



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

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

(11)



2-0003932

(51) **D21H 11/16**
2022.01

(13) **Y**

(21) 2-2023-00603

(22) 15/09/2021

(67) 1-2021-05711

(45) 27/01/2025 442

(43) 27/12/2021 405

(73) 1. Đại học Bách khoa Hà Nội (VN)

Số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội

2. Viện Công nghiệp Giấy và Xenlulô (VN)

59 Vũ Trọng Phụng, phường Thanh Xuân Trung, quận Thanh Xuân, Hà Nội

(72) Lê Quang Diễn (VN); Trần Hoài Nam (VN); Ngô Văn Hữu (VN); Nguyễn Việt
Khánh (VN); Cao Văn Sơn (VN); Thái Đình Cường (VN); Nguyễn Trung Thành
(VN); Phan Huy Hoàng (VN); Nguyễn Thị Minh Phương (VN); Lý Hồng Lệ (VN);
Đào Ngọc Truyền (VN); Lưu Trung Thành (VN); Nguyễn Thị Minh Nguyệt (VN).

(54) **QUY TRÌNH ĐIỀU CHẾ CHẾ PHẨM TRẮNG PHỦ BỀ MẶT GIẤY**

(21) 2-2023-00603

(57) Giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình điều chế chế phẩm tráng phủ giấy từ tinh bột oxi hóa và nanoxenluloza dẫn xuất từ bột giấy kraft gỗ cứng tẩy trắng, trong đó nanoxenluloza được sử dụng như một phụ gia có nguồn gốc tự nhiên, có thể cải thiện được tính chất của giấy làm bao gói, như nâng cao tính chống thấm nước và độ bền cơ học, so với trường hợp tráng phủ giấy chỉ sử dụng tinh bột oxi hóa. Quy trình gồm hai công đoạn chính, là điều chế nanoxenluloza dưới dạng gel có đường kính xơ sợi < 100 nm (bao gồm 3 bước thủy phân giới hạn, làm sạch và nghiền nanoxenluloza) và phối trộn tinh bột oxi hóa với nanoxenluloza theo các tỉ lệ khác nhau, để thu được dịch tráng phủ bề mặt giấy có nồng độ chất khô tổng 8,0%. Ứng dụng chế phẩm cho tráng phủ bề mặt giấy bao gói từ bột giấy gỗ mềm không tẩy trắng và bột giấy gỗ cứng không tẩy trắng, cho giấy có độ chịu bụi tăng 6-8% và độ bền cơ học tăng 10-12% so với trường hợp tráng phủ chỉ sử dụng tinh bột oxi hóa.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập của giải pháp hữu ích

Giải pháp hữu ích thuộc lĩnh vực công nghệ giấy, cụ thể là đề cập đến quy trình điều chế chế phẩm tráng phủ bề mặt giấy từ tinh bột oxi hóa và nanoxenluloza, chế tạo từ bột giấy kraft tẩy trắng thương phẩm, sản xuất theo phương pháp nấu sulfat từ nguyên liệu gỗ keo. Quy trình bao gồm 04 công đoạn chính: thủy phân giới hạn bột giấy kraft tẩy trắng bằng axit sulfuric có bổ sung hydroperoxit, làm sạch nanoxenluloza, nghiền nanoxenluloza để thu nanoxenluloza đồng nhất; phối trộn nanoxenluloza với tinh bột oxi hóa để tạo chế phẩm tráng phủ bề mặt giấy. Quy trình theo giải pháp này cho phép điều chế được huyền phù (gel) nanoxenluloza có đường kính xơ sợi < 100 nm với tinh bột oxi hóa ở quy mô thử nghiệm, phù hợp làm chế phẩm tráng phủ bề mặt giấy để tăng độ bền cơ học của giấy.

Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Nanoxenluloza là một dạng của xơ sợi xenluloza có kích thước nano. Hiện nay có hai loại nanoxenluloza có thể chế tạo từ các nguồn vật liệu lignoxenluloza khác nhau, được phân loại một cách tương đối, là nanoxenluloza tinh thể (CNC), là dạng có độ kết tinh cao, kích thước (đường kính, chiều dài xơ sợi) tương đối đồng đều, và xơ sợi nanoxenluloza (CNF), là dạng vật liệu có độ kết tinh thấp hơn, kích thước không đồng đều.

Xơ sợi nanoxenluloza là một dạng vật liệu bao gồm các xơ sợi xenluloza có đường kính xơ sợi kích thước < 200 nm, điển hình là 5-20 nm, chiều dài xơ sợi vài micromet. Nanoxenluloza có độ dẻo dai, khả năng biến dạng tốt, đặc tính tạo gel hoặc huyền phù đặc độ nhớt cao hơn xenluloza, bị giảm độ nhớt khi khuấy trộn, có thể trở lại trạng thái ban đầu khi không khuấy trộn.

Hiện nay nanoxenluloza chưa được sản xuất ở quy mô công nghiệp, nhưng có thể chế tạo từ các nguồn vật liệu chứa xenluloza khác nhau, bằng các phương pháp đa dạng, là những phương pháp biến tính dựa trên hai phương pháp chế tạo chính: phương pháp hóa học, dùng các tác nhân hóa học (axit hoặc enzyme) để thủy phân và biến đổi tính chất của đại phân tử xenluloza, nhờ đó mà các xơ sợi được tác rời nhau; phương pháp cơ học (tách sợi), dùng tác nhân cơ học (cắt, nghiền) để cắt ngắn xơ sợi xenluloza và phân sợi, từ các xơ sợi xenluloza có chiều dài và đường kính vài micromet thành các xơ sợi có chiều dài và đường kính vài chục nanomet;

Các phương pháp chính chế tạo nanoxenluloza đã được công bố:

1) Thủy phân axit:

- Nickerson (1941) *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, 13, 423-6; Bondeson et al. (2006), *Cellulose* 13, 17 1-80; Sharma et al. (2012), *RSC Advances*, 2, 6424-37; Jiang & Hsieh (2013) *Carbohydrate Polymer*, 95, 32-40; Le Quang Dien (2020), *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, <https://doi.org/10.1080/15567036.2019.1687617>; Le Quang Dien (2021), *Journal of the Japan Institute of Energy*, 100(8), 135-143.

- 2) Phân sợi cơ học: (US 4,341,807; US 4,378,381; Stenstad et al. (2008), *Cellulose* 15, 35-45; Montanari et al. (2005) *Macromolecules* 38, 1665-71; JP 2008-001728; WO 2009/021688; Besbes et al. (2011), *Carbohydrate Polymer*, 84, 975-83).

