

CÁC PHƯƠNG PHÁP TẠO NANO CHITIN TỪ CHITIN

METHODS TO CREATE NANO CHITIN FROM CHITIN

Nguyễn Thị Chà

Khoa Công nghệ thực phẩm, Trường Đại học Kinh tế - Kỹ thuật Công nghiệp

Đến Tòa soạn ngày 04/08/2023, chấp nhận đăng ngày 02 tháng 11 năm 2023

Tóm tắt: Chitin là polyme rất sẵn trong tự nhiên, không độc, tương thích sinh học tốt. Tuy nhiên nó không được những đặc tính phù hợp với yêu cầu công nghệ. Theo kết quả công bố của nhiều tác giả, từ chitin có thể tạo ra nano chitin với kích thước nanomet, có nhiều ưu việt và khả năng ứng dụng cao hơn chitin. Vì vậy phương pháp tạo nano chitin được nhiều nhà nghiên cứu quan tâm. Bài báo này giới thiệu vắn tắt về các phương pháp tạo nano chitin từ chitin. Nhóm phương pháp vật lý cơ học các phương pháp: siêu âm, thay đổi áp suất sử dụng thiết bị đồng hóa, nghiền. Nhóm phương pháp hóa học có các phương pháp: thủy phân, sử dụng dung dịch DES (Deep Eutectic Solvent), oxy hóa trung gian, deacetyl hóa một phần chitin và phương pháp APS (ammonium Persulfate).

Từ khóa: Nano chitin, tạo nano chitin, chitin, phương pháp.

Abstract: Chitin is a naturally occurring polymer, non-toxic, and has good biocompatibility. However, it needs to have characteristics consistent with technological requirements. Many authors have published results regarding this matter. It is possible to create nano chitin with nanometer size from chitin, which has many advantages and higher applicability than chitin. Therefore, the method of creating nano chitin interests many researchers. This article briefly introduces methods to create nano chitin from chitin. Group of physical and mechanical methods: ultrasound, pressure changes using homogenization equipment, grinding. The chemical methods include hydrolysis, DES (Deep Eutectic Solvent) solution, intermediate oxidation, partial deacetylation of chitin, and APS (ammonium Persulfate) method.

Keywords: Nano chitin, create nano chitin, chitin, method.

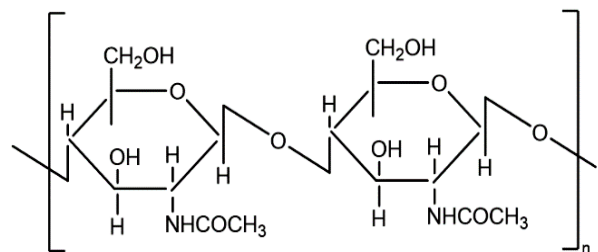
1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Chitin là polysaccharide có trong tự nhiên, được tạo ra từ các đơn phân N-acetyl-2-amino-2-deoxy-D glucose kết nối bằng liên kết β (1 \rightarrow 4) glucosit và có thể coi là polymer sinh học phổ biến thứ 2 sau cellulose.

Chitin có cấu trúc mạch thẳng, trong tự nhiên tồn tại ở dạng các "bó sợi", gồm vùng tinh thể và vùng vô định hình xen lẫn nhau. Các vùng tinh thể thì bền, các vùng vô định hình có thể hòa tan trong môi trường axit.

Chitin thành phẩm có dạng mảnh, màu trắng

ngà, vàng nhạt hoặc trắng hồng, tồn tại ở thể rắn xốp, nhẹ, không mùi, không vị, không độc.



Hình 1. Công thức cấu tạo của chitin

Chitin không tan trong nước, dung dịch kiềm, axit loãng và các dung môi hữu cơ như ete, rượu... nhưng nó có thể tan được trong dung

dịch axit đặc nóng như axit clohydric, axit sulfuric, axit photphoric 78÷97%, dimetylacetamide chứa 5% litiumchloride.

