

NGHIÊN CỨU TẠO α -CELLULOSE HÀM LƯỢNG CAO TỪ GỖ KEO LAI (*Acacia hybrid*)

Nguyễn Tất Thắng¹, Cao Quốc An¹, Phạm Tường Lâm¹

Hoàng Nhân Thắng², Lê Văn Quyền³

¹Trường Đại học Lâm nghiệp

²Trường Cao đẳng Công nghệ & Nông lâm Đông Bắc

³Trường Cao đẳng Công nghệ, Kinh tế & Chế biến Lâm sản

<https://doi.org/10.55250/jo.vnuf.2022.4.123-132>

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, α -cellulose hàm lượng cao được chế tạo ra từ gỗ Keo lai rừng trồng làm nguyên liệu đầu vào tạo nanocellulose có độ tinh khiết cao. Để tạo ra α -cellulose chất lượng cao, nghiên cứu đã tiến hành nấu bột gỗ bằng phương pháp nấu sunfat với tổng mức dùng kiềm là 20%, bột gỗ sau khi nấu được tách loại lignin bằng phương pháp oxy kiềm, sau đó bột gỗ được tiến hành tẩy trắng theo quy trình ECF (D0 - Eop - D1), cuối cùng bột gỗ được làm giàu α -cellulose theo phương pháp kiềm lạnh (CCE - Cold Caustic Extraction). Nghiên cứu đã thử nghiệm để xác định tính chất của bột gỗ thông qua các chỉ tiêu: hiệu suất bột, hệ số Kappa và hàm lượng α -cellulose. Kết quả cho thấy, sau các công đoạn xử lý gỗ Keo lai, hiệu suất bột thu được 90%, hệ số kappa 0,4, hàm lượng α -cellulose đạt 95,5%. Với hàm lượng α -cellulose lớn hơn 90% là yếu tố chất lượng quan trọng để làm nguyên liệu đầu vào cho công đoạn tạo nanocellulose có độ tinh khiết cao ứng dụng chế tạo sơn nanocellulose.
Từ khóa: Làm giàu α -cellulose, nấu bột gỗ, oxy kiềm, phương pháp kiềm lạnh, quy trình ECF, tách loại lignin.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Ngày nay, nanocellulose đang thu hút sự nghiên cứu ứng dụng cho nhiều ngành công nghiệp khác nhau. Nghiên cứu về nanocellulose không chỉ là về trích xuất từ sinh khối thực vật, mà còn là khả năng ứng dụng mới của vật liệu này trong các lĩnh vực khác nhau. Triển vọng trong tương lai của vật liệu nanocellulose là hết sức tiềm năng. Nanocellulose được trích xuất hiệu quả từ sinh khối thực vật và có ứng dụng khả thi trong cải tiến và biến tính nhiều dạng vật liệu khác nhau.

Sinh khối lignocellulose bao gồm các chất hữu cơ tự nhiên khác nhau, chủ yếu liên quan đến thực vật hoặc nguyên liệu thực vật, đây là nhóm nguyên liệu carbon bền vững lớn nhất và là nguyên liệu hứa hẹn nhất để sản xuất bền vững sinh hóa, ethanol sinh học và nhiên liệu sinh học (Lee et al., 2014). Đặc biệt, sinh khối lignocellulose là một nguồn chất xơ tự nhiên có thể thay thế các polyme gốc dầu mỏ do các đặc tính thân thiện với môi trường nổi bật của nó. Hơn nữa, chất thải từ sinh khối như chất thải

nông nghiệp và phế phẩm rừng có tiềm năng tái sử dụng cao làm nhiên liệu hoặc nguyên liệu để sản xuất vật liệu có giá trị gia tăng cao mà không có sự cạnh tranh với chuỗi thức ăn của người và động vật. Cấu trúc thành tế bào của sinh khối lignocellulose chủ yếu bao gồm ba loại polymer, tức là lignin, hemicellulose và cellulose. Tuy nhiên, thành phần và hàm lượng của ba thành phần này rất đa dạng do sự khác biệt về loài, chủng loại và nguồn sinh khối lignocellulose (Agbor et al., 2011; Langan et al., 2014).

Cellulose là thành phần chính trong sinh khối lignocellulose được tập trung chủ yếu ở thành tế bào thực vật với tỷ lệ khoảng 35-50% (Burhenne et al., 2013; Demirbaş 2005; Li et al., 2015). Nó bao gồm các homopolysaccharit tuyến tính của các đơn vị liên kết β -1,4-anhydro-D-glucose với đơn vị lặp lại của cellobiose (Moon et al., 2011). Các monome của cellobiose, được đặt tên là đơn vị anhydroglucose, bao gồm ba nhóm hydroxyl tạo thành liên kết hydro mạnh với đơn vị glucose liền kề trong cùng một chuỗi và với các chuỗi khác nhau, được gọi là mạng

liên kết hydro nội phân tử và liên phân tử (Moon et al., 2011). Các mạng lưới liên kết hydro này được cấu trúc bền vững và chặt chẽ trong các phân tinh thể của sợi cellulose khiến chúng có độ bền cao, tính xơ và không hòa tan trong nước, có khả năng kháng cao với hầu hết các dung môi hữu cơ bên trong thành tế bào thực vật (Anwar et al., 2014; Habibi et al., 2010; Lavoine et al., 2012). Sự định hướng của các phân tử glucose và mạng lưới liên kết hydro trong cellulose có định hướng rộng, dẫn đến sự khác nhau về hình dạng của cellulose (Moon et al., 2011).

