

THU HỒI LIGNIN BẰNG AXIT SUNPHURIC TỪ NHÀ MÁY BỘT GIẤY SUNPHÁT VÀ SỬ DỤNG TỔNG HỢP KEO LIGNIN - PHENOL - FORMADYHYDE

Hoàng Văn Phong¹, Bùi Duy Ngọc¹, Đoàn Thị Bích Ngọc¹,
Hoàng Thị Tám¹, Phan Huy Hoàng²

¹Viện Nghiên cứu Công nghiệp rừng, Viện Khoa học Lâm nghiệp Việt Nam

²Đại học Bách khoa Hà Nội

TÓM TẮT

Lignin trong dịch đen hiện nay được sử dụng làm nguyên liệu đốt cho những lò gia nhiệt trong những nhà máy bột sunphat. Tuy nhiên, một phần lignin có trong dịch đen có thể được thu hồi và ứng dụng trong một số ngành công nghiệp. Trong quá trình thu hồi, axit H₂SO₄ được sử dụng để thay đổi pH của dịch đen từ đó làm kết tủa lignin. Lignin kết tủa tiếp tục được rửa bằng H₂SO₄ và nước để loại bỏ các tạp chất. Mục tiêu chính của nghiên cứu này là nghiên cứu thu hồi lignin và đánh giá hiệu suất thu hồi lignin kết tủa từ dịch đen và sau đó xác định một số tính chất của lignin thu được. Sự ảnh hưởng của một số thông số quan trọng như pH, nhiệt độ và nồng độ của axit sunphuric đến hiệu suất của lignin kết tủa được nghiên cứu. Kết quả thu được từ thực nghiệm chỉ ra rằng với pH = 2, nhiệt độ 85°C và nồng độ axit sunphuric 35% cho hiệu suất thu hồi lignin từ dịch đen là 33,94%. Các phương pháp phân tích được sử dụng là máy phân tích phổ FTIR, kết quả phân tích cho thấy các nhóm chức giữa các chế độ thu hồi hoàn toàn giống nhau.

Từ khóa: Dịch đen,
lignin, phổ FTIR

Recovery lignin by acid sulfite from kraft pulp mill and use for Lignin - Phenol- Formadyhyde adhesive synthesis

Lignin in black liquor, which is currently burned to recover in boiler in the Kraft pulping mills. However, a part of lignin in black liquor can be recovered and using in some industrial field. In this process, the black liquor is extracted from acid sulfite to precipitate the lignin. The precipitated lignin is washed with H₂SO₄ and water to remove impurities. The primary objective of the work in this research was to investigate the fundamentals of lignin precipitation in black liquor and, more specifically, the yield of the lignin precipitation and some properties of lignin. The influences of some important process parameters such as pH, temperature, and concentration of acid on the yield of lignin precipitation were investigated. The results research with pH = 2, temperature 85°C and concentration of acid sulfuric of 35% gave the precipitation yield of lignin were 33.94%. The analytical methods used were FTIR spectroscopy, and analysis result revealed that the functional groups of parameters extracted were similar to each other.

Keywords: Black liquor,
lignin, FTIR spectro

I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Lignin được xem như hợp chất cao phân tử có trong tự nhiên nhiều thứ hai trên Trái đất. Trong quá trình nấu bột giấy bằng phương pháp sunphat, lignin được tách ra mang tính chọn lọc từ gỗ và được đốt trong những lò thu hồi nhiệt để tạo hơi nóng và điện sử dụng cho quá trình sản xuất bột giấy. Thêm vào đó, loại bỏ lignin có thể sử dụng để giảm tải cho hệ thống thu hồi nhiệt khi đã đạt đến giới hạn thiết kế nhiệt của nhà máy. Vì vậy, tách lignin là một giải pháp tháo bỏ nút thắt lớn để tăng sản lượng bột giấy. Trong số dịch đen đã được đề xuất thì phương pháp kết tủa bằng axit đã được thương mại hóa. Trong quá trình này, dịch đen được axit hóa làm kết tủa lignin. Lignin được tách và sau đó được rửa bằng axit loãng để loại bỏ tạp chất và để tạo ra lignin tinh khiết sử dụng cho các mục đích khác nhau.

Quá trình sản xuất bột giấy sinh ra khối lượng lớn sản phẩm phụ được biết đến như dịch đen. Trong công nghiệp sản xuất bột giấy, lignin được hòa tan vào trong dịch đen và được đốt để tạo ra năng lượng (El Hage *et al.*, 2009; Garcia *et al.*, 2009). Tuy nhiên, lignin tách ra từ nguyên liệu gỗ có thể được sử dụng như một vật liệu khởi đầu do các nhóm chức thay đổi. Các nhóm chức này có thể dẫn đến các cạnh phản ứng tiềm năng to lớn với sự biến tính hóa học và hóa sinh. Thay vì sử dụng lignin cho việc tạo năng lượng thì lignin có thể được tách và chuyển đổi sang sử dụng thay thế một phenol như trong keo phenol và các ứng dụng trong công nghiệp.

