

CHẾ TẠO NANOCELLULOSE

TỪ BỘT GIẤY SUNFAT GỖ CỨNG ÁP DỤNG THỦY PHÂN GIỚI HẠN BẰNG AXIT SUNFURIC BỔ SUNG HYDROPEROXIT

Lê Quang Diễn, Nguyễn Thị Minh Phương, Thái Đình Cường,
Lưu Trung Thành, Nguyễn Thị Minh Nguyệt

Bột giấy sunfat gỗ cứng tẩy trắng đã được sử dụng để chế tạo nanocellulose bằng quá trình xử lý nhiều công đoạn. Trước tiên, bột giấy được xử lý với dung dịch axit sunfuric loãng bổ sung hydroperoxit với mức sử dụng tương ứng 2,0% và 1,5% so với khối lượng bột khô ở 130-160°C trong 45-120 phút, để thủy phân giới hạn cellulose. Sau đó cellulose đã thủy phân được rửa, làm sạch, rồi nghiền để thu gel nanocellulose dạng xơ sợi. Ở điều kiện thích hợp, hiệu suất nanocellulose dạng xơ sợi đường kính <100nm đã đạt được 57-62% so với khối lượng bột giấy. Đặc trưng của nanocellulose đã được phân tích bằng SEM. Phương pháp mới chế tạo nanocellulose khả thi để phát triển sản xuất nanocellulose ở quy mô pilot.

Từ khóa: Bột giấy sunfat, cellulose, nanocellulose, thủy phân cellulose.

1. MỞ ĐẦU

Ngày nay, trong bối cảnh tăng cường ứng dụng vật liệu từ nguồn nguyên liệu tái tạo, những polyme sinh học, như cellulose, tinh bột, hay các polyme khác, đã được xác định là những nguồn nguyên liệu đầy hứa hẹn, nhờ sự sẵn có và tiềm năng dồi dào của chúng và phân bố khác nơi trên thế giới [12]. Trong số đó, cho đến nay cellulose là hợp chất tái tạo giàu tiềm năng nhất, có thể dễ dàng khai thác và chế biến, trong đó cellulose từ gỗ vẫn là nguồn nguyên liệu lớn nhất, dễ tiếp cận và có chất lượng cao, có giá thành hợp lý [11], là một polyme hấp dẫn, một nguồn nguyên liệu thô vô tận, có tiềm năng biến đổi và chức năng hóa với một số mục đích sử dụng công nghiệp sẵn có và vẫn còn rất nhiều công dụng để khám phá [2,6,7,].

Thông thường, cellulose được chế tạo từ các nguồn nguyên liệu lignocellulose khác nhau, có dạng xơ sợi đường kính từ vài đến vài chục micromet. Lợi ích của cellulose có thể được mở rộng hơn nữa, khi các chuỗi cellulose đang kết bó lại với nhau dưới dạng xơ sợi, có thể được tách rời nhau hơn, hình thành các xơ sợi có đường kính nhỏ

hơn nhiều lần, với những vùng cấu trúc có trật tự cao, mà sau đó có thể được phân lập dưới dạng các xơ sợi hay tinh thể nano, có tiềm năng ứng dụng trong nhiều lĩnh vực, để chế tạo vật liệu mới, vật liệu tiên tiến hữu ích, nhờ các đặc điểm hóa lý của chúng [3]. Ngoài khả năng tái tạo và tiềm năng sản xuất lớn, các dạng vật liệu nanocellulose còn kết hợp tính trơ hóa học, độ cứng tuyệt vời, độ bền cao, hệ số giãn nở nhiệt thấp, tỉ trọng thấp, ổn định kích thước và khả năng biến đổi hóa học bề mặt của chúng [4,8,10], vì vậy có thể sử dụng cho chế tạo vật liệu kháng khuẩn, kháng nước, vật liệu siêu hấp phụ, gia cường cho vật liệu composit độ bền cao.

