

BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



KHA HỒNG PHÚC

**NGHIÊN CỨU CHIẾT TÁCH LIGNIN TỪ VỎ SÀU RIÊNG RI6
(*Durio zibethinus* Murr.) VÀ TỔNG HỢP VẬT LIỆU BIOCOMPOSITE
ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG TRONG BẢO QUẢN SAU THU HOẠCH**

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Thành phố Hồ Chí Minh - Năm 2025.

KHA HỒNG PHÚC

HÓA HỮU CƠ

2025

BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



KHA HỒNG PHÚC

**NGHIÊN CỨU CHIẾT TÁCH LIGNIN TỪ VỎ SÀU RIÊNG RI6
(*Durio zibethinus* Murr.) VÀ TỔNG HỢP VẬT LIỆU BIOCOMPOSITE ĐỊNH
HƯỚNG ỨNG DỤNG TRONG BẢO QUẢN SAU THU HOẠCH**

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

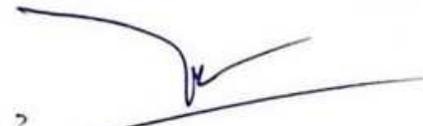
Ngành: Hóa hữu cơ

Mã số: 8 44 01 14

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

1. TS. Nguyễn Thị Thanh Thủy
2. TS. Võ Nguyễn Đăng Khoa

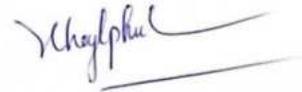

Nguyễn Thị Thanh Thủy


Võ Nguyễn Đăng Khoa

Thành phố Hồ Chí Minh - Năm 2025.

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đề tài nghiên cứu trong luận văn này là công trình nghiên cứu của tôi dựa trên những tài liệu, số liệu do chính tôi tự tìm hiểu và nghiên cứu. Chính vì vậy, các kết quả nghiên cứu đảm bảo trung thực và khách quan nhất. Đồng thời, kết quả này chưa từng xuất hiện trong bất cứ một nghiên cứu nào. Các số liệu, kết quả nêu trong luận văn là trung thực nếu sai tôi hoàn chịu trách nhiệm trước pháp luật.

Tác giả luận văn**KHA HỒNG PHÚC**

LỜI CẢM ƠN

Hơn ai hết, tôi hiểu rằng hành trình hoàn thành luận văn thạc sĩ này không chỉ là kết quả của nỗ lực cá nhân mà còn là sự đồng hành, giúp đỡ và động viên của nhiều người. Với tất cả lòng kính trọng và tri ân, tôi xin gửi lời cảm ơn chân thành nhất đến những người đã góp phần làm nên thành quả này.

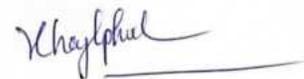
Trước tiên, tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc đến Tiến sĩ Nguyễn Thị Thanh Thủy và Tiến sĩ Võ Nguyễn Đăng Khoa – cô và thầy đã tận tình dìu dắt, hướng dẫn tôi trong suốt quá trình thực hiện luận văn. Thầy cô không chỉ trao cho tôi những kiến thức quý giá mà còn truyền cảm hứng, khơi dậy niềm đam mê nghiên cứu và giúp tôi vững tin trên con đường học thuật. Những lời khuyên chân thành, sự chỉ dẫn tận tâm và cả những góp ý sâu sắc của thầy cô chính là kim chỉ nam giúp tôi hoàn thiện công trình nghiên cứu này. Tiếp theo đó tôi xin chân thành cảm ơn chị Nguyễn Thị Phương Anh và anh Lý Thiên Lương đã hết lòng giúp đỡ, chỉ bảo tôi những kiến thức, kinh nghiệm trong quá trình học tập cũng như trong quá trình thực hiện thí nghiệm luận văn.

Tôi cũng xin chân thành cảm ơn Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã tạo điều kiện thuận lợi về môi trường học tập và nghiên cứu. Đồng thời, tôi cảm ơn Trung tâm Phân tích Sinh Hóa Lý - Viện Công Nghệ Tiên Tiến, nơi đã hỗ trợ tôi về cơ sở vật chất, trang thiết bị, hóa chất cũng như những điều kiện thiết yếu để thực hiện nghiên cứu này.

Bên cạnh đó, tôi muốn dành những lời tri ân sâu sắc nhất đến gia đình, bạn bè và đồng nghiệp – những người đã luôn bên cạnh tôi, động viên tôi bằng tất cả sự yêu thương, tin tưởng và sẻ chia. Chính sự ủng hộ vô điều kiện, những lời khích lệ chân thành và sự giúp đỡ quý báu của mọi người đã tiếp thêm sức mạnh để tôi có thể vượt qua những khó khăn, thử thách trên hành trình học tập và nghiên cứu.

Cuối cùng, tôi xin gửi lời cảm ơn chân thành đến tất cả những ai đã giúp đỡ, hỗ trợ tôi dù trực tiếp hay gián tiếp trong suốt quá trình thực hiện luận văn này. Những ân tình ấy, tôi luôn trân trọng và ghi nhớ.

Tác giả luận văn



KHA HỒNG PHÚC

MỤC LỤC

MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN VỀ NGHIÊN CỨU	5
1.1 TỔNG QUAN VỀ SÀU RIÊNG.....	5
1.1.1 Giới thiệu về chi sàu riêng.....	5
1.1.2 Tiềm năng ứng dụng từ phế phẩm vỏ sàu riêng	5
1.2 TỔNG QUAN VỀ LIGNIN	6
1.2.1 Giới thiệu về lignin.....	6
1.2.2 Phân loại lignin.....	9
1.2.2.1 Lignin Kraft	9
1.2.2.2 Lignin sulfite.....	9
1.2.2.3 Lignin alkaline (lignin soda).....	9
1.2.2.4 Lignin organosolv	10
1.2.2.5 Lignin nổi hơi nước	10
1.2.3 Hoạt tính sinh học.....	10
1.2.3.1 Hoạt tính kháng oxy hoá.....	10
1.2.3.2 Hoạt tính kháng khuẩn.....	11
1.2.3.3 Hoạt tính chống tia cực tím.....	12
1.2.4 Ứng dụng của lignin	14
1.2.4.1 Ứng dụng trong nông nghiệp, thực phẩm.....	14
1.2.4.2 Ứng dụng trong môi trường, năng lượng.....	14
1.2.4.3 Ứng dụng trong lĩnh vực y học, dược phẩm.....	16
1.3 BIOCOSPOSITE ỨNG DỤNG TRONG BẢO QUẢN SAU THU HOẠCH.....	17
1.3.1 Tổng quan vật liệu biocomposite trong bảo quản sau thu hoạch	17
1.3.2 Các loại màng sinh học ứng dụng trong nông nghiệp	18
1.3.3 Vật liệu biocomposite từ chitosan và lignin	19
1.3.3.1 Giới thiệu chitosan.....	19
1.3.3.2 Vật liệu màng sinh học trên cơ sở chitosan	20
1.3.3.3 Một số nghiên cứu về màng chitosan/lignin.....	21
CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	26
2.1 ĐỐI TƯỢNG NGHIÊN CỨU	26
2.1.1 Đối tượng nghiên cứu	26
2.1.2 Phạm vi nghiên cứu	26
2.2 HOÁ CHẤT, DỤNG CỤ, THIẾT BỊ.....	26
2.2.1 Hóa chất.....	26
2.2.2 Dụng cụ	27
2.2.3 Thiết bị.....	27
2.3 PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU.....	28
2.3.1 Các phương pháp chiết tách thu lignin	28
2.3.1.1 Phương pháp Kraft.....	28
2.3.1.2 Phương pháp alkaline	28
2.3.2 Phương pháp xác định thành phần cấu trúc lignin	28
2.3.2.1 Phương pháp quang phổ hồng ngoại biến đổi (FTIR).....	28

2.3.2.2 Phương pháp quang phổ tử ngoại – khả kiến.....	28
2.3.2.3 Phương pháp phân tích nguyên tố.....	28
2.3.2.4 Cộng hưởng từ hạt nhân proton (¹ H-NMR).....	29
2.4 QUY TRÌNH CHIẾT TÁCH VÀ XÁC ĐỊNH CẤU TRÚC LIGNIN TỪ VỎ SÂU RIÊNG.....	29
2.4.1 Quy trình chiết tách lignin.....	29
2.4.1.1 Tiền xử lý nguyên liệu.....	29
2.4.1.2 Chiết loại hợp chất thiên nhiên tan trong ethanol và pectin.....	29
2.4.1.3 Xác định hàm lượng lignin trong vỏ sần riêng.....	32
2.4.1.4 Chiết tách lignin từ vỏ sần riêng.....	33
2.4.2 Xác định cấu trúc lignin chiết tách từ vỏ sần riêng.....	35
2.4.2.1 Kiểm tra độ tinh sạch của lignin.....	35
2.4.2.2 Xác định thành phần cấu trúc lignin.....	35
2.5 ĐIỀU CHẾ MÀNG BIOCOMPOSITE CHITOSAN/LIGNIN VÀ XÁC ĐỊNH TÍNH CHẤT MÀNG.....	36
2.5.1 Quy trình tạo màng chitosan/lignin.....	36
2.5.2 Xác định đặc tính cơ lý của màng chitosan/lignin.....	38
2.5.2.1 Xác định độ ẩm của màng.....	38
2.5.2.2 Khảo sát độ trương nở của màng trong nước.....	38
2.5.2.3 Khảo sát khả năng hòa tan của màng trong nước.....	39
2.5.2.4 Xác định khả năng thấm hơi nước của màng.....	39
2.5.2.5 Xác định ứng suất kéo, khả năng chịu lực độ biến dạng.....	39
2.6 KHẢO SÁT KHẢ NĂNG BẢO QUẢN NÔNG SẢN CỦA MÀNG BIOCOMPOSITE.....	40
2.6.1 Quy trình bảo quản nông sản.....	40
2.6.2 Khảo sát các thông số ảnh hưởng đến quá trình bảo quản nông sản.....	41
2.6.2.1 Đánh giá cảm quan về màu sắc, độ căng bóng.....	41
2.6.2.2 Đánh giá độ hao hụt khối lượng.....	41
2.6.2.3 Đánh giá hàm lượng đường tổng.....	41
2.6.2.4 Đánh giá hàm lượng vitamin C.....	41
2.6.2.5 Đánh giá hàm lượng chlorophyll.....	42
CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ BIỆN LUẬN.....	43
3.1 KẾT QUẢ QUÁ TRÌNH CHIẾT TÁCH LIGNIN TỪ VỎ SÂU RIÊNG VÀ XÁC ĐỊNH CẤU TRÚC.....	43
3.1.1 Kết quả quy trình chiết tách lignin.....	43
3.1.1.1 Tiền xử lý nguyên liệu.....	43
3.1.1.2 Xác định hàm lượng lignin và holocellulose.....	43
3.1.1.3 Chiết tách lignin bằng phương pháp Kraft và Alkaline.....	44
3.1.2 Xác định cấu trúc lignin.....	45
3.1.2.1 Xác định hàm lượng đường trong lignin.....	45
3.1.2.2 Quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier của lignin.....	46
3.1.2.3 Phân tích thành phần nguyên tố.....	48
3.1.2.4 Kết quả quá trình acetyl hoá lignin.....	50
3.1.2.5 Phổ cộng hưởng từ hạt nhân lignin.....	52

3.2 KẾT QUẢ TẠO MÀNG BIOCOMPOSITE CHITOSAN/LIGNIN VÀ XÁC ĐỊNH TÍNH CHẤT CỦA MÀNG.....	56
3.2.1 Kết quả quá trình tạo màng.....	56
3.2.2 Đánh giá các đặc tính cơ lý của màng.....	57
3.2.2.1 Xác định độ ẩm của màng.....	57
3.2.2.2 Đánh giá độ trương nở của màng.....	58
3.2.2.3 Đánh giá độ tan của màng trong nước.....	59
3.2.2.4 Đánh giá khả năng thoát hơi nước của màng.....	60
3.2.2.5 Đánh giá ứng suất cực đại.....	62
3.2.2.6 Đánh giá khả năng chịu lực của màng.....	63
3.2.2.7 Đánh giá độ biến dạng.....	64
3.3 KẾT QUẢ ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG BẢO QUẢN SAU THU HOẠCH CỦA MÀNG BIOCOMPOSITE CHITOSAN/LIGNIN.....	66
3.3.1 Đánh giá cảm quan về màu sắc, độ căng bóng và độ hao hụt khối lượng.....	66
3.3.1.1 Đánh giá cảm quan về màu sắc, độ căng bóng.....	66
3.3.1.2 Đánh giá độ hao hụt khối lượng.....	67
3.3.3 Đánh giá hàm lượng đường tổng.....	69
3.3.4 Đánh giá độ giảm vitamin C.....	70
3.3.5 Đánh giá hàm lượng chlorophyll.....	71
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ.....	74
Kết luận.....	74
Kiến nghị.....	75
DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	76

DANH MỤC KÝ HIỆU, CHỮ CÁI VIẾT TẮT

¹ H-NMR	Phổ cộng hưởng từ hạt nhân
A-Ac	Lignin alkaline acetyl hóa
A10	Màng chitosan/lignin alkaline (100:10 w/w)
A20	Màng chitosan/ lignin alkaline (100:20 w/w)
A30	Màng chitosan/ lignin alkaline (100:30 w/w)
CS	Chitosan
CTTN	Công thức thực nghiệm
DBE	Số liên kết đôi
DS	Mức độ chuyển đổi
FTIR	Quang phổ hồng ngoại Fourier
G	Guaiacyl
H	P- hydroxyphenyl
K-Ac	Lignin Kraft acetyl hóa
K10	Màng chitosan/lignin Kraft (100:10 w/w)
K20	Màng chitosan/ lignin Kraft (100:20 w/w)
K30	Màng chitosan/ lignin Kraft (100:30 w/w)
L-Ac	Lignin acetyl hóa
LA	Lignin alkaline
LK	Lignin kraft
LNP	Các hạt nano lignin
PLA	Acid polylactic
ROS	Các loại oxy hoạt động
S	Syringyl
SEM	Hiển vi điện tử quét
TEM	Hiển vi điện tử truyền qua
UV	Ultraviolet
UV-VIS	Quang phổ tử ngoại, khả kiến
μm	Micrometer
μL	Microliter

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1 Hàm lượng lignin và thành phần các đơn vị cơ bản từ các nguồn thực vật	9
Bảng 1.2 Một số loại màng bao sử dụng trong nông nghiệp [48]	18
Bảng 2.1 Hóa chất.....	26
Bảng 2.2 Dụng cụ	27
Bảng 2.3 Thiết bị.....	27
Bảng 2.4 Thành phần và hàm lượng nguyên liệu tổng hợp màng biocomposite.....	37
Bảng 3.1 Các thành phần hóa học trong vỏ sấu riêng Ri6	43
Bảng 3.2 Tổng hợp kết quả thu lignin và sợi cellulose thô bằng quy trình Kraft và alkaline	44
Bảng 3.3 Hàm lượng carbohydrat trong lignin tính theo glucose.....	46
Bảng 3.4 Tổng hợp các đỉnh hấp thụ và các nhóm chức đặc trưng trong FTIR của lignin.....	47
Bảng 3.5 Thành phần nguyên tố, hàm lượng tro và CTTN của lignin	49
Bảng 3.6 Kết quả quá trình acetyl hóa lignin Kraft và lignin alkaline	51
Bảng 3.7 Các tín hiệu ¹ H-NMR và công thức C ₉ của lignin Kraft từ vỏ sấu riêng	52
Bảng 3.8 Các tín hiệu ¹ H-NMR và công thức C ₉ của lignin alkaline từ vỏ sấu riêng ...	53

DANH MỤC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ

Hình 1.1 Vỏ sần riêng và vỏ sần riêng sau 3 tháng ngoài môi trường.....	6
Hình 1.2 Cấu trúc lignocellulose trong tế bào thực vật [16].....	7
Hình 1.3 Cấu trúc lignin trong tự nhiên và các đơn vị cơ bản cấu tạo lignin [18]	8
Hình 1.4 Mô tả quá trình bắt gốc tự do DPPH của lignin [25].....	11
Hình 1.5 Một số cơ chế kháng khuẩn của lignin [21].....	12
Hình 1.6 Cấu trúc, cơ chế và ứng dụng của lignin trong lĩnh vực chống UV [27].....	13
Hình 1.7 Cấu trúc của chitin và chitosan [49]	20
Hình 1.8 Màng sinh học lignocellulosic và chitosan biến tính nano bạc [52].....	22
Hình 1.9 Màng kháng oxy hóa và UV từ cellulose-lignin chiết trong cây dâu [53].....	23
Hình 1.10 Màng sinh từ lignin acetoacetylated chống oxy hóa và tia UV [54]	24
Hình 1.11 Sơ đồ chế tạo LNP (1), NCH (2) và màng nanocomposite (3)[55]	25
Hình 2.1 Quy trình chiết loại hợp chất thiên nhiên trong vỏ sần riêng.....	30
Hình 2.2 Quy trình loại pectin trong vỏ sần riêng	31
Hình 2.3 Quy trình xác định hàm lượng lignin.....	33
Hình 2.4 Quy trình chiết tách và thu lignin từ vỏ sần riêng.....	34
Hình 2.5 Quy trình tạo màng biocomposite chitosan/lignin	38
Hình 3.1 Phổ FTIR của mẫu lignin Kraft và lignin alkaline chiết từ vỏ sần riêng	46
Hình 3.2 Phân tích nguyên tố lignin bằng phương pháp EDX	48
Hình 3.3 Độ hấp thụ đặc trưng trong FTIR của lignin alkaline acethyl hóa.....	50
Hình 3.4 Độ hấp thụ đặc trưng trong FTIR của lignin Kraft acethyl hóa.....	50
Hình 3.5 Phổ cộng hưởng từ hạt nhân của hai loại lignin.....	52
Hình 3.6 Dung dịch tạo màng chitosan/lignin	56
Hình 3.7 Màng chitosan/lignin khi bóc ra khỏi đĩa petri	57
Hình 3.8 Biểu đồ mô tả độ ẩm của màng.....	58
Hình 3.9 Biểu đồ mô tả độ trương của màng trong nước	59
Hình 3.10 Biểu đồ mô tả độ tan của màng trong nước	60
Hình 3.11 Mô tả độ thấm hơi nước của màng	62
Hình 3.12 Mô tả giá trị ứng suất cực đại của màng	63
Hình 3.13 Mô tả giá trị chịu lực của màng	64
Hình 3.14 Mô tả giá trị độ biến dạng của màng.....	65
Hình 3.15 Các mẫu nho ở ngày 0 và sau 7 ngày bảo quản	66
Hình 3.16 Mô tả độ hao hụt khối lượng.....	68
Hình 3.17 Mô tả hàm lượng đường tổng	69
Hình 3.18 Mô tả hàm lượng vitamin C.....	70
Hình 3.19 Mô tả hàm lượng chlorophyll	72

MỞ ĐẦU

1. Lý do chọn đề tài

Do sự cạn kiệt dần về tài nguyên hoá thạch, việc dần chuyển sang các vật liệu sinh học là xu hướng chung hiện nay. Việc tìm kiếm nguồn tài nguyên mới thay thế cho các nguồn tài nguyên truyền thống là vấn đề cấp thiết của xã hội. Theo xu hướng đó, sinh khối sinh học giàu polymer tự nhiên như polysaccharide, nucleotid, protein, carbohydrate và lipid từ thực vật, động vật, vi sinh vật, nấm đang dần trở thành nguồn nguyên liệu được con người quan tâm và lựa chọn. Với tiềm năng dồi dào, khả năng tái tạo, độ tương thích sinh học, thân thiện với môi trường và sinh vật nên chúng có nhiều tiềm năng ứng dụng ở các lĩnh vực như: Năng lượng; nguyên liệu trong sản xuất công nghiệp, y sinh, dược phẩm, thực phẩm; khoa học vật liệu,..

Việt Nam chúng ta với ưu thế khí hậu nhiệt đới gió mùa, môi trường thổ nhưỡng phù hợp tạo nên thế mạnh về sản xuất nông nghiệp, đóng góp to lớn trong nền kinh tế nước nhà. Ngoài thế mạnh xuất khẩu lúa gạo, thì trong thời gian gần đây các loại cây ăn quả của Việt Nam cũng dần vươn xa ra khu vực và thế giới. Cùng với sự phát triển mạnh mẽ của nông nghiệp kèm theo đó một lượng khổng lồ các loại phế phẩm như vỏ, hạt, thân cây và rơm rạ,..Dù có khả năng phân hủy tự nhiên nhưng các phế phẩm này nếu không được xử lý kịp thời và hiệu quả, vẫn sẽ trở thành gánh nặng môi trường. Hiện nay, việc tận dụng tối ưu nguồn tài nguyên này vẫn là một thách thức lớn, trong khi các phương pháp hiện nay như thiêu hủy hoặc chôn lấp không chỉ lãng phí mà còn gia tăng hiệu ứng nhà kính, góp phần vào biến đổi khí hậu. Ý tưởng tận dụng tốt nguồn phế phẩm nông nghiệp trở thành nguồn tài nguyên giá trị cao là một bài toán lớn cần lời giải.

Mô hình kinh tế tuần hoàn được thúc đẩy trong nước và trên thế giới nên ngày càng xuất hiện nhiều nghiên cứu về tận dụng phế phẩm nông nghiệp làm nguyên, nhiên liệu cho các ngành công nghiệp khác. Do chất thải nông nghiệp là nguồn cung cấp dồi dào sinh khối lignocellulose, một tài nguyên bền vững có tiềm năng ứng dụng rộng rãi trong sản xuất các sản phẩm sinh học. Việc khai thác hiệu quả lignocellulose từ nguồn thải nông nghiệp có thể góp phần tạo ra nhiên liệu sinh học, hóa chất nền tảng, nhựa sinh học, chất phụ gia và nhiều loại vật liệu có nguồn gốc sinh học khác, đáp ứng nhu cầu của nhiều ngành công nghiệp [1] Từ đó cho thấy, việc sử dụng các sinh khối sinh học từ nguồn gốc phế phẩm trong nông nghiệp đang được quan tâm nghiên cứu, ứng dụng trên thế giới.

Đối với cây ăn quả, vấn đề bảo quản sau thu hoạch đang trở thành một mối quan tâm cấp thiết. Việc sử dụng các loại thuốc bảo vệ thực vật hóa học trong bảo quản tuy hiệu quả cao nhưng tiềm ẩn nhiều nguy cơ độc hại cho người sử dụng, làm giảm sức cạnh tranh của nông sản Việt Nam trên thị trường quốc tế. Các loại màng túi sử dụng trong bảo quản hiện nay đa phần được sản xuất từ quá trình polymer hoá các ethylen, poly vinylchloride. Ưu điểm của các loại màng bọc này là dễ tổng hợp với số lượng lớn, nhẹ, dẻo, dễ sử dụng. Tuy nhiên, thời gian phân huỷ hoàn toàn trong môi trường tự nhiên của chúng rất dài, do vậy chúng sẽ làm ảnh hưởng rất nhiều đến môi trường và sinh vật. Trong bối cảnh đó, việc nghiên cứu và ứng dụng các vật liệu sinh học để bảo quản trái cây không chỉ mang lại lợi ích về mặt kinh tế mà còn đóng góp vào việc phát triển nông nghiệp bền vững.

Các vật liệu biocomposite như polysaccharide (tinh bột, chitosan, cellulose, pectin, alginate) hoặc protein (gelatin, whey protein, casei) từ tinh bột, chitosan, sáo, gelatin đang được xem là giải pháp tiềm năng trong bảo quản sau thu hoạch [2]. Chúng không chỉ an toàn cho sức khỏe người tiêu dùng mà còn thân thiện với môi trường, có khả năng làm giảm đáng kể tỷ lệ hư hỏng và kéo dài thời gian bảo quản. Bên cạnh đó, việc tận dụng phế phẩm nông nghiệp để chế tạo các vật liệu này còn mở ra cơ hội biến rác thải thành tài nguyên, góp phần xây dựng một hệ sinh thái tuần hoàn, giảm áp lực lên môi trường sinh thái. Sự phát triển của các giải pháp bảo quản sinh học cũng là cơ hội để Việt Nam nâng cao giá trị gia tăng cho nông sản, đáp ứng các tiêu chuẩn khắt khe của thị trường quốc tế, đồng thời thúc đẩy thương hiệu nông sản xanh bền vững. Đây là một bước tiến khoa học giải quyết được cả hai vấn đề cân bằng giữa phát triển kinh tế, bảo vệ môi trường và cải thiện đời sống của người nông dân.

Nhằm tận dụng hiệu quả phế phẩm nông nghiệp và góp phần phát triển nền nông nghiệp bền vững, học viện đã tập trung nghiên cứu ứng dụng các phế phẩm này vào việc tạo màng sinh học, giúp bảo quản nông sản sau thu hoạch. Xuất phát từ thực tiễn đó, học viện quyết định chọn đề tài luận văn thạc sĩ: “Nghiên cứu chiết tách lignin từ vỏ sấu riêng Ri6 (*Durio zibethinus* Murr.) và tổng hợp vật liệu biocomposite định hướng ứng dụng trong bảo quản sau thu hoạch”, với kỳ vọng mang lại giải pháp tiềm năng giúp giảm lãng phí tài nguyên, nâng cao giá trị kinh tế và bảo vệ môi trường.

2. Mục đích nghiên cứu

Nghiên cứu nhằm chiết tách thành công lignin từ vỏ sấu riêng Ri6 bằng hai phương pháp Kraft và alkaline, đồng thời xác định cấu trúc của lignin thu được. Trên cơ sở đó,

nghiên cứu chế tạo màng biocomposite chitosan/lignin, xác định các thông số cơ bản của màng và đồng thời đánh giá khả năng ứng dụng trong bảo quản nông sản sau thu

3. Nội dung nghiên cứu

- Chiết tách và đánh giá cấu trúc lignin từ vỏ sầu riêng Ri6
- Tổng hợp và đánh giá chỉ số cơ lý cơ bản của màng sinh học chitosan/lignin
- Thử nghiệm khả năng bảo quản sau thu hoạch của màng.

4. Cơ sở khoa học và tính thực tiễn

Nhờ là một loại trái cây thơm ngon có hương vị độc đáo, nên sầu riêng được xem là cây ăn trái thế mạnh của nhiều quốc gia Đông Nam Á, trong đó có Việt Nam. Trong “Quyết định phê duyệt đề án phát triển cây ăn quả chủ lực đến năm 2025-2030” của Bộ Nông nghiệp và Phát triển Nông thôn đã nêu rõ “cây sầu riêng định hướng phát triển khoảng 65-75 ngàn hecta, sản lượng 830-950 ngàn tấn”...“Các tỉnh trọng điểm sản xuất sầu riêng: Vùng đồng bằng sông Cửu Long (Tiền Giang, Vĩnh Long, Bến Tre), Đông Nam Bộ (Đồng Nai, Bình Phước), Tây Nguyên (Lâm Đồng, Đắk Lắk, Đắk Nông)”. Các giống sầu riêng phổ trong nước ta hiện nay như: Ri6, Monthong, Chuông Bò, Khổ Qua, Sáu Hữu,..Trong đó, sầu riêng Ri6 là một giống phổ biến được trồng nhiều hiện nay nhờ chất lượng thịt ngon khả năng sinh trưởng tốt, dễ dàng đậu trái sau 4 năm trồng, trái to, thịt nhiều, hạt lép, mùi thơm mạnh, đậm vị, màu vàng sậm đẹp [3]. Tuy nhiên, phần thịt quả cũng như các loại sầu riêng khác chỉ chiếm khoảng 20-25%, 5-15% là phần hạt, 60-70% còn lại là phần vỏ quả bỏ đi [4]. Với sản lượng sầu riêng hiện nay ở nước ta thì lượng rác thải từ vỏ sầu riêng là một con số khổng lồ, là gánh nặng cho môi trường sinh thái. Do đặc điểm dày, cứng, nhiều gai nhọn của vỏ việc xử lý vỏ bằng các biện pháp thông thường như đốt bỏ hoặc chôn lấp sẽ không tối ưu gây ô nhiễm môi trường do nấm mốc, khí thải trong quá trình đốt, tận dụng vỏ sầu riêng làm thức ăn trong chăn nuôi như một số phế phẩm nông nghiệp khác cũng là điều không thể. Lượng rác thải này lâu ngày không được xử lý chúng có thể gây ô nhiễm môi trường. Với mục tiêu mà đảng và nhà nước đã đề ra là “Phát triển nông nghiệp bền vững, gắn liền với bảo vệ môi trường” hay mô hình “kinh tế tuần hoàn” sử dụng phế phẩm nông nghiệp để làm đầu vào cho phát triển các sản phẩm hữu ích khác là xu hướng chung của Việt Nam và thế giới hiện nay. Hiện nay ở Việt Nam cũng như trên thế giới, có một số biện pháp nhằm tận dụng và xử lý vỏ sầu riêng đã được triển khai nghiên cứu với mục đích phục vụ các hoạt động nông nghiệp bền vững bằng cách chuyển đổi thành các

nguồn tài nguyên có giá trị như phân bón hữu cơ, pectin, than sinh học, nhiên liệu [5]. Tuy nhiên, cho đến nay chưa tìm thấy nghiên cứu nào công bố về chiết tách lignin trong vỏ sấu riêng để nhằm khai thác tối ưu tiềm năng nguồn polymer tự nhiên này. Mặc dù, lignin với hàm lượng polyphenol cao, có nhiều hoạt tính sinh học như kháng khuẩn, kháng oxy hoá, chống bức xạ UV, có tính tương thích sinh học và tính chất cơ học ổn định [6] khả năng tự phân hủy tự nhiên, lignin không gây ô nhiễm môi có khả năng tái tạo phù hợp với xu hướng phát triển vật liệu xanh. Nhờ các tính chất vượt trội nên lignin thường được ứng dụng trong các lĩnh vực năng lượng, môi trường, y dược, nông nghiệp như phân nhả chậm hay thực phẩm dưới dạng màng bao bảo vệ. Tuy nhiên, do lignin không có khả năng tạo màng nên thường được sử dụng làm vật liệu kết hợp với các polymer khác để tạo thành biocomposite. Một số nghiên cứu hiện nay cũng cho thấy lignin như phụ gia gia cường cấu trúc đầy hứa hẹn trong vật liệu biopolymer [7]. Do đó, việc tăng giá trị của nó trong vật liệu dưới dạng màng sinh học cho ứng dụng có giá trị cao, tạo ra lợi nhuận kinh tế lớn hơn [7]. Đặc biệt hơn nữa là chúng tồn tại nhiều trong các phế phẩm nông nghiệp mà vỏ sấu riêng là một mục tiêu được chú ý tới. Việc chiết tách lignin từ vỏ sấu riêng và tận dụng để tạo màng biocomposite nên sản phẩm tái phục vụ nông nghiệp là phù hợp với nhu cầu kinh tế tuần hoàn, phát triển khoa học kỹ thuật theo hướng sinh học bền vững.

5. Những đóng góp mới của luận văn

Kết quả nghiên cứu của luận văn sẽ đóng góp vào các công trình nghiên cứu tận dụng phế thải nông nghiệp để tạo ra các sản phẩm phục vụ nông nghiệp.

Chiết tách lignin từ vỏ sấu riêng để tổng hợp vật liệu biocomposite ứng dụng trong bảo quản sau thu hoạch, mở rộng giá trị kinh tế của sấu riêng, góp phần bảo vệ môi trường.

Lignin chiết tách từ vỏ sấu riêng sẽ được phân tích xác định cấu trúc bằng các phương pháp phân tích hiện đại, có độ tin cậy cao sẽ góp phần làm sáng tỏ thêm cấu trúc của lignin.

Chế tạo vật liệu biocomposite từ lignin vỏ sấu riêng, xác định tính chất cơ lý của màng, cho thấy tính ưu việt của màng được bổ sung lignin.

Thử nghiệm khả năng bảo quản sau thu hoạch trên quả nho chứng minh khả năng bảo quản nông sản của màng biocomposite khi được bổ sung lignin từ vỏ sấu riêng.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN VỀ NGHIÊN CỨU

1.1 TỔNG QUAN VỀ SÀU RIÊNG

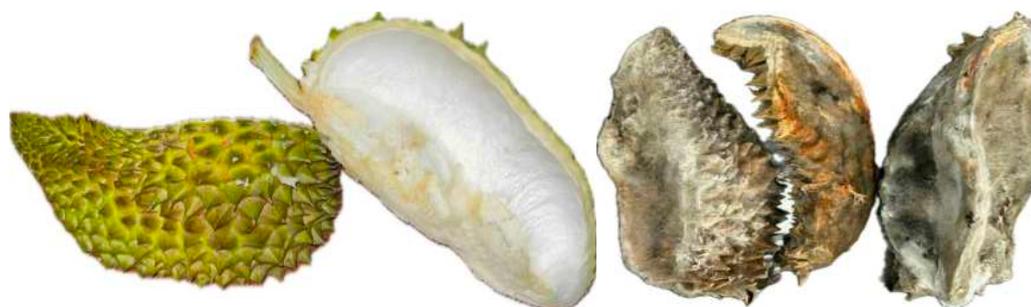
1.1.1 Giới thiệu về chi sấu riêng

Sầu riêng (tên khoa học *Durio zibethinus*) thuộc Chi Sầu riêng (danh pháp: *Durio*) là một chi thực vật thuộc họ Cẩm quỳ, bộ Cẩm quỳ. Một số loài cho quả ăn được gọi là sấu riêng, loài phổ biến nhất là *Durio zibethinus*. Có 30 loài được công nhận thuộc chi này, nhưng chỉ có 9 loài cho quả ăn được [8]. Nguồn gốc sấu riêng từ khu vực Đông Nam Á, nơi khí hậu nhiệt đới tạo điều kiện lý tưởng cho cây phát triển, là đặc sản và mang đến lợi ích kinh tế cho nhiều quốc gia như Thái Lan, Việt Nam, Philipines, Malaysia,...

Kích thước của quả đa dạng tùy theo loài và chủng loại, độ tuổi cây, điều kiện tự nhiên. Nhìn chung bên ngoài quả sấu riêng có hình bầu dục, có một số loài hơi tròn, với nhiều gai nhọn sắc bén, màu sắc vỏ quả bên ngoài từ xanh lá cho tới nâu. Khi bóc ra, bên trong là những múi sấu riêng màu từ vàng óng cho tới đỏ cam, vàng kem hoặc trắng ngà, chứa phần thịt mềm ngọt, béo ngậy. Điểm đặc biệt nhất của sấu riêng chính là mùi hương mạnh mẽ, với một số người, mùi hương này có sức hút khó cưỡng, nhưng với người khác, nó lại gây khó chịu do mùi nồng và đặc trưng quá mức. Điều này khiến sấu riêng trở thành một loại quả vừa được yêu thích mãnh liệt vừa gây tranh cãi. Theo một số nghiên cứu trong y học cổ truyền, vỏ sấu riêng có tính ấm, vị cay, ngọt; vào ích khi, bổ phổi, tốt gan, dưỡng thận, có công dụng và tác dụng thanh nhiệt, giải độc, kháng viêm và có tác dụng trị ngứa và dưỡng ẩm cho da [9]. Dịch chiết vỏ sấu riêng cũng cho thấy hoạt tính kháng khuẩn, kháng oxy hóa đáng kể [10].

1.1.2 Tiềm năng ứng dụng từ phế phẩm vỏ sấu riêng

Với sản lượng sấu riêng hàng năm hiện nay thì lượng phế phẩm từ vỏ sấu riêng là một con số khổng lồ. Do đặc thù vỏ sấu riêng dày, cứng, khó phân hủy nên việc vứt bỏ vỏ sấu riêng như cách người dân hiện nay đang làm sẽ gây ra nấm mốc và mùi hôi ảnh hưởng đến môi trường sinh thái. Ngoài ra việc chôn lấp hay thiêu đốt cũng rất khó khăn, không khả thi do nguy cơ làm độc môi trường đất, nước do nấm mốc và các loại khí thải độc hại khi đốt cũng sẽ gây ra các ảnh hưởng tiêu cực tới môi trường. Gần đây đã có một số ý tưởng tận dụng vỏ sấu riêng để sản xuất than hoạt tính, than sinh học và chế phẩm hữu cơ, tuy nhiên đây là một giải pháp chưa thật sự hữu ích, do tính chất vật lý đặc thù của vỏ cũng như các giá trị kinh tế bởi các ý tưởng trên mang lại chưa cao, chưa mang đến những hiệu quả mong muốn. Thời gian lâu dài hơn, vỏ sấu riêng bỏ đi sẽ là một vấn nạn của môi trường sinh thái.



Hình 1.1 Vỏ sầu riêng và vỏ sầu riêng sau 3 tháng ngoài môi trường

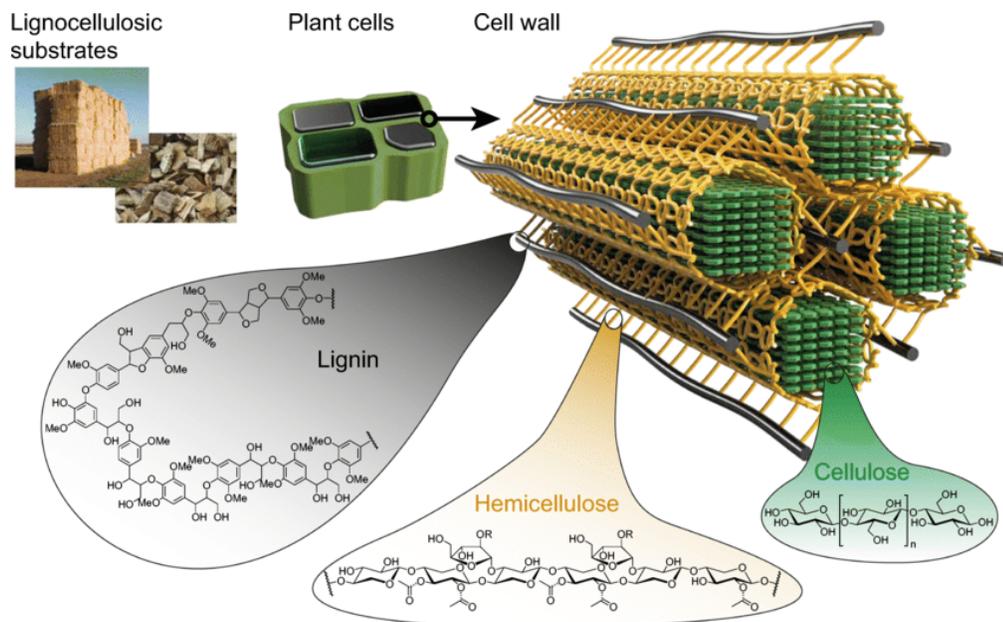
Một số nghiên cứu cho thấy, thành phần hoá học của vỏ sầu riêng gồm cellulose, lignin, hemicellulose, pectin, các nhóm polyphenol, flavonoids, carotenoid, glycosides...[9][11]. Trong đó cellulose là thành phần chính chiếm hàm lượng lớn nhất được bảo vệ bởi lớp lignin bên ngoài. Nhờ những tính chất vật lý đặc biệt của cellulose như không tan trong nước, độ bền cơ học cao, dễ phân huỷ, dồi dào trong tự nhiên nên chúng có nhiều ứng dụng như: vật liệu composite, aerogel, hydrogel,..[12] Thành phần quan trọng tiếp theo là lignin với hàm lượng polyphenol cao, các nhóm chức dồi dào, các vị trí hoạt động cho phản ứng hóa học có sẵn trong cấu trúc của lignin để biến đổi hóa học [13]. Các hoạt tính sinh học nổi trội có nhiều hoạt tính sinh học như kháng khuẩn, kháng oxy hoá, chống bức xạ UV, có tính tương thích sinh học và tính chất cơ học ổn định [6] khả năng tự phân hủy sinh học, an toàn cho môi trường sinh thái, có khả năng tự tái tạo. Nhờ các tính chất ưu việt đó nên lignin có tiềm năng như làm vật liệu sinh học trong y tế, dược phẩm, dẫn truyền thuốc, vật liệu năng lượng – điện hóa, vật liệu composite [14]. Hiện nay, đã có nhiều nghiên cứu cho thấy tiềm năng trong chế tạo màng composite từ lignin ứng dụng trong màng bọc thực phẩm [15]. Với các tính chất vượt trội và tiềm năng ứng dụng rộng rãi, lignin đang trở thành một nguyên liệu quan trọng trong nghiên cứu và phát triển màng sinh học. Việc chiết tách lignin từ vỏ sầu riêng và ứng dụng tạo vật liệu biocomposite ứng dụng trong bảo quản sau thu hoạch không chỉ giúp giảm thiểu ô nhiễm môi trường từ rác thải vỏ sầu riêng, mà còn tận dụng hiệu quả phụ phẩm nông nghiệp và công nghiệp, hướng tới một nền kinh tế tuần hoàn và phát triển bền vững.