Nhiều nghiên cứu đã được thực hiện để sử dụng lignin làm nguyên liệu thô như trong polymer kết hợp với sản xuất vật liệu composite (Rozman *et al.*, 2004). Sự tồn tại của nhiều nhóm chức trong cấu trúc của lignin giúp cho các phân tử lớn này chịu lượng lớn các biến tính. Một số nghiên cứu chỉ ra rằng

một số phần cấu trúc lignin giống với phenol làm cho vật liệu này có sức hút tiềm năng thay thế cho phenol trong keo dán gỗ (Alonso *et al.*, 2001; Vázquez *et al.*, 1999). Trong công nghiệp gốm sứ, sản xuất chất bảo vệ thực vật, dệt, cao su, chất lỏng công nghiệp ngăn hiện tượng sụt lở đất khi khoan giếng dầu lấy khí, sử dụng để xử lý kim loại nặng trong nước và trong công nghiệp gốm sứ, sản xuất chất bảo vệ thực vật, dệt, cao su... chính vì thế cần tách loại lignin để ứng dụng sản xuất một số sản phẩm có giá trị, vừa giảm tải cho hệ thống đốt thu hồi vừa tạo ra sản phẩm có giá trị gia tăng.

Hiện nay, để tách lignin từ dịch đen có thể sử dụng một trong các phương pháp sau: Phương pháp axit hóa dịch đen, phương pháp axit hóa này hiện được áp dụng phổ biến hơn cả vì công nghệ đơn giản, hóa chất rẻ, dễ vận hành. Ngoài ra còn có các phương pháp khác như sử dụng kim loại hóa trị cao, sử dụng thiết bị siêu lọc và phương pháp điện phân. Các phương pháp này yêu cầu thiết bị phức tạp, giá thành khá đắt, chi phí vận hành cao không thích hợp với điều kiện công nghệ nước ta hiện nay. Do vậy, trong nghiên cứu thu hồi lignin này chọn axit H₂SO₄. Mục tiêu của nghiên cứu này nhằm đánh giá hiệu suất thu hồi lignin bằng phương pháp axit hóa dịch đen và sử dụng để tổng hợp keo lignin-phenol-formaldehyde (LPF).

II. NGUYÊN LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nguyên liệu

Dịch đen thu được từ nhà máy giấy Bãi Bằng- Phú Thọ. Các thông số của dịch đen được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1. Các thông số cơ bản của dịch đen

pH	Độ nhớt	Tỷ trọng	Hàm lượng chất khô (%)
13,96	400	1,045	41,2

2.2. Thí nghiệm tách và thu hồi lignin từ dịch đen và phân tích thống kê phần mềm (R)

+ Thí nghiệm khảo sát 3 nhân tố (pH, nồng độ axit H₂SO₄, nhiệt độ) lên quá trình kết tủa của lignin được tiến hành với dịch đen, mỗi nhân tố có hai mức điều kiện sau:

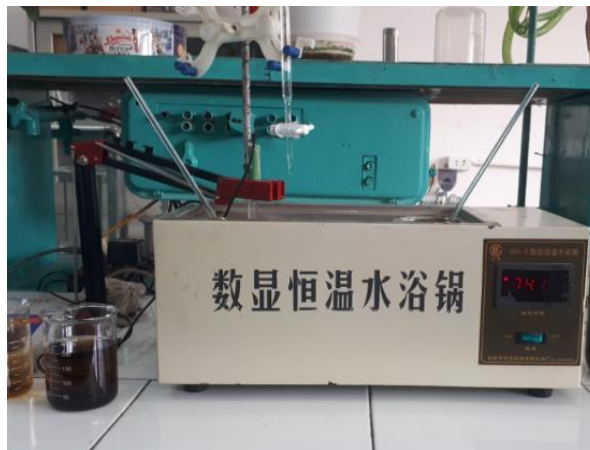
- + Hai mức pH = 2; 4
 - + Hai mức nồng độ axit H₂SO₄: 35%; 45%
 - + Hai mức nhiệt độ kết tủa: 75°C; 85°C.
- Thiết kế 2³ nhân tố được bố trí thí nghiệm như sau:

Công thức	Giá trị pH	Nồng độ axit H ₂ SO ₄	Nhiệt độ
1	2	35%	75°C
2	4	35%	75°C
3	2	45%	75°C
4	4	45%	75°C
5	2	35%	85°C
6	4	35%	85°C
7	2	45%	85°C
8	4	45%	85°C

Sử dụng phương pháp hồi quy thực nghiệm và phần mềm thiết kế (R 4.2.2) để so sánh về hiệu suất lignin và sự tương tác hai chiều (nhiệt độ × pH và pH × nồng độ) và tất cả các ảnh hưởng chính (pH, nhiệt độ và nồng độ) tại mức độ tin cậy 95%.

