



(12) **BẢN MÔ TẢ GIẢI PHÁP HỮU ÍCH THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN
GIẢI PHÁP HỮU ÍCH**

(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ**

(11)



2-0003292

(51) **C02F 1/00**
2020.01

(13) **Y**

(21) 2-2020-00480

(22) 30/09/2020

(45) 25/08/2023 425

(43) 25/12/2020 393

(73) Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội (VN)
334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội

(72) LÊ THỊ HOÀNG OANH (VN).

(54) QUY TRÌNH CHẾ TẠO CHẤT TRỢ KEO TỤ TỪ VỎ QUẢ THANH LONG RUỘT
TRẮNG (HYLOEROUS UNDATUS)

(57) Giải pháp đề cập đến quy trình chế tạo chất trợ keo tụ từ vỏ quả thanh long ruột trắng bao gồm bước: nghiền nhỏ hỗn hợp vỏ thanh long được trộn với nước cất, tách chiết chất nhầy, lọc thô, thu hồi kết tủa bằng axeton, làm sạch tạp chất, làm khô để thu được chất trợ keo tụ.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Chất trợ keo tụ là nguyên liệu quan trọng trong quá trình keo tụ - tạo bông nhằm xử lý nước trong lĩnh vực Công nghệ Môi trường. Chất trợ keo tụ chiết xuất từ vỏ quả thanh long là một loại chất trợ keo tụ sinh học thân thiện với môi trường, dễ phân huỷ và không gây độc cho con người và hệ sinh thái. Sử dụng chất trợ keo tụ sinh học thay thế loại tổng hợp vừa giảm nhẹ được tác động môi trường và ảnh hưởng tiêu cực đến sức khoẻ vừa khai thác tận dụng được một loại chất thải nông nghiệp để tuần hoàn tài nguyên và xử lý môi trường.

Tình trạng kỹ thuật của giải pháp kỹ thuật

Keo tụ - tạo bông là một biện pháp được sử dụng rộng rãi trong xử lý nước bao gồm cả nước cấp và nước thải. Quá trình có mục đích liên kết các hạt mịn và keo thành các hạt lớn hơn để giảm độ đục, loại bỏ chất hữu cơ cũng như vô cơ trong nước. Quá trình chia thành 2 giai đoạn (1) khuấy nhanh các chất keo tụ vào nước và (2) khuấy chậm chất trợ keo tụ vào trong nước để tạo các hạt bông cỡ lớn từ các hạt cỡ nhỏ hơn nhằm lắng và tách các hạt bông này dưới dạng bùn thải và thu được nước trong sau khi xử lý. Thông thường keo tụ được định nghĩa là quá trình làm mất ổn định các hạt lơ lửng để tăng khả năng gắn kết các hạt trong nước; Tạo bông được dùng để mô tả quá trình tăng cường sự mất ổn định của các hạt và tạo thành hạt lớn hơn.

Việc sử dụng chất keo tụ và trợ keo tụ có nguồn gốc hoá học có ảnh hưởng đến môi trường và sức khoẻ. Tồn dư của nhôm từ chất keo tụ muối nhôm được cho là có liên quan đến phát triển chứng mất trí nhớ ở người già, dư lượng sắt từ các muối sắt gây ra hiện tượng biến đổi sắc tố máu; Trong khi các đơn phân tử (monomer) của polyme như polyacrylamide (PAM) gây ung thư. Các chất keo tụ hoá học còn tạo ra trở ngại trong xử lý môi trường và khả năng tận dụng các chất thải phát sinh. Ví dụ: lượng bùn lớn được tạo ra khó loại nước gây tăng chi phí vận chuyển và quá tải các bãi chôn lấp; mặt khác, bùn chứa muối nhôm gây cản trở việc hấp thu photpho của thực vật khi được ứng dụng trong nông nghiệp. Do vậy cần tìm kiếm sản phẩm thay thế cho các chất keo tụ và trợ keo tụ có nguồn gốc hoá học.