1.2 TỔNG QUAN VỀ LIGNIN

1.2.1 Giới thiệu về lignin

Lignocellulose là thành phần chính trong tế bào thực, đây là nguồn tài nguyên tái tạo nhiều tiềm năng, dồi dào nhất trên trái đất, có ứng dụng rộng rãi trong các ngành

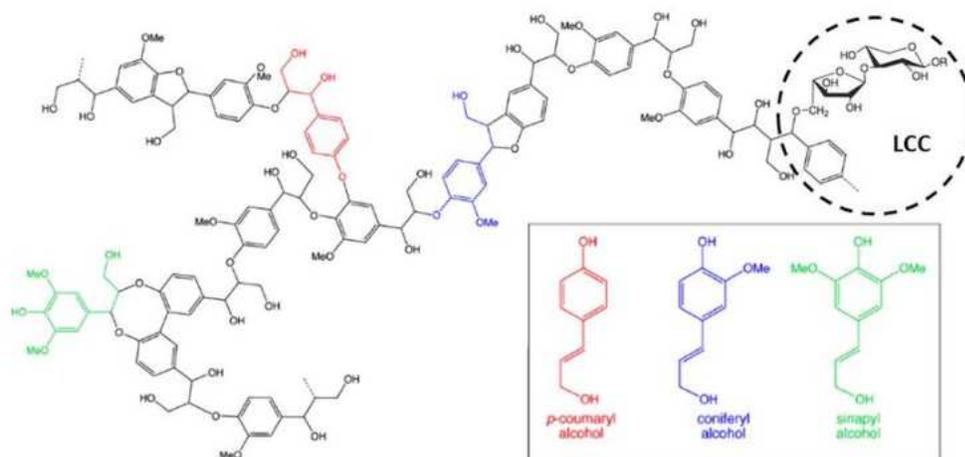
công nghiệp như năng lượng sinh học, các sản phẩm hóa sinh thay thế cho nhiên liệu hóa thạch và vật liệu sinh học. Cấu trúc của lignocellulose bao gồm ba polymer chính: cellulose, hemicellulose và lignin, chúng được sắp xếp thành cấu trúc phức tạp và bền vững. Trong đó, cellulose cung cấp độ bền cơ học cho thực vật, tạo liên kết hydro mạnh giúp hình thành cấu trúc vi sợi ổn định trong thành tế bào. Hemicellulose có cấu trúc ngắn và ít phức tạp hơn cellulose, đóng vai trò kết nối giữa cellulose và lignin, giúp duy trì cấu trúc của thành tế bào thực vật. Lignin liên kết với cellulose và hemicellulose để tạo thành phức hợp lignocellulose, giúp củng cố cấu trúc tế bào, tăng tính bền vững, bảo vệ thực vật khỏi vi sinh vật, sâu bệnh, đồng thời giúp chúng chịu được điều kiện môi trường khắc nghiệt [16]. Với tiềm năng lớn trong sản xuất nhiên liệu sinh học và các sản phẩm hóa sinh thay thế nhiên liệu hóa thạch, lignocellulose được đánh giá là nguồn tài nguyên quan trọng. Tuy nhiên, do cấu trúc bền vững và sự liên kết chặt chẽ giữa các thành phần, quá trình chiết tách và chuyển hóa lignocellulose thành các sản phẩm có giá trị vẫn còn nhiều thách thức, đòi hỏi các quy trình xử lý vật lý, hóa học và sinh học chuyên biệt [17].



Hình 1.2 Cấu trúc lignocellulose trong tế bào thực vật [16]

Lignin là trong những polymer tự nhiên dồi dào, có cấu trúc ba chiều độc đáo được hình thành bởi các đơn vị cấu trúc phenylpropan liên kết với nhau bằng liên kết ete và cacbon-cacbon. Ngoài ra còn có một liên kết cộng hóa trị đặc biệt giữa lignin

và hemicellulose tạo thành phức hợp lignin-carbohydrat. Cấu trúc cơ bản của lignin bao gồm ba loại monome chính là p-hydroxyphenyl (H), guaiacyl (G) và syringyl (S), các monomer cơ bản này khác nhau về số lượng và vị trí của các nhóm methoxyl [18]. Ở monomer Guaiacyl (G) đơn vị phenol với 1 nhóm methoxyl ở vị trí orthor; Syringyl (S) cấu tạo là đơn vị phenol với 2 nhóm methoxyl gắn ở vị trí orthor 2 và 6.



Hình 1.3 Cấu trúc lignin trong tự nhiên và các đơn vị cơ bản cấu tạo lignin [18]

.Trong cấu trúc của lignin có các nhóm chức như hydroxyl, nhóm hydroxyl phenolic, nhóm carbonyl, nhóm carboxyl và nhóm methoxyl [19]. Hàm lượng hydroxyl hạn chế trong lignin làm giảm khả năng liên kết ngang của nó, điều này có thể được giải quyết thông qua phân hủy lignin để thu được phenol hoặc các hợp chất thơm khác, tạo ra các nhóm chức mới nhằm cải thiện hoạt tính hóa học, chức năng hóa nhóm hydroxyl để nâng cao khả năng phản ứng của lignin [20]. Việc đưa thêm các vị trí hóa học vào phân tử lignin có thể tăng cường khả năng phản ứng của nó và tạo điều kiện cho sự phát triển hơn nữa vật liệu này. Các sinh khối thực vật khác nhau thường sẽ tồn tại lignin với hàm lượng, đơn vị cấu trúc cơ bản khác nhau [21][22] (Bảng 1.1). Các đơn vị cơ bản này liên kết với nhau thông qua các liên kết ete (C–O–C) như β -O-4 và 4-O-5, liên kết cacbon–cacbon (C–C) như β - β , β -5 và 5–5, các liên kết này đều đóng vai trò cấu trúc quan trọng [21]. Đáng lưu ý nhất là liên kết β -O-4, loại liên kết phổ biến nhất trong cấu trúc lignin, chiếm khoảng từ 43% ở gỗ mềm đến 65% trong các loại gỗ cứng [21]. Ngoài ra lignin còn liên kết với các hợp chất khác điển hình là các carbohydrat tạo thành một mạng lưới polymer phức tạp (hình 1.3) [18]. Ngoài ra, sự khác biệt này còn phụ thuộc nhiều vào phương pháp chiết tách. Khi sử dụng các phương pháp chiết tách khác nhau sẽ cho ra lignin có cấu trúc khác biệt [21].

Bảng 1.1 Hàm lượng lignin và thành phần các đơn vị cơ bản từ các nguồn thực vật

Nguồn	Hàm lượng lignin (%)	Hydroxyphenyl (%)	Guaiacyl (%)	Syringyl (%)
Gỗ cứng	25 - 35	0 – 10	25 - 50	45 - 75
Gỗ mềm	18 - 25	< 5	> 95	~ 0
Thực vật thân cỏ	14 - 25	5 - 35	35 - 80	20 - 55

1.2.2 Phân loại lignin

1.2.2.1 Lignin Kraft

Lignin Kraft là lignin được chiết tách bằng phương pháp Kraft, đây là quy trình chiết tách lignin trong sinh khối lignocellulose nhờ tác chất NaOH và Na₂S để hoà tan lignin dưới dạng dịch đen và được thu hồi bằng cách tạo kết tủa ở môi trường pH thấp. Lignin Kraft có chứa một lượng nhỏ lưu huỳnh khoảng 3 %, tồn tại dưới dạng nhóm nhóm thiol aliphatic trong cấu trúc do tác chất Na₂S trong quá trình xử lý. Ngoài ra còn có các nhóm chức khác như là methoxy (14%), aliphatic (10%) và nhóm hydroxyl phenolic (2-5%) và axit cacboxylic (4-7%), trọng lượng phân tử của nó nằm trong khoảng 2000 – 3000 Da và có tỷ lệ S/G cao [20].

1.2.2.2 Lignin sulfite

Lignin sulfite là sản phẩm của quá trình chiết tách lignin ra khỏi sinh khối bằng tác chất là các muối sulfite và sử dụng acid làm xúc tác, do tác chất sử dụng khác nhau nên đặc tính của lignin nhóm này cũng tương tự như lignin Kraft, trong cấu trúc sẽ tồn tại một lượng nhỏ lưu huỳnh, nhưng dưới dạng sulfonates có nhóm trong cấu trúc, chúng có khả năng hoà tan trong nước do pKa thấp của các nhóm sulphonate, khối lượng phân tử của chúng cao hơn so với lignin Kraft [22]

1.2.2.3 Lignin alkaline (lignin soda)

Lignin alkaline hay còn gọi là lignin soda [21], đây là phương pháp tách lignin ra khỏi sinh khối lâu đời nhất, với tác chất là dung dịch kiềm mạnh như NaOH với áp suất và nhiệt độ cao. Phương pháp này thường được ưu tiên do lignin thu được gần với tự nhiên nhất nên được ứng dụng để tạo nguồn nguyên liệu và quy trình không phát thải lưu huỳnh hạn chế ô nhiễm. Lignin alkaline có trọng lượng phân tử trung bình 1000-3000 Da [22]

1.2.2.4 Lignin organosolv

Lignin organosolv hay còn gọi là lignin hữu cơ thu được bằng cách sử dụng các dung môi hữu cơ như ethanol hoặc hỗn hợp ethanol-nước, ethanol-acid. Có nhiều loại lignin hữu cơ tùy thuộc vào dung môi được sử dụng trong quá trình chiết, ưu điểm của chúng là không chứa lưu huỳnh, trọng lượng phân tử thấp, độ tinh khiết hóa học cao và kỵ nước. Hàm lượng nhóm hydroxyl phenolic cao, lignin có độ tinh khiết tốt với cấu trúc tương tự như lignin tự nhiên, có thể tạo điều kiện thuận lợi ứng dụng giá trị gia tăng của lignin [22].

1.2.2.5 Lignin nổ hơi nước

Lignin nổ bằng hơi nước là những lignin thu được bằng cách xử lý sinh khối lignocellulose với áp suất cao bằng hơi nước. Đây là một trong những phương pháp thu hồi lignin không dùng hoá chất, giảm đáng kể việc thải hoá chất gây ô nhiễm môi trường, giảm chi phí và hạn chế tiêu thụ năng lượng. Nổ hơi nước tạo ra lignin với phạm vi trọng lượng phân tử từ 150 đến 7000 Da. Quá trình nổ hơi đòi hỏi áp suất cao khoảng 200–2000 psi, và nhiệt độ cao từ 180–230°C, trong thời gian xử lý ngắn trong số 1–20 phút. Lignin thu được có một đặc tính tương tự như lignin hữu cơ, trọng lượng phân tử thấp và hòa tan tốt trong dung môi hữu cơ [22].

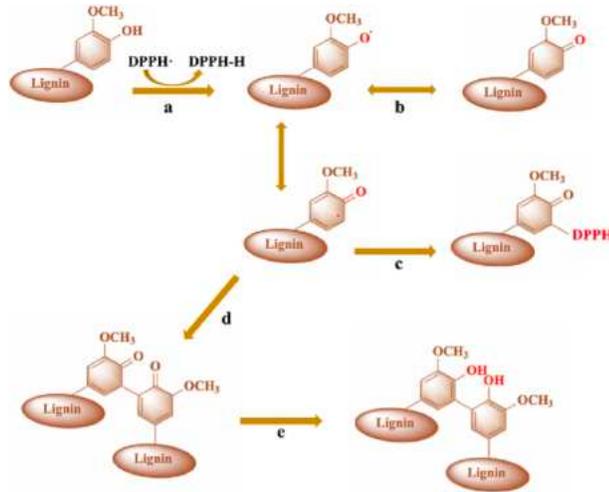
1.2.3 Hoạt tính sinh học

1.2.3.1 Hoạt tính kháng oxy hoá

Polyphenol có nguồn gốc từ các loại trái cây và rau quả khác nhau có đã chứng minh khả năng ngăn chặn hiệu ứng oxy hóa từ các hợp chất oxy hóa có thành phần oxy (ROS), do đó các polyphenol hoạt động như chất chống oxy hóa mạnh. Lignin một nguồn polymer tự nhiên dồi dào hợp chất polyphenolic, do cấu trúc của nó chứa nhiều nhóm hydroxyl phenolic có thể chấm dứt chuỗi phản ứng oxy và vô hiệu hóa các gốc tự do có hại. Ngoài ra các nhóm như carbonyl, carboxyl, hydroxyl aliphatic và nhóm methoxyl, độ tinh khiết cũng ảnh hưởng đến khả năng kháng oxy hoá [23]. Nhờ khả năng trung hoà gốc tự do này mà lignin và các dẫn xuất có thể được ứng dụng như một chất chống oxy hóa tự nhiên thay thế cho các chất tổng hợp hóa học [24]. Bằng cách phản ứng và trung hòa các gốc tự do có hại này, lignin có thể ngăn chặn các phản ứng oxy hóa tiếp theo và hạn chế tổn thương tế bào.

Lấy khả năng bắt gốc tự do 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) làm ví dụ cụ thể. Cơ chế phản ứng giữa lignin và các gốc tự do, dựa trên phương pháp DPPH, được mô tả như sau [25]. Trước tiên, nhóm hydroxyl trong lignin đóng vai trò cung cấp ion hydro để phản ứng với phân tử DPPH (quy trình a). Methoxy (-OCH₃) trong lignin hoạt

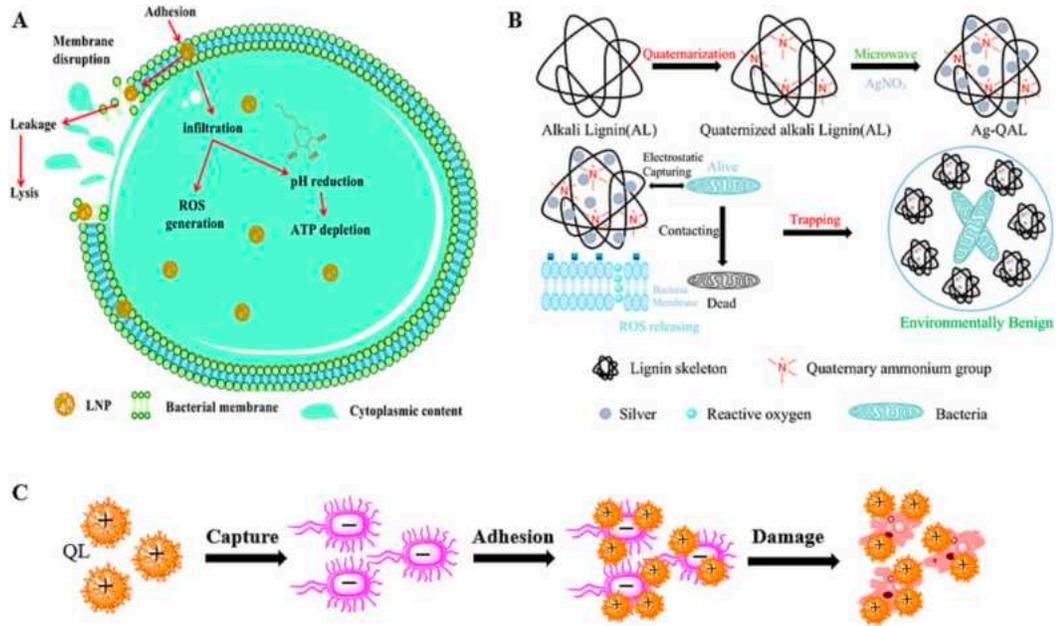
động như một yếu tố ổn định gốc hydroxyl, nhờ đó, khả năng chống oxy hóa của lignin được cải thiện (quy trình b). Tiếp theo, các gốc aryl trong lignin có khả năng kết hợp với phân tử DPPH· để tạo thành cặp electron (quy trình c). Đồng thời, quá trình trùng hợp giữa hai gốc phenoxy diễn ra, tạo ra biphenyl-dimer chứa hai nhóm hydroxyl hoạt động. Cấu trúc này có thể tiếp tục phản ứng, loại bỏ các gốc tự do nhiều lần (quy trình d và e).



Hình 1.4 Mô tả quá trình bắt gốc tự do DPPH của lignin [25]

1.2.3.2 Hoạt tính kháng khuẩn

Lignin, như một polymer giàu polyphenolic tự nhiên, thể hiện đặc tính kháng khuẩn thông qua tiếp xúc trực tiếp với vi khuẩn, dẫn đến vỡ màng tế bào và tích tụ các gốc ROS trên bề mặt vi khuẩn, ức chế hiệu quả sự phát triển của vi khuẩn. Hoạt tính kháng khuẩn của lignin có liên quan đến việc tăng mức độ stress oxy hóa nội bào và làm vỡ màng vi khuẩn. Khi tiếp xúc với vi khuẩn, cấu trúc polyphenolic của lignin xâm nhập vào thành tế bào thông qua sự phân cắt, gây tổn thương màng tế bào và sau đó làm vỡ các thành phần vi khuẩn. Carbohydrate trong lignin cũng có thể bám vào màng vi khuẩn, có thể tăng cường hoạt động kháng khuẩn của lignin thông qua sự tương tác của các phân tử đường lignin với lớp peptidoglycan của thành tế bào vi khuẩn. [21]



Hình 1.5 Một số cơ chế kháng khuẩn của lignin [21]

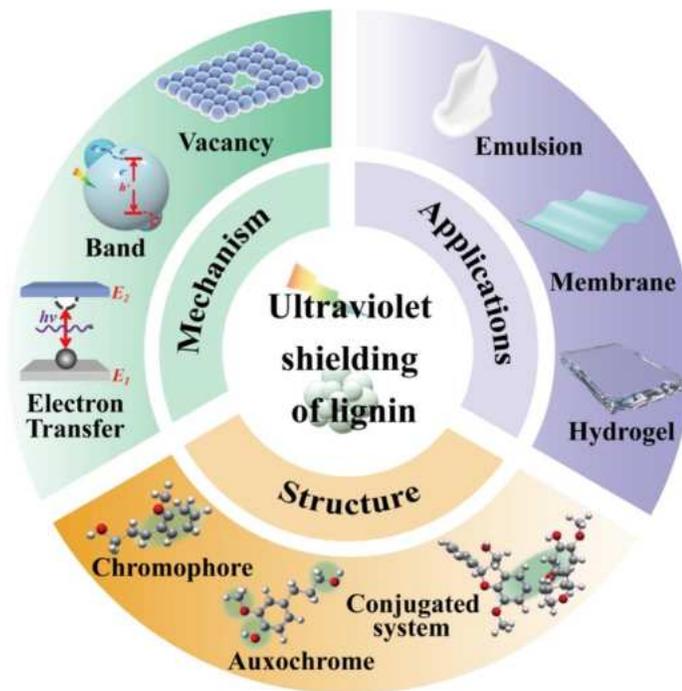
Ngoài ra, phương pháp chiết xuất lignin có thể ảnh hưởng đến đặc tính kháng khuẩn của nó. Lignin có nguồn gốc từ các nguồn sinh khối khác nhau và thông qua nhiều kỹ thuật chiết xuất khác nhau như quy trình Kraft và organosolv, cho thấy các mức độ hoạt động kháng khuẩn khác nhau. Dựa trên đặc điểm cấu trúc của lignin sunfat, người ta đưa ra giả thuyết rằng khả năng liên kết hydro của nhóm -OH không được sunfonat hóa, sự có mặt của vòng thơm, tương tác kỵ nước được đưa vào và lực tương tác ion được hình thành bởi nhóm hydrosulfua tạo ra thực tế là lignin có thể tương tác với các phân tử sinh học như glycoprotein của vi khuẩn gây bệnh. Lignin Kraft đã được báo cáo là ức chế sự phát triển của vi khuẩn hiệu quả hơn lignin được chiết xuất thông qua các phương pháp enzyme. Hơn nữa, khả năng tương tác của lignin với các tác nhân kháng khuẩn khác, chẳng hạn như sự kết hợp của lignin/morin/chitosan trong nghiên cứu của nhóm Zvezdelina Yaneva, et al. [26] càng làm tăng hiệu quả của nó. Các màng tổng hợp có nguồn gốc từ lignin và một số vật liệu khác khác đã chứng minh được hoạt tính kháng khuẩn đáng kể đối với vi khuẩn vốn dĩ tác nhân gây hư hỏng trong thực phẩm. Điều này làm cho chúng trở nên lý tưởng cho các ứng dụng trong bảo quản và màng bọc thực phẩm và trở thành một giải pháp thay thế đầy hứa hẹn cho các chất phụ gia thực phẩm và các chất bảo quản tổng hợp [21].

1.2.3.3 Hoạt tính chống tia cực tím

Ánh sáng cực tím (UV) thường bao gồm ba vùng phụ, cụ thể là UVA (320–400 nm), UVB (280–320 nm) và UVC (200–280 nm) [27]. Trong số đó, UVC và hầu hết

UVB có thể bị tầng ozon chặn hiệu quả, nhưng UVA có khả năng xuyên thấu mạnh, với hơn 90% UVA đi qua thành công tầng ozon và bức xạ xuống bề mặt Trái đất, mang lại những tác động tiêu cực đến cuộc sống.

Các đơn vị cấu trúc của lignin chứa methoxy, phenolic hydroxyl, aliphatic hydroxyl, carbonyl, carboxyl và liên kết đôi liên hợp. Các liên kết chính giữa các đơn vị cấu trúc của nó bao gồm β -O-4, α -O-4, 4-O-5, β - β , β -5, β -1 và 5-5. Do sự hiện diện của các nhóm mang màu (chromophore) và nhóm trợ màu (auxochrome) khác nhau, lignin có phạm vi hấp thụ rộng trong vùng cực tím từ 250 – 400, hấp thụ cực đại ở 283 nm do sự chuyển đổi điện tử trong cấu trúc lignin tạo nên cơ chế hấp thụ này. Lignin có thể hấp thụ ánh sáng cực tím có năng lượng cao và chuyển hóa năng lượng này thành dạng khác thông qua các phản ứng quang hóa, đặc biệt đối với UVA (320–400 nm) là phần lớn bức xạ của mặt trời chiếu xuống trái đất. Lignin có thể hấp thụ ánh sáng cực tím có năng lượng cao và chuyển hóa năng lượng này thành dạng khác thông qua các phản ứng quang hóa, khả năng hấp thụ của lignin trong toàn bộ vùng UVA có tầm quan trọng đáng kể đối với sự phát triển của vật liệu composite chống tia cực tím. Một số nghiên cứu cũng cho thấy, khi vật liệu composite bổ sung thêm 5 % lignin giảm khả năng truyền tia UV trong dải UVA và UVB lần lượt là khoảng 92% và 99%. [27]



Hình 1.6 Cấu trúc, cơ chế và ứng dụng của lignin trong lĩnh vực chống UV [27]

1.2.4 Ứng dụng của lignin

1.2.4.1 Ứng dụng trong nông nghiệp, thực phẩm.

Trong thời gian gần đây, phân bón giải phóng chậm dựa trên lignin đã thu hút sự quan tâm lớn từ cộng đồng nghiên cứu nhờ các đặc tính vượt trội của nó. Lignin có thể hoạt động như một chất nền mang chất dinh dưỡng thông qua hai cơ chế chính: cơ chế vật lý và cơ chế hóa học. Với cơ chế vật lý, lignin hấp thụ và bao bọc các chất dinh dưỡng, tạo ra sự giải phóng chậm nhờ lực Van der Waals trên bề mặt các phân tử dinh dưỡng [28]. Trong khi đó, cơ chế hóa học cho phép lignin phản ứng với các chất dinh dưỡng, hình thành các hợp chất bền vững nhờ vào các nhóm chức hoạt động của nó [29].

Một số nghiên cứu gần đây cho thấy sự quan tâm của các nhà khoa học trong việc sử dụng lignin để chế tạo lớp phủ composite ứng dụng trong các lĩnh vực bao bì, đóng gói. Ưu điểm khi bổ sung lignin vào các vật liệu composite là nó cung cấp cho chúng các đặc tính vật lý và điều chỉnh độ bền cơ học, độ ổn định nhiệt và các đặc tính kỵ nước, đặc biệt là các hoạt tính sinh học của lignin. Buzarovska, et al. [30] đã tạo ra màng acid polylactic (PLA) kết hợp với lignin kiềm bằng kỹ thuật đúc dung dịch. Nghiên cứu của họ tập trung vào việc đánh giá ảnh hưởng của lignin kiềm có khối lượng phân tử thấp đối với hoạt tính kháng khuẩn, khả năng tương thích sinh học và mức độ độc tính tế bào. So với màng PLA thuần túy, khả năng chống ẩm của màng PLA/lignin đã được cải thiện đáng kể, lên tới 73%. Ngoài ra, loại màng này cho thấy mức độ độc tính tế bào rất thấp, khẳng định tiềm năng ứng dụng của nó trong các sản phẩm tiếp xúc trực tiếp với thực phẩm. Chaubey, et al. [31] đã nghiên cứu quá trình tổng hợp và đặc tính của đồng trùng hợp PLA/lignin, sau đó trộn chúng với polyvinyl alcohol để phát triển màng bao bì thực phẩm. Việc bổ sung lignin vào màng giúp tăng cường khả năng chống tia UV, một đặc tính quan trọng trong bao bì thực phẩm nhằm hạn chế quá trình oxy hóa lipid. Ngoài ra, các hạt lai lignin-vô cơ cũng được báo cáo có khả năng kháng khuẩn và cải thiện nhiều đặc tính đóng gói. Ví dụ như Xiao, et al. [32], đã tạo ra các hạt lai bằng cách tích hợp hạt nano lignin với ZnO. Sự kết hợp này mang lại hiệu quả kháng khuẩn hiệp đồng, vượt trội hơn so với khi sử dụng riêng lẻ hạt nano ZnO hoặc lignin. Tỷ lệ sống sót của vi khuẩn *E. coli* và *Staphylococcus aureus* giảm đáng kể.

1.2.4.2 Ứng dụng trong môi trường, năng lượng.

Nhiều nghiên cứu đã chỉ ra rằng lignin, với ưu điểm là một nguồn tài nguyên bền vững và dễ tiếp cận như một chất hấp phụ tiềm năng với độ ổn định cao. Thông qua các phương pháp biến tính, cacbon hóa và tổng hợp, có thể được chuyển hóa thành các vật liệu hấp phụ với hiệu suất vượt trội, có khả năng ứng dụng rộng rãi trong xử lý nước

thải. Một số kỹ thuật phổ biến bao gồm việc bổ sung các nhóm chức như N, O, và S trên bề mặt lignin hoặc tạo ra các vật liệu tổng hợp từ lignin. Những vật liệu hấp phụ này đã được sử dụng để loại bỏ các chất gây ô nhiễm trong nước thải, bao gồm các ion kim loại nặng, anion vô cơ, thuốc nhuộm hữu cơ và các hợp chất độc hại khác. Trong những năm gần đây, các nhà khoa học đã đưa ra nhiều lý thuyết để giải thích cơ chế hấp phụ từ vật liệu lignin, bao gồm liên kết hydro, tương tác tĩnh điện và các phản ứng tạo phức. Trong nghiên cứu của Aksamitowska, et al. (2018) [33], bột lignin và α -chitin từ vỏ cua được trộn với hydro peroxide để tạo ra chất hấp thụ hấp phụ ibuprofen và acetaminophen, hai loại thuốc thường được sử dụng gây ô nhiễm nguồn nước tạo ra chất hấp thụ sinh học có hiệu suất loại bỏ ibuprofen và acetaminophen cao.

Trong thập kỷ qua, lignin đã thu hút sự quan tâm ngày càng lớn nhờ tiềm năng ứng dụng trong lĩnh vực sản xuất vật liệu cho pin và siêu tụ điện, chủ yếu nhờ vào tính thân thiện với môi trường. Cùng với sự gia tăng sản xuất lignin trong những năm gần đây, nguồn nguyên liệu này đã trở nên dễ tiếp cận hơn với chi phí thấp. Chính yếu tố giá cả hợp lý đã biến lignin thành một lựa chọn hấp dẫn để tạo ra các sản phẩm như cực dương cho pin lithium, chất điện phân dạng gel, chất kết dính, và pin sodium [34]. Vật liệu có nguồn gốc từ lignin đã được chứng minh có hiệu quả tương tự như than chì thương mại và các vật liệu truyền thống khác trong ngành sản xuất pin. Đặc biệt, lignin thủy phân thông qua phương pháp nghiền bi được cho là phù hợp với các ứng dụng năng lượng tốc độ thấp. Một nghiên cứu đã đánh giá hiệu suất của pin sử dụng lignin thủy phân làm vật liệu cực âm trong pin lithium, và kết quả đã mở ra tiềm năng lớn trong việc khai thác lignin để phát triển nguồn năng lượng bền vững [35].

Nghiên cứu của Zhenrong Tan, et al. (2025) đã chế tạo thành công vật liệu lignin/cellulose (LCMA) tạo thành một loại vật liệu hấp thụ dạng bột với đặc tính siêu ưa nước và độ bền cơ học cao đã được sử dụng để xử lý nước thải. Vật liệu này được tạo ra bằng cách sử dụng lignin làm khung liên kết chéo với cellulose thông qua phương pháp sol-gel. Nhờ sở hữu cấu trúc xốp và chứa nhiều nhóm chức hoạt động mạnh, vật liệu thể hiện hiệu suất vượt trội trong việc hấp thụ và loại bỏ thuốc nhuộm cation cũng như các ion kim loại nặng, với hiệu suất tách đạt trên 99,76% đối với thuốc nhuộm và 99,85% đối với ion kim loại. Khi biến tính vật liệu LCMA bằng cách phủ polydopamine (PDA) và polyethyleneimine (PEI), giúp tăng cường tính siêu ưa nước. Phiên bản LCMA@PDA@PEI cho thấy hiệu quả cao trong việc tách hỗn hợp dầu-nước không hòa tan và các nhũ tương, với hiệu suất tách đạt trên 99,95% đối với dầu-nước không hòa tan và hơn 99,05% đối với nhũ tương dầu trong nước. Với khả năng loại bỏ đồng thời thuốc

nhuộm, kim loại nặng và dầu, LCMA hứa hẹn là một giải pháp đầy tiềm năng trong xử lý nước, đặc biệt đối với các nguồn nước thải nhiều thành phần phức tạp. [36]

1.2.4.3 Ứng dụng trong lĩnh vực y học, dược phẩm.

Một hướng nghiên cứu đáng chú ý là sử dụng hạt nano lignin (LNP) để vận chuyển thuốc và gen một cách an toàn. Đồng thời, hydrogel dựa trên lignin đang được phát triển để sử dụng trong việc băng vết thương, kỹ thuật mô, và in 3D. Hơn nữa, lignin và các dẫn xuất của nó đã cho thấy hiệu quả đầy hứa hẹn trong điều trị bệnh tiểu đường. [37]

Trong một nghiên cứu, hoạt tính gây độc tế bào của lignin Kraft đã được thử nghiệm trên ba loại tế bào: tế bào u gan chuột MH-22A, tế bào u hắc tố B16, và tế bào CHO không ung thư, với các nồng độ khác nhau từ 0,01 đến 1 mg/mL trong dung môi DMSO. Kết quả cho thấy nồng độ lignin thấp (0,01 mg/mL) không ảnh hưởng đáng kể đến sự tăng sinh của tế bào. Tuy nhiên, ở nồng độ cao hơn (trên 0,1 mg/mL), lignin gây ra sự chết tế bào đáng kể, đặc biệt là đối với các tế bào ung thư. [38]

Lignin cũng đang được ứng dụng để phát triển các hệ thống giải phóng thuốc, như trong dạng hạt nano và hydrogel. Đặc biệt, hydrogel từ lignin đã được chứng minh là một nền tảng hiệu quả để kiểm soát quá trình giải phóng thuốc. Trong một nghiên cứu gần đây của Culebras, M., et al. [39], hydrogel lignin/cellulose đã được chế tạo thành công, và liên kết hydro giữa lignin và cellulose được xác định là yếu tố chính ảnh hưởng đến tính chất nhớt đàn hồi của nó. Tính chất trương nở của hydrogel có thể điều chỉnh thông qua việc thay đổi loại lignin, từ đó kiểm soát được tính kỵ nước của vật liệu. Hơn nữa, lignin giúp giảm tương tác giữa cellulose và paracetamol, từ đó cải thiện tốc độ giải phóng thuốc của hydrogel.

Nghiên cứu của Sushama Talegaonkar, et al. [40] các hạt nano lignin lõi rỗng (BLNP) ứng dụng làm chất mang thuốc đã được chế tạo bằng sự thay thế dung môi đồng thời với thay đổi pH nhằm tối ưu hóa kích thước hạt của hạt nano lignin phù hợp với sự hấp thu của tế bào với hiệu suất tối đa. Để ứng dụng nano lignin làm chất mang thuốc, các nghiên cứu về tính an toàn bao gồm khả năng tương thích máu, độc tính tế bào và nghiên cứu độc tính gen trên *Drosophila melanogaster* được thực hiện khảo sát. Cuối cùng, các hạt nano lignin được nạp Irinotecan (DLNP), đã được tổng hợp để xác định khả năng mang thuốc và thử nghiệm in vitro. Nano lignin có kích thước có thể kiểm soát được (~152 nm), độ đa phân tán thấp, hiệu suất tối đa lớn hơn 65%, điện tích bề mặt âm (-22 đến -23 mV), hình dạng hình cầu và bề mặt nhẵn thu được với tỷ lệ tan chấp nhận được. Các nghiên cứu về độc tính tế bào trong ống nghiệm cho thấy nano lignin có độc tính cao ($74,38 \pm 4,74\%$) đối với ung thư biểu mô tuyến vú ở người, độc tính thấp (38,8

$\pm 4,70\%$) đối với ung thư biểu mô phế nang ở người và độc tính không đáng kể ($15,89 \pm 2,84\%$) đối với tế bào thận phôi người. Nano lignin mang Irinotecan với thời gian giải phóng kéo dài với lượng hàm lượng thuốc cao làm giảm giá trị IC_{50} của Irinotecan gần 3 lần.

Trong nghiên cứu của Michele Michelin, et al. [41] các hạt nano lignin đã được tổng hợp như sau: Lignin organosolv được hoà tan trong ethanol ở các tỉ lệ khảo sát. Sau đó dung dịch được nhỏ từ từ vào nước cất, khuấy đều với tốc độ 300 vòng/phút. Kết quả tạo ra các hạt nano lignin và các hạt nano lignin này được mang đi khảo sát khả năng kháng khuẩn cho thấy có tác dụng ức chế tốt với 2 dòng khuẩn *Escherichiacoli* và *Salmonella enterica*, khả năng kháng oxy hoá thông qua phản ứng bắt gốc tự do ABTS. Ngoài ra, nanolignon cho thấy tác dụng gây độc tế bào thấp ở dòng tế bào Caco-2. Những kết quả này cho thấy nano lignin có những đặc tính sinh học và an toàn khi sử dụng trong các lĩnh vực công nghiệp có giá trị cao khác nhau, như y sinh, dược phẩm và thực phẩm.

Theo công bố của Xueqing Qiu, et al. [42] đã sử dụng lignin alkaline, một phụ phẩm từ chất thải nhà máy giấy, tổng hợp thành công các hạt nano bạc với độ phân tán tốt, kích thước các hạt nano vào khoảng 17-27 nm. Một lượng Ag_2O và alkaline lignin theo các tỉ lệ thí nghiệm được phân tán trong dung môi DMSO, hỗn hợp khuấy liên tục 12 giờ ở nhiệt độ phòng, ly tâm loại bỏ Ag_2O dư, thu được AgNP tinh khiết. Trong nghiên cứu này alkaline lignin đóng vai trò vừa là chất khử Ag^+ vừa là chất bảo vệ cho hạt nano bạc. Nghiên cứu này đã cung cấp một phương pháp điều chế AgNP từ alkaline lignin, mang đến cho lignin có giá trị ứng dụng mới.

1.3 BIOCOMPOSITE ỨNG DỤNG TRONG BẢO QUẢN SAU THU HOẠCH

1.3.1 Tổng quan vật liệu biocomposite trong bảo quản sau thu hoạch

Vật liệu composite là sự kết hợp của ít nhất hai vật liệu khác nhau, sự kết hợp này tạo ra một loại vật liệu mới với các đặc tính vượt trội so với từng vật liệu thành phần riêng lẻ [43]. Nếu vật liệu composite có khả năng tương thích sinh học, có nguồn gốc từ sinh học, thân thiện với môi trường được gọi là vật liệu bioconposite [44]. Vật liệu composites có nhiều dạng khác nhau, chẳng hạn như màng, khuôn, lớp phủ, hạt, sợi và dạng aerogel. Khả năng đa dạng trong việc kết hợp các hợp chất đã thúc đẩy sự mở rộng của ứng dụng vật liệu composite, đặc biệt trong các ngành công nghiệp, nông nghiệp, môi trường và y dược. Công nghệ sử dụng vật liệu biocomposite bảo quản dưới dạng màng sinh học an toàn, dần được sự quan tâm của nhà vườn và doanh nghiệp nhờ vào

tính thân thiện cũng như tiện dụng của nó [45]. Những màng này thường có khả năng phân hủy sinh học, thân thiện với môi trường, và được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực, bao gồm cả bảo quản thực phẩm và nông sản. Thành phần của màng sinh học thường bao gồm các polysaccharide (chẳng hạn như tinh bột, cellulose, chitosan), protein (gelatin, casein), lipid (acid béo, sáp), hoặc các hợp chất có nguồn gốc từ vi sinh vật. Chức năng chính của màng là bảo vệ các sản phẩm khỏi các tác nhân môi trường như nhiệt độ, độ ẩm và vi khuẩn, nấm, mốc, các sinh vật gây bệnh [46]. Ngoài ra màng còn giúp hạn chế hao hụt dinh dưỡng và kéo dài thời gian bảo quản. Với thành phần từ polysaccharide, protein, lipid hoặc hợp chất vi sinh. Màng sinh học không chỉ cần phải an toàn, dễ phân hủy mà còn đáp ứng các tiêu chí quan trọng như khả năng chống thấm nước, khí O₂, CO₂, ethylene, kháng vi sinh vật, côn trùng gây hại, độ bám dính tốt, tính bán thấm hợp lý. Quan trọng hơn, màng bao phải phù hợp về mặt cảm quan với các loại thực phẩm được bảo quản, giúp duy trì hoặc cải thiện yếu tố thẩm mỹ, bao gồm màu sắc, độ bóng tự nhiên, hương vị, giảm sự hao hụt khối lượng và giữ độ cứng [47].

