

CHẾ TẠO BAO BÌ SỬ DỤNG MỘT LẦN TỰ PHÂN HỦY TỪ XƠ DỪA

Nguyễn Kim Ngân *, Nguyễn Thị Thúy Kiều, Tạ Lê Quốc An

Trường Đại học Công Nghệ Sài Gòn

*Tác giả liên lạc: kimngancntp6616@gmail.com

TÓM TẮT

Do những tác động tiêu cực đến môi trường của nhựa tổng hợp mà ngày nay việc phát triển các vật liệu phân hủy sinh học cho các ứng dụng công nghiệp và thương mại là rất cần thiết. Nguyên liệu được sử dụng trong nghiên cứu này bao gồm: Xơ dừa (14%) kết hợp với tinh bột biến tính 1403 (7%) và glyxerol (2%). Các vật liệu chứa đựng thực phẩm được tạo ra bằng phương pháp ép định hình và được tráng một lớp paraffin để tăng cường độ cứng và khả năng chống thấm nước. Bao bì thu được có độ cứng $53,69 \pm 0,784$ N, tỷ lệ thấm nước của bao bì khi chứa đựng thực phẩm ở 70°C là $12,82 \pm 0,53\%$ (w/w) sau 3 giờ. Kết quả đánh giá cảm quan cho thấy không có sự khác biệt về mùi vị của nước uống chứa đựng trong bao bì nghiên cứu và bao bì PET. Bao bì bị phân hủy thành các mảnh nhỏ sau 25 ngày chôn lấp. Tóm lại, vật liệu từ xơ dừa rất có triển vọng để tạo ra các loại bao bì có thể phân hủy sinh học với các đặc tính vật lý thích hợp cho các ứng dụng thực phẩm khi tiếp xúc trực tiếp.

Từ khóa: Nhựa sinh học, phân hủy sinh học, xơ dừa, tính chất vật lý

DISPOSABLE BIODEGRADABLE FOOD CONTAINER FROM COIR

Nguyen Kim Ngan *, Nguyen Thi Thuy Kieu, Ta Le Quoc An

Saigon Technology University

*Corresponding author: kimngancntp6616@gmail.com

ABSTRACT

In recent times, due to the negative environmental impacts of synthetic plastics, the development of biodegradable packaging for both industrial and commercial applications is very essential. Materials used in this study included: Coir (coconut fiber, 14%) combined with modified starch 1403 (7%) and glycerol (2%). Food containers were created by pressing materials to form desired shape and then coated with paraffin to enhance their hardness and water resistance. The obtained food containers had a hardness of 53.6852 ± 0.784 N, and the water permeability rate of the containers when used for storing food at 70°C after 3 hours was $12.8169 \pm 0.53372\%$ (w/w). The packaging was not affected by acidic agents so it can be applied to foods with low pH values. The sensory evaluation results showed that there was no difference in the taste of drinking water containing in research packaging and PET packaging. Packaging was decomposed into small pieces after 25 days of landfill. In conclusion, coir packaging holds great potential for the formulation of biodegradable containers with the physical properties suitable for food applications in direct contact.

Keywords: bioplastic, biodegradation, coir, physical properties

TỔNG QUAN

Ô nhiễm nhựa hiện nay là một tác nhân toàn cầu gây thiệt hại cho hệ sinh thái.

Bên cạnh đó, với tính tiện dùng và yếu kém trong việc thu gom xử lý, rác thải

nhựa đã và đang gây ra những vấn nạn về ô nhiễm môi trường sống ngày càng nghiêm trọng. Ước tính rằng trong số hơn 8.3 tỷ tấn nhựa được sản xuất từ năm 1950 đến năm 2015, thì 5.7 tấn trong số đó bị vứt vào bãi rác hoặc môi trường tự nhiên như đại dương (Barnes 2019). Theo những nghiên cứu mới nhất, hiện nay ở Đại Tây Dương có khoảng 12 – 21 triệu tấn hạt vi nhựa đang trôi nổi trong tầng trung thượng (200m dưới mặt nước biển) (Pabortsava and Lampitt 2020).

