

Effect of Wood Vinegar Substitutes on Acetic Acid for Coagulating Natural Para Rubber Sheets during the Drying Process

Kalasee, W., & Dangwilailux, P. (2021). Effect of wood vinegar substitutes on acetic acid for coagulating natural para rubber sheets during the drying process. *Applied Sciences*, 11(17), 7891.

<https://doi.org/10.3390/app11177891>

Ảnh hưởng của việc thay thế axit axetic bằng giấm gỗ trong quá trình đông tụ và sấy tờ cao su thiên nhiên

Wachara Kalasee, Panya Dangwilailux

Viện Công nghệ Vua Mongkut, Cơ sở Hoàng tử Chumphon, tỉnh Chumphon 86160, Thái Lan

Liên hệ: panya.da@kmitl.ac.th

Tóm tắt

Nghiên cứu này đánh giá khả năng đông tụ của giấm gỗ từ gỗ cao su, tre và gáo dừa khi sử dụng thay thế cho axit axetic trong quy trình sản xuất tờ cao su thiên nhiên (CSTN). Kết quả cho thấy, về các chỉ tiêu hàm lượng tạp chất, hàm lượng bay hơi, độ bền kéo đứt, độ giãn dài khi đứt và mô đun 300%, các loại giấm gỗ không khác biệt đáng kể so với axit axetic. Tuy nhiên, độ nhớt Mooney và chỉ số duy trì độ dẻo (PRI) lại có sự khác biệt rõ rệt.

Nhiệt độ tờ cao su tăng nhanh trong giờ đầu tiên của quá trình sấy do truyền nhiệt từ luồng khí nóng, sau đó dần ổn định. Việc tăng nhiệt độ sấy giúp rút ngắn thời gian sấy. Chỉ số vàng hóa (YI) của tờ cao su tăng theo loại chất đông tụ, tốc độ gió và nhiệt độ sấy. Mẫu sử dụng giấm gỗ từ gỗ cao su cho giá trị màu tương đương axit axetic và mẫu đối chứng, trong khi giấm gỗ từ tre và gáo dừa cho giá trị màu thấp hơn.

So sánh dữ liệu thực nghiệm và giá trị dự đoán cho thấy, mô hình bậc hai dự đoán chỉ số YI chính xác hơn so với mô hình bậc không và bậc nhất, thể hiện qua hệ số xác định cao hơn. Ngoài ra, tờ cao su đông tụ bằng giấm gỗ không bị mốc trong thời gian bảo quản, trong khi mẫu dùng axit axetic và mẫu đối chứng xuất hiện nấm mốc trước khi giao hàng.

1. Giới thiệu

Cây cao su (*Hevea brasiliensis*) là loài cây công nghiệp được biết đến rộng rãi trên toàn thế giới. Năm 2019, sản lượng cao su thiên nhiên toàn cầu đạt khoảng 13.5 triệu tấn. Thái Lan là quốc gia sản xuất và xuất khẩu cao su lớn nhất, với 3.82 triệu tấn sản phẩm cao su thiên nhiên (trị giá khoảng 1 tỷ USD) xuất sang các thị trường chủ lực như Hoa Kỳ, Trung Quốc, Ấn Độ và Nhật Bản.

Các sản phẩm cao su thiên nhiên chủ yếu gồm bốn dạng: cao su tờ hun khói (RSS), cao su khối, mủ cao su cô đặc, và các dạng khác như cao su tờ sấy gió (ADS). Cùng với sự tăng trưởng của ngành công nghiệp ô tô, nhu cầu tiêu thụ RSS và ADS cũng tăng mạnh.

Về quy trình sản xuất, ADS gần như tương tự RSS, chỉ khác ở nguồn nhiệt dùng để sấy. Trong sản xuất RSS, sau khi rửa sạch và treo lên giàn, tờ cao su được sấy bằng khí nóng sinh ra từ quá trình

đốt củi gỗ cao su. Trong khi đó, sản xuất ADS sử dụng khí nóng từ bộ gia nhiệt.

Ở công đoạn sản xuất ADS, mủ cao su tươi được khai thác từ cây, sau đó bổ sung chất đông tụ – phổ biến nhất là axit formic hoặc axit axetic – để mủ đông lại trước khi đưa qua máy cán ép thành tờ. Tuy nhiên, các loại axit này có độc tính cao và không thân thiện với môi trường, nên nhiều nghiên cứu đã tập trung tìm kiếm các chất đông tụ an toàn hơn.

Trong những năm gần đây, giấm gỗ đã được nghiên cứu như một giải pháp thay thế. Ngoài khả năng làm đông tụ mủ, giấm gỗ còn có tác dụng ức chế nấm mốc trên tờ cao su ADS. Một số nghiên cứu trước đây đã chứng minh tác dụng này trong điều kiện phòng thí nghiệm, *Penicillium sp.* từ mẫu cao su tờ (cắt 1 g mẫu cao su, nhúng vào 5 mL dung dịch NaCl 0.85% và pha loãng), rồi ủ trên môi trường thạch khoai tây dextrose (PDA) trong 72 giờ.

Giấm gỗ – còn gọi là axit pyroligneous – là sản phẩm phụ từ quá trình sản xuất than củi, có nguồn gốc tự nhiên và thân thiện môi trường. Loại giấm này được thu trong quá trình cacbon hóa hoặc nhiệt phân gỗ trong điều kiện yếm khí, ở nhiệt độ khoảng 500 - 600 °C. Tại Thái Lan, gỗ cao su, tre và gáo dừa là ba nguyên liệu phổ biến nhất để sản xuất giấm gỗ.

Theo tiêu chuẩn của Viện Nghiên cứu Cao su Thái Lan (RRIT), cao su ADS được phân thành năm hạng chất lượng, từ hạng 1 (cao nhất) đến hạng 5 (thấp nhất). Việc phân hạng dựa trên các chỉ tiêu cơ lý, hóa học và đặc biệt là yếu tố màu sắc – thể hiện qua mức độ vàng hoặc chỉ số vàng hóa (YI), vốn có vai trò quan trọng trong định giá sản phẩm.

Chỉ số vàng hóa (YI) của cao su ADS là yếu tố ảnh hưởng lớn đến giá trị thương mại. Nguyên nhân là vì ADS được phân hạng dựa trên mức tạp chất và sắc độ vàng của tờ cao su. Những tờ cao su chịu tác động nhiệt độ và thời gian sấy quá mức thường chuyển sang màu nâu, dẫn tới hạ giá bán. Do đó, để kiểm soát chất lượng ADS hiệu quả, cần có những nghiên cứu chuyên sâu về động học quá trình sấy và biến đổi màu, thông qua việc phân tích chỉ số YI.

Sau khi sấy, tờ cao su thường đổi từ màu trắng sang vàng hoặc nâu do phản ứng Maillard. Tốc độ phản ứng này chịu tác động của nhiều yếu tố, như nồng độ axit axetic, nhiệt độ môi trường, thời gian sấy và đặc tính luồng khí. Nhiều nghiên cứu trước đây tập trung vào việc thiết kế, cải tiến buồng sấy nhằm tối ưu tiêu thụ năng lượng, đồng thời phát triển các mô hình toán học mô tả động học sấy, sự phân bố nhiệt và đặc điểm lưu thông không khí trong quá trình sấy.

Đến nay, mới chỉ có nghiên cứu của Junka và cộng sự phân tích định lượng tác động của các điều kiện sấy tới sự thay đổi YI của tờ cao su khi đông tụ bằng axit axetic. Tuy nhiên, chưa có công trình nào khảo sát động học sấy và biến đổi màu đối với tờ cao su đông tụ bằng các chất thay thế axit axetic, thông qua việc phân tích chỉ số YI.

Trong sản xuất ADS, axit axetic là hóa chất quan trọng giúp cải thiện chất lượng sản phẩm. Tuy vậy, một lựa chọn thay thế tiềm năng là giấm gỗ – chất có nguồn gốc tự nhiên, thân thiện môi trường và có khả năng thay thế hóa chất truyền thống. Điều này mở ra triển vọng để giấm gỗ trở thành thành phần quan trọng trong sản xuất ADS.

Từ thực tế đó, nghiên cứu này được thực hiện nhằm đánh giá các đặc tính hóa học, cơ lý và dự đoán sự biến đổi chỉ số YI trong quá trình sấy và thay đổi màu của tờ cao su đông tụ bằng các loại giấm gỗ thô (từ gỗ cao su, tre và gáo dừa) so sánh với axit axetic thương mại. Kết quả sẽ giúp xác

định điều kiện sấy tối ưu cho từng loại chất đông tụ, vừa đảm bảo tờ cao su ADS đạt chuẩn hạng 1, vừa góp phần bảo vệ môi trường.

2. Vật liệu và Phương pháp

Phần này trình bày nguyên liệu và phương pháp được sử dụng để đánh giá ảnh hưởng của việc thay thế axit axetic bằng giấm gỗ trong vai trò chất đông tụ, đối với chất lượng màu của tờ cao su thiên nhiên trong quá trình sấy.

