

BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Nguyễn Thị Lam

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO LỚP PHỦ NANOCOMPOZIT CHITOSAN –
ALGINATE/ZNO ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG TRONG BẢO QUẢN
TRÁI CÂY**

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành: Hóa hữu cơ

Mã số: 8 44 01 14

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC :

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Phạm Thị Lan", is written over a horizontal line.

TS. Phạm Thị Lan

Hà Nội- 2025

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan rằng đề tài nghiên cứu được trình bày trong luận văn này là kết quả lao động khoa học của bản thân, được thực hiện trên cơ sở tìm hiểu, thu thập và phân tích các tài liệu, số liệu có liên quan. Các kết quả nghiên cứu là trung thực, khách quan, phản ánh đúng quá trình thực hiện và chưa từng được công bố trong bất kỳ công trình khoa học nào khác trước đây. Mọi số liệu và kết quả được nêu ra trong luận văn đều bảo đảm tính chính xác; nếu có sai sót, tôi xin hoàn toàn chịu trách nhiệm trước pháp luật cũng như các quy định của cơ sở đào tạo.

Tác giả luận văn ký và ghi rõ họ tên


Nguyễn Phi Lam

Lời cảm ơn

Trước hết, tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới tập thể quý Thầy, Cô tại Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, những người đã tận tình giảng dạy, truyền đạt kiến thức chuyên môn cùng những kinh nghiệm quý báu, tạo nền tảng tri thức vững chắc cho tôi trong suốt quá trình học tập và nghiên cứu tại Học viện.

Tôi chân thành cảm ơn Ban Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ đã quan tâm, tạo điều kiện thuận lợi về cơ sở vật chất, môi trường học tập cũng như các hỗ trợ thiết thực, giúp tôi hoàn thành chương trình đào tạo và triển khai nghiên cứu một cách thuận lợi, hiệu quả.

Đặc biệt, tôi xin gửi lời cảm ơn và lòng tri ân sâu sắc tới Tiến sĩ Phạm Thị Lan – người hướng dẫn khoa học trực tiếp, đã tận tâm chỉ bảo, định hướng nghiên cứu, đưa ra những góp ý quý báu và luôn đồng hành cùng tôi trong suốt quá trình thực hiện đề tài. Sự hỗ trợ nhiệt tình và tinh thần trách nhiệm cao của Cô là nhân tố quan trọng góp phần giúp tôi hoàn thành tốt luận văn này.

Tôi cũng xin trân trọng cảm ơn các cán bộ, đồng nghiệp của Phòng Hóa sinh – môi trường nhiệt đới, Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, những người đã nhiệt tình hỗ trợ, tạo điều kiện và giúp đỡ tôi trong quá trình thực nghiệm, thu thập số liệu và triển khai nghiên cứu.

Bên cạnh đó, tôi xin gửi lời cảm ơn chân thành tới các anh, chị và bạn bè lớp Hóa hữu cơ, những người đã đồng hành, chia sẻ và hỗ trợ tôi vượt qua nhiều khó khăn trong quá trình học tập và nghiên cứu.

Cuối cùng, tôi xin dành lời tri ân sâu sắc nhất tới gia đình và bạn bè thân thiết – những người luôn là điểm tựa tinh thần vững chắc, dành cho tôi sự động viên, khích lệ và niềm tin để tôi kiên trì, nỗ lực hoàn thành tốt quá trình học tập và nghiên cứu của mình.

TRÂN TRỌNG CẢM ƠN!

MỤC LỤC

DANH MỤC CÁC BẢNG.....	VI
DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ	VII
MỞ ĐẦU.....	IX
Chương 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU	11
1.1. Vật liệu polymer blend trên cơ sở chitosan	11
1.1.1. Giới thiệu về chitosan	11
1.1.2. Vật liệu polymer blend trên cơ sở chitosan	14
1.1.3. Vật liệu polymer blend chitosan-alginate (CS-Alg).....	17
1.2. Vật liệu tổ hợp nanocomposite trên cơ sở polymer blend CS-Alg ..	19
1.2.1. Giới thiệu về nano ZnO	19
1.2.2. Vật liệu nanocomposite trên cơ sở CS-Alg với ZnO và một số nano oxide kim loại	21
Chương 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU.....	31
2.1. Danh mục nguyên liệu và hóa chất sử dụng	31
2.2. Phương pháp tổng hợp vật liệu	31
2.2.1. Phương pháp tổng hợp vật liệu nano ZnO	31
2.2.2. Phương pháp tổng hợp chế phẩm tạo màng phủ nanocomposite từ CS-Alg/ZnO	32
2.3. Quy trình tạo màng phủ và bảo quản quả chuối	33
2.4. Các phương pháp đặc trưng và phân tích tính chất của vật liệu	34
2.4.1. Phương pháp phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR).....	34
2.4.2. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)	34
2.4.3. Phương pháp xác định tính chất cơ học của vật liệu	35
2.4.4. Phương pháp kính hiển vi điện tử quét SEM	35
2.4.5. Phương pháp kính hiển vi điện tử truyền qua TEM	36
2.4.6. Phương pháp Brunauer–Emmett–Teller (BET) trong xác định diện tích bề mặt riêng	36
2.4.7. Xác định khả năng kháng khuẩn của các lớp phủ nanocomposite	37
2.5. Các phương pháp đánh giá chỉ tiêu sinh hóa của quả chuối trong quá trình bảo quản	37
2.5.1. Độ hao hụt khối lượng	37
2.5.2. Sự thay đổi màu sắc vỏ quả	38
2.5.3. Phương pháp xác định độ cứng:	38
2.5.4. Phương pháp xác định tỉ lệ thời hỏng:	39
2.5.5. Phương pháp xác định hàm lượng acid hữu cơ tổng số	39
Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	40
3.1. Tổng hợp vật liệu nano ZnO	40
3.1.1. Kết quả phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X.....	40

3.1.2 Kết quả đo BET	41
3.1.3. Kết quả phân tích hình thái cấu trúc của vật liệu	42
3.2. Tổng hợp vật liệu nanocomposite CS-Alg/ZnO (CAZ).....	42
3.2.1. Tính chất cơ học của mẫu vật liệu nanocomposite CS-Alg/ZnO	42
3.2.2. Hình thái, cấu trúc của các mẫu màng phủ	44
3.2.3. Kết quả thử hoạt tính kháng khuẩn của các mẫu vật liệu	45
3.3. Đặc trưng tính chất của vật liệu nanocomposite CS-Alg/ZnO	46
3.3.1. Kết quả phân tích phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR)....	47
3.3.2. Kết quả phân tích XRD	48
3.4. Thử nghiệm khả năng bảo quản quả chuối của màng CS-Alg/ZnO	48
3.4.1. Kết quả thay đổi màu sắc và đánh giá cảm quan của quả trong thời gian bảo quản	49
3.4.2. Đánh giá tỷ lệ thối hỏng	50
3.4.3. Kết quả đo màu sắc của vỏ quả chuối trong quá trình bảo quản	51
3.4.4. Kết quả xác định độ hao hụt khối lượng của quả chuối trong thời gian bảo quản	54
3.4.5. Sự thay đổi độ cứng của thịt quả trong thời gian bảo quản	55
3.4.6. Hàm lượng acid hữu cơ tổng số	56
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ	58
DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO	69

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ CÁI VIẾT TẮT

Ký hiệu	Tên đầy đủ
BET	Brunauer–Emmett–Telle (Phương pháp xác định diện tích bề mặt riêng)
CS	Chitosan
Alg	Alginate
ZnO	Zinc oxide
CH ₃ COOH	Acetic acid
CTABr	N-cetyl-N,N,N-trimethyl ammonium bromide
ZnCl ₂	Zinc chloride dihydrate
XRD	X-ray powder diffraction (Phương pháp phổ nhiễu xạ tia X)
FT-IR	Fourier-transform infrared spectroscopy
SEM	Scanning Electron Microscope (Phương pháp kính hiển vi điện tử quét)
TEM	Transmission Electron Microscopy (Phương pháp kính hiển vi điện tử truyền qua)
<i>E. coli</i>	<i>Escherichia coli</i>
<i>S. aureus</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1. 1: Độ bền kéo và độ giãn dài khi đứt của màng CCW, PCW và PCCW [21].	16
Bảng 2. 1: Khối lượng các thành phần trong mẫu nanocomposite CAZ	33
Bảng 3. 1. Tính chất cơ học của mẫu vật liệu nanocomposite CS-Alg và CS-Alg/ZnO.....	43
Bảng 3. 2. Sự thay đổi màu sắc của các mẫu quả chuối trong thời gian bảo quản khi được phủ bởi công thức CA15Z10.	49

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ

Hình 1. 1. Cấu trúc hóa học của chitosan.....	12
Hình 1. 2. Màng mỏng được tạo thành từ các tinh thể nano chitosan, glycerol và chitin [11].	12
Hình 1. 3. Độ giãn dài khi đứt của màng chitosan nguyên chất (pure chitosan) và màng tổng hợp chitosan-flavonoid (CH: catechin, QDH: quercetin, Lu: luteolin) trong 6 tuần bảo quản ở nhiệt độ phòng (21°C) và nhiệt độ lạnh (4°C) [55].	13
Hình 1. 4. Sự thay đổi hàm lượng nước của mẫu cá sau 14 ngày bảo quản cá [56].	15
Hình 1. 5. Cấu trúc hóa học của sodium alginate	17
Hình 1. 6. Dâu tây được bảo quản tại 25°C, 5°C, 0°C sau 48 ngày bảo quản đối với mẫu được phủ lớp màng và mẫu đối chứng (không phủ lớp màng) [41].	18
Hình 1. 7. (a) SEM; (b) EDX; (c – e) hình ảnh TEM của các hạt nano ZnO tổng hợp từ thực vật [58].	20
Hình 1. 8. Ảnh SEM của các hạt nano ZnO được tổng hợp bằng dịch chiết lá <i>Cocos nucifera</i> [59].	20
Hình 1. 9. Dâu tây được bảo quản tại 5°C (a) và 25°C (b) khi được phủ và không được phủ màng bảo quản [60].	22
Hình 1. 10. Kết quả sự hao hụt khối lượng của khoai tây (a) và dâu tây (b) khi được bảo quản bằng màng CS đơn, CTS/TiO ₂ và CTS/TiO ₂ - Ag [61].	22
Hình 1. 11. Kết quả kháng khuẩn của (1) CS , (2) CS/TiO ₂ và (3) CS/TiO ₂ - Ag với (a) <i>E. coli</i> ; (b) <i>S. aureus</i> ; (c) Tính chất kháng khuẩn của trực khuẩn <i>subtilis</i> [61].	23
Hình 1. 12. Ảnh FESEM của các mẫu màng: A: AC73CC0, B: AC73CC5, (C): AC70CC10, D: AC73CC10, E: AC73CC15, F: AC73CC20.	25
Hình 1. 13. Sự biến đổi hàm lượng acid của quả chuối khi không phủ lớp phủ và có phủ lớp phủ chứa CS (30g) và nanoclay có khối lượng 0,5; 10; 15g. ..	29

Hình 2. 1: Sơ đồ tổng hợp vật liệu nanocomposite CS-Alg/ZnO	32
Hình 2. 2: Quy trình bảo quản quả chuối bằng chế phẩm CA15Z10	34
Hình 2. 3: Mô hình không gian hệ màu Lab	38
Hình 3. 1. Giảm đồ XRD của vật liệu ZnO.....	40
Hình 3. 2. Đường đẳng nhiệt hấp phụ–giải hấp phụ N ₂ của ZnO được xác định theo phương pháp BET.....	41
Hình 3. 3. Ảnh SEM (A) và ảnh TEM (B) của mẫu vật liệu ZnO	42
Hình 3. 4. Ảnh SEM của mẫu CA15Z5 (A), CA15Z10 (B), CA15Z15(C). ..	44
Hình 3. 5. Tính chất kháng khuẩn của màng CA15Z5, CA15Z10, CA15Z15 tương ứng với các lỗ thạch số 5, 10, 15 và mẫu đối chứng âm (giấy lọc) tương ứng với lỗ thạch số 0 trong đĩa thử nghiệm với vi khuẩn <i>S.aureus</i> (A) và <i>E.Coli</i> (B).....	45
Hình 3. 6. Phổ hồng ngoại FTIR của màng CS, Alg và CA15Z10.	47
Hình 3. 7. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của CA15Z10 (với * là đỉnh nhiễu xạ của chitosan).....	48
Hình 3. 9. Sự thay đổi độ sáng vỏ quả (L [*]).....	52
Hình 3. 10. Sự thay đổi màu sắc vỏ quả (a [*]).....	53
Hình 3. 11. Sự thay đổi màu sắc vỏ quả (b [*]).....	53
Hình 3. 12. Sự biến đổi tỷ lệ hao hụt khối lượng tự nhiên của quả chuối trong quá trình bảo quản không có lớp phủ và có lớp phủ CA15, CA15Z10.	55
Hình 3. 13. Sự biến đổi độ cứng của thịt quả chuối khi không có lớp phủ và có lớp phủ CA15Z10.....	56

MỞ ĐẦU

1. Lý do chọn đề tài

Tồn thất sau thu hoạch luôn được xem là một trong những thách thức lớn đối với các nhà sản xuất và phân phối nông sản ở nhiều quốc gia. Trong bối cảnh đó, việc nghiên cứu và phát triển các lớp phủ bảo vệ nhằm nâng cao hiệu quả bảo quản trái cây sau thu hoạch đã và đang nhận được sự quan tâm rộng rãi không chỉ trong nước mà còn trên phạm vi toàn cầu.

Trong số các giải pháp tiềm năng, màng phủ trên cơ sở polysaccharide, tiêu biểu là chitosan và alginate, nổi bật nhờ có nguồn gốc tự nhiên, khả năng phân hủy sinh học cao, đồng thời tương thích với nhiều hoạt chất sinh học, do đó được đánh giá là những ứng viên đầy hứa hẹn trong lĩnh vực bảo quản thực phẩm.

Tuy nhiên, khi ứng dụng độc lập trong bảo quản nông sản, màng chitosan thường có bề mặt bóng, dễ bong tróc [4] và kém ổn định, từ đó ảnh hưởng đến chất lượng sản phẩm. Vì vậy, chitosan thường được kết hợp với các polymer anion có nguồn gốc thiên nhiên khác, trong đó có alginate, để chế tạo vật liệu polymer tổ hợp có khả năng mang được chất [5] hoặc các chất kháng khuẩn, dưới dạng màng hay hạt, nhằm tận dụng ưu điểm của từng thành phần.

Bên cạnh đó, ZnO được biết đến là vật liệu an toàn sinh học, có khả năng quang oxy hóa và xúc tác quang đối với nhiều quá trình hóa học và sinh học. Đặc biệt, khi ở dạng nano, ZnO thể hiện hoạt tính kháng khuẩn mạnh mẽ nhờ kích thước hạt siêu nhỏ, làm gia tăng diện tích bề mặt riêng và hoạt tính bề mặt. Do đó, trong nghiên cứu này, nano ZnO được bổ sung vào hệ lớp phủ chitosan–alginate (Cs–Alg) nhằm cải thiện tính ổn định, khả năng kháng khuẩn, kháng nấm và nâng cao hiệu quả bảo quản sau thu hoạch.

2. Mục đích nghiên cứu

Chế tạo thành công chế phẩm tạo màng nanocomposite có thành phần chitosan (CS) và alginate (Alg), kết hợp với nano ZnO (được kí hiệu là CS–Alg/ZnO).

Màng phủ tạo thành từ hỗn hợp tạo màng CS–Alg/ZnO giúp tăng thời gian bảo quản quả chuối.

3. Đối tượng nghiên cứu và phạm vi nghiên cứu

- Đối tượng nghiên cứu: Vật liệu composite chitosan- alginate/ZnO
- Phạm vi nghiên cứu:
 - Về phạm vi không gian: nghiên cứu được thực hiện tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.
 - Về phạm vi thời gian: nghiên cứu được thực hiện trong khoảng thời gian từ tháng 03/2024 đến tháng 08/2025.

4. Nội dung nghiên cứu

- Chế tạo nano ZnO
- Chế tạo nanocomposite CS-Alg/ZnO
- Phân tích đặc trưng tính chất, hình thái cấu trúc, xác định hoạt tính kháng khuẩn của lớp phủ.
- Đánh giá hiệu quả bảo quản quả chuối của lớp phủ CS-Alg/ZnO

5. Ý nghĩa khoa học và tính thực tiễn của đề tài

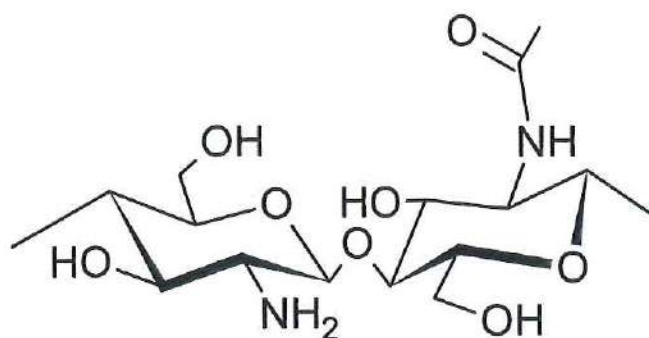
Luận văn này dự kiến mang lại những dữ liệu khoa học cập nhật về quá trình tổng hợp vật liệu composite cấu trúc nano ZnO trên nền chitosan–alginate. Các kết quả thu được sẽ góp phần bổ sung vào hệ thống thông tin nghiên cứu trong lĩnh vực khoa học vật liệu, đồng thời định hướng cho việc ứng dụng các hợp chất có nguồn gốc thiên nhiên, thân thiện với môi trường nhằm nâng cao hiệu quả bảo quản nông sản sau thu hoạch.

Chương 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU

1.1. Vật liệu polymer blend trên cơ sở chitosan

1.1.1. Giới thiệu về chitosan

Chitosan là một polysaccharide thiên nhiên có nguồn gốc từ chitin – thành phần chính của lớp vỏ ngoài của động vật giáp xác (như cua, tôm, ...) và thành tế bào của một số loài nấm [1-2]. Về mặt cấu trúc hóa học, chitosan là một polymer gồm các đơn vị β -(1 $\rightarrow$ 4)-D-glucosamine và N-acetyl-D-glucosamine (Hình 1.1), được hình thành thông qua quá trình khử acetyl hóa chitin trong môi trường kiềm mạnh. Do đó sự hiện diện của nhóm amino bậc một ($-\text{NH}_2$) trên mạch polymer, chitosan mang điện tích dương trong môi trường pH thấp đến trung tính, đó là điều độc đáo của chitosan trong số các polysaccharide tự nhiên – vốn thường mang điện tích âm hoặc trung hòa [3-5]. Một trong những tính chất quan trọng của chitosan là hoạt tính kháng khuẩn tự nhiên, đã được chứng minh hiệu quả trên cả vi khuẩn gram âm và gram dương. Cơ chế chủ yếu được cho là sự tương tác tĩnh điện giữa nhóm $-\text{NH}_3^+$ (hình thành khi chitosan bị proton hóa trong môi trường acid) và các thành phần mang điện tích âm trên màng tế bào vi khuẩn, từ đó gây phá vỡ cấu trúc màng [6]. Chitosan đa dạng về độ tan, độ nhớt, hoạt tính sinh học, ... vì khối lượng phân tử thay đổi giữa các sản phẩm khác nhau [25]. Một số nhóm tìm thấy trong chitosan là nhóm amine bậc một, nhóm hydroxyl bậc một và bậc hai; liên kết $-\text{OH}$ tạo phản ứng este hóa, carboxymethyl hóa, alkyl hóa [25]. Bên cạnh đó một số nhóm chức năng cho phép tạo ra các polymer mới như glycoside và nhóm axetamide [26]. Ngoài ra, chitosan còn được biết đến với đặc tính tạo màng tốt, độ thấm khí thấp, khả năng giữ ẩm và độ trong suốt cao, phù hợp để chế tạo màng phủ sinh học dùng trong bao gói thực phẩm hoặc làm vật liệu ứng dụng trong y sinh [7]. Nhờ tính tương thích sinh học, phân hủy sinh học, không độc và đa chức năng, chitosan có ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực đời sống. Trong lĩnh vực y sinh và dược phẩm Guo W và cộng sự đã khảo sát hydrogel chitosan và cho kết quả tích cực để điều trị vết thương, đặc biệt là vết thương do tiểu đường và bỏng — nhờ khả năng kháng khuẩn, chống oxy hóa và tăng cường cầm máu [9].



Hình 1. 1. Cấu trúc hóa học của chitosan

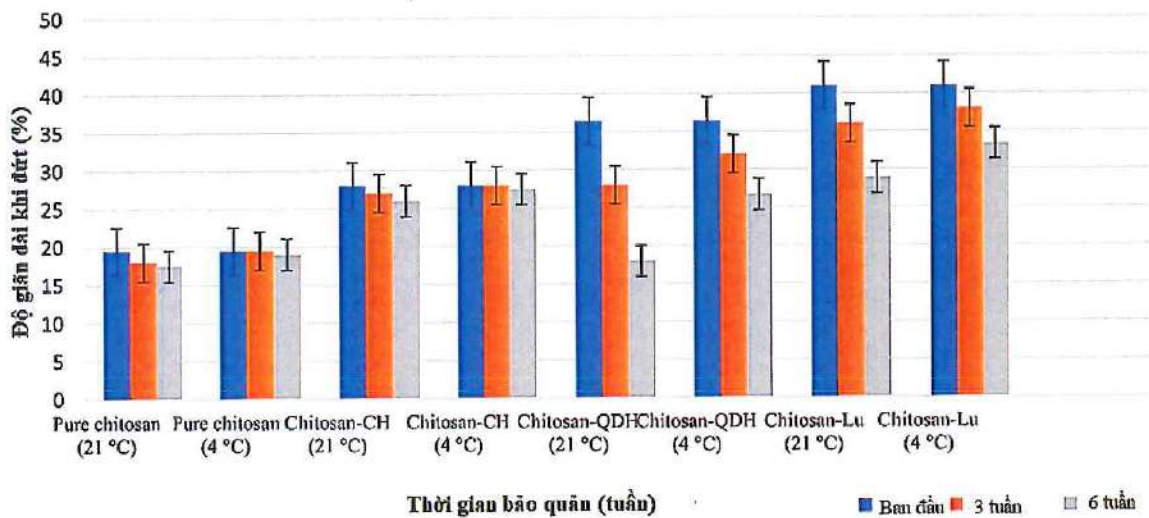
Gần đây, các hydrogel chitosan đang mở ra tiềm năng lớn trong ứng dụng chữa trị và tái tạo tổn thương xương nhờ khả năng tương thích sinh học, kháng khuẩn và phân hủy sinh học cao [8]. Bên cạnh đó, chitosan hoặc màng chitosan-nanocomposite được sử dụng như màng mỏng ăn được giúp kéo dài tuổi thọ sau thu hoạch của trái cây, rau củ và thịt nhờ khả năng kháng vi sinh, chống oxy hóa, giảm mất nước [10]. Với sự phát triển công nghệ, chitosan kết hợp tinh thể nano được sử dụng để tạo elastomer có khả năng phát điện (piezoelectric), dẻo dai như mô mềm. Hình 1.2 cho thấy màng chitosan kết hợp với glycerol thân thiện với môi trường, có độ trong suốt, độ giãn dài và độ đàn hồi tốt, thích hợp cho robot mềm, thiết bị y tế, cảm biến sinh học, màng bảo quản hoặc cảm biến tự nhiên [11].



Hình 1. 2. Màng mỏng được tạo thành từ các tinh thể nano chitosan, glycerol và chitin [11].

Chitosan tuy có ưu điểm về khả năng kháng khuẩn và phân hủy sinh học, nhưng khi sử dụng riêng rẽ thường gặp phải nhiều hạn chế trong ứng dụng thực tiễn. Chitosan chỉ tan tốt trong môi trường acid ($\text{pH} < 6$), trong khi ở pH sinh lý ($\sim 7,4$) hoặc môi trường kiềm, nó dễ kết tủa và mất tính đồng nhất, làm giảm hoạt tính sinh học [12]. Thêm vào đó, màng chitosan nguyên chất có độ bền cơ học thấp

và rất giòn (Hình 1.3); mặc dù độ bền kéo có thể cao, khiến phim dễ nứt, gãy, vỡ khi chịu lực hoặc khi bị khô [10,13,14,55].



Hình 1. 3. Độ giãn dài khi đứt của màng chitosan nguyên chất (pure chitosan) và màng tổng hợp chitosan-flavonoid (CH: catechin, QDH: quecetin, Lu: luteolin) trong 6 tuần bảo quản ở nhiệt độ phòng (21°C) và nhiệt độ lạnh (4°C) [55].

Hình 1.3 cho thấy việc biến tính chitosan đã thay đổi một số tính chất đáng kể như độ bền kéo của mẫu vật liệu đều tăng so với chitosan nguyên chất và so với các giá trị của mẫu sau 3 và 6 tuần bảo quản, ở cả hai nhiệt độ. Ngược lại, độ giãn dài khi đứt của màng giảm và cứng hơn trong quá trình bảo quản. Đối với mẫu chitosan nguyên chất, vật liệu kém dẻo (độ giãn dài khi đứt khoảng 18-20% ở cả hai nhiệt độ). Chitosan – Lu (chitosan kết hợp với luteolin) có độ giãn dài cao nhất trong 4 nhóm (khoảng 45%) tại 4°C, cho thấy sự phù hợp trong quá trình bảo quản lạnh có phụ thuộc vào thời gian đối với một số mẫu yêu cầu tính dẻo.

Nhằm giảm phát thải khí CO₂ trong ngành công nghiệp tạo giấy in 3D, Junyao Hou và cộng sự đã nghiên cứu tối ưu hóa vật liệu kết hợp chitosan và cellulose cho in 3D trong ngành xây dựng [27]. Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng, tỉ lệ chitosan/cellulose là 1:17 đạt được độ nhớt và độ bền in thích hợp cho vật liệu composite chitosan. Quá trình tạo vật liệu này nhằm nâng cao triển vọng của vật liệu phân hủy sinh học trong ngành xây dựng, góp phần thúc đẩy hướng tới mô hình kinh tế tuần hoàn, giảm thiểu tác động tiêu cực đến công trình và thúc đẩy các sản phẩm thân thiện với môi trường [27].

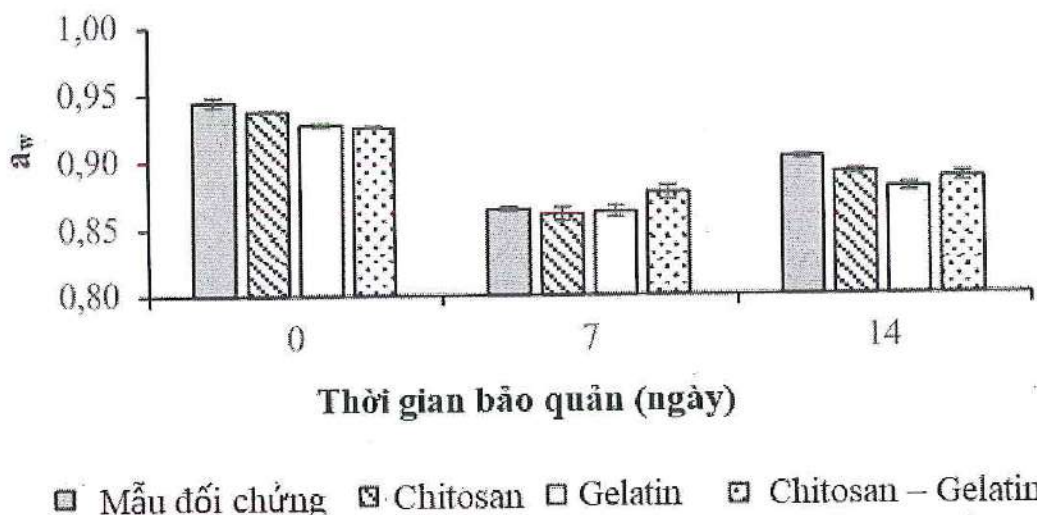
Như vậy, CS ở dạng riêng rẽ có những nhược điểm như tan kém trong môi trường trung tính và kiềm, tính chất cơ học và độ bền kéo thấp, dễ bị nứt gãy, ... nên chúng thường được kết hợp với các polymer khác, hoặc bổ sung chất gia cường để cải thiện tính chất cơ học, độ tan, hoạt tính ...

1.1.2. Vật liệu polymer blend trên cơ sở chitosan

Polymer blend là hệ vật liệu bao gồm hai hay nhiều loại polymer được trộn với nhau mà không xảy ra phản ứng hóa học giữa các thành phần trong quá trình phối trộn. Các polymer có thể tương hợp (miscible), bán tương hợp (partially miscible) hoặc không tương hợp (immiscible), tùy theo đặc điểm phân tử và điều kiện chế tạo [15]. Việc pha trộn polymer phụ thuộc vào mục đích nghiên cứu, nếu muốn cải thiện độ cứng và khả năng chịu lực của chitosan để tạo bao bì thực phẩm, màng bao thuốc, một số vật liệu sinh học, các nhà nghiên cứu có thể kết hợp chitosan với cellulose [28-30]. Chitosan có thể kết hợp với polyvinyl alcohol (PVA) để tăng tính dẻo và khả năng phân hủy sinh học [31-33]. Khi kết hợp với polyethylene glycol (PEG) [33,34] để cải thiện tính tan trong nước của chitosan và tính mềm dẻo, khả năng chịu ẩm của mẫu vật liệu. Agar và alginate là các polysaccharide có khả năng tạo gel tốt và thường được sử dụng để tạo thành các màng hoặc viên nang thuốc. Thêm vào đó, PHB (Poly(3-hydroxybutyrate) – một loại polyhydroxyalkanoate (PHA), thuộc nhóm polyester sinh học được vi sinh vật tổng hợp) có độ bền cơ học và khả năng phân hủy sinh học cao, giúp tăng cường độ bền kéo và tính ổn định của chitosan trong lĩnh vực bảo vệ môi trường, hoặc để giảm chi phí kinh tế khi kết hợp một polymer giá rẻ [36,37].

