

NGHIÊN CỨU TẮY TRẮNG CHITOSAN BẰNG H_2O_2 TRONG DUNG DỊCH KIỀM

Wương Ngọc Chính – Nguyễn Thanh Hải – Tạ Thị Ngọc Lê – Dương Thanh Trúc
Trường Đại Học Bách Khoa TP. Hồ Chí Minh

(Bài nhận ngày 2 tháng 5 năm 2001, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 06 tháng 06 năm 2001)

TÓM TẮT

Chitosan nhận được từ phản ứng deacetyl hóa chitin được tẩy trắng với dung dịch kiềm H_2O_2 có sự hiện diện của chất ổn định $MgSO_4$. Cho 2.40 g dung dịch H_2O_2 3.5% phối hợp với 0.78 g $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$, 90.06 g nước đã loại ion và 1.56 g dung dịch NaOH 5% thu được dung dịch trong suốt. Cho vào dung dịch này 5.20 g bột chitosan màu hơi nâu. Tiến hành phản ứng ở $70^\circ C$ trong 2 giờ, sau đó để yên hỗn hợp ở nhiệt độ phòng. Rửa và sấy thông gió ta được sản phẩm chitosan màu vàng nhạt.

1. GIỚI THIỆU.

Chitosan là sản phẩm deacetyl hóa của chitin, một loại polyme sinh học có nguồn gốc từ thiên nhiên, được sản xuất chủ yếu từ nguồn vỏ tôm [1].

Chitosan và những dẫn xuất của nó có nhiều ứng dụng rất đa dạng trong nhiều ngành [2] như trong y - dược học : chitosan dùng làm màng phủ vết thương , vết bỏng , làm giá mang dược phẩm ... [3] , trong nông nghiệp : dùng làm chất bảo quản , chất điều hòa sinh trưởng ...[4] , trong mỹ phẩm : dùng làm phụ gia trong các sản phẩm chăm sóc da và tóc ... [5]

Tuy nhiên để có được loại chitosan tan tốt , độ deacetyl hóa phải cao hơn 80%. Thông thường phản ứng deacetyl hóa phải thực hiện ở nhiệt độ $120 - 140^\circ C$ dưới tác dụng của kiềm mạnh (NaOH 50%) . Trong điều kiện này nếu có sự hiện diện của oxy không khí thì sản phẩm sẽ rất dễ bị hóa nâu. Một hiện tượng khác làm sậm màu sản phẩm cũng đáng ngại đó là sự "ten" hóa của thiết bị sau nhiều lần phản ứng. Thực ra với qui mô phòng thí nghiệm thì có thể tránh được nhưng khi triển khai trong thực tế sản xuất lại rất dễ gặp phải hiện tượng trên. Điều này gây bất lợi trên một số sản phẩm cần chitosan có độ sáng cao.

Dựa vào cơ chế tẩy trắng của bột giấy bằng dung dịch kiềm H_2O_2 có sự hiện diện của chất ổn định và dựa vào một số tài liệu đã được công bố cùng loại [6] . Chúng tôi tiến hành chọn một mẫu chitosan có màu đậm để tiến hành khảo sát quá trình tẩy trắng trên nguồn nguyên liệu chitosan mà đơn vị chúng tôi đã điều chế được từ nguồn nguyên liệu vỏ tôm sú , một trong những loại tôm đang được nuôi đại trà trong nước do dễ nuôi và tăng trưởng nhanh.

2. THỰC NGHIỆM.

2.1 Chuẩn bị nguyên liệu .

Bột vỏ tôm sú được đem xay nhuyễn có đường kính từ 2 - 3 mm , có màu hồng đậm , hơi đen , mùi tôm mạnh , vị ngọt , thịt lạt , độ ẩm 9.53% . Được loại khoáng bằng dung dịch HCl loãng rồi deacetyl hóa tiếp theo bằng dung dịch NaOH đặc để thu nhận được chitosan, sử dụng cho quá trình nghiên cứu tẩy trắng tiếp theo .

