

# NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU TỔ HỢP DỰA TRÊN CƠ SỞ CHITOSAN BIẾN TÍNH VÀ POLYPHENOL CHIẾT TÁCH TỪ LÁ SIM

RESEARCH AND PRODUCTION OF COMBINED MATERIALS BASED ON DERIVED CHITOSAN AND POLYPHENOL ISOLATED FROM SIM LEAVES

Nguyễn Trung Hiếu<sup>1</sup>, Nguyễn Tuấn Anh<sup>1,\*</sup>,  
Võ An Quân<sup>2</sup>, Nguyễn Thúy Chinh<sup>2</sup>

DOI: <https://doi.org/10.57001/huih5804.2023.150>

## TÓM TẮT

Trong công trình đã nghiên cứu biến tính chitosan bằng Sodium tripolyphosphate (STPP) ở các hàm lượng khác nhau (1%, 3% và 5% khối lượng). Sự biến tính có ảnh hưởng đáng kể đến độ bền cơ học, độ trương và ảnh hưởng nhẹ đến cấu trúc của chitosan. Kết quả biến tính cho thấy khi sử dụng 3% STPP, màng CS biến tính có độ bền kéo đứt cao nhất. Do đó, lựa chọn 3% STPP cho các nghiên cứu tiếp theo. Nghiên cứu chế tạo thành công vật liệu tổ hợp chitosan biến tính và polyphenol, qua kết quả IR cho thấy vị trí các pic đặc trưng cho dao động của các nhóm O-H, C-H, N-H có sự thay đổi nhỏ, cho thấy polyphenol đã bám vào bề mặt chitosan một lượng đáng kể. Qua hình thái cấu trúc cho thấy các polyphenol đã được bọc/phủ bởi CS, tạo thành các hạt có kích thước 10µm đến 20µm.

**Từ khóa:** Chitosan, sodium tripolyphosphate, polyphenol, glutaraldehyde, sodium citratedehydrate.

## ABSTRACT

In this paper, chitosan was modified by Sodium tripolyphosphate (STPP) at different concentrations (1%, 3% and 5% by weight). The denaturation has a significant effect on the mechanical strength, swelling and slight influence on the structure of chitosan. The denaturation results showed that when using 3% STPP, the modified CS film had the highest breaking strength. Therefore, 3% STPP was selected for further studies. Research on the successful fabrication of modified chitosan and polyphenol composites, through IR results, showed that the positions of peaks characteristic for the oscillations of O-H, C-H, N-H groups had a slight change, showing that the polyphenols were attached to the chitosan surface in a significant amount. The structural morphology showed that the polyphenols were coated/coated by CS, forming particles with size 10µm to 20µm.

**Keywords:** Chitosan, sodium tripolyphosphate, polyphenol, glutaraldehyde, sodium citratedehydrate.

<sup>1</sup>Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

<sup>2</sup>Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

\*Email: anhnt@hau.edu.vn

Ngày nhận bài: 02/4/2023

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 10/5/2023

Ngày chấp nhận đăng: 25/8/2023

## 1. GIỚI THIỆU

Tripathi và cộng sự đã nghiên cứu biến tính chitosan trong màng chitosan-polyvinylalcohol (PVA) bằng glutaraldehyt và axit sulfuric [1]. Chitosan được hòa tan trong dung dịch axit axetic 2%, PVA được hòa tan trong nước nóng ở 100°C trong 6 giờ. Sau đó, dung dịch PVA được đổ vào dung dịch chitosan để thu được màng chitosan-PVA. Tiếp theo, màng chitosan-PVA được liên kết ngang với 0,01% glutaraldehyt và 0,5% axit sulfuric trong 1 giờ. Cuối cùng, màng chitosan-PVA được rửa với nước cất. Màng chitosan-PVA thu được thích hợp cho ứng dụng trong lĩnh vực bao gói thực phẩm.

Trong nghiên cứu của Moura và cộng sự, chitosan hydrogel đã được biến tính bằng genipin (0,05 - 0,2%) [2]. Muối glycerol phosphate disodium được sử dụng để điều chỉnh mức độ gel hóa. Độ nhớt của gel thay đổi khi thay đổi nồng độ genipin. Chitosan hydrogel được liên kết ngang có tính chất gel đàn hồi tốt. Trong một nghiên cứu khác, Mi và cộng sự cũng biến tính các hạt vi cầu chitosan bằng genipin ứng dụng để mang thuốc indomethacin [3, 4]. Hạt vi cầu chitosan biến tính có khả năng trương tốt hơn ở pH dưới 6,5 và trương kém hơn ở pH cao hơn 6,5. Trong nghiên cứu của Sztuka và Kolodziejska, màng chitosan-gelatin (tỷ lệ khối lượng 4/1) được biến tính với transglutaminase [5]. Các màng này có thể thủy phân bởi các enzyme của hệ tiêu hóa. Chúng có thể sử dụng như các màng bao gói có thể ăn được hoặc các vật liệu thân thiện môi trường. Kim và cộng sự cũng nghiên cứu biến tính màng chitosan-gelatin bằng proanthocyanidin thông qua liên kết của nhóm amit và este [6]. Màng thu được không độc, có thể sử dụng trong kỹ thuật mô. Rivero và cộng sự đã nghiên cứu biến tính màng chitosan bằng axit tannic và glycerol [7]. Sự kết hợp của glycerol và axit tannic tạo ra hiệu ứng hiệp đồng trong việc cải thiện các tính chất lý - hóa của màng chitosan.