1.3.2 Các loại màng sinh học ứng dụng trong nông nghiệp

Bảng 1.2 Một số loại màng bao sử dụng trong nông nghiệp [48]

Nguồn gốc	Ưu điểm	Nhược điểm
Methylcellulose	Có khả năng chống hơi nước tốt, chống thấm dầu, không mùi, không vị, trong suốt.	Khả năng chống O ₂ hạn chế, giá thành sản phẩm cao.
Tinh bột	Không vị, trong suốt, có khả năng hạn chế O ₂ và CO ₂ tốt	Thấm nước cao, độ bền cơ học kém.
Pectin	Khả năng hạn chế O ₂ và CO ₂ tốt	Hạn chế bay hơi nước, độ bền cơ học kém
Chitosan	Khả năng hạn chế O ₂ và CO ₂ tốt, có khả năng kháng vi sinh vật, trong suốt, có tính dẻo.	Ảnh hưởng đến vị sản phẩm, thấm nước cao
Alginate	khả năng hạn chế O ₂ và CO ₂ tốt, trong suốt, dễ tạo màng	Thấm nước cao
Gelatine	Trong suốt, khả năng cơ học cao, giá thành thấp	Khả năng kháng ẩm kém
Sáp	Khả năng chống thấm hơi nước, O ₂ và CO ₂ rất tốt.	Ảnh hưởng nhiều đến cảm quan sản phẩm.

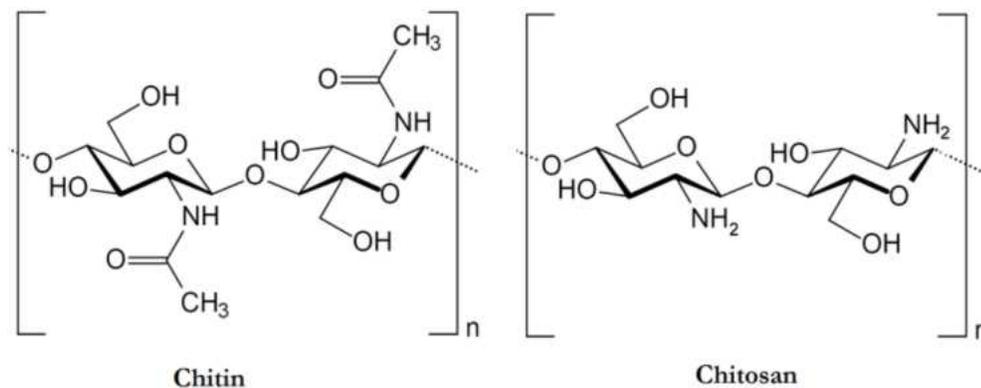
1.3.3 Vật liệu biocomposite từ chitosan và lignin

1.3.3.1 Giới thiệu chitosan

Chitin là polysaccharide sinh học phổ biến thứ hai trong thiên nhiên sau cellulose và chitosan (CS) là sản phẩm được deacetyl của chitin trong môi trường kiềm đậm đặc và thay thế bằng nhóm amin tại vị trí C₂ trên vòng glucose tạo nên chitosan nhằm cải thiện độ hoà tan và khả năng ứng dụng. Chitin trong tế bào thực vật có tác dụng chống đỡ của thành tế bào của nhiều loại nấm, vỏ bọc ngoài của côn trùng và giáp xác (tôm, cua...). Về mặt hóa học chúng có cấu tạo giống như cellulose, chỉ khác nhau là sự hiện diện của nitơ trong phân tử. Chitin có cấu trúc là một polysaccharide mạch dài gồm các đơn vị N-acetyl-D-glucosamine liên kết với nhau bởi liên kết β -(1-4)-glycoside và có thể bị thủy phân bởi enzyme chitinase. Sự hiện diện của nhóm NH₂ trong chitosan giúp chất này có nhiều ứng dụng hơn so với chitin. Độ nhớt và độ hòa tan là hai tính chất bị ảnh hưởng bởi khối lượng phân tử, giá trị này dao động trong khoảng từ 100 – 1000 kDa. Chitosan không tan trong nước do khối lượng phân tử cao, nhưng tan tốt trong dung dịch acid hữu cơ (acetic acid, formic acid, propionic acid, lactic acid, citric acid) và acid vô cơ (clohydric acid) loãng với các nồng độ khác nhau, tạo các dịch keo mang điện tích dương độ nhớt của dung dịch chitosan có mối quan hệ tỷ lệ thuận với khối lượng phân tử chitosan và nồng độ dung dịch. Độ hòa tan của chitosan phụ thuộc vào pKa (khoảng thấp hơn 6.3), loại acid, nồng độ acid, nguồn gốc tổng hợp và độ deacetyl hóa [49]. Chitosan thể hiện tác dụng kháng nấm, ngăn chặn sự phát triển của nhiều loại nấm có hại trong ống nghiệm, bao gồm *Phomopsis asparagi*, *Fusarium oxysporum*, *Cucumernum owen*, *Rhizoctonia solani* và *Fusarium oxysporum* [49]. Một số tài liệu nghiên cứu đã chứng minh, chitosan có khả năng kháng được nhiều chủng khuẩn khác nhau bao gồm cả gram âm, *E. coli*, *Pseudomonas fluorescens*, *Salmonella typhymurium*, *Vibrio parahaemolyticus*,...) [49] và gram dương (*Listeria monocytogenes*, *Bacillus megaterium*, *B. cereus*, *Staphylococcus aureus*, *Lactobacillus plantarum*, *L. brevis*, *L. bulgaris*,...) [49]. Hoạt tính kháng khuẩn của chitosan và các dẫn xuất của nó nhờ sự tích điện dương khi nhóm amin (-NH₂) bị proton hóa thành amino acid (NH₃⁺) tương tác với thành tế bào và làm chết vi khuẩn [49]. Cơ chế kháng khuẩn của chitosan (CS) có sự khác biệt giữa vi khuẩn gram dương và gram âm. Đối với vi khuẩn gram âm, lớp màng ngoài đặc trưng bao bọc bên ngoài lớp peptidoglycan của thành tế bào, bao gồm lipopolysaccharides, lớp phospho lipid và lipoprotein. Các cation hóa trị hai trong lớp màng ngoài đóng vai trò quan trọng trong việc duy trì sự ổn định điện tích âm của phân tử lipoprotein. CS có khả năng thay thế

các cation này, làm suy yếu liên kết giữa các phân tử lipoprotein. Khi lipoproteins bị mất đi, các phospholipid có thể lộ ra ở lớp ngoài của vi khuẩn, tạo điều kiện cho các phân tử kỵ nước khuếch tán qua các kênh hình thành trên màng tế bào. Lớp màng vi khuẩn trở nên dễ bị tổn thương trước sự tấn công của CS, dẫn đến sự hình thành lỗ màng, phá hủy cấu trúc và cuối cùng gây hư hỏng tế bào. Trong khi đó, vi khuẩn gram dương chịu tác động khác từ CS. Nhờ đặc tính polycationic với chuỗi dài, CS có thể dễ dàng bám vào bề mặt mang điện tích âm của vi khuẩn gram dương [50]. Ngoài ra, chitosan đã được chứng minh là có khả năng loại bỏ hiệu quả nhiều loại gốc tự do và thể hiện hoạt tính chống oxy hóa tương đương với các chất chống oxy hóa đã được biết đến. Các dẫn xuất sunfat hóa của chitosan có khả năng loại bỏ mạnh mẽ các gốc peroxide, trong khi chitosan có khối lượng phân tử thấp nhất lại cho thấy hiệu quả vượt trội trong việc tạo phức với ion sắt (Fe^{2+}). Đặc biệt, khả năng liên kết với ion kim loại của chitosan nhấn mạnh tiềm năng của nó như một chất chống oxy hóa tự nhiên, giúp ổn định lipid trong thực phẩm và kéo dài thời gian bảo quản [50].

Nhờ các tính chất vượt trội trên mà CS ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như màng bọc thực phẩm và y học. Trong nông nghiệp và công nghiệp thực phẩm, chitosan được dùng làm chất điều hòa sinh trưởng thực vật, chất bảo quản thực phẩm tươi sống và rau quả tươi dưới dạng màng sinh học, dung dịch nhúng; trong y học, chitosan và một số dẫn xuất của nó được dùng làm thuốc chữa bỏng, thuốc chống đông máu. Chitin và chitosan còn được dùng để làm sạch nước thải công nghiệp.



Hình 1.7 Cấu trúc của chitin và chitosan [49]

1.3.3.2 Vật liệu màng sinh học trên cơ sở chitosan

Hiện nay, một trong những hạn chế ảnh hưởng đến nông sản là rất dễ hư hỏng bởi các tác nhân vi khuẩn, công trùng, nấm mốc, sự thoát hơi nước, tác động vật lý,... Các tác

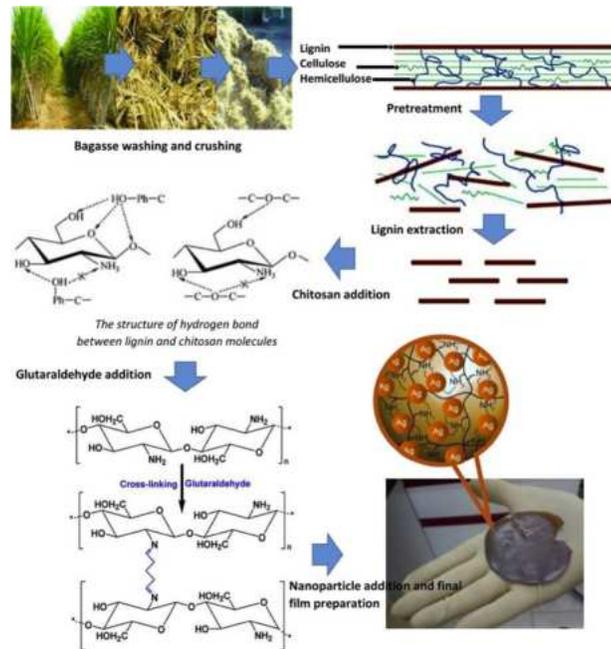
nhân này rất dễ làm giảm chất lượng cảm quan của sản phẩm cũng như giá trị dinh dưỡng bên trong, làm giảm giá trị nông sản khi đến tay người tiêu dùng. Để khắc phục những hạn chế này thì việc sử dụng các loại bao bì dưới dạng màng bao bọc nông sản là một biện pháp hiệu quả và đơn giản. Nếu như trước đây, con người có xu hướng lựa chọn màng bao có nguồn gốc tổng hợp nhân tạo như polyethylene (PE), polyethylene (PET), polypropylene (PP),... Các loại màng bao này tuy có đặc tính cơ học tốt, độ bền cao và khả năng chống ẩm từ bên ngoài hiệu quả. Nhưng do tài nguyên khai thác sản xuất bị hạn chế, không có khả năng phân hủy sinh học trong tự nhiên, không có các hoạt tính kháng vi sinh vật, kháng nấm, không có khả năng điều chỉnh quá trình hô hấp hiệu quả nên dần không còn được ưu chuộng. Cùng với sự phát triển mạnh mẽ của công nghệ xanh, các bao bì sinh học đang dần được chú ý, đặc biệt các bao bì có nguồn gốc từ chitosan nổi lên như một ứng viên sáng giá.

Chitosan nhờ có khả năng dễ dàng hòa tan trong dung dịch tạo thành lớp màng bảo vệ bền, dẻo khó rách trực tiếp trên bề mặt nông sản như rau quả và trái cây. Nguyên nhân là do lớp màng này hoạt động như một lá chắn, cho phép khí CO₂, O₂, hơi nước và ethylene thẩm thấu một cách chọn lọc, từ đó giúp điều hòa quá trình hô hấp của trái cây, khắc phục được hiện tượng thoát hơi nước quá mức, kéo dài thời gian bảo quản. Việc sử dụng màng chitosan không chỉ giúp duy trì độ tươi của thực phẩm lâu hơn mà còn làm giảm sự mất nước dẫn đến hao hụt khối lượng, hạn chế tình trạng mất đi các chất dinh dưỡng, màu sắc và sự tươi ngon của hoa quả [51]. Ngoài ra, do khả năng điều hòa hơi nước phù hợp, màng chitosan cũng giảm hiện tượng ngưng tụ hơi nước bên trong màng, điều mà các màng nhân tạo không làm được, nhờ đó hạn chế sự phát triển của nấm mốc. Màng chitosan với hoạt tính sinh học kháng khuẩn, kháng oxy hóa, kháng nấm sẽ góp phần hạn chế được các tác nhân ảnh hưởng từ sinh vật. Khi màng chitosan khi kết hợp lignin sẽ tận dụng được lợi thế ngăn chặn tia UV, kháng được một số chủng khuẩn, nấm của lignin mà chitosan không làm được, hứa hẹn sẽ làm một vật liệu biocomposite tiềm năng trong bảo vệ nông sản.

1.3.5.3 Một số nghiên cứu về màng chitosan/lignin

Theo bài báo công bố năm 2020 của Alireza Aradmehr và Vahid Javanbakht [52]. Một loại màng sinh học mới được phát triển từ lignin tự nhiên, chiết xuất từ bã mía, và chitosan đã chứng minh những đặc tính nổi bật như khả năng chống oxy hóa và kháng khuẩn. Trong nghiên cứu này lignin được chiết tách từ bã mía, được tận dụng để chế tạo màng sinh học chitosan/lignin với các tỷ lệ phối trộn khác nhau. Sau khi hình thành, màng sinh học tiếp tục được cải tiến bằng cách thêm các hạt nano bạc

nhằm tăng cường tính năng đa chức năng của nó. Các phương pháp phân tích như SEM, TEM, FT-IR, và TGA, cùng với các thí nghiệm đo khả năng kháng khuẩn, chống oxy hóa, độ hòa tan, độ trương nở, và độ bền kéo đã được thực hiện trên các mẫu màng. Kết quả chỉ ra rằng khi hàm lượng lignin trong màng tăng, tính linh hoạt và độ trương nở của hydrogel cũng được cải thiện, nhưng độ bền kéo lại giảm. Đồng thời, màng chitosan/lignin thể hiện khả năng kháng khuẩn mạnh đối với cả vi khuẩn gram dương và gram âm. Ngoài ra, khả năng chống oxy hóa của các mẫu màng có chứa lignin cao vượt trội hơn so với những mẫu không có lignin. Đặc biệt, việc bổ sung các hạt nano bạc đã giúp cải thiện đáng kể tính hòa tan cũng như khả năng kháng khuẩn của màng sinh học, làm cho chúng trở nên tiềm năng hơn trong các ứng dụng thực tế.



Hình 1.8 Màng sinh học lignocellulosic và chitosan biến tính nano bạc [52]

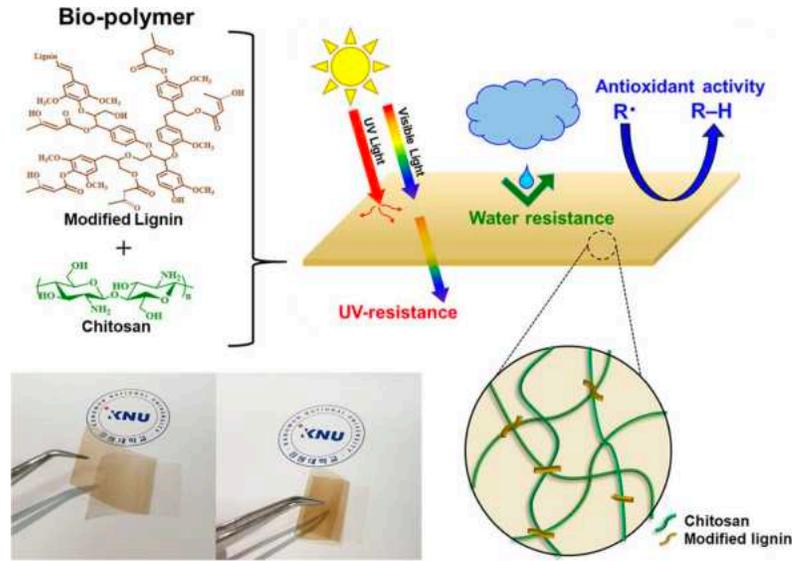
Nhóm nghiên cứu Muhammad T. Haqiqi, et al. (2021) [53] sử dụng cùi quả cọ dầu rộng (EFB) có hàm lượng cellulose cao nhất đạt 83,42 %, thu được sau quá trình xử lý tối ưu bao gồm tiền xử lý bằng H_2SO_4 (0,5% v/v), chiết xuất bằng dung dịch kiềm NaOH (15% w/w) và tẩy trắng bằng H_2O_2 (10% w/v). Sau đó, cellulose từ EFB được chuyển hóa thành carboxymethyl cellulose (CMC), với khả năng hòa tan trong nước lên đến 81,32%. CMC EFB tiếp tục được kết hợp với glycerol để tạo màng sinh học. Ngoài ra, lignin tách từ dịch đen EFB cũng được bổ sung vào màng với các nồng độ khác nhau nhằm đánh giá tác động của nó đến khả năng chặn tia UV. Đáng chú ý,

màng CMC EFB không chứa lignin đã có thể ngăn hoàn toàn tia UV-B. Khi lignin được thêm vào với tỷ lệ 0,2% (w/v), màng đạt hiệu suất chặn tia UV-A và UV-B tối đa, đồng thời thể hiện hoạt tính chống oxy hóa mạnh nhất với giá trị IC_{50} là $3,87 \text{ mg/mL}^{-1}$. Mặc dù độ bền kéo và tính thấm hơi nước của màng không thay đổi đáng kể, nhưng các đặc tính vật lý như độ nhám bề mặt, độ dày và độ ổn định nhiệt đều được cải thiện rõ rệt.



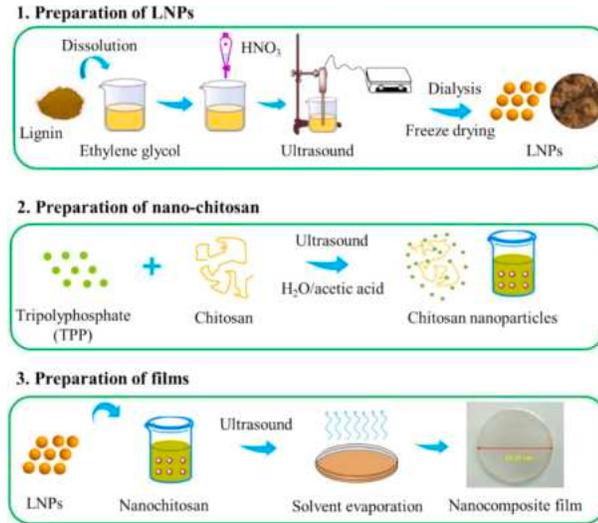
Hình 1.9 Màng kháng oxy hóa và UV từ cellulose-lignin chiết trong cây dầu [53]

Trong nghiên cứu của Ji Won Heo, et al. vào năm 2023 [54] cho thấy lignin acetoacetyl kết hợp cùng CS để tạo màng sinh học, hoạt động chống oxy hóa, đặc tính che chắn tia UV, khả năng chống nước và độ ổn định nhiệt của màng được cải thiện đáng kể khi lignin được bổ sung vào. Đáng chú ý, đặc tính che chắn tia UV-A và UV-B của chitosan lignin 2% cao hơn lần lượt là 130% và 78% so với màng CS tinh khiết.



Hình 1.10 *Màng sinh từ lignin acetoacetylated chống oxy hóa và tia UV [54]*

Công bố nghiên cứu của Zhao Zhang, et al. 2024 [55], một loạt màng composite đã được phát triển, sử dụng các hạt nano chitosan (NCH) làm chất nền và hạt nano lignin (LNP) làm chất độn chức năng. Các màng composite từ nano chitosan và nano lignin cho thấy bề mặt đồng đều hơn và mức độ kết tinh cao hơn so với màng nano chitosan và lignin. Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) xác định rằng nhiệt độ phân hủy tối đa của màng nano chitosan và nano lignin đạt 309 °C. Khả năng chống oxy hóa của màng nano chitosan và nano lignin vượt trội, cao hơn 1,5 lần so với màng nano chitosan và lignin và gấp 3,4 lần so với màng nano chitosan thông thường. Đồng thời, mô đun kéo của màng nano chitosan và nano lignin tăng lên lần lượt 8,9 % và 36,5 %, trong khi độ biến dạng kéo giảm 16 % và 52,8 % so với màng nano chitosan và nano chitosan và nano lignin. Thí nghiệm trên thực phẩm, bao gồm nho và pho mát, cho thấy màng nano chitosan và nano lignin hoạt động hiệu quả hơn trong việc bảo quản. Cụ thể, khả năng ức chế quá trình peroxy hóa lipid trong pho mát của màng nano chitosan và nano lignin cao gấp đôi so với màng nano chitosan và lignin. Những phát hiện này chỉ ra rằng việc sử dụng nano lignin để cải thiện các đặc tính lý hóa của màng nano chitosan vượt xa hiệu quả đạt được từ lignin.



Hình 1.11 Sơ đồ chế tạo LNP (1), NCH (2) và màng nanocomposite (3)[55]

Dựa vào một số nghiên cứu hiện nay cho thấy xu hướng chung là sử dụng vật liệu sinh học thay thế nguyên liệu hóa thạch, hướng đến phát triển bền vững và bảo vệ môi trường. Vật liệu sinh học giúp giảm ô nhiễm nhựa, hạn chế khí thải nguy hại và có khả năng phân hủy sinh học. Trong bảo quản nông sản, màng biocomposite từ các biopolymer không chỉ giúp kéo dài thời gian bảo quản, giảm mất nước, hạn chế vi sinh vật và đảm bảo an toàn thực phẩm, mà còn có khả năng phân hủy sinh học, an toàn nên ngày càng được ưa chuộng. Nghiên cứu này tận dụng vỏ sấu riêng vốn là phế phẩm không giá trị làm nguồn chiết lignin để sản xuất vật liệu biocomposite dùng trong bảo quản sau thu hoạch. Thay vì bị thải bỏ gây ô nhiễm, vỏ sấu riêng chứa lignin, cellulose và hợp chất hữu cơ có thể tái chế thành biopolymer, góp phần giảm rác thải, bảo vệ môi trường và thúc đẩy nông nghiệp tuần hoàn. Đây là một hướng nghiên cứu tiềm năng, kết hợp tài nguyên sinh học với công nghệ vật liệu mới, mở ra giải pháp bền vững cho ngành nông nghiệp. Chính vì vậy đề tài “Nghiên cứu chiết tách lignin từ vỏ sấu riêng Ri6 (*Durio zibethinus* Murr.) và tổng hợp vật liệu biocomposite định hướng ứng dụng trong bảo quản sau thu hoạch” đóng góp một phương pháp xử lý phế phẩm nông nghiệp làm nguyên liệu sản xuất các sản phẩm có ý nghĩa thực tiễn phục vụ nông nghiệp theo định hướng phát triển kinh tế tuần hoàn.

CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1 ĐỐI TƯỢNG NGHIÊN CỨU

2.1.1 Đối tượng nghiên cứu

Phế phẩm nông nghiệp là vỏ sấu riêng bỏ đi được tận dụng để chiết tách lignin. Từ đó điều chế vật liệu biocomposite có thành phần lignin ứng dụng trong bảo quản nông sản sau thu hoạch.

2.1.2 Phạm vi nghiên cứu

- Chiết tách lignin từ vỏ sấu riêng.
- Xác định cấu trúc của lignin vỏ sấu riêng.
- Nghiên cứu chế tạo màng biocomposite chitosan/lignin.
- Xác định các đặc tính cơ lý của màng.
- Khảo sát khả năng bảo quản của màng trong bảo quản nông sản sau thu hoạch.

2.2 HOÁ CHẤT, DỤNG CỤ, THIẾT BỊ

2.2.1 Hóa chất

Bảng 2.1 Hóa chất

STT	Hóa chất	Xuất xứ
1	Ethanol	Chemsol
2	Acid HCl	GHTech
3	Acid acetic glacial	GHTech
4	Acid H ₂ SO ₄	Xilong
5	Acid lactic	Xilong
6	NaOH	Xilong
7	Na ₂ S.9H ₂ O	Xilong
8	Pyridine	Xilong
9	NaClO ₂	HiMedia
10	Acetic anhydride	Duksan
11	Chitosan	Biobasic

2.2.2 Dụng cụ

Bảng 2.2 Dụng cụ

STT	Tên dụng cụ
1	Cốc 25-50-150-250-500-1000-2000 mL
2	Bình tam giác 150 mL; 250 mL
3	Bộ đun hoàn lưu 150 mL; 250 mL
4	Bình cầu 250 mL
5	Micropipet 20-200 μ L; 100-1000 μ L; 1-10 mL
6	Bình hút ẩ
7	Cá từ
8	Buret 25 mL
9	Lọ thủy tinh chứa mẫu
10	Bình định mức 25 mL; 50 mL; 100 mL
11	Bình trung tính 50 mL; 250 mL; 500 mL

2.2.3 Thiết bị

Bảng 2.3 Thiết bị

STT	Tên thiết bị
1	Cân phân tích
2	Bể siêu âm
3	Máy ly tâm
4	Bếp khuấy từ gia nhiệt

5	Tủ sấy
6	Tủ lạnh
7	Bơm chân không
8	Bể điều nhiệt
9	Tủ hút

2.3 PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.3.1 Các phương pháp chiết tách thu lignin

2.3.1.1 Phương pháp Kraft

Phương pháp Kraft là một trong những phương pháp phổ biến nhất để xử lý lignocellulose, đặc biệt là trong công nghiệp sản xuất giấy quy trình này được xem là hiệu quả để loại bỏ lignin. Phương pháp Kraft sử dụng hỗn hợp kiềm mạnh gồm NaOH và Na₂S để phá vỡ cấu trúc lignocellulose, giúp tách lignin khỏi lignocellulose.

2.3.1.2 Phương pháp alkaline

Phương pháp alkaline là phương pháp sử dụng dung dịch kiềm là NaOH để tách lignin khỏi lignocellulose. Ưu điểm của phương pháp này là không sử dụng lưu huỳnh do đó quy trình ít ô nhiễm hơn, lignin chiết được cũng có cấu trúc gần với tự nhiên nhất.

2.3.2 Phương pháp xác định thành phần cấu trúc lignin

2.3.2.1 Phương pháp quang phổ hồng ngoại biến đổi (FTIR)

FTIR được phân tích ở số sóng từ 4000 - 400 cm⁻¹, mẫu được ép viên với muối KBr theo tỉ lệ (1:130 w/w). Máy được sản xuất bởi hãng PerkinElmer, Waltham, MA, USA, thực hiện tại Viện Công nghệ Tiên tiến.

2.3.2.2 Phương pháp quang phổ tử ngoại – khả kiến.

Phương pháp quang phổ tử ngoại – khả kiến (UV-Vis) được thực hiện trên thiết bị Shimadzu UV/Vis-1800, do Nhật Bản sản xuất và thiết bị Microplate reader (PowerWave HT, Biotek) do Hoa Kỳ sản xuất, thực hiện tại Viện Công nghệ Tiên tiến.

2.3.2.3 Phương pháp phân tích nguyên tố.

Thành phần nguyên tố của lignin được xác định thông qua quang phổ tia X tán xạ năng lượng (EDX) bằng kính hiển vi điện tử quét FE-SEM-SEM-S4800 (Hitachi, Tokyo, Nhật Bản) kết hợp với máy phân tích EDX (H-7593 Horiba, Anh). Kết quả phân tích được kiểm tra đối chiếu bằng các phương pháp phân tích khác.

2.3.2.4 Cộng hưởng từ hạt nhân proton ($^1\text{H-NMR}$).

Cấu trúc lignin được xác định thông qua phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân ($^1\text{H-NMR}$) với dung môi CDCl_3 được đo tại khoa Hóa học, trường đại học Khoa học Tự Nhiên, ĐHQG Hà Nội. Phổ kế cộng hưởng từ hạt nhân AVANCE III HD 500 MHz do hãng Bruker Biospin, Thụy Sĩ chế tạo.

2.4 QUY TRÌNH CHIẾT TÁCH VÀ XÁC ĐỊNH CẤU TRÚC LIGNIN TỪ VỎ SÀU RIÊNG

2.4.1 Quy trình chiết tách lignin

2.4.1.1 Tiền xử lý nguyên liệu

2 kg vỏ sấu riềng Ri6 (*Durio zibethinus Murr.*) nguồn gốc Bến Tre, sau khi thu nhận từ cửa hàng ở Thành phố Hồ Chí Minh về được rửa sạch bụi, thịt quả còn sót lại bằng nước sạch. Cắt lát mỏng cỡ 5 mm, sấy ở 60 °C đến khối lượng không đổi, cân tính % độ ẩm. Vỏ sấu riềng khô được cho vào máy xay, rây chọn lọc kích thước sợi trong khoảng 300 μm . Bảo quản bột vỏ sấu riềng trong lọ thủy tinh kín tránh hút ẩm, sử dụng chiết tách xác định hàm lượng thành phần.

Xác định độ ẩm của bột vỏ sấu riềng trước khi thực hiện nghiên cứu bằng phương pháp mất khối lượng do làm khô. Tiến hành theo hướng dẫn của phụ lục 9.6 trong Dược điển Việt Nam V phương pháp này dùng để xác định hàm lượng nước, một phần hoặc toàn bộ lượng nước kết tinh và lượng chất dễ bay hơi khác trong mẫu thử.

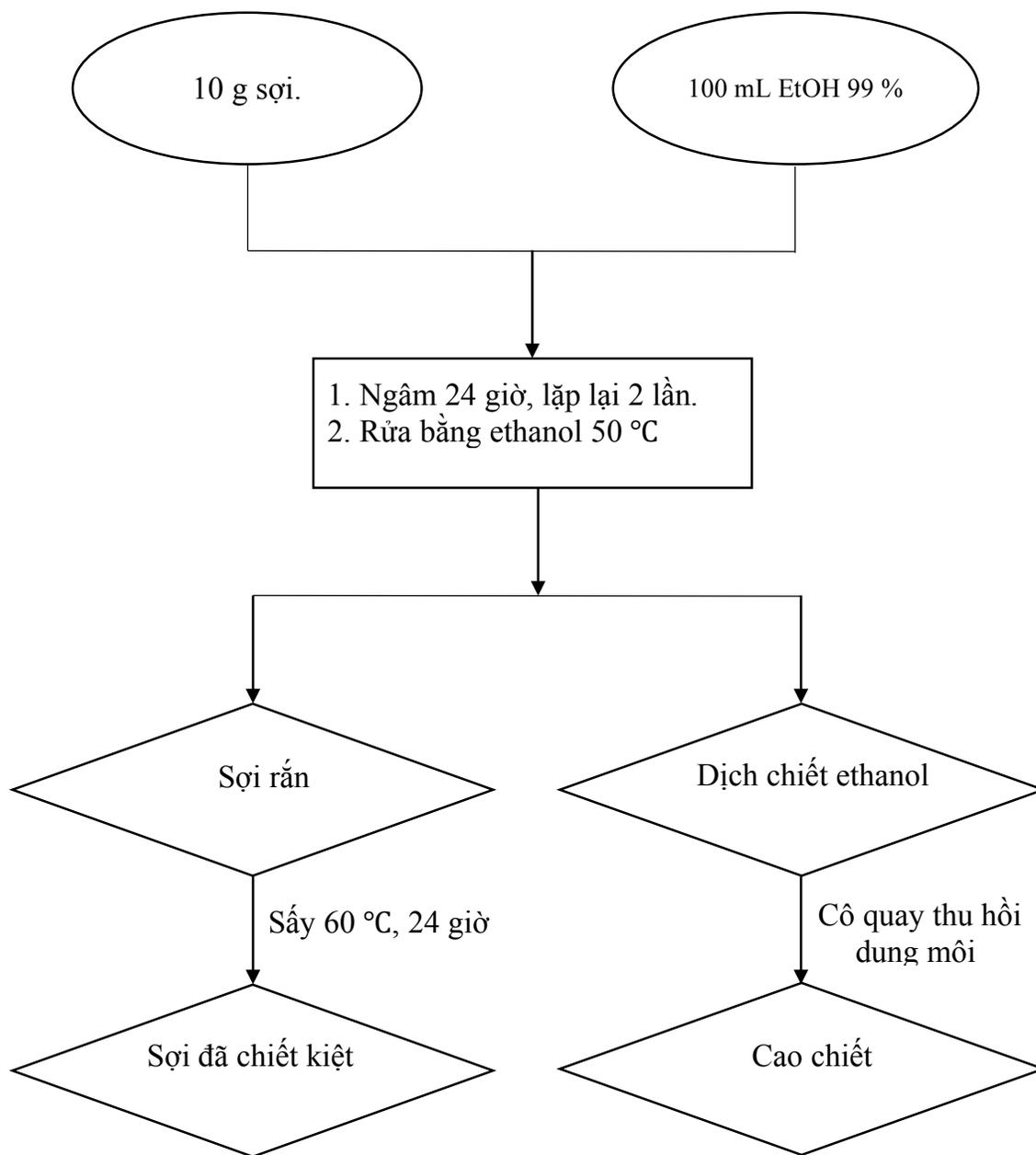
2.4.1.2 Chiết loại hợp chất thiên nhiên tan trong ethanol và pectin

Quy trình tách chiết hợp chất hợp chất thiên nhiên trong vỏ sấu riềng thực hiện theo nghiên cứu trước đó của Bambang Kunarto, al et. (2018) [56] có chỉnh sửa, dung môi sử dụng là ethanol. Mục đích của việc làm này làm nhằm làm sạch nguyên liệu đảm bảo cho độ tinh khiết của lignin sau khi chiết tách.

Bột vỏ sấu riềng được ngâm với ethanol 99,5 % với tỉ lệ mẫu:ethanol (1:10 w/v) trong vòng 24 giờ dung dịch sẽ được lấy ra khỏi mẫu và tiếp tục ngâm ethanol thêm 2 lần nữa, lần cuối cùng sẽ dùng ethanol 60 °C với tỉ lệ như trên để chiết kiệt. Phần dịch chiết ethanol được mang đi cô quay thu hồi dung môi, cân khối lượng, tính hiệu suất cao chiết. Sợi sau khi chiết các hợp chất tan trong ethanol được sấy khô ở nhiệt độ 60 °C trong 24 giờ dùng làm nguyên liệu cho các thí nghiệm tiếp theo.

Hiệu suất cao chiết sẽ được tính theo công thức (1):

$$\% \text{ Cao chiết} = \frac{m_{\text{cao chiết}}}{m_{\text{nguyên liệu}}} \times 100 (\%) \quad (1)$$



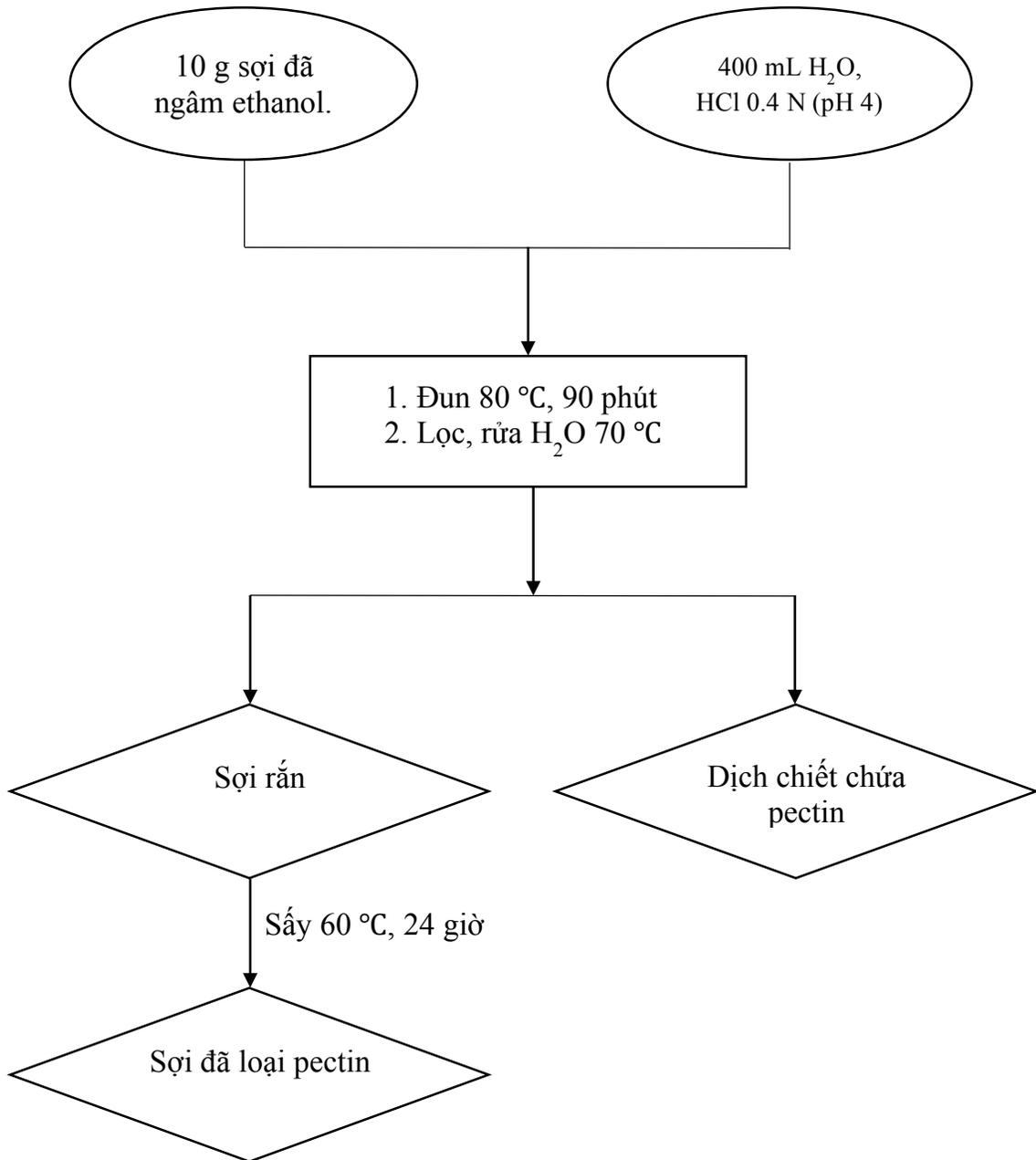
Hình 2.1 Quy trình chiết loại hợp chất thiên nhiên trong vỏ sồi riêng

Theo một số nghiên cứu cho thấy, trong thành phần vỏ sồi riêng có chứa một loại polysaccharide là pectin [9][57]. Để đảm bảo độ tinh sạch của lignin chiết tách cần có quy trình chiết loại pectin phù hợp. Pectin có trong vỏ sồi riêng được chiết tách theo nghiên cứu của Jong, S. H., Abdullah, N., & Muhammad, N. (2023) [57] có chỉnh sửa.