Simona Strnad và cộng sự đã kết hợp chitosan với cellulose tạo thành các biocomposite đa chức năng ứng dụng trong đóng gói thực phẩm và xử lý môi trường [16]. Các film chế tạo từ hỗn hợp này thể hiện độ bền cơ học và độ dai cao hơn so với màng chitosan đơn thuần, đồng thời vẫn duy trì hoạt tính kháng khuẩn ổn định nhờ khả năng giải phóng chitosan chậm từ hỗn hợp cellulose-chitosan [16]. Bên cạnh đó, Tengfei Qu và cộng sự đã chỉ ra rằng chitosan-cellulose, giúp tăng diện tích bề mặt và khả năng hấp phụ ion hoặc kháng khuẩn, phù hợp cho màng lọc nước hoặc bao gói thực phẩm sinh học [17].

Sự kết hợp giữa polysaccharide chitosan và protein gelatin tạo ra các hệ polymer blend tương hợp điện tích, được chú ý trong lĩnh vực y sinh và bao gói thực phẩm. Các vật liệu biocomposite từ chitosan–gelatin được chứng minh có khả năng hỗ trợ cầm máu, kích thích tái tạo mô và chống oxy hóa khi bổ sung phenolic như gallic acid hoặc tinh dầu cam [18, 19]. Sự kết hợp này còn giúp ngăn chặn cả oxy hóa lipid và mất độ ẩm nhờ cấu trúc mạng lưới phân tử tương tác mạnh giữa amino của hai polymer [18].



Hình 1. 4. Sự thay đổi hàm lượng nước của mẫu cá sau 14 ngày bảo quản cá [56].

Sự giảm giá trị hoạt độ nước (a_w - là chỉ số biểu thị mức độ “tự do” của phân tử nước trong một hệ thực phẩm hoặc vật liệu sinh học) quan sát được vào ngày thứ 7, sau đó tăng vào ngày thứ 14 (Hình 1.4), có thể là do một số yếu tố. Sự phân bố lại độ ẩm bên trong cá xảy ra khi nước di chuyển từ bề mặt vào bên trong hoặc ngược lại, điều này có thể dẫn đến sự thay đổi tạm thời của a_w [56]. Ban đầu, lớp phủ chitosan và gelatin làm chậm quá trình bay hơi nước, tuy nhiên, theo thời gian, lớp phủ có thể bị ảnh hưởng hoặc những thay đổi về tính chất vật lý có thể làm tăng sự bay hơi dẫn đến tăng a_w . Mức độ hoạt động của nước tăng cao có thể gây ra những tác động bất lợi vì chúng tạo ra điều kiện tối ưu cho sự phát triển của vi sinh vật, chẳng hạn như vi khuẩn và nấm men, có thể dẫn đến hư hỏng sản phẩm bảo quản [56].

Phim chitosan-PVA blend có độ bền kéo và độ dẻo tăng lên đáng kể so với PVA hoặc chitosan riêng lẻ, do sự hình thành liên kết hydro (OH-NH) và tương tác vật lý mạnh [20-22]. Màng PCCW với PVA và CS theo tỷ lệ 1:1 đã ảnh hưởng đến độ bền kéo và độ giãn dài khi đứt của mẫu vật liệu, việc bổ sung CS vào PVA đã gây ra những thay đổi trong liên kết hydro liên phân tử với nhóm -OH của nghệ trắng và các nhóm chức năng của cetrimide (Bảng 1.1) [21].

Chitosan được kết hợp với một số polymer khác như methylcellulose (MC) tạo ra polymer electrolyte films có khả năng dẫn ion, được nghiên cứu ứng dụng trong pin, cảm biến, và công nghệ điện tử mềm nhờ cấu trúc amorphous và mạng liên kết giữa polymer và muối [23].

Bảng 1. 1: Độ bền kéo và độ giãn dài khi đứt của màng CCW, PCW và PCCW [21].

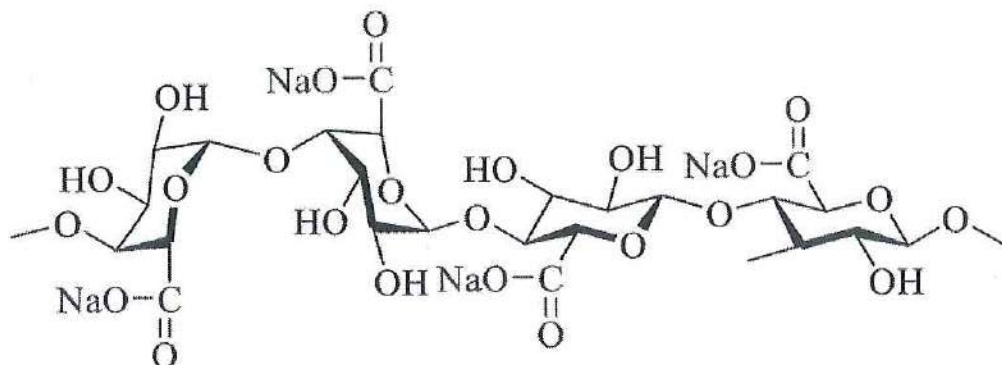
Mẫu	Thành phần				Độ bền kéo (MPa)	Độ giãn dài khi đứt (%)
	Chitosan (%)	PVA (%)	Cetrimide (%)	Nghệ trắng (%)		
CCW-1	2	—	0,1	0,1	$33 \pm 2,3$	$1,1 \pm 0,2$
CCW-2	2	—	0,1	0,3	$35 \pm 1,5$	$1,56 \pm 0,5$
CCW-3	2	—	0,1	0,5	$31,5 \pm 1,0$	$3,8 \pm 1,2$
PCW-1	—	2	0,1	0,1	$21 \pm 1,2$	$258 \pm 3,1$
PCW-2	—	2	0,1	0,3	$22 \pm 1,6$	$262,5 \pm 2,9$
PCW-3	—	2	0,1	0,5	$24 \pm 1,4$	$267 \pm 2,5$
PCCW-1	1	1	0,1	0,1	$27,6 \pm 1,5$	$6,6 \pm 1,1$
PCCW-2	1	1	0,1	0,3	$24 \pm 1,2$	$18,7 \pm 1,5$
PCCW-3	1	1	0,1	0,5	$27 \pm 1,3$	$31,8 \pm 1,3$

Nghiên cứu của Garza và cộng sự đã phát triển thành công lớp màng phủ cơ học từ chitosan và glycerol có độ dày khoảng 0,05–0,07 mm, dẻo dai và trong suốt được bọc trực tiếp quả dâu tây. Kết quả cho thấy màng đã kiểm soát được sự thoát hơi nước, cảm quan của quả và hạn chế vi khuẩn phát triển [42]. Bên cạnh đó, gần đây, Qian và cộng sự đã phát triển thành công phim composite từ chitosan–

dialdehyde cellulose, bổ sung proanthocyanidin và dầu carvacrol. Nghiên cứu chỉ ra rằng, phim có độ bền kéo cao (78,8 MPa), khả năng ngăn tia UV và hơi nước, đồng thời không gây độc tế bào (cell survival > 90%). Trong quá trình bảo quản dâu tây, phim giúp kéo dài thời gian sử dụng, giảm độ hao hụt khối lượng quả và ức chế vi sinh vật trên bề mặt quả [43].

1.1.3. Vật liệu polymer blend chitosan-alginate (CS-Alg)

Alginate là một polysaccharide tự nhiên được chiết xuất chủ yếu từ tảo nâu (như *Ascophyllum*, *Macrocystis*), có cấu trúc gồm các đơn vị axit α -L-guluronic (G) và axit β -D-mannuronic (M), liên kết với nhau bằng liên kết 1,4-glycosidic. Axit alginic ít tan trong nước nên chúng thường được chế biến dưới dạng alginate của Na, K, amoni, Mg, Ca, propylene glycol (Hình 1.5 là cấu trúc hóa học của sodium alginate). Nhờ khả năng tạo gel trong môi trường có ion hóa trị hai (đặc biệt là Ca^{2+}), alginate thường được sử dụng trong các lĩnh vực như thực phẩm, y học, dược phẩm và bao bì sinh học. Alginate có ưu điểm nổi bật là tính phân hủy sinh học, độ an toàn cao và khả năng tạo mạng polymer mà không cần xử lý bằng hóa chất độc hại. Khi kết hợp với các vật liệu như chitosan, nano ZnO hoặc tinh dầu thiên nhiên, alginate giúp cải thiện tính chất cơ học và nâng cao hiệu quả kháng khuẩn, chống oxy hóa, từ đó kéo dài thời gian bảo quản sản phẩm thực phẩm một cách hiệu quả và bền vững. Alginate cung cấp tính ổn định về cấu trúc gel và khả năng đáp ứng môi trường, trong khi chitosan bổ sung tính kháng khuẩn, sự kết hợp tạo thành polymer blend giữa chitosan và alginate đã và đang phát triển với nhiều ứng dụng trong đời sống kỹ thuật.



Hình 1. 5. Cấu trúc hóa học của sodium alginate

Việc kết hợp chitosan và alginate đã cải thiện khả năng tan và nâng cao hiệu quả diệt khuẩn thông qua tương tác ion giữa polymer tích điện dương và màng tế bào vi khuẩn [38]. Tiếp đến với nghiên cứu của Zheng và cộng sự, đã tạo thành công hydrogel chitosan–natri alginate (NA) nhạy với pH, có sử dụng chất liên kết chéo là glutaraldehyde – cho thấy khả năng phồng lên lớn hơn ở pH axit và phóng thích protein bovine serum albumin theo mô hình có kiểm soát đến ruột già [39]. Kết hợp chitosan–alginate trong chế tạo màng đa lớp với liên kết chéo là axit ferulic, kết quả cho thấy độ bền kéo tăng đáng kể, khả năng kháng nước và chỉ số trương nở giảm so với màng chitosan sử dụng riêng lẻ, nhờ tương tác ion mạnh giữa các nhóm chức của chitosan và alginate [40].

Không lớp phủ	25 °C	25 °C	25 °C	5 °C	5 °C	5 °C	0 °C	0 °C	0 °C
									
Có lớp phủ									
	Ngày 0	Ngày 8	Mặt cắt	Ngày 0	Ngày 19	Mặt cắt	Ngày 0	Ngày 48	Mặt cắt

Hình 1. 6. Dâu tây được bảo quản tại 25°C, 5°C, 0°C sau 48 ngày bảo quản đối với mẫu được phủ lớp màng và mẫu đối chứng (không phủ lớp màng) [41]

Trong lĩnh vực phát triển màng bảo quản thực phẩm, các hệ polymer blend được quan tâm rộng rãi, đặc biệt là sự phối hợp giữa chitosan – một polymer tự nhiên có đặc tính kháng khuẩn và kháng oxy hóa – với các polymer sinh học khác. Sự kết hợp này nhằm mục tiêu tăng cường đặc tính cơ học, cải thiện khả năng tạo màng và nâng cao hiệu quả kiểm soát độ ẩm, góp phần kéo dài thời hạn sử dụng và bảo toàn chất lượng cảm quan của thực phẩm. Zang và cộng sự đã phát triển thành công màng hydrogel kết hợp carboxymethyl chitosan và natri alginate có khả năng kháng khuẩn cao (>99% với *E. coli* và *S. aureus*), và hiệu quả bảo quản dâu tây trong 48 ngày ở 0 °C (Hình 1.6) [41]. Lớp màng phủ sinh học giúp kéo dài thời gian bảo quản rõ rệt so với dâu không phủ, đặc biệt ở điều kiện bảo quản lạnh và

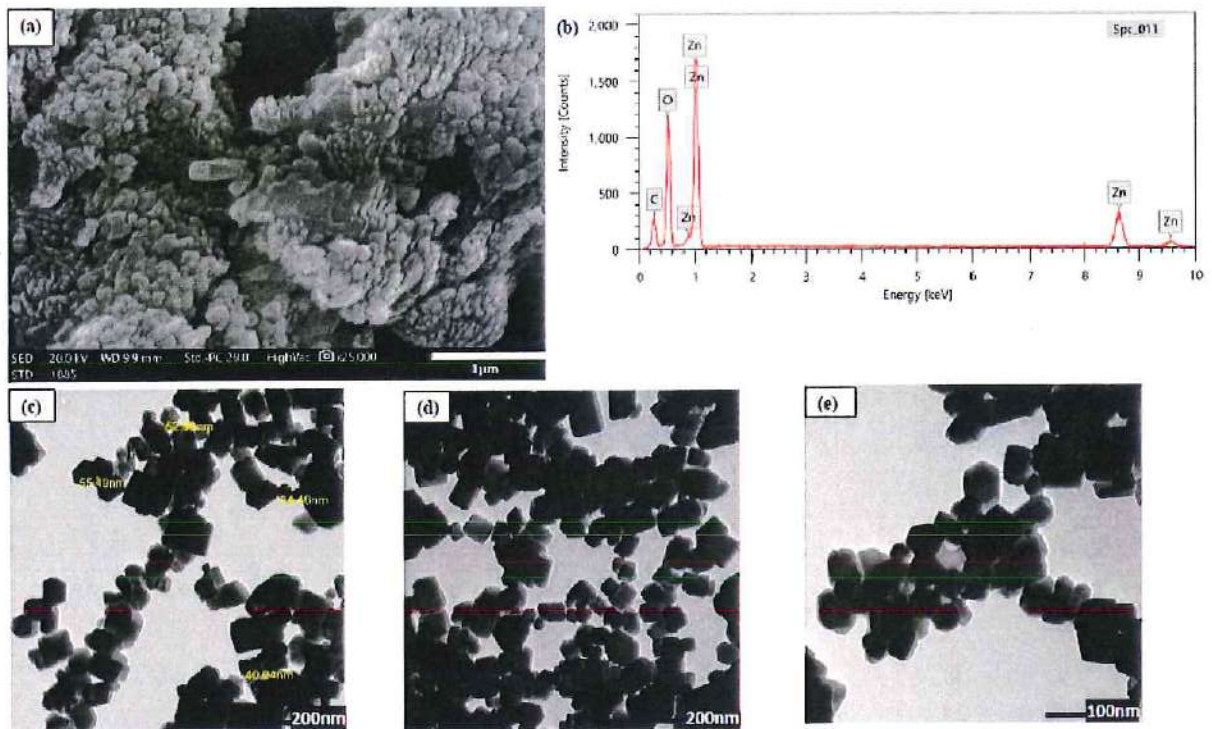
đông lạnh nhẹ. Màng phủ ngăn ngừa mất nước, chậm phát triển vi sinh vật, giảm sự thối hỏng.

1.2. Vật liệu tổ hợp nanocomposite trên cơ sở polymer blend CS-Alg

1.2.1. Giới thiệu về nano ZnO

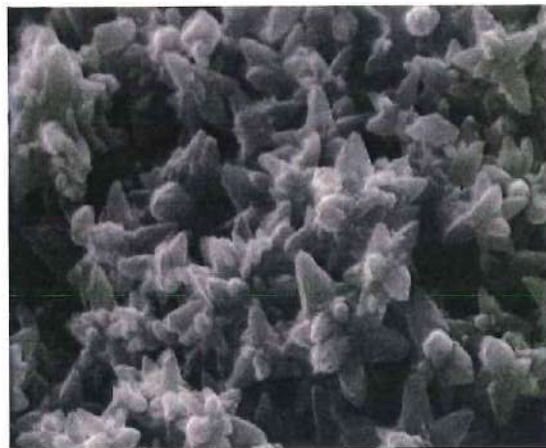
Với kích thước nanomet, khả năng kháng khuẩn cao, chống oxi hóa, các oxide kim loại/kim loại đã và đang được sử dụng đầy tiềm năng trong lĩnh vực bảo quản. Trong số đó, việc nano oxit kẽm (ZnO) được tổng hợp bằng các phương pháp hóa học xanh, thu hút được sự quan tâm rộng rãi nhờ khả năng thay thế các quy trình truyền thống vốn tiêu tốn nhiều năng lượng và sử dụng hóa chất độc hại. Cách tiếp cận này tận dụng các yếu tố tự nhiên như dịch chiết thực vật, vi sinh vật hoặc dung môi thân thiện môi trường và đảm bảo hiệu quả tạo hạt ZnO có kích thước nano, vừa giảm thiểu tác động tiêu cực đến sức khỏe con người và môi trường. Vishnu Sankar Sivasankarapillai và cộng sự đã tổng hợp các hạt nano ZnO bằng cách sử dụng chiết xuất của cây *Scoparia Dulcis* [57] là một loại cây thuốc phổ biến ở Kerala (Ấn Độ) được sử dụng trong y sinh, nhánh tracheophytes, họ Plantaginaceae, chi scoparia). Kết quả cho thấy kích thước hạt trung bình của nano ZnO trung bình đạt xấp xỉ 20 nm. Thêm vào đó, ZnO có hoạt động kháng khuẩn, kháng nấm đối với *E. coli*, *Staphylococcus aureus*, cũng như *Candida albicans* và *Aspergillus niger*, hoạt động chống oxy hóa cao ($IC_{50}=1,78 \mu\text{g/mL}$). Hơn nữa đây là quy trình sản xuất đơn giản, chi phí thấp, thân thiện với môi trường.

Một nghiên cứu khác của Bassant Naiel và cộng sự đã tổng hợp nano kẽm [58] bằng cách sử dụng dịch chiết nước của cây sea lavender (*Limonium pruinsum* (L.) Chaz.) đóng vai trò làm chất khử, chất bao bọc và chất ổn định. Kết quả khẳng định nano ZnO có cấu trúc tinh thể lục giác/hình khối (Hình 1.7) với kích thước trung bình xấp xỉ 41 nm. Đáng chú ý là hoạt tính kháng khuẩn, kháng nấm mạnh đặc biệt với vi khuẩn gram âm *E. Coli* và nấm gây bệnh *Candida albicans*.



Hình 1. 7. (a) SEM; (b) EDX; (c – e) hình ảnh TEM của các hạt nano ZnO tổng hợp từ thực vật [58].

Ngoài ra, Farjana Rahman và cộng sự đã tổng hợp thành công các hạt nano ZnO bằng cách sử dụng dịch chiết lá cây *Cocos nucifera* với cấu trúc wurtzite lục giác có kích thước hạt trung bình khoảng 16,6 nm (Hình 1.8) [59].

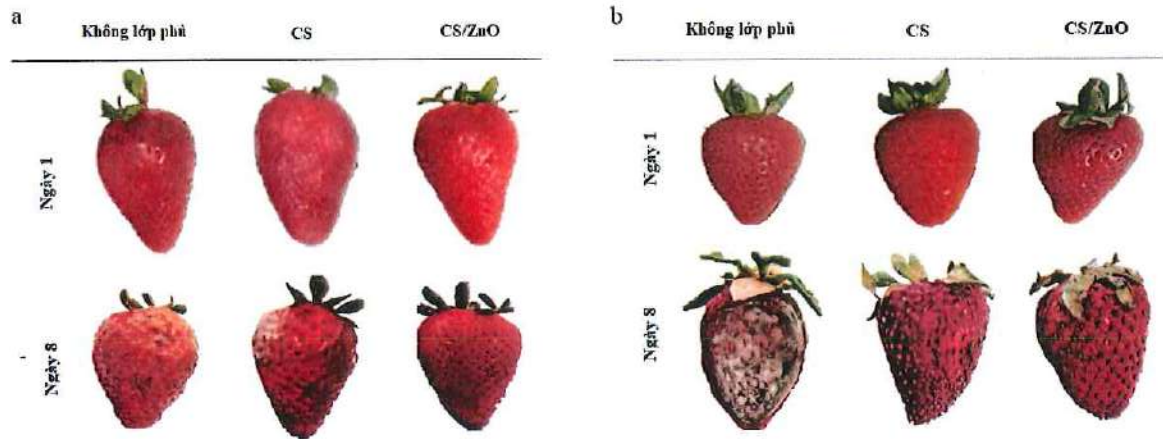


Hình 1. 8. Ảnh SEM của các hạt nano ZnO được tổng hợp bằng dịch chiết lá *Cocos nucifera* [59].

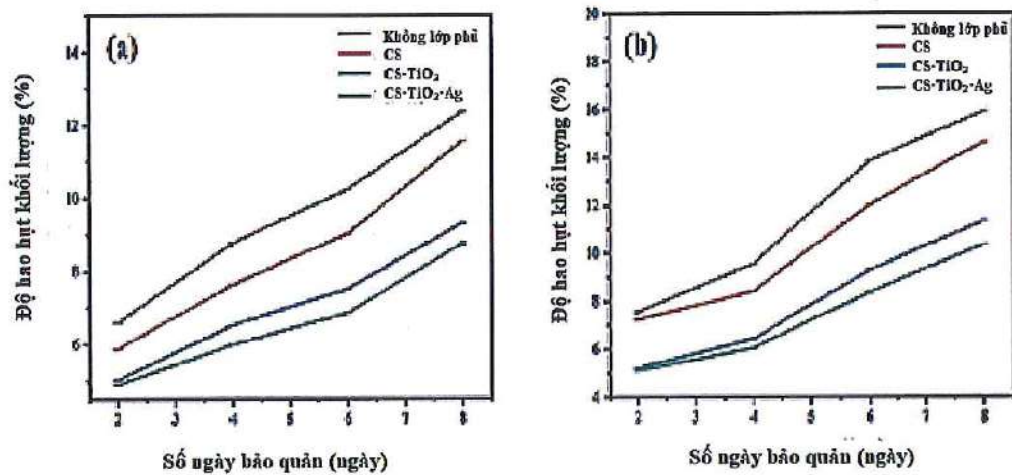
1.2.2. Vật liệu nanocomposite trên cơ sở CS-Alg với ZnO và một số nano oxide kim loại

Màng phủ sinh học trên cơ sở polymer thiên nhiên được sử dụng để bao phủ bề mặt thực phẩm, thuốc, hoặc các vật liệu y sinh nhằm tăng cường độ bền, khả năng bảo quản và kiểm soát trao đổi khí. Các polymer thường dùng bao gồm chitosan, gelatin, alginate, và poly(lactic acid). Cơ chế hoạt động của màng phủ dựa trên việc tạo hàng rào vật lý và hóa học chống lại độ ẩm, oxy, và vi sinh vật. Quá trình chế tạo màng phủ phụ thuộc vào kỹ thuật tạo màng, điều kiện môi trường và đặc tính của polymer sử dụng. Nhờ tính an toàn sinh học và khả năng phân hủy tự nhiên, màng phủ polymer đã và đang được quan tâm rộng rãi trong các lĩnh vực thực phẩm, dược phẩm và y sinh. Việc bổ sung các phụ gia nano- SiO_2 , TiO_2 , AgNPs,... vào màng polymer có nguồn gốc thiên nhiên không chỉ tăng cường một số tính chất cơ học, cấu trúc mà còn mở rộng tính năng (kháng khuẩn, bảo vệ tia UV, hấp phụ) cho vật liệu composite. Điều này tạo nền tảng vững chắc cho các ứng dụng đa ngành: từ y sinh (tái tạo mô, băng vết thương), bảo quản thực phẩm đến xử lý môi trường (lọc nước, tách dầu- nước).

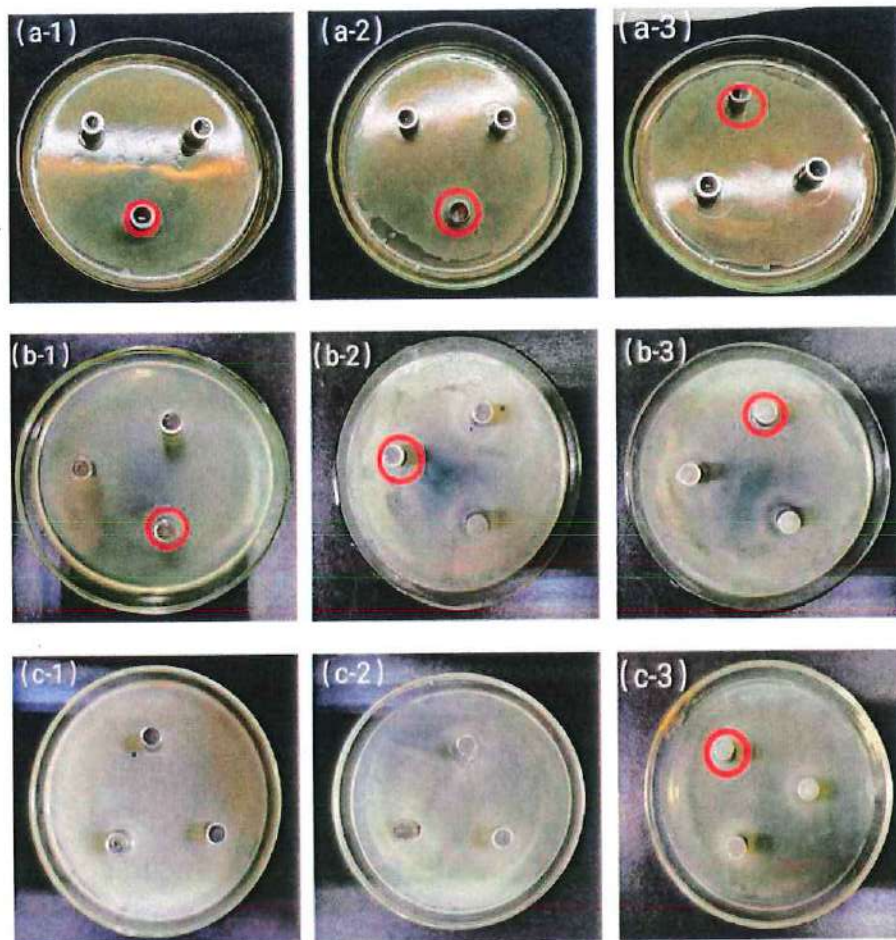
Dulce và cộng sự đã phát triển thành công lớp phủ lớp phủ chitosan được bổ sung nano ZnO trong quá trình bảo quản quả dâu tây [60]. Kết quả nghiên cứu cho thấy độ dày trung bình của lớp phủ trên quả dâu tây là 2-3 μm . Sự khác nhau rõ rệt khi dâu tây được bảo quản bằng lớp phủ chứa CS và CS/ZnO và không có lớp phủ (Hình 1.9) tại 5°C và 25°C, khi được phủ lên bề mặt quả, lớp phủ này ngăn chặn sự phát triển của vi khuẩn như *E. coli* và *S. aureus*, đồng thời làm chậm quá trình hư hỏng (sau 8 ngày, khi quả phủ nano-ZnO vẫn giữ được màu sắc và độ tươi, Hình 1.9a). Bên cạnh đó, nghiên cứu cho thấy ZnO phân bố đồng nhất vào dung dịch chitosan.



Hình 1. 9. Dâu tây được bảo quản tại 5°C (a) và 25°C (b) khi được phủ và không được phủ màng bảo quản [60].



Hình 1. 10. Kết quả sự hao hụt khối lượng của khoai tây (a) và dâu tây (b) khi được bảo quản bằng màng CS đơn, CTS/TiO₂ và CTS/TiO₂-Ag [61].



Hình 1. 11. Kết quả kháng khuẩn của (1) CS , (2) CS/TiO₂ và (3) CS/TiO₂- Ag với (a) *E. coli*; (b) *S. aureus*; (c) Tính chất kháng khuẩn của trực khuẩn *subtilis* [61].

Zihao Dong và cộng sự đã nghiên cứu ba loại màng CS, CS/TiO₂ và CS/TiO₂ - Ag đã cho thấy kết quả kháng khuẩn đối với *E. coli*, *S. aureus* và *B. subtilis* [61]; kết quả cho thấy màng CS/TiO₂- Ag có vòng vô khuẩn lớn nhất, đặc biệt với *E. coli* (Hình 1.11). Đặc biệt vấn đề tồn thất sau thu hoạch, kéo dài thời gian vận chuyển và nâng cao chất lượng nông sản rất quan trọng. Màng CS/TiO₂- Ag , trong quá trình bảo quản khoai tây và dâu tây ở nhiệt độ phòng, giúp giảm rõ rệt sự hao hụt khối lượng (Hình 1.10), duy trì vitamin C và hoạt động enzyme peroxidase hiệu quả nhất so với các mẫu khác [61].

Tương tự như vậy, việc bổ sung phụ gia nano vào màng polymer blend cũng cho kết quả vượt trội so với việc chỉ sử dụng polymer nền. Zhu và cộng sự đã phát triển hydrogel nanocomposite từ chitosan–alginate–gelatin được tăng cường bằng

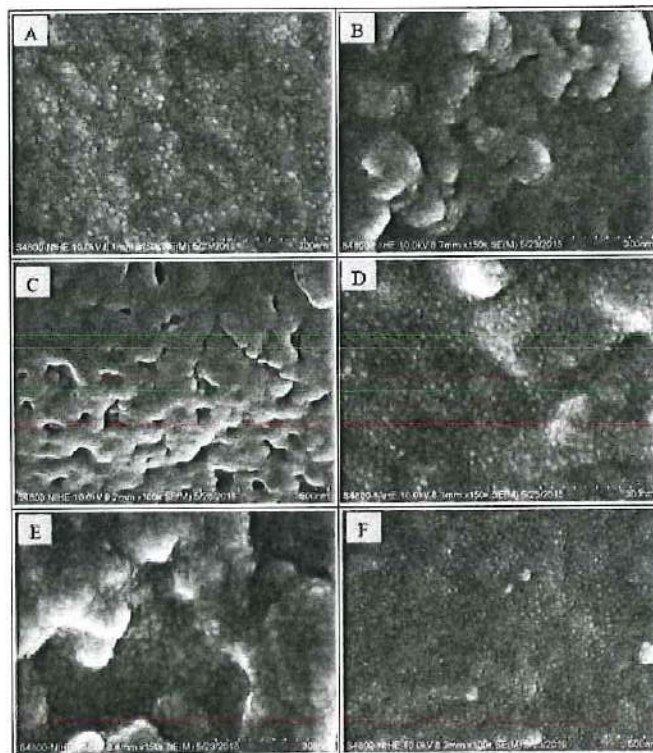
nano- SiO_2 (0,5–1 % w/v), kết quả cho thấy mạng lưới rỗng dạng tổ ong, cải thiện khả năng giữ ẩm, hoạt động sinh học và hệ bền hơn khi không sử dụng nano [44]. Biol và cộng sự đã nghiên cứu tổng hợp hydrogel nanocomposite từ các polysaccharide gồm chitosan, sodium alginate và elastin, sau đó bổ sung các hạt ZnO- NPs ở các nồng độ từ 0 đến 1 % w/w. Kết quả cho thấy cấu trúc có nhiều lỗ rỗng với kích thước và hình dạng đồng đều nhau, tốc độ phân hủy chậm, giúp kiểm soát việc phóng thích ZnO hiệu quả. Ngoài ra, các mẫu hydrogel chứa ZnO- NPs đều thể hiện tác dụng kháng khuẩn rõ rệt với *E. coli* và *S. aureus* so với mẫu vật liệu không được bổ sung ZnO-NPs [46]. Màng đa lớp sinh học từ chitosan–sodium alginate và nano carboxymethyl chitosan- ZnO được nghiên cứu bởi Wang và cộng sự [47]. Kết quả cho thấy sự gia tăng đáng kể của độ bền kéo, khả năng thoát hơi nước, cải thiện sự co rút của CS hoặc SA riêng lẻ. Trong khi mẫu có nano ZnO thì khả năng kháng khuẩn cho thấy mẫu vật liệu ức chế hiệu quả vi khuẩn *E. coli* và *S. aureus*, trong khi các mẫu không có ZnO cho hiệu quả rất thấp hoặc không đáng kể.

