

Chế tạo vi sợi nanocellulose từ bùn thải nhà máy giấy bằng phương pháp thủy phân sử dụng axit sunfuric bổ sung hydropeoxit

Study on Nanofibrillated Cellulose Preparation from Paper Mill Sludge by Sulphuric Acid Hydrolysis with Added Hydrogen Peroxide

Lê Quang Diễm^{1*}, Nguyễn Thế Sáng¹, Nguyễn Thành Long²

¹Trường Đại học Bách khoa Hà Nội - Số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội

²Cục trang bị và kho vận - Bộ Công An, 47 Phạm Văn Đồng, Hà Nội

Đến Tòa soạn: 04-10-2018; chấp nhận đăng: 20-3-2019

Tóm tắt

Bùn thải chứa xơ sợi của nhà máy giấy đã được tận dụng để chế tạo nanocellulose bằng quá trình xử lý nhiều công đoạn. Trước tiên, bùn thải được xử lý với axit clohydric và rửa để thu hồi cellulose. Sau đó, cellulose thu hồi được xử lý với hỗn hợp axit sunfuric nồng độ 0.25% và hydropeoxit nồng độ 0.1% ở nhiệt độ 140°C, trong 2h, rồi tẩy trắng bằng dung dịch hydropeoxit trong môi trường kiềm và nghiền. Đặc trưng của nanocellulose dạng xơ sợi có đường kính trung bình < 100 nm, được phân tích bằng SEM, FTIR, XRD. Phương pháp mới chế tạo nanocellulose có thể được phát triển để sản xuất ra sản phẩm giá trị gia tăng từ chất thải rắn nhà máy giấy.

Từ khóa: Bùn thải nhà máy giấy, cellulose thu hồi, nanocellulose.

Abstract

The fiber-containing sludge from treatment of paper mill effluents was used for preparation of nanofibrillated cellulose by multi-stage process. Firstly, the sludge was treated by hydrochloric acid solution and washed for recovery of cellulose. Secondly, as-recovered cellulosic pulp was treated by mixture of sulfuric acid 0.25% and added hydrogen peroxide 0.1% at 140°C for 2 hours. Cellulose pulp then was treated by solution of sodium hydroxide and hydrogen peroxide followed refining. The characteristics of nanofibrillated cellulose with fiber diameter less than 100 nm were determined by SEM, FTIR and XRD. The new method of nanocellulose preparation can be developed for production of value-added products from paper mill solid waste.

Keywords: Paper mill sludge, recovered cellulose, nanocellulose.

1. Mở đầu

Bùn thải hệ thống xử lý nước thải của các cơ sở sản xuất bột giấy và giấy là chất thải rắn có số lượng lớn, được thu hồi từ quá trình sản xuất bột giấy và giấy. Ngoài các tạp chất cơ học khác, bùn thải luôn chứa một lượng lớn xơ sợi vụn, có thể được sử dụng trực tiếp hoặc chuyển hóa thành các sản phẩm có giá trị cao [1].

Tùy thuộc vào nguồn gốc của xơ sợi trong bùn, mà bùn chứa bột giấy được phân loại [2] thành bùn nguyên sinh, hình thành trong quá trình sản xuất bột giấy nguyên thủy từ gỗ; bùn khử mực, thu hồi từ quá trình khử mực in giấy tái chế; và bùn thứ sinh, thu được từ quá trình xử lý nước thải tái chế giấy. Tổng lượng bùn chứa bột giấy có thể chiếm 3-5% sản lượng giấy. Với kỹ thuật sản xuất bột giấy, giấy, phương pháp thu hồi bùn hiện nay, hàm lượng xơ sợi cellulose có thể chiếm 40-60% khối lượng chất rắn [3].

Từ trước đến nay, bùn chứa bột giấy thải chủ yếu được chôn lấp để làm giàu đất [7], có thể được sử dụng cho sản xuất cacton và giấy bao bì [4], composit [5,6]. Gần đây, với sự phát triển nghiên cứu chế tạo nanocellulose bằng các phương pháp khác nhau, bùn thải được chú ý như một nguồn xơ sợi cellulose phù hợp để chế tạo thành nanocellulose [8,9,10,11]. Ưu điểm của cellulose từ bùn thải là có kích thước nhỏ, dễ chuyển hóa thành vật liệu nano, mang lại lợi ích lớn hơn nhiều so với các phương thức tận dụng truyền thống [11].