α -cellulose là phần bột cellulose thu được sau khi xử lý mẫu bột cellulose bằng dung dịch NaOH 17,5%, phần cellulose không tan trong dung dịch NaOH 17,5% chính là thành phần α -cellulose. Đây là một trong những chỉ số đặc trưng cho độ bền của cellulose trong dung dịch kiềm. Thành phần hóa học của α -cellulose phụ thuộc vào thành phần hóa học của cellulose ban đầu. α -cellulose là phần cellulose cao phân tử với bậc trùng hợp lớn hơn 200.

Trên thế giới, ngay từ sớm đã có nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu làm giàu α -cellulose bằng các phương pháp khác nhau, cơ bản sau khi làm giàu, α -cellulose có giá trị trên 90% và ứng dụng cho nhiều mục đích khác nhau.

Năm 2008, Behin và cộng sự đã nghiên cứu làm giàu α -cellulose từ thân cây ngô bằng quy trình kraft, nghiên cứu đã thực hiện nghiên cứu bột kraft ở 170°C trong 90 phút và sau đó tẩy trắng bằng trình tự HEH&HEHP, kết quả α -cellulose được làm giàu đến 97,7%.

Năm 2010, Gabriele Schild và cộng sự nghiên cứu quá trình làm giàu α -cellulose từ nguyên liệu gỗ bạch đàn được nấu sunfat tiền thủy phân, tách loại lignin bằng oxy, làm giàu α -cellulose theo phương pháp kiềm lạnh. Kết quả thu được bột có hàm lượng α – xenlulo đạt 98,4%

Năm 2012, Batalha và cộng sự đã nghiên cứu

sản xuất bột giấy từ tre, nghiên cứu đã nấu dăm tre bằng NaOH/AQ và tẩy trắng bằng quy trình O-CCE-D-(EP)-D-P (CCE là giai đoạn xử lý bằng kiềm lạnh). Kết quả thu được bột có hàm lượng α -cellulose 94,9%.

Tại Việt Nam, năm 2015 Ngô Văn Hữu và cộng sự Viện Công nghiệp Giấy và Xenlulo đã tiến hành Đề tài nghiên cứu “Nghiên cứu công nghệ sản xuất nanocellulose từ nguồn nguyên liệu xơ sợi trong nước”, trong quy trình sản xuất nanocellulose, nguyên liệu α -cellulose được làm giàu bằng phương pháp kiềm lạnh với chế độ công nghệ: nồng độ bột 5%, mức dùng kiềm so với bột KTD 90%, nhiệt độ xử lý 30°C, thời gian xử lý 30 phút. Kết quả cho thấy hiệu suất kiềm hóa đạt xấp xỉ 85%, hàm lượng α -cellulose thu được khoảng 98,5%, hoàn toàn phù hợp cho điều chế các sản phẩm dược phẩm (theo tiêu chuẩn làm tá dược).

Trong nghiên cứu tạo nanocellulose sử dụng làm nguyên liệu sản xuất sơn nanocellulose, bột nanocellulose sử dụng phải có hàm lượng α -cellulose cao trên 90%. Tuy nhiên, sau công đoạn tẩy trắng bột gỗ thì hàm lượng α -cellulose chỉ trên 80%, do đó cần thiết phải có công đoạn làm giàu α -cellulose. Chính vì vậy, hướng nghiên cứu làm giàu α -cellulose từ nguyên liệu gỗ Keo lai sẽ là tiền đề trong quy trình tạo nanocellulose chất lượng cao.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu nghiên cứu

- Nguyên liệu gỗ Keo lai (*Acacia hybrid*) 8 năm tuổi được lấy ở Phú Thọ. Gỗ cắt khúc thành các khúc mỏng có chiều dày 30 mm. Sau đó được chẻ dạng mảnh, kích thước (dài hoặc rộng) là 15 – 30 mm, độ dày: 3 – 8 mm (hình 1).

