

DOI:10.22144/ctu.jvn.2022.036

TỔNG HỢP CÓ KIỂM SOÁT KÍCH THƯỚC CÁC HẠT LIGNIN TỪ BÃ MÍA VỚI SỰ HỖ TRỢ CỦA THANH SIÊU ÂM

Cao Lưu Ngọc Hạnh^{1*}, Lương Huỳnh Vũ Thanh¹, Nguyễn Trọng Tuấn², Nguyễn Thị Bích Thuỳ¹, Ngô Trương Ngọc Mai¹, Nguyễn Thị Mỹ Huyền³ và Võ Duy Tân³

¹Bộ môn Công nghệ Hoá học, Khoa Công nghệ, Trường Đại học Cần Thơ

²Bộ môn Hoá học, Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Cần Thơ

³Sinh viên khóa 43 ngành Công nghệ kỹ thuật hóa học, Trường Đại học Cần Thơ

*Người chịu trách nhiệm về bài viết: Cao Lưu Ngọc Hạnh (email: clnhanh@ctu.edu.vn)

Thông tin chung:

Ngày nhận bài: 23/10/2021

Ngày nhận bài sửa: 15/11/2021

Ngày duyệt đăng: 22/04/2022

Title:

Size-controlled synthesis of lignin particles from sugarcane bagasse supported by probe-type sonication

Từ khóa:

Bã mía, hạt lignin kích thước nano, liên kết ngang, lignin, siêu âm dạng thanh

Keywords:

Crosslinking, lignin, probe-type sonication, nano-sized lignin particles, sugarcane bagasse

ABSTRACT

The study focused on synthesizing lignin microparticles from sugarcane bagasse lignin via chemical crosslinking with the supporting of probe-type sonication. During the synthesis process, the study gradually controlled the size of lignin particles by adjusting parameters such as the volume ratio between the crosslinking solution and the lignin solution in ethanol and the sonication frequency. Specifically, the optimal parameters such as the volume ratio between citric acid and lignin solution is 4/100 and the sonication frequency is 15 kHz. With these parameters, lignin nanoparticles were obtained with the smallest particle diameter at 187.9 ± 6.7 nm, complete spherical morphology, clear grain boundaries, and relatively uniform particle size distribution. The results from the FTIR exhibit the characteristic peaks of the synthetic lignin and the purity is quite high. In addition, the glass transition temperature of the lignin particles is $\sim 109^\circ\text{C}$ and the melting point is determined to be $\sim 75^\circ\text{C}$ through the DSC.

TÓM TẮT

Nghiên cứu tập trung tổng hợp các hạt vi cầu lignin từ lignin bã mía thông qua quá trình khâu mạng hóa học với sự hỗ trợ của thiết bị siêu âm dạng thanh. Trong quá trình tổng hợp, nghiên cứu đã dần kiểm soát được kích thước của hạt lignin bằng cách điều chỉnh các thông số như tỷ lệ thể tích giữa dung dịch khâu mạng và dung dịch lignin trong ethanol và tần số siêu âm. Cụ thể, các thông số tối ưu như tỷ lệ thể tích giữa citric acid và dung dịch lignin là 4/100 và tần số siêu âm là 15 kHz. Với các thông số này, vi hạt lignin thu được với đường kính hạt nhỏ nhất ở $187,9 \pm 6,7$ nm, hình thái hạt cầu hoàn thiện, có ranh giới rõ ràng giữa các hạt và sự phân bố kích thước hạt tương đối đồng đều. Kết quả từ FTIR thể hiện các đỉnh đặc trưng của hạt lignin tổng hợp và độ tinh khiết khá cao. Ngoài ra, nhiệt độ chuyển thủy tinh của hạt lignin $\sim 109^\circ\text{C}$ và nhiệt độ nóng chảy được xác định $\sim 75^\circ\text{C}$ thông qua DSC.

1. GIỚI THIỆU

Hàng năm, ngành nông nghiệp Việt Nam tạo ra một khối lượng phế phẩm lớn. Theo dự báo của Tổ chức Hợp tác Phát triển Kinh tế và Tổ chức Nông Lương của Liên hợp quốc (OECD-FAO), tiêu thụ đường nội địa tại Việt Nam sẽ đạt khoảng 1,8 triệu tấn vào năm 2023 (Ngọc, 2019). Vì thế, lượng bã mía thải ra rất lớn, gây nguy cơ ô nhiễm môi trường cao. Mặc dù vậy, bã mía chứa đáng kể hàm lượng cellulose, lignin và các loại lignocellulose khác nên gần đây có rất nhiều nghiên cứu tận dụng bã mía để trích ly, biến tính và tổng hợp các hợp chất có giá trị. Tuy nhiên, hầu hết các nghiên cứu đều tập trung vào cellulose mà ít quan tâm đến lignin – một hợp chất cao phân tử có cấu trúc vô định hình vô cùng tiềm năng, có thể tạo ra sản phẩm có giá trị ứng dụng. Hơn thế nữa, việc tổng vật liệu nano từ lignin mang đến nhiều đặc tính độc đáo, lành tính và thân thiện với môi trường, mở ra nhiều hướng đi trong ngành thực phẩm, polymer, mỹ phẩm, y học, ... nhằm nâng cao giá trị hiện có của lignin. Các hạt nanolignin có các ứng dụng tiềm năng trong lĩnh vực y sinh và môi trường, chẳng hạn như kỹ thuật tái tạo mô, cơ nhân tạo và chất mang dẫn thuốc trúng đích (Parvathy et al., 2021).

Ở Việt Nam, tình hình nghiên cứu về việc thu hồi lignin từ dịch đen nhà máy giấy và nhiều nguồn phụ phẩm khác nhau trong nông nghiệp đã và đang là vấn đề được các nhà nghiên cứu quan tâm. Hoàng và ctv. (2018) đã tổng hợp lignosunfonate từ lignin thu hồi theo phương pháp kiềm trong dịch đen được lấy từ nhà máy giấy Hòa Bình. Kết quả là đã tổng hợp thành công sản phẩm lignosunfonate có sức căng bề mặt bé hơn nước, có nhiều ứng dụng với vai trò là chất hoạt động bề mặt trong nhiều lĩnh vực trong công nghiệp. Ở lĩnh vực công nghệ vật liệu, lignin thu hồi và tái sử dụng từ dịch đen nhà máy giấy đem trộn với nhựa novolac nardanol formaldehyde và sử dụng các nguyên liệu từ thiên nhiên như: bột gỗ, bột trấu, xơ dừa, ... thông qua nghiên cứu của Phú và ctv. (2012). Nghiên cứu đã chế tạo thành công tấm vật liệu composite đi từ vỏ hạt điều biến tính bằng lignin và vật liệu có nguồn gốc từ tự nhiên cho độ bền uốn khá tốt so với một số vật liệu có cùng chức năng trên thị trường. Bên cạnh đó, lignin trích ly từ phụ phẩm nông nghiệp như bã mía, lõi ngô, rom rạ, trấu, ... cũng được quan tâm nghiên cứu. Với xu hướng tạo ra vật liệu thân thiện với môi trường, nghiên cứu viên Nguyễn và ctv. (2021) đã chế tạo màng composite phân hủy sinh học dựa trên polyvinyl alcohol và lignin với tỷ lệ khối lượng khác nhau giữa hai thành phần. Kết

quả cho thấy, màng chứa lignin với hàm lượng 25% có cơ tính vượt trội hơn hẳn so với màng PVA ban đầu và đồng thời lignin giúp tăng khả năng hấp thụ bức xạ UV của màng. Các tính chất này giúp màng composite PVA/lignin có thể ứng dụng làm vật liệu thân thiện môi trường có khả năng kháng tia UV. Như vậy, hầu hết các nghiên cứu trong nước về lignin nhìn chung còn rất hạn chế. Đa số các bài báo tập trung vào việc trích ly lignin từ các nguồn phụ phẩm trong nông nghiệp như rom rạ hoặc dịch đen nhà máy giấy, hay sử dụng lignin thô hoặc biến tính để kết hợp với vật liệu khác để tạo ra vật liệu composite thân thiện với môi trường.

Những nghiên cứu về lignin và các ứng dụng của lignin cũng đã được các nhà khoa học nghiên cứu từ rất lâu trong lịch sử khoa học trên thế giới. Sự cải tiến của các hạt nanolignin so với các vật liệu dạng khối hoặc polymer gốc đã được nghiên cứu bởi Yearla et al. (2015). Trong nghiên cứu này, phương pháp kết tủa nano được sử dụng, các hạt nano dioxan lignin (DLNP) và các hạt nanolignin kiềm (ALNP) được chế tạo từ hai nguồn lignin khác nhau, tức là lignin dioxan từ gỗ cứng (DL) và lignin kiềm trong gỗ mềm (AL). Cả DLNP và ALNP đều được chế tạo ở dạng hình cầu với kích thước trung bình là 80–104 nm. Kết quả phân tích cho thấy rằng cả DLNP và ALNP đều có hoạt tính chống oxy hóa và có khả năng bảo vệ *E. coli* chống lại tỷ lệ tử vong do chiếu xạ UV cao hơn so với DL và AL. Hơn thế nữa, khi chiếu xạ trong các khoảng thời gian khác nhau, DLNP đã thể hiện khả năng bảo vệ *E. coli* chống lại tia cực tím vượt trội hơn so với ALNP. Do đó, nghiên cứu này chứng minh rằng các đặc tính chống oxy hóa và chống tia cực tím của DLNP có thể được ứng dụng trong các ngành công nghiệp thực phẩm, dược phẩm và mỹ phẩm. Với khả năng phân hủy tự nhiên, tương thích sinh học và thành phần hoạt tính an toàn, lignin trở thành tiền chất lý tưởng cho tiềm năng phát triển vật liệu nano thân thiện với môi trường. Trong nghiên cứu của Richter et al. (2016), các tác giả đã tổng hợp các hạt nano từ tiền chất lignin được hình thành dựa trên quá trình quá bão hòa, tạo mầm và sự phát triển của hạt thông qua phương pháp kết tủa nhanh. Kết quả tạo ra các hạt nanolignin với sự phân bố kích thước trong khoảng 45 – 250 nm đóng vai trò như chất mang hoạt tính diệt khuẩn có thể phân hủy sinh học với khả năng ảnh hưởng đến môi trường ở mức tối thiểu. Hơn thế nữa, nghiên cứu còn chỉ ra rằng khi kết hợp với lớp phủ bề mặt polyelectrolyte, lớp phủ cho phép kiểm soát điện tích bề mặt của hạt nano và kéo dài sự ổn định của chúng nhằm tạo tiềm năng ứng dụng của vật liệu ở điều kiện pH tối ưu. Bên cạnh đó, vật liệu