Chất keo tụ/trợ keo tụ thực vật là một loại chất có nguồn gốc sinh học thân thiện với môi trường và không gây hại cho sức khoẻ con người. Khác với chất có nguồn gốc hoá học, sử dụng chất keo tụ/trợ keo tụ có nguồn gốc sinh học không làm suy giảm độ kiềm và ít ảnh hưởng đến pH của nước được xử lý; Hay nó cũng không gây ăn mòn đường ống. Hơn nữa lượng bùn tạo ra ít hơn so với chất keo tụ/trợ keo tụ có nguồn gốc hoá học, có hàm lượng dinh dưỡng cao không gây trở ngại cho các khâu xử lý và tận dụng bùn thải. Hiệu quả xử lý độ đục của các chất keo tụ/trợ keo tụ thực vật dao động khá thuyết phục với 24,00 - 99,7%. Ngoài độ đục, chúng có khả năng xử lý các chất ô

nhằm khác bao gồm kim loại. Vì vậy chất keo tụ/trợ keo tụ có nguồn gốc thực vật là một giải pháp thay thế tiềm năng cho các chất có nguồn gốc hoá học.

Chất keo tụ có nguồn gốc thực vật có nguồn gốc phổ biến từ các loại cây họ đậu (đậu bắp, chùm ngây), họ xương rồng (xương rồng bà, thanh long) và họ cúc (cải vườn, húng). Tuy vậy, các nghiên cứu tập trung vào sản phẩm từ các bộ phận thực vật có giá trị như hạt chùm ngây (*Moringa oleifera*), hạt dầu mè (*Jatropha curcas* L.) và hạt một số cây họ đậu (*Phaseolus vulgaris*, *Glycin max* L. Merr.), v.v. Riêng tại Việt Nam, các chất keo tụ - tạo bông có nguồn gốc sinh học nói chung và từ thực vật nói riêng chưa được quan tâm của nhiều nhà khoa học, cũng như chưa được thương mại hoá một cách phổ biến trên thị trường. Do vậy, tách chiết chất nhầy từ vỏ quả thanh long là một hướng đi đa lợi ích, vừa giải quyết được vấn đề chất thải nông nghiệp lại vừa tạo ra sản phẩm trợ keo tụ tiềm năng cho xử lý nước.

Năm 2017, Zaidel và cộng sự đã nghiên cứu tách chiết và xác định đặc tính của pectin (thành phần chính của chất nhầy) từ vỏ quả thanh long ruột đỏ (*Hylocereus polyrhizus*). Pectin đã được tách chiết từ bột vỏ thanh long khô (sấy ở 60°C), trong nước cất có nhiệt độ 80°C với tỉ lệ 8g: 250mL trong thời gian 20, 40, 60, 80 phút. Pectin được thu hồi từ dịch chiết bằng etanol và rửa bằng etanol. Năng suất tách chiết tỉ lệ nghịch với thời gian tách chiết và có giá trị 16,20% ở thời gian tách chiết 80 phút và 20,34% ở thời gian 20 phút. Pectin thu được ở các thời gian tách chiết khác nhau đều có mức độ ester hoá < 29% và có hoạt động chống oxi hoá ở mức độ xấp xỉ 81-82%. Nghiên cứu đã cố định các điều kiện tách chiết như nhiệt độ tách chiết, tỉ lệ dung môi nước và nguyên liệu, chất kết tách pha sản phẩm và chất làm sạch sản phẩm mà chỉ thay đổi thời gian tách chiết. Thêm vào đó, nghiên cứu không xác định đặc tính của pectin thu được theo hướng làm chất trợ keo tụ trong xử lý nước thải.

Năm 2018, Ismail và cộng sự đã ứng dụng vỏ thanh long ruột trắng (*Hylocereus undatus*) và đỏ (*Hylocereus polyrhizus*) trong sản xuất chất keo tụ nhằm xử lý nước rỉ rác. Ở quy trình này, chất nhầy được tách chiết từ bột vỏ khô với kích cỡ 0,25 mm, ngâm trong nước cất với tỉ lệ 1:100 w/v (khối lượng/thể tích) và lọc. Sản phẩm tạo thành không có thông tin về năng suất tạo thành và không có nghiên cứu tối ưu hoá các điều kiện tách chiết.