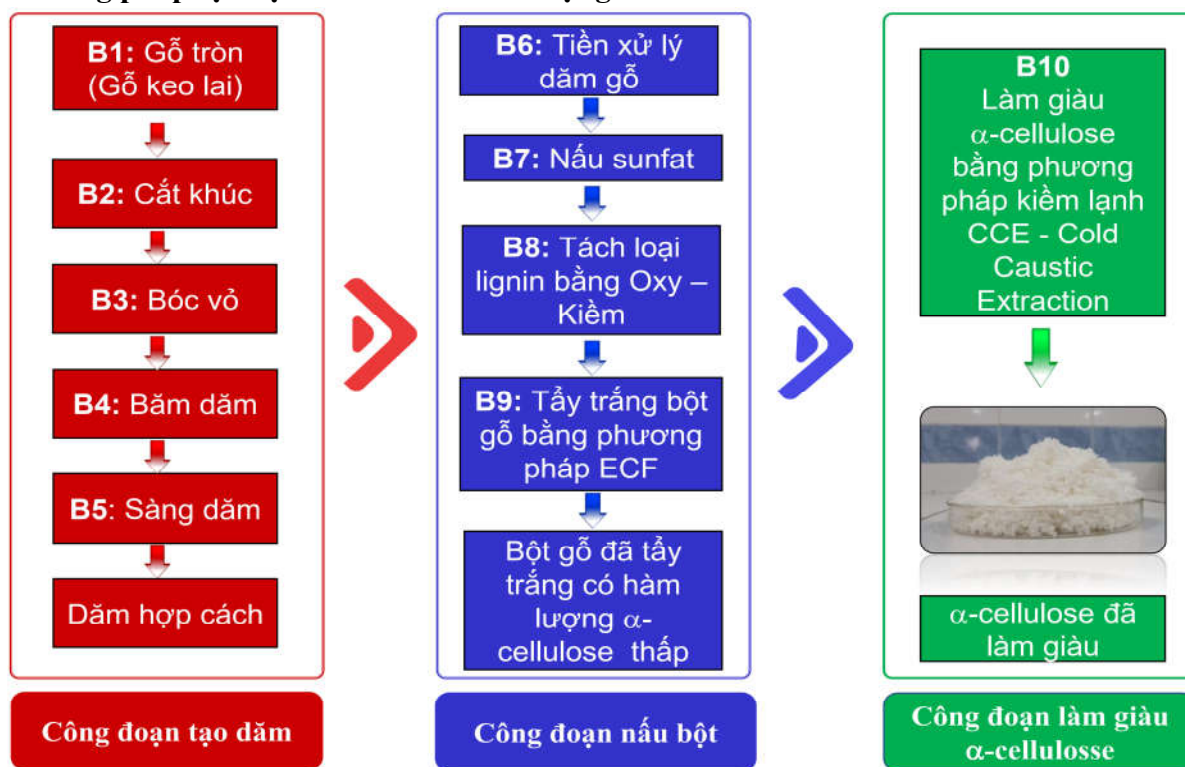
- Dăm mảnh được phơi khô tự nhiên, sàng để lựa chọn dăm mảnh đạt yêu cầu (mảnh hợp cách);

- Khối lượng dăm mảnh sử dụng cho nghiên cứu, chế tạo là 20 kg dăm mảnh.



Hình 1. Nguyên liệu gỗ Keo lai

2.2. Phương pháp tạo bột cellulose có hàm lượng α – cellulose cao



Hình 2. Sơ đồ thí nghiệm tạo bột cellulose có hàm lượng α -cellulose cao

(a) Nấu bột giấy

- Nguyên liệu (dăm mảnh hợp cách) được nạp liệu, tiến hành nấu trong nồi nấu thí nghiệm

thể tích 4,5 lít; gia nhiệt bằng điện tại Viện Công nghiệp Giấy và Xenlulo (hình 3a). Điều kiện công nghệ được thể hiện ở bảng 1.

Bảng 1. Điều kiện công nghệ nấu bột giấy

TT	Điều kiện công nghệ	Đơn vị	Thông số
1	Tổng mức dùng kiềm	% NaOH	20
2	Độ sunphua	% theo tổng kiềm	25
3	Tỷ dịch	R/L	¼
4	Nhiệt độ bảo ôn	°C	165
5	Thời gian gia nhiệt	phút	90
6	Thời gian bảo ôn	phút	150

- Bột sau nấu được rửa bằng nước sạch (qua lưới rửa 80 mesh), làm khô và xác định hiệu suất

nấu, trị số Kappa.

- Số lượng nồi nấu: 06 nồi.



(a) Thiết bị nấu bột



(b) Thiết bị tách loại lignin bằng oxy kiềm



(c) Thiết bị tẩy trắng theo quy trình ECF



(d) Thiết bị thực hiện làm giàu α -cellulose theo phương pháp kiềm lạnh (bể điều nhiệt)

Hình 3. Thiết bị thí nghiệm

(b) Tách loại lignin bằng oxy kiềm

Bột sau nấu sunfat được xử lý bằng oxy trong môi trường kiềm (quy mô 300 g khô

tuyệt đối/mẻ) theo quy trình công nghệ (bảng 2).