Nguyên liệu vỏ sồi riêng sau khi ngâm trong ethanol và sấy khô, phân tán trong nước deion tỉ lệ 1:40 (w/v). Dung dịch HCl nồng độ 0,4 N được sử dụng để điều chỉnh môi trường chiết pectin xuống pH 4. Đun hoàn lưu hỗn hợp ở nhiệt độ 80 °C trong 90 phút. Lọc tách phần rắn và lỏng, rửa trung hoà phần chất rắn sau lọc bằng nước deion 70 °C,

phần chất rắn dạng sợi được sấy khô 60 °C trong 24 giờ và được dùng để chiết tách các thành phần còn lại của vỏ sầu riêng. Sau đó, toàn bộ phần dung dịch được làm giảm về thể tích ban đầu ở 50 °C. Thu hồi pectin trong dịch chiết bằng ethanol tuyệt đối tỉ lệ 1:1 (v/v). Pectin thu được sẽ đem đông khô chân không, cân và xác định hiệu suất pectin thu được được theo công thức (2).

$$\% \text{ Pectin} = \frac{m_{\text{pectin}}}{m_{\text{nguyên liệu}}} \times 100 (\%) \quad (2)$$



Hình 2.2 Quy trình loại pectin trong vỏ sầu riêng

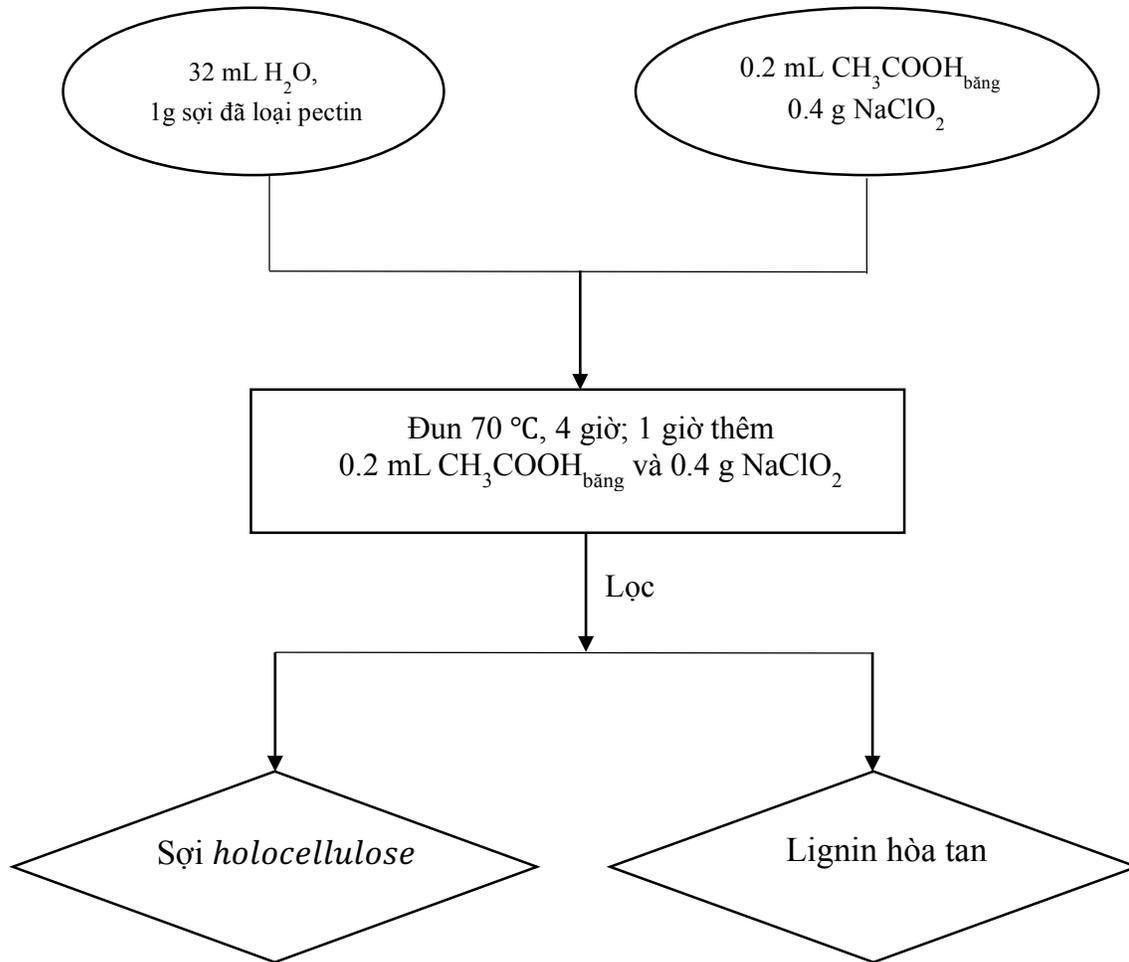
2.4.1.3 Xác định hàm lượng lignin trong vỏ sấu riêng.

Hàm lượng lignin trong vỏ sấu riêng xác định theo phương pháp của Tawakkal, et al. (2012) [58]. Sợi nguyên liệu sau khi xử lý loại pectin sẽ tiếp tục phân huỷ lignin bằng tác nhân NaClO₂ và acid acetic băng. Khối lượng giảm đi sau quy trình là lignin đã bị phân huỷ, phần còn lại trong mẫu sẽ là holocellulose bao gồm cellulose, hemicellulose.

Nguyên liệu đã loại pectin sẽ được phân tán trong nước deion với tỉ lệ nguyên liệu : nước là 1: 32 (w/v) trong nước có chứa 0,2 mL acid acetic băng và 0,4 g NaClO₂ (cho mỗi 1g sợi). Hỗn hợp này được đun hoàn lưu ở 70 °C, sau mỗi giờ thêm vào một lượng acid acetic băng và NaClO₂ như ban đầu, tổng thời gian đun là 4 giờ, lúc này nguyên liệu vỏ sấu riêng có dạng sợi màu trắng. Hỗn hợp được lọc bằng phễu bucher, phần rắn được rửa bằng nước cất và acetone, sấy khô ở 60 °C, cân khối lượng. Hàm lượng lignin trong nguyên liệu chính là khối lượng hao hụt 4 giờ phản ứng được tính theo công thức (3), phần còn lại là holocellulose được tính toán hàm lượng theo công thức (4).

$$\% \text{ Lignin} = \frac{m_{\text{hao hụt}}}{m_{\text{nguyên liệu}}} \times 100 (\%) \quad (3)$$

$$\% \text{ Holocellulose} = \frac{m_{\text{holocellulose}}}{m_{\text{nguyên liệu}}} \times 100 (\%) \quad (4)$$



Hình 2.3 Quy trình xác định hàm lượng lignin

2.4.1.4 Chiết tách lignin từ vỏ sần riêng.

Quy trình Kraft thực hiện như quy trình của Juliana M. Jardim, et al. [59]. Sợi đã loại pectin được ngâm trong 3 giờ với dung dịch Kraft (NaOH 15 % và Na₂S 5 %) với tỉ lệ nguyên liệu : dung dịch là 1:5 (w/v). Sau đó, đun hoàn lưu ở nhiệt độ 90 °C trong 4 giờ Lọc tách sợi cellulose thô và dịch đen có chứa lignin.

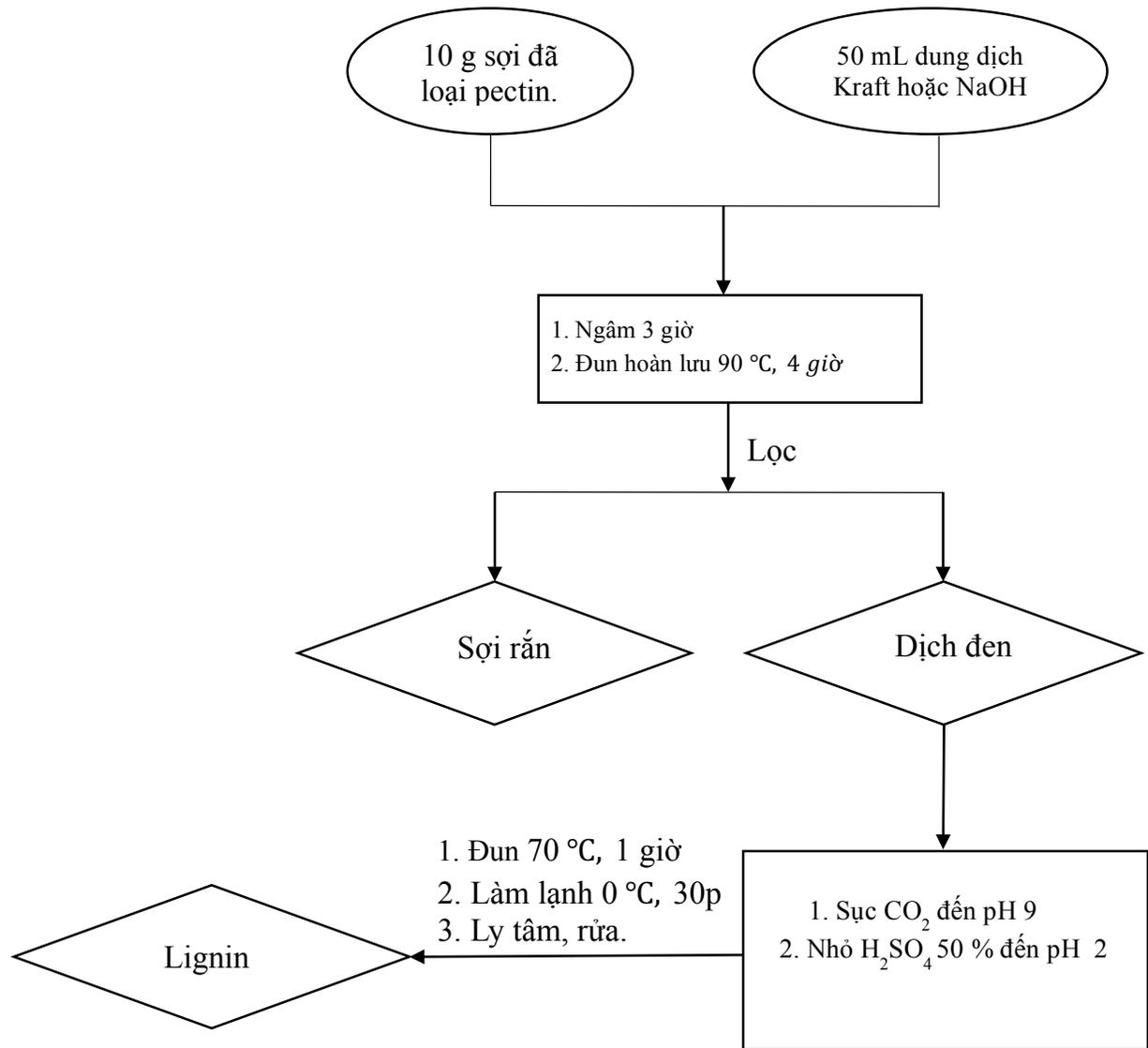
Quy trình alkaline thực hiện theo tỉ lệ tác chất và nguyên liệu như quy trình Kraft, tuy nhiên Na₂S được thay thế hoàn toàn bằng NaOH 20 % với tỉ lệ nguyên liệu : dung dịch là 1:5 (w/v). Sau đó, đun hoàn lưu ở nhiệt độ 90 °C trong 4 giờ. Lọc tách sợi cellulose thô và dịch đen có chứa lignin.

Lignin từ dịch đen thu được từ hai quy trình Kraft và alkaline sẽ được kết tủa theo nghiên cứu trước đó của Sahel Al Arni (2018) có chỉnh sửa [60]. Trước tiên, dịch đen được sục khí CO₂ tinh khiết đến pH 9, sử dụng tiếp dung dịch acid H₂SO₄ có nồng độ 50 % để điều chỉnh pH dung dịch về 2. Hỗn hợp được tiếp tục đun ở 70 °C trong 1 giờ để

thủy phân carbohydrat có trong lignin, sau đó ngâm trong nước lạnh 0 °C trong 30 phút. Lignin sau khi kết tủa được mang đi ly tâm với tốc độ 10.000 vòng/phút trong 10 phút và rửa bằng nước deion đến pH 7, đông khô và tính hiệu suất thu lignin trong từng quy trình theo công thức và đối chiếu hàm lượng lignin thu hồi được với hàm lượng % lignin tổng theo công thức (5) và % lignin thu hồi theo công thức (6)

$$\text{Hiệu suất lignin}_{\text{thu hồi}} = \frac{\%Lignin_{\text{thu hồi}}}{\%Lignin_{\text{tổng}}} \times 100 (\%) \quad (5)$$

$$\% Lignin_{\text{thu hồi}} = \frac{m_{\text{lignin}}}{m_{\text{nguyên liệu}}} \times 100 (\%) \quad (6)$$



Hình 2.4 Quy trình chiết tách và thu lignin từ vỏ sần riêng

2.4.2 Xác định cấu trúc lignin chiết tách từ vỏ sần riềng

2.4.2.1 Kiểm tra độ tinh sạch của lignin

Quy trình xác định hàm lượng đường trung tính trong lignin được tiến hành như nghiên cứu của Elisabeth Girbal-Neuhauser, et al. (2013) có chỉnh sửa [61]. Trong quy trình này lignin và glucose sẽ được hoàn tan trong dung dịch đệm pH 8.2 có thành phần Tris hydrochloride (Tris HCl) và ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA). Dung dịch đệm pH 8.2, được pha theo hướng dẫn của Dược điển Châu Âu 5.0. Sau đó, thuốc thử anthrone 5 % pha trong H₂SO₄ 96 % được cho vào dung dịch. Đường chuẩn glucose cũng được hoà tan trong đệm với các nồng độ 5-10-20-30-40-50 ppm.

Cho 40 μ L dung dịch được thêm vào 160 μ L thuốc thử anthrone, ủ 60 °C trong 30 phút, đo bước sóng hấp thu ở 620 nm bằng thiết bị Microplate reader (PowerWave HT, Biotek, US). Hàm lượng đường trong các mẫu lignin sẽ được tính toán dựa trên phương trình đường chuẩn glucose.

2.4.2.2 Xác định thành phần cấu trúc lignin

Các nhóm chức đặc trưng có trong lignin Kraft và alkaline được xác định bằng thiết bị FTIR (PerkinElmer, Waltham, MA, USA), số sóng từ 4000 - 400 cm^{-1} . Mẫu trộn và ép viên với muối KBr khan tỉ lệ (1:130 w/w).

Thành phần nguyên tố được xác định theo các tiêu chuẩn riêng biệt. Hàm lượng carbon tổng trong lignin Kraft và alkaline được xác định theo TCVN 9294:2012 bằng phương pháp Walkley–Black. Hàm lượng nitơ tổng được xác định bằng phương pháp Kjeldahl đã sửa đổi theo ISO 11261:1995. Tổng hàm lượng lưu huỳnh được xác định theo TCVN 9295:2012 bằng phương pháp trọng lượng. Hàm lượng hydro trong các mẫu lignin được xác định bằng phương pháp đốt cháy theo ISO 16948:2015. Hàm lượng oxy sẽ là 100 – (C + H + N + S). Ngoài ra phương pháp phân tích tán xạ năng lượng tia X (EDX) sử dụng kính hiển vi FE-SEM-S4800 (Hitachi, Tokyo, Nhật Bản) kết hợp với máy phân tích EDX (H-7593 Horiba, Anh) được sử dụng để xác định thành phần nguyên tố bề mặt của lignin. Hàm lượng tro được xác định theo Dược Điển Việt Nam V, tập 2, phụ lục 9.8 “Xác định tro toàn phần”.

Do khả năng hoà tan hạn chế của lignin trong dung môi hữu cơ nên các mẫu lignin được acetyl hoá để cải thiện khả năng hoà tan. Nguyên liệu lignin acetyl hoá (L-Ac) theo quy trình và tỉ lệ tác chất như trong nghiên cứu trước đó của Sung-Phil Mun, et al. (2021) [62] khảo sát thời gian phản ứng chọn thời gian acetyl hoá tốt nhất để lấy mẫu phân tích ¹H-NMR. Quy trình acetyl hoá các mẫu lignin Kraft và alkaline được tiến hành như sau: Lọ thủy tinh tối màu có chứa 1 g lignin được khuấy cùng 20 mL pyridine trong 90 giây,

thêm vào 20 mL acetic anhydride, hỗn hợp được khuấy liên tục ở 12-18-24-48-72 giờ. Sau các khoảng thời gian ấn định, 4 mL hỗn hợp phản ứng được lấy ra và dập tắt phản ứng bằng cách cho vào hỗn hợp 70 g nước đá và 80 mL nước deion, khuấy liên tục 1 giờ. Sau đó lignin acetyl (L-Ac) hoá được lọc qua màn nilong 66, làm khô bằng phương pháp hút chân không trong liên tục 3 ngày với sự có mặt của silicagel.

Thời gian tối ưu cho phản ứng acetyl hoá được xác định bằng phương pháp FTIR, sự gia tăng độ hấp thụ ở vùng $\sim 1750 \text{ cm}^{-1}$ đại diện cho liên kết C=O của nhóm ester và liên kết C-H trong nhóm acetate methyl ở vùng $\sim 1370 \text{ cm}^{-1}$ [63]. Ngoài ra mức độ chuyển đổi (DS) tính theo công thức (7) cho thấy hiệu quả của quá trình acetyl hoá.

$$DS = \left(1 - \frac{(A_{OH} - A_{ref})_{L-Ac}}{(A_{OH} - A_{ref})_L}\right) \times 100 \quad (7)$$

Trong đó:

A_{OH} : Độ hấp thụ của nhóm hydroxyl

A_{ref} : Độ hấp thụ ở ~ 1510 đại diện cho dao động của liên kết C=C có trong vòng thơm của lignin.

L-Ac: Mẫu lignin acetyl hóa

L: Lignin không acetyl hóa.

Mẫu lignin đã acetyl hóa chọn lọc sẽ được phân tích phổ cộng hưởng từ hạt nhân ($^1\text{H-NMR}$). Từ kết quả phân tích $^1\text{H-NMR}$ của lignin ở 2 phương pháp chiết tách là Kraft và alkaline, kết hợp dữ liệu phân tích hàm lượng nguyên tố trong lignin, có thể tính toán được công thức C_9 và số liên kết đôi (DBE) của lignin được chiết tách từ vỏ sần riêng [64]. DBE có trong công thức C_9 của lignin được tính: $\frac{(2a+2)-b}{2}$ (8)

a: là số carbon trong công thức C_9 ; b: là số hydro trong công thức C_9

2.5 ĐIỀU CHẾ MÀNG BIOCOSPOSITE CHITOSAN/LIGNIN VÀ XÁC ĐỊNH TÍNH CHẤT MÀNG.

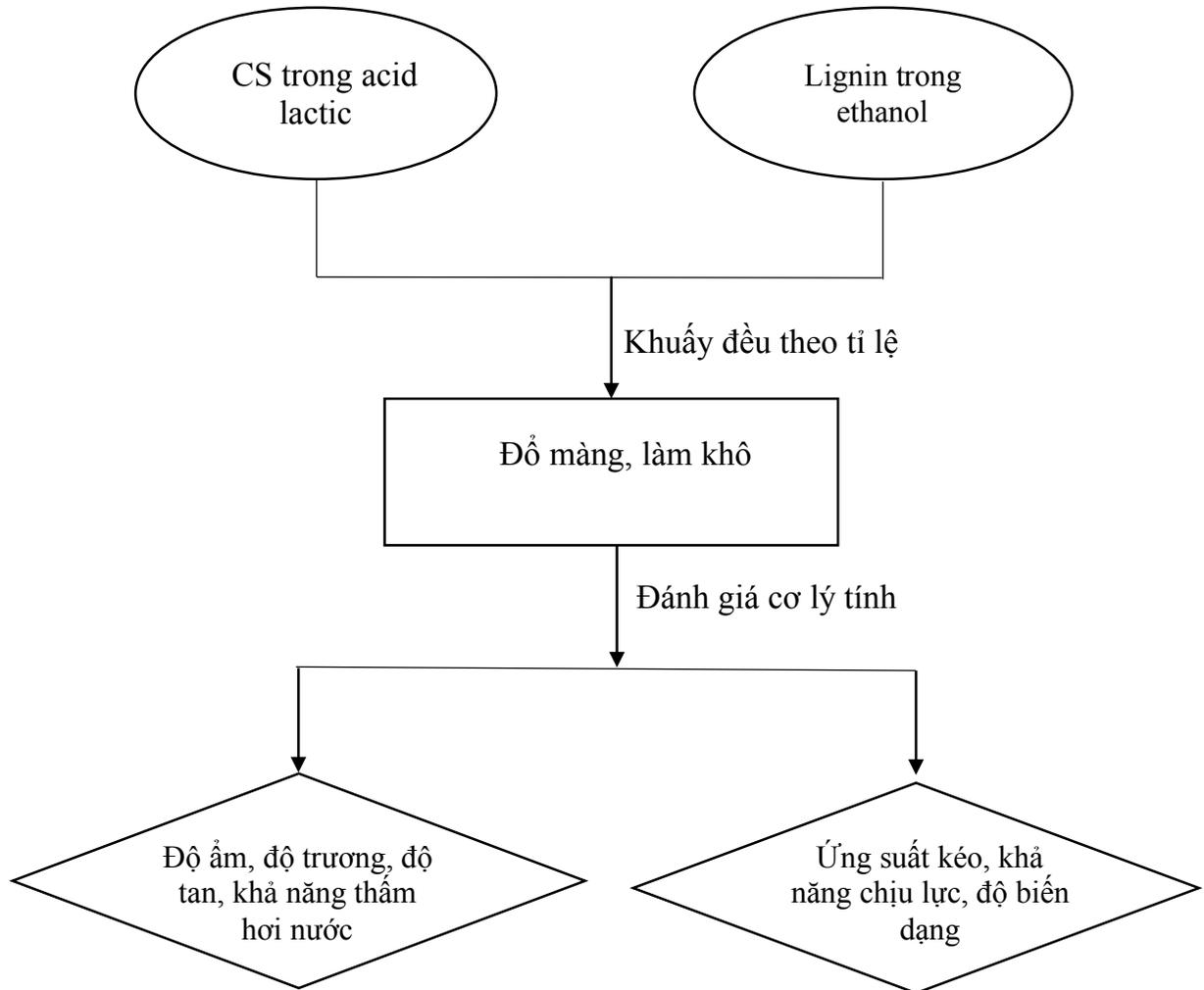
2.5.1 Quy trình tạo màng chitosan/lignin.

Quy trình tạo màng sinh học chitosan/lignin (CS/L) được tiến hành theo công bố của Thomas Karbowski, et al. (2016) [65]. Dung dịch chitosan 2% (w/w) được điều chế bằng cách khuấy chitosan 24 h trong dung dịch acid lactic 1%. Lignin Kraft và alkaline được pha ở nồng độ 0,4667 %; 0,9333 %; 1,4 % (w/w) trong ethanol 99,5 %, khuấy liên tục trong 24 giờ. Hai dung dịch trên được trộn với nhau theo tỉ lệ 70:30 (nước:ethanol) để tỉ lệ lignin là 10 %, 20 % và 30 % (w/w) so với chitosan. Thu được các dung dịch chitosan/lignin alkaline 10 % (A10), chitosan/lignin alkaline 20 %

(A20), chitosan/lignin alkaline 30 % (A30); chitosan/lignin Kraft 10 % (K10), chitosan/lignin Kraft 20 % (K20), chitosan/lignin Kraft 30 % (K30). Sau đó, các dung dịch được đổ vào đĩa petri với 1 cm đường kính 3.6 mL dung dịch tạo màng, làm khô ở môi trường tự nhiên ở nhiệt độ phòng.

Bảng 2.4 Thành phần và hàm lượng nguyên liệu tổng hợp màng biocomposite.

Mẫu	Loại lignin	CS trong acid lactic	Lignin trong ethanol	Tỉ lệ acid/ethanol
A10	Alkaline	Dung dịch chitosan 2 %	Dung dịch lignin 0.4667 %	70:30
A20	Alkaline	Dung dịch chitosan 2 %	Dung dịch lignin 0,9333 %	70:30
A30	Alkaline	Dung dịch chitosan 2 %	Dung dịch lignin 1.4 %	70:30
K10	Kraft	Dung dịch chitosan 2 %	Dung dịch lignin 0.4667 %	70:30
K20	Kraft	Dung dịch chitosan 2 %	Dung dịch lignin 0,9333 %	70:30
K30	Kraft	Dung dịch chitosan 2 %	Dung dịch lignin 1.4 %	70:30



Hình 2.5 Quy trình tạo màng biocomposite chitosan/lignin

2.5.2 Xác định đặc tính cơ lý của màng chitosan/lignin

2.5.2.1 Xác định độ ẩm của màng

Độ ẩm của màng được xác định theo nghiên cứu của Abdulaal Farhan, et al. [66] dựa trên cơ sở mất khối lượng do làm khô. Màng được cắt miếng hình vuông có cạnh 3x3 (cm), cân khối lượng (m_o) cho vào đĩa petri sấy ở 100 °C cho đến khối lượng không đổi (m_1). Độ ẩm của màng được tính theo công thức (9): $\frac{m_o - m_1}{m_o} \times 100$ (%) (9)

2.5.2.2 Khảo sát độ trương nở của màng trong nước

Độ trương nở của màng là độ gia tăng khối lượng của màng trong nước xác định theo nghiên cứu của Abdulaal Farhan, et al. [66] bằng cách cắt màng hình vuông kích thước 3x3 cm, cân khối lượng ban đầu (m_o) và đặt trong cốc có chứa 30 mL nước cất ở nhiệt độ 25 °C sau mỗi 10, 20, 30, 40, 50, 60 phút mẫu được lấy ra thấm khô và cân khối lượng (m_1). Độ trương nở (lần) được xác định theo công thức (10): $\left(\frac{m_1 - m_o}{m_o}\right)$ (10)

2.5.2.3 Khảo sát khả năng hòa tan của màng trong nước.

Khả năng hòa tan của màng được xác định theo nghiên cứu của Abdulaal Farhan, et al. [66]. Màng được cắt cạnh hình vuông kích thước 3x3 cm, cân khối lượng ban đầu (m_0) và đặt trong cốc có chứa 30 mL nước cất ở nhiệt độ 25 °C, khuấy trong 1 giờ sau đó dung dịch được mang đi ly tâm với tốc độ 6000 vòng/phút trong 5 phút. Phần rắn không tan được sấy khô ở 50 °C sau đó cân khối lượng (m_1).

Độ tan (%) được tính theo công thức (11): $\frac{(m_0 - m_1)}{m_0} \times 100$ (11)

2.5.2.4 Xác định khả năng thấm hơi nước của màng.

Khả năng thấm hơi nước của màng được xác định theo tiêu chuẩn ASTM E 96-1995, tham khảo tài liệu của Abdulaal Farhan, et al. [66]. Độ thấm hơi nước của màng được xác định bằng cách cho lượng 10 g silicagel khan vào lọ nhựa có đường kính 3,5 cm. Phủ màng lên trên bề mặt hủ nhựa sao cho màng che kín bề mặt, đem cân để xác định khối lượng ban đầu (m_0). Để yên trong môi trường kín, nhiệt độ ổn định ở 30 °C, trong môi trường có chứa dung dịch NaCl bão hòa để đảm bảo độ ẩm tương đối là 75 %, độ ẩm sẽ từ từ thấm qua màng nhờ sự hút ẩm của silicagel rồi cân xác định sự thay đổi khối lượng sau mỗi 12 giờ.

Độ thấm hơi nước qua màng được xác định thông qua công thức (12):

$$WVT = \frac{(m_0 - m_t) \cdot d}{t \cdot A \cdot P_{H_2O} \cdot (RH_1 - RH_2)} \quad (\text{g} \cdot \text{mm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot P_a^{-1}) \quad (12)$$

Trong đó:

m_0 : Khối lượng cốc (g) ban đầu

m_t : Khối lượng cốc (g) tại thời điểm t

d: Độ dày màng (mm)

t: Thời gian tại thời điểm cân (giờ)

A: Diện tích bề mặt màng (cm^2)

P_{H_2O} : Áp suất hơi nước ở 30 °C là 4245.5 (P_a)

RH_1 : Độ ẩm tương đối của môi trường ngoài màng $\approx 75\%$

RH_2 : Độ ẩm tương đối của môi trường trong màng $\approx 0\%$

2.5.2.5 Xác định ứng suất kéo, khả năng chịu lực độ biến dạng.

Giá trị modul đàn hồi, ứng suất kéo, độ biến dạng của màng được xác định bằng phương pháp đo độ bền kéo theo tiêu chuẩn ASTM D882. Thí nghiệm được lặp lại 3 lần trên các mẫu màng có chứa lignin với các tỉ lệ 10 %, 20 %, 30 % và màng chitosan không chứa lignin.

2.6 KHẢO SÁT KHẢ NĂNG BẢO QUẢN NÔNG SẢN CỦA MÀNG BIOCOMPOSITE.

2.6.1 Quy trình bảo quản nông sản

Nho mẫu đơn được mua từ siêu thị Coop.Mart sử dụng khảo sát khả năng bảo quản nông sản cho thí nghiệm này. Ưu điểm của nho là loại trái cây nhạy cảm với điều kiện môi trường sau thu hoạch, dễ bị ảnh hưởng bởi nhiệt độ, độ ẩm, nấm mốc, và vi khuẩn và có thời gian bảo quản ngắn hơn so với nhiều loại trái cây khác (như táo, cam, xoài,...). Điều này giúp dễ dàng nhận thấy hiệu quả của các phương pháp bảo quản và thí nghiệm trong thời gian ngắn, từ đó rút ngắn thời gian đánh giá. Ngoài ra nho còn là loại trái cây có giá trị kinh tế cao và được tiêu thụ rộng rãi. Do đó, việc nghiên cứu bảo quản sau thu hoạch nho có ý nghĩa thực tiễn lớn, đáp ứng nhu cầu của người tiêu dùng và doanh nghiệp. Theo ước tính, từ 10 - 40 % sản lượng nho bị thất thoát do hư hỏng sau thu hoạch [67]. Vì vậy, việc kéo dài thời gian bảo quản sau thu hoạch đang trở thành mối quan tâm hàng đầu.

Trong thí nghiệm thử nghiệm khả năng bảo quản nông sản của màng chitosan/lignin, ta lựa chọn tỉ lệ phối trộn giữa chitosan/lignin alkaline và chitosan/lignin Kraft có các thông số về cơ tính tốt nhất để tiến hành thử nghiệm khả năng bảo quản trái nho của màng. Phương pháp bao màng sử dụng trong nghiên cứu này là phương pháp nhúng màng trong dung dịch pha sẵn và làm khô tự nhiên. Ưu điểm của phương pháp này là tính tiện lợi, nhanh chóng, không đòi hỏi kỹ thuật phức tạp.

Các thí nghiệm được tiến hành trên 5 nhóm mẫu:

- 1/ Trái nho không sử dụng vật liệu bảo quản (mẫu trắng).
- 2/ Trái nho được bảo quản trong màng bọc thực phẩm bằng nhựa polyethylene (PE).
- 3/ Trái nho được bảo quản trong màng chitosan (CS).
- 4/ Trái nho được bảo quản trong màng CS/LA (lựa chọn tỉ lệ phối trộn chitosan và lignin alkaline cho kết quả các thông số vật lý tốt nhất).
- 5/ Trái nho được bảo quản trong màng CS/LK (lựa chọn tỉ lệ phối trộn chitosan và lignin Kraft cho kết quả các thông số vật lý tốt nhất).

Các mẫu thí nghiệm được thực hiện bằng cách nhúng ngập trong dung dịch tạo màng trong 30 giây làm khô tự nhiên và bảo quản ở nhiệt độ phòng trong cùng một điều kiện ổn định về nhiệt độ, độ ẩm. Đánh giá các tiêu chí theo thời gian 7 ngày.

2.6.2 Khảo sát các thông số ảnh hưởng đến quá trình bảo quản nông sản

2.6.2.1 Đánh giá cảm quan về màu sắc, độ căng bóng.

Sự thay đổi sinh lý của trái cây trong quá trình bảo quản và tiêu thụ có thể được đánh giá dựa trên các tiêu chí cảm quan như màu sắc, mùi vị, độ cứng, độ căng bóng và hình dạng. Đây là những yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến chất lượng và hiệu quả bảo quản nông sản.

2.6.2.2 Đánh giá độ hao hụt khối lượng.

Độ mất khối lượng do khô héo của trái cây trong quá trình bảo quản là một yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến chất lượng sản phẩm. Nó thể hiện sự giảm khối lượng của trái cây do mất nước qua bề mặt hoặc do hô hấp trong thời gian bảo quản. Việc tính toán và kiểm soát độ mất khối lượng do khô héo giúp kéo dài thời gian bảo quản, duy trì chất lượng và giá trị thương mại của trái cây. Độ mất khối lượng của quả tính theo công thức (13) tham khảo nghiên cứu của Abdollah Ehtesham Nia, et al.. [68]

$$\text{Độ mất khối lượng: } \left(1 - \frac{m_t}{m_0}\right) \times 100 \quad (13)$$

Trong đó:

m_0 : Khối lượng ban đầu.

m_t : Khối lượng tại thời điểm t.

2.6.2.3 Đánh giá hàm lượng đường tổng.

Hàm lượng đường của nho trong quá trình bảo quản được xác định bằng phương pháp khúc xạ với dụng cụ Salinity Refractometer 2441-W05. Dịch quả được kiểm tra chỉ số khúc xạ và quy đổi về Sucrose brix ($^{\circ}Bx$), một giá trị $^{\circ}Bx$ tương đương 1% sucrose trong dung dịch quả [69]

2.6.2.4 Đánh giá hàm lượng vitamin C.

Hàm lượng vitamin C trong quả sẽ được theo dõi trong quá trình bảo quản để đánh giá khả năng bảo quản nông sản của vật liệu màng. Quy trình xác định hàm lượng vitamin C bằng cách chuẩn độ với dung dịch KI, chỉ thị là dung dịch tinh bột theo Dược điển Việt Nam V.

Pha dung dịch iod nồng độ 0.01 N bằng cách cân chính xác 2 g KI, hòa tan trong 5 mL nước, thêm vào một lượng chính xác 1.27 g I_2 , hòa tan hoàn toàn hỗn hợp trong bình định mức 1000 mL. Bảo quản dung dịch trong lọ tối màu, tránh ánh sáng. Cân chính xác 25 g khối lượng quả nho, nghiền nhuyễn mẫu trong cối sứ, tráng cối sứ 3 lần bằng nước cất, lọc dung dịch qua giấy lọc, định mức dung dịch đến 25 mL. Thêm vào 1 mL dung dịch tinh bột 0.5 %, chuẩn độ bằng dung dịch iod nồng độ 0.01 N

Tính toán hàm lượng vitamin C trong quả theo công thức (14) và độ hao hụt vitamin C theo công thức (15).

$$\text{Hàm lượng vitamin C trong quả: } \frac{0.881 \times V}{0.25} \text{ (mg/g) (14)}$$

V: Thể tích dung dịch iod tiêu tốn (mL).

$$\text{Độ hao hụt vitamin C} = \left(1 - \frac{TCC_t}{TCC_0}\right) \times 100 \text{ (\%)} \text{ (15)}$$

TCC_0 : Hàm lượng vitamin C ở ngày 0.

TCC_t : Hàm lượng vitamin C tại thời điểm t (ngày).

2.6.2.5 Đánh giá hàm lượng chlorophyll.

Chlorophyll và carotenoid được phân hủy nhằm giảm thiểu sự kích thích quá mức đối với hệ thống quang hợp, đồng thời ngăn chặn sự tích tụ các dạng oxy phản ứng (ROS). Do tính chất phản ứng mạnh, ROS thúc đẩy quá trình oxy hóa và trùng hợp các hợp chất phenolic, dẫn đến sự hình thành các sắc tố nâu. Những sắc tố nâu này đóng vai trò quan trọng trong việc bảo vệ cây trồng khỏi tác động của bức xạ quá mức sau đó [70]. Hàm lượng chlorophyll trong quả được xác định dựa trên công thức trong nghiên cứu trước đó của Domanda (2024) [70]

Nho được lột vỏ, chú ý cạo sạch phần thịt còn sót trên quả và thấm nhẹ cho vỏ được khô, cân khối lượng vỏ quả. Chlorophyll trong vỏ mỗi quả nho được chiết với 5 mL acetone 85 %, dịch chiết được đo độ hấp thụ UV ở các bước sóng 662 nm, 644 nm, hàm lượng chlorophyll a và chlorophyll b được tính theo công thức.

$$\text{Chlorophyll a} = \frac{(A_{662} \times 9.78) - (A_{644} \times 0.99)}{m_s} \times V \text{ (16)}$$

$$\text{Chlorophyll b} = \frac{(A_{644} \times 21.40) - (A_{662} \times 4.65)}{m_s} \times V \text{ (17)}$$

Trong đó:

A_{662} : Độ hấp thụ UV ở 662 nm; A_{644} : Độ hấp thụ UV ở 644 nm.

V: Thể tích acetone sử dụng (5 mL); m_s : Khối lượng vỏ quả.

CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ BIỆN LUẬN

3.1 KẾT QUẢ QUÁ TRÌNH CHIẾT TÁCH LIGNIN TỪ VỎ SÀU RIÊNG VÀ XÁC ĐỊNH CẤU TRÚC.

3.1.1 Kết quả quy trình chiết tách lignin

3.1.1.1 Tiền xử lý nguyên liệu

Từ 2 kg vỏ sấu riêng tươi thu được 240 g vỏ sấu riêng khô, độ ẩm nguyên liệu ban đầu là 88 %. Bột vỏ sấu riêng nguyên liệu sau quá trình tiền xử lý có màu vàng nhạt, kích thước đồng đều, trong quá trình bảo quản trong lọ kín ở nhiệt độ phòng có độ ẩm khoảng 5%.

Nguyên liệu sợi từ vỏ sấu riêng sau khi trải qua hai quy trình loại hợp chất thiên nhiên tan trong ethanol và chiết loại pectin. Sản phẩm sau khi trải qua xử lý thu được lignocellulose với hiệu suất 65.28 %.

3.1.1.2 Xác định hàm lượng lignin và holocellulose

Thông qua phản ứng phân hủy lignin, ta có thể xác định được hàm lượng lignin có trong vỏ sấu riêng phần hòa tan trong quá trình đun NaClO_2 và acetic acid là lignin, phần sợi màu vàng thu được là holocellulose.

Hàm lượng lignin trong vỏ sấu riêng 17.19 %, đây là một nguồn tiềm năng rất lớn trong việc khai thác và ứng dụng. Với ưu thế nguồn phế phẩm vỏ sấu riêng dồi dào và nguồn cung lâu dài vấn đề khai thác lignin trong vỏ sấu riêng Ri6 rất đáng quan tâm chú ý. Việc khai thác hiệu quả lignin từ vỏ sấu riêng giúp giải quyết vấn đề môi trường và cung cấp nguồn nguyên nhiên liệu tiết kiệm chi phí, phát triển kinh tế. Điều này đặc biệt quan trọng khi lignin là một hợp chất có giá trị cao, được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực như y sinh học, công nghiệp vật liệu, hoặc sản xuất bao bì phân hủy sinh học.