Các loại nhựa này phần lớn được sử dụng trong đóng gói thực phẩm như Polymers, Polyethylene, Polypropylene, Polystyrene... và đều không thể phân hủy sinh học (Pabortsava and Lampitt 2020). Ngoài ra, các loại rác thải nhựa trên sẽ phân rã thành các hạt vi nhựa nhỏ và có khả năng xâm nhập vào chuỗi thức ăn, gây ảnh hưởng cho sức khỏe động vật lẫn con người (Zhang, Xu et al. 2020).

Do đó sự ô nhiễm gần như là vĩnh viễn mà rác thải nhựa gây ra cho môi trường đang là mối lo ngại rất lớn và mang tính toàn cầu (Barnes 2019).

Tuy nhiên, trái với nguyên liệu nhựa, sinh khối lignocellulose là nguồn năng lượng tái tạo dồi dào và tiết kiệm chi phí. Sinh khối lignocellulose thường thu được từ các nguồn chính như: dư lượng rừng (gỗ, cành, lá), dư lượng nông nghiệp (thân cây ngô, rơm, bã mía, xơ dừa,...) Đáng buồn thay, phần lớn sinh khối lignocellulose thường được xử lý bằng cách đốt cháy hoặc loại bỏ trực tiếp ra môi trường gây lãng phí ảnh hưởng môi trường. Vấn đề khai thác và ứng dụng sinh khối lignocellulose là một chìa khóa để mở ra loại vật liệu mới trong tương lai gần nhằm góp phần giảm thiểu ô nhiễm môi trường sống.

Trong nghiên cứu này, nhóm nghiên cứu kết hợp giữa cellulose của xơ dừa, tinh bột biến tính và glycerol ở các tỷ lệ khác nhau để chế tạo vật liệu bao bì dễ phân hủy và có khả năng thay thế các loại plastic trong bao bì dùng một lần. Đồng thời tiến hành

thử các tính chất cơ lý, đánh giá mức độ an toàn, đánh giá cảm quan và khả năng phân hủy của vật liệu.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Vật liệu

Những nguyên liệu sử dụng trong nghiên cứu này bao gồm: xơ dừa được thu mua từ các cơ sở sản xuất chỉ xơ dừa tại tỉnh Bến Tre; tinh bột biến tính 1403 (New Zealand Starch), glycerol ($C_3H_8O_3$ – trọng lượng phân tử 92.09 gmol^{-1} , độ tinh khiết 99.5% - Xilong Scientific Co.,Ltd), paraffin (East Town & Petroleum Chemicals Company).

Phương pháp

Xơ dừa được tiền xử lý thông qua quá trình tẩy trắng bằng dung dịch $NaClO_2$, và loại bỏ thành phần lignin và hemicellulose bằng dung dịch KOH để thu được sợi cellulose. Sợi cellulose sẽ được nghiền và phối trộn với tinh bột biến tính và glycerol để tăng cường tính chất cơ lý cho vật liệu, hỗn hợp sau phối trộn được ép định hình bao bì và đem sấy ở $60^\circ C$ trong 24 giờ. Sau quá trình sấy bao bì được phủ màng Paraffin mỏng để tăng tính chống thấm nước.

Các kết quả thí nghiệm và tính chất của vật liệu được xác định theo các phương pháp sau:

Xác định khả năng tẩy trắng: bằng phương pháp đo UV-vis dung dịch sau khi ngâm xơ dừa và so màu của xơ dừa trước và sau khi xử lý.

Xác định độ cứng của vật liệu: theo tiêu chuẩn ASTM D78

Xác định khả năng hấp thụ nước của vật liệu: theo tiêu chuẩn ASTM D570

Xác định ảnh hưởng của bao bì đến mùi vị của thực phẩm: bằng phương pháp đánh giá cảm quan - phép thử phân biệt - giống khác.