1.3. Tình hình nghiên cứu trong nước về vấn đề nghiên cứu

Tại Việt Nam, các nghiên cứu về vật liệu có nguồn gốc thiên nhiên đang ngày càng được quan tâm, đặc biệt là các polymer blend, hệ nanocomposite dựa trên nền polysaccharide như chitosan (CS) và alginate (Alg). Cả hai hợp chất này đều có sẵn từ nguồn nguyên liệu phong phú, dồi dào trong nước như vỏ tôm, cua và tảo nâu, thân thiện môi trường và phát triển bền vững.

Tác giả Thái Hoàng và cộng sự đã phát triển một loại màng nanocomposite dựa trên chitosan và alginate (CS–Alg) được bổ sung cao chiết (CC) từ trà hoa vàng (*Camellia chrysantha*) [49]. Kết quả nghiên cứu cho thấy cao chiết (CC) đã được mang vào nền polymer alginate (AG) và chitosan (CS) thông qua các tương tác phân tử đặc trưng. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) chỉ ra sự dịch chuyển của một số peak đặc trưng, phản ánh sự hình thành liên kết hydro và tương tác lưỡng cực giữa các thành phần trong màng tổ hợp AC73CC (tỉ lệ về khối lượng của Alg:CS là 7:3). Ảnh hiển vi điện tử quét FESEM (Hình 1.12) của các mẫu cho thấy tổ hợp AG/CS có kích thước nano, phân bố không đồng đều, với đường kính dao động trong khoảng từ 20 đến 100 nm. Bên cạnh đó, kết quả cho

thấy tổ hợp màng AC70CC10 không có CS đã làm giảm khả năng tương tác giữa CC và Alg, màng có sự phân tán không đồng đều và có độ xốp cao hơn (Hình 1.12C).



Hình 1. 12. Ảnh FESEM của các mẫu màng: A: AC73CC0, B: AC73CC5, (C): AC70CC10, D: AC73CC10, E: AC73CC15, F: AC73CC20.

Cấu trúc này của màng AC70CC10 có thể ảnh hưởng đến đặc tính nhiệt và sự giải phóng thuốc từ màng AG/CC [49]. Hiệu suất mang cao chiết (CC) của các màng tổ hợp này đạt từ 64,32% đến 88,73%. Trong quá trình khảo sát giải phóng CC, các màng cho thấy tốc độ và mức độ giải phóng nhanh hơn và ổn định hơn trong môi trường pH 4,5; 6,8 và 7,4 so với môi trường pH 2. Quá trình giải phóng diễn ra theo hai giai đoạn: giai đoạn đầu nhanh trong 10 giờ đầu, sau đó là giai đoạn chậm ổn định kéo dài. Bên cạnh đó, kết quả này chứng minh rằng hệ màng tổ hợp AG/CS có khả năng kiểm soát hiệu quả sự giải phóng cao chiết trong các điều kiện pH sinh lý khác nhau. Tuy nhiên, màng phim có độ bền cơ học còn hạn chế, dễ bị ảnh hưởng bởi độ ẩm, có thể ảnh hưởng đến mục đích của quá trình sử dụng.

Tin Dai Luong và cộng sự đã sử dụng chitosan biến tính thành N,O-carboxymethyl chitosan (NOCC) và alginate bị oxy hóa (OA) để tạo ra một

polymer blend, không cần sử dụng thêm chất tạo liên kết ngoài. Phân tích FTIR xác nhận sự hình thành các liên kết cộng hóa trị giữa nhóm aldehyde của alginate oxy hóa và nhóm amino của chitosan, trong khi ảnh hiển vi SEM cho thấy cấu trúc xốp. Hydrogel thu được có khả năng hút nước cao, phân hủy sinh học tốt và độ ổn định cấu trúc phù hợp với các ứng dụng sinh học. Nghiên cứu đã khai thác hiệu quả nguồn nguyên liệu nội địa, giúp giảm chi phí và hướng tới sản phẩm thân thiện môi trường. Tuy nhiên, nghiên cứu mới dừng lại ở đánh giá vật lý – hóa học; chưa có khảo sát sinh học như độc tính tế bào hay khả năng hỗ trợ phát triển mô sống [48]. Nguyễn Tiến Thịnh đã nghiên cứu chế tạo hydrogel composite *in situ* từ các vật liệu sinh học gồm gelatin, chitosan, alginate và chondroitin sulfate [50], với mục tiêu hướng đến tái tạo mô xương. Kết quả cho thấy hydrogel có khả năng giữ ẩm tốt, độ trương nở nước cân bằng và sự phân hủy thích hợp với mục tiêu nghiên cứu. Tuy nhiên nghiên cứu chưa thử nghiệm tế bào *invitro* và *invivo* để đánh giá khả năng phát triển mô phát triển.

Bên cạnh đó, CS được bổ sung một số nano oxide kim loại nhằm phát triển chế phẩm sinh học và ức chế vi khuẩn. Tác giả Lê Thị Hiên và cộng sự đã tổng hợp hạt nano có kích thước dưới 100nm, đã xác định nồng độ cân bằng hiệu quả giữa diệt khuẩn và độ an toàn đối với cây lúa. Hiệu quả kháng khuẩn mạnh: với nồng độ ức chế vi khuẩn *Xanthomonas oryzae* có MIC chỉ 2,5 ppm – hiệu quả với liều thấp. Tuy nhiên, chi phí sản xuất có thể cao do sử dụng nano bạc, thực nghiệm chỉ dừng lại ở quy mô nhà màng và phòng thí nghiệm, chưa thử nghiệm ở môi trường quy mô lớn là đồng ruộng trồng trọt [51].

Tại Việt Nam, việc bảo quản trái cây sau thu hoạch đang đối mặt với nhiều thách thức do điều kiện khí hậu nóng ẩm và hệ thống bảo quản còn hạn chế. Nhằm giảm tổn thất sau thu hoạch và kéo dài thời gian bảo quản nông sản, nhiều nghiên cứu trong nước đã tập trung phát triển các loại vật liệu bao gói sinh học, đặc biệt là màng nanocomposite chitosan–alginate tích hợp hạt nano (CS–Alg/NPs). Tác giả Nguyễn Huỳnh Đình Thuận và cộng sự đã nghiên cứu bổ sung nano bạc 0,005 M với hàm lượng 75 μ l để bảo quản xoài Hòa Lộc vào dung dịch chitosan. Kết quả cho thấy khả năng kháng nấm *Collectotrichum gloeosporioides* của màng CS–Ag tốt hơn màng CS sau 6 ngày. Thêm vào đó, mẫu quả được bảo quản bằng dung dịch

CS và CS-Ag giúp chất lượng quả được bảo đảm [52]. Tương tự, tác giả Phạm Văn Thành và cộng sự đã nghiên cứu thành công lớp màng polymer thiên nhiên từ CMC kết hợp với nano ZnO và Ag. Màng sinh học giúp kéo dài thời gian quả chín đến 35 ngày và cải thiện một số tính chất, chất lượng quả trong thời gian bảo quản [53].

1.4. Đặc điểm sinh lý của quả chuối và các phương pháp bảo quản

1.4.1. Đặc điểm sinh lý của quả chuối

Chuối là loại quả nhiệt đới điển hình thuộc nhóm quả hô hấp đột biến, trong quá trình chín có sự gia tăng đột ngột cường độ hô hấp cũng như sản sinh ethylene. Khi mới thu hoạch, quả chuối có màu xanh do hàm lượng diệp lục cao, cấu trúc mô quả còn cứng và thành phần tinh bột chiếm ưu thế (chiếm 70–80% chất khô). Trong quá trình chín, ethylene được tổng hợp với tốc độ tăng mạnh, đóng vai trò như một hormone thực vật điều hòa quá trình chín. Ethylene kích thích hoạt động của nhiều enzyme thủy phân, đặc biệt là amylase, pectinase và invertase. Amylase phân giải tinh bột thành glucose, fructose và sucrose (có tên gọi khác là saccharose), làm cho quả trở nên ngọt dần. Pectinase tham gia vào quá trình phá vỡ cấu trúc pectin trong thành tế bào, làm quả mềm dần. Đồng thời, sự phân hủy diệp lục dẫn đến mất màu xanh, nhường chỗ cho sự hình thành sắc tố carotenoid tạo nên màu vàng đặc trưng của quả chín.

Chuối có thể bị tổn thương lạnh với dấu hiệu ban đầu được ghi nhận là sự biến đổi màu sắc của vỏ quả, biểu hiện bằng sự xuất hiện các vết xám đen và tình trạng khô bề mặt; tổn thương này là không thể phục hồi, và trong trường hợp nghiêm trọng có thể dẫn đến hiện tượng nhũn quả. Tổn thương lạnh phát sinh khi chuối được bảo quản ở nhiệt độ thấp hơn 13°C trong một khoảng thời gian nhất định. Ví dụ, đối với chuối xanh, tổn thương lạnh ở mức trung bình có thể xuất hiện chỉ sau 1 giờ ở 10°C hoặc sau vài giờ ở 11°C. Đặc điểm sinh lý này ảnh hưởng trực tiếp đến thời gian bảo quản, vận chuyển và thương mại hóa chuối, do đó việc kiểm soát quá trình chín bằng công nghệ điều chỉnh khí quyển, bao gói sinh học, hoặc xử lý chất điều hòa sinh trưởng đang được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi nhằm nâng cao giá trị kinh tế của loại quả này [63-65].

Bên cạnh đó, sây sứt phát sinh do sự ma sát giữa các quả hoặc giữa quả với bề mặt vật chứa trong quá trình thu hái, vận chuyển và bảo quản. Trong điều kiện

môi trường có độ ẩm tương đối thấp ($<90\%$), quá trình thoát hơi nước tại các vị trí bị tổn thương diễn ra mạnh hơn, dẫn đến sự khô héo cục bộ. Hậu quả là các vùng sây sát nhanh chóng chuyển sang màu thâm đen do quá trình oxy hóa và biến đổi mô tế bào [67].

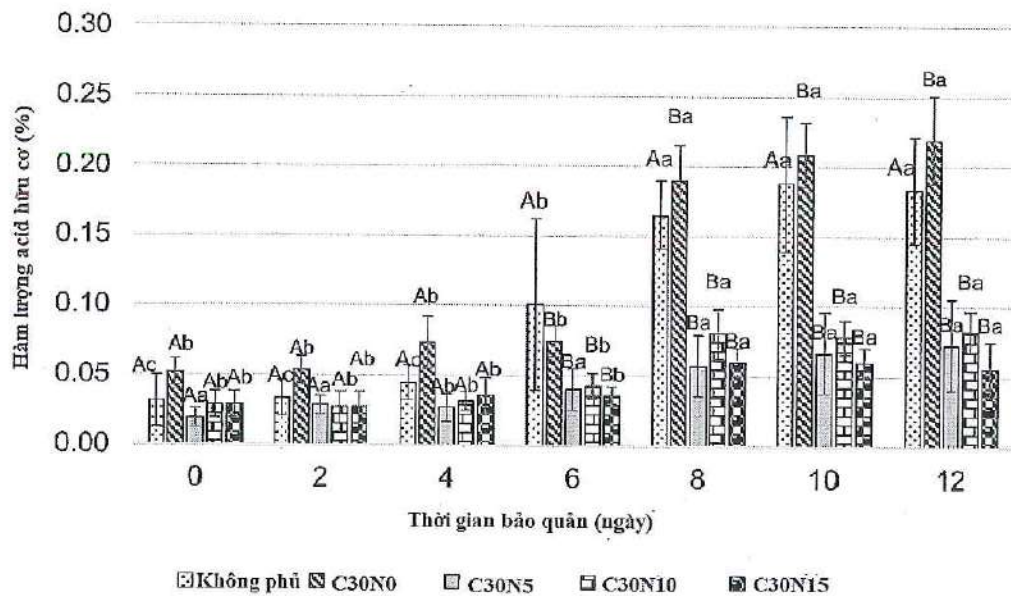
Thối cuống là bệnh trầm trọng và khó khắc phục nhất đối với chuối, gây ra do một hay nhiều nấm bệnh: *Thielaviopsis paradoxa*, *Lasiodiplodia theobromae*, *Colletotrichum musae*, *Deightonella torulosa* và *Fusarium roseum*, các nấm bệnh tấn công vào đầu các nải chuối, từ chỗ thối đen ở đầu nải, nấm bệnh phát triển xuống đầu quả và dần dần lan xuống quả [67].

1.4.2. Một số phương pháp bảo quản chuối

Md.Belal Hossain Sikder và cộng sự đã nghiên cứu bảo quản chuối bằng dung dịch CS có nồng độ 0,5%, 0,75% và 1%, sau đó được bảo quản ở nhiệt độ phòng ($28\pm 2^\circ\text{C}$) [70]. Kết quả cho thấy, chuối xử lý bằng chitosan thể hiện các chỉ tiêu chất lượng vượt trội so với mẫu đối chứng bao gồm tỷ lệ tổn hao khối lượng thấp hơn, hàm lượng tro ổn định hơn, giá trị chất rắn hòa tan tổng số ($^\circ\text{Brix}$), pH và độ acid chuẩn độ (%) được duy trì tốt hơn, đồng thời mức độ nhiễm bệnh cũng giảm đáng kể. Đặc biệt, chuối phủ chitosan 1% thể hiện sự hao hụt khối lượng thấp hơn và hiện tượng thâm vỏ cũng ít hơn so với các mẫu còn lại.

Sunisa Roidoung và cộng sự đã nghiên cứu thành công lớp phủ chứa chitosan và nanoclay làm chậm quá trình chín của quả chuối [66]. Các mẫu lớp phủ được chuẩn bị như sau: khoảng 30 g chitosan được hòa tan trong 750 mL nước cất, sau đó thêm 25 mL acetic acid. Sau đó, thêm 35% NaOH để điều chỉnh độ pH của dung dịch thành 6,0. Trong một cốc thủy tinh khác, nanoclay được trộn với 250 mL nước cất có khối lượng lần lượt như sau: 0, 5, 10 và 15 g. Sau đó, hỗn hợp được thêm vào dung dịch chitosan đã chuẩn bị. Kết quả thu được sau nghiên cứu là công thức C30N15 cho thấy thời hạn sử dụng của quả chuối kéo dài đáng kể, lên khoảng 18–20 ngày so với quả không phủ lớp phủ chỉ kéo dài dưới 12 ngày. Bên cạnh đó, lớp phủ có bổ sung nanoclay giúp làm chậm quá trình chuyển hóa sinh lý và hô hấp, nhờ đó ổn định thành phần acid hữu cơ trong quả (Hình 1.14). Ở ngày 0–4, độ acid chuẩn độ của tất cả các công thức dao động quanh mức 0,03–0,06% và không có sự khác biệt rõ rệt. Từ ngày 6 trở đi, sự khác biệt dần xuất hiện, chuối không có lớp

phủ và chuối được bảo quản bằng C30N0 có xu hướng tăng mạnh về độ acid, đạt giá trị cao nhất ở ngày 8–12 (xấp xỉ 0,18–0,25%). Trong khi đó, các mẫu được bổ sung nano (C30N5, C30N10, C30N15) duy trì độ acid thấp hơn đáng kể (khoảng 0,05–0,12%), chứng tỏ khả năng kiểm soát quá trình tích lũy acid hữu cơ tốt hơn (Hình 1.14).



Hình 1. 13. Sự biến đổi hàm lượng acid của quả chuối khi không phủ lớp phủ và có phủ lớp phủ chứa CS (30g) và nanoclay có khối lượng 0,5; 10; 15g.

Arisa Wantat và cộng sự đã nghiên cứu và ứng dụng lớp phủ gồm dung dịch chitosan (CS) bổ sung nanocomposite chitosan-montmorillonite (CS-MMT) ở nhiều nồng độ khác nhau đã được chế tạo thành màng [68]. Việc kết hợp 2% nanocomposite CS-MMT vào màng CS riêng rẽ đã cải thiện khả năng chống nước của màng. Trong quá trình bảo quản, chuối sau thu hoạch được phủ bằng kỹ thuật nhúng. CS bổ sung 2% CS-MMT cho thấy sự chậm lại đáng kể trong quá trình thay đổi màu vỏ, trong khi lớp phủ CS có thể duy trì độ cứng của quả và giảm sự phá hủy màng huyết tương chỉ trong vài ngày đầu. Mehdi Maqbool và cộng sự đã bảo quản quả chuối bằng lớp phủ composite dựa trên gum arabic (GA) và chitosan [69]. Kết quả cho thấy lớp phủ chứa 10% GA cộng với 1,0% CS làm chậm quá trình phát triển màu và giảm tốc độ hô hấp cũng như sự giải phóng ethylene trong quá

trình bảo quản so với đối chứng. Lớp phủ có thể dùng trong thương mại để kéo dài thời gian bảo quản chuỗi lên đến 33 ngày. Kết quả kính hiển vi điện tử quét cũng xác nhận rằng quả được phủ lớp phủ này có tác động làm cho quả có rất ít vết nứt và bề mặt nhẵn mịn.

Như vậy, từ tình hình nghiên cứu trong và ngoài nước có thể thấy, vật liệu tạo màng có nguồn gốc từ polysaccharide như chitosan và alginate thiên nhiên có nhiều tiềm năng trong bảo quản nông sản. Tuy nhiên, nếu sử dụng chitosan ở dạng riêng rẽ thì không đáp ứng được yêu cầu về độ bền và hiệu quả bảo quản. Chính vì vậy, việc kết hợp chitosan với alginate và bổ sung phụ gia nano ZnO để nâng cao tính chất cơ học, độ bền, đặc biệt là khả năng kháng khuẩn của màng phủ nhằm kéo dài thời gian bảo quản quả sau thu hoạch là hướng nghiên cứu có ý nghĩa khoa học và thực tiễn cao.

Chương 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Danh mục nguyên liệu và hóa chất sử dụng

Nguyên liệu: chuối tiêu được chọn là những quả có vỏ xanh thẫm, quả đã lớn hết cỡ, đầy đặn, không còn gờ cạnh, chuối thường được thu hái sau 115- 120 ngày trổ hoa. Thời điểm đó, chuối đạt độ già từ 80-90%. Quả chuối không bị khuyết tật như tổn thương do côn trùng, tổn thương cơ học, sọc, thối,...

Hóa chất:

- Chitosan 99% màu trắng, dạng bột là sản phẩm của Công ty cổ phần Đức Giang, có khối lượng phân tử 82kDa
- Sodium alginate 90%, Shanghai Macklin Biochemical Co., Ltd
- Acetic acid (CH_3COOH) là sản phẩm của công ty Xylong Scientific (Trung Quốc)
- $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ là sản phẩm của công ty Xylong
- CTABr ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$) là sản phẩm của OXFORD LAB FINE CHEM LLP, có khối lượng phân tử là 364,46
- Dung dịch amoniac (NH_3) là sản phẩm của công ty Shantou, Guangdong, China

2.2. Phương pháp tổng hợp vật liệu

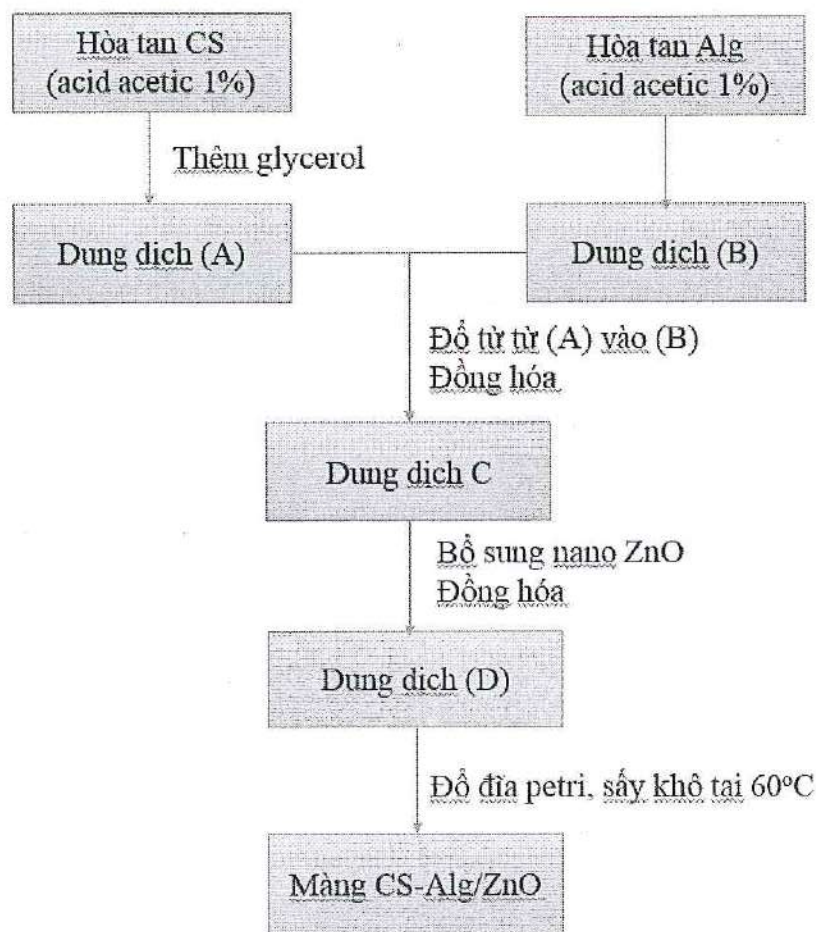
2.2.1. Phương pháp tổng hợp vật liệu nano ZnO

Nano ZnO được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa với các bước tiến hành như sau: $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ được hòa tan hoàn toàn trong nước cất để thu được dung dịch A. Tiếp theo CTABr được hòa tan trong nước cất thu được dung dịch B. Sau đó, dung dịch A được thêm từ từ vào dung dịch B dưới điều kiện khuấy liên tục, đồng thời pH của hệ được điều chỉnh đến giá trị 10 bằng dung dịch NH_3 30%. Sau khi đạt được pH mong muốn, hỗn hợp phản ứng được khuấy ở 80°C trong vòng 2 giờ và thu được huyền phù màu trắng. Kết tủa thu được được tách ra khỏi dung dịch bằng phương pháp ly tâm, sau đó được rửa bằng nước cất (2 lần) và ethanol nhằm loại bỏ các tạp chất cũng như dư lượng ion không mong muốn. Sản phẩm rắn sau quá trình rửa được sấy khô ở 80°C trong 12 giờ để thu được tiền chất ZnO khan. Cuối cùng, chất rắn được nung ở 400°C trong 4 giờ và hình thành nano ZnO.

2.2.2. Phương pháp tổng hợp chế phẩm tạo màng phủ nanocomposite từ CS-Alg/ZnO

Chế phẩm nanocomposite từ CS-Alg/ZnO được chế tạo theo các bước được thể hiện trong Hình 2.1.

Bước 1: Chế phẩm CS-Alg-glycerol được tạo như sau: hòa tan 10 (gam) chitosan bằng 500 ml acid acetic 1%. Sau đó thêm 0,25 (gam) glycerol, đồng hóa 15 phút thu được dung dịch (A). Đồng thời hòa tan m_1 (gam) alginate bằng 500 ml acid acetic 1%, đồng hóa thu được dung dịch (B). Đổ từ từ dung dịch (A) vào dung dịch (B), đồng hóa 30 phút thu được dung dịch (C).



Hình 2. 1: Sơ đồ tổng hợp vật liệu nanocomposite CS-Alg/ZnO

Bước 2: Bổ sung nano ZnO vào dung dịch CS-Alg-glycerol bằng cách cân m_2 (gam) nano ZnO, đổ trực tiếp vào dung dịch (C), đồng hóa 30 phút chế phẩm thu được dung dịch (D).

Bước 3: Để nghiên cứu một số tính chất đặc trưng của chế phẩm có thành phần CS-Alg, ta lấy 25 ml dung dịch (D) đổ đĩa petri, sấy khô tại 60°C thu được màng Cs-Alg/ZnO.

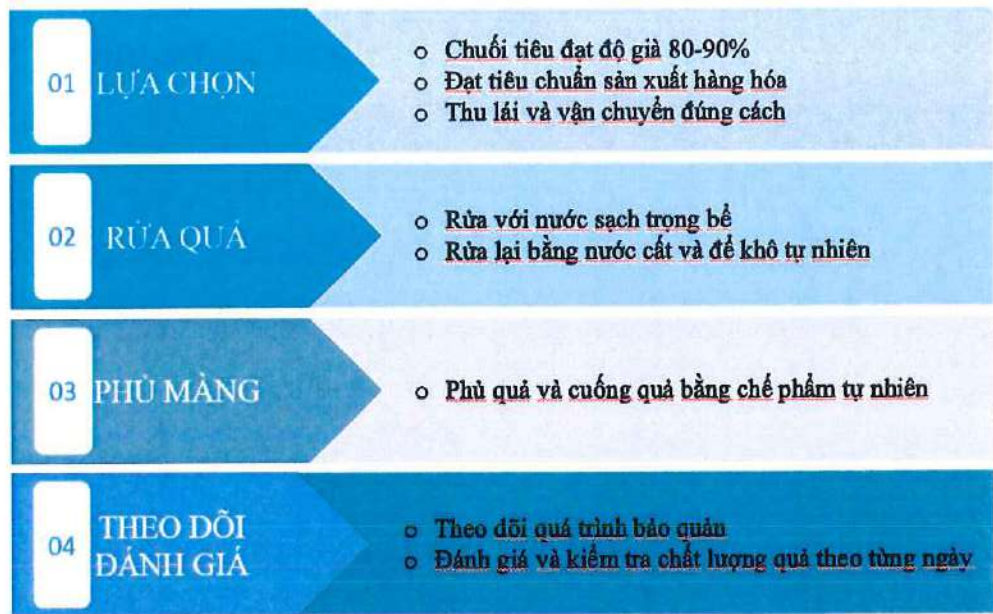
Bảng 2. 1: Khối lượng các thành phần chế tạo mẫu nanocomposite CAZ

Kí hiệu mẫu	Hàm lượng Alg so với chitosan (%)	Hàm lượng glycerol so với chitosan (%)	Hàm lượng nano ZnO so với chitosan (%)
CA5	5	2,5	0
CA10	10	2,5	0
CA15	15	2,5	0
CA20	20	2,5	0
CA15Z5	15	2,5	5
CA15Z10	15	2,5	10
CA15Z15	15	2,5	15

2.3. Quy trình tạo màng phủ và bảo quản quả chuối

Mẫu quả được thu nhận và phân loại, rửa sạch bằng nước máy, nước cất và để khô tự nhiên. Tiếp theo quả chuối được nhúng vào chế phẩm CA15Z10 đã chuẩn bị trong 1 phút và để khô tự nhiên. Sau khi để khô tự nhiên quả được bảo quản tại nhiệt độ phòng với độ ẩm 80% và nhiệt độ 30 °C (sơ đồ Hình 2.2).

Theo dõi khả năng bảo quản quả chuối: đánh giá và kiểm tra sự hao hụt khối lượng, sự biến đổi màu sắc vỏ quả trong thời gian bảo quản. Sau 2 ngày bảo quản, 1 quả chuối của một công thức được lấy để phá mẫu, xác định một số chỉ tiêu sinh hóa như độ cứng, hàm lượng acid hữu cơ tổng số.



Hình 2. 2: Quy trình bảo quản quả chuối bằng chế phẩm CA15Z10

2.4. Các phương pháp đặc trưng và phân tích tính chất của vật liệu

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

Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) là phương pháp được sử dụng để thu được phổ hồng ngoại của sự hấp thụ hoặc phát xạ chất rắn, chất lỏng và chất khí, cho tín hiệu có độ nhạy cao, độ phân giải tốt, thời gian phân tích nhanh và không phá hủy mẫu. FT-IR đặc biệt hữu ích trong nghiên cứu vật liệu mới, phân tích định tính và kiểm nghiệm các hợp chất chưa biết rõ cấu trúc. Mẫu vật liệu chitosan, alginate, CA15Z10 được phân tích phổ hồng ngoại tại Viện Viện Khoa học vật liệu, trên máy Nicolet iS10 của hãng Thermo Scientific - Mỹ tại Viện Khoa học vật liệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.4.2. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)

Phương pháp nhiễu xạ tia X (X-ray diffraction – XRD) là một kỹ thuật phân tích vật liệu dựa trên hiện tượng nhiễu xạ của chùm tia X khi đi qua mạng tinh thể. Khi tia X có bước sóng phù hợp chiếu vào mẫu, các mặt phẳng tinh thể trong vật liệu sẽ phản xạ tia X theo những góc xác định, tạo ra các vân nhiễu xạ đặc trưng. Bằng cách đo và phân tích các góc cũng như cường độ của những vân nhiễu xạ này, người ta có thể xác định được cấu trúc tinh thể, hằng số mạng, mức độ kết tinh, kích thước tinh thể cũng như sự có mặt của các pha khác nhau trong mẫu.

XRD được ứng dụng rộng rãi trong nghiên cứu vật liệu, hóa học, khoáng vật, dược phẩm và công nghệ nano nhờ khả năng cung cấp thông tin chi tiết về cấu trúc ở mức nguyên tử mà không phá hủy mẫu.

