

Tổng hợp và phân tích đặc tính màng chitosan/cellulose triacetate ứng dụng làm màng bọc thực phẩm

Trương Thị Cẩm Trang¹, Lê Thị Anh Phương², Nguyễn Đăng Khoa^{3*}

¹Khoa Môi trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên,

Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh, 227 Nguyễn Văn Cừ, phường Chợ Quán, TP. Hồ Chí Minh, Việt Nam

²Trung tâm Nghiên cứu Công nghệ phát thải âm, Đại học Kyushu, 744 Motoooka, quận Nishi-ku, tỉnh Fukuoka, Nhật Bản

³Khoa Môi trường, Trường Đại học Văn Lang, 69/68 Đặng Thuỳ Trâm, phường Bình Lợi Trung, TP. Hồ Chí Minh, Việt Nam

Ngày nhận bài 7/3/2025; ngày chuyển phản biện 10/3/2025; ngày nhận phản biện 27/3/2025; ngày chấp nhận đăng 23/4/2025

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, cellulose được chiết xuất từ vỏ ngô và dùng để điều chế dẫn xuất vật liệu cellulose triacetate (CTA) có độ acetyl hoá khoảng 40% và độ thay thế (DS) khoảng 2,5. Sau đó, CTA được sử dụng với tỷ lệ thay đổi từ 0,1 đến 0,5 trong dung dịch chitosan (CTS) để tổng hợp màng CTS-CTA. Đặc tính của vật liệu sinh học này được xác định thông qua phương pháp quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR), kính hiển vi điện tử quét (SEM) và các thí nghiệm xác định độ ẩm, độ truyền quang học, độ hòa tan trong nước và độ bền kéo. Kết quả nghiên cứu cho thấy, độ truyền quang học và độ bền kéo đạt giá trị cao nhất ở tỷ lệ khối lượng CTS-CTA là 1,6/0,3. Đối với độ ẩm và độ hòa tan trong nước, tỷ lệ 1,6/0,5 cho kết quả tốt nhất so với các tỷ lệ khác. Nhìn chung, mẫu màng composite 1,6/0,3 được xem là tỷ lệ đáp ứng cho hầu hết tất cả các tiêu chí, đồng thời khả năng phân hủy sinh học của vật liệu trong môi trường đất đạt 32,7% sau 15 ngày.

Từ khóa: cellulose triacetate, chitosan, màng bọc thực phẩm, phân hủy sinh học, vỏ ngô.

Chỉ số phân loại: 2.4, 2.7, 2.10

Preparation and properties of chitosan/cellulose triacetate membrane for food packaging

Thi Cam Trang Truong¹, Thi Phuong Anh Le², Dang Khoa Nguyen^{3*}

¹Faculty of Environment, University of Science, Vietnam National University - Ho Chi Minh City,

227 Nguyen Van Cu Street, Cho Quan Ward, Ho Chi Minh City, Vietnam

²Research Center for Negative Emissions Technologies, Kyushu University, 744 Motoooka Street, Nishi-ku Ward, Fukuoka Province, Japan

³Faculty of Environment, School of Technology, Van Lang University, 69/68 Dang Thuy Tram Street, Binh Loi Trung Ward, Ho Chi Minh City, Vietnam

Received 7 March 2025; revised 27 March 2025; accepted 23 April 2025

Abstract:

In this study, cellulose was isolated from corn husks and used to synthesise cellulose triacetate (CTA) derivatives with an acetylation degree of approximately 40% and a substitution degree (DS) of around 2.5. Subsequently, CTA was utilised in varying proportions, ranging from 0.1 to 0.5, in a chitosan (CTS) solution to synthesise CTS-CTA membranes. The characteristics of this bio-based material were evaluated using Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), Scanning electron microscopy (SEM), and several experiments including moisture content, optical transmittance, water solubility, and tensile strength. The results indicated that the optical transmittance and tensile strength were gained at a CTS-CTA mass ratio of 1.6/0.3. In terms of moisture content and water solubility, the ratio of 1.6/0.5 yielded the best results compared to other ratios. Overall, the composite membrane with a ratio of 1.6/0.3 was identified as the most suitable across all criteria, with a biodegradation rate in soil reaching 32.7% after 15 days.

Keywords: biodegradation, cellulose triacetate, chitosan, corn husks, food packaging.

Classification numbers: 2.4, 2.7, 2.10

*Tác giả liên hệ: Email: khoa.nd@vlu.edu.vn

1. Đặt vấn đề

Nhựa được biết đến là một trong những vật liệu được sản xuất từ các nguồn nguyên liệu hóa thạch và đã trở thành một phần không thể thiếu trong cuộc sống hiện đại [1]. Sản lượng nhựa toàn cầu đạt 390,7 triệu tấn vào năm 2021 và dự báo sẽ tăng gấp đôi trong vòng hai thập kỷ tới [2, 3]. Tuy nhiên, đặc tính không phân hủy sinh học của nhựa đã gây ra những thách thức môi trường nghiêm trọng [4]. Theo báo cáo cho thấy, có khoảng 80% nhựa không được tái chế và dễ dàng được tích tụ trong rác thải đô thị [5]. Việc thải bỏ không đúng cách càng góp phần vào sự nóng lên toàn cầu thông qua việc thải hủy nhựa thải và ô nhiễm đại dương qua rò rỉ ra môi trường biển. Nghiên cứu của R. Geyer và cs (2017) [6] cho thấy, có khoảng 6.300 triệu tấn rác thải nhựa đã được tạo ra vào năm 2015 và khối lượng rác thải nhựa có mặt trong các bãi chôn lấp hoặc môi trường tự nhiên được ước tính khoảng 12.000 triệu tấn vào năm 2050. Đáng lo ngại, tổng khối lượng rác nhựa sẽ vượt xa trọng lượng của tất cả các loài cá tôm ở mọi đại dương trong những thập kỷ tới [7]. Những thách thức này nhấn mạnh sự cần thiết phải có các giải pháp thay thế bền vững cho nhựa truyền thống.