Quá trình chế tạo nanocellulose bao gồm 02 công đoạn chính: chế tạo cellulose tẩy trắng từ vật liệu lignocellulose và chuyển hóa cellulose thu được thành nanocellulose dạng xơ sợi (NCF) hay dạng tinh thể (CNC). Công đoạn đầu tiên về cơ bản có thể áp dụng như quá trình sản xuất cellulose làm bột giấy hoặc cho sản xuất cellulose tan. Công đoạn 2 được các nhà nghiên cứu tập trung nhiều trong những năm gần đây, sử dụng các nguồn nguyên liệu đa dạng, theo các phương pháp

khác nhau, như cơ học (nghiên), thủy phân bằng axit đậm đặc, oxi hóa TEMPO, hay cacboxy hóa, ..., đã được tổng kết trong các công bố và ấn phẩm được xuất bản [12,13], nhưng do nhiều lý do khác nhau, chủ yếu là những khó khăn về công nghệ, mà cho đến nay nanocellulose vẫn chưa được sản xuất ở quy mô công nghiệp [2]. Vì vậy, nghiên cứu các phương pháp khả thi để có thể áp dụng ở quy mô công nghiệp là cần thiết. Bên cạnh đó, sản xuất nanocellulose đòi hỏi chi phí cao, nên việc sử dụng nguồn nguyên liệu tại chỗ có tiềm năng và thể mạnh, cũng là hướng phát triển công nghệ sản xuất nanocellulose cần đầu tư nghiên cứu.

Trong nước, phương pháp mới, sử dụng hệ tác nhân là axit sunfuric loãng kết hợp với hydropeoxit ở nhiệt độ cao, để chế tạo nanocellulose từ cellulose thu được từ các nguồn nguyên liệu khác nhau, như rơm rạ [13], bùn thải nhà máy giấy [14], bã sắn, đã được công bố cho thấy tính khả thi áp dụng phương pháp này ở quy mô pilot và quy mô công nghiệp. Hơn nữa, bột giấy tẩy trắng từ nguyên liệu gỗ cứng là một sản phẩm sẵn có và tiềm năng sản lượng lớn của Việt Nam.

Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu chế tạo nanocellulose từ bột giấy sunfat tẩy trắng gỗ cứng sử dụng hỗn hợp axit sunfuric và

hydropeoxit ở nhiệt độ cao, kết hợp các công đoạn làm sạch và nghiền. Nanocellulose chế tạo được sẽ được sử dụng cho xử lý bề mặt giấy bao bì thực phẩm.

2. NGUYÊN VẬT LIỆU VÀ THỰC NGHIỆM

2.1. Vật liệu

Bột giấy (cellulose) sử dụng cho nghiên cứu là bột giấy thương phẩm của Công ty cổ phần Giấy An Hòa, có độ trắng 84,6 % ISO, độ bền kéo 3,84 kN, độ bền xé 523 mN. Hóa chất sử dụng là hóa chất dạng tinh khiết, xuất xứ Việt Nam, Trung Quốc, Sigma Aldrich.

2.2. Chế tạo nanocellulose

Quá trình chế tạo bao gồm 2 công đoạn: Trước tiên, bột giấy được xử lý với dung dịch H_2SO_4 và H_2O_2 trong các nồi nấu bằng inox dung tích 1 lít, gia nhiệt trong bể glycerin. Mỗi thực nghiệm được tiến hành với 30 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, làm sạch, vắt nước, rồi nghiền bằng máy nghiền OSAKA® multicutter (500 mL, công suất 350 W, 2500 v/phút) trong 2 phút để thu gel nanocellulose.

