

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC VÀ
CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



NGUYỄN THỊ LƯƠNG

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO, TÍNH NĂNG CỦA VẬT LIỆU TỔ
HỢP TRÊN CƠ SỞ POLYME TỰ NHIÊN VÀ THĂM DÒ ỨNG
DỤNG TRONG LĨNH VỰC BẢO QUẢN RAU QUẢ SAU THU
HOẠCH**

Chuyên ngành: Hóa hữu cơ

Mã số: 9.44.01.14

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỮU CƠ

Hà Nội – 2022

Luận án được hoàn thành tại Học viện Khoa học và Công nghệ –
Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Người hướng dẫn khoa học 1: TS. Phạm Thị Thu Hà

Người hướng dẫn khoa học 2: GS.TS. Nguyễn Văn Khôi

Phản biện 1:

Phản biện 2:

Phản biện 3:

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng chấm luận án tiến sĩ, họp tại Học viện Khoa học và Công nghệ – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam vào hồi ... giờ ..’, ngày ... tháng ... năm 2022

Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện Học viện Khoa học và Công nghệ
- Thư viện Quốc gia Việt Nam

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của luận án

Hiện nay nguồn cung cấp dầu mỏ ngày càng cạn kiệt, trong khi nhu cầu không ngừng tăng qua các năm. Với tốc độ tiêu thụ như hiện nay và trữ lượng dầu mỏ hiện có, nguồn năng lượng này sẽ nhanh chóng bị cạn kiệt trong vòng 40 – 50 năm nữa. Đồng thời, những biến động phức tạp về chính trị giữa các quốc gia khiến giá dầu ngày một tăng. Điều này ảnh hưởng không nhỏ tới chi phí – hiệu quả kinh tế và khả năng cạnh tranh của các sản phẩm có nguồn gốc dầu mỏ. Bên cạnh đó, mối đe dọa của sự nóng lên toàn cầu cũng là nguyên nhân khiến loài người ngày càng quan tâm hơn tới những loại vật liệu bền vững và thân thiện với môi trường.

Từ những năm đầu thế kỷ 21, thế giới đã chứng kiến sự phục hưng của nguồn polyme tái sinh và sự phát triển mạnh mẽ của các loại vật liệu trên cơ sở các polyme tự nhiên. Có thể nói, polyme tự nhiên chính là sự thay thế lí tưởng cho các polyme truyền thống, nguồn nguyên liệu có hiệu quả kinh tế cao, có sẵn và không độc hại. Các polyme này có khả năng biến đổi hóa học, khả năng phân hủy sinh học cao và một vài loại trong số đó còn có khả năng tương thích sinh học.

Cùng với sự phát triển của ngành nông nghiệp trên thế giới cũng như những vấn đề liên quan đến an ninh lương thực, tầm quan trọng của việc bảo quản nông sản sau thu hoạch, đặc biệt là bảo quản rau quả tươi, ngày càng được đề cao. Hầu hết quá trình suy giảm khối lượng và chất lượng của các loại rau quả tươi đều diễn ra trong giai đoạn từ khi thu hoạch đến khi tiêu thụ. Ước tính tỷ lệ tổn thất rau quả sau thu hoạch do hư hỏng có thể lên tới 20÷80%. Nguyên nhân là do

trái cây sau thu hoạch vẫn là những tế bào sống và vẫn tiếp tục các hoạt động hô hấp và trao đổi chất thông qua một số quá trình biến đổi như: biến đổi sinh hóa, biến đổi vật lý và biến đổi hóa học,... làm cho quả nhanh chín, nhanh già, nhũn dần tới hư hỏng nếu không áp dụng biện pháp đặc biệt để làm chậm các quá trình này.

Việt Nam có khí hậu nhiệt đới, bốn mùa quanh năm đều có sản phẩm thu hoạch. Do đó, việc phát triển các công nghệ bảo quản sau thu hoạch có ý nghĩa to lớn, không chỉ nâng cao chất lượng, đảm bảo nhu cầu dinh dưỡng cần thiết cho con người mà còn hướng tới mục tiêu xuất khẩu, đem lại giá trị kinh tế cho đất nước.

Công nghệ bảo quản rau quả đang được nghiên cứu và ứng dụng khá phổ biến là bảo quản bằng lớp phủ ăn được có nguồn gốc từ các polyme tự nhiên. Lớp phủ này được áp dụng trực tiếp trên bề mặt rau quả bằng cách nhúng, phun hay quét để tạo ra một lớp màng bán thấm. Lớp màng bán thấm tạo thành trên bề mặt hoa quả sẽ hạn chế quá trình hô hấp và kiểm soát sự mất độ ẩm, nhờ đó duy trì được chất lượng và kéo dài thời hạn sử dụng của rau quả tươi.

Trên cơ sở đó, chúng tôi đã lựa chọn đề tài luận án "*Nghiên cứu chế tạo, tính năng của vật liệu tổ hợp trên cơ sở polyme tự nhiên và thăm dò ứng dụng trong lĩnh vực bảo quản rau quả sau thu hoạch*" với mục tiêu và nội dung nghiên cứu cụ thể như sau:

2. Mục tiêu nghiên cứu của luận án

- Chế tạo và xác định được cấu trúc, tính chất của một số vật liệu tổ hợp dạng màng trên cơ sở polyme tự nhiên.
- Thăm dò ứng dụng vật liệu tổ hợp trên cơ sở polyme tự nhiên để bảo quản rau quả sau thu hoạch.

3. Các nội dung nghiên cứu chính của luận án

- Chế tạo và nghiên cứu cấu trúc, tính chất của màng vật liệu tổ hợp trên cơ sở HPMC/sáp ong.
- Chế tạo và nghiên cứu cấu trúc, tính chất của màng vật liệu tổ hợp trên cơ sở HPMC/shellac.
- Nghiên cứu chế tạo màng vật liệu tổ hợp trên cơ sở HPMC có tính năng kháng khuẩn.
- Nghiên cứu thăm dò ứng dụng màng vật liệu tổ hợp trên cơ sở HPMC kháng khuẩn để bảo quản rau quả (chanh không hạt, cà chua cherry).

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1. Giới thiệu về vật liệu tạo màng từ polymer sinh học

Polyme thiên nhiên là các polyme (biopolyme) có nguồn gốc tự nhiên, có khả năng bị phân hủy do tác động của các loại vi sinh vật như vi khuẩn, nấm mốc, xạ khuẩn và enzyme.

Trộn hợp (blend) hay tổ hợp (composite) của hai hay nhiều hơn các polyme có khả năng phân hủy sinh học có thể tạo ra một polyme mới có khả năng phân hủy sinh học phù hợp với những yêu cầu nhất định. Đặc tính không độc hại và khả năng phân hủy sinh học độc đáo của các biopolyme khiến chúng được ứng dụng khá phổ biến trong ngành xây dựng, mỹ phẩm, các ngành công nghiệp sơn và mực in,... cũng như được sử dụng dưới dạng bao bì, vật liệu tạo màng phủ để bảo vệ thực phẩm khỏi điều kiện không thuận lợi của môi trường xung quanh, giữ cho chúng an toàn và tươi trong suốt thời hạn sử dụng. Mục đích sử dụng của polyme thiên nhiên được thay đổi tùy theo yêu cầu của thực phẩm trong quá trình tồn trữ và bảo quản.