2.1. Giấm gỗ và axit axetic

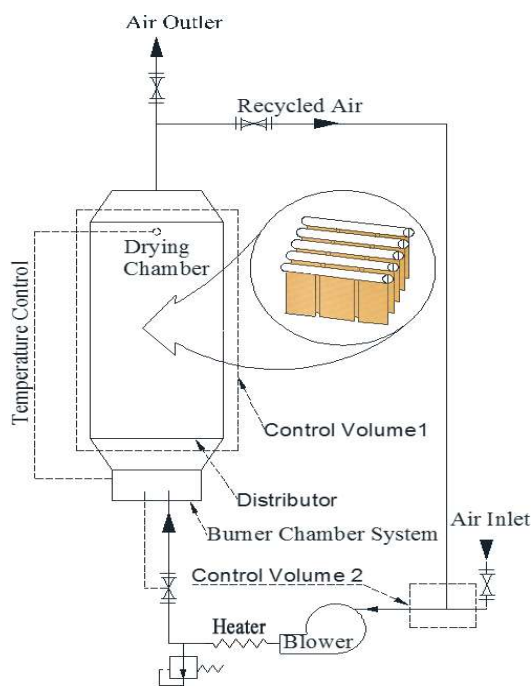
Giấm gỗ thô (chưa qua tinh lọc) được sản xuất từ ba nguồn nguyên liệu chính: gỗ cao su, tre và gạo dứa. Các mẫu giấm gỗ này do một cơ sở địa phương tại huyện Pathiu, tỉnh Chumphon (Thái Lan) cung cấp, có màu nâu đỏ đặc trưng. Độ pH và thành phần chính được xác định lần lượt bằng máy đo pH (Mettler Toledo, Greifensee, Thụy Sĩ) và sắc ký khí (Hewlett-Packard 5890 Series II, Waldbronn, Đức). Axit axetic dùng để so sánh được lấy từ một nhà sản xuất thương mại tại Thái Lan.

2.2. Mẫu cao su thiên nhiên

Các mẫu tờ cao su được thu từ Trung tâm Nông nghiệp – Thực phẩm – Năng lượng thuộc Viện Công nghệ Vua Mongkut, cơ sở Hoàng tử Chumphon. Mẫu được chọn dựa trên kích thước buồng sấy và độ ẩm ban đầu (tính theo khối lượng khô), sau đó được cắt nhỏ để thuận tiện cho thí nghiệm. Mỗi tờ cao su có kích thước 300 × 100 × 3 mm, khối lượng 100 g.

2.3. Buồng sấy

Buồng sấy khí nóng sử dụng trong nghiên cứu có kích thước 600 × 800 × 1000 mm, được chế tạo bằng thép. Hệ thống gồm quạt ly tâm (Nitco, model RB60-520, Hessdorf, Đức) chạy bằng động cơ 2.2 kW và bộ gia nhiệt 1.5 kW (Maxthermo, model MC-2438, Đài Loan), đảm nhiệm việc điều chỉnh lưu lượng tốc độ gió và nhiệt độ sấy.



Hình 1. Sơ đồ nguyên lý của hệ thống sấy.

2.4. Phương pháp lấy mẫu

Mỗi tờ cao su được chuẩn bị bằng cách thêm chất đông tụ vào mủ cao su thiên nhiên đã pha loãng (2000 mL mủ tươi đã lọc + 3000 mL nước). Quá trình đông tụ hoàn tất trong vòng 3 giờ đối với cả các loại giấm gỗ và axit axetic thương mại.

Trong thí nghiệm, tổng cộng 40 tờ cao su được chia thành 4 nhóm theo loại chất đông tụ: giấm gỗ từ gỗ cao su, giấm gỗ từ tre, giấm gỗ từ gạo dứa, và axit axetic thương mại. Mỗi nhóm được lặp lại 5 lần để đảm bảo độ tin cậy.

Các mẫu được treo trên bốn thanh tre trong buồng sấy. Tốc độ gió được đặt ở ba mức: 0.3; 0.5 và 0.7 m/s. Nhiệt độ sấy cũng thay đổi ở ba mức: 50, 60 và 70 °C. Sau các khoảng thời gian sấy khác nhau, mẫu được lấy ra để đo độ ẩm (theo phương pháp ASAE) và nhiệt độ (bằng nhiệt kế hồng ngoại Benetech, model GM-700, Trung Quốc).

Quá trình sấy được tiếp tục cho đến khi độ ẩm còn lại đạt $3.0 \pm 1.0\%$ (tính theo khối lượng khô), đáp ứng tiêu chuẩn ADS của Viện Nghiên cứu Cao su Thái Lan (RRIT). Tổng cộng thu được 1.800 bộ dữ liệu (4 nhóm $\times$ 10 mẫu $\times$ 3 tốc độ gió $\times$ 3 nhiệt độ $\times$ 5 lần lặp).

Mẫu đối chứng là tờ cao su chất lượng cao đông tụ bằng axit axetic, đạt tiêu chuẩn ADS hạng 1 cả về đặc tính hóa học, cơ lý và màu sắc, được lấy từ Hợp tác xã Clong Wang Chang (Pathiu, Chumphon, Thái Lan). Mẫu này được phơi nắng 14 ngày, đạt độ ẩm cuối cùng 3.0% (d.b.).

2.5. Phân tích các đặc tính hóa học và cơ lý

Các chỉ tiêu hóa học của mẫu, gồm hàm lượng tạp chất và hàm lượng bay hơi, được xác định theo phương pháp của Tiêu chuẩn Cao su Malaysia (SMR).

Các đặc tính cơ lý được đo bằng máy phân tích kết cấu (Lloyd Instruments, TA Plus, Hampshire, Anh) với cảm biến tải tĩnh 1 kN, thực hiện phép thử kéo đứt. Ngoài ra, độ nhớt Mooney và chỉ số duy trì độ dẻo (PRI) cũng được xác định.

Độ nhớt Mooney được đo bằng nhớt kế (TECHPRO). Chỉ số PRI được tính theo công thức:

$$PRI = \frac{P_{30}}{P_0} \times 100$$

Trong đó:

- P_0 là độ dẻo ban đầu
- P_{30} là độ dẻo sau khi gia nhiệt mẫu ở 140 °C trong 30 phút

2.6. Phân tích màu sắc

Giá trị màu của các mẫu tờ cao su sau sấy được đo trực tiếp bằng máy đo màu (Minolta, Model CR400, Osaka, Nhật Bản). Ba thông số màu chính được ghi nhận gồm: độ sáng (L^*), độ đỏ (a^*) và độ vàng (b^*).

Mỗi mẫu được đo tại 10 vị trí khác nhau và lặp lại 5 lần, sau đó lấy giá trị trung bình. Chỉ số vàng hóa (YI) được tính dựa trên mức độ sai lệch sắc độ so với màu trắng, áp dụng công thức của Zou và cộng sự:

$$YI = \frac{100(1.28X - 1.06Z)}{Y}$$

Trong đó, X, Y, Z là các tọa độ màu trong không gian màu CIELAB.

2.7. Mô hình động học biến đổi màu

Để dự đoán sự thay đổi màu trong quá trình sấy, nghiên cứu áp dụng các mô hình động học bậc 0, bậc 1 và bậc 2:

- Bậc 0: tốc độ phản ứng không thay đổi theo thời gian.
- Bậc 1 và bậc 2: tốc độ phản ứng phụ thuộc vào nồng độ chất phản ứng (trong trường hợp này là mức chỉ số vàng hóa YI).

Ký hiệu:

- t: thời gian sấy (giờ)
- k: hằng số tốc độ phản ứng (h^{-1})

Phương trình tổng quát:

Bậc 0: $\frac{d(YI)}{dt} = k$

Bậc 1: $\frac{d(YI)}{dt} = k(YI)$

Bậc 2: $\frac{d(YI)}{dt} = k(YI)^2$

Giá trị k được xác định theo phương trình Arrhenius:

$$k = A \times \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$$

Trong đó:

- R: hằng số khí ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
- E: năng lượng hoạt hóa (J mol^{-1})
- A: hệ số tần suất (h^{-1})
- T: nhiệt độ sấy (K)

Dựa trên các mô hình này, sự thay đổi YI theo thời gian sấy được dự đoán như sau:

Bậc 0: $YI(t) = YI_0 + kt$

Bậc 1: $YI(t) = YI_0 + \exp(kt)$

Bậc 2: $YI(t) = \frac{1}{\left(\frac{1}{YI_0}\right) - k}$

2.8. Phân tích thống kê

Nghiên cứu sử dụng phân tích phương sai (ANOVA) để biểu diễn và xử lý dữ liệu, qua đó xác định mối tương tác giữa các yếu tố ảnh hưởng, đồng thời ước lượng các tham số thống kê của quá trình. Các yếu tố được coi là có ý nghĩa khi giá trị xác suất (p-value) đạt mức tin cậy 95%.

3. Kết quả và Thảo luận

3.1. Giá trị pH và thành phần chính của giấm gỗ

Kết quả cho thấy các mẫu giấm gỗ có độ pH dao động trong khoảng 2.65–2.71. Phân tích sắc ký

khí xác định được thành phần chính như sau:

- Gỗ cao su: Axit axetic 11.67 g/L; Phenol 2.82 g/L; Methanol 0.52 g/L.
- Tre: Axit axetic 10.59 g/L; Phenol 2.08 g/L; Methanol 0.44 g/L.
- Gáo dừa: Axit axetic 10.22 g/L; Phenol 2.15 g/L; Methanol 0.41 g/L.

