

TỔNG HỢP NANOCHITOSAN VÀ ỨNG DỤNG CHO XỬ LÝ BỀ MẶT GIẤY

TÓM TẮT

Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu tổng hợp nanochitosan bằng phương pháp tạo gel ion từ chitosan thương phẩm sử dụng tác nhân gel ion hóa tripolyphosphate (TPP) và ứng dụng cho xử lý bề mặt giấy. Đã xác định được điều kiện công nghệ chế tạo nanochitosan kích thước hạt 10-30 nm, trong môi trường axit axetic 1-2%, tỉ lệ (rắn : lỏng) (2:100), thời gian phản ứng của nanochitosan với tripolyphosphate theo tỉ lệ khối lượng (1/2) trong 1-3 giờ. Ứng dụng nanochitosan cho xử lý bề mặt giấy bao bì chế tạo từ bột giấy kraft gỗ mềm không tẩy trắng, theo phương pháp gia keo bề mặt bằng tinh bột oxi hóa với tỉ lệ bổ sung 10% so với khối lượng tinh bột, đã nâng cao độ chống thấm nước, độ bền xé và độ chịu bụi cho giấy. Kết quả nghiên cứu là cơ sở để xây dựng công nghệ sản xuất giấy tráng phủ vật liệu nano sinh học làm bao bì thực phẩm, dược phẩm.

Từ khóa: Chitosan, nanochitosan, xử lý bề mặt giấy.

1. MỞ ĐẦU

Chitosan là một polyme sinh học được tổng hợp từ chitin, một polyme tự nhiên có tiềm năng trữ lượng lớn thứ hai sau xenlulo, một trong những nguồn nguyên liệu tái tạo dồi dào trên Trái đất, là thành phần chính của vách tế bào ở nấm, động vật chân đốt, động vật giáp xác, như cua, tôm hùm và tôm, côn trùng, động vật thân mềm, và vảy cá hay động vật lưỡng cư [1,3].

Chitosan có cấu trúc xơ sợi tương tự xenlulo, nhưng có sự khác biệt rõ rệt về cấu tạo do sự có mặt của các nhóm amin và tính chất một cation đa chức, có khả năng tích hợp tốt với các hệ polyme, vật liệu sinh học [2]. Vì vậy bên cạnh những ứng dụng rộng rãi của chitosan [3], những năm gần đây các ứng dụng tiềm năng lớn của nanochitosan cũng được nghiên cứu ứng dụng, trong lĩnh vực y sinh, làm chất dẫn thuốc và vacxin, chất kháng khuẩn và làm lành vết thương [4,6,7], trong xử lý môi trường [5,7,8], ..., ứng dụng chitosan trong sản xuất bao bì phân hủy sinh học là một hướng ứng dụng tiềm năng nhu cầu lớn [9]. Tuy vậy, nghiên cứu về chế tạo nanochitosan và ứng dụng vẫn chưa đủ sâu rộng, cần tăng cường để tận dụng hiệu quả hơn nữa loại vật liệu nguồn gốc tự nhiên và tái sinh này.

Các phương pháp tổng hợp chế tạo chitosan đã được nghiên cứu và ứng dụng ở quy mô công nghiệp, bao gồm 03 nhóm phương pháp chính: phương pháp hóa học, sinh học và sinh-hóa học kết hợp [9]. Các loại chitosan thương phẩm cũng khá đa dạng về tính chất và độ tinh khiết. Tại Việt Nam, có một số cơ sở sản xuất chitosan từ vỏ tôm phế phụ phẩm chế biến hải sản, trong đó Vietnam food (VNF) là nhà sản xuất lớn nhất, nằm trong 8 nhà sản xuất chitosan lớn nhất thế giới theo MarketsandMarkets, với chất lượng chitosan ổn định phù hợp cho những ứng dụng rộng rãi. Vì vậy tiềm năng nguồn nguyên liệu tiền chất cho tổng hợp nanochitosan là sẵn có và tiềm năng.