nanolignin cũng mang nhiều tiềm năng ứng dụng trong lĩnh vực y sinh. Trong nghiên cứu của Siddiqui et al. (2020), tác giả đã sử dụng một kỹ thuật mới, trong đó đảm bảo sự tự tổng hợp hoàn toàn của lignin bằng phương pháp dịch chuyển dung môi (solvent shift method) và thay đổi độ pH nhanh để tối ưu hóa kích thước của các hạt nanolignin rỗng (BLNP) để phù hợp trong việc hấp thụ tế bào với hiệu suất tối ưu. Để thiết lập BLNP làm chất vận chuyển thuốc, các nghiên cứu về tính an toàn bao gồm khả năng tương thích với máu, độc tính tế bào và các nghiên cứu về độc tính di truyền trên *Drosophila melanogaster* như một sinh vật mô hình đã được thực hiện. Cuối cùng, các hạt nanolignin nạp irinotecan (DLNP) đã được tổng hợp thành công với hiệu quả tải thuốc cao. BLNPs tương thích với các tế bào ung thư phổi và có hiệu quả ngay cả ở nồng độ rất cao và do đó an toàn để sử dụng làm chất vận chuyển thuốc. Các nghiên cứu trên tập trung để tạo ra vật liệu từ lignin với kích thước nano bằng nhiều cách để mở ra các hướng ứng dụng khác nhau. Tuy nhiên, các hạt lignin tổng hợp được chủ yếu đi từ nguồn gỗ, là chính phẩm giá trị cao.

Trong nghiên cứu này, các vi hạt lignin được tổng hợp từ phế phẩm, cụ thể là bã mía. Việc tận dụng nguồn bã mía thải ra mỗi năm để trích ly thu lignin, sau đó tổng hợp hạt nanolignin có tiềm năng ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau là hướng đi mới đầy tiềm năng và triển vọng. Mục tiêu chính của đề tài là tìm ra những thông số tối ưu nhất cho quá trình tổng hợp hạt lignin có kiểm soát kích thước hạt trong phạm vi từ nanomet đến micromet. Điểm mới của nghiên cứu là khâu mạng các chuỗi lignin hòa tan được giảm cấp nhờ vào lực cắt của thanh siêu âm để hình thành các vi hạt lignin. Các hạt sau khi tổng hợp được xác định về kích thước, hình dạng, cấu trúc và kiểm tra tính chất nhiệt của vật

liệu. Nhằm cải thiện kích thước vi hạt lignin tạo ra bằng việc khâu mạng, thiết bị siêu âm dạng thanh được sử dụng trong nghiên cứu.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

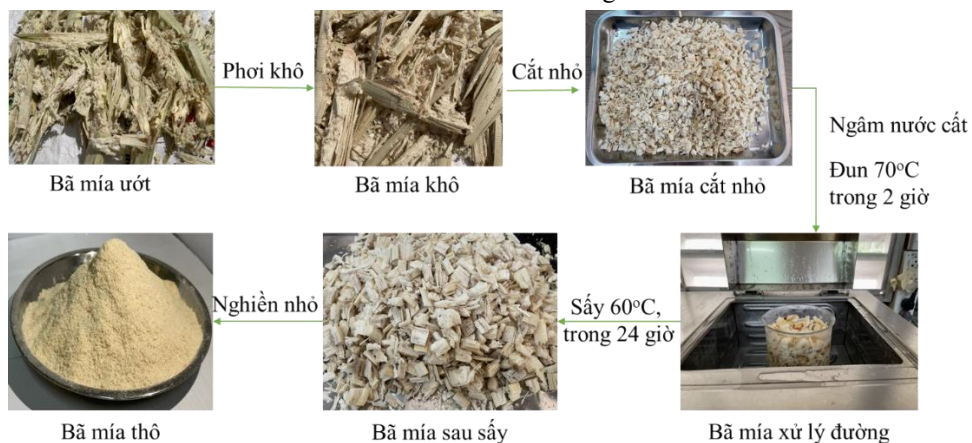
2.1. Nguyên liệu

Các hóa chất được sử dụng trong nghiên cứu bao gồm: sodium hydroxide (NaOH, 98%, Xilong, Trung Quốc), sulfuric acid (H₂SO₄, 98%, Xilong, Trung Quốc), ethylene glycol (C₂H₆O₂, 99%, Xilong, Trung Quốc), formaldehyde solution (CH₂O, Xilong, Trung Quốc), citric acid monohydrate (C₆H₈O₇.H₂O, ≥ 99,5%, Guangdong, Trung Quốc), trisodium citratedihydrate (C₆H₅Na₃O₇.2H₂O, ≥ 99%, Guangdong, Trung Quốc), ethanol (C₂H₅OH, 99,5%, Việt Nam). Tất cả các hóa chất được sử dụng mà không cần tinh chế thêm.

2.2. Trích ly lignin từ bã mía

Quá trình trích ly dựa trên nghiên cứu của Arni et al. (2018) với những thông số tối ưu đã được khảo sát về nhiệt độ, thời gian và nồng độ phần trăm của dung dịch kiềm, hiệu suất trích ly tương đối cao. Quy trình trích ly lignin từ bã mía được thực hiện bằng phương pháp thủy phân bã mía trong môi trường kiềm, sau đó lignin không hòa tan được kết tủa với sulfuric acid tạo ra lignin dạng thò.

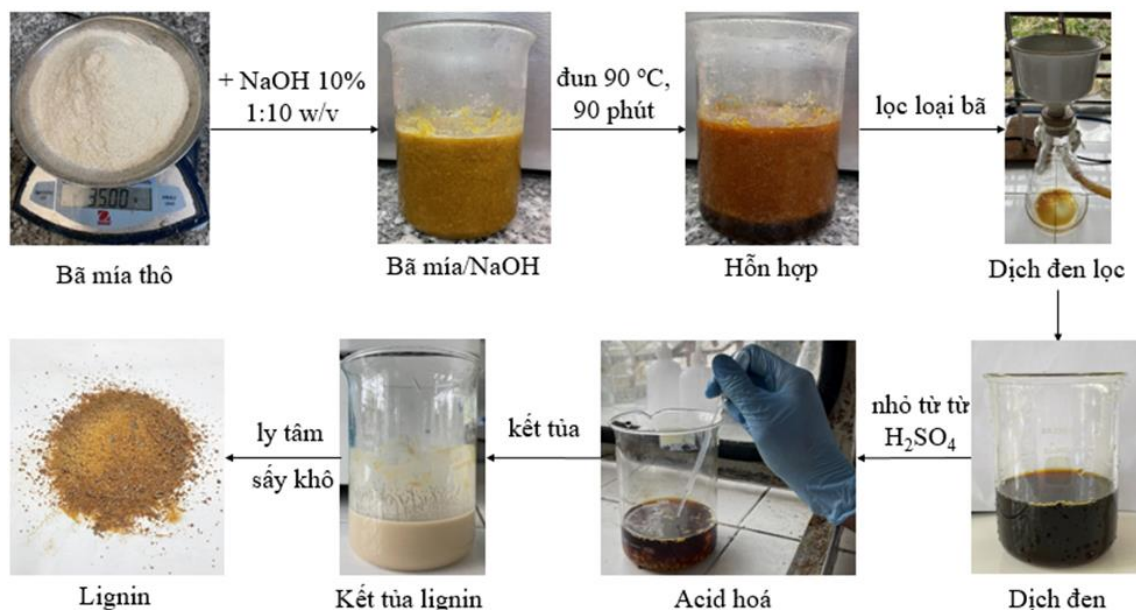
Bã mía sau khi thu gom, phơi khô 1 ngày và cắt nhỏ khoảng 0,5 – 1 cm. Sau đó, bã mía được ngâm với nước cất và đun trong bể điều nhiệt ở 70°C trong 2 giờ nhằm loại bỏ lượng đường còn sót lại. Sau khi loại đường, bã mía được lấy ra và sấy ở 60°C trong 24 giờ. Bã mía sau khi sấy khô đem nghiền mịn và được sử dụng cho thí nghiệm trích ly lignin (Arni et al., 2018). Các bước chuẩn bị nguyên liệu được mô tả trong Hình 1.