Mô tả phương pháp thu hồi lignin: Đổ dịch đen vào bình chứa 10L, lắc và khuấy trộn thật đều dịch đen. Rót 100 g dịch đen vào cốc thủy tinh chịu nhiệt dung tích 250 ml, đặt vào trong bể nước có thể điều chỉnh nhiệt độ đến nhiệt

độ mong muốn. Lưu ý, mực nước trong bể luôn cao hơn mức dịch đen trong cốc ít nhất 5 cm. Để cốc trong bể ổn định nhiệt 30 phút để dịch đen ổn định nhiệt độ, cắm đầu dò của thiết bị đo pH vào cốc có dịch đen. Từ từ rót khoảng 1 ml axit H₂SO₄ có nồng độ thích hợp (35 - 45%) từ buret thủy tinh vào dịch đen, khuấy trộn đều 2 phút, chờ đầu đọc pH hiển thị pH mới của dung dịch và ghi lại. Tiếp tục thêm axit H₂SO₄ và khuấy trộn đều cho đến khi đạt được pH cần thiết (2 - 4) (hình 3).



Hình 1. Bể ổn nhiệt và buret nhỏ axit, cốc dịch đen



Hình 2. Chuẩn bị mẫu dịch đen 100 g/cốc



Hình 3. Kết tủa và dịch đen khi nhỏ axit sunfuric

Kết thúc quá trình hạ pH của dịch đen đến pH cần thiết, lọc rửa mẫu nhiều lần trên phin lọc hút chân không.

Lignin sau khi kết tủa được lọc và rửa bằng dung dịch loãng nồng độ H_2SO_4 0,5%. Quá trình rửa sạch lignin được thực hiện lặp lại bằng nước nóng để loại bỏ các chất béo và parafin và để loại bỏ các hợp chất không phải là lignin phenolic có thể vẫn còn trong dịch đen. Theo nghiên cứu của Lin (1992) cho thấy hàm lượng tro cao vì vậy cần được rửa bằng dung dịch H_2SO_4 loãng với pH = 2 để hòa tan lượng đường còn dư lại. Lignin sau khi lọc được đưa vào sấy tại nhiệt độ $45^\circ C$ trong vòng 48 giờ dựa theo nghiên cứu của Mohamad Ibrahim và đồng tác giả (2004).

Sau đó lignin được nghiền và sàng qua mắt sàng $200 \mu m$ và được lưu giữ trong túi nilon để xác định và phân tích các tính chất của lignin.

- Xác định hiệu suất tách lignin

Hiệu suất của lignin kết tủa được sử dụng tính toán theo phương trình sau:

$$H = \frac{L_F}{L_{BL}} \times 100\%$$

Trong đó: H là hiệu suất thu hồi lignin (%);

L_{BL} là hàm lượng khô của dịch đen trước khi kết tủa (g);

L_F là hàm lượng lignin thu được sau khi kết tủa (g).

2.3. Phương pháp phân tích lignin

2.3.1. Phân tích hàm lượng tro

Hàm lượng tro biểu thị hàm lượng các hợp chất vô cơ có trong lignin, được xác định bằng cách nung một lượng lignin xác định bằng chén nung ở nhiệt độ 575°C trong 4 giờ đến khi lignin cháy hết còn lại tro trắng. Để nguội mẫu trong bình phòng ẩm, mang cân khối lượng tro và tính %.

Độ tro của lignin được tính theo công thức:

$$T = \frac{m_2}{m_1} \times 100\%$$

Trong đó: m_1 - khối lượng mẫu lignin trước khi nung, g.

m_2 - khối lượng tro sau khi nung, g.

2.3.2. Phân tích phổ FTIR

Phân tích phổ FTIR được thực hiện tại phòng Phân tích hóa - Viện Hóa học - Viện Hàn lâm Khoa học Việt Nam. Mỗi phổ được ghi lại ở tần số 400 - 4.000 cm^{-1} sử dụng đĩa KBr. Đĩa KBr được sấy khô để giảm sự ảnh hưởng của nước.

2.4. Thí nghiệm tổng hợp keo LPF

2.4.1. Nguyên liệu, thiết bị

2.4.1.1 Nguyên liệu, hóa chất

- Lignin thu hồi từ quá trình axit hóa được sử dụng cho nghiên cứu.
- Phenol tinh khiết, formaldehyde nồng độ xấp xỉ 37%.
- NaOH tinh khiết được pha NaOH nồng độ 30%, chuẩn bị cho quá trình tổng hợp keo LPF.

2.4.1.2. Thiết bị tổng hợp keo

- Hệ thống sinh hàn ngược được nối với bình cầu thủy tinh 3 cổ chịu nhiệt, dung tích 500 ml, đặt trong bể glycerin trên bếp khuấy từ gia

hiệu. Một cổ chính của bình thủy tinh nối với sinh hàn ngược, một cổ có cảm nhiệt kế để kiểm tra nhiệt độ quá trình tổng hợp keo, một cổ để cho hóa chất.

- Cân phân tích, cốc, đĩa thủy tinh, bể đá làm lạnh, bơm hút chân không và các dụng cụ thủy tinh khác.