❖ **Điều kiện loại khoáng:**

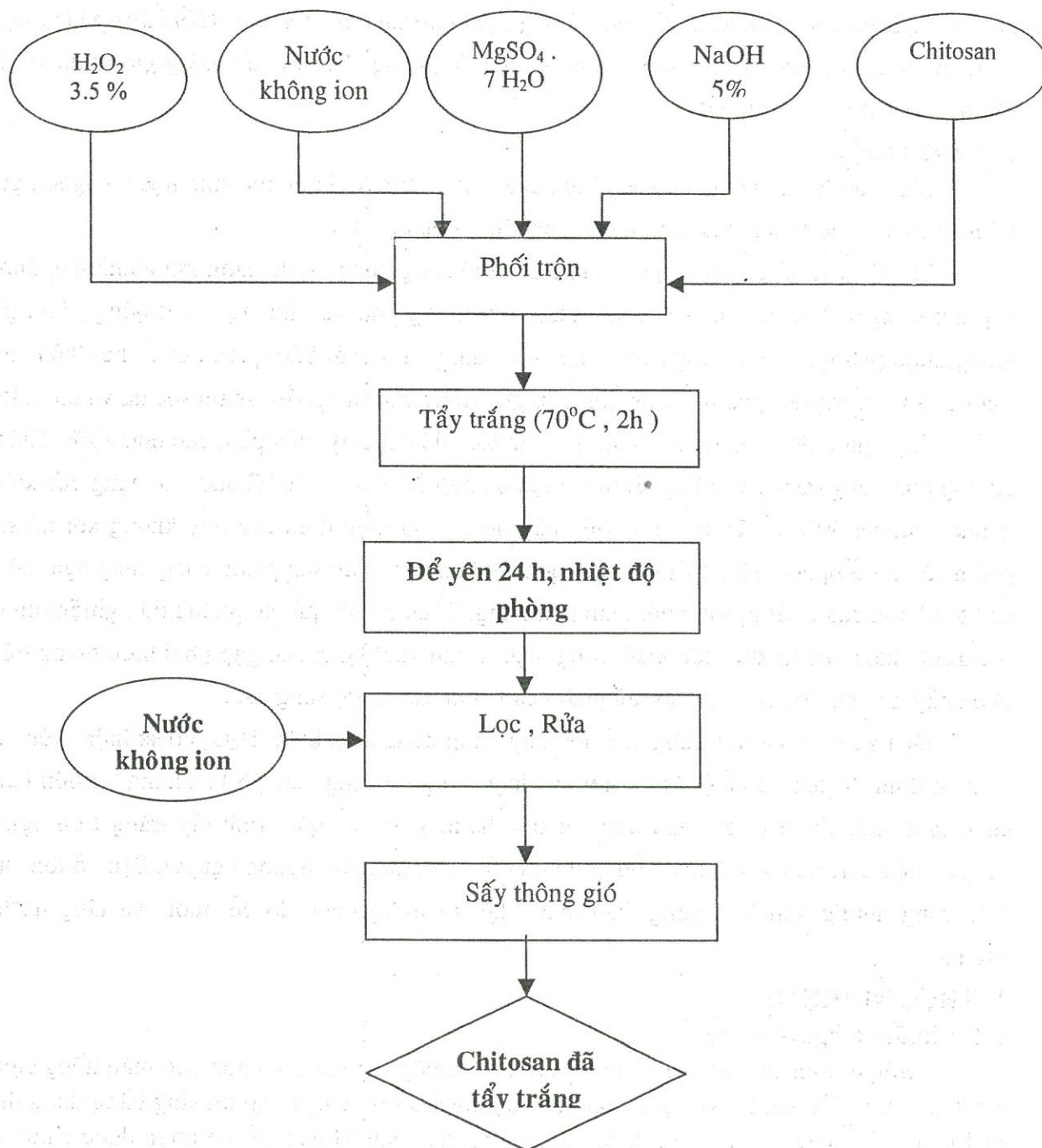
- Nhiệt độ tiến hành: nhiệt độ phòng
- Thời gian: 48 giờ
- Tỷ lệ bột vỏ tôm : HCl 8% = 1 : 12 .

