

NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH TÁCH LOẠI LIGNIN GỖ MỠ CHO SẢN XUẤT CÁC VẬT LIỆU COMPOSITE TỔNG HỢP GỐC GỖ

Nguyễn Thị Minh Phương^{1,*}, Nguyễn Thị Vân Anh

TÓM TẮT

Bài báo trình bày quy luật tương tác của gỗ Mỡ dạng tấm với các tác nhân sunfat và hydrogen peroxit trong axit axetic với mục tiêu tách loại và biến tính tẩy trắng lignin mà vẫn giữ nguyên được cấu trúc dạng tấm phẳng của gỗ. Theo đó, quá trình biến tính tẩy trắng gồm hai công đoạn: xử lý tách loại lignin bằng tác nhân sunfat với tỷ lệ thể tích NaOH: Na₂S: 3: 1, ở nhiệt độ sôi của hỗn hợp, thời gian xử lý 3 giờ. Công đoạn xử lý bằng hỗn hợp H₂O₂: CH₃COOH với tỷ lệ thể tích là 2: 1 ở nhiệt độ sôi, trong vòng 2 giờ. Mẫu gỗ Mỡ sau đó được tẩy trắng hoàn toàn, hiệu suất gỗ thu được là 83,6%, hàm lượng lignin bị tách loại 38,2%, cấu trúc gỗ thông thoáng hơn, lộ rõ các bó xơ sợi, bề mặt được giải phóng tạo điều kiện cho quá trình tiếp xúc các hóa chất khác. Cấu trúc gỗ Mỡ thu được sau biến tính tẩy trắng mềm dẻo có khả năng uốn cong, thích hợp làm vật liệu composite tổng hợp gốc gỗ.

Từ khóa: *Biến tính hóa học, tẩy trắng, gỗ Mỡ, tác nhân sunfat, tác nhân hydrogen peroxide.*

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Gỗ Mỡ là cây lá rộng thường xanh được quy hoạch cho trồng rừng gỗ lớn ở Việt Nam với mục tiêu phủ xanh đất trống và phục hồi rừng nghèo kiệt. Gỗ Mỡ có tên khoa học là *Manglietia glauca* Anet, có màu trắng tự nhiên, thớ thẳng, mịn, tính chất gỗ trung bình, dễ gia công, chạm trổ và bắt màu sơn. Gỗ Mỡ được ứng dụng làm vật liệu nội ngoại thất, làm nguyên liệu cho sản xuất ván lạng, sản xuất các đồ mộc dân dụng [1]. Tuy nhiên, với tính chất cơ lý trung bình, gỗ Mỡ ít được ứng dụng làm kết cấu chịu va chạm, rung động hay các thiết kế chịu lực, chịu mài mòn... Chính vì vậy, cần có nghiên cứu biến tính hóa học chuyên sâu nhằm cải tiến và nâng cao tính chất của gỗ Mỡ, mở rộng ứng dụng sang các vật liệu tổng hợp bền hơn, nhẹ hơn, có khả năng quản lý ánh sáng hay vật liệu lưu trữ năng lượng, mang lại giá trị kinh tế cao hơn cho gỗ rừng trồng nói chung [1, 2].

Trong gỗ tự nhiên, lignin như một chất kết dính quan trọng, có liên kết trực tiếp với hemicellulose và liên kết vật lý với xơ sợi cellulose. Lignin có nhiều nhóm chức khác nhau và cấu trúc mạng vô định hình của nó dễ dàng đan xen, len lỏi vào các bó xơ sợi, gây khó khăn cho việc tách loại. Việc loại bỏ lignin từ gỗ có thể làm thay đổi cấu trúc và thành phần của gỗ, giúp điều chỉnh tính chất cơ học, quang học, thấu sáng, nhiệt học, đồng thời làm cho cấu trúc gỗ mềm dẻo hơn, có khả năng chịu nén như cao su... tạo ra thế hệ vật liệu mới bền vững hơn [2, 3].