Niloufar Hajarian Rezazadeh và các cộng sự đã nghiên cứu hiện tại báo cáo hoạt động kháng khuẩn tổng hợp của

các hạt nano bạc được sinh tổng hợp (AgNP) với sự hỗ trợ của sự kết hợp giữa chitosan và các polyphenol có nguồn gốc từ rong biển như một con đường tổng hợp xanh [8-10]. Dưới các điều kiện tổng hợp tối ưu, sự thay đổi màu sắc nhanh chóng từ hơi vàng sang nâu sẫm và cực đại hấp thụ UV-có thể nhìn thấy ở 425 đã xác nhận sự hình thành ban đầu của AgNP. Các phân tích DLS, TEM, XRD và EDX cho thấy dạng hình cầu của AgNP sinh học tinh khiết với kích thước đường kính trung bình lần lượt là  $12\text{nm} \pm 1,5\text{nm}$  và cấu trúc tinh thể lập phương tâm diện.

## 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1. Hóa chất

Chitosan (CS) có độ deacetyl hóa > 77%, độ nhớt 1220cP, Mn =  $1,61 \times 10^5$ Da, Polyphenol ở dạng cao chiết xuất từ lá sim (Sân phẩm của phòng Hóa lý vật liệu phi kim loại, Viện Kỹ thuật Nhiệt đới). Axit axetic ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) 1% được pha từ axit axetic 99,5%, Etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) là các sản phẩm thương mại của Trung Quốc. Sodium tripolyphosphate (STPP) là sản phẩm thương mại của hãng Sigma Aldrich.

### 2.2. Phương pháp nghiên cứu

#### 2.2.1. Biến tính chitosan bằng tác nhân liên kết ngang

Hòa tan chitosan 0,1g trong 25ml axit axetic 1% trong 3 giờ bằng máy khuấy từ, sau đó cho dung dịch vào bể rung siêu âm trong 30 phút. Tiếp tục thêm tác nhân liên kết ngang STPP vào dung dịch CS và khuấy từ hỗn hợp trong 3 giờ ở nhiệt độ phòng thu được chitosan biến tính

#### 2.2.2. Chế tạo vật liệu tổ hợp trên cơ sở chitosan biến tính và polyphenol chiết tách từ lá sim sử dụng chất nhũ hóa polyetylen oxit

Chuẩn bị 4 cốc với lượng dung dịch chitosan biến tính như ở trên kí hiệu như bảng 1.

- + Hòa tan Polyphenol theo tỷ lệ lên 3 nước: 2 cốc.
- + Hòa tan chất nhũ hóa PEO trong nước cất.
- + Đổ dung dịch PEO vào dung dịch CS, khuấy đến khi dung dịch đồng nhất (dung dịch 1).
- + Đổ dung dịch polyphenol đã chuẩn bị vào dung dịch 1, khuấy đến khi dung dịch đồng nhất (dung dịch 2).
- + Thêm 20ml diclometan vào dung dịch 2.
- + Tiếp theo thêm 1 ml tween 20 vào dung dịch 2, khuấy đều trong 30 phút sau đó khuấy siêu âm hỗn hợp liên tục ở tốc độ 15000 vòng/phút 3 lần, mỗi lần 10 phút.
- + Sau khi siêu âm xong đem hỗn hợp đi li tâm, rửa và thu lấy phần chất rắn lắng bên dưới, bỏ phần dung dịch trong bên trên.
- + Đổ sản phẩm sau li tâm ra đĩa thủy tinh sạch rồi tiến hành đông khô trên thiết bị FreeZone 2.5 của hãng Labconco tại Viện Hóa học các hợp chất thiên nhiên, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.
- + Cuối cùng sản phẩm đã đông khô thu được vật liệu tổ hợp chitosan/polyphenol ở dạng hạt để sử dụng cho các nghiên cứu tiếp theo.