2.3. Xác định hiệu suất nanocellulose

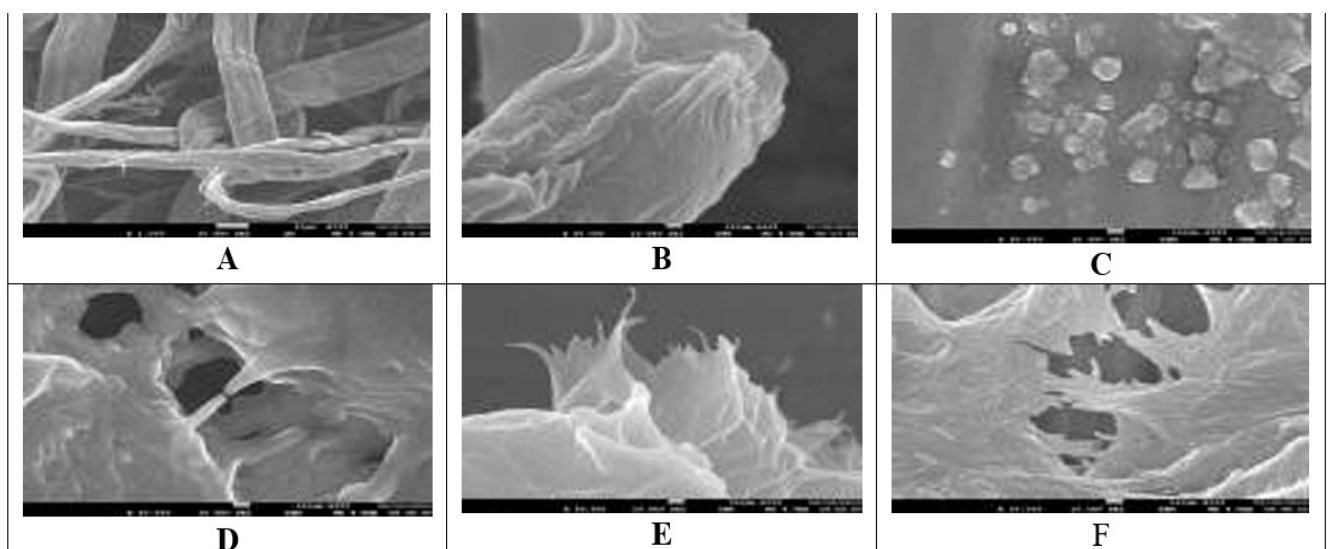
Để xác định hiệu suất, gel nanocellulose được lắc đều, rồi lấy mẫu và ly tâm trên máy ly tâm với tốc độ 10.000 vòng/phút, gạn nước, sấy và xác định khối lượng, quy đổi ra khối lượng gel nanocellulose thu được đối với mỗi mẫu.

2.4. Đặc trưng nanocellulose

Hình thái xơ sợi nanocellulose được phân tích bằng SEM trên máy phân tích FESEM JEOL JSM-7600F tại Phòng thí nghiệm hiển vi điện tử và vi phân tích, Viện tiên tiến Khoa học và Công nghệ, Trường ĐHBK Hà Nội.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

Đã tiến hành thực nghiệm chế tạo nanocellulose từ bột giấy sunfat, theo phương pháp thủy phân giới hạn bằng axit sunfuric loãng ở nhiệt độ cao, có bổ sung hydropeoxit làm tác nhân tách xơ sợi và tẩy trắng. Khác với cellulose chế tạo từ các nguồn phế phụ phẩm nông nghiệp, cellulose của bột giấy từ gỗ cứng có bậc trùng hợp và độ kết tinh cao hơn, vì vậy điều kiện quá trình chuyển hóa thành nanocellulose sẽ có những khác biệt. Bằng một loạt các thực nghiệm thăm dò nghiên cứu ảnh hưởng của các yếu tố công nghệ, bao gồm mức sử dụng hóa chất, nhiệt độ và thời gian xử lý cellulose, lựa chọn mức sử dụng hóa chất thích hợp trên cơ sở kế thừa các nghiên cứu tương tự đã



Hình 1. Ảnh SEM của bột giấy độ phân giải 1.000x (A) và SEM độ phân giải 50.000x của nanocellulose thu được ở nhiệt độ xử lý 1300C (B), 1400C (C), 1450C (D), 1500C (E) và 1550C (F).

được tiến hành về chế tạo nanocellulose.

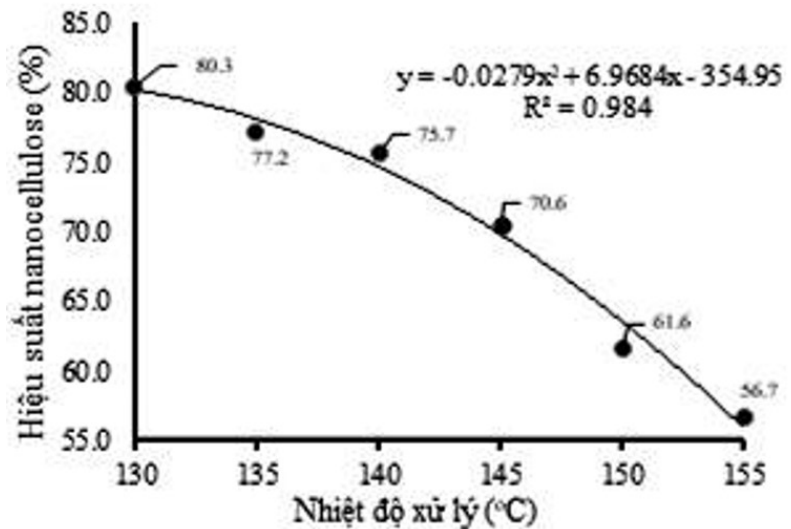
3.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ thủy phân