Công nghệ biến tính hóa học gỗ sử dụng tác nhân hydrogen peroxide là một trong những công nghệ hiệu quả cho biến tính tẩy trắng gỗ. Hydrogen peroxide có thể kết hợp với axit axetic nhằm nâng cao hiệu quả tẩy trắng và không để lại dư lượng hóa chất tồn đọng lại (sau quá trình phản ứng với gỗ, hydrogen peroxide bị phân hủy thành oxi và nước). Axit axetic có nhiệt độ sôi ở 118°C có thể dễ dàng chưng cất thu hồi sau khi biến tính gỗ, giúp tạo thành vòng tuần hoàn hóa chất nấu và

¹ Đại học Bách khoa Hà Nội

*Email: phuong.nguyenthiminh@hust.edu.vn

góp phần tạo ra lợi thế kinh tế so với các tác nhân hóa học khác [2, 3, 4].

Trong các nghiên cứu được công bố trước đây chưa có nghiên cứu nào về quá trình tẩy trắng gỗ Mỡ dạng nguyên tấm. Chính vì vậy, nghiên cứu biến tính tẩy trắng gỗ Mỡ sẽ cung cấp quy luật tương tác của vật liệu gỗ với tác nhân sunfat và các tác nhân tẩy trắng như hydro peroxit, làm cơ sở khoa học cho nghiên cứu biến tính các loại gỗ lớn khác cho sản xuất các vật liệu tiên tiến, góp phần nâng cao giá trị gỗ rừng trồng Việt Nam và mở rộng lĩnh vực ứng dụng của gỗ nói chung.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu, hóa chất

Gỗ Mỡ trưởng thành ở độ tuổi khai thác (6 năm) được xẻ ván mỏng theo chiều xuyên tâm, kích thước 120 x 60 x 2 mm, làm sạch mẫu và để điều hòa độ ẩm.

Hóa chất: xuất xứ Trung Quốc, Việt Nam. Tác nhân sunfat: dung dịch NaOH 100 g/l và dung dịch Na_2S 120 g/l trộn theo tỷ lệ 3: 1 về thể tích. Dung dịch H_2O_2 30%, axit axetic tinh khiết 99%, dung dịch cồn tuyệt đối 99,5%. Cốc thủy tinh chịu nhiệt 2,0 lít, bếp điện phẳng và các dụng cụ thủy tinh khác trong phòng thí nghiệm.

2.2. Phương pháp xác định thành phần hóa học của gỗ

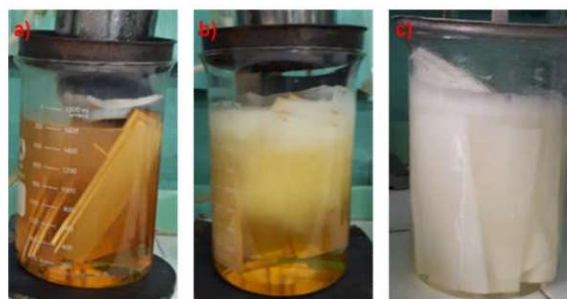
Thành phần hóa học của gỗ được phân tích theo các tiêu chuẩn hóa đối với nguyên liệu thực vật: hàm lượng chất khô: Tappi T207 cm - 99; độ tro: Tappi T211 om - 93; hàm lượng cellulose: phương pháp Kurshner-Hoff; hàm lượng pentozan: Tappi T 223 cm - 84; các chất trích ly bằng nước nóng và nước lạnh: Tappi T207 cm - 99; các chất trích ly bằng cồn tuyệt đối: Tappi T204 cm - 97; các chất tan trong NaOH 1%: Tappi 212 om - 98.

2.3. Phương pháp biến tính tẩy trắng gỗ Mỡ

Phương pháp gồm 02 công đoạn chính: tách loại lignin trong gỗ Mỡ bằng tác nhân sunfat

($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$) và tẩy trắng lignin còn lại bằng hỗn hợp axit ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}_2$).

