

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC

VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Lê Hồng Thanh

**NGHIÊN CỨU ĐIỀU CHẾ, TÍNH CHẤT VÀ ỨNG
DỤNG CỦA THAN PHÂN CỰC LÀM NGUYÊN
LIỆU BỘT MÀU CHO MỰC HỆ NƯỚC**

LUẬN VĂN THẠC SĨ

TP. Hồ Chí Minh, tháng 11 năm 2022

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC

VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

Lê Hồng Thanh

NGHIÊN CỨU ĐIỀU CHẾ, TÍNH CHẤT VÀ ỨNG
DỤNG CỦA THAN PHÂN CỰC LÀM NGUYÊN
LIỆU BỘT MÀU CHO MỰC HỆ NƯỚC

LUẬN VĂN THẠC SĨ

Chuyên ngành: Hóa Hữu Cơ

Mã số: 8440114

Hướng dẫn khoa học: PGS.TS. Phạm Hữu Thiện

TP. Hồ Chí Minh, tháng 11 năm 2022

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của riêng tôi dưới sự hướng dẫn của PGS. TS Phạm Hữu Thiện. Các số liệu, kết quả này là trung thực và chưa từng được ai công bố trong bất kỳ công trình nào khác.

Tác giả luận văn

Lê Hồng Thanh

LỜI CẢM ƠN

Trên thực tế không có sự thành công nào mà không gắn liền với những sự hỗ trợ, giúp đỡ dù ít hay nhiều, dù trực tiếp hay gián tiếp của người khác. Trong suốt thời gian từ khi bắt đầu học tập ở trường đại học đến nay, em đã nhận được rất nhiều sự quan tâm, giúp đỡ của quý Thầy Cô, gia đình và bạn bè.

Để luận văn tốt nghiệp được hoàn thành tôi xin gửi lời cảm ơn đến Học viện Khoa học và Công Nghệ đã tạo điều kiện thuận lợi cho tôi thực hiện luận văn tốt nghiệp này. Đặc biệt, tôi xin gửi lời cảm ơn đến thầy PGS. TS Phạm Hữu Thiện, người đã trực tiếp hướng dẫn và có những góp ý tận tình trong suốt quá trình làm luận văn của tôi. Sự tận tâm của thầy cùng với những kiến thức chuyên môn là yếu tố lớn giúp tôi hoàn thành luận văn. Cuối cùng, tôi xin gửi lời cảm ơn đến gia đình, bạn bè và người thân đã động viên tôi vượt qua những khó khăn trong suốt quá trình thực hiện luận văn này.

Mặc dù đã nỗ lực hết mình nhưng do khả năng, kiến thức và thời gian có hạn nên tôi không thể tránh khỏi những sai sót. Kính mong quý thầy cô tận tình chỉ dẫn để tôi rút kinh nghiệm và tự tin khi ra trường.

Tôi xin chân thành cảm ơn!

Tác giả luận văn

Lê Hồng Thanh

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, than đen phân cực được điều chế thành công bằng phương pháp plasma nguội từ nguồn than tre (TT) và than Hi-Black (HB). Các đặc tính của than phân cực được xác định bằng các phương pháp lý hóa hiện đại như: Quang phổ hồng ngoại (FT-IR), phổ nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét (SEM).

Các mẫu than phân cực đã gắn thành công nhóm -OH bằng công nghệ plasma lạnh với thời gian hoạt hóa cũng như lưu lượng dòng khí khác nhau đều phân tán tốt trong nước và có thể ứng dụng làm nguyên vật liệu bột màu đen cho các loại mực văn phòng phẩm. Kết quả cho thấy việc sử dụng phương pháp Plasma nguội kết hợp nguồn khí oxy tinh khiết cho ra sản phẩm than phân cực trong điều kiện tối ưu là: xử lý trong 8 giờ, lưu lượng dòng Plasma 4L/h đạt hiệu quả cao đối với TT (TT_8H-4F); đối với than HB (HB-4H-4F) là 4 giờ xử lý, lưu lượng dòng Plasma 4L/h.

ABSTRACT

In this study, polarized black coal was successfully prepared by cold plasma method from sources of bamboo charcoal (TT) and Hi-Black coal (HB). The properties of polarized coal were determined by modern physicochemical methods such as: X-ray diffraction (XRD), Fourier Transformation infrared (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM) .

Polarized coal samples that have successfully attached the -OH group by cold plasma technology with different activation times and gas flow rates are well dispersed in water and can be applied as black powder materials for stationery ink. The results show that the use of cold plasma method combined with pure oxygen source produces polarized coal products under optimal conditions: treatment for 8 hours, plasma flow rate of 4 L/h with high efficiency for with TT (TT-8H-4F); for HB (HB-4H-4F) is 4 hours of processing, plasma flow rate 4 L/h.

MỤC LỤC

BẢNG CHỮ CÁI VIẾT TẮT	vii
DANH MỤC HÌNH.....	viii
DANH MỤC BẢNG	x
LỜI MỞ ĐẦU	1
Chương 1. TỔNG QUAN.....	3
1.1. Tổng quan về than hoạt tính	3
1.2. Tổng quan về than phân cực	7
1.3. Than phân cực ứng dụng làm nguyên liệu cho ngành sơn phủ và mực in .	10
1.4. Phương pháp plasma nguội và ứng dụng	14
1.5. Mục tiêu và nội dung nghiên cứu của đề tài	16
1.6. Một số nghiên cứu hiện nay liên quan đến đề tài	17
Chương 2. THỰC NGHIỆM	19
2.1. Dụng cụ, hóa chất và thiết bị thí nghiệm	19
2.1.1. Hóa chất	19
2.1.2. Dụng cụ và thiết bị.....	20
2.2. Chế tạo than hoạt tính từ nguyên liệu tre Việt Nam.....	21
2.3. Điều chế than phân cực bằng phương pháp plasma nguội	22
2.3.1 Ảnh hưởng của thời gian xử lý plasma:	23
2.3.2 Ảnh hưởng của lưu lượng dòng khí:	25
2.4. Các phương pháp phân tích các đặc trưng lý hóa của vật liệu.....	26
2.4.1. Phương pháp phổ hồng ngoại (FT-IR)	26
2.4.2. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)	26
2.4.3. Phương pháp kính hiển vi điện tử quét SEM.....	26
2.5. Đánh giá tính chất của than phân cực trong ứng dụng làm bột màu cho mực hệ nước:	27

2.5.1. Tiêu chuẩn đánh giá cho bột than phân cực	27
2.5.2. Tiêu chuẩn đánh giá cho sản phẩm mực bút lông kim	27
2.5.3. Tiêu chuẩn đánh giá cho sản phẩm mực bút lông bi	27
2.5.4. Tiêu chuẩn đánh giá cho sản phẩm mực bút gel.....	28
2.5.5. Các phương pháp đánh giá tiêu chuẩn cho mực hệ nước:	28
Chương 3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN	30
3.1. Đặc trưng lý hóa của than phân cực.....	30
3.1.3. So sánh đặc trưng lý hóa trên nguyên liệu khác nhau	38
3.3. Ứng dụng than phân cực điều chế một số mực hệ nước.....	41
3.3.1 Tính chất của than phân cực trong ứng dụng làm nguyên liệu cho mực hệ nước	41
3.2.1. Ngoại quan.....	42
3.2.2. Khả năng phân tán trong nước.....	42
3.2.3. Giá trị pH và tỷ trọng.....	43
3.3.1 Mực bút lông kim	45
3.3.1.1. Ngoại quan	45
3.3.1.2. Màu sắc	45
3.3.1.3. Giá trị pH	46
3.3.1.4. Độ nhớt.....	46
3.3.1.5. Sức căng bề mặt	47
3.3.1.6. Độ ổn định của bút ở nhiệt độ 10°C, 50°C.....	47
3.3.1.7. Độ lắng của mực:	48
3.3.1.8. Nhận xét chung	49
3.3.2. Mực bút lông bi.....	49
3.3.2.1. Ngoại quan	49
3.3.2.2. Màu sắc	50

3.3.2.3. Giá trị pH	50
3.3.2.4. Giá trị Độ nhớt	51
3.3.2.5. Giá trị sức căng bề mặt	51
3.3.2.6. Độ ổn định của bút ở nhiệt độ 10°C, 50°C.....	52
3.3.2.7. Độ lắng của mực	53
3.3.2.8. Nhận xét chung	53
3.3.3. Mực bút Gel	54
3.3.3.1. Ngoại quan	54
3.3.3.2. Màu sắc	54
3.3.3.3. Giá trị pH	54
3.3.3.4. Độ nhớt.....	55
3.3.3.5. Độ ổn định của bút ở nhiệt độ 10°C, 50°C.....	55
3.3.3.6. Độ lắng của mực	56
3.3.3.7. Nhận xét chung	57
Chương 4. KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ.....	58
4.1. Kết luận	58
4.2. Kiến nghị	58
TÀI LIỆU THAM KHẢO	59
PHỤ LỤC	62

BẢNG CHỮ CÁI VIẾT TẮT

Kí hiệu	Định nghĩa
XRD	Nhiều xạ tia X
SEM	Kính hiển vi điện tử quét
FT-IR	Quang phổ hồng ngoại
HB	Hi-Black
AC	Cacbon hoạt tính
HB-4H-4F	Mẫu than phân cực tổng hợp
TT-8H-4F	Mẫu than phân cực từ than tre
TGA	Phân tích nhiệt khối lượng

DANH MỤC HÌNH

Hình 1. 1. Các dạng than hoạt tính hiện nay trên thị trường	6
Hình 1. 2. Cơ cấu ngành hóa chất hiện nay	11
Hình 1. 3. Sản lượng tiêu thụ trên thị trường sơn của các nước Đông Nam Á	12
Hình 1. 4. Biểu đồ giá trị nhập khẩu của ngành sơn Việt Nam từ 2008-2019 (đơn vị: USD)	13
Hình 1. 5. Các trạng thái của vật chất.....	15
Hình 1. 6. Hệ Plasma áp dụng cho xử lý nước	16
Hình 2.1. Quy trình chế tạo than hoạt tính từ bột tre	21
Hình 2. 2 Quy trình chế tạo than phân cực bằng phương pháp plasma.....	22
Hình 2. 3 Hệ thống plasma nguội dùng để tạo than phân cực.....	23
Hình 3. 1. Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu than tre hoạt tính.....	30
Hình 3. 2. Quang Phổ Hồng Ngoại FT-IR của mẫu than tre hoạt tính.....	31
Hình 3. 3. Quang Phổ Hồng Ngoại FT-IR của các mẫu hoạt hóa Plasma – O ₂ theo thời gian khác nhau.....	32
Hình 3. 4. Ảnh hưởng thời gian hoạt hóa Plasma đến kết quả XRD các mẫu than phân cực.....	33
Hình 3. 5. Ảnh hưởng của lưu lượng khí tạo tia Plasma đến kết quả quang phổ hồng ngoại các mẫu than phân cực.....	36
Hình 3. 6. Ảnh hưởng lưu lượng dòng Plasma đến kết quả XRD các mẫu than phân cực.....	37
Hình 3.7. Ảnh SEM của các mẫu mực (a) Than tre, (b) HB, (c) HB-2H, (d) HB-4H .	38
Hình 3. 8. pH và tỷ trọng của các mẫu	44
Hình 3.9. Màu sắc của mực bút lông kim.....	45
Hình 3.10. pH của mực bút lông kim	46
Hình 3. 11. Độ nhớt	46
Hình 3. 12. Sức căng bề mặt.....	47
Hình 3. 13. Độ ổn định của bút ở nhiệt độ 10°C, 50°C	48
Hình 3. 14. Độ lắng của mực.....	49
Hình 3. 15. Màu sắc của bút lông bi.....	50

Hình 3. 16. Giá trị pH.....	50
Hình 3. 17. Giá trị độ nhớt.....	51
Hình 3. 18. Sức căng bề mặt.....	51
Hình 3. 19. Độ ổn định của bút ở nhiệt độ 10°C, 50°C	52
Hình 3. 20. Độ lắng của mực.....	53
Hình 3. 21. Màu sắc của mực bút gel	54
Hình 3. 22. Giá trị pH.....	54
Hình 3. 23. Độ nhớt	55
Hình 3. 24. Độ ổn định nhiệt độ của bút 10°C, 50°C	56
Hình 3. 25. Độ lắng của mực.....	57

DANH MỤC BẢNG

Bảng 2. 1. Danh mục hóa chất sử dụng trong nghiên cứu.....	19
Bảng 2. 2. Danh mục dụng cụ và thiết bị	20
Bảng 2. 3. Các mẫu than thành phẩm theo thời gian xử lý Plasma.....	24

LỜI MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây, việc nghiên cứu tìm kiếm các nguồn nguyên liệu để sản xuất nhiên liệu sinh học thay thế cho nhiên liệu hóa thạch ngày càng trở nên cấp bách. Việc sử dụng nguyên liệu Biomass để sản xuất than sinh học chọn nền công nghiệp sơn phủ và mực in, cao su không những nâng cao giá trị của quá trình sản xuất mà còn góp phần giải quyết vấn đề ô nhiễm môi trường và đảm bảo cân bằng sinh thái.

Theo thống kê, hàng năm sản xuất nông nghiệp nước ta đã thải ra hơn 101 triệu tấn biomass và các chất thải khác, trong đó tre chiếm khoảng 12,8%, cho đến nay lượng biomass này được vớt bỏ, đốt bỏ gây ô nhiễm môi trường, phá vỡ cân bằng sinh thái các dòng sông, suối hoặc sử dụng làm nhiên liệu đốt. Hiệu quả sử dụng biomass hiện nay chỉ được 10% so với năng lượng mà biomass có thể sinh ra. Trong khi đó, nguồn phế phụ phẩm này được đánh giá là một trong những nguồn nguyên liệu đầy tiềm năng cho sản xuất than sinh học định hướng cho việc sản xuất than phân cực cho công nghiệp sơn phủ và mực in, cao su.

Hiện nay, bột màu than đen được ứng dụng sản xuất trong các ngành công nghiệp như sơn, nhựa, mực in, mực bút viết, ... là những hợp chất hữu cơ có màu đen độc hại với giá thành cao và độc hại với con người và môi trường. Do đó, xu hướng hiện nay, mong muốn thay các hợp chất này bằng các hợp chất than (Những công ty chuyên về bột màu đen như Orion, Cabot, ...), việc thay thế này, bước đầu có hiệu quả tuy nhiên các hạn chế của này là than đen phân tán vào pha nước rất kém, cần thêm chất phụ gia phân tán để hỗ trợ phân tán vào pha nước, dẫn đến giá thành cao và chi phí sản xuất tăng lên.

Nhằm hòa nhập với xu hướng chung của thế giới về vấn đề tìm kiếm nguồn nguyên liệu mới, áp dụng các công nghệ tiên tiến đặc biệt là công nghệ chuyển hóa biomass thành than sinh học hoạt tính và ứng dụng công nghệ plasma nguội tạo ra khí Ozone biến tính bề mặt than (than tre và than công nghiệp của hãng Orion với mã sản phẩm là HiBlack 30L) thành than phân cực có giá trị kinh tế để phục vụ cho nền công nghiệp sơn phủ và mực in, cao su.

Từ những tổng quan và ý tưởng trên, chúng tôi lựa chọn “*Nghiên cứu điều chế, tính chất và ứng dụng của than phân cực làm nguyên liệu bột màu cho mực hệ nước*” để thực hiện các kết quả có trong luận văn.

Chương 1. TỔNG QUAN

1.1. Tổng quan về than hoạt tính

1.1.1. Khái niệm về than hoạt tính

Than đen hay còn gọi là Carbon Black là một hợp chất không phân cực. Than đen được sản xuất bởi quá trình đốt cháy không hoàn toàn của những sản phẩm như tre, gáo dừa, dầu mỏ, ...

Than đen (Carbon Black) có 3 tông màu đen với mức độ: cao, trung bình và thấp phụ thuộc vào công nghệ sản xuất cho ra hàng loạt bột màu có kích cỡ hạt khác nhau.

Hiện tại, trong công nghiệp bột màu than đen chia ra 6 cấp độ đen và ký hiệu như sau

- HCC: High colour channel: độ đen cao
- MCC: Medium colour channel: độ đen trung bình
- RCC: Regular colour channel: độ đen vừa phải
- HCF: High colour Furnace: độ đen cao
- RCF: Regular colour Furnace: độ đen vừa phải
- LCF: Low colour Furnace: độ đen thấp

Tính chất ứng dụng của Than đen (Carbon Black) được chọn theo độ đen, kích thước hạt bột màu từ các phương pháp chế tạo, cụ thể như sau:

- Carbon Black channel/gas: 0.010 – 0.025 μm (đốt cháy khí tự nhiên trong ống)
- Carbon Black Furnace/gas: 0.01 – 0.08 μm (đốt cháy 13000 C khí, Acetylen, dầu trong lò).
- Carbon Black Lamp: 0.05 – 0.10 μm (đốt cháy dầu thực vật, yếm không khí).
- Carbon Black Animal: 0.10 – 0.50 μm (đốt cháy gỗ, xương động vật, yếm khí).

Những thông tin trên là than công nghiệp đang được ứng dụng trong sản phẩm mực in, sơn phủ, vỏ xe, ... Trong đề tài này chúng ta sử dụng song song nguồn than công nghiệp và than sinh học từ cây tre.

Tre thuộc nhóm thực vật đa niên thân gỗ, thân thẳng có nhiều đốt (độ dài đốt tùy thuộc vào tuổi của Tre), thân màu xanh nhẵn bóng bên trong rỗng. Lá tre nhỏ, thon hình kim. Ta thường bắt gặp hình ảnh cây Tre ở các làng quê Việt Nam, ngoài ra Tre cũng được người dân trồng để thu lấy gỗ. Cây Tre có rất nhiều tính năng được người dân tận

dụng: làm nhà, làm thang, làm cọc hay các đồ thủ công mỹ nghệ có giá trị kinh tế nhất định. Ngoài ra Tre còn được tận dụng làm nhiên liệu đốt hay than hoạt tính, điều chế ra sản phẩm có tác dụng như làm than nướng BBQ, làm đẹp, lọc nước, ...

Than hoạt tính: là một dạng của than được xử lý để có những lỗ xốp bé, thể tích nhỏ để tăng diện tích bề mặt cho dễ hấp phụ hoặc tăng cường phản ứng hóa học. Do mức độ vi mao quản cao, chỉ một gam than hoạt tính có diện tích bề mặt vượt quá 800 - 1000 m², được xác định bằng phương pháp hấp phụ khí. Than hoạt tính có thể tạo ra bằng cách xử lý vật liệu than hóa bằng tác nhân hoạt hóa vật lý hoặc tác nhân hoạt hóa hóa học hoặc hoạt hóa hóa học kết hợp với Carbon hóa trong một giai đoạn. Than hoạt tính hiện nay thường được tạo ra từ than củi, gạo dứa và vỏ trấu ... Những loại than hoạt tính có nguồn gốc từ than đá hay cốc thì được gọi là than đá hoạt tính hoặc cốc hoạt tính.

Than hoạt tính có thành phần chủ yếu là carbon, chiếm từ 85% - 95% khối lượng. Phần còn lại là các nguyên tố khác như hydro, nito, lưu huỳnh, oxi, ... có sẵn trong nguyên liệu ban đầu hoặc mới liên kết với carbon trong quá trình hoạt hóa. Thành phần của than hoạt tính thông thường là 88% C, 0.5% H, 0.5% N, 1% S và 6 - 7% O, Hàm lượng oxi có thể thay đổi từ 1 - 20% tùy thuộc vào nguyên liệu và cách điều chế than hoạt tính.

Than hoạt tính có diện tích bề mặt khoảng 800 - 1500 m²/g chủ yếu là do các lỗ nhỏ có bán kính dưới 2mm tạo ra, thể tích mao quản từ 0.2 - 0.6 cm³/g.

1.1.2. Điều chế than hoạt tính

Than hoạt tính thường được sản xuất từ rất nhiều nguồn nguyên liệu sẵn có trong tự nhiên như: than đá, gỗ, mùn cưa, gạo dứa, tre, vỏ lạc, vỏ trấu, ... Tuy nhiên, gạo dứa và cây tre luôn là 2 nguyên liệu được sử dụng nhiều nhất bởi chúng có hàm lượng carbon rất cao và được trồng nhiều ở nước ta.

Than hoạt tính gạo dứa được dùng trong lọc nước, hút mùi, không khí, ... Than tre hoạt tính được dùng nhiều trong việc làm đẹp da, làm trắng răng do bột than tre hoạt tính mịn và ít ăn mòn [1-3].

Ngoài ra, than hoạt tính còn được sản xuất từ nguồn nguyên liệu mới là vỏ trấu.

1.1.3. Ứng dụng than hoạt tính

✚ Công nghiệp: Ứng dụng công nghiệp chính của than hoạt tính là xử lý kim loại cuối. Nó được sử dụng rộng rãi trong tinh chế dung dịch mạ điện [4].

✚ Hoá phân tích: Hỗn hợp 50/50 khối lượng diatomit và than hoạt tính được sử dụng như pha tĩnh trong sắc khí áp suất thấp cho carbohydrate sử dụng dung dịch rượu (5 – 50%) như pha động trong định chuẩn chuẩn bị và phân tích.

✚ Môi trường:

Lọc nước: Than hoạt tính có công dụng lọc các tạp chất trong nước bao gồm thuốc trừ sâu, chất thải công nghiệp và các hoá chất. Tuy nhiên chúng không lọc được các vi khuẩn virus.

Khử mùi, hút ẩm: Than sẽ giúp loại bỏ những mùi hôi khó chịu phát sinh từ việc nấu ăn hoặc những mùi ẩm mốc do thời tiết, côn trùng gây ra.

✚ Trong làm đẹp:

Giúp răng sáng bóng: Than hoạt tính làm trắng răng bằng cách hấp thụ mảng bám và vi khuẩn trên răng, giúp răng sáng bóng đồng thời cũng cố sức khoẻ răng miệng bằng cách thay đổi nồng độ pH trong miệng, ngăn ngừa sâu răng, hôi miệng, các bệnh về nướu.

Vai trò đối với làn da: Làm sạch da, giải độc cho da.

✚ Trong y tế

Giảm đầy hơi: Than hoạt tính có tác dụng làm giảm bớt đầy hơi bằng cách kết hợp và thải các chất làm đầy bụng trong thực phẩm.

Loại bỏ khẩn cấp các độc tố: Than hoạt tính có khả năng loại bỏ các chất độc tố khẩn cấp, có thể được sử dụng ngay khi nuốt phải chất độc hoặc trong trường hợp dùng thuốc quá liều để giảm nguy cơ gây tổn hại nghiêm trọng cho cơ thể.

Hệ tiêu hoá khoẻ mạnh: Với khả năng loại bỏ các độc tố gây ra các phản ứng dị ứng, tổn thương, oxy hoá và làm giảm chức năng miễn dịch, than hoạt tính được sử dụng để giúp cơ thể duy trì một hệ tiêu hoá khoẻ mạnh.

Giảm lượng Cholesterol: Than hoạt tính làm giảm các Cholesterol xấu và tăng các Cholesterol tốt. Nếu sử dụng than hoạt tính thường xuyên sẽ giúp giảm 25% lượng Cholesterol xấu trong và làm tăng đến 41% Cholesterol tốt cho cơ thể.

-
- ✚ Mực in: Than hoạt tính là nguồn nguyên vật liệu điều chế ra bột màu đen hay còn gọi là carbon black, ứng dụng làm mực in cho ngành in ấn bao bì, bút viết ...

1.1.4. Thị trường than hoạt tính toàn cầu theo hình dạng

Dạng hạt: Đây được xem là loại than có kích thước hạt lớn thường được sử dụng nhiều trong các quy trình xử lý nước, nước thải vì độ cố định của nó cao, ít bị rửa trôi.

Bột: Là loại than có dạng bột mịn, thường được sử dụng để xử lý hóa chất tổng hợp như sự cố tràn hóa chất và cũng là nguyên liệu trong các công thức làm đẹp da, làm trắng răng cực kì hiệu quả và đang rất phổ biến trên thị trường.

Ép đùn: Đây là loại than có dạng hình trụ hoặc hình khối thường được sử dụng nhiều trong các bể lọc nước sinh hoạt hoặc trong công nghiệp. Dạng than này cũng được sử dụng khá phổ biến trên thị trường.