Một loạt thực nghiệm đã được tiến hành, để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ trong khoảng 130-160°C tới hiệu suất và tính chất của nanocellulose, khi xử lý bột giấy trong 120 phút với mức sử dụng 2% H₂SO₄ và 1,5% H₂O₂ so với khối lượng bột. Mức sử dụng này được xác định là giá trị thích hợp bằng một loạt thực nghiệm.

Phân tích hình ảnh SEM (Hình 1) của các mẫu bột sau xử lý ở các mức nhiệt độ 130-160°C, với độ phóng đại 100.000 lần có thể thấy, mức độ thay đổi cấu trúc của xơ sợi cellulose diễn ra mạnh khi nhiệt độ tăng dần. Ở nhiệt độ 130°C, cellulose đã bắt đầu chuyển hóa thành dạng bột (Hình 1B,1C,1D), các xơ sợi cellulose có kích thước nhỏ hơn đã được hình thành, nhưng chúng vẫn kết khối với nhau, mà chưa tách thành các xơ sợi riêng biệt. Đến khi nhiệt độ tăng lên mức 150-155°C, các xơ sợi đã tách biệt thành các xơ sợi đường kính <100 nm (Hình 1F).

Các mẫu nanocellulose thu được đều có dạng gel. Ở các mức nhiệt độ <145°C nanocellulose bị kết lắng khi để lắng sau 24h, còn các mẫu xử lý ở nhiệt độ cao hơn không bị kết lắng khi giữ trong thời gian kéo dài, chứng tỏ đã thu được gel nanocellulose kích thước khá đồng nhất, đường kính vi sợi <100nm.

Có thể thấy, để thu được nanocellulose có kích thước trung bình <100 nm và phân sợi tốt, nhiệt độ thủy phân phải duy trì ở mức trên 150°C. Ở nhiệt độ này có tới gần 40% cellulose bị phân hủy mạnh và hòa tan, làm cho hiệu suất nanocellulose giảm (Hình 2). So với quá trình chuyển hóa cellulose của nguyên liệu thân thảo [13] hay từ bùn thải nhà máy giấy [14], nhiệt độ chuyển hóa cellulose thành nanocellulose cao hơn đối với gỗ. Cũng có thể thấy, mối tương quan giữa nhiệt độ xử lý và hiệu suất nanocellulose có mối tương quan tương đối chặt chẽ. Để thu được nanocellulose có hiệu suất chấp nhận được, có thể áp dụng nhiệt độ xử lý trong khoảng



Hình 2. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới hiệu suất của nanocellulose

150-155°C.

3.2. Ảnh hưởng của thời gian thủy phân

Phân tích SEM (hình 3) của các mẫu bột giấy được xử lý ở cùng nhiệt độ (155°C), với thời gian xử lý khác nhau trong khoảng 45-120 phút có thể đánh giá, thời gian thủy phân < 90 phút chưa đủ để phân tách xơ sợi cellulose kích thước lớn thành các xơ sợi có kích thước nano, trong khi đó polysaccarit đã bị phân hủy mạnh, làm giảm hiệu suất của nanocellulose. Ngay khi thời gian thủy phân chỉ mới đạt khoảng 45 phút, đã có tới trên 35% polysaccarit đã bị thủy phân, nhưng sau đó khi tiếp tục kéo dài thời gian thủy phân, tốc độ phân hủy polysaccarit đã chậm hơn. Điều này chứng tỏ polysaccarit trong bột giấy bị thủy phân rất nhanh, phần còn lại là phần tinh thể bị phân hủy chậm hơn. Cần thiết phải kéo dài ít nhất 90 phút, để có thể chuyển hóa cellulose thành dạng xơ sợi nano. Như vậy thời gian xử lý thích hợp là 90-120 phút. Hiệu suất nanocellulose thu được là 57-62% so với khối lượng bột giấy tẩy trắng.