Bảng 1. Kí hiệu các tổ hợp chitosan/ polyphenol

TT	Mẫu	Chitosan (g)	Sodium tripolyphosphate (g)	Polyphenol (g)	Polyetylen oxit (PEO) (g)
1	CS-0	1	0,03	0	0,05
2	CS-0,5	1	0,03	0,15	0,05
3	CS-1	1	0,03	0,30	0,05
4	CS-2	1	0,03	0,60	0,05

### 2.2.3. Các phương pháp nghiên cứu

**Phương pháp phổ hồng ngoại:** Ghi phổ hồng ngoại (IR) của hạt tổ hợp chitosan biến tính/polyphenol thực hiện trên thiết bị phổ hồng ngoại Nicolet iS10 (Thermo Scientific, Mỹ) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VAST). Phổ IR được ghi dưới dạng đường cong phụ thuộc phần trăm truyền qua vào số sóng ( $1/\lambda$ ) hay bước sóng của bức xạ.

**Phương pháp quang phổ hấp thụ tử ngoại (UV) và khả kiến (VIS):** Sử dụng máy ghi phổ UV-Vis (Cintra 40, GBC, Hoa Kỳ) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam để xác định hiệu suất mang thuốc và nồng độ của thuốc polyphenol giải phóng từ các hạt vật liệu tổ hợp trong các dung dịch đệm có pH khác nhau.

**Phân tích nhiệt lượng quét vi sai (DSC):** Mẫu tổ hợp chitosan biến tính/polyphenol được ghi giản đồ nhiệt lượng quét vi sai (DSC) trên thiết bị DSC - 60 của hãng Shimadzu (Nhật Bản) ở điều kiện: gia nhiệt từ nhiệt độ phòng đến  $250^\circ\text{C}$ , tốc độ nâng nhiệt độ  $10^\circ\text{C}/\text{phút}$  trong khí nitơ, tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

**Phân tích kích thước hạt (DLS):** Mẫu tổ hợp chitosan biến tính/polyphenol được ghi giản đồ nhiệt lượng quét vi sai (DLS) trên thiết bị xác định phân bố kích thước hạt và thế zeta, Zetasizer Ver 620 (Malvern) ở điều kiện: gia nhiệt từ nhiệt độ  $1 - 90^\circ\text{C}$ , bước sóng nguồn laser 532nm, tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

**Phân tích cấu trúc vật liệu:** Phương pháp SEM đo tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

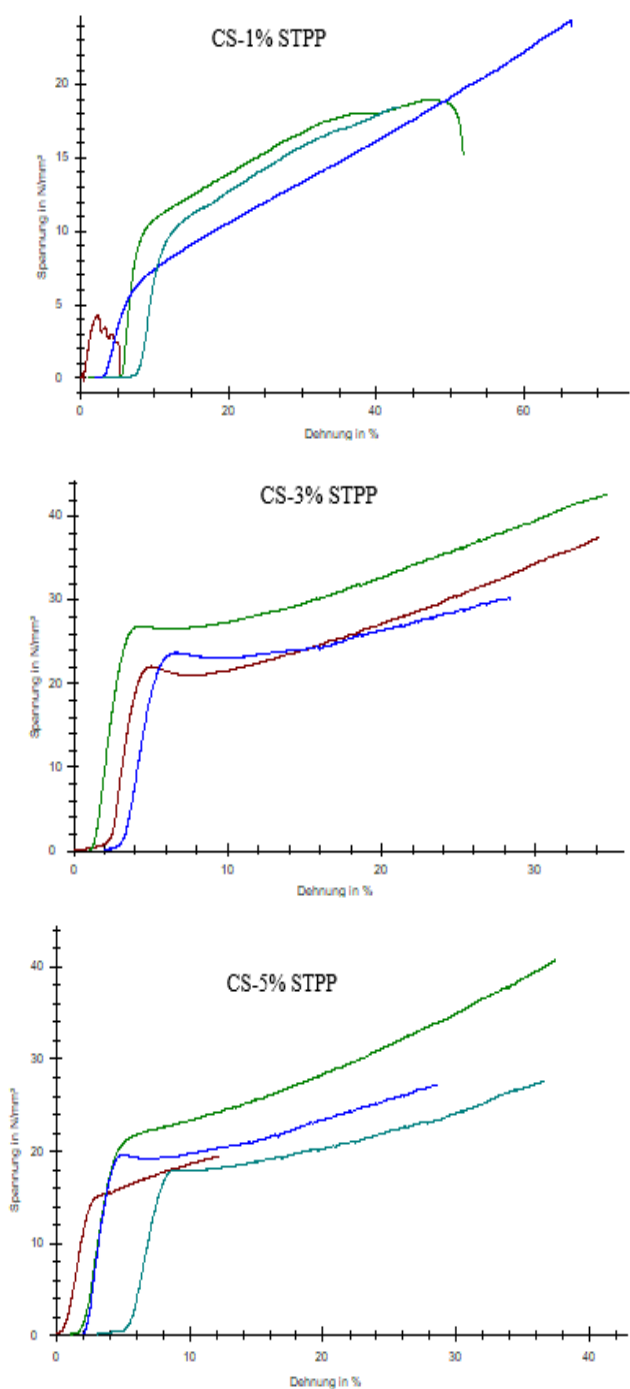
## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Tính chất cơ học của CS biến tính

Kết quả ở bảng 2 cho thấy các màng CS biến tính có độ bền kéo đứt và độ dãn dài khi đứt cao hơn đáng kể so với màng CS. Như vậy, CS đã được liên kết ngang với STPP làm cho cấu trúc của màng chặt chẽ hơn, độ bền cơ học của màng cao hơn.