Bảng 3.1 Các thành phần hóa học trong vỏ sấu riêng Ri6

Thành phần		Hàm lượng (%)
Độ ẩm		5
Hợp chất tan trong ethanol		12.85
Pectin		9.06
Lignocellulose	Holocellulose	48.09
	Lignin	17.19
Các hợp chất khác		7.81

3.1.1.3 Chiết tách lignin bằng phương pháp Kraft và Alkaline.

Quy trình Kraft và quy trình alkaline là quy trình tách lignin cực thông dụng ở ngành công nghiệp giấy. Trong nghiên cứu này, cả 2 quy trình này cho phép loại bỏ lượng lớn lignin và hemicellulose khỏi vỏ sần riêng dưới dạng hoà tan thành dịch đen, phần rắn còn lại là sợi cellulose thô. Hiệu suất lignin thu hồi từ dịch đen bằng acid sẽ được tính hiệu suất so với khối lượng nguyên liệu bột vỏ sần riêng ban đầu và so với hàm lượng lignin tổng trong nguyên liệu được xác định bằng quy trình NaClO_2 và CH_3COOH . Các kết quả nghiên cứu được tổng hợp trong bảng 4. Lignin thu hồi được từ phương pháp Kraft có hiệu suất cao hơn lignin thu hồi bằng phương pháp alkaline. Về mặt tổng quan cho thấy các hạt lignin thu được ở cả hai phương pháp dạng hạt rắn xộp, màu nâu sẫm.

Bảng 3.2 Tổng hợp kết quả thu lignin và sợi cellulose thô bằng quy trình Kraft và alkaline

Thông số	Quy trình xử lý	
	Kraft	Alkaline
Tỉ trọng dịch đen (g/cm^3)	1,1677	1,1173
Hàm lượng chất khô trong 1mL dịch đen	2,3961	2,1754
Hiệu suất thu lignin so với khối lượng bột vỏ sần riêng	13.21 %	7.96 %
Hiệu suất thu hồi lignin so với lượng lignin tổng	76.85 %	46.30 %
% Cellulose thô	35,22 %	36,75 %

Đối chiếu với nghiên cứu của Juliana M. Jardim, et al. (2022) [59] với 100 (g) gỗ trong các điều kiện nghiên cứu, kết quả cho thấy hiệu suất thu lignin bằng phương pháp Kraft trong khoảng 66-81%, hiệu suất này sẽ phụ thuộc vào từng loại gỗ. Theo tính toán cho thấy quy trình Kraft trong nghiên cứu này thu hồi được 76.85 % lignin trong vỏ sần riêng, mức hiệu suất này là phù hợp với hiệu suất nghiên cứu của Juliana M. Jardim. Hiệu suất thu hồi lignin bằng phương pháp Alkaline 46.30 % thấp hơn hẳn so với phương pháp Kraft cho thấy khả năng hòa tan lignin từ vỏ sần riêng của hỗn hợp NaOH và Na_2S tốt hơn so với việc chỉ sử dụng một tác chất duy nhất là NaOH , mặc dù nguyên liệu bột vỏ sần riêng không cứng và chắc như gỗ. Điều này có thể giải thích là do trong quy trình Kraft, do sự có mặt của Na_2S nên tuy tỉ lệ nguyên liệu và tác

chất như nhau nhưng so về độ kiềm hoạt động của hai dung dịch có sự khác biệt rất lớn, tác chất Na_2S ngoài tác dụng tạo môi trường kiềm hòa tan lignin mà còn phản ứng trực tiếp lên hợp chất lignin tạo nên các sản phẩm dễ hòa tan, dẫn đến hiệu suất tác chiết cao hơn [71]. Tuy nhiên, phương pháp Alkaline chỉ sử dụng tác chất là NaOH sẽ giữ được cấu trúc cơ bản gần với cấu trúc lignin ban đầu nhất. So với lignin chiết tách bằng phương pháp Kraft, có khả năng một lượng nhỏ lưu huỳnh tồn tại trong cấu trúc dưới dạng các nhóm thiol aliphatic. [72]

3.1.2 Xác định cấu trúc lignin

3.1.2.1 Xác định hàm lượng đường trong lignin

Trong quá trình chiết tách lignin ra khỏi sinh khối thực vật, sẽ có một lượng lớn carbohydrate trong phức hợp lignin/carbohydrate cũng hòa tan theo cơ chế phản ứng bóc tách, điều này làm cản trở cho độ tinh khiết của lignin chiết tách và gây khó khăn cho việc xác định chính xác cấu trúc lignin [73]. Một số nghiên cứu đã cho thấy sự tồn tại của carbohydrate, đặc biệt là đường hemicellulose trong lignin được tạo ra trong các phương pháp chiết tách khác nhau [74]. Vì vậy quy trình đun ở 70 °C, trong môi trường acid loãng có độ pH = 2 là cần thiết do độ hòa tan của hemicellulose thấp hơn trong điều kiện acid [74]. Quy trình này sẽ quá trình cắt đứt liên kết của phức hợp hemicellulose/lignin từ đó lignin sau tinh chế sẽ có độ tinh khiết cao. Phương pháp anthrone test cho thấy hàm lượng đường còn lại trong lignin sau khi chiết tách sẽ chứng minh hiệu quả của quy trình đun ở 70 °C, trong môi trường acid loãng có độ pH = 2. Đối với việc định lượng đường bằng phương pháp anthrone, độ hấp thụ màu vàng được đo hấp thụ UV ở 620 nm. Phương pháp này có nhược điểm là không phải tất cả đường đều tạo thành phức hợp màu có cùng độ hấp thụ. Cường độ hấp thụ của heptose và pentose thấp hơn hexose, tuy vậy xét nghiệm anthrone có thể được coi là một cách chính xác để định lượng tổng lượng đường trung tính [61]. Khả năng phản ứng của thuốc thử anthrone với các thành phần đường khác nhau được đánh giá bằng cách dựa trên phương trình đường chuẩn dung dịch tinh khiết của glucose trong đệm.

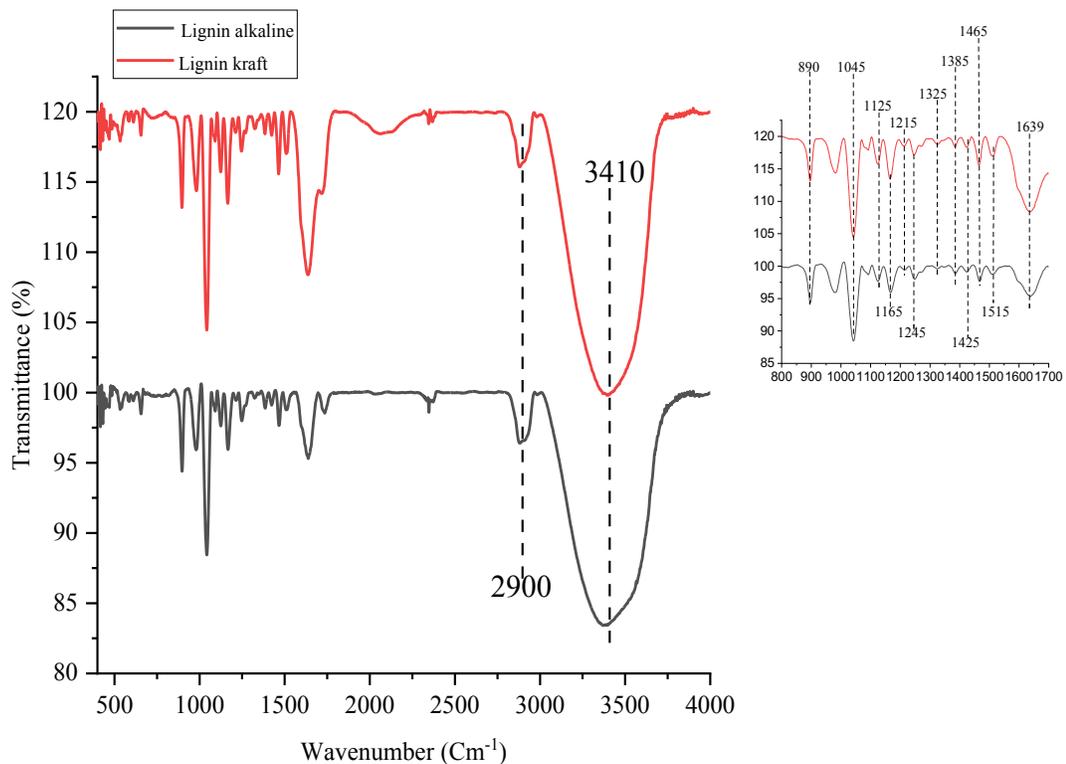
Phương trình đường chuẩn $y = 0.0043x - 0.009$ với $R^2 = 0.98771$, trong đó trục y tương ứng với kết quả độ hấp thụ và trục x tương ứng với giá trị nồng độ. Giá trị hàm lượng đường trong lignin ở các trường hợp thí nghiệm được mô tả trong bảng 3.3.

Bảng 3.3 Hàm lượng carbohydrat trong lignin tính theo glucose

	Lignin Kraft xử lý (1000 ppm)	Lignin alkaline xử lý (1000 ppm)	Lignin Kraft chưa xử lý (500 ppm)	Lignin alkaline chưa xử lý (500 ppm)
Nồng độ (ppm)	2.56	5.58	19.07	35.35
Hàm lượng (%)	0.256	0.558	3.814	7.07

Kết quả quy trình xác định hàm lượng carbohydrat trong lignin cho thấy, sau khi đun kết tủa lignin 1 giờ ở 70 °C trong môi trường pH 2, hàm lượng đường có trong lignin giảm đến 93.29 % đối với lignin Kraft và 92.11 % đối với lignin alkaline. Điều này làm tăng độ tinh khiết của lignin góp phần cho việc xác định cấu trúc lignin được chính xác.

3.1.2.2 Quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier của lignin.

**Hình 3.1 Phổ FTIR của mẫu lignin Kraft và lignin alkaline chiết từ vỏ sấu riêng**

Phương pháp FTIR thông qua khả năng hấp thụ hồng ngoại cung cấp nhanh, chính xác thông tin hữu ích về các nhóm chức đặc trưng của lignin Kraft và lignin alkaline chiết tách được từ vỏ sấu riêng. Từ hình 3.2 ta có bảng 3.4 tổng hợp các nhóm chức đặc trưng của lignin.

Bảng 3.4 Tổng hợp các đỉnh hấp thụ và các nhóm chức đặc trưng trong FTIR của lignin

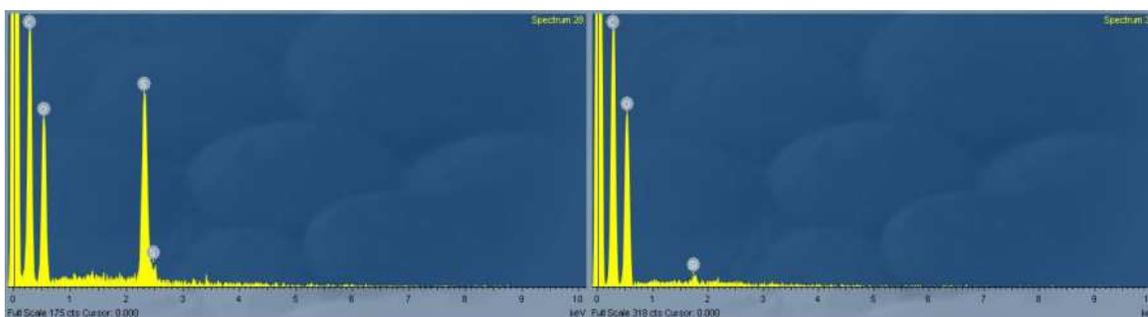
Dao động (cm ⁻¹)	Đặc trưng nhóm chức
3410	Đặc trưng nhóm hydroxyl có nhiều trong hợp chất phenolic
2900; 1385	C-H của methyl và nhóm methylene [64], [21]
1639; 1515; 1465; 1425	Đặc trưng của vòng thơm trong lignin [75]
1325; 1245; 1045	C-O đặc trưng của lignin đơn vị syringyl và guaiacyl [21]
1165; 1125	Liên kết C-H của lignin guaiacyl và syginryl [64]
890	Dao động của C-H vòng thơm có nhóm thế [22]

Các nhóm chức đặc trưng của lignin Kraft và lignin alkaline được mô tả trong bảng. Hình cho thấy độ truyền qua của các nhóm chức đặc trưng có trong cấu trúc lignin. Phổ FTIR của hai mẫu lignin cho thấy sự xuất hiện các mũi ở 3410 cm⁻¹ dạng bầu rộng đặc trưng cho nhóm chức hydroxyl có nhiều trong các hợp chất polyphenol. Các dao động ở vị trí 2900, 1385 cm⁻¹ thể hiện sự hiện diện của liên kết C-H trong các nhóm methyl và methylene [64][21]. Các peak 1639, 1515, 1465; 1425 cm⁻¹ chính là các dao động đặc trưng cho vòng thơm của lignin đã được công bố trong các nghiên cứu trước đó [75]. Ở vị trí 1325, 1245, 1045 cm⁻¹ được cho là sự xuất hiện của liên kết C-O trong lignin syringyl và guaiacyl (đơn vị lignin S và G) [64][21]. Liên kết C-H tạo các dao động ở vị trí 1165, 1125 cm⁻¹ cho thấy có khả năng cả hai đơn vị lignin G và S đều có thể xuất hiện [64]. Ở dao động 890 cm⁻¹ cho thấy sự xuất hiện của liên kết C-H và H dao

động ra khỏi mặt phẳng vòng thơm, thể hiện cho việc vòng thơm có xuất hiện nhóm thế [22].

Từ kết quả phân tích FTIR, đối chiếu tài liệu tham khảo cho thấy lignin được chiết tách thành công từ vỏ sấu riêng bằng phương pháp Kraft và alkaline, kết quả cho thấy hợp chất lignin chiết tách với cấu trúc cơ bản đồng nhất. Sự khác biệt của lignin chiết tách trong nghiên cứu này là sự xuất hiện đỉnh hấp thụ ở $\sim 1710\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho liên kết C=O, độ hấp thụ này ở lignin Kraft mạnh hơn lignin alkaline. Nguyên nhân là do trong nghiên cứu này sự dụng dung dịch có độ kiềm hoạt động cao và dung dịch Kraft có hàm lượng kiềm hoạt động cao hơn ở dung dịch alkaline vì vậy sự oxy hóa cấu trúc trong quá trình cắt mạch lignin sẽ mạnh hơn [71]. Không thấy sự tồn tại đỉnh peak đặc trưng của nhóm thiol trong kết quả phân tích FTIR lignin Kraft, nguyên nhân này có thể là do hàm lượng lưu huỳnh trong lignin Kraft thấp. Ngoài ra, sự phân cực thấp của liên kết S-H cũng khiến khiến các tín hiệu đỉnh hấp thụ của nhóm thiol trong phổ hồng ngoại đôi khi rất thấp và khó nhận thấy. Điều này có thể là nguyên nhân dẫn đến sự khó khăn trong việc phát hiện cường độ tín hiệu của các nhóm thiol trong phân FTIR [76]. Trong nghiên cứu này, việc sử dụng khí CO₂, một loại khí rẻ tiền và sẵn có, để hạ pH dịch đen đã giúp giảm sử dụng một lượng acid đáng kể, góp phần cải thiện quy trình thân thiện hơn với môi trường.

3.1.2.3 Phân tích thành phần nguyên tố



Hình 3.2 Phân tích nguyên tố lignin bằng phương pháp EDX

Quá trình phân tích nguyên tố trong lignin được thể hiện trong bảng và hệ số các nguyên tố trong công thức thực nghiệm (CTTN) được tính bằng tỉ lệ phần trăm nguyên tố chia cho khối lượng phân tử của nguyên tố.

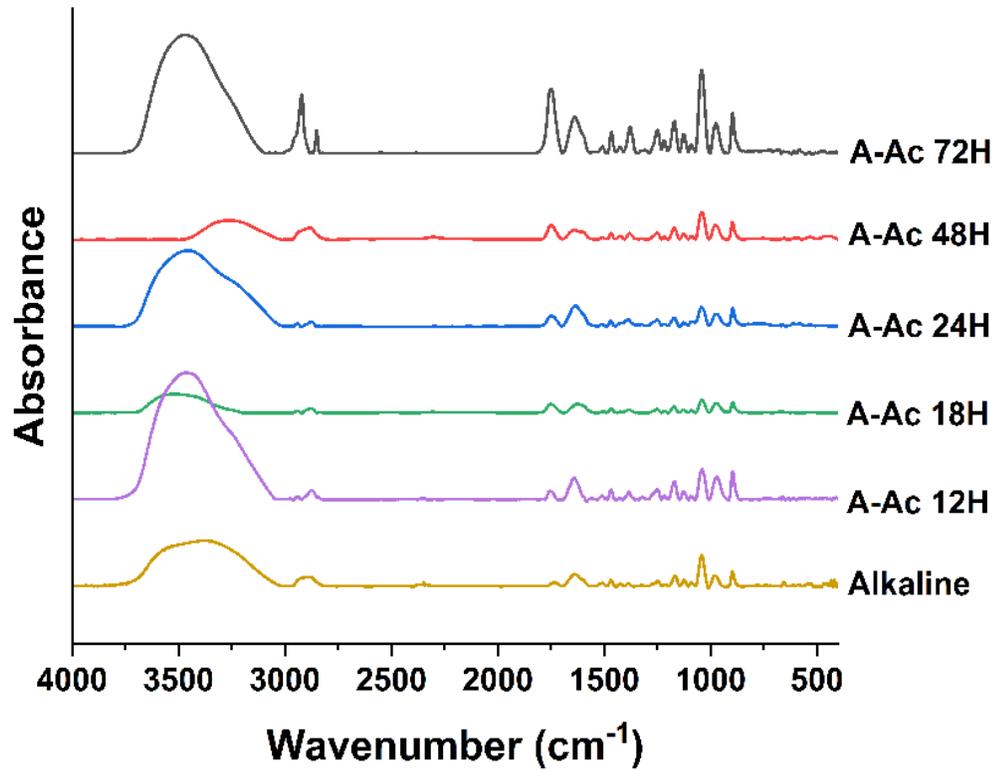
Bảng 3.5 Thành phần nguyên tố, hàm lượng tro và CTTN của lignin

	C	H	O	N	S	Tro	CTTN
Lignin Kraft	53.81	4.36	36.37	0.24	4.99	0.23	$C_{4.48}H_{4.36}O_{2.27}N_{0.017}S_{0.156}$
Lignin alkaline	58.70	4.80	35.59	0.32	0.48	0.11	$C_{4.89}H_{4.80}O_{2.23}N_{0.023}S_{0.015}$

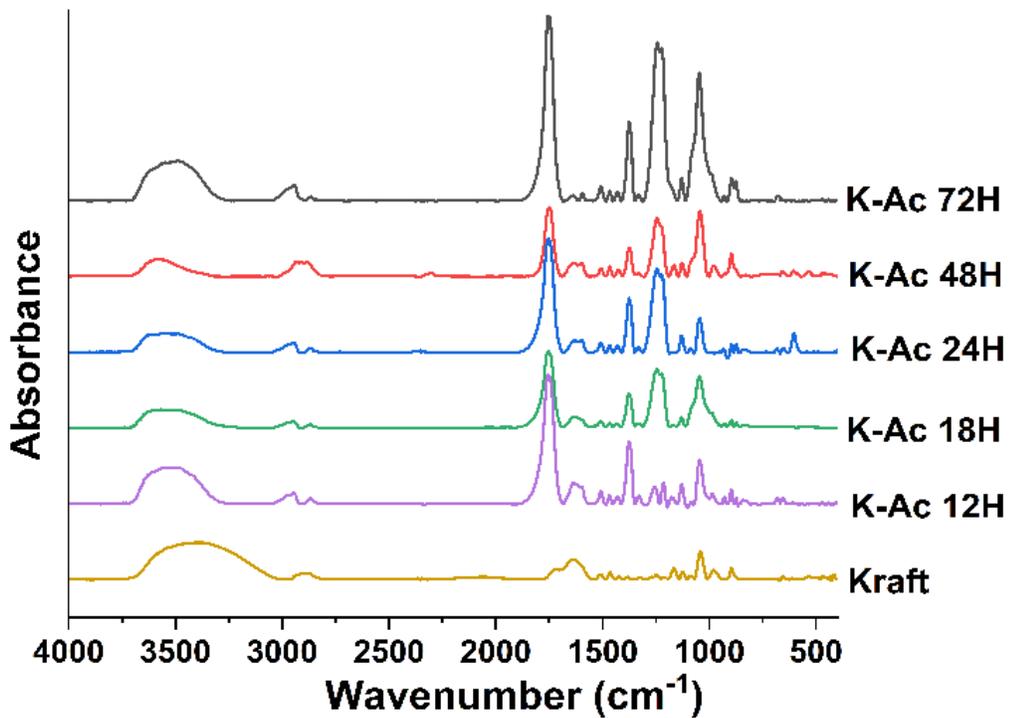
Trong quá trình chiết tách ra khỏi sinh khối, lignin đã được xử lý qua một giai đoạn nung với acid, điều này góp phần làm cho hàm lượng tro trong lignin chỉ vào khoảng 0.23 % với lignin Kraft và 0.11 % với lignin alkaline. Các hàm lượng C, H, O trong các mẫu lignin chiết tách bằng 2 phương pháp khác nhau có sự khác biệt nhất định. Hàm lượng oxy của lignin Kraft và lignin alkaline trong nghiên cứu này tương đối cao và hàm lượng của nguyên tố oxy trong cấu trúc lignin Kraft cao hơn hàm lượng oxy trong lignin alkaline. Điều này phù hợp với độ hấp thụ ở đỉnh $\sim 1710\text{ cm}^{-1}$ trong FTIR, cho thấy sự gia tăng của liên kết C=O trong cấu trúc. Vấn đề này đã được giải thích trước đó là do độ kiềm hoạt động cao dẫn đến do sự thoái hóa oxy hóa cấu trúc đã đưa các nhóm ketone, carbonyl và este vào cấu trúc lignin [74]. Nhìn chung, các hàm lượng nguyên tố trong lignin sẽ có sự khác biệt bởi phương pháp chiết tách, nguồn cung cấp lignin tự nhiên. Chúng sẽ phản ánh sự cân bằng giữa các nhóm carbon thơm và nhóm chức có oxy trong cấu trúc, điều này ảnh hưởng đến độ hòa tan, khả năng hoạt động, ứng dụng của lignin.

Ngoài ra trong phương pháp Kraft có với sự tham gia của tác chất Na_2S tác dụng vào cấu trúc trong quá trình cắt mạch dẫn đến hàm lượng lưu huỳnh của lignin Kraft cao hơn 10 lần so với hàm lượng lưu huỳnh trong lignin alkaline. Phổ tán sắc năng lượng tia X, cũng là một minh chứng cho thấy sự xuất hiện của lưu huỳnh chỉ có ở lignin Kraft. Vấn đề này đã được giải thích trước đó do các nhóm thiol được tạo ra trong quá trình chiết tách bởi một phần tác chất Na_2S tác dụng trực tiếp lên cấu trúc lignin [72]. Điều này sẽ vô tình giúp cho lignin Kraft có độ hòa tan tốt hơn trong nước và dung môi phân cực, góp phần làm tăng khả năng tham gia vào các phản ứng liên kết chéo do sự hiện diện của các nhóm oxy và lưu huỳnh tăng, khiến nó phù hợp để ứng dụng trong vật liệu biocomposite. Ngoài ra, một lượng ít lưu huỳnh trong lignin Kraft cũng cho thấy tiềm năng bảo quản nông sản nhờ vào hoạt tính kháng nấm, kháng khuẩn của chúng.

3.1.2.4 Kết quả quá trình acetyl hoá lignin



Hình 3.3 Độ hấp thụ đặc trưng trong FTIR của lignin alkaline acethyl hóa



Hình 3.4 Độ hấp thụ đặc trưng trong FTIR của lignin Kraft acethyl hóa

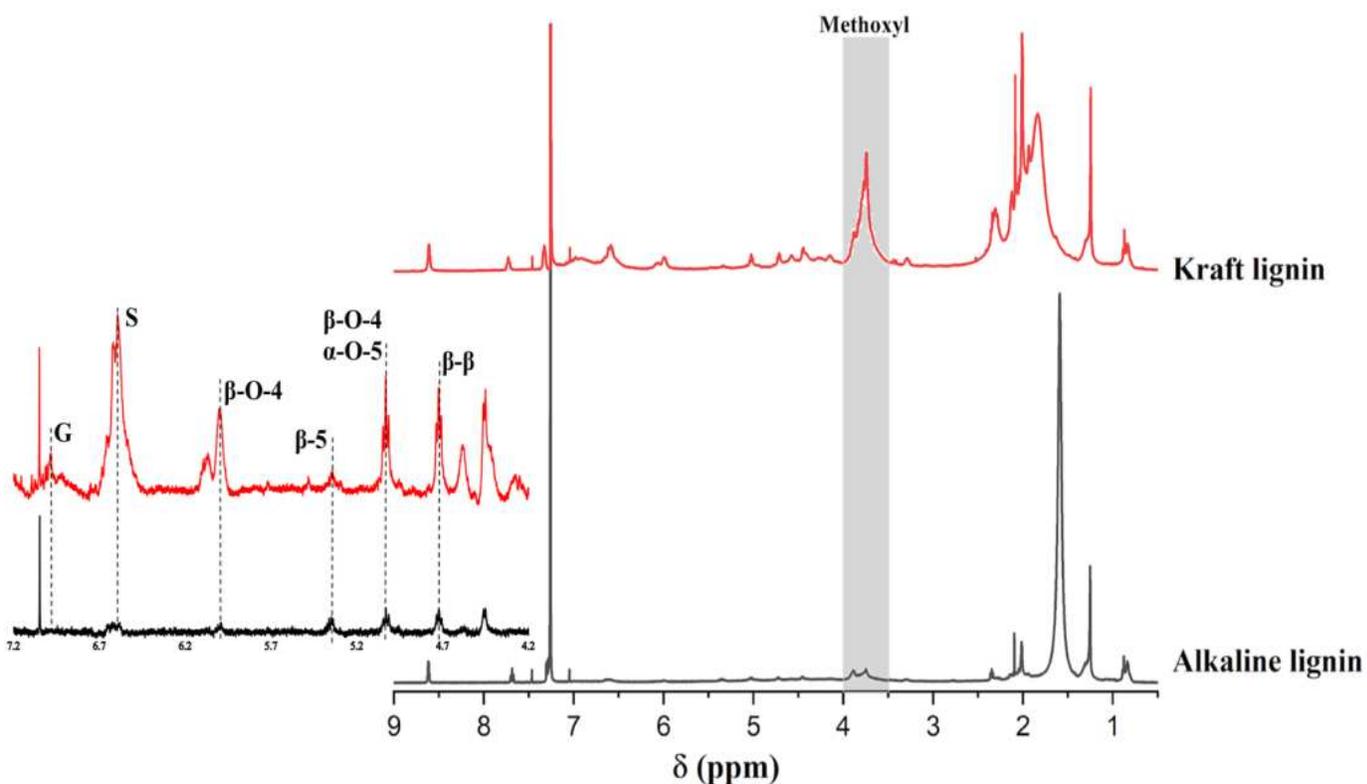
Đánh giá kết quả quá trình acetyl hoá lignin bằng phương pháp FTIR với sự giảm độ hấp thụ của nhóm hydroxyl ở vùng $3000 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ gia tăng sự hấp thụ ở các vùng ~ 1350 và $\sim 1750 \text{ cm}^{-1}$ tương ứng với các nhóm methyl acetate và nhóm ester. Điều này có thể được giải thích là do quá trình acetyl hóa nhóm hydroxyl phenolic và aliphatic. Ở các khoảng thời gian acetyl hoá từ 12, 18, 24, 48, 72 giờ đều cho thấy sự gia tăng hấp thụ trên FTIR ở các mẫu lignin Kraft và alkaline ở các vùng ~ 1350 và $\sim 1750 \text{ cm}^{-1}$ (hình 3.3; 3.4) cho thấy quá trình acetyl hoá đã được diễn ra thành công. Các đỉnh peak ở các vùng khác trong cấu trúc lignin đã acetyl hoá tương tự như lignin không acetyl hoá, cho thấy cấu trúc của lignin không bị biến đổi sau quá trình. Tuy nhiên, để đánh giá thời gian phản ứng tốt nhất cần dựa trên DS cao nhất đã được tính trong bảng 3.6 cho thấy quá trình acetyl hoá lignin độ thay thế DS tăng dần theo thời gian phản ứng. Điều này có thể giải thích là do thời gian tăng làm thuận lợi hơn cho việc hấp thụ và khuếch tán các tác chất phản ứng và các lignin [77]. Tuy nhiên từ thời gian 48 giờ cho đến 72 giờ DS có xu hướng giảm. Điều này có thể giải thích là do khi thời gian phản ứng dài các sản phẩm tạo thành có thể dịch chuyển theo chiều phản ứng nghịch làm phân hủy các sản phẩm tạo thành.

Từ kết quả phân tích FTIR và đánh giá độ thay thế, có thể kết luận rằng ở thời gian 48 giờ các mẫu lignin được acetyl hóa với độ thay thế cao nhất. Từ đó, lignin đã acetyl hóa trong 48 giờ được lựa chọn để phân tích $^1\text{H-NMR}$ xác định cấu trúc lignin.

Bảng 3.6 Kết quả quá trình acetyl hóa lignin Kraft và lignin alkaline

Lignin Kraft				Lignin alkaline			
Thời gian	A_{OH}	A_{ref}	DS	Thời gian	A_{OH}	A_{ref}	DS
0 giờ	20.11	2.97	X	0 giờ	16.5	1.5	X
12 giờ	19.72	7.14	26.60	12 giờ	39.77	1.63	-
18 giờ	10.31	4.09	63.71	18 giờ	7.19	0.54	55.67
24 giờ	10.62	5.29	68.90	24 giờ	26.11	0.99	-
48 giờ	9.66	4.78	71.53	48 giờ	7.49	0.94	56.33
72 giờ	20.76	8.09	26.08	72 giờ	37.62	2.72	-

3.1.2.5 Phổ cộng hưởng từ hạt nhân lignin.



Hình 3.5 Phổ cộng hưởng từ hạt nhân của hai loại lignin

Phương pháp phân tích $^1\text{H-NMR}$ giúp chúng ta có cái nhìn sâu sắc để làm sáng tỏ cấu trúc hợp của lignin chiết tách từ vỏ sần riêng tạo điều kiện để hiểu hơn và mô tả tổng quan về cấu trúc C_9 của lignin chiết tách được. Ưu điểm của phương pháp này là hiện đại, độ chính xác cao, kết quả phân tích nhanh và lượng mẫu phân tích thấp. Từ hình 3.6 ta có bảng 3.5 và 3.6 mô tả các thông tin thu được từ $^1\text{H-NMR}$.

Bảng 3.7 Các tín hiệu $^1\text{H-NMR}$ và công thức C_9 của lignin Kraft từ vỏ sần riêng

Kraft				
δ (ppm)	Loại proton	Tính hiệu	Thành phần	Proton
6.50 – 8.00	Aromatic	1.25	7.86	0.34
5.25 – 6.25	Benzylic	0.28	1.76	0.08
4.00 – 5.25	Oxygenated aliphatic	0.65	4.09	0.18

3.50 – 4.00	Methoxyl	5.63	35.41	1.54
2.50 – 3.50	Aliphatic	0.12	0.75	0.03
2.34 – 2.50	Aromatic acetoxy	1.95	12.26	0.53
1.97 – 2.15	Aliphatic acetoxy	3.47	21.82	0.95
0.5 – 1.5	Non-oxygenated aliphatic	2.55	16.04	0.70
Total		15.9	100	4.36
Công thức C ₉		C ₉ H _{6.39} N _{0.04} S _{0.35} O _{3.39} (OCH ₃) _{1.16}		
Khối lượng phân tử		226.13		
DBE		6.22		

Bảng 3.8 Các tín hiệu ¹H-NMR và công thức C₉ của lignin alkaline từ vỏ sấu riêng

Alkaline				
δ (ppm)	Loại proton	Tính hiệu	Thành phần	Proton
6.50 – 8.00	Aromatic	1.4	14.86	0.71
5.25 – 6.25	Benzylic	0.22	2.34	0.11
4.00 – 5.25	Oxygenated aliphatic	0.78	8.28	0.40
3.50 – 4.00	Methoxyl	2.34	24.84	1.19
2.50 – 3.50	Aliphatic	0.06	0.64	0.03
2.34 – 2.50	Aromatic acetoxy	0.37	3.93	0.19

1.97 – 2.15	Aliphatic acetoxy	1.61	17.09	0.82
0.5 – 1.5	Non-oxygenated aliphatic	2.64	28.03	1.35
Total		9.42	100	4.80
Công thức C ₉		C ₉ H _{7.23} N _{0.05} S _{0.03} O _{3.64} (OCH ₃) _{0.79}		
Khối lượng phân tử		200.01		
DBE		5.99		

Phổ ¹H-NMR của hai lignin đã acetyl hóa được phân tích để làm sáng tỏ công thức C₉ tương đối của chúng. Từ bảng tổng hợp 3.6, 3.7 đã cung cấp thông tin về các tín hiệu proton và thành phần proton của các nhóm chức lignin như trong các công bố trước đây [62][64]. Các tín hiệu proton aromatic xuất hiện ở độ dịch chuyển từ 6.50 đến 8.0 ppm, cụ thể là tín hiệu trong khoảng 7.5–7.6 ppm cho thấy đó là proton aromatic ortho C=O, tín hiệu 6.9–7.0 cho kết quả của sự tồn tại aromatics và vinyl 6.7–7.1 proton aromatic trong đơn vị lignin guaiacyl (G) chỉ có ở Kraft, 6.25 – 6.7 proton aromatic trong đơn vị lignin syringyl (S) có ở cả hai [62]. Ở độ dịch chuyển 5.20 đến 6.20 được cho là sự xuất hiện của các proton benzylic, ở độ dịch chuyển 5.75 – 6.20 được cho là của noncyclicbenzylic, ở độ dịch chuyển 5.20 – 5.75 là của cyclicbenzylic. Tín hiệu từ 4.00 đến 5.20 ppm và 0.50 đến 1.50 ppm biểu thị các tín hiệu proton aliphatic có oxy và aliphatic không oxy. Đặc biệt, các proton đặc trưng trong nhóm methoxyl (–OCH₃) của monolignols G và S xuất hiện từ vùng 3.50 đến 4.00 ppm, đóng vai trò quan trọng đối với sự đa dạng về cấu trúc của lignin. Các proton acetoxy trong tín hiệu khoảng từ 1.97 đến 2.50 ppm, cụ thể ở độ dịch chuyển từ 1.97 đến 2.15 ppm cho thấy sự tồn tại đặc trưng của proton aliphatic acetoxy, từ 2.15 đến 2.50 ppm cho thấy độ dịch chuyển của aromatic acetoxy. Từ các dữ liệu thu được, dựa vào các kết quả công bố trước đó có thể dự đoán công thức C₉ tổng quát của lignin từ vỏ sần riêng chiết tách theo 2 phương pháp Kraft và alkaline như đã mô tả trong bảng 3.6 và 3.7 cũng như tính toán được khối lượng phân tử, độ DBE.

Các công thức dự đoán C_9 của lignin Kraft là $C_9H_{6.39}N_{0.04}S_{0.35}O_{3.39}(OCH_3)_{1.16}$, độ DBE 6.22 và khối lượng phân tử là 226.13; lignin alkaline có công thức $C_9H_{7.23}N_{0.05}S_{0.03}O_{3.64}(OCH_3)_{0.79}$, DBE 5.99 và khối lượng phân tử là 200.01. Kết quả trên ước tính từ các công thức thực nghiệm và tỷ lệ tích hợp của các proton trong các nhóm methoxyl. So sánh thấy có sự khác biệt với các công thức của lignin gỗ cứng, đã được công bố trước [62][64]. Quan sát này có thể được quy cho việc phân loại lignin là một trong những polymer có cấu trúc phức tạp. Các nguồn thực vật, bộ phận chiết tách, thời gian sinh trưởng và phương pháp chiết tách sẽ ảnh hưởng rất lớn đến cấu trúc lignin chiết tách được.

Tuy nhiên, lignin sần riêng chủ yếu bao gồm các đơn vị syringyl, được chứng minh bằng đỉnh ở 6.62 ppm tương ứng với proton aromatic của đơn vị S trong phổ 1H -NMR của cả hai lignin; ngược lại, một đỉnh không đáng kể ở 6.98 ppm biểu thị proton thơm trong đơn vị G, chỉ xuất hiện trong phổ NMR của lignin Kraft [62][78].

Trong nghiên cứu này cho thấy, ở lignin có nguồn gốc từ vỏ sần riêng có cường độ tín hiệu ở vùng 0.50 đến 1.50 ppm biểu thị các tín hiệu proton aliphatic không oxy, mặc dù các proton ở vùng này thường cho tín hiệu rất thấp đối với các nghiên cứu trước đây do hydrocarbon gây ra. Trường hợp này được giải thích là do vỏ sần riêng đã trải qua các bước xử lý bằng ethanol tuyệt đối, tuy nhiên các proton aliphatic đó có thể không chỉ bắt nguồn từ chất gây ô nhiễm hydrocarbon mà còn từ cấu trúc lignin bản địa, một số hợp chất bị phân mảnh từ một số lignin khác [79][80]. Ngược lại, DBE có nguồn gốc từ hai công thức C_9 khá cao, do đó phát hiện này một lần nữa chứng minh sự phân hủy oxy hóa của lignin tự nhiên trong quá trình Kraft và alkaline.