1.2. Màng tổ hợp trên cơ sở hydroxypropyl methyl cellulose

1.2.2. Màng tổ hợp trên cơ sở HPMC/sáp ong

Trong lĩnh vực tạo màng bảo quản rau quả, phổ biến nhất trong polysaccharide là các cellulose ether có nguồn gốc từ HPMC, chứa cả 2 loại nhóm chức: nhóm methoxy ($-OCH_3$) và nhóm hydroxypropyl ($-OC_3H_6OH$), có khả năng làm thay đổi độ thể của cellulose ether và tạo ra tính chất đặc biệt là có thể tan trong nước và dung môi hữu cơ.

Các màng trên cơ sở HPMC thường linh hoạt, bền chắc, có độ trong suốt và độ ổn định. Tuy nhiên, tính chất cản ẩm của màng HPMC lại cực kỳ kém, do đó, để cải thiện tính chất này, nhiều nghiên cứu đã kết hợp thêm thành phần lipid vào màng.

Sáp ong là loại lipid phổ biến nhất thường được sử dụng do các đặc tính có lợi của nó, như khả năng ngăn cản sự hình thành các gốc hóa học tự do của chất flavonoids (chứa từ 20 – 30 loại flavonoids) và chứa nhiều chất dinh dưỡng như vitamin B1, B2, E, D,...

Sáp ong có độ hòa tan cao trong benzene, toluene, chloroform và những dung môi hữu cơ phân cực khác. Sáp ong có khả năng bảo quản thực phẩm rất tốt, khó tan, trơn, không bị tác động về mặt hóa học, hạn chế khả năng thấm khí và kiểm soát độ ẩm.

1.2.3. Màng tổ hợp trên cơ sở HPMC/Shellac

Shellac là một loại nhựa tự nhiên, thành phần hóa học bao gồm các mono- và polyesters của acid béo hydroxy (chủ yếu là acid aleuritic) và acid sesquiterpenoid (chủ yếu là acid jalaric và laccijalaric). Shellac thể hiện nhiều đặc tính hữu ích, bao gồm khả năng tạo màng tuyệt vời, độ bám dính và lớp phủ bóng. Ngoài ra, Shellac có khả năng phân hủy sinh học và không độc hại. Do đó, Shellac đã được sử dụng rộng rãi làm chất phủ cho thực phẩm, bánh kẹo, dạng bào chế dược phẩm rắn, và cho vật liệu phủ ăn được.

Kết hợp shellac với một số vật liệu khác như dẫn xuất xenlulozơ: HPMC, cacboxymetyl xenlulozơ (CMC),... và các vật liệu trên cơ sở lipid để tăng những mặt ưu điểm cũng như cải thiện hạn chế của vật liệu đơn. Điển hình như shellac khó tan trong nước, kết hợp với HPMC có tính háo nước sẽ khắc phục nhược điểm này. Nhược điểm cứng và giòn của shellac kết hợp với tính bền dẻo của HPMC và chất hóa dẻo sẽ tăng độ bền dẻo của vật liệu tổ hợp.

1.2.4. Chất hóa dẻo

Chất hóa dẻo có chứa các nhóm –OH sẽ tạo thành liên kết hydro với các biopolymer, và do đó làm tăng thể tích tự do và tính linh hoạt

của ma trận màng. Các chất hóa dẻo tồn tại ở trạng thái lỏng như Glycerol, Propylene Glycol, Polyethylene Glycol 400,... sẽ tạo được tương tác giữa các phân tử hóa dẻo với mạch polymer mạnh hơn so với các chất hóa dẻo dạng rắn do hiệu ứng bôi trơn mạch, tăng hiệu quả trong việc tăng thể tích tự do và tăng độ linh hoạt của phân tử polymer HPMC/BW và HPMC/Sh.

Thông thường, mức độ hóa dẻo của nhóm chất này phụ thuộc vào cấu trúc hóa học của chúng, bao gồm: thành phần, trọng lượng phân tử và các nhóm chức. Trong đó, khả năng tương hợp giữa polymer và loại chất hóa dẻo có vai trò quan trọng quyết định đến tính chất của polymer.

1.2.4. Chất nhũ hóa

Chất nhũ hóa là các chất làm giảm sức căng bề mặt của các pha trong hệ và từ đó duy trì được sự ổn định cấu trúc của hệ nhũ tương. Trong nhũ tương, các chất nhũ hóa được phân bố tại vị trí bề mặt tiếp xúc giữa hai pha: đầu phân cực sẽ nằm trong pha nước và đầu không phân cực sẽ nằm trong pha dầu, hướng về pha dầu. Với cách phân bố phân tử như trên, các chất nhũ hóa sẽ hình thành nên một lớp bảo vệ quanh các hạt phân tán giúp cho hệ nhũ tương được bền vững. Thông thường các chất nhũ hóa dùng trong tạo màng polyme tự nhiên đa số là axit béo, ester của axit béo, rượu,... trong đó các axit béo như stearic, lauric hoặc oleic thường được sử dụng làm chất nhũ hóa trong các lớp phủ ăn được như HPMC/Sh, HPMC/BW dùng trong bảo quản trái cây, để khắc phục độ giòn và tạo độ bóng cao cũng như tạo kích thước các hạt lipid nhỏ trong hệ nhũ.

1.2.5. Phụ gia kháng khuẩn và tinh dầu kháng khuẩn

Hiện nay các phụ gia kháng khuẩn có nguồn gốc tự nhiên đang được sử dụng phổ biến và rộng rãi như: nisin, trà xanh, tinh dầu sả, tinh dầu nghệ, tinh dầu chanh, tinh dầu tỏi, nano bạc,... đều được áp dụng được trên một số loại trái cây. Việc thêm các phụ gia kháng khuẩn tự nhiên còn cải thiện được khả năng chống oxy hóa, kiểm soát sự mất độ ẩm, làm chậm quá trình bị thâm của rau quả, không làm ảnh hưởng đến hương vị của quả, vật liệu xanh thân thiện với môi trường, dễ phân hủy sinh học.

1.2.6. Màng tổ hợp trên cơ sở HPMC có tính năng kháng khuẩn

Hiện nay, xu hướng kết hợp thêm các phụ gia kháng khuẩn tự nhiên vào màng phủ ăn được hiện nay chưa được phổ biến, đồng thời, việc chế tạo màng polymer tự nhiên ăn được có kết hợp phụ gia kháng khuẩn cần đảm bảo được tính chất kháng khuẩn (vi khuẩn và các loại nấm, men gây bệnh) cũng như giữ được màu quả, độ ẩm và không làm giảm độ hao hụt khối lượng của quả trong suốt quá trình bảo quản.

Một trong những xu hướng trong công nghiệp thực phẩm hiện nay là thay thế các phụ gia tổng hợp bằng các hợp chất thiên nhiên, đặc biệt trong lĩnh vực bảo quản thực phẩm. Chính vì vậy, sự phát triển nghiên cứu các màng polyme sinh học sử dụng polyme có khả năng phân hủy kết hợp với các chất kháng khuẩn tự nhiên là một trong những công nghệ mang tính hứa hẹn cao nhằm đảm bảo chất lượng và độ an toàn của các sản phẩm thực phẩm trong quá trình bảo quản.