Ngoài ra chitin có tính tương thích sinh học cao, có khả năng phân hủy sinh học, hấp phụ, có hoạt tính kháng khuẩn, chống viêm... Tuy nhiên, chitin không thể hòa tan hoặc phân tán trong nước nên khả năng ứng dụng đã bị hạn chế.

Nano chitin là một đoạn mạch của chitin, được tạo thành từ chitin, thường có kích thước phân tử từ 100 nm đến 500 nm, đường kính nhỏ hơn 100 nm. Nano chitin có hai dạng điển hình: nano chitin dạng sợi (chitin nanofibers) và nano chitin dạng tinh thể (chitin nanocrystals). Nano chitin dạng sợi có hình sợi, chiều dài phụ thuộc nguồn gốc chitin. Đường kính nhỏ hơn 100 nm, tỷ lệ chiều dài/chiều rộng lớn hơn 100. Nano chitin dạng tinh thể có hình que, tỷ lệ chiều dài/chiều rộng nhỏ.

Dạng của nano chitin phụ thuộc vào phương pháp tạo ra nó. Nano chitin có kích thước rất nhỏ, nhờ đó mà chúng có những tính chất vượt trội so với chitin nguyên liệu như: khả năng hòa tan cao, hoạt tính kháng nấm tốt... đồng thời có những tính chất mới của vật liệu kích thước nano.

Nano chitin có nhiều đặc tính tốt, nguyên liệu chitin ở nước ta lại rất nhiều. Sản xuất nano chitin từ chitin là một hướng đi có rất nhiều lợi thế. Tuy nhiên, đây là một công nghệ mới vì vậy rất cần tìm hiểu và phổ biến kiến thức về các phương pháp tạo nano chitin từ chitin.

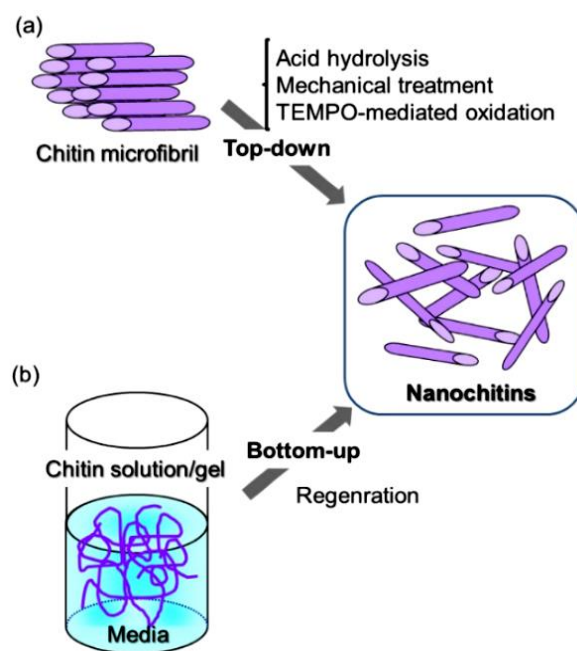
2. GIỚI THIỆU CHUNG VỀ KỸ THUẬT TẠO NANO CHITIN TỪ CHITIN

Hiện nay, theo kết quả công bố của nhiều nhà Khoa học, để tạo nano chitin thường có hai nhóm kỹ thuật: Từ trên xuống (top-down)

hoặc từ dưới lên (bottom-up) (hình 2).

Kỹ thuật từ trên xuống (top-down):

Theo kỹ thuật này, người ta dùng các biện pháp thích hợp để làm nhỏ, giảm kích thước chitin như phương pháp nghiền, phương pháp siêu âm, phương pháp thủy phân trong môi trường axit....