Mẫu vật liệu ZnO, CA15Z10 được phân tích trên bằng thiết bị D8-advance (Brucker, Đức), tại Viện Hóa học, viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.4.3. Phương pháp xác định tính chất cơ học của vật liệu

Độ bền kéo và độ giãn dài khi đứt là hai chỉ tiêu cơ học quan trọng để đánh giá tính chất của vật liệu, đặc biệt trong nghiên cứu và ứng dụng các loại màng sinh học, polymer hay composite.

Độ bền kéo biểu thị khả năng của vật liệu chống lại lực kéo cho đến khi bị phá vỡ, phản ánh mức độ chịu lực và tính bền chắc của vật liệu. Trong khi đó, độ giãn dài khi đứt thể hiện khả năng biến dạng dẻo của vật liệu trước khi đứt gãy, cho biết vật liệu có tính dẻo hay giòn.

Mẫu vật liệu CS, CA, CAZ ở nồng độ khác nhau được khảo sát bằng thiết bị Zwick Z2.5, tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Mẫu vật liệu được cắt thành dạng hình chữ nhật có kích thước 2 x 5 cm và dày 0,1 mm theo tiêu chuẩn ASTM D882. Mẫu vật liệu được kẹp cố định hai đầu và được kéo với tốc độ 25 mm/phút. Các thông số thu được dùng để đánh giá độ bền cơ học của mẫu vật liệu.

2.4.4. Phương pháp kính hiển vi điện tử quét SEM

Phương pháp kính hiển vi điện tử quét SEM là phương pháp sử dụng một đầu dò là chùm điện tử electron, quét trên bề mặt mẫu xuống độ phân giải thang nanomet (nm). Kính hiển vi điện tử quét (scanning electron microscope, viết tắt là SEM), là một loại kính hiển vi điện tử có thể tạo ra ảnh với độ phân giải cao của bề mặt mẫu vật bằng cách sử dụng một chùm điện tử (chùm các electron) hẹp quét trên bề mặt mẫu. Việc tạo ảnh của mẫu vật được thực hiện thông qua việc ghi nhận và phân tích các bức xạ phát ra từ tương tác của chùm điện tử với bề mặt mẫu vật.

Trong bài luận văn này, hình thái bề mặt vật liệu CAZ ở nồng độ khác nhau được khảo sát bằng thiết bị kính hiển vi điện tử quét SEM, JSM-6510V, Jeol, Nhật Bản tại Viện Khoa học vật liệu- Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.4.5. Phương pháp kính hiển vi điện tử truyền qua TEM

Phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (Transmission Electron Microscopy – TEM) là một kỹ thuật hiện đại được sử dụng để khảo sát hình thái, kích thước và cấu trúc vi mô của vật liệu ở cấp độ nano. Nguyên lý của TEM dựa trên việc chiếu chùm electron năng lượng cao xuyên qua mẫu vật mỏng, sau đó tín hiệu thu được sẽ tạo thành ảnh có độ phân giải rất cao, vượt xa khả năng của kính hiển vi quang học truyền thống. TEM cho phép quan sát trực tiếp hình dạng hạt, độ phân bố kích thước, cũng như cấu trúc mạng tinh thể và các sai hỏng trong vật liệu. Mẫu vật liệu ZnO được khảo sát bằng thiết bị kính hiển vi điện tử truyền qua TEM, Jeol 210 (Nhật Bản), tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.4.6. Phương pháp Brunauer–Emmett–Teller (BET) trong xác định diện tích bề mặt riêng

Phương pháp Brunauer–Emmett–Teller (BET) là một kỹ thuật phân tích bề mặt có độ chính xác cao, được ứng dụng rộng rãi trong nghiên cứu vật liệu rắn nhằm xác định diện tích bề mặt riêng và đặc tính mao quản. Cơ sở lý thuyết của BET dựa trên quá trình hấp phụ vật lý của các phân tử khí, phổ biến nhất là nitơ (N_2) ở nhiệt độ hóa lỏng (77 K), trên bề mặt mẫu. Thông qua việc đo đặc lượng khí hấp phụ và giải hấp ở các mức áp suất tương đối khác nhau, mô hình BET cho phép mô tả sự hình thành các lớp hấp phụ và từ đó tính toán chính xác diện tích bề mặt riêng của vật liệu. Kỹ thuật này đóng vai trò quan trọng trong việc đặc trưng hóa các vật liệu có cấu trúc xốp hoặc diện tích bề mặt lớn như than hoạt tính, zeolite, oxide kim loại, silica hay vật liệu nano. Kết quả phân tích BET cung cấp cơ sở khoa học để đánh giá khả năng hấp phụ, hoạt tính xúc tác cũng như tiềm năng ứng dụng của vật liệu trong các lĩnh vực lưu trữ năng lượng, xử lý môi trường và công nghệ sinh học.

Mẫu vật liệu ZnO và CA15Z10 trong đề tài luận văn này được phân tích trên thiết bị phân tích hấp phụ khí (Micromeritics, USA) với quá trình hấp phụ N_2 ở 77 K, áp dụng phương pháp BET (Brunauer–Emmett–Teller) tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.4.7. Xác định khả năng kháng khuẩn của các lớp phủ nanocomposite

Khả năng kháng khuẩn của màng nanocomposite được xác định bằng phương pháp khuếch tán mặt thạch (agar-diffusion). Trong phương pháp khuếch tán mặt thạch, màng được đặt trên môi trường thạch đã cấy vi khuẩn. Nếu vật liệu có tính kháng khuẩn sẽ tạo vòng vô khuẩn có thể quan sát rõ bằng mắt. Diện tích vòng vô khuẩn phản ánh mức độ ức chế vi sinh vật. Các vi sinh vật được sử dụng trong nghiên cứu này là *Escherichia coli* (gram âm) và *Staphylococcus aureus* (gram dương) – hai chủng vi khuẩn đại diện cho vi khuẩn gây bệnh thường gặp.

Cách tiến hành: Lấy 0,2 mL dịch vi khuẩn (mật độ $\sim 10^6$ CFU/mL) nhỏ lên mặt thạch dinh dưỡng (TSA) trong đĩa petri, sau đó trang đều dịch vi khuẩn khắp mặt thạch. Mẫu màng (đường kính 7 mm) được đặt lên mặt thạch đã có vi khuẩn. Các mẫu được ủ điều kiện: nhiệt độ 25 °C - 27°C trong 24 – 48 giờ. Kết quả vòng kháng khuẩn (nếu có) được đo đạc và tính toán cho khả năng kháng khuẩn của các mẫu thử nghiệm dựa trên đường kính vòng kháng khuẩn tạo thành.

2.5. Các phương pháp đánh giá chỉ tiêu sinh hóa của quả chuối trong quá trình bảo quản

2.5.1. Độ hao hụt khối lượng

Quả được xác định khối lượng hằng ngày bằng cân phân tích với khả năng cân từ 0,50 đến 2200,00 gam, khả năng đọc được là 0,01 gam, sự chênh lệch về khối lượng giữa mỗi khoảng thời gian bảo quản chính được coi là độ hao hụt khối lượng. Phần trăm độ hao hụt khối lượng được tính bằng tỷ lệ phần trăm chênh lệch khối lượng. Các lần xác định khối lượng được lặp đi lặp lại ít nhất 3 lần.

$$\% \text{ Độ hao hụt khối lượng} = \frac{M_o - M_t}{M_o} \times 100$$

Trong đó:

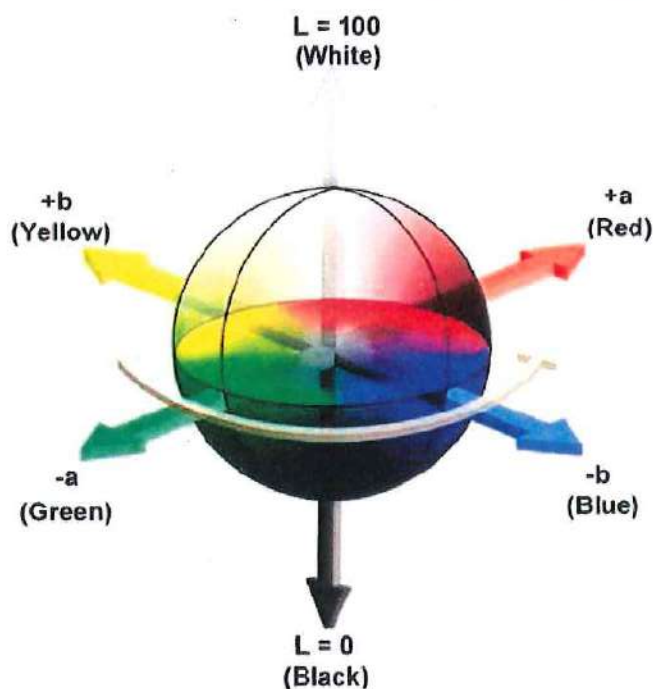
M_o là khối lượng của quả ban đầu (gam)

M_t là khối lượng của quả sau ngày bảo quản thứ t (gam)

2.5.2. Sự thay đổi màu sắc vỏ quả

Sự thay đổi màu sắc vỏ quả được xác định bằng máy đo cầm tay NR3000: Tiến hành đo tại 5 vị trí khác nhau trên bề mặt quả: gần cuống quả, 3 bên cạnh của thân quả, dưới đáy của quả. Sau đó lấy giá trị trung bình thu được chỉ số của cả quả với mỗi lần đánh giá.

Mô hình màu CIE Lab được xây dựng dựa trên cơ chế cảm nhận thị giác của con người, cho phép mô tả hầu hết các màu sắc mà mắt người bình thường có thể phân biệt được. Hệ màu này có dạng không gian ba chiều với ba trục tọa độ: (i) trục L biểu thị độ sáng, dao động từ 0 (đen) đến 100 (trắng); (ii) trục a biểu thị sự chuyển đổi màu từ xanh lá cây (giá trị âm) đến đỏ (giá trị dương); và (iii) trục b phản ánh sự biến thiên từ xanh lam (giá trị âm) đến vàng (giá trị dương).



Hình 2. 3: Mô hình không gian hệ màu Lab

2.5.3. Phương pháp xác định độ cứng:

Độ cứng của quả (P) bằng lực tác dụng (N) tại tiết diện (S) mà quả có thể chịu được [74], được xác định bằng công thức:

$$P = \frac{N}{S}$$

Trong đó

P: giá trị độ cứng của quả (10^5 Pa hoặc kg/cm^2);

N: đầu thử nghiệm tác dụng lực lên bề mặt quả (N/ kg);

S: diện tích tiếp xúc của đầu thử nghiệm.

Trong nghiên cứu này, độ cứng thịt quả được xác định bằng máy Fruit Hardness Tester FHM-5 (Nhật).

2.5.4. Phương pháp xác định tỉ lệ thối hỏng:

Tỉ lệ thối hỏng của chuối trong quá trình bảo quản được tính như sau:

$$\text{Tỉ lệ thối hỏng (\%)} = \frac{P}{Q} \cdot 100$$

Trong đó: P là số quả bị hỏng trong thời gian bảo quản
Q là tổng số quả theo dõi trong thời gian bảo quản

2.5.5. Phương pháp xác định hàm lượng acid hữu cơ tổng số

Hàm lượng acid hữu cơ tổng số được xác định bằng phương pháp trung hòa theo TCVN 5483:2007. Chuối được xay với 40 mL nước. Hỗn hợp được ly tâm với tốc độ 6000 vòng/phút trong 10 phút và dung dịch được lọc qua giấy lọc. Lấy 5 mL dung dịch đã lọc cho thêm 2–3 giọt phenolphthalein 0,1% rồi chuẩn độ bằng NaOH 0,1 N cho đến khi quan sát dung dịch chuyển sang màu hồng.

Hàm lượng acid hữu cơ tổng số được tính bằng công thức:

$$A = \frac{V_x V_1 x 0,067 x 100}{m x V_0}$$

Trong đó:

A: hàm lượng acid hữu cơ tổng số (%);

V: thể tích NaOH 0,1N dùng để chuẩn độ (mL);

V_1 : thể tích mẫu quả làm thí nghiệm (mL);

V_0 : thể tích mẫu quả được lấy để chuẩn độ (mL);

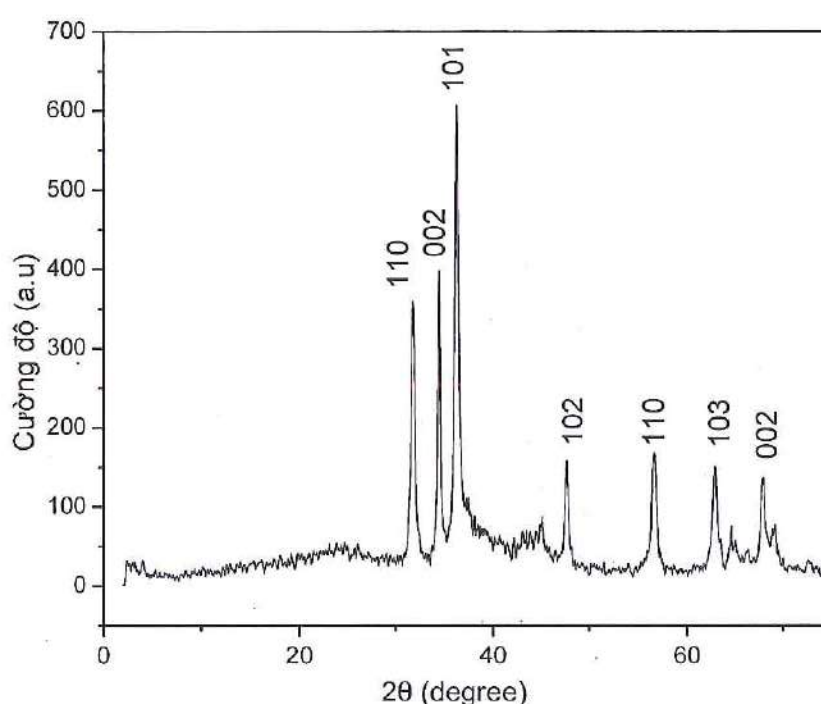
m: khối lượng mẫu quả (g).

Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tổng hợp vật liệu nano ZnO

3.1.1. Kết quả phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X

Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của vật liệu nano ZnO được thể hiện trên Hình 3.1. Kết quả phân tích cho thấy, các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng xuất hiện rõ rệt tại các vị trí góc $2\theta \approx 32,0^\circ$; $34,9^\circ$; $36,6^\circ$; $47,8^\circ$; $56,7^\circ$; $62,8^\circ$ và $68,2^\circ$. Các đỉnh này lần lượt tương ứng với các mặt phẳng tinh thể (110), (002), (101), (102), (110), (103) và (002) của cấu trúc wurtzite lục giác đặc trưng của ZnO.

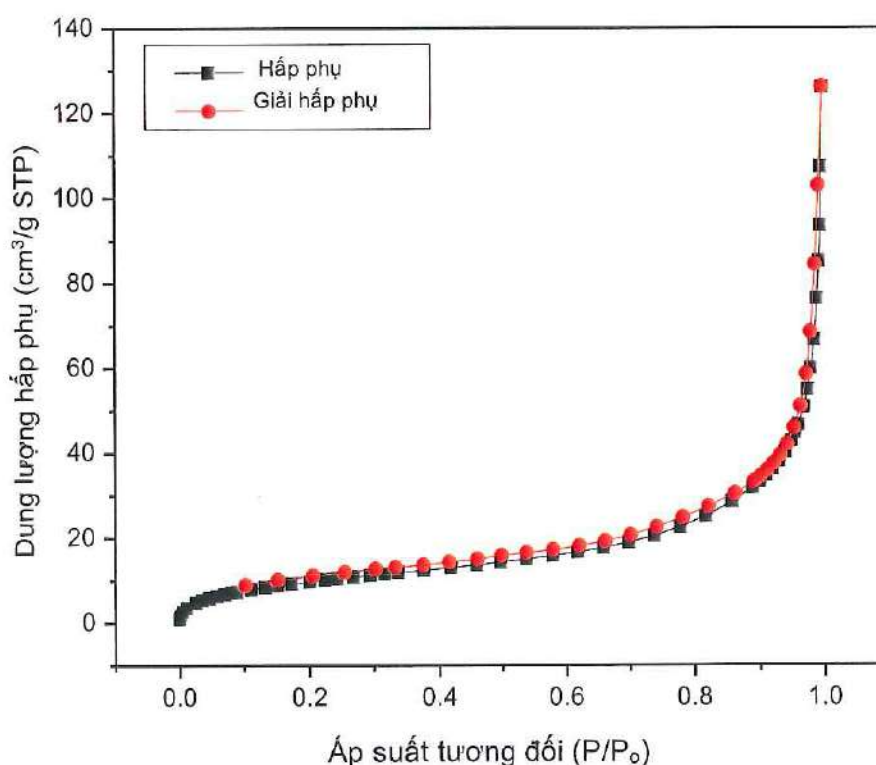


Hình 3. 1. Giản đồ XRD của vật liệu ZnO

So sánh với dữ liệu chuẩn JCPDS số 36-1451 [71] cho thấy sự trùng khớp cao, khẳng định mẫu ZnO thu được có cấu trúc tinh thể đặc trưng và độ tinh khiết pha tốt, không xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ ngoài mong đợi. Điều này chứng tỏ quá trình tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa đã tạo ra vật liệu nano ZnO có cấu trúc ổn định và phù hợp với đặc trưng tinh thể.

3.1.2 Kết quả đo BET

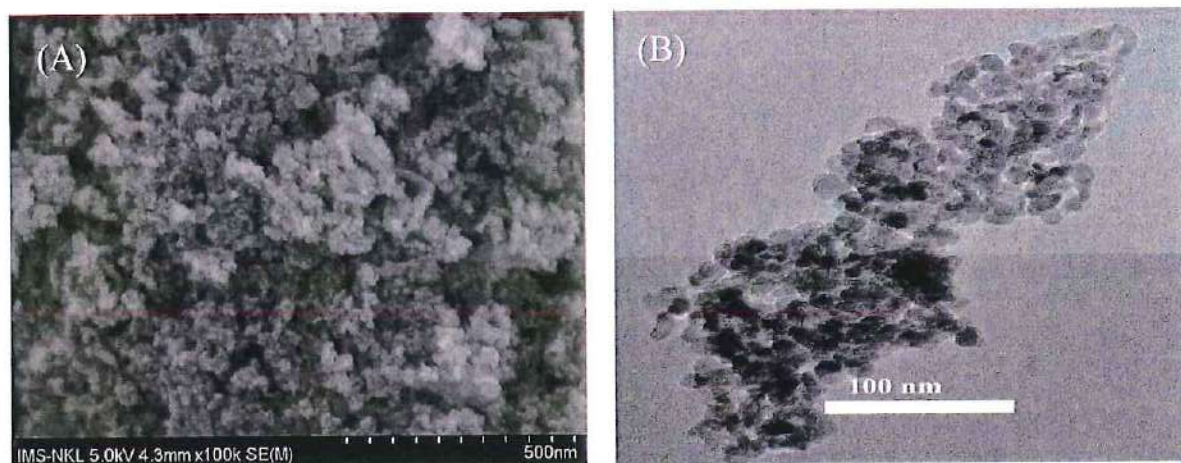
Đường đẳng nhiệt hấp phụ – giải hấp phụ N_2 của vật liệu ZnO thể hiện đặc trưng của vật liệu có kích thước mao quản trung bình, thuộc loại IV theo phân loại của IUPAC. Trên đường cong đẳng nhiệt (Hình 3.2) có thể nhận thấy sự xuất hiện của các vùng hấp phụ – giải hấp phụ đặc trưng. Ở vùng áp suất tương đối thấp ($P/P_0 \approx 0 \div 0,3$) diễn ra quá trình hấp phụ đơn lớp trên bề mặt vật liệu. Khi áp suất tăng lên ($P/P_0 \approx 0,3 \div 0,7$), hiện tượng hấp phụ đa lớp được ghi nhận, phản ánh sự phát triển của các lớp phân tử khí trên bề mặt. Ở vùng áp suất cao hơn ($P/P_0 \approx 0,7 \div 1,0$), sự ngưng tụ mao quản xảy ra trong hệ thống lỗ xốp của vật liệu, đặc trưng cho cơ chế mao quản trung bình. Kết quả phân tích BET cho thấy vật liệu ZnO có diện tích bề mặt riêng đạt $36,74 \text{ m}^2/\text{g}$, thể tích lỗ xốp $0,133 \text{ cm}^3/\text{g}$ và đường kính mao quản trung bình khoảng $6,75 \text{ nm}$, phù hợp với đặc trưng của vật liệu mao quản trung bình.



Hình 3. 2. Đường đẳng nhiệt hấp phụ–giải hấp phụ N_2 của ZnO được xác định theo phương pháp BET.

3.1.3. Kết quả phân tích hình thái cấu trúc của vật liệu

Hình 3.3 trình bày ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) và hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của các hạt nano ZnO tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa. Quan sát từ ảnh SEM và TEM (Hình 3.3A và 3.3B) cho thấy, vật liệu có hình thái cấu trúc dạng tựa cầu với kích thước trung bình khoảng 20 nm. Các hạt nano này được phân bố khá đồng đều, ít có hiện tượng kết tụ, cho thấy quá trình tổng hợp tạo ra hạt có sự đồng nhất cao. Sự xuất hiện rõ nét của biên hạt trên ảnh TEM cũng khẳng định đặc trưng kích thước nanomet của ZnO tổng hợp. Kết quả này phù hợp với các nghiên cứu trước đây về ZnO tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa, vốn thường cho ra vật liệu có hình thái cầu và phân bố kích thước hạt hẹp [77,78].



Hình 3. 3. Ảnh SEM (A) và ảnh TEM (B) của mẫu vật liệu ZnO

Từ các kết quả trên cho thấy, nano ZnO được tổng hợp thành công bằng phương pháp đồng kết tủa có cấu trúc wurtzite lục giác với kích thước trung bình khoảng 20 nm, diện tích bề mặt riêng đạt 36,74 m²/g, thể tích lỗ xốp 0,133 cm³/g và đường kính mao quản trung bình khoảng 6,75 nm.

3.2. Tổng hợp vật liệu nanocomposite CS-Alg/ZnO (CAZ)

3.2.1. Tính chất cơ học của mẫu vật liệu nanocomposite CS-Alg/ZnO

Vật liệu CA và CAZ có độ dày 6-7 μ m được xác định độ bền kéo đứt và độ giãn dài khi đứt và được ghi lại trong Bảng 3.1.

Từ kết quả thu được trong Bảng 3.1 có thể thấy, mẫu chitosan ban đầu có độ bền kéo đứt khá lớn, tuy nhiên độ giãn dài có giá trị thấp, cho thấy độ mềm dẻo của màng chitosan bị hạn chế. Sự có mặt của Alg với hàm lượng thay đổi từ 5-20% (so

với chitosan) khiến độ bền kéo đứt của vật liệu CS/Alg giảm dần và tỷ lệ thuận với hàm lượng Alg có mặt trong vật liệu. Điều này có thể được giải thích là do, sự có mặt của Alg làm giảm liên kết hydrogen giữa các mạch chitosan, khiến mạng lưới polymer trở nên lỏng lẻo hơn dẫn đến độ bền kéo đứt giảm xuống. Tuy nhiên độ giãn dài khi đứt của vật liệu có sự tăng nhẹ, điều này cho thấy Alg giúp cải thiện độ dẻo và tính linh hoạt của hệ vật liệu. Hiện tượng tương tự cũng được quan sát thấy trong nghiên cứu của tác giả [79]. Để đánh giá ảnh hưởng của nano ZnO đến tính chất cơ học của vật liệu, mẫu có hàm lượng Alg 15% đã được lựa chọn, mẫu vật liệu có độ bền kéo đứt và độ giãn dài khi đứt phù hợp với tiêu chí màng dẻo, ít giòn nứt định hướng làm màng bao gói thực phẩm thân thiện môi trường.

Bảng 3. 1. Tính chất cơ học của mẫu vật liệu nanocomposite CS-Alg và CS-Alg/ZnO.

STT	Kí hiệu mẫu	Hàm lượng Alg so với CS	Hàm lượng ZnO so với CS	Độ bền kéo đứt (δ)	Độ giãn dài khi đứt (ϵ)
		(%)	(%)	(MPa)	(%)
0	CS	0	0	26,97 $\pm$ 1,73	2,09 $\pm$ 3,21
1	CA5	5	0	11,95 $\pm$ 2,43	5,33 $\pm$ 2,85
2	CA10	10	0	10,34 $\pm$ 1,70	7,38 $\pm$ 0,74
3	CA15	15	0	9,29$\pm$1,16	9,38$\pm$2,79
4	CA20	20	0	8,68 $\pm$ 1,15	7,72 $\pm$ 2,62
5	CA15Z05	15	5	22,83 $\pm$ 4,04	7,23 $\pm$ 1,76
6	CA15Z10	15	10	38,75 $\pm$ 0,76	12,86 $\pm$ 3,96
7	CA15Z15	15	15	16,87 $\pm$ 2,71	5,92 $\pm$ 1,63

Hàm lượng nano ZnO được thay đổi từ 5, 10 và 15% (% về khối lượng so với chitosan). Sự có mặt của nano ZnO có ảnh hưởng rõ rệt đến độ bền kéo đứt của các mẫu vật liệu. Mẫu CA15Z5 (chứa 5% ZnO) có độ bền kéo tăng lên đạt 22,83 Mpa trong khi độ giãn dài khi đứt giảm không đáng kể. Mẫu vật liệu CA15Z10 cho độ bền kéo đứt cao nhất đạt 38,75 MPa tăng gấp 4 lần so với mẫu CA15 ban đầu, điều này cho thấy nano ZnO đóng vai trò chất độn gia cường trong nền polymer. Ngoài ra, độ giãn dài khi đứt của mẫu cũng đạt giá trị cao nhất (12,86%). Như vậy

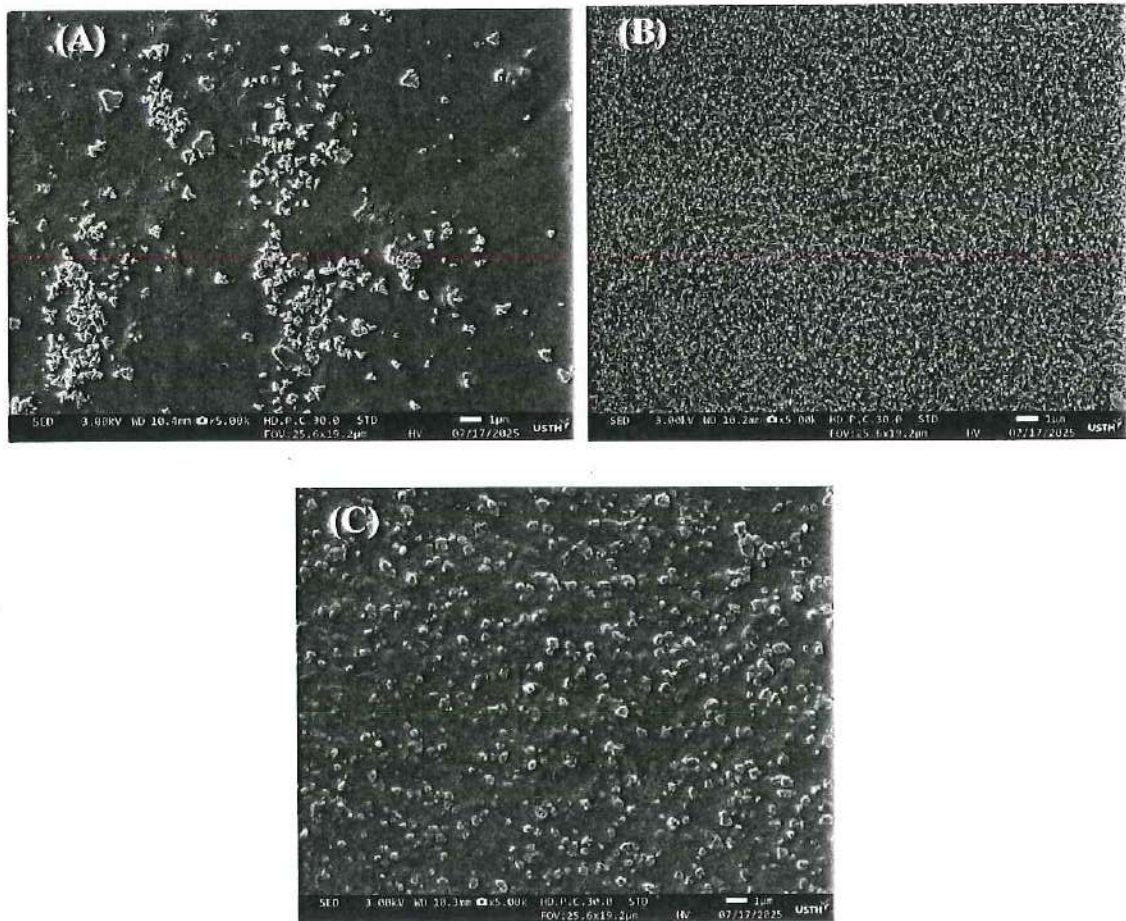
với hàm lượng 10%, nano ZnO phân tán khá tốt trong nền polymer dẫn đến tính chất cơ học của vật liệu được cải thiện đáng kể.

Tiếp tục thử nghiệm với hàm lượng nano ZnO 15%, kết quả cho thấy màng vật liệu có độ bền kéo đứt và độ giãn dài khi đứt đều giảm mạnh, có thể do hàm lượng nano ZnO lớn, dẫn đến hiện tượng kết hạt (agglomeration) làm ảnh hưởng đến cấu trúc của chuỗi polymer, dẫn đến tính chất của cơ học màng giảm xuống.

Như vậy, hàm lượng nano ZnO 10% là thích hợp nhất trong khoảng nghiên cứu để chế tạo màng vật liệu và được sử dụng cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.2.2. Hình thái, cấu trúc của các mẫu màng phủ

Hình thái, cấu trúc của các mẫu màng CAZ được thể hiện trên Hình 3.4.