2.4.2. Phương pháp tổng hợp keo lignin-phenol-formaldehyde (LPF)

2.4.2.1. Tổng hợp keo

Tiến hành tổng hợp keo PF và LPF: Cân chính xác lượng lignin cần thiết và đóng thể tích xác định NaOH 30% đổ vào bình cầu. Cân lượng xác định phenol và formaldehyde với tỷ lệ 2:1 và phần trăm lignin thay thế phenol là 22%. Chia phenol thành 02 phần bằng nhau, cho phần phenol thứ nhất vào bình thủy tinh, khuấy trộn đều với toàn bộ lignin ở 85°C trong vòng 30 phút. Sau đó cho từ từ một nửa lượng formaldehyde đã cân vào bình khuấy trộn đều với lignin và phenol và nâng nhiệt độ lên 90°C, khuấy đều. Điều chỉnh nhiệt độ để giữ nhiệt độ ổn định ở 90°C trong vòng 45 phút cho quá trình trùng ngưng keo LPF, tiếp đến cho nốt lượng phenol và formaldehyde còn lại vào bình tiếp tục trùng ngưng keo ở 90°C trong vòng 45 phút. Phản ứng được kiểm soát bằng cách đo độ nhớt và cho dừng lại khi độ nhớt của keo đạt từ 150 đến 400 mPas. Kết thúc quá trình tổng hợp keo, bình thủy tinh được làm lạnh nhanh, sau đó tháo keo ra ngoài.

2.4.2.2. Phương pháp phân tích tính chất keo LPF

- Xác định hàm lượng khô (%) của keo LPF và giá trị pH, hàm lượng formaldehyde dư trong keo, theo tiêu chuẩn ISO 9396, phương pháp B thời gian gel time.

- Đo độ nhớt cP của keo LPF bằng máy Polyvis cm (mPas), ở nhiệt độ phòng 25°C, sử dụng các đầu đo R1, R2 thích hợp với nồng độ của keo tương ứng.

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu thu hồi lignin

Qua bảng 2 cho thấy hiệu suất kết tủa của lignin tăng với sự giảm giá trị pH và nhiệt độ tăng của dịch đen.

Bảng 2. Kết quả hiệu suất thu hồi, hàm lượng tro lignin

Giá trị pH	Nồng độ axit H ₂ SO ₄	Nhiệt độ	Hiệu suất (%)	Hàm lượng tro (%)	Độ ẩm (%)
2	35%	75°C	33,01	0,38	3,94
4	35%	75°C	29,32	0,44	3,44
2	45%	75°C	33,73	0,61	3,65
4	45%	75°C	31,71	0,67	3,7
2	35%	85°C	33,94	1,06	3,79
4	35%	85°C	30,44	1,2	3,2
2	45%	85°C	28,35	0,44	3,62
4	45%	85°C	29,11	0,34	3,18

Qua bảng 2 cho kết quả hiệu suất thu hồi lignin giữa các thông số nhiệt độ, nồng độ và giá trị pH. Về giá trị pH = 2 so với pH = 4 nhìn chung có hiệu suất thu hồi cao hơn. Tại mức pH = 2, nồng độ H₂SO₄ 35% và nhiệt độ 85°C cho hiệu suất thu hồi cao nhất 33,94%. Tuy nhiên, ở mức pH = 4 so với pH = 2 ở cùng nhiệt độ 85°C và nồng độ 45% lại cao hơn 29,11% so với 28,35%. Điều này được giải thích như sau: lượng lignin thu được phụ thuộc vào mật độ ion H⁺ tức là phụ thuộc vào nồng độ axit H₂SO₄ sử dụng. Hơn nữa, khi tăng lượng H₂SO₄ thì lượng lignin thu được giảm vì khi pH thấp, các phần tử lignin tách ra có mạch ngắn, gây khó lọc và dễ bị rửa trôi bằng nước nóng.

Phân tích ANOVA đã được thực hiện, các dữ liệu đã được chuyển đổi. Kết quả cho thấy so với pH = 4 thì pH = 2 có hiệu suất thu hồi lignin cao hơn hơn khoảng 2.6509 và sai số chuẩn là 0.7886 với trị số p = 0,00311 tức có ý nghĩa thống kê ở mức 0,05. Ngoài ra, so với pH, hiệu suất thu hồi ở nồng độ và nhiệt độ cũng thấp hơn đáng kể với độ thấp nhất ghi nhận ở nồng độ. Và ảnh hưởng của các nồng độ và nhiệt độ không có ý nghĩa thống kê.

- Hệ số xác định bội: R² = 0,4161 và Adj R² = 0,3285 tức là sau khi điều chỉnh hai mức và 3 nhân tố phương sai của hiệu suất giảm 32%.