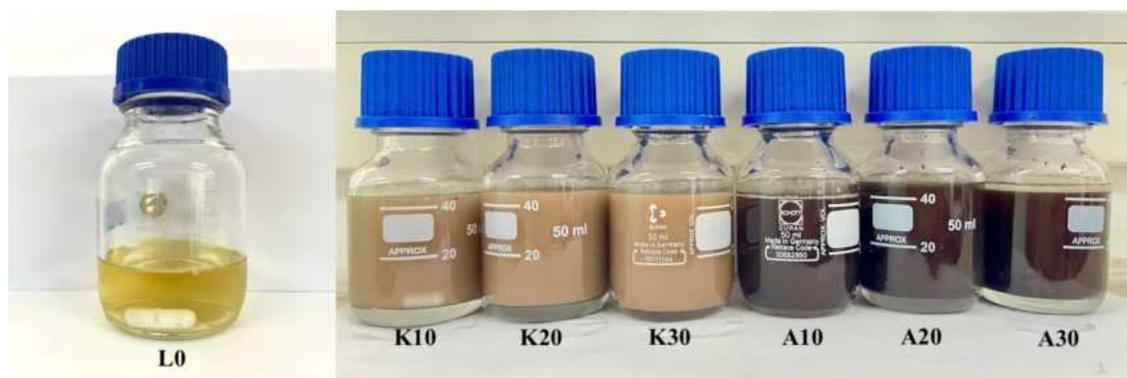
Hơn nữa, kết quả phổ proton cho thấy các liên kết đại diện trong ma trận lignin sần riêng bao gồm β - β (H_α ở 4,72 ppm), β -O-4 và α -O-5 (H_α ở 5,03 ppm, H_β ở 4,45 ppm), β -O-4 (H_α ở 6,00 ppm, H_β ở 4,58 ppm) và β -5 (H_α ở 5,45 ppm) [81][82]. Liên kết β - β chiếm phần lớn hơn liên kết β -O-4 trong khung lignin sần riêng do tính liên kết β - β cao của xu hướng đơn vị sinapyl trong lignin giàu đơn vị sinapyl [83]. Ngoài ra, phổ cộng hưởng còn cho thấy sự thay đổi hóa học trong cấu trúc lignin Kraft so với lignin alkaline, không chỉ các loại monolingol mà còn bao gồm các liên kết giữa các đơn vị. Trong lignin alkaline hầu như chỉ có đơn vị S và đơn vị S bị oxy hóa (độ dịch chuyển từ 7,20 đến 7,36 ppm) [79][83] trong khi lignin Kraft chứa một lượng nhỏ đơn vị G. Do sự chồng chập tín hiệu của các proton trong đơn vị H và đơn vị S bị oxy hóa trong phổ 1H -NMR, nên không thể xác nhận sự hiện diện của đơn vị H trong lignin sần riêng, bởi lẽ đơn vị H vốn dĩ đã rất thấp. Liên quan đến sự phân bố các liên kết

giữa lignin G và S, các liên kết β -O-4, β - β và β -5 có số lượng tương tự trong lignin Kraft, trong khi loại β -O-4 có vai trò mờ nhạt hơn liên kết β - β trong cấu trúc lignin alkaline. Ngoài ra, ma trận phức hợp lignin bị ảnh hưởng mạnh bởi dung dịch Kraft, dẫn đến sự gia tăng DBE, phù hợp với đỉnh hấp thụ cao hơn ở bước sóng $\sim 1710\text{ cm}^{-1}$ trong quang phổ FTIR. So với các tài liệu trước đây, những kết quả này cho thấy cấu trúc lignin bị thay đổi vừa phải, đặc trưng bởi sự bảo tồn đáng kể các cấu trúc thơm và tăng cường tiềm năng cho các giá trị ứng dụng thực tiễn. Phát hiện này nhấn mạnh tính toàn vẹn về cấu trúc của lignin, ngay cả sau khi xử lý và nêu bật tính phù hợp của nó đối với các biến đổi hóa học tiếp theo. Nhìn chung, các phân tích FTIR, $^1\text{H-NMR}$, phân tích nguyên tố xác nhận rằng lignin được chiết xuất hiệu quả bằng phương pháp Kraft và phương pháp alkaline từ vỏ sấu riêng. Cụ thể, trong nghiên cứu này, việc sử dụng khí CO_2 , một nguồn sẵn có và tiết kiệm chi phí, để giảm độ pH của dịch đen đã làm giảm đáng kể lượng acid nguy hại, góp phần tạo ra một quy trình thân thiện với môi trường hơn phù hợp với xu thế hóa học xanh.

3.2 KẾT QUẢ TẠO MÀNG BIOCOMPOSITE CHITOSAN/LIGNIN VÀ XÁC ĐỊNH TÍNH CHẤT CỦA MÀNG

3.2.1 Kết quả quá trình tạo màng.

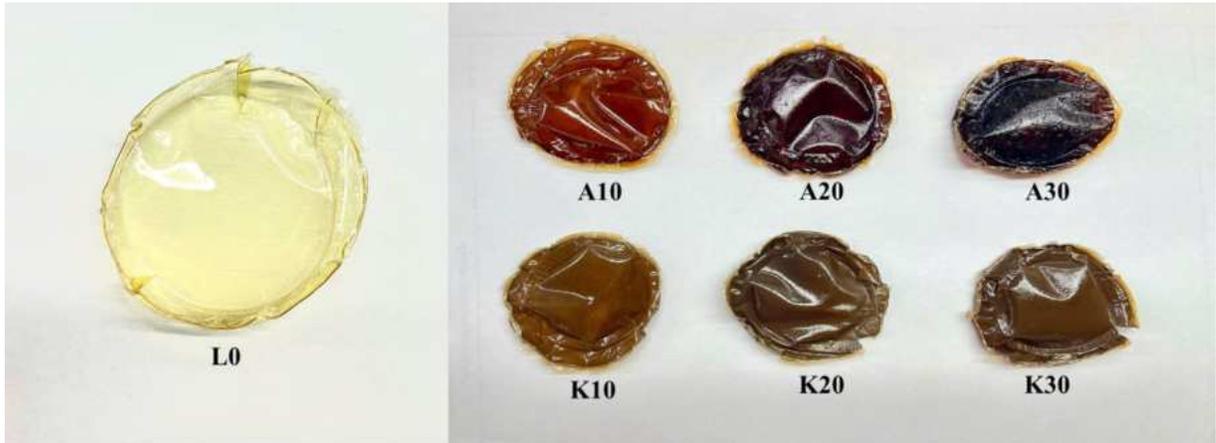
Sau 24 giờ khuấy, toàn bộ chitosan tan hoàn toàn trong dung dịch acid lactic 1 %. Kết quả thu được dung dịch chitosan 2 % trong suốt, đồng nhất có độ nhớt cao. Đối với hỗn hợp dung dịch tạo màng chitosan/lignin Kraft, lignin alkaline ở góc độ cảm quan cho thấy dung dịch lignin và dung dịch chitosan phân tán tốt vào nhau tạo thành dung dịch đồng nhất.



Hình 3.6 Dung dịch tạo màng chitosan/lignin

Màng biocomposite chitosan/lignin thể hiện màu sắc đồng nhất khi khô, dễ dàng bóc ra khỏi đĩa. Độ dẻo dai của màng phụ thuộc vào độ ẩm do đó khi bóc ra màng có xu

hướng co nhẹ ở môi trường độ ẩm thấp, màng có độ đàn hồi tốt. Đáng chú ý, màu sắc của màng trở nên đậm hơn khi hàm lượng lignin tăng lên, cho thấy mối liên hệ giữa độ đậm của màu và lượng lignin có trong cấu trúc màng. Điều này có thể làm thay đổi các tính chất của màng so với màng chitosan không bổ sung lignin.

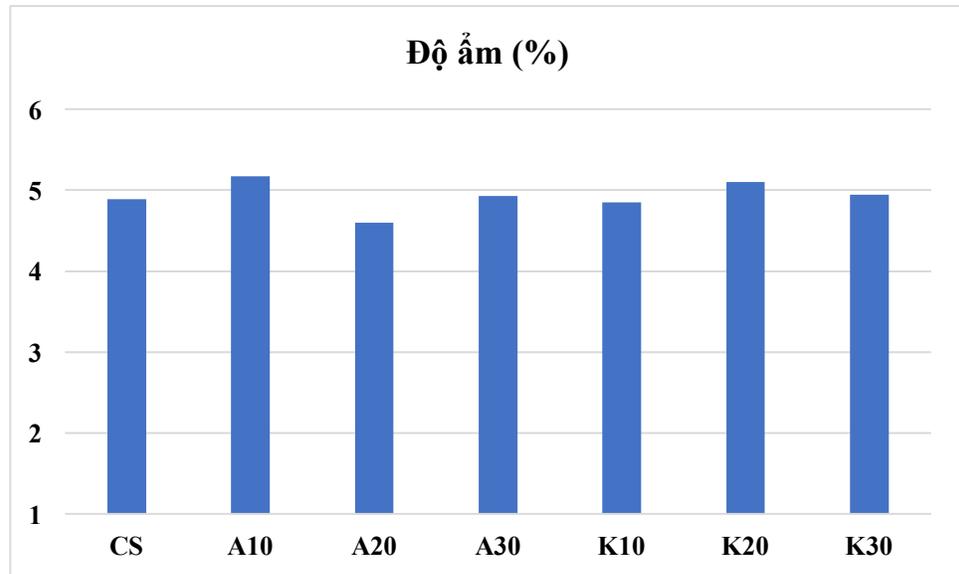


Hình 3.7 Màng chitosan/lignin khi bóc ra khỏi đĩa petri

3.2.2 Đánh giá các đặc tính cơ lý của màng

3.2.2.1 Xác định độ ẩm của màng

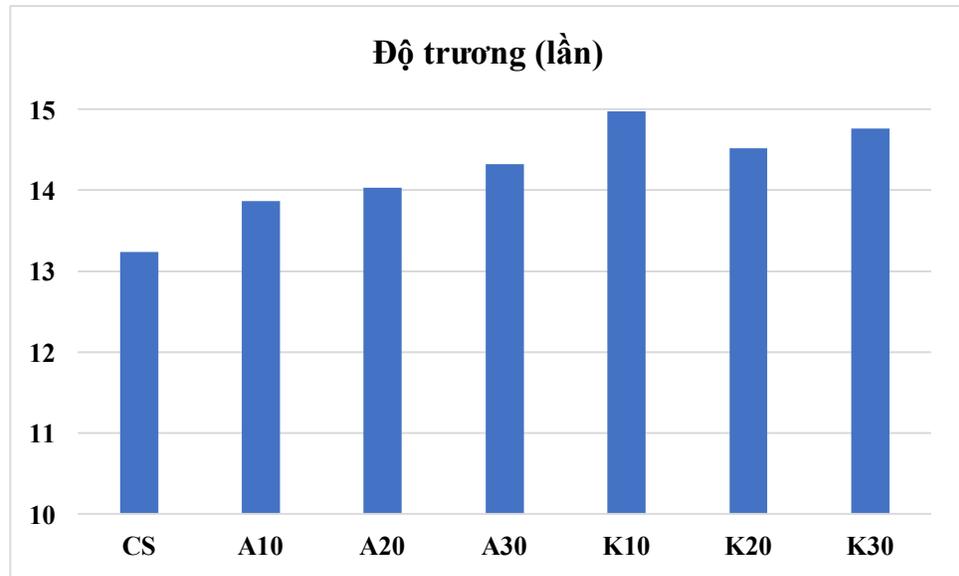
Độ ẩm của màng được tính toán dựa trên độ mất khối lượng của màng do làm khô. Hình thể hiện độ ẩm của màng trong các tỉ lệ lignin khác nhau. Độ ẩm trong màng là một yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến cấu trúc, chức năng và khả năng hoạt động và ứng dụng của màng. Màng cần duy trì một độ ẩm nhất định để giữ cho cấu trúc linh hoạt và bền vững, duy trì độ dẻo dai, đảm bảo khả năng chịu lực và đàn hồi tốt. Độ ẩm còn giúp cải thiện tính thấm của màng sinh học đối với hơi nước trong không khí, điều này làm tăng ứng dụng như bao bì thực phẩm. Trong nghiên cứu này ở điều kiện khảo sát thí nghiệm, kết quả cho ra độ ẩm của màng dao động trong khoảng từ 4.6 – 5.17 %, ở màng A10 và K20 là màng có độ ẩm cao nhất tuy không đáng kể. Nhìn chung, khi bổ sung lignin không làm ảnh hưởng nhiều đến độ ẩm của màng.



Hình 3.8 Biểu đồ mô tả độ ẩm của màng

3.2.2.2 Đánh giá độ trương nở của màng

Độ trương nở của màng sinh học được thể hiện trong (hình 3.10), là một yếu tố quan trọng trong việc đánh giá khả năng tăng kích thước khi hấp thụ chất lỏng của màng sinh học. Độ trương nở đề cập đến khả năng tăng kích thước và giữ nước của màng khi hấp thụ chất lỏng (thường là nước). Điều này ảnh hưởng đến nhiều đặc tính và ứng dụng của màng trong bảo quản hoa quả. Màng có độ trương nở tốt chứng tỏ màng có khả năng hút nước tốt, đây là điều kiện quan trọng trong quá trình bảo quản, đảm bảo khả năng ứng dụng của màng trong bảo quản sau thu hoạch. Ngoài ra, độ trương nở giúp màng sinh học trở nên mềm mại, dễ uốn, và hạn chế bị gãy nứt khi sử dụng. Tuy nhiên, độ trương nở quá mức có thể làm suy yếu cấu trúc màng, dẫn đến giảm độ bền cơ học. Ở thời gian 60 phút ngâm trong nước, các mẫu màng khảo sát thí nghiệm bắt đầu có dấu hiệu bị rã thành mảng nhỏ không giữ được cấu trúc ban đầu. Độ trương nở của màng có bổ sung lignin và không bổ sung lignin không có quá nhiều sự khác biệt, dao động ổn định trong khoảng từ 13.25 – 15 lần, cho thấy khi bổ sung lignin không làm ảnh hưởng nhiều đến độ trương nở của màng.



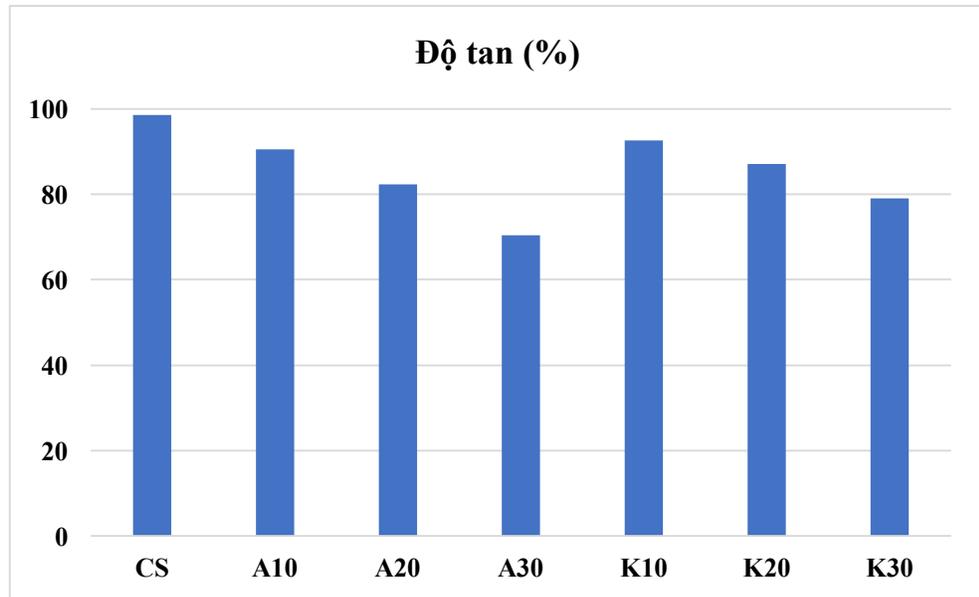
Hình 3.9 Biểu đồ mô tả độ trương của màng trong nước

3.2.2.3 Đánh giá độ tan của màng trong nước

Độ tan của màng sinh học ảnh hưởng đáng kể đến tính chất cơ-lý của màng, đặc biệt là các tính chất như độ bền kéo, độ đàn hồi, tính dẻo dai, và khả năng chịu lực. Màng sinh học dễ tan trong nước hoặc chất lỏng thường có độ bền cơ học thấp, vì các liên kết trong cấu trúc màng bị phá vỡ hoặc yếu đi khi hòa tan. Màng có độ tan cao có thể trở nên kém bền và dễ rách khi tiếp xúc với độ ẩm hoặc môi trường lỏng, trong khi màng có độ tan thấp thường giữ được độ bền cơ học tốt hơn. Độ tan cao làm màng dễ bị phồng, co lại hoặc phân rã khi gặp môi trường ẩm thay đổi, ảnh hưởng đến tính ổn định hình dạng của màng. Điều này có thể làm giảm hiệu quả bảo quản nông sản của do màng khó giữ được kích thước cũng như hình dạng ổn định. Độ tan cao có thể dẫn đến sự mất dẻo và tính linh hoạt, làm cho màng trở nên giòn và dễ gãy khi khô hoặc dễ bị tan rã khi ẩm. Ngược lại, màng có độ tan thấp thường có thể duy trì tính linh hoạt tốt hơn, ngay cả trong môi trường ẩm.

Tuy nhiên, khi độ tan cao, màng dễ tan có thể phân hủy nhanh trong môi trường. Các màng có độ tan thấp thường ổn định hơn trong môi trường ẩm và bền hơn trước các yếu tố vật lý từ môi trường. Ngoài ra, màng dùng để bảo quản nông sản cần phải có khả năng dễ dàng hòa tan trong nước và một số dung môi thông dụng dùng rửa thực phẩm như là nước muối sinh lý. Khi màng dễ dàng tan trong nước, quá trình làm sạch màng trước khi sử dụng sẽ dễ dàng hơn, điều này tạo sự tiện dụng cho quá trình sử dụng sản phẩm của người tiêu dùng.

Kết quả đánh giá độ tan của màng cho thấy, ở trường hợp màng chitosan không bổ sung lignin màng có độ tan tốt nhất lên đến 98 %. Ở các trường hợp màng có bổ sung lignin, độ tan của màng giảm dần theo sự tăng hàm lượng lignin có trong màng. Điều này có thể lý giải do lignin vốn là một polymer có khả năng hòa tan kém trong nước [84] dẫn đến khi hàm lượng lignin tăng thì khả năng hòa tan của màng cũng giảm theo từ đó làm giảm khả năng hòa tan của màng.



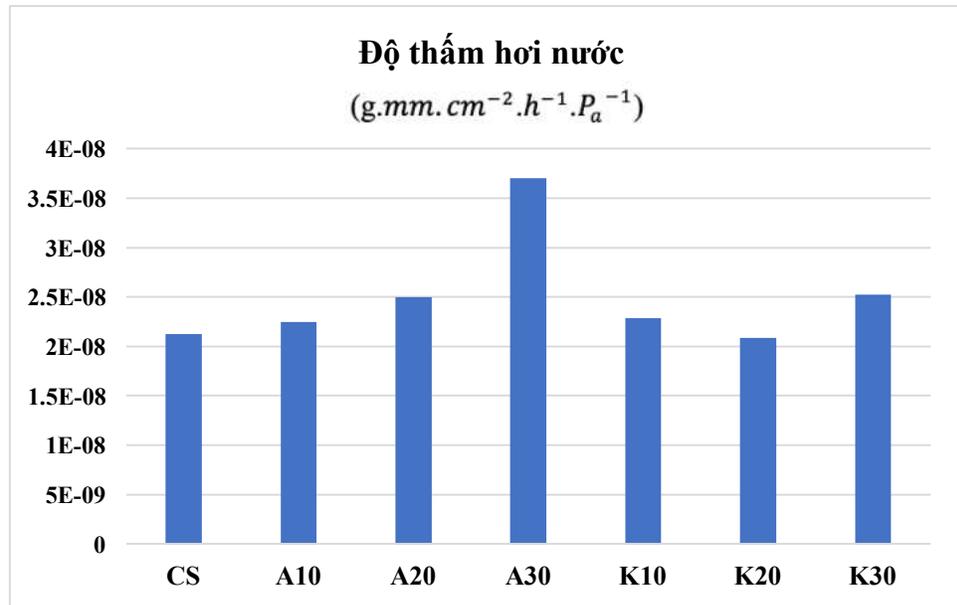
Hình 3.10 Biểu đồ mô tả độ tan của màng trong nước

3.2.2.4 Đánh giá khả năng thoát hơi nước của màng

Độ thấm hơi nước của màng sinh học ảnh hưởng trực tiếp đến khả năng bảo quản nông sản, đặc biệt là các loại trái cây, rau củ và thực phẩm tươi. Đây là yếu tố quan trọng cần kiểm soát vì các nông sản tươi tiếp tục hô hấp sau khi thu hoạch, thải ra khí acetylene, hơi nước và hấp thụ O_2 . Độ thấm hơi nước của màng sinh học ảnh hưởng đến tốc độ trao đổi khí của nông sản, màng có độ thấm khí thích hợp sẽ giúp điều chỉnh tốc độ trao đổi khí và kéo dài thời gian bảo quản. Nếu độ thấm khí không phù hợp nông sản có thể bị ảnh hưởng. Khi màng thoát hơi nước quá kém, nông sản dễ bị thối rữa do lắng đọng hơi nước gây ra, ngược lại khi màng thoát hơi nước quá nhanh sẽ làm quả bị khô héo, mất độ căng bóng và sự tươi ngon của quả. Màng sinh học có độ thấm hơi nước vừa phải sẽ giúp duy trì độ ẩm bên trong nông sản, ngăn ngừa mất nước quá mức và duy trì độ tươi. Điều này rất quan trọng đối với các sản phẩm nhạy cảm như một số loại trái cây mỏng vỏ. Độ thấm hơi nước thích hợp cũng tạo ra môi trường không thuận lợi cho

sự phát triển của các loại vi sinh vật gây hại tránh hư hỏng giúp duy trì mùi và hương vị tự nhiên của nông sản. Đối với những sản phẩm có mùi đặc trưng, khả năng thấm hơi cũng giúp hạn chế tình trạng mất mùi và bảo toàn hương vị khi bảo quản trong thời gian dài. Đặc biệt khả năng điều tiết của màng sinh học giúp duy trì các chất dinh dưỡng trong nông sản. Khi quá trình hô hấp của nông sản được kiểm soát, các vitamin, khoáng chất và chất chống oxy hóa cũng được bảo quản tốt hơn, giúp duy trì chất lượng dinh dưỡng. Đối với mục tiêu bảo quản nông sản, việc sử dụng màng bao có tính thấm hơi nước trung bình là cần thiết để giảm thiểu tình trạng mất nước và hạn chế hao hụt khối lượng trong quá trình bảo quản. Từ đó cho thấy tính thấm hơi nước là một đặc tính quan trọng, ảnh hưởng trực tiếp đến khả năng ứng dụng của màng bao trong bảo quản thực phẩm. Đối với nghiên cứu này, tính thấm hơi nước trung bình là giải pháp phù hợp nhất để bảo quản thực phẩm hiệu quả, giảm thiểu sự thất thoát ẩm mà không làm ảnh hưởng đến chất lượng sản phẩm.

Đối với màng bổ sung lignin, ở đa số các trường hợp khả năng thấm hơi nước của màng đều có tăng (trừ màng K20), khi nồng độ lignin trong màng quá cao như trường hợp A30, khả năng thấm hơi nước trong màng tăng đột biến. Đặc tính thấm hơi nước trong màng phụ thuộc vào phụ thuộc vào nhiều yếu tố, bao gồm tính kỵ nước, mức độ kết tinh, độ xốp, tương tác phân tử, tính di động của chuỗi polymer, [85] số lượng các liên kết hóa trị trong cấu trúc polymer. Khi các màng được bổ sung thêm lignin, các cấu trúc của ma trận polymer chitosan bị phá vỡ, sự thấm thấu có liên quan trực tiếp đến hình thái của màng, nên sự tăng tính thấm hơi nước có thể phản ánh mạng lưới polymer kém bền chặt hơn và khả năng kết dính thấp. Nó có thể được cho là do sự mất ổn định của mạng lưới chitosan khi thêm lignin vào [85]. Khi lignin được bổ sung sẽ góp phần tăng cường tính kỵ nước và giảm tương tác với các phân tử nước. Khi các phân tử nước đi qua màng, rào cản trở nên nhỏ hơn, do đó giá trị thấm hơi nước sẽ trở nên lớn hơn. [85]



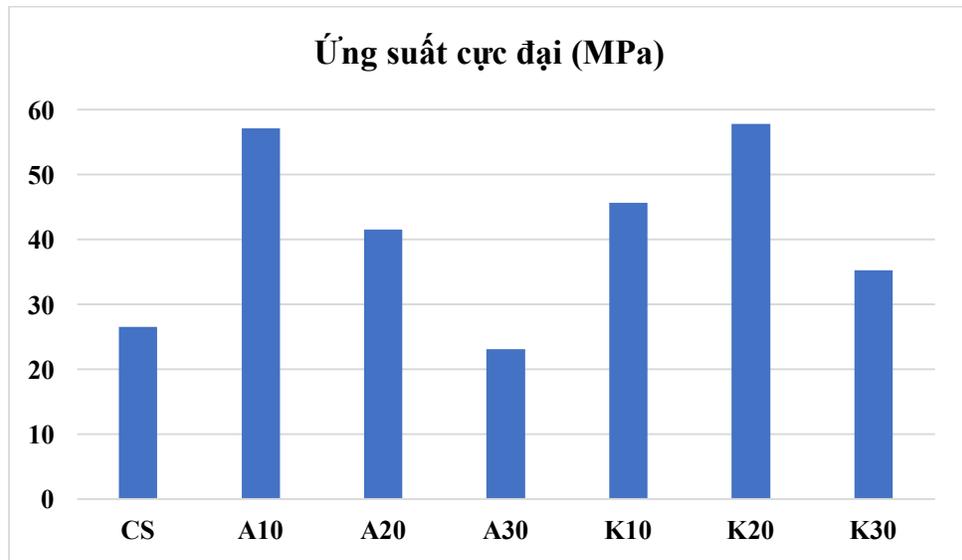
Hình 3.11 Mô tả độ thấm hơi nước của màng

3.2.2.5 Đánh giá ứng suất cực đại

Ứng suất trong vật liệu là một khái niệm quan trọng trong lĩnh vực cơ học và khoa học vật liệu. Nó đề cập đến lực lớn nhất mà màng sinh học có thể chịu đựng trước khi bị phá vỡ khi kéo dẫn bởi tác động của các lực bên ngoài, biến dạng hoặc các điều kiện môi trường. Ứng suất được định lượng là lực trên một đơn vị diện tích. Việc đo đạc và phân tích giá trị ứng suất của vật liệu không chỉ giúp xác nhận thêm các đặc tính cơ học của vật liệu mà còn cung cấp cơ sở khoa học để đánh giá mức độ phù hợp của nó trong ứng dụng thực tế. Màng có ứng suất cực đại cao thường bền hơn và có thể chịu được các tác động cơ học mà không bị rách hoặc biến dạng, điều này đặc biệt quan trọng trong các ứng dụng yêu cầu độ bền cao như băng vết thương hoặc bao bì thực phẩm. Ứng suất cực đại cũng phản ánh khả năng chịu lực trong quá trình đóng gói hoặc vận chuyển sản phẩm.

Trong kết quả ở hình 3.13 mô tả ứng suất cực đại của màng do được trong điều kiện khảo sát. Kết quả cho thấy, ở các trường hợp màng có bổ sung thêm lignin làm tăng ứng suất cực đại của màng từ 1.33 lần cho đến 2.18 lần, trừ trường hợp màng A30 ứng suất bị giảm đi 1.13 lần. Màng đạt giá trị ứng suất cao nhất là trường hợp bổ sung lignin Kraft 20 % và tiếp theo là lignin alkaline 10 %. Kết quả phân tích cho thấy, màng bổ sung lignin Kraft 20 % làm tăng ứng suất của màng lên gấp 2.18 lần và màng bổ sung lignin alkaline 10 % hỗ trợ tăng ứng suất của màng lên 2.16 lần so với màng chitosan ban đầu. Đây là một dấu hiệu khả quan cho thấy tiềm năng sử dụng lignin chiết tách từ vỏ sấu riêng Ri6 chế tạo màng sinh học composite với chitosan.

Sự gia tăng ứng suất cực đại của màng khi lignin được bổ sung vào có thể được giải thích bởi sự tương tác giữa chitosan và lignin có thể là do sự hình thành các cầu muối của nhóm amino được proton hóa trong chitosan và nhóm carboxylic của lignin. Các liên kết này tạo điều kiện thuận lợi cho việc hình thành khung liên kết ngang chịu trách nhiệm cho độ bền cơ học trong ma trận vật liệu [86]. Đối với trường hợp A30, sự suy giảm về ứng suất cực đại được thấy rõ, sự bất thường có thể có trong sự phân tán lignin trong cấu trúc vật liệu dẫn đến sự suy yếu tương tác giữa các phân tử và giảm tính toàn vẹn cơ học tổng thể [87]. Cũng giống như trường hợp độ thấm hơi nước, khi hàm lượng lignin quá cao sẽ phá vỡ ma trận cấu trúc của chitosan, khiến cho mạng lưới chitosan bị lỏng lẻo khi thêm lignin vào [87].

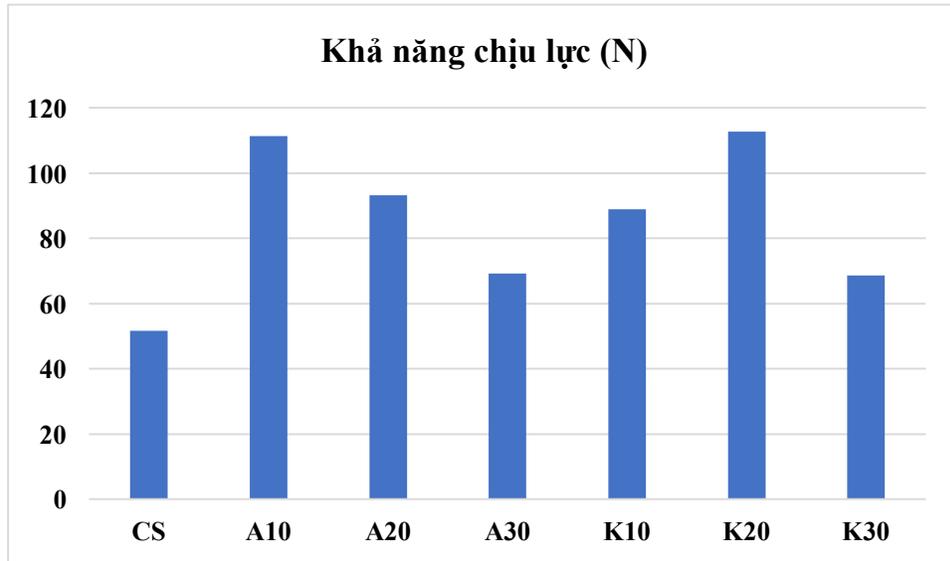


Hình 3.12 Mô tả giá trị ứng suất cực đại của màng

3.2.2.6 Đánh giá khả năng chịu lực của màng

Khả năng chịu lực của màng là một yếu tố quan trọng, phản ánh mức độ dẻo dai và độ bền chắc của vật liệu. Đây là một chỉ số cơ học quan trọng để xác định tính bền chắc của màng trong các ứng dụng yêu cầu chịu tải hoặc ứng suất kéo cao. Đặc tính này đóng vai trò thiết yếu trong việc đảm bảo chất lượng của màng, đặc biệt khi sử dụng để bọc và bảo quản nông sản. Trong quá trình bảo quản, màng cần phải đủ bền để chịu được các lực tác động trong quá trình vận chuyển, sắp xếp hoặc thao tác sử dụng mà không bị rách hoặc hỏng. Độ chịu lực càng cao cho thấy màng càng có khả năng chống chịu tốt trước các tác động cơ học, từ đó giúp duy trì hiệu quả bảo vệ sản phẩm bên trong đặc biệt trong bao bì thực phẩm và dược phẩm, nơi màng cần phải bảo vệ sản phẩm khỏi các yếu tố bên ngoài. Vì vậy, việc cải thiện khả năng chịu lực của màng không chỉ đảm bảo tính toàn vẹn của lớp bao bọc mà còn nâng cao giá trị ứng dụng của nó trong thực tiễn.

Ở các điều kiện thí nghiệm cho thấy, khả năng chịu lực kéo của màng tăng lên khi có sự tham gia của lignin trong thành phần màng, ở tất cả các trường hợp thí nghiệm, độ bền kéo đều tăng từ 1.33 đến 2.18. Đáng chú ý, cũng giống như trường hợp ứng suất màng, ở màng K20 thông số bền kéo của màng đều tăng gấp 2.18 lần và tiếp theo là lignin A10 tăng gấp 2.16 lần so với màng không bổ sung lignin.

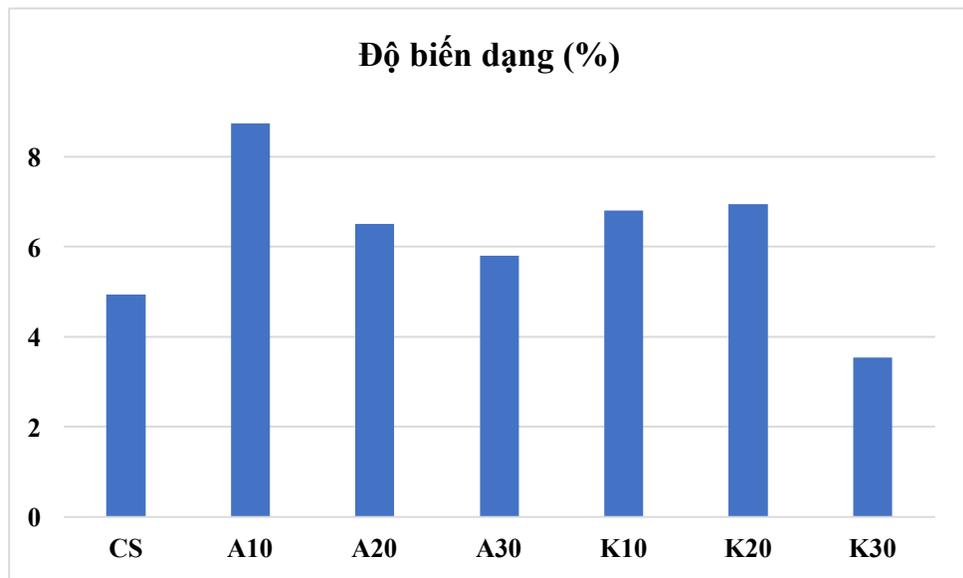


Hình 3.13 Mô tả giá trị chịu lực của màng

3.2.2.7 Đánh giá độ biến dạng

Độ biến dạng của màng là chỉ số quan trọng, biểu thị khả năng kéo giãn của màng khi chịu tác động của lực kéo cho đến khi bị đứt, tức là mức độ mà màng có thể thay đổi hình dạng mà không bị phá vỡ. Thông qua giá trị này, có thể đánh giá mức độ chịu lực, tính linh hoạt của màng cũng như đặc tính dẻo dai của nó. Khi độ giãn dài cao, điều đó cho thấy màng có khả năng co giãn, chịu uốn dẻo tốt, phù hợp cho các ứng dụng cần màng linh hoạt, như băng vết thương hoặc màng phủ bảo quản thực phẩm có bề mặt không đều. Điều này giúp nó dễ dàng thích nghi với các hình dạng khác nhau mà vẫn duy trì được độ bền. Độ biến dạng cũng cho phép màng sinh học thích ứng với các sản phẩm hoặc bề mặt khác nhau mà không bị rách, điều này giúp kéo dài tuổi thọ của sản phẩm được bảo vệ và giảm nguy cơ hư hỏng trong quá trình vận chuyển. Các đặc tính này rất quan trọng khi sử dụng màng để bao bọc thực phẩm trong quá trình bảo quản, đảm bảo sản phẩm không bị hư hỏng. Chính vì vậy, độ biến dạng không chỉ là yếu tố kỹ thuật mà còn là tiêu chí quan trọng để đánh giá chất lượng của màng trong việc ứng dụng bảo quản thực phẩm, góp phần gia tăng hiệu quả và tuổi thọ sử dụng của sản phẩm.

Độ giãn dài của màng trong thí nghiệm được biểu diễn trong hình 3.15 đạt giá trị cao nhất ở A10 cao gấp 1.77 lần và K20 cao gấp 1.41 so với màng không bổ sung lignin. Hiện tượng này có thể được giải thích dựa trên quá trình hình thành màng các chuỗi chitosan tương tác với nhau cùng với lignin, tạo nên cấu trúc dạng gel của polymer với các lignin là điểm nối trong cấu trúc trước khi màng khô. Các tương tác này đóng vai trò quan trọng trong việc tăng cường độ chắc của màng, giúp nó đạt được độ dẻo dai và khả năng chịu lực tốt hơn. Khi màng không bổ sung lignin, các tương tác này trở nên không đủ mạnh, dẫn đến màng thiếu độ chắc chắn và khả năng giãn dài giảm. Khi nồng độ lignin trong màng quá cao các tương tác giữa các chuỗi polymer trở nên quá mạnh mẽ. Điều này khiến màng trở nên cứng và giòn, làm suy giảm đáng kể khả năng co giãn của nó. Do đó, việc nghiên cứu và lựa chọn tỉ lệ tạo màng phù hợp giúp cải thiện chất lượng màng, mở rộng khả năng ứng dụng trong bảo quản thực phẩm và các lĩnh vực khác.



Hình 3.14 Mô tả giá trị độ biến dạng của màng

Kết luận lựa chọn nồng độ lignin Kraft và alkaline bổ sung cho màng sinh học.

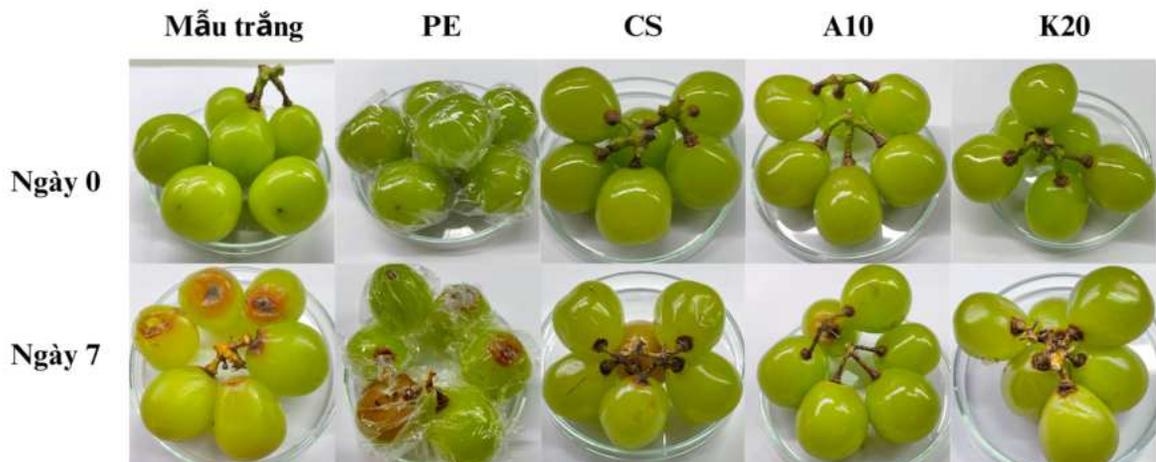
Đầu tiên, màng có độ ẩm phù hợp giúp duy trì trạng thái ổn định mà không bị khô giòn hay quá mềm, từ đó kéo dài thời gian sử dụng. Khả năng hòa tan thấp là một yếu tố quan trọng, giúp màng duy trì cấu trúc khi tiếp xúc với môi trường ẩm mà không bị phân rã nhanh chóng, nhất là môi trường nhiệt đới gió mùa ở Việt Nam. Ngoài ra, độ trương nở vừa phải giúp màng có sự linh hoạt nhất định mà không làm mất đi sự bền vững, kèm theo đó tạo cho màng có khả năng hút nước nhẹ giúp hạn chế sự ẩm ướt tăng khả năng ứng dụng. Khả năng thấm hơi nước của màng cũng đóng vai trò

quan trọng trong việc kiểm soát độ ẩm bên trong sản phẩm, giúp bảo vệ và duy trì chất lượng của nông sản được tốt nhất. Một màng có tốc độ thấm hơi nước thấp sẽ ngăn chặn sự mất nước quá nhanh, làm tăng giá trị sản phẩm nhờ hạn chế độ hao hụt khối lượng cũng như cảm quan về nông sản. Đặc biệt hơn về cơ học, màng có khả năng chịu lực cao, ứng suất cực đại lớn và độ biến dạng hợp lý sẽ đảm bảo tính bền vững khi chịu tác động từ bên ngoài. Điều này rất quan trọng trong các ứng dụng yêu cầu sự bảo vệ cơ học hoặc cần duy trì hình dạng ban đầu của màng trong suốt quá trình sử dụng. Việc bổ sung lignin một lượng đã giúp cải thiện rõ rệt các thông số cơ học của màng, điều này được giải thích là do độ xốp trên bề mặt của lignin giúp hình thành các liên kết hydro mạnh [88]. Tổng hợp các yếu tố trên, cùng kết quả khảo sát các tính chất màng sinh học khi bổ sung lignin không làm thay đổi quá nhiều về độ ẩm, độ hòa tan cũng như độ trương nở. Tuy nhiên, đối với độ thấm hơi nước, khả năng chịu lực, ứng suất cực đại và độ biến dạng của màng bổ sung lignin Kraft tốt nhất là ở trường hợp K20 và màng A10. Các mẫu màng này có tiềm năng ứng dụng khả quan nhất. Những đặc điểm này giúp màng có thể ứng dụng hiệu quả trong các lĩnh vực bảo quản sau thu hoạch. Vì vậy, ở phần đánh giá kết quả khả năng bảo quản sau thu hoạch của màng, học viên lựa chọn màng K20 và A10 được lựa chọn để đánh giá đối chiếu với màng chitosan (CS) và màng được sản xuất từ nhựa polyethylene (PE).