Nhựa phân hủy sinh học, bao gồm nhựa sinh học được sản xuất từ các nguồn tài nguyên tái tạo, đã thu hút sự chú ý trong việc thay thế một phần các loại nhựa tổng hợp [8]. Nhựa sinh học mang lại nhiều lợi ích như giảm phát thải carbon, giảm chi phí năng lượng trong sản xuất và hạn chế ô nhiễm. Mặc dù, sản xuất nhựa sinh học hiện tại chỉ chiếm một phần nhỏ trong sản lượng nhựa toàn cầu (2,41 triệu tấn vào năm 2021, chiếm 0,62%), tuy nhiên, ngành này đang phát triển ổn định nhờ nhu cầu ngày càng tăng và các quy định ngày càng nghiêm ngặt đối với ngành sản xuất nhựa truyền thống [9]. Dự báo sản xuất nhựa sinh học sẽ đạt 7,59 triệu tấn vào năm 2026, vượt qua 2% sản lượng nhựa toàn cầu [10]. Hơn nữa, nhựa sinh học cho phép các phương pháp xử lý cuối vòng đời thân thiện với môi trường như phân hủy sinh học và phân hủy kỵ khí, giúp thúc đẩy sự chuyển đổi sang nền kinh tế tuần hoàn [11]. Các polymer tổng hợp, mặc dù có chi phí thấp và thành phần ổn định, nhưng thường gặp vấn đề về tính tương thích sinh học kém và sự độc hại tiềm tàng của các sản phẩm phân hủy [12]. Trong số các polymer sinh học, polysaccharide như cellulose, chitin và dẫn xuất CTS là những vật liệu tự nhiên dồi dào, chi phí thấp và có khả năng phân hủy sinh học cao. Những polymer này có chứa các nhóm chức amine ($-NH_2$) và hydroxyl ($-OH$), giúp tăng tính tương thích sinh học và có giá trị trong nhiều ứng dụng [13, 14].

Chitosan là một polysaccharide đã deacetyl hóa của chitin, trong đó nhóm ($-NH_2$) thay thế nhóm ($-COCH_3$) ở vị trí C-2. CTS bao gồm các liên kết D-glucosamine được liên kết bởi $\beta(1-4)$ -glicozit nên có thể gọi là poly $\beta(1-4)$ -2-amino-2-deoxy-D-glucose hoặc poly $\beta(1-4)$ -D-glucosamine [15]. Nhiều nghiên cứu cho thấy, CTS là một trong những vật liệu sinh học có độ phổ biến trong rất nhiều lĩnh vực [16]. Ví dụ, CTS có tính kháng khuẩn cao, đặc biệt có lợi trong bao bì thực phẩm, vì có thể ức chế sự phát triển của vi sinh vật, từ đó bảo toàn chất lượng và an toàn thực phẩm [17]. Không giống như bao bì nhựa thông thường, màng làm từ CTS có khả năng phân hủy sinh học, mang đến giải pháp thay thế bền vững hơn thông qua việc có thể tăng cường đáng kể tốc độ phân

hủy, giảm tác động đến môi trường [18]. Thêm vào đó, màng CTS có các đặc tính cơ học phù hợp để có thể trở thành lựa chọn thay thế khả thi cho bao bì nhựa truyền thống [19].

Cellulose là thành phần cấu trúc của thành tế bào thực vật và đóng vai trò quan trọng trong việc gia cường sinh học [20]. Các vật liệu composite tổng hợp từ cellulose và CTS cho thấy tiềm năng với các đặc tính nổi trội như độ bền cơ học, tính kháng khuẩn, tính tương thích sinh học và khả năng định hình tốt [21]. Những vật liệu này cũng có thể được tổng hợp ở nhiều dạng khác nhau như sợi nano, màng nano và hạt nano, với các ứng dụng trong nông nghiệp, bao bì thực phẩm, khoa học y sinh và xử lý nước. Ví dụ, composite chitosan-cellulose có khả năng hấp phụ kim loại nặng, thuốc nhuộm có trong nước [22]. Vì vậy, điều này mở ra tiềm năng phát triển các vật liệu bền vững như màng composite giữa CTS và cellulose. Trong số các dẫn xuất của cellulose, cellulose acetate (CA) cho thấy là ứng cử viên tiềm năng và được sử dụng trong các loại màng composite [23-25]. Đa phần hiện giờ màng CTS/CA đã được nghiên cứu khá rộng rãi [26-28], chỉ còn hạn chế ở các dẫn xuất khác của chính CA. Do đó, nghiên cứu này tập trung vào việc điều chế CTA với độ acetyl tốt hơn CA và thể hiện các đặc tính nổi trội hơn, khiến nó phù hợp cho nhiều ứng dụng khác nhau.

Thông qua quá trình acetyl hóa, nhóm chức acetyl được đính kết vào các phân tử cellulose, giúp tăng cường khả năng hòa tan trong dung môi hữu cơ, tạo điều kiện thuận lợi cho việc tổng hợp thành nhiều dạng khác nhau [29]. Quá trình acetyl hóa cellulose còn làm giảm tính ưa nước và do đó, khả năng chống ẩm của vật liệu được cải thiện đáng kể [30]. Mức độ acetyl hóa cao trong CTA giúp tăng cường độ bền kéo, cải thiện tính linh hoạt và độ ổn định so với cellulose thông thường. Những đặc tính nổi trội này giúp CTA phù hợp với các ứng dụng yêu cầu vật liệu chắc chắn và bền bỉ [31]. Hiện nay, các nghiên cứu liên quan đến màng CTS/CTA còn khá hạn chế. Đơn cử như màng composite này có chứa 70% CTA trong dung dịch axit formic có độ bền kéo đạt 54,2 MPa và khả năng loại bỏ nitrate trong nước khá tốt [32]. Do đó, nghiên cứu này nhằm phát triển màng CTS phối trộn với hàm lượng CTA thấp có khả năng phân hủy sinh học, thân thiện với môi trường để tạo ra giải pháp thay thế bền vững cho nhựa truyền thống. Bằng cách tận dụng các sản phẩm phụ từ ngành thủy sản và nông nghiệp của Việt Nam, nghiên cứu sẽ làm nổi bật tiềm năng của những tài nguyên tái tạo này như các vật liệu sinh học có giá trị. Thêm vào đó, các đặc tính hoá lý và khả năng phân hủy sinh học của màng composite có thể giúp xác định tính khả thi của vật liệu trong các ứng dụng thực tiễn.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu

Vỏ ngô được thu gom tại các nhà máy chế biến nông sản tại TP Hồ Chí Minh. Các chất dùng trong tách chiết cellulose, điều chế CTA và tổng hợp màng composite như axit sulfuric (H_2SO_4), axit acetic (CH_3COOH) được cung cấp bởi Công ty TNHH Thuốc thử hóa chất Xilong, Trung Quốc. Anhydric acetic ($(CH_3CO)_2O$) và CTS (độ deacetyl hoá 80%) được mua từ LAXOPEG, Ấn Độ. Tất cả các loại hoá chất được sử dụng trực tiếp sau khi mua về.