Bảng 2. Điều kiện công nghệ tách loại lignin bằng oxy kiềm

TT	Điều kiện công nghệ	Đơn vị	Thông số
1	Nồng độ bột	%	10
2	Nhiệt độ	°C	100
3	Thời gian	phút	90
4	Áp suất oxy	MPa	0,7
5	Mức dùng kiềm	%	(K-10) x 0,15
6	Mức dùng MgSO ₄	%	0,5

Ghi chú: K – Trị số Kappa của bột sau nấu.

Công đoạn tách loại lignin bằng oxy kiềm được thực hiện trong thiết bị oxy kiềm (thể tích 5 lít, gia nhiệt bằng điện, khuấy trực đứng tại Viện Công nghiệp Giấy và Xenlulo) (hình 3b). Kết thúc thời gian xử lý, bột được rửa bằng nước sạch (trên lưới 80 mesh), vắt khô. Xác định hiệu suất, trị số Kappa. Số lượng mẻ xử lý: 06 mẻ.

Bột sau xử lý bằng oxy kiềm vẫn còn thành phần lignin và hemicellulose, do vậy để loại bỏ các thành phần này bột được tiến hành tẩy trắng theo quy trình ECF (D₀ - Eop - D₁). Mỗi lần tiến hành với 300 g bột KTĐ (phần bột này đã được loại bỏ lignin bằng oxy kiềm) theo điều kiện công nghệ (bảng 3).

(c) Tẩy trắng bột bằng quy trình ECF

Bảng 3. Điều kiện công nghệ công đoạn tẩy trắng theo quy trình ECF

TT	Điều kiện công nghệ	Đơn vị	D ₀	(Eop)	D ₁
1	Nồng độ bột	%	10	10	10
2	Nhiệt độ	°C	75	75	75
3	Thời gian, phút	phút	60	120	90
4	pH cuối	-	2 ÷ 3	-	3 ÷ 4
5	Mức dùng Clo hoạt tính	%Cl ⁻	0,3 x K ₁	-	0,5 x K ₂
6	Áp suất Oxy	kPa	-	300	-
7	Mức dùng kiềm	%	-	0,15xK ₁	-
8	Mức dùng MgSO ₄	%	-	0,1	-
9	Mức dùng H ₂ O ₂	%	-	0,3	-
10	Mức dùng Na ₂ SiO ₃	%	-	0,25	-

Quy trình ECF được tiến hành trong thiết bị tẩy oxy kiềm 5 lít tại Viện Công nghiệp Giấy và Xenlulô (Hình 3c). Kết thúc mỗi công đoạn đều được rửa bằng nước sạch (trên lưới 80 mesh), vắt khô. Bột sau tẩy được làm khô và xác định hiệu suất, hàm lượng α - cellulose.

Số lượng mẻ xử lý: 04 mẻ.

(d) *Làm giàu α – cellulose bằng phương pháp kiềm lạnh*

Sau khi tẩy trắng bột gỗ theo quy trình ECF, hàm lượng α – cellulose trong bột thấp hơn 90%. Do vậy, bột gỗ cần được làm giàu α – cellulose. Nghiên cứu tiến hành làm giàu (tinh chế) cellulose theo phương pháp kiềm lạnh (CCE - Cold Caustic Extraction) theo quy trình công nghệ (bảng 4), bột gỗ được cho vào túi nilon, buộc kín sau đó cho vào bể điều nhiệt nhằm đảm bảo nhiệt độ nhỏ hơn 40°C (hình 3d).

Bảng 4. Điều kiện công nghệ làm giàu α – cellulose bằng phương pháp kiềm lạnh

TT	Điều kiện công nghệ	Đơn vị	Thông số
1	Nồng độ bột	%	5
2	Mức dùng kiềm	%	70
3	Nhiệt độ	°C	30
4	Thời gian	phút	90

Kết thúc thời gian xử lý, bột được lọc, rửa bằng nước sạch (trên lưới 80 mesh), vắt khô và xác định hiệu suất, hàm lượng α – cellulose của sản phẩm thu được.

2.3. Phương pháp xác định một số tính chất của bột gỗ

2.3.1. Xác định hiệu suất bột

Bột sau khi rửa được vắt kiệt nước, sau đó đem cân trên cân kỹ thuật và ghi lại kết quả.

Xé to các nắm bột rồi cho vào các túi nylon có ghi thẻ ký hiệu nồi nấu, mẻ nấu. Các túi này được buộc kín để một ngày đêm cho bột đạt độ ẩm đồng đều rồi mới làm những công việc tiếp theo.

Việc xác định hiệu suất bột thực chất là xác định độ ẩm của bột sau nấu, từ đó tính được lượng bột khô tuyệt đối của mỗi nồi, đem chia cho lượng dăm mảnh khô tuyệt đối đưa vào nấu

nhân với 100% ta được hiệu suất nấu bột gỗ.