3.2. Quá trình đông tụ mủ cao su

Trong thí nghiệm, mủ cao su tươi đông tụ hoàn toàn trong vòng 3 giờ khi sử dụng cả bốn loại chất đông tụ: giấm gỗ từ gỗ cao su, giấm gỗ từ tre, giấm gỗ từ gáo dừa và axit axetic thương mại.

Trước khi sấy, tất cả các mẫu từ cao su chưa hun khói đều có màu trắng, không có sự khác biệt đáng kể về màu sắc giữa các loại chất đông tụ. Chỉ số vàng hóa (YI) ban đầu của các mẫu dao động từ 35.1 đến 35.7.

3.3. Đặc tính hóa học và cơ lý của tờ cao su

Về đặc tính hóa học:

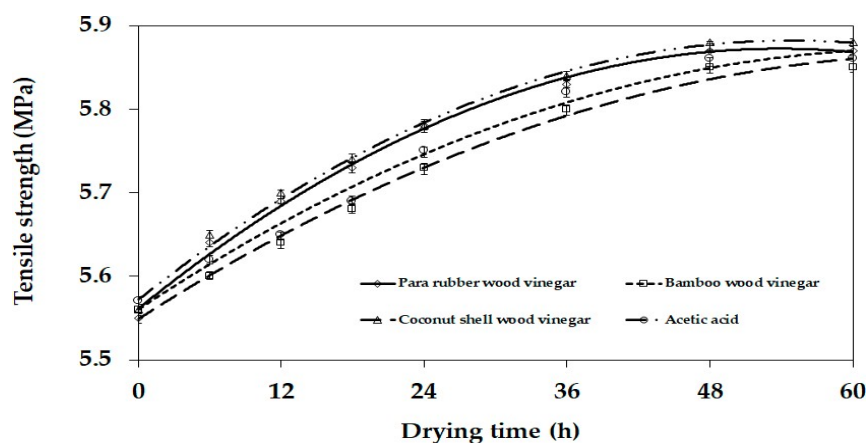
Bảng 1 cho thấy hàm lượng tạp chất và hàm lượng bay hơi trung bình của các mẫu đông tụ bằng giấm gỗ không khác biệt đáng kể so với mẫu dùng axit axetic. Nguyên nhân chính là do axit axetic vốn là thành phần chủ yếu trong giấm gỗ.

Bảng 1. Đặc tính hóa học và cơ lý của tờ cao su tương ứng với từng loại chất đông tụ.

Loại tờ cao su	Loại chất đông tụ			
	Giấm gỗ gỗ cao su	Giấm gỗ tre	Giấm gỗ gáo dừa	Axit axetic
Trước khi sấy				
Hàm lượng tạp chất (% khối lượng)	0.048	0.055	0.052	0.054
Hàm lượng bay hơi (% khối lượng)	0.79	0.87	0.85	0.83
Sau khi sấy				
Hàm lượng tạp chất (% khối lượng)	0.037	0.043	0.039	0.042
Hàm lượng bay hơi (% khối lượng)	0.49	0.56	0.52	0.53
Độ giãn dài khi đứt (%)	669	682	678	671
Mô đun 300% (MPa)	1.0	1.0	1.0	1.0

Về đặc tính cơ lý:

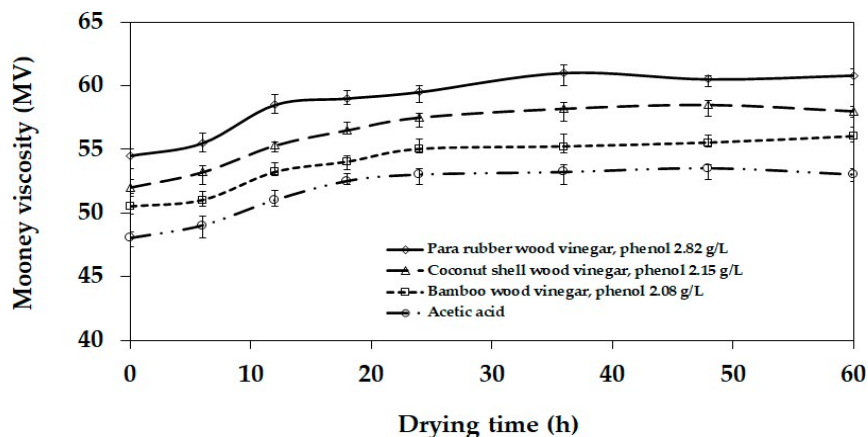
Kết quả cho thấy độ bền kéo đứt của tờ cao su tăng dần theo thời gian sấy ở tất cả các mẫu (xem Hình 2). Sự gia tăng này được lý giải là do khi nước bốc hơi, khoảng cách giữa các phân tử cao su giảm, làm cấu trúc trở nên bền chặt hơn. So sánh giữa các loại chất đông tụ cho thấy không có khác biệt đáng kể về độ bền kéo, độ giãn dài khi đứt và mô đun 300%.



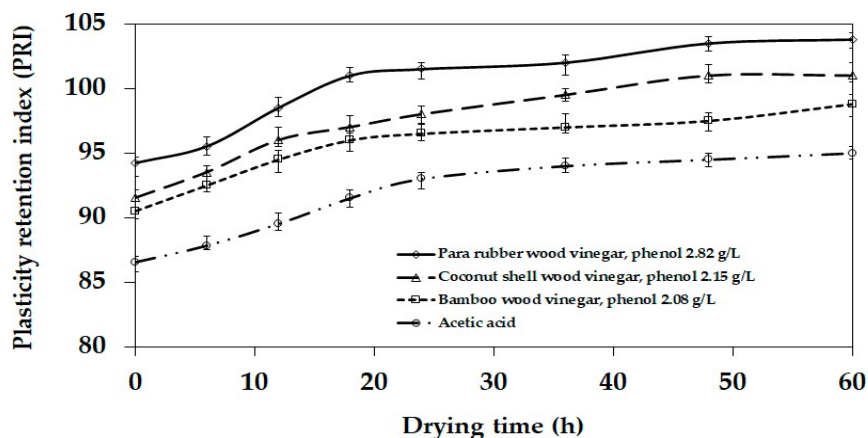
Hình 2. Sự thay đổi độ bền kéo đứt trong quá trình sấy

Độ nhớt Mooney và chỉ số duy trì độ dẻo (PRI):

Hàm lượng nhóm phenolic trong mủ cao su đóng vai trò quan trọng, vì chúng phản ứng với nhóm amin trong cao su, làm tăng độ nhớt Mooney và PRI. Thứ tự hàm lượng phenolic trong bốn loại chất đông tụ như sau: giấm gỗ từ gỗ cao su > giấm gỗ từ gáo dừa > giấm gỗ từ tre > axit axetic. Kết quả này phù hợp với các nghiên cứu trước đó. Ngoài ra, nghiên cứu cũng cho thấy nồng độ axit tác động đến độ nhớt Mooney, PRI và quy trình sản xuất nhiều hơn là bản chất loại axit.



Hình 3. Sự thay đổi độ nhớt Mooney trong quá trình sấy

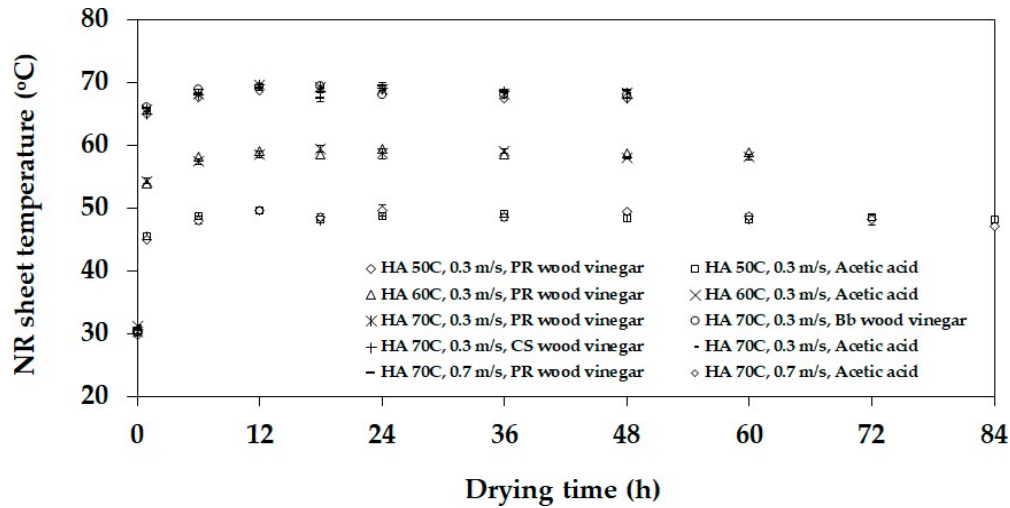


Hình 4. Sự thay đổi chỉ số duy trì độ dẻo (PRI) trong quá trình sấy

3.4. Động học sấy của tờ cao su

Hình 5 thể hiện sự thay đổi nhiệt độ của tờ cao su trong suốt quá trình sấy, với các điều kiện khác nhau về loại chất đông tụ, tốc độ gió và nhiệt độ sấy (50 °C, 60 °C và 70 °C), khi tốc độ gió được duy trì ở 0,3 m/s và 0,7 m/s.