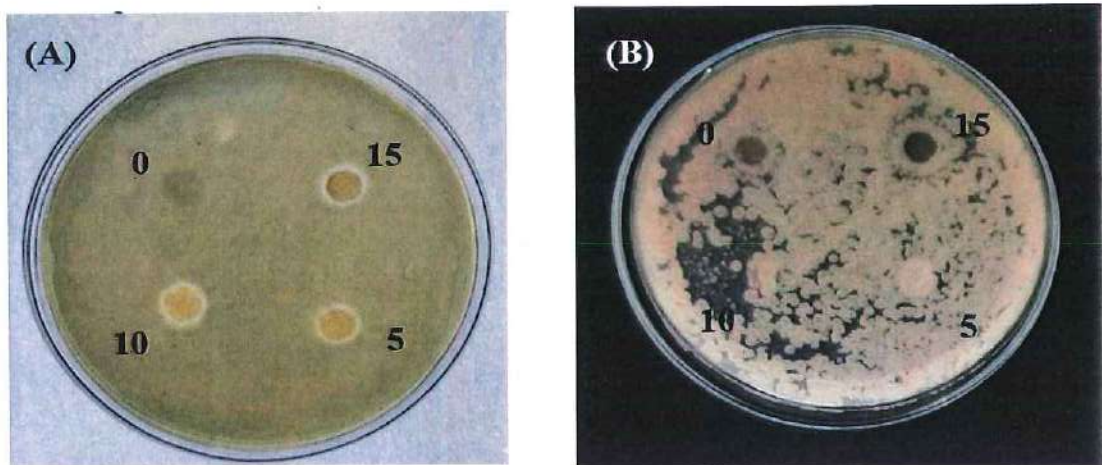
Hình 3. 4. Ảnh SEM của mẫu CA15Z5 (A), CA15Z10 (B), CA15Z15(C).

Từ ảnh SEM cho thấy sự khác biệt rõ rệt về mức độ phân tán của hạt nano ZnO trong nền màng polymer. Hình 3.4A thể hiện hình thái bề mặt của màng

CA15Z5 với hàm lượng nano ZnO là 5%. Có thể thấy, các hạt nano ZnO phân tán không đồng đều, xuất hiện nhiều cụm hạt với kích thước micromet. Ta cũng quan sát thấy hiện tượng kết tụ, tạo thành những cụm hạt trên nền polymer, tuy nhiên, bề mặt màng vẫn còn nhiều vùng trống và có ít hạt ZnO bám đều. Điều này cho thấy hàm lượng ZnO thấp nên chưa phủ kín, lại dễ kết tụ thành các cụm. Khi hàm lượng ZnO lớn hơn, 10% (Hình 3.4. B) các hạt được phân bố dày đặc và đồng đều hơn, ít xuất hiện cụm hạt lớn, chủ yếu là các hạt nano phân tán mịn khắp bề mặt, cho thấy ở hàm lượng này, khả năng phân tán phụ gia nano trong nền polymer là tốt nhất. Khi hàm lượng nano ZnO lớn hơn nữa, 15% (Hình 3.4 C) màng có dấu hiệu hình thành các cụm lớn. Mặc dù bề mặt được phủ dày đặc các phụ gia nano, song sự đồng đều đã giảm đi, một số hạt nano có xu hướng kết tụ lại với nhau. Điều này thường xảy ra khi hàm lượng nano vượt quá mức tối ưu, lực hút giữa các hạt nano mạnh hơn lực tương tác với nền polymer. Như vậy, mẫu CA15Z10 cho thấy sự phân tán đồng đều nhất so với các mẫu còn lại, phù hợp với kết quả xác định tính chất cơ học của vật liệu.

3.2.3. Kết quả thử hoạt tính kháng khuẩn của các mẫu vật liệu

Kết quả xác định hoạt tính kháng khuẩn của mẫu vật liệu CA15Z5, CA15Z10, CA15Z15 đối với hai chủng *E.coli* và *S.aureus* được thể hiện trên Hình 3.5.



Hình 3. 5. Tính chất kháng khuẩn của màng CA15Z5, CA15Z10, CA15Z15 tương ứng với các lỗ thạch số 5, 10, 15 và mẫu đối chứng âm (giấy lọc)

tương ứng với lỗ thạch số 0 trong đĩa thử nghiệm với vi khuẩn *S.aureus* (A) và *E.coli* (B).

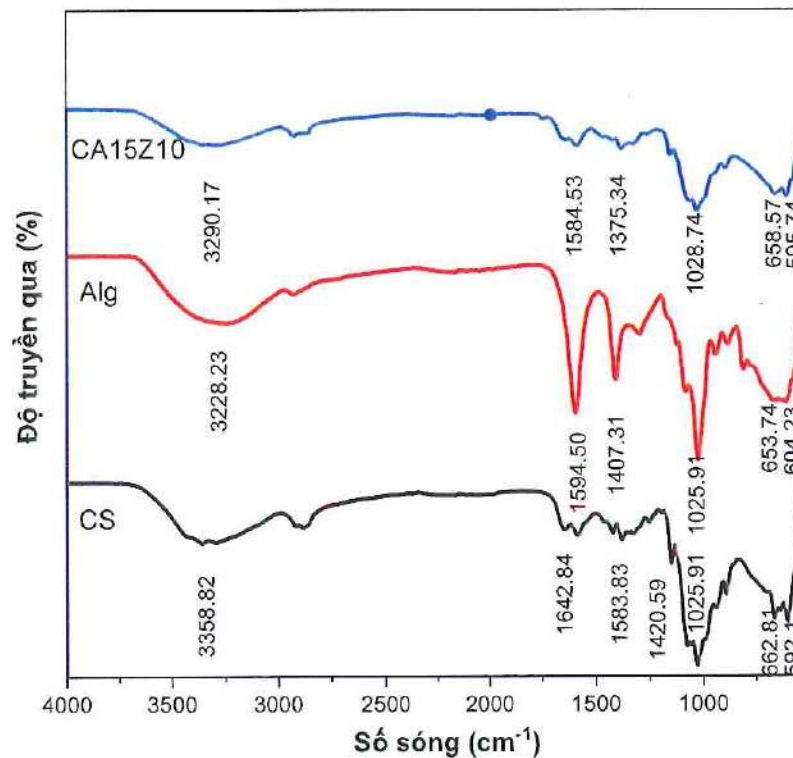
Hình 3.5A thể hiện khả năng kháng khuẩn của vật liệu CAZ đối với vi khuẩn Gram dương *Staphylococcus aureus*. Mẫu đối chứng không xuất hiện vòng kháng khuẩn. Tuy nhiên, khi bổ sung ZnO vào nền CA với hàm lượng 5%, 10% và 15% (tính theo khối lượng so với chitosan), các vòng kháng khuẩn bắt đầu hình thành, và mẫu CA15Z10 cho thấy vòng kháng rõ hơn hai công thức còn lại, mặc dù sự khác biệt chưa thực sự rõ ràng. Ngược lại, màng tạo được lại không thể hiện hoạt tính kháng đối với chủng Gram âm *Escherichia coli* (Hình 3.5B). Sự khác biệt về tính kháng trên hai chủng *S.aureus* và *E.coli* của màng bảo quản có thể đến từ sự khác biệt trong cấu trúc sinh học của hai chủng gram âm và gram dương, dẫn đến sự nhạy cảm khi tiếp xúc với chất kháng khuẩn có trong màng bảo quản là khác nhau.

Dựa trên các kết quả phân tích đặc tính vật liệu trước đó, mẫu CA15Z10 cho thấy sự phân tán đồng đều của các hạt ZnO trong nền màng CS-Alg, đồng thời thể hiện độ bền cơ học và khả năng kháng khuẩn đối với chủng *S. aureus* tốt nhất trong phạm vi khảo sát. Do đó, mẫu CA15Z10 được lựa chọn để tiếp tục thử nghiệm khả năng bảo quản quả chuối sau thu hoạch.

3.3. Đặc trưng tính chất của vật liệu nanocomposite CS-Alg/ZnO

Nhằm làm rõ đặc trưng cấu trúc và mức độ tương tác giữa chitosan, alginate và hạt ZnO trong nanocomposite CA15Z10, mẫu vật liệu được phân tích bằng phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) và giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD). Các kết quả phân tích này cho phép đánh giá sự hình thành liên kết đặc trưng cũng như mức độ kết tinh của ZnO trong nền polymer.

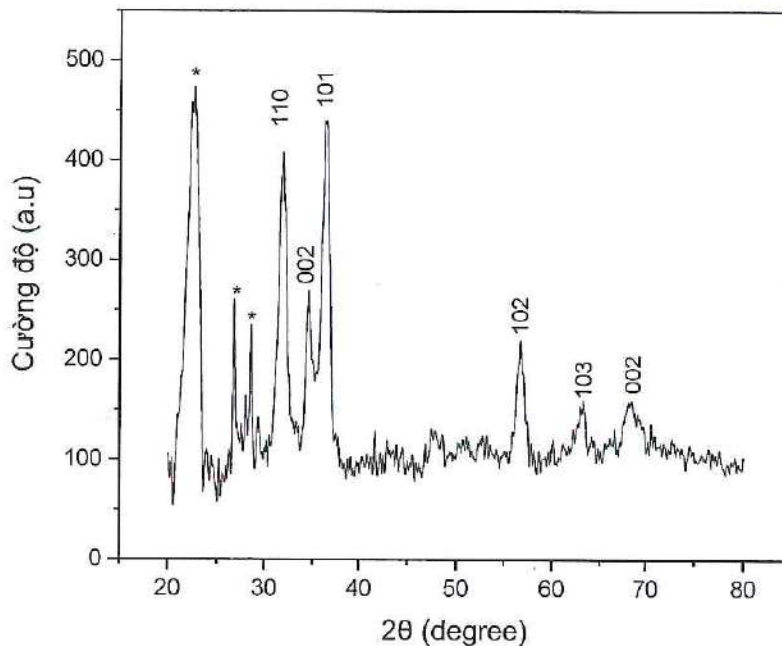
3.3.1. Kết quả phân tích phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR)



Hình 3. 6. Phổ hồng ngoại FTIR của màng CS, Alg và CA15Z10.

Phổ FTIR của chitosan (CS), alginate (Alg) và nanocomposite CS-Alg/ZnO (CA15Z10) được thể hiện trên Hình 3.6 cho thấy sự khác biệt rõ rệt về các dải hấp thụ đặc trưng. Đối với CS, các đỉnh tại $3358,82\text{ cm}^{-1}$ được gán cho dao động kéo giãn của nhóm -OH và -NH , trong khi các đỉnh ở $1642,84\text{ cm}^{-1}$ và $1420,59\text{ cm}^{-1}$ lần lượt liên quan đến dao động kéo giãn của nhóm amide bậc I (C=O) và amide bậc III (C-N) [74]. Trong phổ của Alg, sự xuất hiện của các peak tại $3228,23\text{ cm}^{-1}$ (dao động -OH), $1594,50\text{ cm}^{-1}$ (dao động không đối xứng của -COO^-) và $1407,31\text{ cm}^{-1}$ (dao động đối xứng của -COO^-) xác nhận đặc trưng cấu trúc của alginate [75]. Đáng chú ý, ở phổ nanocomposite CA15Z10, các băng đặc trưng này đều dịch chuyển nhẹ về số sóng thấp hơn, điển hình như đỉnh -OH/-NH tại $3290,17\text{ cm}^{-1}$, đồng thời có sự thay đổi cường độ tại vùng $1020\text{--}1030\text{ cm}^{-1}$ (dao động C-O-C trong liên kết glycosidic). Sự dịch chuyển và thay đổi cường độ này chứng tỏ có sự tương tác mạnh mẽ giữa ZnO với nhóm hydroxyl, amine và carboxylate trong mạng CS-Alg, dẫn đến hình thành liên kết hydrogen và phối trí bề mặt [76]. Những kết quả này khẳng định sự hiện diện của ZnO trong cấu trúc CS-Alg và sự tham gia của các nhóm chức vào quá trình tạo nanocomposite.

3.3.2. Kết quả phân tích XRD



Hình 3. 7. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của CA15Z10 (với * là đỉnh nhiễu xạ của chitosan)

Phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) được tiến hành nhằm xác nhận cấu trúc tinh thể của vật liệu đã tổng hợp cũng như sự gắn kết của các hạt nano ZnO trên nền chitosan-alginate. Giảm đồ XRD của chitosan-alginate/ZnO được thể hiện trong Hình 3.7, kết quả cho thấy các đỉnh nhiễu xạ của chitosan xuất hiện tại $22,5^\circ$; $22,5^\circ$ và $28,3^\circ$ [73]. Các đỉnh tại $2\theta \approx 32,5^\circ$; $35,1^\circ$; $37,5^\circ$; $57,7^\circ$; $62,8^\circ$ và $68,2^\circ$ lần lượt tương ứng với các mặt phẳng tinh thể (110), (002), (101), (102), (103) và (002). Kết quả này cho thấy sự gắn kết thành công của các hạt nano ZnO trên nền chitosan [72].

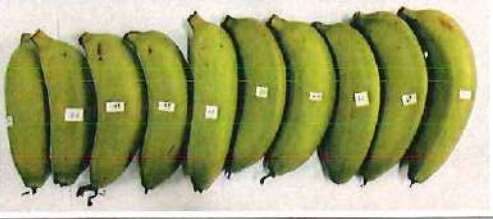
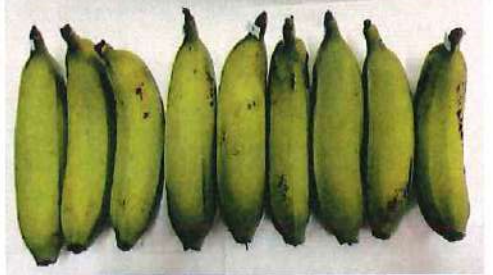
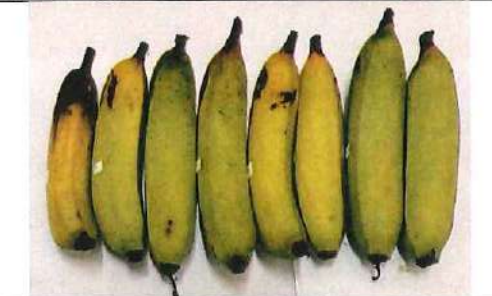
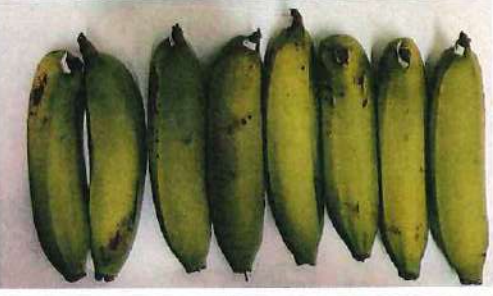
3.4. Thử nghiệm khả năng bảo quản quả chuối của màng CS-Alg/ZnO

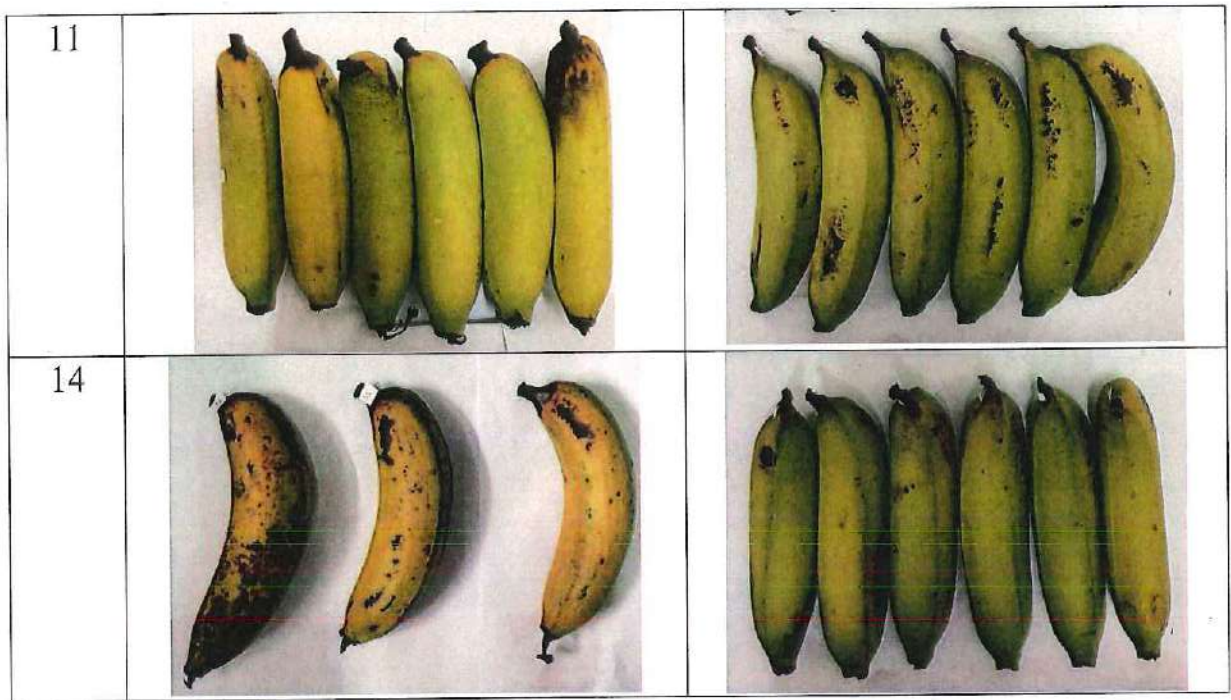
Công thức tạo màng được chọn để bảo quản quả chuối là CA15Z10. Các mẫu quả không được phủ màng bảo vệ cũng được tiến hành theo dõi đồng thời để đối chứng (được kí hiệu là ĐC).

3.4.1. Kết quả thay đổi màu sắc và đánh giá cảm quan của quả trong thời gian bảo quản

Sự thay đổi màu sắc và cảm quan của các mẫu quả trong quá trình bảo quản được thể hiện trong Bảng 3.2.

Bảng 3. 2. Sự thay đổi màu sắc của các mẫu quả chuối trong thời gian bảo quản khi được phủ bởi công thức CA15Z10.

Ngày	Các mẫu quả đối chứng	Các mẫu quả phủ bởi công thức CA15Z10
2		
5		
7		
9		



Từ Bảng 3.2 có thể nhận thấy sự khác biệt rõ rệt về độ chín và chất lượng giữa của các mẫu quả khi được phủ bởi công thức bảo quản so với các mẫu quả đối chứng. Ở các mẫu đối chứng không được phủ màng, tốc độ hô hấp và quá trình thủy phân tinh bột cao, dẫn đến sự chuyển đổi màu sắc nhanh chóng từ màu xanh lục sang giai đoạn 4 -5 (màu vàng lục đến vàng) theo thang phân loại chuối [54] từ ngày 7. Bên cạnh đó, vỏ quả chuối xuất hiện dày đặc đốm màu nâu vào ngày thứ 14 trong quá trình bảo quản. Ngược lại, các mẫu quả được bảo quản bởi công thức CA15Z10 vẫn giữ được vỏ màu xanh lục đồng đều đến ngày bảo quản thứ 14. Điều này chứng tỏ màng phủ đã ức chế thành công tốc độ chín và kéo dài thời gian bảo quản sau thu hoạch một cách hiệu quả.

3.4.2. Đánh giá tỷ lệ thối hỏng

Từ việc theo dõi cảm quan về màu sắc, chất lượng các mẫu quả trong quá trình bảo quản, tỉ lệ thối hỏng được đánh giá và liệt kê trong Bảng 3.4.

Bảng 3.4. Tỉ lệ thối hỏng của các mẫu quả được phủ bởi công thức CA15Z10 so với các mẫu đối chứng trong quá trình theo dõi.

Thời gian bảo quản, ngày	Tỉ lệ thối hỏng của quả chuối (%)	
	ĐC	CA15Z10
2	0	0

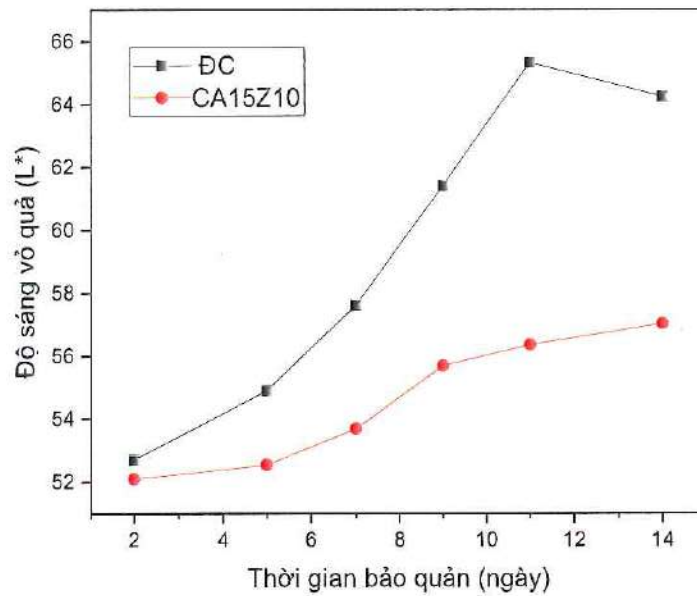
5	5	0
7	10	0
9	15	0
11	20	5
14	50	10

Từ Bảng 3.4 cho thấy sự khác biệt rõ rệt về hiệu quả bảo quản giữa mẫu quả đối chứng và mẫu quả được phủ bởi công thức CA15Z10. Trong tuần đầu tiên (đến ngày thứ 7), mẫu CA15Z10 có sự biến đổi gần như không đáng kể với tỉ lệ thối hỏng là 0%, trong khi mẫu ĐC đã bắt đầu có dấu hiệu thối hỏng với tỉ lệ 10 %. Sự khác biệt được nhận thấy rõ rệt hơn từ ngày thứ 9, khi mẫu ĐC tăng lên 15% và tăng mạnh đến 50 vào ngày cuối thử nghiệm (ngày 14). Ngược lại, các mẫu quả được phủ bởi màng có công thức CA15Z10 thể hiện khả năng ức chế sự phát triển của vi sinh vật gây hại, hạn chế phản ứng oxy hóa các chất dinh dưỡng trong thịt quả, làm chậm lại đáng kể quá trình chín của quả. Kết quả này là minh chứng cho thấy hiệu quả bảo quản công thức CA15Z10 trong việc kéo dài thời gian bảo quản quả chuối và giảm thiểu tổn thất sau thu hoạch.

3.4.3. Kết quả đo màu sắc của vỏ quả chuối trong quá trình bảo quản

Màu sắc vỏ quả là một trong những tiêu chí cảm quan quan trọng, phản ánh quá trình chín và sự biến đổi các chất dinh dưỡng trong thịt quả trong thời gian bảo quản. Quá trình chín của quả là một giai đoạn sinh lý – sinh hóa quan trọng, bao gồm nhiều thay đổi về màu sắc, mùi, vị, cấu trúc và thành phần hóa học. Trong quá trình chín, vỏ quả thường chuyển từ xanh sang màu đặc trưng (vàng, đỏ, cam...) do chlorophyll bị phân hủy và sắc tố mới (carotenoid, anthocyanin) được tổng hợp. Đối với quả chuối, khi chín, vỏ quả sẽ chuyển từ màu xanh sang màu vàng. Ngoài ra, quả trở nên mềm hơn nhờ enzyme phân giải thành phần thành tế bào (cellulase, pectinase). Một số thay đổi về thành phần hóa học có thể kể đến như: hàm lượng đường tăng giúp quả có vị ngọt, tinh bột bị phân giải thành đường đơn, một số hợp chất dễ bay hơi có mùi thơm đặc trưng được hình thành, hàm lượng tanins, alkaloid gây vị chát, đắng giảm.

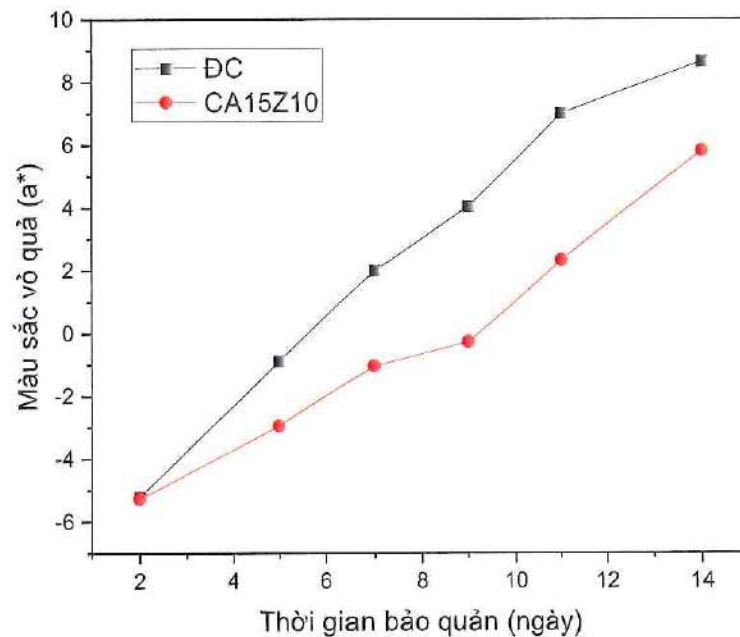
Đối với sự thay đổi màu sắc của vỏ quả, sự thay đổi giá trị L^* được thể hiện trong Hình 3.9.



Hình 3. 8. Sự thay đổi độ sáng vỏ quả (L^*).

Độ sáng (L^*) của vỏ quả là một chỉ tiêu quan trọng phản ánh mức độ chín và biến đổi cảm quan trong quá trình bảo quản. Biểu đồ ở Hình 3.9 thể hiện sự thay đổi độ sáng (L^*) của vỏ quả chuối theo thời gian. Cả hai công thức ĐC và CA15Z10 đều có xu hướng chung là làm tăng độ sáng trong quá trình bảo quản, điều này phù hợp với quá trình chuyển màu từ xanh đậm sang vàng nhạt khi chuối chín. Tuy nhiên tốc độ tăng độ sáng của mẫu quả chuối không có lớp phủ bảo quản (ĐC) diễn ra nhanh hơn đáng kể. Đường biểu diễn của mẫu ĐC tăng dốc, khoảng 65,5 vào ngày bảo quản thứ 11, cho thấy quá trình chín diễn ra nhanh và mạnh. Ngược lại, mẫu CA15Z10 duy trì độ sáng ở mức thấp hơn trong suốt thời gian thí nghiệm bảo quản tại nhiệt độ phòng (luôn thấp hơn mẫu ĐC khoảng 3-7 đơn vị L^*) và có tốc độ tăng chậm hơn, chỉ đạt khoảng 57 vào ngày 14. Sự chênh lệch này đã khẳng định biện pháp xử lý bởi công thức CA15Z10 đã làm chậm quá trình chuyển hóa sắc tố và sự chín, giúp vỏ chuối giữ được màu sắc xanh hơn lâu hơn, qua đó kéo dài thời gian duy trì bảo quản.

Màu sắc a^* là chỉ tiêu phản ánh mức độ biến đổi từ xanh (-) sang đỏ (+) của vỏ chuối trong quá trình chín. Sự thay đổi giá trị a^* được thể hiện trong Hình 3.10.



Hình 3. 9. Sự thay đổi màu sắc vỏ quả (a^*).

Cả hai công thức đều cho thấy xu hướng tăng giá trị a^* theo thời gian, phản ánh quá trình phân hủy chlorophyll (xanh) và sự tổng hợp carotenoid (vàng/đỏ) khi chuối chín. Tuy nhiên tốc độ tăng của mẫu DC diễn ra nhanh chóng hơn và luôn ở mức cao hơn so với mẫu CA15Z10 trong suốt thời gian bảo quản tại nhiệt độ phòng thí nghiệm. Các mẫu quả đối chứng, không được phủ màng bảo vệ có giá trị dương (khoảng 8,5) vào ngày 14, cho thấy quả đã chuyển sang màu vàng/đỏ sẫm. Ngược lại mẫu CA15Z10 có đường biểu diễn dốc ít hơn, chỉ đạt khoảng 5,8 vào ngày cuối cùng (ngày 14), cho thấy quá trình chín chậm hơn, giúp hạn chế trao đổi khí ethylene và làm chậm sự chuyển hóa sắc tố vỏ quả [80]. Như vậy, công thức tạo màng từ nanocomposite CA15Z10 đã thành công trong việc duy trì màu xanh (giá trị a^* thấp hơn) lâu hơn, kéo dài thời gian bảo quản quả chuối.

Khi xét sự biến đổi màu sắc theo thang đo Lab, sự thay đổi giá trị b^* (Hình 3.11) thể hiện giá trị b^* càng cao thì độ vàng càng đậm, cho thấy quá trình chín diễn ra càng mạnh.

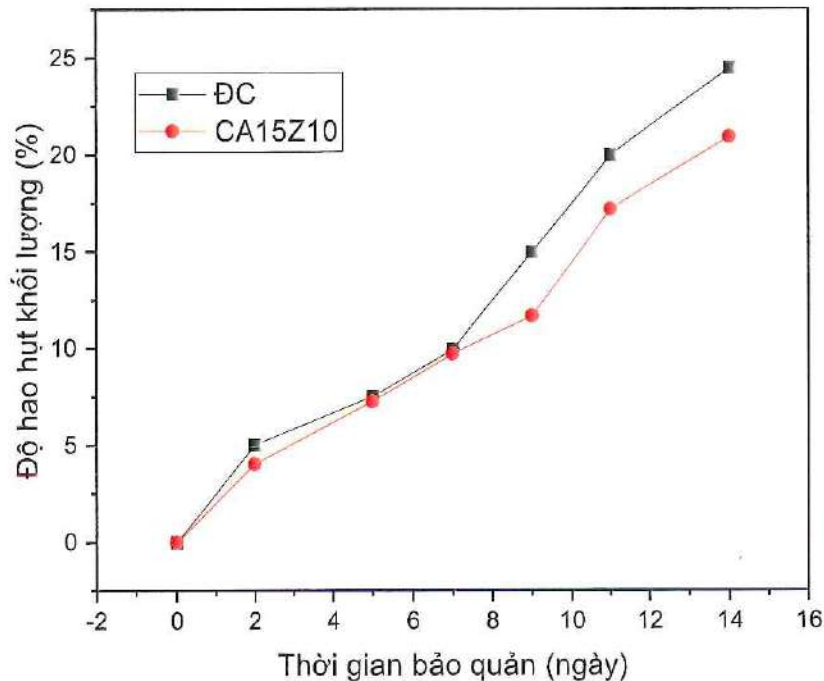
S

Hình 3. 10. Sự thay đổi màu sắc vỏ quả (b^*).