Axit sulfuric là tác nhân đã được sử dụng phổ biến để chế tạo nanoxenluloza kể từ khi Nickerson lần đầu tiên sử dụng phương pháp này vào đầu những năm 1940. Thủy phân axit sulfuric tạo thành một hệ phản ứng có mức ổn định cao với điện tích âm cao, nhờ liên kết của các nhóm este sulfat trên bề mặt của vật liệu cấu trúc tinh thể. Tuy nhiên, phương pháp thủy phân bằng axit sulfuric đậm đặc ở nhiệt độ thấp cho hiệu suất xenluloza thấp (Bondeson và cộng sự (2009), Sharma và cộng sự (2012), là hạn chế khả năng ứng dụng sản xuất nanoxenluloza ở quy mô công nghiệp. Chẳng hạn, theo nghiên cứu của Bondeson và các cộng sự (2006), chỉ thu được nanoxenluloza với hiệu suất khoảng 30% từ xenluloza vi tinh thể bằng phương pháp thủy phân axit. Từ các nguồn nguyên liệu khác, hiệu suất nanoxenluloza còn thấp hơn, như từ lúa mạch đen chỉ 0,0256% (Sharma và cộng sự, 2012), từ rom rạ là 16,9% (Jiang & Hsieh, 2013). Ngoài ra, sử dụng axit nồng độ cao (~60%) với tiêu hao lớn là những hạn chế ứng dụng kể cả ở quy mô phòng thí nghiệm. Trong sáng chế CN101942102B trình bày phương pháp chế tạo nanoxenluloza từ bột xenluloza bao gồm các bước sau: thủy phân xenluloza bằng axit sulfuric nồng độ 45% ở 40°C trong 5 giờ, lọc hỗn hợp thu được, sau đó đưa vào dung dịch đệm để trung hòa cho đến khi pH bằng 7, lọc ly tâm, rửa sạch và làm khô hỗn hợp trung hòa để thu được nanoxenluloza dạng bột đường kính xơ sợi 100-200 nm. Theo phương pháp này, dung dịch axit được hấp thụ trong nanoxenluloza được trung hòa hiệu quả bởi NH_3 hoặc NH_4Cl và các liên kết hydro bề mặt bị phá hủy, do đó nanoxenluloza dạng bột thu được không bị kết tụ khi được làm khô và có thể thuận tiện tạo thành chất keo ổn định trong nước. Phương pháp chế tạo này có ưu điểm là dung dịch đệm rẻ và sẵn có được áp dụng trong điều kiện phản ứng nhẹ, do đó có thể áp dụng cho sản xuất công nghiệp. Phương pháp này sử dụng axit sulfuric nồng độ thấp hơn, tiêu hao axit ít hơn, không đề cập đến sử dụng tác nhân phụ trong quá trình thủy phân.

Phân sợi cơ học được phát triển lần đầu tiên vào năm 1980 bởi Turbak và các cộng sự (US 4,341,807; US 4,378,381). Phương pháp chế tạo này có thể chế tạo được nanoxenluloza có chiều dài xơ sợi dài hơn và kết sợi tốt hơn, tạo ra nanoxenluloza gel có độ gel hóa mạnh hơn. Tuy nhiên, phương pháp chế tạo này cũng có xu hướng phá vỡ cấu trúc của vi sợi, do vậy mà nanoxenluloza tạo thành có khối lượng phân tử và độ kết tinh thấp hơn. Bên cạnh đó, đồng nhất cơ học tiêu hao điện năng lớn, thế năng zeta của gel thấp (-10 mV) (Stenstad và cộng sự, 2008). Điều này cũng chỉ ra rằng phân sợi cơ học thuần túy không phải là một phương pháp phù hợp. Vì vậy sự kết hợp của cả hai phương pháp hóa học và cơ học đã cải thiện được quá trình chế tạo nanoxenluloza.

Phương pháp tiền xử lý kết hợp nghiên cứu đã được công bố và đăng ký sáng chế (JP 2008-001728; WO 2009/021688; Besbes và cộng sự, 2011). Tác nhân chính được sử dụng trong tiền xử lý là TEMPO (hỗn hợp NaBr và NaClO). Khi tác dụng với xenluloza, hệ phản ứng này oxi hóa nhóm chức hydroxyl và hình thành các nhóm axit cacboxylic ở vị trí C6 của mắt đơn phân glucopyranose, nhờ đó các xơ sợi xenluloza dễ dàng tách rời

nhau khi nghiền tiếp theo. Nhờ tiền xử lý mà có thể giảm tiêu thụ năng lượng nghiền (JP 2008-001 728) hay tăng hiệu suất nanoxenluloza (WO 2009/021688) khi sử dụng nguyên liệu là bột xenluloza từ gỗ. Tuy nhiên, khi sử dụng xenluloza chế tạo từ các nguồn nguyên liệu lignoxenluloza phi gỗ, hiệu suất nanoxenluloza thấp, chỉ 19,7% (Jiang & Hsieh, 2013). Giá của hệ TEMPO cao dẫn đến tăng chi phí chế tạo nanoxenluloza. Bên cạnh đó, hệ TEMPO cũng cản trở quá trình tinh sạch nanoxenluloza, cũng như các vấn đề về môi trường, khi xử lý nước thải.

Một phương pháp tiền xử lý khác để điều chế nanoxenluloza, là tiền xử lý bằng enzyme, đã được Henriksson và các cộng sự nghiên cứu sử dụng đầu tiên (European Polymer Journal, 43). Về nguyên tắc là phương pháp thân thiện môi trường hơn, có thể làm tăng khả năng phản ứng và độ trương nở của xơ sợi xenluloza, cho nanoxenluloza có tỉ trọng trung bình và độ co cao hơn, so với tiền xử lý bằng axit. Tuy nhiên, thế zeta của nanoxenluloza thấp (-1,5-2 mV) và hiệu suất nanoxenluloza cũng rất thấp, khoảng 12,3% (Satyamurthy & Vigneshwaran, 2013) Enzyme & Microbial Technology, 52) vẫn hạn chế áp dụng phương pháp này.