❖ **Điều kiện deacetyl hóa:**

- Nhiệt độ: 130 °C
- Thời gian: 90 phút
- Tỷ lệ NaOH 50%: Chitin: Parafin lỏng = 3:1:12 .

2.2 Quy trình tẩy trắng chitosan.

Sơ đồ quy trình tẩy trắng



2.3 Xác định độ trắng .[1]

Thực ra không có phương pháp xác định độ trắng cho chitosan như xác định độ trắng của giấy . Để tiện trong khảo sát xử lý màu của chitosan , chúng tôi sử dụng phương pháp đo màu dung dịch chitosan 2.5 g / l trong acid acetic 0.5 % (thể tích) và tính độ màu $C_{(AU)}$ của chitosan sau xử lý theo biểu thức :

$$C_{(AU)} = (A_{400,C} - A_{560,C}) / (A_{400,S} - A_{560,S})$$

Với A_{560} và A_{400} lần lượt là độ hấp thụ của dung dịch chitosan trong dung dịch acid acetic 0.5% ở các bước sóng 560 nm và 400 nm ; chỉ số C , S chỉ dung dịch mẫu chitosan và dung môi . Ký hiệu AU lấy từ từ "Arbitrary Units" là "đơn vị tùy ý" , phụ thuộc vào nồng độ chitosan chọn đo và phương pháp xác định . Việc đo đạc được thực hiện trên máy quang phổ **Spectronic 20D+** . Ở đây chúng tôi sử dụng phương pháp khảo sát theo yếu tố từng phần với đáp ứng theo dõi là độ sai biệt màu tương đối:

$$\Delta C \% = (C_o - C_n) \cdot 100 / C_o$$

Với n là chỉ số số thứ tự thí nghiệm .

2.4 Xác định độ acetyl hóa .[7]

Xác định độ deacetyl hóa bằng phương pháp quang phổ hồng ngoại theo Moore và Roberts :

$$\%DA = \left(1 - \frac{A_{1655}}{A_{3450}} \times \frac{1}{1.33} \right) \times 100$$

Với A_{1655} và A_{3450} lần lượt là độ hấp thụ ở các bước sóng 1655 cm^{-1} và 3450 cm^{-1} và việc đo đạc được thực hiện trên máy **Shimadzu Corporation Chart 200 - 91527** .

2.5 Kết quả .

2.5.1 Khảo sát trên nguyên liệu chitosan .

Bột tôm sau khi loại khoáng có dạng vẩy bột, màu hồng , ánh đen , hơi có mùi tanh , không vị và có độ ẩm là 8.16 % . Hiệu suất thu sản phẩm là 31.2%.

Chitosan thô thu được bằng phương pháp thủy nhiệt có kết hợp với việc sử dụng parafin lỏng là nhằm để hạn chế bớt lượng NaOH 50% phải sử dụng quá lớn, cũng như giúp tải nhiệt nhanh vào lòng dung dịch phản ứng và bảo vệ chitin và chitosan trong quá trình deacetyl hóa ít bị oxy hóa hơn. Khả năng thu hồi parafin lỏng khoảng 80 – 90%. Sản phẩm chitosan thu được có dạng vẩy, màu vàng hơi nâu, không mùi, không vị, tan tốt trong acid acetic 0.5% và có độ màu $AU = 212$. Độ deacetyl hóa khoảng 85% và trọng lượng phân tử trung bình khoảng 150.000. Hiệu suất thu sản phẩm là 62.8%.