Quy trình chế tạo chất trợ keo tụ từ vỏ quả thanh long ruột trắng được mô tả ở đây kiểm soát 6 thông số khác nhau và mang lại sản phẩm có hiệu suất cao.

Bản chất kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Sáng chế đề xuất quy trình chế tạo ra chất trợ keo tụ từ vỏ quả thanh long ruột trắng (*Hylocereus undatus*) với hoạt tính ổn định trong khoảng pH từ 4-9 bao gồm các bước tiền xử lý nguyên liệu; hoà tách chất vào dung môi tách chiết; phân tách chất ra khỏi hỗn hợp hoà tách; làm sạch tạp chất; và hoá rắn sản phẩm để thu được chất trợ keo tụ.

Chất trợ keo tụ thu được từ quy trình yêu cầu bảo hộ không làm thay đổi pH của nước thải được xử lý, dễ phân huỷ sinh học và có khả năng thay thế polyme hữu cơ tổng hợp như PAM trong xử lý nước thải. Ngoài ra nó góp phần giảm lượng chất keo tụ như PAC (polyaluminium chloride) trong xử lý nước thải nhằm giảm lượng tồn dư hoá chất như nhôm gây tác động đến sức khỏe và hệ sinh thái.

Bản chất của chất trợ keo tụ chế tạo là chất nhầy chứa trong vỏ quả thanh long ruột trắng. Chất nhầy là polysaccarit có khả năng tan trong nước, trương phồng lên và tạo thành dạng nhót giống với gelatin. Mặt khác, chất này không có khả năng tan trong nhiều dung môi hữu cơ như axeton, etanol, clorofom, v.v. Chất nhầy được nghiên cứu ứng dụng như chất keo tụ và trợ keo tụ trong xử lý độ đục và các chất ô nhiễm khác trong nước. Cơ chế keo tụ - tạo bông chủ yếu của chất nhầy nói chung và chất nhầy từ vỏ quả thanh long ruột trắng là hấp phụ và cầu nối liên quan đến bản chất polyme và axit galacturonic.

Quy trình chế tạo có các quá trình hoá lý nhằm tách chiết và thu hồi chất nhầy từ vỏ quả thanh long với chức năng trợ keo tụ. Quá trình tách chất nhầy từ vỏ quả thanh long sử dụng dung môi nước ở nhiệt độ cao và chất nhầy được thu ở dạng nước chiết thu được qua quá trình lọc thô. Để thu chất nhầy cần tiếp tục kết tủa bằng dung môi hữu cơ và làm sạch. Chất nhầy dạng rắn thành phẩm được tạo ra nhờ sấy và nghiền để có thể đóng gói và vận chuyển tới người sử dụng.

Các điều kiện chế tạo được tối ưu hoá theo hướng tạo ra lượng chất nhầy lớn nhất và chất lượng tiêu chuẩn về chức năng trợ keo tụ. Các điều kiện tối ưu bao gồm đặc tính nguyên liệu (kích thước, độ ẩm), điều kiện tách chiết (nhiệt độ nước chiết, thời gian chiết, tỉ lệ nước và nguyên liệu, số lần chiết), dung môi kết tủa (axeton, etanol), dung môi làm sạch (axeton, etanol) và phương pháp sấy sản phẩm (sấy nhiệt, đông khô).

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1 mô tả sơ đồ quy trình chế tạo chất trợ keo tụ từ vỏ quả thanh long ruột trắng theo sáng chế.

Hình 2 thể hiện hiệu quả làm giảm độ đục của nước khi kết hợp chất nhầy thu được từ quy trình theo sáng chế và PAC trong hệ keo tụ - tạo bông (TL: mẫu nước sông Tô Lịch, KS: mẫu huyền phù cao lạnh và FW: mẫu nước lút nhân tạo).

