

Nanoxenlulo - VẬT LIỆU GIÀU TIỀM NĂNG VÀ THÂN THIỆN MÔI TRƯỜNG

Lê Quang Diễn¹, Dương Xuân Diệu²

¹Đại học Bách khoa Hà Nội

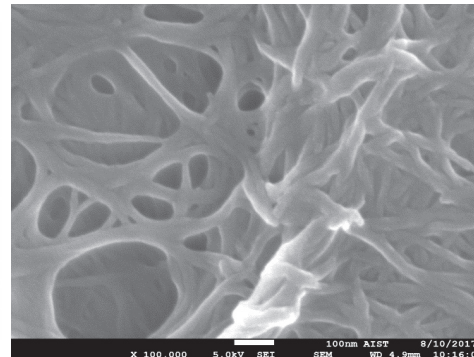
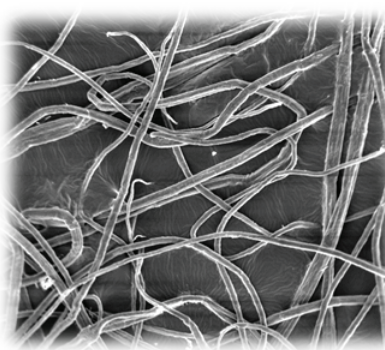
²Vụ Khoa học và Công nghệ, Bộ Công Thương

Trong bối cảnh Việt Nam đang tăng cường các biện pháp ứng phó với biến đổi khí hậu, việc phát triển công nghệ sản xuất vật liệu phân hủy sinh học, thân thiện môi trường là yêu cầu cần thiết, phù hợp với xu hướng phát triển công nghiệp toàn cầu. Với nguồn nguyên liệu đa dạng cùng công nghệ hiện đại, Việt Nam có đủ điều kiện để sản xuất nanoxenlulo - loại vật liệu mới có nguồn gốc tự nhiên, có thể thay thế nhựa và kim loại, giúp giảm thiểu carbon và khí nhà kính, góp phần quan trọng thực hiện cam kết của Việt Nam tại Hội nghị lần thứ 26 Các bên tham gia Công ước khung của Liên hợp quốc về biến đổi khí hậu (COP26) về lộ trình giảm thiểu phát thải carbon vào năm 2050.

Từ polyme sinh học trở thành nanopolyme độ bền cao

Xenlulo là polyme sinh học tương đối phổ biến trên Trái đất, phân bố trong tế bào thực vật và vi khuẩn. Được cấu tạo từ các mắt đơn phân glucose hình thành nên những chuỗi đại phân tử kéo dài, các sợi xenlulo liên kết với nhau thành một mạng lưới tối mại ngõ ngách của vách tế bào thực vật, tạo cho chúng cấu trúc và hình dạng đặc thù khi quan sát bằng thiết bị hiển vi. Trong công nghiệp, nguồn nguyên liệu chủ yếu để sản xuất xenlulo là gỗ và những polysaccarit có cấu trúc tương tự xenlulo (hemixenlulo) hoặc lignin (hợp chất cao phân tử chỉ tồn tại trong tự nhiên), có thể dễ dàng bị phân hủy và tách ra khỏi xơ sợi xenlulo. Mục đích của quá trình sản xuất xenlulo là tách loại lignin để thu được huyền phù của xơ sợi xenlulo trong nước.

Nhiều nghiên cứu cho thấy, xơ sợi xenlulo trong gỗ thường không đồng đều, trung bình có đường kính vài chục micromet, chiều dài khoảng 1 μm . Trong



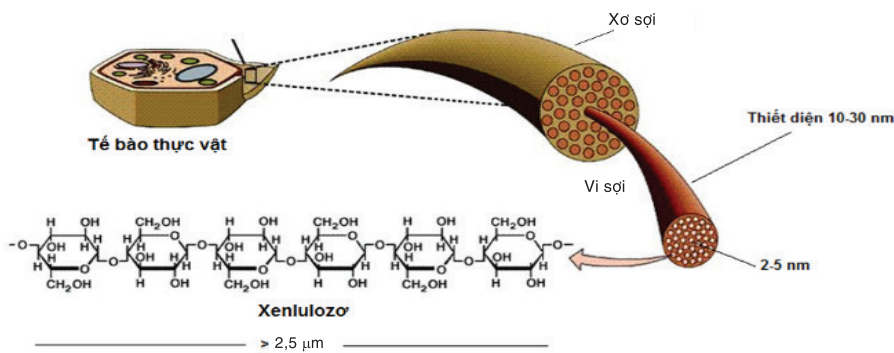
Hình 1. Ảnh SEM của xenlulo từ gỗ keo với độ phóng đại 250 lần (trái) và độ phóng đại 100.000 lần (phải).