Về vai trò của hydroperoxit trong quá trình chuyển hóa bột giấy, có thể nói ngoài vai trò thúc đẩy sự phân sợi của xơ sợi cellulose, bằng cách tạo thành các cation OH⁺ trong môi trường axit, nhờ đó các cation này tạo một lực đẩy nhất định kháng lại các lực liên kết hy-

dro giữa các nhóm chức HO- và các nguyên tử H⁺ của đại phân tử cellulose, làm cho các xơ sợi tác rời nhau ra dễ dàng hơn [5], hydroperoxit còn có tác dụng phân hủy các chất humin tạo thành từ quá trình thủy phân cellulose ở nhiệt độ cao. Bằng chứng là khi sử dụng hydroperoxit thì việc làm sạch nanocellulose sau thủy phân diễn ra dễ dàng hơn. Điều này thực sự quan trọng và xem là một rào cản của phương pháp thủy phân cellulose bằng axit loãng ở nhiệt độ cao để thu nanocellulose. Phát hiện này đã là tiền đề để phát triển phương pháp thủy phân giới hạn bằng hỗn hợp axit sunfuric bổ sung hydroperoxit.

Ảnh hưởng của hydroperoxit có thể thấy rõ khi phân tích SEM của các mẫu bột giấy xử lý với axit bổ sung hydroperoxit so với mẫu đối chứng (Hình 4). Có thể thấy, khi thủy phân cellulose ở 155°C trong 105 phút, với mức sử dụng 2% H₂SO₄, không bổ sung H₂O₂ cho mẫu nanocellulose có đường kính xơ sợi lớn hơn 100 nm (hình 4A), kết sợi và bị kết lắng sau khi nghiền, đồng thời nanocellulose sau thủy phân khó làm sạch, độ trắng thấp so với trường hợp bổ sung hydroperoxit. Sự phân tách xơ sợi diễn ra rõ rệt hơn khi bổ sung một lượng nhất định H₂O₂ (Hình 4B,C).

Chế thử nanocellulose ở quy mô pilot 500g nanocellulose mỗi mẻ, cho thấy tính chất của nanocellu-

lose tương đương ở quy mô thực nghiệm 30g bột giấy /m² (khoảng 15g nanocellulose/m²). Hiệu suất đạt 58,4% so với bột giấy.

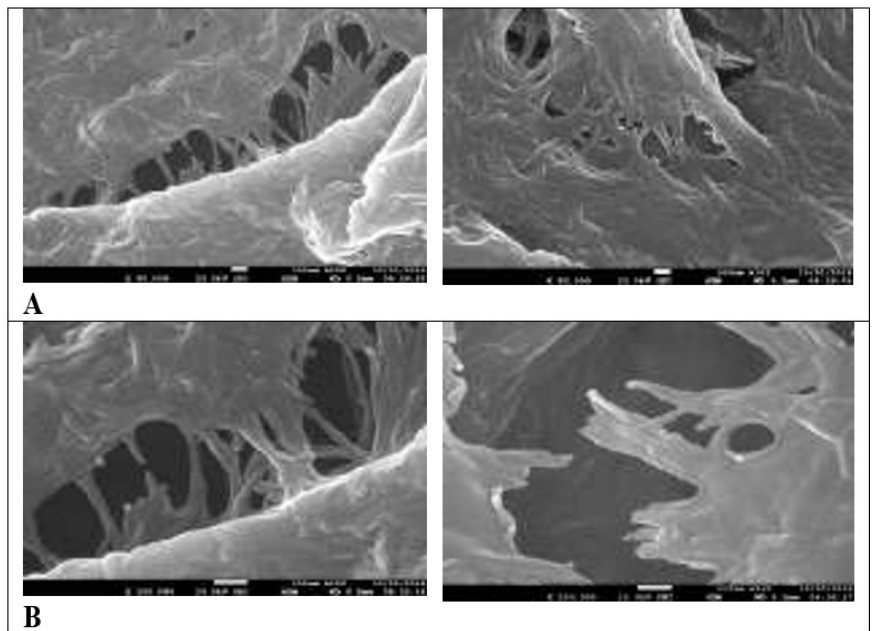
4. KẾT LUẬN

Đã chế tạo được nanocellulose từ bột giấy sunfat tẩy trắng gỗ cứng thương phẩm, bằng phương pháp thủy phân giới hạn, sử dụng hệ tác nhân axit sunfuric loãng bổ sung hydroperoxit.