Trong lĩnh vực sản xuất và tiêu dùng bao bì công nghiệp và bao bì tiêu dùng đa dạng, sử dụng bao bì nhựa hay bao bì giấy phủ nhựa khó phân hủy sinh học từ nguồn nhiên liệu hóa thạch như hiện nay, đang là một thách thức lớn đối xã hội và toàn cầu bởi nguy cơ hiện diện ô nhiễm nguồn đất, nước và không khí, gây ô nhiễm nghiêm trọng môi trường sống và các hệ thủy sinh và đại dương. Vào năm 2020, riêng chỉ tại châu Âu hàng nghìn tỷ bao bì thực phẩm và đồ uống được thải ra môi trường, vật liệu bao bì nhựa dùng một lần chiếm gần 40% sản

lượng nhựa trong năm 2018 [10]. Tình trạng tương tự tại Việt Nam, theo số liệu của Bộ Tài Nguyên và môi trường, chất thải nhựa và túi nilong chiếm khoảng 8-12% trong chất thải rắn sinh hoạt, xấp xỉ 2,5 triệu tấn/năm, tức mức sử dụng bình quân khoảng 40 kg/đầu người/ năm. Rõ ràng, thay đổi thói quen tiêu dùng của xã hội thực sự là bài toán khó, kể cả về hạn chế tiêu dùng, hay tính đồng bộ trong một quốc gia hay trên toàn Thế giới. Vì vậy nghiên cứu chế tạo nanochitosan và ứng dụng cho xử lý bề mặt giấy để đáp ứng các tính năng sử dụng của giấy như tính chống thấm, độ bền cơ học cao, phù hợp làm bao bì thực phẩm, dược phẩm phân hủy sinh học, là thiết thực và tiềm năng tiêu dùng lớn.

Trong nghiên cứu này, nanochitosan đã được chế tạo từ chitosan thương phẩm bằng phương pháp thủy phân giới hạn, và ứng dụng cho xử lý bề mặt giấy bao bì công nghiệp.

2. NGUYÊN VẬT LIỆU VÀ THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên vật liệu

Chitosan thương phẩm được cung cấp bởi Công ty TNHH MTV Chitosan VN. Sản phẩm dạng vẩy, mức deacetyl hóa min.70%. Bột giấy sử dụng là bột giấy kraft gỗ mềm không tẩy trắng nhập khẩu từ Canada. Tinh bột oxi hóa VN-6305 cung cấp bởi Công ty TNHH Thuận Phát Hưng. Các hóa chất sử dụng khác là dạng thương phẩm xuất xứ Sigma Aldrich, Trung Quốc.

2.3. Chế tạo và đặc trưng nanochitosan

Tổng hợp nanochitosan từ chitosan được thực hiện theo phương pháp gel hóa ion [11]: Bổ sung từ từ chitosan vào dung dịch CH_3COOH 1-2% trong bể phản ứng dung tích 1 lít, với tỉ lệ (rắn : lỏng) là (2:100), rồi khuấy trộn với tốc độ 500 v/phút trong 30 phút tới khi thu được huyền phù đồng nhất. Tiếp đó bổ sung dung dịch $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (TPP, tripolyphosphate) nồng độ 50 g/L vào huyền phù và khuấy trộn đều đến khi thu được nanochitosan có tính chất đạt yêu cầu. Thời gian phản ứng được điều chỉnh tùy theo mục tiêu của từng thực nghiệm. Sau khi kết thúc phản ứng, nanochitosan được lọc, rửa và vắt nước để phân tích tính chất. Mẫu nanochitosan được li tâm, rửa bằng nước cất, sấy đến khối lượng không đổi và xác định hiệu suất.

Đặc trưng của nanochitosan được phân tích bằng phổ hồng ngoại FTIR trên máy SHIMADZU 1S, phổ nhiễu xạ tia X trên máy XRD Bruker D5005, hiển vi điện tử quét (SEM) trên máy phân tích FESEM JEOL JSM-7600F.

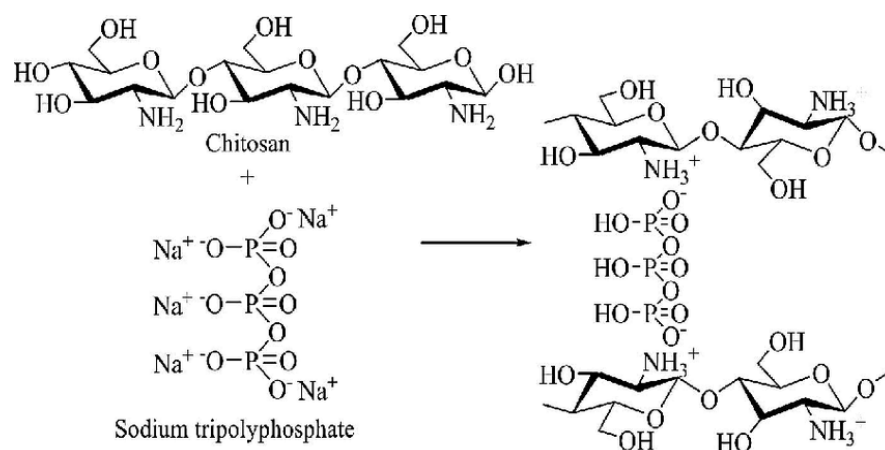
2.4. Ứng dụng nanochitosan cho xử lý bề mặt giấy

