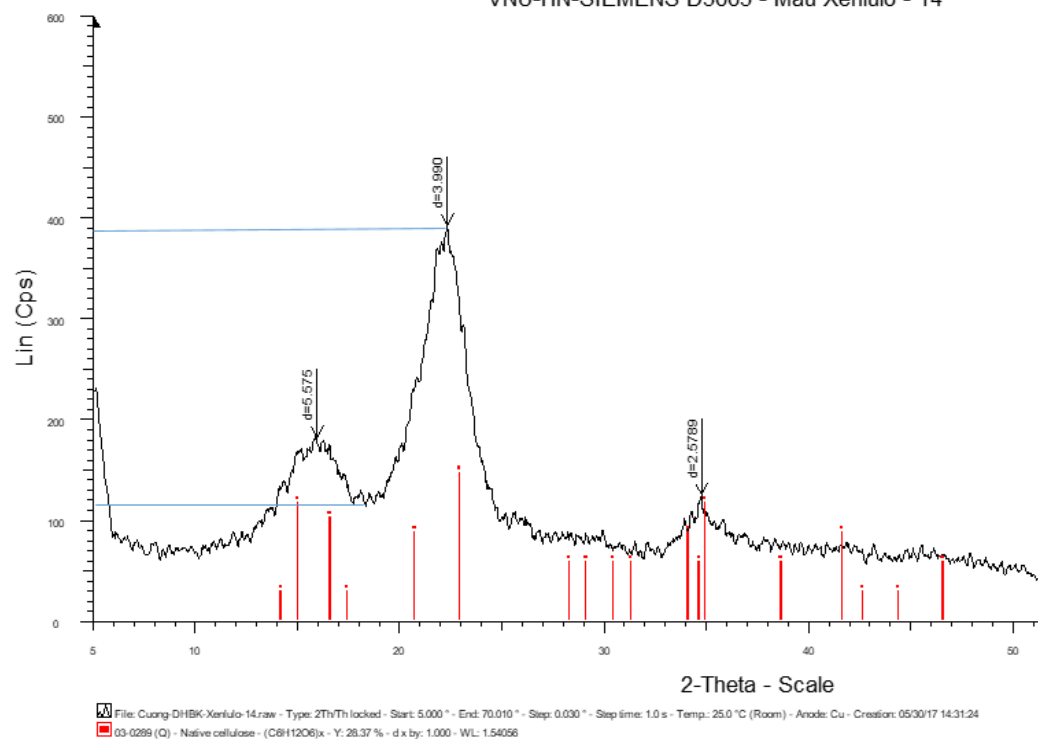
Hình 3.46: SEM của nanoxenlulo xử lý với 5% H_2O_2 , 1% H_2SO_4 , ở 150°C trong 3h.

Phân tích độ kết tinh của các mẫu xenlulo và nanoxenlulo thông qua phổ XRD (hình 3.47) cho thấy nanoxenlulo có độ kết tinh (82,3%) cao hơn nhiều so với xenlulo tẩy trắng (68,9%) do trong quá trình xử lý một phần xenlulo vô định hình đã bị đường hóa.



A

VNU-HN-SIEMENS D5005 - Mau Xenlulo - 14



B

Hình 3.47: Phổ XRD của nanoxenlulo (A) và xenlulo (B)

KẾT LUẬN

Từ các kết quả nghiên cứu thu được, có thể đưa ra các kết luận sau:

1. Đã xây dựng được các phương pháp chế tạo xenlulo và một số sản phẩm hữu ích khác từ rơm rạ và thân cây ngô, tích hợp trong một sơ đồ phân tách và thu hồi từng thành phần của nguyên liệu, là nền tảng phát triển công nghệ công nghệ chế biến khả thi, ít phát thải, nhằm tận thu và tạo giá trị gia tăng đối với nguồn nguyên liệu lignoxenlulo là phế phụ phẩm nông nghiệp;
2. Các sản phẩm hữu ích có thể chế tạo trực tiếp từ rơm rạ và thân ngô bao gồm: 03 dạng xenlulo (xenlulo xút không tẩy trắng, xenlulo sunfat và xenlulo peoxit), các chất trích ly và silic vô định hình. Các sản phẩm có thể chế tạo từ xenlulo bao gồm microxenlulo và nanoxenlulo. Các sản phẩm có tính chất phù hợp cho sử dụng và phát triển thành lĩnh vực ứng dụng;
3. Tách các chất trích ly từ rơm rạ và thân ngô là cần thiết trước khi chế biến, không những tạo ra sản phẩm mới, mà còn cải thiện được quá trình chế biến và nâng cao hiệu suất của các sản phẩm thu được.
4. Đã đưa ra được phương pháp mới chế tạo xenlulo, nanoxenlulo từ rơm rạ sử dụng tác nhân chính là hydropexit trong môi trường axit. Phương pháp chế tạo nanoxenlulo bằng phương pháp oxi hóa trong môi trường axit là phương pháp khả thi ở quy mô lớn, chưa được nghiên cứu trong và ngoài nước.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Tài liệu tham khảo tiếng việt