Về tráng phủ giấy, hiện nay công nghệ hiện đại xử lý bề mặt giấy bao gồm 02 phương pháp:

- Xử lý bề mặt (gia keo) bằng tinh bột oxi hóa cho sản xuất giấy in, giấy viết hay giấy bao bì để tăng độ chống thấm nước bề mặt cho giấy. Theo phương pháp này, tính chống thấm của giấy hạn chế, không đáp ứng được yêu cầu về độ chống thấm cao;

- Xử lý bề mặt giấy bằng hỗn hợp picmen vô cơ cho sản xuất giấy tráng phủ bề mặt, để tăng độ bền bề mặt, chống thấm và độ nhẵn, độ bóng của giấy. Theo phương pháp này, giấy có các tính kháng tốt, nhưng sử dụng picmen vô cơ hạn chế sử dụng làm bao bì thực phẩm, dược phẩm, đồng thời dây chuyền sản xuất đòi hỏi hệ thống thiết bị chuyên dụng tráng phủ và sấy sau tráng phủ.

Chưa có công bố nào về điều chế chế phẩm tráng phủ bề mặt giấy có sử dụng nanoxenluloza, bao gồm tất cả các bước điều chế nanoxenluloza và phối trộn với các phụ gia khác, hay các cải tiến kỹ thuật nào tương tự nhằm nâng cao tính kháng của giấy, khắc phục được những hạn chế của công nghệ hiện đại xử lý bề mặt giấy.

Với tình trạng kỹ thuật của các phương pháp chế tạo nanoxenluloza và điều chế chế phẩm tráng phủ bề mặt giấy nêu trên, Quy trình điều chế chế phẩm tráng phủ bề mặt giấy bao gồm công đoạn chế tạo nanoxenluloza áp dụng phương pháp thủy phân giới hạn biến tính (thủy phân bằng axit sulfuric bổ sung hydroperoxit), với lựa chọn nguồn nguyên liệu xenluloza sử dụng và tỉ lệ hóa chất thích hợp, tạo ra được nanoxenluloza có tính chất phù hợp để phối trộn với tinh bột oxi hóa, tạo ra chế phẩm tráng phủ bề mặt giấy.

Theo Quy trình này, nanoxenluloza được chế tạo từ nguồn nguyên liệu xenluloza là bột giấy tẩy trắng thương phẩm, được sản xuất từ nguồn nguyên liệu gỗ cứng, chủ yếu là gỗ keo, tạo ra nanoxenluloza với hiệu suất lên đến 75% so với khối lượng của bột giấy, đường kính xơ sợi < 100 nm, độ kết tinh xấp xỉ 90% và có thể được sử dụng để tăng độ bền kéo, độ chịu bụi của giấy. Với lựa chọn tỉ lệ axit và hydroperoxit thích hợp, các ưu điểm của quy trình là tiêu hao axit sulfuric thấp, giảm chi phí nguyên vật liệu và xử lý nước thải so với các phương pháp chế tạo nanoxenluloza đã được công bố.

Bản chất kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Mục đích của giải pháp hữu ích là tối ưu hóa các thông số công nghệ của quá trình chế tạo nanoxenluloza từ bột giấy sulfat, bao gồm điều kiện thủy phân bằng axit sulfuric có bổ sung hydroperoxit, làm sạch và nghiền nanoxenluloza và tối ưu hóa tỉ lệ phối trộn nanoxenluloza với tinh bột oxy hóa. Theo đó, giải pháp hữu ích đề cập đến cải tiến các bước chế tạo bao gồm:

- Thủy phân giới hạn bột giấy bằng dung dịch axit sulfuric loãng ở nhiệt độ cao có bổ sung hydroperoxit: Các phương pháp truyền thống áp dụng thủy phân giới hạn xenluloza bằng dung dịch axit sulfuric đậm đặc (40-65%) ở nhiệt độ thường, với tỉ lệ (rắn:lỏng) khoảng (1:10) nên tiêu hao axit lớn, không có giải pháp thu hồi axit nên không khả thi triển khai ở quy mô lớn. Theo giải pháp này, xenluloza được thủy phân bằng axit sulfuric nồng độ 0,25%, tỉ lệ rắn lỏng (1:10), nên tiêu hao axit thấp, xử lý nước thải của quá trình chế biến không gặp khó khăn. Sử dụng axit sulfuric loãng cần tiến hành ở nhiệt độ cao ($> 150^{\circ}\text{C}$), xenluloza bị thủy phân thành đường glucoza và glucoza bị phân hủy mạnh (mùn hóa), tạo ra nanoxenluloza có màu sẫm khó tẩy trắng và làm sạch ở công đoạn tiếp theo. Theo giải pháp này, hydroperoxit đã được bổ sung với tỉ lệ tối ưu, cải thiện được quá trình phân sợi xenluloza, nhờ đó có thể tiến hành ở nhiệt độ thấp hơn ($130-150^{\circ}\text{C}$), giảm được phân hủy xenluloza, đồng thời bột nanoxenluloza thu được dễ dàng được làm sạch hơn ở công đoạn tiếp theo, đồng thời giảm được tiêu hao hydroperoxit. Bên cạnh đó, thủy phân biến tính ở nhiệt độ cao tạo ra nanoxenluloza có độ nhớt thấp hơn nhiều, so với thủy phân bằng axit sulfuric đậm đặc ở nhiệt độ thấp, vì vậy mà dễ dàng làm sạch và chế biến ở công đoạn tiếp theo;

- Xử lý nanoxenluloza sau thủy phân: Thông thường ngay cả khi áp dụng thủy phân xenluloza bằng axit sulfuric đậm đặc ở nhiệt độ thường, quá trình xử lý sau thủy phân đòi hỏi phải sử dụng một lượng lớn hóa chất trung hòa. Theo giải pháp này, sau khi rửa sơ bộ, trung hòa axit dư được tiến hành kết hợp với làm sạch/tẩy trắng nanoxenluloza bằng dung dịch natri hydroxit và hydroperoxit với mức sử dụng thấp, chỉ khoảng 1,5 % so với nguyên liệu bột giấy ban đầu, ở nhiệt độ $70-80^{\circ}\text{C}$ trong khoảng 1 giờ, giúp giảm được thời gian xử lý và tiêu hao hóa chất.

- Phân sợi: Theo giải pháp này, bổ sung hydroperoxit vào dung dịch thủy phân, đã được đánh giá là thúc đẩy khả năng tách sợi của xenluloza. Bên cạnh đó, sử dụng thiết bị nghiền có cơ cấu nghiền cắt và đồng nhất hóa, tạo ra nanoxenluloza gel dạng huyền phù sau khi nghiền, giảm được tiêu thụ năng lượng nghiền, đồng thời dễ dàng phân tán trong dung dịch tinh bột ở công đoạn phối trộn làm dịch tráng phủ. Huyền phù nanoxenluloza có màu trắng đục, độ nhớt khoảng 400 mP.s. Nanoxenluloza có chiều dài xơ sợi $< 1,0$ micromet, đường kính xơ sợi < 100 nm.