- Hiệu ứng tương tác: Kết quả phân tích t-test (p = 0,0034 cho ảnh hưởng tương tác). Có bằng chứng để kết luận rằng ảnh hưởng tương tác giữa giá trị pH và nồng độ, nhiệt độ có ý nghĩa thống kê, và chúng ta chứng nhận mô hình phân tích phương sai hai chiều, tức có tương tác.

- So sánh giữa các giá trị pH với nồng độ và nhiệt độ cho thấy có độ khác biệt giữa giá trị pH có ý nghĩa thống kê còn nồng độ và nhiệt độ không có giá trị thống kê.

Hàm lượng tro và độ ẩm của lignin được trình bày trong bảng 2. Kết quả cho thấy hàm lượng tro của lignin sunphat là tương đối thấp chỉ nhỏ hơn 1,06% đồng nghĩa với độ tinh khiết của lignin cao sau khi rửa bằng dung dịch axit H₂SO₄ loãng. Điều này có thể là trước khi rửa bằng nước nóng, các lignin bị liên kết với đường, silicon và parafin được tách ra. Hơn nữa, lignin có lượng chất khô tương đối cao bởi vì độ ẩm thấp hơn 4%.

Để đánh giá sự thay đổi cấu trúc diễn ra trong quá trình thu hồi lignin, phổ FTIR của lignin sunphat thu được từ dịch đen cho thấy phổ FTIR được thể hiện qua hình 4 (H1), 5 (H2) và 6 (H3). Các phân định liên kết và vùng hấp phụ

được trình bày trong bảng 3. Các hình 4 (H1), 5 (H2) và 6 3(H3) cho thấy các nhóm chức được trình bày cho cả 3 công thức tách là tương đương với nhau. Phân định của các vùng được báo cáo theo nghiên cứu của Anglès và đồng tác giả (2003); Tejado và đồng tác giả (2007).

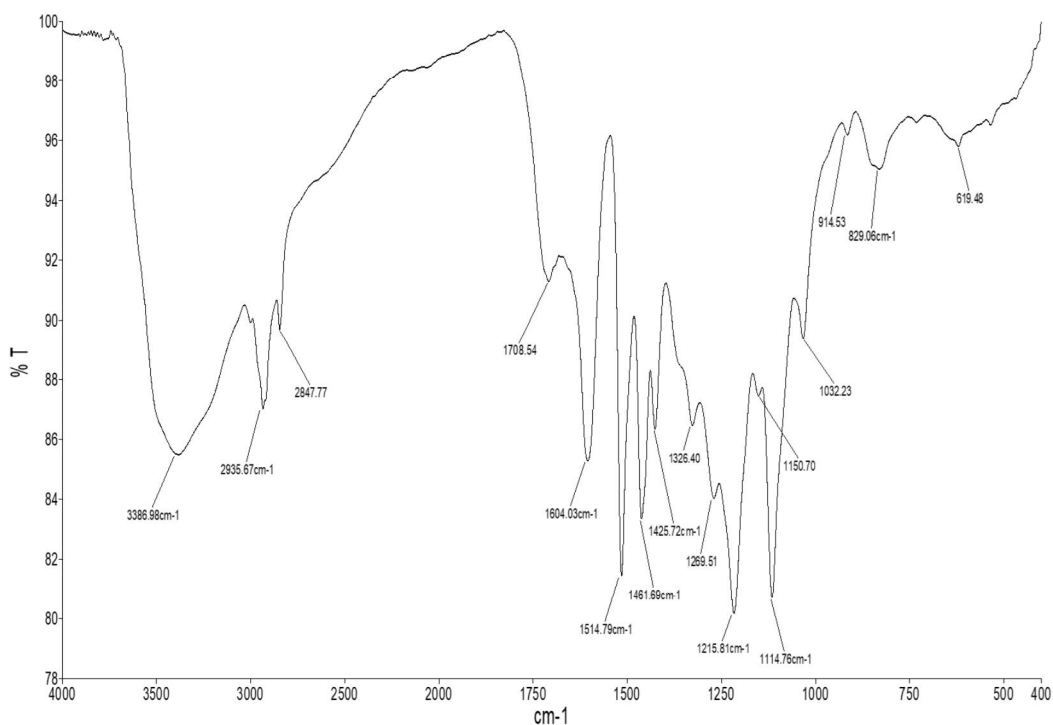
Lignin ở vùng tại 1600, 1515 và 1425 cm^{-1} là tương ứng với dao động của vòng thơm phenyl-propane (C_9) sketon. Vùng hấp phụ tại 1514 cm^{-1} được phân định dao động vòng thơm sketon liên kết C-H trong biến dạng phẳng. Vùng hấp phụ tại 1425 cm^{-1} góp phần dao động vòng thơm ảnh hưởng bởi bản chất phần tử thay thế vòng thơm và liên kết C-H trong biến dạng phẳng. Cũng theo Nadji và đồng tác giả (2009) cho biết sự có mặt tại vùng 1460 cm^{-1} , phân định với biến dạng liên kết C-H (không đối xứng) trong methy, methylene và các nhóm methoxyl cho thấy các cấu trúc vòng thơm lignin không thay đổi đáng kể trong quá trình thu hồi lignin.