Hiệu suất bột gỗ được xác định theo công thức:

$$H = (G_{\text{bột}}/D_{\text{dăm}}) \times 100 (\%)$$

Trong đó:

$G_{\text{bột}}$ – Lượng bột khô tuyệt đối của từng nồi (g)

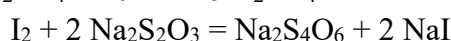
$D_{\text{dăm}}$ – Lượng dăm khô tuyệt đối nạp vào nồi (g)

2.3.2. Xác định trị số Kappa của bột

(a) Nguyên lý

Dùng KMnO_4 trong môi trường axit để oxy hóa lignin, số KMnO_4 dư cho tác dụng với KI, tạo thành I_2 . Dùng $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ để chuẩn lượng I_2 với chất chỉ thị màu là hồ tinh bột. Căn cứ vào lượng $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ này để tính lượng KMnO_4 đã tiêu hao cho phản ứng với lignin.

Phương trình phản ứng:



(b) Dụng cụ, hóa chất

- | | | |
|---------------------|---|-------------------------------|
| - Cốc 1.000 ml; | - Nhiệt kế; | - H_2SO_4 4N; |
| - Cốc 200 ml; | - KI 1N; | - KMnO_4 0,1N; |
| - Đồng hồ bấm giây; | - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,2N; | - Hồ tinh bột. |

(c) Cách tiến hành

Lấy mẫu bột 1,3 – 1,5 gam khô tuyệt đối. Khuấy mẫu bột với nước cất ở 20 – 30°C trong

cốc 1.000 ml.

Hút 50 ml H_2SO_4 4N, 50 ml KMnO_4 0,1N vào cốc 200 ml (tổng lượng dịch là 500 ml).

Đổ hỗn hợp 100 ml vào bột đang khuấy, đồng thời bấm đồng hồ. Sau 5 phút đo nhiệt độ. Sau 10 phút cho vào hỗn hợp 10 ml KI 1N.

Chuẩn ngay bằng $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,2N cho đến khi có màu vàng rom. Cho 1 – 2 giọt tinh bột, chuẩn đến mất màu. Ghi thể tích $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,2N tiêu hao là a ml.

Làm thí nghiệm tương tự với mẫu trắng (không có bột) thể tích là b ml.

(d) *Tính toán*

$$K = p \cdot f \cdot k_t / W$$

Trong đó:

W là khối lượng bột khô tuyệt đối, tính theo gam;

k_t là hệ số nhiệt độ;

$k_t = 1 + 0,013 \cdot (25 - T)$; T là nhiệt độ đo.

$p = N \cdot (b - a) / 0,1 = 2 \cdot (b - a)$ vì $N = 0,2$

f là hệ số phụ thuộc vào p.

2.3.3. *Xác định hàm lượng α – cellulose*

(a) *Hóa chất*

- Dung dịch natri hydroxit, NaOH 9,5%; 17,5%.

(b) *Chuẩn bị mẫu*

- Bột giấy khô gió được xé thành các mảnh nhỏ với kích thước khoảng 10 x 10 mm. Cân khoảng 3 g mẫu thử chính xác tới 0,0002 g. Cùng thời điểm đó cân mẫu để xác định độ khô.

(c) *Cách tiến hành*

Cho mẫu thử vào cốc có dung tích 150 ml và đổ 15 ml NaOH 17,5% ở nhiệt độ $20 \pm 0,2^\circ\text{C}$, dùng thìa thủy tinh đầu dẹt khuấy trộn đều trong khoảng 2 – 3 phút sau đó cho tiếp 30 ml NaOH 17,5% và khuấy trộn trong 1 phút. Dùng kính tròn đáy cốc và để ở nhiệt độ $20 \pm 0,2^\circ\text{C}$ trong 45 phút kể từ khi bắt đầu cho NaOH. Sau thời gian đó, bổ sung vào cốc 45 ml nước cất ở nhiệt độ $20 \pm 0,2^\circ\text{C}$, khuấy trộn trong 1 – 2 phút và chuyển vào cốc lọc thủy tinh hoặc phễu lọc sứ có đường kính lỗ lọc là 1 mm. Để tránh làm mất xơ sợi, dịch lọc được lọc đi lọc lại đến khi không còn xơ sợi trong dịch lọc. Xơ sợi trên phễu lọc được rửa 3 lần bằng NaOH 9,5% ở nhiệt độ $20 \pm 0,2^\circ\text{C}$ mỗi lần 25 ml trong thời gian 2 – 3 phút. Sau đó, dùng nước cất ở nhiệt độ 18 – 20°C để rửa đến phản ứng trung tính (khi rửa sử dụng hút chân không).

Sau khi rửa xong, xơ sợi được chuyển vào

cốc cân và sấy ở nhiệt độ $105 \pm 2^\circ\text{C}$ đến khối lượng không đổi.

