

The Use Of Smoke Acid As An Alternative Coagulating Agent for Natural Rubber Sheets' Production

Ferreira VS, Rêgo IN, Pastore F Jr, Mandai MM, Mendes LS, Santos KA, Rubim JC, Suarez PA. The use of smoke acid as an alternative coagulating agent for natural rubber sheets' production. *Bioresour Technol.* 2005 Mar;96(5):605-9. doi: 10.1016/j.biortech.2004.06.008. PMID: 15501668.

Sử Dụng Axit Khói Làm Chất Đông Tụ Thay Thế Trong Sản Xuất Cao Su Tờ

Vanda S. Ferreira ^a, Ione N.C. Rêgo ^a, Floriano Pastore Jr. ^{a,*}, Mariana M. Mandai ^b, Leonardo S. Mendes ^b, Karin A.M. Santos ^b, Joel C. Rubim ^b, Paulo A.Z. Suarez ^{b,*}

^a Laboratório de Tecnologia Química (LATEQ), Instituto de Química, Universidade de Brasília, CP 4574, 70919-970, Brasília-DF, Brazil

^b Laboratório de Materiais e Combustíveis (LMC), Instituto de Química, Universidade de Brasília, CP 4478, 70919-970, Brasília-DF, Brazil

Tóm tắt

Nghiên cứu này so sánh hiệu quả của ba loại chất đông tụ – axit formic, axit axetic và axit khói – trong quá trình sản xuất cao su tờ từ mủ cây cao su, bao gồm cả giống trồng tự nhiên trong rừng Amazon và giống thương mại. Quá trình đông tụ được đánh giá bằng các phương pháp phân tích phổ và phân tích lý – hóa, cho thấy không có sự khác biệt đáng kể về chất lượng giữa các loại cao su tờ thu được. Phương pháp mới sử dụng axit khói đã được chuyển giao cho các cộng đồng khai thác mủ trong rừng Amazon và hiện đang được áp dụng rộng rãi. Các đặc tính cơ lý của cao su tờ sản xuất theo phương pháp này tại nhiều cộng đồng khác nhau đều cho kết quả tương đương nhau.

1. Giới thiệu

Nhằm bảo vệ rừng mưa Amazon, trong vài thập kỷ qua, chính phủ Brazil đã thành lập nhiều khu bảo tồn nơi người dân bản địa sinh sống bằng việc khai thác dầu thực vật, hạt, trái cây, hương liệu, cao su... mà không gây tổn hại đến môi trường. Họ cũng sản xuất than củi từ các khúc gỗ thu nhặt trong rừng hoặc ven sông.

Liên quan đến sản xuất cao su, từ trước đến nay người dân khai thác mủ trong rừng Amazon thường thu mủ vào các lon nhỏ rồi để tự đông tụ một cách tự nhiên. Sau vài ngày, họ thu được khối đông mủ và bán ngay mà không qua bất kỳ công đoạn xử lý nào. Sản phẩm thô này có chất lượng rất thấp, chỉ có thể sử dụng trong công nghiệp sau nhiều bước tinh chế, nên giá trị thương mại rất thấp, thậm chí đôi khi không mang lại lợi nhuận.

Để giải quyết vấn đề này, phòng Công nghệ Hóa học (LATEQ) thuộc Đại học Brasília (UnB) đã tập trung phát triển các công nghệ sạch, đơn giản nhằm gia tăng giá trị cho những sản phẩm do cộng đồng bản địa trong rừng Amazon khai thác. Một trong những dự án tiêu biểu là TECBOR – công nghệ thay thế trong sản xuất cao su Amazon – được thực hiện phối hợp với Viện Tài nguyên Môi trường và Tái tạo Brazil (IBAMA). Mục tiêu của dự án là phát triển công nghệ giúp người dân

rừng có thể sản xuất cao su tự nhiên với chất lượng cao hơn.

Cao su tờ là một ví dụ điển hình cho sản phẩm có chất lượng cao. Thông thường, nguyên liệu này được tạo ra bằng cách dùng axit formic hoặc axit axetic để đông tụ mủ, sau đó ép các tấm cao su qua hệ thống con lăn ép liên tiếp (Newton et al., 1947) nhằm loại bỏ phần huyết thanh không chứa cao su. Cuối cùng, các tấm được đem sấy khô và chuyển tới nhà máy chế biến cao su.