1.3. Bảo quản rau quả tươi bằng màng polymer sinh học trên cơ sở HPMC

Rau quả sau khi thu hoạch vẫn là những tế bào sống và vẫn tiếp tục các hoạt động hô hấp và trao đổi chất thông qua một số quá trình

biến đổi. Chính những biến đổi này làm cho rau quả nhanh chín, nhanh già, nhũn,... dẫn tới hỏng nếu không áp dụng biện pháp đặc biệt để làm chậm quá trình này. Hiện nay, công nghệ bảo quản rau quả đang được nghiên cứu và sử dụng khá phổ biến là bảo quản bằng lớp phủ ăn được có nguồn gốc từ các polymer tự nhiên. Các loại rau quả được chọn để bảo quản cũng rất đa dạng như cà chua, cam, bưởi, vải, nhãn, dưa, hồng, xoài,... Hầu hết các nghiên cứu đều cho kết quả rất khả quan. Trên thế giới, việc nghiên cứu chế tạo các màng tổ hợp kết hợp với các loại tinh dầu khác nhau để cải thiện tính năng màng và khả năng kháng khuẩn ứng dụng trong bảo quản thực phẩm cũng thu hút được nhiều sự quan tâm. Tuy nhiên, đối với trái cây trong nước và ngoài nước có sự khác biệt về các vùng sinh thái, chất lượng dẫn đến sự khác biệt nhau về phương pháp bảo quản, nhiệt độ hay thời gian bảo quản. Nên việc bảo quản trái cây bằng màng ăn được ở một số công trình trên thế giới cần phải khảo sát và đánh giá lại để phù hợp với trái cây Việt Nam.

Đồng thời tại Việt Nam, có rất nhiều các công trình nghiên cứu khai thác hiệu quả tiềm năng nguồn nguyên liệu tinh dầu tự nhiên để ứng dụng đa dạng trên các lĩnh vực: dược phẩm, thực phẩm, mỹ phẩm,... Hầu hết các sản phẩm này đều sử dụng đặc tính kháng khuẩn của các tinh dầu tự nhiên, nhưng việc kết hợp tinh dầu vào các màng composite ăn được ứng dụng bảo quản rau quả sau thu hoạch vẫn là hướng nghiên cứu mới cần được triển khai rộng rãi.

CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM

2.1. Thực nghiệm

Nghiên cứu chế tạo các màng tổ hợp trên cơ sở HPMC (HPMC/BW, HPMC/shellac), màng tổ hợp có tính năng kháng khuẩn

(HPMC/BW/Oregano, HPMC/BW/Thymol, HPMC/shellac/Oregano, HPMC/shellac/Thymol). Kiểm tra các tính năng màng và chế phẩm composite bằng các phương pháp hiện đại như: SEM, cơ lý, FTIR, OP, DSC, kích thước hạt.

Sử dụng các vật liệu tổ hợp HPMC/sáp ong, HPMC/sáp ong/Oregano và HPMC/sáp ong/Thymol bảo quản chanh không hạt; các vật liệu tổ hợp HPMC/shellac, HPMC/shellac/Oregano và HPMC/shellac/Thymol bảo quản cà chua cherry. Kiểm tra chất lượng chanh không hạt và cà chua cherry trước và sau bảo quản: Tỷ lệ hư hỏng và hao hụt khối lượng, màu vỏ quả, hàm lượng vitamin C, hàm lượng acid tổng, cường độ hô hấp.

2.2. Phương pháp phân tích, đánh giá

2.2.2. Phương pháp phân tích, đánh giá tính năng màng

- Khả năng thấm hơi nước qua màng đo bằng phương pháp cốc thử theo ASTM E96 – 92.
- Hình thái học bề mặt và mặt cắt màng (SEM) được chụp bằng máy JEOL SM – 6510 LV ở 10–15KV, Nhật Bản.
- Đánh giá tính chất cơ lý của màng theo tiêu chuẩn ASTM D882 – 02, sử dụng máy Tensilon RTC–1210A và kích thước hạt nhũ đo bằng máy Horiba LA–920, Nhật Bản.
- Phân tích quang phổ hồng ngoại (FTIR) trên máy Fourier Shimadzu 8400s, Nhật Bản.
- Khả năng thấm khí của màng đo bằng máy phân tích thẩm thấu Oxy Illinois Instruments Model 8500, Tây Ban Nha.
- Nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh T_g của màng được đo trên nhiệt lượng kế quét vi sai DSC 204F1 Phoenix, Đức, theo tiêu chuẩn ASTM E968.

- Hoạt tính kháng khuẩn của màng đo theo tiêu chuẩn ASTM E2149
- 13A, tại Viện Pasteur TP.HCM.

2.2.3. Phương pháp đánh giá chất lượng rau quả

- Đo màu vỏ quả bằng máy đo màu Konica Minolta–CR 400, Mỹ.
- Cường độ hô hấp quả đo bằng máy Dansensor–Ringsted, Đan Mạch.
- Xác định hàm lượng vitamin C bằng phương pháp khử oxy hóa khử và acid tổng số theo tiêu chuẩn TCVN 5483-1991.

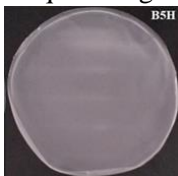
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Chế tạo và nghiên cứu tính chất màng tổ hợp HPMC/BW

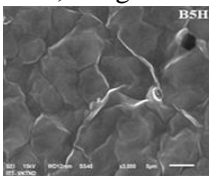
3.1.1. Ảnh hưởng của HPMC

Trong nghiên cứu này màng composite HPMC/BW được chế tạo từ chế phẩm có thành phần Glyxerin (2%); BW (5%), OA (1%), và hàm lượng của HPMC thay đổi từ 3–7% (3%–B3H, 5%–B5H, 7%–B7H); với các kết quả đánh giá tính năng màng như sau:

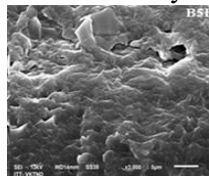
Màng composite 5% HPMC (B5H) có độ dai, đàn hồi khá tốt, bề mặt màng đồng đều, bóng đẹp, ít bị đứt gãy, phân tán đồng đều, không xuất hiện các vết nứt và vẩy sừng bên trong cấu trúc, thất thoát hơi nước qua màng là thấp nhất, đồng thời đạt được tính chất cơ lý tốt.