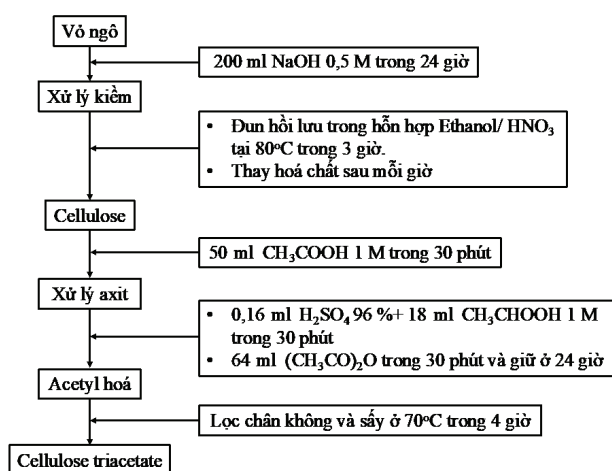
2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Chiết tách cellulose từ vỏ ngô và điều chế cellulose triacetate

Đầu tiên, vỏ ngô thu thập được rửa nhiều lần, cắt nhỏ và sấy ở 80°C trong 24 giờ. Tiếp theo, 10 g vỏ ngô đã qua xử lý được ngâm trong 200 ml dung dịch NaOH 0,5 M. Sau 24 giờ, vỏ ngô được lấy ra và rửa bằng nước cất tới giá trị pH trung tính để loại bỏ dung dịch NaOH. Sau đó, vỏ ngô xử lý bằng kiềm được cho vào bình chứa hỗn hợp dung dịch có chứa ethanol và HNO₃ (tỷ lệ thể tích (vol%) 4:1). Công đoạn này diễn ra tại 80°C trong 3 giờ và hoá chất được thay mới mỗi giờ để đảm bảo hiệu quả trong quá trình đun hồi lưu. Sau đó, vỏ ngô được lọc và rửa cho đến khi pH trung tính. Sản phẩm sau đó được sấy ở 105°C trong 24 giờ trong tủ sấy và làm nguội đến nhiệt độ phòng trong bình hút ẩm để thu được cellulose. Đối với quá trình điều chế CTA, 2 g cellulose được thêm vào 50 ml dung dịch axit acetic và hỗn hợp này được khuấy liên tục trong 30 phút ở nhiệt độ phòng. Tiếp đó, hỗn hợp gồm 0,16 ml axit sulfuric và 18 ml axit acetic được thêm vào và tiếp tục khuấy trong 30 phút. Mặt khác, 64,0 ml acetic anhydride được bổ sung vào và khuấy trong nửa giờ và giữ trong 24 giờ ở nhiệt độ phòng để phản ứng diễn ra. Cuối cùng, hỗn hợp này được lọc chân không và chất rắn thu được sẽ sấy ở 70°C trong 4 giờ. Hình 1 minh họa quy trình chiết xuất cellulose từ vỏ ngô và điều chế cellulose triacetate. Hiệu suất quá trình tổng hợp CTA được tính theo công thức (1).

$$H(\%) = m_1/m_0 \times 100 \quad (1)$$

trong đó: m_0 là khối lượng cellulose (g) và m_1 là khối lượng của CTA (g).



Hình 1. Quy trình chiết tách cellulose từ vỏ ngô và điều chế cellulose triacetate.

Tỷ lệ acetyl hóa và DS được tính theo nghiên cứu của H.M. Shaikh và cs (2022) [33]. Cho 0,5 g CTA vừa tổng hợp và 25 ml dung dịch ethanol 75% vào bình erlen dung tích 250 ml, sau đó đun ở 60°C trong 30 phút. Tiếp đến, 25 ml dung dịch NaOH 0,49 N được thêm vào mỗi mẫu và tiếp tục đun ở 60°C trong 30 phút. Các bình được đậy kín và để ở nhiệt độ phòng với khuấy liên tục trong 72 giờ. Mẫu đối chứng cũng được chuẩn bị theo cách tương tự. Dung dịch HCl 0,5 N được sử dụng để chuẩn độ lượng kiềm

đư trong mẫu và mẫu đối chứng với dung dịch phenolphthalein làm chỉ thị. Sự mất màu hồng cho thấy quá trình trung hòa kiềm đã hoàn tất. Sau đó, lượng axit dư nhẹ được chuẩn độ ngược lại với dung dịch NaOH cho đến khi xuất hiện điểm cuối với chỉ thị phenolphthalein. Giá trị DS và phần trăm acetyl hóa (Acetyl percentage - AP) được tính toán bằng các công thức (2) và (3):

$$DS = \frac{3,82 \times \% AP}{102,4 - \% AP} \quad (2)$$

$$AP(\%) = \frac{[(NaOH_{iv} + NaOH_{lv}) \times NaOH_M - HCl_v \times HCl_M] \times 43,1}{W} \quad (3)$$

trong đó: iv là thể tích ban đầu của dung dịch NaOH (ml); lv là thể tích sau cùng của dung dịch NaOH (ml); M là nồng độ mol của dung dịch NaOH, HCl (N); v là thể tích của dung dịch HCl (ml), W là khối lượng mẫu (g).

2.2.2. Tổng hợp màng composite chitosan-cellulose triacetate

Đầu tiên, dung dịch CTS 2% và CTA 2% được chuẩn bị trong 100 ml dung dịch axit acetic 2%. Sau đó, lần lượt từng dung dịch này được lọc qua rây để loại bỏ các phần tử không hoà tan. Trong nghiên cứu này, dung dịch CTS được sử dụng làm chất nền tạo màng sinh học và được cố định ở một tỷ lệ nhất định là 1,6 g. Trong khi đó, dung dịch CTA được thêm vào ở các tỷ lệ từ 0,1 đến 0,5 g trong hỗn hợp màng composite CTS-CTA. Hỗn hợp dung dịch tại các tỷ lệ phối trộn khác nhau sẽ khuấy liên tục ở nhiệt độ phòng trong 60 phút để đảm bảo tạo thành một hỗn hợp dung dịch đồng nhất. Dung dịch thu được sau đó được lọc để loại bỏ các tạp chất không tan, đổ vào khuôn nhựa (40×10×10 mm³) và để khô trong không khí trong vòng từ 4 đến 5 ngày. Màng composite sau đó được lấy ra khỏi khuôn, rửa với nước cất để loại bỏ phụ gia axit acetic và sấy ở 60°C trong 4 giờ. Các mẫu màng composite này được phân tích và đánh giá đặc tính. Màng composite được ký hiệu dựa trên tỷ lệ phối trộn CTA trong hỗn hợp màng sau cùng (bảng 1).

Bảng 1. Tỷ lệ phối trộn chitosan và cellulose triacetate.