Bảng 2. Độ bền kéo đứt và độ dãn dài khi đứt của mẫu CS và CS biến tính

STT	Mẫu	Độ bền kéo đứt (Mpa)	Độ dãn dài khi đứt (%)
1	CS	$1,51 \pm 0,39$	$32,08 \pm 9,94$
2	CS-STPP 1%	$20,58 \pm 3,23$	$54,48 \pm 11,65$
3	CS-STPP 3%	$36,80 \pm 6,27$	$42,67 \pm 4,59$
4	CS-STPP 5%	$28,77 \pm 8,80$	$32,75 \pm 5,30$



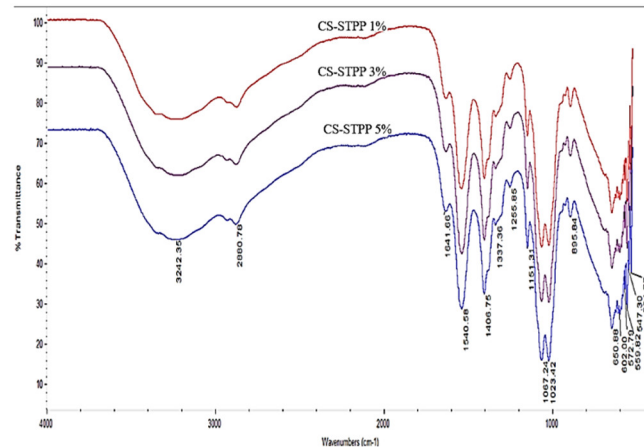
Hình 1. Đồ thị phụ thuộc lực kéo và độ dãn của màng chitosan biến tính

Khi sử dụng 3% STPP, màng CS biến tính có độ bền kéo đứt cao nhất. Do đó, lựa chọn 3% STPP cho các nghiên cứu tiếp theo.

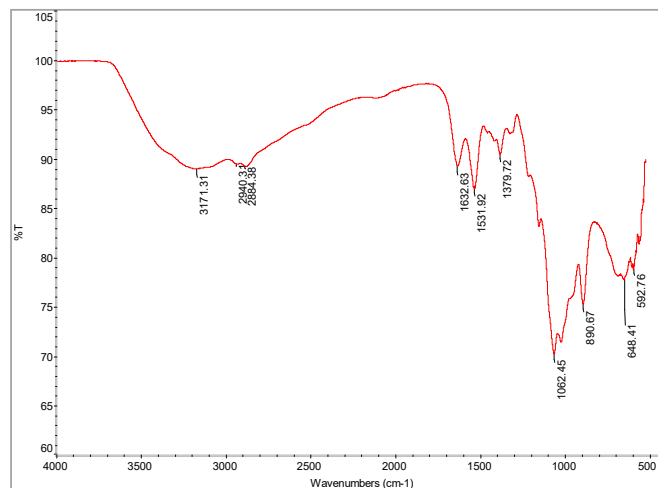
**3.2. Phổ IR của CS biến tính**

Phổ IR của CS trên hình 2, 3 xuất hiện các vân phổ đặc trưng cho dao động hóa trị của các nhóm liên kết O-H, N-H và C-H lần lượt ở 3171,31cm<sup>-1</sup>, 2940,3cm<sup>-1</sup> và 2884,38cm<sup>-1</sup>; ngoài ra còn có vân phổ ở 1632cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho dao động biến dạng của liên kết O-H và ở 1531cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho dao

động biến dạng của liên kết N-H. Hình 2 là phổ IR của các màng CS biến tính STPP với các hàm lượng STPP khác nhau. Quan sát các hình trên có thể thấy sau khi biến tính, vị trí dao động các liên kết của các nhóm chức chính trong màng CS thay đổi không nhiều, tuy nhiên, có sự dịch chuyển nhẹ số sóng do sự hình thành liên kết ngang giữa STPP với CS.