(d) *Tính toán*

Hàm lượng α – cellulose được tính bằng phần trăm, theo công thức sau:

$$A (\%) = (m_1 - m) / m_2 \cdot 100$$

Trong đó:

m là khối lượng cốc cân khô tuyệt đối, tính bằng gam;

m_1 là khối lượng cốc cân và mẫu sau xử lý, tính bằng gam;

m_2 là khối lượng mẫu thử khô tuyệt đối, tính bằng gam.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. *Quá trình nấu bột gỗ*

Kết quả từ bảng 5 cho thấy, bột sau khi nấu thu được hiệu suất 43,5%, điều này cho thấy một phần của dăm gỗ bị phân hủy khuếch tán và hòa tan vào dung dịch, sau khi rửa bột và sàng chọn, làm sạch bột phần còn lại thu được chính là lượng bột gỗ. Quá trình chuyển từ dăm gỗ sang bột gỗ là quá trình phản ứng phức tạp: Đầu tiên, dăm gỗ được ngâm trong dung dịch nấu, dịch nấu được thấm thấu vào sâu trong vách tế bào của nguyên liệu thực vật, làm trương nở mô thực vật. Các phản ứng hóa học giữa các thành phần của dịch nấu với thành phần của nguyên liệu bao gồm kích hoạt, làm đứt các liên kết trong đại phân tử lignin và trong tổ hợp lignin-cacbohydrat, diễn ra trong giai đoạn gia nhiệt, dưới tác dụng của các ion hydroxyl và hydrosulfua, 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 ra khỏi các đại phân tử polysaccarit. Các phản ứng này làm lignin phân hủy, một phần hemicellulose và cellulose đồng thời bị phân hủy, các trích ly và các chất vô cơ bị hòa tan. Do vậy, hiệu suất thu được còn 43,5% và do một số thành phần tạo màu của gỗ là lignin, chất chiết xuất bị phân hủy nên hệ số Kappa thu được là 24. Kết quả quá trình nấu bột cho thấy, nguyên liệu dăm gỗ sau quá trình nấu đã được tạo thành bột, đầu vào cho quá trình tiếp theo tách loại lignin.

Bảng 5. Chất lượng bột sau nấu

TT	Chỉ tiêu	Đơn vị	Thông số
1	Hiệu suất	%	43,5
2	Trị số Kappa	-	24,0



3.2. Tách loại lignin bằng oxy kiềm

Xử lý oxy – kiềm là nền tảng tạo ra các công nghệ tẩy trắng thân thiện môi trường, không sử dụng các chất tẩy chứa clo và không gây hại đối với sức khỏe con người. Nhằm thu được bột gỗ có hàm lượng lignin thấp, với trị số Kappa thấp, đồng thời nâng cao hiệu suất và cải thiện các tính chất bột. Qua bảng 6, có thể thấy sau khi xử lý oxy kiềm, hiệu suất thu được là rất lớn 96,5%,

hiệu suất bột thu được cao do công đoạn này chỉ loại bỏ chính là thành phần lignin trong bột, do lượng lignin hầu hết bị loại bỏ do vậy hệ số kappa giảm theo. Trị số Kappa là giá trị thể hiện hàm lượng lignin còn lại và các thành phần có khả năng oxy hóa khác chứa trong bột, sau quá trình oxy kiềm trị số Kappa giảm 67,5% so với bột gỗ chưa xử lý.

Bảng 6. Chất lượng bột sau oxy kiềm

TT	Chỉ tiêu	Đơn vị	Thông số
1	Hiệu suất	%	96,5
2	Trị số Kappa	-	7,8



Lignin còn lại trong bột có cấu tạo khác biệt nhiều so với lignin trong nguyên liệu ban đầu. Đây là các mảng đại phân tử lignin với các cấu trúc hóa học khó phân hủy nhất dưới tác dụng của các tác nhân nấu. Các kết quả nghiên cứu cho thấy, hàm lượng cấu trúc chứa liên kết β -O-4 cao, số lượng các liên kết giữa lignin và các polysaccharit như xenlulozơ, xylan và glucomannan cũng tăng. Ngoài ra, các nhóm metylen mạch thẳng mới được hình thành là cấu trúc kém phản ứng. Những tính chất này làm cho lignin không dễ dàng bị phân hủy hoàn toàn dưới tác dụng của một chất oxy hóa độc lập, mà phải sử dụng nhiều chất oxy hóa đa dạng. Vì vậy, quá trình tách loại lignin bằng oxy kiềm chỉ tách loại được một phần lignin và cần thực hiện quá trình tẩy trắng bằng công đoạn tiếp theo để loại

bỏ lignin và tạp chất khác.

3.3. Tẩy trắng bột bằng quy trình ECF

Bột sau xử lý bằng oxy kiềm vẫn còn lignin và hemicellulose do vậy để loại bỏ các thành phần này bột tiếp tục được tiến hành tẩy trắng. Quy trình tẩy trắng ECF (Elemental chlorine – Free) là một kỹ thuật không dùng Clo nguyên tố trong quá trình tẩy mà thường sử dụng các tác nhân tẩy trắng chính: đioxyt clo (ClO_2), ôxy (O_2), hydro peroxit (H_2O_2). Quá trình tẩy thường được tiến hành qua nhiều giai đoạn với các tác nhân và điều kiện tiến hành khác nhau, độ trắng của bột sau tẩy có thể đạt tới 90% ISO với chất lượng khá cao, chi phí hợp lý và giảm thiểu lượng AOX có trong nước thải, thải ra môi trường.