STT	Mẫu	Dung dịch CTS 2% (g)	Dung dịch CTA 2% (g)
1	0,1CTA		0,1
2	0,2CTA		0,2
3	0,3CTA	1,6	0,3
4	0,4CTA		0,4
5	0,5CTA		0,5

2.2.3. Phân tích đặc tính của màng composite

Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) được sử dụng để xác định vật liệu chưa biết, chất lượng và tính đồng nhất của mẫu cũng như định lượng thành phần của hỗn hợp và thường được ghi ở vùng hồng ngoại trung tâm (4000 đến 400 cm⁻¹), với độ phân giải 4 cm⁻¹ ở chế độ hấp thụ từ 8 đến 128 lần quét ở nhiệt độ phòng. Các mẫu vật liệu cellulose, CTA và màng composite được đo tại Phòng Thí nghiệm Kỹ thuật Vật liệu Môi trường và Bền vững Sinh học, Khoa Khoa học và Kỹ thuật Vật liệu, Đại học Công nghệ Nagaoka, Nhật Bản.

Kính hiển vi điện tử quét (SEM) dùng để phân tích cấu trúc hình thái bề mặt vật liệu (JSM - 5300LV). Các mẫu màng composite tại các tỷ lệ phối trộn khác nhau được phủ một lớp vàng mỏng (701MC, Quick Cool Coater) và đo ở các độ phóng đại khác nhau với điện áp gia tốc 30 kV tại Viện Khoa học Vật liệu ứng dụng.

Độ ngâm nước bão hoà của màng sinh học được thực hiện bằng cách cân mẫu khô có khối lượng xác định. Sau đó, các mẫu vật liệu có kích thước $20 \times 10 \text{ mm}^2$ được nhúng vào nước cất và xác định lại khối lượng tại các khoảng thời gian từ 1 đến 24 giờ để đảm bảo chúng đạt tới điều kiện bão hoà. Hàm lượng nước được tính theo công thức (4).

$$\text{Độ ngâm nước bão hoà (\%)} = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100 \quad (4)$$

trong đó: m_0 là khối lượng ban đầu (g) và m_1 là khối lượng sau khi ngâm trong nước (g).

Thí nghiệm về độ ẩm được tiến hành bằng cách cân khối lượng ban đầu của đĩa petri và mẫu màng. Đầu tiên, màng composite ($20 \times 10 \text{ mm}^2$) được đặt vào bình chứa tại 25°C và 28% độ ẩm. Sau đó, màng được lấy ra và sấy khô ở 105°C cho đến khi khối lượng không đổi. Độ ẩm được tính bằng công thức (5).

$$\text{Độ ẩm (\%)} = \frac{m_0 - m_1}{m_1} \times 100 \quad (5)$$

trong đó: m_0 là khối lượng ban đầu của màng (g) và m_1 là khối lượng sau khi sấy khô (g).

Độ truyền quang (T) là tỷ lệ giữa tỷ lệ ánh sáng truyền qua mẫu (P) với lượng ánh sáng ban đầu chiếu lên mẫu (ánh sáng tới, P_0) và là tiêu chí quan trọng để xác định chất lượng của màng tổng hợp tại các tỷ lệ phối trộn khác nhau [34]. Theo đó, màng composite ($20 \times 10 \text{ mm}^2$) được đo quang ở bước sóng 660 nm bằng máy quang phổ UV-VIS, sau đó tính theo công thức (6).

$$A = -\log(T) = -\log(P/P_0) \quad (6)$$

Độ bền kéo của màng nhựa sinh học minh họa tính chất cơ lý đối với ứng dụng đóng gói thực phẩm và được thực hiện bằng thiết bị QC-528M1F của Ometech theo tiêu chuẩn ASTM D638 -14 - Kiểm tra độ bền kéo của nhựa [35] tại Chi cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng TP Hồ Chí Minh. Công thức (7) tính toán độ bền kéo.

$$\text{Độ bền kéo} \left(\frac{N}{\text{mm}^2} \right) = \frac{\text{Lực tối đa (N)}}{\text{Tiết diện ngang (mm}^2\text{)}} \quad (7)$$

2.2.4. Thí nghiệm khả năng phân huỷ

Để xác định khả năng phân huỷ của màng composite trong môi trường đất vườn tự nhiên, thực hiện bằng cách đặt composite ($20 \times 10 \text{ mm}^2$) vào hộp có kích thước $50 \times 50 \times 50 \text{ mm}^3$ chứa 200 g đất tại 26°C và 56% độ ẩm [34]. Màng composite sau đó lấy hộp ra và so sánh khối lượng, hình dạng và màu sắc của mẫu vật liệu được quan sát mỗi ngày trong khoảng 15 ngày. Sau các khoảng thời gian khác nhau, màng composite được lấy ra khỏi đất và rửa sạch bằng nước cất để loại bỏ đất bám xung quanh và sau đó sấy khô đến khối lượng màng composite không đổi tại 105°C . Công thức xác định khả năng phân huỷ sinh học của màng theo công thức:

$$\text{Khả năng phân huỷ sinh học (\%)} = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100 \quad (8)$$

trong đó: m_0 là khối lượng ban đầu của màng (g) và m_1 là khối lượng sau khi quan sát tại các khoảng thời gian khác nhau (g).

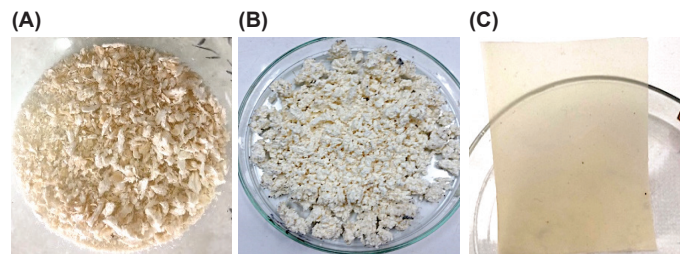
2.2.5. Phương pháp xử lý số liệu

Thí nghiệm đánh giá đặc tính hoá lý và khả năng phân huỷ sinh học của màng composite từ CTS và CTA được thực hiện lặp lại 3 lần để tính toán giá trị trung bình và biểu diễn độ lệch chuẩn đi kèm.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Chiết xuất cellulose từ vỏ ngô và tổng hợp cellulose triacetate

Trong nghiên cứu này, cellulose chiết xuất từ vỏ ngô có màu vàng nhạt, xốp và có thể dễ dàng nghiền nát như hình 2A, với hiệu suất chiết xuất đạt 28,1%. Trong quá trình chiết xuất, các thành phần khác của vỏ ngô như lignin và hemicellulose đã được loại bỏ, dẫn đến sự mất trọng lượng so với vỏ ngô ban đầu. Hình 2B mô tả CTA thu được từ quá trình acetyl hóa cellulose với axit acetic và anhydride acetic với axit sulfuric làm chất xúc tác với hiệu suất đạt khoảng 35%. Giá trị thay thế DS của mẫu này làm tăng CTA khoảng 2,5 và %AP là 40,2%. Thêm vào đó, màng composite từ CTS và CTA (CTS/CTA) được tổng hợp thành công với độ bền nhất định, màu vàng ngà, không có bọt khí và không có vết bẩn (hình 2C). Các màng composite này sẽ được sử dụng để đánh giá sự ảnh hưởng của CTA lên các đặc tính hoá lý của vật liệu.