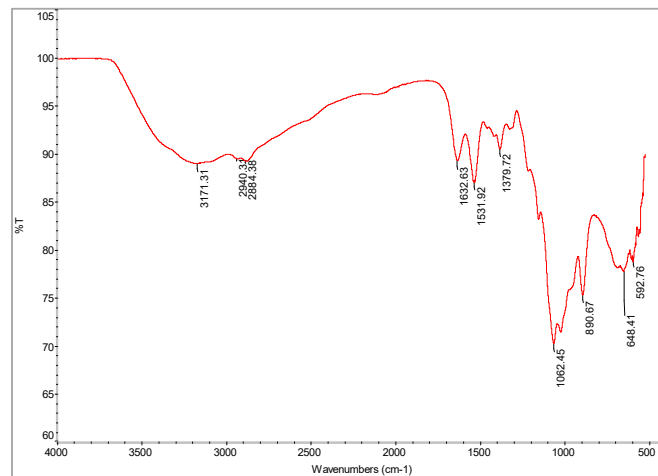


Hình 2. Phổ IR của CS biến tính các tỷ lệ STPP khác nhau



Hình 3. Phổ IR của CS

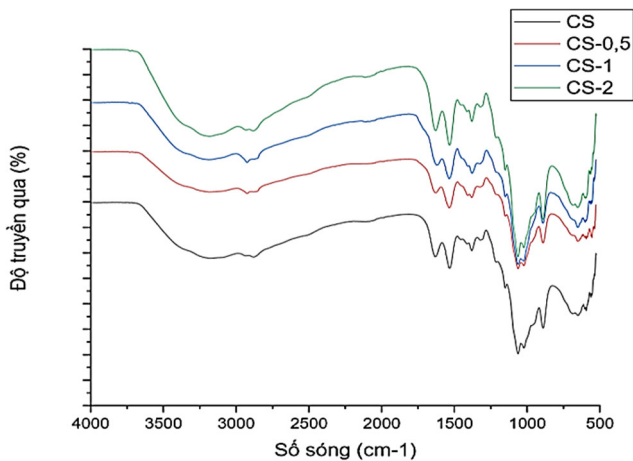
**3.3. Phổ hồng ngoại (IR) của vật liệu tổ hợp chitosan/polyphenol**



Hình 4. Phổ IR của vật liệu tổ hợp chitosan/polyphenol

Phổ IR của CS trên hình 4 xuất hiện các pic đặc trưng cho dao động hóa trị của các nhóm -OH, nhóm -NH<sub>2</sub> và nhóm C-H ở 3171,31cm<sup>-1</sup>, 2940,3cm<sup>-1</sup> và 2884,38cm<sup>-1</sup>; ngoài ra còn có pic ở 1632 đặc trưng cho dao động biến dạng của nhóm OH và ở 1531 cho nhóm NH.

Phổ IR của vật liệu tổ hợp Chitosan/polyphenol trên hình 5 phát hiện các hiện các pic đặc của nhóm O-H trong cấu trúc dao động trong khoảng 3250cm<sup>-1</sup>, của nhóm C-H và nhóm N-H ở 3000cm<sup>-1</sup> và 1500cm<sup>-1</sup>. Khi chitosan biến tính và polyphenol tổ hợp với nhau, vị trí các pic đặc trưng cho dao động của các nhóm O-H, C-H, N-H có sự thay đổi nhỏ, cho thấy polyphenol đã bám vào bề mặt chitosan một lượng đáng kể.



Hình 5. Phổ IR của Chitosan và vật liệu tổ hợp Chitosan/Polyphenol với các nồng độ khác nhau: 0,5%; 1% và 2%

Bảng 3. Vị trí các pick dao động đặc trưng của một số nhóm chức trong vật liệu tổ hợp Chitosan/Polyphenol

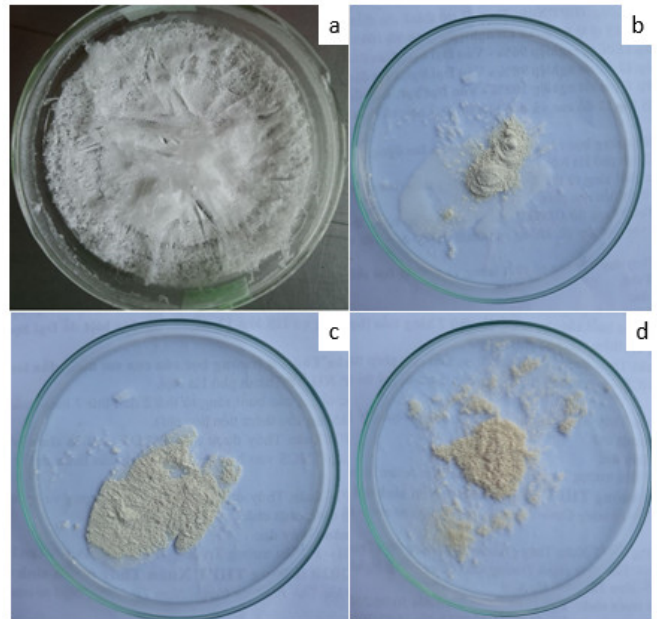
Mẫu	Số sóng (cm <sup>-1</sup> )				
	V-OH;V-NH <sub>2</sub>	V-CH	V-C=O	δ-NH <sub>2</sub>	V-C-O
Cs-0	3171,31	2940,3	1632,69	1531,92	1062,45
Cs-0,5	3190,52	2924,69	1627,97	1533,39	1061,87
Cs-1,0	3325,92	2924,27	1624,53	1533,34	1061,82
Cs-2,0	3186,82	2924,17	1621,16	1533,30	1062,11

**3.4. Hình thái cấu trúc của vật liệu**

Từ hình 6 có thể thấy rằng 3 mẫu (b), (c), (d) có màu sẫm nhạt, xốp với màu của CS ban đầu. Như vậy, có thể khẳng định rằng, các polyphenol đã được bọc/phủ bởi CS.