Trong các vùng hấp phụ từ 3400 đến 2840 cm^{-1} , các vùng tương tự nhau được biểu lộ giữa các chế độ thu hồi. Vùng hấp phụ rộng biểu lộ tại 3400 cm^{-1} được cho là do các nhóm vòng thơm và nhóm chất béo. Đỉnh hấp phụ giữa 3000 cm^{-1}

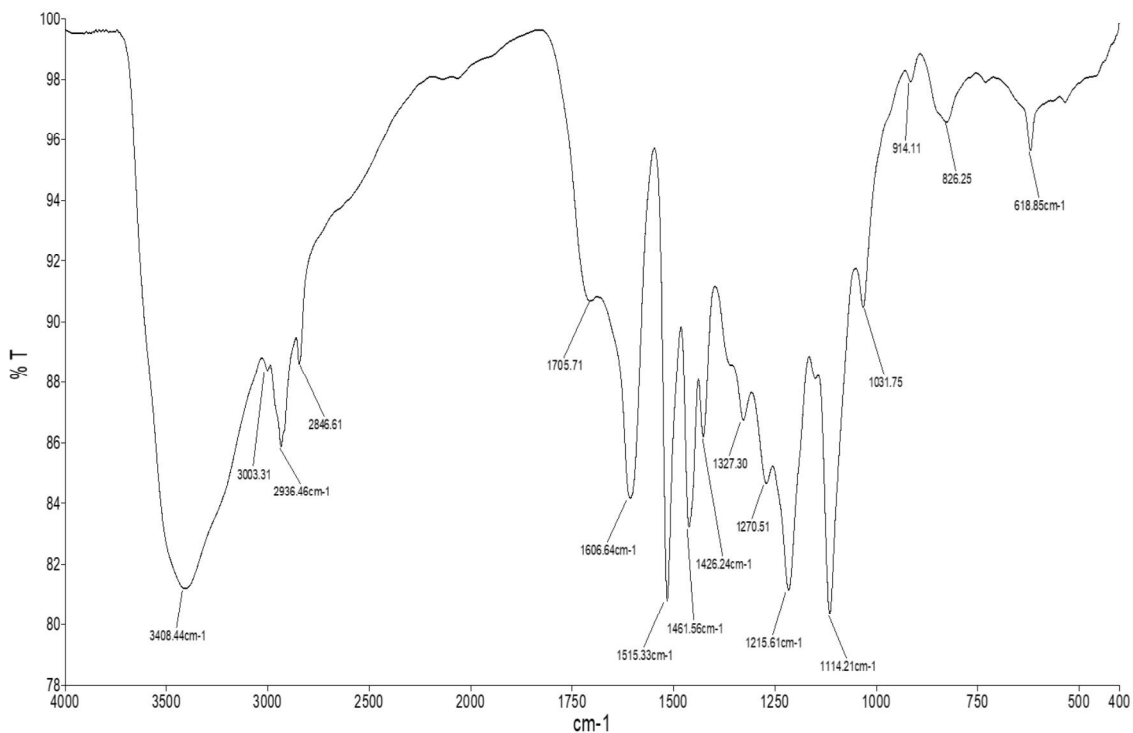
và 2840 cm^{-1} có thể được phân định với liên kết thẳng C-H trong các nhóm methyl, methylene và methoxyl. Không có sự khác biệt ý nghĩa của phổ trong vùng bước sóng 1800 - 800 cm^{-1} trong các chế độ thu hồi. Các vùng hấp phụ giữa 1715 - 1705 cm^{-1} cho thấy các chế độ thu hồi được phân định với liên kết thẳng carbonyl-ketone không liên hợp và các nhóm carbonyl. Vùng hấp phụ tại 1675 - 1660 cm^{-1} thường được cho là các liên kết thẳng liên hợp carbonyl không có mặt trong lignin sunphat. Tại vùng hấp phụ 1326 và 1117 cm^{-1} phân định vòng syringyl xả khí với C-O liên kết thẳng và vòng thơm C-H trong biến dạng phẳng. Các vùng 1220 cm^{-1} được cho là vòng syringyl và vòng guaiacyl xả khí với liên kết thẳng C-O, vòng thơm trong biến dạng phẳng đối với loại lignin guaiacyl biểu lộ tại 1030 cm^{-1} . Tại đỉnh hấp phụ 831 cm^{-1} là loại điển hình vòng thơm liên kết C-H ngoài mặt phẳng cong. Cũng theo nghiên cứu của Zhao và đồng tác giả (2009), sự có mặt trong vùng của lignin syringyl (S) và guaiacyl (G) chỉ ra rằng các lignin sunphat thu hồi từ dịch đen giống nhau nhiều hơn. Điều giống nhau này là do sự vắng mặt của vòng p-hydroxyl phenyl propane (H) tại vùng hấp phụ 1166 cm^{-1} trong phổ.