Bột giấy được nghiền (theo ISO 5264-2:2011), rồi xeo mẫu giấy từ bột giấy kraft không tẩy trắng trên máy xeo Rapid-Kothen (theo TCVN TCVN 8845-2:2011). Các mẫu giấy định lượng (100 ± 5) g/m² được gia keo bề mặt bằng dung dịch hỗn hợp tinh bột oxi hóa và nanochitosan với tỉ lệ phối trộn khác nhau, sau đó được sấy khô và phân tích độ hút nước (theo TCVN 6726:2007), độ bền kéo (theo TCVN 1862-2:2007) và độ chịu bụi (TCVN 3228-2:2000). Hình thái bề mặt giấy được phân tích bằng hiển vi điện tử quét trên máy Nova NanoSEM 450. Phổ FTIR của giấy được phân tích trên máy SHIMADZU 1S.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

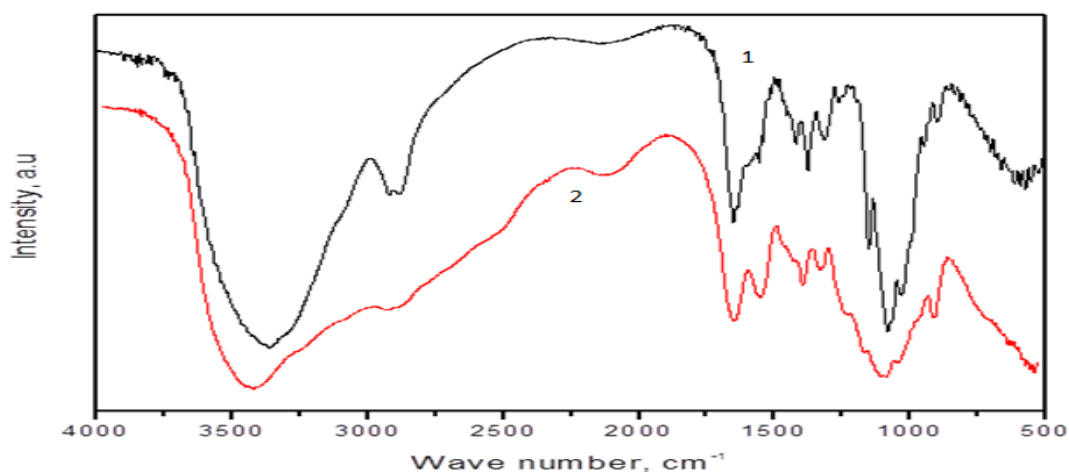
3.1. Tổng hợp nanochitosan

Phương pháp gel hóa ion [11,12] dựa trên phản ứng tạo liên kết ngang giữa các phân tử chitosan để hình thành nên các hạt nanochitosan (Hình 1).



Hình 1: Sơ đồ cơ chế hình thành các hạt nanochitosan bằng liên kết ngang giữa chitosan và TP[13]