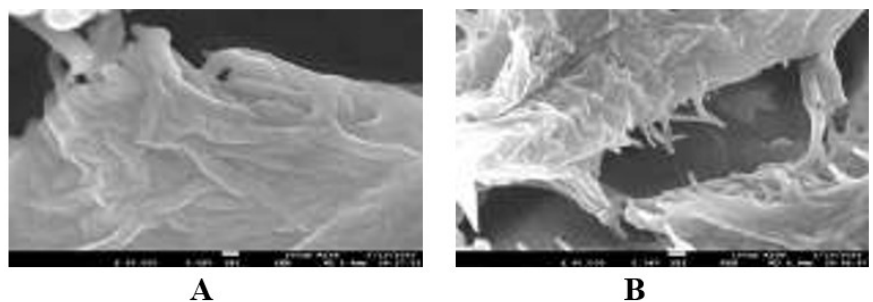
Xử lý bột giấy bằng dung dịch axit sunfuric và hydroperoxit với mức sử dụng 2% H₂SO₄ và 1,5% H₂O₂ ở nhiệt độ 150-155°C trong 90-120 phút có thể thu được nanocellulose có đường kính xơ sợi <100nm, hiệu suất nanocellulose đạt 57-62% so với bột giấy.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. DjalalTrache, et al., 2020, Nanocellulose: From Fundamentals to Advanced Applications, *Frontiers in Chemistry*, 8, 1-33.
2. DjalalTrache, et al., 2020, Recent Trends in Preparation, Characterization and Applications of Nanocellulose, *Frontiers in Chemistry*, doi: 10.3389/fchem.2020.594379.
3. Foster, E. J. et al., 2018, Current characterization methods for cellulose nanomaterials. *Chem. Soc. Rev.* 47, 2609–2679.
4. Köse, K., Mavlan, M., and Youngblood, J. P., 2020, Applications and impact of nanocellulose based adsorbents, *Cellulose*, 27, 2967–2990.
5. Matheus Poletto and Heitor Luiz Ornaghi Junio, 2015, Cellulose - Fundamental Aspects and Current, *IntechOpen*, DOI: 10.5772/59889
6. Mokhena, T., and John, M., 2020, Cellulose nanomaterials: new generation materials for solving global issues, *Cellulose*, 27, 1149–1194.
7. Moohan, J., et al., 2020, Cellulose nanofibers and other biopolymers for biomedical applications. A review, *Applied Science*, 10, 65-97.
8. Naz, S., et al., Ali, J. S., and Zia, M. (2019). Nanocellulose isolation characterization and applications: a journey from non-remedial to biomedical claims, *Biodesign Manuf.* 2, 187–212.
9. Orlando J. Rojas, 2016, *Cellulose Chemistry and Properties: Fiber, Nanocellu-*



Hình 3: SEM độ phân giải 50.000x và 100.000x của nanocellulose với thời gian xử lý 90 phút (A) và 105 phút (B)



Hình 4. Ảnh SEM độ phân giải 50.000x của nanocellulose thu được khi thủy phân bột giấy không bổ sung H₂O₂ (A) và bổ sung 1,5% H₂O₂ (B)

loses and advanced materials, Springer, Switzerland.

10. Phanthong, P., et al., 2018, Nanocellulose: extraction and application, *Carbon Resour. Convers.* 1, 32–43.
11. Trache, D., et al., 2017, Recent progress in cellulose nanocrystals: sources and production, *Nanoscale*, 9, 1763–1786.
12. Trache, D., 2018, Nanocellulose as a promising sustainable material for biomedical applications, *AIMS Mater. Sci.*, 5, 201–205.
13. Le Quang Dien, et al., 2019, Nanocellulose fabrication from *Oryza sativa* L. rice straw using combined treatment by hydrogen peroxide and dilute sulfuric acid solution, *Energy Sources, Part A: Rec., Utiliz., and Environ. Effects*, doi.org/10.1080/15567036.2019.1687617.
14. Lê Quang Diên, NguyễnThế Sáng, NguyễnThành Long, 2019, Chế tạo nanocellulose từ bùn thải nhà máy giấy bằng phương pháp thủy phân sử dụng axit sunfuric bổ sung hydroperoxit, *Tạp chí KHCVN*, 133, 85-90.