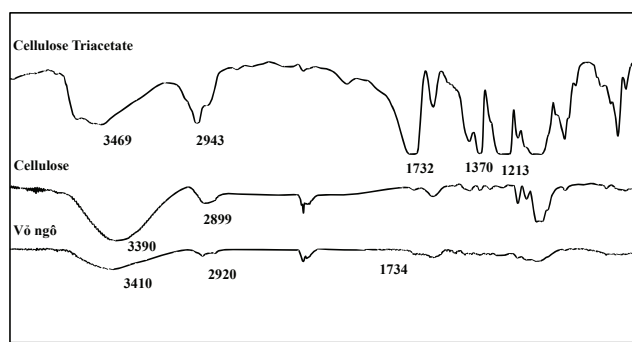
Hình 2. (A) Cellulose chiết xuất từ vỏ ngô, (B) Cellulose triacetate, (C) Màng 0,3CTA.

3.2. Đặc tính của màng chitosan - cellulose triacetate

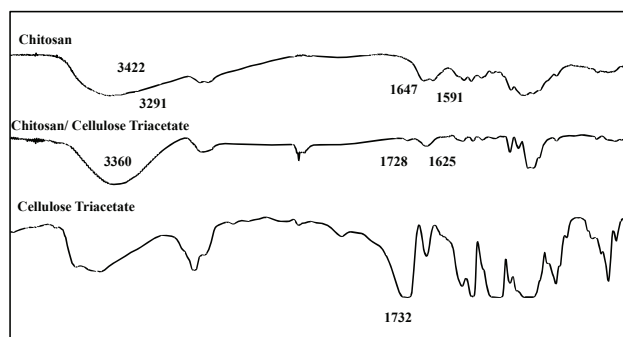
Kết quả phổ FT-IR của cellulose chiết xuất từ vỏ ngô (hình 3A) cho thấy, cường độ liên kết -C=O đặc trưng cho thành phần lignin tại bước sóng 1734 cm^{-1} đã giảm sau quá trình chiết xuất [36]. Tại số sóng 3410 và 2892 cm^{-1} thể hiện sự có mặt của liên kết -O-H và -C-H trong cấu trúc của vỏ ngô. Trong khi đó, số sóng này dịch chuyển sang số sóng thấp hơn tại 3390 và 2899 cm^{-1} tương ứng với liên kết -O-H và -C-H trong trường hợp cellulose. Điều này cho thấy, các nhóm chức này có tham gia vào quá trình xử lý bằng các hoá chất. Thêm vào đó, phổ FT-IR của cellulose và CTA có sự thay đổi rõ rệt, phản ánh quá trình acetyl hóa thành công. Đầu tiên, cường độ của liên kết hydroxyl (-O-H) trong cấu trúc cellulose kèm theo sự dịch chuyển số sóng tương ứng lên 3469 cm^{-1} , cho thấy nhóm -O-H đã được thay thế bởi các nhóm acetyl ($\text{CH}_3\text{CO-}$) của CTA. Điều này được chứng minh bởi sự gia tăng các liên kết

-C=O trong liên kết kéo dẫn của nhóm acetyl tại số sóng 1732 cm^{-1} . Thêm vào đó, sự có mặt của liên kết -C-H bề cong trong cấu trúc CH_3 của nhóm acetyl tại số sóng 1370 cm^{-1} . Cuối cùng, liên kết -C-O kéo dẫn của nhóm acetyl tại số sóng 1213 cm^{-1} [33]. Kết quả này chứng minh, CTA đã được tổng hợp thành công từ cellulose. Hình 3B cho thấy, phổ FT-IR của CTS, CTA và màng composite CTS/CTA đại diện là mẫu 0,3CTA. Trong trường hợp mẫu CTS, các liên kết đặc trưng như -O-H và -N-H được quan sát lần lượt tại số sóng 3422 và 3291 cm^{-1} . Liên quan đến liên kết amine, các đỉnh tại số sóng 1647 và 1591 cm^{-1} lần lượt thể hiện cho sự có mặt của amine bậc 1 và bậc 2 [37]. Đối với màng CTS/CTA, liên kết -O-H được tìm thấy ở số sóng thấp hơn là 3360 cm^{-1} cũng như cường độ liên kết -N-H của CTS không quan sát được. Sự tương tác của các nhóm chức giữa CTS và CTA được thể hiện qua cường độ liên kết -C=O trong cấu trúc CTA giảm dần và sự dịch chuyển từ 1732 cm^{-1} đối với CTA về 1728 cm^{-1} đối với mẫu CTS/CTA. Thêm vào đó, liên kết amine trong cấu trúc CTS chỉ được quan sát tại số sóng 1625 cm^{-1} . Từ những kết quả trên có thể chứng minh sự tương tác giữa các nhóm chức trong cấu trúc hoá học của CTS và CTA trong màng 0,3CTA.

(A)



(B)

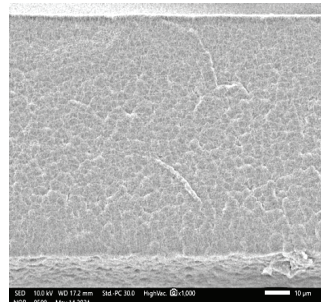


Hình 3. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier của cellulose chiết xuất từ (A) vỏ ngô, cellulose và cellulose triacetate và (B) chitosan, màng 0,3CTA.

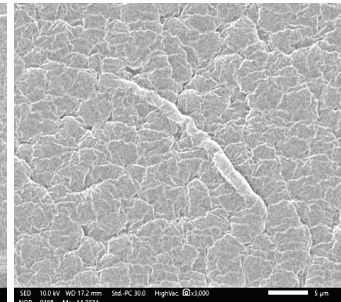
Hình 4 thể hiện cấu trúc hình thái bề mặt của màng CTS và màng composite 0,3CTA tại độ phóng đại $\times 1000$ và $\times 3000$. Có thể thấy, bề mặt của màng CTS tương đối bằng phẳng và có cấu trúc khá đồng nhất (hình 4A, B). Khi có sự tham gia của CTA trong thành phần vật liệu, bề mặt của màng CTS/CTA tương ứng được

quan sát có cấu trúc gồ ghề hơn, cũng như có sự xuất hiện của các hạt CTA li ti trên bề mặt. Kết quả từ phổ FT-IR cho thấy, sự tương tác giữa cellulose và CTA trong thành phần màng 0,3CTA có thể củng cố cấu trúc, giúp cho màng CTS/CTA khá ổn định. Điều này có thể dẫn đến sự ảnh hưởng đáng kể đến các đặc tính hoá lý liên quan đến độ ẩm và khả năng hấp thụ nước của màng.