Các dạng khác (bao gồm dạng tổ ong và sợi than hoạt tính)



Hình 1. 1. Các dạng than hoạt tính hiện nay trên thị trường

Hiện nay, những công ty lớn trên thị trường thế giới như Cabot Corporation, Osaka Gas Chemicals Co., Ltd., Calgon Carbon Corporation, Haycarb PLC, ADA Carbon Solutions, Inc., Oxbow Activated Carbon, Donau Chemie AG, Evoqua Water Technologies, LLC và Kureha Corporation.

Thị trường than hoạt tính toàn cầu bằng nguyên liệu thô bao gồm: than đá, vỏ dừa, gỗ và một số khác (vỏ Olive và dầu mỏ).

1.2. Tổng quan về than phân cực

1.2.1. Khái niệm

Than phân cực được điều chế bằng kỹ thuật là xử lý oxy hóa bằng các chất oxy hóa pha lỏng hoặc pha khí. Quá trình oxy hóa than đen phân cực chủ yếu làm tăng nồng độ của các nhóm bề mặt hydroxyl và cacbonyl, đặc biệt là nồng độ của các axit cacboxylic [5].

Bản chất và nồng độ của các nhóm chức bề mặt có thể được thay đổi bằng cách xử lý sau nhiệt hoặc hóa học thích hợp. Quá trình oxy hóa trong pha khí hoặc lỏng có thể được sử dụng để tăng số lượng nhóm bề mặt được oxy hóa, trong khi gia nhiệt trong môi trường trơ có thể được sử dụng để loại bỏ một số chức năng này một cách chọn lọc. Sự ra đời của các nhóm chứa oxy trên bề mặt của than giúp tăng cường khả năng hòa tan của chúng trong dung môi nước hoặc dung môi hữu cơ và giảm tương tác van der Waals giữa các Carbon khác nhau [6, 7].

1.2.2. Các phương pháp chế tạo than phân cực

Để tăng cường khả năng hấp phụ của than hoạt tính, các phương pháp biến tính bề mặt thường được áp dụng. Trên thế giới có nhiều nghiên cứu về biến đổi bề mặt của than hoạt tính. Trong đó, các phương pháp thường được sử dụng là phương pháp vật lý (sử dụng tác nhân vật lý như hơi nước, CO₂, ...), phương pháp hóa học (sử dụng tác nhân hóa học như axit hoặc bazơ hoặc các muối kim loại) [8-17]. Về mặt thực hiện bao gồm biến tính một bước và biến tính hai bước [5]:

Biến tính một bước: quá trình nhiệt phân và hoạt hóa diễn ra đồng thời trong sự có mặt của tác nhân hoạt hóa.

Biến tính hai bước: Carbon hóa nguyên liệu thô và sau đó hoạt hóa than với tác nhân hoạt hóa hoặc ngâm tẩm tác nhân hoạt hóa với nguyên liệu rồi mới Carbon hóa.

✚ **Biến tính bằng tác nhân vật lý:**

Than hoạt tính được chế tạo bằng cách sử dụng các tác nhân vật lý (như cơ, nhiệt, điện, ...) đó là quá trình thực hiện 2 giai đoạn. Bước đầu tiên dùng các tiền chất xử lý bằng phương pháp nhiệt phân ở nhiệt độ cao 400 – 900⁰C trong môi trường khí trơ (thường dùng khí N₂ để tiết kiệm chi phí) làm than hóa. Bước thứ hai là hoạt hóa ở nhiệt độ cao hơn với các tác nhân vật lý như không khí, hơi nước, CO₂ hoặc kết hợp nhiều tác nhân với nhau, mà không thêm bất kỳ một chất phản ứng nào vào quá trình. Ở nhiệt

độ từ 700°C thì bề mặt của vật liệu Carbon tăng dần và nhiệt độ tối ưu trong khoảng 700 – 900°C. Trong môi trường có tác nhân oxy hóa, các phân tử của than dễ bị oxy hóa, dẫn đến khi thực hiện quá trình oxy hóa hoàn toàn sẽ hình thành các lỗ xốp có trong bề mặt Carbon. Cấu trúc của lỗ xốp và sự phân bố kích thước lỗ xốp chủ yếu được xác định bởi bản chất của tiền chất và quá trình than hóa và hoạt hóa. Quá trình hoạt hóa cũng loại bỏ lượng Carbon chưa xác định được vị trí, cho nên phần cấu trúc lỗ xốp nhỏ. Ở giai đoạn sau của quá trình hoạt hóa, các lỗ xốp hiện có sẽ được mở rộng và các lỗ xốp lớn cũng sẽ được hình thành bằng cách đốt cháy các vách giữa các lỗ lân cận. Thông thường, bằng cách kéo dài thời gian hoạt hóa có thể gia tăng độ xốp và làm giảm lỗ xốp nhỏ [18, 19].

Biến tính bằng tác nhân hóa học:

Hoạt hóa than bằng tác nhân hóa học là sử dụng các chất hóa học ở dạng rắn, lỏng hoặc khí sử dụng cho quá trình ngâm, tẩm, nghiền ... trước khi đưa đi được xử lý nhiệt. Quá trình hoạt hóa hóa học diễn ra trước hoặc sau khi Carbon hóa hoặc thực hiện đồng thời với quá trình Carbon hóa. Các tác nhân hoạt hóa thường được sử dụng là axit (H_2SO_4 , H_3PO_4), bazơ (KOH , $NaOH$) hoặc các muối $ZnCl_2$, K_2CO_3 , được dùng như các chất khử nước và các chất oxy hóa. Các tác nhân hóa học có thể làm giảm sự hình thành muối trên bề mặt than và giúp tạo ra các lỗ xốp bằng quá trình oxy hóa từng phần. Nhiệt độ hoạt hóa sử dụng trong hóa học nằm trong khoảng 400 – 800°C, khoảng nhiệt độ này thấp hơn so với hoạt hóa bằng phương pháp vật lý. Giai đoạn hoạt hóa hóa học thường kéo dài từ 1 giờ đến 48 giờ, sau giai đoạn hoạt hóa hóa học các tác nhân hoạt hóa hóa học sẽ được loại ra bằng cách rửa với axit hoặc kiềm loãng để trung hòa các chất hóa học còn sót lại sau đó rửa sạch với nước [20, 21].

Thông số quan trọng nhất trong hoạt hóa hóa học là tỉ lệ chất hoạt hóa với tiền chất ảnh hưởng sự phát triển của lỗ xốp. Tỉ lệ tối ưu thường khác nhau đối với các tác nhân hoạt hóa khác nhau. Các tác nhân hóa học giúp phát triển độ xốp của than hoạt tính thông qua các phản ứng khử nước. Trong quá trình hoạt hóa có sự tương tác giữa các hóa chất và khung carbon. Các tác nhân hoạt hóa được lựa chọn dựa trên những ưu điểm mà tác nhân hoạt hóa mang lại như đặc tính không gây ô nhiễm và dễ dàng loại bỏ bằng nước, có thể phục hồi, tái chế để sử dụng tiếp, ...

Biến tính bằng tác nhân axit vô cơ

Các axit vô cơ như H_2SO_4 và H_3PO_4 được sử dụng để oxy hóa một phần bề mặt Carbon và hình thành các nhóm chức axit trên bề mặt như $-HSO_4$, $(PO_4)^{3-}$... Quá trình hoạt hóa được thực hiện bằng cách ngâm tẩm ướt tiền chất Carbon với dung dịch axit nồng độ cao và lượng dư lớn. Sau quá trình ngâm tẩm, hỗn hợp H_3PO_4 / tiền chất thường được xử lý nhiệt nhẹ để làm khô mẫu, sau đó tiếp tục được xử lý ở nhiệt độ cao, rửa sạch để loại bỏ các sản phẩm phụ hình thành trong quy trình hoạt hóa, sấy khô thu được than hoạt tính [22].

Biến tính bằng tác nhân kiềm

Các chất mang tính kiềm như KOH và NaOH không hoạt động như các chất khử nước trên tiền chất [23]. Các tác nhân hoạt hóa này bắt đầu phản ứng $> 700^{\circ}C$ và quá trình hoạt hóa hydroxit hình thành hợp chất muối carbonat đường thông qua phản ứng sau:



Trong đó, M = Na hoặc K.

Biến tính bằng tác nhân oxy hóa mạnh H_2O_2

Than đen được trộn với dung dịch hydro peroxit và hỗn hợp thu được sau đó được làm khô, có thể kèm theo đun nóng để đun sôi chất lỏng, nhằm tạo ra quá trình oxy hóa hiệu quả. Quá trình trộn dung dịch than đen và hydrogen peroxide có thể được thực hiện theo bất kỳ cách nào để tạo thành hỗn hợp, và hỗn hợp này sau đó được làm khô và đun nóng nhằm oxy hóa than đen [24].

1.2.3. Ứng dụng than phân cực

Than phân cực có tính chất phân cực, phân tán tốt trong dung môi phân cực như nước, ethanol, ... Do than phân cực phân tán tốt trong dung môi phân cực, nên khi ứng dụng vào mực hệ nước, ethanol sẽ giảm hàm lượng % chất phân tán trong công thức, rút ngắn thời gian khuấy phân tán, rút ngắn thời gian hoàn thành sản xuất.

Mực: Mực Gel

Mực Bút bi

Mực Bút Lông Kim

Mực Bút Lông Bi

Mực Bút Lông Bàng

Mực dẫn điện: Mực dẫn điện

Sơn dẫn điện

Sản phẩm mỹ thuật: Màu nước

Bút sáp màu

Sáp dầu

Sáp nặn

Mực in phun

Cao su

Nhựa

1.3. Than phân cực ứng dụng làm nguyên liệu cho ngành sơn phủ và mực in

1.3.1. Tổng quan về ngành sơn phủ và mực in

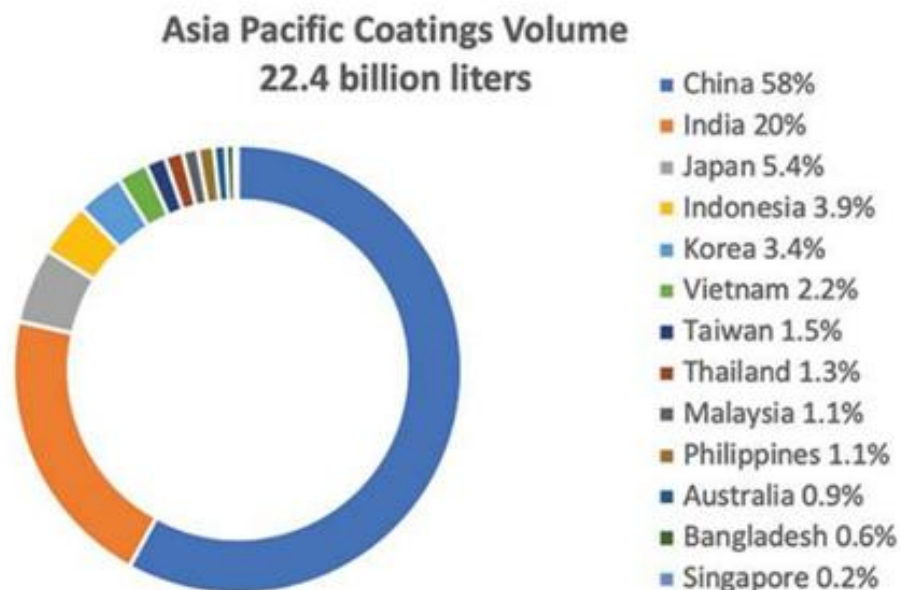
Qui mô: Theo Quyết định số 27/2018/QĐ-TTG về quản lý các sản phẩm hóa chất của Chính phủ, các sản phẩm hóa chất ngành sơn - mực in được sản xuất và sử dụng chính cho ngành sơn-mực in, đồng thời cũng là nguyên liệu phụ gia đầu vào của 1 số ngành liên quan như ngành sản xuất nhựa, ngành sản xuất gốm, sứ, thủy tinh.

Ngành hóa chất sơn - mực in có mức tăng trưởng bình quân hàng năm 10% về sản lượng, đã và đang đóng vai trò quan trọng trong nhiều lĩnh vực ở Việt Nam. Các dự báo cho thấy sản lượng trên thị trường sơn Việt Nam trong năm 2020 sẽ vào khoảng 570 triệu lít với mức tăng trưởng bình quân 7%/ năm; đến năm 2030 là 1.200 triệu lít, tăng trưởng 7,4%/năm. Với mực in, sản lượng vào năm 2020 sẽ là 50.000 triệu lít, tăng trưởng 10%/năm; đến năm 2030 là 100.000 triệu lít, tăng trưởng 7%/năm.



Hình 1. 2. Cơ cấu ngành hóa chất hiện nay

Bất chấp suy thoái kinh tế toàn cầu trong những năm gần đây, ngành sơn - mực in Việt Nam vẫn đang trong xu hướng tăng trưởng, và đồng thời Việt Nam cũng là một khu vực thịnh vượng trên thị trường sơn - mực in ở khu vực Châu Á Thái Bình Dương. Sự phát triển của ngành xây dựng và sự gia tăng của các dự án cơ sở hạ tầng sẽ làm tăng nhu cầu về sơn và chất phủ. Cùng với đó là tốc độ tăng trưởng nhanh chóng của việc sử dụng xe ô tô, mô tô, xe gắn máy ở Việt Nam, nên lượng tiêu thụ sơn phủ cho xe ô tô, xe máy cũng ngày càng tăng. Đồng thời, Việt Nam cũng là quốc gia đứng thứ 11 về ngành công nghiệp đóng tàu. Để đáp ứng nhu cầu tăng trưởng của các loại sơn bảo vệ và hàng hải, chính phủ Việt Nam đang tích cực thúc đẩy đầu tư công nghiệp trong lĩnh vực này. Riêng với ngành mực in, có rất nhiều sản phẩm tiêu dùng cần cải tiến bao bì để thúc đẩy sự phát triển của ngành. Trong năm ngoái, giá trị sản lượng của ngành sơn và mực in Việt Nam đã vượt 1,6 tỷ USD, cho thấy xu hướng tăng trưởng mạnh mẽ. Ngày càng có nhiều nhà sản xuất sơn phủ và nhà cung cấp nguyên liệu hàng đầu đang tìm kiếm hoặc mở rộng đầu tư tại Việt Nam và các nhà đầu tư nước ngoài đang chứng tỏ niềm tin vào sự phát triển của thị trường sơn phủ Việt Nam bằng những hành động thiết thực.

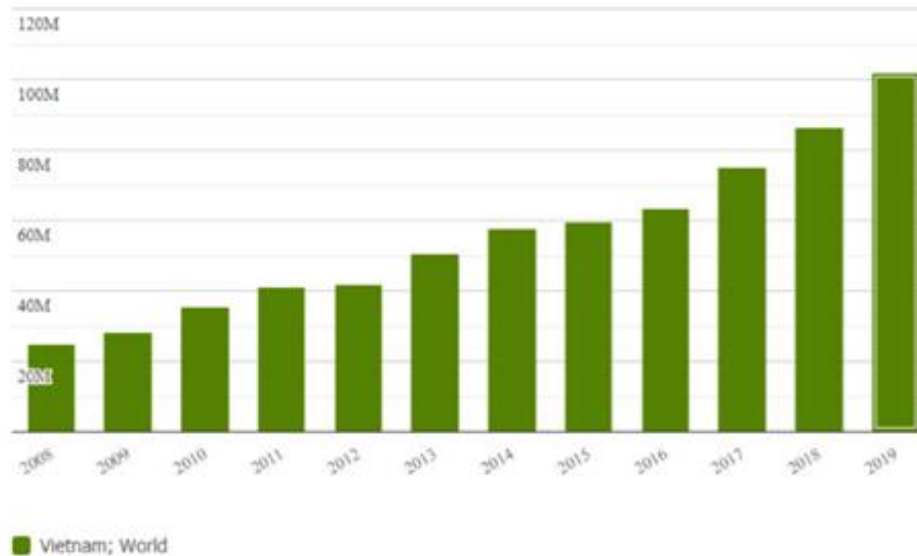


Hình 1. 3. Sản lượng tiêu thụ trên thị trường sơn của các nước Đông Nam Á

1.3.2. Sản xuất, tiêu thụ và xu hướng phát triển hiện nay ở Việt Nam

Sản lượng sơn phủ - mực in của Việt Nam mới chỉ có thể đáp ứng khoảng một nửa lượng tiêu thụ cả nước. Theo báo cáo của tổng cục Hải quan, hơn 80% sơn phủ nhập khẩu từ Việt Nam đến từ Trung Quốc, Hàn Quốc, Nhật Bản, Thái Lan, ... Đồng thời, khoảng 70% nguyên liệu sản xuất sơn phủ cần phải nhập khẩu, trong đó nguyên liệu bột màu vô cơ dành cho sản xuất là một trong những nguyên liệu cần nhập khẩu chính của ngành sơn - mực in.

Theo số liệu thống kê năm 2019, có ước tính đến hơn 600 cơ sở sản xuất sơn nước trên toàn quốc với nhiều nhãn hiệu khác nhau. Tuy nhiên, tình trạng sản phẩm đầu ra cùng nhiều chủng loại với chất lượng khác nhau ảnh hưởng đến chất lượng công trình và sức khỏe người tiêu dùng cũng như an toàn, vệ sinh môi trường. Quy mô thị trường lớn, tăng trưởng nhanh nhưng phụ thuộc nhiều vào nhập khẩu (đặc biệt là các nguyên liệu đầu vào sản xuất) sẽ là một điều kiện thuận lợi cho các doanh nghiệp sản xuất bột màu vô cơ có thể tiến sâu vào thị trường Việt Nam.



Hình 1. 4. Biểu đồ giá trị nhập khẩu của ngành sơn Việt Nam từ 2008-2019 (đơn vị: USD)

Bộ Công thương Việt Nam đã ban hành Quyết định số 1008/QĐ-BCT phê duyệt "Quy hoạch phát triển ngành công nghiệp sơn - mực in Việt Nam tầm nhìn đến năm 2030", trong đó:

- Tốc độ tăng trưởng bình quân giá trị sản xuất công nghiệp ngành công nghiệp sơn - mực in giai đoạn 2021 - 2030 đạt 14%.
- Tỷ trọng giá trị sản xuất công nghiệp của ngành công nghiệp sơn.
- Mực in trong toàn ngành công nghiệp hóa chất đạt 12% vào năm 2030.
- Đến năm 2020, nguồn nguyên liệu trong nước có khả năng đáp ứng được 50% về giá trị tổng nhu cầu của toàn ngành và đến năm 2030 đáp ứng 75%.

Một trong những kế hoạch để phát triển ngành sơn - mực in Việt Nam tầm nhìn đến năm 2030 đó là mở rộng các cơ sở sản xuất sơn - trang trí, nâng cao hiệu suất, chất lượng các sản phẩm sơn - mực in và cùng với đó là xây dựng Nhà máy sản xuất sơn trang trí - xây dựng (tại miền Bắc), Nhà máy sản xuất sơn gỗ (tại miền Bắc hoặc miền Nam), Nhà máy sản xuất mực in chất lượng cao và Nhà máy sản xuất bột màu vô cơ (miền Nam), Nhà máy sản xuất nguyên liệu nhựa (alkyd, acrylic, epoxy, polyurethane, ... và Nhà máy sản xuất dung môi hữu cơ (miền Trung), ... Việt Nam cũng hỗ trợ phát triển một số doanh nghiệp khoa học và công nghệ trong lĩnh vực ngành công nghiệp sơn - mực in đủ mạnh để sản xuất các sản phẩm công nghệ cao, thân thiện với môi

trường, xây dựng được thương hiệu có uy tín trên thị trường trong nước và trên thế giới. Các doanh nghiệp đầu tư mở rộng sản xuất kết hợp đổi mới công nghệ, thiết bị, áp dụng các giải pháp tiết kiệm năng lượng. Ưu tiên đầu tư sản xuất nguyên liệu phục vụ cho ngành và sản xuất sơn - mực in dùng trong các lĩnh vực công nghệ cao. Việt Nam đã và đang tạo những cơ hội để ngành sơn - mực in được phát triển và đây cũng là một thị trường tiềm năng cho các nhà sản xuất nước ngoài đầu tư vào Việt Nam.

Trong đó, bột màu đen hay còn gọi là than đen được sử dụng nhiều trong sơn phủ và mực in.

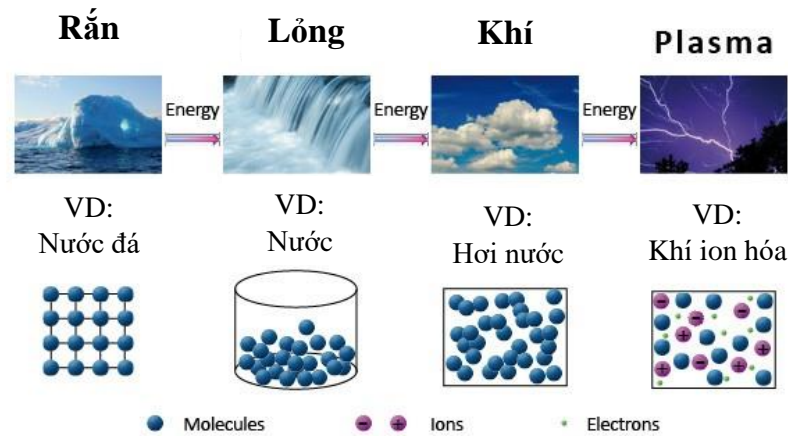
1.4. Phương pháp plasma nguội và ứng dụng

Plasma là trạng thái thứ tư của vật chất (các trạng thái khác là rắn, lỏng, khí) trong đó các chất bị ion hóa mạnh. Đại bộ phận phân tử hay nguyên tử chỉ còn lại hạt nhân; các electron chuyển động tương đối tự do giữa các hạt nhân.

Nếu sự ion hóa được xảy ra bởi việc nhận năng lượng từ các dòng vật chất bên ngoài, như từ các bức xạ điện từ thì plasma còn gọi là plasma nguội. Thí dụ như đối với hiện tượng phóng điện trong chất khí, các electron bắn từ catod ra làm ion hóa một số phân tử trung hòa. Các electron mới bị tách ra chuyển động nhanh trong điện trường và tiếp tục làm ion hóa các phân tử khác. Do hiện tượng ion hóa mang tính dây chuyền này, số đông các phân tử trong chất khí bị ion hóa, và chất khí chuyển sang trạng thái plasma. Trong thành phần cấu tạo loại plasma này có các ion dương, ion âm, electron và các phân tử trung hòa.

Nếu sự ion hóa xảy ra do va chạm nhiệt giữa các phân tử hay nguyên tử ở nhiệt độ cao thì plasma còn gọi là plasma nóng. Khi nhiệt độ tăng dần, các electron bị tách ra khỏi nguyên tử, và nếu nhiệt độ khá lớn, toàn bộ các nguyên tử bị ion hóa. Ở nhiệt độ rất cao, các nguyên tử bị ion hóa tột độ, chỉ còn các hạt nhân và các electron đã tách rời khỏi các hạt nhân.

Plasma không phổ biến trên Trái Đất tuy nhiên trên 99% vật chất thấy được trong vũ trụ tồn tại dưới dạng plasma, vì thế trong bốn trạng thái vật chất, plasma được xem như trạng thái đầu tiên trong vũ trụ.