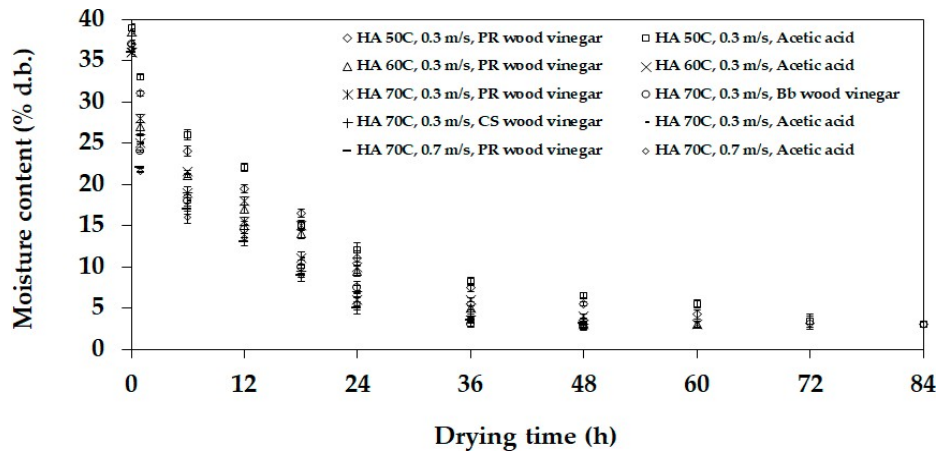
Ban đầu, nhiệt độ mẫu vào khoảng 30 °C. Trong giờ sấy đầu tiên, nhiệt độ tăng nhanh do truyền nhiệt từ luồng khí nóng, sau đó ổn định. Kết quả cho thấy thay đổi tốc độ gió không ảnh hưởng đến nhiệt độ tờ cao su khi giữ nguyên nhiệt độ sấy và thời gian. Tương tự, loại chất đông tụ cũng không làm thay đổi nhiệt độ của tờ cao su trong suốt quá trình này.



Hình 5. Sự thay đổi nhiệt độ của tờ cao su trong quá trình sấy
(HA = khí nóng, PR = gỗ cao su, Bb = tre, CS = gạo dừa).

Hình 6 mô tả diễn biến độ ẩm của tờ cao su trong quá trình sấy. Ở 12 giờ đầu, độ ẩm giảm nhanh nhờ truyền nhiệt đối lưu. Sau đó, tốc độ giảm ẩm chậm lại và duy trì ổn định, chủ yếu do khuếch tán nhiệt, cho đến khi độ ẩm đạt mức cuối cùng 3.0% (tính theo khối lượng khô).

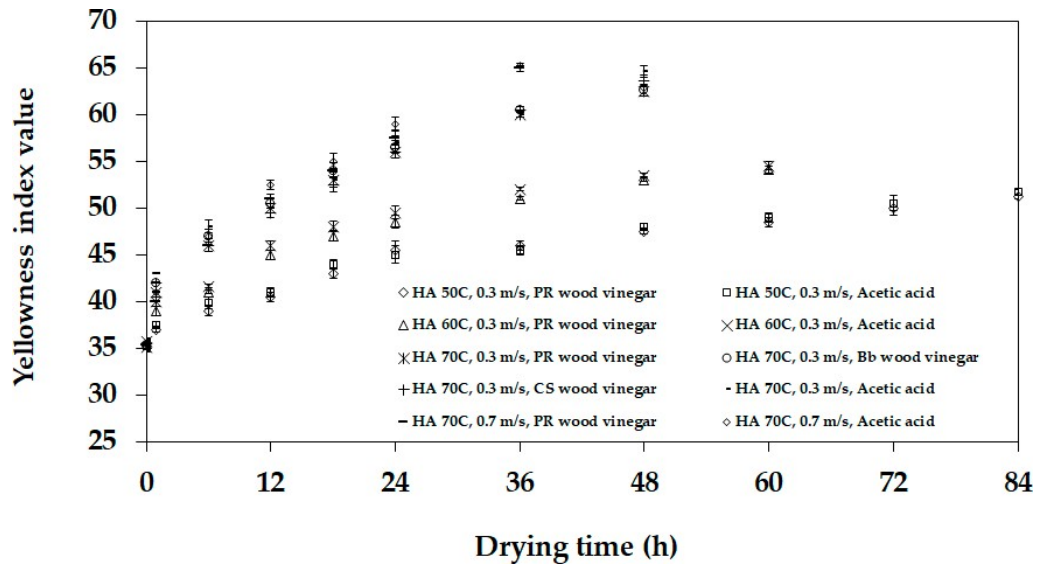
Kết quả cũng cho thấy khi tăng nhiệt độ sấy, thời gian cần thiết để đạt độ ẩm tiêu chuẩn được rút ngắn đáng kể.



Hình 6. Sự thay đổi độ ẩm của tờ cao su trong quá trình sấy
(HA = khí nóng, PR = gỗ cao su, Bb = tre, CS = gạo dừa).

3.5. Động học biến đổi màu của tờ cao su

Hình 7 thể hiện sự thay đổi chỉ số vàng hóa (YI) của tờ cao su trong quá trình sấy, xét theo từng loại chất đông tụ, tốc độ gió và nhiệt độ sấy. Ở thời điểm bắt đầu thí nghiệm, giá trị YI của các mẫu và mẫu đối chứng dao động từ 35.1 đến 35.7. Kết quả cho thấy sự gia tăng giá trị YI có liên quan đến loại chất đông tụ, tốc độ gió và nhiệt độ sấy.



Hình 7. Động học chỉ số vàng hóa của tờ cao su trong quá trình sấy
(HA = khí nóng, PR = gỗ cao su, Bb = tre, CS = gáo dừa).

Bảng 2 trình bày giá trị trung bình YI thực nghiệm và dự đoán của các mẫu tờ cao su khi đạt độ ẩm cuối cùng và tổng thời gian sấy. Kết quả cho thấy giá trị YI trung bình của tờ cao su sấy bằng khí nóng dao động từ 51.2 đến 67.6, trong khi mẫu đối chứng là 59.8.

Xét theo loại chất đông tụ, các mẫu sấy bằng giấm gỗ từ gỗ cao su có giá trị màu tương đương axit axetic và mẫu đối chứng. Tuy nhiên, giấm gỗ từ tre và gáo dừa cho giá trị YI thấp hơn. Ở nhiệt độ sấy thấp, tốc độ gió ảnh hưởng đến YI, nhưng ở nhiệt độ cao thì tác động này không đáng kể. Nhiệt độ sấy cao có ảnh hưởng rõ rệt đến việc tăng giá trị YI trung bình. Đặc biệt, với mẫu sấy ở 70 °C, giá trị YI trung bình của tất cả các mẫu đều cao hơn mẫu đối chứng, cho thấy màu sắc của chúng đã giảm xuống dưới cấp độ 1 theo tiêu chuẩn của cao su ADS.

Bảng 2. Giá trị YI thực nghiệm và dự đoán của các mẫu tờ cao su tại thời điểm đạt độ ẩm cuối cùng và tổng thời gian sấy (temp. = nhiệt độ, PR = gỗ cao su, Bb = tre, CS = gáo dừa).

Loại chất đông tụ	Tốc độ gió (m/s)	Nhiệt độ sấy (°C)	Thời gian sấy (giờ)	Giá trị YI thực th nghiệm	Giá trị YI dự đoán		
					Bậc 0	Bậc 1	Bậc 2
Giấm gỗ gỗ cao su (PR)	0.3	50	84	51.2 ± 1.2 ^b	50.3	50.7	50.3
		60	60	54.1 ± 0.3 ^c	54.7	54.6	56.2
		70	48	62.5 ± 1.2 ^b	59.8	61.4	68.9
	0.5	50	80	52.6 ± 0.8 ^d	52.1	53.7	55.8
		60	52	56.8 ± 1.0 ^{f,g}	57.3	62.1	64.5
		70	42	63.8 ± 0.3 ^c	64.2	64.8	67.2