Hình 2. Sơ đồ hai kỹ thuật tiếp cận của công nghệ nano chitin [5]

- a) Kỹ thuật từ trên xuống
- b) Kỹ thuật từ dưới lên

Kỹ thuật từ dưới lên (bottom-up):

Kỹ thuật này bao gồm các quá trình hòa tan nguyên liệu chitin bằng các dung môi phù hợp sau đó sẽ tạo ra các hạt, sợi có kích thước mong muốn bằng các phương pháp tạo hình khác nhau như điện quay (Electrospinning), tự lắp ráp (Self-assembled)...

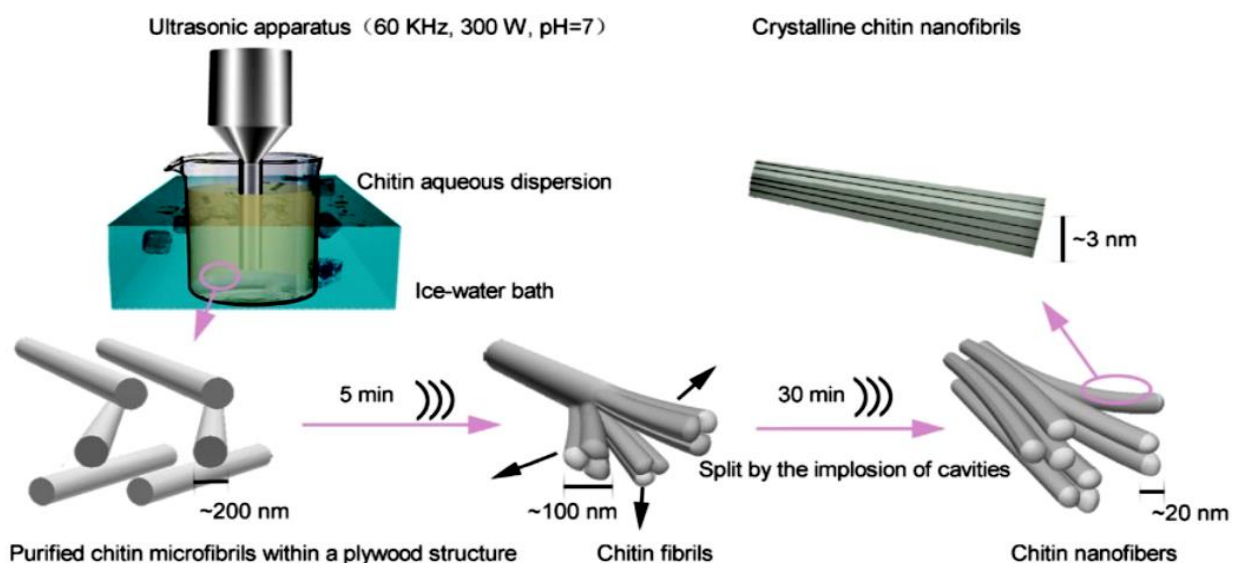
Kỹ thuật từ trên xuống có nhiều thuận lợi và dễ áp dụng nên được nghiên cứu nhiều. Sau đây sẽ giới thiệu các phương pháp phổ biến theo kỹ thuật từ trên xuống để tạo nano chitin từ chitin đã được các tác giả quan tâm, nghiên cứu.

3. TẠO NANO CHITIN BẰNG PHƯƠNG PHÁP CƠ HỌC - VẬT LÝ

3.1. Tạo nano chitin bằng phương pháp siêu âm

Cơ chế của phương pháp siêu âm tạo nano chitin là sử dụng sóng siêu âm tạo ra các điểm nóng cục bộ trong dung dịch huyền phù chitin. Tại những điểm này có một năng lượng lớn được giải phóng, năng lượng này đủ để cắt đứt các liên kết hydro - liên kết giữa các chuỗi polyme của chitin, tạo ra chitin dạng sợi kích

thước nano. Để thực hiện quá trình siêu âm tạo nano chitin (hình 3), người ta phân tán chitin tinh khiết vào nước để thu huyền phù. Tiến hành siêu âm huyền phù chitin trong các khoảng thời gian khác nhau. Sau 5 phút siêu âm, chitin tinh khiết được tách thành các sợi chitin có chiều rộng 100 nm, sau 30 phút siêu âm các sợi tiếp tục bị phân tách tạo thành các sợi nano chitin có chiều rộng 20 nm, rồi thành các sợi mà vùng tinh thể của các sợi có chiều rộng là 3 nm.