Hình 1. Tiền xử lý bã mía

Bã mía sau khi nghiền được xử lý bằng cách đun với NaOH 10% ở 90°C trong 90 phút, sau đó lọc bỏ phần bã thu được dịch đen; nhỏ từ từ H₂SO₄ 98% vào dịch đen tạo kết tủa vàng nhạt, điều chỉnh pH 2. Sau đó, mẫu được ly tâm với tốc độ 5.000 vòng/phút

trong 15 phút thu được kết tủa. Kết tủa được tiếp tục ngâm rửa nhiều lần bằng nước cất đến pH 7. Mẫu thu được sấy ở 50°C trong 24 giờ thu được lignin thô (Arni et al., 2018). Quy trình trích ly lignin được mô tả cụ thể trong Hình 2.



Hình 2. Quy trình trích ly lignin từ bã mía

2.3. Tổng hợp vi hạt lignin từ lignin bã mía

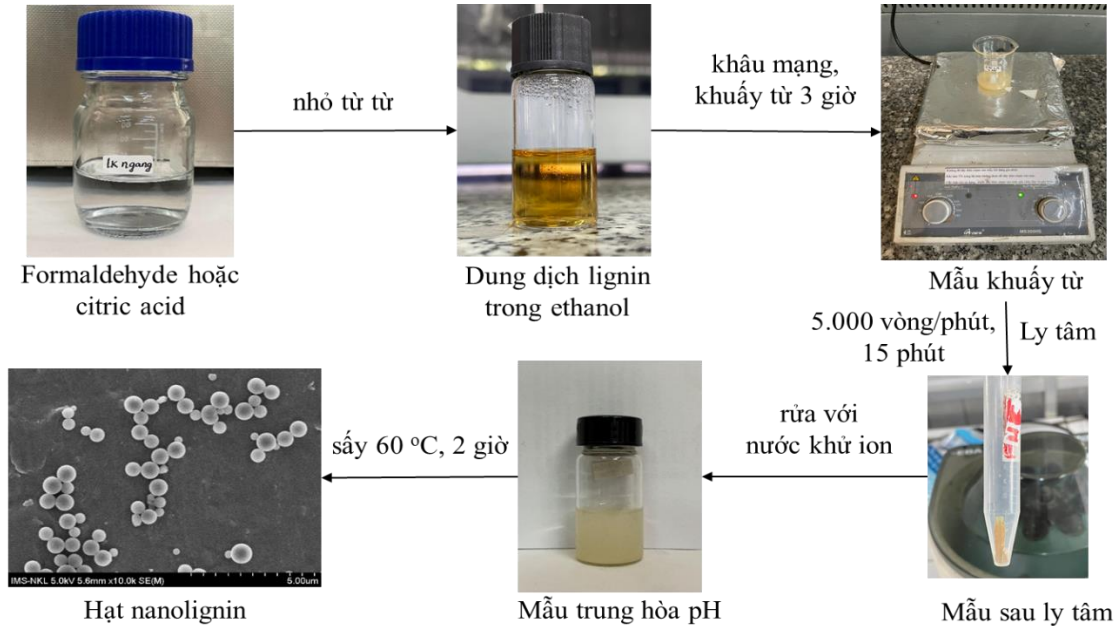
2.3.1. Hòa tan lignin bã mía trong dung môi ethanol

Quá trình hòa tan lignin bã mía trong dung môi được khảo sát dựa trên nhiều yếu tố như: loại dung môi, nồng độ dung môi, hàm lượng lignin hòa tan, nhiệt độ và thời gian hòa tan. Tuy nhiên, kết quả khảo sát này không được trình bày mà chỉ sử dụng kết quả tối ưu để thực hiện. Cụ thể là hòa tan 0,2 gam lignin vào 10 mL dung môi ethanol 70° vào trong bình cầu ba cổ và đặt vào hệ thống sinh hàn hoàn lưu. Sau đó, hỗn hợp được gia nhiệt từ nhiệt độ phòng đến nhiệt độ 50°C trên máy khuấy từ gia nhiệt, giữ ở nhiệt độ này và tiếp tục khuấy từ trong

10 phút để hỗn hợp hòa tan hoàn toàn và thu được dung dịch lignin.

2.3.2. Khâu mạng chuỗi lignin bằng phương pháp hóa học

Sau khi hòa tan tạo thành dung dịch lignin, giai đoạn tiếp theo diễn ra quá trình khâu mạch tạo hạt lignin. Chất liên kết ngang (như formaldehyde hoặc citric acid) được nhỏ từ từ vào 5 mL dung dịch lignin với các tỷ lệ khác nhau. Sau đó, hỗn hợp được khuấy từ 3 giờ ở nhiệt độ phòng, ly tâm với tốc độ 5.000 vòng/phút trong 10 phút, rửa, sấy khô ở 60°C trong 2 giờ thu được hạt lignin. Quy trình khâu mạch hóa học được trình bày chi tiết như Hình 3.

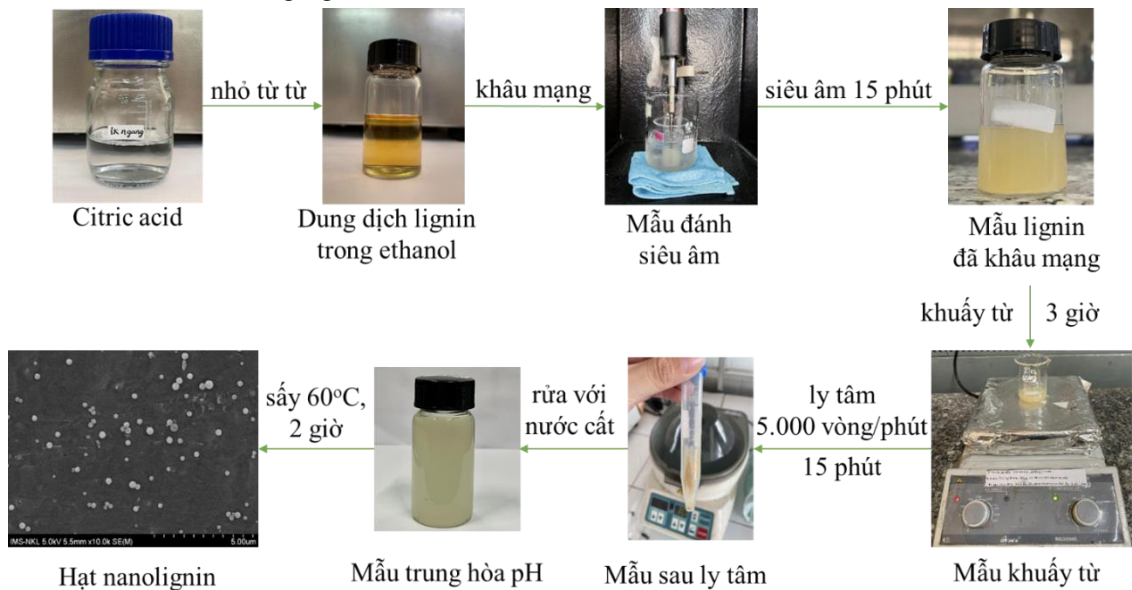


Hình 3. Quy trình khâu mạng chuỗi lignin bằng phương pháp hóa học

2.3.3. Khâu mạng chuỗi lignin bằng phương pháp vật lý – hóa học

Các bước thực hiện quá trình khâu mạng bằng phương pháp vật lý kết hợp hóa học cũng được thực hiện tương tự như khâu mạng hóa học nhưng có sự hỗ trợ của sóng siêu âm với các tần số khác nhau. Cụ thể là chất tạo liên kết ngang được nhỏ từ từ vào

5 mL dung dịch lignin đặt dưới thiết bị siêu âm dạng thanh với các tỷ lệ được khảo sát ở các mức độ khác nhau. Sau đó, hỗn hợp được khuấy từ 3 giờ ở nhiệt độ phòng, ly tâm với tốc độ 5.000 vòng/phút trong 15 phút, rửa, sấy khô thu được hạt lignin. Quy trình khâu mạng vật lý - hóa học được trình bày chi tiết như Hình 4.



Hình 4. Quy trình tổng hợp hạt lignin bằng phương pháp vật lý – hóa học

2.4. Phương pháp phân tích

Hạt lignin sau khi tổng hợp được tiến hành phân tích hình dạng, cấu trúc, kích thước dựa trên kính hiển vi điện tử quét (JEM 2100, Jeol, Nhật Bản). Mẫu được xác định và phân tích cấu trúc hóa học bằng thiết bị quang phổ hồng ngoại Fourier (Nicolet 100 Thermo Scientific) với độ phân giải 500 cm⁻¹ phổ được ghi lại trong phạm vi 400 đến 4.000 cm⁻¹. Thiết bị phân tích nhiệt quét vi sai DSC (200 F3 Maya, Netzsch) được dùng để xác định các tính chất chuyển pha nhiệt của mẫu thông qua việc đo dòng nhiệt tỏa ra hoặc thu vào từ một mẫu đốt nóng trong dòng nhiệt với nhiệt độ quét trong các tốc độ khác nhau. Mẫu được thực hiện bằng cách gia nhiệt mẫu trong môi trường khí N₂. Chén nung được gia nhiệt từ 30 đến 350°C với tốc độ gia nhiệt 10 K/phút và được làm mát từ 350°C đến nhiệt độ phòng để xác định nhiệt độ chuyển thủy tinh (T_g) với tốc độ truyền 20 mL/phút.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Hiệu suất trích ly lignin từ bã mía

Lignin được tổng hợp dựa trên quy trình với các thông số tối ưu của những nghiên cứu trước và được sử dụng cho giai đoạn tiếp theo. Sau khi trích ly,

khối lượng lignin thu được là 4,85 g từ 35 g bã mía ban đầu. Vậy, phần trăm lignin được trích ly từ bã mía:

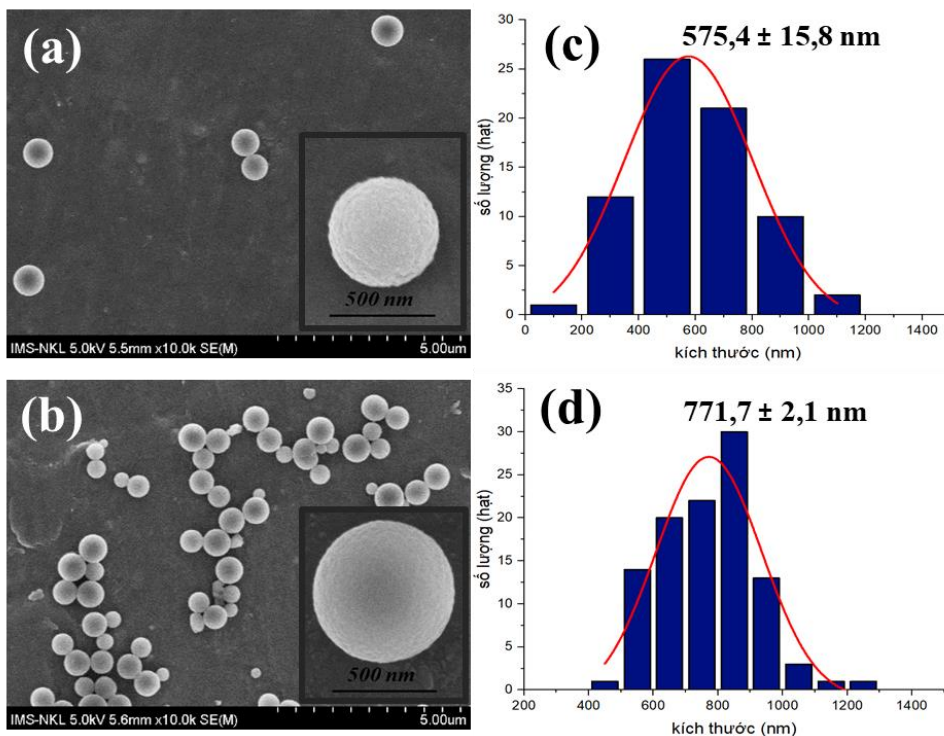
$$H = \frac{m_{LN}}{m_{BM}} \times 100 = \frac{4.85}{35} \times 100 = 14\%$$

Trong đó: m_{LN} là khối lượng lignin thu được; m_{BM} là khối lượng bã mía ban đầu

Như vậy, quá trình trích ly lignin trải qua nhiều giai đoạn từ kiềm hóa đến acid hóa nên hiệu suất sẽ bị tác động bởi nhiều yếu tố. Dựa vào lý thuyết, phần trăm lignin trong bã mía chiếm khoảng 18 – 24% (Anwar et al., 2014) có thể thấy hiệu suất trích ly được ước tính trong khoảng 60 – 80%.

3.2. Kết quả tổng hợp hạt lignin bằng phương pháp hóa học

Hình dáng, kích thước và sự phân bố các hạt lignin được phân tích thông qua ảnh SEM và giản đồ phân bố kích thước hạt thống kê dựa vào ảnh SEM. Đầu tiên, xét về dung dịch lignin/EtOH sử dụng liên kết ngang là formaldehyde với các tỷ lệ thể tích giữa formaldehyde và dung dịch lignin là 1/100 và 3/100 thể hiện trong Hình 5.

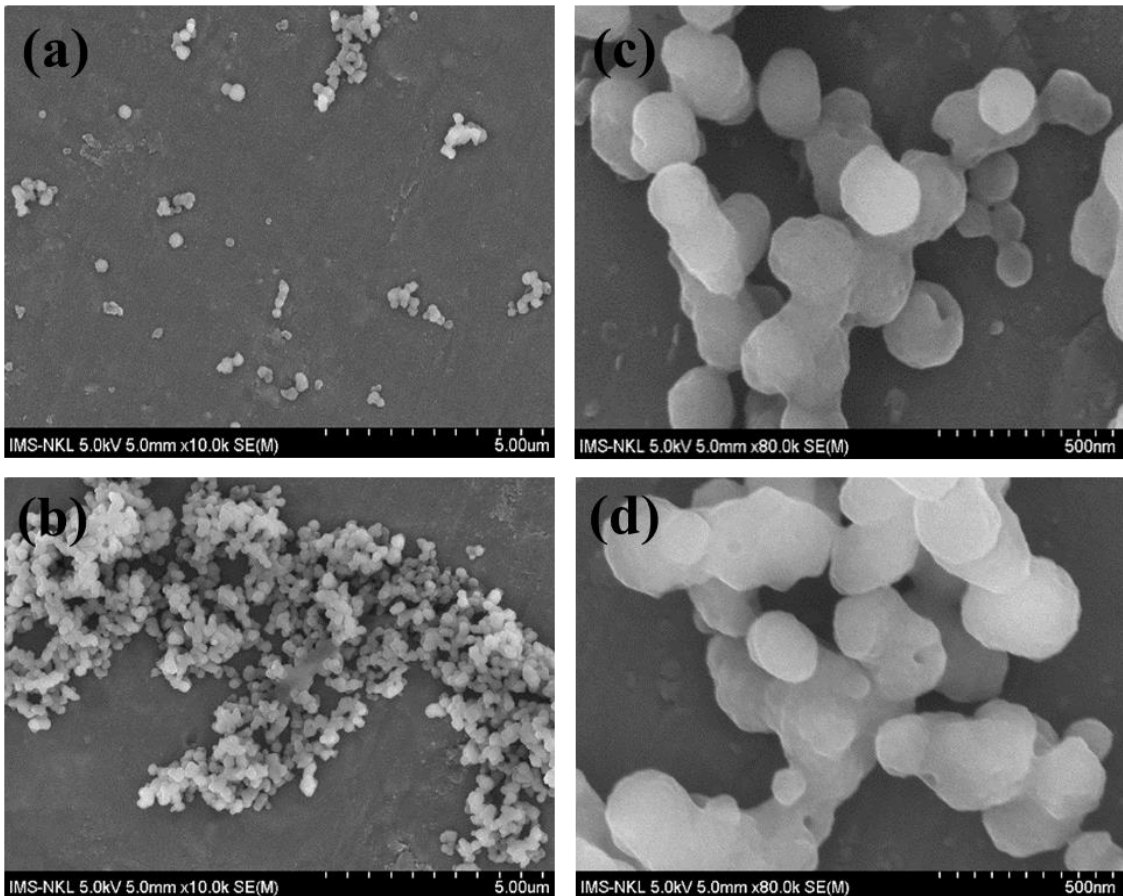


Hình 5. Kết quả SEM của mẫu hạt lignin với tỷ lệ thể tích formaldehyde/dd lignin: 1/100 (a), 3/100 (b) và biểu đồ phân bố kích thước hạt của các mẫu tương ứng (c, d)

Nhìn chung, kết quả ảnh SEM cho thấy các hạt lignin tổng hợp từ dung dịch lignin/EtOH với formaldehyde được sử dụng như chất liên kết ngang có dạng các hạt cầu hoàn chỉnh với bề mặt nhẵn được thể hiện rõ ràng khi được phóng đại lên 80.000 lần và kích thước hạt tương đối to. Cụ thể, mẫu hạt lignin với tỷ lệ thể tích formaldehyde/dd lignin 1/100 có đường kính hạt trung bình là $575,4 \pm 15,8$ nm (Hình 5a) và kích thước hạt phân bố trong khoảng từ 200 đến 1.200 nm (Hình 5c, được thống kê dựa trên ảnh SEM thu được và được xử lý bằng phần mềm ImageJ phiên bản 1.52). Đối với mẫu có tỷ lệ thể tích formaldehyde/dd lignin 3/100, đường kính hạt trung bình $771,7 \pm 20,0$ nm (Hình 5b) và sự phân bố kích thước hạt không đồng đều trải dài trong khoảng 400 – 1.200 nm (Hình 5d). Như vậy, khi sử dụng formadehyde để khâu mạng cho các chuỗi lignin thì kích thước hạt tương đối to và tăng dần từ 575,4 nm đến 771,7 nm khi tăng thể tích liên kết

ngang trong dung dịch lignin từ 1 đến 3. Điều này phù hợp với nghiên cứu trước đây của tác giả Xiao et al. (2019) khi nhận định rằng thể tích liên kết ngang tăng lên sẽ ảnh hưởng tiêu cực đến kích thước hạt lignin thu được. Bởi vì với mật độ liên kết ngang dày đặc, chuỗi lignin trong dung dịch dễ dàng khâu mạng dẫn đến hình thành các hạt với kích thước lớn thông qua quá trình tự lắp ráp. Thêm vào đó, các phân tử lignin dạng chuỗi được điều khiển bởi hình thành tương tác Vander Waals và liên kết $\pi-\pi$ giữa các vòng thơm của lignin và liên kết ngang (Gao et al., 2019).

Thứ hai, xét về dung dịch lignin/EtOH sử dụng chất liên kết ngang là citric acid với tỷ lệ thể tích 1/100 và 3/100. Kết quả khảo sát khi tăng tỷ lệ liên kết ngang từ 1/100 đến 3/100 của các mẫu tương ứng được thể hiện trong Hình 6.