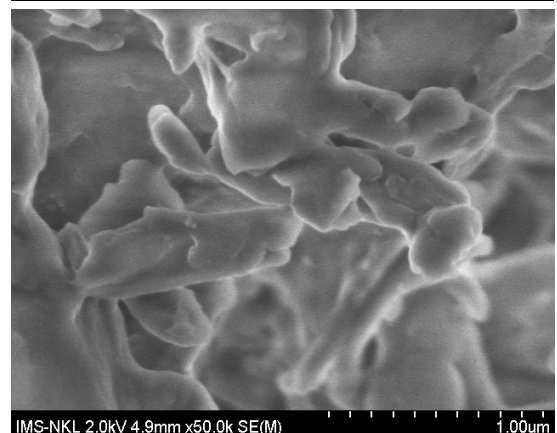
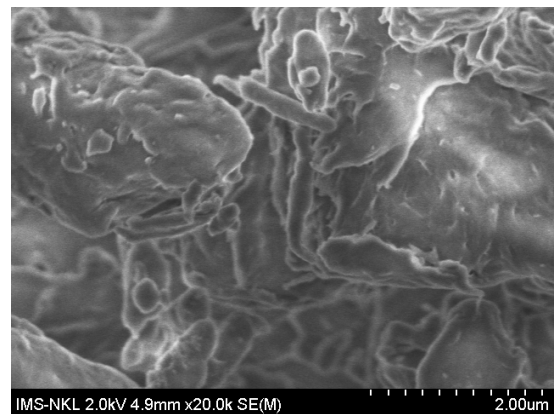
Nhìn vào hình ảnh SEM của mẫu CS-0,5; CS-2 ta thấy một lượng polyphenol bám vào bề mặt của CS như hình 8, 9 tạo thành các hạt có kích thước 10µm đến 20µm.

Từ ảnh SEM của các mẫu CS, CS-0,5 và CS-2 (hình 7, 8, 9) có thể thấy các hạt CS có cấu trúc tương đối đồng đều trong khi các hạt tổ hợp CS-0,5 và CS-2 có cấu trúc dị thể rõ rệt. Các hạt tổ hợp có kích thước khá lớn, cỡ vài chục µm. Polyphenol phân tán trong nền CS với kích thước khá nhỏ, khoảng 50nm.