Từ bảng 7 có thể thấy sau quá trình ECF, do

bột được thực hiện theo quy trình ECF nhiều bước, do vậy hiệu suất bột thu được giảm so với bước tách loại lignin bằng oxy-kiềm. Tuy nhiên, hiệu suất thu được vẫn đạt 85%. Trị số Kappa giảm mạnh còn 1,1 điều đó cho thấy thành phần lignin trong bột đã được loại bỏ đáng kể, độ trắng của bột đã được cải thiện rõ nét. Hàm

lượng α -cellulose sau quá trình tẩy trắng ECF đạt 82,4%. Mặc dù hàm lượng α -cellulose đạt 82,4% tuy nhiên để làm nguyên liệu tạo nanocellulose chất lượng cao thì hàm lượng α -cellulose cần đạt trên 90%. Do vậy, cần thiết phải có bước xử lý làm giàu α -cellulose nhằm tăng hàm lượng α -cellulose trong bột.

Bảng 7. Chất lượng bột sau tẩy trắng

TT	Chỉ tiêu	Đơn vị	Thông số
1	Hiệu suất	%	85,0
2	Trị số Kappa	-	1,1
3	Hàm lượng α - cellulose	%	82,4



3.4. Làm giàu α -cellulose bằng phương pháp kiềm lạnh

Với mục tiêu tạo ra α -cellulose có hiệu suất cao làm nguyên liệu cho sản xuất nanocellulose, yêu cầu đối với α -cellulose có hàm lượng trên 90%, mà sau quá trình tẩy trắng ECF, hàm

lượng α -cellulose chỉ đạt trên 80%. Do vậy, quá trình tinh chế bột cellulose hay làm giàu α -cellulose là rất quan trọng. Thông qua phương pháp xử lý kiềm lạnh, chất lượng sản phẩm bột cellulose được thể hiện trong bảng 8.

Bảng 8. Chất lượng sản phẩm bột cellulose

TT	Chỉ tiêu	Đơn vị	Thông số
1	Hiệu suất	%	90,0
2	Trị số Kappa	-	0,4
3	Hàm lượng α - cellulose	%	95,5



Qua bảng 8 cho thấy hàm lượng α -cellulose đạt 95,5%, tăng 15,8 % so với bột hàm lượng α -cellulose sau tẩy trắng bằng quy trình ECF, trị số kappa còn 0,4. Điều này cho thấy bột sau quá trình làm giàu bằng xử lý kiềm lạnh, trong bột đã được loại bỏ các cacbohydrat mạch ngắn như hemixenlulo hay các phân tử cellulose mạch ngắn sinh ra trong quá trình, đồng thời loại bỏ

hầu hết lignin, các chất nhựa và tạp chất khác. Phương pháp kiềm lạnh là cách xử lý để thu được hàm lượng α -cellulose cao nhất, cho năng suất cao và cellulose tinh khiết nhất (Syed 2012).

Năm 2008, Behin và cộng sự đã nghiên cứu tạo α -cellulose từ bột thân cây ngô được xử lý bằng quy trình HEH & HEHP. Kết quả thu được bột có hàm lượng α -cellulose đạt 94,7%. Năm

2010, Gabriele Schild và cộng sự đã nghiên cứu quá trình làm giàu α -cellulose từ nguyên liệu gỗ bạch đàn được nấu sunfat tiền thủy phân, tách loại lignin bằng oxy, làm giàu α -cellulose theo phương pháp kiềm lạnh. Kết quả thu được bột có hàm lượng α -cellulose đạt 98,4%.

So sánh kết quả của nghiên cứu tác giả trên thế giới có thể thấy, phương pháp làm giàu α -cellulose từ bột gỗ Keo lai bằng phương pháp kiềm lạnh hiệu quả tương đối cao, hàm lượng α -cellulose trên 90%, đạt 95,5%. Do vậy, phương pháp làm giàu α -cellulose từ gỗ rừng trồng Keo lai bằng quy trình đề xuất thu được hàm lượng α -cellulose rất cao, phù hợp làm nguyên liệu đầu vào để sản xuất nanocellulose.

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã thực hiện tạo α -cellulose hàm lượng cao từ bột gỗ Keo lai với phương pháp nấu bột gỗ bằng phương pháp nấu sunfat với tổng mức dùng kiềm là 20%, bột sau nấu được tách loại lignin bằng oxy kiềm, sau đó bột được tiến hành tẩy trắng theo quy trình ECF (D0 - Eop - D1), cuối cùng làm giàu α -cellulose theo phương pháp kiềm lạnh. Kết quả cho thấy:

Nghiên cứu sử dụng phương pháp tẩy trắng bột bằng oxy kiềm và ECF sau đó làm giàu α -cellulose bằng phương pháp kiềm lạnh do vậy lignin trong bột gỗ dần được loại bỏ và gần như được loại hoàn toàn với trị số Kappa bằng 0,4.