Hình 3. Sơ đồ mô tả cơ chế của phương pháp siêu âm [9]

Kích thước sợi nano chitin tạo ra bằng phương pháp siêu âm phụ thuộc các thông số của quá trình siêu âm, bao gồm công suất, tần số, thời gian siêu âm.

Theo nguyên lý này, một số tác giả đã nghiên cứu tạo nano chitin và đạt kết quả:

Tác giả Y. Lu và cộng sự (2013) tiến hành siêu âm huyền phù chitin từ vỏ tôm. Kết quả thu được nano chitin dạng sợi, đường kính 20 nm.

Tác giả chih- Yuan Hsueh và cộng sự (2017) đã nghiên cứu siêu âm dịch huyền phù chitin từ mai mực. Kết quả thu được nano chitin dạng sợi, đường kính trung bình $111,6 \pm 45,4$ nm [3].

3.2. Tạo nano chitin bằng phương pháp thay đổi áp suất sử dụng thiết bị đồng hóa

Nguyên lý của phương pháp là huyền phù chitin được đưa vào thiết bị đồng hóa. Tại đó, huyền phù bị giảm từ áp suất rất cao sang áp suất thấp khi đi qua khe hẹp. Sự thay đổi này làm xuất hiện các bong bóng hơi, các vi lỗ xoáy xuất hiện trong huyền phù. Bong bóng hơi, vi lỗ xoáy va đập vào chitin, năng lượng tạo ra trong quá trình va đập đã làm giảm kích thước chitin.

Quá trình tạo nano chitin thường tiến hành ở áp suất rất cao, lên tới hàng nghìn bar và phải thực hiện nhiều lần, lặp đi lặp lại.

Năm 2015 tác giả Salaberria và cộng sự đã nghiên cứu tạo nano chitin bằng phương pháp này. Theo đó nhóm tác giả tiến hành đồng hóa huyền phù chitin 1% ở áp suất 1000 bar, số lần đồng hóa là 40. Kết quả thu được các sợi nano chitin có đường kính nhỏ hơn 450 nm.

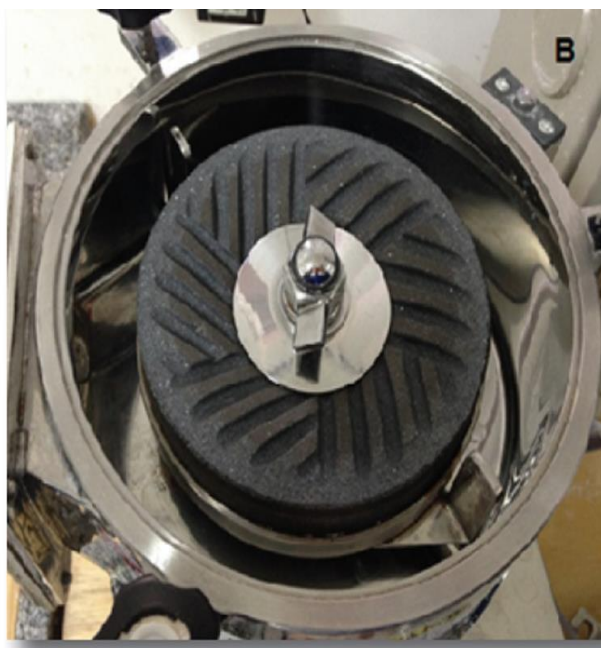
3.3. Tạo nano chitin bằng phương pháp nghiền

Nguyên lý của phương pháp nghiền là dùng hiện tượng ma sát giữa hai mặt đá của thiết bị nghiền, liên tục tạo ra lực cắt, làm nhỏ chitin thành các sợi có kích thước nano (hình 1.4).