Loại chất đông tụ	Tốc độ gió (m/s)	Nhiệt độ sấy (°C)	Thời gian sấy (giờ)	Giá trị YI thực nghiệm	Giá trị YI dự đoán		
					Bậc 0	Bậc 1	Bậc 2
Giấm gỗ gỗ tre (Bb)	0.7	50	75	54.5 ± 0.9 ^a	53.7	56.1	58.5
		60	44	57.2 ± 0.3 ^c	57.7	58.9	59.7
		70	36	64.9 ± 1.2 ^b	63.7	65.8	68.5
	0.3	50	84	60.5 ± 0.7 ^{e,f}	61.8	63.2	64.6
		60	60	61.8 ± 1.0 ^{f,g}	63.1	64.6	65.9
		70	48	63.6 ± 0.8 ^d	62.6	64.5	65.3
	0.5	50	80	62.7 ± 1.2 ^b	59.3	62.2	68.1
		60	52	62.9 ± 0.8 ^{g,h}	63.5	65.1	67.8
		70	42	65.1 ± 1.2 ^b	63.8	65.7	71.3
Giấm gỗ gạo dừa (CS)	0.7	50	75	64.8 ± 1.0 ^{f,g}	63.5	68.7	73.4
		60	44	63.4 ± 1.2 ^b	61.2	64.6	69.2
		70	36	67.6 ± 1.5 ^{a,b}	62.8	67.4	72.1
	0.3	50	84	60.9 ± 0.7 ^{e,f}	62.1	63.7	65.1
		60	60	62.8 ± 0.6 ^{d,e}	63.1	65.2	67.7
		70	48	64.6 ± 1.2 ^b	62.8	69.2	71.5
	0.5	50	80	61.4 ± 0.8 ^d	60.3	62.5	64.7
		60	52	63.5 ± 1.0 ^{f,g}	64.2	65.8	67.1
		70	42	65.8 ± 1.0 ^{f,g}	63.9	65.5	69.2
Axit acetic	0.7	50	75	63.1 ± 0.8 ^d	62.8	64.7	66.3
		60	44	64.7 ± 1.0 ^{f,g}	64.3	67.6	72.9
		70	36	67.1 ± 1.5 ^{a,b}	62.3	66.3	71.9
	0.3	50	84	51.7 ± 1.2 ^b	50.9	51.4	50.8
		60	60	54.5 ± 0.3 ^c	54.2	54.8	56.7
		70	48	62.6 ± 0.6 ^{de}	63.7	64.5	67.1
	0.5	50	80	56.5 ± 0.8 ^d	54.2	55.3	56.8
		60	52	57.8 ± 1.0 ^{f,g}	59.2	63.7	64.9
		70	42	64.8 ± 1.2 ^b	61.8	63.6	68.3
Đối chứng	0.7	50	75	58.3 ± 1.5 ^{a,b}	55.3	57.2	62.5
		60	44	59.4 ± 0.7 ^{e,f}	60.2	64.5	66.9
		70	36	65.2 ± 0.3 ^c	64.9	65.8	67.7
Đối chứng				59.8 ± 0.9 ^a			

a-h: Các chữ cái khác nhau trong cùng một cột cho thấy sự khác biệt có ý nghĩa thống kê ở một mức p nhất định ($p < 0.05$).

Đối với các tờ CSTN sau xử lý, hiện tượng chuyển sang màu nâu có thể xuất phát từ hai cơ chế: nâu hóa không enzym và nâu hóa do enzym.

1. Nâu hóa không enzym

Cơ chế này bao gồm hai quá trình chính: oxy hóa lipid và phản ứng Maillard.

- Ở giai đoạn oxy hóa lipid, các acid béo chưa bão hòa trong tờ cao su phản ứng với oxy trong không khí, tạo thành các hợp chất polyme màu.
- Phản ứng Maillard xảy ra khi các hợp chất amino và carbonyl trong cao su phản ứng với nhau dưới tác dụng của nhiệt, hình thành các melanoidin – sắc tố màu nâu.

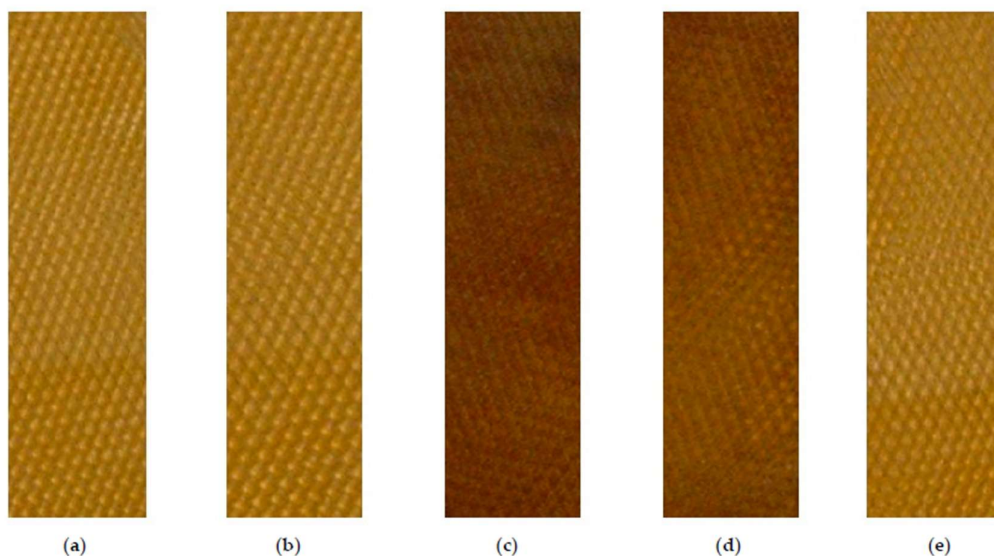
Kết quả thí nghiệm cho thấy, việc giảm hàm lượng amino và carbonyl trước khi sấy có tác dụng đáng kể trong việc hạn chế mức độ nâu hóa bề mặt sau sấy. Ngược lại, nếu các hợp chất này còn nhiều trước khi sấy, tấm cao su sẽ có màu nâu đậm hơn.

So sánh các chất đông tụ cho thấy: giấm gỗ từ gỗ cao su và axit acetic giúp giảm mức độ nâu bề mặt tốt hơn so với giấm gỗ từ tre và giấm gỗ từ gạo dừa. Điều này chứng tỏ giấm gỗ từ gỗ cao su có khả năng loại bỏ amino và carbonyl hiệu quả hơn, đạt mức tương đương axit acetic và vượt trội hơn so với hai loại giấm gỗ còn lại. Nguyên nhân có thể do giấm gỗ từ gỗ cao su chứa hàm lượng axit acetic cao hơn.

Ngoài ra, phản ứng Maillard diễn ra mạnh hơn khi độ ẩm hoạt động của tấm cao su và nhiệt độ sấy cùng tăng.

2. Nâu hóa do enzym

Cơ chế này xảy ra khi các hợp chất polyphenol trong cao su bị oxy hóa dưới tác dụng của enzym, tạo thành các hợp chất polyme màu. Kết quả nghiên cứu cho thấy, các mẫu đông tụ bằng giấm gỗ từ gỗ cao su có màu sắc tương đương mẫu dùng axit acetic và mẫu đối chứng.



Hình 8. Màu sắc của từng mẫu tờ cao su thí nghiệm và mẫu đối chứng, gồm:

(a) giấm gỗ từ gỗ cao su; (b) axit axetic; (c) giấm gỗ từ tre;

(d) giấm gỗ từ gạo dừa; và (e) mẫu đối chứng.

3.6. Xác định hằng số tốc độ phản ứng

Bảng 3 trình bày giá trị năng lượng hoạt hóa và hệ số tần số của hằng số tốc độ phản ứng biểu

kiến, xét cho các loại chất đông tụ, tốc độ gió và bậc phản ứng khác nhau. Ở mỗi bậc phản ứng, các giá trị này được tính toán từ chỉ số vàng hóa (YI) thu được trong thí nghiệm, sau đó kết hợp với biểu đồ để xác định và so sánh hằng số tốc độ phản ứng thực nghiệm.

Bảng 3. Giá trị năng lượng hoạt hóa và hệ số tần số của hằng số tốc độ phản ứng biểu kiến (PR = gỗ cao su, Bb = tre, CS = gáo dừa).

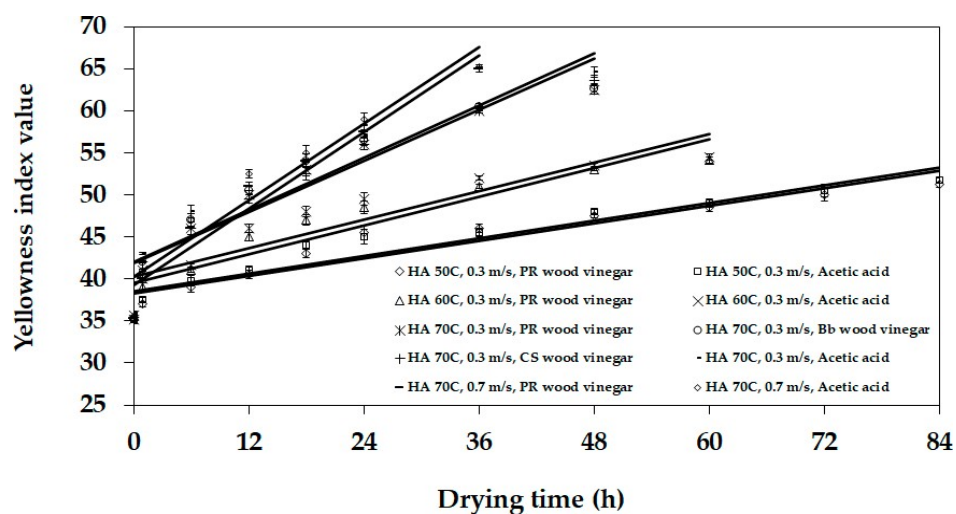
Loại chất đông tụ	Tốc độ gió (m/s)	Bậc phản ứng					
		0		1		2	
		A (h ⁻¹)	E (J/mol)	A (h ⁻¹)	E (J/mol)	A (h ⁻¹)	E (J/mol)
Giấm gỗ gỗ cao su	0.3	18.6 × 10 ⁶	46,497.8	19.1 × 10 ⁶	45,042.4	7.4 × 10 ⁶	44,997.4
	0.5	15.9 × 10 ⁶	44,928.9	14.2 × 10 ⁶	42,853.8	5.7 × 10 ⁶	42,028.6
	0.7	12.7 × 10 ⁶	43,167.8	11.3 × 10 ⁶	41,987.4	2.8 × 10 ⁶	41,256.9
Giấm gỗ tre	0.3	20.2 × 10 ⁶	48,257.4	21.2 × 10 ⁶	46,383.6	7.8 × 10 ⁶	45,227.4
	0.5	17.6 × 10 ⁶	45,578.6	16.1 × 10 ⁶	44,027.8	5.2 × 10 ⁶	43,227.8
	0.7	12.5 × 10 ⁶	44,217.4	12.5 × 10 ⁶	42,369.6	3.5 × 10 ⁶	41,828.6
Giấm gỗ gáo dừa	0.3	20.6 × 10 ⁶	48,828.6	21.3 × 10 ⁶	45,994.7	7.1 × 10 ⁶	45,043.1
	0.5	18.7 × 10 ⁶	47,307.4	15.1 × 10 ⁶	43,854.8	4.9 × 10 ⁶	42,895.6
	0.7	11.9 × 10 ⁶	45,267.6	11.9 × 10 ⁶	42,778.9	2.8 × 10 ⁶	41,774.8
Axit axetic	0.3	19.5 × 10 ⁶	47,528.6	20.4 × 10 ⁶	46,572.4	8.3 × 10 ⁶	45,341.8
	0.5	16.7 × 10 ⁶	45,347.4	15.5 × 10 ⁶	43,712.9	5.9 × 10 ⁶	42,879.8
	0.7	13.8 × 10 ⁶	43,978.8	12.6 × 10 ⁶	42,225.6	3.3 × 10 ⁶	41,936.7