Công đoạn 1: xử lý sunfat. Đặt 8 mẫu gỗ kích thước 120 x 60 x 2 mm vào cốc thủy tinh chịu nhiệt dung tích 2 L trên bếp điện phẳng, đổ 1,5 L dung dịch sunfat vào cho ngập mẫu, điều chỉnh nhiệt sao cho dung dịch sôi nhẹ. Thời gian từ lúc sôi là 1, 2 và 3 giờ, sau đó lọc bỏ dung dịch cho quá trình thu hồi dịch đen. Mẫu gỗ được ngâm, rửa sạch nhiều lần đến pH 7 và chuyển đến các công đoạn xử lý tiếp theo. Chuẩn bị riêng 02 mẫu cho xác định hiệu suất gỗ và hàm lượng lignin.



Hình 1. Biến tính tẩy trắng gỗ Mỡ (a, b: xử lý bằng tác nhân sunfat, c: mẫu sau xử lý bằng hỗn hợp axit ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}_2$))

Công đoạn 2: tẩy trắng gỗ bằng hỗn hợp axit ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}_2$). Mẫu sau xử lý bằng dung dịch sunfat được đặt vào cốc thủy tinh, đổ dung dịch $\text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O}_2$ theo tỷ lệ nhất định vào cho mẫu ngập và gia nhiệt từ nhiệt độ phòng cho đến khi sôi trong khoảng 20 – 30 phút, duy trì trạng thái sôi trong vòng 2 giờ. Phía trên nắp đậy cốc thủy tinh có tiếp xúc với nước lạnh để ngưng tụ hơi. Sau đó vớt mẫu ra giá đỡ và rửa sạch nhiều lần bằng nước sạch cho đến khi mẫu trung hòa (Hình 1).

3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu thành phần hóa học cơ bản của gỗ Mỡ

Các thành phần hóa học cấu trúc vách tế bào của gỗ Mỡ như cellulose, pentozan, lignin tương đương với các loại gỗ thông dụng như gỗ Bò đề, Dầu Mít, Sồi Phảng (Bảng 1) [4, 5]. Theo đó, hàm lượng phần carbohydrate đạt khoảng 70%, lignin

gỗ Mỡ đạt 31%, kết quả này cho thấy sinh khối gỗ Mỡ có tiềm năng ứng dụng trong sản xuất giấy, lên men thu etanol sinh học hoặc cho chế biến hóa học gỗ [6]. Hàm lượng các chất tan trong NaOH 1% của gỗ Mỡ đạt 23% tương đương với gỗ Sồi

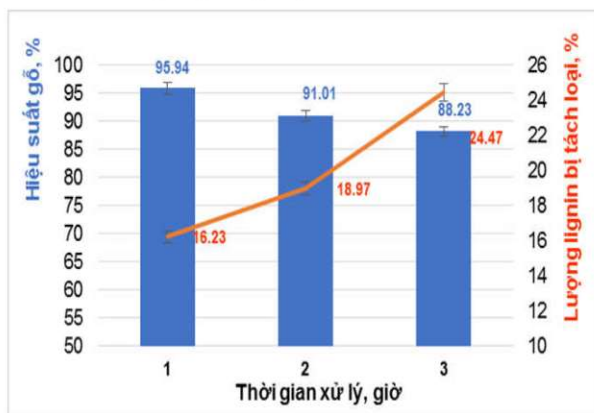
Phảng, thấp hơn nhiều so với gỗ Bồ đề [2, 4, 5]. Nhóm các chất tan trong nước nóng, nước lạnh của gỗ Mỡ tương đương với gỗ Bồ đề và cao hơn khoảng 3 - 4 lần so gỗ Dầu Mít, gỗ Dổi Phảng (Bảng 1).