Quá trình tạo nano chitin bằng phương pháp nghiền được bắt đầu bằng việc chuẩn bị dung dịch huyền phù chitin theo nồng độ xác định, tiếp theo có thể điều chỉnh pH của môi trường, đưa huyền phù vào máy nghiền. Sau một thời gian xác định thu được nano chitin.

Bằng phương pháp nghiền, Ifuku và cộng sự (2009, 2010, 2011), đã nghiên cứu tạo nano chitin. Kết quả đã thu được nano chitin có đường kính 10÷20 nm khi sử dụng máy nghiền có khoảng cách hai đĩa nghiền là 0,15 mm; vận tốc quay của đĩa 1500 vòng/phút.



Hình 4. Thiết bị nghiền [10]

Phương pháp nghiền có nguyên lý đơn giản, nhưng đòi hỏi thiết bị có cấu tạo đặc biệt liên quan đến đĩa nghiền.

Các phương pháp cơ học - vật lý đều có đặc điểm chung là đòi hỏi một năng lượng rất lớn (công suất thiết bị, thời gian thực hiện...), nhiều trường hợp không đáp ứng yêu cầu như kích thước lớn... Để tăng hiệu quả quá trình tạo nano chitin người ta thường kết hợp phương pháp cơ học - vật lý với các phương pháp khác nhau.

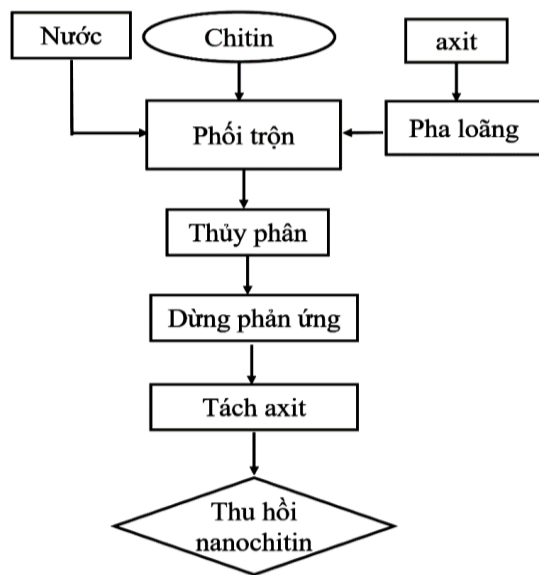
4. TẠO NANO CHITIN BẰNG PHƯƠNG PHÁP HÓA HỌC

4.1. Phương pháp thủy phân trong môi trường axit

Bản chất của phương pháp là dùng axit xúc tác cho phản ứng thủy phân, phân cắt các liên kết 1,4 glucoside và hòa tan vùng vô định hình của chitin để thu nano chitin.

Có thể sử dụng một số axit như HCl, H₂SO₄, H₃PO₄... để làm chất xúc tác.

Quá trình thủy phân phổ biến được một số tác giả lựa chọn (hình 5): Phối trộn chitin với dung dịch axit theo tỷ lệ xác định, tiến hành gia nhiệt, thực hiện phản ứng thủy phân trong khoảng thời gian xác định, tại nhiệt độ sôi. Dừng phản ứng, tách axit HCl khỏi dung dịch thủy phân bằng cách bổ sung thêm nước cất vào huyền phù sau đó ly tâm. Kết quả thu được nano chitin.



Hình 1.5. Sơ đồ quy trình tạo nano chitin bằng phương pháp thủy phân trong môi trường axit

Một số nhóm tác giả đã tiến hành nghiên cứu tạo nano chitin bằng phương pháp thủy phân trong môi trường axit:

Năm 1993, tác giả Revol và cộng sự, tiến hành thủy phân chitin từ vỏ cua bằng dung dịch HCl 3N. Kết quả thu được nano chitin có đường kính dưới 10 nm và chiều dài 100÷200 nm.