Sản phẩm α -cellulose tạo ra có dạng bột, hiệu suất tạo bột đạt 90%, bột cellulose tạo ra có hàm lượng α -cellulose rất cao, đạt 95,5%. Với hàm lượng α -cellulose lớn hơn 90 % là chỉ tiêu chất lượng quan trọng để làm nguyên liệu đầu vào tạo nanocellulose có độ tinh khiết cao cho sơn nanocellulose.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu được hỗ trợ kinh phí từ đề tài Nghiên cứu Khoa học và phát triển công nghệ cấp bộ “Nghiên cứu công nghệ sản xuất vật liệu Nanocellulose từ gỗ Keo lai để nâng cao chất lượng sơn phủ đáp ứng được các yêu cầu

cho đồ gỗ xuất khẩu”.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Agbor, Valery B, Nazim Cicek, Richard Sparling, Alex Berlin, and David B (2011). Biomass pretreatment: fundamentals toward application, *Biotechnology advances Levin* (29): 675-85.
2. Anwar, Zahid, Muhammad Gulfranz, Muhammad (2014). Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: a brief review. *Journal of radiation research Irshad, and applied sciences* (7): 163-73.
3. Burhenne, Luisa, Jonas Messmer, Thomas Aicher, Marie-Pierre (2013). The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis. *Journal of Analytical Laborie, and Applied Pyrolysis* (101): 177-84.
4. Demirbaş, Ayhan (2005). Estimating of structural composition of wood and non-wood biomass samples. *Energy Sources* (27): 761-67.
5. Habibi, Youssef, Lucian A Lucia, and Orlando (2010). Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. *Chemical reviews Rojas* (110): 3479-500.
6. Langan, Paul, Loukas Petridis, Hugh M O'Neill, Sai Venkatesh Pingali, Marcus Foston, Yoshiharu Nishiyama, Roland Schulz, Benjamin Lindner, B Leif Hanson, and Shane (2014). Common processes drive the thermochemical pretreatment of lignocellulosic biomass. *Green Chemistry Harton* (16): 63-68.
7. Lavoine, Nathalie, Isabelle Desloges, Alain Dufresne, and Julien (2012). Microfibrillated cellulose—Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydrate polymers Bras* (90): 735-64.
8. Lee, Hweivoon, Sharifah Bee Abd Hamid, and Ka zain (2014). Conversion of lignocellulosic biomass to nanocellulose: structure and chemical process. *The Scientific World Journal. doi:10.1155/2014/631013*.
9. Li, Xiaoli, Chanjun Sun, Binxiang Zhou, and Yong (2015). Determination of hemicellulose, cellulose and lignin in moso bamboo by near infrared spectroscopy. *Scientific reports* (5). doi.org/10.1038/srep17210.
10. Moon, Robert J, Ashlie Martini, John Nairn, John Simonsen, and Jeff (2011). Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews Youngblood* (40): 3941-94.
11. Syed, Hanif Uddin (2012). Cold caustic extraction of spruce sulfite dissolving pulp. M.Sc. Thesis, Faculty of Technology and Science Department of Chemical Engineering - Karlstad University.

RESEARCH AND PRODUCTION OF HIGH CONTENTS OF α -CELLULOSE FROM ACACIA HYBRID WOOD

Nguyen Tat Thang¹, Cao Quoc An¹, Pham Tuong Lam¹,
Hoang Nhan Thang², Le Van Quyen³

¹*Vietnam National University of Forestry*

²*North-Eastern College of Technology, Agriculture and Forestry*

³*The College of technology, economic and forest product processing*

SUMMARY

In this study, high-content α -cellulose was made from Acacia hybrid wood as a material to produce high-purity nanocellulose. To create high-quality α -cellulose, the study conducted cooking of wood pulp by sulfate cooking method with a total alkali use of 20%, the wood pulp after the cooking process was separated lignin by oxy-alkali. Then the wood pulp is bleached according to the ECF process (D0 - Eop - D1), and finally, the wood pulp is enriched with α -cellulose by the cold alkaline method (CCE - Cold Caustic Extraction). The study testing to determine the properties of wood pulp by wood pulp performance, kappa values, and content of α -cellulose. The results show that, after many stages of Acacia hybrid wood processing, the wood pulp performance was 90%, the kappa coefficient was 0.4, and the content of α -cellulose reached 95.5%. The content of α -cellulose greater than 90% is an important quality factor to be used as input material for the production of high-purity nanocellulose for the application of nanocellulose paints.

Keywords: Cold alkali method, ECF process, lignin removal, oxy-alkali, wood pulp cooking, α -cellulose enrichment.

Ngày nhận bài : 16/6/2022

Ngày phản biện : 16/7/2022

Ngày quyết định đăng : 28/7/2022