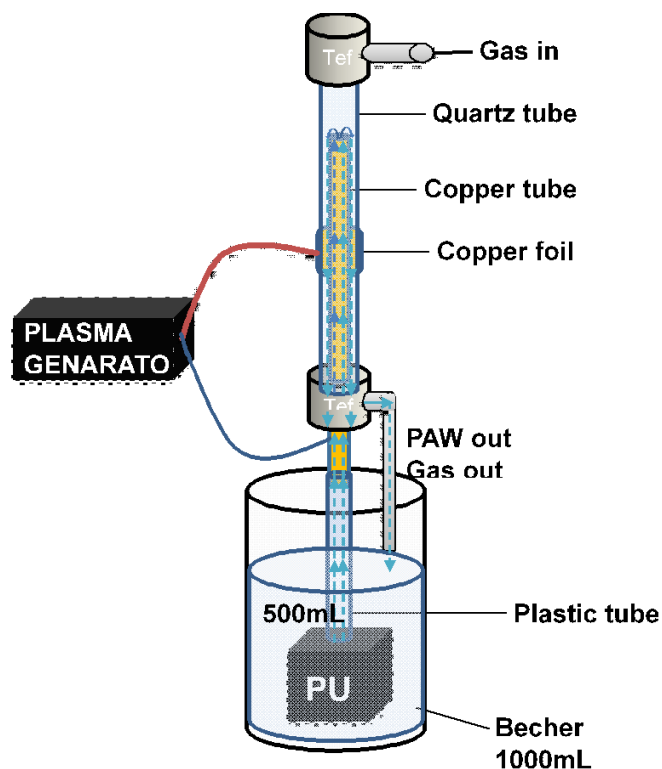
Hình 1. 5. Các trạng thái của vật chất

Trong môi trường không khí, plasma tồn tại các phần tử với đời sống ngắn và dài khác nhau như: radicaux, ions, metastables (O_2^- , O° , HO_2° , N° , H° , O_2^+ , N_2^+ , OH° , O_3 , $NO_x\dots$) [25-26].

Năng lượng mỗi xung cao áp qua các khảo sát khoảng vài chục đến 100mJ, đỉnh xung có thể lên cao tới 30kV trong thời gian rất ngắn khoảng vài trăm ns (vận tốc xung cỡ 1000V/ns), quá trình được điều tiết liên tục với tần số 1 đến 2Khz tạo ra một hệ plasma ổn định trong bình phản ứng.

Thành phần các hợp chất sau phóng điện plasma trong không khí khi tương tác với nước

- Thành phần hỗn hợp trước plasma : O_2 , N_2 , H_2O
 - Sản phẩm trung gian : OH° , H° , O° , N° , NO° , và các ion khác
- Sản phẩm cuối cùng : H_2O_2 , NO_x , O_3 , HNO_2 , HNO_3 , $ONOOH$ và các ion



Hình 1. 6. Hệ Plasma áp dụng cho xử lý nước

Ozone:

Tác nhân Oxi (hoặc Không khí) khi đi qua vùng tia Plasma sẽ sinh ra khí Ozone. Khí Ozone sẽ được sục vào dung dịch than đen (20%) có khoảng pH = 9.50 được điều chỉnh bằng NaOH, trong quá trình sục khí có thể tăng nhiệt độ. Sau thời gian t thì ngưng sục khí ozone. Sau đó, dung dịch than đen (20%) sẽ được lọc qua giấy lọc, và được khử nước bằng nhiệt độ 105⁰C trong 2 giờ để thành dạng bột.

1.5. Mục tiêu và nội dung nghiên cứu của đề tài

Điều chế bột màu than phân cực từ nguồn nguyên liệu tự nhiên sử dụng công nghệ plasma định hướng ứng dụng làm bột màu cho mực hệ nước.

Phân tích tính chất và các đặc trưng lý hoá cho các mẫu than bằng các phương pháp hoá lý hiện đại.

Đánh giá và so sánh khả năng ứng dụng các mẫu than phân cực làm nguyên liệu cho công thức mực hệ nước.

1.6. Một số nghiên cứu hiện nay liên quan đến đề tài

Seungryul Yoo và các cộng sự đã nghiên cứu Xử lý bề mặt ưa nước của than đen sử dụng khí CO₂ bằng hoạt khí plasma. Than đen thể hiện tính dẫn điện làm cho bột kết tụ do lực tĩnh điện tác dụng và phóng điện dung khi được sử dụng để xử lý bề mặt bằng nguồn plasma. Để tránh trở ngại này, một phương pháp không trực tiếp được sử dụng với khí hoạt động được tạo ra thông qua plasma. Khí hoạt tính này tiếp xúc với than đen để tạo thành các teristic ưa nước. Chính nhóm chức cacboxyl COO⁻ gây ra sự cải thiện tính ưa nước và nó được chứng minh là làm tăng bề mặt Cacbon sau quá trình oxy hóa mềm. Khả năng thấm ướt của Carbon Black dần dần được cải thiện với thời gian xử lý plasma nhiều hơn. Điều này được thể hiện qua một thử nghiệm phân tán nước đơn giản. Cuối cùng, dung dịch nước phân tán dần dần tách bột, bột nổi hoặc chìm. Mẫu được xử lý trong 60 phút được chứng minh là duy trì liên tục khả năng phân tán trong nước trong một thời gian dài [27].

Lijun Zhua và các cộng sự đã điều chế và xác định đặc điểm của than ưa nước gắn dopamine: Các hạt nano than đen có tính ưa nước cao đã được điều chế thành công thông qua polymerization of dopamine oxy hóa. Các nhóm catechol ưa nước và indole của polydopamine (PDA) cung cấp cho các hạt nano than đen tính ưa nước tốt và độ ổn định phân tán. Độ dày của lớp polydopamine (PDA) có thể được kiểm soát tốt bằng cách thay đổi nồng độ dopamine và thời gian phản ứng. Các hạt nano Carbon Black ưa nước thu được bằng phương pháp này cho thấy góc tiếp xúc với nước thấp tới 28 và thể hiện khả năng phân tán tuyệt vời trong dung dịch nước, duy trì ổn định trong nhiều tháng. Các phép đo (TGA) xác nhận rằng khả năng chịu nhiệt của than đen được xử lý bằng dopamine là chính ngay cả ở nhiệt độ cao. Phương pháp được trình bày trong nghiên cứu này cung cấp một cách dễ dàng, có thể kiểm soát và thân thiện với môi trường để sửa đổi và chức năng hóa bề mặt của than đen, và phương pháp này rất linh hoạt vì lớp PDA trên bề mặt than đen tạo ra một nền tảng để chức năng hóa một số lượng đáng kể các vật liệu khác [28].

Chengyong Gao và cộng sự đã nghiên cứu ảnh hưởng của một số chất phụ gia (PVP, glycerol, ethylene glycol) đối với hiệu suất của mực nước để in phun mực và cách các chất phụ gia này tương tác với nước. Các trạng thái nước (nước liên kết, nước tự do, nước trong cấu trúc vi mô, nước siêu vi cấu trúc) của ethylene glycol, glycerol và

PVP dung dịch nước với nồng độ khác nhau được xác định bởi LFNMR. Trong số đó, PVP có khả năng giữ nước tuyệt vời, có liên quan đến cấu trúc vi mô của dung dịch nước PVP. Mẫu (PVP K15) có trọng lượng phân tử nhỏ có cấu trúc lỏng lẻo và mẫu (PVP K60) có trọng lượng phân tử lớn thì nhỏ gọn. Các cấu trúc vi mô thể hiện một cấu trúc tổ ong. Thời gian thư giãn T2 liên quan chặt chẽ đến khả năng di chuyển của nước. Khoảng cách giữa các phân tử nước của các thành phần khác nhau và cấu trúc vi mô PVP là khác nhau, vì vậy thời gian thư giãn và độ linh động của nước là khác nhau. Trọng lượng phân tử và nồng độ của PVP càng lớn thì khả năng giữ nước của PVP càng tốt. Mười ba loại mực phân tán trong nước đã được điều chế và hàm lượng glycerol được thay thế bằng nước và PVP (K15, K30, K60) và thông số độ hòa tan của phụ gia được tính theo phương pháp đóng góp của nhóm. Các tính chất hóa lý của mực phân tán được đo (sức căng bề mặt, độ dẫn điện, độ nhớt, pH, hành vi lưu biến) nằm trong phạm vi hoạt động của mực in phun. Dữ liệu hình thành giọt cho thấy rằng PVP trọng lượng phân tử thấp (K30) có lợi cho sự hình thành giọt mực tốt. Trong mực tối ưu hóa (Y3K30), độ chính xác của in được đánh giá, mẫu in có chất lượng tốt và có thể đáp ứng nhu cầu của người tiêu dùng, thuốc nhuộm PVP và phân tán có ái lực mạnh và thúc đẩy nhuộm sợi đồng nhất và cải thiện độ sâu màu và độ bền màu. Tóm lại, bài viết này sẽ cung cấp những lý thuyết mới cho sự phát triển của hệ thống in phun mực trực tiếp [29].

Chương 2. THỰC NGHIỆM

2.1. Dụng cụ, hóa chất và thiết bị thí nghiệm

2.1.1. Hóa chất

Bảng 2.1. Danh mục hóa chất sử dụng trong nghiên cứu

Nguyên liệu	CTHH	Độ tinh khiết	Xuất xứ
Sodium hydroxide	NaOH	95%	Merck
Hydrogen peroxide	H ₂ O ₂	30%	Trung Quốc
Khí Oxi	O ₂	99,9%	Việt Nam
Khí Nitơ	N ₂	99,9%	Việt Nam
Nước DI	H ₂ O	100%	Việt Nam
Phân tán 9M	-	50%	Đức
Glycerin	-	99.5%	Mỹ
Phenoxyethanol	-	99%	Đức
Xanthan Gum	-	98%	Đức
Nguyên liệu tre	-	-	Việt nam
HiBlack 30L	-	95%	Hàn Quốc

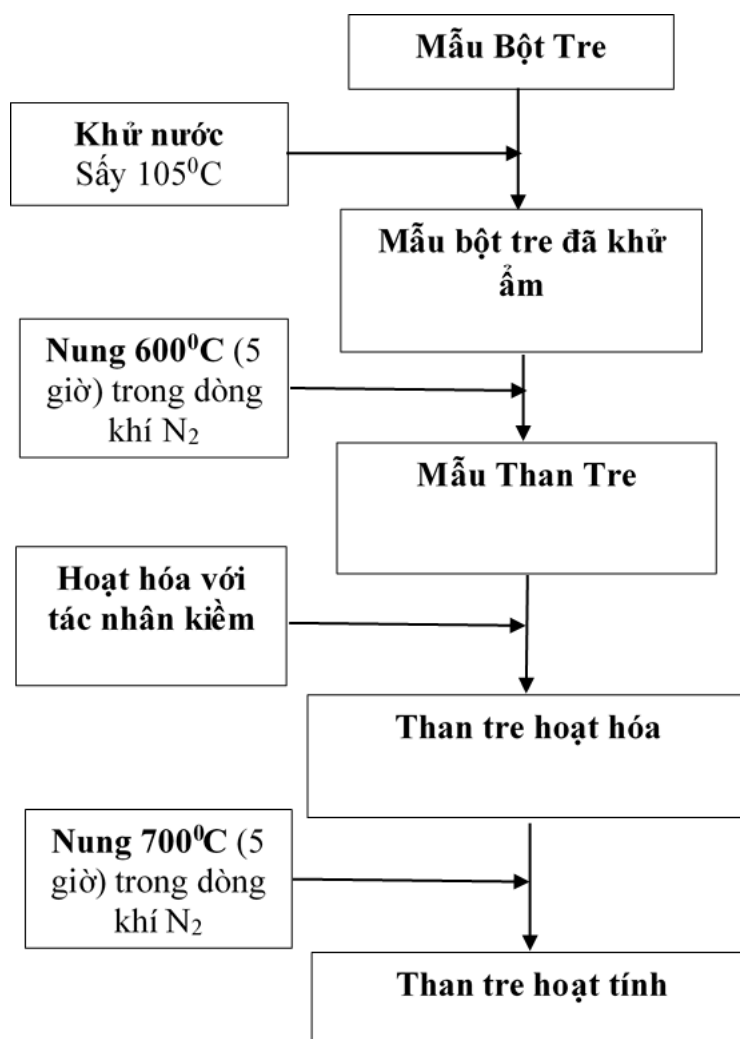
2.1.2. Dụng cụ và thiết bị

Bảng 2.2. Danh mục dụng cụ và thiết bị

STT	Dụng cụ	STT	Thiết bị
1	Becher (100ml, 200mL, 500ml, 1000mL)	1	Máy khuấy từ gia nhiệt
2	Bình định mức (100 mL, 1L)	2	Cân phân tích bốn số
3	Phễu lọc	3	Máy nghiền bi
4	Nhiệt kế	4	Bi nghiền 0.3 – 0.5mm
5	Cốc, đĩa thủy tinh	5	Máy khuấy phân tán IKA
6	Pipet các loại	6	Tủ sấy Binder
7	Ổng đồng	7	Máy đồng hóa IKA
8	Ổng nhựa 10mm	8	Cá từ
9	Giấy lọc	9	Máy Đo Độ Nhớt Brookfield
		10	Bể điều nhiệt Lauda
		11	Máy cân, đo, xác định độ ẩm RADWAG
		12	Máy nghiền 3 trục
		13	Máy thử nét viết HUTT
		14	Máy đo pH, hãng WTW

2.2. Chế tạo than hoạt tính từ nguyên liệu tre Việt Nam

Trong phần nghiên cứu này than tre hoạt tính được điều chế từ mẫu bột than tre theo quy trình sau:



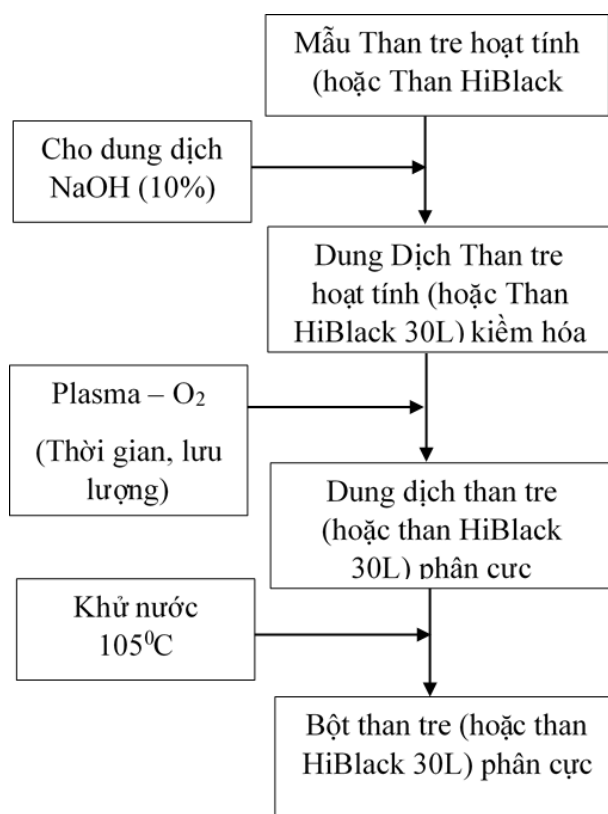
Hình 2.1. Qui trình chế tạo than hoạt tính từ bột tre

✚ Cách thực hiện:

Đầu tiên mẫu bột tre được sấy ở 105°C trong 3 giờ để loại nước trong mẫu. Mẫu sau khi loại nước được nung trong dòng khí Nitơ với tốc độ gia nhiệt là 5°C/phút. Mẫu được nung ở 600°C trong 5 giờ. Tiếp tục mẫu sau khi làm nguội được hoạt hóa với tác nhân kiềm (KOH) nhằm thay đổi tính chất trên bề mặt của mẫu than. Mẫu sau khi hoạt hóa được tiếp tục nung 700°C trong 5 giờ với dòng khí Nitơ hình thành than hoạt tính).

2.3. Điều chế than phân cực bằng phương pháp plasma nguội

Trong phần này các mẫu than phân cực được điều chế bằng phương pháp sử dụng kỹ thuật plasma nguội (Hình 2.2) với nguyên liệu là than HiBlack 30L thương mại và than tre hoạt tính được điều chế ở phần trên. Quy trình điều chế được chỉ ra dưới đây:



Hình 2. 2 Quy trình chế tạo than phân cực bằng phương pháp plasma

✚ Cách thực hiện:

Các mẫu than tre phân cực hoặc than HiBlack 30L được điều chế theo quy trình hình 2.2. Đầu tiên mẫu than tre hoạt tính hoặc mẫu than HiBlack 30L được kiềm hóa bằng dung dịch NaOH (10%). Dung dịch sau khi được kiềm hóa được thay đổi tính chất bề mặt bằng cách sục hỗn hợp khí tạo ra bởi plasma - O₂ với thời gian sục khí khác nhau từ 1 giờ cho đến 8 giờ và với các lưu lượng khí khác nhau từ 1 cho đến 6 lít/giờ. Các mẫu sau khi xử lý plasma - O₂ sẽ được khử nước trong tủ sấy 105°C trong 12 giờ.

Trên cơ sở quy trình tổng quát hình 2.2 các mẫu than phân cực được nghiên cứu điều chế với những điều kiện thay đổi khác nhau như lưu lượng khí oxygen và thời gian phản ứng với plasma.



Hình 2. 3 Hệ thống plasma nguội dùng để tạo than phân cực

2.3.1 Ảnh hưởng của thời gian xử lý plasma:

Để thực hiện khảo sát theo thời gian xử lý plasma, mẫu than tre (TT) hoặc mẫu than HiBlack 30L được thực hiện với điều kiện cố định lưu lượng dòng khí plasma 4

L/giờ, tỉ lệ rắn/lỏng = 0.2 (% wt/v = 20%) mẫu than được ổn định ở nhiệt độ 80°C, tốc độ khuấy 500v/ph và được khảo sát theo thời gian thay đổi khác nhau, trong đó mẫu than tre thay đổi từ 1 giờ đến 9 giờ, mẫu than HiBlack thay đổi từ 1 giờ – 10 giờ. Các mẫu được chỉ ra ở bảng 2.3 và 2.4

Bảng 2. 3. Các mẫu than tre thành phẩm theo thời gian xử lý Plasma

Tên mẫu	Lưu lượng khí (Lít/giờ)	Thời gian (giờ)
TT-3H	4	3 giờ
TT-5H	4	5 giờ
TT-7H	4	7 giờ
TT-8H	4	8 giờ
TT-9H	4	9 giờ

Bảng 2. 4. Các mẫu than HiBlack 30L thành phẩm theo thời gian xử lý Plasma

Tên mẫu	Lưu lượng khí (Lít/giờ)	Thời gian (giờ)
HB-2H	4	2 giờ
HB-3H	4	3 giờ
HB-4H	4	4 giờ
HB-5H	4	5 giờ
HB-6H	4	6 giờ
HB-8H	4	8 giờ
HB-10H	4	10 giờ

2.3.2 Ảnh hưởng của lưu lượng dòng khí:

Để thực hiện khảo sát theo lưu lượng dòng khí phản ứng, mẫu than tre (TT) hoặc mẫu than HiBlack 30L được thực hiện với điều kiện cố định về tỉ lệ rắn/lỏng = 0.2 (% wt/v = 20%) và điều kiện xử lý nhiệt như nhau.

- Mẫu than tre hoạt tính: lưu lượng dòng khí thay đổi từ 1 – 6 L/giờ.
- Mẫu than HiBlack 30L: lưu lượng dòng khí thay đổi từ 1 – 6 L/giờ.

Các mẫu được chỉ ra ở bảng 2.5 và 2.6:

Bảng 2. 5. Các mẫu than tre thành phẩm theo lưu lượng dòng plasma

Tên mẫu	Thời gian (giờ)	Lưu lượng khí (Lít/giờ)
TT-8H-1F	8	1
TT-8H-2F	8	2
TT-8H-3F	8	3
TT-8H-4F	8	4
TT-8H-5F	8	5
TT-8H-6F	8	6

Bảng 2. 6. Các mẫu than thành phẩm theo lưu lượng dòng plasma

Tên mẫu	Thời gian (giờ)	Lưu lượng khí (Lít/giờ)
HB-4H-1F	4	1
HB-4H-2F	4	2
HB-4H-3F	4	3
HB-4H-4F	4	4

HB-4H-5F	4	5
HB-4H-6F	4	6

2.4. Các phương pháp phân tích các đặc trưng lý hóa của vật liệu

Trong nghiên cứu này sử dụng các phương pháp như phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại (FTIR), kính hiển vi điện tử quét (SEM), và quang phổ Raman để đánh giá hình thái, cấu trúc, các liên kết các nhóm chức của than hoạt tính tổng hợp được.

2.4.1. Phương pháp phổ hồng ngoại (FT-IR)

Bản chất các liên kết của các nhóm cấu trúc được xác định bằng phương pháp quang phổ hồng ngoại, sử dụng thiết bị FTIR/NIR – Perkinelmer Frontier (Mỹ), Viện Khoa Học Vật Liệu và Ứng Dụng – Viện Hàn Lâm Khoa Học Công Nghệ Việt Nam. Khối lượng mẫu mỗi lần đo là 3,3 mg, được ép thành tấm mỏng với một lượng xác định KBr với tỉ lệ 1g mẫu /99g KBr (1% wt), tốc độ quét 1 lần/s, phương pháp phân tích phổ hồng ngoại thường nằm trong vùng có số sóng từ 4000 – 400 cm^{-1} , với độ phân giải 128 scans/4 cm^{-1} mỗi phổ.

2.4.2. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)

Cấu trúc mẫu than đen được xác định trên máy D2 Phaser, hãng Bruker, Germany – Trường Đại học Công Nghiệp Thực Phẩm TP.HCM. Trước khi phân tích XRD mẫu được nghiền thành dạng bột mịn, tạo bề mặt phẳng có độ dày khoảng 100 Å sau đó được đo với bức xạ Cu K α bức xạ ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$), góc quét 10 – 70°, bước quét 0.03°, tốc độ quét 0.7°/giây.

2.4.3. Phương pháp kính hiển vi điện tử quét SEM

Kính hiển vi điện tử quét (tiếng Anh: Scanning Electron Microscope, thường viết tắt là SEM), là một loại kính hiển vi điện tử có thể tạo ra ảnh với độ phân giải cao của bề mặt mẫu vật bằng cách sử dụng một chùm điện tử (chùm các electron) hẹp quét trên bề mặt mẫu. Việc tạo ảnh của mẫu vật được thực hiện thông qua việc ghi nhận và phân

tích các bức xạ phát ra từ tương tác của chùm điện tử với bề mặt mẫu vật.

Hình thái cấu trúc được nghiên cứu từ các ảnh SEM được đo bằng các thiết bị SEM (Hitachi S – 4800, Trung tâm nghiên cứu triển khai khu công nghệ cao TP. Hồ Chí Minh).