Cũng như đối với cellulose từ gỗ hay các nguồn nguyên liệu khác, có thể áp dụng các phương pháp khác nhau, như cơ học (nghiền), thủy phân bằng axit đậm đặc, oxi hóa TEMPO, hay cacboxy hóa, ... [12,13], nhưng khả thi nhất là sử dụng axit sunfuric loãng làm tác nhân cắt ngắn xơ sợi, còn tác nhân tách xơ sợi có thể lựa chọn một số hợp chất oxi hóa [13].

*Địa chỉ liên hệ: Tel.: (+84) 2438684955.

Email: dien.lequang@hust.edu.vn

Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu chế tạo nanocellulose từ bùn thải nhà máy sản xuất giấy tissue, bao gồm các công đoạn sơ chế để thu hồi và làm sạch cellulose, chuyển hóa cellulose thành nanocellulose sử dụng hỗn hợp tác nhân axit sunfuric và hydropeoxit. Đây là phương pháp mới, hiện đang được nhóm nghiên cứu phát triển áp dụng đối với các loại cellulose khác nhau.

2. Nguyên vật liệu và phương pháp

2.1. Vật liệu

Bùn thải chứa bột giấy sử dụng cho nghiên cứu được lấy từ bãi chứa bùn thải của Công ty giấy tissue Sông Đuống. Hóa chất sử dụng dạng phân tích là hóa chất dạng tinh khiết, xuất xứ Việt Nam, Trung Quốc, Sigma Aldrich (Merck).

2.2. Sơ chế bùn thải

Bùn thải lấy từ nhà máy được rửa, sàng chọn, loại bỏ các tạp chất lớn. Sau đó được ngâm với HCl 2% trong 24h để loại bỏ sơ bộ chất bẩn và vi sinh vật, rồi được lọc, rửa bằng nước sạch đến pH = 7. Xơ sợi được làm sạch bằng cách xử lý với dung dịch NaOH bổ sung hydropeoxit với mức sử dụng tương ứng là 2% và 1%, ở nhiệt độ 70°C, trong 6 phút. Điều kiện công nghệ này được tối ưu hóa bằng một nghiên cứu riêng, đáp ứng mục tiêu thu được bột cellulose có hàm lượng cellulose cao và độ trắng phù hợp (khoảng 70% ISO). Bột cellulose được để khô gió, xác định độ ẩm, và phân tích tính chất theo các phương pháp tiêu chuẩn hóa TAPPI: hàm lượng cellulose (theo TAPPI T17 wd – 70), độ tro (TAPPI 211), hàm lượng pentosane (theo TAPPI T223), độ trắng (TAPPI T217), đồng thời sử dụng cho nghiên cứu chế tạo nanocellulose.

2.3. Chế tạo nanocellulose

Phương pháp chế tạo nanocellulose là phương pháp hóa - cơ kết hợp. Quá trình bao gồm 2 công đoạn: trước tiên bột cellulose được xử lý với dung dịch H₂SO₄ và H₂O₂ 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, rồi xử lý (tẩy trắng) bằng hydropeoxit với mức sử dụng 0,5 % H₂O₂ và 2 % 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 (là một máy xay đa năng hai tầng lưới OSAKA công suất 350 W) với nồng độ bột khoảng 5% trong 5 phút để thu gel nanocellulose.

2.4. Xác định hiệu suất nanocellulose

Để xác định hiệu suất, gel nanocellulose 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 nanocellulose (%) được tính theo công thức :

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

Trong đó : V - Tổng thể tích gel nanocellulose thu được sau nghiền (ml); B - Khối lượng trung bình của nanocellulose thu được từ 2 ml gel nanocellulose sau sấy (g) ; A - Khối lượng bột cellulose ban đầu (g).

2.5. Đặc trưng nanocellulose

Nanocellulose 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 thí nghiệm hiển vi điện tử và vi phân tích, Viện tiên tiến Khoa học và Công nghệ, Trường ĐHBK Hà Nội.

Chỉ số độ kết tinh của cellulose và nanocellulose được xác định thông qua cường độ pick của phổ XRD, theo đó chỉ số độ kết tinh được tính theo công thức sau [14]:

$$CrI (\%) = (I_{002} - I_{am}) / I_{002} * 100$$

Trong đó I₀₀₂ - Cường độ pick tại góc 2Theta = 22,6; I_{am} - Cường độ pick tại góc 2 Theta = 18,7.