Kết quả Hình 3.11 cho biết giá trị chỉ số màu sắc vỏ quả (b^*) của các mẫu đều có xu hướng tăng dần trong quá trình bảo quản, phù hợp với quá trình tổng hợp và tích lũy carotenoid trong vỏ quả khi chín [80, 81]. Tuy nhiên, tốc độ tăng giá trị b^* của mẫu ĐC cao hơn mẫu CA15Z10 trong tuần đầu bảo quản. Mẫu ĐC có giá trị b^* khoảng 46 vào ngày bảo quản thứ 11, trong khi mẫu được phủ lớp màng CA15Z10 chỉ đạt 37,5 cùng thời điểm. Nhìn chung, phương pháp xử lý bằng CA15Z10 đã trì hoãn hiệu quả sự chuyển đổi màu sắc và suy trì mức độ vàng thấp hơn trong quá trình bảo quản.

3.4.4. Kết quả xác định độ hao hụt khối lượng của quả chuối trong thời gian bảo quản

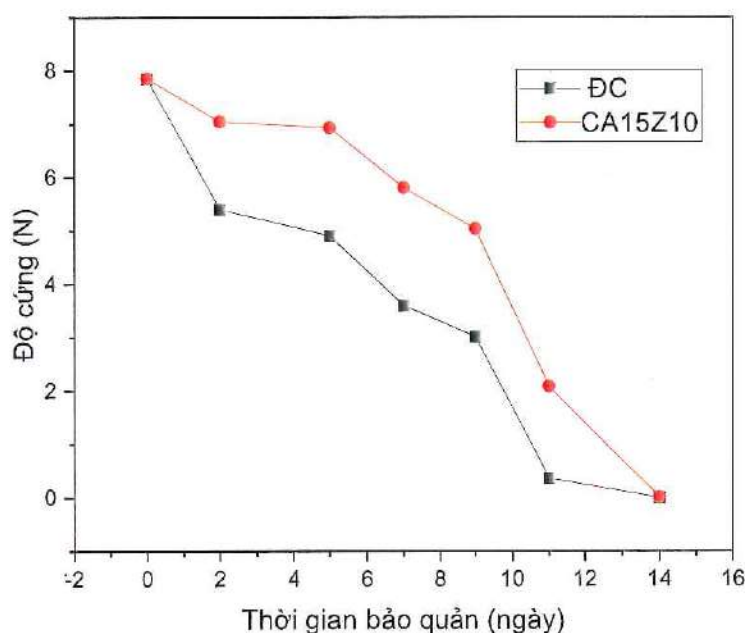
Độ hao hụt khối lượng là một chỉ tiêu quan trọng phản ánh sự mất nước và thoát hơi nước trong quá trình bảo quản (Hình 3.12). Từ Hình 3.12 có thể thấy, độ hao hụt khối lượng của mẫu quả chuối sau thu hoạch đều tăng dần theo thời gian bảo quản. Mẫu quả được phủ bởi công thức tạo màng CA15Z10 đã thể hiện hiệu quả kiểm soát sự hao hụt này so với các mẫu ĐC. Trong khi các mẫu ĐC có giá trị độ hao hụt khối lượng cao (khoảng 24%) vào ngày bảo quản thứ 14, mẫu CA15Z10 chỉ đạt 21%. Tuy sự chênh lệch không quá lớn nhưng màng phủ này đã hạn chế tốc độ thoát hơi nước và giảm tốc độ chín của quả. Sự suy giảm độ hao hụt khối lượng trực tiếp góp phần duy trì độ cứng của quả chuối (được thể hiện tại Mục 3.4.5).



Hình 3. 11. Sự biến đổi tỷ lệ hao hụt khối lượng tự nhiên của quả chuối trong quá trình bảo quản không có lớp phủ và có lớp phủ CA15, CA15Z10.

3.4.5. Sự thay đổi độ cứng của thịt quả trong thời gian bảo quản

Độ cứng thịt quả là chỉ tiêu phản ánh mức độ chín, độ hư hỏng của quả (Hình 3.13). Sự giảm độ cứng này chủ yếu do sự phân hủy carbohydrate và sự hòa tan của các hợp chất pectin trong thành tế bào, được xúc tác bởi enzyme như *Polygalacturonase* và *Pectinmethylesterase*. Từ Hình 3.13 có thể thấy, mặc dù giá trị độ cứng đều có sự suy giảm theo thời gian đối với các đối chứng và các mẫu bảo quản, tuy nhiên, các mẫu ĐC có sự suy giảm nhanh đáng kể (giảm từ 7,8N xuống 0N từ ngày 0 đến ngày bảo quản thứ 11), cho thấy quả đã trở nên mềm và mất cấu trúc. Trong khi đó, mẫu quả được phủ lớp CA15Z10 duy trì độ cứng cao hơn trong quá trình bảo quản, đạt khoảng 2N vào ngày 11 và gần 0 N vào ngày 14. Mẫu vật liệu nanocomposite đã duy trì thành công độ săn chắc của quả.

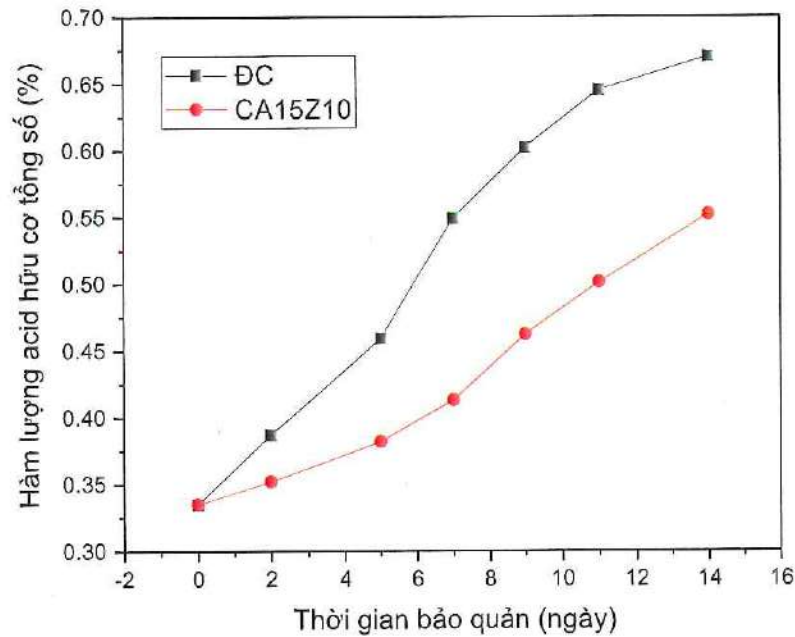


Hình 3. 12. Sự biến đổi độ cứng của thịt quả chuối khi không có lớp phủ và có lớp phủ CA15Z10.

3.4.6. Hàm lượng acid hữu cơ tổng số

Hàm lượng acid hữu cơ tổng số của thịt quả là chỉ tiêu quan trọng quyết định hương vị (chua – ngọt) của quả, đồng thời phản ánh mức độ chín và chất lượng trong quá trình bảo quản. Các acid hữu cơ trong quả xuất hiện như là sản phẩm trung gian của các quá trình trao đổi chất, vốn đóng vai trò quan trọng như là nguyên liệu cho các quá trình sinh tổng hợp mới các chất cần thiết của quả [26]. Các acid hữu cơ trong quả rất cần thiết cho quá trình trao đổi hiệu khí và đóng góp quan trọng vào chất lượng và độ chua của quả [22]. Ở mẫu ĐC, hàm lượng acid hữu cơ tổng số liên tục tăng nhanh, đạt giá trị cao nhất là 0,67% vào ngày bảo quản thứ 14. Sự gia tăng hàm lượng acid hữu cơ tổng số này là điển hình trong quá trình chín của chuối do sự giải phóng hoặc tổng hợp acid hữu cơ như malic acid, citric acid và oxalic acid đóng góp vào vị chua của quả [24]. Tuy nhiên, mẫu CA15Z10 đã thể hiện hiệu quả rõ rệt trong việc làm chậm tốc độ tăng hàm lượng acid tổng số (đạt 0,55% vào ngày bảo quản thứ 14). Sự khác biệt này cho thấy lớp phủ CA15Z10 đã ức chế cường độ trao đổi chất và quá trình tổng hợp acid hữu cơ, nhờ đó duy trì trạng thái chín muộn hơn so với mẫu ĐC, cân bằng hương vị quả chuối lâu hơn.

Trong quá trình bảo quản chuối chín, hàm lượng acid hữu cơ tổng số có xu hướng giảm dần sau khi đạt đỉnh ở giai đoạn chín nhất định. Sự giảm này làm cho vị chua của chuối giảm đi, thay vào đó là vị ngọt tăng lên do acid hữu cơ được phân hủy và chuyển hóa thành đường [24].



Hình 3.13. Hàm lượng acid hữu cơ tổng số của chuối khi không có và có lớp phủ (CA15; CA15Z10) trước và sau 14 ngày bảo quản.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

KẾT LUẬN

(1) Nano ZnO đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp đồng kết tủa, có cấu trúc wurtzite lục giác với kích thước trung bình khoảng 20 nm, diện tích bề mặt riêng đạt 36,74 m²/g, thể tích lỗ xốp 0,133 cm³/g và đường kính mao quản trung bình khoảng 6,75 nm.

(2) Điều kiện tổng hợp chế phẩm từ chitosan-alginate/nano ZnO (vật liệu CA15Z10) là: nồng độ dung dịch CS 1% (w/v) pha trong acetic acid 1% (v/v), hàm lượng Alg, glycerol, nano ZnO so với chitosan lần lượt là 15%, 25%, 10% (w/w). Thời gian đồng hóa nano ZnO trong nền màng CA là 30 phút và toàn bộ quá trình được duy trì tại nhiệt độ phòng là 30 °C. Vật liệu có độ bền kéo, độ giãn dài khi đứt lần lượt là 9,29±1,16 MPa và 9,38±2,79 %, và có sự phân tán đồng đều của các hạt nano trên nền polymer composite CS-Alg, có khả năng kháng khuẩn đối với chủng *S.aureus*.

(3) Vật liệu nanocomposite CA15Z10 đã được thử nghiệm trong phòng thí nghiệm để bảo quản quả chuối. Kết quả cho thấy, việc sử dụng màng CA15Z10 đã kéo dài thời gian bảo quản của các mẫu quả chuối lên 14 ngày, đồng thời ngăn ngừa sự mất nước, giữ độ cứng của thịt quả, duy trì chất lượng quả lâu hơn so với các mẫu quả đối chứng khi không được bảo vệ tại điều kiện nhiệt độ phòng.

KIẾN NGHỊ

Từ những kết quả đã nghiên cứu được, học viên đề xuất tiếp tục thử nghiệm khả năng bảo quản của màng nanocomposite CAZ trên một số loại quả, nông sản nhiệt đới có giá trị khác.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH CỦA TÁC GIẢ

Vũ Xuân Minh, Bùi Văn Cường, **Nguyễn Thị Lam**, Trần Thị Kim Chính, Phan Thị Minh Huyền, Nguyễn Trần Hà Anh, Nguyễn Tuấn Anh, Lê Thị Mỹ Hạnh, Phạm Thị Lan. “Nghiên cứu chế tạo nanocomposite ZnO-Ag/Alginate ứng dụng làm vật liệu kháng khuẩn”, Tạp chí Khoa học và Công nghệ, Trường Đại học Kinh tế - Kỹ thuật Công nghiệp (chấp nhận đăng).

TRƯỜNG ĐẠI HỌC KT-KT CÔNG NGHIỆP
TẠP CHÍ KHOA HỌC & CÔNG NGHỆ

CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM
Độc lập - Tự do - Hạnh phúc

Hà Nội, ngày 26 tháng 9 năm 2025

GIẤY CHỨNG NHẬN

TÒNG BIÊN TẬP TẠP CHÍ KHOA HỌC & CÔNG NGHỆ

Chứng nhận bài báo: *Nghiên cứu chế tạo Nanocomposite ZnO-Ag/Aginate ứng dụng làm vật liệu kháng khuẩn*

Mục: Khoa học Công nghệ

Của các tác giả:

Vũ Xuân Minh, Bùi Văn Cường, Nguyễn Thị Lam, Trần Thị Kim Chính, Phan Thị Minh Huyền, Nguyễn Trần Hà Anh, Nguyễn Tuấn Anh, Lê Thị Mỹ Hạnh, Phạm Thị Lan: Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Nguyễn Thị Lam, Phan Thị Minh Huyền, Phạm Thị Lan: Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Phan Thị Minh Huyền: Khoa Hóa, Trường Sư phạm, Trường Đại học Vinh

Đã được phân biện và chờ đăng trên Tạp chí Khoa học & Công nghệ, Trường Đại học Kinh tế - Kỹ thuật Công nghiệp, ISSN 0866 - 7896.



PGS.TS. Nguyễn Hữu Quang

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO NANOCOMPOSITE ZnO-Ag/ALGINATE ỨNG DỤNG LÀM VẬT LIỆU KHÁNG KHUẨN RESEARCH ON THE FABRICATION OF ZnO-Ag/ALGINATE NANOCOMPOSITE AS ANTIBACTERIAL MATERIAL

Vũ Xuân Minh¹, Bùi Văn Cường¹, Nguyễn Thị Lam^{1,2}, Trần Thị Kim Chính¹, Phan Thị Minh Huyền^{1,2,3}, Nguyễn Trần Hà Anh¹, Nguyễn Tuấn Anh¹, Lê Thị Mỹ Hạnh¹, Phạm Thị Lan^{1,2*}

¹Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm KH và CN Việt Nam

³Khoa Hóa, Trường Sư phạm, Trường Đại học Vinh

Abstract: Trong nghiên cứu này, các hạt nano ZnO-Ag đã được chế tạo thành công bằng phương pháp đồng kết tủa, tạo ra cấu trúc wurtzite ổn định với hạt có dạng lục giác, kích thước đồng đều khoảng 20–25 nm. Trên cơ sở đó, nanocomposite ZnO-Ag/alginate được tổng hợp theo nhiều tỉ lệ khác nhau, trong đó kết quả phân tích quang phổ chứng minh vật liệu thu được giữ nguyên tính chất đặc trưng của cả ZnO-Ag và alginate. Đặc biệt, vật liệu thể hiện hoạt tính kháng khuẩn mạnh đối với vi khuẩn *Escherichia coli* và *Staphylococcus aureus*, với đường kính vòng kháng khuẩn lần lượt đạt giá trị tốt nhất 26 mm và 30 mm trong khoảng nghiên cứu. Các kết quả này cho thấy vật liệu ZnO-Ag/Alg không chỉ có tính tương thích sinh học mà còn mang lại khả năng diệt khuẩn vượt trội, mở ra triển vọng ứng dụng trong xử lý và khử trùng nước nhiễm khuẩn.

Từ khóa: Alginate, nanocomposite, vật liệu kháng khuẩn, nano lai ZnO-Ag.

Abstract: In this study, ZnO-Ag nanoparticles were successfully synthesized via the co-precipitation method, forming a stable wurtzite structure with uniform hexagonal particles of approximately 20–25 nm. Based on these nanoparticles, ZnO-Ag/alginate nanocomposites were synthesized at different ratios, in which spectroscopic analyses confirmed that the obtained materials retained the characteristic properties of both ZnO-Ag and alginate. In particular, the materials exhibited strong antibacterial activity against *E. coli* and *S. aureus*, with inhibition zone diameters reaching the best values of 26 mm and 30 mm, respectively, within the studied range. These results demonstrate that ZnO-Ag/alginate materials not only possess biocompatibility but also provide outstanding antibacterial capability, opening up prospects for their application in the treatment and disinfection of contaminated water.

Từ khóa: Antibacterial material, alginate, nanocomposite, ZnO-Ag hybrid nanoparticle.

1. GIỚI THIỆU

Tài nguyên nước ở Việt Nam đóng vai trò thiết yếu cho đời sống và phát triển kinh tế – xã hội, song hiện đang chịu sức ép nghiêm trọng từ ô nhiễm, khai thác quá mức và biến đổi khí hậu. Mỗi năm cả nước phát sinh khoảng 25 triệu tấn chất thải rắn sinh hoạt, trong đó Hà Nội thải ra 6.000 tấn/ngày với tỷ lệ chôn lấp tới 90%, còn TP. Hồ Chí Minh

khoảng 70%. Hơn 80% khu công nghiệp chưa có hệ thống xử lý nước thải đạt chuẩn, dẫn đến tình trạng ô nhiễm tại nhiều sông hồ, có thể kể đến như sông Nhuệ, sông Tô Lịch, Văn Chương... Khoảng 62% dân số sinh sống ở nông thôn – nơi hạ tầng xử lý còn hạn chế – khiến nguy cơ dịch bệnh từ nguồn nước ô nhiễm ngày càng gia tăng [4, 5].

Bên cạnh ô nhiễm hóa học, ô nhiễm vi sinh vật cũng đặc biệt đáng lo ngại. Kết quả

khảo sát 15 hồ nội thành Hà Nội giai đoạn 2021–2023 cho thấy nồng độ *E. coli* và tổng *Coliforms* vượt chuẩn hàng trăm lần (IngentaConnect, 2024). Các vi khuẩn gây bệnh như *E. coli*, *Salmonella*, *Vibrio cholerae* và *Shigella* phổ biến trong nước thải chưa xử lý, dễ lây lan qua sinh hoạt, sản xuất và nông nghiệp [1]. Theo WHO (2022), nước không an toàn gây ra khoảng 505.000 ca tử vong/năm do bệnh tiêu chảy, khẳng định tính cấp thiết của việc xử lý và quản lý nguồn nước sạch [4]. Nhiều phương pháp khử trùng nước thải hiện nay như chlorine, ozone, tia UV hay điện hóa đã được áp dụng. Tuy nhiên, chlorine tuy hiệu quả nhưng có thể tạo ra sản phẩm phụ độc hại như THMs và HAAs, trong khi ozone và tia UV an toàn hơn nhưng chi phí cao và hạn chế về hiệu quả xử lý liên tục [8, 9]. Xu hướng mới tập trung vào vật liệu nano, đặc biệt là những hệ có nguồn gốc sinh học và thân thiện môi trường, vừa đảm bảo hiệu quả khử trùng vừa giảm tác động thứ cấp.

Alginate – một polysaccharide tự nhiên chiết xuất từ tảo nâu – có ưu điểm nổi bật về tính an toàn sinh học, khả năng phân hủy và tương thích sinh học. Đặc biệt, alginate đã được chứng minh có khả năng kháng virus, nhất là với các virus có màng bao nhờ cơ chế tương tác điện tích âm, song lại gần như không có hoạt tính kháng khuẩn, làm hạn chế ứng dụng trong y sinh như băng gạc, kỹ thuật mô hay bảo quản sinh học. Do đó, kết hợp alginate với các vật liệu nano như Ag, ZnO, đồng hoặc carbon được xem là chiến lược hiệu quả để tạo ra vật liệu lai vừa có tính kháng virus vừa có tính kháng khuẩn.

Trong số đó, ZnO nano được đánh giá cao nhờ hoạt tính kháng khuẩn rộng trên cả vi khuẩn Gram (+) và Gram (–). Khi kết hợp với bạc, ZnO–Ag cho hiệu quả vượt trội nhờ sự phối hợp giữa tính quang xúc tác của ZnO và khả năng kháng khuẩn mạnh của Ag. Các phương pháp tổng hợp như sol–gel, đồng kết tủa, thủy nhiệt hay sinh học xanh cho phép kiểm soát kích thước, hình thái và mức độ pha tạp Ag^+ , từ đó điều chỉnh tính chất vật liệu.

Việc kết hợp ZnO–Ag với alginate là hướng đi triển vọng nhằm tạo ra

nanocomposite vừa mang tính kháng khuẩn mạnh, vừa duy trì đặc tính kháng virus và an toàn sinh học. Bên cạnh ứng dụng trong y sinh, các màng hoặc hạt composite ZnO–Ag/Alg còn được nghiên cứu trong xử lý và khử khuẩn nước nhờ khả năng hấp phụ chất hữu cơ, phân tán hạt nano đều và tiêu diệt vi khuẩn gây bệnh [8–10]. Nhờ những ưu điểm này, hướng nghiên cứu về composite ZnO–Ag/alginate đang mở ra nhiều triển vọng mới, được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực.

2. NGUYÊN LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

2.1. Nguyên liệu và hóa chất

Kẽm axetat ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, $\geq 99\%$), bạc nitrat ($AgNO_3$, $\geq 99\%$), axit oxalic ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, $\geq 99,5\%$) được cung cấp bởi Sigma Aldrich.

2.2. Tổng hợp nano lai ZnO–Ag bằng phương pháp đồng kết tủa

Quy trình tổng hợp ZnO–Ag bằng phương pháp đồng kết tủa được tiến hành như sau: Hòa tan 11,002 gam $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ bằng 250mL nước, thêm tiếp 0,115 gam $AgNO_3$, khuấy cơ trong 15 phút được dung dịch (1); hòa tan 6,3 gam $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ vào 250mL nước được dung dịch (2). Trộn dung dịch (1) và dung dịch (2), khuấy cơ ở tốc độ cao nhất trong vòng 90 phút. Lọc, rửa lấy phần rắn của hỗn hợp bằng máy lọc hút chân không, sấy ở $100^\circ C$ đến khô được chất dạng rắn. Nung chất rắn thu được ở $450^\circ C$ trong 3 giờ, được sản phẩm là bột mịn.

2.3. Tổng hợp vật liệu nanocomposite ZnO–Ag/alginate

Hòa tan 0,2 gam $(C_6H_7NaO_6)_n$ bằng 20mL nước cất. Thêm một lượng ZnO–Ag lần lượt là 0,02 gam; 0,1 gam; 0,2 gam và 0,4 gam tương ứng với tỉ lệ $m(Alg) : m(ZnO-Ag)$ trong 4 mẫu lần lượt là 0,1%; 0,5%; 1%; 2%. Dung dịch khuấy bằng máy khuấy từ trong 30 phút, rồi mang đi phân tán trong máy ly tâm 15 phút, thu được dung dịch màu xám tím, sánh. Nhỏ hỗn hợp vào dung dịch $CaCl_2$ 0,3M thu được các hạt tròn. Ngâm hạt trong dung dịch $CaCl_2$ 0,3M trong 24 tiếng. Sau đó, mang hạt đi rửa nhiều lần bằng nước cất để loại bỏ tạp

chất. Hạt được sấy bằng phương pháp đông khô trên thiết bị Epsilon 1-4LSC (Christ, Đức) ở -40°C trong vòng 2 tiếng.

2.4. Các phương pháp nghiên cứu đặc trưng của vật liệu

Phổ hồng ngoại (IR) được dùng phổ biến để xác định các liên kết đặc trưng trong phân tử. Mẫu được đo trong vùng $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, kết quả biểu diễn dưới dạng % truyền qua theo số sóng, sau khi hiệu chỉnh phổ nền không khí. Phương pháp kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (Scanning Electron Microscope, SEM) được sử dụng để xác định hình thái bề mặt và kích thước hạt của các vật liệu chế tạo. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) được dùng để xác định dùng để phân tích pha (kiểu và lượng pha có mặt trong mẫu), ô mạng cơ sở, cấu trúc tinh thể, kích thước hạt.

Kích thước tinh thể trung bình được tính theo công thức Debye-Scherrer:

$$d = \frac{(0,9 \cdot \lambda)}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

Trong đó: 2θ là vị trí của đỉnh, đơn vị rad, β là độ rộng nửa chiều cao vạch nhiễu xạ cực đại, đơn vị rad, d là kích thước tinh thể trung bình, đơn vị nm, $\lambda = 0,154056\text{ nm}$ [16].

2.5. Phương pháp xác định hoạt tính kháng khuẩn

Hoạt tính kháng khuẩn của vật liệu nanocomposite ZnO-Ag/Alg được đánh giá trên vi khuẩn *Escherichia coli* (G-) và *Staphylococcus aureus* (G+) bằng hai phương pháp: khuếch tán giếng thạch và tiếp xúc trực tiếp.

Phương pháp khuếch tán giếng thạch

Phương pháp này sàng lọc ban đầu để chọn vật liệu kháng khuẩn tốt nhất. Dịch vi khuẩn (10^5 CFU/mL) được cấy lên thạch, sáu giếng được đục trên mỗi đĩa, cho 0,1 g nano ZnO-Ag hoặc nanocomposite ZnO-Ag/Alg (nồng độ khác nhau), nước cất làm đối chứng, ủ ở 37°C trong 24 giờ, đo đường kính vòng vô khuẩn để đánh giá hoạt tính kháng khuẩn.

Phương pháp tiếp xúc trực tiếp

Khả năng khử khuẩn của nanocomposite ZnO-Ag/Alginate được đánh giá bằng phương pháp tiếp xúc trực tiếp với *E. coli* [11, 12]. Dịch vi khuẩn ($10^2, 10^3, 10^5\text{ CFU/mL}$) được trộn với 1 g vật liệu trong 100 mL dung dịch, khuấy 200 vòng/phút trong thời gian xác định, sau đó pha loãng, cấy thạch và ủ ở 37°C trong 24–48 giờ.

Mật độ vi khuẩn sau xử lý được tính theo công thức sau:

$$N \left(\frac{\text{CFU}}{\text{g}} \text{ hay } \frac{\text{CFU}}{\text{mL}} \right) = \frac{(A/V)}{D_f} \quad (2)$$

Trong đó: N là tổng số CFU/g (mL) mẫu cơ chất đem đi phân tích, A là số CFU trung bình trên mỗi đĩa petri ở độ pha loãng nhất định, V là thể tích mẫu cấy trên mỗi đĩa petri ($V = 100\text{ }\mu\text{L}$), D_f là độ pha loãng mẫu (10 lần).

Hiệu suất kháng khuẩn được tính theo công thức sau:

$$H(\%) = \left(1 - \frac{N}{A} \right) \times 100 \quad (3)$$

Trong đó: N là mật độ vi khuẩn sau tiếp xúc, A là mật độ vi khuẩn ban đầu. Các thí nghiệm được lặp lại ba lần và đồng thời khảo sát ảnh hưởng của mật độ vi khuẩn và thời gian tiếp xúc.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

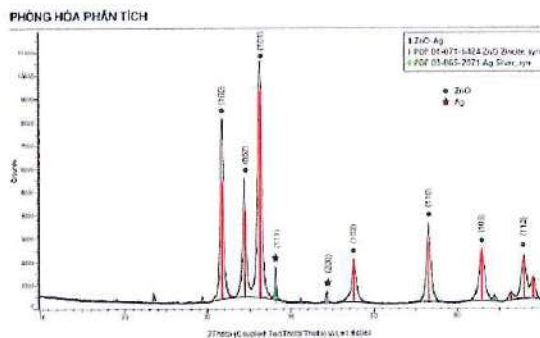
3.1. Nghiên cứu thành phần, cấu trúc nano ZnO-Ag

Kết quả phân tích phổ nhiễu xạ tia X (XRD)

Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu vật liệu ZnO-Ag sau khi nung ở 450°C trong 3 giờ được thể hiện trong hình 1. Các đỉnh nhiễu xạ thu được cho thấy mẫu đơn pha ZnO, với các peaks đặc trưng của góc tán xạ (2θ) $\approx 31,7^{\circ}$ (100), $34,4^{\circ}$ (002), $36,2^{\circ}$ (101), $47,5^{\circ}$ (102), $56,6^{\circ}$ (110), $62,8^{\circ}$ (103), $66,4^{\circ}$ (200), $68,0^{\circ}$ (112) và $69,1^{\circ}$ (201), phù hợp với các công bố trước đây [14]. Các vị trí đỉnh này phù hợp với các mặt tinh thể tương ứng trong cấu trúc lục phương wurtzite của ZnO. Điều này cho thấy quá trình pha tạp Ag vào ZnO không làm thay đổi cấu trúc tinh thể ban đầu của ZnO, đồng thời khẳng định rằng mạng tinh thể lục

phương wurtzite được duy trì ổn định sau khi nung và pha tạp.

Bên cạnh các đỉnh nhiễu xạ của ZnO, trên phổ còn quan sát thấy các góc tán xạ (2θ) của bạc kim loại (Ag^0) là 38,1; 44,3 và 77,4, tương ứng với các mặt tinh thể (111), (200), (220) và (311) của Ag kim loại lập phương tâm diện [13]. Sự xuất hiện các đỉnh này cho thấy bạc tồn tại trong mẫu ở dạng pha riêng biệt, không hòa tan hoàn toàn vào mạng tinh thể ZnO.



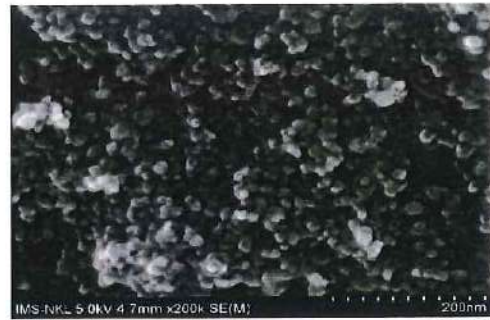
Hình 1. Phổ XRD của ZnO-Ag.

Bạc có thể phân bố dưới dạng hạt nano hoặc cụm phân tử nằm trên bề mặt hoặc giữa các hạt ZnO, góp phần tạo nên các đặc trưng tính chất của vật liệu ZnO-Ag. Điều này khẳng định kết luận được rút ra từ phổ IR khi bạc có tương tác yếu với nguyên tử oxygen ở trong vật liệu.

Áp dụng phương trình Debye-Scherrer tại vị trí góc $2\theta = 36,37^\circ$ (101) ghi nhận FWHM = 0,55293 rad, tương ứng tính được kích thước tinh thể trung bình 17,85 nm.