Hình 3 là hình ảnh bước tiền xử lý nguyên liệu và bước hoà tách chất vào dung môi tách chiết.

Hình 4 thể hiện chất nhầy thu được sau khi đông rắn.

Mô tả chi tiết giải pháp hữu ích

Quy trình chế tạo chất trợ keo tụ từ vỏ quả thanh long ruột trắng bao gồm các bước sau:

(i) Tiền xử lý nguyên liệu: Vỏ thanh long ruột trắng tươi được thu gom, rửa sạch để xử lý các chất bẩn rồi làm nhỏ sơ bộ, sau đó tiếp tục nghiền nhỏ hơn với kích thước cỡ milimet.

(ii) Hoà tách chất nhầy vào dung môi tách chiết: Dung môi được sử dụng là nước cất, trộn với nguyên liệu ở khâu nghiền nhỏ với tỉ lệ 12/1 v/dw (thể tích/khối lượng khô). Tiếp đến hỗn hợp được nâng nhiệt đến 70°C và đun cách thuỷ trong 30 phút. Hỗn hợp sau khi đun được để nguội đến nhiệt độ thường. Trong quá trình đun và để nguội có thể tiến hành đảo trộn để tăng khả năng hoà tan của chất nhầy vào nước. Quá trình chiết có thể tiến hành 2-3 lần trên nguyên liệu ban đầu để tận thu lượng chất nhầy trong nguyên liệu mà không gây lãng phí tài nguyên sử dụng.

(iii) Phân tách chất nhầy ra khỏi hỗn hợp tách chiết: Trước tiên, phần chất nhầy được chiết vào nước được thu bằng cách lọc thô (như sử dụng vải nhiều lớp). Tiếp đến, axeton được cho vào dịch lọc với tỉ lệ 1/1 v/v (thể tích/thể tích) để kết tủa chất nhầy. Phần kết tủa được thu thập bằng lọc chân không, tuyền nổi hoặc ly tâm để đưa vào khâu làm sạch.

(iv) Làm sạch sản phẩm: Chất nhầy dạng vón cục tiếp tục được trộn với axeton để làm sạch các tạp chất trước khi tiến hành đông rắn.

(v) Hoá rắn sản phẩm: Sản phẩm sau khi làm sạch được đông khô ở -4°C hoặc sấy trong tủ sấy ở nhiệt độ 40°C. Đông khô cho chất lượng sản phẩm tốt hơn nhưng tốn kém hơn so với sấy bằng tủ sấy. Chất nhầy sau khi sấy khô được nghiền nhỏ, đóng gói và bảo quản tránh hút ẩm.

Ví dụ thực hiện giải pháp hữu ích

Ví dụ sau đây được cung cấp để giải thích cho giải pháp hữu ích này. Vì vậy cần nhận thức rằng giải pháp hữu ích không chỉ giới hạn bởi phần ví dụ này.

Ví dụ 1: Chế tạo chất nhầy từ vỏ quả thanh long ruột trắng theo quy trình theo sáng chế và được mô tả trong sơ đồ trong Hình 1

Thu thập vỏ thanh long ruột trắng để được lượng nguyên liệu 1,5kg, chia thành 3 cốc 0,5 kg tương ứng với 3 lô vỏ thanh long khác nhau có độ ẩm lần lượt là 95, 93 và 91% (được đánh số loại 1, 2 và 3 tương ứng trong Bảng 2). Rửa sạch và làm nhỏ thành dạng hạt lựu. Tiếp tục dùng máy xay sinh tố nghiền nhỏ hơn tới kích thước khoảng 1mm (như được thể hiện trong Hình 3). Tổng lượng nước dùng để nghiền vỏ thanh long mỗi loại là 0,3L, 0,42L và 0,54L nước cất. Hỗn hợp nghiền được chuyển vào nồi đun cách thuỷ ở nhiệt độ 70°C trong vòng 30 phút. Tiếp đến, hỗn hợp được đưa ra ngoài để nguội trong không khí. Trong quá trình đun cách thuỷ và để nguội, tiến hành đảo trộn nguyên liệu để tăng năng suất tách chiết chất nhầy.