Xác định khả năng phân hủy của bao bì: chôn lấp trong môi trường đất và quan sát mức độ phân hủy của bao bì theo thời gian thực.

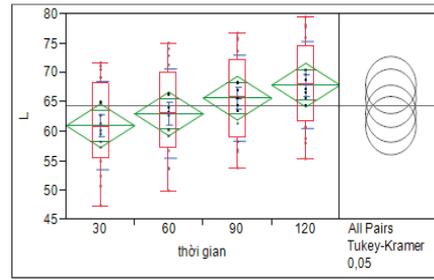
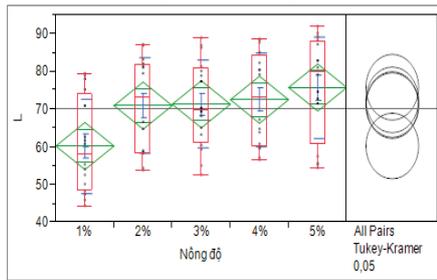
Phương pháp xử lý số liệu: tất cả các thí nghiệm được lặp lại ít nhất 3 lần, kết quả

được trình bày dưới dạng giá trị trung bình \pm độ lệch chuẩn. Sử dụng phần mềm JMP 10.0 để phân tích thống kê số liệu thí nghiệm và đánh giá sự khác biệt giữa các mẫu.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Nồng độ NaClO₂ là 2% và thời gian xử lý là 30 phút cho kết quả tẩy trắng tối ưu nhất. Ảnh hưởng của nồng độ NaClO₂ và thời gian xử lý đến mức độ thay đổi màu sắc của xơ dừa được thể hiện ở hình 1.

NaClO₂ trong môi trường acid sẽ tạo ra gốc ClO₂ tham gia phản ứng oxy hóa khử với các nhóm -OH trong nhân Benzen hoặc trong các nhóm Cacbuca thơm của phân tử lignin làm mất màu. Thời gian tẩy màu đủ lâu thì lượng ClO₂ phản ứng hoàn toàn, nếu như tẩy màu trong thời gian ngắn thì ClO₂ phản ứng không hết, sự tẩy màu không hiệu quả làm lãng phí hóa chất. [A]



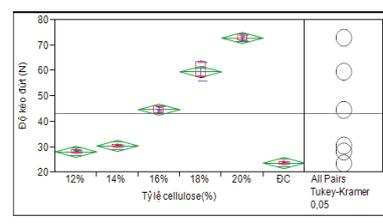
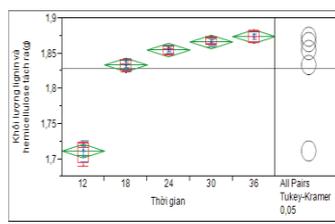
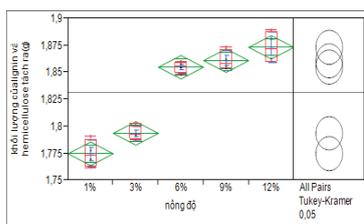
(A)

(B)

Hình 1: Ảnh hưởng của nồng độ (A) và thời gian ngâm (B) NaClO₂ đến khả năng tẩy trắng của xơ dừa

Lignin và hemicellulose có tính chất dễ tan trong môi trường kiềm và được xác định bằng phương pháp cân khối lượng xơ dừa trước và sau khi ngâm KOH. Khi thời gian ngâm KOH càng tăng thì lượng lignin và hemicellulose bị hòa tan cũng tăng lên đáng kể, nhưng khi tăng đến một

mức độ tối ưu nào đó thì lượng lignin và hemicellulose không đổi vì lignin và hemicellulose đã hòa tan hết trong dung dịch KOH.[B] Hình 2 cho thấy nồng độ KOH là 6% và thời gian ngâm là 24 giờ có thể loại bỏ Lignin và hemicelulose tối ưu nhất.