2.5.2 Khảo sát các thông số ảnh hưởng lên quá trình tẩy trắng .

2.5.2.1 Ảnh hưởng của chất ổn định :

* Điều kiện khảo sát:

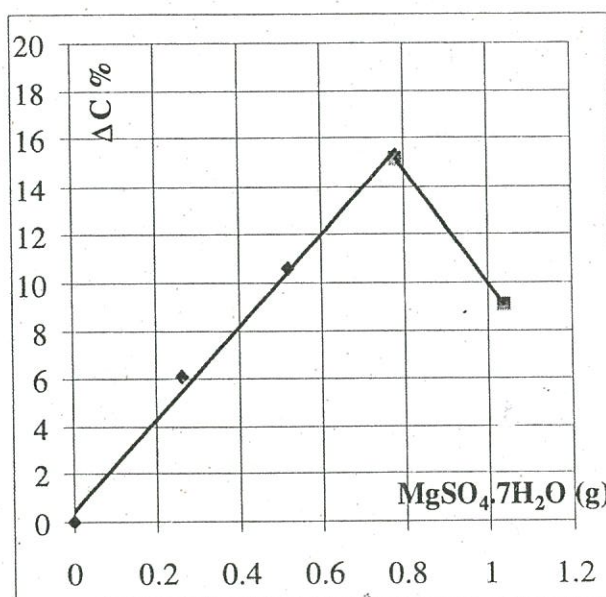
Nhiệt độ khảo sát: 70 °C, thời gian 2 giờ , khối lượng NaOH 50% = 1.56 g , khối lượng H₂O₂ 3.5% = 3.12 g , khối lượng chitosan = 5.20 g . Khối lượng tổng cộng cả mẻ = 100g.

Bảng 1 : Bảng trị số của các thí nghiệm ảnh hưởng của chất ổn định lên quá trình tẩy trắng

MgSO ₄ .7 H ₂ O (g)	0	0.26	0.52	0.78	1.04
A _{560, c}	0.138	0.137	0.121	0.128	0.121
A _{400, c}	0.270	0.261	0.239	0.240	0.241
C (AU)	132	124	118	112	120
Δ C (%)	0	6.1	10.6	15.2	9.1

A_{400, s} = 0.003 ; A_{560, s} = 0.002

Đồ thị 1 : Biểu thị ảnh hưởng của chất ổn định MgSO₄.7 H₂O lên quá trình tẩy trắng



2.5.2.2 Ảnh hưởng của chất tẩy trắng H₂O₂

* Điều kiện khảo sát :

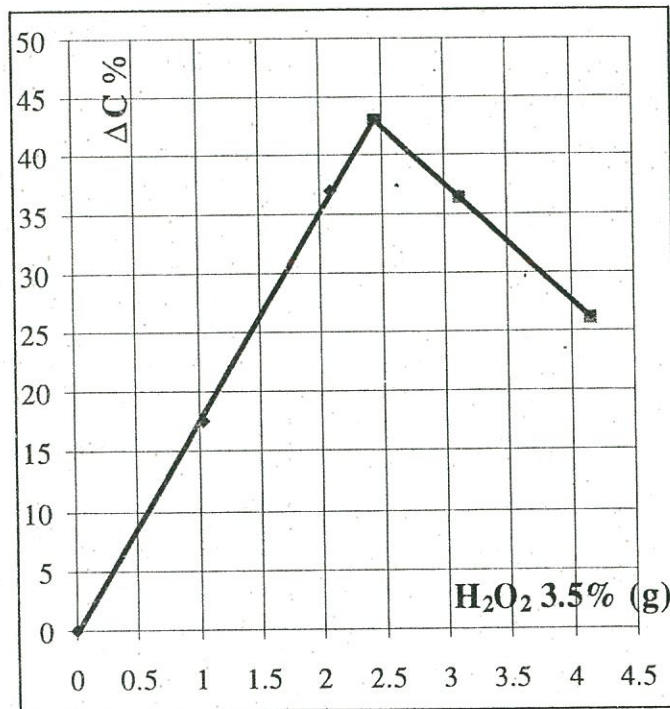
Nhiệt độ khảo sát : 70 °C , thời gian 2 giờ , khối lượng NaOH 50% = 1.56 g , khối lượng MgSO₄.7 H₂O = 0.78 g , khối lượng chitosan = 5.20 g . Khối lượng tổng cộng cả mẻ = 100 g .