Lọc hỗn hợp thu được qua vải lọc để thu dịch chiết (với thể tích trung bình 646mL). Chuẩn bị lượng axeton gấp 1 lần thể tích dịch chiết (646mL) và đổ dịch chiết vào bình đựng axeton đã chuẩn bị. Thu kết tủa màu hồng trắng vón cục xuất hiện.

Làm sạch kết tủa bằng ngâm tráng axeton 3 lần. Lặp lại quá trình chiết như trên 2 lần. Chú ý, lần chiết tiếp theo lượng nguyên liệu đầu vào giảm đi, lượng nước cất sử dụng giảm đi và dịch chiết thu được thường nhiều gần bằng lượng nước dùng để chiết. Kết tủa của các lần tách chiết sau không cần làm sạch bằng axeton.

Kết tủa sạch sau đó được sấy ở nhiệt độ 40°C đến khối lượng không đổi trong tủ sấy. Chất khô thu được tiếp tục được nghiền nhỏ bằng máy xay để thu dạng bột, đưa vào túi zip nhựa, hàn kín và lưu trữ ở nơi khô thoáng để tránh hút ẩm (Hình 4).

Bảng 2: Nguyên liệu hoá chất và lượng chất nhầy thu được từ quá trình tách chiết.

Nguyên liệu	Lần chiết	Khối lượng nguyên liệu (g)	Độ ẩm nguyên liệu (%)	Nước cất dùng để chiết (mL)	Thể tích dịch chiết (mL)	Thể tích axeton dùng kết tủa chất nhầy (mL)	Lượng chất nhầy thu được (g)	Lượng chất nhầy thu được (% dw)
Loại 1	1	500	95	300	643	643	8,79	35,17
	2	82	96	39	50	50	0,33	1,65
Loại 2	1	500	93	420	627	627	8,33	23,79
	2	231	96	111	327	327	1,40	7,01
Loại 3	1	500	91	540	667	667	14,39	31,98
	2	271	96	130	412	412	1,32	9,68

Ví dụ 2: Hiệu quả ứng dụng chất nhầy từ vỏ quả thanh long ruột trắng thu được theo sáng chế trong xử lý các loại nước đục tự nhiên

Quá trình keo tụ - tạo bông sử dụng PAC làm chất keo tụ và chất nhầy tách chiết từ vỏ quả thanh long làm chất trợ keo tụ được áp dụng để xử lý 3 loại nước: đục tự nhiên (nước sông Tô Lịch) hoặc mô phỏng theo tự nhiên (huyền phù cao lanh và nước lút giả định) để kiểm tra khả năng xử lý độ đục cũng như hiệu quả trợ keo tụ của chất nhầy tách chiết từ vỏ quả thanh long ruột trắng.

Nước sông Tô Lịch có độ đục khoảng 63 NTU, thu được sau khi để lắng nước lấy ở điểm sông Tô Lịch gần với trường trung học cơ sở Quang Trung, Đống Đa, Hà Nội trong 1 giờ.

Nước cao lanh là lớp nước thu được sau khi lắng dung dịch huyền phù chứa cao lanh phân tán trong nước máy (12,5g/L) trong vòng 1 giờ và pha loãng đến độ đục khoảng 200 NTU.

Nước lút giả định có độ đục 369 NTU thu được sau khi lắng hỗn hợp đất đồi và nước sông Hồng (2 g/L) trong 1 giờ.

Hiệu quả làm giảm độ đục của các mẫu nước nghiên cứu được thể hiện tại Hình 2.