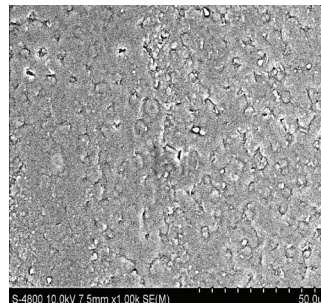
(A)



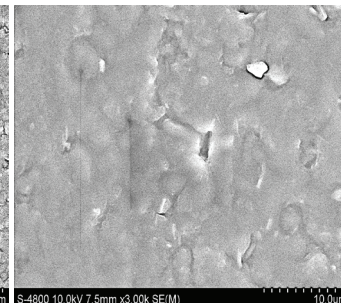
(B)



(C)



(D)



Hình 4. Hình kính hiển vi điện tử quét của màng chitosan (A, B) và màng 0,3CTA (C, D) tại các độ phân giải: $\times 1000$ và $\times 3000$.

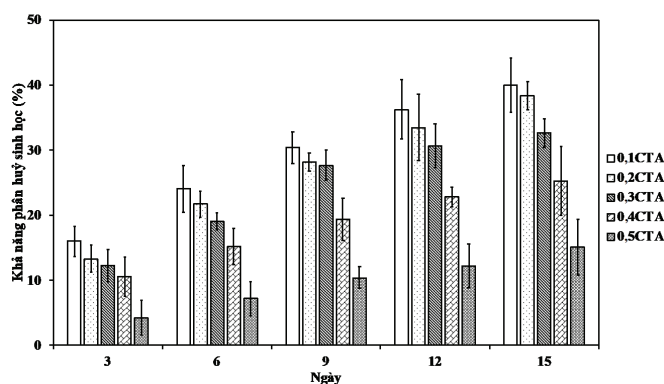
Các kết quả liên quan đến đặc tính của màng composite với các tỷ lệ phối trộn khác nhau được trình bày trong bảng 2. Có thể thấy, khi tăng lượng CTA trong màng CTS, độ ngậm nước bão hoà của các màng CTS/CTA giảm tương ứng. Giá trị này giảm từ 50% của mẫu 0,1CTA xuống còn 20% trong mẫu 0,3CTA và thấp nhất là 7,5% tương ứng với mẫu 0,5CTA. Kết quả này được giải thích là do sự thay thế các nhóm hydroxyl trên mạch chính cellulose bằng các nhóm acetyl, giúp CTA là dẫn xuất có khả năng kháng nước [38]. Thêm vào đó, sự có mặt của các phân tử CTA giúp cấu trúc của màng composite trở nên dày đặc hơn, hạn chế khả năng xâm nhập của các phân tử nước vào bên trong cấu trúc của vật liệu màng composite. Giá trị độ ẩm giảm được quan sát có cùng xu hướng với độ ngậm nước bão hoà. Một lần nữa, sự xuất hiện của CTA có trong cấu trúc polymer của màng composite làm giảm các lỗ rỗng trong cấu trúc màng và tăng khả năng kháng nước. Có thể thấy, giá trị độ ẩm của các mẫu có sự thay đổi không đáng kể (khoảng 3,5%) khi hàm lượng CTA thêm vào từ 0,1 đến 0,3 g tương ứng với màng 0,1CTA và 0,3CTA. Tuy nhiên, khi hàm lượng này tăng lên 0,5 g thì giá trị độ ẩm giảm xuống còn 2,4% đối với mẫu composite 0,5CTA. Trong ứng dụng đóng gói, tiêu chuẩn truyền sáng rất quan trọng để đảm bảo chất lượng và độ an toàn của sản phẩm. Trong nghiên cứu này, khả năng truyền sáng quang học giảm dần khi tỷ lệ CTA tăng lên, do CTA có khả năng gia tăng độ trong suốt của

vật liệu [39]. CTA được biết đến với độ trong suốt quang học tuyệt vời và duy trì đặc tính này ngay cả trong điều kiện độ ẩm thay đổi. Khả năng chống ẩm này làm cho nó đặc biệt phù hợp với các ứng dụng đòi hỏi khả năng truyền ánh sáng ổn định theo thời gian [40]. Ở tỷ lệ phối trộn 1,6/0,3 tương ứng với mẫu 0,3CTA, khả năng truyền quang của vật liệu giảm xuống gần như đạt điểm bão hòa. Điều này đặc biệt quan trọng do khả năng truyền sáng quang học đại diện cho tính ngăn chặn ánh sáng của màng và kháng oxy hóa lipid gây ra bởi tia UV trong thực phẩm [41]. Độ bền kéo là một chỉ số để đánh giá độ bền cơ học của vật liệu, rất quan trọng trong các ứng dụng làm bao bì sinh học. Độ bền kéo của vật liệu giảm khi tăng hàm lượng CTA tương ứng. Điều này được giải thích sự bổ sung CTA quá mức có thể làm giảm sự tương tác giữa các nhóm chức có mặt trong cấu trúc của màng CTS/CTA, dẫn đến sự phối trộn kém hiệu quả do mất cân bằng về mặt khối lượng. CTS có liên kết hydro mạnh và tính chất cơ học nội tại, việc thêm nhiều CTA có thể phá vỡ các tương tác này, làm suy yếu tính toàn vẹn về mặt cấu trúc của màng. Nếu CTS không tương tác với CTA thông qua liên kết hydro hoặc các lực khác, vật liệu composite thu được có thể có độ kết dính yếu hơn, khiến nó dễ bị đứt gãy hơn.

Bảng 2. Đặc tính của màng chitosan/cellulose triacetate.

STT	Mẫu	Độ ngậm nước bão hoà (%)	Độ ẩm (%)	Độ truyền quang (%)	Độ bền kéo (N/mm ²)
1	0,1CTA	53±2,1	3,7±0,3	42±1,1	7,5±0,3
2	0,2CTA	35±3,2	3,6±0,2	24±3,5	6,8±0,5
3	0,3CTA	20±2,5	3,5±0,2	6,0±1,3	5,9±0,2
4	0,4CTA	15±3,3	3,1±0,1	4,4±0,5	3,2±0,5
5	0,5CTA	7,3±1,2	2,4±0,2	3,9±0,4	2,7±0,2