Theo giải pháp hữu ích, quy trình điều chế chế phẩm tráng phủ bề mặt giấy bao gồm 4 bước:

1. Thủy phân giới hạn xenluloza của bột giấy bằng axit sulfuric loãng, bổ sung hydroperoxit ở nhiệt độ $130-150^{\circ}\text{C}$ trong 2 giờ, để chuyển hóa xenluloza thành nanoxenluloza;

2. Làm sạch nanoxenluloza sau thủy phân, bằng cách rửa nhiều lần kết hợp với tẩy trắng bằng hydroperoxit trong môi trường kiềm, để thu nanoxenluloza tẩy trắng;
3. Nghiền nanoxenluloza tẩy trắng để thu được huyền phù (gel) nanoxenluloza đồng nhất;
4. Phối trộn huyền phù nanoxenluloza với tinh bột oxi hóa làm dung dịch tráng phủ giấy, chế tạo từ bột giấy kraft gỗ mềm không tẩy trắng hoặc bột giấy gỗ cứng tẩy trắng, để cải thiện các tính chất kháng và độ bền cơ học của giấy.

Với quy trình này, nước thải của quá trình tẩy trắng nanoxenluloza có tính kiềm có thể sử dụng để trung hòa nước thải sau thủy phân, vì vậy có thể đơn giản hóa quá trình chế tạo và khả năng áp dụng ở quy mô công nghiệp.

Sử dụng nanoxenluloza để tráng phủ giấy chế tạo từ cùng một loại bột giấy, để nâng độ chịu bụi và độ bền cơ học của giấy, phù hợp làm giấy bao bì thực phẩm, thay thế các loại vật liệu tráng phủ hiện có.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1: là Sơ đồ khối quy trình điều chế chế phẩm tráng phủ bề mặt giấy, thể hiện các công đoạn chính của quá trình, được áp dụng cho các quy mô thiết bị khác nhau;

Hình 2: mô tả ảnh hưởng của nhiệt độ thủy phân xenluloza đến hiệu suất của nanoxenluloza trong quá trình thủy phân xenluloza trong thiết bị phản ứng dung tích 5,0 lít, được mô tả chi tiết trong ví dụ 2;

Hình 3: mô tả hình thái và kích thước xơ sợi của sản phẩm nanoxenluloza thu được từ quá trình chế tạo áp dụng điều kiện thủy phân giới hạn ở 150°C trong 2 giờ (Ảnh hiển vi điện tử quét, mô tả hình thái xơ sợi nanoxenluloza được chụp trên máy FESEM JEOL JSM-7600F, sử dụng mẫu nanoxenluloza được chuẩn bị như sau: nanoxenluloza nồng độ 0,05% trong etanol được siêu âm trong 5 phút, rồi phân bố trên tiêu bản đồng bằng cách nhỏ giọt, làm khô ở nhiệt độ phòng);

Hình 4: mô tả tương quan giữa tỉ lệ phối trộn tinh bột oxi hóa và nanoxenluloza với độ bền xé của giấy;

Hình 5: mô tả tương quan giữa tỉ lệ phối trộn tinh bột oxi hóa và nanoxenluloza với độ chịu bụi của giấy;

Hình 6: Ảnh SEM chụp trên máy Nova Nanosem 450, mô tả hình dạng bề mặt của giấy tráng phủ tinh bột và nanoxenluloza.

Mô tả chi tiết giải pháp hữu ích

Sau đây, giải pháp hữu ích được mô tả chi tiết cùng với các phương án thực hiện cụ thể. Tuy nhiên các phương án thực hiện chỉ nhằm mục đích bộc lộ giải pháp hữu ích, mà không nhằm mục đích giới hạn phạm vi yêu cầu bảo hộ của giải pháp hữu ích.

Theo giải pháp hữu ích, nguyên liệu là bột giấy kraft tẩy trắng, được sản xuất từ nguyên liệu gỗ keo, theo phương pháp nấu sulfat có độ trắng 82-84% ISO, độ ẩm khoảng 10%. Có thể sử dụng loại bột giấy có tính chất tương đương, sản xuất từ các loại gỗ khác.

Quy trình điều chế chế phẩm tráng phủ bề mặt giấy mô tả ở trên và sơ đồ quy trình bao gồm 4 bước (hình 1):

Bước 1: Thủy phân giới hạn (1)

Bột giấy được xử lý với dung dịch là hỗn hợp H_2SO_4 nồng độ 0,2-0,25 % và H_2O_2 nồng độ 0,25%, tỉ lệ (rắn(g):lỏng(mL)) giữa khối lượng bột giấy khô tuyệt đối và tổng thể tích dung dịch $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 +$ nước (đã bao gồm cả lượng nước chứa trong bột ẩm) là (1:10), ở 130-150°C trong 1,5-2,0 giờ. Quá trình gia nhiệt huyền phù bột giấy phải tiến hành, sao cho thời gian gia nhiệt từ nhiệt độ phòng (30-35°C) tới nhiệt độ tối đa diễn ra trong khoảng 40-60 phút. Sau khi kết thúc thời gian bảo ôn, tiến hành dỡ bột và chuyển sang công đoạn tiếp theo.

Bước 2: Làm sạch (2)

Huyền phù nanoxenluloza sau thủy phân được lọc, tách chất lỏng, rửa bằng nước (nóng hoặc lạnh) nhiều lần bằng phương pháp ép vắt, tới khi pH của nước rửa trong khoảng 5-6. Sau đó bột được vắt nước, làm khô tới độ khô 25-30 %, rồi được đưa sang công đoạn tiếp theo. Quá trình rửa bột phải tiến hành sao cho bột không bị đảo trộn nhiều, tránh ảnh hưởng đến những thao tác tiếp theo. Tiếp đó, bột nanoxenluloza đã rửa được xử lý với dung dịch tẩy trắng với tỉ lệ dịch, là tỉ lệ (rắn(g):lỏng(mL)) giữa khối lượng bột nanoxenluloza khô tuyệt đối thu được sau thủy phân và tổng thể tích dung dịch tẩy trắng + nước (đã bao gồm cả lượng nước chứa trong bột nanoxenluloza ẩm), là (1:10), ở 75-80°C trong 1,0 giờ. Dung dịch tẩy là hỗn hợp NaOH và H_2O_2 , với tỉ lệ bổ sung là 1,5% khối lượng NaOH so với khối lượng nanoxenluloza khô tuyệt đối và 1,5% khối lượng H_2O_2 so với khối lượng nanoxenluloza khô tuyệt đối. Quá trình tẩy trắng được lặp lại 2-3 lần tới khi độ trắng của nanoxenluloza đạt khoảng 85% ISO. Rửa bột được tiến hành bằng nước nóng hoặc nước lạnh bằng phương pháp ép vắt, tới khi pH của nước rửa trong khoảng 7,0-7,5. Trường hợp cần thiết có thể trung hòa bằng axit axetic loãng (nồng độ khoảng 1%). Sau đó bột được vắt nước, làm khô tới độ khô 20-25% rồi chuyển sang công đoạn tiếp theo.