Đối với mỗi loại nước, sự tăng liều lượng chất nhầy sử dụng trong khoảng 2-30 mg/L làm tăng hiệu quả làm giảm độ đục. Liều lượng chất nhầy trên 30 mg/L có thể tiếp tục tăng không đáng kể hoặc gây giảm hiệu quả làm giảm độ đục của nước. Liều lượng chất nhầy tối ưu chính là 10 mg/L khi lượng chất nhầy sử dụng ít nhất và hiệu quả làm giảm độ đục tiệm cận với mức tối đa. Hiệu quả làm giảm độ đục cao nhất đạt được với nước sông Tô Lịch (TL), huyền phù cao lanh (KS) và nước lút nhân tạo (FW) lần lượt là 77,35; 97,40; và 81,34%. Hiệu quả này có thể được nâng cao khi tiếp tục thay đổi công thức phối hợp của PAC và chất nhầy.

Sự có mặt của chất nhầy sau khi keo tụ bằng PAC ở các liều lượng lựa chọn đã làm tăng hiệu quả làm giảm độ đục của nước từ 13-22%. Điều này cho thấy khả năng hoạt động như một chất trợ keo tụ của chất nhầy tách chiết từ vỏ quả thanh long. Thêm vào đó, lượng PAC tiết kiệm được nhờ tác dụng của chất nhầy lần lượt là 50, 50 và 68% đối với 3 mẫu nước sông Tô Lịch, huyền phù cao lanh và nước lút nhân tạo. Khả năng tiết kiệm này là đáng kể và có ý nghĩa quan trọng đối với bảo vệ hệ sinh thái và sức khỏe con người.

Khả năng tăng cường hiệu quả làm giảm độ đục của chất nhầy tách chiết từ vỏ quả thanh long ruột trắng thu được từ quy trình yêu cầu bảo hộ tương đương với chất nhầy từ cây dâm bụt và côi xay. Tác dụng của các loại chất nhầy thực vật lại thể hiện tương đương hoặc tốt hơn so với các sản phẩm thương mại. Hiệu quả làm giảm độ đục cao nhất đạt được nhờ tổ hợp PAC và chất nhầy từ 2 loại thực vật kể trên cũng đạt cao nhất 97% đối với nước đục nhân tạo và 74% đối với nước thải sau quá trình xử lý sinh học.

Hiệu quả đạt được của giải pháp hữu ích

Quy trình yêu cầu bảo hộ tạo ra sản phẩm có độ tinh khiết cao, năng suất cao và chất lượng ổn định.

Sản phẩm có chức năng tương tự sản phẩm tổng hợp nhưng lại thân thiện với môi trường, dễ phân huỷ sinh học và không gây hại cho hệ sinh thái và sức khỏe con người. Đặc điểm chất lượng này đã được kiểm nghiệm trên các loại nước khác nhau từ nước đục nhân tạo chứa cao lanh, đất, màu đến nước thật như nước sông Tô Lịch, nước thải nhuộm.

Sản phẩm giúp tiết kiệm sử dụng chất keo tụ/trợ keo tụ tổng hợp, giảm nguy cơ sức khỏe và sinh thái. Tùy vào loại nước thải, lượng chất keo tụ tổng hợp (PAC) có thể được tiết kiệm 3-70%.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình chế tạo chất trợ keo tụ từ vỏ quả thanh long ruột trắng (*Hyloerous undatus*) bao gồm các bước:

(i) tiền xử lý nguyên liệu: thu gom vỏ thanh long ruột trắng tươi, rửa sạch, làm nhỏ sơ bộ và nghiền tiếp đến kích thước $\leq 1\text{mm}$;

(ii) hoà tách chất vào dung môi tách chiết: trộn nguyên liệu thu được ở bước (i) với nước cất theo tỷ lệ 12/1 v/dw (thể tích/khối lượng khô) để thu được hỗn hợp, đun cách thuỷ hỗn hợp ở 70°C trong 30 phút, kèm theo đảo trộn để tăng khả năng hoà tan chất nhầy trong nước cất, để nguội hỗn hợp hoà tách đến nhiệt độ phòng;