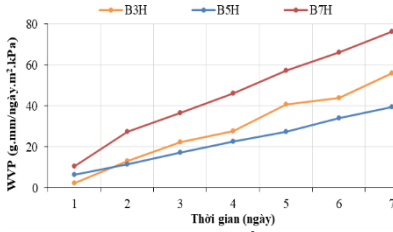
Hình 3.1. Cảm quan các màng HPMC/BW theo HPMC



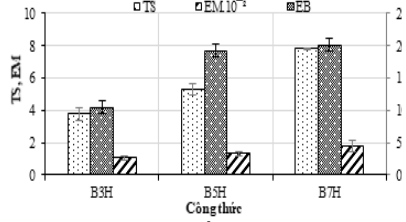
Hình 3.3. Ảnh SEM bề mặt các màng HPMC/BW theo HPMC



Hình 3.4. Ảnh SEM mặt cắt các màng HPMC/BW theo HPMC



Hình 3.2. Khả năng thấm hơi nước các màng HPMC/BW theo HPMC

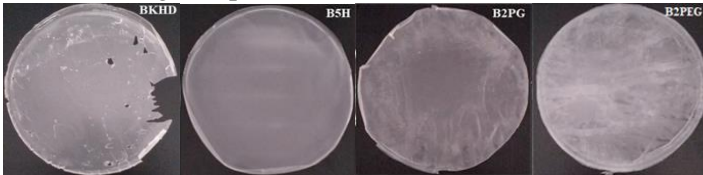


Hình 3.5. Tính chất cơ lý các màng HPMC/BW theo HPMC

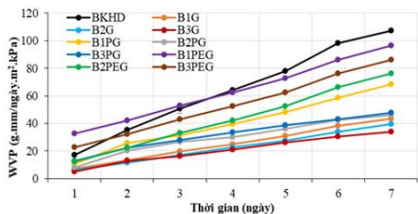
3.1.2. Ảnh hưởng của chất hóa dẻo

Màng composite HPMC/BW được chế tạo từ chế phẩm có thành phần HPMC (5%); BW (5%), OA (1%), thay đổi loại và hàm lượng chất hóa dẻo ((0%–BKHD); Glyxerin (1%–B1G, 2%–B2G, 3%–B3G); Propylen glycol (1%–B1PG, 2%–B2PG, 3%–B3PG); Polyetylen glycol 400 (1%–B1PEG, 2%–B2PEG, 3%–B3PEG)); với các kết quả đánh giá tính năng màng như sau:

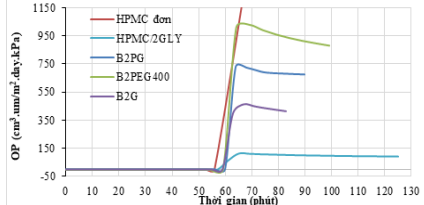
Glycerol với khả năng tương thích và tương tác hiệu quả với các nhóm –OH của chuỗi polyme tăng cường hiệu ứng dẻo hóa tạo màng có khả năng cản ẩm thấp nhất, tính chất cơ lý tốt và cải thiện khả năng thấm khí của màng composite HPMC/BW.



Hình 3.6. Cảm quan các màng HPMC/BW theo chất hóa dẻo



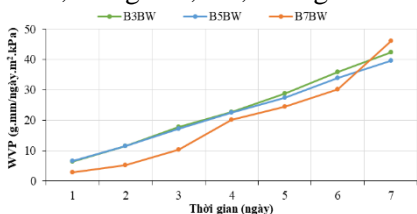
Hình 3.7. Khả năng thấm hơi nước các màng HPMC/BW theo chất hóa dẻo



3.1.3. Ảnh hưởng của sấp ong

Trong nghiên cứu này màng composit HPMC/BW được chế tạo từ chế phẩm có thành phần HPMC (5%); Glycerin (2%) và OA (1%), và hàm lượng của BW thay đổi từ 3–7% (3%–B3BW, 5%–B5BW, 7%–B7BW); với các kết quả đánh giá tính năng màng như sau:

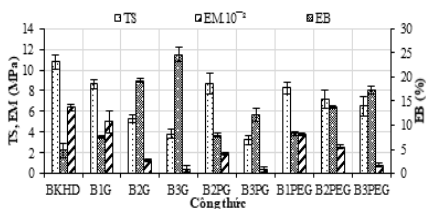
Màng 5% sấp ong (B5BW) có khả năng cản hơi nước tương đối tốt, màng dẻo, dai, không xuất hiện khuyết tật trong cấu trúc màng.



Hình 3.13. Khả năng thấm hơi nước các màng HPMC/BW theo BW

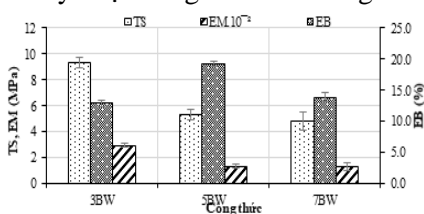
3.1.4. Ảnh hưởng chất nhũ hóa

Trong nghiên cứu này màng composit HPMC/BW được chế tạo từ chế phẩm có thành phần HPMC (5%), Glycerin (2%) và BW (5%),



Hình 3.10. Tính chất cơ lý các màng HPMC/BW theo chất hóa dẻo

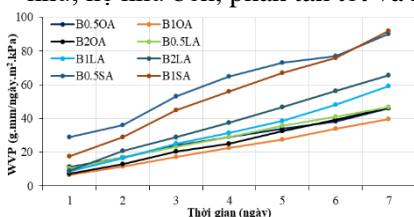
Hình 3.11. Khả năng thấm khí các màng HPMC/BW theo chất hóa dẻo



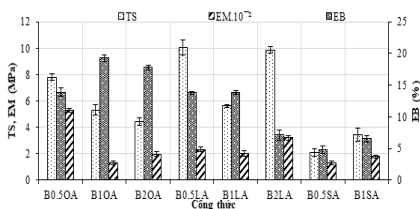
Hình 3.16. Tính chất cơ lý các màng HPMC/BW theo BW

thay đổi loại và hàm lượng chất nhũ hóa (axit oleic (0.5%–B0.5OA, 1%–B1OA, 2%–B2OA), axit lauric (0.5%–B0.5LA, 1%–B1LA, 2%–B2LA); axit stearic (0.5%–B0.5SA, 1%–B1SA, 2%–B2SA)); với các kết quả đánh giá tính năng màng như sau:

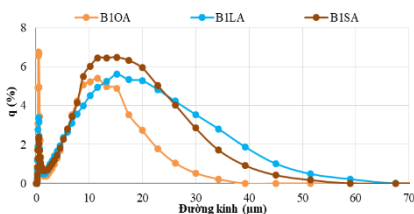
Hàm lượng 1% OA thể hiện khả năng nhũ hóa hiệu quả tạo màng dẻo, đàn hồi tốt. Giá trị Tg của màng composite HPMC/BW nằm trong khoảng Tg của HPMC và BW cho thấy sự phù hợp trong công thức hệ nhũ, hệ nhũ bền, phân tán tốt và kích thước hạt trung bình nhỏ.



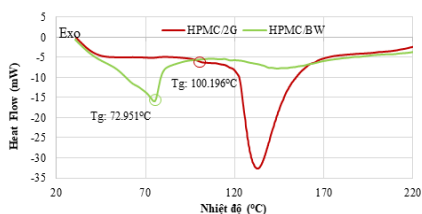
Hình 3.18. Khả năng thấm hơi nước các màng HPMC/BW theo chất nhũ hóa



Hình 3.21. Tính chất cơ lý các màng HPMC/BW theo chất nhũ hóa



Hình 3.24. Kích thước hạt các chế phẩm HPMC/BW theo chất nhũ hóa



Hình 3.23. DSC của màng đơn HPMC/2G và HPMC/BW

Qua đánh giá các tính năng màng, kết luận màng composite HPMC/BW được chế tạo từ các thành phần sau: khung HPMC (5%) và chất hóa dẻo Glycerol (2%), BW (5%) và chất nhũ hóa OA (1%).