Phổ FT-IR của nanocellulose được phân tích bằng thiết bị FT-IR NICOLET 6700 NRX RAMAN MODULE - THERMO.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Thu hồi cellulose từ bùn thải chứa bột giấy

Bùn thải chứa bột giấy của sản xuất giấy tissue, còn chứa sinh vật phân hủy, các chất vô cơ, ..., có mùi khó chịu, vì vậy cần phải sơ chế để loại bỏ các tạp chất và thu hồi xơ sợi cellulose.

Các chất vô cơ chứa trong bùn thải chủ yếu là chất độn CaCO₃ sử dụng khi sản xuất giấy in, viết, là nguồn gốc xuất xứ của giấy lè thu hồi hay giấy in báo, sử dụng làm nguyên liệu sản xuất giấy tissue. Xử lý bùn thải với axit sunfuric và axit clohydric đã tách được các chất bẩn và một phần CaCO₃ (có thể quan sát được khí sủi thoát ra khi xử lý bùn với dung dịch HCl). Bột cellulose thu được sau sơ chế đã không còn mùi khó chịu, độ trắng cao hơn và độ tro thấp hơn.

Sau khi rửa, bột cellulose tiếp tục được xử lý với dung dịch NaOH và H₂O₂ với mục đích trung hòa và tẩy trắng. Tính chất của bột cellulose đã được phân tích theo các phương pháp tiêu chuẩn hóa TAPPI: hàm lượng cellulose 70,6%; độ tro 8,7%; hàm lượng pentosane 12,0%; các hợp chất khác 8,7%. Cellulose

thu hồi đã không còn mùi khó chịu, có độ trắng 68,3% ISO, được sử dụng cho nghiên cứu tiếp theo.

Hiện nay, các nhà máy sản xuất giấy tissue nói chung và Công ty Giấy tissue Sông Đuống nói riêng, chỉ sử dụng hoặc là bột giấy hóa học nguyên sinh, hoặc giấy lẻ phế liệu của sản xuất giấy in, giấy viết và giấy tissue, nên cellulose thu hồi từ bùn thải không chứa lignin. Bên cạnh đó, tùy thuộc vào mục đích sử dụng của nanocellulose mà yêu cầu về độ trắng của cellulose. Có thể thấy, chỉ với quy trình tẩy trắng độ trắng như vậy cũng đã làm sạch được cellulose thu hồi, có độ trắng tương đương với bột giấy sử dụng cho sản xuất giấy in. Đối với cellulose thu hồi từ bùn thải thì khó có thể tẩy trắng để đạt độ trắng cao, bởi đã bị vi sinh vật phân hủy một phần.