Bảng 1. Thành phần hóa học cơ bản của gỗ Mỡ

TT	Các thành phần hóa học cơ bản, %	Gỗ Mỡ	Gỗ Bồ đề [4]	Gỗ Dầu Mít [5]	Gỗ Sồi Phảng [5]
1	Hàm lượng cellulose	44,07	45,62	43,91	43,64
2	Hàm lượng lignin	30,57	29,31	32,70	27,02
3	Hàm lượng pentozan	20,69	19,84	18,26	23,51
4	Hàm lượng các chất tan trong cồn tuyệt đối	3,02	1,82	4,28	5,27
5	Hàm lượng các chất tan trong NaOH 1%	23,25	33,68	19,90	20,03
6	Hàm lượng các chất tan trong nước nóng	17,43	19,76	4,55	6,65
7	Hàm lượng các chất tan trong nước lạnh	8,33	9,55	3,30	5,78
8	Hàm lượng tro	1,07	0,59	0,62	0,51

3.2. Nghiên cứu phương pháp tẩy trắng gỗ Mỡ

3.2.1. Nghiên cứu tách loại lignin bằng tác nhân sunfat (công đoạn 1)

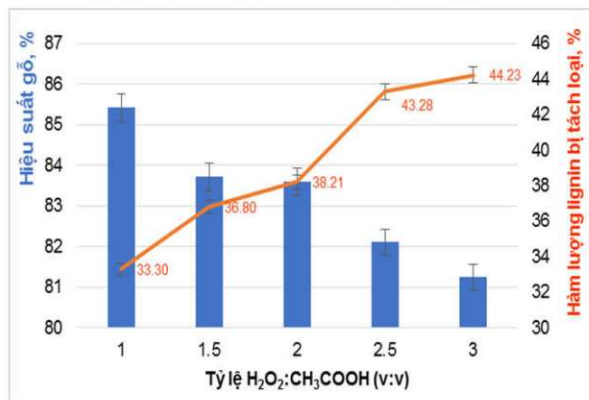


Hình 2. Ảnh hưởng của thời gian xử lý đến hiệu suất, lượng lignin bị tách loại của gỗ Mỡ

Hình 2 cho thấy, thời gian xử lý tăng từ 1 đến 3 giờ, hiệu suất gỗ giảm từ khoảng 95 xuống 88%, lượng lignin bị tách loại tăng từ 16 lên gần 24% (Hình 2). Mẫu gỗ trở nên sẫm màu hơn, đồng thời cấu trúc tấm gỗ xử lý trở lên mềm dẻo, dễ uốn cong. Chọn thời gian phản ứng là 3 giờ cho quá

trình tách loại lignin bằng tác nhân sunfat, khi đó hiệu suất gỗ Mỡ thu được khoảng 88%, có khoảng 25% lignin bị tách loại (Hình 2).

3.2.2. Nghiên cứu tẩy trắng lignin bằng tác nhân axit ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}_2$) (công đoạn 2)



Hình 3. Ảnh hưởng của tỷ lệ $\text{H}_2\text{O}_2:\text{CH}_3\text{COOH}$ đến hiệu suất gỗ và lượng lignin bị tách loại

Lignin là thành phần gắn kết, giữ cấu trúc cho tấm gỗ, do vậy tách loại toàn bộ lignin sẽ dẫn đến sụp đổ cấu trúc của tấm gỗ phảng. Do đó, công đoạn tiếp theo được thiết kế để biến tính các nhóm mang màu của lignin, làm cho tấm gỗ trở nên

trắng, mềm nhưng đồng thời vẫn giữ được cấu trúc đa hướng của gỗ. Công đoạn 2 là quá trình biến tính tẩy trắng gỗ, sử dụng hỗn hợp hydro peroxit trong axit axetic được tiến hành sau khi tách loại 25% lignin bằng tác nhân sunfat.

Nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ H_2O_2 : CH_3COOH trong thời gian tẩy trắng 2 giờ đến hiệu suất và cấu trúc của gỗ Mỡ. Thay đổi tỷ lệ H_2O_2 : CH_3COOH về thể tích từ (1 - 3): 1 cho thấy hiệu suất gỗ giảm từ khoảng 88% xuống 81% chứng tỏ các thành phần hóa học của gỗ bị tách loại không đáng kể, chỉ có màu sắc của gỗ chuyển từ nâu sẫm sang màu trắng đục. Với tỷ lệ H_2O_2 : CH_3COOH là 2: 1, mẫu được tẩy trắng hoàn toàn, đồng thời lượng xúc tác H_2O_2 thấp hơn so với các mẫu khác nên chọn tỷ lệ H_2O_2 : CH_3COOH cho quá trình tẩy trắng mẫu gỗ là 2: 1, xử lý 2 giờ tính từ lúc sôi (Hình 3). Quá trình biến tính lignin diễn ra hiệu quả, có khoảng 45% lignin bị tách loại và