Trong quá trình mô hình hóa, nhóm nghiên cứu sử dụng phương pháp bình phương tối thiểu để tìm đường phù hợp nhất với dữ liệu, từ đó xác định năng lượng hoạt hóa và hệ số tần số cho từng loại chất đông tụ, tốc độ gió và bậc phản ứng.

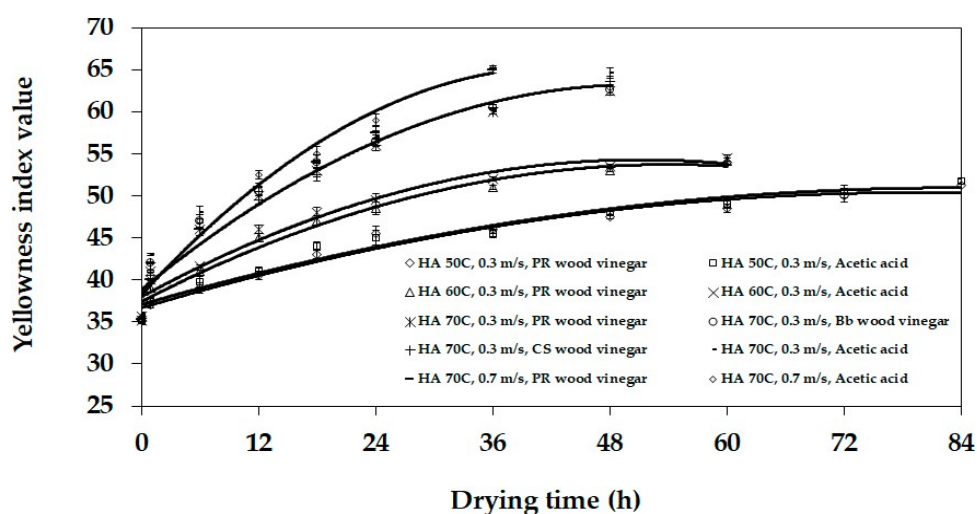
Kết quả cho thấy, với cùng một loại chất đông tụ và cùng bậc phản ứng, việc giảm tốc độ gió làm tăng cả năng lượng hoạt hóa lẫn hệ số tần số.

3.7. Dự đoán chỉ số vàng hóa (YI)

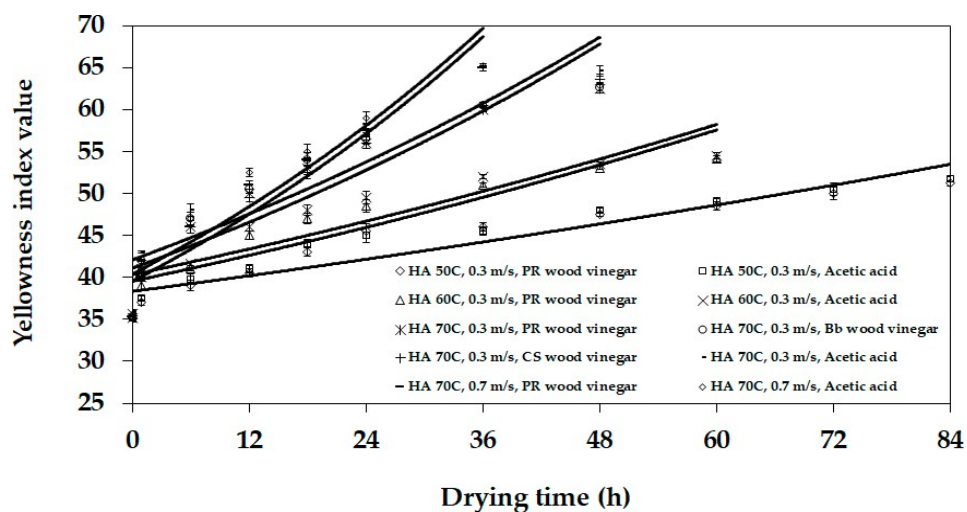
Khi so sánh dữ liệu chỉ số YI giữa kết quả thí nghiệm và giá trị dự đoán, mô hình bậc hai cho thấy độ chính xác cao hơn đáng kể so với mô hình bậc không và bậc một. Điều này được khẳng định qua giá trị trung bình của hệ số xác định (R²) cao hơn (Hình 9a-c), dao động từ 0.8817 đến 0.9675 – mức được xem là đạt yêu cầu. Kết quả cho thấy các mô hình dự đoán đều phản ánh xu hướng chỉ số YI tăng dần theo thời gian sấy.



(a)



(b)



(c)

Hình 9. So sánh giá trị chỉ số vàng hóa (YI) dự đoán và thực nghiệm: (a) mô hình bậc 0; (b) mô hình bậc 1; và (c) mô hình bậc 2 (HA = khí nóng, PR = gỗ cao su, Bb = tre, CS = gạo dứa).

3.8. Sự phát triển nấm mốc trên bề mặt tờ cao su khô sau lưu kho

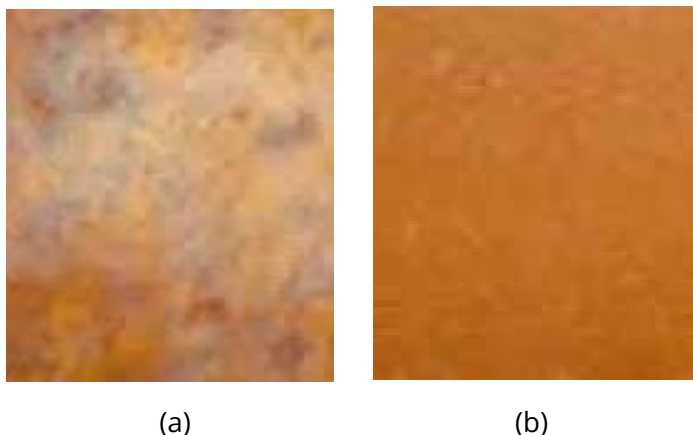
Thông thường, sản phẩm tờ cao su khô được lưu kho ở nhiệt độ phòng khoảng 6 tháng trước khi giao cho khách hàng; quá trình này đã được mô phỏng lại trong nghiên cứu. Bảng 4 thể hiện ảnh hưởng của loại chất đông tụ đến sự xuất hiện nấm mốc sau thời gian lưu kho.

Kết quả cho thấy, với các mẫu đông tụ bằng axit axetic (Hình 10), bề mặt tờ cao su khô xuất hiện nấm mốc trên hơn 50% diện tích chỉ sau khoảng 3 tháng lưu kho. Mẫu đối chứng (phơi nắng) cũng cho kết quả tương tự.

Ngược lại, với các mẫu đông tụ bằng các loại giấm gỗ (gỗ cao su, tre và gáo dừa), sản phẩm tờ cao su khô không xuất hiện nấm mốc trước khi giao cho khách hàng. Điều này cho thấy có lẽ thành phần phenol có trong giấm gỗ đã góp phần ngăn chặn sự hình thành và phát triển nấm mốc trên bề mặt tờ cao su.

*Bảng 4. Sự phát triển của nấm mốc trên bề mặt sản phẩm tờ cao su đã sấy khô sau khi lưu kho
(PR = gỗ cao su, Bb = tre, CS = gáo dừa)*

Loại chất đông tụ	Sự phát triển nấm mốc sau khi lưu kho khoảng 6 tháng
Giấm gỗ gỗ cao su (PR)	Không
Giấm gỗ tre (Bb)	Không
Giấm gỗ gáo dừa (CS)	Không
Axit axetic	Có (3–6 tháng)
Mẫu đối chứng	Có (3–6 tháng)



*Hình 10. Sự phát triển nấm mốc trên bề mặt tờ cao su đã sấy khô sau khoảng ba tháng lưu kho:
(a) axit axetic và mẫu đối chứng; (b) giấm gỗ.*

Mặc dù có thể xử lý tình trạng nấm mốc trên tờ cao su đã sấy khô bằng cách đưa sản phẩm qua quy trình sấy lại, nhưng điều này sẽ làm tăng tiêu thụ năng lượng và chi phí sản xuất.