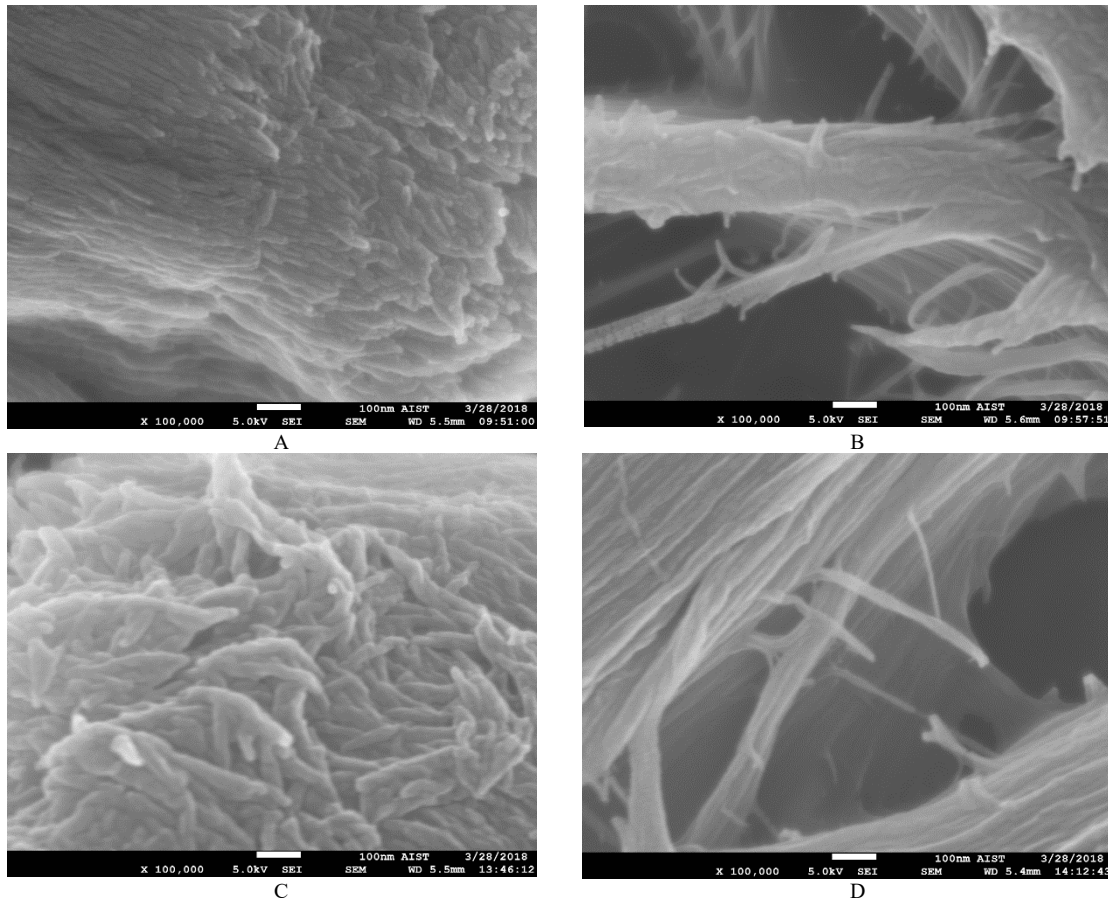
3.2. Chế tạo nanocellulose từ cellulose của bùn thải

Đã tiến hành thực nghiệm chế tạo nanocellulose từ cellulose của bùn thải, 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. Đây là phương pháp mới chế tạo nanocellulose đã được nhóm nghiên cứu phát triển ứng dụng với các loại cellulose từ gỗ, rom rạ, bã mía, phù hợp với thực tiễn và khả thi

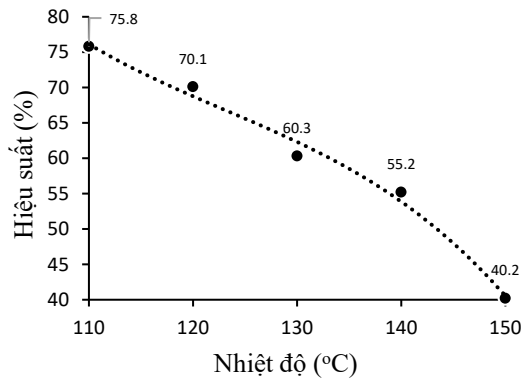
áp dụng ở quy mô lớn. Có thể thấy, xơ sợi cellulose thu hồi từ bùn thải có kích thước nhỏ, sẽ dễ dàng chuyển hóa hơn, so với cellulose nguyên thủy từ các nguồn nguyên liệu khác.

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 được tiến hành về chế tạo nanocellulose. Nồng độ bột được lựa chọn là 5%, tương đương tỉ lệ (rắn:lỏng) là (1:20), mức sử dụng H₂O₂ là 2% và H₂SO₄ 5% so với bột (tương đương nồng độ 0,1% và 0,25%).

Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ (trong khoảng 120-150°C) khi xử lý bột cellulose trong 120 phút, tới hiệu suất và tính chất của nanocellulose cho thấy, ở nhiệt độ 120°C cellulose đã bị thủy phân, có sự biến đổi nhất định về hình thái xơ sợi, tuy nhiên xơ sợi vẫn còn kết bó, kể cả ở nhiệt độ cao hơn (130°C). Khi tăng nhiệt độ tới 140°C, sự hình thành xơ sợi kích thước nano diễn ra rõ rệt hơn, các xơ sợi được tách biệt nhau tương đối tốt. Nanocellulose thu được có đường kính trung bình <100 nm (hình 1).