Bước 3: Nghiền nanoxenluloza (3)

Bột nanoxenluloza được pha loãng bằng nước tới nồng độ 10-12%, rồi nghiền bằng máy nghiền kiểu cắt và đồng nhất hóa thủy lực, có cấu tạo bao gồm một cốc/thùng/bể nghiền có cơ cấu nghiền kiểu dao cắt, dẫn động bằng động cơ biến tần. Nghiền được tiến hành với vòng quay của dao nghiền khoảng 25.000-30.000 vòng/phút trong 2 phút.

Bước 4: Phối trộn nanoxenluloza và tinh bột (4)

Nanoxenluloza (tính theo khối lượng khô) được phối trộn với tinh bột oxi hóa theo tỉ lệ phối trộn (tinh bột/nanoxenluloza) ở các mức 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, sau đó bổ sung nước theo tỉ lệ 8,0 g hỗn hợp nanoxenluloza và tinh bột với 92 g (mL) nước (đã bao gồm cả lượng nước chứa trong bột nanoxenluloza ẩm), khuấy trộn cho tới khi đạt được huyền phù đồng nhất.

Ví dụ thực hiện giải pháp hữu ích

Ví dụ 1: Chế tạo nanoxenluloza từ bột giấy

Cân 56,1 g bột giấy sulfat tẩy trắng, độ ẩm 11,02%, chuyển vào nồi nấu dung tích 1,0 lít. Bổ sung 495 mL dung dịch chứa H_2SO_4 nồng độ 0,25% và H_2O_2 nồng độ 0,25%. Nồi nấu sử dụng là nồi nấu inox có nắp kín, được gia nhiệt trong bể glycerin trang bị hệ thống gia nhiệt điều khiển tự động. Gia nhiệt từ nhiệt độ 31°C đến 150°C trong 42 phút, rồi bảo ôn ở 150°C trong 120 phút. Sau đó lấy nồi nấu ra khỏi bể gia nhiệt, làm lạnh nhanh bằng nước lạnh, rồi chuyển huyền phù bột sang cốc inox dung tích 1 lít.

Tiến hành rửa bột bằng cách lọc trên phễu lọc với bộ hút chân không, đến pH= 6,2, vắt kiệt nước, thu được 130,4 g bột độ khô 27,16%. Chuyển bột sang cốc thủy tinh dung tích 1 lít, bổ sung 5,2 mL dung dịch NaOH nồng độ 100 g/L; 3,5 mL dung dịch H_2O_2 nồng độ 150 g/L và 250 mL nước, rồi gia nhiệt trên bể glycerin đã gia nhiệt đến 80°C. Nhiệt độ huyền phù nanoxenluloza tăng từ 32°C đến 78°C trong 18 phút. Duy trì nhiệt độ của bể glycerin ở 80°C trong 60 phút. Sau đó tiến hành rửa bột bằng bộ hút chân không. Tẩy trắng lặp lại 3 lần. Thu được 128,1 g bột độ khô 26,37%.

Bổ sung 170 mL nước cất, rồi nghiền bằng máy nghiền Osaka DH-807 với vòng quay 31000 vòng/phút, trong 2 phút, thu được 357 mL huyền phù nanoxenluloza, nồng độ chất khô 94,59 g/L. Hiệu suất nanoxenluloza đạt 67,5%.

Ví dụ 2: Chế tạo nanoxenluloza từ bột giấy

Cân 337 g bột giấy sulfat tẩy trắng cùng loại, chuyển vào nồi nấu của thiết bị phản ứng. Bổ sung 494 mL dung dịch chứa H_2SO_4 nồng độ 0,25% và H_2O_2 nồng độ 0,25%. Thiết bị phản ứng có nồi nấu dung tích 5,0 lít bằng inox, trang bị hệ thống gia nhiệt điều khiển tự động. Gia nhiệt từ nhiệt độ phòng (32°C) đến 145°C trong 36 phút, bảo ôn ở 145°C trong 120 phút. Sau đó tiến hành chiết dung dịch đường sang bình thủy tinh dung tích 3 lít, áp suất trong thiết bị giảm từ 0,58 MPa xuống 0,13 MPa, tháo dỡ thiết bị và chuyển bột xenluloza đã thủy phân sang thùng nhựa.

Tiến hành rửa bột bằng thiết bị li tâm có thùng quay li tâm dung tích 10 lít. Bột được chứa trong túi lọc, xả và vắt nước nhiều lần tới khi nước lọc có pH=6,3. Thu được 653,7 g bột độ khô 32,81%. Chuyển bột sang bể inox của thiết bị tẩy trắng rồi bổ sung 32 mL dung dịch NaOH nồng độ 100 g/L và 21,5 mL dung dịch H_2O_2 nồng độ 150 g/L và 1650 mL nước. Thiết bị tẩy trắng có bể inox dung tích 5 lít được lắp đặt trong bể nước có que đốt gia nhiệt bằng hệ thống điều khiển tự động. Bể tẩy có cánh khuấy dẫn động bởi động cơ biến tần vòng quay tới 4500 vòng/phút. Nhiệt độ huyền phù nanoxenluloza tăng từ 39°C sau khi bổ sung nước đến 78°C trong 37 phút. Duy trì nhiệt độ của bể nước ở 80°C trong 60 phút. Sau đó tiến hành rửa bột bằng máy ly tâm. Tẩy trắng lặp lại 3 lần. Thu được 742,8 g bột độ khô 28,17%.

Bổ sung 1560 mL nước cất, rồi nghiền trong bể 5 lít với cơ cấu dao nghiền tương tự máy nghiền Osaka DH-807, với vòng quay 31000 vòng/phút trong 4 phút, thu được 2530 mL huyền phù nanoxenluloza, nồng độ chất khô 84,78 g/L. Tiếp tục lọc huyền phù

nanoxenluloza bằng bộ lọc hút chân không, thu được bột ẩm độ khô 28,64%. Hiệu suất nanoxenluloza đạt 69,74%.