biến tính các nhóm mang màu (Hình 3). Mẫu gỗ thu được vẫn giữ nguyên được cấu trúc tấm phẳng ban đầu, có màu trắng đục, cấu trúc mẫu mềm dẻo, có thể uốn cong.

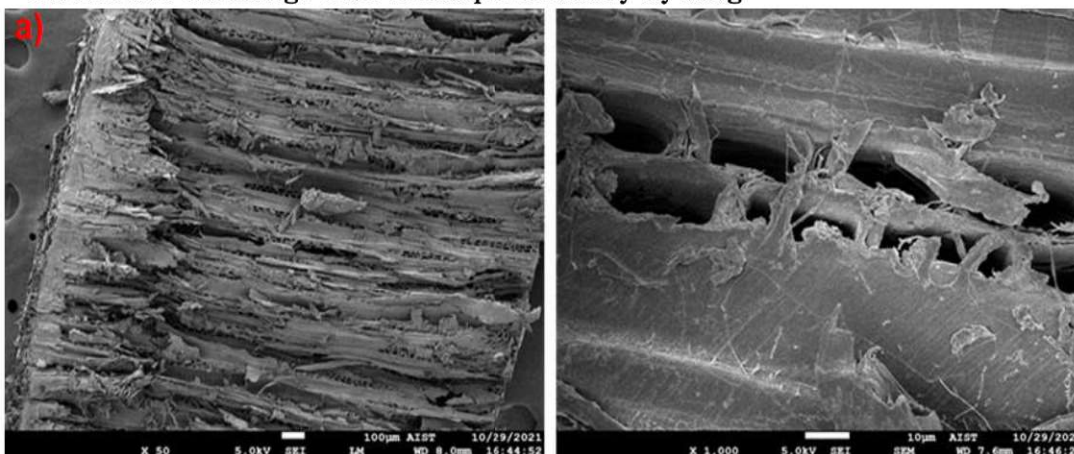
3.3. Sự biến đổi của các thành phần hóa học cơ bản của gỗ Mỡ

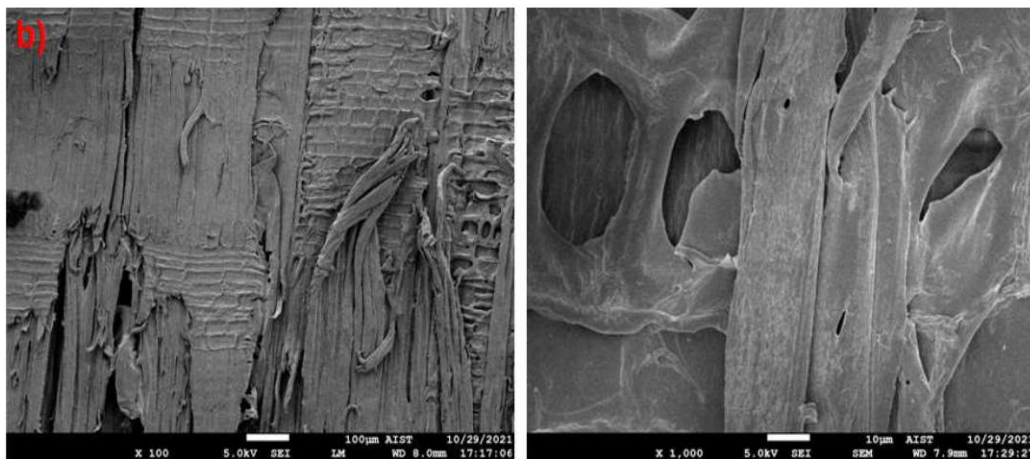
Xác định thành phần hóa học cơ bản của gỗ Mỡ trước và sau quá trình xử lý tẩy trắng được thể hiện trong bảng 2. Theo đó, thành phần chính là cellulose gần như không bị ảnh hưởng (hàm lượng giảm khoảng 2%), lượng lignin giảm gần một nửa sau cả hai công đoạn, các chất vô cơ (thể hiện qua độ tro) giảm khoảng trên 90%, các chất trích ly gần như bị hòa tan hoàn toàn trong dịch nấu. Kết quả này cho thấy quá trình xử lý tẩy trắng diễn ra hiệu quả, lignin bị tách loại và biến tính mà không ảnh hưởng đến các thành phần như cellulose, pentozan và giữ được cấu trúc gỗ ban đầu.