Tuy nhiên, phần lớn cộng đồng sản xuất cao su lại sinh sống ở những khu vực xa trung tâm phân phối hóa chất, gần như không tiếp cận được với các chất như axit formic hay axit axetic. Việc vận chuyển các loại axit hữu cơ này đến tận nơi sản xuất cũng khiến quá trình làm cao su tờ tại chỗ trở nên không khả thi về mặt kinh tế. Gần đây, dự án TECBOR đã đề xuất sử dụng axit khói như một chất đông tụ thay thế. Đây là dung dịch nước chứa nhiều hợp chất hữu cơ oxy hóa – như xeton, aldehyde, phenol và axit carboxylic – được ngưng tụ từ khói sinh ra trong quá trình sản xuất than củi. Điều này có nghĩa là người dân có thể tự sản xuất chất đông tụ này ngay trong khu vực của mình. Cũng theo định hướng của TECBOR, dây chuyền sản xuất cao su tờ liên tục quy mô công nghiệp được thay thế bằng quy trình thủ công đơn giản, phù hợp để hộ gia đình tự vận hành.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành so sánh chất lượng cao su tờ sản xuất bằng chất đông tụ truyền thống và axit khói. Mủ cao su sử dụng được lấy từ hai nguồn: cây cao su bản địa Amazon và giống cao su trồng thương mại. Các quá trình đông tụ được đánh giá bằng phân tích phổ và các phân tích lý – hóa, đồng thời chúng tôi cũng khảo sát các đặc tính cơ lý của những tấm cao su kích thước lớn do các cộng đồng khai thác mủ sản xuất theo phương pháp mới này.

2. Phương pháp

2.1. Tổng quan

Mủ cao su được thu thập từ hai nguồn: cây cao su trồng thương mại tại Goianésia (bang Goiás) và cây cao su bản địa tại Gurupá (bang Pará) và Carauari (bang Amazonas). Mủ từ các giống trồng thương mại được lấy từ các dòng RRIM 600, IAN, PR 255 và PB 235. Trong khi đó, mủ từ cây rừng được tổng hợp từ nhiều cây khác nhau dọc theo các tuyến đường rừng; riêng tại Gurupá, mủ cũng được thu từ từng cây đơn lẻ để phục vụ so sánh.

Các hóa chất sử dụng gồm ethanol, toluen, axit formic và axit axetic được mua từ hãng Merck và sử dụng trực tiếp không qua tinh chế thêm. Axit khói thương mại (có pH = 1,7) được cung cấp bởi công ty Bahia Carbon Ltd. Đây là sản phẩm thu được từ quá trình ngưng tụ khói sinh ra trong quá trình sản xuất than củi và được đưa ra thị trường mà không qua xử lý thêm. Trong các cộng đồng khai thác mủ, quy trình sản xuất axit khói cũng tương tự như vậy và cho ra sản phẩm gần giống với hàng thương mại.

2.2. Chuẩn bị cao su tờ

Cao su tờ được sản xuất bằng cách sử dụng các dung dịch axit khác nhau làm chất đông tụ: axit khói ở nồng độ 0,8% (theo thể tích), còn axit formic và axit axetic đều ở mức 0,015% (v/v). Mủ cao su sau khi lọc sẽ được pha loãng để điều chỉnh khối lượng riêng xuống khoảng 0,9 g/cm³. Quá trình đông tụ được thực hiện trong các khay riêng biệt, mỗi khay gồm: 700 ml mủ, 1200 ml nước

và 100 ml dung dịch axit, để yên trong 2 giờ. Sau đó, các khối mẫu đông được đưa qua hai trục ép bằng thép để loại bỏ phần huyết thanh dư, rồi đem phơi khô đến khi đạt khối lượng ổn định.