Hình 1. Ảnh SEM của nanocellulose từ bùn thải xử lý ở các nhiệt độ khác nhau (A: 120°C, B: 130°C, C: 140°C, D: 150°C)



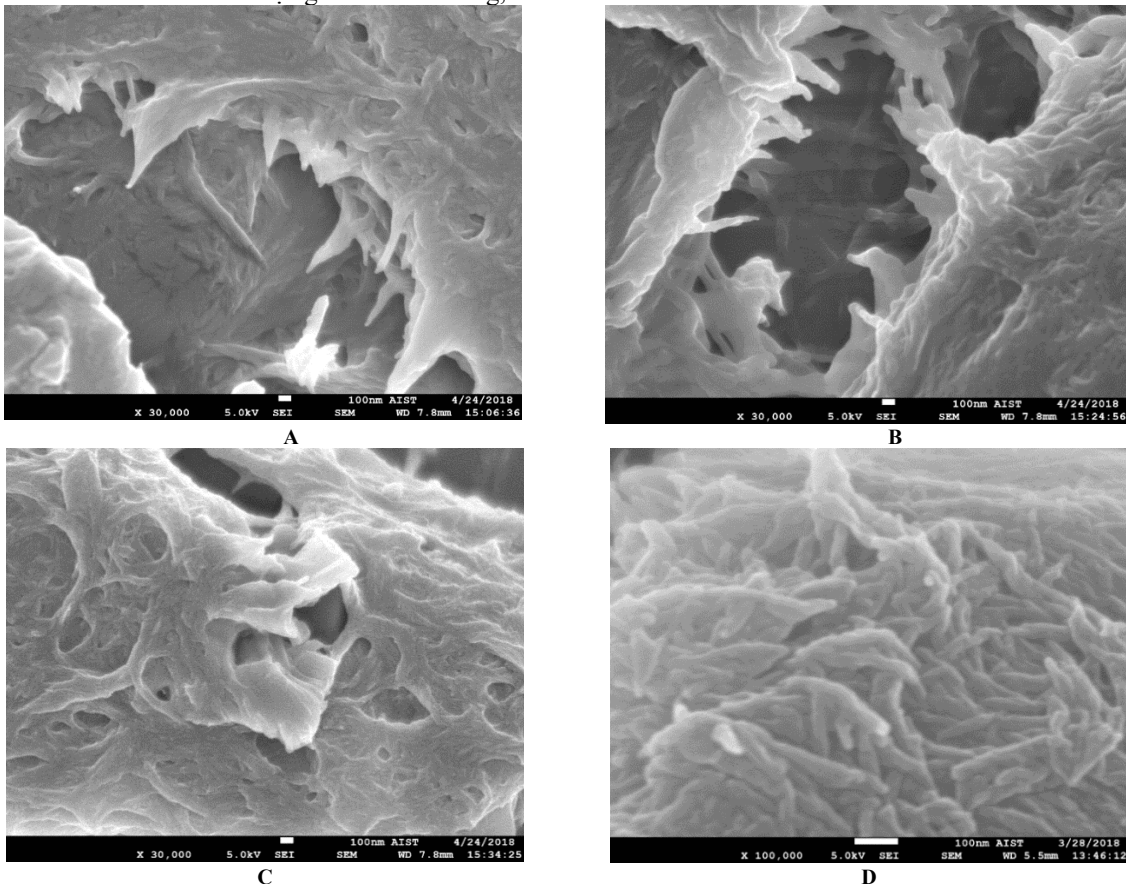
Hình 2. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới hiệu suất của nanocellulose

Các điều kiện công nghệ nêu trên đều cho các mẫu nanocellulose có đặc trưng khác nhau, có thể được ứng dụng cho những 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 khác nhau (hình 2). Có thể thấy, khi nhiệt độ xử lý > 140°C, hiệu suất nanocellulose thu được giảm nhanh chóng, do

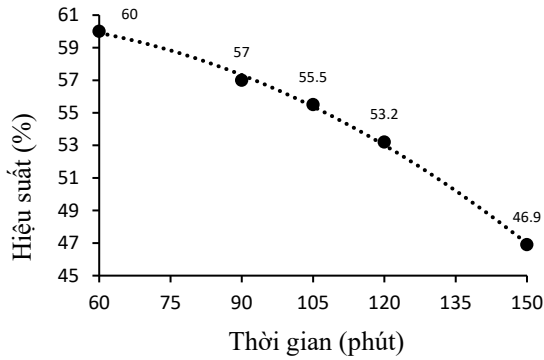
thủy phân cellulose diễn ra mạnh, đồng thời kích thước nano nhỏ khó thu hồi bằng phương pháp ly tâm. Như vậy, để thu được nanocellulose có hiệu suất chấp nhận được, có thể áp dụng nhiệt độ xử lý trong khoảng 140°C.