(A)

(B)

Hình 2: Mức độ loại bỏ lignin và hemicellulose ở các nồng độ KOH (A) và thời gian ngâm KOH (B)

Càng tăng tỷ lệ cellulose thì các mao quản giảm, khi cellulose tăng lên nhiều chúng sẽ nằm xếp chồng lên nhau thu hẹp các lỗ trống và liên kết với nhau bằng liên kết hydro. Khi chúng xếp chồng lên nhau thành nhiều lớp thì độ kéo đứt của vật liệu tăng lên và độ hút nước giảm dần xuống.

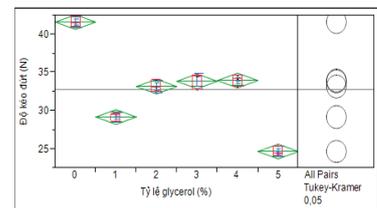
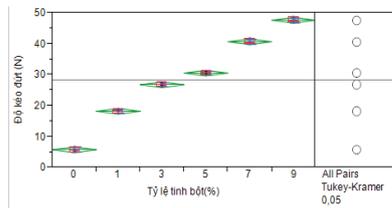
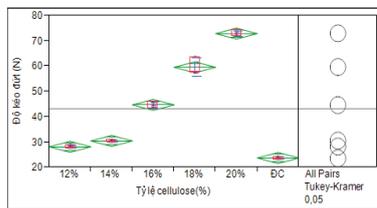
Ngược lại khi tỷ lệ cellulose thấp thì chúng phân bố rời rạc nằm cách xa nhau nên tạo ra các lỗ rỗng, từ đó nước dễ dàng đi vào trong làm cho độ hút nước tăng lên và độ kéo đứt bị giảm xuống.[C] Hàm lượng cellulose 14% đáp ứng được đặc

tính cơ lý và giảm độ hút nước của vật liệu.

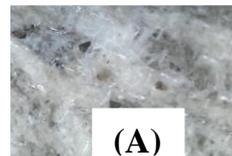
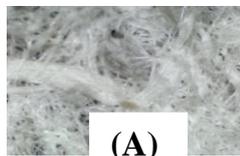
- Đối với sản phẩm không có tinh bột, thì cấu trúc tạo ra các lỗ rỗng lớn nên nước dễ dàng ngấm vào bên trong (Hình 4) còn khi có thành phần tinh bột thì các phân tử tinh bột sẽ xen kẽ vào các lỗ rỗng và làm bít các lỗ rỗng đó tạo nên cấu trúc chặt chẽ cho sản phẩm và làm giảm khả năng hút nước của sản phẩm. (Hình 5) Khi phối trộn các nguyên liệu lại với nhau, dưới tác dụng của nhiệt thì quá trình hồ hòa sẽ làm tinh bột hút nước và trương nở. Điều này tác động đến các mạch amylose và làm chúng duỗi ra. Sau quá trình sấy có hiện tượng thoái hóa tinh bột do hàm lượng nước mất đi và những sợi amylose sẽ xếp khít lại với nhau. Kết quả là làm tăng lực liên kết dẫn đến việc nguyên liệu có độ cứng cao hơn và làm giảm khả năng hút nước. (Harris, Ahrenstorff et al. 2015)[D].

Nồng độ tinh bột biến tính 1403 là 7% cho các tính chất của vật liệu tốt nhất.

- Glycerol bản chất là một chất hóa dẻo, sử dụng glycerol để cải thiện thêm sự liên kết và tăng khả năng giữ ẩm cho vật liệu. Khi glycerol chen vào giữa các phân tử trong hỗn hợp tinh bột, khoảng cách giữa các phân tử bị thu hẹp lại nên giảm độ linh động và làm các liên kết chặt chẽ hơn (Hạnh và Gương 2014)[E]. Ngược lại, hàm lượng glycerol quá nhiều thì khi sấy vật liệu sẽ khó khô. Ngoài ra, khi thêm nhiều glycerol thì hàm lượng nước trong vật liệu sẽ tăng lên và ảnh hưởng đến độ kéo đứt của vật liệu vì sẽ làm tăng tính mềm dẻo. Đó là do phân tử của glycerol sẽ phá vỡ tính đặc của tinh bột, làm giảm tương tác với hydro và tăng độ linh động của polyme (Lusiana, Putri et al. 2019)[F]. Nồng độ glycerol bổ sung là 2% sẽ làm sản phẩm dễ định hình và có độ kéo đứt, độ hút nước phù hợp.