Bên cạnh đó, axit axetic có thể gây ảnh hưởng tiêu cực đến sức khỏe con người, như kích ứng mũi, họng và mắt; tức ngực; ho; sốt; đau đầu; và trong trường hợp nghiêm trọng có thể gây tổn thương mắt, tăng nhịp tim hoặc làm hỏng đường hô hấp.

Ngoài yếu tố loại chất đông tụ, nhiệt độ và tốc độ gió trong quá trình sấy, còn nhiều biến số khác cần được cân nhắc, chẳng hạn như nồng độ axit axetic hoặc giấm gỗ, nồng độ ẩm CSTN, áp suất,

độ ẩm tương đối của môi trường, cùng các yếu tố vận hành khác.

Về chi phí sản xuất, việc sử dụng giấm gỗ từ gỗ cao su, tre hoặc gáo dừa để đông tụ tờ cao su ADS giúp tiết kiệm khoảng 3.5% so với phương pháp dùng axit axetic thông thường. Chi phí tham khảo của phương pháp sản xuất ADS truyền thống được lấy từ dữ liệu của Viện Nghiên cứu Cao su Thái Lan.

4. Kết luận

Nghiên cứu này cho thấy giấm gỗ từ gỗ cao su, tre và gáo dừa hoàn toàn có thể thay thế axit axetic trong quá trình sản xuất tờ cao su thiên nhiên (CSTN). Xét về độ nhớt Mooney và chỉ số duy trì độ dẻo (PRI), tờ CSTN đông tụ bằng giấm gỗ có sự khác biệt rõ rệt so với dùng axit axetic, trong khi các đặc tính khác gần như tương đương. Khi bắt đầu sấy, việc tăng nhiệt độ giúp rút ngắn đáng kể thời gian, đồng thời nhiệt độ cao cũng có ảnh hưởng mạnh đến việc gia tăng chỉ số vàng hóa (YI).

Mô hình dự đoán bậc hai cho kết quả phù hợp hơn so với mô hình bậc không và bậc nhất. Đặc biệt, tờ CSTN đông tụ bằng giấm gỗ vẫn giữ được tình trạng không nhiễm nấm mốc trong hơn 6 tháng lưu trữ. Điều này mở ra tiềm năng giảm tiêu thụ năng lượng và chi phí sản xuất nhờ loại bỏ nhu cầu sấy lại.

Trong tương lai, các nghiên cứu nên tiếp tục xem xét và tối ưu các yếu tố như nồng độ axit axetic hoặc giấm gỗ, nồng độ mủ CSTN, áp suất, độ ẩm tương đối của môi trường... nhằm cải thiện hơn nữa quy trình và chất lượng sản phẩm.

Tài liệu tham khảo

1. Kalasee, W.; Dangwilailux, P. Prediction of size distribution and mass concentration of smoke particles on moisture content and combustion period from para rubber wood burning. *Appl. Sci.* **2021**, *11*, 5649. [[CrossRef](#)]
2. Kalasee, W.; Teekapakvisit, C. A review of air pollution and solutions way management related to Ribbed smoked sheets (RSS) production of community-level rubber cooperatives in Thailand: Smoke, soot and PAHs particles. *Pollution* **2020**, *6*, 267–284.
3. Tekasakul, P.; Furuuchi, M.; Tekasakul, S.; Chomanee, J.; Otani, Y. Characteristics of PAHs in particles in the atmospheric environment of Hat Yai city, Thailand, and relationship with rubber-wood burning in rubber sheet production. *Aerosol Air Qual. Res.* **2008**, *8*, 265–278. [[CrossRef](#)]
4. Ekburanawat, J. Biomass pellets electrical power generation system by using gasification technology. *RMUTJ. Sci. Technol.* **2018**, *11*, 32–42.
5. Agricultural Commodities Price Report of Thailand. 2020. Available online: <https://www.bot.or.th> (accessed on 27 January 2021).
6. Office of Industrial Economics. 2020. Available online: <http://rubber.oie.go.th> (accessed on 15 January 2021).
7. Kalasee, W. Improvement soot particles separation equipments for rubber smoking chamber. *Aerosol Air Qual. Res.* **2009**, *9*, 333–341. [[CrossRef](#)]

8. Thailand Rubber Research Institute. Ministry of Agriculture and Cooperatives. 2018. Available online: <http://www.rubberthai.com> (accessed on 12 June 2020).
9. Rattanamechaikul, C.; Junka, N.; Potichalung, J.; Wingwon, T.; Boontum, W.; Srisang, N. Whiteness index prediction of para rubber sheet during hot air drying. *KKU Eng. J.* **2016**, *43*, 331–333.
10. Assi, M.; Kassem, E. Evaluation of Adhesion and Hysteresis Friction of Rubber–Pavement System. *Appl. Sci.* **2017**, *7*, 1029.
11. Shaker, R.; Rodrigue, D. Rotomolding of thermoplastic elastomers based on low-density polyethylene and recycled natural rubber. *Appl. Sci.* **2019**, *9*, 5430. [[CrossRef](#)]
12. Katarzyna, P.; Izabela, P.; Patrycja, B.; Weronika, K.; Andrzej, T. LCA as a tool for the environmental management of car tire manufacturing. *Appl. Sci.* **2020**, *10*, 7015. [[CrossRef](#)]
13. Madsa-ih, Y. Decoloration of natural rubber (*Hevea brasiliensis*) latex. Master's Thesis, Prince of Songkla University, Songkhla, Thailand, 2012.
14. Kos, L.; Michalska, K.; Z'ylla, R.; Perkowski, J. Effect of acetic acid on pollutant decomposition in textile wastewater treated by the Fenton method. *Environ. Prot. Eng.* **2012**, *38*, 29–39. [[CrossRef](#)]
15. Payamara, J. Usage of wood vinegar as new organic substance. *Int. J. ChemTech Res.* **2011**, *3*, 1658–1662.
16. Chalermisan, Y.; Peerapan, S. Wood vinegar: By-product from rural charcoal kiln and its role in plant protection. *Asian J. Food Agro-Ind.* **2009**, *2*, S189–S195.
17. Ratanapisit, J.; Apiraksakul, S.; Rerngnarong, A.; Chungsiriporn, J.; Bunyakarn, C. Preliminary evaluation of production and characterization of wood vinegar from rubber-wood. *Songklanakarin J. Sci. Technol.* **2009**, *31*, 343–349.
18. Yang, J.; Yang, C.; Liang, M.; Gao, Z.; Wu, Y.; Chuang, L. Chemical composition, antioxidant, and antibacterial activity of wood vinegar from *Litchi chinensis*. *Molecules* **2016**, *21*, 1150. [[CrossRef](#)]
19. Nunkaew, T.; Kantachote, D.; Chaiprapat, S.; Nitoda, T.; Kanzaki, H. Use of wood vinegar to enhance 5-aminolevulinic acid production by selected *Rhodopseudomonas palustris* in rubber sheet wastewater for agricultural use. *Saudi J. Biol. Sci.* **2018**, *25*, 642–650. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
20. Namtaku, K. Efficiency of wood vinegar from coconut shell to anti-fungal on para rubber sheet. *Prawarun. Agric. J.* **2017**, *14*, 41–49.
21. Mu, J.; Uehara, T.; Furuno, T. Effect of bamboo vinegar on regulation of germination and radicle growth of seed plants II: Composition of moso bamboo vinegar at different collection temperature and its effects. *J. Wood Sci.* **2004**, *50*, 470–476. [[CrossRef](#)]
22. Akinola, A.O. Effect of Temperature on product yield of pyrolysis of Seven selected wood species in south west Nigeria. *Int. J. Emerg. Res. Manag. Technol.* **2016**, *9359*, 176–181.
23. Puttinun, P. Wood vinegar. *Nat. Agric.* **2011**, *9*, 928–933.