- [1]. Hồ Sĩ Tráng, *Cơ sở hóa học gỗ và xenluloza*. tập 1,2. Nhà xuất bản khoa học và kỹ thuật.
- [2]. Lê Mai Oanh, Doãn Thái Hòa; Nghiên cứu ảnh hưởng của xử lý sơ bộ phế liệu gỗ bạch đàn uro trong môi trường kiềm tới thủy phân bằng enzym cho sản xuất etanol nhiên liệu, TC Khoa học & Công nghệ Các Trường Đại học Kỹ thuật, Số 80 – 2011, Tr. 89-92.
- [3]. Lê Quang Diễm, Nguyễn Thị Minh Nguyệt, Doãn Thái Hòa (2012), *Ảnh hưởng của xử lý phế liệu gỗ keo tai tượng và bạch đàn bằng natri hydroxit tới hiệu quả thủy phân bằng enzym cho sản xuất etanol sinh học*, Tạp chí NN&PTNT, số 9, 90-94.
- [4]. Lê Quang Diễm, Doãn Thái Hòa, Nguyễn Văn Nghiệp, Lê Trung Hậu (2013), *Đường hóa gỗ bạch đàn urô bằng axit và xử lý dịch thủy phân cho lên men etanol*, Tạp chí Hóa học, T51, số 2(AB), 172-178.
- [5]. Lê Quang Diễm, Phạm Tuấn Anh, Tô Kim Anh, Nguyễn Thị Minh Nguyệt (2015), *Thu nhận xenlulozơ từ bã mía cho sản xuất etanol sinh học theo phương pháp xử lý với axit axetic*, Tạp chí Hóa học, T53(1), 50-55.
- [6]. Lê Quang Diễm, Phan Huy Hoàng, Nguyễn Thị Minh Nguyệt (2015), *Các phương pháp hiện đại sản xuất vật liệu xơ sợi cho ngành công nghiệp giấy*, NXB Bách Khoa Hà Nội, 219 tr.
- [7]. Nguyễn Châu Giang, *Nghiên cứu chế tạo vi sợi xenlulo từ cây luồng và ứng dụng trong vật liệu composit*, Đại học Bách Khoa Hà Nội, 2012.
- [8]. Nguyễn Thị Minh Nguyệt, Lê Quang Diễm, Cao Quốc An (2014), *Công nghệ chế biến hóa học gỗ*, NXB Nông nghiệp, 200 tr.
- [9]. Nguyễn Thị Minh Phương, Luận án Tiến sĩ ngành Vật liệu cao phân tử và tổ hợp, Đại học Bách Khoa Hà nội (2015). *Nghiên cứu nâng cao hiệu suất thủy phân rơm rạ bằng enzyme cho sản xuất etanol sinh học*
- [10]. Nguyễn Thị Minh Phương, Lê Quang Diễm, Doãn Thái Hòa (2014), *Tiền xử lý rơm rạ bằng axit axetic bổ sung axit clohydric và đường hóa bằng enzyme cho sản xuất etanol sinh học*, Tạp chí KH&CN các Trường Đại học Kỹ thuật, số 98.
- [11]. Nguyễn Trí Tuấn, Nguyễn Hữu Minh Phú, Hồ Ngọc Tri Tân, Phạm Thị Bích Thảo, Nguyễn Thị Kim Chi, Lê Văn Nhạn, Nguyễn Trọng Tuân và Trịnh Xuân Anh. *Tổng hợp hạt nano SiO₂ từ tro vỏ trấu bằng phương pháp kết tủa*. Tạp chí Khoa học Trường Đại

học Cần Thơ Phần A: Khoa học Tự nhiên, Công nghệ và Môi trường: 32 (2014): 120-124.