Tác giả Sriupayo và cộng sự (2015), nghiên cứu thủy phân chitin từ vỏ tôm bởi dung dịch HCl 3N. Kết quả thu được nano chitin có đường kính dưới 70 nm và chiều dài 150÷800 nm.

Phương pháp thủy phân trong môi trường axit có ưu điểm là đơn giản, dễ thực hiện... nhưng

nhược điểm là việc tách nano chitin rất khó khăn.

4.2. Phương pháp sử dụng dung dịch DES (deep eutectic solvent)

DES là hỗn hợp gồm hai hoặc nhiều chất có khả năng tự liên kết với nhau thông qua liên kết hydro, có nhiệt độ nóng chảy thấp hơn các thành phần tạo hỗn hợp. Một số dung dịch DES có tác động làm yếu các liên kết hydro của carbohydrate đã được sử dụng để phân cắt các phần tử chitin tạo nano chitin [6] (hình 1.6).

Một số tác giả đã nghiên cứu tạo nano chitin bằng phương pháp sử dụng dung dịch DES và cho kết quả:

Tác giả Cao và cộng sự (2019) đã tiến hành thủy phân chitin bằng hỗn hợp axit p-toluenesulfonic và choline clorua có tỷ lệ mol 1:1. Kết quả thu được nano chitin có chiều dài 206÷399 nm và đường kính 12÷44 nm [1].

Năm 2020, tác giả Hong và cộng sự đã tạo nano chitin bằng cách sử dụng hợp sắt clorua hexahydrat và betaine clorua có tỷ lệ mol 1:1 để thủy phân chitin. Kết quả nano chitin thu được có chiều dài 268 nm và đường kính 10 nm [2].

Phương pháp thủy phân bằng dung dịch DES có ưu điểm là DES có thể thu hồi và tái sử dụng, không độc tính, dễ tổng hợp, có khả năng phân hủy sinh học... do đó phương pháp được nhiều nhà khoa học quan tâm.

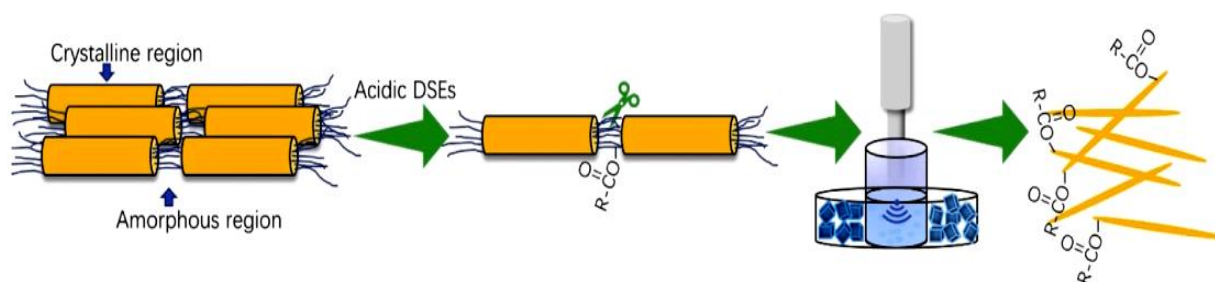
4.3. Phương pháp oxy hóa trung gian TEMPO

TEMPO hay 2, 2, 6, 6 – Tetramethylpiperidine -1- Oxyl, là một gốc tự do, khi được sử dụng kết hợp với các chất trợ oxy hóa như NaClO/NaBr trong môi trường

kiềm hay $\text{NaClO}_2/\text{NaClO}$ trong môi trường axit sẽ tạo thành ion N- Oxoammonium, ion này sẽ oxy hóa nhóm (-OH) ở vị trí cacbon số 6 (C6) của Chitin thành nhóm aldehyt (-CHO) rồi thành nhóm cacboxyl (-COOH). Sự xuất hiện của các nhóm (-COOH) trên bề mặt chitin góp phần vào việc tăng lực đẩy tĩnh

điện giữa các sợi chitin từ đó thúc đẩy quá trình tạo nano chitin được dễ dàng và hiệu quả.