Ví dụ 3: Pha chế chế phẩm tráng phủ và tráng phủ bề mặt giấy

- Pha chế chế phẩm tráng phủ:

Nanoxenluloza (có độ khô trong khoảng 26-28%) được phối trộn với tinh bột oxi hóa theo các tỉ lệ (tinh bột/nanoxenluloza) ở các mức 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50 (tính theo khối lượng khô), rồi bổ sung nước theo tỉ lệ 8,0 g hỗn hợp tinh bột và nanoxenluloza (tính theo khối lượng khô) với 92 g (mL) nước (đã bao gồm cả lượng nước chứa trong bột nanoxenluloza ẩm), rồi tiến hành khuấy trộn cho tới khi đạt được huyền phù đồng nhất, và sử dụng cho tráng phủ giấy.

- Xeo giấy: xeo các mẫu giấy định lượng 100 ± 5 g/m² từ bột giấy kraft gỗ cứng tẩy trắng trên thiết bị xeo giấy phòng thí nghiệm Rapid-Kothen.

- Tráng phủ giấy: Tiến hành tráng phủ hai mặt bề mặt giấy, sấy giấy và xác định độ bền kéo, độ chịu bụi của giấy.

Kết quả đánh giá mức tăng độ bền cơ học khi sử dụng dịch tráng phủ với các tỉ lệ phối trộn tinh bột và nanoxenluloza khác nhau: độ bền kéo của giấy tăng khoảng 10-12%, độ chịu bụi tăng 6 - 8%.

Hiệu quả đạt được của giải pháp hữu ích

Quy trình điều chế chế phẩm tráng phủ giấy sử dụng nguồn nguyên liệu sẵn có, hóa chất là hóa chất thông dụng, quy trình khả thi chuyển đổi quy mô để áp dụng ở quy mô bán công nghiệp và quy mô công nghiệp. Có thể tổ chức sản xuất tại nhà máy sản xuất bột giấy, khi đó bột giấy không cần thiết phải sấy thành dạng thương phẩm, giảm được chi phí sản xuất. Quá trình điều chế liên hoàn, từ nanoxenluloza đến chế phẩm tráng phủ giấy, nâng cao chất lượng giấy, đồng thời nanoxenluloza là dạng vật liệu ứng dụng tiềm năng, có thể sản xuất như sản phẩm giá trị gia tăng của sản xuất bột giấy.

Sử dụng nanoxenluloza cho tráng phủ giấy chế tạo từ cùng một loại bột giấy, để nâng độ bền cơ học của giấy, phù hợp làm giấy bao bì thực phẩm, thay thế các loại dung dịch tráng phủ hiện có là giải pháp công nghệ hiệu quả đối với các nhà máy sản xuất giấy chất lượng cao.

So với sản xuất giấy tráng phủ (gia keo bề mặt) bằng tinh bột oxi hóa, giấy tráng phủ bằng hỗn hợp tinh bột oxi hóa và nanoxenluloza có độ chống thấm và độ bền cơ học cao, có thể thay thế các loại giấy tráng phủ bằng picmen vô cơ, có lớp tráng không phân hủy sinh học.

Quy trình điều chế chế phẩm tráng phủ giấy có sử dụng nanoxenluloza có thể được hoàn thiện, để áp dụng trong phát triển công nghệ sản xuất giấy tráng phủ thân thiện môi trường hơn, giảm phát thải khí nhà kính của ngành công nghiệp giấy.

YÊU CẦU BẢO HỘ

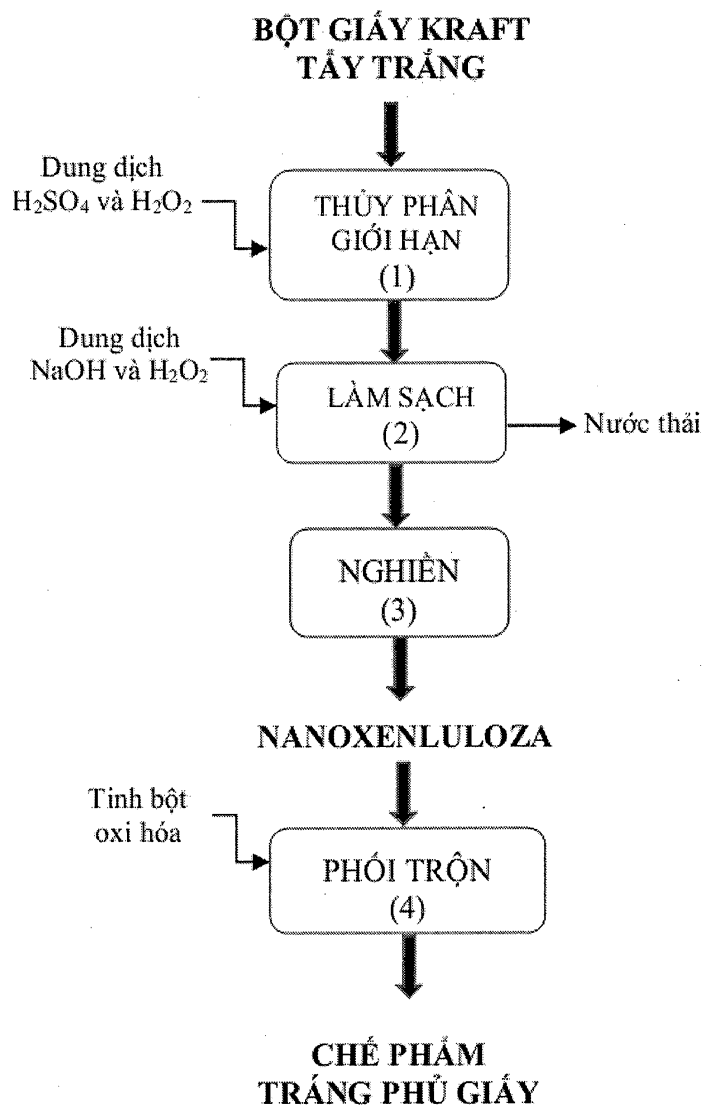
1. Quy trình điều chế chế phẩm tráng phủ giấy từ tinh bột oxi hóa và nanoxenluloza dẫn xuất từ bột giấy kraft gỗ cứng tẩy trắng bao gồm các bước:

bước 1: thủy phân giới hạn: xử lý bột giấy với dung dịch nước của hỗn hợp H_2SO_4 nồng độ trong khoảng 0,2-0,25% và H_2O_2 nồng độ 0,25%; với tỉ lệ (rắn(g):lỏng(mL)) giữa khối lượng bột giấy khô tuyệt đối và tổng thể tích dung dịch $H_2SO_4 + H_2O_2 +$ nước (đã bao gồm cả lượng nước chứa trong bột ẩm) là (1:10); chế độ gia nhiệt: từ nhiệt độ phòng đến nhiệt độ tối đa 130-150°C trong 30-40 phút; thời gian bảo ôn ở nhiệt tối đa 90-120 phút;