Hình 6. Kết quả SEM của mẫu hạt lignin với tỷ lệ thể tích citric acid/dd lignin: 1/100 (a), 3/100 (b) với độ phóng đại 10.000 lần và 1/100 (c), 3/100 (d) với độ phóng đại 80.000 lần

Kết quả SEM cho thấy quá trình khâu mạch hình thành hạt lignin nhưng hình thái của không rõ rệt và

không có ranh giới rõ ràng giữa các hạt. Tương tự như formaldehyde khi tăng thể tích liên kết ngang

thì kích thước cũng tăng. Tuy nhiên, có thể quan sát thấy rằng, các hạt lignin liên kết ngang với citric acid có kích thước nhỏ hơn rất nhiều so với khi sử dụng formaldehyde. Như vậy, cần có biện pháp cải thiện hình thái và mức độ phân tán của hạt lignin khâu mạng bằng phương pháp hóa học.

3.3. Kết quả tổng hợp hạt lignin bằng phương pháp vật lý - hóa học

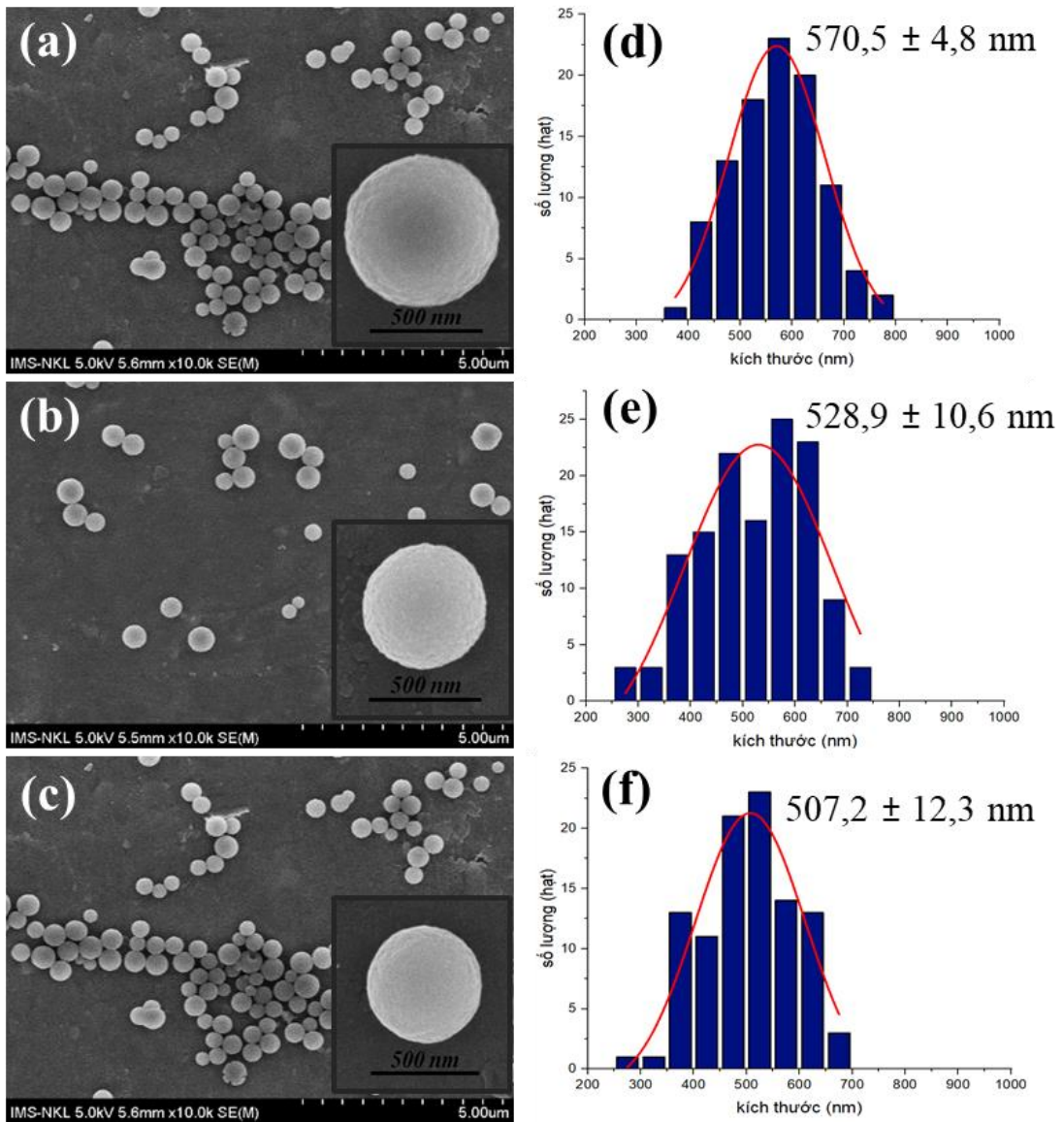
Các kết quả tổng hợp hạt lignin bằng phương pháp hóa học thể hiện kích thước hạt trung bình lên đến hơn 500 nm, các hạt phân tán không đồng đều, hình dáng không rõ ràng. Vì vậy, để cải thiện kích thước hạt đến phạm vi nhỏ hơn thì cần sự hỗ trợ của sóng siêu âm mà cụ thể là thiết bị siêu âm dạng thanh (probe-type sonication). Về nguyên lý, sóng âm thanh di chuyển qua môi trường gây ra sự biến thiên áp suất tạo ra các lỗ hổng giữa các hạt và làm vỡ hạt, biến đổi sóng âm thanh thành năng lượng cơ học. Phản ứng kết hợp siêu âm trong chất lỏng có thể tạo điều kiện cho phản ứng xảy ra nhanh hơn, tăng cường quá trình khâu mạng, cải thiện sự phân tán và kích thước hạt thông qua năng lượng âm thanh ở tần số siêu âm. Bên cạnh đó, kết quả khi sử dụng hai loại liên kết ngang chỉ ra rằng mặc dù mẫu sử dụng citric acid các hạt bị kết tụ nhưng kích thước hạt lại được cải thiện. Chính vì thế, nghiên cứu có kết hợp với thanh siêu âm này chỉ tập trung vào việc sử dụng citric acid trong quá trình tạo hạt lignin.

Để khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố, 5 mL dung dịch lignin/EtOH đặt dưới thiết bị siêu âm dạng thanh được nhỏ từ từ citric acid vào với tỷ lệ thể tích giữa citric acid và dung dịch lignin hòa tan là 1/100 và đánh siêu âm trong 15 phút với tần số siêu âm lần lượt là 5, 10 và 15 kHz. Sau đó, hỗn hợp được khuấy từ, ly tâm, rửa và sấy khô thu được hạt lignin. Hình dáng, kích thước và sự phân bố các hạt lignin được phân tích bằng ảnh SEM như thể hiện trong Hình 7. Nhìn chung, hạt lignin tạo thành có dạng khối cầu hoàn chỉnh và kích thước hạt ở các tần số siêu âm là 5, 10 và 15 kHz tương đối lớn; tuy nhiên, có sự cải thiện đáng kể về hình dạng, độ kết tụ so với mẫu không có sự hỗ trợ của thanh siêu âm

và đặc biệt là sự giảm dần về kích thước khi tăng tần số của quá trình siêu âm.

Cụ thể, ở tần số siêu âm là 5 kHz, đường kính trung bình hạt lignin $570,5 \pm 4,8$ nm và kích thước dao động từ ~ 350 – 750 nm (Hình 7a và 7d). Như vậy, với tần số siêu âm là 5 kHz, kích thước hạt hầu như chưa được cải thiện. Tiếp theo, tần số siêu âm được tăng lên 10 kHz, các khối cầu lignin dần cải thiện về kích thước hạt ($528,9 \pm 10,6$ nm) và bề mặt vật liệu tương đối nhẵn. Giảm độ phân bố kích thước hạt (Hình 7e) chỉ ra rằng mặc dù hạt vẫn khá lớn trong khoảng 250 – 750 nm, song đã được cải thiện khi có sự xuất hiện của hạt với kích thước khoảng 250 – 350 nm, điều này chưa ghi nhận tại tần số siêu âm 5 kHz. Với tần số siêu âm 10 kHz, kích thước hạt đã cải thiện nhưng chưa rõ rệt. Khi tần số siêu âm được tăng lên 15 kHz, kích thước hạt ($507,2 \pm 12,3$ nm) và độ nhẵn bề mặt cũng dần cải thiện so với mẫu 5 kHz và 10 kHz. Sự phân bố kích thước hạt trên giản đồ (Hình 7f) đã được cải thiện rõ rệt trong khoảng 250 – 650 nm, trong đó các hạt kích thước trên 500 nm giảm đáng kể thay vào đó là sự gia tăng hạt có kích thước 250 – 500 nm. Như mong đợi, sự hỗ trợ của yếu tố vật lý mà cụ thể là thanh siêu âm đã giúp cải thiện kích thước của hạt lignin hình thành do quá trình liên kết chéo. Tần số siêu âm càng tăng thì kích thước hạt của các hạt lignin tạo thành càng giảm. Nguyên nhân là do khi điều chỉnh cường độ sóng siêu âm lớn hơn, năng lượng cơ và áp suất tác động vào các chuỗi lignin cũng tăng lên làm giảm độ dài các chuỗi lignin tham gia trong quá trình hình thành hạt thông qua liên kết ngang, dẫn đến kích thước hạt cải thiện đáng kể. Vì vậy, việc đánh siêu âm với tần số 15 kHz được chọn để tổng hợp trong các thí nghiệm tiếp theo.