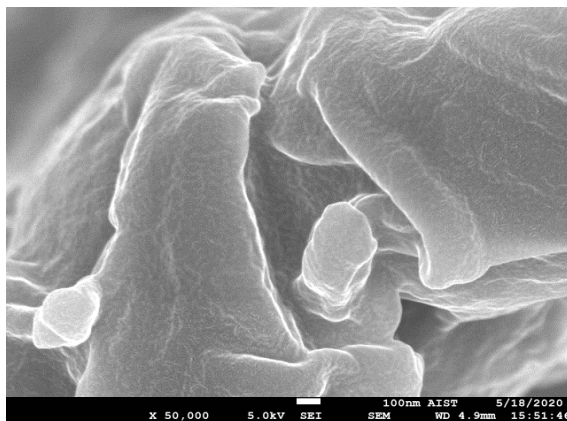
Tính chất của nanochitosan phụ thuộc vào nhiều yếu tố của phản ứng tổng hợp, trong đó tỉ lệ CS/TPP là yếu tố quan trọng nhất. Để xác định được tỉ lệ thích hợp, đã tiến hành một loạt thực nghiệm chế tạo nanochitosan, trong đó chitosan được hòa tan trong dung dịch axit acetic 1%, rồi khuấy trộn với TPP và duy trì phản ứng trong 2 h ở nhiệt độ phòng. Tỉ lệ CS/TPP được khảo sát lần lượt ở các mức: 3/1; 2/1; 1/1; 1/2 và 1/3. Phổ FTIR của tất cả các mẫu đều tương đồng (Hình 2) phù hợp với các kết quả nghiên cứu đã công bố [11,14]. Có sự dịch chuyển peak từ 3376 cm^{-1} sang 3386 cm^{-1} . Peak 1646 cm^{-1} biến mất và hai peak mới xuất hiện ở 1645 cm^{-1} và 1541 cm^{-1} là do liên kết giữa nhóm ammonium và phosphoric [14]. Do vậy, có thể kết luận các tỉ lệ khác nhau giữa chitosan và tác nhân hình thành liên kết ngang đều tạo ra các hạt nanochitosan có cấu trúc giống nhau. Bên cạnh đó, trong quá trình phản ứng quan sát thấy, khi bổ sung TPP vào dung dịch chitosan, dung dịch trở nên sệt hơn và màu sắc thay đổi từ trong suốt sang trắng đục. Do chitosan có cấu trúc chuỗi, nên quá trình khuấy trộn sẽ cắt những chuỗi đại phân tử chitosan thành những mảnh phân tử ngắn hơn (dạng hạt), chúng tham gia vào phản ứng tạo gel ion với các phân tử TPP, tạo nên huyền phù đồng nhất có độ nhớt cao. Điều này khẳng định các phản ứng gel hóa ion đã diễn ra và hình thành nên các hạt nanochitosan.



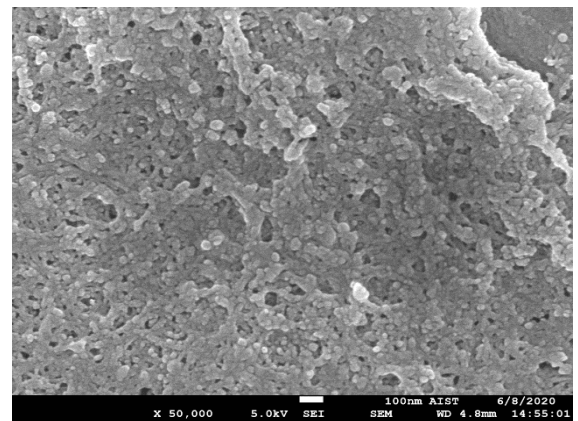
Hình 2: Phổ FTIR của chitosan (1) và nanochitosan (2)

Phân tích ảnh SEM của các mẫu nanochitosan thu được cho thấy, với tỉ lệ CS/TPP là 1/1 hoặc 2/1, chitosan hòa tan trong dung dịch axit acetic còn ở dạng kết khối (Hình,). Tỉ lệ CS/TPP 1/3 hay 3/1 nanochitosan đã hình thành dưới dạng hạt, nhưng chưa đủ để chúng tách rời