Phân tích SEM (hình 3) của các mẫu xử lý ở cùng nhiệt độ (140°C) với thời gian xử lý tương ứng 60 phút và 90 phút, đồng thời so sánh với mẫu xử lý với thời gian kéo dài hơn (hình 1C) cho thấy, có thể điều chỉnh thời gian xử lý ở mức độ nào đó, tuy nhiên với thời gian xử lý <90 phút, cellulose đã bị biến đổi nhưng khả năng chuyển hóa thành dạng xơ sợi kích thước nano hầu như chưa đáng kể. Nhiệt độ xử lý thúc đẩy khả năng tách xơ sợi.

Thời gian xử lý càng kéo dài, cellulose bị thủy phân càng mạnh, làm cho hiệu suất nanocellulose càng giảm (hình 4). Có thể thấy, thời gian xử lý cần duy trì trong khoảng 90-105 phút, đủ để biến đổi cellulose thành nanocellulose với thành phần kích thước phù hợp, đồng thời đảm bảo hiệu suất nanocellulose ở mức cao hơn.



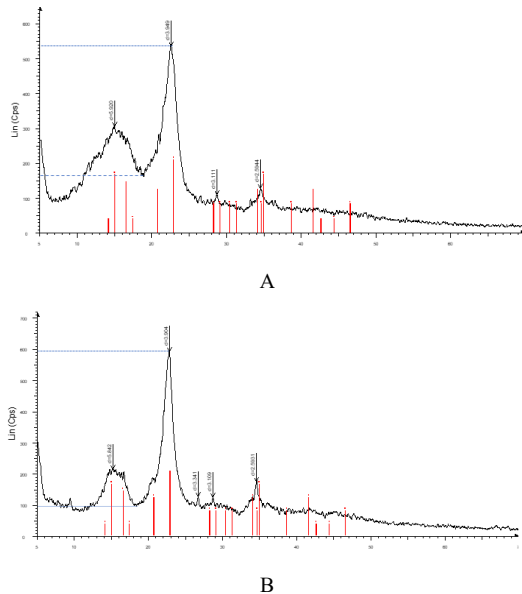
Hình 3. SEM của nanocellulose với thời gian xử lý khác nhau
(A: 60 phút; B: 90 phút; C: 105 phút; D-120 phút)



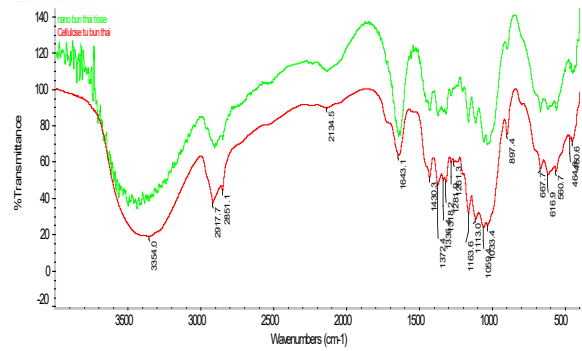
Hình 4. Ảnh hưởng của thời gian xử lý tới hiệu suất của nanocellulose

Phân tích độ kết tinh của các mẫu nanocellulose thu được ở điều kiện công nghệ thích hợp đã xác định được (mức sử dụng hydropeoxit 2%, axit sunfuric 5%, nhiệt độ 140°C, thời gian 90 phút), thông qua phổ XRD (hình 5) cho thấy nanocellulose có độ kết tinh 84,75%, tăng 14% so với cellulose tẩy trắng (70,1%). Độ kết tinh của nanocellulose tăng, là do một phần cellulose vô định hình đã bị thủy phân trong quá trình xử lý.

Kết quả phân tích phổ FTIR của cellulose tẩy trắng và nanocellulose trong điều kiện xác định (hình 6), đều cho thấy không có sự xuất hiện pick mới tương ứng với một dạng liên kết nào đó trong nanocellulose, chứng tỏ cellulose không bị chuyển hóa thành các dẫn xuất khác, mà vẫn giữ được cấu trúc xơ sợi. Như đã nêu trên, cellulose thu hồi từ bùn thải là cellulose (bột giấy hóa học) tẩy trắng, sử dụng cho sản xuất giấy in, giấy viết. Trong thành phần của bột như vậy không còn các thành phần khác là lignin hay hemicellulose. Vì vậy phổ FTIR là phổ đặc trưng cho cellulose.