Bảng 2: Bảng trị số của các thí nghiệm ảnh hưởng của chất tẩy trắng

H ₂ O ₂ 3.5 % (g)	0	1.04	2.08	3.12	4.16
A _{560, c}	0.24	0.229	0.191	0.128	0.164
A _{400, c}	0.416	0.374	0.302	0.240	0.294
C (AU)	176	145	111	112	130
Δ C (%)	0	17.6	36.9	36.4	26.1

A_{400, s} = 0.003 ; A_{560, s} = 0.002

Đồ thị 2 : Biểu thị ảnh hưởng của chất tẩy trắng H₂O₂



2.5.2.3 Ảnh hưởng của NaOH :

* Điều kiện khảo sát :

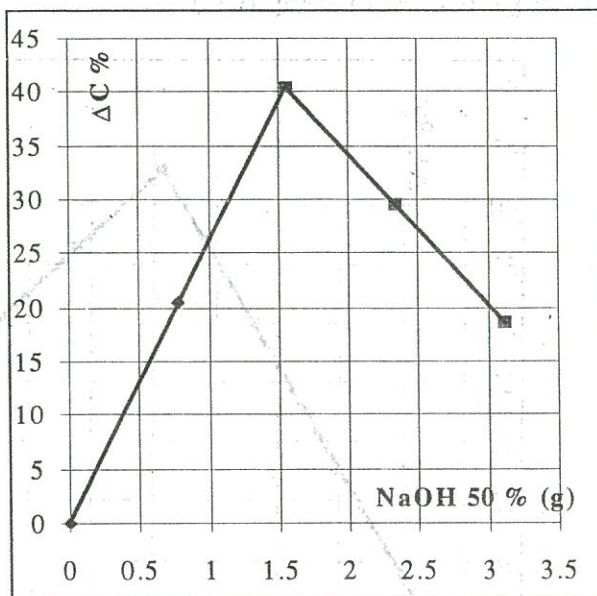
Nhiệt độ khảo sát: 70 °C , thời gian 2 giờ , khối lượng H₂O₂ 3.5% = 2.40 g , khối lượng MgSO₄ . 7 H₂O = 0.78 g , khối lượng chitosan = 5.20 g . Khối lượng tổng cộng cả mẻ = 100 g.