- [12]. Nguyễn Văn Bình (2011) *Luận văn Thạc sỹ khoa học: Nghiên cứu tách silic dioxit từ vỏ trấu và ứng dụng làm chất hấp phụ một số hợp chất hữu cơ*. Chuyên ngành Hóa hữu cơ, Đại học Đà Nẵng.
- [13]. Trần Công Minh, Nguyễn Bá Xuân, Trương Đình Thạc, *Điều chế Xenlulô vi tinh thể làm nguyên liệu cho công nghiệp dược phẩm*, Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam, 2011.
- [14]. Viện Công nghiệp giấy và xenlulo (2015), *Đề tài khoa học công nghệ nghiên cứu thăm dò thu nhận xenlulo vi tinh thể (MCC) từ nguyên liệu gỗ keo và nanoxenlulo từ MCC, cho ứng dụng làm tá dược*.

Tài liệu tham khảo tiếng nước ngoài

- [15]. А. Дёмин (2013), ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ СУЛЬФАТНЫХ ЩЕЛОКОВ, Учебное пособие. СЫКТЫВКАР, СЛИ.
- [16]. Aziz Ahmed, Middleton, WI (US), Jong – Myoung Won, Chuncheon (KR), Haiil Ryu, Daejeon – Si (KR) (2004); *Method For Producing Corn Stalk Pulp And Paper Products From Corn Stalk Pulp*, US Patent 2004/0256065 A1.
- [17]. А. В., Ельницкая З.П.Оболенская, Леонович А.А. *Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы*. М.: Экология, 1991. 320 с. (Tiếng Nga: Các bài thí nghiệm hóa học gỗ và xenlulo).
- [18]. Азаров В. И., Буров А. В., Оболенская А. В. *Химия древесины и синтетических полимеров*: Учебник для вузов. СПб.: СПбЛТА, 1999, 628с. (Tiếng Nga: Hóa học gỗ và các polime tổng hợp].
- [19]. Aden and J.Bozell (2004), *Top Value Added Chemicals from Biomass. Vol.I:Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas*, Final Report of NREL-DOE-USA.
- [20]. Alan E. Comyns (2014) Biomass Futures. Focus on Catalysts. Issue 4, p.1. DOI: 10.1016/S1351-4180(14)70090-X.].
- [21]. Andre Faaij (2006), *Modern biomass conversion technologies, Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, N11, p.343-375.
- [22]. Akira Isogai, Tsuguyuki Saito and Hayaka Fukuzumi (2011), *TEMPO-oxidized cellulose nanofibers*, Nanoscale, 3, 71-85.

- [23]. Anuj Kumar, Yuvraj Singh Negi, Veena Choudhary, Nishi Kant Bhardwaj. *Characterization of Cellulose Nanocrystals Produced by Acid-Hydrolysis from Sugarcane Bagasse as Agro-Waste*. Journal of Materials Physics and Chemistry, 2014, Vol. 2, No. 1, 1-8.
- [24]. Anuj Kumar, Yuvraj Singh Negi, Veena Choudhary, Nishi Kant Bhardwaj. *Characterization of Cellulose Nanocrystals Produced by Acid-Hydrolysis from Sugarcane Bagasse as Agro-Waste*. Journal of Materials Physics and Chemistry, 2014, Vol. 2, No. 1, 1-8
- [25]. А. Р. Галимова, А.В. Вураско и др. (2007). *Получение волокнистых полуфабрикатов при комплексной переработке соломы риса*. Журнал Химия растительного сырья, № 3, стр. 47-53.
- [26]. Alvira, P., Tomas-Pejo, E., Ballesteros, M., Negro, M.J., (2010) *Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review*. Bioresour Technol, 101, pp. 4851-61.
- [27]. A.Tejado, *Review serie I- Biofinery and Microfibrillated Cellulose* (2014), p: 9 -12.
- [28]. В. И. Азаров, А. В. Оболенская (1999). *Химия древесины и синтетических полимеров*, Санкт-Петербург.
- [29]. B.Kamm, M.Kamm (2004), *Principles of biorefineries*, App.Microbiol.Biotechnol, 64, p.137-145.
- [30]. B. Xiao, X. F. Sun & RunCang Sun (2001), *Extraction and characterization of lipophilic extractives from rice straw. I. Chemical composition*, Journal of Wood chemistry and Technology, 21(4), p.397–411.
- [31]. Chen, Y., Stevens, M., Zhu, Y., Holmes, J., Xu, H., (2013) *Understanding of alkaline pretreatment parameters for corn stover enzymatic saccharification*. Biotechnol. Biofuels., 6, 8.
- [32]. Celil và Saim Ates (2012), *Mass blance of silica in straw from the perspective of silica reduction in straw pulp*. Bioresources 7(3), 3274 – 3282.
- [33]. Dien Le Q, Phuong NT, Hoa DT, Huy Hoang P. (2015), *Efficient pretreatment of vietnamese rice straw by soda and sulfate cooking methods for enzymatic saccharification*. Biochemistry and Biotechnology, 175(3), 1536-47.
- [34]. David King (2010), *The future of Industrial Biorefineries*, Word Economic Forum, Davos, Switzerland, 2010
- [35]. EUBIA presentation 2007, Brusell.