3.2. Chế tạo và nghiên cứu tính chất màng tổ hợp HPMC/Sh

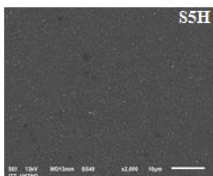
3.2.2. Ảnh hưởng của HPMC

Trong nghiên cứu này màng composite HPMC/Sh được chế tạo từ chế phẩm có thành phần Glycerin (1%), Shellac (0.1%), chất nhũ hóa LA (0.01%), và hàm lượng của HPMC thay đổi từ 3–7% (3%–S3H; 5%–S5H; 7%–S7H); với các kết quả đánh giá tính năng màng như sau:

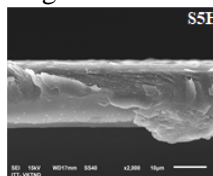
Composite 5% HPMC, hệ nhũ tương tạo ra bền, bề mặt màng phân tán đồng đều, liên tục, các liên kết trong cấu trúc màng ít bị đứt gãy và khuyết tật, cải thiện tính thấm hơi nước và tăng cường tính chất cơ lý.



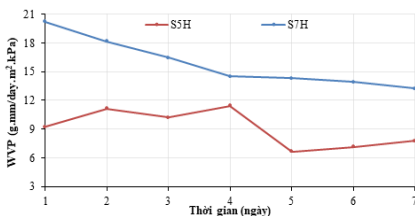
Hình 3.25. Cảm quan các màng HPMC/Sh theo HPMC



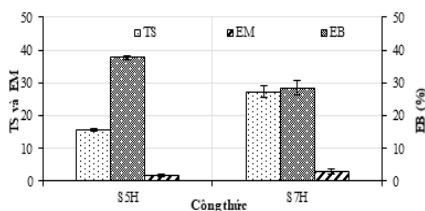
Hình 3.27. Ảnh SEM bề mặt các màng HPMC/Sh theo HPMC



Hình 3.28. Ảnh SEM mặt cắt các màng HPMC/Sh theo HPMC



Hình 3.26. Khả năng thấm hơi nước các màng HPMC/Sh theo HPMC



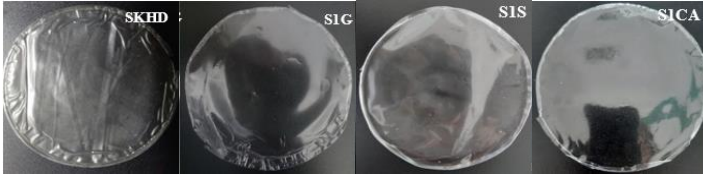
Hình 3.29. Tính chất cơ lý các màng HPMC/Sh theo HPMC

3.2.3. Ảnh hưởng của chất hóa dẻo

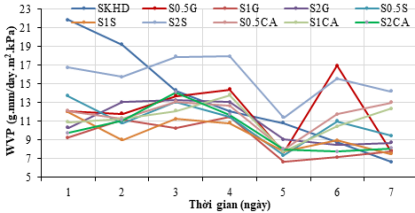
Trong nghiên cứu này màng composite HPMC/Sh được chế tạo từ chế phẩm có thành phần HPMC (5%), Shellac (0.1%) và LA (0.01%), thay đổi loại và hàm lượng chất hóa dẻo ((0%–BKHD); glycerin (0.5%–S0.5G, 1%–S1G, 2%–S2G); sorbitol (0.5%–S0.5S, 1%–S1S,

2%–S2S); axit citric (0.5%–S0.5CA, 1%–S1CA, 2%–S2CA)), với các kết quả đánh giá tính năng màng như sau:

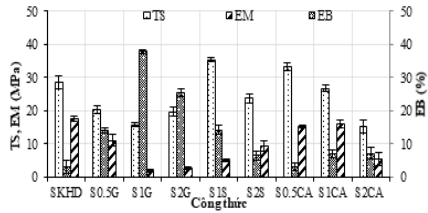
Composite 1% Glycerol với khả năng dẻo hóa tốt và tương thích với các thành phần trong composite, tạo màng có khả năng cản ẩm tốt, tăng tính linh hoạt và giảm khả năng thấm khí của màng.



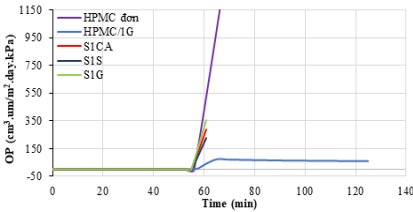
Hình 3.30. Cảm quan các màng HPMC/Sh theo chất hóa dẻo



Hình 3.31. Khả năng thấm hơi nước các màng HPMC/Sh theo chất hóa dẻo



Hình 3.34. Tính chất cơ lý các màng HPMC/Sh theo chất hóa dẻo

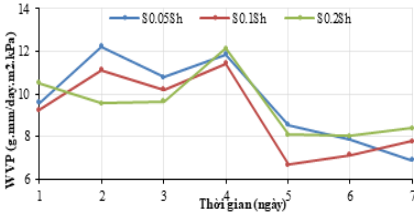


Hình 3.35. Khả năng thấm khí các màng HPMC/Sh theo chất hóa dẻo

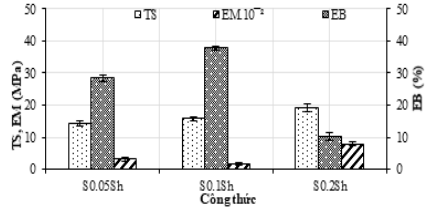
3.2.4. Ảnh hưởng của Shellac

Trong nghiên cứu này màng composite HPMC/Sh được chế tạo từ chế phẩm có thành phần HPMC (5%); Glycerin (1%) và LA (0.01%), và hàm lượng của Shellac thay đổi từ 0.05–0.2% (0.05%–S0.05Sh; 0.1%–S0.1Sh; 0.2%–S0.2Sh); với các kết quả đánh giá tính năng màng như sau:

Màng 0.1% Shellac (S0.1Sh) có khả năng cản hơi nước tương đối tốt, màng trong suốt, dẻo mịn, linh hoạt và ít khuyết tật.