2.5. Đánh giá tính chất của than phân cực trong ứng dụng làm bột màu cho mực hệ nước:

2.5.1. Tiêu chuẩn đánh giá cho bột than phân cực

- Ngoại quan: dạng bột màu
- Tính chất hóa lý:
 - pH > 7 (50g/l) (20°C)
 - Tỷ trọng: 1.700 – 1.900 g/m³
 - Khả năng phân tán trong nước: Pha tỷ lệ than phân cực : nước là 1:50, than phân cực được điều chế phân tán tốt trong nước, màu dung dịch than phân cực là dung dịch màu đen. Không nhìn thấy than phân cực bị lắng sau 4 giờ.
 - Độ ẩm < 5%

2.5.2. Tiêu chuẩn đánh giá cho sản phẩm mực bút lông kim

Than phân cực phải đạt một số chỉ tiêu khi được sản xuất ra thành phẩm bút lông kim như sau:

✚ Tiêu chuẩn:

- Ngoại quan: Đồng nhất, không có hiện tượng nổi váng mốc, lắng cặn, không bị nhớt. Mùi đặc trưng của mực, không có mùi hôi thối.
- Màu sắc mực: Giống màu mực đang sản xuất.
- pH: 7.0 – 9.0
- Độ nhớt: 4.0 – 6.0 cps
- Sức căng bề mặt: 43 – 47 mN/m
- Độ ổn định của bút ở nhiệt độ 10°C, 50°C
- Độ lắng của mực

2.5.3. Tiêu chuẩn đánh giá cho sản phẩm mực bút lông bi

Than phân cực phải đạt một số chỉ tiêu khi được sản xuất ra thành phẩm bút lông bi như sau:

 **Tiêu chuẩn:**

- Ngoại quan: Đồng nhất, không có hiện tượng nổi váng mốc, lắng cặn, không bị nhớt. Mùi đặc trưng của mực, không có mùi hôi thối.
- Màu sắc mực: Giống màu mực đang sản xuất.
- pH: 7.0 – 9.0
- Độ nhớt: 6.0 – 12.0 cps
- Sức căng bề mặt: 35 – 45 mN/m
- Độ ổn định của bút ở nhiệt độ 10°C, 50°C
- Độ lắng của mực

2.5.4. Tiêu chuẩn đánh giá cho sản phẩm mực bút gel

Than phân cực phải đạt một số chỉ tiêu khi được sản xuất ra thành phẩm bút lông Bi như sau:

 **Tiêu chuẩn:**

- Ngoại quan
- Màu sắc mực
- pH: 8.0 – 9.0
- Độ nhớt: 900 – 1300 cps
- Độ ổn định của bút ở nhiệt độ 10°C, 50°C
- Độ lắng của mực

2.5.5. Các phương pháp đánh giá tiêu chuẩn cho mực hệ nước:

STT	CHỈ TIÊU	TIÊU CHUẨN ĐÁNH GIÁ	PHƯƠNG PHÁP THỬ
1	Ngoại quan	Đồng nhất, không có hiện tượng nổi váng mốc, lắng cặn, không bị nhớt. Mùi đặc trưng của mực, không có mùi hôi thối.	Quan sát bằng mắt và nhận xét
2	Màu sắc mực	Giống màu mực đang sản xuất.	Quan sát bằng mắt và nhận xét

3	pH	-	ASTM E07-19
4	Tỷ trọng	-	Phương pháp xác định tỷ trọng. Ký hiệu: TLMNqmlW05 (*)
5	Độ phân tán	Dung dịch màu đen, than không bị lắng sau 4 giờ	Pha dung dịch than phân cực với nước theo tỷ lệ 1:50. Sau 4 giờ quan sát và nhận xét.
6	Độ nhớt (cps)	-	Phương pháp xác định độ nhớt của chất lỏng bằng máy đo độ nhớt. Ký hiệu: TLMNqmlW02 (*)
7	Sức căng bề mặt (mN/m)	-	Phương pháp xác định sức căng bề mặt của chất lỏng bằng máy đo sức căng Kruss – Model K6 và vòng quay Du Nouy. Ký hiệu: TLMNqmlW20 (*)
8	Độ bền nhiệt ở 10 ⁰ C	Bút viết ra mực bình thường và màu mực không thay đổi.	Bước 1: Lắp ráp thành bút hoàn chỉnh. Bước 2: Đậy nắp, đặt bút nằm ngang và để qua môi trường 10 ⁰ C ± 2. Bước 3: Sau 48 giờ, lấy ra để bút ổn định ở nhiệt độ thường 24 giờ và thử máy theo Phương pháp xác định chiều dài nét viết & lượng mực bằng máy thử nét viết. Ký hiệu TQMW74 (*)
9	Độ bền nhiệt ở 50 ⁰ C	Bút viết ra mực bình thường và màu mực không thay đổi.	Bước 1: Lắp ráp thành bút hoàn chỉnh. Bước 2: Đậy nắp, đặt bút nằm ngang và để qua môi trường 50 ⁰ C ± 2. Bước 3: Sau 48 giờ, lấy ra để bút ổn định ở nhiệt độ thường 24 giờ và thử máy theo Phương pháp xác định chiều dài nét viết & lượng mực bằng máy thử nét viết. Ký hiệu TQMW74 (*)
10	Độ lắng của mực	Màu mực khi viết trên giấy không thay đổi so với ban đầu.	Bước 1: Lắp ráp thành bút hoàn chỉnh và để ổn định 12 giờ. Bước 2: Đặt đầu bút hướng lên (↑) ở nhiệt độ 50 ⁰ C ± 2. Bước 3: Sau 48 giờ, lấy bút ra và để ổn định 12 giờ ở nhiệt độ phòng. Bước 4: Viết lên giấy vi tính Bước 5: Quan sát và nhận xét.

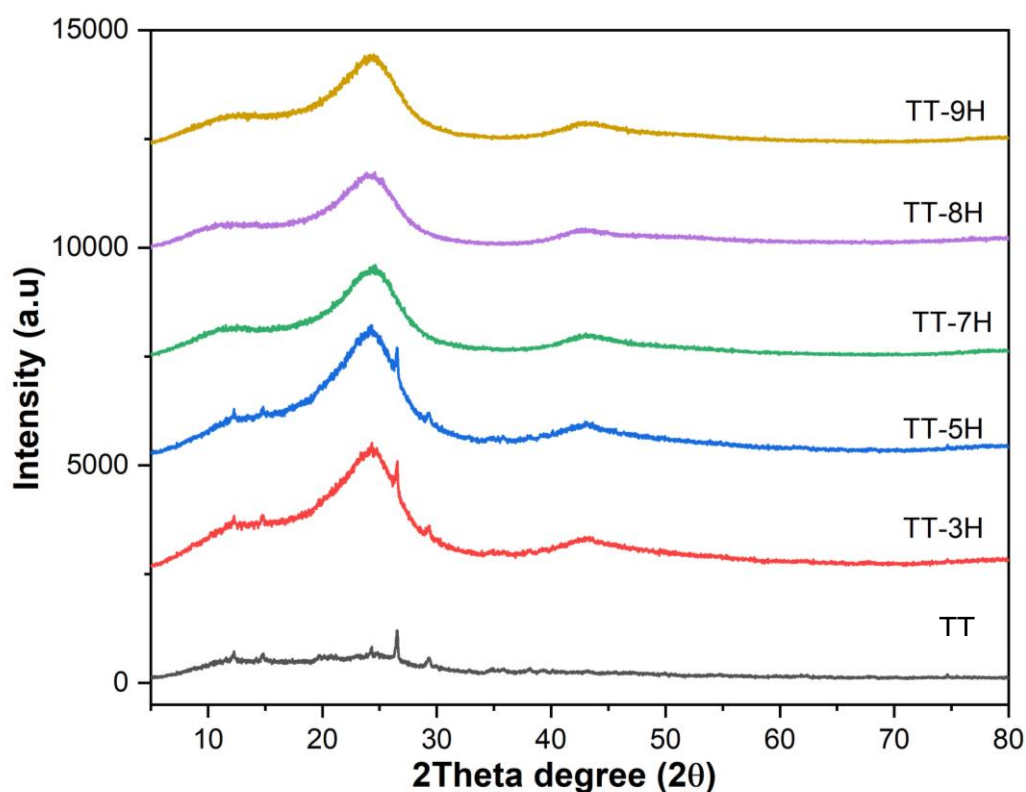
Ghi chú: (*) Phương pháp kiểm tra nội bộ của công ty ban hành. Chỉ lưu hành nội bộ.

Chương 3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Đặc trưng lý hóa của than phân cực

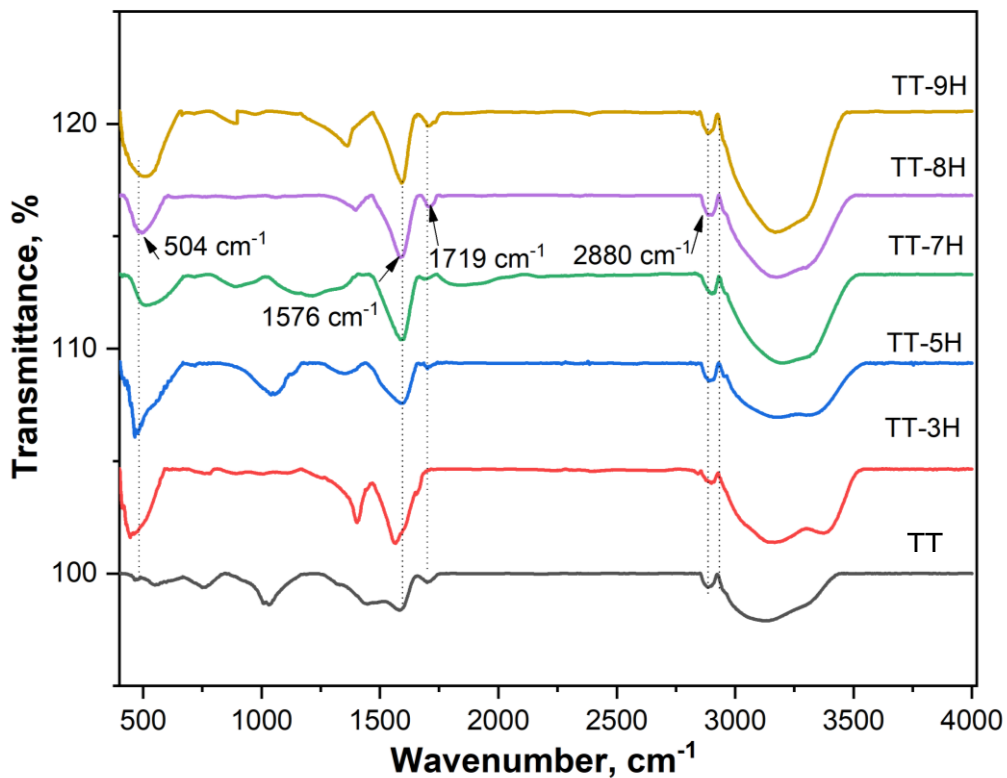
3.1.1. Ảnh hưởng của thời gian xử lý plasma:

✚ Trường hợp nguyên liệu từ than tre hoạt tính:



Hình 3.1. Phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu than tre hoạt tính theo thời gian xử lý Plasma

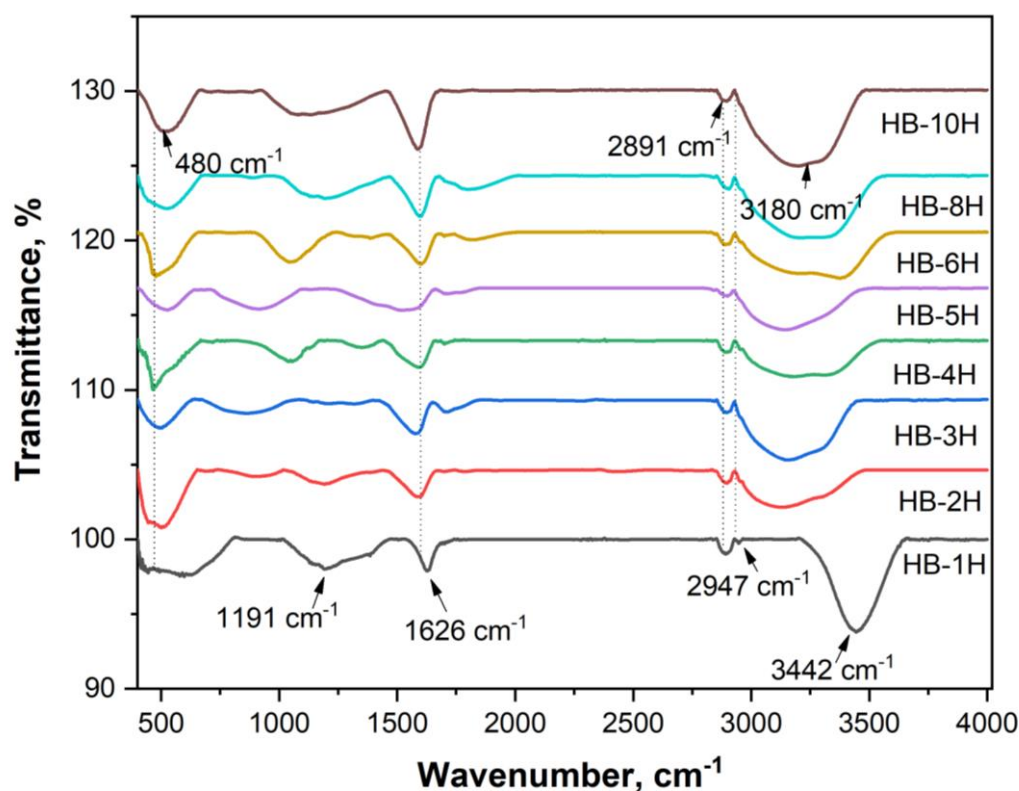
Giản đồ XRD của mẫu than tre được đưa ra ở hình 3.1. Kết quả XRD nhận thấy mẫu than xuất hiện một đỉnh rộng với ứng với $2\theta = 20 - 30^\circ$, đây là vùng đặc trưng của Cacbon. Đỉnh nhiễu xạ rộng ở khoảng $2\theta = 26^\circ$ được quan sát thấy trong các mẫu XRD của mẫu này, chúng được xác định là mặt phẳng tinh thể (002) của mạng tinh thể than. Trong khoảng thời gian xử lý Plasma từ 1 giờ tới 5 giờ việc hình thành gắn nhóm phân cực lên than chưa hoàn toàn, do đó đường nền XRD bị nhiễu và không ổn định. Sau khi tăng thời gian xử lý Plasma lên từ 7 – 9 giờ, trên XRD đã xuất hiện các đặc trưng nhóm phân cực lên gắn Cacbon một cách rõ rệt khi so sánh với các mẫu thời gian ngắn hơn.



Hình 3.2. Quang Phổ Hồng Ngoại FT-IR của mẫu than tre hoạt tính theo thời gian xử lý Plasma

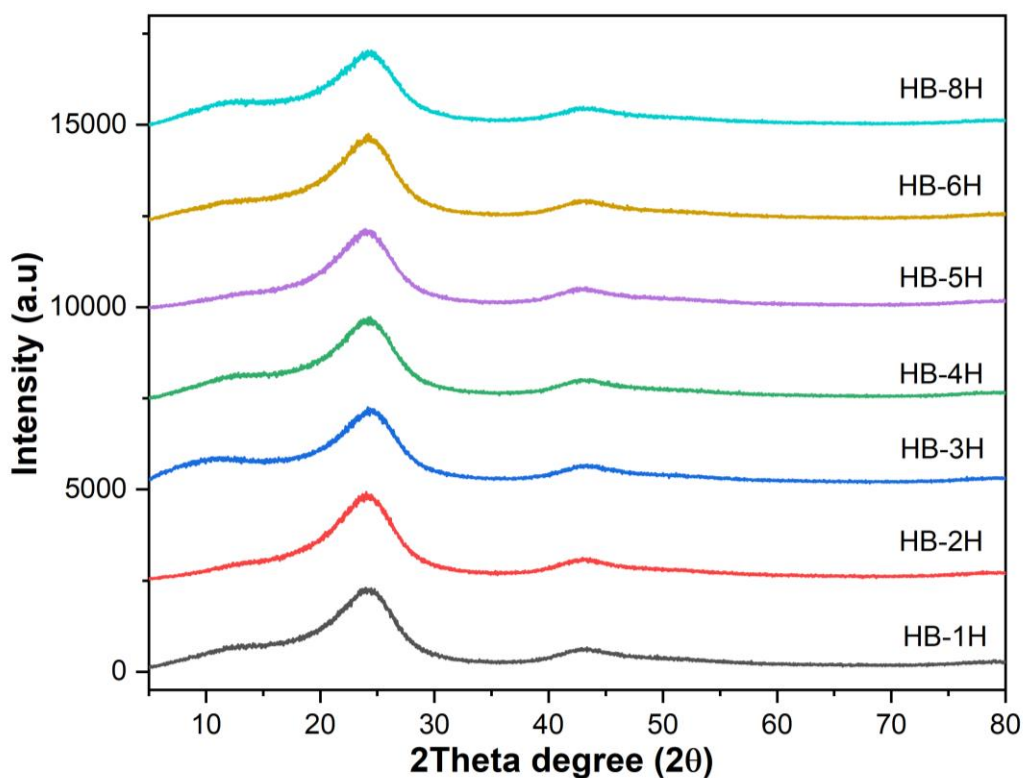
Phổ hồng ngoại Fourier (FTIR) của các mẫu được quét trong vùng dao động từ 400 - 4000 cm^{-1} . Trên Hình 3.2. thấy có sự xuất hiện dao động 3178 cm^{-1} , tương ứng với dao động của liên kết (-O-H) của nhóm Alcohol, các đỉnh dao động trong khoảng 1388 cm^{-1} và 1576 cm^{-1} cho thấy sự hiện diện của dao động kéo dài -C-H và dao động C=C có trên bề mặt than. Kết quả này cũng phù hợp với các nghiên cứu khác [32-33]. Tuy nhiên, vẫn có một số dao động không rõ ràng ở các vị trí 1719 cm^{-1} và 2880 cm^{-1} chứng tỏ quá trình gắn nhóm phân cực lên mẫu than vẫn chưa xảy ra hoàn toàn.

Trường hợp nguyên liệu từ than HiBlack 30L:



Hình 3.3. Quang Phổ Hồng Ngoại FT-IR của các mẫu hoạt hoạt hóa Plasma – O₂ theo thời gian khác nhau

Phổ hồng ngoại Fourier (FTIR) được sử dụng để phân tích các dao động đặc trưng liên kết hóa học giữa các nguyên tử của mẫu than HB trong vùng dao động từ 400 - 4000 cm⁻¹. Hình 3.3. thể hiện phổ hồng ngoại FTIR của mẫu than HB khảo sát theo thời gian từ 1 -10 giờ. Kết quả cho thấy các mẫu carbon hoạt tính sau khi oxi hóa với hỗn hợp khí sinh ra từ plasma – O₂ đều xuất hiện dao động trong khoảng rộng 3450 – 3112 cm⁻¹, tương ứng với dao động của liên kết (-O-H) của nhóm Alcohol, chứng tỏ có sự hiện diện của các nhóm hydroxyl “tự do” trên bề mặt than biến tính. Kết quả này cũng phù hợp với các nghiên cứu khác [30-31]. Điều này có thể giải thích là do hỗn hợp khí từ quá trình phóng plasma trong dòng oxygen sản xuất sinh ra các hợp chất oxi hóa mạnh như Ozone O₃ và H₂O₂. Các tác nhân này đã oxi hóa những liên kết C-C thành những liên kết C-OH trên bề mặt than. Các đỉnh dao động trong khoảng 2947 cm⁻¹ và 1626 cm⁻¹ cho thấy sự hiện diện của dao động kéo dài -C-H và dao động C=C có trên bề mặt than [32-33].

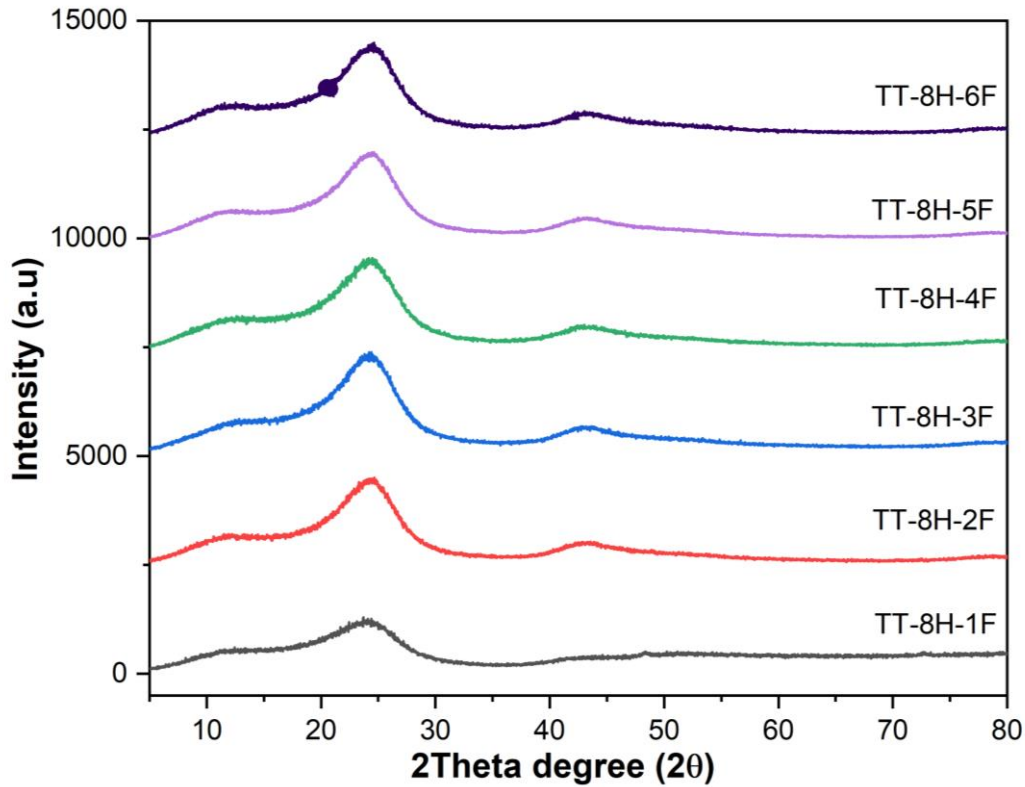


Hình 3.4. Ảnh hưởng thời gian hoạt hóa Plasma đến kết quả XRD các mẫu than phân cực

Mẫu XRD của các mẫu được thể hiện trong hình 3.4. Từ hình, ta thấy phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu than HB đều xuất hiện đỉnh của cacbon vô định hình ở $2\theta = 25.5^\circ$, 44° . Góc nhiễu xạ góc 2θ trong khoảng $20 - 30^\circ$ là phổ phản xạ đặc trưng của Carbon vô định hình. Do đó, tất cả các mẫu than HB (từ HB-1H đến HB-10H) nhận được đều có cấu trúc đặc trưng của carbon vô định hình. Kết quả này tương tự như kết quả nghiên cứu của Jawad và các cộng sự [34].

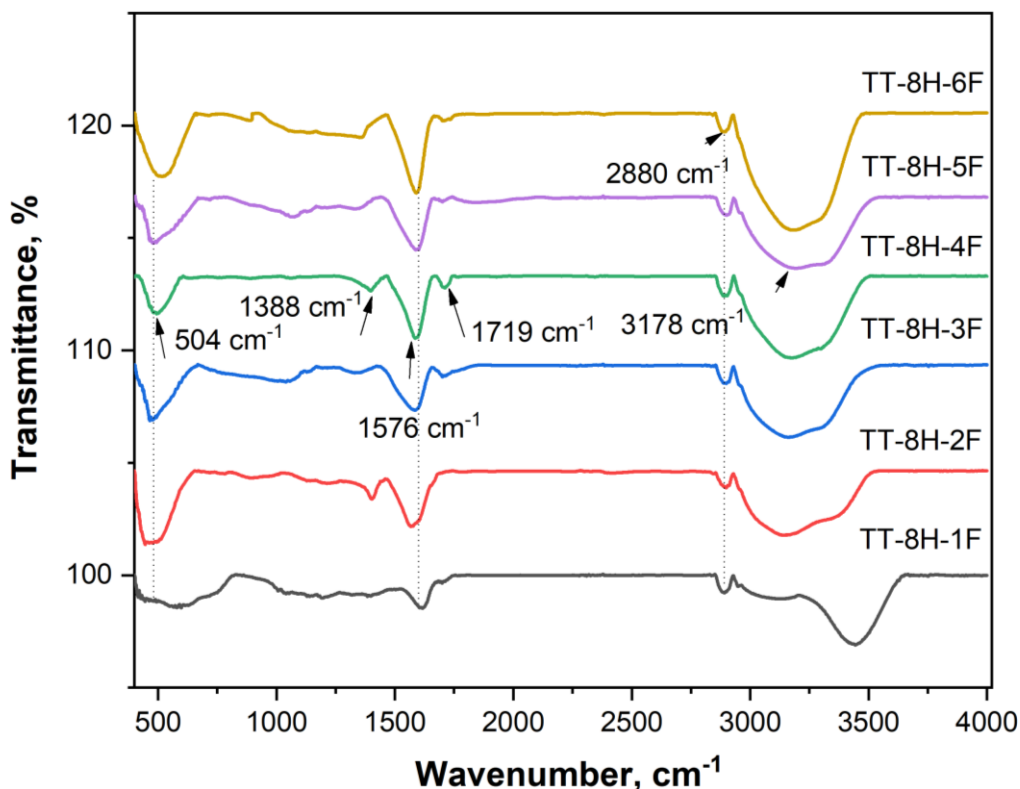
3.1.2. Ảnh hưởng của lưu lượng dòng plasma

✚ . Trường hợp nguyên liệu từ than tre hoạt tính:



Hình 3.5. Phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu than tre hoạt tính theo lưu lượng dòng Plasma

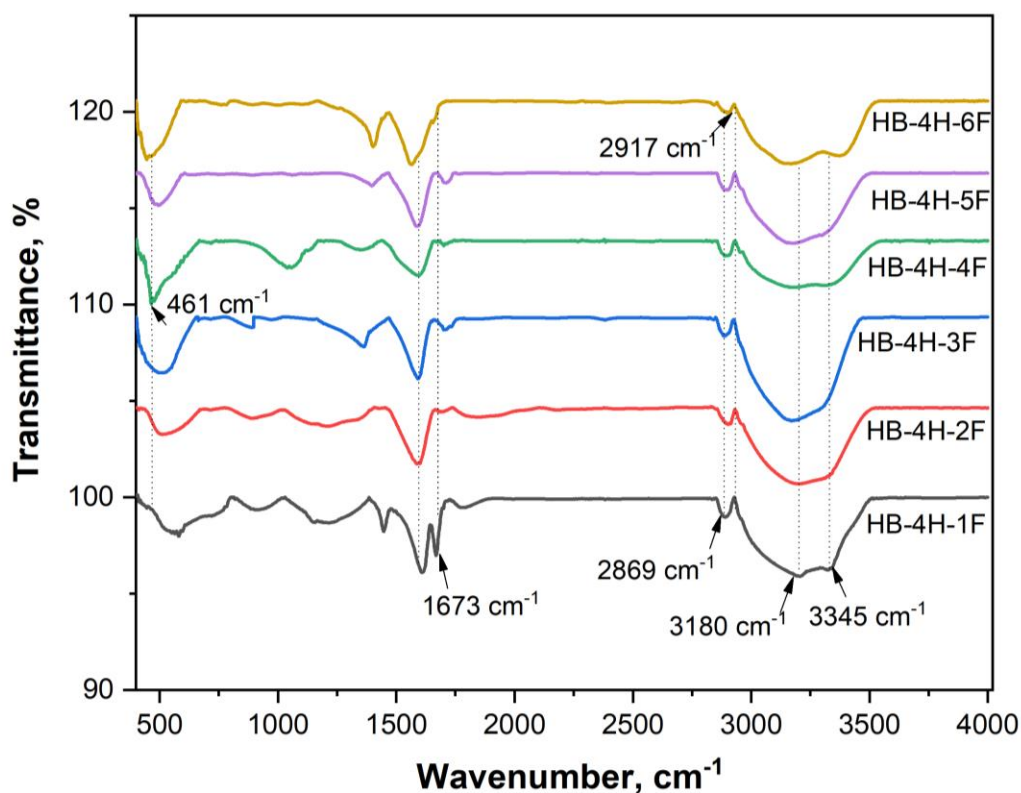
Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu than tre hoạt tính xử lý theo lưu lượng dòng Plasma được trình bày trong hình 3.5. Từ hình, ta thấy các đường nhiễu xạ tia X của các mẫu than TT đều xuất hiện đỉnh của cacbon ở vùng $2\theta = 26^\circ$. Góc nhiễu xạ góc 2θ trong khoảng $20 - 30^\circ$ là dao động đặc trưng của Carbon vô định hình. Do đó, tất cả các mẫu than TT khảo sát theo lưu lượng dòng Plasma từ 1 L/giờ đến 6L/giờ (từ TT-8H-1F đến TT-8H-6F) thu được đều có cấu trúc đặc trưng của carbon vô định hình.