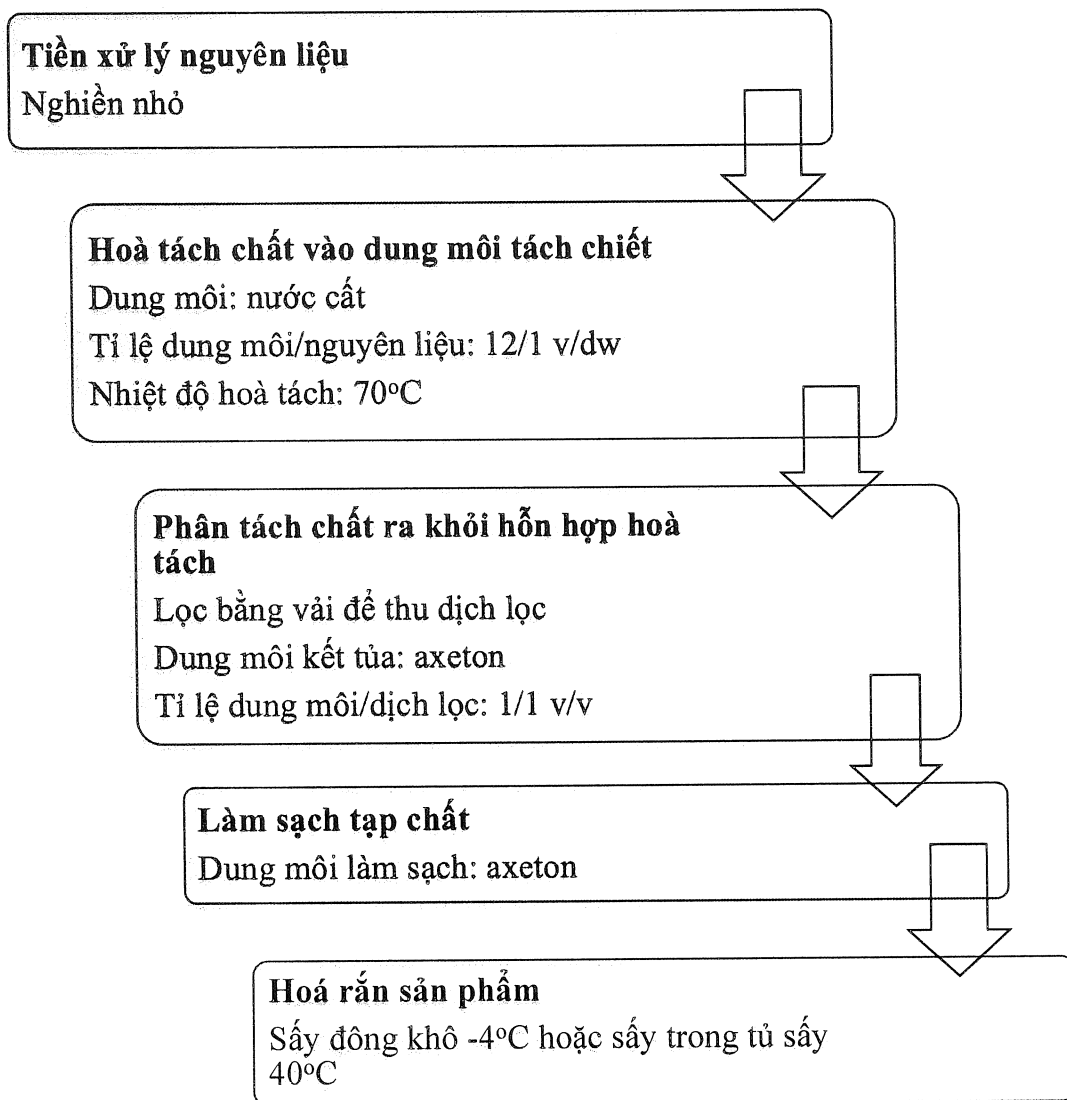
(iii) phân tách chất ra khỏi hỗn hợp hoà tách: lọc thô hỗn hợp thu được ở bước (ii) để phân tách chất nhầy và thu được dịch chiết trộn axeton với dịch lọc theo tỷ lệ 1:1 theo thể tích, lọc để thu kết tủa và dịch sau tách chiết;

(iv) làm sạch tạp chất: ngâm rửa 3 lần kết tủa thu được ở bước (iii) trong axeton;