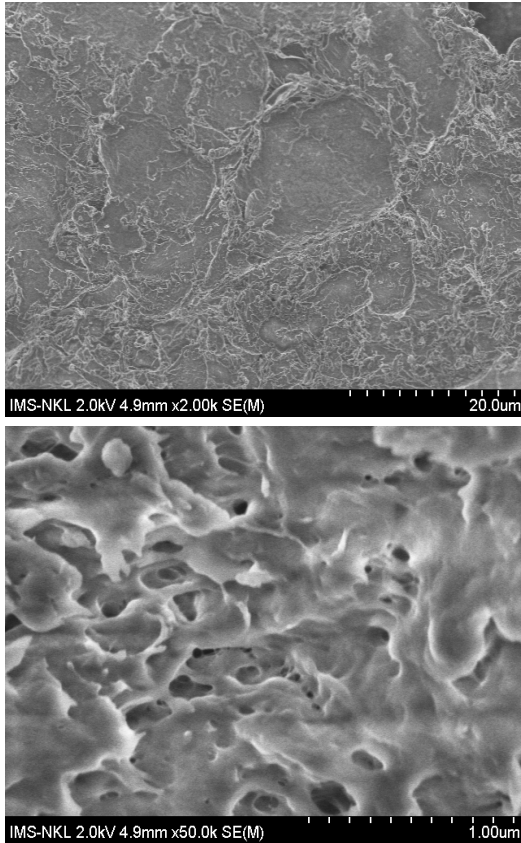


Hình 6. Mẫu a: Cs-0; Mẫu b: Cs-0.5; Mẫu c: Cs-1.0; Mẫu d: Cs-2.0

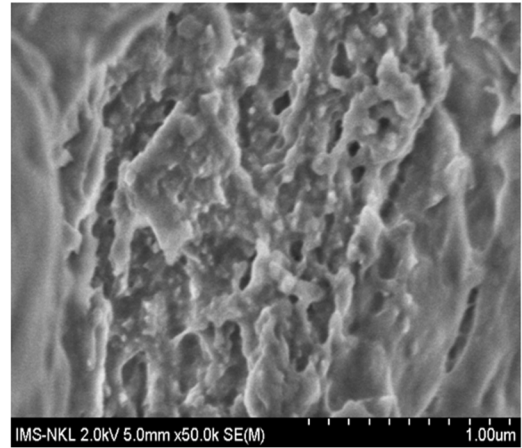
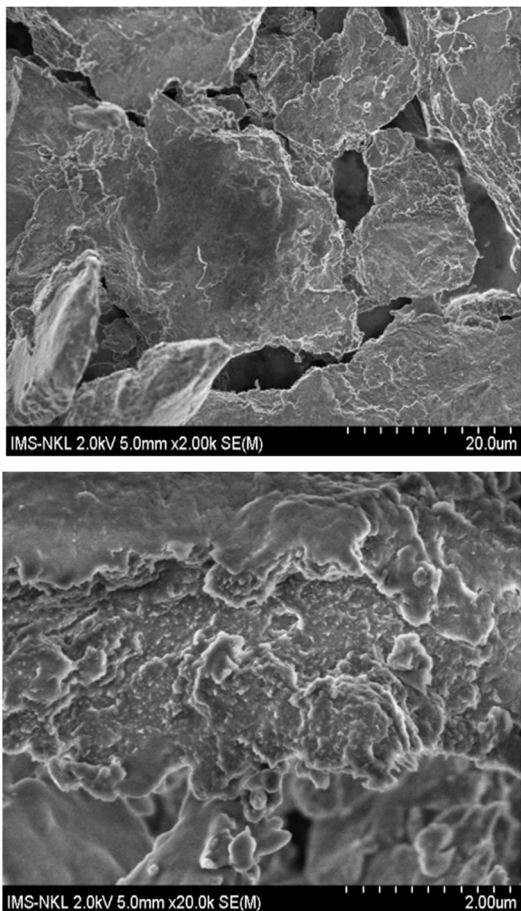
Tên mẫu	Kí hiệu mẫu	Hình ảnh trực quan
CS/Polyphenol/0%KICs	Cs-0	Dạng bột
CS/Polyphenol/0,5%KICs	Cs-0.5	Dạng bột
CS/Polyphenol/1,0%KICs	Cs-1.0	Dạng bột
CS/Polyphenol/2,0%KICs	Cs-2.0	Dạng bột