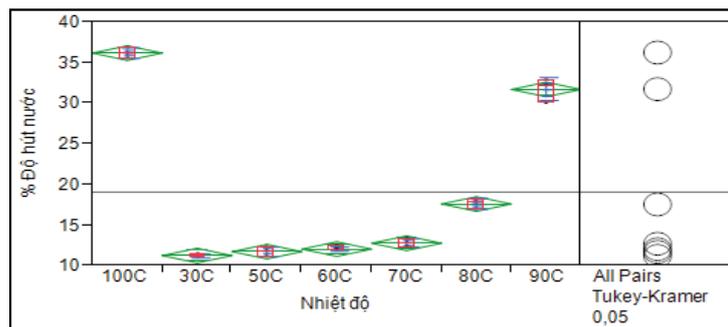
(A) (B) (C)
- **Hình 3:** Ảnh hưởng của tỷ lệ Cellulose (A), tinh bột (B) và glycerol (C) đến độ kéo đứt của bao bì



Hình 4: Cấu trúc bề mặt (A) và bên trong (B) của vật liệu không có tinh bột

Hình 5: Cấu trúc bề mặt (A) và bên trong (B) của vật liệu có tinh bột

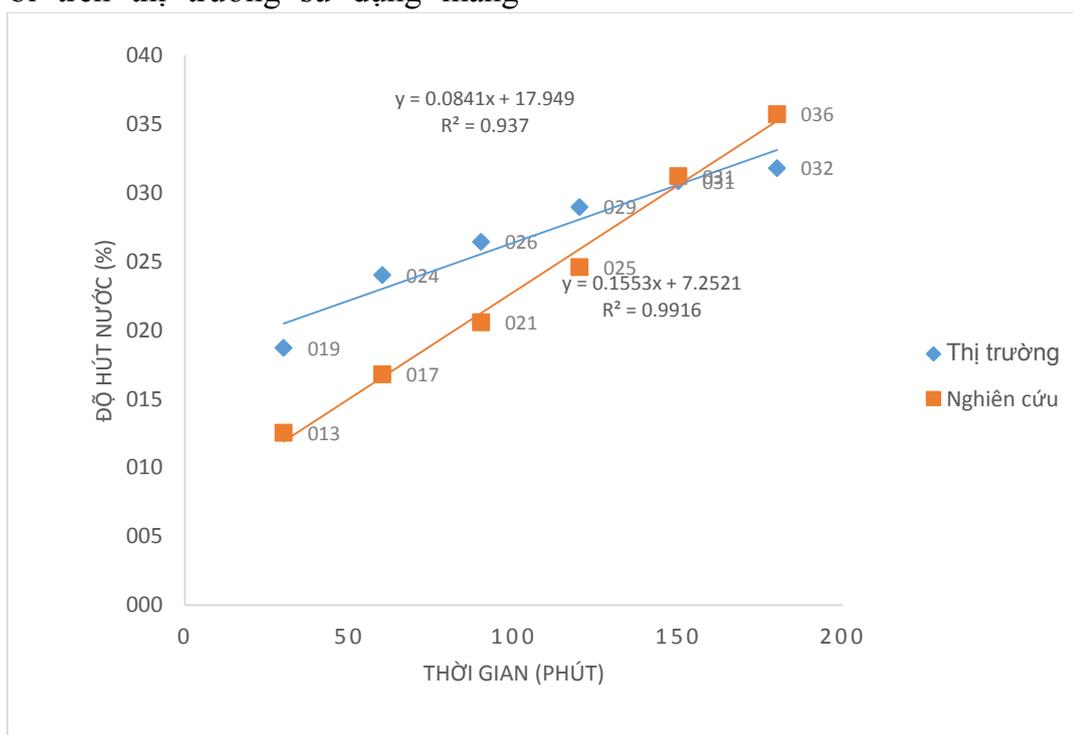
Kết quả đánh giá mức độ hút nước của bao bì ở các nhiệt độ khác nhau (hình 6) cho thấy bao bì có khả năng chịu được nhiệt độ của thực phẩm chứa đựng là 70°C.