Xác định hình thái cấu trúc của nano ZnO-Ag

Ảnh FE-SEM (hình 2) cho thấy các hạt nano có dạng tựa hình lục giác, với kích thước dao động trong khoảng từ 20 đến 25 nm, khá phù hợp với kích thước tính theo Debye-Scherrer ở kết quả phổ XRD. Ngoài ra, ta có thể quan sát thấy sự phân bố khá đồng đều của các hạt cầu của Ag^0 trên bề mặt ZnO, với sự chênh lệch kích thước giữa các hạt không đáng kể. Điều này đã khẳng định sự có mặt của Ag trong vật liệu.

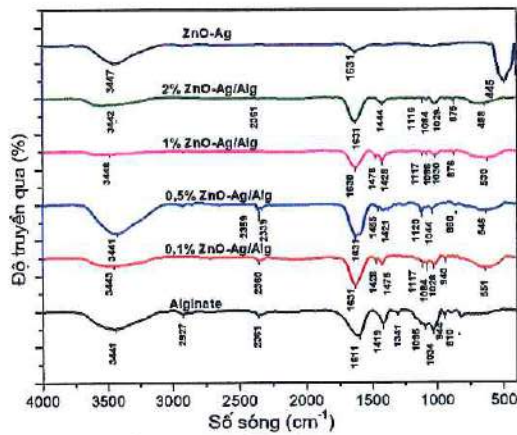


Hình 2. Ảnh SEM mẫu ZnO-Ag tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa với độ phóng đại 20.000 lần.

3.2. Vật liệu nanocomposite ZnO-Ag/Alginate

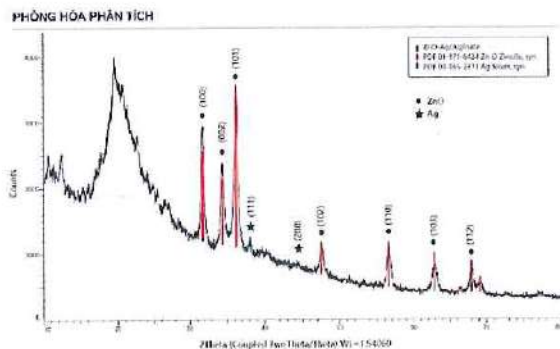
Kết quả phân tích phổ hồng ngoại (FT-IR)

Kết quả ghi phổ hồng ngoại của mẫu alginate; ZnO-Ag; ZnO-Ag/Alg được hiển thị ở hình 3. Có thể thấy, trên phổ ZnO-Ag, một vân hấp thụ ở các số sóng 3447 cm^{-1} và 1631 cm^{-1} lần lượt đặc trưng cho dao động hóa trị và dao động biến dạng của nhóm $-OH$. Dao động của liên kết $Zn-O$ xuất hiện vân hấp thụ ở 445 cm^{-1} [13]. Sự hiện diện của vân phổ này cho thấy sự hiện diện của liên kết giữa kẽm và oxygen trong mẫu phân tích, đặc điểm cấu trúc điển hình của phân tử ZnO. Ngoài ra, dao động đặc trưng của liên kết $Ag-O$ được quan sát trong khoảng $700 - 900\text{ cm}^{-1}$ [13]. Các vân đặc trưng của nanocomposite ZnO-Ag/Alg gần như không thay đổi nhiều, chứng tỏ sự có mặt và ổn định của chất mang alginate trong vật liệu nanocomposite. Việc dịch chuyển của vân hấp thụ ở khoảng 445 cm^{-1} trong phổ IR của vật liệu ZnO-Ag lên các số sóng cao hơn trong các vật liệu composite trong khoảng từ $488 - 551\text{ cm}^{-1}$, góp phần làm bền vật liệu ZnO-Ag. Điều này được giải thích do alginate có nhiều nhóm chức như $-COO^-$ và $-OH$ có khả năng tương tác với bề mặt hạt ZnO-Ag thông qua liên kết hydrogen hoặc phối trí ion kim loại, những tương tác này có thể làm bền liên kết $Zn-O$ [15].



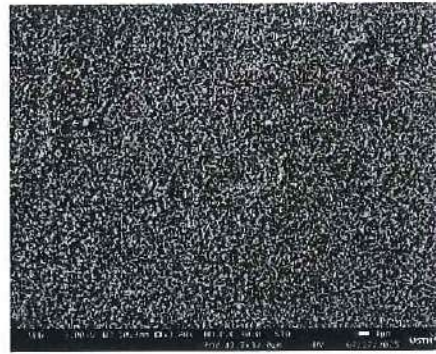
Hình 3. Phổ hồng ngoại của ZnO-Ag, alginate và vật liệu nanocomposite ZnO-Ag/alginate.

Phổ XRD của mẫu ZnO-Ag/Alginate cho thấy các đỉnh đặc trưng của ZnO cấu trúc wurtzite và Ag cấu trúc lập phương tâm mặt, khẳng định sự hình thành đồng thời của cả hai pha tinh thể trong composite. Nền alginate thể hiện tính chất vô định hình thông qua dải tán xạ rộng ở vùng góc thấp. Các đỉnh pic có sự dịch chuyển nhẹ về góc 2θ có thể do ảnh hưởng của sự tương tác giữa nano với nền alginate.



Hình 4. Phổ XRD của ZnO-Ag/Alginate.

Quan sát ảnh SEM (hình 5) của mẫu composite chứa 10% nano ZnO-Ag cho thấy các hạt nano ZnO-Ag được phân tán khá đồng đều trên nền alginate, không xuất hiện nhiều hiện tượng kết tụ lớn. Kích thước hạt tương đối đồng nhất, tạo bề mặt phủ khá liên tục, cho thấy sự tương tác tốt giữa hạt nano và nền polymer, giúp hình thành cấu trúc nanocomposite ổn định.

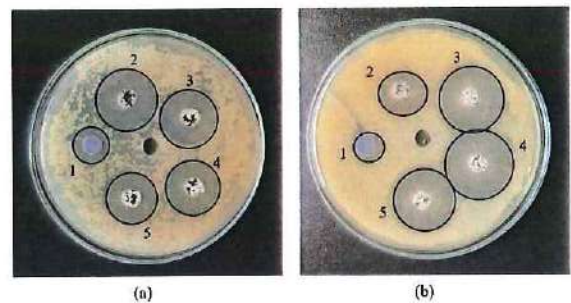


Hình 5. Ảnh SEM mẫu ZnO-Ag/Alginate.

3.3. Hoạt tính kháng khuẩn của vật liệu ZnO-Ag/Alg

Phương pháp khuếch tán giếng thạch

Hoạt tính kháng khuẩn của các vật liệu được đánh giá bằng phương pháp khuếch tán giếng thạch trên vi khuẩn *E. coli* và *S. aureus*. Kết quả trong hình 6 cho thấy sự hình thành các vòng vô khuẩn với đường kính thay đổi theo hàm lượng ZnO-Ag trong nanocomposite.



Hình 6. Vòng vô khuẩn của *E.coli* (a) và *S.aureus* (b) của các mẫu ZnO-Ag (1); 0,1% ZnO-Ag/Alg (2); 0,5% ZnO-Ag/Alg (3); 1% ZnO-Ag/Alg (4); 2% ZnO-Ag/Alg (5).

Kết quả xác định đường kính vòng kháng khuẩn được trình bày trong bảng 1. Vật liệu nano ZnO-Ag tạo vòng vô khuẩn với đường kính 15 mm, trong khi ZnO-Ag/Alg tạo vòng lớn hơn, nổi bật mẫu 0,1% đạt 26 mm (tăng 1,7 lần so với mẫu nano lai). Tuy nhiên, khi tăng hàm lượng ZnO-Ag lên 0,5–2% làm đường kính vòng giảm dần. Với *S. aureus*, ta cũng quan sát thấy xu hướng tương tự: việc bổ sung ZnO-Ag vào thành phần nanocomposite làm tăng khả năng kháng khuẩn của vật liệu (gấp 3,5–3,75 lần).

Bảng 1. Đường kính vòng vô khuẩn đối với chủng *E.coli* và *S.aureus* của vật liệu nanocomposite ZnO-Ag.

STT	Mẫu thử	Vòng kháng (mm)	
		<i>E.coli</i>	<i>S.aureus</i>
1	ZnO-Ag	15,0	8
2	0,1% ZnO-Ag/Alg	26	20
3	0,5% ZnO-Ag/Alg	24	28
4	1% ZnO-Ag/Alg	22,5	30
5	2% ZnO-Ag/Alg	22	26

Kết quả từ Bảng 2 cho thấy, vật liệu 0,5%ZnO-Ag/Alg được xem là thích hợp nhất trong khoảng nghiên cứu khi khả năng kháng cả hai chủng vi khuẩn Gram âm và Gram dương đạt giá trị tốt nhất. Như vậy, alginate giúp tăng hiệu quả kháng khuẩn hơn hẳn nano lai ở dạng thuần, do khả năng tạo gel phân tán hạt nano, duy trì kích thước nhỏ, tăng tiếp xúc, đồng thời thúc đẩy hình thành các gốc oxy hóa mạnh ($\bullet\text{OH}$, O_2^-) và giải phóng Ag^+ , phá hủy màng, protein và DNA của vi khuẩn [15]. Mẫu vật liệu 0,5%ZnO-Ag/Alg được lựa chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.

Phương pháp tiếp xúc trực tiếp

Vật liệu 0,5%ZnO-Ag/Alg được thử nghiệm khả năng tính kháng khuẩn theo phương pháp tiếp xúc trực tiếp với chủng đại diện là *E.coli*. Kết quả xác định mật độ vi khuẩn sau khi xử lý và hiệu suất kháng khuẩn được trình bày trên bảng 2.

Bảng 2. Hiệu suất loại bỏ vi khuẩn *E.coli* (CFU/mL) của vật liệu 0,5%ZnO-Ag/Alg

Mật độ <i>E.coli</i> (CFU/mL)			Hiệu suất (%)
Ban đầu	Sau xử lý	Bị tiêu diệt	
$1,6 \times 10^2$	0	$1,6 \times 10^2$	100
$2,3 \times 10^3$	$2,0 \times 10^1$	$2,2 \times 10^3$	99
$5,0 \times 10^5$	$2,5 \times 10^3$	$4,9 \times 10^5$	99,5

Kết quả cho thấy, với mật độ vi khuẩn *E.coli* là 10^2 CFU/mL hiệu suất loại bỏ vi khuẩn của vật liệu ZnO-Ag/Alg đạt được giá trị gần như hoàn toàn. Ở mật độ vi khuẩn ban đầu là 10^3 và 10^5 CFU/mL thì hiệu suất kháng khuẩn lên đến 99%. Khả năng diệt khuẩn của vật liệu có thể được giải thích là do lượng ion Ag^+ và các gốc oxy hóa mạnh (như $\bullet\text{OH}$, O_2^-) được giải phóng trong quá trình tiếp

xúc. Những tác nhân này góp phần trực tiếp vào việc phá hủy màng tế bào và cấu trúc nội bào của vi khuẩn, từ đó nâng cao hiệu quả kháng khuẩn tổng thể của vật liệu.

Trong điều kiện thực tế, mẫu vật liệu có thể được ứng dụng trong xử lý nước thải công nghiệp, với giới hạn *E.coli* cho phép theo QCVN 40:2011/BTNMT là 3000 CFU/100mL với loại A [2]. Vật liệu có thể đáp ứng yêu cầu xử lý nước thải công nghiệp, nhưng cần có thêm khảo sát để điều chỉnh các thông số lý hóa về ngưỡng phù hợp. Vật liệu tuy thể hiện hiệu quả khử khuẩn cao, nhưng chỉ đáp ứng được quy chuẩn đầu ra nước sinh hoạt khi mật độ vi khuẩn đầu vào thấp (dưới khoảng 10^3 CFU/mL). Khi mật độ vi khuẩn ban đầu cao hơn, dù hiệu suất kháng khuẩn vẫn đạt trên 99%, nhưng lượng vi khuẩn còn lại vượt quá giới hạn 1 CFU/100mL theo quy chuẩn sinh hoạt [3]. Để đáp ứng chuẩn nghiêm ngặt của nước sinh hoạt theo thông tư 41/2018/TT-BYT, cần tối ưu thêm về điều kiện xử lý hoặc kết hợp với các phương pháp hỗ trợ nhằm đảm bảo mật độ vi sinh vật sau xử lý dưới 1 CFU/100mL.

4. KẾT LUẬN

Các hạt nano ZnO-Ag được tổng hợp thành công với dạng hình lục giác, kích thước đồng đều cỡ 20 – 25 nm, đã được bổ sung vào thành phần chế tạo vật liệu nanocomposite ZnO-Ag/Alg. Vật liệu ZnO-Ag/Alg thể hiện hoạt tính kháng khuẩn đối với chủng *E.coli* và *S.aureus* với đường kính vòng kháng khuẩn trong khoảng 26 – 30 nm. Vật liệu 0,5%ZnO-Ag/Alg thể hiện khả năng kháng khuẩn tốt nhất trong khoảng nghiên cứu đối với cả hai chủng Gram âm và Gram dương. Các kết quả thu được bước đầu rất khả quan, vật liệu ZnO-Ag/Alg có triển vọng phát triển thành vật liệu có tính kháng khuẩn, ứng dụng trong xử lý khử trùng nước nhiễm khuẩn.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam trong khuôn khổ nhiệm vụ có mã số NCXS 01.01/22-24.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] **Lê Huy Chính**, “Vi sinh vật y học”, Nhà xuất bản y học (2007).
- [2] **Bộ Tài nguyên và Môi trường**, Thông tư số 47/2021/TT-BTNMT: Ban hành Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp (QCVN 40:2011/BTNMT). Hà Nội, Việt Nam (2021).
- [3] **Bộ Y tế**, Thông tư số 41/2018/TT-BYT: Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước sạch sử dụng cho mục đích sinh hoạt. Hà Nội, Việt Nam (2018).
- [4] **WHO**, Drinking-water, World Health Organization (2019).
- [5] **WHO/UNICEF**, Progress on household drinking water, sanitation and hygiene 2000–2020: Five years into the SDGs. World Health Organization (WHO) and the United Nations Children's Fund (UNICEF) (2021).
- [6] **J. d. O. Primo, D. F. Horsth, J. d. S. Correa, A. Das, C. Bittencourt, P. Umek, A. G. Buzanich, M. Radtke, K. V. Yusenkov, C. Zanette, F. J. Anaissi**, “Synthesis and Characterization of Ag/ZnO Nanoparticles for Bacteria Disinfection in Water”, *Nanomaterials* 12(10) (2022), 1764. <https://doi.org/10.3390/nano12101764>
- [7] **P. K. Jha, C. Pokhum, P. Soison, K. A. Techato, C. Chawengkijwanich**, “Comparative study of zinc oxide nanocomposites with different noble metals synthesized by biological method for photocatalytic disinfection of *Escherichia coli* present in hospital wastewater”, *Water Sci. & Technol.* 88(6) (2023), 1564–1577. <https://doi.org/10.2166/wst.2023.272>
- [8] **Z. Liu, X. Yu, Z. Zhou, J. Zhou, X. Shuai, Z. Lin, H. Chen**, “3D ZnO/Activated Carbon Alginate Beads for the Removal of Antibiotic-Resistant Bacteria and Antibiotic Resistance Genes”, *Polymers*, 15(9), 2215 (2023). <https://doi.org/10.3390/polym15092215>
- [9] **F. Maloofi, A. Dadvand Koohi**, “Establishing robust ZnO-sodium alginate nanocomposite for dye wastewater treatment: characterization, RSM methodology, and mechanism evaluation”, *Environ Sci Pollut Res* 31 (2024), 64069–64086. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-35500-2>
- [10] **Giang T. T. Pham, Hoa T. Vu, Tham Thi Pham, Nguyen Ngoc Thanh, Van Ngo Thuy, Hung Quang Tran, Huan V. Doan, Manh B. Nguyen**, “Exploring the potential of ZnO–Ag@AgBr/SBA-15 Z-scheme heterostructure for efficient wastewater treatment: synthesis, characterization, and real-world applications”, *RSC Adv.* 13 (2023), 12402–12410. <https://doi.org/10.1039/D3RA01856C>
- [11] **T. Athamneh, A. Abuawad, T. Odat, A. Alshweiat, R. Obaidat, F. Bani Yaseen, M. A. Al-Najjar, R. Garafat, R. Altarabeen, I. Smirnova, P. Gurikov**, “Investigation of the Antibacterial Activity of ZnO-Loaded Alginate/Hyaluronic Acid Aerogels for Wound Dressing Applications”, *Polymers* 17(4) (2025), 506. <https://doi.org/10.3390/polym17040506>
- [12] **A. Belhachem, O. Douahi, Y. Yahia, Z. Cherifi, A. Amiar, F. Boudia, R. Meghabar, H. Toumi**, “Study of the antibacterial activity of hybrid nanocomposites “metal oxide/alginate” synthesized for therapeutic purposes”, *Discov Med* 1 (2024), 145. <https://doi.org/10.1007/s44337-024-00147-y>
- [13] **A. Rafique, F. Amjad, M. R. S. A. Janjua, S. A. R. Naqvi, S. U. Hassan, H. Abdullah, M. S. Nazir, Z. Ali, A. A. Alshihri, M. A. Momenah, A. A. Mansour, M. A. Bajaber, A. A. Alalwiat**, “Chia seed-mediated fabrication of ZnO/Ag/Ag₂O nanocomposites: structural, antioxidant, anticancer, and wound healing studies”, *Frontiers in chemistry* 12 (2024), 1405385. <https://doi.org/10.3389/fchem.2024.1405385>
- [14] **E.V. Ruiz-Duarte, J.P. Molina-Jiménez, D.A. Avila, C.O. Torres, S.D. Horta-Piñeres**, “Rapid Synthesis of Highly Crystalline ZnO Nanostructures: Comparative

Evaluation of Two Alternative Routes", Crystals 15 (2025), 640.
<https://doi.org/10.3390/cryst15070640>

[15] M. N. Siddiqui, H. H. Redhwi, S. I. Al-Resayes, "Alginate-mediated synthesis of hetero-shaped silver nanoparticles and their hydrogen peroxide sensing ability", Molecules 25(3) (2020), 435.

[16] Nguyen MB, Lan PT, Pham XN, Pham THY, Ha NN, Ha NTT, Nguyen T-T-B, Doan HV, Anh NT, and Dai Lam T, "Robust interaction of ZnO and TiO₂ nanoparticles with layered graphitic carbon nitride for enhanced photocatalytic oxidative desulfurization of fuel oil: mechanism, performance and stability". RSC advances, 14(35) (2024), 25586-25597. <https://doi.org/10.1039/d4ra04357j>

Thông tin liên hệ: **Phạm Thị Lan**

Điện thoại: 0962184685

E-mail: ptlan@ims.vast.vn

Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Kurita, K. (2006). Chitin and chitosan: Functional biopolymers from marine crustaceans. *Marine Biotechnology*, 8(3), 203–226.
2. Hasan, S., Boddu, V. M., Viswanath, D. S., & Ghost, T. K. (2022). *Chitin and Chitosan: Science and Engineering* (tr. 421). Springer.
3. Shariatnia, Z. (2019). Pharmaceutical applications of chitosan. *Advances in Colloid and Interface Science*, 263, 131–194.
4. Rebello, S., Sali, S., Jisha, M. S., Reshmy, R., Pugazhendhi, A., Madhavan, A., Binod, P., Awasthi, M. K., Pandey, A., & Sindhu, R. (2023). Chitosan a versatile adsorbent in environmental remediation in the era of circular economy- a mini review. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 32, 101004.
5. Issahaku, I., Tetteh, I. K., & Tetteh, A. Y. (2023). Chitosan and chitosan derivatives: Recent advancements in production and applications in environmental remediation. *Environmental Advances*, 11, 100351
6. Fernandez-Megia, E., Novoa-Carballal, R., Quiñoá, E., & Riguera, R. (2005). Optimal routine conditions for the determination of the degree of acetylation of chitosan by ^1H -NMR. *Carbohydrate Polymers*, 62(2), 187–192.
7. Leceta, I., Guerrero, P., & de la Caba, K. (2013). Functional properties of chitosan-based films. *Carbohydrate Polymers*, 93(1), 339–346.
8. Shettigar, R. S., Swathika, R., Shetty, A., Amrath Raj, B. K., Mathew Aranjani, J., Mutalik, S., & Manikkath, J. (2025). Chitosan-based injectable nanocomposite hydrogels for bone tissue regeneration and bone tissue engineering. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 74(18), 1732–1755.
9. Guo, W., Ding, X., Zhang, H., Liu, Z., Han, Y., Wei, Q., Okoro, O. V., Shavandi, A., & Nie, L. (2024). Recent Advances of Chitosan-Based Hydrogels for Skin-Wound Dressings. *Gels*, 10(3), 175.
10. Oladzadabbasabadi, N., Mohammadi Nafchi, A., Ariffin, F., Wijekoon, M. M. J. O., Al-Hassan, A. A., Dheyab, M. A., et al. (2022). Recent advances in extraction, modification, and application of chitosan in packaging industry. *Carbohydrate Polymers*, 277, 118876.

11. S. Shettigar, R., R. S., Shetty, A., B. K., A. R., Mathew Aranjani, J., Mutalik, S., & Manikkath, J. (2025). Chitosan-based injectable nanocomposite hydrogels for bone tissue regeneration and bone tissue engineering. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 74(18), 1732–1755.
12. Suryani S, Chaerunisaa AY, Joni IM, Ruslin R, Aspadiah V, Anton A, Sartinah A, Ramadhan OAN. The Chemical Modification to Improve Solubility of Chitosan and Its Derivatives Application, Preparation Method, Toxicity as a Nanoparticles. *Nanotechnol Sci Appl*. 2024 Mar 7;17:41-57. doi: 10.2147/NSA.S450026. PMID: 38469157; PMCID: PMC10926861.
13. Khubiev OM, Egorov AR, Lobanov NN, Fortalnova EA, Kirichuk AA, Tskhovrebov AG, Kritchenkov AS. Novel Highly Efficient Antibacterial Chitosan-Based Films. *BioTech (Basel)*. 2023 Jul 7;12(3):50. doi: 10.3390/biotech12030050. PMID: 37489484; PMCID: PMC10366851.
14. Khubiev, O. M., Egorov, A. R., Kirichuk, A. A., Khrustalev, V. N., Tskhovrebov, A. G., & Kritchenkov, A. S. (2023). Chitosan-Based Antibacterial Films for Biomedical and Food Applications. *International Journal of Molecular Sciences*, 24(13), 10738. <https://doi.org/10.3390/ijms241310738>
15. Paul, D. R. (2018). Polymer Blends. *In Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. Elsevier.
16. Strnad, S., & Fras Zemljč, L. (2023). Cellulose–Chitosan Functional Biocomposites. *Polymers*, 15(2), 425. <https://doi.org/10.3390/polym15020425>
17. Qu, T., Wang, X., & Zhang, F. (2025). Antibacterial Food Packaging with Chitosan and Cellulose Blends for Food Preservation. *Polymers*, 17(13), 1850. <https://doi.org/10.3390/polym17131850>
18. Yarahmadi, A., Dousti, B., Karami-Khorramabadi, M., & Afkhami, H. (2024). Materials based on biodegradable polymers chitosan/gelatin: a review of potential applications. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 12, 1397668. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2024.1397668>
19. Kurek, M., Ščetar, M., Nuskol, M., Janči, T., Tanksoić, M., Klepac, D., Čakić Semenčić, M., & Galić, K. (2024). Assessment of Chitosan/Gelatin Blend

- Enriched with Natural Antioxidants for Antioxidant Packaging of Fish Oil. *Antioxidants*, 13(6), 707. <https://doi.org/10.3390/antiox13060707>
20. Chuang, W. Y., Young, T. H., Yao, C. H., & Chiu, W. Y. (1999). Properties of the poly(vinyl alcohol)/chitosan blend and its effect on the culture of fibroblast in vitro. *Biomaterials*, 20(16), 1479–1487. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(99\)00054-X](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(99)00054-X)
 21. Bhat, V. G., Masti, S. P., Narasagoudr, S. S., Chougale, R. B., Kumar S.K, P., Dalbanjan, N. P., & Malabadi, R. B. (2024). Chitosan, Poly(vinyl alcohol) and Chitosan/Poly(vinyl alcohol) based active films loaded with white turmeric powder for food packaging applications. *Food Bioscience*, 60, 104402. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2024.104402>
 22. Azizi, S., Ahmad, M. B., Hussein, M. Z., Ibrahim, N. A., & Namvar, F. (2014). Preparation and properties of poly(vinyl alcohol)/chitosan blend bionanocomposites reinforced with cellulose nanocrystals/ZnO-Ag multifunctional nanosized filler. *International Journal of Nanomedicine*, 9, 1909–1917. <https://doi.org/10.2147/IJN.S60274>
 23. Nayak, P., Sudhakar, Y. N., De, S., Ismayil, Shetty, S. K., & Cyriac, V. (2023). Modifying the microstructure of chitosan/methylcellulose polymer blend via magnesium nitrate doping to enhance its ionic conductivity for energy storage application. *Cellulose*, 30(7), 4401–4419. <https://doi.org/10.1007/s10570-023-05114-x>
 24. Adi, D. D., Oduro, I. N., & Tortoe, C. (2019). Physicochemical changes in plantain during normal storage ripening. *Scientific African*, 6, e00164. <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2019.e00164>
 25. Aranaz, I., Alcántara, A. R., Civera, M. C., Arias, C., Elorza, B., Heras Caballero, A., & Acosta, N. (2021). Chitosan: An Overview of Its Properties and Applications. *Polymers*, 13(19), 3256. <https://doi.org/10.3390/polym13193256>
 26. Lê Văn Trọng, & Nguyễn Như Khanh. (Năm không rõ, thường là năm xuất bản của tập tạp chí). Nghiên cứu một số chỉ tiêu sinh lí, sinh hóa theo tuổi phát triển của quả chuối tây (*Musa paradisiaca* L.) trồng tại Thanh Trì, Hà Nội. HNUE JOURNAL OF SCIENCE, Natural Sciences

- 2021, Volume 66, Issue 1, pp. 87-95, DOI: 10.18173/2354-1059.2021-0011.
27. Hou, J., Wu, H., Liu, E., & Yuan, P. F. (2025). Optimizing Chitosan-Cellulose Composites for Sustainable 3D Printing. In F. Yuan, & Y. Wang (Eds.), *Biomaterial in Digital Fabrication* (pp. 145–155). Springer Nature Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-96-3433-0_13
 28. Tran, C. D., Duri, S., Delneri, A., & Franko, M. (2013). Chitosan-cellulose composite materials: Preparation, characterization and application for removal of microcystin. *Journal of Hazardous Materials*, 252–253, 355–366. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.02.046>
 29. Dong, F., Li, S., Yan, M., & Li, C. (2014). Preparation and Properties of Chitosan/Nanocrystalline Cellulose Composite Films for Food Packaging. *Asian Journal of Chemistry*, 26(17), 5895–5898. [<https://doi.org/10.14233/ajchem.2014.18312>](<https://doi.org/10.14233/ajchem.20>)
 30. Darmenbayeva, A., Zhussipnazarova, G., Rajasekharan, R., Massalimova, B., Zharlykapova, R., Nurlybayeva, A., Kabdiyeva, G., & Akilbekova, Z. (2025). Applications and Advantages of Cellulose–Chitosan Biocomposites: Sustainable Alternatives for Reducing Plastic Dependency. *Polymers*, 17(1), 23. <https://doi.org/10.3390/polym17010023>
 31. Castro, J. I., Valencia-Llano, C. H., Valencia Zapata, M. E., Restrepo, Y. J., Mina Hernandez, J. H., Navia-Porras, D. P., Valencia, Y., Valencia, C., & Grande-Tovar, C. D. (2021). Chitosan/Polyvinyl Alcohol/Tea Tree Essential Oil Composite Films for Biomedical Applications. *Polymers*, 13(21), 3753. <https://doi.org/10.3390/polym13213753>
 32. Cui, Z. (2017). Electrospinning and crosslinking of polyvinyl alcohol/chitosan composite nanofiber for transdermal drug delivery. *Advanced Polymer Technology*, 37(6), 1801–1812.