Hình 3.6. Quang Phổ Hồng Ngoại FT-IR của mẫu than tre hoạt tính

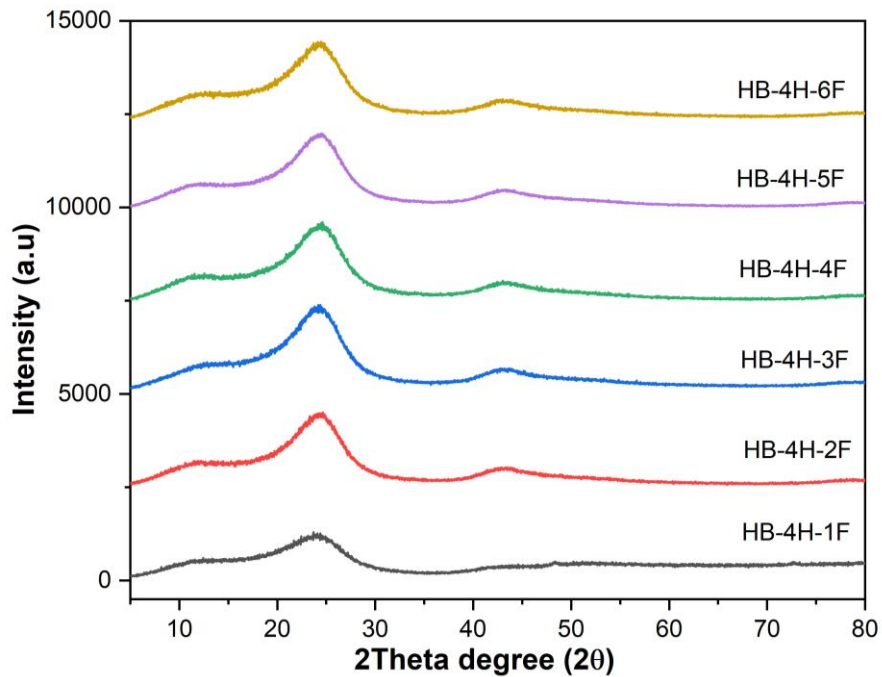
Phổ hồng ngoại FTIR của các mẫu than tre hoạt hóa trong 8 giờ với lưu lượng dòng Plasma thay đổi từ 1 đến 6 L/giờ được thể hiện ở hình 3.6. Từ hình 3.6 cho thấy các mẫu hoạt tính với lưu lượng sục khí khác nhau đều xuất hiện trong khoảng rộng 3500 – 3110 cm^{-1} , tương ứng với dao động của liên kết (-OH). Điều này có thể giải thích là quá trình sục thay đổi dòng khí đều gắn kết nhóm (-OH) lên bề mặt than ở vị trí 3178 cm^{-1} . Sự khác biệt ở đây cho thấy khoảng rộng và độ sâu của đỉnh dao động, các mẫu 4 – 6 L/giờ cho thấy độ rộng đỉnh dao động nhiều hơn so với những mẫu còn lại. Riêng mẫu lưu lượng 1L/giờ, các đỉnh giao động chưa thật sự rõ ràng, các liên kết của nhóm chức trên bề mặt Cacbon vẫn chưa hình thành, nên không xuất hiện dao động.

✚ Trường hợp nguyên liệu từ than HiBlack 30L:



Hình 3.7. Ảnh hưởng của lưu lượng khí tạo tia Plasma đến kết quả quang phổ hồng ngoại các mẫu than phân cực

Các phổ hồng ngoại FTIR của các mẫu hoạt hóa 4 giờ với lưu lượng thay đổi 1 cho đến 6 L/giờ được chỉ ra hình 3.7. Từ hình 3.7 cho thấy các mẫu hoạt tính 4 giờ với lưu lượng sục khí khác nhau đều xuất hiện trong khoảng rộng 3450 – 3112 cm⁻¹, tương ứng với dao động của liên kết (-OH) của nhóm Alcohol. Điều này có thể giải thích là quá trình sục thay đổi dòng khí đều gắn kết nhóm (-OH) lên bề mặt than. Sự khác biệt ở đây cho thấy khoảng rộng và độ sâu của đỉnh dao động, các mẫu 4 – 6 L/giờ cho thấy độ rộng đỉnh dao động nhiều hơn so với những mẫu còn lại.

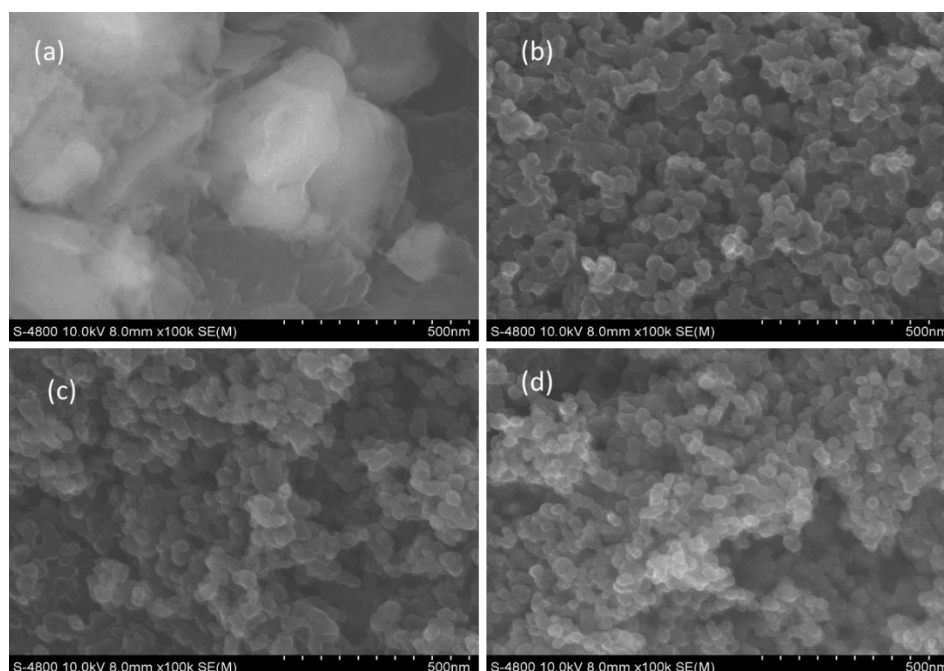


Hình 3. 8. Ảnh hưởng lưu lượng dòng Plasma đến kết quả XRD các mẫu than phân cực

Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) các mẫu với lưu lượng sục khí khác nhau được thể hiện trong hình 3.8. Từ hình, ta thấy giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu hoạt hóa với lưu lượng sục khí khác nhau đều xuất hiện các đỉnh đặc trưng tại $2\theta = 25.5^\circ$. Trên hình 3.4 cũng cho thấy cường độ của đỉnh $2\theta = 25.5^\circ, 44^\circ$ của các mẫu theo lưu lượng sục khí khác nhau thì tăng tuyến tính theo lưu lượng sục, điều đó cho thấy với lưu lượng khí tăng dần thì hình thành nhóm (-OH) trên bề mặt than càng rõ rệt.

3.1.3. So sánh đặc trưng lý hóa trên nguyên liệu khác nhau

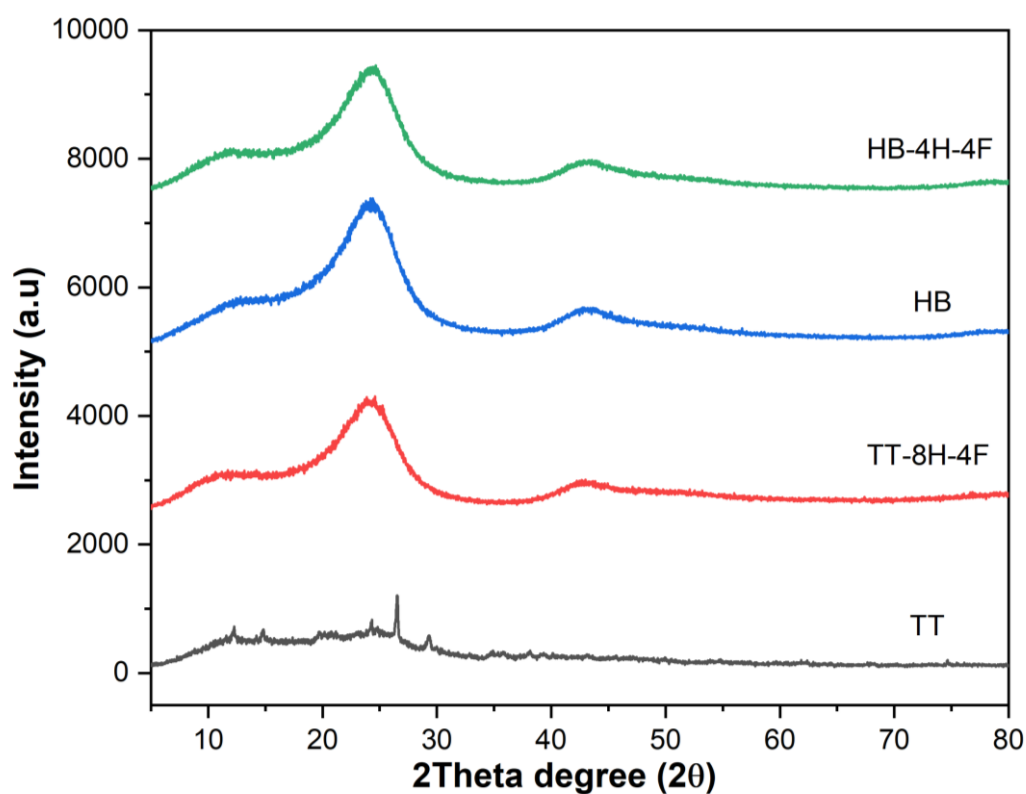
✚ Kính hiển vi điện tử quét của các mẫu (SEM)



Hình 3.9. Ảnh SEM của các mẫu (a) Than tre, (b) HB, (c) TT-8H, (d) HB-4H

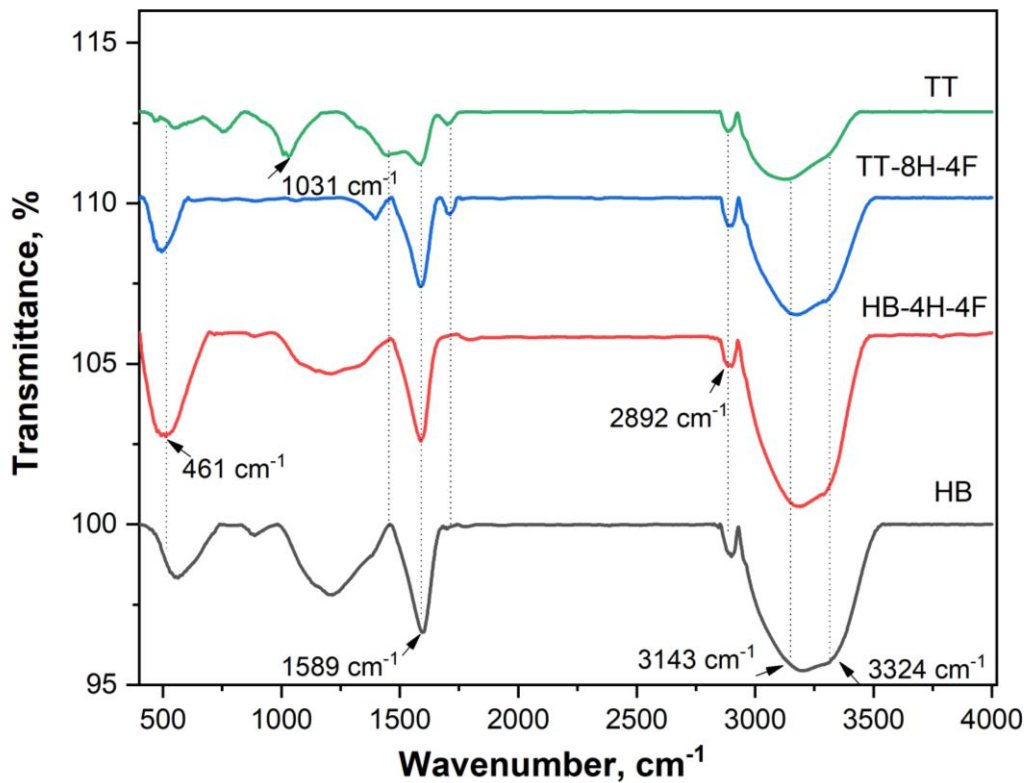
Kết quả SEM ở hình 3.9 cho thấy cấu trúc và hình thái học bề mặt của mẫu than tre, than HiBlack 30L (HB), than TT-8H (8 giờ), than HB-4H (4 giờ). Than tre hoạt tính cho thấy kích thước dạng hình khối không đồng đều, nhiều lớp xếp chồng lên với kích thước 500nm cho đến vài micromet (a). Với mẫu than kích thước hạt ở dạng hình cầu khá đồng đều liên kết với nhau với kích thước hạt dao động 40 – 60 nm (b). Khi biến tính bề mặt bằng tác nhân plasma – O_2 với thời gian khác nhau 8 giờ của than tre hoạt tính hoặc 4 giờ của than HiBlack 30L (HB) đều cho thấy hình dáng và cấu trúc hạt không thay đổi nhiều khi so với mẫu than tre hoạt tính hoặc HiBlack 30L (HB) ban đầu. Quá trình này cho thấy khi biến tính plasma không làm thay đổi cấu trúc và hình dáng cũng như cấu trúc hạt của than nguyên liệu. Tuy nhiên, ở mẫu HB-4H các hạt than có sự phân bố đồng đều hơn khi được hoạt hóa bởi plasma [35].

✚ So sánh kết quả than phân cực từ nguồn than tre và than HB



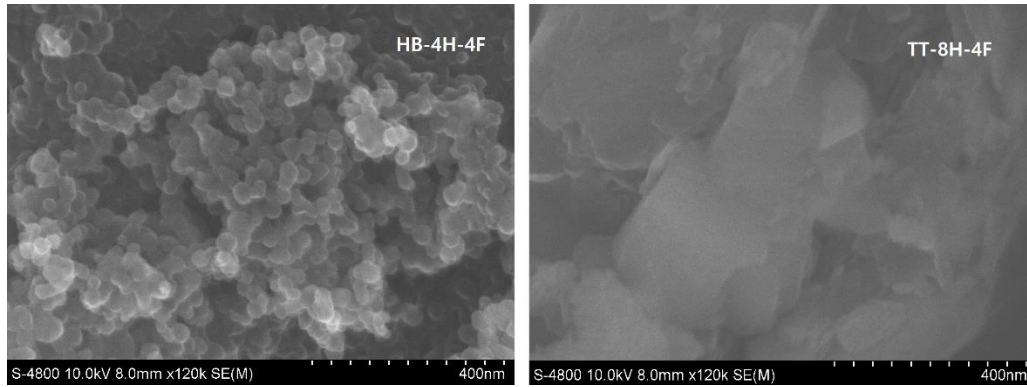
Hình 3.10. Kết quả so sánh phổ nhiễu xạ XRD của mẫu TT và HB

Kết quả so sánh phổ nhiễu xạ tia X (XRD) các mẫu TT và HB trước và sau khi xử lý Plasma được trình bày trong hình 3.10. Từ hình 3.10, ta thấy các mẫu đều xuất hiện đỉnh đặc trưng tại $2\theta = 25.5^\circ$, đây là đỉnh đặc trưng của vật liệu Cacbon. Tuy nhiên với mẫu than tre chưa xử lý thì đường nền phổ XRD nhiễu khá nhiều, chứng tỏ quá trình Cacbon hóa chưa xảy ra hoàn toàn.



Hình 3.11. Kết quả so sánh quang phổ hồng ngoại FT-IR của mẫu TT và HB

Kết quả so sánh các mẫu than trên và than HB trước và sau khi xử lý Plasma được thể hiện ở hình 3.11. Phổ hồng ngoại Fourier (FTIR) được sử dụng để phân tích các dao động đặc trưng liên kết hóa học giữa các nguyên tử của mẫu TT và HB trong vùng dao động từ 400 - 4000 cm^{-1} . Ta thấy có sự xuất hiện dao động 3143 cm^{-1} và 3324 cm^{-1} , tương ứng với dao động của liên kết (-O-H), các đỉnh dao động trong khoảng 1031 cm^{-1} và 1589 cm^{-1} cho thấy sự hiện diện của dao động kéo dài -C-H và dao động C=C có trên bề mặt than [32-33].



Hình 3.12. Ảnh SEM của mẫu than HB biến tính và TT biến tính

Kết quả so sánh ảnh SEM ở hình 3.12 cho thấy cấu trúc và hình thái học bề mặt của mẫu than tre (TT-8H-4F), than HiBlack 30L (HB-4H-4F) sau khi xử lý Plasma. Mẫu than tre hoạt tính cho thấy kích thước dạng hình khối không đồng đều, tạo nhiều lớp xếp chồng lên với kích thước khá to đến vài micromet. Với mẫu than HB kích thước hạt ở dạng hình cầu khá đồng đều liên kết với nhau với kích thước hạt dao động 40 – 100 nm. Quá trình xử lý plasma không làm thay đổi cấu trúc và hình dáng cũng như cấu trúc hạt của than nguyên liệu.

3.3. Ứng dụng than phân cực điều chế một số mực hệ nước

3.3.1 Tính chất của than phân cực trong ứng dụng làm nguyên liệu cho mực hệ nước

Các mẫu than điều chế trước khi sử dụng làm nguyên liệu cho sản phẩm mực Bút Lôg Kim, Mực Lôg Bi, Mực Gel được tiến hành đánh giá và lựa chọn cho tiêu chuẩn đánh giá cho bột than phân cực theo mục 2.5.1 ở chương 2.

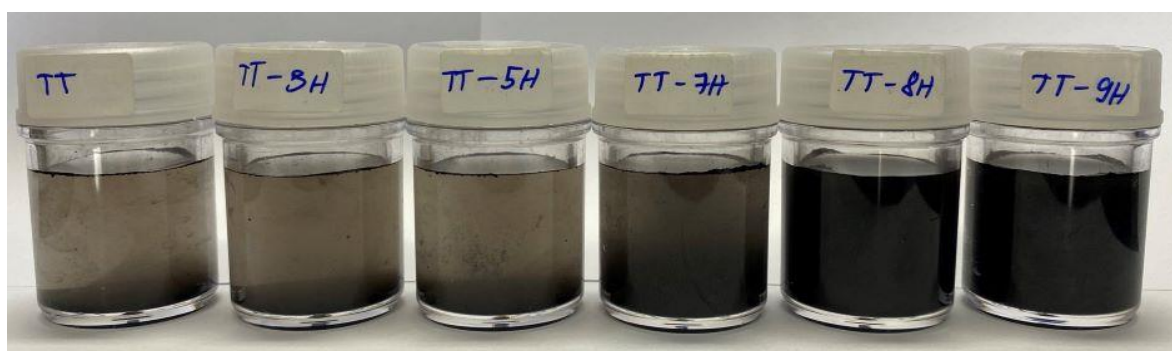
Kết quả đánh giá các thông số lựa chọn được lựa chọn cho các mẫu như sau:

3.2.1. Ngoại quan

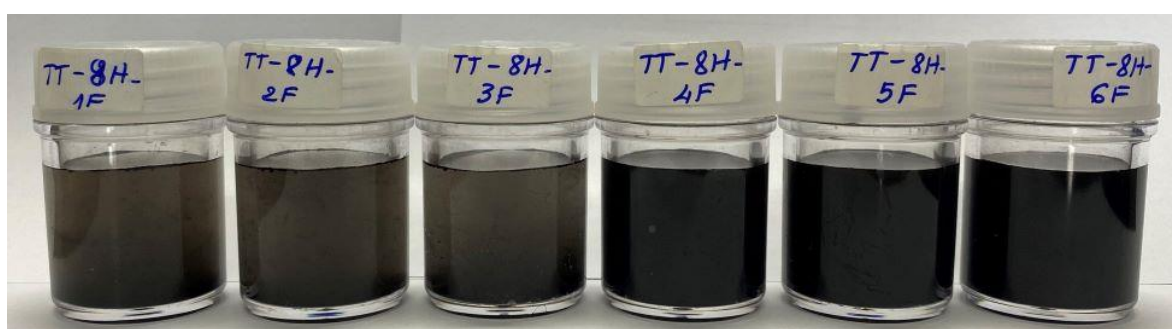
Các mẫu than nguyên liệu và than điều chế được tiến hành đánh giá ngoại quan. Kết quả cho thấy các mẫu đều đáp ứng các yêu cầu đề ra để làm nguyên liệu cho các sản phẩm theo mục 2.5.1.