gỗ khô, xenlulo tồn tại dưới dạng các bó xơ sợi và mùn vụn, có tính chất cơ học giống như của khăn giấy ướt. Do đó, ít ai nghĩ rằng, xenlulo lại có thể là nguyên liệu sản xuất một dạng vật liệu có độ bền cao.

Nếu phân xơ sợi xenlulo thành các xơ sợi nano (có kích thước nhỏ hơn hàng nghìn lần xơ sợi xenlulo trong tự nhiên) thì có thể thu được một dạng vật liệu cấu trúc đa chiều, cấu tạo từ các đại phân tử xenlulo kết bám với nhau thành những xơ sợi vô cùng nhỏ (hình 1). Nhờ có năng lượng lớn và khuynh hướng kết lại với nhau

nên nanoxenlulo có độ bám kết rất lớn. Cũng là những liên kết hydro, nhưng số lượng các liên kết của nanoxenlulo đã lớn hơn hàng nghìn lần. Ở trạng thái sấy khô, rất dễ nhầm lẫn nanoxenlulo với vật liệu ceramic vì chúng bền, rắn chắc và không hề mịn màng như những xơ sợi xenlulo ban đầu. Cảm giác mịn màng chỉ đạt được khi sấy nanoxenlulo ở điều kiện đặc biệt như sấy phun.

Về cơ bản, xơ sợi xenlulo có thể phân loại thành các loại xơ sợi có kích thước tương đối đồng đều, nhưng đối với nanoxenlulo thì điều này thực sự khó khăn bởi



Hình 2. Cấu tạo của xơ sợi xenlulo.

trạng thái của từng xơ sợi có độ mềm mại và liên kết rất đặc thù. Người ta cũng nói nhiều về sự phân loại nanoxenlulo thành tinh thể nanoxenlulo (CNC - Cellulose nanocrystals) - được hiểu là dạng xơ sợi nanoxenlulo có đường kính và chiều dài xơ sợi gần bằng nhau (chỉ vài nanomet, tức là chỉ lớn gấp vài lần kích thước của một mắt đơn phân glucopyranose) trong đại phân tử xenlulo (hình 2) và xơ sợi nanoxenlulo dạng xơ sợi (CNF - Cellulose nanofiber) - được hiểu là xơ sợi nanoxenlulo có chiều dài xơ sợi lớn hơn đường kính xơ sợi nhiều lần (có thể có kích thước từ vài nanomet đến vài trăm nanomet). Các dạng nanoxenlulo này có những tính chất, tiềm năng ứng dụng khác nhau và khó để đánh giá dạng nào tốt hơn dạng nào. Trên thực tế, chế tạo CNC đòi hỏi nguồn nguyên liệu và kỹ thuật phức tạp hơn.

Ở trạng thái huyền phù trong nước, nanoxenlulo có thể có dạng gel khá đồng nhất, không bị kết lắng khi bảo quản trong thời gian dài. Ở trạng thái khô và dạng hạt, nanoxenlulo có thể có độ cứng và độ bền cơ học cao hơn nhiều so với những dạng vật liệu có độ cứng và độ bền cao khác như thép, sợi carbon, ống carbon...

Công nghệ sản xuất và tiềm năng ứng dụng

Khái niệm nanoxenlulo đã được biết đến từ hơn 50 năm trước, nhưng công nghệ sản xuất và khả năng ứng dụng mới chỉ được tập trung nghiên cứu trong khoảng 10 năm trở lại đây. Thực tế, quá trình sản xuất nanoxenlulo không phức tạp, có thể chia làm 2 công đoạn: công đoạn đầu tiên là sản xuất xenlulo, tương tự như quá trình sản xuất bột giấy tẩy trắng hay sản xuất xenlulo cho các dẫn xuất tan, đang được áp dụng ở quy mô công nghiệp. Công đoạn tiếp theo có phần phức tạp hơn là chế tạo các xơ sợi nano từ xenlulo bằng cách cắt ngắn và tách thành các xơ sợi kích thước từ vài nanomet đến vài trăm nanomet tùy thuộc vào mục đích sử dụng.