Để phục vụ các phân tích phổ và đo độ nhớt, cao su nguyên chất được thu bằng cách tinh chế từ cao su tờ: 1 gram cao su được hòa tan trong 100 ml toluen, sau đó lọc qua nút lọc thủy tinh – gỗ, rồi nhỏ giọt vào 300 ml ethanol có chứa 0,5 ml chất chống oxy hóa thương mại Wingstay L® của Goodyear. Phần cao su đông lại sẽ được sấy khô trong bình hút ẩm chân không có chứa gel silica.

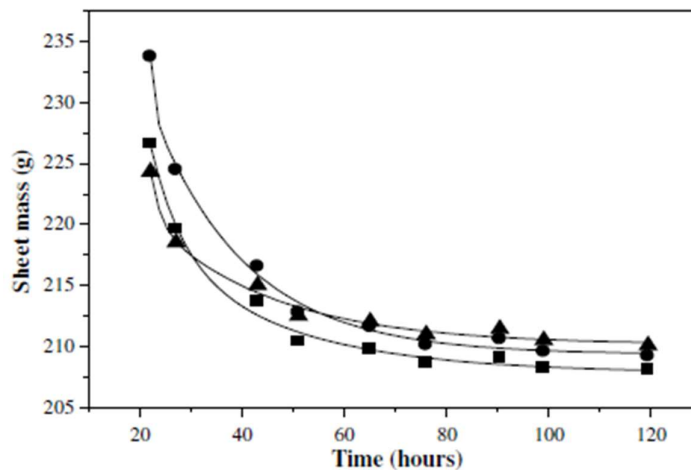
2.3. Quy trình phân tích

Phổ hồng ngoại (FT-IR) và phổ cận hồng ngoại (FT-NIR) được thu bằng thiết bị Bruker Equinox 55. Phổ FT-IR được ghi nhận từ màng mỏng cao su tinh chế phủ trên cửa sổ NaCl, với độ phân giải phổ là 4 cm^{-1} và trung bình từ 64 lần quét. Trong khi đó, phổ FT-NIR được ghi lại bằng phụ kiện transfectance từ mẫu cao su tờ, với cùng độ phân giải 4 cm^{-1} và trung bình từ 32 lần quét.

Khối lượng phân tử của cao su được xác định thông qua phép đo độ nhớt, áp dụng theo các kỹ thuật tiêu chuẩn (Lucas et al., 2001), với giá trị trung bình lấy từ ba lần đo lặp lại. Các thông số cơ lý bao gồm độ nhớt Mooney (theo tiêu chuẩn D 1646-00), thời gian lưu hóa (D 5289-95), độ cứng Shore A (D 2240-00), độ bền kéo đứt và độ giãn dài khi đứt (đều theo tiêu chuẩn D 412-98a, loại C) được xác định theo các phương pháp tiêu chuẩn ASTM. Giá trị trung bình và độ lệch chuẩn được tính từ năm mẫu độc lập.

3. Kết quả và thảo luận

Hiệu quả của các dung dịch axit khác nhau trong quá trình sản xuất cao su tờ được đánh giá thông qua tốc độ khô và khối lượng phân tử thu được sau mỗi phương pháp xử lý. Biểu đồ khối lượng theo thời gian đối với các mẫu cao su tờ từ dòng PB 235 – sử dụng lần lượt axit khổi, axit axetic và axit formic làm chất đông tụ – được thể hiện trong Hình 1. Trong cả ba trường hợp, cao su tờ đạt khối lượng ổn định sau khoảng 100 giờ. Kết quả tương tự cũng được ghi nhận đối với các dòng cao su thương mại khác.



Hình 1. Tốc độ khô của tờ cao su giống PB 235 được sản xuất bằng axit khổi (■), axit axetic (●) và axit formic (▲).