3.2.2. Khả năng phân tán trong nước

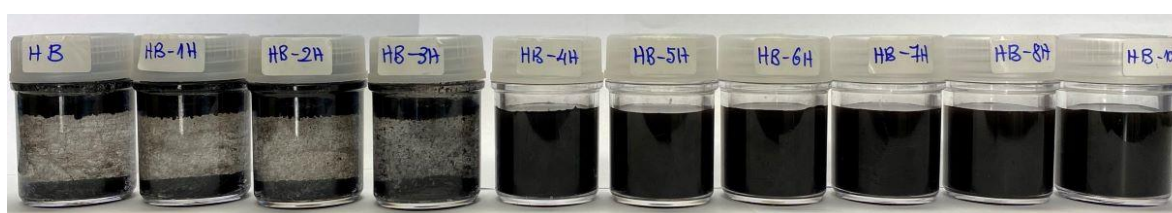
Các mẫu đều chế được đánh giá phân tán và lắng trong nước, sau 4 giờ theo dõi. Kết quả được thể hiện hình ảnh bên dưới như sau:



Hình 3.13. Khả năng phân tán Than tre theo thời gian



Hình 3.14. Khả năng phân tán Than tre theo lưu lượng



Hình 3.15. Khả năng phân tán Than HiBlack 30L theo thời gian

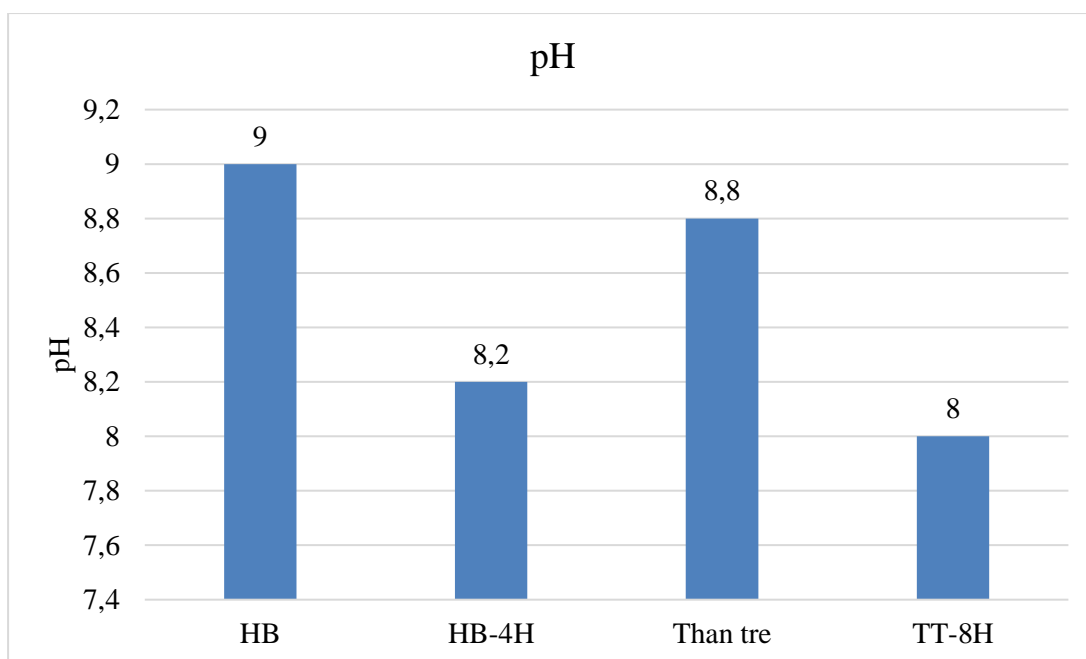


Hình 3.16. Khả năng phân tán Than HiBlack 30L theo lưu lượng

- Mẫu than tre phân cực: Từ hình 3.13, hình 3.14 các mẫu TT-3H, TT-5H, TT-7H, TT-8H-1F, TT-8H-2F, TT-8H-3F dễ dàng nhận thấy sau 4 giờ, dung dịch không đen và nhìn thấy than bị lắng. Do đó, các mẫu này không đạt chỉ tiêu phân tán trong nước. Ngược lại, các mẫu TT-8H (TT-8H-4F), TT-9H, TT-8H-5F, TT-8H-6F thì dung dịch màu đen và không thấy lắng. Vì vậy, các mẫu TT-8H (TT-8H-4F), TT-9H, TT-8H-5F, TT-8H-6F đạt theo tiêu chuẩn khả năng phân tán trong nước. Như vậy, mẫu TT-8H (TT-8H-4F) là mẫu có thời gian điều chế ít nhất, tiết kiệm chi phí so với các mẫu đạt còn lại. Mẫu TT-8H (TT-8H-4F) sẽ là mẫu đại diện ứng dụng cho các sản phẩm mực hệ nước.
- Mẫu than HiBlack 30L phân cực: Từ hình 3.15, hình 3.16 các mẫu HB-1H, HB-2H, HB-3H, HB-1H -1F, HB-1H -2F, HB-1H-3F cho kết quả sau 4 giờ, dung dịch không đen và nhìn thấy than bị lắng. Vì vậy, các mẫu này không đạt chỉ tiêu phân tán trong nước. Ngược lại, các mẫu HB-4H, HB-5H, HB-6H, HB-8H, HB-10H, HB-4H-4F, HB-4H-5F, HB-4H-6F thì dung dịch màu đen và không thấy lắng. Do đó, các mẫu HB-4H (HB-4H -4F), HB-5H, HB-6H, HB-8H, HB-10H, HB-4H-4F, HB-4H-5F, HB-4H-6F đạt theo tiêu chuẩn khả năng phân tán trong nước. Như vậy, mẫu HB-4H (HB-4H -4F) là mẫu có thời gian điều chế ít nhất, tiết kiệm chi phí so với các mẫu đạt còn lại. Mẫu (HB-4H -4F) sẽ là mẫu đại diện ứng dụng cho các sản phẩm mực hệ nước

3.2.3. Giá trị pH và tỷ trọng

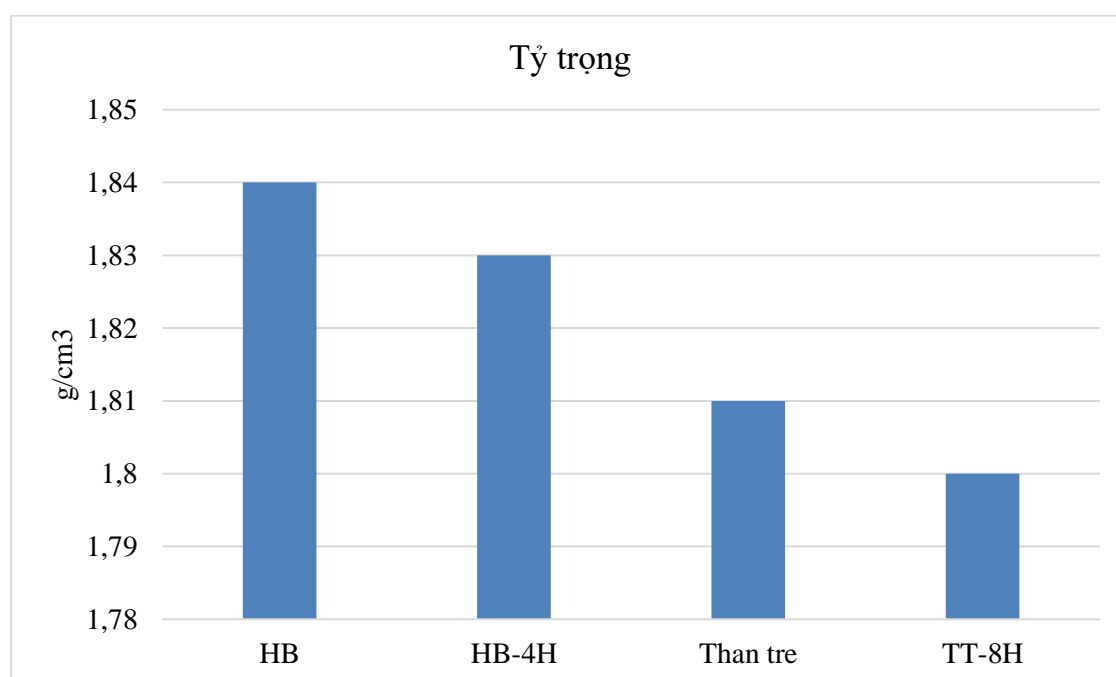
Giá trị pH và tỷ trọng của các mẫu đạt được chỉ ra ở hình sau:



Hình 3.17. pH và tỷ trọng của các mẫu

Từ hình 3.17 Giá trị pH của mẫu sau khi biến tính có giảm nhẹ trước biến tính. Điều đó, cho thấy mẫu than đã được gắn kết nhóm (-OH), chính nhóm (-OH) này làm giảm nhẹ pH. Tuy nhiên độ giảm pH nằm trong khoảng pH yêu cầu cho sản phẩm mục. Hình 3.18 cũng cho thấy Giá trị tỷ trọng của các mẫu than không thay đổi nhiều khi biến tính nhóm (-OH) lên bề mặt than. Giá trị tỷ trọng trong yêu cầu đề ra.

Giá trị tỷ trọng của các mẫu đạt được chỉ ra ở hình sau:



Hình 3.18. Tỷ trọng của các mẫu

Từ hình 3.18 Giá trị tỷ trọng thỏa yêu cầu đề ra.

Từ các kết quả trên cho thấy các mẫu than tre phân cực, than HiBlack 30L (HB) biến tính với plasma đều phù hợp làm nguyên liệu cho các sản phẩm mực. Tuy nhiên với tiêu chuẩn đặt ra của từng sản phẩm sẽ được khảo sát phù hợp ở những phần nghiên cứu kế tiếp.

Than phân cực được ứng dụng cho sản phẩm sau:

- Mực bút lông kim
- Mực bút lông bi
- Mực bút Gel

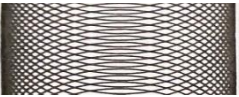




3.3.1 Mực bút lông kim

Bút lông kim được sử dụng cho các bé tập viết những nét chữ đầu tiên. Than phân cực được pha chế theo công thức đang ban hành và cho kết quả như sau:

3.3.1.1. Ngoại quan

Mực đồng nhất, không có hiện tượng vón cục, lắng cặn, không bị nhớt, Không có mùi hôi khó chịu.

3.3.1.2. Màu sắc

Mẫu mực chuẩn	Than tre phân cực	TT-8H	HiBlack 30L	HB-4H
				

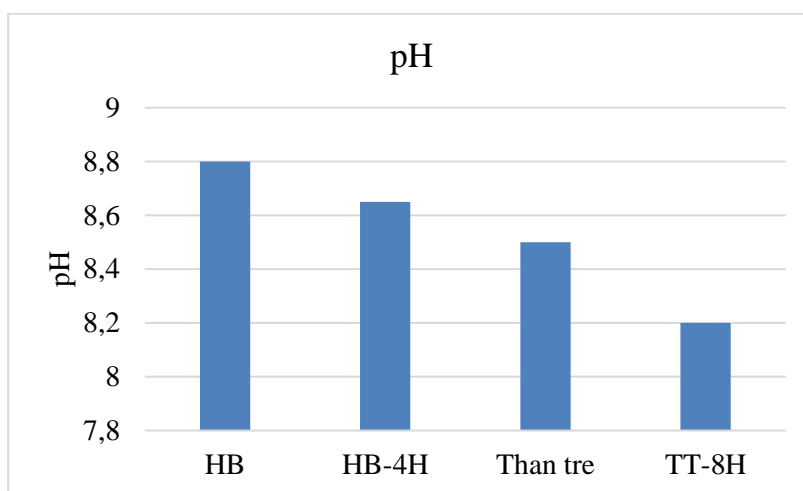
Hình 3.19. Màu sắc của mực bút lông kim

Từ kết quả hình 3.19 cho thấy các mẫu khi gắn nhóm (-OH) có sự phân tán màu đậm hơn, đồng đều hơn so mẫu không gắn nhóm (-OH). Điều này sẽ cho thấy Khi gắn nhóm (-OH) vào thì khả năng phân tán tự nhiên tăng lên từ đó làm giảm lượng sử dụng chất hoạt động bề mặt hoặc phụ gia phân tán. Chính điều này làm giá thành sản phẩm cũng như làm tăng chất lượng của mực, vì nếu dùng nhiều chất hoạt động bề mặt hoặc phụ gia phân tán sẽ làm mực bị lem trên giấy.

3.3.1.3. Giá trị pH

pH của dung dịch mực bút lông kim được pha chế từ các mẫu than với những phụ gia phân tán, chất bảo quản, chất giữ ẩm theo yêu cầu chất lượng của sản phẩm. Các giá trị pH của các mẫu phải nằm trong tiêu chuẩn mực bút lông kim. Nếu giá trị pH thấp hơn hoặc cao hơn sẽ ảnh hưởng đến đầu bút.

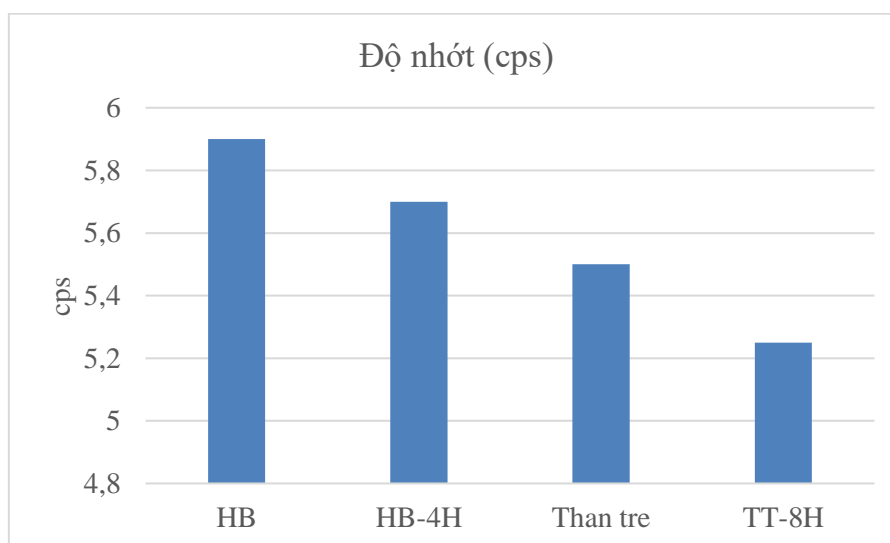
Theo công thức pha chế bao gồm thành phần phụ gia phân tán, chất bảo quản, chất giữ ẩm. Trong nghiên cứu này, các thành phần hình thành dung dịch mực thì cố định và than thì thay đổi. Kết quả đo giá trị pH của dung dịch mực được chỉ ra ở hình 3.20



Hình 3.20. pH của mực bút lông kim

3.3.1.4. Độ nhớt

Độ nhớt của dung dịch mực là yếu tố quan trọng đánh giá độ lắng của của mực cũng như chất lượng đóng đều viết lên giấy. Kết quả độ nhớt thể ở hình 3.21

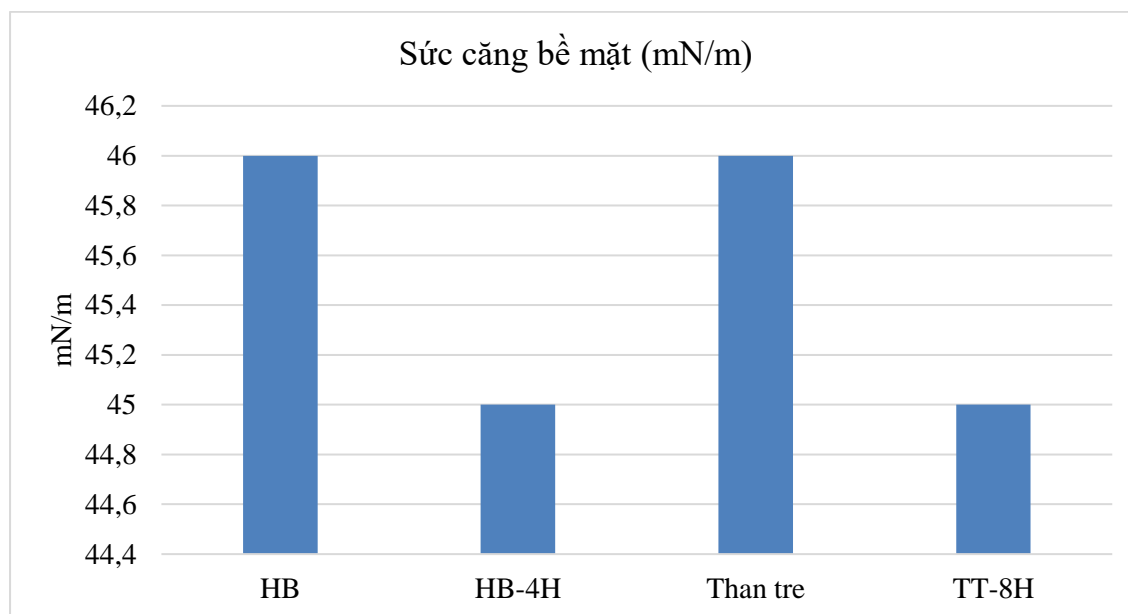


Hình 3.21. Độ nhớt

Từ hình 3.21 cho thấy độ nhớt của than đã biến tính làm giảm nhẹ độ nhớt của dung dịch mực. Tuy nhiên, mức giảm này không ảnh hưởng đến chất lượng của dung dịch mực bút lông kim [36].

3.3.1.5. Sức căng bề mặt

Sức căng bề mặt thể hiện sự giữ mực trên ruột tờ và sự lưu biến của ruột đến đầu bút. Khi sức căng bề mặt cao thì cảm giác viết không êm trơn. Khi sức căng bề mặt thấp thì cảm giác viết nhẹ tay và trơn [37].



Hình 3.22. Sức căng bề mặt

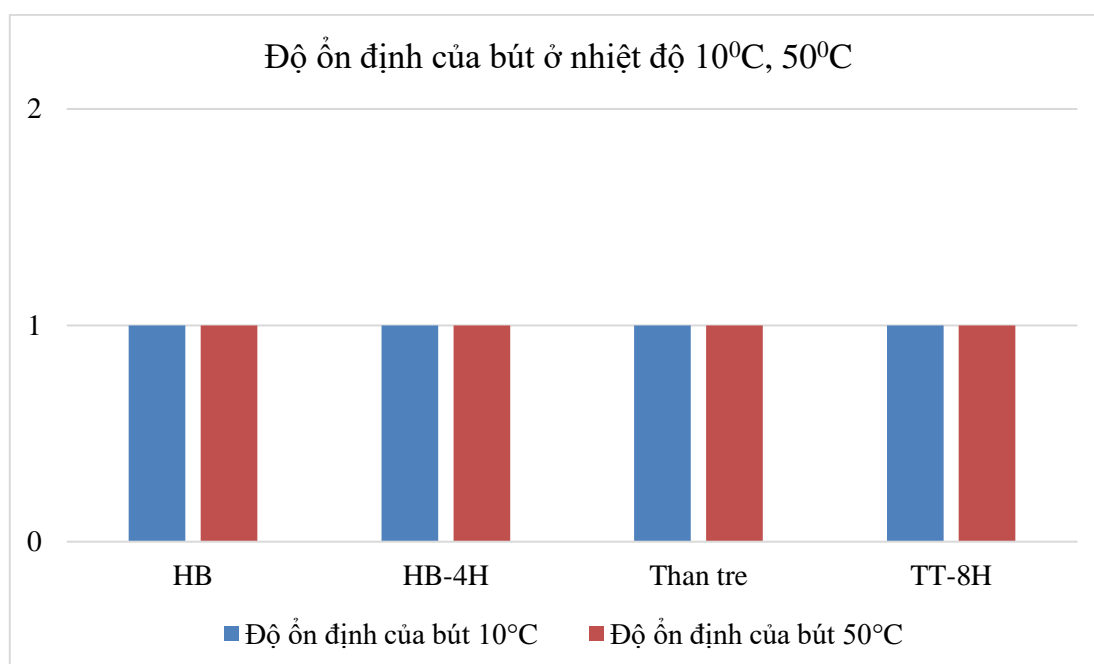
Từ hình 3.22 cho thấy sức căng bề mặt của dung dịch mực trên các mẫu biến tính đều giảm hơn so với mẫu nguyên liệu. Sự giảm này có thể giải thích là do các mẫu than biến tính có chứa nhóm -OH làm tăng khả năng phân tán trong nước. So sánh với các tiêu chuẩn quy định của mực bút lông kim đều nằm trong tiêu chuẩn cho phép.

3.3.1.6. Độ ổn định của bút ở nhiệt độ 10°C, 50°C

Độ ổn định là thông số là để đánh chất lượng theo thời gian. Trong ngành mực thì đánh bằng cách cho thử nghiệm bút ở 2 nhiệt độ khác nhau là 10°C và 50°C. Kết quả đánh giá bút được thể hiện ở bảng 3.23

Thang đo điểm bút ở nhiệt độ:

Điểm	Mô tả
1	Không bị khô mực, nét viết, màu sắc bình thường như ban đầu.
2	Khô mực, viết không ra mực.



Hình 3.23. Độ ổn định của bút ở nhiệt độ 10⁰C, 50⁰C

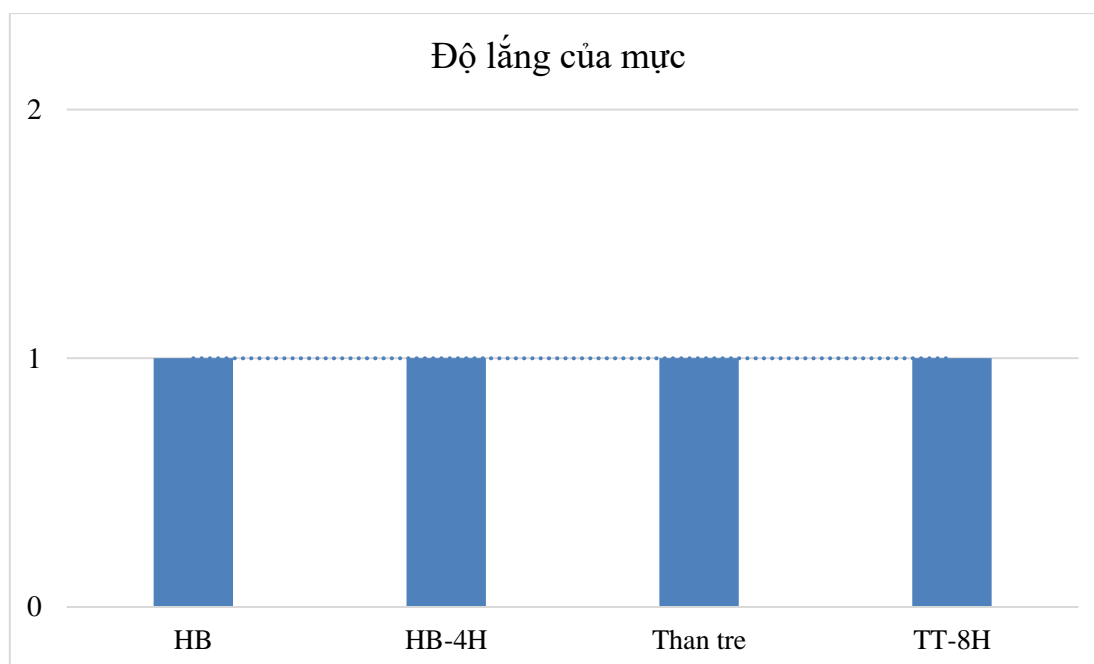
Từ hình 3.23 ở nhiệt độ 10⁰C, 50⁰C các mẫu vẫn viết ra mực. Điều này có thể lý giải than phân cực phân tán tốt trong hệ mực, chất phân tán ổn định cho các mẫu than khác nhau. Điều đó cho thấy các mẫu sục khí sau 4 giờ đối với than HiBlack 30L hoặc Than tre là 8 giờ cùng với lưu lượng 4 lít/giờ thì đạt yêu cầu.

3.3.1.7. Độ lắng của mực:

Độ lắng của mực thể hiện sự ổn định chất lượng của bút. Khi bút đặt hướng lên một thời gian vẫn giữ được màu sắc khi viết.

Thang đo điểm Độ lắng của mực:

Điểm	Mô tả
1	Nét viết, màu sắc bình thường như ban đầu.
2	Nét viết, màu sắc nhạt nhiều so với ban đầu.



Hình 3.24. Độ lắng của mực

Từ hình 3.24 các mẫu than phân cực phân tán tốt trong công thức mực, điều này lý giải các nhóm –OH gắn nhiều và tăng độ ổn định của mực. Điều đó cho thấy các mẫu mực khí sau 4 giờ đối với than HiBlack 30L hoặc Than tre là 8 giờ với lưu lượng 4 lít/giờ thì đạt yêu cầu.