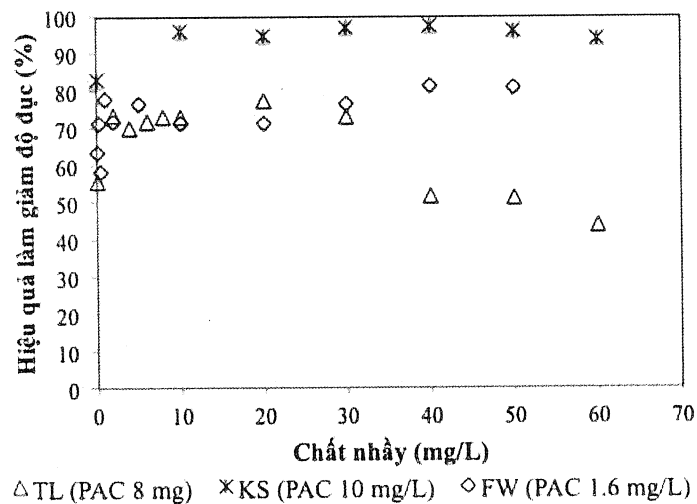
(v) hoá rắn để thu sản phẩm: đông khô kết tủa đã làm sạch ở bước (iv) ở -4°C để thu được chất trợ keo tụ sản phẩm,

trong đó các bước (ii) và (iii) được lặp lại 2-3 lần với bã sau tách chiết để tận thu chất trợ keo tụ.

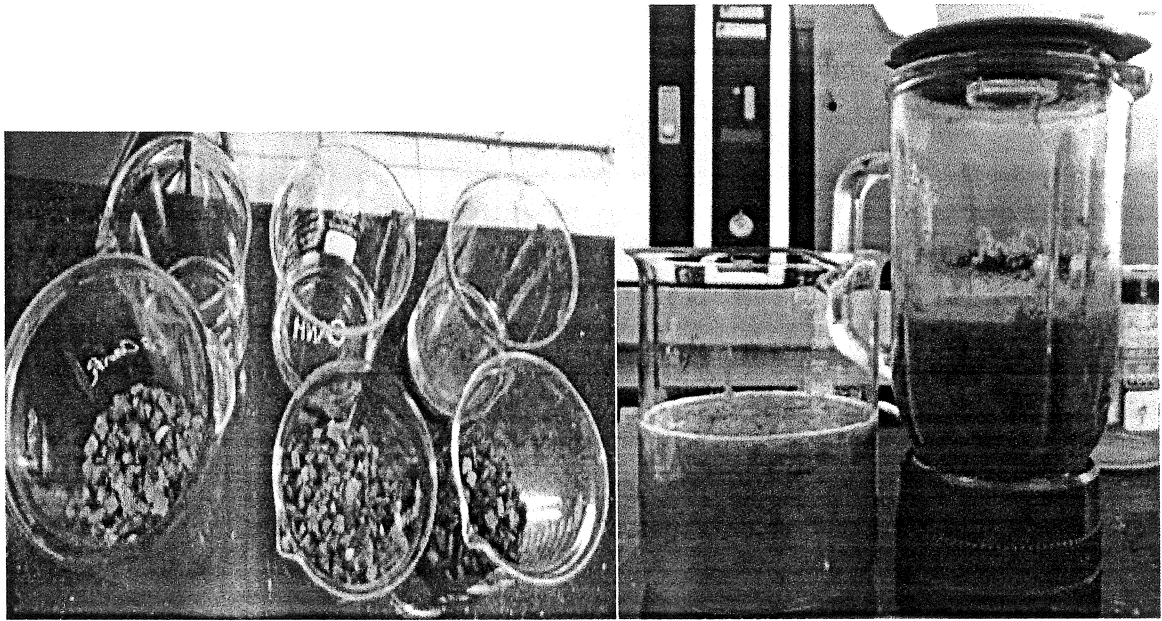
Hình 1



Hình 2.



Hình 3.



Hình 4.