Bảng 3: Bảng trị số thí nghiệm ảnh hưởng của NaOH 50% lên quá trình tẩy trắng

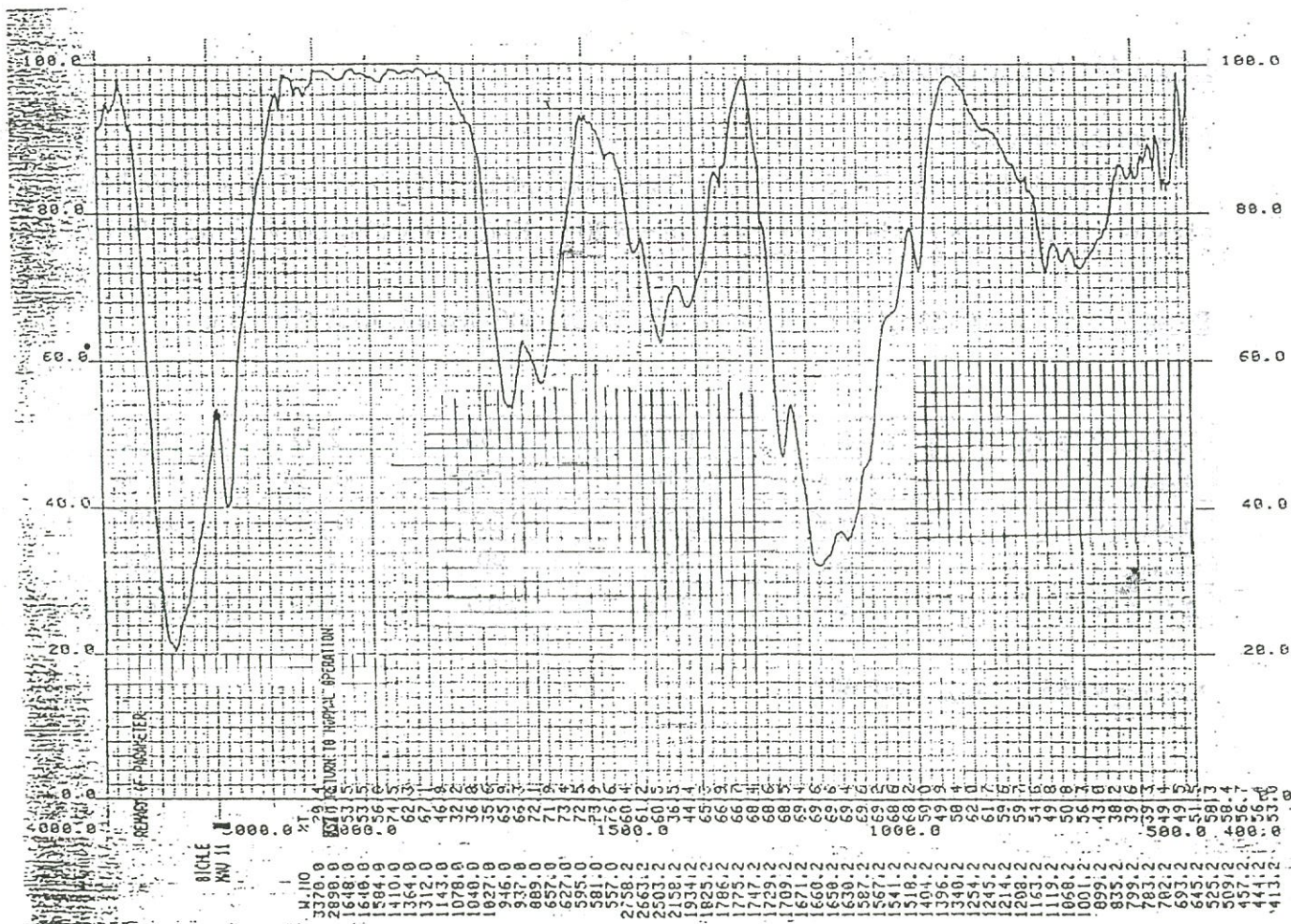
NaOH 50% (g)	0	0.78	1.56	2.34	3.12
A _{560, C}	0.24	0.164	0.128	0.158	0.170
A _{400, C}	0.406	0.296	0.227	0.275	0.305
C (AU)	166	132	99	117	135
Δ C (%)	0	20.5	40.4	29.5	18.7