Bảng 1. Khối lượng phân tử (g/mol) của các mẫu cao su khác nhau

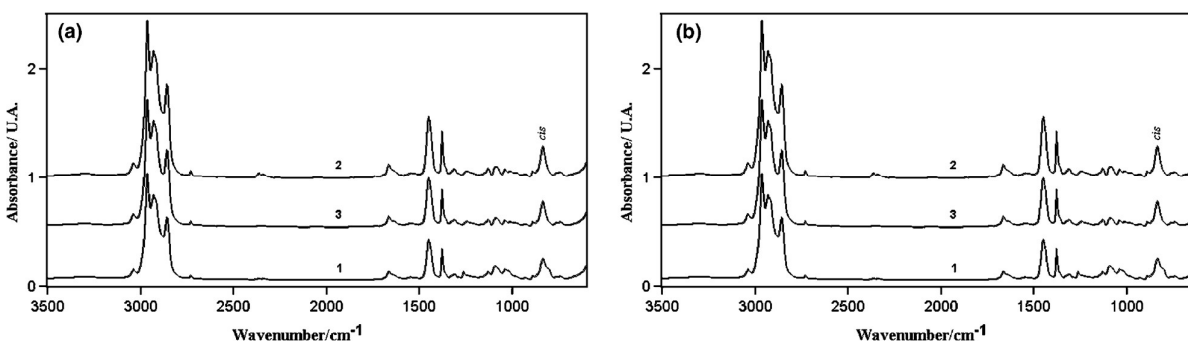
Nguồn mẫu	Axit dùng để đông tụ		
	Axit khói	Axit axetic	Axit fomic
Lối đi rừng			
Carauari ^a	317,771	529,995	548,100
PB 235 ^a	390,521	484,170	493,618
RRIM 600 ^a	337,080	522,884	604,026
IAN ^a	570,898	522,064	501,787
PR 255 ^a	380,831	433,618	449,447

^a Giống cây trồng thương mại.

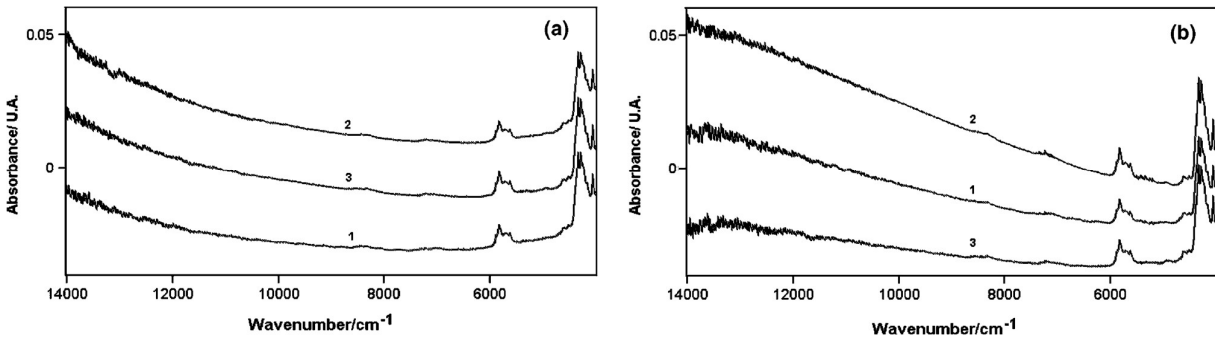
Khối lượng phân tử của các mẫu cao su, được xác định thông qua phép đo độ nhớt, được trình bày trong Bảng 1. Kết quả cho thấy khối lượng phân tử phụ thuộc vào nguồn gốc của mủ cao su. Xu hướng chung là khối lượng phân tử tăng lên khi độ axit của chất đông tụ tăng. Ngoại lệ duy nhất là dòng IAN. Tuy nhiên, chúng tôi cho rằng sự khác biệt này không mang ý nghĩa lớn, do phép đo độ nhớt rất nhạy với sự hiện diện của các hạt lơ lửng – vốn thường xuất hiện trong mủ lấy từ cây tự nhiên.

Khối lượng phân tử của các mẫu cao su sản xuất từ mủ của một số cây đơn lẻ ở Gurupá, khi chỉ sử dụng axit khói làm chất đông tụ, cũng đã được xác định. Thật vậy, các mẫu cao su được sản xuất tại Gurupá – từ mủ của hai cây đơn lẻ và từ hai tuyến đường rừng khác nhau – đều cho kết quả khối lượng phân tử xấp xỉ 300.000 g/mol.