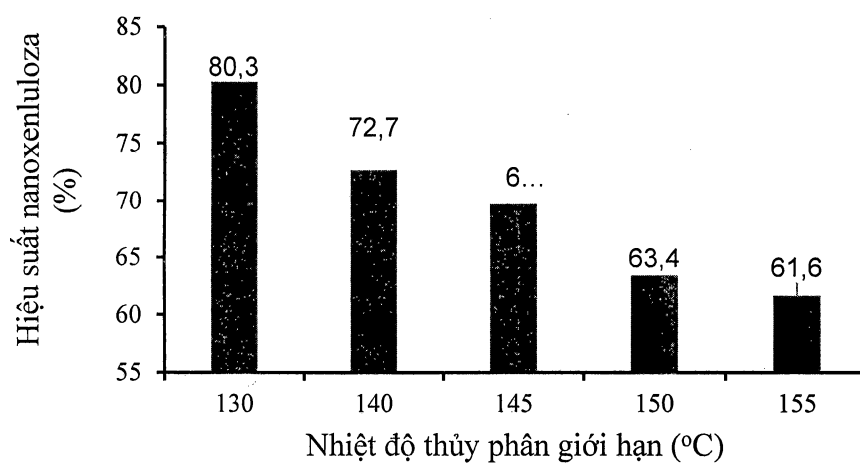
bước 2: làm sạch: rửa nanoxenluloza sau thủy phân bằng nước, lọc rửa nhiều lần tới khi pH của nước rửa trong khoảng 6,2-6,5; làm khô nanoxenluloza; tẩy trắng nanoxenluloza đã làm sạch bằng dung dịch nước của hỗn hợp NaOH và H_2O_2 với lượng dùng là 1,5% khối lượng NaOH và 1,5% khối lượng H_2O_2 so với khối lượng nanoxenluloza khô, trong thời gian 60 phút, ở nhiệt độ trong khoảng 75-80°C, rửa lại nanoxenluloza bằng nước tới khi pH của nước rửa trong khoảng 7,2-7,5; làm khô và thu huyền phù nanoxenluloza tới nồng độ chất khô 20-25%;

bước 3: nghiền: pha loãng nanoxenluloza thành huyền phù nồng độ chất khô 10-12%, và nghiền huyền phù nanoxenluloza bằng máy nghiền có cơ cấu cắt, dẫn động rôto với vòng quay khoảng 25.000-30.000 vòng/phút; thời gian nghiền 2 phút; thu nanoxenluloza dưới dạng huyền phù hoặc gel; hàm lượng chất khô 10-12%; đường kính xơ sợi < 100 nm;

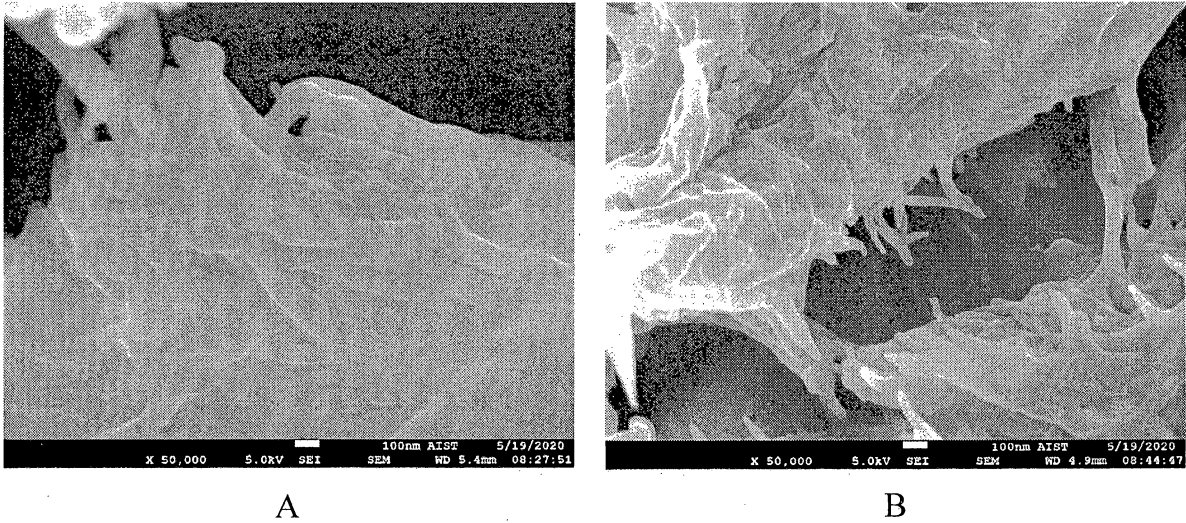
bước 4: phối trộn tinh bột oxi hóa với huyền phù nanoxenluloza theo tỉ lệ ở các mức 90/10, 80/20, 70/30, 60/40 và 50/50 tính theo khối lượng tinh bột/nanoxenluloza khô tuyệt đối, rồi bổ sung nước theo tỉ lệ 8,0 g hỗn hợp tinh bột và nanoxenluloza (tính theo khối lượng khô) với 92 g (mL) nước (đã bao gồm cả lượng nước chứa trong bột nanoxenluloza ẩm), rồi tiến hành khuấy trộn cho tới khi đạt được huyền phù đồng nhất, và sử dụng cho tráng phủ giấy.