Bảng 2. Thành phần hóa học cơ bản của gỗ Mỡ ban đầu và sau tẩy trắng

STT	Các thành phần hóa học cơ bản của gỗ Mỡ, %	Gỗ Mỡ ban đầu, %	Sau xử lý sunfat ($NaOH+Na_2S$)	Sau tẩy trắng ($CH_3COOH+H_2O_2$)
1	Hàm lượng cellulose	44,07	43,25	41,17
2	Hàm lượng lignin	30,57	23,09	15,88
3	Hàm lượng các chất trích ly	3,02	0,42	0,21
4	Hàm lượng tro	1,07	0,12	0,05

3.4. Cấu trúc của mẫu gỗ trước và sau quá trình xử lý tẩy trắng





Hình 4. Hình ảnh SEM gỗ Mỡ trước (a) và sau (b) biến tính tẩy trắng

Quan sát hình ảnh SEM của mẫu gỗ Mỡ ở các độ phóng đại khác nhau, trước và sau xử lý thấy có nhiều khác biệt. Trên bề mặt mẫu gỗ ban đầu (Hình 4a) có gỗ kết khối đặc, bề mặt thô ráp, có nhiều lỗ nhỏ với nhiều tạp chất bề mặt. Sau quá trình biến tính tẩy trắng, các tạp chất được tách loại sạch, bề mặt gỗ, các lỗ thông ngang thông thoáng hơn, nhìn rõ các bó xơ sợi (Hình 4b). Và cấu trúc của gỗ vẫn được bảo toàn với hệ thống lỗ dẫn nhựa, tạo điều kiện cho quá trình thẩm thấu hóa chất vào sâu trong cấu trúc đa hướng của nó (Hình 4b), giúp ích cho quá trình tạo hình các vật liệu composite tổng hợp gốc gỗ.

4. KẾT LUẬN

Đã xác định được quy trình tẩy trắng hoàn toàn tấm gỗ Mỡ gồm 2 công đoạn: tách loại lignin bằng tác nhân sunfat (NaOH (100 g/l) + Na₂S (120 g/l)) trộn lẫn theo tỷ lệ về thể tích 3: 1, ở nhiệt độ sôi 100°C, trong vòng 3 giờ và theo sau là công đoạn tẩy trắng gỗ bằng hỗn hợp H₂O₂: CH₃COOH, tỷ lệ về thể tích 2: 1, ở nhiệt độ sôi của hỗn hợp (100°C) trong vòng 2 giờ tính từ lúc sôi. Sau xử lý và rửa trung hòa, mẫu gỗ chuyển sang màu trắng đục có cấu trúc mềm dẻo có thể uốn cong, tạo các hình dạng mong muốn.

Đã xác định được thành phần hóa học cơ bản của gỗ Mỡ trước và sau quá trình biến tính tẩy trắng: ban đầu hàm lượng cellulose chiếm 44,07%; lignin 30,57%; pentozan 20,69%; các chất tan trong

NaOH 1% 28,25%; các chất trích ly trong cồn tuyệt đối 3,02%; hàm lượng tro 1,07%. Sau quá trình tẩy trắng hiệu suất gỗ giảm còn 83,6%, hàm lượng cellulose 41,17%; hàm lượng lignin 15,88; hàm lượng các chất trích ly 0,21; hàm lượng tro 0,05. Trong đó lignin được tách loại hiệu quả, các nhóm mang màu còn lại của lignin được biến tính hiệu quả bằng hydro peroxit H₂O₂.