- [36]. Eero Sjöström (1993), *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*, Academic Press, 293ps.
- [37]. Furkan H. Isikgora and C. Remzi Becer (2015), *Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers*, Polymer Chemistry, 6, 4497–4559.
- [38]. Hongzhang Chen (2015), *Lignocellulose Biorefinery Engineering*, Woodhead Publishing, 253ps.
- [39]. Houssni El-Saied¹, Altaf H. Basta¹, Ahmed I. Waly, Omar A. El-Hady, Camilia Y. El-Dewiny and S. A. Abo-Sedera, *Evaluating the grafting approaches for utilizing the rice straw as environmental friendly and potential low cost hydrogels*, Emir. J. Food Agric. 2013. 25 (3): 211-224.
- [40]. Hua-Jiang Huang, Shri Ramaswamy (2008), *A review of separation technologies in current and future biorefineries*, Separation and Purification Technology 62, p.1-21.
- [41]. IEA. *Energy technology perspective: scenarios and strategies to 2050*. Paris. OECD/IEA; 2008.
- [42]. I.S.Gueles (2007), *Raw timber as a strategic basic and reserve for the civilization, Petrozavodsk: Karelian Research Centre of the Russian Academy of Science*, 499 ps.
- [43]. J. Behin*, N. Ankhavan Malayeri, *Dissolving pulp from waste of corn stalk*, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Razi University, Kermanshah, IRAN.
- [44]. JE Holladay, JF White, JJ Bozell, D Johnson (2007), *Value Added Chemicals from Biomass. Vol.I: Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin*, Final Report Final Report of NREL-DOE-USA.
- [45]. Jan Pekarovic, Alexandra Pekarovcova, Paul Dan Fleming III. *Two-step straw processing - a new concept of silica problem solution*. Department of Paper Engineering, Chemical Engineering, and Imaging Western Michigan University, A-231 Parkview, Kalamazoo MI 49008.
- [46]. Jan Pekarovic, Alexandra Pekarovcova, Paul Dan Fleming III. *Preparation of Biosilica-enriched filler and an example of its use in a nano-particle retention system*. Department of Paper Engineering, Chemical Engineering, and Imaging Western Michigan University, A-231 Parkview, Kalamazoo MI 49008.
- [47]. Jeng Shiun Lim, Zainuddin Abdul Manan, Sharifah Rafidah Wan Alwi, Haslenda Hashim (2012), *A review on utilisation of biomass from rice industry as a source of renewable energy*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, N16, p.3084– 3094.