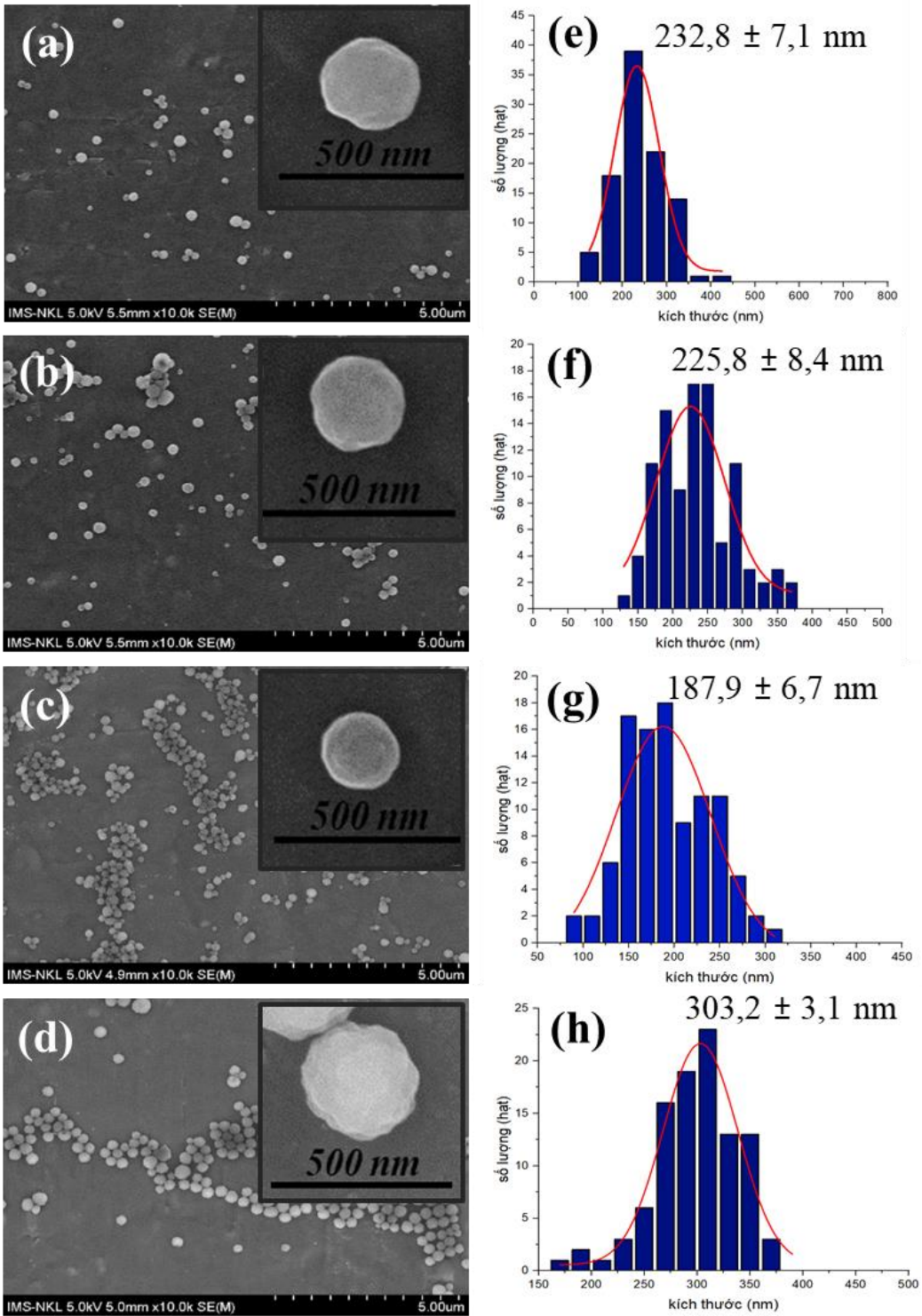
Với tần số siêu âm 15 kHz, các mẫu với tỷ lệ thể tích giữa citric acid và dung dịch lignin như 2/100, 3/100, 4/100, và 5/100 được tổng hợp và tiến hành phân tích về cấu trúc, hình dạng và kích thước thông qua ảnh SEM. Nhìn chung, có sự thay đổi rõ rệt về kích thước hạt khi tăng thể tích của chất liên kết ngang trong khi quá trình tổng hợp hạt lignin.



Hình 7. Kết quả SEM của mẫu hạt lignin với tỷ lệ thể tích citric acid/dd lignin là 1/100 với các tần số siêu âm khác nhau: 5 kHz (a), 10 kHz (b), 15 kHz (c) và biểu đồ phân bố kích thước hạt của các mẫu tương ứng (d, e, f)

Như đã phân tích ở trên, với tỷ lệ thể tích là 1/100, các hạt cầu lignin có kích thước hạt phân bố trong khoảng 250 – 650 nm, đường kính trung bình $507,2 \pm 12,3$ nm. Khi tăng tỷ lệ liên kết ngang lên đến 2/100, hạt lignin ở Hình 8a vẫn là các khối cầu đồng dạng song có sự giảm về mặt kích thước gần như một nửa so với Hình 7c. Tuy nhiên, Hình 8a thể hiện rằng các hạt cầu có bề mặt gồ ghề hơn, hạt cầu không còn hoàn chỉnh so với khi có ít liên kết ngang

tham gia phản ứng hơn. Biểu đồ phân bố kích thước hạt Hình 8e cho thấy các hạt có kích thước trong khoảng 100 – 400 nm với đường kính trung bình là $232,8 \pm 7,1$ nm. Tiếp tục tăng tỷ lệ 3/100 kích thước hạt không thay đổi nhiều nhưng trên biểu đồ phân bố chỉ ra rằng hạt vẫn giảm dần về kích thước khi tỷ lệ hạt trong khoảng 100 – 200 nm tăng lên, đường kính trung bình là $225,8 \pm 8,4$ nm.



Hình 8. Kết quả SEM của mẫu hạt lignin ở tần số siêu âm 15 kHz với tỷ lệ thể tích citric acid/dd lignin khác nhau: 2/100 (a), 3/100 (b), 4/100 (c), 5/100 (d) và biểu đồ phân bố kích thước hạt của các mẫu tương ứng (e, f, g, h)

Như vậy, sau khi gia tăng tỷ lệ thể tích từ 1/100 lên 3/100, đường kính hạt đã được cải thiện hơn một nửa từ $507,2 \pm 12,3$ nm chỉ còn $225,8 \pm 8,4$ nm. Mẫu hạt lignin với tỷ lệ 4/100 cho thấy sự hình thành các hình cầu tương đối hoàn chỉnh, kích thước hạt vẫn tiếp tục được cải thiện (Hình 8c). Sự phân bố kích thước hạt được ghi nhận trong khoảng 75 – 300 nm, có sự xuất hiện của các hạt với kích thước 75 – 200 nm chiếm tỷ lệ khá cao, đường kính hạt trung bình giảm đáng kể đến $187,9 \pm 6,7$ nm, giảm khoảng 40 nm so với mẫu có tỷ lệ 3/100. Tuy nhiên, khi tăng tỷ lệ thể tích là 5/100, kết quả ghi nhận hạt có dấu hiệu tăng kích thước hạt trở lại. Kết quả ở Hình 8d chỉ ra rằng bề mặt các hạt cầu lignin gồ ghề và hình cầu dần trở nên không hoàn chỉnh. Đường kính hạt ghi nhận trong khoảng 150 – 350 nm trên giản đồ phân bố kích thước hạt (Hình 8h) với đường kính trung bình tăng đến $303,2 \pm 3,1$ nm. Như vậy, có sự trái ngược về sự tăng giảm kích thước hạt khi tăng thể tích liên kết ngang và kết hợp với thanh siêu âm so với việc chỉ sử dụng phương pháp hóa học. Bởi vì, khi mẫu được đặt dưới thiết bị siêu âm dạng thanh, năng lượng cơ học ban đầu làm cho các chuỗi lignin phân bố rời rạc và tách biệt. Từ đó, khi kết hợp với liên kết ngang, các chuỗi lignin gần nhau với mật độ thấp sẽ dễ dàng bị tác động bởi tương tác Vander Waals và thực hiện phản ứng khâu mạng nên kích thước hạt được cải thiện.