Hình 3.37. Khả năng thấm hơi nước các màng HPMC/Sh theo Sh

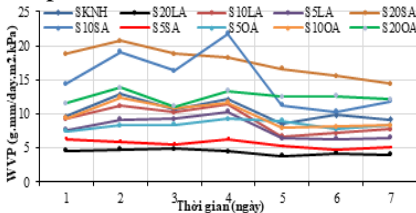


Hình 3.40. Tính chất cơ lý các màng HPMC/Sh theo Sh

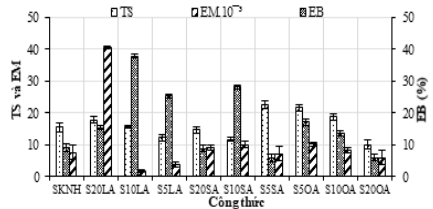
3.2.5. Ảnh hưởng của chất nhũ hóa

Trong nghiên cứu này màng composit HPMC/Sh được chế tạo từ chế phẩm có thành phần HPMC (5%), Glycerin (1%), Shellac (0.1%), thay đổi loại và hàm lượng chất nhũ hóa ((0%–SKNH); axit lauric (0.005%–S20LA, 0.01%–S10LA, 0.02%–S5LA); axit stearic (0.005%–S20SA, 0.01%–S10SA, 0.02%–S5SA); với các kết quả đánh giá tính năng màng như sau:

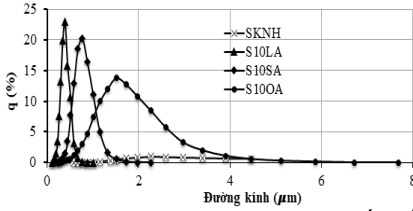
Hàm lượng 0.01% LA thể hiện khả năng nhũ hóa hiệu quả tạo màng có độ đồng nhất cao nên cải thiện khả năng thấm hơi nước, tính chất cơ lý tốt. Giá trị T_g của màng HPMC/Sh nằm trong khoảng T_g của HPMC và Sh cho thấy quá trình khảo sát tạo hệ nhũ composite phù hợp và ổn định, tạo kích thước hạt nhũ hạt nhỏ và đồng đều.



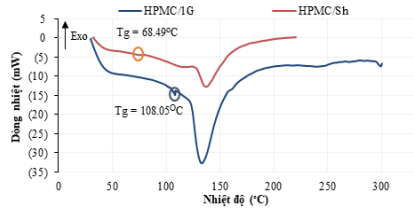
Hình 3.42. Khả năng thấm hơi nước các màng HPMC/Sh theo chất nhũ hóa



Hình 3.45. Tính chất cơ lý các màng HPMC/Sh theo chất nhũ hóa



Hình 3.48. Kích thước hạt các chế phẩm HPMC/Sh theo chất nhũ hóa



Hình 3.47. DSC của của màng đơn HPMC/1G và HPMC/Sh

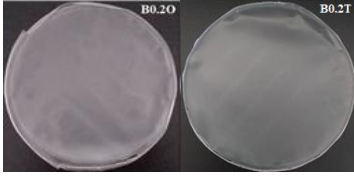
Qua đánh giá các tính năng màng, chọn màng composite HPMC/Sh được chế tạo từ các thành phần sau: khung HPMC (5%) và chất hóa dẻo Glycerol (1%), Sh (0.1%) và chất nhũ hóa LA (0.01%).

3.3. Nghiên cứu quá trình tạo màng tổ hợp trên cơ sở HPMC có tính năng kháng khuẩn

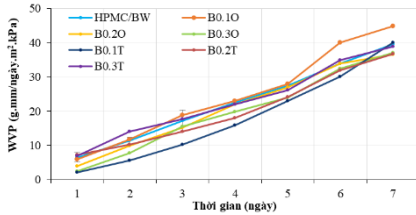
3.3.2. Màng tổ hợp trên cơ sở HPMC/BW/Tinh dầu

Trong nghiên cứu này màng composite HPMC/BW/Tinh dầu (HPMC/BW/TD) được chế tạo từ chế phẩm có thành phần HPMC (5%), Glyxerin (2%), sáp ong (5%) và OA (1%), thay đổi loại và hàm lượng tinh dầu (oregano (0.1%–B0.1O, 0.2%–B0.2O, 0.3%–B0.3O); thymol (0.1%–B0.1T, 0.2%–B0.2T, 0.3%–B0.3T)), với các kết quả đánh giá tính năng màng như sau:

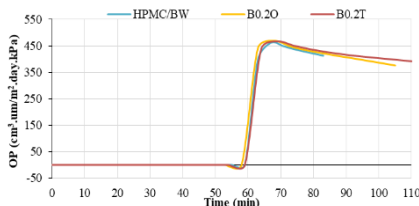
Các màng composite 0.2% tinh dầu dẻo, dai, đàn hồi khá tốt, bề mặt màng đồng đều và bóng đẹp, có khả năng cản hơi nước và tính chất cơ lý tương tự với màng HPMC/BW, có thành phần tinh dầu hiện diện trong màng và có hiệu quả kháng được các chủng khuẩn *E.Coli* (Oregano 91.67%/Thymol 83.40%), *S.aureus* (Oregano 96.10%/Thymol 87.80%), *S.typhimurium* (Oregano 91.60%/Thymol 79.17%), *L.monocytogenes* (Oregano 97.38%/Thymol 92.31%).



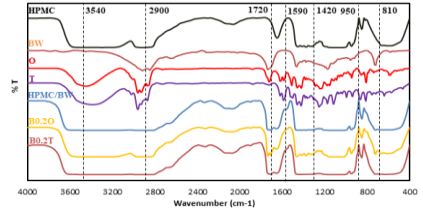
Hình 3.49. Cảm quan các màng HPMC/BW/TD



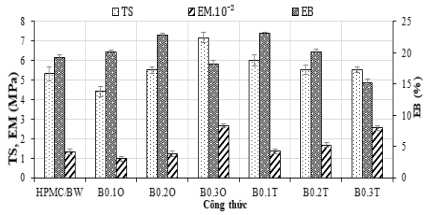
Hình 3.50. Khả năng thấm hơi nước các màng HPMC/BW/TD



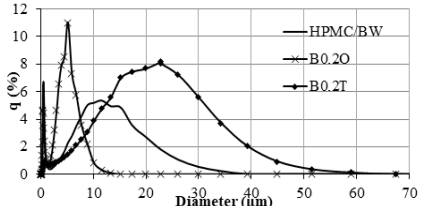
Hình 3.55. Khả năng thấm khí của màng HPMC/BW/TD



Hình 3.54. FTIR các màng HPMC/BW/TD



Hình 3.53. Tính chất cơ lý các màng HPMC/BW/TD



Hình 3.56. Kích thước hạt các chế phẩm HPMC/BW/TD

3.3.3. Màng tổ hợp trên cơ sở HPMC/Sh/Tinh dầu

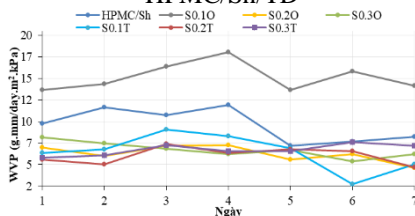
Trong nghiên cứu này màng composite HPMC/Sh/Tinh dầu (HPMC/Sh/TD) được chế tạo từ chế phẩm có thành phần HPMC (5%), Glycerin (1%), shellac (0.1%) và LA (0.01%), thay đổi loại và hàm lượng tinh dầu (oregano (0.1%–S0.1O, 0.2%–S0.2O, 0.3%–S0.3O); thymol (0.1%–S0.1T, 0.2%–S0.2T, 0.3%–S0.3T)); với các kết quả đánh giá tính năng màng như sau:

Các màng composite 0.2% tinh dầu không xuất hiện các mao quản hay vết nứt trong cấu trúc và vẫn tạo được sự cân bằng và ổn định của

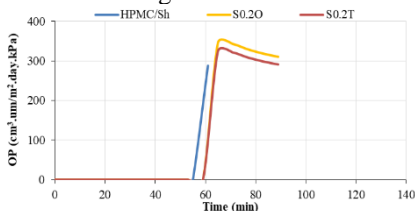
hệ nhũ tương HPMC/Sh/TD, có hiệu quả kháng được các chủng khuẩn *E.Coli* (Oregano 99.58%/Thymol 99.15%), *S.aureus* (Oregano 98.18%/Thymol 98.10%), *S.typhimurium* (Oregano 99.95%/Thymol 99.95%), *L.monocytogenes* (Oregano 99.98%/Thymol 99.95%).