- [48]. Kifayat Ullah, Vinod Kumar Sharma, Sunil Dhingra , et. All (2015), *Assessing the lignocellulosic biomass resources potential in developing countries: A critical review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol.51, 682–698.
- [49]. Kadama K.L., Forrest L.H., Jacobson W.A. (2000) *Rice straw as a lignocellulosic resource: collection, processing, transportation, and environmental aspects*. Biomass Bioenergy, 18(5), pp. 369–389.
- [50]. Lucian A.Lucia (2008), Lignocellulosic biomass: A potential feedstock to replace petroleum, BioResources 3(4), 981-982.
- [51]. Mittal, A., Katahira, R., Himmel, M., Johnson, D., (2011) *Effects of alkaline or liquid ammonia treatment on crystalline cellulose: Changes in crystalline structure and effects on enzymatic digestibility*. Biotechnol. Biofuels. 4, pp. 41.
- [52]. Mikaela Börjesson and Gunnar Westman, “Crystalline Nanocellulose- Preparation, Modification, and Properties”, in *Cellulose - Fundamental Aspects and Current Trends*, book edited by Matheus Poletto and Heitor Luiz Ornaghi Junior, 10(7), 2015.
- [53]. Monica Ek, Goran Gellerstedt, Gunnar Henriksson, *Pulp and Paper Chemistry and Technology*. Vol.1-2, Walter de Gruyter GmbH&Co, Berlin, 2009.
- [54]. Muhammad Ikram Aujla, Ishtiaq-Ur-Rehman, Asad Javaid (2007). *Mechanism of silica precipitation by lowering pH in chemi-thermomechanical pulping black liquors*. 1st WEAS Int. Conf. on COMPUTATIONAL CHEMISTRY, Cairo Egypt, December 29-31.
- [55]. Michael Ioelovich (2013), *Nanoparticles of amorphous cellulose and their properties* American Journal of Nanoscience and Nanotechnology; 1(1): 41-45.
- [56]. Merima Hasani, Emily D. Cranston, Gunnar Westman and Derek G. Gray (2008), *Cationic surface functionalization of cellulose nanocrystals*, Soft Matter, 4, 2238-2244.
- [57]. Marjorie Morales, Julián Quintero, Raúl Conejeros, Germán Aroca (2015) *Life cycle assessment of lignocellulosic bioethanol: Environmental impacts and energy balance*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 42, pp. 1349–1361.
- [58]. М. О. Леонова, А. В. Бышев, И. В. Мирошниченко (2007). *Получение пероксидной целлюлозы из соломы с использованием различных катализаторов*. Материалы III Всероссийской научной конференции, Книга 1, стр. 36-39.
- [59]. Method for Production of Cellulose nano crystals from Cellulose-containing waste Materials, Patent WO 2012014213 A1 (2012).
- [60]. M. Sarwar JAHAN, Z.Z. LEE, Yongcan JIN (2006). *Organic acid pulping of rice straw. I : cooking*. Turk J Agric For 30, 231- 239.

- [61]. M. V. Efanov and R. Yu. Averin. *Peroxide- ammonia delignification of pine wood. Chemistry of natural compounds*, Vol. 40. No. 2, 2004.
- [62]. Nor Fazelin Mat Zain, Salma Mohamad Yusop and Ishak Ahmad. *Preparation and Characterization of Cellulose and Nanocellulose From Pomelo (Citrus grandis) Albedo*. J Nutr Food Sci 5: 334. doi: 10.4172/2155-9600.1000334
- [63]. Nguyen Hoang Chung, Doan Thai Hoa (2011), *Study on Pretreatment of Woody Waste (Acacia mangium) by Liquid Hot Water and Ball-Milling*, J. Science & Technology of Technical Universities, No. 82, 17-20.
- [64]. Nguyen Thi Minh Phuong, Le Quang Dien, Doan Thai Hoa, Phan Huy Hoang (2015) *Optimization of Alkaline Pretreatment of Rice Straw for Enzymatic Saccharification in Bioethanol Production*. Journal of Science and Technology Technical Universities, 105A, 56–61.
- [65]. Р. З Пен, А. В. Бывшев, И. Л. Шапиро, И. В. Мирошниченко, Н. В. Каретникова; *Катализируемая делигнификация древесины пероксидом водорода в кислой среде. Химия растительного сырья*, 2003. №3. с. 9-13.
- [66]. Р. З Пен, А. В. Бывшев, И. Л. Шапиро, И. В. Мирошниченко, В. Е. Тарабанько; *Низкотемпературная окислительная делигнификация древесины. Пероксидная варка древесины разных пород. Химия растительного сырья*, 2001, №3, с. 11-15.
- [67]. Pratima Gupta, Piyush Parkhey (2014) *A two-step process for efficient enzymatic saccharification of rice straw*. Bioresource Technology, 173, pp. 207–215.
- [68]. Pocket guide to ethanol (2014) *Renewable fuels association*, Washington, D.C. 20024. www.Ethanol RFA.org
- [69]. Ping Lu, You-Lo Hsieh (2012). *Preparation and characterization of cellulose nanocrystals from rice straw*. Carbohydrate Polymers 87 (2012) 564–573.
- [70]. Papatheofanous M. G.; Billa, E.; Koullas, D. P.; Monties, B. & Koukios, E. G. (1995) *Two-stage acid-catalyzed fractionation of lignocellulosic biomass in aqueous ethanol systems at low temperatures*, Bioresource Technology, 54(3), pp. 305-310.
- [71]. R.A. Houghton (2008) *Biomass*. Encyclopedia of Ecology, pp. 448 – 453. doi:10.1016/B978-008045405-4.00462-6.
- [72]. Raj Kumar, Sompal Singh and Om V (2008). *Bioconversion of lignocellulosic biomass: biochemical and molecular perspectives*, Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology, Vol.35, N5, 377-391.
- [73]. Roman M, Winter WT, “*Effect of Sulfate Groups from Sulfuric Acid Hydrolysis on the Thermal Degradation Behavior of Bacterial Cellulose*”, in *Biomacromolecules*,