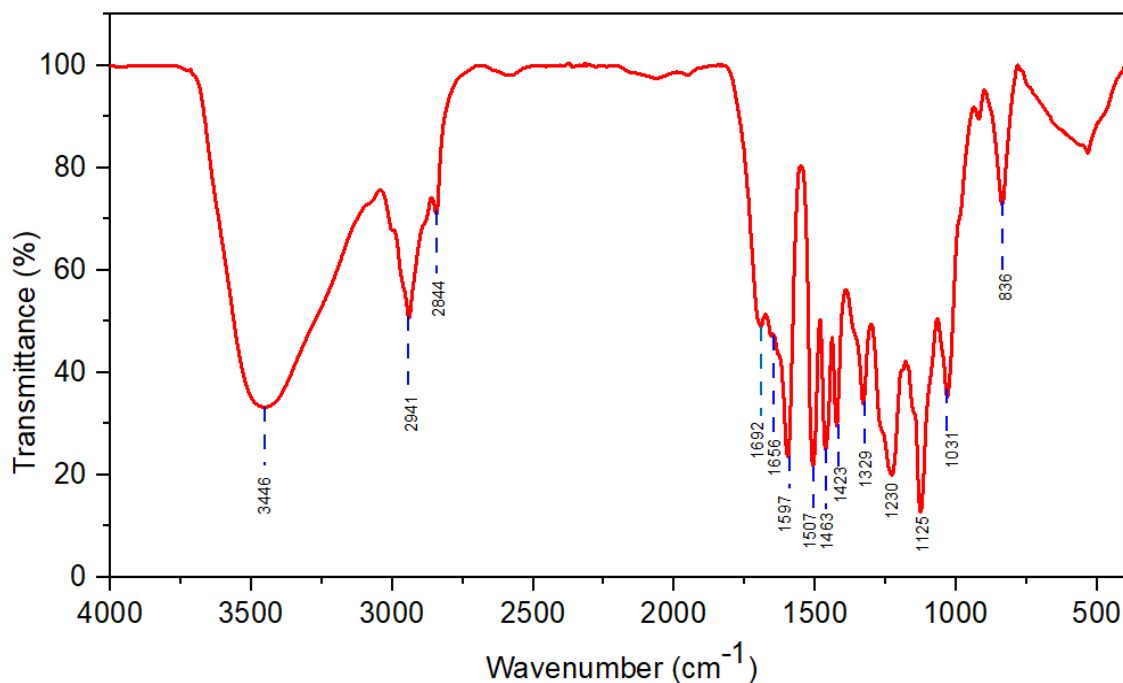
Từ các kết quả phân tích trên, có thể kết luận rằng với tần số siêu âm 15 kHz và tỷ lệ thể tích giữa citric acid và dung dịch lignin trong ethanol là 4/100 thì vật liệu nanolignin tổng hợp được đạt kích thước trung bình tối ưu ($187,9 \pm 6,7$ nm) với hình dạng các khối hạt cầu hoàn chỉnh, đồng nhất và các hạt hầu như không bị kết tụ. Phương pháp sử dụng liên kết ngang kết hợp với sóng siêu âm cho thấy sự phân tán rời rạc của các hạt lignin và hình thái hạt rõ ràng là một đặc điểm cải thiện hơn so với khi sử dụng phương pháp phun lạnh dựa trên đặc tính nóng chảy và độ hòa tan của lignin trong dung môi dimethyl sulfoxide (DMSO) trong nghiên cứu của

tác giả Mishra et al. (2019). Trong nghiên cứu của Mishra, các khối hạt được tạo thành có đường kính trung bình khoảng 150 nm song hình dạng hạt chưa hoàn chỉnh và sự phân bố kích thước hạt không đồng đều. Bên cạnh đó, bằng phương pháp sử dụng vi nhũ tương nước trong dầu để phân tán lignin kiềm sau đó tạo hạt rắn bằng liên kết ngang epichlorohydrin, Nypelö et al. (2015) đã tổng hợp hạt nanolignin với kích thước phân bố trong phạm vi khá rộng từ 90 – 1000 nm. Với nghiên cứu này, khoảng phân bố kích thước chỉ từ 75 – 300 nm, hạt nanolignin tổng hợp được có kích thước chỉ một nửa so với nghiên cứu của Nypelö et al. (2015).

3.4. Kết quả phân tích phổ hồng ngoại Fourier (FTIR)

Nanolignin sau khi tổng hợp sẽ được xác định và phân tích cấu trúc thông qua quang phổ hồng ngoại Fourier. Phổ FTIR của nanolignin tổng hợp được thể hiện trong Hình 9 và được so sánh với phổ FTIR của các nghiên cứu trước đây về nanolignin của Chen et al. (2019) và lignin của tác giả Zhao et al. (2011).

Phổ FTIR của mẫu đã chỉ ra một số đỉnh thể hiện các nhóm chức đặc trưng có trong cấu trúc điển hình của nanolignin đặc biệt ở các đỉnh 1597 cm^{-1} , 1507 cm^{-1} và 1423 cm^{-1} tương ứng với liên kết C-C trong các vòng thơm của phenyl propan. Ngoài ra, từ giản đồ có thể thấy một dãy phổ rộng tập trung ở đỉnh 3446 cm^{-1} , đỉnh phổ này đặc trưng cho nhóm OH⁻ có trong vòng thơm, trong khi đó ở các đỉnh 2941, 2844 và 1462 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết C-H không đối xứng trong nhóm methyl và methylene (Lawther et al., 1996). Đỉnh 1692 cm^{-1} thể hiện liên kết C=O của nhóm ketone, carbonyl và ester không liên hợp. Tiếp tục ở các đỉnh 1329 cm^{-1} và 1230 cm^{-1} lần lượt là các đặc trưng cho vòng syringyl và liên kết C-O của vòng guaiacyl. Ngoài ra, đỉnh tại bước sóng 1125 cm^{-1} là biểu hiện đặc trưng cho liên kết của xylan (Boeriu et al., 2004). Bên cạnh đó, đỉnh 836 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết ở vị trí 2, 6 của vòng thơm syringyl và các hydro của vòng thơm.



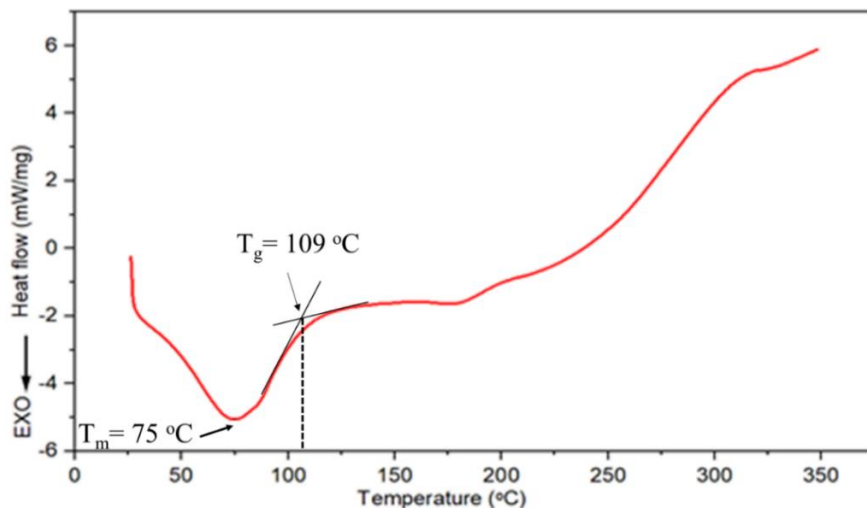
Hình 9. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) của mẫu hạt nanolignin với tỷ lệ thể tích citric acid/dd lignin 4/100 ở mức độ siêu âm 15

Kết quả FTIR của mẫu tương đồng với kết quả nghiên cứu về nano lignin của tác giả Chen et al. (2019). Giản đồ quang phổ FTIR của tác giả cũng cho thấy các nhóm chức đặc trưng của lignin ở các đỉnh từ 1.600 cm^{-1} đến 1.500 cm^{-1} là đặc trưng của liên kết C-C trong vòng thơm của phenyl propan. Đồng thời, kết quả cũng chỉ ra một dãy phổ rộng mà đỉnh của nó ở 3.400 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm OH trong vòng thơm. Tiếp theo là các đỉnh từ 2.900 cm^{-1} đến 2.800 cm^{-1} đại diện cho liên kết C-H không đối xứng trong nhóm methyl và methylene. Ngoài ra, kết quả nghiên cứu cũng cho thấy sự xuất hiện của vòng syringyl, nhóm ketone hay carbonyl,... Đặc biệt, đỉnh 1.125 cm^{-1} là biểu hiện đặc trưng cho nhóm xylan cũng là đặc trưng trong cấu trúc của lignin (Chen et al., 2019).

So sánh kết quả FTIR của mẫu nano lignin tổng hợp và kết quả của tác giả Chen et al. (2019) và tác giả Zhao et al. (2011) có thể kết luận rằng mẫu nanolignin tổng hợp chứa các nhóm đặc trưng tương đồng với các nhóm đặc trưng được tìm thấy trong lignin của các nghiên cứu. Ngoài ra, lignin được tổng hợp từ các nguồn nguyên liệu cũng như phương pháp tổng hợp khác nhau, dẫn đến có sự chênh lệch về các đỉnh (Lawther et al., 1996), tuy nhiên sự chênh lệch này là không đáng kể.

3.5. Kết quả phân tích nhiệt lượng quét vi sai (DSC)

Tính chất nhiệt của nanolignin được xác định bằng phương pháp phân tích nhiệt quét vi sai DSC. Giản đồ DSC của nanolignin tổng hợp được so sánh với kết quả của tác giả Juikar et al. (2017) và tác giả Watkins et al. (2015), được thể hiện trong Hình 10.



Hình 10. Giải đồ DSC của mẫu hạt nanolignin với tỷ lệ thể tích citric acid/dd lignin 4/100 ở mức độ siêu âm 15

Hình 10 cho thấy sự hình thành của nanolignin đã được chứng minh bởi sự phản ứng nhiệt của mẫu trong khoảng nhiệt độ từ 48 đến 125°C (Mousavioun & Doherty, 2010; Mandal & Chakrabarty, 2011). Nhiệt độ chuyển thủy tinh (T_g) được xác định ~109°C và nhiệt độ nóng chảy (T_m) được xác định ~75°C. Các khoảng nhiệt hấp thụ của mẫu đo được khá tương đồng với nghiên cứu về nanolignin của tác giả Juikar et al. (2017). Sự chênh lệch nhỏ về các đỉnh nhiệt cũng như là nhiệt độ chuyển thủy tinh của mẫu so với nghiên cứu của tác giả là do ở mỗi nguồn nguyên liệu lignin khác nhau thành phần cấu trúc cũng như khối lượng phân tử của lignin cũng khác nhau. Độ tinh khiết của lignin ban đầu cũng ảnh hưởng đến nhiệt độ chuyển thủy tinh của mẫu (Heitner et al., 2019). Ngoài ra, kết quả của nghiên cứu này cũng tương đồng với kết quả của Köhnke et al. (2019).