Theo nguyên lý của phương pháp oxy hóa trung gian, đã có một số tác giả nghiên cứu tạo nano chitin và đạt được kết quả như sau:



Hình 6. Sơ đồ mô tả cơ chế tạo nano chitin bằng dung dịch DES [8]

Tác giả Ye, W và cộng sự (2020) tiến hành oxy hóa trung gian chitin từ vỏ cua với chất trợ oxy hóa là $\text{NaCl}/\text{NaClO}_2$. Kết quả thu được nano chitin có đường kính $20\div 24$ nm, chiều dài khoảng 1 μm .

Cùng với kỹ thuật này, khi nhóm tác giả dùng chất trợ oxy hóa NaBr/NaClO . Nano chitin thu được có đường kính trung bình $16,67\pm 7,9$ nm và chiều dài trung bình là 770 ± 170 nm.

4.4. Phương pháp deacetyl hóa một phần chitin

Deacetyl hóa là quá trình tách nhóm acetyl tại vị trí cacbon số 2 khỏi phân tử chitin. Khi chitin bị deacetyl hóa một phần, số nhóm amin tại cacbon số 2 trên bề mặt Chitin tăng, điều này góp phần thúc đẩy quá trình tạo nano chitin.

Phương pháp này thường được sử dụng phối hợp với các phương pháp khác mới phát huy tác dụng.

Theo nguyên lý của phương pháp này, năm 2015 tác giả Ifuku và cộng sự tiến hành xử lý chitin bằng phương pháp oxy hóa trung gian

với chất trợ oxy hóa là NaBr/NaClO , sau đó deacetyl hóa chitin đã oxy hóa bằng dung dịch NaOH 33%, thời gian 4 giờ. Sau phản ứng, phần cặn rắn được rửa, phân tán trong nước khử ion rồi đưa qua thiết bị đồng hóa ở áp suất 200 Mpa. Kết quả thu được nano chitin đường kính 15 nm và chiều dài 250 nm.

4.5. Tạo nano chitin sử dụng dung dịch APS

APS có công thức hóa học $-(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, là chất oxy hóa, tan trong nước. Khi xử lý chitin bằng dung dịch APS, dưới tác dụng của nhiệt độ, gốc persulfat của APS phân hủy trong nước giải phóng các ion tự do. Các ion này sẽ oxy hóa chọn lọc nhóm hydroxyl (-OH) ở vị trí cacbon số 6 (C6) của chitin bị oxy hóa thành nhóm cacboxyl (-COOH), hòa tan vùng vô định hình của chitin. Kết quả tạo ra nano chitin.

Năm 2017, tác giả Oun và cộng sự đã tạo ra nano chitin có chiều rộng khoảng 15 nm; chiều dài $400\div 500$ nm khi xử lý chitin bằng dung dịch APS ở nhiệt độ 75°C , thời gian 16 giờ.

APS là một chất oxy hóa với độc tính lâu dài thấp, giá thành rẻ, phù hợp cho tất cả các chitin có nguồn gốc khác nhau. Phương pháp APS thực hiện đơn giản, tiết kiệm hóa chất, thời gian, trang thiết bị, chất lượng nano chitin nâng cao... tuy nhiên vẫn tồn tại nhược điểm là tạo ra hai sản phẩm phụ là H_2SO_4 tồn tại ở dạng ion do SO_4^{2-} . Với những ưu điểm đó thì phương pháp APS ngày càng thu hút sự chú ý của các nhà khoa học.