Hình 6: Ảnh hưởng của nhiệt độ đến mức độ hút nước của bao bì

Thời gian sử dụng cho bao bì được so sánh với một sản phẩm bao bì từ bã mía có sẵn trên thị trường cho thấy khả năng chống thấm nước của bao bì nghiên cứu và bao bì có trên thị trường là tương tự nhau sau 3 giờ (Hình 7). Tuy nhiên, mẫu bao bì trên thị trường sử dụng màng

plastic (hình 8) để tạo khả năng chống thấm nước cho sản phẩm dẫn đến thời gian phân hủy sẽ kéo dài và khó phân hủy hơn so với bao bì nghiên cứu sử dụng màng paraffin để chống thấm nước (hình 9).



Hình 7: Biểu đồ thể hiện độ hút nước của mẫu nghiên cứu và mẫu thị trường trong 3 giờ



Hình 8: Cấu trúc bề mặt (A) và bên trong (B) của mẫu thị trường

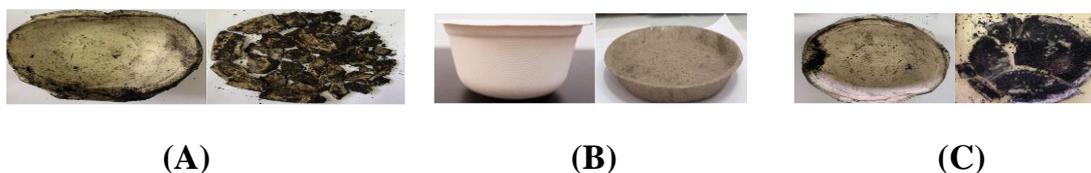


Hình 9: Cấu trúc bề mặt (A) và bên trong (B) của mẫu nghiên cứu

Mức độ phơi nhiễm của Cl^- và SO_4^{2-} ra nước chứa trong cốc sau 24 giờ là 13,2mg/L và 3,36mg/L nhỏ hơn quy định của QCVN 01:2009/BYT-Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước ăn uống 22 lần đối với chỉ tiêu Cl^- và 74 lần đối với chỉ tiêu SO_4^{2-} . Tốc độ phơi nhiễm của Cl^- và SO_4^{2-} là $4,96.10^{-5}$ mg/cm²/giờ và $0,89.10^{-5}$ mg/cm²/giờ. Kết quả này chứng minh về mức độ an toàn của bao bì nghiên cứu khi sử dụng làm bao bì trực tiếp chứa đựng thực phẩm.

Người thử không phân biệt được sự khác nhau đối với 2 mẫu nước uống được chứa trong bao bì Plastic và bao bì từ vật liệu xơ dừa với kết quả xử lý số liệu của phép thử cảm quan phân biệt – giống khác là $X_{2tt}=1,143 < X_{2tb}=3,84$ (với mức ý nghĩa 5%) cho thấy thực phẩm không bị thay đổi mùi vị khi chứa đựng trong bao bì nghiên cứu.

Bao bì từ xơ dừa sau 25 ngày có sự phân hủy rõ rệt, đĩa bị gãy vụn so với ban đầu. Trong điều kiện chôn lấp ẩm ướt qua thời gian 25 ngày độ chống thấm của Paraffin giảm dần do lớp sáp bao phủ còn các lỗ nhỏ, từ đó tạo điều kiện thuận lợi cho nước thấm vào bên trong. Trong đất có chứa các vi sinh vật có khả năng tạo ra enzyme để thủy phân tinh bột. Tinh bột sẽ bị phân hủy đầu tiên do tinh bột có tính chất hút nước và xảy ra phản ứng thủy phân và phản ứng oxy hóa làm cắt mạch tinh bột, và sản sinh ra khí CO_2 , làm vật liệu mất đi độ liên kết [G]. Sau khi tinh bột bị phân hủy thì vật liệu trở nên rỗng hơn và dễ hút nước hơn, chính vì vậy mà cellulose cũng dễ bị phân hủy do nước và các vi sinh vật dễ dàng thâm nhập sâu vào mạng lưới.