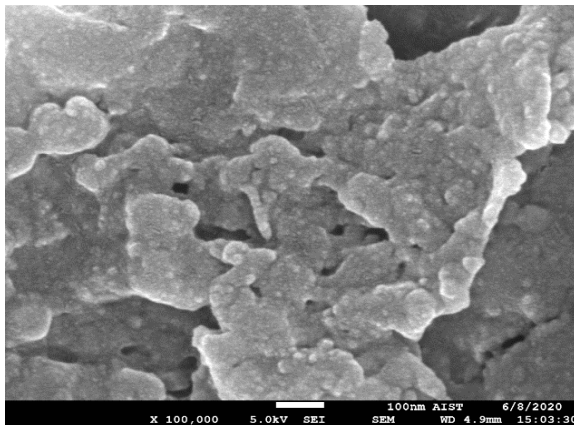
thành các hạt riêng. Tỷ lệ CS/TPP 1/2 là thích hợp nhất, khi các nanochitosan hình thành dưới dạng các hạt nano đều đường kính 20-30 nm và tách biệt nhau. Điều này có thể giải thích bằng mối tương quan giữa các phân tử tham gia phản ứng: nồng độ chitosan cao, khả năng kết hợp nhiều chuỗi chitosan với tác nhân liên kết ngang càng lớn, làm cho hạt nanochitosan càng lớn nhưng lượng TPP chưa đủ để hình thành với tất cả các phân tử chitosan tạo gel ion, vì vậy có hiện tượng chitosan vẫn còn dạng xơ sợi kết khối. Vì vậy, nồng độ TPP trong dung dịch phải vừa đủ, để liên kết được tất cả các phân tử chitosan cao hơn, và tỷ lệ CS/TPP 1/2 đáp ứng được yêu cầu này. Ngoài ra, do chitosan là một polyme mạch thẳng, nên để tạo hạt thì cần có thời gian để tác nhân liên kết ngang phân tán đồng đều trong dung dịch chitosan, vì vậy tăng nồng độ TPP cũng làm thay đổi kích thước hạt, nhưng khi lượng TPP trong dung dịch quá nhiều, các hạt chitosan đã tạo thành lại gắn kết với nhau bằng liên kết ngang dư, tạo nên hiện tượng kết tụ hình thành thành những mảng lớn (hạt kích thước rất lớn).



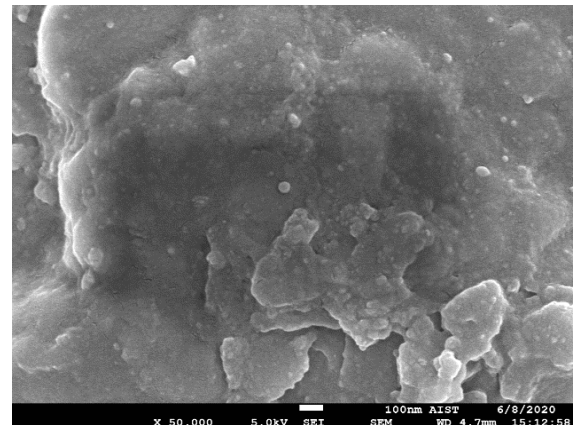
A



B



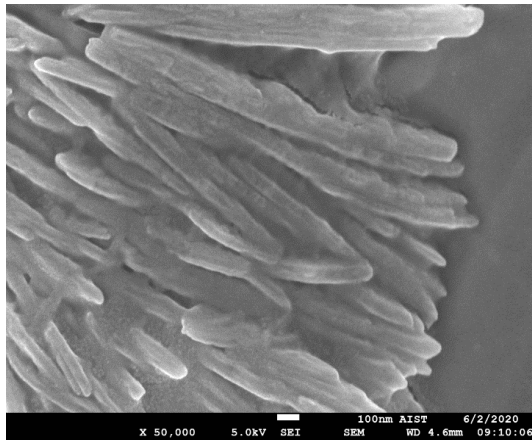
C



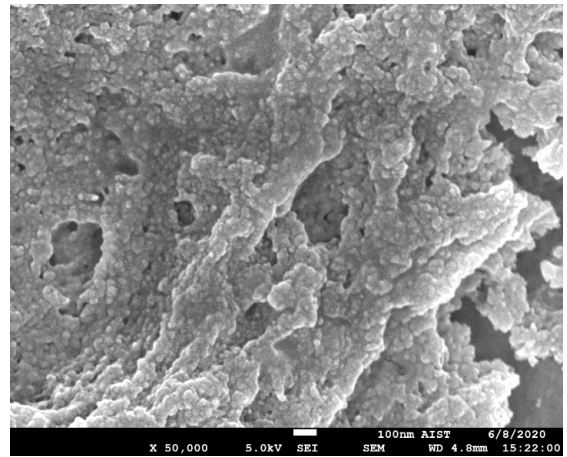
D

Hình 2: Ảnh SEM của nanochitosan thu được với tỷ lệ CS/TPP 2/1 (A), 1/2 (B), 1/3 (C) và 3/1 (D) trong dung dịch axit axetic 1%.