Nguyên liệu tốt nhất cho sản xuất nanoxenlulo vẫn là gỗ và về nguyên lý thì gỗ từ cây lá rộng phù hợp hơn gỗ từ cây lá kim, bởi gỗ lá rộng có chiều dài xơ sợi ngắn hơn. Các loại vật liệu lignoxenlulo khác như tre, rơm rạ, bã mía... cũng có thể dễ dàng chuyển hóa thành nanoxenlulo nhưng khó khả thi để sản xuất ở quy mô công nghiệp do những hạn chế như chất lượng nguyên liệu và vấn đề môi trường.

Để chế tạo nanoxenlulo từ xenlulo có thể áp dụng phương pháp cơ học (nghiền xenlulo bằng các thiết bị nghiền chuyên dụng) và phương pháp hóa học (sử dụng các tác nhân hóa học để thủy phân giới hạn xenlulo). Phương pháp cơ học tiêu hao năng lượng lớn và chỉ có thể chế tạo ở quy mô nhỏ (vài kg đến vài chục kg/m³) với thời gian kéo dài, kích thước nanoxenlulo không đồng đều và khó đạt được kích thước nhỏ. Phương pháp hóa học khả thi hơn để phát triển sản xuất ở quy mô công nghiệp, tuy nhiên thủy phân bằng axit sunfuric đậm đặc cũng không phù hợp do tiêu hao axit lớn (có thể tốn vài m³ axit để sản xuất ra 1 tấn xenlulo) và không có giải pháp thu hồi hay tái sử dụng. Thủy phân giới hạn bằng axit sunfuric loãng ở nhiệt độ cao gặp phải hạn chế lớn do phân hủy xenlulo, dẫn đến hiệu suất thấp, đồng thời nanoxenlulo thu được sau thủy phân khó làm sạch.

Ở trạng thái ẩm/dạng gel, nanoxenlulo khá mềm dẻo, nhưng khi được sấy khô nó trở nên đông cứng và không biến dạng, song vẫn duy trì được tính chất mao dẫn của xơ sợi tự nhiên. Chính vì vậy, nanoxenlulo có thể được sử dụng làm chất gia cường kết cấu, chất độn, chất dẫn... để cải thiện một loạt tính chất của các loại vật liệu, chế phẩm khác nhau trong nhiều lĩnh vực như vật liệu composit, vật liệu lọc, chất độn cho thực phẩm và dược phẩm, chất mang và chất dẫn thuốc... Với một số tính năng hữu ích nổi bật như diện tích bề mặt cao, khả năng thích ứng của hóa học bề mặt, đặc tính cơ học tốt hơn, hình dạng dị hướng và một số đặc

điểm khác, nó có thể trở thành vật liệu tuyệt vời để phổ biến rộng rãi nhiều ứng dụng trong lĩnh vực kỹ thuật y sinh và khoa học vật liệu...

Trong lĩnh vực điện tử, vật liệu tích lũy năng lượng, nanoxenlulo có thể được sử dụng làm bản mạch điện tử, chế tạo pin, vật liệu cách điện, cách nhiệt. Ngoài ra, nó còn có thể phát triển thành nhiều sản phẩm hữu ích khác trên nền nanoxenlulo như vật liệu khử mặn nước, xử lý nước thải y tế, lọc máu...

Bên cạnh đó, nanoxenlulo có thể được sử dụng trong những lĩnh vực đặc thù phục vụ sản xuất các chi tiết máy bay, các loại vật liệu chống đạn, cách âm, cách nhiệt, kháng ánh sáng và phát xạ... Đặc biệt, nanoxenlulo còn có thể thay thế nhựa và kim loại; ứng dụng trong sản xuất vật liệu bê tông hay nhựa đường, giúp giảm thiểu tỷ lệ xi măng/nhựa (vật liệu có khả năng phát thải khí nhà kính khá cao).

Triển vọng phát triển ở Việt Nam

Năm 2022, thị trường nanoxenlulo trên thế giới đạt 416 triệu USD và được dự báo đạt trên 1,5 tỷ USD vào năm 2030. Sự xuất hiện của các nguồn nanoxenlulo thương mại có hiệu quả về mặt chi phí sẽ mở ra cơ hội cho các ứng dụng mới trong tương lai. Với sự phát triển của công nghệ, nhiều nhà khoa học dự đoán, nanoxenlulo sẽ là một trong những vật liệu “nano xanh” trong tương lai.