- 5:1671–1677. DOI: 10.1021/bm034519 +, 2004.
- [74]. Runcang Sun, X. F. Sun & B. Xiao (2002), *Extraction and characterization of lipophilic extractives from rice straw. II. Spectroscopic and thermal analysis*, Journal of Wood chemistry and Technology, 22(1), 1–9.
- [75]. Robert W. Hurt, Orleans (CA); Medwick V. Byrd, Jr., Raleigh, NC (US), *Process for producing a pulp suitable for papermaking from non wood fibrous materials*, US Patent 6,302,997 B1.
- [76]. R. Z. Pen, A. V. Byvshev, I. L. Shapiro, O. A. Kolmakova, and A. A. Polyutov; *Peroxide cellulose-New raw material for Chemical processing (2004); Fibre chemistry*, Vol.36, No.2, p.116-118.
- [77]. Sun, F.C, Sun R.C (2011). *Identification and quantitation of lipophilic extractives from wheat straw*, Industrial crops and products, July 2001. v. 14 (1).
- [78]. Sarwar Jahn M, Nasima Chowdhury D. A, Russel M. A. N, Sung Phil Mun, Quaiyyum M. A (2006); *Alkaline Sulfite-Athraquinone-Methanol (ASAM) Pulping Of Corn Stalk*, Vol.40, No.7, pp.531-536.
- [79]. Segal L, Creely J. J, Martin A. E, Conrad C. M. (1959) *An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-ray Diffractometer*. Textile Res. J., 29, pp. 786–794.]
- [80]. Sarkar, N., Ghosh, S.K., Bannerjee, S., Aikat, K., (2012) *Bioethanol production from agricultural wastes: an overview*. Renew Energ, 37, pp. 19-27.
- [81]. UNIDO (2007), *Industrial Biotechnology and Biomass Utilization-Prospect and Challenges for Developing World*.
- [82]. V. Kachitvichyanukul, U. Purintrapiban, P. Utayopas, eds (2005). *Influence of rice straw cooking conditions on pulp properties in the soda aqueous ethanol pulping*. Proceedings of the 2005 International Conference on Simulation and Modeling.
- [83]. Vipul S. Chauhan and Swapna K. Chakrabarti (2012), *Use of Nanotechnology for high Performance Cellulosic and Papermaking Products*, Cellulose Chemistry and Technology, 46 (5-6), 389-400.
- [84]. Wikhan Anpanurak and Sawitree Pisuthpichet (2006) *Chemical pulp production from rice straw by alkaline and cooking with added alkaline oxygen*. Final Report of the research project for higher utilization of forestry and agricultural plant materials in Thailand.
- [85]. Холкин Ю. И; *Технология гидролизных производств; Издательство Лесная промышленность*, Москва, 1988.

- [86]. Yang Hu, Lirong Tang, Qilin Lu, Siqun Wang, Xuerong Chen, Biao Huang (2014), *Preparation of cellulose nanocrystals and carboxylated cellulose nanocrystals from borer powder of bamboo*, *Cellulose*, Volume 21, Issue 3, 1611-1618.
- [87]. Zahid Anwar, Muhammad Gulfraz, Muhammad Irshad (2014) *Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: A brief review*, *Journal of Radiation Research and Applied Sciences* 7, pp. 163–173.
- [88]. Orlando J. Rojas (2016), *Cellulose Chemistry and Properties: Fibers, Nanocelluloses and advanced Materials / Advances in Polymer Science*, Springer International Publishing Switzerland 2016.