33. Dang TT, Lam Anh. Improving properties of chitosan/polyvinyl alcohol films using cashew nut testa extract: potential applications in food packaging. *R Soc Open Sci.* 2024;11(12):241236. doi:10.1098/rsos.241236
34. Sharma, P. K., Halder, M., & Srivastava, U. (2019). Antibacterial PEG-Chitosan Hydrogels for Controlled Antibiotic/Protein Delivery. *ACS Applied Bio Materials*, 2(12), 5313–5322.
35. Lin, X., Liu, R., Beitzel, J., Zhou, Y., Lagadon, C., & Zhang, M. (2024). Injectable Biodegradable Chitosan–PEG/PEG–Dialdehyde Hydrogel for Stem Cell Delivery and Cartilage Regeneration. *Gels*, 10(8), 508.
36. Qiao, C. D., Zhang, D., et al. (2023). Structure and properties of citric acid cross-linked chitosan/poly(vinyl alcohol) composite films for food packaging applications. *Carbohydrate Polymers*, 312, 120842.
37. Kołodziejska, M., Jankowska, K., Klak, M., & Wszola, M. (2021). Chitosan as an Underrated Polymer in Modern Tissue Engineering. *Nanomaterials*, 11(11), 3019.
38. Wathoni, N., Herdiana, Y., Suhandi, C., Mohammed, A. F. A., El-Rayyes, A., & Narsa, A. (2024). Chitosan/Alginate-Based Nanoparticles for Antibacterial Agents Delivery. *International Journal of Nanomedicine*, 19, 5021–5044.
39. Zheng, X., & Lian, Q. (2014). Preparation and Properties Evaluation of Chitosan/Alginate Hydrogels in Drug Controlled Release. *Asian Journal of Chemistry*, 26(18), 6257–6260.
40. Li, K., Sun, D., Yang, J., & Li, L. (2019). Preparation of chitosan-sodium alginate films through layer-by-layer assembly and ferulic acid crosslinking: Film properties, characterization, and formation mechanism. *International Journal of Biological Macromolecules*, 122, 485–492.
41. Zhang, Y., Zhao, W., et al. (2023). Carboxymethyl chitosan/sodium alginate hydrogel films with good biocompatibility and reproducibility by in situ ultra-fast crosslinking for efficient preservation of strawberry. *Carbohydrate Polymers*, 316, 121073.
42. Treviño-Garza, M. Z., García, S., Flores-González, M. del S., & Arévalo-Niño, K. (2019). Chitosan-based edible films for mechanical

- and biological protection of strawberries. *Journal of Food Science and Technology*, 56(5), 2370–2379.
43. Qian, L. J., Jia, R., Zhao, Q., Sun, N., Yang, J., Wen, J. L., Li, H., Yang, J., Mo, L., Gao, W., Shuduan, D., & Qin, Z. (2025). Tough, antibacterial, and antioxidant chitosan-based composite films enhanced with proanthocyanidin and carvacrol essential oil for fruit preservation. *Food Research International*, 208, 116269.
 44. Yan, H. Q., et al. (2023). Nano-SiO₂ reinforced alginate-chitosan-gelatin nanocomposite hydrogels with improved physicochemical properties and biological activity. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 232, 113413.
 45. Işıtan, A., et al. (2025). Improvement of antibacterial and mechanical properties of chitosan matrix biodegradable polymer coating materials with green synthesized nanosilver obtained from aromatic arugula (*Eruca vesicaria*). *Polymer Bulletin*, 82(7), 6791–6821.
 46. Ramzan, A., Mehmood, A., Ashfaq, R., Andleeb, A., Butt, H., Zulfiqar, S., Nasir, M., & Khan, K. M. (2023). Zinc oxide loaded chitosan-elastin-sodium alginate nanocomposite gel using freeze gelation for enhanced adipose stem cell proliferation and antibacterial properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, 233, 123519.
 47. Wang, H., Gong, X., Miao, Y., Guo, X., Liu, C., Fan, Y., Zhang, J., Niu, B., & Li, W. (2019). Preparation and characterization of multilayer films composed of chitosan, sodium alginate and carboxymethyl chitosan-ZnO nanoparticles. *Food Chemistry*, 283, 397–403.
 48. Luong, T. D., Le, A. T. M., Vo, N. T., & Nguyen, T. H. (2022). Fabrication and structural characterization of self-crosslinking hydrogel based on Vietnamese sources of chitosan and alginate. *Vietnam Journal of Science, Technology and Engineering*, 64(3), 53–61.
 49. Thái Hoàng và cộng sự. (2018). Nghiên cứu chế tạo và đặc trưng vật liệu tổ hợp chitosan/alginate chứa các polyphenol trong trà hoa vàng (*Camellia chrysantha*).
 50. Nguyễn Tiến Thịnh. (2023). *Nghiên cứu điều chế in situ hydrogel composite trên nền gelatin và chitosan/alginate/chondroitin sulfate định*

hướng tái tạo xương. (Luận án Tiến sĩ Hóa học không được xuất bản). Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

51. Khoa học và Phát triển. (2023, 12 tháng 10). *Nano bạc chitosan ức chế vi khuẩn gây bệnh bạc lá ở lúa*.
52. Nguyễn Huỳnh Đình Thuận (2022). *Nghiên cứu khả năng bảo quản quả xoài cát hoà lộc bằng màng chitosan độ deacetyl 90% - nano bạc*. Luận văn Thạc sĩ, Trường Đại học Cần Thơ.
53. Phạm, V. T., (2024). Development of advanced biopolymer thin films of Carboxymethyl cellulose, Silver, and Zinc Oxide nanoparticles for avocado fruit preservation applications. *Journal of Military Science and Technology*, 98, 124–131.
54. Edwards, D., *Banana Ripening Chart*. UC Davis Postharvest Technology Center, California, USA.
55. Sutharsan, J., et al. (2022). Physicochemical properties of chitosan edible films incorporated with different classes of flavonoids. *Carbohydrate Polymer Technology and Applications*, 4(1), 100232.
56. Khafiyya, N., Uju, & Bustami. (2025). Inhibitory effect of chitosan and gelatin on the physical, chemical, organoleptic and mikrobiological quality of keumamah fish. *BIO Web of Conferences*, 156, 03002.
57. Sivasankarapillai, V. S., Krishnamoorthy, N., & Eldesoky, G. E. (2022). One-pot green synthesis of ZnO nanoparticles using Scoparia Dulcis plant extract for antimicrobial and antioxidant activities. *Applied Nanoscience*, 1-11.
58. Naiel, B., Fawzy, M., Halmy, M. W. A., & Mahmoud, A. E. D. (2022). Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using Sea Lavender (*Limonium pruinosum* L. Chaz.) extract: characterization, evaluation of anti-skin cancer, antimicrobial and antioxidant potentials. *Scientific Reports*, 12, 20370.
59. Rahman, F., & Patwary, M. A. M. (2022). Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using *Cocos nucifera* leaf extract: characterization, antimicrobial, antioxidant and photocatalytic activity. *Royal Society Open Science*, 9(11).

60. García-García, D. J., et al. (2023). Chitosan Coatings Modified with Nanostructured ZnO for the Preservation of Strawberries. *Polymers*, 15(18), 3772.
61. Dong, Z., et al. (2021). Antibacterial and Freshness-Preserving Mechanisms of Chitosan-Nano-TiO₂-Nano-Ag Composite Materials Coatings. *Coatings*, 11(8), 914.
62. Mo, X., et al. (2021). Preparation and Properties of Zinc Oxide Nanoparticles-Alginate/Chitosan Bilayer Composite Film. *Science and Technology of Food Industry*, 42(9), 214–220.
63. Seymour, G. B., Taylor, J. E., & Tucker, G. A. (1993). *Biochemistry of fruit ripening*. Springer Science & Business Media.
64. Dadzie, B. K., & Orchard, J. E. (1997). *Routine post-harvest screening of banana/plantain hybrids: Criteria and methods* (INIBAP Technical Guidelines). International Network for the Improvement of Banana and Plantain.
65. Wills, R., McGlasson, B., Graham, D., & Joyce, D. (2007). *Postharvest: An introduction to the physiology and handling of fruit, vegetables and ornamentals* (5th ed.). CABI.
66. Roidoung, S., Wongsudtho, S., Pongsanhan, M., Samsudin, H., & Sogi, D. S. (2025). Effect of nanoclay in chitosan-based coating on ripening retardation of banana fruits. *Discover Food*, 5(1), 152.
67. Nguyễn Duy Lâm và Phạm Anh Tuấn (2016). *Công nghệ bảo quản rau quả bằng phương pháp phủ màng bề mặt*. Nhà xuất bản Nông nghiệp, Hà Nội.
68. Wantat, A., et al. (2022). Effect of chitosan coatings supplemented with chitosan-montmorillonite nanocomposites on postharvest quality of 'Hom Thong' banana fruit. *Food Chemistry*, 374, 131731.
69. Maqbool, M., Ali, A., Alderson, P. G., Zahid, N., & Siddiqui, Y. (2011). Effect of a novel edible composite coating based on gum arabic and chitosan on biochemical and physiological responses of banana fruits during cold storage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(10), 5474–5482.

70. Sikder, M. B. H., et al. (2019). Effect of Shrimp Chitosan Coating on Physicochemical Properties and Shelf Life Extension of Banana. *Journal of Applied Science & Process Engineering*, 6(1), 310–339.
71. Al-Ariki, S., et al. (2021). Synthesis and comparative study on the structural and optical properties of ZnO doped with Ni and Ag nanopowders fabricated by sol gel technique. *Scientific Reports*, 11(1), 11948.
72. Bhadra, P., Mitra, M., Das, G., Dey, R., & Mukherjee, S. (2011). Interaction of chitosan capped ZnO nanorods with Escherichia coli. *Materials Science and Engineering: C*, 31(5), 929–937.
73. Li, L.-H., Deng, J.-C., Deng, H.-R., Liu, Z.-L., & Xin, L. (2010). Synthesis and characterization of chitosan/ZnO nanoparticle composite membranes. *Carbohydrate Research*, 345(8), 994–998.
74. Wang, H., Gong, X., Miao, Y., Guo, X., Liu, C., Fan, Y. Y., Zhang, J., Niu, B., & Li, W. (2019). Preparation and characterization of multilayer films composed of chitosan, sodium alginate and carboxymethyl chitosan-ZnO nanoparticles. *Food Chemistry*, 283, 397–403.
75. Lawrie, G., et al. (2007). Interactions between alginate and chitosan biopolymers characterized using FTIR and XPS. *Biomacromolecules*, 8(8), 2533–2541.
76. Qiu, B., Xu, X.-F., Deng, R.-H., Xia, G.-Q., Shang, X.-F., & Zhou, P.-H. (2019). Construction of chitosan/ZnO nanocomposite film by in situ precipitation. *International Journal of Biological Macromolecules*, 122, 82–87.
77. Verma, L. M., Kumar, A., Bashir, A. U., Gangwar, U., Ingole, P. P., & Sharma, S. (2024). Phase controlled green synthesis of wurtzite (P63mc) ZnO nanoparticles: interplay of green ligands with precursor anions, anisotropy and photocatalysis. *Nanoscale Advances*, 6(1), 155–169.
78. Purwaningsih, S. Y., et al. (2016). Nano-sized ZnO powders prepared by co-precipitation method with various pH. *AIP Conference Proceedings*, 1725(1), 020063.
79. Verma, D., et al. (2011). Characterization of surface charge and mechanical properties of chitosan/alginate based biomaterials. *Acta Biomaterialia*, 7(12), 1741–1747.

80. Thompson, A. K. (2019). *Banana Ripening Science and Technology*. Springer.
81. Nguyễn Đức Hạnh (2019). *Ảnh hưởng của nồng độ và thời gian xử lý khí ethylene đến chất lượng và thời gian chín quả chuối tiêu hồng*.

Hà Nội, ngày 29 tháng 10 năm 2025

Số: 405/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 trúng tuyển đợt 2 năm 2022;

Căn cứ Quyết định số 249/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 332/QĐ-HVKHCN ngày 09/5/2025 của Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ về việc gia hạn thời gian học tập lần 2: (06 tháng từ ngày 15/5/2025 đến ngày 15/11/2025) cho học viên Nguyễn Thị Lam;

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 Nguyễn Thị Lam với đề tài: “Nghiên cứu chế tạo lớp phủ nanocomposite chitosan – alginate/ZnO định hướng ứng dụng trong bảo quản trái cây”

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 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./.

Nơi nhận:

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

GIÁM ĐỐC



GS.TS. Vũ Đình Lãm

DANH SÁCH HỘI ĐỒNG ĐÁNH GIÁ LUẬN VĂN THẠC SĨ

(Kèm theo Quyết định số 105/QĐ-HVKHCN ngày 29/10/2025
của Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ)



Chợ luận văn của học viên: Nguyễn Thị Lam

Tên đề tài: “Nghiên cứu chế tạo lớp phủ nanocomposite chitosan – alginate/ZnO
định hướng ứng dụng trong bảo quản trái cây”.

Ngành: Hóa hữu cơ

Mã số: 8 44 01 14

Người hướng dẫn: TS. Phạm Thị Lan – Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa
học và Công nghệ Việt Nam

TT	Họ và tên, học hàm, học vị	Chuyên ngành	Cơ quan công tác	Trách nhiệm trong Hội đồng
1.	GS.TS. Nguyễn Văn Tuyến	Hóa hữu cơ	Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm KHCNVN	Chủ tịch
2.	PGS.TS. Vũ Quốc Trung	Hóa hữu cơ	Trường Đại học Sư Phạm Hà Nội, Bộ Giáo dục và Đào tạo	Phản biện 1
3.	PGS.TS. Nguyễn Thúy Chinh	Hóa hữu cơ cao phân tử	Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm KHCNVN	Phản biện 2
4.	PGS.TS. Nguyễn Xuân Nhiệm	Hóa hữu cơ	Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm KHCNVN	Ủy viên
5.	PGS.TS. Lê Minh Hà	Hóa hữu cơ	Viện Hóa học, Viện Hàn lâm KHCNVN	Ủy viên- Thư ký

Hội đồng gồm 05 thành viên./ *[Signature]*

Hà Nội, ngày 13 tháng 11 năm 2025

BIÊN BẢN HỌP HỘI ĐỒNG ĐÁNH GIÁ LUẬN VĂN THẠC SĨ

Thực hiện Quyết định số: 1105/QĐ-HVKHCN ngày 29/10/2025 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 Nguyễn Thị Lam

Tên đề tài: **Nghiên cứu chế tạo lớp phủ nanocomposite chitosan – alginate/ZnO định hướng ứng dụng trong bảo quản trái cây**

Ngành: Hóa hữu cơ

Mã số: 8 44 01 14

Hôm nay, ngày 13/11/2025 Hội đồng đã họp tại phòng 1513 Học viện Khoa học và Công nghệ vào lúc 14h00, Hội đồng gồm 05 thành viên:

TT	Họ và tên	Chức danh
1.	GS.TS. Nguyễn Văn Tuyến	Chủ tịch
2.	PGS.TS. Vũ Quốc Trung	Phản biện 1
3.	PGS.TS. Nguyễn Thúy Chinh	Phản biện 2
4.	PGS.TS. Nguyễn Xuân Nhiệm	Ủy viên
5.	PGS.TS. Lê Minh Hà	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) ...mô tả tổng hợp bằng phương pháp tổng kết đưa ra các ...
...thời gian ...
2) ...bảo quản ...
...thời gian ...
...điều kiện ...

Học viên trả lời

...tôi có lịch sử thất bại... nhờ... nana... tại... hướng... đầu... và... bị... mất...
...Mang... chưa... đến...
...Điều... hiện... thủ... nghiệm... bác... quên... chưa... ở?... tiêu... liên... nhiệt... đến...
...phong... và... thân... gian... thủ... nghiệm... trước... đây... cho... thấy... hiện...
...giải... bất... đầu... hiện... so... với... đầu... chúng...

6. Phản biện 2, đọc bản nhận xét luận văn, đặt câu hỏi

Câu hỏi:

1) ...tôi... khi... phân... tại... trong... bị... mất... có... bị... sa... lạng... và... ảnh... hưởng...
...đến... hệ... máy... máy... phụ... không?...
2) ...tôi... có... mẫu... hàng... có... ảnh... hưởng... đến... cảm... quan... máy... phụ...
...không...
3) ...tôi... có... bị... lệch... tại... tôi... không...

Học viên trả lời

...tôi... hàm... lượng... là... 10%... là... hàm... lượng... như... và... không... ảnh... hưởng...
...đến... cảm... quan... của... máy... phụ... và... không... xâm... nhập... vào... chất...
...lượng... quá...

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

Câu hỏi:

PGS.T.S. Nguyễn Xuân Nhuận: hai... huy... khác... lượng... quá... chuẩn... đến... 25%
...có... nhiều... quá... không?...
...Đã... gộp... của... quá... dưới... cần... phải... đưa... ra... giá... trị... trong... bình... và... các...
...vết... các... ở... các... điểm... khác... nhau?... Công... nghệ... của... mình... so... với... công... nghệ...
...trên... thế... giới... hiện... quá... như... thế... nào...
PGS.T.S. Lê Minh Hải: ...Đã... đây... của... máy... và... thể... quan... khác... là... như... thế... nào...

Học viên trả lời

...Quá... khác... lượng... 2... giờ... muốn... rút... ngắn... thì... phải... đóng... thêm... quá... quá...
...Nghiệm... của... bất... đầu... về... bất... quá... quá... chưa... cần... có... các... nghiệm...
...của... phải... hơn... để... đưa... ra... thời... giờ...

8. Hội đồng họp kín và cho điểm

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

Trưởng ban: PGS.TS Vũ Quốc Trung

Ủy viên: PGS.TS Nguyễn Thụy Chính

Ủy viên: PGS.TS Lê Minh Hà

- Kết quả kiểm phiếu như sau:

Số phiếu phát ra: 05

Số phiếu thu về: 05

Tổng số điểm:

Điểm trung bình: 8,9

Điểm thưởng công trình công bố: 0,7

Tổng điểm đánh giá luận văn và thưởng công trình công bố: 9,6

- 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 luận văn không trùng lặp với các.....
..... công bố trước đây.....

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

..... luận văn đáp ứng các yêu cầu của mặt luận văn Thạc sỹ.....
..... chỉnh sửa theo các góp ý của Hội đồng.....
.....
.....

Buổi họp đã kết thúc vào 16 giờ 00 phút ngày 13/11/2025

Hà Nội, ngày 13 tháng 11 năm 2025

THƯ KÝ HỘI ĐỒNG

PGS.TS. Lê Minh Hà

CHỦ TỊCH HỘI ĐỒNG

GS.TS. Nguyễn Văn Tuyền

XÁC NHẬN CỦA CƠ SỞ ĐÀO TẠO



BẢN NHẬN XÉT PHẢN BIỆN LUẬN VĂN THẠC SĨ

Họ và tên người phản biện: Vũ Quốc Trung

Học hàm, học vị: PGS.TS

Ngành: Hóa hữu cơ

Cơ quan công tác:

Họ và tên học viên: Nguyễn Thị Lam

Tên đề tài: Nghiên cứu chế tạo lớp phủ nanocompozit chitosan-alginate/ZnO định hướng ứng dụng trong bảo quản trái cây

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:

Theo số liệu thống kê của Cục Chế biến Nông lâm thủy sản, Thương mại và Nghề muối (Bộ Nông nghiệp và Phát triển nông thôn), tổn thất sau thu hoạch đối với lúa gạo của Việt Nam thuộc hàng cao nhất châu Á, dao động từ 9-17%, thậm chí 20-30%, tùy theo vùng miền và mùa vụ. Với tỷ lệ tổn thất này, chúng ta mất khoảng 3.000 tỷ đồng mỗi năm. Đối với rau quả, tổn thất khoảng 25% đối với trái cây và hơn 30% đối với rau.

Mặc dù có một số kỹ thuật sử dụng màng phủ như sử dụng màng phủ polyme hoặc thành phần tạo màng như polyme như polyethylene, polyvinyl chloride, nhưng các loại màng phủ này có nhược điểm là vừa tốn công đóng gói, vừa không phân hủy sinh học gây ô nhiễm môi trường nên chỉ phù hợp ứng dụng tại các trang trại hoặc nhà máy lớn, có đủ tiềm lực kinh tế, đầu tư kỹ thuật vào thiết bị. Các hộ nông dân nhỏ lẻ không có điều kiện kinh tế để xây dựng kho lạnh bảo quản cũng như đầu tư vào dây chuyền công nghệ bảo quản sau thu hoạch.

Do đó, vẫn cần phát triển các chế phẩm giúp bảo quản nông sản, đặc biệt là hoa quả, cho phép ứng dụng các hạt nano vô cơ như ZnO kết hợp với alginate, chitosan để tạo màng sinh học trực tiếp trên bề mặt sản phẩm, giúp giảm giá thành, dễ ứng dụng, không độc hại và ổn định, có thể dễ dàng ứng dụng giúp bà con nông dân bảo quản và kéo dài chất lượng nông sản sau thu hoạch.

Nhiều nghiên cứu đã sử dụng chitosan để bảo quản hoa quả nhờ ưu điểm là polysaccharide không độc hại, có tính tương hợp sinh học cao với các tính chất đặc thù như khả năng tạo gel, tạo màng, hấp thụ màu, kháng nấm, kháng khuẩn, chống oxy hóa, an toàn cho cơ thể con người. Trong những năm gần đây, chitosan và các sản phẩm biến tính của nó đã nhận được nhiều sự quan tâm và ứng dụng trong bảo quản nông sản sau thu hoạch như cam, chanh, chuối, dâu tây, vải,... và một số nông sản khác. Việc kết hợp chitosan với alginate cũng được nghiên cứu. Tuy nhiên, việc sử dụng chitosan kết hợp với alginate và nano ZnO làm màng bảo quản hoa quả như chuối vẫn chưa được nghiên cứu. Do vậy, đề tài *Nghiên cứu chế tạo lớp phủ nanocompozit chitosan-alginate/ZnO định hướng ứng dụng trong bảo quản trái cây* vừa có ý nghĩa khoa học, vừa có tính 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:

- Đề tài không trùng lặp với đề tài trong nước và thế giới.

- Tác giả trung thực, rõ ràng và đầy đủ trong việc 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:

- Tên đề tài phù hợp với nội dung luận văn.
- Nội dung luận án phù hợp với với chuyên ngành và mã số chuyên ngành.

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

- Phối trộn chế phẩm và tạo màng phủ được thực hiện bằng các phương pháp cơ lý thông thường.
 - Độ trong suốt và độ mờ đục được xác định bằng phương pháp UV-Vis, đo trên máy UV (S80, Biochorm, Mỹ) ở bước sóng 600nm
 - Hình thái bề mặt các mẫu vật liệu được chụp trên thiết bị JSM-6510LV (hãng Jeol, (Nhật Bản).
 - Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) được thực hiện trên thiết bị Nicolet iS10 (Mỹ).
 - Phổ DSC được đo bằng thiết bị nhiệt lượng vi sai quét (DSC, DSC204F1 (NETZSCHGermany)
- Đây là các phương pháp hiện đại, có độ tin cậy cao.

5. Kết quả nghiên cứu của luận văn

- Tác giả đã tổng hợp thành công nano ZnO và vật liệu nanocompozit CS-Alg/ZnO, chứng minh bằng phổ XRD, FT-IR, ảnh SEM, TEM.
- Màng CS-Alg/ZnO có tính cơ học và khả năng kháng khuẩn vượt trội so với CS-Alg.
- Kết quả thử nghiệm thực tế trên quả chuối cho thấy tốc độ hô hấp, hao hụt khối lượng và tỷ lệ thối hỏng giảm rõ rệt, chứng minh hiệu quả ứng dụng của lớp phủ.
- Luận văn có hình ảnh minh họa, bảng số liệu và đồ thị đầy đủ, thể hiện công phu và tính thực nghiệm cao.

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

- Phần thảo luận cơ chế giữa cấu trúc vật liệu và tính năng còn sơ lược, chưa khai thác sâu vai trò tương tác giữa CS-Alg và ZnO.
- Cần chuẩn hóa hình thức trình bày, đặc biệt là cách đánh số hình, bảng, và nên bổ sung đơn vị đo trong một vài bảng số liệu.
- Phần kết luận và kiến nghị còn chưa đầy đủ, có thể mở rộng định hướng ứng dụng sang các loại trái cây khác hoặc màng bảo quản thương mại.
- Còn để lại một số lỗi hành văn, in ấn.

7. 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?

- Một bài về tổng hợp và đặc trưng vật liệu nanocompozit CS-Alg/ZnO đăng ở tạp chí chuyên ngành quốc tế về hóa học.
- Một bài về ứng dụng trong bảo quản quả chuối có thể gửi Tạp chí Hóa học và Ứng dụng, hoặc hội nghị VAST-Young Scientist Conference.

8. 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?):

Luận văn được thực hiện công phu, nghiêm túc, có kết quả thực nghiệm tin cậy, đáp ứng đầy đủ các yêu cầu về một luận văn Thạc sĩ khoa học vật chất (Chuyên ngành Hóa hữu cơ). Đề nghị cho phép học viên Nguyễn Thị Lam bảo vệ luận văn trước Hội đồng chấm luận văn Thạc sĩ.

Hà Nội, ngày 11 tháng 11 năm 2025

Người phản biện



PGS, TS Vũ Quốc Tuấn

BẢN NHẬN XÉT LUẬN VĂN THẠC SĨ

Họ và tên người nhận xét: Nguyễn Thúy Chinh

Học hàm, học vị: Phó Giáo sư, Tiến sĩ

Chuyên ngành: Hoá hữu cơ cao phân tử

Cơ quan công tác: Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn Lâm KH&CN Việt Nam

Họ và tên học viên: Nguyễn Thị Lam

Tên đề tài: Nghiên cứu chế tạo lớp phủ nanocompozit chitosan-alginate/ZnO định hướng ứng dụng trong bảo quản trái cây

Chuyên ngành: Hoá hữu cơ

Mã số: 8440114

NỘI DUNG NHẬN XÉT

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

Trái cây là mặt hàng dễ hư hỏng, với tỉ lệ tổn thất sau thu hoạch có thể lên đến 20-40% tại nhiều quốc gia đang phát triển. Việc kéo dài thời gian bảo quản là rất cần thiết để đảm bảo an ninh lương thực và lợi ích kinh tế cho các nhà sản xuất và phân phối. Sử dụng các chế phẩm bảo quản trái cây an toàn, thân thiện với môi trường để thay thế các phương pháp bảo quản truyền thống sử dụng hoá chất độc hại hoặc vật liệu bao gói khó phân huỷ là hướng nghiên cứu hiện đang được chú trọng và đầy tiềm năng. Do đó, đề tài nghiên cứu phát triển lớp phủ nanocomposite từ các polymer tự nhiên như chitosan và alginate, kết hợp với các hạt nano ZnO để tăng cường hoạt tính sinh học, cơ học và đặc tính che chắn tia UV, tạo hiệu ứng hiệp đồng trong bảo vệ trái cây có tính thời sự, có ý nghĩa khoa học 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:

Đề tài không trùng lặp với các công trình khoa học, luận văn đã công bố ở trong và ngoài nước; tài liệu tham khảo được trích dẫn trung thực, rõ ràng và đầy đủ.

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

Tên đề tài và nội dung nghiên cứu là phù hợp và phù hợp với chuyên ngành Hoá hữu cơ.

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

Các phương pháp nghiên cứu trong luận văn được đánh giá trên các thiết bị phân tích hiện đại, có độ tin cậy và độ chính xác cao như FTIR, XRD, SEM, TEM, BET... Tính chất cơ học của màng được đánh giá theo tiêu chuẩn ASTM D882. Khả năng kháng khuẩn của màng được đánh giá theo phương pháp khuếch tán trên giếng thạch. Các đặc trưng của quả được đánh giá thông qua sự hao hụt khối lượng, sự thay đổi màu sắc, độ cứng, tỷ lệ thối hỏng. Nhìn chung, các phương pháp nghiên cứu sử dụng là phù hợp để xác định các đặc trưng, tính chất của hạt nano ZnO, vật liệu màng nanocomposite chitosan/alginate/ZnO và của quả chuối.

5. Kết quả nghiên cứu của luận văn:

- Đã tổng hợp được nano ZnO bằng phương pháp đồng kết tủa với chất hoạt động bề mặt CTABr.
- Đã chế tạo được chế phẩm chitosan/alginate/ZnO và đánh giá tính chất cơ học, hình thái cấu trúc, khả năng kháng khuẩn, phổ hồng ngoại, nhiễu xạ tia X của màng nanocomposite thu được từ chế phẩm này.
- Chế phẩm chitosan/alginate/ZnO có hiệu quả trong bảo vệ quả chuối lên đến 14 ngày.

6. Đóng góp mới của luận văn:

- Đã nghiên cứu chế tạo được chế phẩm chitosan/alginate/ZnO ở các tỷ lệ thành phần thích hợp có hiệu quả vượt trội trong bảo quản quả chuối.

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

- Phần tổng quan nên tách riêng mục tổng quan về alginate. Tiêu đề mục 1.2.1 nên chỉnh sửa cho phù hợp hơn. Ở cuối phần tổng quan nên tóm tắt lại một số ý chính về tình trạng vấn đề nghiên cứu và vấn đề gợi mở dẫn đến sự cần thiết của đề tài này.
- Phần thực nghiệm cần bổ sung phương pháp xác định hàm lượng acid hữu cơ tổng số trong quả chuối.
- Chỉnh sửa một số lỗi chính tả.

7. 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?

Các nội dung của luận văn có thể công bố trên tạp chí khoa học.

8. Kết luận chung

Nội dung và hình thức của bản luận văn đã đáp ứng yêu cầu của một luận văn Thạc sĩ và đủ điều kiện để bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận văn Thạc sĩ.

Hà Nội, ngày 11 tháng 11 năm 2025

Người nhận xét



PGS. TS. Nguyễn Thúy Chinh

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

Họ tên học viên: Nguyễn Thị Lam

Lớp: 2022B

Tên đề tài luận văn: Nghiên cứu chế tạo lớp phủ nanocomposite chitosan –alginate/ZnO định hướng ứng dụng trong bảo quản trái cây

Chuyên ngành: Hóa Hữu cơ

Mã số: 8 44 01 14

Người hướng dẫn khoa học: TS. Phạm Thị Lan

Ngày bảo vệ luận văn: 13/11/2025

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	Chỉnh sửa phần mục đích nghiên cứu, trang IX cho rõ ràng hơn.	Học viên đã tiếp tiếp thu ý kiến của Hội đồng và chỉnh sửa phần Mục đích nghiên cứu, trang IX như sau: Chế tạo thành công chế phẩm tạo màng nanocomposite có thành phần chitosan (CS) và alginate (Alg), kết hợp với nano ZnO (được kí hiệu là CS-Alg/ZnO). Màng phủ tạo thành từ hỗn hợp tạo màng CS-Alg/ZnO giúp tăng thời gian bảo quản quả chuối.
2	Chỉnh sửa các lỗi chính tả, hành văn cho chuẩn xác như cần viết in nghiêng <i>E.coli</i> ở trang 35...	Học viên đã rà soát lỗi chính tả, chỉnh sửa câu từ theo văn phong khoa học trong luận văn.
3	Xem xét chỉnh sửa tiêu đề của Mục 1.2.1 (trang 19) cho phù hợp và tách riêng phần tổng quan nói về alginate thành mục riêng (trang 16).	Học viên đã chỉnh sửa theo góp ý của Hội đồng (trang 19 và trang 17).
4	Bổ sung phương pháp xác định hàm lượng acid hữu cơ tổng số vào phần thực nghiệm.	Học viên đã chỉnh sửa theo góp ý của Hội đồng. Phương pháp xác định hàm lượng acid hữu cơ tổng số đã được bổ sung ở trang 39.



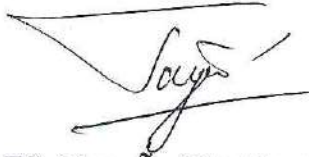
5	Bổ sung phần tóm tắt cuối chương tổng quan để làm rõ tính mới, sự cần thiết của vấn đề nghiên cứu.	Học viên đã bổ sung phần tóm tắt cuối tổng quan ở trang 30.
---	--	---

Hà Nội, ngày 27 tháng 11 năm 2025

CHỦ TỊCH HỘI ĐỒNG

GIẢNG VIÊN HƯỚNG DẪN

HỌC VIÊN



GS.TS. Nguyễn Văn Tuyên



TS. Phạm Thị Lan



Nguyễn Thị Lam

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



Nguyễn Thị Trung