Việt Nam có nguồn nguyên liệu lignoxenlulo phong phú và đa dạng, có thể sử dụng để sản xuất nanoxenlulo như gỗ vụn, dăm gỗ,

bã sắn, rơm rạ, tre, bã mía, trấu... Đặc biệt, công nghệ sản xuất giấy đã có ở Việt Nam từ lâu và khá phát triển. Tất cả những điều này cho phép Việt Nam đẩy mạnh ứng dụng thành tựu khoa học và công nghệ để tạo ra những sản phẩm giá trị gia tăng cao từ chế biến phế/phụ phẩm nông - lâm nghiệp như nanoxenlulo. Ở trong nước, Viện Công nghiệp Giấy và Xenlulô (Bộ Công Thương) là đơn vị nghiên cứu đầu ngành trong lĩnh vực bột giấy và giấy, có khả năng làm chủ cũng như chuyển giao công nghệ sản xuất bột giấy, giấy và các sản phẩm liên quan. Gần đây, nhóm nghiên cứu của Trường Hóa và Khoa học sự sống, Đại học Bách Khoa Hà Nội cũng đã thành công trong việc nghiên cứu khắc phục những hạn chế của phương pháp thủy phân bằng cách bổ sung hydroperoxit vào dung dịch thủy phân, nhờ đó có thể tiến hành thủy phân ở nhiệt độ thấp hơn, hạn chế được sự phân hủy xenlulo, đồng thời dễ làm sạch hơn các tạp chất khi sản xuất nanoxenlulo.

Có thể thấy, với đội ngũ nhà khoa học có trình độ và chuyên môn sâu ở nhiều viện nghiên cứu, trường đại học, cùng kỹ thuật và kinh nghiệm lâu năm trong sản xuất bột giấy và xenlulo tan..., Việt Nam có đủ điều kiện phát triển công nghệ sản xuất nanoxenlulo ở quy mô công nghiệp, tiệm cận trình độ khoa học và công nghệ của thế giới.

Trong bối cảnh Việt Nam đang tăng cường các biện pháp ứng phó với biến đổi khí hậu và lộ trình cam kết giảm thiểu phát thải carbon, việc phát triển công nghệ sản xuất vật liệu phân hủy

sinh học, vật liệu thân thiện môi trường là cần thiết, phù hợp với xu hướng phát triển công nghiệp “xanh” đang được đẩy mạnh trên toàn cầu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. D. Trache, A.F. Tarchoun, M. Derradji, et al. (2020a), “Nanocellulose: From fundamentals to advanced applications”, *Frontiers in Chemistry*, **8**, pp.1-33, DOI: 10.3389/fchem.2020.00392.
2. D. Trache, M.H. Hussin, N. Brosse, et al. (2020b), “Recent trends in preparation, characterization and applications of nanocellulose”, *Frontiers in Chemistry*, DOI: 10.3389/fchem.2020.594379.
3. E.J. Foster, R.J. Moon, U.P. Agarwal, et al. (2018), “Current characterization methods for cellulose nanomaterials”, *Chem. Soc. Rev.*, **47**, pp.2609-2679, DOI: 10.1039/c8cs00895j.
4. A. Poulouse, J. Parameswaranpillai, J.J. George, et al. (2022), “Nanocellulose: A fundamental material for science and technology applications”, *Molecules*, **27(22)**, pp.8032-8033.
5. Le Quang Dien, To Kim Anh (2021), “Nanocellulose preparation from cassava bagasse via hydrolysis by sulfuric acid and hydrogen peroxide medium”, *Inst. Energy*, **100(8)**, pp.135-143.
6. Nguyen Hoang Chung, Le Quang Dien (2023), “Nanocellulose preparation from sugarcane bagasse and its application for paper sizing”, *Iran. J. Chem. Eng.*, **42(1)**, pp.27-37.
7. Le Quang Dien, Nguyen Hoang Chung, Nguyen Thi Van Anh, et al. (2022), “Rice husk integrated biochemical refinery for the production of nano-and bioproducts”, *Process Biochemistry*, **121**, pp.647-655.