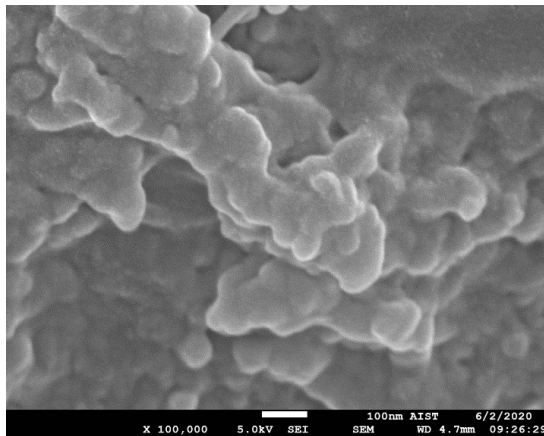
Do axit axetic là dung môi hòa tan chitosan nên nồng độ axit cũng có ảnh hưởng nhất định đến tính chất của nanochitosan. Phân tích ảnh SEM (Hình 3) của các mẫu nanochitosan được tổng hợp với các tỷ lệ CS/TPP tương đương nhau, nhưng dung dịch axit axetic sử dụng có nồng độ 2% có thể thấy, chitosan tổng hợp với tỷ lệ CS/TPP 2/1 và 3/1 đã ít kết khối hơn nhưng hầu như vẫn giữ cấu trúc xơ sợi, trong khi đó các mẫu tổng hợp với tỷ lệ CS/TPP 1/2 và 1/3 có cấu trúc dạng hạt nano tách rời nhau kích thước tương đối đồng đều. Như vậy nồng độ axit axetic 1-2% được lựa chọn thích hợp để tổng hợp nanochitosan với tỷ lệ CS/TPP 1/2- 1/3.



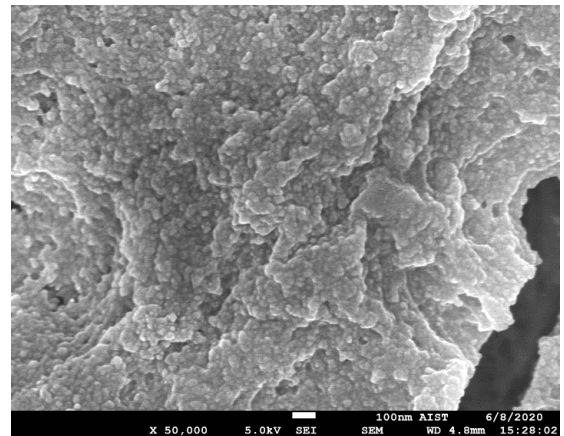
A



B



C



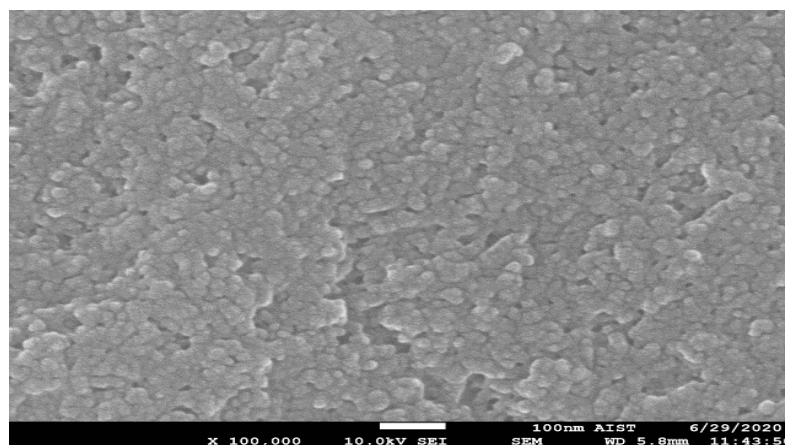
D

Hình 3: Ảnh SEM của nanochitosan thu được với tỉ lệ CS/TPP 2/1 (A), 1/2 (B), 1/3 (C) và 3/1 (D) trong dung dịch axit axetic 2%.