Tài liệu tham khảo trên Internet

- [89]. <https://en.wikipedia.org/wiki/Nanocellulose>
- [90]. ứng dụng của nanocellulose.
- [91]. materials from nanocellulose.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ CỦA LUẬN ÁN

1. Thái Đình Cường, Lê Quang Diễm, Doãn Thái Hòa, Nguyễn Thành Long, Nguyễn Thị Minh Nguyệt (2014). *Các chất trích ly bằng dung môi hữu cơ từ rơm rạ giống lúa Q5 và BC15*. Tạp chí Khoa học và Công nghệ 52 (5B) (2014) trang 590-596.
2. Lê Quang Diễm, Thái Đình Cường, Phan Huy Hoàng, Doãn Thái Hòa, Lưu Trung Thành (3-2015). *Production of dissolving cellulose from rice straw in Vietnam by pre-hydrolysis kraft pulping*. International Journal of Materials Chemistry and Physics, Vol. 1, No.3, 2015, pp. 359-365.
3. Nguyễn Thị Minh Nguyệt, Thái Đình Cường (2016). *Enzymatic saccharification of hydrogen peroxide pretreated of rice straw for bioethanol production*. Journal of forest science and technology. No-3, pp 150-155.
4. Thái Đình Cường, Lê Quang Diễm, Doãn Thái Hòa, Phan Huy Hoàng (2017), Nguyễn Hoàng Chung. *Chế tạo xenlulozơ từ rơm rạ sử dụng hydropeoxit với hệ xúc tác natrimolypdat và axit sunfuric*. Tạp chí hóa học số 55(2e), trang 11-15.