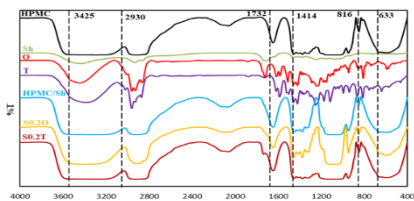
Hình 3.63. Cảm quan các màng HPMC/Sh/TD



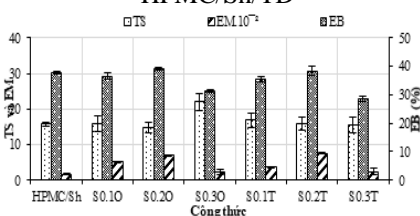
Hình 3.64. Khả năng thấm hơi nước các màng HPMC/Sh/TD



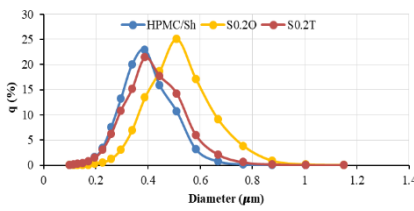
Hình 3.69. Khả năng thấm khí của màng HPMC/Sh/TD



Hình 3.68. FTIR các màng HPMC/Sh/TD



Hình 3.67. Tính chất cơ lý các màng HPMC/Sh/TD

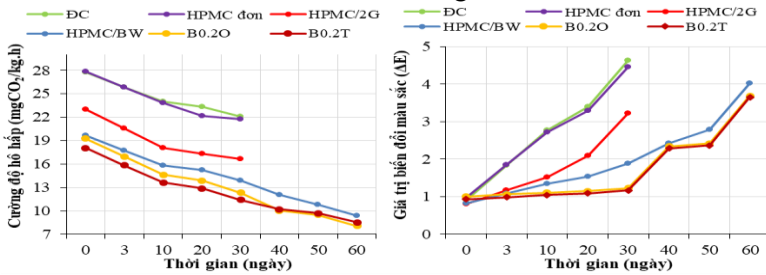


Hình 3.70. Kích thước hạt các chế phẩm HPMC/Sh/TD

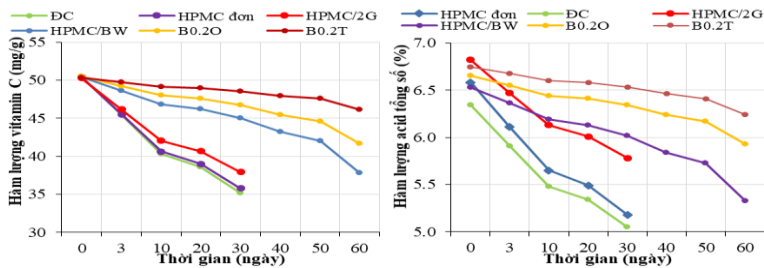
3.4. Thăm dò ứng dụng màng HPMC/BW/Tinh dầu bảo quản chanh không hạt

Màng composite HPMC/BW/Tinh dầu có khả năng làm chậm quá trình hô hấp của quả bảo quản tốt hơn so với màng không có tinh dầu, nên tốc độ chín của quả phủ màng tinh dầu cũng sẽ chậm hơn, hao hụt

khối lượng quả và tỷ lệ thối hỏng thấp nhất, duy trì bảo quản đến ngày 60, màu sắc vỏ quả ít biến đổi, kim hàm tổn thất hàm lượng acid tổng số và tránh thất thoát các chất dinh dưỡng như vitamin C.



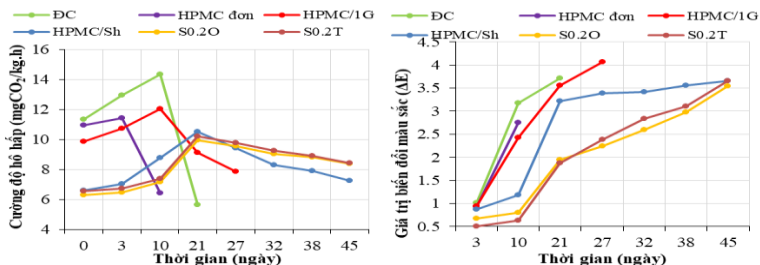
Hình 3.77. Cường độ hô hấp và biến đổi màu vỏ quả chanh không hạt



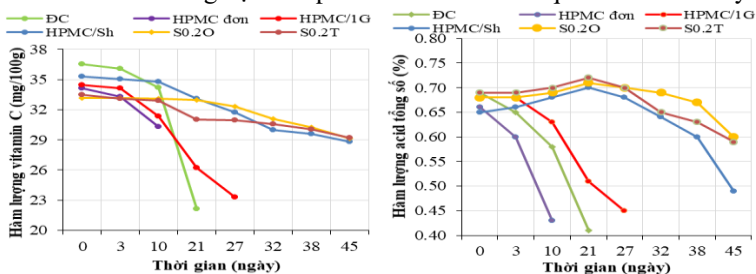
Hình 3.78. Hàm lượng vitamin C và acid tổng số chanh không hạt

3.5. Thăm dò ứng dụng màng HPMC/Shellac/Tinh dầu bảo quản cà chua cherry

Các màng composite thêm tinh dầu là giảm sự tiêu thụ oxy và sản xuất CO₂ do sự khuếch tán khí từ tính ưa béo của tinh dầu, ức chế hoạt động cường độ hô hấp và biến đổi màu sắc, phần trăm hao hụt và tỷ lệ thối hỏng thấp nhất, duy trì hiệu quả bảo quản tới 45 ngày.



Hình 3.80. Cường độ hô hấp và biến đổi màu vỏ quả cà chua cherry



Hình 3.81. Hàm lượng vitamin C và acid tổng số cà chua cherry

KẾT LUẬN

1. Đã chế tạo được màng tổ hợp HPMC/BW với công thức 5% HPMC, 2% Glyxerin, 5% BW và 1% OA có các tính năng vượt trội như: bề mặt màng nhẵn mịn, các thành phần phân tán đồng đều, tính chất cơ lý tốt (độ bền kéo đứt: 5.32MPa, độ giãn dài khi đứt: 19.26% và modun đàn hồi: 131MPa), hàng rào cản hơi nước hiệu quả (22.65g.mm/ngày.m².kPa), khả năng thấm khí giảm; tạo hệ nhũ tương hợp và đồng nhất, có kích thước hạt nhỏ (3.85μm).