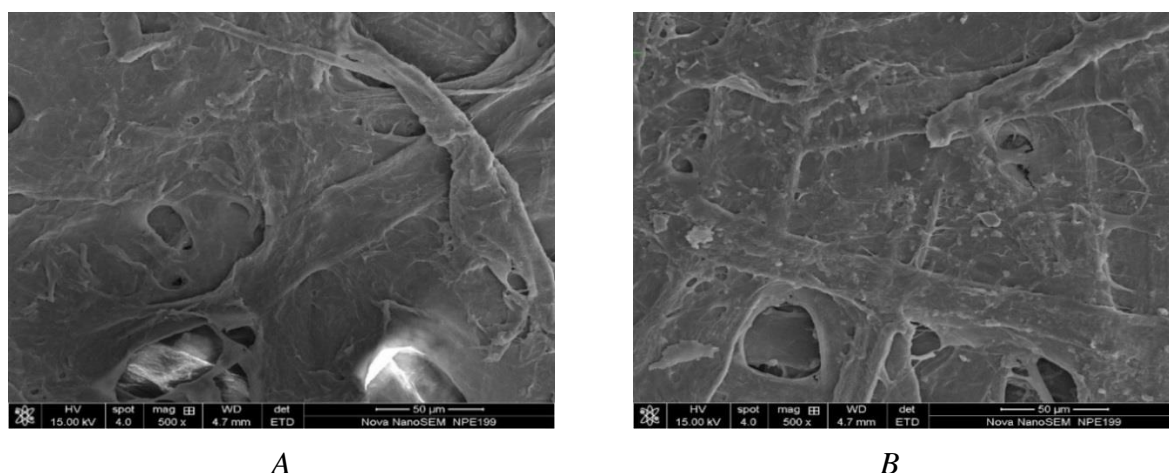
Khảo sát ảnh hưởng của thời gian phản ứng trong khoảng 1-3 giờ đối với tỉ lệ CS/TPP 1/2 trong môi trường axit axetic 2% cho thấy, khi tăng thời gian phản ứng duy trì tốc độ khuấy, thời gian càng kéo dài quá trình gel hóa càng rõ rệt: huyền phù nanochitosan càng trở đồng nhất hơn, các hạt phân tán đều và nhỏ hơn. Điều này có thể quan sát qua so sánh ảnh SEM của các mẫu ở thời gian phản ứng khác nhau (Hình 3B và Hình 4). Số lượng hạt có kích thước khoảng 8-12 nm xuất hiện nhiều hơn, khi tăng thời gian phản ứng từ 1-3 h. Tùy thuộc vào yêu cầu về kích thước hạt mà có thể chọn thời gian phản ứng trong khoảng 1-3h hoặc kéo dài hơn.

3.2. Ứng dụng nanochitosan cho xử lý bề mặt giấy

Từ các kết quả thu được nêu trên, đã chế thử 40 g nanochitosan ở điều kiện thích hợp (nồng độ axit axetic 2%, tỉ lệ CS/TPP 1/2, thời gian phản ứng 2h), để ứng dụng thử cho xử lý bề mặt giấy bao bì từ bột giấy kraft gỗ mềm không tẩy trắng định lượng 98-102 g/m², theo phương pháp gia keo bề mặt giấy bằng dung dịch tinh bột oxi hóa với nồng độ chất khô tổng 8%, tỉ lệ nanochitosan 10% so với tinh bột cho thấy, bổ sung nanochitosan đã cải thiện một loạt tính chất của giấy: độ hút nước Cobb từ 61 g/m² xuống 52 g/m², độ bền kéo tăng từ 6042 N/m lên 8092 N/m, độ chịu bụi tăng từ 606 lên 653 kPa. Hiệu quả của nanochitosan được tạo thành nhờ các hạt nanochitosan lấp đầy các khoảng không giữa các xơ sợi cellulose trong giấy (Hình 5), hình thành những liên kết phụ, tạo độ chặt và tăng cường độ bền cho giấy.



Hình 4: Ảnh SEM của nanochitosan chế tạo được với thời gian phản ứng 3h.



Hình 5: Ảnh SEM của giấy xử lý bề mặt với tinh bột (A) và tinh bột bổ sung 10% nanochitotan.

4. KẾT LUẬN

Có thể áp dụng phương pháp gel ion để chế tạo nanochitosan từ nguồn nguyên liệu chitosan, chiết xuất từ phế phụ phẩm chế biến thủy sản tại Việt Nam, sử dụng dung môi là axit axetic 2%, tỉ lệ (rắn/lòng) (2/100), tỉ lệ chitosan/TPP 1/2, thời gian phản ứng 1-3 giờ, cho sản phẩm nanochitosan dạng hạt kích thước trung bình 10-30 nm.