3.3.1.8. Nhận xét chung

Từ các đánh giá ở trên cho thấy. Cho thấy các mẫu hoạt hóa plasma như sau:

- Than tre phân cực: Thời gian sục khí là 8 giờ với lưu lượng 4 lít/giờ. Với các mẫu than TT-8H, TT-9H, TT-8H-5F, TT-8H-6F.
- Than HiBlack 30L phân cực: Thời gian sục khí là 4 giờ với lưu lượng 4 lít/giờ. Với các mẫu than HB-4H (HB-4H-4F), HB-5H, HB-6H, HB-7H, HB-8H, HB-10H, HB-4H-5F, HB-4H-6F.

Các mẫu than phân cực phù hợp ứng dụng cho mực bút lông kim.

3.3.2. Mực bút lông bi

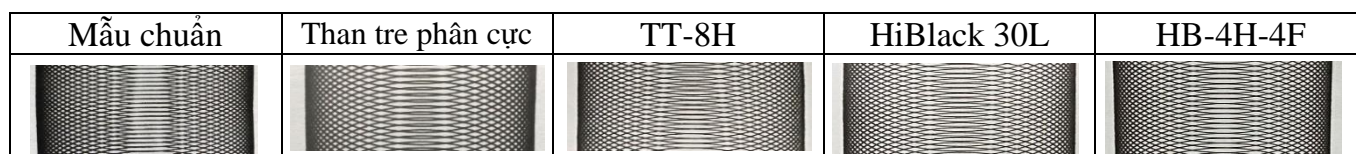
Bút lông bi được sử dụng dành cho nhân viên văn phòng. Than phân cực được pha chế theo công thức đang ban hành và cho kết quả như sau:

3.3.2.1. Ngoại quan

Các mẫu than được pha chế thành mực bút lông bi sẽ được tiến hành đánh giá

ngoại quan. Kết quả cho thấy các mẫu mực đồng nhất, không có hiện tượng nổi mốc, lắng cặn, không có mùi khó chịu. Điều này cho thấy về chỉ tiêu ngoại quan đều đáp ứng như mục 2.5.3.

3.3.2.2. Màu sắc



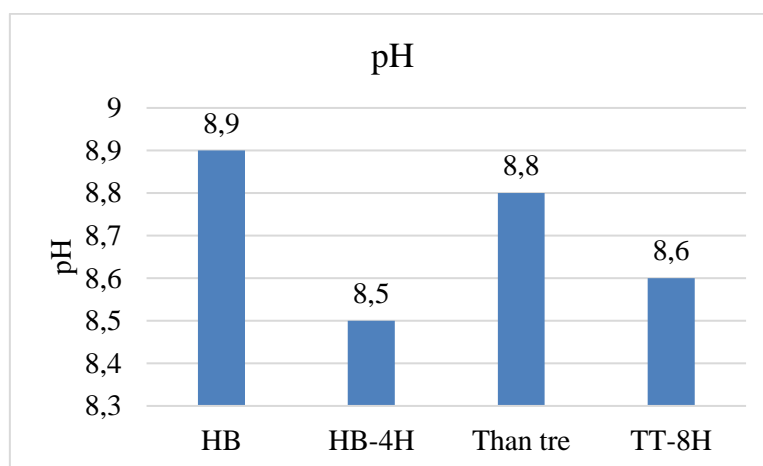
Hình 3.25. Màu sắc của bút lông bi

3.3.2.3. Giá trị pH

pH của dung dịch mực bút lông bi được pha chế từ các mẫu than với những phụ gia phân tán, chất bảo quản, chất giữ ẩm theo yêu cầu chất lượng của sản phẩm. Các giá trị pH của các mẫu phải thỏa điều kiện theo tiêu chuẩn mực bút lông bi. Nếu giá trị pH thấp hơn hoặc cao hơn sẽ ảnh hưởng đến đầu bút lông bi.

Theo công thức pha chế bao gồm thành phần phụ gia phân tán, chất bảo quản, chất giữ ẩm. Trong nghiên cứu này, các thành phần hình thành dung dịch mực thì cố định và than thì thay đổi. Kết quả đo giá trị pH của dung dịch mực được chỉ ra ở hình 3.26

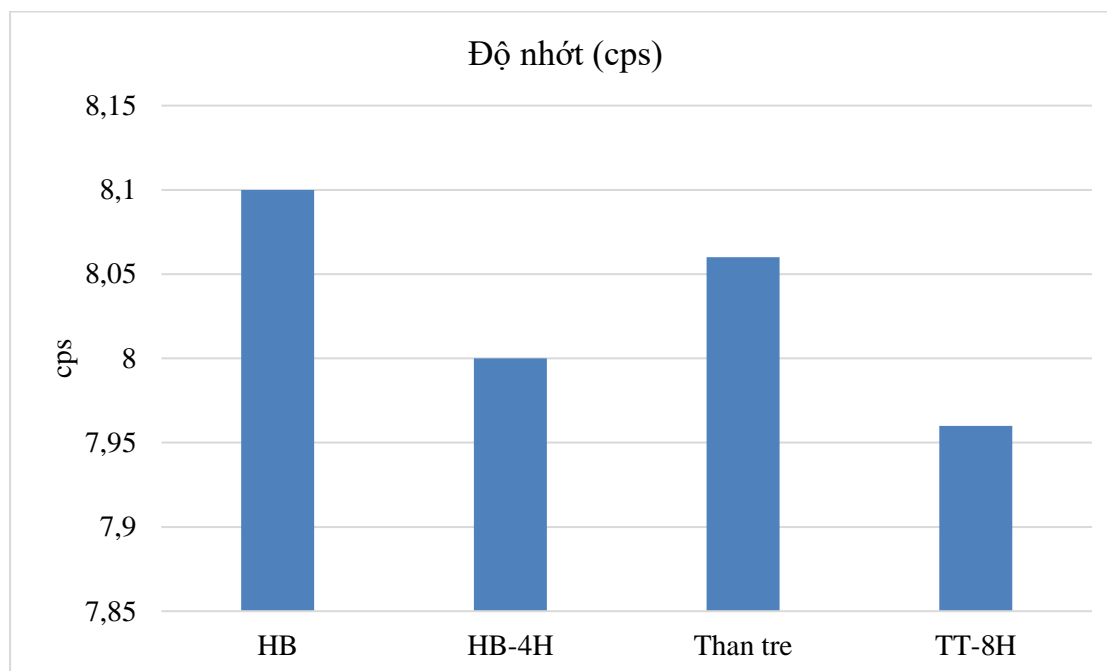
Từ hình 3.26 cho thấy pH của dung dịch mực với nguyên liệu than là 8.9 (than HiBlack 30L). Trong trường hợp than biến tính thì giá trị pH của các dung dịch mực đều giảm, với pH thấp nhất đo được là 8.50 cho mẫu TT-8H. Điều đó cho thấy nhóm (-OH) gắn vào than làm cho dung dịch mực giảm. Mặc dù, pH có giảm cho các mẫu, tuy nhiên giá trị pH của các mẫu này đều nằm trong tiêu chuẩn cho phép của mực bút lông bi.



Hình 3.26. Giá trị pH

3.3.2.4. Giá trị Độ nhớt

Độ nhớt của dung dịch mực là yếu tố quan trọng đánh giá độ lắng của của mực cũng như chất lượng đồng đều viết lên giấy. Kết quả độ nhớt thể hiện ở hình 3.27

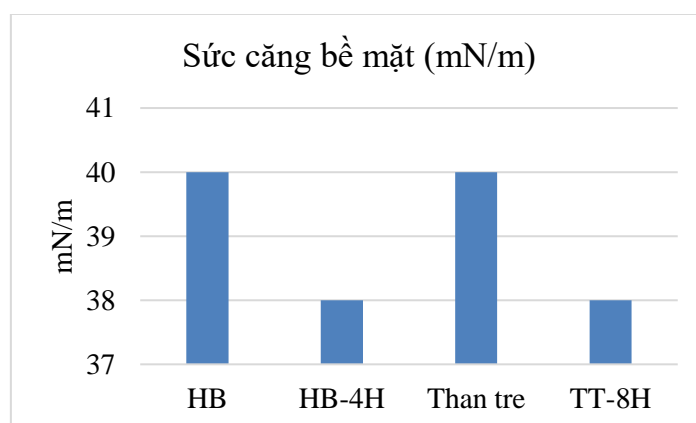


Hình 3.27. Giá trị độ nhớt

Từ hình 3.27 cho thấy độ nhớt của than đã biến tính cũng không thay đổi nhiều độ nhớt của dung dịch mực. Tuy nhiên, mức giảm thay đổi này không ảnh hưởng đến chất lượng của dung dịch mực bút lông bi [36].

3.3.2.5. Giá trị sức căng bề mặt

Sức căng bề mặt thể hiện sự giữ mực trên ống và sự lưu biến của ống đến đầu bút. Khi sức căng bề mặt cao thì cảm giác viết không êm trơn. Khi sức căng bề mặt thấp thì cảm giác viết nhẹ tay và trơn [37].



Hình 3.28. Sức căng bề mặt

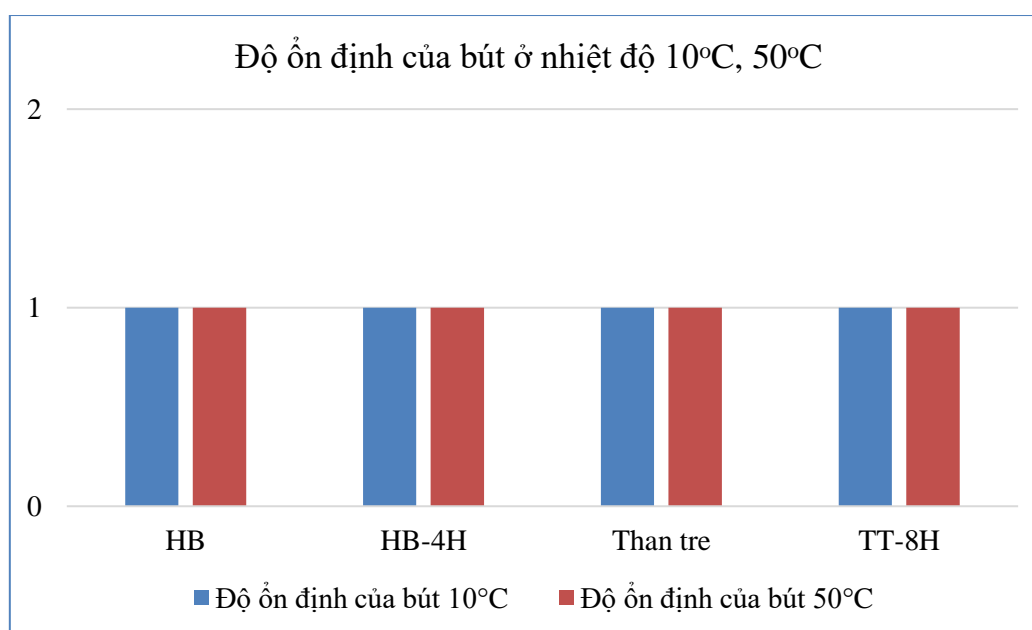
Từ hình 3.28 sức căng bề mặt của dung dịch mực trên các mẫu biến tính đều giảm ít nhiều so với mẫu nguyên liệu. Sự giảm này có thể giải thích là do các mẫu than biến tính có chứa nhóm (-OH) làm tăng khả năng phân tán trong nước. So sánh với các chỉ tiêu quy định của mực bút lông bi đều nằm trong tiêu chuẩn cho phép.

3.3.2.6. Độ ổn định của bút ở nhiệt độ 10°C, 50°C

Độ ổn định là thông số là để đánh chất lượng theo thời gian. Trong ngành mực thì đánh bằng cách cho thử nghiệm bút ở 2 nhiệt độ khác nhau là 10°C và 50°C. Kết quả đánh giá bút được thể hiện ở bảng 3.29

Thang đo điểm bút ở nhiệt độ:

Điểm	Mô tả
1	Không bị khô mực, nét viết, màu sắc bình thường như ban đầu.
2	Khô mực, viết không ra mực



Hình 3.29. Độ ổn định của bút ở nhiệt độ 10°C, 50°C

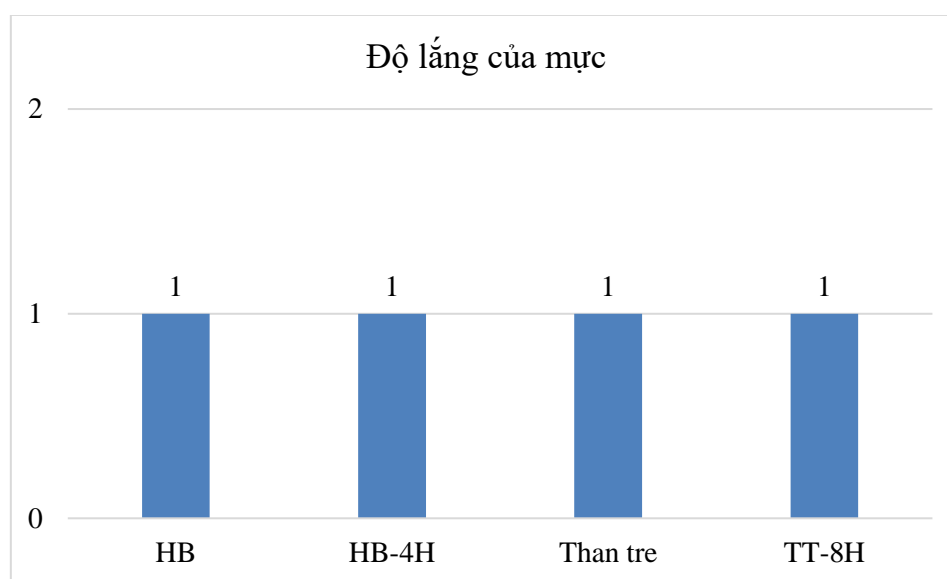
Từ hình 3.29 ở nhiệt độ 10°C, 50°C thì các mẫu ứng dụng trong mực ổn định, không thay đổi so với ban đầu, có nghĩa nhóm -OH được gắn vào làm độ ổn định của mực tốt hơn. Điều này có thể lý giải vai trò chất phân tán ít bị thay đổi. Ở nhiệt độ thấp và cao thì nhìn chung các mẫu ổn định vì chất phân tán ổn định cho các mẫu than khác nhau. Điều đó cho thấy các mẫu sục khí sau 4 giờ đối với than HiBlack 30L hoặc Than tre là 8 giờ cùng với lưu lượng 4 lít/giờ thì đạt yêu cầu.

3.3.2.7. Độ lắng của mực

Độ lắng của mực thể hiện sự ổn định chất lượng của bút. Khi bút đặt hướng lên một thời gian vẫn giữ được màu sắc khi viết.

Thang đo điểm Độ lắng của mực:

Điểm	Mô tả
1	Nét viết, màu sắc bình thường như ban đầu.
2	Nét viết, màu sắc nhạt nhiều so với ban đầu.



Hình 3.30. Độ lắng của mực

Từ hình 3.30 các mẫu than phân cực được chọn thì ổn định, điều này lý giải các nhóm -OH được gắn lên than nhiều. Vai trò của chất phân tán cũng thay đổi. Điều đó cho thấy các mẫu mực sau 4 giờ đối với than HiBlack 30L hoặc Than tre là 8 giờ cùng với lưu lượng 4 lít/giờ thì đạt yêu cầu.

3.3.2.8. Nhận xét chung

Từ các đánh giá ở trên cho thấy. Cho thấy các mẫu hoạt hóa plasma như sau:

- Than tre phân cực: Thời gian sục khí là 8 giờ với lưu lượng 4 lít/giờ. Với các mẫu than TT-8H, TT-9H, TT-8H-5F, TT-8H-6F.

- Than HiBlack 30L phân cực: Thời gian sục khí là 4 giờ với lưu lượng 4 lít/giờ. Với các mẫu than HB-4H (HB-4H-4F), HB-5H, HB-6H, HB-7H, HB-8H, HB-10H, HB-4H-5F, HB-4H-6F.

Các mẫu than phân cực phù hợp ứng dụng cho mực bút lông bi.

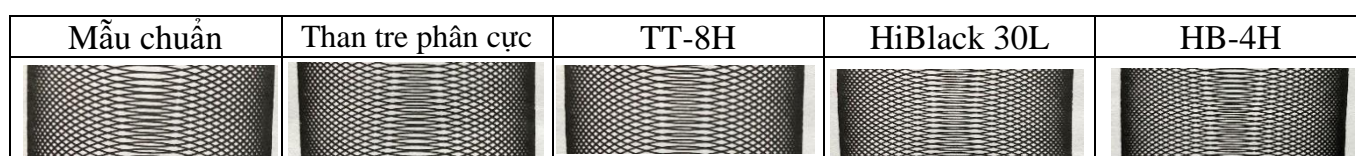
3.3.3. Mực bút Gel

Bút Gel được sử dụng dành cho sinh viên học sinh, nhân viên văn phòng. Than phân cực được pha chế theo công thức đang ban hành và cho kết quả như sau:

3.3.3.1. Ngoại quan

Các mẫu than được pha chế thành mực bút Gel sẽ được tiến hành đánh giá ngoại quan. Kết quả cho thấy các mẫu mực đồng nhất, không có hiện tượng nổi mốc, bồi váng, lắng cặn, không có mùi khó chịu. Điều này cho thấy về chỉ tiêu ngoại quan đều đáp ứng như mục 2.5.4.

3.3.3.2. Màu sắc

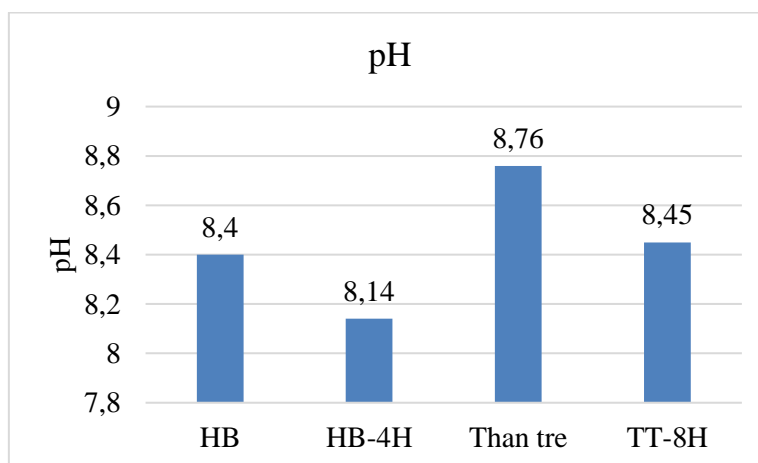


Hình 3.31. Màu sắc của mực bút gel

3.3.3.3. Giá trị pH

pH của dung dịch mực bút Gel được pha chế từ các mẫu than với những phụ gia phân tán, chất bảo quản, chất giữ ẩm theo yêu cầu chất lượng của sản phẩm. Các giá trị pH của các mẫu phải thỏa điều kiện theo tiêu chuẩn mực bút Gel. Nếu giá trị pH thấp hơn hoặc cao hơn sẽ ảnh hưởng đến đầu bút Gel.

Theo công thức pha chế bao gồm thành phần phụ gia phân tán M9, chất làm đặc là xanthan gum, chất bảo quản Phenoxyethanol, chất giữ ẩm Glycerin. Trong nghiên cứu này, các thành phần hình thành dung dịch mực thì cố định và than thì thay đổi. Kết quả đo giá trị pH của dung dịch mực được chỉ ra ở hình 3.32

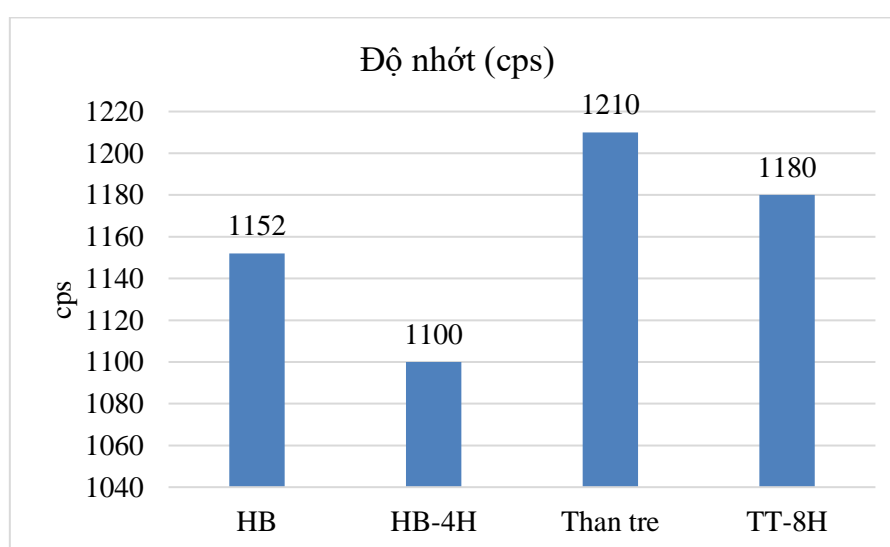


Hình 3.32. Giá trị pH

Từ hình 3.32 cho thấy pH của dung dịch mực với nguyên liệu than là 8.76 (than tre). Trong trường hợp than biến tính thì giá trị pH của các dung dịch mực đều giảm, với pH thấp nhất đo được là 8.14 cho mẫu HB-4H. Điều đó cho thấy nhóm (-O-H) gắn vào than làm cho dung dịch mực giảm. Mặc dù, pH có giảm cho các mẫu, tuy nhiên giá trị pH của các mẫu này đều nằm trong tiêu chuẩn cho phép của mực bút gel.

3.3.3.4. Độ nhớt

Độ nhớt của dung dịch mực là yếu tố quan trọng đánh giá độ lắng của của mực cũng như chất lượng đồng đều viết lên giấy. Kết quả độ nhớt thể ở hình 3.33



Hình 3.33. Độ nhớt

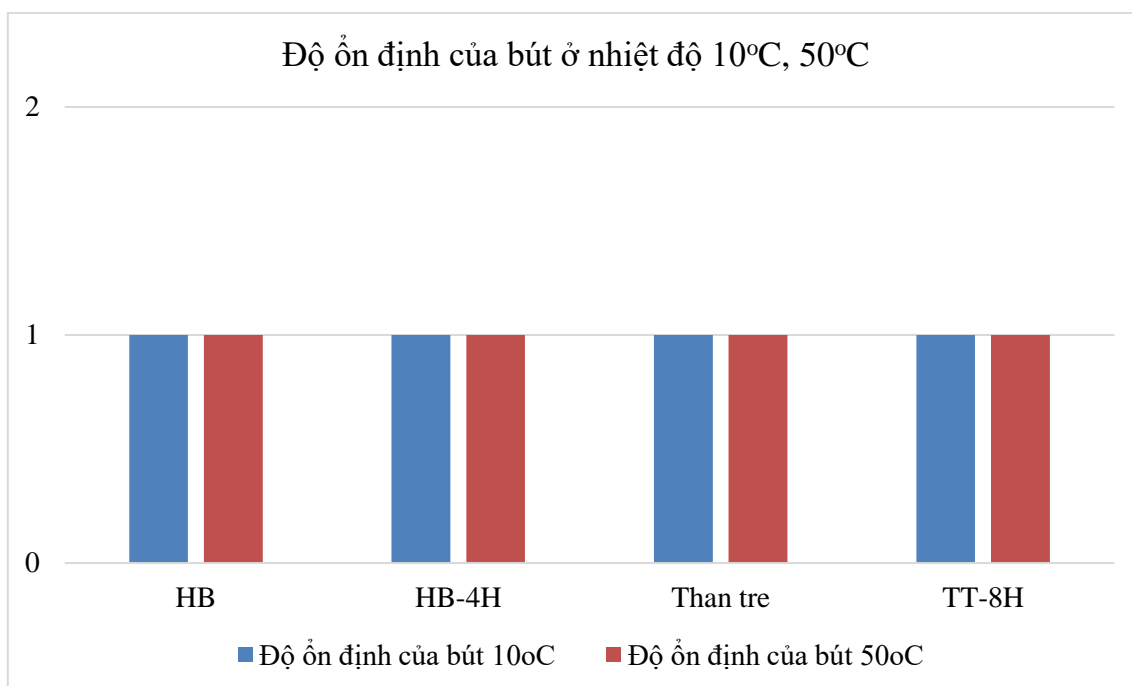
Từ hình 3.33 cho thấy độ nhớt của than đã biến tính cũng không thay đổi nhiều độ nhớt của dung dịch mực. Tuy nhiên, mức giảm thay đổi này không ảnh hưởng đến chất lượng của dung dịch mực bút gel [36].