Phổ FT-IR của cao su thu được bằng cách đông tụ mủ từ dòng PB 235 (giống trồng thương mại) và từ các cây trên đường rừng Carauari (cây rừng bản địa), sử dụng ba loại chất đông tụ là axit formic, axit khói và axit axetic, được thể hiện trong Hình 2. Các dải hấp thụ tại 834 và 889 cm^{-1} xuất hiện rõ ràng trong tất cả các phổ, cho thấy sự chiếm ưu thế của cấu hình đồng phân cis – điều vốn được mong đợi ở cao su Hevea brasiliensis (Colthup et al., 1975; Fraga, 1959). Một điểm đáng chú ý là không xuất hiện các dải hấp thụ đặc trưng cho nhóm C–O hoặc C=O trong phổ của mẫu cao su đông tụ bằng axit khói. Điều này gợi ý rằng các hợp chất oxy hóa có trong dung dịch axit khói có thể đã phản ứng với chuỗi elastomer hoặc bị hấp phụ vật lý lên bề mặt cao su trong quá trình đông tụ.



Hình 2. Phổ FT-IR của cao su thu được từ giống thương mại PB 235 (a) và từ cây rừng tại lối đi rừng Carauari (b), sử dụng ba loại chất đông tụ: (1) axit formic, (2) axit khói và (3) axit axetic.



Hình 3. Phổ FT-IR của cao su thu được từ giống thương mại PB 255 (a) và từ cây rừng tại lối đi rừng Carauari (b), sử dụng ba loại chất đông tụ: (1) axit formic, (2) axit khối và (3) axit axetic.

Phổ FT-NIR của cao su thu được bằng cách đông tụ mủ từ dòng PR 255 (giống thương mại) và từ cây cao su rừng tại tuyến đường Carauari, sử dụng các chất đông tụ là axit formic, axit khối và axit axetic, được thể hiện trong Hình 3. Tất cả các phổ đều có cùng số lượng dải hấp thụ với cường độ tương đối giống nhau, cho thấy chuỗi elastomer không bị thay đổi trong quá trình đông tụ bằng bất kỳ loại axit nào. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với các phổ FT-NIR đã được công bố trong tài liệu chuyên ngành về cao su tự nhiên (Marinho và Monteiro, 2000).

Các phổ FT-NIR của tất cả các mẫu được khảo sát đều cho thấy cường độ hấp thụ tăng theo chiều tăng của số sóng. Hiện tượng này được ghi nhận rõ rệt hơn ở mẫu cao su từ tuyến đường rừng Carauari và ở các mẫu được đông tụ bằng axit khối. Có hai khả năng giải thích cho hiện tượng này: (1) sự tán xạ ánh sáng – vốn có cường độ tăng ở số sóng cao hơn, hoặc (2) sự hiện diện ở nồng độ cao hơn của các hợp chất mang nhóm màu (chromophore) hấp thụ trong vùng phổ khả kiến, đặc biệt là vùng đỏ.

Cần lưu ý rằng đường nền (baseline) của hai nhóm cao su có sự khác biệt rõ rệt. Với các giống cao su thương mại, đường nền đều có cùng dạng như trong Hình 2(a). Mẫu có mức tăng hấp thụ thấp nhất ở vùng số sóng cao là mẫu đông tụ bằng axit formic. Phổ hiệu số (không được hiển thị ở đây) – lấy phổ axit khối (Hình 2(a)2) trừ đi phổ axit formic (Hình 2(a)1) – cho thấy có sự gia tăng rõ rệt độ hấp thụ ở các số sóng cao. Vì cả hai phổ đều thu từ mủ cùng nguồn, nên không có khác biệt về hàm lượng tạp chất rắn. Do đó, sự hấp thụ mạnh hơn ở số sóng cao trong mẫu đông tụ bằng axit khối được quy cho sự hiện diện của các hợp chất có khả năng hấp thụ ở vùng đỏ của phổ điện từ. Trong trường hợp cao su từ tuyến rừng Carauari, lượng tạp chất rắn cao có thể giải thích cho sự tăng hấp thụ ở số sóng cao do hiệu ứng tán xạ ánh sáng.