Ứng dụng nanochitosan trong thành phần dịch gia keo tinh bột oxi hóa, để xử lý bề mặt giấy bao bì chế tạo từ bột giấy kraft gỗ mềm không tẩy trắng, cải thiện được một loạt tính chất của giấy về độ chống thấm, độ bền bền xé và độ chịu bụi.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu được thực hiện bằng tài trợ kinh phí từ đề tài KHCN Bộ Công thương “Nghiên cứu ứng dụng nanocellulose và nanochitosan cho sản xuất giấy bao gói thực phẩm”, mã số ĐTKHCN.141/20.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Morin-Crini N., Lichtfouse E., Torri G., Crini G, 2019, Fundamentals and Applications of Chitosan. In: Crini G., Lichtfouse E. (eds) Sustainable Agriculture Reviews 35. Sustainable Agriculture Reviews, vol 35. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-16538-3_2

2. H. M. Ibrahim and E.M.R. El- Zairy, 2015, Chitosan as a Biomaterial-Structure, Properties, and Electrospun Nanofibers, Concepts, Compounds and the Alternatives of Antibacterials, Varaprasad Bobbarala, IntechOpen, DOI: 10.5772/61300.
3. Ahmed S, Ikram S (eds), 2017, Chitosan – derivatives, composites and applications. Beverly: Scrivener Publishing LLC, Wiley., 516 p. ISBN: 978-1-119-36350-7.
4. Zhao D, Yu S, Sun B, Gao S, Guo S, Zhao K, 2018, Biomedical Applications of Chitosan and Its Derivative Nanoparticles, Polymers (Basel), 10(4), 462.
5. Seyedmohammadi, J., Motavassel, M., Maddahi, M.H. et al., 2016, Application of nanochitosan and chitosan particles for adsorption of Zn(II) ions pollutant from aqueous solution to protect environment, Model. Earth Syst. Environ. 2, 165.
6. Bahrami S, Esmailzadeh S, Zarei M, Ahmadi F, 2015, Potential application of nanochitosan film as a therapeutic agent against cutaneous leishmaniasis caused by *L. major*, Parasitol Res., 114(12), 4617-24.
7. Subhani Bandara, Hongbo Du, Laura Carson, Debra Bradford, Raghava Kommalapati, 2020, Agricultural and Biomedical Applications of Chitosan-Based Nanomaterials, Nanomaterials, 10, 1903.
8. Sharon Olivera, Handanahally Basavarajaiah Muralidhara, Krishna Venkatesh, Vijay Kumar Guna, Keshavanarayana Gopalakrishna, Yogesh Kumar K., 2016, Potential applications of cellulose and chitosan nanoparticles/composites in wastewater treatment: A review, Carbohydrate Polymers, 153, 600-618.
9. Murat Yanat, Karin Schroën, 2021, Preparation methods and applications of chitosan nanoparticles; with an outlook toward reinforcement of biodegradable packaging, Reactive and Functional Polymers, 161, 104849
10. G.M.R. Plastics Europe, Conversio Market & Strategy GmbH, Plastics - the Facts 2019 (2019). <https://www.plasticseurope.org/en/resources/market-data>.
11. Popova, E.V., Zorin, I.M., Domnina, N.S. et al., 2020, Chitosan–Tripolyphosphate Nanoparticles: Synthesis by the Ionic Gelation Method, Properties, and Biological Activity, Russ J Gen Chem., 90, 1304–1311.
12. Hakim Bangun, Steven Tandiono, Anayanti Arianto, 2018, Preparation and evaluation of chitosan-tripolyphosphate nanoparticles suspension as an antibacterial agent, Journal of Applied Pharmaceutical Science, 8(12), 147-156.
13. Muhammad Asadullah Madni et al., 2017, Drug-Polymer Interaction Studies of Cytarabine Loaded Chitosan Nanoparticles, Journal- Chemical Society of Pakistan, 39(06), 1045.
14. L. Qui, Z. Xu, X. Jiang, C. Hu and X. Zou, 2004, Preparation and activity of chitosan nanoparticles, Carbohydrate Research, 339, 2693-2700 .

Thông tin tác giả:

***Phan Huy Hoàng, Thái Đình Cường, Lê Quang Diễn - Trường Đại học Bách khoa Hà Nội
 Ngô Văn Hữu - Viện Công nghiệp Giấy và Xenlulô.
 Nguyễn Thị Huệ - Trung tâm Kỹ thuật Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng.***