3.3 KẾT QUẢ ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG BẢO QUẢN SAU THU HOẠCH CỦA MÀNG BIOCOMPOSITE CHITOSAN/LIGNIN.

3.3.1 Đánh giá cảm quan về màu sắc, độ căng bóng và độ hao hụt khối lượng.

3.3.1.1 Đánh giá cảm quan về màu sắc, độ căng bóng



Hình 3.15 Các mẫu nho ở ngày 0 và sau 7 ngày bảo quản

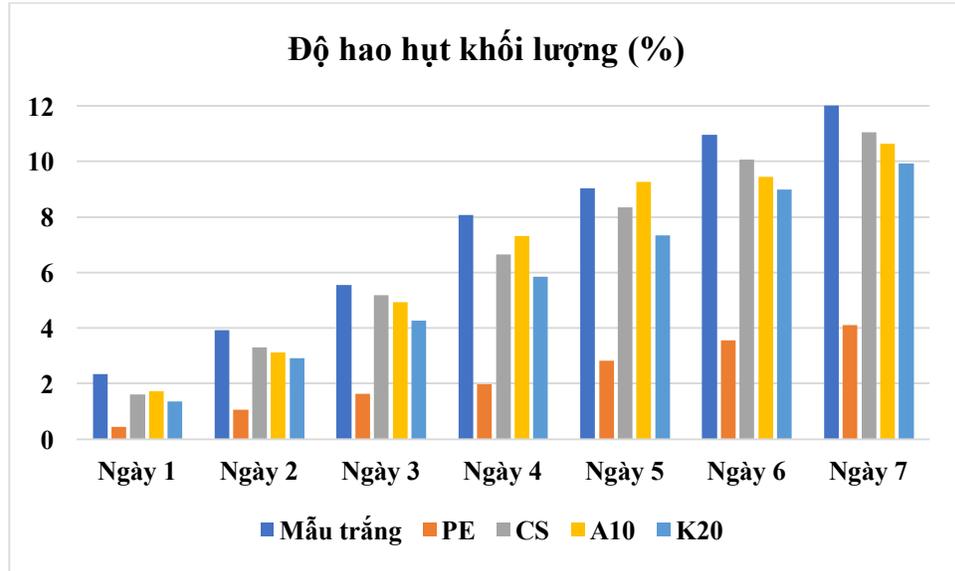
Màu sắc đóng vai trò quan trọng trong việc xác định chất lượng của quả nho, ảnh hưởng lớn đến sở thích và quyết định của người tiêu dùng khi lựa chọn sản phẩm. Các yếu tố sinh hóa lý trong suốt quá trình sinh trưởng, phát triển, xử lý và chế biến sau thu hoạch đều góp phần làm thay đổi màu sắc, thông thường đối với dòng nho mẫu đơn trong thí nghiệm sẽ có màu xanh lá cây khi thu hái và sẽ chuyển dần sang màu nâu theo thời gian. Ngoài ra, độ căng bóng của nho cũng là một trong những chỉ tiêu quan trọng để đánh giá chất lượng trong suốt quá trình bảo quản. Trong thời gian lưu trữ, độ căng bóng có thể bị ảnh hưởng bởi các yếu tố như độ ẩm, nhiệt độ, sự bay hơi nước, và sự phân hủy của lớp biểu bì bảo vệ. Việc mất đi độ căng bóng thường là dấu hiệu cho thấy trái cây đang dần mất nước hoặc bắt đầu quá trình lão hóa, làm giảm tính hấp dẫn và giá trị cảm quan của sản phẩm. Thông thường sự thay đổi màu sắc và độ căng bóng sẽ kèm theo sự xuất hiện một số nấm mốc trên bề mặt quả. Điều này cho thấy sự biến đổi sinh hóa trong quả làm giảm chất lượng, hương vị của nho và còn tiềm ẩn nhiều nguy cơ mất an toàn thực phẩm. Việc giữ sắc xanh tươi mới, độ căng bóng sau quá trình bảo quản cho thấy khả năng bảo quản sau thu hoạch của vật liệu.

Trong kết quả của thí nghiệm cho thấy hình 3.16 ở nhóm quả nho mẫu trắng, không sử dụng các phương pháp bảo vệ quả nho bị thối rữa ở phần cuống, nhiễm nấm mốc và quả có đang chuyển sang màu nâu nhẹ. Ở trường hợp quả được bọc màng PE, tuy vẫn còn màu xanh, nhưng do khả năng giữ hơi nước của màng vô tình tạo môi trường lý tưởng cho sự thối rữa diễn ra, kết quả là một số quả đã hóa nâu, hư hỏng nặng. Đối với nhóm quả sử dụng màng phủ sinh học CS, A10 và A20 độ căng bóng cùng màu xanh của quả vẫn còn được giữ tương đối nguyên vẹn, quả không bị nhiễm nấm mốc. Tuy nhiên, ở trường hợp sử dụng màng CS có một quả chuyển sang màu nâu, A10 quả bị nâu nhẹ ở cuống, các quả khác vẫn còn trong tình trạng bảo quản tốt, đáng chú ý hơn ở trường hợp K10 quả gần như nguyên vẹn. Trong thí nghiệm này, màng sinh học kết hợp chitosan và lignin đã cho thấy hiệu quả bảo vệ quả nho khả quan. Sở dĩ các sắc tố nâu được hình thành nhiều hơn ở mẫu trắng là do không có sự bảo vệ từ bên ngoài, quả cần phải tạo ra các sắc tố nâu nhằm hạn chế sự hấp thụ các bức xạ bất lợi, làm tường thành bảo vệ quả trước ảnh hưởng của bức xạ [70]

3.3.1.2 Đánh giá độ hao hụt khối lượng.

Sự giảm khối lượng trong trái cây do khô héo là một hiện tượng tự nhiên, thường xảy ra khi trái cây mất nước trong quá trình bảo quản khi trái cây được hái xuống và tiếp xúc với môi trường bên ngoài. Khi khô héo, nước bốc hơi qua lớp vỏ bên ngoài quả làm giảm khối lượng, cấu trúc tế bào có thể bị co lại, làm thay đổi độ cứng, mềm, héo, sự

căng bóng của quả. Điều này tuy không phản ánh chắc chắn sự biến đổi chất lượng bên trong thịt quả, nhưng ảnh hưởng đến chất lượng cảm quan, khối lượng quả, quan trọng hơn hết là mất đi sự lựa chọn của người tiêu dùng. Sự giảm khối lượng là một chỉ số hữu ích để theo dõi mức độ khô héo và chất lượng trái cây trong quá trình bảo quản, từ đó cung cấp thông tin để tối ưu hóa quy trình bảo quản.

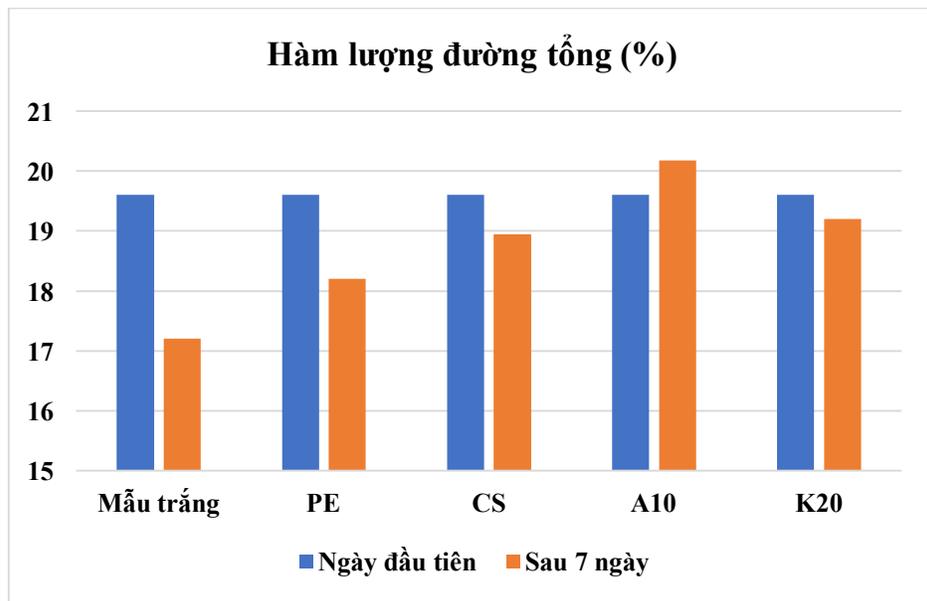


Hình 3.16 Mô tả độ hao hụt khối lượng

Kết quả của độ giảm khối lượng trong nghiên cứu này được mô tả ở hình 3.17 cho thấy màng sinh học chitosan lignin cho thấy hiệu quả bảo quản tốt hơn màng sinh học chỉ chứa chitosan và mẫu không bao màng. Sự giảm khối lượng xảy ra do hiện tượng khuếch tán hơi nước, bắt nguồn từ sự chênh lệch áp suất hơi và sức cản của lớp vỏ. Khi được bao phủ bởi một lớp màng bảo vệ, quá trình khuếch tán hơi nước bị hạn chế, giúp làm chậm sự hao hụt khối lượng. Một số nghiên cứu trước đây cũng đã chỉ ra rằng đây là nguyên nhân chính dẫn đến hiện tượng mất khối lượng trong quá trình bảo quản sản phẩm. Bên cạnh đó, quá trình hô hấp của sản phẩm cũng có thể góp phần gây ra một mức độ hao hụt khối lượng nhỏ. Màng sinh học đã mang lại hiệu quả rõ rệt trong việc hạn chế sự hao hụt khối lượng nhờ khả năng ngăn cản sự hô hấp làm giảm khả năng khuếch tán hơi nước ra khỏi quả [89]. Tuy màng PE tuy hạn chế rất tốt sự mất khối lượng, nhưng do khả năng cản hơi nước tuyệt đối của vật liệu, nên quả nhỏ sau 7 ngày bảo quản đã xảy ra tình trạng hóa nâu và thối rữa như mô tả ở phần đánh giá cảm quan. Với kết quả trên, có thể nhận xét rằng sự phối trộn chitosan và lignin làm màng bao đã đạt kết quả khả quan làm hạn chế mất khối lượng của quả nhỏ.

3.3.3 Đánh giá hàm lượng đường tổng

Hàm lượng chất rắn hòa tan trong quả được biểu thị bằng nồng độ saccharose trong dịch chiết quả hay còn xem sẽ tỉ lệ thuận với trọng lượng riêng của dịch chiết, cả 2 đại lượng này đều có thể được đánh giá bằng độ Brix [69] với dụng cụ khúc xạ như đã mô tả. Hàm lượng đường tổng chiếm đại đa số tổng hàm lượng chất khô hoà tan trong quả. Đây là thành phần quan trọng sẽ nói lên chất lượng của quả sau quá trình bảo quản. Hàm lượng chất khô càng cao, chứng tỏ hàm lượng đường trong quả càng lớn và vì thế độ ngọt của quả cũng được tăng theo. Trong thời gian bảo quản, khó tránh khỏi trường hợp hàm lượng đường xảy ra sự thay đổi, các sự thay đổi này chủ yếu là do các yếu tố bên ngoài như nấm mốc, vi khuẩn, các yếu tố bên trong như những phản ứng sinh hóa hay sự mất hơi nước gây nên.



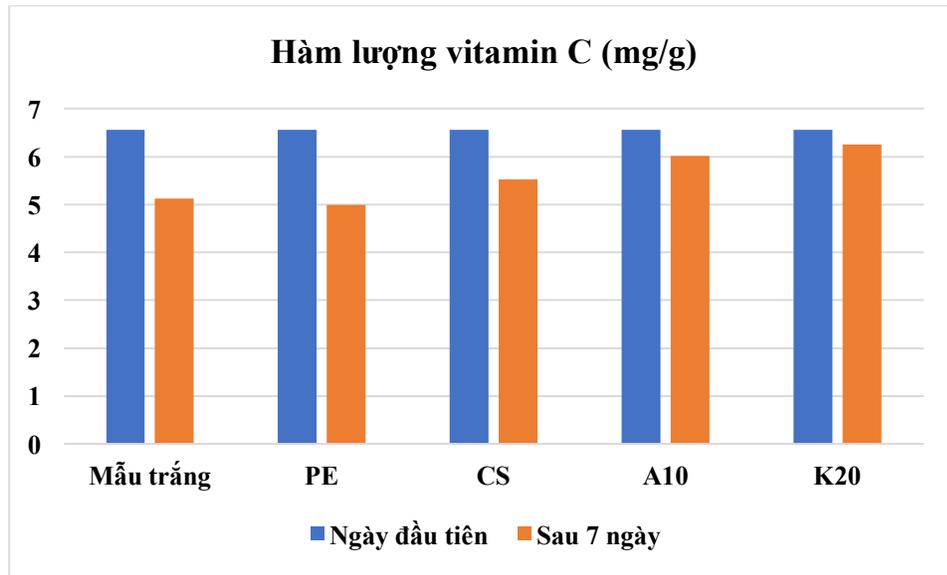
Hình 3.17 Mô tả hàm lượng đường tổng

Kết quả hàm lượng đường tổng trong thí nghiệm được mô tả trong hình 3.18, theo kết quả cho thấy sự thay đổi hàm lượng đường trong quả nhìn chung đều giảm sau 7 ngày bảo quản. Tuy nhiên ở trường hợp nhỏ được bao bọc bằng màng chitosan và lignin hàm lượng đường giảm ít hơn ở những trường hợp khác. Điều này có thể giải thích là do đường bị lên men trong quá trình bảo quản. Ở mẫu trắng, và mẫu bảo vệ bằng màng PE do điều kiện bảo quản không tốt nên quả bị nhiễm nấm, hóa nâu, thối hỏng từ đó dẫn đến sự biến đổi bởi các phản ứng sinh hóa làm giảm phần lớn lượng đường trong quả. Còn ở các trường hợp mẫu được bao bọc bằng màng sinh học, do điều kiện bảo vệ tốt hơn nên lượng đường tuy có giảm nhưng vẫn ít hơn các mẫu trắng và bao màng PE. Sở

đĩ lượng đường trong các quả bảo vệ bằng chitosan lignin có sự hao hụt đường không đáng kể, thậm chí là tăng đối với mẫu A10, điều này có thể giải thích là do khả năng kháng khuẩn của lignin làm hạn chế quá trình phân hủy đường bởi vi khuẩn, giúp giữ lại lượng đường tối ưu cho sản phẩm.

3.3.4 Đánh giá độ giảm vitamin C

Đánh giá hàm lượng vitamin C trong trái nho trong quá trình bảo quản mang lại nhiều ý nghĩa quan trọng, nhất là hiệu quả quy trình bảo quản. Vitamin C trong rau quả chỉ có mặt với một lượng rất nhỏ, nhưng lại được coi là một trong những dưỡng chất quý giá nhất. Vitamin C là một chất dinh dưỡng thiết yếu, có vai trò quan trọng trong việc tăng cường hệ miễn dịch, chống oxy hóa, và hỗ trợ tổng hợp collagen. Việc đo hàm lượng vitamin C giúp xác định xem sau quá trình bảo quản nho có duy trì được giá trị dinh dưỡng ban đầu hay không. Hàm lượng cao cho thấy nho vẫn giữ được chất lượng tốt, trong khi sự suy giảm hàm lượng có thể cho thấy nho đã bị ảnh hưởng bởi quá trình oxy hóa hoặc hư hỏng. Vitamin C dễ bị phân hủy bởi nhiệt độ cao và ánh sáng UV. Việc đánh giá hàm lượng vitamin C cung cấp thông tin về mức độ mất mát chất dinh dưỡng trong các điều kiện bảo quản khác nhau chọn ra loại màng bảo quản thích hợp nhất. Việc đảm bảo rằng hàm lượng vitamin C trong nho không giảm quá mức giúp cung cấp thông tin chính xác về giá trị bảo quản của vật liệu mang lại.



Hình 3.18 Mô tả hàm lượng vitamin C

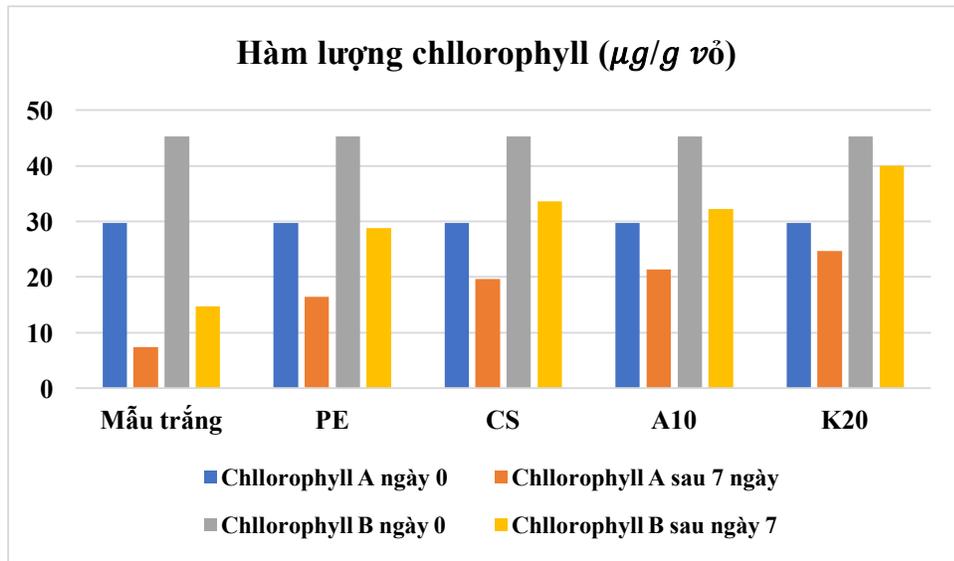
Theo hình 3.19 hàm lượng vitamin C trong nho đều bị giảm sau 7 ngày bảo quản trong tất cả các trường hợp. Trong thí nghiệm lần này ở ngày đầu tiên, hàm lượng vitamin

C trong quả là 6.25 mg/g, sau 7 ngày bảo quản mẫu quả nho bọc màng PE còn 4.99 mg/g giảm đến 23.93 % hàm lượng vitamin C, mẫu trắng giảm 21.95 %, còn 5.12 mg/g. Mẫu bao bọc bằng chitosan giảm 15.85 % còn 5.52 mg/g. Đáng chú ý mẫu A10 còn đến 6.01 mg/g vitamin C, chỉ giảm 8.38 % và mẫu K20 hàm lượng vitamin C trong quả được giữ gần như nguyên vẹn. Kết quả nghiên cứu cho thấy rằng hàm lượng vitamin C trong các mẫu giảm dần theo thời gian bảo quản. Nguyên nhân của sự thay đổi này là do quá trình thủy phân protopectin và hemicellulose khiến cấu trúc tế bào trở nên lỏng lẻo, tạo điều kiện cho không khí dễ dàng xâm nhập vào bên trong. Điều này kích thích quá trình oxy hóa vitamin C dưới tác động của enzyme ascorbinoydase [90]. Việc hao hụt vitamin cũng thường gắn liền với tốc độ mất nước, khiến rau quả bị khô héo. Vì thế, sử dụng màng chitosan có thể giúp hạn chế tình trạng mất nước này. Đồng thời, màng chitosan hoạt động như một lớp bán thấm, tạo ra môi trường vi khí hậu có hàm lượng oxy thấp quanh bề mặt quả, từ đó làm giảm quá trình oxy hóa và giữ lại vitamin C hiệu quả hơn vì thế các mẫu sử dụng màng sinh học có chứa chitosan có sự hao hụt hàm lượng vitamin C ít hơn nhiều so với mẫu sử dụng màng PE và mẫu trắng. Ở trường hợp mẫu trắng không bao màng và bao màng PE, do quả nho bị hư hỏng nặng như nên hàm lượng vitamin C trong quả cũng bị giảm do các phản ứng sinh hóa gây nên như đã đề cập ở phần trên. Các trường hợp màng sinh học có bổ sung lignin, hàm lượng vitamin C được bảo lưu rất tốt trong quả. Vấn đề này có thể là do sự bảo vệ vượt trội của màng chitosan lignin làm hạn chế sự hư hỏng, bảo đảm môi trường sinh hóa ổn định trong quả. Ngoài ra, lignin cũng là một polymer có khả năng kháng UV rất tốt, một số nghiên cứu cho thấy khi bổ sung lignin vào vật liệu sẽ giúp làm giảm tác động của UV lên vật liệu đến hơn 90 % [27], điều này góp phần giúp vitamin C ít bị phân hủy góp phần hạn chế sự hao hụt. Ngoài ra, trong quá trình bảo quản rau quả, mức độ hao hụt vitamin C chịu ảnh hưởng bởi các yếu tố như nhiệt độ, độ ẩm không khí và hàm lượng oxy trong môi trường. Trong một nghiên cứu cho thấy, vitamin C được bảo quản bằng bao bì có bổ sung lignin đã làm giảm tốc độ oxy hóa vitamin C, nguyên nhân là do khả năng kháng oxy hóa của lignin và màu nâu của nó giúp hạn chế tác động của ánh sáng đến vitamin C [91].

3.3.5 Đánh giá hàm lượng chlorophyll

Chlorophyll đóng vai trò quan trọng trong kết quả đánh giá khả năng bảo quản trái cây của vật liệu. Ở giai đoạn đầu phát triển, vỏ quả nho có màu xanh đặc trưng nhờ sự hiện diện dồi dào của chlorophyll, một sắc tố chính thực hiện quang hợp, chlorophyll chịu trách nhiệm hấp thụ ánh sáng mặt trời và chuyển hóa thành năng lượng cần thiết cho quá trình sinh trưởng của. Những thay đổi về màu sắc có liên quan mật thiết đến sự

thay đổi các thành phần hóa học của quả [92]. Sự thay đổi này không chỉ là dấu hiệu quan trọng về độ chín mà còn ảnh hưởng đến đặc tính hương vị và chất lượng của quả nho. Do đó, nghiên cứu sự thay đổi chlorophyll trong vỏ quả nho có ý nghĩa quan trọng trong việc tối ưu hóa quy trình thu hoạch và chế biến, đồng thời nâng cao chất lượng nông sản.



Hình 3.19 Mô tả hàm lượng chlorophyll

Theo kết quả khảo sát trong thí nghiệm cho thấy, hàm lượng chlorophyll A trong vỏ quả nho thấp hơn hàm lượng chlorophyll B. Sau 7 ngày bảo quản hàm lượng chlorophyll trong vỏ quả có sự mất mát rất rõ rệt. Nguyên nhân chung là trong quá trình chín, chlorophyll trong nho cũng dần bị phân hủy tự nhiên để giảm các yếu tố quang hợp, giảm sự tích tụ các gốc oxy hóa (ROS). Khi các gốc ROS được tích tụ quá nhiều sẽ làm tăng khả năng phản ứng oxy hóa các phenolic hình thành các sắc tố nâu [70]. Ở thời điểm ban đầu, hàm lượng chlorophyll A đạt mức 30 $\mu\text{g/g}$ vỏ và chlorophyll B đạt 45 $\mu\text{g/g}$ vỏ. Đây là thời điểm quả có màu xanh đặc trưng và chứa hàm lượng chlorophyll cao nhất so với tất cả các mẫu khác. Sự giảm mạnh ở mẫu trắng khi chlorophyll A giảm từ 30 $\mu\text{g/g}$ xuống còn 7.5 $\mu\text{g/g}$ vỏ (giảm 75 %); chlorophyll B giảm từ 45 $\mu\text{g/g}$ xuống còn 15 $\mu\text{g/g}$ vỏ (giảm 67 %). Sự giảm mạnh hàm lượng chlorophyll này là phù hợp với thay đổi màu sắc quả của mẫu trắng. Đối với mẫu bao bọc bằng màng PE, hàm lượng chlorophyll A giảm 45 % xuống còn 16.5 $\mu\text{g/g}$ vỏ và chlorophyll B giảm còn 28 $\mu\text{g/g}$ vỏ (giảm 38 %). Điều này cho thấy màng PE đã góp phần bảo tồn một phần chlorophyll trong nho. Ở trường hợp mẫu được bao phủ bằng dung dịch chitosan

chlorophyll A còn 18.6 $\mu\text{g/g}$ vỏ (giảm 34 %), chlorophyll B còn 33.6 $\mu\text{g/g}$ vỏ (giảm 25 %). Mẫu được xử lý bởi dung dịch A10, lượng chlorophyll được giữ lại tốt hơn so với mẫu xử lý bằng chitosan, lượng chlorophyll A đạt được là 21 $\mu\text{g/g}$ vỏ (giảm 30 %), chlorophyll B đạt 32 $\mu\text{g/g}$ vỏ (giảm 29 %). Cuối cùng là mẫu được bao phủ bằng K20, chlorophyll A đạt 24.6 $\mu\text{g/g}$ vỏ (giảm 18 %), chlorophyll B đạt 39.9 $\mu\text{g/g}$ vỏ (giảm 11%). Đây là mẫu có khả năng bảo vệ hàm lượng chlorophyll tốt nhất. Mức giảm nhẹ nhất cho thấy phương pháp xử lý K20 có khả năng bảo vệ quả trước sự phân hủy chlorophyll hiệu quả nhất. Từ kết quả thí nghiệm cho thấy, ở trường hợp quả được bảo vệ bằng màng sinh học kết hợp giữa chitosan và lignin cho kết quả bảo quản khỏi sự hao hụt chlorophyll hiệu quả hơn các trường hợp còn lại. Nguyên nhân là do lignin có khả năng kháng UV tốt mà chlorophyll có thể bị phân hủy bởi sự kết hợp của nhiều tác nhân như là enzym, pH, ánh sáng và nhiệt độ. Việc hạn chế tác động của UV giúp giảm phần nào sự phân hủy hóa học bao gồm sự chuyển hóa thành pheophytin, quá trình epimer hóa và sự phân hủy nhiệt, giảm tác động của ánh sáng, chlorophyll còn có thể hạn chế trải qua các phản ứng hydroxyl hóa, oxy hóa hoặc oxy hóa quang [93]. Sự thay đổi chlorophyll trong thí nghiệm này được xem là phù hợp với đánh giá cảm quan về sự thay đổi màu sắc từ xanh sang nâu của quả trong quá trình bảo quản. Từ các kết quả đánh giá khả năng bảo quản sau thu hoạch của màng biocomposite chitosan/lignin ta có thể kết luận màng chitosan bổ sung lignin Kraft 20 % cho kết quả bảo quản tốt nhất trên nông sản khảo sát là quả nho trong các điều kiện nghiên cứu.

Từ các kết quả nghiên cứu này đánh giá khả năng bảo quản sau thu hoạch trên quả nho bằng các loại màng như trong các thí nghiệm. Thông qua các chỉ tiêu cảm quan (màu sắc, độ căng bóng), độ mất khối lượng, hàm lượng đường tổng, độ giảm hàm lượng vitamin C và độ giảm chlorophyll. Kết quả cho thấy, việc bao bọc bằng màng có tác động đáng kể đến khả năng duy trì chất lượng nho trong quá trình bảo quản. Trong số các loại màng thử nghiệm, màng K20 thể hiện hiệu quả bảo quản tốt nhất. Cụ thể, mẫu nho được bao phủ bởi màng K20 có sự suy giảm khối lượng tuy chưa thấp hơn mẫu bao màng PE nhưng vẫn duy trì màu sắc tươi sáng và độ căng bóng tốt nhất so với các mẫu khác. Đồng thời, hàm lượng vitamin C và chlorophyll trong nho bảo quản bằng màng K20 giảm chậm hơn, cho thấy khả năng hạn chế quá trình oxy hóa và duy trì giá trị dinh dưỡng tốt hơn do khả năng ngăn chặn các bức xạ UV của lignin mang lại. Những kết quả này khẳng định tiềm năng của màng K20 trong việc bảo quản nho sau thu hoạch, giúp kéo dài thời gian sử dụng và giảm hao hụt chất lượng.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

Kết luận

Từ những nghiên cứu thực nghiệm chiết tách lignin từ vỏ sấu riêng bằng 2 phương pháp Kraft và alkaline, sau đó chế tạo màng biocomposite ứng dụng trong bảo quản sau thu hoạch học viên rút ra được các kết luận sau:

Hiệu suất chiết tách lignin bằng phương pháp Kraft là 76.85 %, lignin alkaline là 46.30 % so với hàm lượng lignin tổng trong vỏ sấu riêng là 17.19 %.

Kết quả phân tích FTIR, hàm lượng nguyên tố, EDX, ¹H-NMR cho thấy lignin chiết tách từ vỏ sấu riêng bằng cả hai phương pháp Kraft và alkaline cho các kết quả cấu trúc phù hợp. Dựa vào kết quả phân tích cho thấy lignin Kraft có công thức C₉ là C₉H_{6.39}N_{0.04}S_{0.35}O_{3.39}(OCH₃)_{1.16}, khối lượng phân tử 226.13, DBE 6.22; lignin alkaline có công thức C₉ là C₉H_{7.23}N_{0.05}S_{0.03}O_{3.64}(OCH₃)_{0.79}, khối lượng phân tử 200.01 và DBE là 5.99. Về cấu tạo, lignin Kraft có chứa cả lignin đơn vị G và lignin đơn vị S còn lignin alkaline chỉ chứa đa phần là lignin đơn vị S. Ngoài ra, cả hai loại lignin đều mang các liên kết β-O-4, β-β và β-5 trong đó liên kết β-O-4 hiện diện nhiều hơn trong lignin Kraft.

Lignin chiết tách từ vỏ sấu riêng cho thấy tiềm năng ứng dụng trong điều chế vật liệu biocomposite. Cụ thể khi được bổ sung lignin alkaline hàm lượng 10 % so với chitosan và lignin Kraft hàm lượng 20 % so với chitosan đã cho thấy khả năng cải thiện các đặc tính cơ lý của vật liệu.

Trong kết quả thử nghiệm khả năng bảo quản sau thu hoạch với nông sản thí nghiệm là quả nho, màng K20 đã cho kết quả bảo quản tốt nhất, hạn chế được sự hao hụt khối lượng, hàm lượng đường tổng, hàm lượng vitamin C tổng, hàm lượng chlorophyll tổng trong nông sản. Hiệu quả bảo quản của màng vượt trội hơn các trường hợp khác trong thí nghiệm.

Từ các kết quả nghiên cứu trên, có thể kết luận rằng việc chiết tách lignin từ vỏ sấu riêng và chế tạo vật liệu biocomposite ứng dụng trong bảo quản sau thu hoạch là một hướng đi có tiềm năng. Ứng dụng màng sinh học không chỉ góp phần nâng cao hiệu quả bảo quản mà còn hướng đến giải pháp thân thiện với môi trường, giảm thiểu việc sử dụng bao bì nhựa trong nông nghiệp. Nghiên cứu này mở ra hướng đi triển vọng trong việc ứng dụng vật liệu sinh học vào bảo quản nông sản. Đồng thời tạo tiền đề cho các nghiên cứu sâu hơn nhằm tận dụng triệt để phế phẩm vỏ sấu riêng để chiết tách các polymer tự nhiên có khả năng phục vụ phát triển nông nghiệp xanh bền vững.

Kiến nghị

Khảo sát khả năng tạo màng của lignin với nhiều loại polymer sinh học khác nhau và đánh giá hiệu quả chất lượng màng từ đó định hướng ứng dụng trong bảo quản sau thu hoạch.

Ứng dụng màng sinh học từ lignin trong bảo quản nông sản, mở rộng tiềm năng tận dụng phế phẩm nông nghiệp phục vụ cho nông nghiệp.

DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Mujtaba, M., Fraceto, L. F., Fazeli, M., Mukherjee, S., Savassa, S. M., de Medeiros, G. A., ... & Vilaplana, F. (2023). Lignocellulosic biomass from agricultural waste to the circular economy: a review with focus on biofuels, biocomposites and bioplastics. *Journal of Cleaner Production*, 402, 136815.
- [2] Mai, T. T. N., Quyên, H. P., Danh, N. C., Giang, L. T., Tính, L. H., & Uyên, N. T. N. (2022). Nghiên cứu bảo quản táo cắt tươi bằng màng bao ăn được alginate có bổ sung cao chiết rong nâu *Sargassum polycystum*. *Bản B của Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam*, 64(2).
- [3] Hâu, T. V., & Hiếu, T. S. (2019). Đặc tính sự ra hoa và phát triển trái sầu riêng Ri-6 (*Durio zibethinus* Murr.) tại huyện Cai Lậy, tỉnh Tiền Giang. *Tạp chí Khoa học Đại học Cần Thơ*, 55(6), 47-55.
- [4] Laoli, V. Y., Nuraini, N., & Mirzah, M. (2019). Quality Improvement of Durian Waste and Tofu Waste Fermented with *Pleurotus ostreatus*. *International Journal of Environment, Agriculture and Biotechnology*, 4(5), 1492-1498.
- [5] Ly, T. B., Trinh, A. M., Tran, H. P., Dang, K. N., Nguyen, T. D., Tran, V. T., & Le, P. K. (2024). Evaluation of an operating durian shell charcoal briquette manufacturing line and development of a biorefinery process for higher value products. *Energy*, 307, 132727.
- [6] Shu, F., Jiang, B., Yuan, Y., Li, M., Wu, W., Jin, Y., & Xiao, H. (2021). Biological activities and emerging roles of lignin and lignin-based products— A review. *Biomacromolecules*, 22(12), 4905-4918.
- [7] Alfatah, T., & Khalil, H. A. (2024). Sustainable lignin nanoparticles from coconut fiber waste for enhancing multifunctional properties of macroalgae biofilms. *International Journal of Biological Macromolecules*, 258, 128858.
- [8] Brown, M. J. (1997). Durio, a bibliographic review.
- [9] Yuan-fei iuZhan, Xiao-tao Hou, Li-li Fan, et al. (2020). *Chemical constituents and pharmacological effects of durian shells in ASEAN countries: A review*. *Chinese Herbal Medicines* 13 (2021) 461–471.
- [10] Zamakshshari, N. H., Ahmed, I. A., Didik, N. A. M., Nasharuddin, M. N. A., Hashim, N. M., & Abdullah, R. (2022). Chemical profile and antimicrobial activity of essential oil and methanol extract from peels of four *Durio zibethinus* L. varieties. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-9.

- [11] Sim, X. Y., He, N., Abdul, P. M., Yeap, S. K., Hui, Y. W., Tiang, M. F., ... & Tan, J. P. (2024). Fermentable sugar recovery from durian peel by using ultrasound-assisted chemical pretreatment. *Ultrasonics Sonochemistry*, *104*, 106811.
- [12] Tanpichai, S., Boonmahitthisud, A., Soykeabkaew, N., & Ongthip, L. (2022). Review of the recent developments in all-cellulose nanocomposites: Properties and applications. *Carbohydrate polymers*, *286*, 119192.
- [13] Jiao, G. J., Ma, J., Li, Y., Jin, D., Zhou, J., & Sun, R. (2022). Removed heavy metal ions from wastewater reuse for chemiluminescence: Successive application of lignin-based composite hydrogels. *Journal of Hazardous Materials*, *421*, 126722.
- [14] Yu, O., & Kim, K. H. (2020). Lignin to materials: A focused review on recent novel lignin applications. *Applied Sciences*, *10*(13), 4626.
- [15] Priyadarshi, R., Ghosh, T., Purohit, S. D., Prasannavenkadesan, V., & Rhim, J. W. (2024). Lignin as a sustainable and functional material for active food packaging applications: A review. *Journal of Cleaner Production*, 143151.
- [16] Gbenebor, O. P., Olanrewaju, O. A., Usman, M. A., & Adeosun, S. O. (2023). Lignin from Brewers' Spent Grain: Structural and Thermal Evaluations. *Polymers*, *15*(10), 2346.
- [17] Zhou, M., & Tian, X. (2022). Development of different pretreatments and related technologies for efficient biomass conversion of lignocellulose. *International Journal of Biological Macromolecules*, *202*, 256-268.
- [18] Montet, E. (2021). *Investigation of the consequences of the use of ozone in the bleaching of cellulosic fibres* (Doctoral dissertation, Université Grenoble Alpes [2020-....]).
- [19] Li, K., Zhong, W., Li, P., Ren, J., Jiang, K., & Wu, W. (2023). Antibacterial mechanism of lignin and lignin-based antimicrobial materials in different fields. *International Journal of Biological Macromolecules*, 126281.
- [20] Li, M., Jiang, X., Wang, D., Xu, Z., & Yang, M. (2019). In situ reduction of silver nanoparticles in the lignin based hydrogel for enhanced antibacterial application. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, *177*, 370-376.
- [21] Sharma, S., & Kumar, A. (Eds.). (2020). *Lignin* (pp. 1-15). Springer.
- [22] Akpan, E. I., & Adeosun, S. O. (Eds.). (2019). *Sustainable lignin for carbon fibers: principles, techniques, and applications* (p. 2019). Berlin/Heidelberg, Germany: Springer.