Bảng 3. Vùng hấp thụ RTIR và các phân định cho lignin sunphat

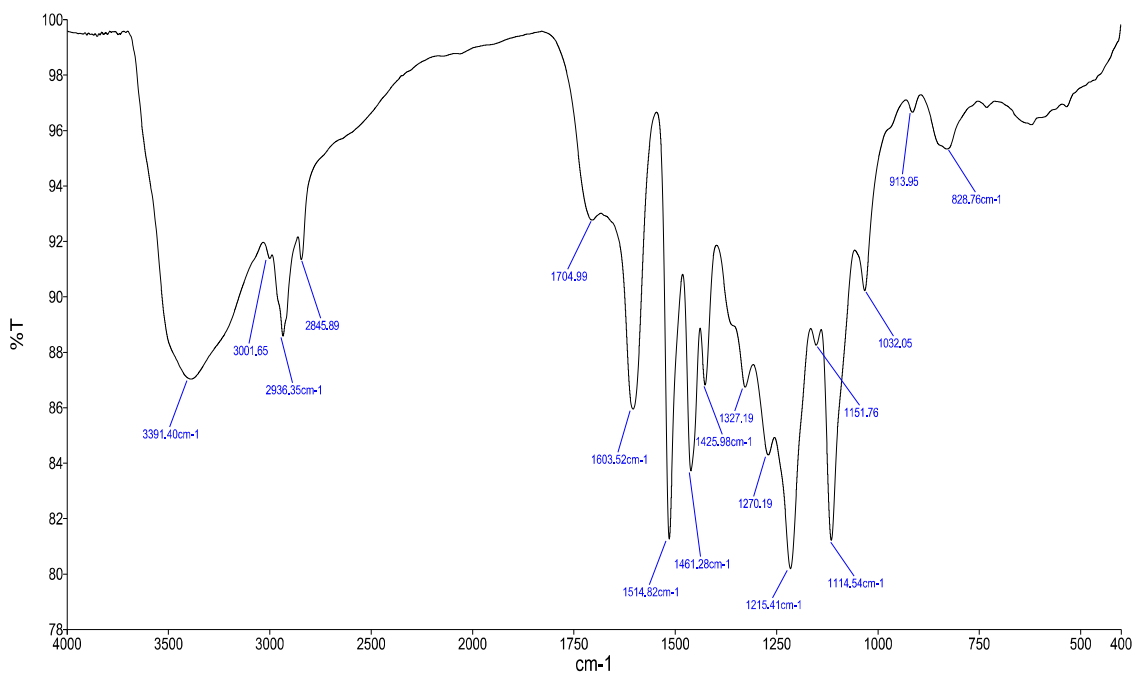
Vùng (cm^{-1})	Phân định liên kết	Lignin H1	Lignin H2	Lignin H3
3400 - 3405	O-H Liên kết thẳng (phenolic OH và vòng thơm OH)	3386	3408	3391
2960 - 2925	C-H Liên kết thẳng (CH_3 và các nhóm CH_2)	2935	2936	2938
2850 - 2840	C-H Liên kết thẳng (OCH_3)	2847	2846	2845
1705 - 1715	C = O Liên kết thẳng (Không liên hợp với keton, nhóm -CO- và nhóm este)	1708	1705	1704
~ 1600	C-C Liên kết thẳng (bộ khung thơm)	1604	1606	1603
1513	C-C Liên kết thẳng (bộ khung thơm)	1514	1515	1514
1460	C-H Biến dạng (không đối xứng trong $-\text{CH}_3$ và $-\text{CH}_2$)	1461	1461	1461
1425	C-C Liên kết thẳng ((khung vòng thơm) với C-H trong biến dạng phẳng)	1425	1428	1423
1326	C-O Liên kết thẳng (syringyl)	1326	1327	1327
~ 1220	C-O(H) + C-O(Ar) (phenolic OH và este trong syringyl và guaiacyl)	1269	1270	1270
1115	Ar-CH trong biến dạng phẳng (syringyl)	1114	1114	1114
~ 1030	C-O(H) + C-O(C) (nhóm OH đầu tiên của vòng thơm và este)	1032	1031	1032
915	C-H ngoài mặt phẳng (Vòng thơm)	914	914	914
831	C-H ngoài mặt phẳng	829	826	828



Hình 4. Phổ FTIR của lignin sunphat với pH = 2, nhiệt độ 85°C, nồng độ H₂SO₄ 35%



Hình 5. Phổ FTIR của lignin sunphat với pH = 2, nhiệt độ 75°C, nồng độ H₂SO₄ 45%



Hình 6. Phổ FTIR của lignin sunphat với pH = 2, nhiệt độ 75°C, nồng độ H₂SO₄ 35%

3.2. Nghiên cứu tổng hợp keo LPF từ lignin thu hồi

Với mục đích thử nghiệm các ứng dụng của lignin thu hồi được từ dịch đen của nhà máy sản xuất bột giấy, đã tiến hành nghiên cứu tổng hợp keo lignin-phenol-formaldehyde

(LPF) sử dụng lignin như là một thành phần tạo keo, thay thế một phần lượng phenol sử dụng. Tổng hợp 500 g keo LPF với tỷ lệ mol 2:1, thay thế phenol của lignin 25%, ở 90°C, thời gian 120 phút, để ổn định qua 24h cho phân tích tính chất keo LPF như ở bảng 4.