A_{400, S} = 0.003 ; A_{560, S} = 0.002

Đồ thị 3 : Biểu thị ảnh hưởng của NaOH lên quá trình tẩy trắng

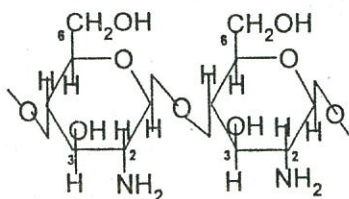


2.5.2.4 Phổ IR của mẫu Chitosan sau tẩy trắng :

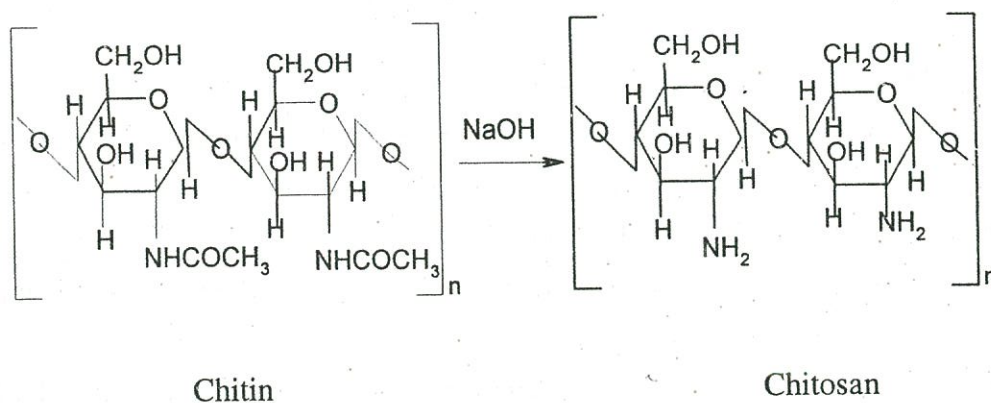


2.6 Bàn luận.

Theo G.A.F Roberts [4] màu của vỏ tôm là do các cấu tử carotenoid gây ra như: astancene, astaxanthin, canthaxanthin, lutein, β - carotene. Thường người ta loại chúng bằng cách chiết với dung môi Ethanol, Acetone hoặc sử dụng một trong những tác chất oxy hóa như $KMnO_4$, $NaClO$, SO_2 , $NaHSO_3$, $Na_2S_2O_4$, H_2O_2 ... để khử màu chúng [9,10]. Hiện nay những nước ở vùng nhiệt đới thường kết hợp việc phơi khô với việc loại màu (vì thường sau quá trình loại khoáng và loại protein màu còn lại rất ít và các họ màu này cũng kém bền dưới tác dụng của ánh sáng). Do đó màu của chitosan sản phẩm thường chủ yếu là do quá trình deacetyl hóa gây nên. Dưới tác dụng của ôxy không khí cộng thêm môi trường kiềm mạnh và ở nhiệt độ cao rất dễ gây biến tính sản phẩm chitosan. Các vị trí C_3 , C_6 và ngay cả C_2 cũng bị oxy hóa tạo những hợp chất mang màu.



Mặt khác, do chitin và chitosan khác nhau về cấu trúc.



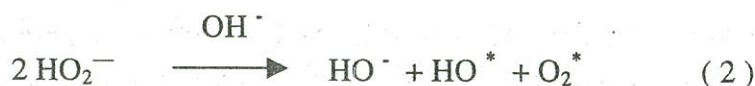
Chitosan mang nhóm amino [$-NH_2$] trong khi chitin mang nhóm acetamino [$-NHCOCH_3$] ở vị trí C_2 nên việc chọn lựa hợp chất để tẩy trắng hạn chế hơn. Ở đây chọn H_2O_2 là thuận tiện.

Thực ra với phương pháp thủy nhiệt đã bỏ qua giai đoạn loại protein trước khi deacetyl hóa nên màu của chitosan sản phẩm có cao hơn. Nếu có thêm giai đoạn loại protein trước, thì độ màu của chitosan sản phẩm là 184 AU.

H_2O_2 trong dung dịch kiềm phân tích theo:

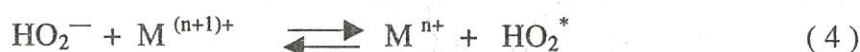
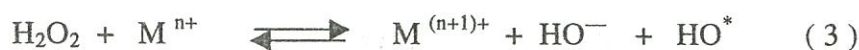


Hoạt tính tẩy trắng của H_2O_2 là do HO_2^- . Từ cân bằng (1) cho thấy OH^- tăng sẽ thúc đẩy phản ứng tạo HO_2^- tốt hơn. Tuy nhiên vì HO_2^- kém bền nên lại tiếp tục phân hủy theo phản ứng sau:



Và chính OH^* tác dụng lên mạch chitosan sẽ tạo ra màu mới. Phần này giải thích cho đồ thị 2 và 3 phần biểu diễn sau điểm cực trị.