So sánh hai kết quả phân tích DSC của mẫu nano lignin tổng hợp được và kết quả của tác giả với kết quả DSC của lignin trong bài nghiên cứu của tác giả Watkins et al. (2014) có thể thấy rằng nhiệt độ chuyển thủy tinh của lignin từ 60 đến 120°C. Tùy thuộc vào nguồn nguyên liệu tổng hợp lignin ban đầu mà thành phần các phenyl propan hay các liên kết của xylan có sự khác nhau về số lượng dẫn đến có sự khác nhau về mặt cấu trúc (Heitner et al., 2019). Hơn thế nữa, trong quá trình tổng hợp nanolignin, do có sự khác nhau về mặt kỹ thuật dẫn đến sản phẩm nanolignin sau cùng có sự chênh lệch về nhiệt độ chuyển thủy tinh so với lignin ban đầu.

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã trích ly thành công lignin từ nguồn phụ phẩm bã mía với hiệu suất tương đối cao dựa trên các thông số tối ưu của những nghiên cứu trước. Hơn nữa, từ nguồn lignin bã mía trích ly được, nghiên cứu đã sử dụng phương pháp khâu mạch bằng cách sử dụng formaldehyde hoặc citric acid với sự hỗ trợ của thanh siêu âm để tổng hợp thành công các hạt lignin có dạng hình cầu hoàn chỉnh. Trong quá trình tổng hợp, nghiên cứu đã dần kiểm soát được kích thước của hạt lignin bằng cách điều chỉnh các thông số như tỷ lệ thể tích giữa dung dịch khâu mạch và dung dịch lignin trong ethanol và tần số siêu âm. Từ đó, các thông số tối ưu được thiết lập, cụ thể là tỷ lệ thể tích giữa citric acid và dung dịch lignin là 4/100 và tần số siêu âm là 15 kHz. Như mong đợi, với các thông số tối ưu này, các hạt nanolignin được tạo thành có đường kính hạt nhỏ nhất ở $187,9 \pm 6,7$ nm, hình thái hạt cầu hoàn thiện, có ranh giới rõ ràng giữa các hạt, phân bố rời rạc. Quang phổ hấp thụ hồng ngoại FTIR thể hiện các đỉnh đặc trưng của vật liệu nanolignin tổng hợp và độ tinh khiết khá cao khi không có sự xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ lạ hay tạp chất so với mẫu chuẩn đã được công nhận của nghiên cứu trước. Kết quả phân tích từ DSC chỉ ra rằng nhiệt độ chuyển thủy tinh của mẫu nanolignin ~109°C và nhiệt độ nóng chảy được xác định ~75°C. Các khoảng nhiệt hấp thụ của vật liệu phù hợp với nghiên cứu đã công bố.

LỜI CẢM ƠN

Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn Trường Đại học Cần Thơ đã hỗ trợ kinh phí để thực hiện nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Anwar, Z., Gulfranz, M., & Irshad, M. (2014). Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: a brief review. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 7(2), 163-173.
<https://doi.org/10.1016/j.jrras.2014.02.003>
- Arni, S. A. (2018). Extraction and isolation methods for lignin separation from sugarcane bagasse: a review. *Industrial Crops and Products*, 115, 330-339. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.02.012>
- Boeriu, C. G., Bravo, D., Gosselink, R. J., & Dam, J. V. (2004). Characterisation of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy. *Industrial Crops and Products*, 20(2), 205-218.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2004.04.022>
- Nguyễn, B. T. T., Trữ, N. N., Hoàng, T. N. M., Dương, N. H., & Anh, N. T. M. (2021). Nghiên cứu chế tạo và đánh giá tính chất màng composite thân thiện môi trường trên cơ sở polyvinyl alcohol và lignin chiết tách từ bã mía. *TNU Journal of Science and Technology*, 226(06), 3-9.
<https://doi.org/10.22144/ctu.jvn.2021.109>
- Chen, Y., Gong, X., Yang, G., Li, Q., & Zhou, N. (2019). Preparation and characterization of a nanolignin phenol formaldehyde resin by replacing phenol partially with lignin nanoparticles. *The Royal Society of Chemistry*, 9(50), 29255-29262.
<https://doi.org/10.1039/C9RA04827H>
- Ngọc, D. B. (2019, tháng 07). Áp lực cạnh tranh với đường Thái Lan, ngành đường còn nhiều bất cập. http://www.fpts.com.vn/FileStore2/File/2019/08/02/FPTSSugar_Industry_ReportJuly2019_61f3c42c.pdf
- Gao, W. & Fatehi, P. (2019). Lignin for polymer and nanoparticle production: Current status and challenges. *Canadian Society for Chemical Engineering*, 97(11), 2827-2842.
<https://doi.org/10.1002/cjce.23620>
- Heitner, C., Dimmel, D., & Schmidt, J. (2019). Lignin and lignans: Advances in Chemistry. *CRC press*, Taylor & Francis Group.
- Juikar, S. J., & Vigneshwaran, N. (2017). Extraction of nanolignin from coconut fibers by controlled microbial hydrolysis. *Industrial Crops and Products*, 109, 420-425.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.08.067>
- Köhnke, J., Gierlinger, N., Prats-Mateu, B., Unterweger, C., Solt, P., Mahler, A., Schwaiger, E., Liebner, F., & Gindl-Altmutter, W. (2019). Comparison of four technical lignins as a resource for electrically conductive carbon particles. *BioRes.*, 14(1), 1091-1109.
<https://doi.org/10.15376/biores.14.1.1091-1109>
- Lawther, J. M., Sun, R. C., & Banks, W. (1996). Rapid isolation and structural characterization of alkali-soluble lignins during alkaline treatment and atmospheric refining of wheat straw. *Industrial Crops and Products*, 5(2), 97-105.
[https://doi.org/10.1016/0926-6690\(96\)00001-5](https://doi.org/10.1016/0926-6690(96)00001-5)
- Mandal, A. & Chakrabarty, D. (2011). Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization. *Carbohydrate Polymers*, 86(3), 1291-1299.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.06.030>
- Mishra, P. K. & Ekielski, A. (2019). A simple method to synthesize lignin nanoparticles. *Colloids Interfaces*, 3(2), 52.
<https://doi.org/10.3390/colloids3020052>
- Mousavioun, P., & Doherty, W. (2010). Chemical and thermal properties of fractionated bagasse soda lignin. *Industrial Crops and Products*, 31(1), 52-58.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2009.09.001>
- Nypelö, T. E., Carrillo, C. A., & Rojas, O.J. (2015). Lignin supracolloids synthesized from (W/O) microemulsions: use in the interfacial stabilization of Pickering systems and organic carriers for silver metal. *Soft Matter*, 11(10), 2046-2054.
<https://doi.org/10.1039/C4SM02851A>
- Parvathy, G., Sethulekshmi, A. S., Sjaman, J., Raman, A., & Saritha, A. (2021). Lignin based nano-composites: Synthesis and applications, *Process Safety and Environmental Protection*, 145, 395-410.
<https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.11.017>
- Hoàng, P. H., & Hòa, T. D. (2009). Nghiên cứu tổng hợp lignosunfonat từ lignin thu hồi của nhà máy sản xuất bột giấy theo phương pháp kiềm. *Tạp chí Hóa học*, 47(2), 174-179.
- Phú, P. Q., & Phú, H. Đ. (2008, tháng 11). Nghiên cứu tái sử dụng lignin từ dịch đen nhà máy giấy chế tạo vật liệu composite. *Hội nghị khoa học trẻ Đại học Quốc gia – HCM lần 1, Lĩnh vực: Công nghệ vật liệu*, Đại học Bách Khoa thành phố Hồ Chí Minh.
- Richter, A. P., Bharti, B., Armstrong, H. B., Brown, J. S., Plemmons, D., Paunov, V. N., Stoyanov, S. D., & Velev, O. (2016). Synthesis and characterization of biodegradable lignin nanoparticles with tunable surface properties. *Langmuir*, 32(25), 6468-6477.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b01088>
- Siddiqui, L., Bag, J., Mittal, D., Leekha, A., Mishra, H., Mishra, M., Verma, A. K., Mishra, P. K., Ekielski, A., & Iqbal, Z. (2020). Assessing the

- potential of lignin nanoparticles as drug carrier: Synthesis, cytotoxicity and genotoxicity studies. *International Journal of Biological Macromolecules*, 152, 786-802.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.311>
- Watkins, D., Nuruddin, M., Hosur, M., Tcherbi-Narteh, A., & Jeelani, S. (2015). Extraction and characterization of lignin from different biomass resources. *Journal of Materials Research and Technology*, 4(1), 26-32.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2014.10.009>
- Xiao, D., Ding, W., Zhang, J., Ge, Y., Wu, Z., & Li, Z. (2019). Fabrication of a versatile lignin-based nano-trap for heavy metal ion capture and bacterial inhibition. *Chemical Engineering Journal*, 358, 310-320.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.037>
- Yearla, S. R., & Padmasree, K. (2016). Preparation and characterisation of lignin nanoparticles: evaluation of their potential as antioxidants and UV protectants. *Journal of Experimental Nanoscience*, 11(4), 289-302.
<https://doi.org/10.1080/17458080.2015.1055842>
- Zhao, J., Ou, S., Ding, S., & Wang, Y. (2011). Effect of activated charcoal treatment of alkaline hydrolysates from sugarcane bagasse on purification of p-coumaric acid. *Chemical Engineering Research and Design*, 89(10), 2176-2181.
<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2011.02.010>