3.3.3.5. Độ ổn định của bút ở nhiệt độ 10°C, 50°C

Độ ổn định là thông số là để đánh chất lượng theo thời gian. Trong ngành mực thì đánh bằng cách cho thử nghiệm bút ở 2 nhiệt độ khác nhau là 10°C và 50°C. Kết quả đánh giá bút được thể hiện ở Hình 3.34.

Thang đo điểm bút ở nhiệt độ:

Điểm	Mô tả
1	Không bị khô mực, nét viết, màu sắc bình thường như ban đầu.
2	Khô mực, viết không ra mực



Hình 3.34. Độ ổn định của bút ở nhiệt độ 10°C, 50°C

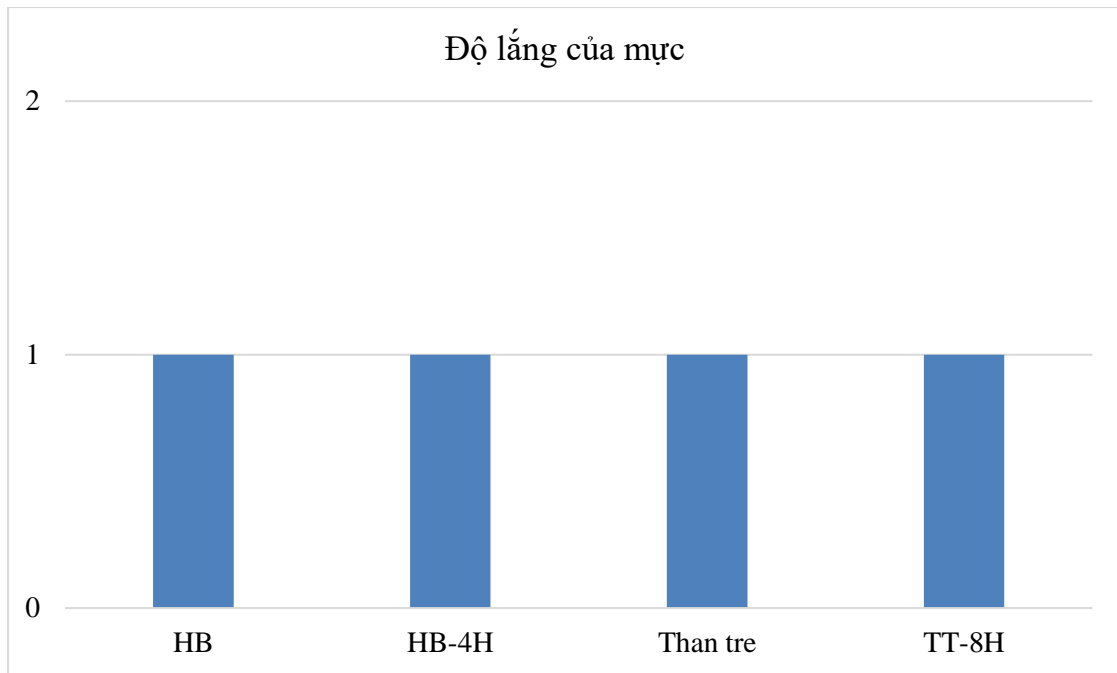
Từ hình 3.34 ở nhiệt độ 10°C, 50°C thì các mẫu ứng dụng trong mực ổn định, không thay đổi so với ban đầu, có nghĩa nhóm -OH được gắn vào làm độ ổn định của mực tốt hơn. Điều này có thể lý giải vai trò chất phân tán ít bị thay đổi. Ở nhiệt độ thấp và cao thì nhìn chung các mẫu ổn định vì chất phân tán ổn định cho các mẫu than khác nhau. Điều đó cho thấy các mẫu sục khí sau 4 giờ đối với than HiBlack 30L hoặc Than tre là 8 giờ cùng với lưu lượng 4 lít/giờ thì đạt yêu cầu.

3.3.3.6. Độ lắng của mực

Độ lắng của mực thể hiện sự ổn định chất lượng của bút. Khi bút đặt hướng lên một thời gian vẫn giữ được màu sắc khi viết.

Thang đo điểm Độ lắng của mực:

Điểm	Mô tả
1	Nét viết, màu sắc bình thường như ban đầu.
2	Nét viết, màu sắc nhạt nhiều so với ban đầu.



Hình 3.35. Độ lắng của mực

Từ hình 3.35 các mẫu than phân cực được chọn thì ổn định, điều này lý giải các nhóm –OH được gắn lên than nhiều. Vai trò của chất phân tán cũng thay đổi. Điều đó cho thấy các mẫu sục khí sau 4 giờ đối với than HiBlack 30L hoặc Than tre là 8 giờ cùng với lưu lượng 4 lít/giờ thì đạt yêu cầu.

3.3.3.7. Nhận xét chung

Từ các đánh giá ở trên cho thấy. Cho thấy các mẫu hoạt hóa plasma như sau:

- Than tre phân cực: Thời gian sục khí là 8 giờ với lưu lượng 4 lít/giờ. Với các mẫu than TT-8H, TT-9H, TT-8H-5F, TT-8H-6F.

- Than HiBlack 30L phân cực: Thời gian sục khí là 4 giờ với lưu lượng 4 lít/giờ. Với các mẫu than HB-4H (HB-4H-4F), HB-5H, HB-6H, HB-7H, HB-8H, HB-10H, HB-4H-5F, HB-4H-6F.

Các mẫu than phân cực phù hợp ứng dụng cho mực bút gel.

Chương 4. KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

4.1. Kết luận

Trong đề tài này, nội dung nghiên cứu đã đạt được kết quả như sau:

- Đã điều chế thành công than hoạt tính từ bột tre
- Đã biến tính thành công nhóm -OH lên các mẫu than tre hoạt tính và than thương mại HiBlack 30L bằng công nghệ plasma lạnh với thời gian hoạt hóa cũng như lưu lượng dòng khí khác nhau. Các mẫu này cũng đã được phân tích các đặc trưng lý hóa của vật liệu bằng các phương pháp hóa lý hiện đại như FT-IR, XRD và SEM.
- Đã tiến hành đánh giá lựa chọn các mẫu than làm nguyên liệu đầu cho sản xuất 3 loại mực: Mực bút lông kim, bút lông bi, bút gel.
- Trong trường hợp bút lông kim, luận án đã tiến hành đánh chất lượng các mẫu mực chế tạo từ các nguyên liệu mẫu than. Kết quả cho thấy mẫu than biến tính nhóm -OH càng nhiều thì tốt cho ứng dụng cho mực bút lông kim trong nghiên cứu này mẫu than hoạt hóa trong 4 giờ với lưu lượng 4 lít/giờ cho hiệu cao nhất.
- Trong trường hợp bút lông bi, luận án đã tiến hành đánh chất lượng các mẫu mực chế tạo từ các nguyên liệu mẫu than. Kết quả cho thấy mẫu than biến tính nhóm OH càng nhiều thì tốt cho ứng dụng cho mực bút long kim trong nghiên cứu này mẫu than hoạt hóa trong 4 giờ với lưu lượng 4 lít/giờ cho hiệu cao nhất.
- Trong trường hợp bút Gel, luận án đã tiến hành đánh chất lượng các mẫu mực chế tạo từ các nguyên liệu mẫu than. Kết quả cho thấy mẫu than biến tính nhóm OH càng nhiều thì tốt cho ứng dụng cho mực bút long kim trong nghiên cứu này mẫu than hoạt hóa trong 4 giờ với lưu lượng 4 lít/giờ cho hiệu cao nhất

4.2. Kiến nghị

Nghiên cứu phương pháp khác để gắn nhóm -OH lên than. Ngoài ra cũng xác định thêm số lượng nhóm -OH gắn lên than.

Nghiên cứu biến tính các nhóm phân cực khác như -COOH, -SO³H, NH₄⁺-X gắn trên than, từ đó đánh giá hiệu quả khi so sánh với than gắn với nhóm -OH

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Đ. V. Kha, Tình hình nghiên cứu và sản xuất nhiên liệu sinh học trên thế giới và Việt Nam. 2012.
2. T. Q. Q. V. Huỳnh Quyền, Hoàng Quốc Khánh,... Nghiên cứu công nghệ tổng hợp Butanol nhiên liệu từ bã mía. Tạp chí Công nghệ Sinh học 2011, 9 (4A) 565-574.
3. P. Đ. T. Huỳnh Quyền, Biomass và khả năng ứng dụng tại Việt Nam. Bộ Công Thương, 2010
4. B. M. Q. Phan, L. T. Duong, V. D. Nguyen, T. B. Tran, M. H. H. Nguyen, L. H. Nguyen, D. A. Nguyen, and L. C. Luu, Evaluation of the production potential of bio-oil from Vietnamese biomass resources by fast pyrolysis. Biomass and Bioenergy, 2014, 62, 74-81
5. U. Rajapaksha, S. Chen, D. C. Tsang, M. Zhang, M. Vithanage, S. Mandal, B. Gao, N. S. Bolan, and Y. S. Ok, Engineered/designer biochar for contaminant removal/immobilization from soil and water: Potential and implication of biochar modification. Chemosphere, 2016, 148, 276-91.
6. J. Yang and K. Qiu, Preparation of activated carbons from walnut shells via vacuum chemical activation and their application for methylene blue removal. Chemical Engineering Journal, 2010, 165(1), 209-217.
7. T. C. Chandra, M. M. Mirna, Y. Sudaryanto, and S. Ismadji, Adsorption of basic dye onto activated carbon prepared from durian shell: Studies of adsorption equilibrium and kinetics. Chemical Engineering Journal, 2007, 127(1), 121-129.
8. L. C. A. Oliveira, E. Pereira, I. R. Guimaraes, A. Vallone, M. Pereira, J. P. Mesquita, and K. Sapag, Preparation of activated carbons from coffee husks utilizing FeCl₃ and ZnCl₂ as activating agents. Journal of Hazardous Materials, 2009, 165(1), 87-94.
9. Q. Cao, K.-C. Xie, Y.-K. Lv, and W.-R. Bao, Process effects on activated carbon with large specific surface area from corn cob. Bioresource Technology, 2006, 97(1), 110-115.
10. M. Plaza, C. Pevida, C. F. Martín, J. Feroso, J. Pis, and F. Rubiera, Developing almond shell-derived activated carbons as CO₂ adsorbents. Separation and Purification Technology, 2010, 71(1), 102-106.
11. C. J. Durán-Valle, M. Gómez-Corzo, V. Gómez-Serrano, J. Pastor-Villegas, and M. L. Rojas-Cervantes, Preparation of charcoal from cherry stones. Applied Surface Science, 2006, 252(17), 5957-5960.
12. H. Deng, L. Yang, G. Tao, and J. Dai, Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted chemical activation—Application in methylene blue adsorption from aqueous solution. Journal of Hazardous Materials, 2009, 166(2), 1514-1521.

-
13. H. Deng, J. Lu, G. Li, G. Zhang, and X. Wang, Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 172 (1), 326-334.
 14. Y. A. Alhamed, Activated carbon from dates' stone by ZnCl₂ activation. *JKAU Eng Sci*, 2006, 17, 75-100.
 15. J. Yang and K. Qiu, Development of high surface area mesoporous activated carbons from herb residues. *Chemical engineering journal*, 2011, 167(1), 148-154.
 16. M. Ahmedna, W. Marshall, and R. Rao, Production of granular activated carbons from select agricultural by-products and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Bioresource technology*, 2000, 71(2), 113-123.
 17. E. Erdogan, B. Atila, J. Mumme, M. T. Reza, A. Toptas, M. Elibol, and J. Yanik, Characterization of products from hydrothermal carbonization of orange pomace including anaerobic digestibility of process liquor. *Bioresource Technology*, 2015, 196, 35-42.
 18. R. Suzuki, A. Andrade, J. Sousa, and M. Rollemberg, Preparation and characterization of activated carbon from rice bran. *Bioresource technology*, 2007, 98(10), 1985-1991.
 19. E. Pütün, N. Özbay, E. P. Önal, and E. Pütün, Fixed-bed pyrolysis of cotton stalk for liquid and solid products. *Fuel Processing Technology*, 2005, 86(11), 1207-1219.
 20. P. Paraskeva, D. Kalderis, and E. Diamadopoulos, Production of activated carbon from agricultural by-products. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 2008, 83(5), 581-592.
 21. O. Ioannidou and A. Zabaniotou, Agricultural residues as precursors for activated carbon production—a review. *Renewable and sustainable energy reviews*, 2007, 11(9), 1966-2005.
 22. F. Caturla, M. Molina-Sabio, and F. Rodriguez-Reinoso, Preparation of activated carbon by chemical activation with ZnCl₂. *Carbon*, 1991, 29(7), 999-1007
 23. M. M. Titirici, Sustainable carbon materials from hydrothermal processes, chapter 3: Porous Biomass-Derived Carbons: Activated Carbons. 2013: John Wiley & Sons.
 24. A. Szogi, Vanotti, M.B., and Stansbery, A.E., Reduction of ammonia emissions from treated anaerobic swine lagoons. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, 2006, 217-225.
 25. S. Ahmed Sajib, M. Billah, S. Mahmud, M. Miah, F. Hossain, F. Binta Omar, N. Chandra Roy, K. Md Faisal Hoque, M. Rashid Talukder, A. Humayun Kabir ,M. Reza. Plasma activated water: the next generation eco-friendly stimulant for enhancing plant seed germination, vigor and increased enzyme activity, a study on black gram (*Vigna mungo* L.) *Plasma Chemistry and Plasma Processing* volume 40, pages119–143 (2020)

-
26. K. Tachibana, T Nakamura. Comparative study of discharge schemes for production rates and ratios of reactive oxygen and nitrogen species in plasma activated water. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 52 385202
 27. S. Yoo , D. Seok, Y. Jung, Ki. Lee,. Hydrophilic Surface Treatment of Carbon Powder Using CO₂ Plasma Activated Gas. *Coatings* 2021, 11, 925
 28. L. Zhu., Y. Lu., Y. Wang., L. Zhang., W. Wang. Preparation and characterization of dopamine-decorated hydrophilic carbon black. *Applied Surface Science* Volume 258, Issue 14, 1 May 2012, Pages 5387-5393
 29. C. Gao, Z. Zhang, T. Xing, X. Hou, G. Chen, Controlling the micro-structure of disperse water-based inks for ink-jet printing, *Journal of Molecular Liquids* (2019),
 30. D. Pathania, S. Sharma, and P. Singh, Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from *Ficus carica* bast. *Arabian Journal of Chemistry*, 2017, 10, S1445-S1451.
 31. K. S. A. Sohaimi, N. Ngadi, H. Mat, I. M. Inuwa, and S. Wong, Synthesis, characterization and application of textile sludge biochars for oil removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5(2), 1415-1422.
 32. T. H. Tran, A. H. Le, T. H. Pham, D. T. Nguyen, S. W. Chang, W. J. Chung, and D. D. Nguyen, Adsorption isotherms and kinetic modeling of methylene blue dye onto a carbonaceous hydrochar adsorbent derived from coffee husk waste. *Science of The Total Environment*, 2020, 725, 138325.
 33. L. D. L. Miranda, C. R. Bellato, M. P. F. Fontes, M. F. de Almeida, J. L. Milagres, and L. A. Minim, Preparation and evaluation of hydrotalcite-iron oxide magnetic organocomposite intercalated with surfactants for cationic methylene blue dye removal. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 254, 88-97.
 34. A. H. Jawad, R. Razuan, J. N. Appaturi, and L. D. Wilson, Adsorption and mechanism study for methylene blue dye removal with carbonized watermelon (*Citrullus lanatus*) rind prepared via one-step liquid phase H₂SO₄ activation. *Surfaces and Interfaces*, 2019, 16, 76-84.
 35. Butre, I. Claire, P. A. Wierenga, H. Gruppen, Influence of substrate concentration on the extent of protein enzymatic hydrolysis. *Process Biochem.* 49 (2014)
 36. L. Friedrich., M. Begley. In situ characterization of low-viscosity direct ink writing: Stability, wetting, and rotational flows. *Journal of Colloid and Interface Science* Volume 529, 1 November 2018, Pages 599-609
 37. The Procter & Gamble Company. Cosmetic ink composition comprising a surface tension modifier,. United States Patent, Patent No: US 10,610,471 B2

PHỤ LỤC



Thiết bị đo độ nhớt



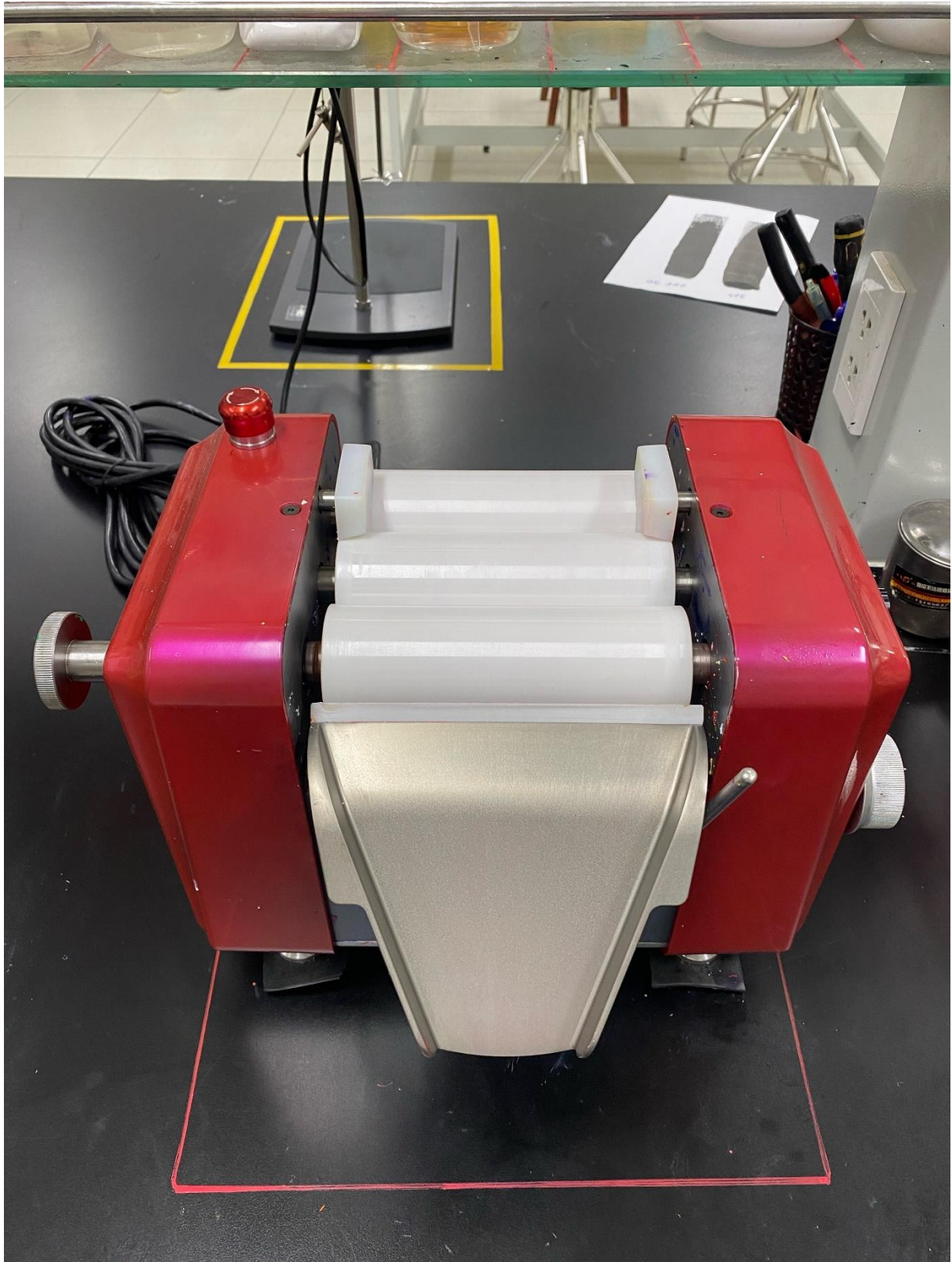
Máy cân đo, xác định độ ẩm



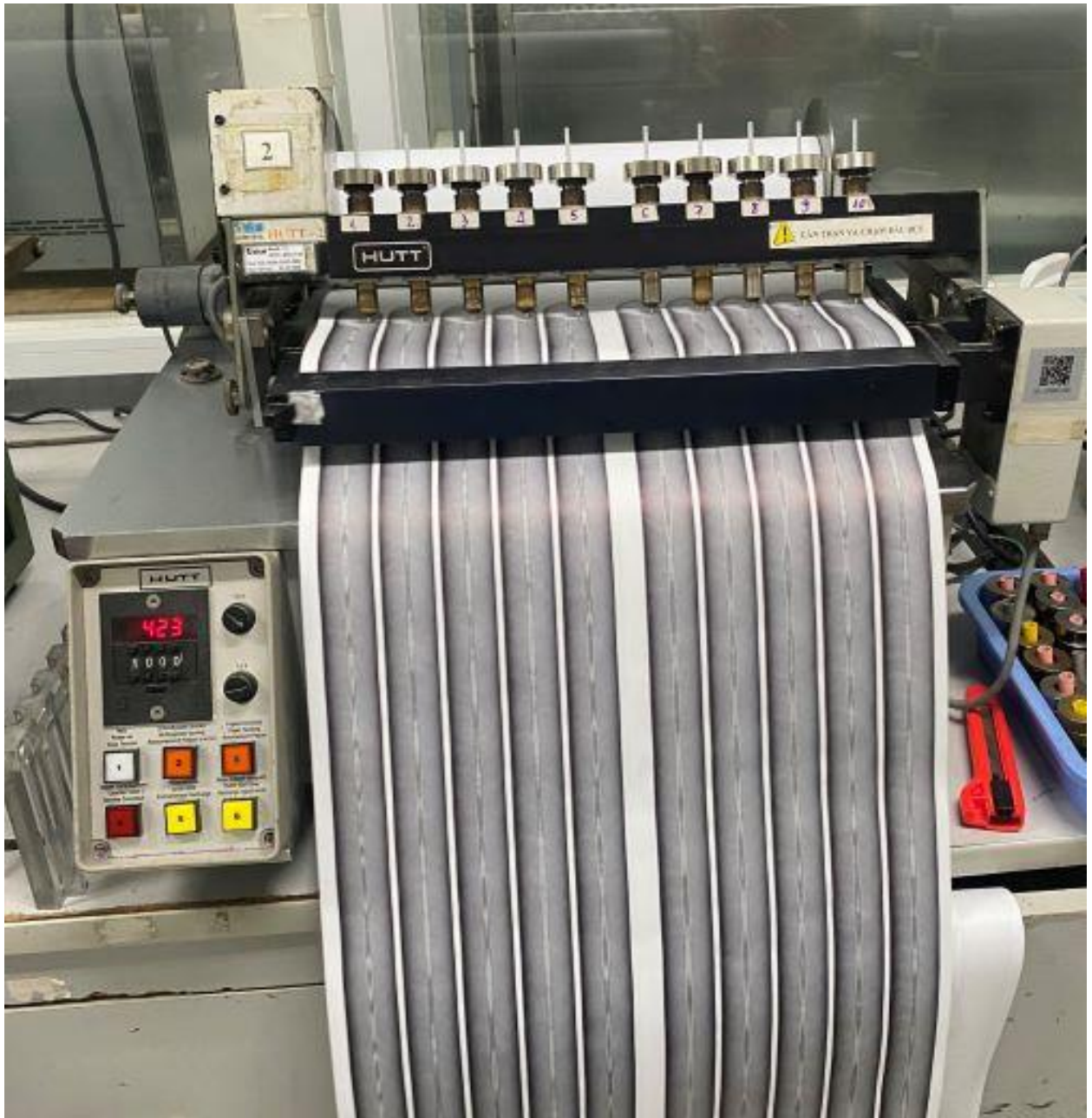
Máy đồng hóa



Bi nghiên



Máy nghiền 3 trục



Máy thử nét viết HUTT