Đã xác định được cấu trúc của gỗ Mỡ trước và sau quá trình xử lý tẩy trắng bằng ảnh SEM: hệ thống các lỗ thông được mở rộng, tạp chất được tách loại, kết cấu bó xơ sợi lộ rõ, tạo bề mặt tiếp xúc cho quá trình ngấm tẩm các tác nhân hóa học khác trong quá trình chế tạo các vật liệu composite tổng hợp gốc gỗ.

LỜI CẢM ƠN

Nhóm tác giả xin cảm ơn Đề tài T2020-TĐ-009 Đại học Bách khoa Hà Nội đã tài trợ một phần kinh phí cho nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Gỗ Mỡ - đặc điểm và ứng dụng của gỗ trong cuộc sống. <https://thuviengo.vn/go-mo-dac-diem-va-ung-dung-cua-go-trong-doi-song.html> (truy cập ngày 10/10/2022).
2. Li, J.; Chen, C.; Zhu, J. Y.; Ragauskas, A. J.; Hu, L. (2021). In situ wood delignification toward sustainable applications. *Accounts of Materials Research*, 2 (8), 606-620 pp.

3. Md Rezaur Rahman (2018). Wood Polymer Nanocomposites: Chemical Modifications, Properties and Sustainable Applications, Springer International Publishing AG, 314 pp.

4. Nguyễn Thị Trinh, Nguyễn Thị Minh Phương, Nguyễn Bảo Ngọc (2021). Nghiên cứu quy trình tẩy trắng gỗ Bồ đề cho sản xuất composite gỗ nhựa thấu quang. *Tạp chí Khoa học Lâm nghiệp*, số 6/2021, Viện Khoa học Lâm nghiệp Việt Nam – VAFS, ISSN: 1859 -0373, 128.

5. Nguyễn Thị Minh Phương, Nguyễn Thị Trinh, Nguyễn Tử Kim (2020). Nghiên cứu cấu tạo giải phẫu, tính chất cơ lý và thành phần hóa học cơ bản của gỗ Dầu Mít và gỗ Sồi Phảng. *Tạp chí Nông nghiệp và Phát triển nông thôn*, số 24, tr 100-104.

6. Nguyễn Tử Kim (2015). Báo cáo tổng kết đề tài cấp Bộ Nông nghiệp và PTNT “Nghiên cứu cấu tạo, tính chất vật lý, cơ học và thành phần hóa học của một số loài gỗ và tre thông dụng ở Việt Nam làm cơ sở cho chế biến, bảo quản và sử dụng”, giai đoạn II: 2011-2015, 128.

RESEARCH ON THE PROCESS OF EXTRACTING LIGNIN FROM *Manglietia glauca* ANET WOOD FOR THE PRODUCTION OF COMPOSITE

Nguyen Thi Minh Phuong, Nguyen Thi Van Anh

Summary

This paper presents a chemical modification of *Manglietia glauca* anet wood in two stages with sulfate agents ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$) and with ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}_2$). Accordingly, the bleaching process consists of two stages: removing lignin by sulphate agent with the volume ratio $\text{NaOH} : \text{Na}_2\text{S} : 3:1$, treatment temperature of 100°C and treatment time of 3h. A lignin bleaching modification process were established with volume ratio $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{CH}_3\text{COOH} : 2: 1$, treatment temperature of 100°C and treatment time of 2h. The yield of wood obtained was 83.6%. The lignin removal efficiency was 38.2%. After the bleaching process, the wood sample became opaque white, the structure is flexible and easy to shape.

Keywords: *Chemically modified, bleached wood, Manglietia glauca anet wood, sulfate agent, hydrogen peroxide agent.*

Người phản biện: TS. Nguyễn Thanh Tùng

Ngày nhận bài: 15/11/2022

Ngày thông qua phản biện: 9/12/2022

Ngày duyệt đăng: 30/01/2023