- [23] A. Boarino, H.-A. Klok, Opportunities and challenges for lignin valorization in food packaging, Antimicrobial, and Agricultural Applications, *Biomacromolecules* 24 (3) (2023) 1065–1077.
- [24] Y. Sheng, Z. Ma, X. Wang, Y. Han, Ethanol organosolv lignin from different agricultural residues: toward basic structural units and antioxidant activity, *Food Chem.* 376 (2022), 131895
- [25] Li, K., Zhong, W., Li, P., Ren, J., Jiang, K., & Wu, W. (2023). Recent advances in lignin antioxidant: Antioxidant mechanism, evaluation methods, influence factors and various applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 251, 125992.
- [26] Yaneva, Z., Beev, G., Rusenova, N., Ivanova, D., Tzanova, M., Stoeva, D., & Toneva, M. (2022). Antimicrobial potential of conjugated lignin/morin/chitosan combinations as a function of system complexity. *Antibiotics*, 11(5), 650.
- [27] Wu, X., Lian, H., Xia, C., Deng, J., Li, X., & Zhang, C. (2024). Mechanistic insights and applications of lignin-based ultraviolet shielding composites: A comprehensive review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 135477
- [28] Mulder, W. J., Gosselink, R. J. A., Vingerhoeds, M. H., Harmsen, P. F. H., & Eastham, D. (2011). Lignin based controlled release coatings. *Industrial Crops and Products*, 34(1), 915-920.
- [29] Kazzaz, A.E., Fatehi, P., 2020. Technical lignin and its potential modification routes: a mini-review. *Ind. Crop. Prod.* 154, 112732 <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112732>.
- [30] Bužarovska, A., Blazevska-Gilev, J., Pérez-Martnez, B. T., Balahura, L. R., Pircalabioru, G. G., Dinescu, S., & Costache, M. (2021). Poly (l-lactic acid)/alkali lignin composites: properties, biocompatibility, cytotoxicity and antimicrobial behavior. *Journal of Materials Science*, 56(24), 13785-13800.
- [31] Chaubey, A., Aadil, K. R., & Jha, H. (2021). Synthesis and characterization of lignin-poly lactic acid film as active food packaging material. *Materials Technology*, 36(10), 585-593.
- [32] Xiao, L., Yao, Z., He, Y., Han, Z., Zhang, X., Li, C., ... & Ma, P. (2022). Antioxidant and antibacterial PBAT/lignin-ZnO nanocomposite films for active food packaging. *Industrial Crops and Products*, 187, 115515.
- [33] Dos Santos, A. C., Henrique, H. M., Cardoso, V. L., & Reis, M. H. (2021). Slow release fertilizer prepared with lignin and poly (vinyl acetate) bioblend. *International Journal of Biological Macromolecules*, 185, 543-550.

- [34] Zhu, J., Yan, C., Zhang, X., Yang, C., Jiang, M., & Zhang, X. (2020). A sustainable platform of lignin: From bioresources to materials and their applications in rechargeable batteries and supercapacitors. *Progress in Energy and Combustion Science*, 76, 100788.
- [35] Gnedenkov, S. V., Opra, D. P., Sinebryukhov, S. L., Tsvetnikov, A. K., Ustinov, A. Y., & Sergienko, V. I. (2014). Hydrolysis lignin: Electrochemical properties of the organic cathode material for primary lithium battery. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(3), 903-910.
- [36] Tan, Z., Yang, B., Liu, W., Yang, D., Qiu, X., & Zheng, D. (2025). Multifunctional lignin-reinforced cellulose foam for the simultaneous removal of oils, dyes, and metal ions from water. *Carbohydrate Polymers*, 348, 122890.
- [37] Ullah, I., Chen, Z., Xie, Y., Khan, S. S., Singh, S., Yu, C., & Cheng, G. (2022). Recent advances in biological activities of lignin and emerging biomedical applications: a short review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 208, 819-832.
- [38] Gordobil, O., Oberemko, A., Saulis, G., Baublys, V., & Labidi, J. (2019). In vitro cytotoxicity studies of industrial Eucalyptus kraft lignins on mouse hepatoma, melanoma and Chinese hamster ovary cells. *International Journal of Biological Macromolecules*, 135, 353-361.
- [39] Culebras, M., Barrett, A., Pishnamazi, M., Walker, G. M., & Collins, M. N. (2021). Wood-derived hydrogels as a platform for drug-release systems. *ACS sustainable chemistry & engineering*, 9(6), 2515-2522.
- [40] Siddiqui, L., Bag, J., Mittal, D., Leekha, A., Mishra, H., Mishra, M., ... & Talegaonkar, S. (2020). Assessing the potential of lignin nanoparticles as drug carrier: synthesis, cytotoxicity and genotoxicity studies. *International journal of biological macromolecules*, 152, 786-802.
- [41] Freitas, F. M., Cerqueira, M. A., Gonçalves, C., Azinheiro, S., Garrido-Maestu, A., Vicente, A. A., ... & Michelin, M. (2020). Green synthesis of lignin nano-and micro-particles: Physicochemical characterization, bioactive properties and cytotoxicity assessment. *International Journal of Biological Macromolecules*, 163, 1798-1809.
- [42] Xue, Y., Qiu, X., Liu, Z., & Li, Y. (2018). Facile and efficient synthesis of silver nanoparticles based on biorefinery wood lignin and its application as the optical sensor. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(6), 7695-7703.
- [43] Hsissou, R., Seghiri, R., Benzekri, Z., Hilali, M., Rafik, M., & Elharfi, A. (2021). Polymer composite materials: A comprehensive review. *Composite structures*, 262, 113640.

- [44] Sultan, M. T. H., Majid, M. S. A., Jamir, M. R. M., Azmi, A. I., & Saba, N. (2021). *Biocomposite Materials*. Singapore: Springer.
- [45] Ziv, C., & Fallik, E. (2021). Postharvest Storage Techniques and Quality Evaluation of Fruits and Vegetables for Reducing Food Loss. *Agronomy*, *11*(6). Doi: 10.3390/agronomy11061133.
- [46] Ahmed, S., Ahmed, & Kahali. (2018). *Bio-based materials for food packaging*. Springer Singapore.
- [47] Dhall, R. K. (2013). Advances in edible coatings for fresh fruits and vegetables: a review. *Critical reviews in food science and nutrition*, *53*(5), 435-450.
- [48] Tavassoli-Kafrani, E., Gamage, M. V., Dumée, L. F., Kong, L., & Zhao, S. (2022). Edible films and coatings for shelf life extension of mango: A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, *62*(9), 2432-2459.
- [49] Goy, R. C., Britto, D. D., & Assis, O. B. (2009). A review of the antimicrobial activity of chitosan. *Polímeros*, *19*, 241-247.
- [50] Chen, Y., Liu, Y., Dong, Q., Xu, C., Deng, S., Kang, Y., ... & Li, L. (2023). Application of functionalized chitosan in food: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, *235*, 123716.
- [51] Dominguez-Martinez, B. M., Martínez-Flores, H. E., Berrios, J. D. J., Otoni, C. G., Wood, D. F., & Velazquez, G. (2017). Physical characterization of biodegradable films based on chitosan, polyvinyl alcohol and Opuntia mucilage. *Journal of Polymers and the Environment*, *25*, 683-691.
- [52] Aradmehr, A., & Javanbakht, V. (2020). A novel biofilm based on lignocellulosic compounds and chitosan modified with silver nanoparticles with multifunctional properties: Synthesis and characterization. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *600*, 124952.
- [53] Haqiqi, M. T., Bankeeree, W., Lotrakul, P., Pattananuwat, P., Punnapayak, H., Ramadhan, R., ... & Prasongsuk, S. (2021). Antioxidant and UV-blocking properties of a carboxymethyl cellulose–lignin composite film produced from oil palm empty fruit bunch. *ACS omega*, *6*(14), 9653-9666.
- [54] Heo, J. W., Chen, J., Kim, M. S., Kim, J. W., Zhang, Z., Jeong, H., & Kim, Y. S. (2023). Eco-friendly and facile preparation of chitosan-based biofilms of novel acetoacetylated lignin for antioxidant and UV-shielding properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, *225*, 1384-1393.

- [55] Zhang, Z., Argenziano, R., Konate, A., Shi, X., Salazar, S. A., Cerruti, P., ... & Guénin, E. (2024). Preparation of chitosan/lignin nanoparticles-based nanocomposite films with high-performance and improved physicochemical properties for food packaging applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 139079.
- [56] Bambang Kunarto, Ely Yuniarti Sani (2018). Antioxidant Activity of Extract from Ultrasonic-Assisted Extraction of Durian Peels. *Journal of Applied Food Technology* 5 (2) 25–29.
- [57] Jong, S. H., Abdullah, N., & Muhammad, N. (2023). Optimization of low-methoxyl pectin extraction from durian rinds and its physicochemical characterization. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 5, 100263.
- [58] Tawakkal, I.S.M.A., Talib, R.A., Abdan, K., Chin, N.L., 2012. Mechanical and Physical Properties of Kenaf-Derived Cellulose (KDC)-Filled Polylactic Acid (PLA). *BioResources* 7(2), 1643-1655.
- [59] Jardim, J. M., Hart, P. W., Lucia, L. A., Jameel, H., & Chang, H. M. (2022). The effect of the kraft pulping process, wood species, and pH on lignin recovery from black liquor. *Fibers*, 10(2), 16.
- [60] Arni, S. A. (2018). Extraction and isolation methods for lignin separation from sugarcane bagasse: a review. *Industrial Crops and Products*, 115, 330- 339.
- [61] Rondel, C., Marcato-Romain, C. E., & Girbal-Neuhauser, E. (2013). Development and validation of a colorimetric assay for simultaneous quantification of neutral and uronic sugars. *Water research*, 47(8), 2901-2908.
- [62] Mun, J. S., Pe III, J. A., & Mun, S. P. (2021). Chemical characterization of kraft lignin prepared from mixed hardwoods. *Molecules*, 26(16), 4861.
- [63] De Oliveira, D. R., Avelino, F., Mazzetto, S. E., & Lomonaco, D. (2020). Microwave-assisted selective acetylation of Kraft lignin: Acetic acid as a sustainable reactant for lignin valorization. *International Journal of Biological Macromolecules*, 164, 1536-1544.
- [64] Sameni, J., Krigstin, S., & Sain, M. (2016). Characterization of lignins isolated from industrial residues and their beneficial uses. *BioResources*, 11(4), 8435-8456.
- [65] Crouvisier-Urien, K., Bodart, P. R., Winckler, P., Raya, J., Gougeon, R. D., Cayot, P., & Karbowiak, T. (2016). Biobased composite films from chitosan and lignin: antioxidant activity related to structure and moisture. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(12), 6371-6381.

- [66] Farhan, A., & Hani, N. M. (2017). Characterization of edible packaging films based on semi-refined kappa-carrageenan plasticized with glycerol and sorbitol. *Food Hydrocolloids*, 64, 48-58.
- [67] Torres-Palazzolo, C., Ferreyra, S., Hugalde, I. P., Kuhn, Y., Combina, M., & Ponsone, M. L. (2024). Recent advances in biocontrol and other alternative strategies for the management of postharvest decay in table grapes. *International Journal of Food Microbiology*, 110766
- [68] Nia, A. E., Taghipour, S., & Siahmansour, S. (2021). Pre-harvest application of chitosan and postharvest Aloe vera gel coating enhances quality of table grape (*Vitis vinifera* L. cv. 'Yaghouti') during postharvest period. *Food Chemistry*, 347, 129012.
- [69] Jaywant, S. A., Singh, H., & Arif, K. M. (2022). Sensors and instruments for brix measurement: A review. *Sensors*, 22(6), 2290.
- [70] Domanda, C., Paradiso, V. M., Migliaro, D., Pappaccogli, G., Failla, O., & Rustioni, L. (2024). Epicuticular waxes: A natural packaging to deal with sunburn browning in white grapes. *Scientia Horticulturae*, 328, 112856.
- [71] Nguyễn Thị Ngọc Bích (2010). *Kỹ thuật xenlulô và giấy*. ĐH Quốc Gia TP. Hồ Chí Minh
- [72] Chung, H., & Washburn, N. R. (2013). Chemistry of lignin-based materials. *Green materials*, 1(3), 137-160.
- [73] Feng, N., She, S., Tang, F., Zhao, X., Chen, J., Wang, P., ... & Rojas, O. J. (2023). Formation and identification of lignin-carbohydrate complexes in pre-hydrolysis liquors. *Biomacromolecules*, 24(6), 2541-2548
- [74] Martín-Sampedro, R., Santos, J. I., Fillat, Ú., Wicklein, B., Eugenio, M. E., & Ibarra, D. (2019). Characterization of lignins from *Populus alba* L. generated as by-products in different transformation processes: Kraft pulping, organosolv and acid hydrolysis. *International journal of biological macromolecules*, 126, 18-29.
- [75] Trejo-Cáceres, M., Sánchez, M. C., & Martín-Alfonso, J. E. (2023). Impact of acetylation process of kraft lignin in development of environment-friendly semisolid lubricants. *International Journal of Biological Macromolecules*, 227, 673-684.
- [76] Kuodis, Z., Matulaitienė, I., Špandyreva, M., Labanauskas, L., Stončius, S., Eicher-Lorka, O., ... & Niaura, G. (2020). Reflection absorption infrared spectroscopy characterization of SAM formation from 8-mercapto-N-(phenethyl) octanamide thiols with phe ring and amide groups. *Molecules*, 25(23), 5633.

- [77] Buono, P., Duval, A., Verge, P., Averous, L., & Habibi, Y. (2016). New insights on the chemical modification of lignin: Acetylation versus silylation. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(10), 5212-5222.
- [78] Li, J., Zhang, J., Zhang, S., Gao, Q., Li, J., & Zhang, W. (2017). Fast curing bio-based phenolic resins via lignin demethylated under mild reaction condition. *Polymers*, 9(9), 428.
- [79] Anderson, E. M., Stone, M. L., Katahira, R., Reed, M., Muchero, W., Ramirez, K. J., ... & Román-Leshkov, Y. (2019). Differences in S/G ratio in natural poplar variants do not predict catalytic depolymerization monomer yields. *Nature communications*, 10(1), 2033.
- [80] Palumbo, C. T., Gu, N. X., Bleem, A. C., Sullivan, K. P., Katahira, R., Stanley, L. M., & Beckham, G. T. (2024). Catalytic carbon-carbon bond cleavage in lignin via manganese-zirconium-mediated autoxidation. *Nature Communications*, 15(1), 862.
- [81] Lundquist, K. N. U. T. (1979). NMR studies of Lignine. 2. Interpretation of the III NMR spectrum of Acetylated Birch Lignin. *Acta Chem Scand B*, 33, 27-30.
- [82] Ralph, J., et al., *Effects of coumarate 3-hydroxylase downregulation on lignin structure*. Journal of Biological Chemistry, 2006, 281, 8843-8853.
- [83] Heitner, C., Dimmel, D., & Schmidt, J. (Eds.). (2016). *Lignin and lignans: advances in chemistry*. CRC press.
- [84] Tian, D., Zhang, J., Hu, J., Huang, M., Zhao, L., Lei, Y., ... & Shen, F. (2023). A new water-soluble lignin incorporation enhanced the barrier performance of liquid mulching film. *Chemical Engineering Journal*, 452, 139383.
- [85] Ji, M., Li, J., Li, F., Wang, X., Man, J., Li, J., ... & Peng, S. (2022). A biodegradable chitosan-based composite film reinforced by ramie fibre and lignin for food packaging. *Carbohydrate Polymers*, 281, 119078.
- [86] Rosova, E., Smirnova, N., Dresvyanina, E., Smirnova, V., Vlasova, E., Ivan'kova, E., ... & Yudin, V. (2021). Biocomposite materials based on chitosan and lignin: Preparation and characterization. *Cosmetics*, 8(1), 24.
- [87] Izaguirre, N., Gordobil, O., Robles, E., & Labidi, J. (2020). Enhancement of UV absorbance and mechanical properties of chitosan films by the incorporation of solvolytically fractionated lignins. *International journal of biological macromolecules*, 155, 447-455.
- [88] Kang, H. J., Lee, Y. J., Lee, J. K., Nurika, I., Suhartini, S., Choe, D., ... & Jung, Y. H. (2024). Production of chitosan-based composite film reinforced with lignin-rich

lignocellulose nanofibers from rice husk. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 9(2), 174-184.

[89] Maftoonazad, N., and S.H. Ramaswamy. 2019. Application and evaluation of a pectin-based edible coating process for quality change kinetics and shelf-life extension of lime fruit (*Citrus aurantifolium*). *Coatings* 9(285):1–13.

[90] Hiền, T. X., & Hùng, N. T. (2020). Sự thay đổi thành phần hóa học của xoài ba màu (*Mangifera Indica*) theo độ tuổi thu hoạch trồng tại huyện Chợ Mới, An Giang. *Tạp chí Khoa học Đại học Đồng Tháp*, 9(3), 86-93.

[91] Dghoughi, A., Nazih, F. E., Halloub, A., Raji, M., Essabir, H., Bensalah, M. O., & Bouhfid, R. (2023). Development of shelf life-extending packaging for vitamin C syrup based on high-density polyethylene and extracted lignin argan shells. *International Journal of Biological Macromolecules*, 242, 125077.

[92] Vaughn, K.C., Duke, S.O., 1984. Function of polyphenol oxidase in higher plants. *Physiol. Plant.* 60, 106–112.

[93] Domanda, C., Paradiso, V. M., Migliaro, D., Pappaccogli, G., Failla, O., & Rustioni, L. (2024). Epicuticular waxes: A natural packaging to deal with sunburn browning in white grapes. *Scientia Horticulturae*, 328, 112856.

Hà Nội, ngày 08 tháng 4 năm 2025

Số: 198/QĐ-HVKHCN

QUYẾT ĐỊNH
Về việc thành lập Hội đồng đánh giá luận văn thạc sĩ

GIÁM ĐỐC
HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

Căn cứ Quyết định số 364/QĐ-VHL ngày 01/3/2025 của Chủ tịch Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam về việc ban hành Quy chế Tổ chức và hoạt động của Học viện Khoa học và Công nghệ;

Căn cứ Thông tư số 23/2021/TT-BGDĐT ngày 30/8/2021 của Bộ Giáo dục và Đào tạo về việc ban hành Quy chế đào tạo trình độ thạc sĩ;

Căn cứ Quyết định số 1966/QĐ-HVKHCN ngày 28/12/2021 của Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ về việc ban hành Quy chế đào tạo trình độ thạc sĩ;

Căn cứ Quyết định số 1899/QĐ-HVKHCN ngày 15/11/2022 của Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ về việc công nhận học viên cao học đợt 2 năm 2022;

Căn cứ Quyết định số 260/QĐ-HVKHCN ngày 29/3/2024 của Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ về việc công nhận đề tài và người hướng dẫn luận văn thạc sĩ;

Căn cứ Quyết định số 1077/QĐ-HVKHCN ngày 26/9/2024 của Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ về việc gia hạn thời gian học tập lần 1: (06 tháng từ ngày 15/11/2025 đến ngày 15/5/2025) cho học viên Kha Hồng Phúc;

Xét đề nghị của Trưởng khoa Hóa học, Trưởng phòng Đào tạo.

QUYẾT ĐỊNH:

Điều 1. Thành lập Hội đồng đánh giá luận văn thạc sĩ cho học viên Kha Hồng Phúc với đề tài: **“Nghiên cứu chiết tách lignin từ vỏ sấu riêng Ri6 (*Durio zibethinus* Murr.) và tổng hợp vật liệu biocomposite định hướng ứng dụng trong bảo quản sau thu hoạch”**

Ngành: Hóa hữu cơ Mã số: 8 44 01 14

Danh sách thành viên Hội đồng đánh giá luận văn kèm theo Quyết định này.

Điều 2. Hội đồng có trách nhiệm đánh giá luận văn thạc sĩ theo đúng quy chế hiện hành của Bộ Giáo dục và Đào tạo, Học viện Khoa học và Công nghệ.

Quyết định này có hiệu lực trong thời hạn tối đa 60 ngày làm việc kể từ ngày ký và phải đảm bảo thời hạn đào tạo theo quy định của Học viện. Hội đồng tự giải thể sau khi hoàn thành nhiệm vụ.

Điều 3. Trưởng phòng Tổ chức – Hành chính, Trưởng phòng Đào tạo, Trưởng phòng Kế toán, Trưởng khoa Hóa học, các thành viên có tên trong danh sách Hội đồng và học viên cao học có tên tại Điều 1 chịu trách nhiệm thi hành Quyết định này. /s/

Nơi nhận:

- Như Điều 3;
- Lưu hồ sơ học viên;
- Lưu: VT, ĐT, TN.14.

GIÁM ĐỐC

GS.TS. Vũ Đình Lâm



DANH SÁCH HỘI ĐỒNG ĐÁNH GIÁ LUẬN VĂN THẠC SĨ

(Kèm theo Quyết định số 198/QĐ-HVKHCN ngày 08/4/2025
của Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ)

Cho luận văn của học viên: Kha Hồng Phúc

Tên đề tài: “Nghiên cứu chiết tách lignin từ vỏ sấu riêng Ri6 (*Durio zibethinus* Murr.) và tổng hợp vật liệu biocomposite định hướng ứng dụng trong bảo quản sau thu hoạch”.

Ngành: Hóa hữu cơ

Mã số: 8 44 01 14

Người hướng dẫn 1: TS. Nguyễn Thị Thanh Thùy - Viện Công nghệ tiên tiến, Viện Hàn lâm KHCNVN

Người hướng dẫn 2: TS. Võ Nguyễn Đăng Khoa - Viện Công nghệ tiên tiến, Viện Hàn lâm KHCNVN

TT	Họ và tên, học hàm, học vị	Chuyên ngành	Cơ quan công tác	Trách nhiệm trong Hội đồng
1.	GS.TS. Nguyễn Cửu Khoa	Hóa hữu cơ	Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm KHCNVN	Chủ tịch
2.	PGS.TS. Trần Ngọc Quyên	Hóa hữu cơ	Viện Công nghệ tiên tiến, Viện Hàn lâm KHCNVN	Phản biện 1
3.	PGS.TS. Trần Hoàng Phương	Kỹ thuật hóa học	Trường Đại học KHTN, Đại học Quốc gia TP. HCM	Phản biện 2
4.	TS. Đinh Sơn Thạch	Vật lý chất rắn	Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm KHCNVN	Ủy viên
5.	TS. Nguyễn Thị Thu Thảo	Hóa vô cơ	Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm KHCNVN	Ủy viên- Thư ký

Hội đồng gồm 05 thành viên././ *gn*



TP.HCM, ngày 06 tháng 5 năm 2025

BIÊN BẢN HỌP HỘI ĐỒNG ĐÁNH GIÁ LUẬN VĂN THẠC SĨ

Thực hiện Quyết định số: 198/QĐ-HVKHCN ngày 08/4/2025 của Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ về việc thành lập Hội đồng đánh giá luận văn thạc sĩ của học viên Kha Hồng Phúc

Tên đề tài: Nghiên cứu chiết tách lignin từ vỏ sần riêng Ri6 (*Durio zibethinus* Murr.) và tổng hợp vật liệu biocomposite định hướng ứng dụng trong bảo quản sau thu hoạch

Ngành: Hóa hữu cơ

Mã số: 8 44 01 14

Hôm nay, ngày 06/5/2025 Hội đồng đã họp tại phòng họp tầng trệt Viện Công nghệ tiên tiến vào lúc 14h00, Hội đồng gồm 05 thành viên:

TT	Họ và tên	Chức danh
1.	GS.TS. Nguyễn Cửu Khoa	Chủ tịch
2.	PGS.TS. Trần Ngọc Quyển	Phản biện 1
3.	PGS.TS. Trần Hoàng Phương	Phản biện 2
4.	TS. Đinh Sơn Thạch	Ủy viên
5.	TS. Nguyễn Thị Thu Thảo	Ủy viên- Thư ký

Thành viên vắng mặt:

NỘI DUNG LÀM VIỆC

- Đại diện cơ sở đào tạo đọc quyết định thành lập Hội đồng đánh giá luận văn
- Chủ tịch Hội đồng, điều khiển phiên họp
- Thư ký HĐ, đọc lí lịch khoa học và bảng điểm của học viên
- Học viên trình bày luận văn trước Hội đồng
- Phản biện 1, đọc bản nhận xét luận văn, đặt câu hỏi.

Câu hỏi:

1) Tên đề tài của bạn, hướng dẫn gì?
2) Lignin có những tính chất gì để làm
màng sinh học?



Học viên trả lời

- 1) Tác nhân gây hư hỏng sau quá trình xử lý, nhiệt độ cao, trung tính, độ ẩm, hơi nước.
- 2) Lignin có khả năng thay thế, thay thế oxy hóa, có hàm lượng polyphenol cao, có thể tương tác với sợi, từ đó dẫn đến sự phân hủy sợi.

6. Phân biệt 2, đọc bản nhận xét luận văn, đặt câu hỏi

Câu hỏi:

- 1) Tại sao liên kết thiol lignin bằng phương pháp alkaline thấp hơn so với phương pháp kraft?

Học viên trả lời

- 1) Vì lignin tan tốt trong hỗn hợp NaOH và Na_2S . Quá trình kraft tại nhiệt độ cao có tác dụng tạo môi trường kiềm hơn tan lignin và phân ứng tạo thành lignin nên các sản phẩm dễ hơn tan, dẫn đến liên kết thiol lignin cao hơn.

7. Các thành viên HD và những người tham dự nêu câu hỏi

Câu hỏi:

- 1) Tại sao hàm lượng S trong lignin kraft cao hơn trong lignin alkaline?
- 2) Hình 3.8: Tại sao máy sợi học có nồng độ hàm lượng S cao hơn?
- 3) Tại sao trong phổ FTIR không có sự xuất hiện peak của nhóm thiol?

Học viên trả lời

- 1) Do nhóm thiol được tạo ra trong quá trình chiết tách bởi tác nhân Na_2S .
- 2) Do hàm lượng lignin tăng dần trong quá trình tạo máy từ đó máy bị oxy hóa.
- 3) Vì hàm lượng S trong lignin thấp. Ngoài ra, do sự phân cực thấp của liên kết S-H làm cho các tín hiệu liên kết ~~thiol~~ thấp hơn của nhóm thiol trong phổ FTIR thấp.

8. Hội đồng họp kín và cho điểm

- Hội đồng bầu ban kiểm phiếu gồm 3 thành viên:

Trưởng ban: PGS, TS Trần Ngọc Quyên?

Ủy viên: TS. Đinh Sơn Thạch

Ủy viên: TS. Nguyễn Thị Thu Thảo

- Kết quả kiểm phiếu như sau:

Số phiếu phát ra: 5

Số phiếu thu về: 5

Tổng số điểm: 42,2

Điểm trung bình: 8,44

Điểm thưởng công trình công bố: 0,9

Tổng điểm đánh giá luận văn và thưởng công trình công bố: 9,34

- Kết luận của Hội đồng: Luận văn Đạt (đạt/không đạt yêu cầu)

- Tính không trùng lặp nội dung và tên đề tài với các công bố:

..... Nội dung và tên đề tài không trùng lặp với các công bố
.....

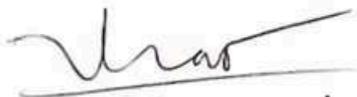
8. Chủ tịch Hội đồng, công bố kết quả, yêu cầu học viên chỉnh sửa luận văn với các nội dung sau:

..... Viết lại luận văn theo góp ý của hội đồng
.....
.....

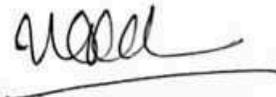
Buổi họp đã kết thúc vào 16 giờ 00 phút ngày 06/5/2025

TP. HCM, ngày 06 tháng 5 năm 2024

THƯ KÝ HỘI ĐỒNG


Nguyễn Thị Thu Thảo

CHỦ TỊCH HỘI ĐỒNG


Nguyễn Lưu Khoa

XÁC NHẬN CỦA CƠ SỞ ĐÀO TẠO



Nguyễn Thị Trung

BẢN NHẬN XÉT PHẢN BIỆN LUẬN VĂN THẠC SĨ

Họ và tên người phản biện: Thân Ngọc Quyên

Học hàm, học vị: PGS.TS

Chuyên ngành: Hóa ứng dụng

Cơ quan công tác: Viện công nghệ tiên tiến

Họ và tên học viên: Kha Hồng Phúc

Tên đề tài: Nghiên cứu chiết tách lignin từ vỏ sấu riêng Ri 6 (*Durio zibethinus* Murr.) và tổng hợp vật liệu biocomposite định hướng ứng dụng trong bảo quản sau thu hoạch.

Chuyên ngành: Hóa Hữu Cơ

Mã số: 8 44 01 14.

NỘI DUNG NHẬN XÉT

1. Tính cấp thiết, tính thời sự, ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài luận văn:

Bảo quản nông sản sau thu hoạch là lĩnh vực đang được nhiều quan tâm nghiên cứu do góp phần làm tăng giá trị nông sản và tăng thu nhập cho người dân. Nghiên cứu chiết tách lignin từ vỏ sấu riêng và tổng hợp màng sinh học ứng dụng trong Lược trên bề mặt có nhiều ý nghĩa KH và thực tiễn

2. Sự không trùng lặp của đề tài nghiên cứu so với các công trình khoa học, luận văn đã công bố ở trong và ngoài nước; tính trung thực, rõ ràng và đầy đủ trong trích dẫn tài liệu tham khảo:

không trùng lặp

3. Sự phù hợp giữa tên đề tài với nội dung nghiên cứu cũng như với chuyên ngành và mã số đào tạo:

phù hợp

4. Độ tin cậy và tính hiện đại của phương pháp nghiên cứu đã sử dụng để hoàn thành luận văn:

Học viên sử dụng các phương pháp nghiên cứu có cơ sở KH vững, các kỹ thuật phân tích hiện đại nên kết quả thu được có hàm lượng khoa học cao.

5. Kết quả nghiên cứu của luận văn:

- HV đã thu hồi lignin từ vỏ sấu rừng bằng 2 phương pháp Kraft (76,85%) và Alkaline (46,30%) so với lignin tổng là 17,19% trong vỏ SR.
- Đã tạo màng lignin/chitosan và đánh giá tính chất cơ lý.
- Đã xác định hiệu quả bảo quản rau tốt hơn của màng lignin/chitosan so với màng PE.

6. Đóng góp mới của luận văn:

- Tạo ra màng chitosan-lignin có tính chất cơ lý tốt phù hợp cho ứng dụng bảo quản rau và hiệu quả bảo vệ trái cây tốt. Thu hoạch từ vỏ sấu rừng.

7. Những hạn chế, thiếu sót của luận văn về nội dung và hình thức:

Xem lại diễn giải FTIR, danh mục từ viết tắt
lỗi câu trang 2, thiếu từ trang 6, lỗi số khoa học trg 12
lỗi nghĩa trang 31, 47.
~~FTIR~~ có thể xác định độ tinh sạch không
FTIR

8. Nếu tác giả chưa viết bài báo khoa học thì nội dung của luận văn có thể được viết thành các bài báo để gửi đăng trên tạp chí khoa học, sách chuyên ngành hoặc tuyển tập công trình hội nghị khoa học cấp quốc gia, quốc tế hay không?

Kết quả nghiên cứu có thể công bố trên tạp chí
SCIE

9. Kết luận chung (khẳng định mức độ đáp ứng các yêu cầu đối với một luận văn Thạc sĩ; luận văn có thể đưa ra bảo vệ để nhận học vị Thạc sĩ được hay không?):

Kết quả nghiên cứu của luận văn phong phú
đáp ứng yêu cầu của LV.Ths

..... ngày tháng năm 20...

Người phản biện
(Ký, ghi rõ họ tên)

Trần Ngọc Quyên

Lưu ý:

- Nhận xét được làm thành 02 bản, có chữ ký của người nhận xét và gửi về phòng Đào tạo 02 ngày trước buổi bảo vệ.
- Địa chỉ liên hệ: Nguyễn Thị Thanh Ngân phòng Đào tạo, Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội. ĐT: 0989322368

BẢN NHẬN XÉT PHẢN BIỆN LUẬN VĂN THẠC SĨ

Họ và tên người phản biện: Trần Hoàng Phương

Học hàm, học vị: PGS-TS

Chuyên ngành: Hóa hữu cơ

Cơ quan công tác: Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - TP HCM

Họ và tên học viên: Kha Hồng Phúc

Tên đề tài: Nghiên cứu chiết tách lignin từ vỏ sấu riêng Ri 6 (*Durio zibethinus* Murr.) và tổng hợp vật liệu biocomposite định hướng ứng dụng trong bảo quản sau thu hoạch.

Chuyên ngành: Hóa Hữu Cơ

Mã số: 8 44 01 14.

NỘI DUNG NHẬN XÉT

1. Tính cấp thiết, tính thời sự, ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài luận văn:

Đề tài luận văn nghiên cứu về chiết tách lignin từ vỏ sấu riêng và chế tạo vật liệu biocomposite ứng dụng vào bảo quản nông sản sau thu hoạch là hướng đi giàu tiềm năng ứng dụng mang sắc học ngành chỉ gặp phần nông sản hữu cơ bảo quản mà còn hướng đến các giải pháp thân thiện với môi trường.

2. Sự không trùng lặp của đề tài nghiên cứu so với các công trình khoa học, luận văn đã công bố ở trong và ngoài nước; tính trung thực, rõ ràng và đầy đủ trong trích dẫn tài liệu tham khảo:

Đề tài không trùng lặp
Trung thực, rõ ràng trong trích dẫn tài liệu tham khảo

3. Sự phù hợp giữa tên đề tài với nội dung nghiên cứu cũng như với chuyên ngành và mã số đào tạo:

phù hợp giữa tên đề tài với nội dung nghiên cứu, chuyên ngành và mã số đào tạo

4. Độ tin cậy và tính hiện đại của phương pháp nghiên cứu đã sử dụng để hoàn thành luận văn:

Để thu sử dụng trong thiết bị hiện đại như FTIR, UV-Vis, EDX, E-SEM, $^1\text{H-NMR}$. Nhờ các quy trình chiết tách theo thông lệ quốc tế nên các kết quả thu được có độ tin cậy cao.

5. Kết quả nghiên cứu của luận văn:

Tiền xử lý nguyên liệu
- xác định hàm lượng lignin và hemicellulose
- chiết tách bằng phương pháp kraft và alkaline theo đó thì phương pháp kraft cho hiệu quả tốt hơn
- xác định cấu trúc lignin bằng FTIR và NMR
- Tạo mạng và xác định các thông số của mạng như độ ẩm, độ trương nở, độ tan trong nước, khả năng thoát hơi nước, ứng suất, khả năng chịu lực của mạng, độ biến dạng.

6. Đóng góp mới của luận văn:

Đóng góp mới, vào nguồn vật liệu từ phụ phẩm nông nghiệp thành sản phẩm biocomposit có giá trị, định hướng vật liệu ứng dụng bảo quản năng sản trong tương lai.

7. Những hạn chế, thiếu sót của luận văn về nội dung và hình thức:

- chỉnh sửa một số lỗi chính tả trong luận văn, thống nhất danh pháp,
- chỉnh sửa trích dẫn

8. Nếu tác giả chưa viết bài báo khoa học thì nội dung của luận văn có thể được viết thành các bài báo để gửi đăng trên tạp chí khoa học, sách chuyên ngành hoặc tuyển tập công trình hội nghị khoa học cấp quốc gia, quốc tế hay không?

Tác giả có bài báo được nhận đăng

9. Kết luận chung (khẳng định mức độ đáp ứng các yêu cầu đối với một luận văn Thạc sĩ; luận văn có thể đưa ra bảo vệ để nhận học vị Thạc sĩ được hay không?):

Đáp ứng yêu cầu luận văn thạc sĩ, đề nghị đưa ra hội đồng bảo vệ thạc sĩ.

....., ngày 28 tháng 4 năm 2025

Người phản biện
(Ký, ghi rõ họ tên)


Trần Hoàng Phương

Lưu ý:

- Nhận xét được làm thành 02 bản, có chữ ký của người nhận xét và gửi về phòng Đào tạo 02 ngày trước buổi bảo vệ.
- Địa chỉ liên hệ: Nguyễn Thị Thanh Ngân phòng Đào tạo, Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội. ĐT: 0989322368

**BẢN GIẢI TRÌNH CHỈNH SỬA LUẬN VĂN
THEO KẾT LUẬN CỦA HỘI ĐỒNG ĐÁNH GIÁ LUẬN VĂN THẠC SĨ**

Họ tên học viên: Kha Hồng Phúc

Lớp: Hóa hữu cơ 2022B.

Tên đề tài luận văn: Nghiên cứu chiết tách lignin từ vỏ sấu riêng Ri6 (*Durio zibethinus* Murr.) và tổng hợp vật liệu biocomposite định hướng ứng dụng trong bảo quản sau thu hoạch.

Chuyên ngành: Hóa hữu cơ.

Mã số: 8 44 01 14.

Người hướng dẫn khoa học: 1/ TS. Nguyễn Thị Thanh Thủy

2/ TS. Võ Nguyễn Đăng Khoa

Ngày bảo vệ luận văn: Ngày 06, tháng 05, năm 2025.

Căn cứ biên Bản họp Hội đồng đánh giá luận văn thạc sĩ, học viên đã chỉnh sửa luận văn như sau:

STT	Nội dung đề nghị bổ sung, chỉnh sửa	Nội dung đã bổ sung, chỉnh sửa
1	Lỗi đánh máy, lỗi chính tả, lỗi cấu trúc câu, thống nhất danh pháp.	Đã chỉnh sửa theo góp ý hội đồng.
2	Chỉnh sửa, thống nhất trích dẫn.	Đã chỉnh sửa theo góp ý hội đồng.
3	Bổ sung cơ sở trích dẫn ở trang 12.	Đã bổ sung trích dẫn tài liệu tham khảo.
4	Chỉnh sửa, thống nhất một số từ viết tắt, diễn giải lại ý nghĩa từ viết tắt (FTIR, ROS).	Đã chỉnh sửa theo góp ý hội đồng.
5	Lỗi ngữ nghĩa, lỗi diễn đạt câu ở trang 31, 47.	Đã chỉnh sửa theo góp ý hội đồng

Lưu ý: Các chữ ký xác nhận cần gắn với nội dung trên cùng một trang giấy. Học viên sẽ không xác nhận nếu phần chữ ký tách rời với nội dung.

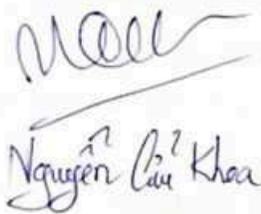


6	Trình bày lại phần “cơ sở khoa học” ở mục mở đầu để tăng tính xác đáng, thuyết phục.	Đã chỉnh sửa lại phần cơ sở khoa học để tăng tính thuyết phục, xác đáng (trang 3-4)
7	Bổ sung bảng thành phần, hàm lượng nguyên liệu tổng hợp màng biocomposite.	Đã bổ sung bảng thành phần, hàm lượng nguyên liệu, tổng hợp màng biocomposite (trang 37)
8	Thêm sơ đồ tổng hợp màng biocomposite	Đã bổ sung sơ đồ tổng hợp màng biocomposite (trang 38)
9	Viết lại phần kết luận	Đã viết lại phần kết luận (trang 74)

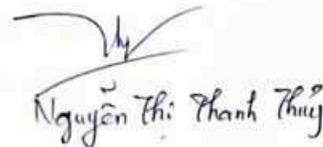
Lưu ý: Trong trường hợp Hội đồng yêu cầu xin ý kiến của 02 phản biện sau bảo vệ, học viên cần xin chữ ký của 02 phản biện xác nhận.

Hà Nội, ngày 12 tháng 05 năm 2025.

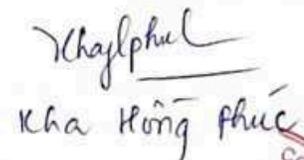
CHỦ TỊCH HỘI ĐỒNG


Nguyễn Cửu Khoa

TẬP THỂ HƯỚNG DẪN


Nguyễn Thị Thanh Thủy

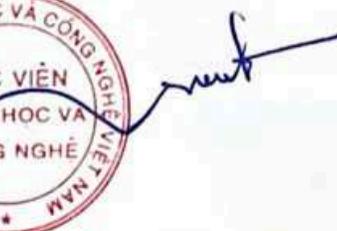
HỌC VIÊN


Kha Hồng Phúc

Võ Nguyễn Đăng Khoa

**XÁC NHẬN CỦA HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ
KT.GIÁM ĐỐC
PHÓ GIÁM ĐỐC**




Nguyễn Thị Trung