Hình 7. Ảnh SEM của mẫu CS-0 ở các độ phóng đại khác nhau

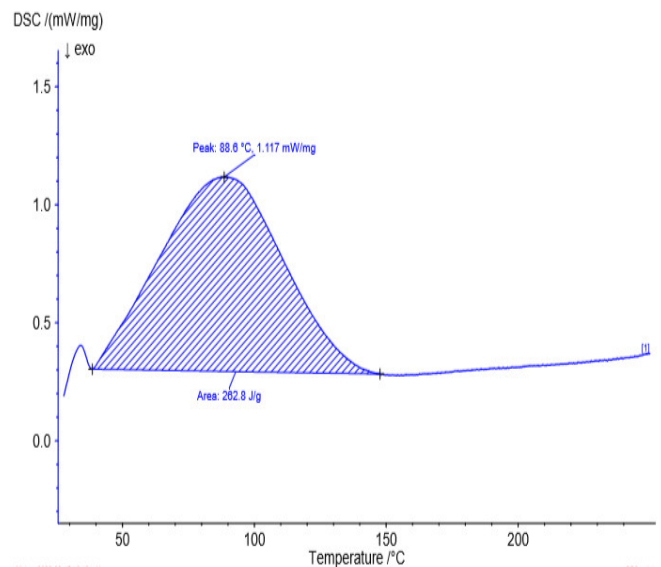


Hình 8. Ảnh SEM của mẫu CS-0,5 ở các độ phóng đại khác nhau

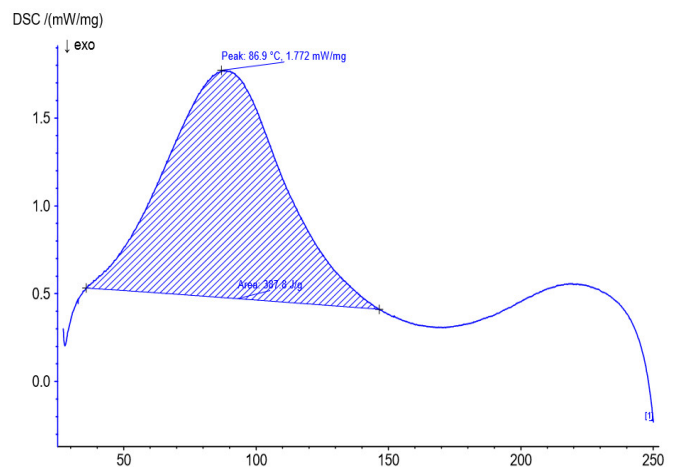


Hình 9. Ảnh SEM của mẫu CS-2 ở các độ phóng đại khác nhau

**3.4. Giảm đồ nhiệt lượng quét vi sai (DSC) của chitosan, polyphenol, vật liệu tổ hợp chitosan/polyphenol**



Hình 10. Giảm đồ nhiệt lượng quét vi sai (DSC) của CS-0



Hình 11. Giảm đồ nhiệt lượng quét vi sai (DSC) của CS-0,5

Các hình 10, 11 là giảm đồ TGA của các mẫu CS-0; CS-0,5; CS-2. Quan sát giảm đồ TG của 3 mẫu CS-0; CS-0,5 và CS-2, có

thể thấy nhiệt độ nóng chảy thay đổi không đáng kể dao động từ 86,8°C đến 88,6°C; trong khi đó nhiệt lượng nóng chảy lại tăng với CS-0 thì nhiệt lượng là 262,8°C nhưng đến mẫu CS-0,5 tăng lên là 387,8°C. Tuy nhiên khi tăng lượng polyphenol vào thì nhiệt lượng có giảm nhẹ từ 387,8°C xuống còn 311,7°C do một phần polyphenol chưa phản ứng hết với chitosan làm giảm nhiệt lượng.

#### 4. KẾT LUẬN

Đã nghiên cứu thành công chitosan biến tính và polyphenol tổ hợp với nhau, qua kết quả IR cho thấy vị trí các pic đặc trưng cho dao động của các nhóm O-H, C-H, N-H có sự thay đổi, cho thấy polyphenol đã bám vào bề mặt chitosan một lượng đáng kể.

Qua hình thái cấu trúc cho thấy các polyphenol đã được bọc/phủ bởi CS, tạo thành các hạt có kích thước 10µm đến 20µm. Khi nghiên cứu tính chất nhiệt, kết quả cho thấy các vật liệu CS-0; CS-0,5 và CS-2, có nhiệt độ nóng chảy thay đổi không đáng kể dao động từ 86,8°C đến 88,6°C; trong khi đó nhiệt lượng nóng chảy lại tăng với CS-0 thì nhiệt lượng là 262,8°C nhưng đến mẫu CS-0,5 tăng lên là 387,8°C.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. S. Tripathi, 2009. *Physicochemical and bioactivity of cross-linked chitosan-PVA film for food packaging applications*. International Journal of Biological Macromolecules, vol. 45, pp. 372-376.
- [2]. M. e. a. Moura, 2007. *Rheological study of genipin crosslinked chitosan hydrogels*. Biomacromolecules, vol. 8, pp. 3823-3829.
- [3]. F. Mi, 2001. *Release of indomethacin from a novel chitosan microsphere prepared by a naturally occurring crosslinker: examination of crosslinking and polycation-anionic drug interaction*. Journal of Applied Polymer Science, vol. 81, pp. 1700-1711.
- [4]. F. Mi, 2001. *In vitro evaluation of a chitosan membrane crosslinked with genipin*. Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition, vol. 12, pp. 835-850.
- [5]. K. I. Sztuka, 2008. *Effect of transglutaminase and EDC on biodegradation of fish gelatin and gelatin-chitosan films*. European Food Research and Technology, vol. 226, pp. 1127-1133.
- [6]. S. Kim, 2005. *Chitosan/gelatin-based films crosslinked by proanthocyanidin*. Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, vol. 75, pp. 442-450.
- [7]. S. Rivero, 2010. *Crosslinking capacity of tannic acid in plasticized chitosan films*. Carbohydrate Polymers, vol. 82, pp. 270-276, 2010.
- [8]. Rezazadeh N.H., Buazar F., Matroodi S., 2020. *Synergistic effects of combinatorial chitosan and polyphenol biomolecules on enhanced antibacterial activity of biofunctionalized silver nanoparticles*. Sci Rep 10, 19615. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-76726-7>

[9]. J. H. Zhang H.Y., 2006. *How vitamin E scavenges DPPH radicals in polar protic media*. New Journal of Chemistry, vol. 30, no. 4, pp. 503-504, 2006.

[10]. Yunsheng Xue, Youguang Zheng, Lin An, Yunyan Dou, Yi Liu, 2014. *Density functional theory study of the structure-antioxidant activity of polyphenolic deoxybenzoins*. Food Chem, vol. 151, pp. 198-206

#### AUTHORS INFORMATION

**Nguyen Trung Hieu<sup>1</sup>, Nguyen Tuan Anh<sup>1</sup>, Vo An Quan<sup>2</sup>,  
Nguyen Thuy Chinh<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Faculty of Chemical Technology, Hanoi University of Industry, Vietnam

<sup>2</sup>Institute for Tropical Technology, Vietnam Academy of Science and Technology