Hình 5. Phổ XRD của cellulose tẩy trắng (A) và nanocellulose (B)



Hình 6. Phổ FTIR của cellulose tẩy trắng và nanocellulose

4. Kết luận

Đã chế tạo được nanocellulose từ cellulose thu hồi từ bùn thải chứa bột giấy của nhà máy sản xuất giấy tissue, bằng phương pháp thủy phân giới hạn, sử dụng hệ tác nhân axit sunfuric loãng bổ sung hydropeoxit. Phương pháp chế tạo nanocellulose từ bùn thải nhà máy giấy gồm các công đoạn:

- Thu hồi cellulose từ bùn : xử lý bùn thải bằng HCl 2% trong 24h, kết hợp với sau đó lọc và rửa đến pH trung tính;
- Làm sạch cellulose: xử lý bột cellulose 5% với dung dịch NaOH và H₂O₂ với mức sử dụng tương ứng là 5% và 2% so với bột, ở 70°C trong 60 phút;
- Chuyển hóa cellulose thành nanocellulose: thủy phân cellulose 5% bằng H₂SO₄ bổ sung H₂O₂ với nồng độ tương ứng 0.25% và 0.1%, ở 140°C trong 90 phút, kết hợp tẩy trắng bằng dung dịch NaOH bổ sung H₂O₂ và nghiền.

Tài liệu tham khảo

- [1]. Lekha, Prabashni & Andrew, Jerome & Gibril, Magdi & Sithole, Bruce. (2017), Pulp and paper mill sludge: A potential resource for producing high-value products, Journal for the Technical Association of the Pulp and Paper Industry of Southern Africa, 1, 16.
- [2]. Özturk, I., V. Eroglu, and A. Basturk (1992), Sludge utilization and reduction experiences in the pulp and paper industry, Water Science and Technology, 26, 2105–2108.
- [3]. World patent WO 2012/014213 (2012), Method for production of cellulose nano crystals from cellulose – containing waste materials.
- [4]. Xinglian Geng, S. Y. Zhang, James Deng (2007). Characteristics of paper mill sludge and it utilization for manufacture of medium density of fiberboard. Wood and Fiber Science, 39(2), 345 – 351.
- [5]. Joël Soucy, Ahmed Koubaa, Sébastien Migneault, Bernard Riedl (2014). The potential of paper mill

- sludge for wood–plastic composites, *Industrial Crops and Products*, 54, 248-256.
- [6]. Ayfer Donmez Cavdara, Husnu Yel, Sevda Boran, Emrah Pesman (2017), Cement type composite panels manufactured using paper mill sludge as filler, *Construction and Building Materials*, 142, 410-416.
- [7]. V.R.Phillips, N.Kirkpatrick, I.M.Scotford, R.P.White, R.G.O.Burton (1997), The use of paper-mill sludges on agricultural land, *Bioresource Technology*, 60(1), 73-90.
- [8]. Marko Likon and Polonca Trebšec (2012), Recent Advances in Paper Mill Sludge Management, *Industrial waste*, Intech, 73-90.
- [9]. Cintil Jose Chirayil, Lovely Mathew and Sabu Thomas (2014). Review of Recent Research in nanocellulose preparation from different lignocellulosic fibers. *Reviews on Advanced Materials Science*, 37, 20-28.
- [10]. Alcides Lopes Leao et al. (2012), Use of Primary Sludge from Pulp and Paper Mills for Nanocomposite, *Molecular crystals and Liquid crystals*, Vol. 556.
- [11]. Magdi E. Gibril, et al (2018), Beneficiation of pulp and paper mill sludge: production and characterisation of functionalised crystalline nanocellulose, *Clean Technology and Environmental Policy*, 20(8), 1835-1845.
- [12]. Orlando J. Rojas (2016). *Cellulose Chemistry and Properties: Fiber, Nanocelluloses and advanced materials*, Springer, Switzerland.
- [13]. Matheus Poletto and Heitor Luiz Ornaghi Junio (2015). Cellulose - Fundamental Aspects and Current Trends. In: Mikaela Börjesson, Gunnar Westman *Crystalline Nanocellulose — Preparation, modification and Properties*, Intech Publisher, 159-191.
- [14]. 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 Research Journal*, 29, 786–794.