Bảng 4. Tính chất của keo LPF

Loại keo	Chỉ tiêu cảm quan	Hàm lượng khô, %	Độ nhớt, cP	pH cuối	Formaldehyde tự do, %	Thời gian gel time 130°C (giây)
PF	Đỏ	45	300	10,44	1,2	662
LPF	Đen	43	235	10,52	2,05	526

Qua bảng 4 cho thấy keo LPF so với keo PF về độ nhớt có sự khác biệt. Điều này do thời gian tổng hợp keo khác nhau dẫn đến độ nhớt khác nhau. Mặt khác, hàm lượng dư formaldehyde trong keo LPF cao hơn so với keo PF, điều này cũng chứng tỏ rằng khi thay thế lignin thì hàm lượng dư formaldehyde tăng lên, qua đó cho thấy với cùng tỷ lệ mol lignin không phản ứng hoàn toàn với phenol và formaldehyde. Đối với thời gian gel time, hai

loại keo này có thời gian đóng rắn màng keo là dưới 12 phút như vậy cũng phù hợp để tạo ra ván gỗ dán.

IV. KẾT LUẬN

- Hiệu suất kết tủa của lignin từ dịch đen tăng lên khi pH giảm và nhiệt độ tăng. Từ kết quả nghiên cứu trên cho thấy hàm lượng lignin trong dịch đen thải từ quá trình sản xuất là tương đối cao > 33% và việc thu hồi lignin

trong dịch đen là hoàn toàn có khả thi và cho hiệu suất cao. Điều kiện thu hồi cho hiệu suất cao trong quá trình tách lignin bằng phương pháp axit là:

- Axit H₂SO₄ 35%
- Độ pH = 2
- Nhiệt độ : 85°C
- Hàm lượng tro của lignin sunphat là tương đối thấp < 1,06% và lignin có lượng chất khô

tương đối cao < 4% do đó lignin có độ tinh khiết cao.

- Kết quả phân tích phổ FTIR cho thấy các nhóm chức giữa các chế độ thu hồi lignin là giống nhau.

- Để đánh giá tính khả thi của lignin thay thế phenol được rõ hơn cần thực hiện các nghiên cứu tạo keo LPF và xác định các tính chất của ván dán.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Alonso, M. V., Rodríguez, J. J., Oliet, M., Rodríguez, F., García, J., & Gilarranz, M. A, 2001. Characterization and structural modification of ammoniac lignosulfonate by methylation. *Journal of Applied Polymer Science*, 82, 2661-2668.
2. Anglès, M. N., Reguant, J., Garcia-Valls, R., & Salvadó, J. R, 2003. Characteristics of lignin obtained from steam-exploded softwood with soda/anthraquinone pulp- ing. *Wood Science and Technology*, 37, 309 - 320.
3. El Hage, R., Brosse, N., Chrusicel, L., Sanchez, C., Sannigrahi, P., & Ragauskas, A, 2009. Characterization of milled wood lignin and ethanol organosolv lignin from miscanthus. *Polymer Degradation and Stability*, 94, 1632 - 1638.
4. Mohamad Ibrahim, M. N., Chuah, S. B., & Rosli, W. D. W, 2004. Characterization of lignin precipitated from the soda black liquor of oil palm empty fruit bunch fibers by various mineral acids. *Asian Journal on Science and Technology for Development*, 21, 57 - 68.
5. Nadji, H., Diouf, P. N., Benaboura, A., Bedard, Y., Riedl, B., & Stevanovic, T, 2009. Comparative study of lignins isolated from Alfa grass (*Stipa tenacissima* L.). *Biore- source Technology*, 100, 3585 - 3592.
6. Rozman, H. D., Ahmadhilmilmi, K. R., & Abubakar, A, 2004. Polyurethane (PU)-oil palm empty fruit bunch (EFB) composites: The effect of EFBG reinforcement in mat form and isocyanate treatment on the mechanical properties. *Polymer Testing*, 23, 559 - 565
7. Vázquez, G., Freire, S., Bona, C. R., González, J., & Antorrena, G, 1999. Structures, and reactivities with formaldehyde, of some acetosolv pine lignins. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 19, 357 - 378.
8. Zhao, X. B., Dai, L., & Liu, D, 2009. Characterization and comparison of acetosolv and milox lignin isolated from crofton weed stem. *Journal of Applied Polymer Science*, 114, 1295 - 1302.

Email tác giả chính: hoangphongfsiv@yahoo.com.vn

Ngày nhận bài: 25/11/2022

Ngày phản biện đánh giá và sửa chữa: 01/12/2022

Ngày duyệt đăng: 05/12/2022