PHỤ LỤC
HÌNH ẢNH THỰC NGHIỆM, NGUYÊN LIỆU & SẢN PHẨM

	
Rom rạ Q5 (lúa cả cây)	Thân ngô
	
Rom rạ đã nghiền	Thân ngô đã nghiền
	
Trích ly rom rạ	Hệ thống cất quay chân không






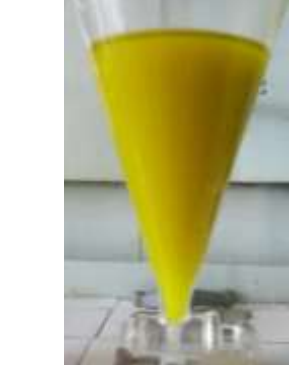




Dịch trích ly bằng các dung môi khác nhau



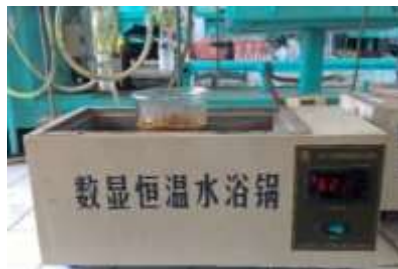









Thiết bị trích ly lớn



Các chất trích ly trong etanol

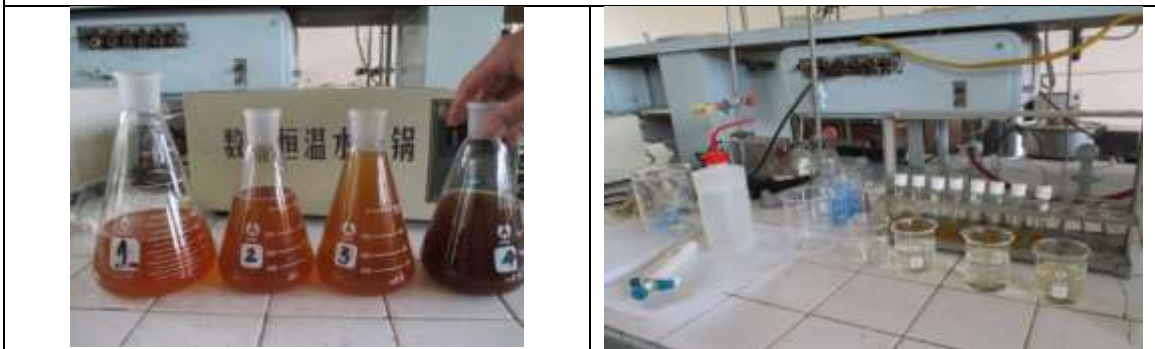
			
Chất trích ly trong ethanol sau chưng thu hồi dung môi	Bộ lọc dịch trích ly		
			
Phân tách các chất trích ly trong ete dầu mỏ			
			
Mẫu axit hữu cơ	Các hợp chất phenol		

		
Mẫu các chất trung tính	Các chất trích ly cho phân tích GC-MS	
		
Tách các chất vô cơ bằng kiềm		
		
Kết tủa dioxit silic		

	
Lò nung thu các chất vô cơ	Các chất vô cơ thu được
	
Thu dioxit silic từ chất vô cơ	Ly tâm thu dioxit silic
	
Dioxit silic	
	
Thiết bị/nồi nấu bột 1 lít	



Thiết bị/nồi nấu bột 5 lít



Dịch đường từ tiền thủy phân rơm rạ bằng axit sunfuric



Máy so màu SP-300 phân tích nồng độ đường khử

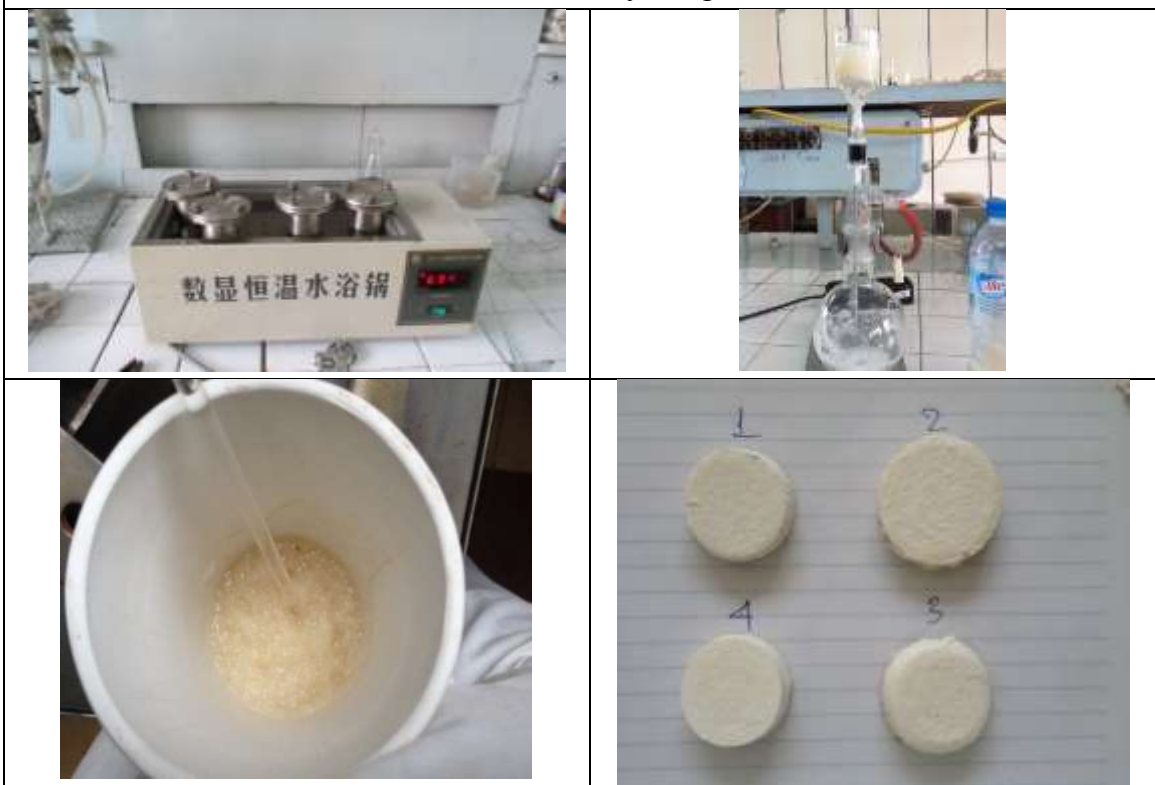
Bột xenlulo sunfat chưa tẩy trắng



Tổng hợp dioxit clo



Bột xenlulo tẩy trắng



Tinh chế xenlulo



Chế tạo nanoxenlulo



Nanoxenlulo và chuẩn bị mẫu cho phân tích SEM