24. Kolokolova, O. Biomass Pyrolysis and Optimisation for Bio-Bitumen. Ph.D. Thesis, University of Canterbury, Canterbury, New Zealand, 2013.
25. Kalasee, W. A wood vinegar machine for sawdust and wood dust. *SDU Res. J.* **2008**, *1*, 45–54.
26. Pimsuta, M.; Sosa, N.; Deekamwong, K.; Keawkumay, C.; Thathong, Y.; Rakmae, S.; Junpirom, S.; Prayoonpokarach, S.; Wittayakun, J. Charcoal and wood vinegar from pyrolysis of lead tree wood and activated carbon from physical activation. *Suranaree J. Sci. Technol.* **2018**, *25*, 177–190.
27. Thailand Rubber Research Institute, Department of Agriculture, Ministry of Agriculture and Cooperative. *International Standard of Quality and Packing for Natural Rubber Grades*; Thailand Rubber Research Institute, Department of Agriculture, Ministry of Agriculture and Cooperative: Bangkok, Thailand, 2012.
28. Bornhorst, E.; Tang, J.; Sablani, S.; Canovas, G. Thermal pasteurization process evaluation using mashed potato model food with Maillard reaction products. *Food Sci. Technol.* **2017**, *82*, 454–463. [[CrossRef](#)]
29. Nursten, H. *The Maillard Reaction: Chemistry, Biochemistry and Implications*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK, 2005.
30. Hellwig, M.; Henle, T. Baking, ageing, diabetes: A short history of the maillard reaction. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10316–10329. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
31. Ameer, L.; Mathieu, O.; Lalanne, V.; Trystram, G.; Aragon, I. Comparison of the effects of sucrose and hexose on furfural formation and browning in cookies baked at different temperatures. *Food Chem.* **2007**, *101*, 1407–1416. [[CrossRef](#)]
32. Tekasakul, P.; Promtong, M. Energy efficiency enhancement of natural rubber smoking process by flow improvement using a CFD technique. *Appl. Energy* **2008**, *85*, 878–895. [[CrossRef](#)]
33. Tekasakul, P.; Dejchanchaiwong, R.; Tirawanichakul, Y.; Tirawanichakul, S. Three dimensional numerical modeling of heat and moisture transfer in natural rubber sheet drying process. *Dry. Technol.* **2015**, *33*, 1124–1137. [[CrossRef](#)]
34. Dejchanchaiwong, R.; Tirawanichakul, Y.; Tirawanichakul, S.; Tekasakul, P. Single-phase and multi-phase models for temperature and relative humidity calculations during forced convection in a rubber-sheet drying chamber. *Maejo Int. J. Sci. Technol.* **2014**, *8*, 207–220.
35. Dejchanchaiwong, R.; Arkasuwan, A.; Kumar, A.; Tekasakul, P. Mathematical modeling and performance investigation of mixed-mode and indirect solar dryers for natural rubber sheet drying. *Energy Sustain. Dev.* **2016**, *34*, 44–53. [[CrossRef](#)]
36. Dejchanchaiwong, R.; Tirawanichakul, Y.; Tirawanichakul, S.; Kumar, A.; Tekasakul, P. Conjugate heat and mass transfer modeling of a new rubber smoking room and experimental validation. *Appl. Therm. Eng.* **2017**, *112*, 761–770. [[CrossRef](#)]
37. Ninchuewong, T.; Ekphon, A.; Tirawanichakul, S.; Tirawanichakul, Y. Drying of air dried sheet rubber using hot air dryer and 280 solar dryer for small entrepreneurs and small rubber cooperatives. *Burapha Sci. J.* **2012**, *17*, 50–59.

38. Junka, N.; Rattanamechaikul, C.; Prachayawarakorn, S.; Soponronnarit, S. Drying guideline to control colour quality of para rubber sheet by computation method. *Biosyst. Eng.* **2018**, *176*, 151–161. [[CrossRef](#)]
39. Kalasee, W. Improvement of Rubber Smoke Room by Hot Gas Filtration of the Smoke Prior to Direct Heat Transfer with Rubber Sheets. Master's Thesis, Prince of Songkla University, Songkhla, Thailand, 2005.
40. Tanwanichkul, B.; Thepa, S.; Rordprapat, W. Thermal modeling of the forced convection sandwich greenhouse drying system for rubber sheets. *Energy Convers. Manag.* **2013**, *74*, 511–523. [[CrossRef](#)]
41. Jeentada, W.; Kongboon, P.; Boonyanuwat, S.; Sirirak, C. Thin-layer drying models for para rubber sheet. *KKU Eng. J.* **2013**, *41*, 99–108.
42. Tirawanichakul, Y.; Tirawanichakul, S. Mathematical model of fixed-bed drying and strategies for crumb rubber producing STR20. *Dry. Technol.* **2008**, *26*, 1388–1395. [[CrossRef](#)]
43. Rubber Research Institute of Malaysia. RRIM Test Methods for Standard Malaysian Rubbers. SMR Bulletin No. 7 Part B 4. 2018. Available online: <https://rios.lgm.gov.my/cms/fedDigiContentDetail.jsp?searchText=&selTab=digiCon&id=vital1:95985&type=eBook> (accessed on 12 June 2020).
44. ISO 37. *Type 1, Rubber, Vulcanized or Thermoplastic-Determination of Tensile Stress-Strain Properties*; International Organization for Standardization (ISO): Geneva, Switzerland, 2017.
45. ASTM D1646:2019. *Standard Test Methods for Rubber-Viscosity, Stress Relaxation, and Pre-Vulcanization Characteristics (Mooney Viscometer)*; ASTM: West Conshohocken, PA, USA, 2019.
46. ASTM D3194-04. *Standard Test Methods for Natural Rubber—Plasticity Retention Index (PRI)*; ASTM: West Conshohocken, PA, USA, 2018.
47. Zou, Y.; Sun, Y.; Zhang, Y.; He, J.; Tang, Z.; Zhu, L.; Luo, Y.; Liu, F. Antioxidative behavior of a novel samarium complex in styrene-butadiene rubber/silica composites. *Polym Degrad. Stab.* **2016**, *133*, 201–210. [[CrossRef](#)]
48. Xiao, H.; Law, C.; Sun, D.; Gao, Z. Color change kinetics of American ginseng (*Panax quinquefolium*) slices during air impingement drying. *Dry. Technol.* **2014**, *32*, 418–427. [[CrossRef](#)]
49. Yang, X.; Deng, L.; Mujumdar, A.; Xiao, H.; Zhang, Q.; Kan, Z. Evolution and modeling of colour changes of red pepper (*Capsicum annuum* L.) during hot air drying. *J. Food Eng.* **2018**, *231*, 101–108. [[CrossRef](#)]
50. Nakazono, T.; Matsumoto, A. Mechanical properties and thermal aging behavior of styrene-butadiene rubbers vulcanized using liquid diene polymers as the plasticizer. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *118*, 2314–2320. [[CrossRef](#)]
51. Hirata, K.; Moriguchi, M. Bio-based liquid rubber for tire application. *Rubber World* **2017**, *256*, 50–55.

52. Manteghi, A.; Ahmadi, S.; Arabi, H. Enhanced thermo-oxidative stability through covalent attachment of hindered phenolic antioxidant on surface functionalized polypropylene. *Polymer* **2018**, *138*, 41–48. [[CrossRef](#)]
53. Rungsanthie, K.; Suwanruji, P.; Tantatherdtam, R.; Chollakup, R. Effect of non-rubber components on viscosity stabilization of natural rubber. *Int. Conf. Polym. Process. Soc.* **2012**, *11*, 11–15.
54. Rattanamechaikul, C.; Chungcharoen, T.; Srisang, N.; Ruttanadech, N.; Prachayawarakorn, S.; Junka, N. Effective moisture diffusivity determination of para rubber sheet during drying. In Proceedings of the 3rd Asia Pacific Rubber Conference, Surat Thani, Thailand, 16–17 November 2017.
55. Pupakapanpong, C.; Tirawanichakul, S.; Tirawanichakul, Y. Drying modeling and energy consumption of air dried sheet (ADS) rubber by solar and biomass energy. *Appl. Mech. Mater.* **2014**, *541–542*, 1017–1021. [[CrossRef](#)]
56. Promtong, M.; Tekasakul, P. CFD Study of Flow in Rubber Smoking-room: I. Validation with the Present Smoking-room. *Appl. Therm. Eng.* **2007**, *27*, 2113–2121. [[CrossRef](#)]
57. Mekkiengkrai, D.; Sakdapipanich, J.T.; Tanaka, Y. Structural characterization of terminal groups in natural rubber: Origin of nitrogenous groups. *Rubber Chem. Technol.* **2007**, *79*, 366–379. [[CrossRef](#)]
58. Eng, A.; Tanaka, Y.; Gan, S. FTIR studies on amino groups in purified Hevea rubber. *J. Nat. Rubber Res.* **1992**, *7*, 152–155.
59. Sansatsadeekul, J.; Sakdapipanich, J.; Rojruthai, P. Characterization of associated proteins and phospholipids in natural rubber latex. *J. Biosci. Bioeng.* **2011**, *111*, 628–634. [[CrossRef](#)]
60. Tarachiwin, L.; Sakdapipanich, J.; Ute, K.; Kitayama, T.; Bamba, T.; Fukusaki, E.; Kobayashi, A.; Tanaka, Y. Structural characterization of alpha-terminal group of natural rubber. 1. Decomposition of branch-points by lipase and phosphatase treatments. *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 1851–1857. [[CrossRef](#)]
61. Kalasee, W.; Thungsotanon, D.; Srisang, N.; Daungwilailux, P. The effect of wood vinegar concentration on the quality of rubber sheets. In Proceedings of the 13th Annual Conference of Thai Society of Agricultural Engineering, Chiang Mai, Thailand, 4–5 April 2013.
62. Amen-Chen, C.; Pakdel, H.; Roy, C. Production of monomeric phenols by thermochemical conversion of biomass: A review. *Bioresour. Technol.* **2001**, *79*, 277–299. [[CrossRef](#)]
63. Purba, L.; Tekasakul, P. Computational fluid dynamics Study of flow and aerosol concentration patterns in a ribbed smoked sheet rubber factory. *Part. Sci. Technol.* **2012**, *30*, 220–237. [[CrossRef](#)]
64. Clinical and Laboratory Standards Institute. *M100-S24: Performance Standards for Antimicrobial Susceptibility Testing*; CLSI: Wayne, PA, USA, 2014.
65. Prydderch, H.; Haiß, A.; Spulak, M.; Quilty, B.; Kümmerer, K.; Heise, A.; Gathergood, N. Mandelic Acid Derived Ionic Liquids: Synthesis, Toxicity and Biodegradability. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 2115–2126. [[CrossRef](#)]