4. KẾT LUẬN

Nano chitin có nhiều đặc tính tốt so với chitin, nó có khả năng ứng dụng cao hơn nhiều. Tuy

nhiên, tạo nano chitin từ chitin là một công nghệ còn rất mới mẻ. Trong đó các phương pháp cơ học - vật lý như nghiền, siêu âm, thay đổi áp suất sử dụng thiết bị đồng hóa đơn giản nhưng tạo ra sợi nano chitin có kích thước lớn. Các phương pháp hóa học cho nano chitin có chất lượng tốt hơn nhưng chế độ công nghệ chưa có nhiều kết quả ổn định để ứng dụng. Để có thể tạo ra nano chitin với công nghệ không quá khó khăn, chất lượng sản phẩm ổn định, chúng ta cần tìm hiểu và nghiên cứu thật kỹ nhiều phương pháp khác nhau để có thể xây dựng được công nghệ tạo nano chitin khả thi trong thực tế.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Shi-Lin Cao, Wei-Ming Gu, Wei-Dong Ou-Yang, De-Chu Chen, Bao-Yan Yang, Lin-Hao Lai, Yi-Da Wu, Yu-Jia Liu, Jie Zhu, Wan-Juan Cheng, Zuo-Qi Gai, Xue-Dan Hou, Yong-Zheng Ma, Yan-Xiao An "Preparation, characterization and application of rod-like chitin nanocrystal by using p-toluenesulfonic acid/choline chloride deep eutectic solvent as a hydrolytic media". trang 304-310 (2019).
- [2] Shu Hong, Yang Yuan, Kaitao Zhang, Hailan Lian, and Henrikki Liimatainen "Efficient hydrolysis of chitin in a deep eutectic solvent synergism for production of chitin nanocrystals". 10(5), trang 869 (2020).
- [3] Chih-Yuan Hsueh, Min-Lang Tsai, Tristan Liu, "Enhancing saltiness perception using chitin nanofibers when curing tilapia fillets". Số 86, trang 93-98 (2017).
- [4] Jie Jiang, Wenbo Ye, Juan Yu, Yimin Fan, Yuko Ono, Tsuguyuki Saito, Akira Isogai "Chitin nanocrystals prepared by oxidation of α -chitin using the O_2 /laccase/TEMPO system". Số 189, trang 178-183 (2018).
- [5] Wan-Jou Jiang, Min-Lang Tsai, Tristan Liu, "Chitin nanofiber as a promising candidate for improved salty taste". Số 75, trang 65-71 (2017).
- [6] Wen-Hao Jiang, Wei-Ming Gu, Mei-Jie Xiong, Kang-Ping He, Xiao-Ying Xu, Wen-Xi Zhang, Rui-Feng Shen, Lin-Hao Lai, Yong-Si Lv and Shi-Lin Cao "Commentary: Preparation, characterization and application of rod-like chitin nanocrystal by using p-toluenesulfonic acid/choline chloride deep eutectic solvent as a hydrolytic media", trang 505 (2020).
- [7] Jun-ichi Kadokawa, "Preparation of composite materials from self-assembled chitin nanofibers". Số 13(20), trang 3548 (2021).
- [8] Michael Kozma, Bishnu Acharya and Rabin Bissessur "Chitin, Chitosan, and Nano chitin: Extraction, Synthesis, and Applications". Số 14(19), trang 3989 (2022).
- [9] Yun Lu, Qingfeng Sun, Xilin She, Yanzhi Xia, Yixing Liu, Jian Li, Dongjiang Yang, "Fabrication and characterisation of α -chitin nanofibers and highly transparent chitin films by pulsed ultrasonication". Số 98(2), trang 1497-1504 (2013).
- [10] 10. Mateja Primožič, Željko Knez and Maja Leitgeb "(Bio) Nanotechnology in food science-food packaging". Số 11(2), trang 292 (2021).

Thông tin liên hệ: **Nguyễn Thị Chà**

Điện thoại: 0964020188 - Email: ntcha@uneti.edu.vn.

Khoa Công nghệ thực phẩm, Trường Đại học Kinh tế - Kỹ thuật Công nghiệp.