Hình 10: Tô từ bã mía và đĩa từ xơ dừa giai đoạn đầu (A), giai đoạn giữa (B) và giai đoạn cuối (C)

KẾT LUẬN VÀ ĐỀ NGHỊ

Xơ dừa được tẩy trắng bằng NaClO_2 (2%) trong 30 phút, ở bốn lần ngâm và được loại bỏ lignin và hemicellulose bằng KOH (6%) trong 24 giờ để thu được sợi cellulose. Sợi cellulose sẽ được nghiền và phối trộn với tỷ lệ sợi cellulose (14%) kết hợp với tinh bột biến tính 1403 (7%) và glyxerol (2%). Các vật liệu chứa đựng thực phẩm được tạo ra bằng phương pháp ép định hình và được tráng một lớp paraffin để tăng cường độ cứng và khả năng chống thấm nước.

Sản phẩm làm ra có các thuộc tính: độ ẩm: 5-6%; khả năng chịu nhiệt : $\leq 70^\circ\text{C}$; thời gian sử dụng dự kiến: ≤ 4.5 giờ; cảm quan: không gây ra sự thay đổi mùi vị cho

thực phẩm; đáp ứng được mức độ an toàn khi dùng cho mục đích chứa đựng cho sản phẩm thực phẩm.

Một số kiến nghị để nâng cao chất lượng vật liệu bao bì sử dụng một lần có khả năng tự phân hủy từ xơ dừa:

Sử dụng các khuôn ép chống dính, các máy/ thiết bị ép định hình thủy lực để tạo hình sản phẩm dễ và nhanh chóng, đẹp hơn.

Thay thế tinh bột biến tính bằng các hợp chất hydrocacbon khác như pectin, carrageenan có thể kết dính sản phẩm và làm vật liệu dẻo hơn để tạo hình các bao bì dạng túi

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- TUULA LEHTIMAA, VILLE TARVO, SUSANNA KUITUNEN, ANNA-STIINA JAASKEL AINEN, AND TAPANI VUORINEN (2010). "The Effect of Process Variables in Chlorine Dioxide Prebleaching of Birch Kraft Pulp. Part 1. Inorganic Chlorine Compounds, Kappa Number, Lignin, and Hexenuronic Acid Content"
- HIEN V. NGUYEN, THUY T. T. LE, & DUY Q. TRAN (2019), "Modification of Cellulose from water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) for nanocomposite materials"
- GARDNER, D. J., OPORTO, G. S., MILLS, R., & SAMIR, M. A. S. A. (2008), "Adhesion and Surface Issues in Cellulose and Nanocellulose", *Journal of Adhesion Science and Technology* 22 (2008) 545–567
- HARRIS, R., ET AL. (2015). "Make it and Break it: Bioplastics from Plant Starch with Incorporation of Engineering Practices" *NSF Center for Sustainable Polymers*.
- HẠNH, C. L. N. AND T. T. GUƠNG (2014). "Sử dụng glutaraldehyde để cải thiện tính cơ lý và giảm độ hút nước của polymer phân hủy sinh học từ poly vinyl alcohol và tinh bột sắn" *Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ: 1-8*
- LUSIANA, S., ET AL. (2019). "Bioplastic Properties of Sago-PVA Starch with Glycerol and Sorbitol Plasticizers" *Journal of Physics: Conference Series, IOP Publishing*
- MICHAEL HASLAM (2004), "The decomposition of starch grains in soils: implications for archaeological residue analyses", *Journal of Archaeological Science, pp 1715-1734*