Màng phân hủy sinh học ngày càng được khám phá như là giải pháp thay thế bền vững cho vật liệu nhựa thông thường trong các ứng dụng đóng gói. Những màng có nguồn gốc từ polymer tự nhiên hoặc được tổng hợp để phân hủy trong điều kiện môi trường bình thường như đất, nhằm mục đích giảm thiểu chất thải dai dẳng liên quan đến nhựa truyền thống. Hình 5 mô tả khả năng phân hủy sinh học của các mẫu màng composite với nhiều tỷ lệ phối trộn khác nhau giữa CTS và CTA. Kết quả cho thấy, sự phối trộn CTA tăng dẫn đến giảm khả năng phân hủy sinh học của màng composite. Ví dụ, giá trị này đạt khoảng 40% tương ứng với mẫu 0,1CTA và giảm dần xuống 32,7% cho mẫu 0,3CTA và 15,1% trong trường hợp mẫu 0,5CTA. Nếu hàm lượng CTA thấp, màng vẫn có thể phân hủy tương đối nhanh do khả năng phân hủy sinh học của chitosan [34]. Khi tỷ lệ CTA tăng lên, khả năng phân hủy sinh học của màng composite có thể giảm vì khả năng chống lại sự phân hủy của vi khuẩn của CTA có thể chiếm ưu thế. Màng composite có thể mất nhiều thời gian hơn để phân hủy vì sự hiện diện của CTA có thể tạo thành rào cản đối với khả năng tiếp cận của vi khuẩn đối với thành phần CTS dễ phân hủy sinh học hơn [42]. Thêm vào đó, tính phân hủy sinh học tăng dần qua các khoảng thời gian từ 3 đến 15 ngày. Nhìn chung, màng CTS/CTA cho khả năng dễ dàng phân hủy trong môi trường đất tự nhiên.



Hình 5. Khả năng phân hủy sinh học trong đất của màng chitosan/cellulose triacetate.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, cellulose đã được chiết xuất thành công với hiệu suất đạt 28,1% và CTA được tổng hợp với %AP đạt 40% và DS khoảng 2,5. Các vật liệu màng composite được tổng hợp thành công khi tỷ lệ phối trộn CTA tăng dần từ 0,1 đến 0,5 g trong dung dịch CTS. Màng composite CTS/CTA có khả năng phân hủy sinh học, góp phần mở ra triển vọng phát triển cho các nghiên cứu khác về kết hợp CTS với các vật liệu thiên nhiên khác. Điều này mở đường cho các nghiên cứu tận dụng nguồn phế thải nông nghiệp, đặc biệt là các nguồn giàu cellulose và chitin, để thay thế nhiên liệu sinh học và các loại polymer không phân hủy sinh học hiện có trên thị trường. Ngoài ra, trong các nghiên cứu tiếp theo, cần đánh giá %AP và DS có thể gây ảnh hưởng tới đặc tính của vật liệu chứa CTA cũng như các ứng dụng liên quan đến màng bọc thực phẩm. Thêm nữa, việc đánh giá khả năng kháng khuẩn của màng composite dựa trên các hàm lượng phối trộn CTA cũng cần đánh giá thêm. Do đó, các nghiên cứu chuyên sâu liên quan đến độc tính sinh học cũng như khả năng bảo quản thực phẩm cũng được thực hiện trên nhiều loại đối tượng cụ thể hơn trong tương lai.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] A.L. Andraday, M.A. Neal (2009), "Applications and societal benefits of plastics", *Philosophical Transactions of The Royal Society B: Biological Sciences*, **364**(1526), pp.1977-1984, DOI: 10.1098/rstb.2008.0304.
- [2] G. Lamichhane, A. Acharya, R. Marahatha, et al. (2023), "Microplastics in environment: Global concern, challenges, and controlling measures", *International Journal of Environmental Science and Technology*, **20**(4), pp.4673-4694, DOI: 10.1007/s13762-022-04261-1.
- [3] M. Shen, B. Song, G. Zeng, et al. (2020), "Are biodegradable plastics a promising solution to solve the global plastic pollution?", *Environmental Pollution*, **263**, DOI: 10.1016/j.envpol.2020.114469.
- [4] O.A. Alabi, K.I. Ologbonjaye, O. Awosolu, et al. (2019), "Public and environmental health effects of plastic wastes disposal: A review", *Journal of Toxicology and Risk Assessment*, **5**(1), DOI: 10.23937/2572-4061.1510021.
- [5] N. Evode, S.A. Qamar, M. Bilal, et al. (2021), "Plastic waste and its management strategies for environmental sustainability", *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, **4**, DOI: 10.1016/j.csee.2021.100142.
- [6] R. Geyer, J.R. Jambeck, K.L. Law (2017), "Production, use, and fate of all plastics ever made", *Science Advances*, **3**(7), DOI: 10.1126/sciadv.1700782.