2. Đã chế tạo được màng tổ hợp HPMC/Sh với công thức 5% HPMC, 1% Glyxerin, 0.1% Shellac và 0.01% LA tạo màng có độ trong suốt, mềm dẻo, không bị đứt gãy, tính chất cơ lý tốt (độ bền kéo đứt: 15.72MPa, độ giãn dài khi đứt: 37.80% và modun đàn hồi: 170MPa), hàng rào cản hơi nước hiệu quả (9.90g.mm/ngày.m².kPa),

khả năng thấm khí giảm; tạo hệ nhũ đồng nhất và bền, có kích thước hạt nhỏ (0.3659 μ m).

3. Đã chế tạo được màng tổ hợp HPMC/BW/Tinh dầu với công thức tối ưu 5% HPMC, 2% Glyxerin, 5% BW, 1% OA và 0.2% tinh dầu Oregano hoặc Thymol tạo màng vẫn giữ được các tính năng vượt trội tương tự màng tổ hợp HPMC/BW. Tuy nhiên với sự hiện diện của thành phần tinh dầu, đã đạt được hiệu quả kháng các chủng khuẩn *E.Coli* (Oregano 91.67%/Thymol 83.40%), *S.aureus* (Oregano 96.10%/Thymol 87.80%), *S.typhimurium* (Oregano 91.60%/Thymol 79.17%), *L.monocytogenes* (Oregano 97.38%/Thymol 92.31%).

4. Đã chế tạo được màng tổ hợp HPMC/Sh/Tinh dầu với công thức tối ưu 5% HPMC, 1% Glyxerin, 0.1% Sh, 0.01% LA và 0.2% tinh dầu Oregano hoặc Thymol tạo màng có các tính năng tương tự màng tổ hợp HPMC/Sh. Đặc biệt với sự hiện diện của tinh dầu, đã cải tiến được hiệu quả kháng các chủng khuẩn *E.Coli* (Oregano 99.58%/Thymol 99.15%), *S.aureus* (Oregano 98.18%/Thymol 98.10%), *S.typhimurium* (Oregano 99.95%/Thymol 99.95%), *L.monocytogenes* (Oregano 99.98%/Thymol 99.95%).

5. Thăm dò ứng dụng màng tổ hợp sáp ong bảo quản chanh không hạt ở điều kiện 8–10°C; độ ẩm 90–95%. Dựa trên đánh giá chất lượng chanh không hạt sau bảo quản cho thấy màng HPMC/BW, HPMC/BW/Thymol và HPMC/BW/Oregano có thể kéo dài khả năng bảo quản đến 60 ngày.

6. Thăm dò ứng dụng màng tổ hợp shellac bảo quản cà chua cherry ở điều kiện 10–12°C; độ ẩm 90–95%. Đánh giá chất lượng quả cà chua cherry sau bảo quản cho thấy màng HPMC/Sh và HPMC/Sh/Thymol và HPMC/Sh/Oregano có thể kéo dài khả năng bảo quản đến 45 ngày.

NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN

Đã chế tạo thành công sản phẩm màng composit HPMC/Sáp ong, HPMC/Shellac, HPMC/Sáp ong/Oregano, HPMC/Sáp ong/Thymol, HPMC/Shellac/Oregano và HPMC/Shellac/Thymol đạt được các đặc trưng, tính chất và hình thái cấu trúc vượt trội như độ thấm khí, độ bóng, độ bền, khả năng kháng khuẩn... so với màng một thành phần.

Đã chế tạo được chế phẩm tạo lớp phủ ăn được, được cải tiến tính năng, ở dạng nhũ tương nước an toàn trong sản xuất, sử dụng và không đòi hỏi phải làm khô rau quả trước khi phủ. Đồng thời kéo dài thời gian bảo quản chanh không hạt được 60 ngày và cà chua cherry 45 ngày.

Kết quả sẽ thúc đẩy việc khai thác, sử dụng hiệu quả nguồn nguyên liệu sẵn có shellac, sáp ong tạo lớp phủ ăn được và áp dụng mở rộng trên các lĩnh vực khác sử dụng màng an toàn: mỹ phẩm, dược phẩm.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ

1. Phạm Thị Thu Hà, **Nguyễn Thị Lương**, Hồ Xuân Hương, Nguyễn Văn Khôi, Nguyễn Thanh Tùng (2019). Ảnh hưởng của chất hóa dẻo tới tính chất của màng vật liệu tổ hợp HPMC/Shellac. *Tạp chí hóa học*, 57(6E12), 140–146.
2. **Nguyễn Thị Lương**, Đỗ Kim Nhung, Phạm Thị Thu Hà, Nguyễn Văn Khôi, Nguyễn Thanh Tùng (2019). Tính chất cơ lý, hình thái học và độ thấm thấu hơi nước của màng tổ hợp HPMC/Shellac. *Tạp chí hóa học*, 57(6E12), 436–441.
3. **Nguyễn Thị Lương**, Nguyễn Đình Dũng, Hoàng Xuân Thế, Lê Thị Hồng Thúy, Nguyễn Phạm Khánh Vân, Nguyễn Thị Kỳ Anh, Vũ Thị Hương Lan, Võ Thị Phương Trang (2019). Nghiên cứu tính năng và khả năng kháng khuẩn *Staphylococcus aureus* của màng composite HPMC/sáp ong kết hợp Thymol. *Kỷ yếu Hội nghị Khoa học An toàn Thực phẩm An ninh lương thực*, lần 3, 373.
4. **Nguyen Thi Luong**, Nguyen Hoc Thang, Nguyen Van Khoi, Pham Thi Thu Ha, Le Thi Hong Thuy, Nguyen Thanh Tung (2020). Characteristics of HPMC/Beeswax Edible Composite Film and Its Application for Preservation of Seedless Lime Fruit. *Key Engineering Materials*, 850, 87–93.
5. **Nguyen Thi Luong**, Nguyen Pham Khanh Van, Nguyen Hoc Thang, Nguyen Van Khoi, Pham Thi Thu Ha, Nguyen Thanh Tung (2021). Effects of Plasticizers on Mechanical Properties, Oxygen Permeability, and Microstructural Characteristics of HPMC/Beeswax Composit Film. *Nano Hybrids and Composites*, 32, 25–34.
6. **Nguyen Thi Luong**, Nguyen Thanh Tung, Pham Thi Thu Ha, Nguyen Van Khoi, Nguyen Pham Khanh Van, Le Thi Hong Thuy (2021). Effects of Plasticizers on Structures of Chemical Functional Groups, Morphologies, Water Vapor Permeability, and Thermal Properties of HPMC/BW Biopolymer Films. *Journal of Polymer & Composites*, 9(2), 10–20.
7. Vu Thi Huong, Le Thi Hong Thuy, Nguyen Hoc Thang, Nguyen Thanh Tung, Nguyen Van Khoi, Pham Thi Thu Ha, Truong Ngoc Yen, **Nguyen Thi Luong** (2021). Effect of Emulsifiers on Engineering and Microstructural Properties of HPMC/Shellac Composit Films. *Material Science Forum*, 1051, 181–188.