Mặt khác với sự hiện diện của các ion kim loại chuyển tiếp M^{n+} (Fe^{3+} , Cu^{2+} ...) sẽ đóng vai trò xúc tác gây ra sự phân hủy H_2O_2 , HO_2^- dễ dàng hơn. Điều đó làm hạn chế quá trình tẩy trắng:



Một lượng nhỏ $MgSO_4$ được cho vào dung dịch tẩy trắng. Nó hoạt động như một chất ổn định cho H_2O_2 và HO_2^- trong suốt quá trình tẩy trắng. Đó là do sự hình thành hợp chất keo tụ không tan, hấp phụ hoặc cộng kết trước với các ion chuyển tiếp M^{n+} hoặc tạo phức với $Mg(OH)_2$ sinh ra từ phản ứng sau:



Nhưng nếu thừa $MgSO_4$ thì nó lại đóng vai trò như chất xúc tác cho phản ứng phân hủy và lại gây màu phụ, phần này giải thích cho đồ thị (1).

Như vậy để tẩy trắng chitosan bằng tác chất H_2O_2 phải thực hiện trong môi trường kiềm, cần có các chất ổn định như $MgSO_4$ chẳng hạn. Sự dư thừa của các chất này phải lưu ý vì chúng rất dễ gây màu mới cho sản phẩm.

Việc xử lý này cũng có một tác dụng phụ là chitosan sau xử lý xốp và tan nhanh hơn.

Hiệu quả xử lý so với Chitosan ban đầu là 53.3%.

3. KẾT LUẬN:

Thực ra những vấn đề nghiên cứu có liên quan đến chitosan vẫn còn nhiều và khá phức tạp. Phần trình bày trên chỉ là một biện pháp trong sản xuất chitosan cần độ sáng cao, hy vọng phần trình bày trên sẽ góp phần làm tăng tính kinh tế cho sản phẩm chitosan, điều chế từ nguồn nguyên liệu vỏ tôm sú trong nước.

WHITENING CHITOSAN WITH ALKALI AQUEOUS H₂O₂ SOLUTION

Vuong Ngoc Chinh – Nguyen Thanh Hai – Ta Thi Ngoc Le – Duong Thanh Truc

ABSTRACTS

Chitosan obtained by deacetylation of chitin is treated with alkali aqueous H₂O₂ solutions containing stabilizers MgSO₄. Thus, 2.40 gram of 3.5% aqueous H₂O₂ was combined with 0.78 gram MgSO₄ .7 H₂O, 90.06 gram deionized water, and 1.56 gram of 5% aqueous NaOH to give a bleach solution .

This was heated to 70°C, combined with 5.20gram powder of lightly brown chitosan then allowed to react for 2 hours and to rest for 24 hours at the ambient temperature given a chitosan product which was light yellow.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Chemical Abstract (1997) .
- [2] C. J. Brine – Controlled release pharmaceutical application of chitosan, Elsevier Science Publishers LTD (p.679, 1989).
- [3] D. U Pont de Nemours and Co.U.K Patent 458.839 (1936).
- [4] G. A. F Roberts - Chitin Chemistry, Macnillan Press LTD (p.58, 1992)
- [5] G. A. F Roberts and F.A Wood, Report to the Highlands and Island Development Board (1983)
- [6] G. Lang and T. Clausen Wella – The use of chitosan in cosmetics, Elsevier Science Publishers LTD (p.139, 1989).
- [7] G. W Rigby, US Patent 2.040.879 (1934).
- [8] H. Striszczyt, H. Pospieszny and S. Kotlinski – Some new application of chitosan in Agriculture, Elsevier Science Publishers LTD (p.733, 1989).
- [9] P.A. Sandford, Chitosan: Comercial uses and Potential, Elsevier Science Publishers LTD (p.51, 1989) .