- [7] World Economic Forum (2016), *The New Plastics Economy: Rethinking The Future of Plastics*, 36pp.
- [8] J. Boonniteewanich, S. Pitivut, S. Tongjoy, et al. (2014), "Evaluation of carbon footprint of bioplastic straw compared to petroleum based straw products", *Energy Procedia*, **56**, pp.518-524, DOI: 10.1016/j.egypro.2014.07.187.
- [9] R. Narayan (2011), "Carbon footprint of bioplastics using biocarbon content analysis and life-cycle assessment", *MRS Bulletin*, **36(9)**, pp.716-721, DOI: 10.1557/mrs.2011.210.
- [10] K. Jögi, R. Bhat (2020), "Valorization of food processing wastes and by-products for bioplastic production", *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, **18**, DOI: 10.1016/j.scp.2020.100326.
- [11] N. Kawashima, T. Yagi, K. Kojima (2019), "How do bioplastics and fossil-based plastics play in a circular economy?", *Macromolecular Materials and Engineering*, **304(9)**, DOI: 10.1002/mame.201900383.
- [12] J.L. Shamshina, O. Zavgorodnya, H. Choudhary, et al. (2018), "In search of stronger/cheaper chitin nanofibers through electrospinning of chitin-cellulose composites using an ionic liquid platform", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **6(11)**, pp.14713-14722, DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b03269.
- [13] D. Klemm, H.P. Schmauder, T. Heinze (2005), "Cellulose", *Biopolymers Online: Biology • Chemistry • Biotechnology • Applications*, DOI: 10.1002/3527600035.bpol6010.
- [14] M.B. Galia, S. Follonier, M. Pusnik, et al. (2017), "2 - Natural polymers: A source of inspiration", *Bioresorbable Polymers for Biomedical Applications*, Woodhead Publishing, pp.31-64, DOI: 10.1016/B978-0-08-100262-9.00002-1.
- [15] T.T.C. Trang, K.D. Nguyen (2025), "Chitosan and its biomass composites in applications", *Building a Low-Carbon Society Through Applied Environmental Materials Science*, IGI Global: Hershey, pp.169-202, DOI: 10.4018/979-8-3693-0003-9.ch007.
- [16] D. Alemu, E. Getachew, A.K. Mondal (2023), "Study on the physicochemical properties of chitosan and their applications in the biomedical sector", *International Journal of Polymer Science*, DOI: 10.1155/2023/5025341.
- [17] A. Jiang, R. Patel, B. Padhan, et al. (2023), "Chitosan based biodegradable composite for antibacterial food packaging application", *Polymers*, **15**, DOI: 10.3390/polym15102235.
- [18] N. Wrońska, N. Katir, M.N. Lange, et al. (2023), "Biodegradable chitosan-based films as an alternative to plastic packaging", *Foods*, **12**, DOI: 10.3390/foods12183519.
- [19] S. Sharma, S. Kohli, A. Singh, et al. (2025), "Chitosan-based films for food packaging applications", *Functional Nanomaterials and Nanocomposites for Biodegradable Food Packaging*, Springer Nature, pp.151-170, DOI: 10.1007/978-981-97-9084-5_7.
- [20] M. Poulicek, M.F.V. Foucart, C. Jeuniaux (1986), "Chitinoproteic complexes and mineralization in mollusk skeletal structures", *Chitin in Nature and Technology*, Springer, pp.7-12, DOI: 10.1007/978-1-4613-2167-5_2.
- [21] L.A. Utracki (1999), "Polymer blends: Fundamentals", *Polypropylene: An A-Z Reference*, Springer, pp.601-605, DOI: 10.1007/978-94-011-4421-6_81.
- [22] A.E.Q. Saucedo, H.P. Carlos, S.G.S. Ayerdi, et al. (2014), "Dietary fiber and phenolic compounds as functional ingredients: Interaction and possible effect after ingestion", *Food & Function*, **5(6)**, pp.1063-1072, DOI: 10.1039/c4fo00073k.
- [23] F. Li, P. Fei, B. Cheng, et al. (2019), "Synthesis, characterization and excellent antibacterial property of cellulose acetate reverse osmosis membrane via a two-step reaction", *Carbohydrate Polymers*, **216**, pp.312-321, DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.04.026.
- [24] N.R. Aswathy, A.K. Palai, A. Ramadoss, et al. (2020), "Fabrication of cellulose acetate-chitosan based flexible 3D scaffold-like porous membrane for supercapacitor applications with PVA gel electrolyte", *Cellulose*, **27(7)**, pp.3871-3887, DOI: 10.1007/s10570-020-03030-y.
- [25] H. Zhou, H. Tong, J. Lu, et al. (2021), "Preparation of bio-based cellulose acetate/chitosan composite film with oxygen and water resistant properties", *Carbohydrate Polymers*, **270**, DOI: 10.1016/j.carbpol.2021.118381.
- [26] S. Gopi, A. Pius, R. Kargl, et al. (2019), "Fabrication of cellulose acetate/chitosan blend films as efficient adsorbent for anionic water pollutants", *Polymer Bulletin*, **76(3)**, pp.1557-1571, DOI: 10.1007/s00289-018-2467-y.
- [27] R.R. Aquino, M.S. Tolentino, S.C.S. Amen, et al. (2018), "Preparation of cellulose acetate blended with chitosan nanostructured membrane via electrospinning for Cd²⁺ adsorption in artificial wastewater", *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, **191(1)**, DOI: 10.1088/1755-1315/191/1/012137.
- [28] A. Kramar, T. Luxbacher, N.M. Far, et al. (2023), "Active cellulose acetate/chitosan composite films prepared using solution blow spinning: Structure and electrokinetic properties", *Polymers*, **15**, DOI: 10.3390/polym15153276.
- [29] M.D. Islam, F.J. Uddin, T.U. Rashid, et al. (2023), "Cellulose acetate-based membrane for wastewater treatment - A state-of-the-art review", *Materials Advances*, **4(18)**, pp.4054-4102, DOI: 10.1039/D3MA00255A.
- [30] M. Simon, R. Fulchiron, F. Gouanvé (2022), "Water sorption and mechanical properties of cellulosic derivative fibers", *Polymers*, **14**, DOI: 10.3390/polym14142836.
- [31] X. Wang, X. Wang, P. Xiao, et al. (2016), "High water permeable free-standing cellulose triacetate/graphene oxide membrane with enhanced antibiofouling and mechanical properties for forward osmosis", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **508**, pp.327-335, DOI: 10.1016/j.colsurfa.2016.08.077.
- [32] K. Eo, D. Hwang, K. Lee, et al. (2018), "Nitrate permeability of semi-permeable membranes prepared from binary blends of cellulose triacetate and chitosan", *Polymer Engineering & Science*, **58(2)**, pp.192-197, DOI: 10.1002/pen.24546.
- [33] H.M. Shaikh, A. Anis, A.M. Poulose, et al. (2022), "Synthesis and characterization of cellulose triacetate obtained from date palm (*Phoenix dactylifera* L.) trunk mesh-derived cellulose", *Molecules*, **27**, DOI: 10.3390/molecules27041434.
- [34] K.D. Nguyen, D.N.D. Phung, T.T.T. Nguyen, et al. (2025), "Colorimetric chitosan/polyvinyl alcohol composite membrane incorporated with anthocyanins as pH indicator for monitoring fish freshness", *Journal of Applied Polymer Science*, **142(2)**, 10.1002/app.56333.
- [35] ASTM International (2014), *Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*, ASTM D638-14.
- [36] A. Boonmahithsud, L. Nakajima, K.D. Nguyen, et al. (2016), "Composite effect of silica nanoparticle on the mechanical properties of cellulose-based hydrogels derived from cottonseed hulls", *Journal of Applied Polymer Science*, **134(10)**, DOI: 10.1002/app.44557.
- [37] K.D. Nguyen (2022), "Preparation and characterization of chitin hydrogel composited with halloysite clay solution via phase inversion", *Cellulose Chem. Technol.*, **56(9-10)**, pp.1071-1080.
- [38] F. Mikaeili, P.I. Gouma (2018), "Super water-repellent cellulose acetate mats", *Scientific Reports*, **8(1)**, DOI: 10.1038/s41598-018-30693-2.
- [39] X. Sun, M. Bourham, D.G. Barrett, et al. (2021), "Transparent and high barrier plasma functionalized acrylic coated cellulose triacetate films", *Progress in Organic Coatings*, **150**, DOI: 10.1016/j.porgcoat.2020.105988.
- [40] M.E.A. Manaf, M. Tsuji, S. Nobukawa, et al. (2011), "Effect of moisture on the orientation birefringence of cellulose esters", *Polymers*, **3**, pp.955-966, DOI: 10.3390/polym3020955.
- [41] K. Marsh, B. Bugusu (2007), "Food packaging - Roles, materials, and environmental issues", *Journal of Food Science*, **72(3)**, DOI: 10.1111/j.1750-3841.2007.00301.x.
- [42] W. Luo, M. Xie, F.I. Hai, et al. (2016), "Biodegradation of cellulose triacetate and polyamide forward osmosis membranes in an activated sludge bioreactor: Observations and implications", *Journal of Membrane Science*, **510**, pp.284-292, DOI: 10.1016/j.memsci.2016.02.066.