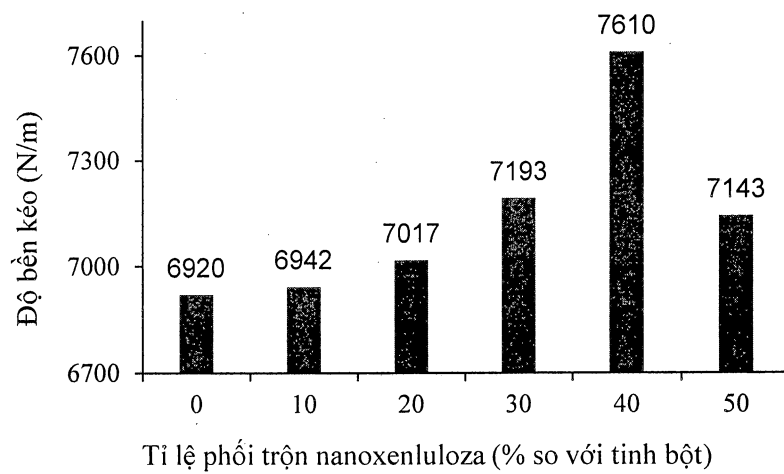
Hình 1: Sơ đồ khối của quy trình điều chế chế phẩm trắng phủ bề mặt giấy



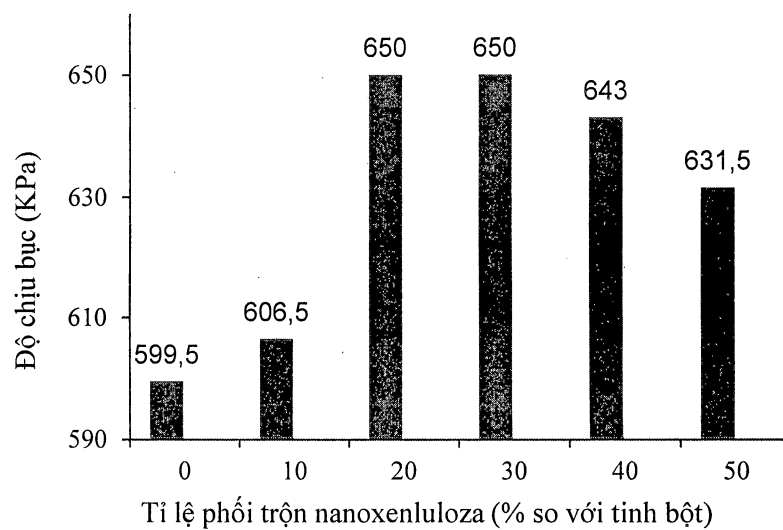
Hình 2: Ảnh hưởng của nhiệt độ thủy phân đến hiệu suất nanoxenululoza từ bột giấy sulfat tẩy trắng



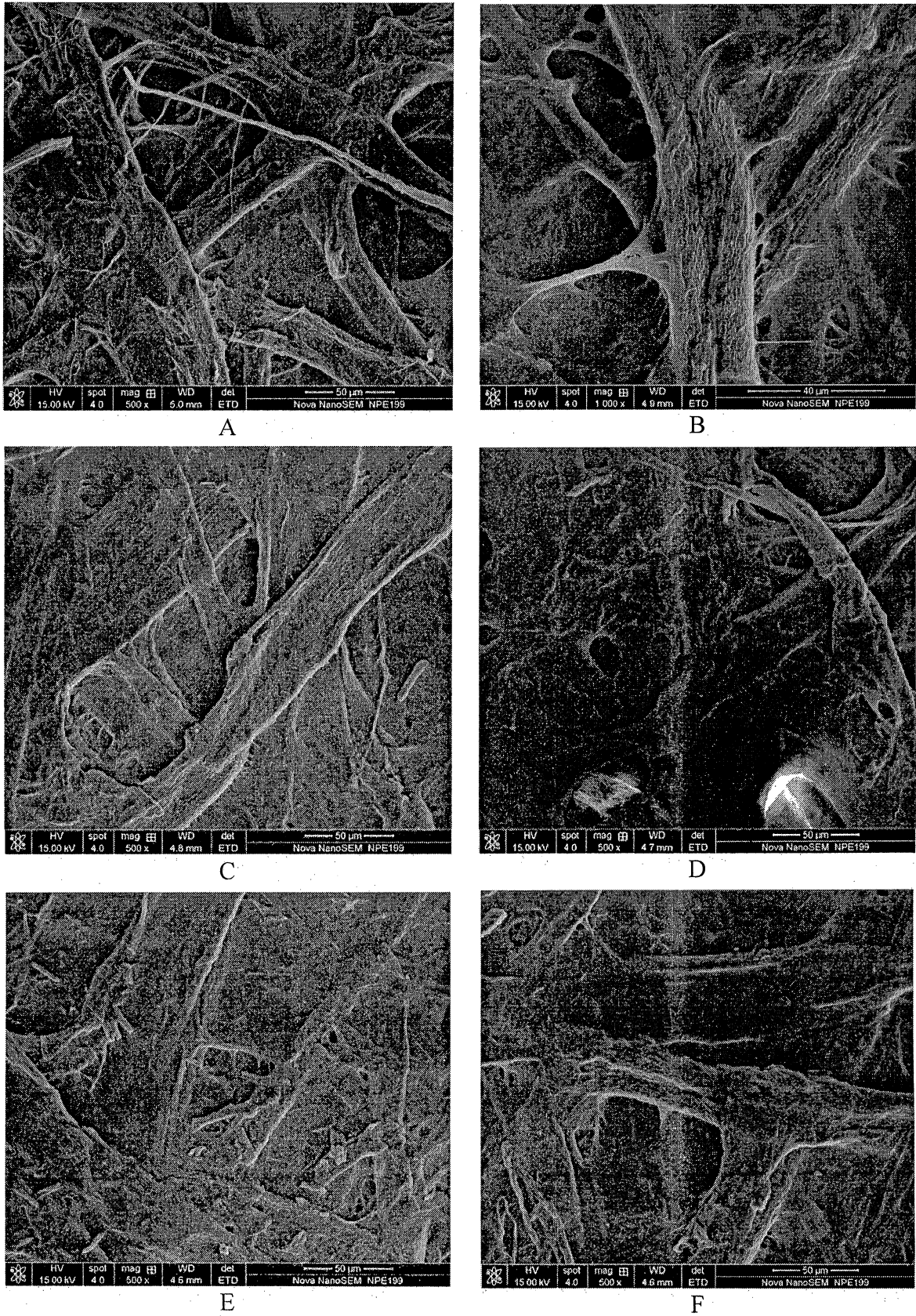
Hình 3: Ảnh SEM của nanoxenluloza thủy phân ở 145°C (A) và 150°C (B)



Hình 4: Ảnh hưởng của tỉ lệ phối trộn tinh bột và nanoxenluloza đến độ bền kéo của giấy



Hình 5: Ảnh hưởng của tỉ lệ phối trộn tinh bột và nanoxenluloza đến độ chịu bức của giấy



Hình 6: Ảnh SEM của giấy tráng phủ tinh bột (A), tinh bột/nanoxenluloza 90/10 (B), tinh bột/nanoxenluloza 80/20 (C), tinh bột/nanoxenluloza 70/30 (D), tinh bột/nanoxenluloza 60/40 (E) và tinh bột/nanoxenluloza 50/50 (F)