Bảng 2: Kết quả phân tích các tính chất cơ lý của 5 mẫu từ cao su (A-E) được sản xuất bởi các cộng đồng khai thác cao su tại Gurupá (bang Pará) năm 2001, đo tại phòng thí nghiệm SENAI/CETEPO.

Chỉ tiêu phân tích	Kết quả					Trung bình và độ lệch chuẩn	Phương pháp ASTM
	A	B	C	D	E		
Độ nhớt Mooney	82	97	84	93	82	88 ± 7	D 1646-00
Thời gian lưu hóa (min)	6.0	6.4	7.3	6.6	7.8	6.8 ± 0.7	D 5289-95
Độ cứng (shore A)	35	35	32	36	36	34.8 ± 2	D 2240-00
Độ bền kéo đứt (MPa)	23.8	24.9	25.3	26.0	24.7	24.9 ± 0.8	D 412-98a, C type
Độ giãn dài khi đứt (%)	680	690	700	650	670	678 ± 19	D 412-98a, C type

Do axit khói cho thấy khả năng thay thế hiệu quả các chất đông tụ truyền thống, nhóm nghiên cứu tại LATEQ đã bắt đầu phát triển công nghệ này như đã mô tả trong phần thực nghiệm, nhằm phục vụ sản xuất cao su tờ trong rừng Amazon. Thực tế, LATEQ đã tổ chức đào tạo cho các cộng đồng khai thác mủ tại nhiều địa phương và lắp đặt các bộ thiết bị sản xuất cao su tờ. Một số khu vực như Cruzeiro do Sul và Antimari (bang Acre), Jutai và Carauari (bang Amazonas), cùng với Gurupá (bang Pará) hiện đã bắt đầu sản xuất và thương mại hóa cao su tờ theo phương pháp này.

Kết quả phân tích cơ lý của các mẫu cao su tờ sản xuất bởi cộng đồng khai thác mủ tại Gurupá (bang Pará) trong năm 2001 được trình bày trong Bảng 2. Các phân tích này được thực hiện tại phòng thí nghiệm SENAI/CETEPO (São Leopoldo, bang Rio Grande do Sul) theo các phương pháp tiêu chuẩn. Kết quả cho thấy chất lượng cao su tờ sản xuất bằng phương pháp sử dụng axit khói hoàn toàn tương đương với các loại cao su tờ có gân và xông khói truyền thống. Hiện nay, nhiều tấn cao su tờ đã được sản xuất ngay trong rừng và đang được thương mại hóa dưới tên gọi **Liquid Smoking Sheet (FDL)** – như một nguyên liệu chất lượng cao cho các nhà máy cao su tại São Paulo và Rio Grande do Sul.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi FINEP-CTPETRO, FINATEC và IBAMA – xin chân thành cảm ơn sự hỗ trợ quý báu này. Nhóm tác giả cũng xin gửi lời cảm ơn đến Công ty Moraes và Ferrari vì đã hào phóng tài trợ mủ cao su cho nghiên cứu. Các tác giả VSF, INCR, MMM, JCR và PAZS xin trân trọng cảm ơn CNPT/IBAMA và CNPq đã cấp học bổng nghiên cứu.

Tài liệu tham khảo

Colthup, N. B., Daly, L. H., & Wiberley, S. E. (1975). *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*. Academic Press.

Fraga, D. W. (1959). Absence of 3,4-structure in natural polyisoprenes. *Journal of Polymer Science*, 41(138), 522–524.

Lucas, E. F., Soares, B. G., & Monteiro, E. (2001). *Caracterização de polímeros: Determinação de peso molecular e análise térmica*. E-Papers.

Marinho, J. R. D., & Monteiro, E. E. C. (2000). Structural characterization of wild rubbers: Microstructure of the rubber extracted from *Ficus elastica* by C-13-NMR. *Polymer Testing*, 19, 667–672.

Newton, E. B., Stewart, W. D., & Willson, W. A. (1947). Crude rubber preparation: Sheet production by continuous coagulation of *Hevea* latex. *Industrial & Engineering Chemistry*, 39, 978–984.