

Chương 1. TỔNG QUAN VỀ NGHIÊN CỨU

1.1. TỔNG QUAN VỀ VẬT LIỆU XANH

1.1.1. Giới thiệu về vật liệu xanh

Vật liệu xanh là các loại vật liệu được sản xuất và sử dụng không gây hại đến môi trường. Nó có thể tái chế được hoặc phân hủy xanh vì thế nó đều thân thiện, không ảnh hưởng tiêu cực đến môi trường sống. Vật liệu xanh đang dần trở thành xu hướng trên thế giới và sẽ thay thế hẳn các vật liệu khác trong tương lai vì những ưu điểm mà vật liệu xanh đem đến góp phần làm giảm tình trạng ô nhiễm môi trường đang diễn ra trên toàn cầu.

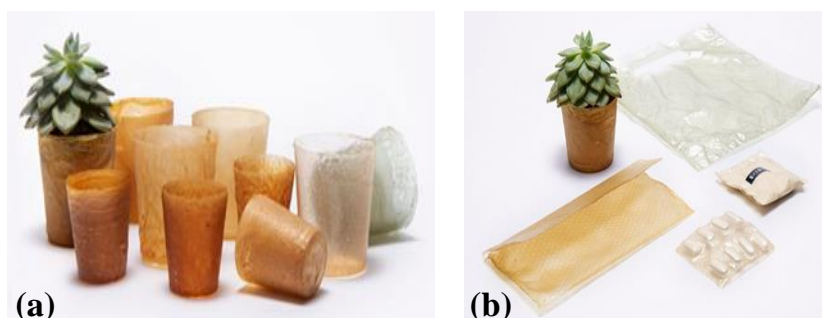
Sử dụng vật liệu xanh là giải pháp tốt giúp bảo vệ môi trường cũng bảo vệ sức khỏe của chúng ta. Dưới đây là những ưu điểm của vật liệu xanh:

- ✓ Thân thiện, không gây ô nhiễm với môi trường.
- ✓ Sử dụng ít năng lượng, nhiên liệu để sản xuất.
- ✓ Tính linh hoạt cao trong thiết kế.
- ✓ Giảm chi phí bảo trì và thay thế trong suốt quá trình sử dụng.
- ✓ Có thể tái sử dụng.

1.1.2. Một số sản phẩm từ vật liệu xanh

Vật liệu xanh được ứng dụng đa dạng mọi lĩnh vực với một số sản phẩm được sử dụng phổ biến như:

- + Biến vỏ động vật giáp xác thành vật liệu giống như giấy có thể hoạt động như một giải pháp thay thế bền vững cho nhựa sử dụng một lần.



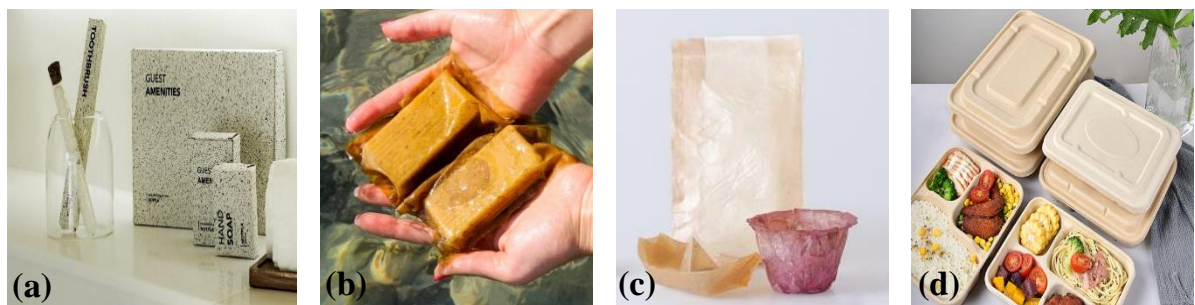
Hình 1.1. Vỏ tôm hùm tái chế thành đồ vật bằng nhựa sinh học (a) chậu cây tự bón phân, (b) bao bì vi chống vi khuẩn, túi đựng thực phẩm an toàn

- + Vật dụng: có thể sản xuất ra vải được dệt thủ công bằng sợi rong biển.



Hình 1.2. Nội thất trang trí từ (a) Sea Me được làm từ rong biển dệt; (b) đèn chùm làm bằng tảo nâu fucus

- + Bao bì: sản phẩm bao bì tự phân hủy thân thiện với môi trường.



Hình 1.3. Bao bì từ vật liệu xanh (a) phụ phẩm rong biển để làm giấy, (b) xà phòng tự hủy sinh học được làm từ lá Atisô và vỏ đậu Hà Lan, (c) bao bì thực phẩm thân thiện với môi trường từ vi khuẩn và men lên men, (d) hộp đựng thức ăn từ bã mía

1.2. TỔNG QUAN VỀ NHỰA SINH HỌC

1.2.1. Giới thiệu về nhựa sinh học

Nhựa sinh học là loại nhựa được sản xuất từ nguồn nguyên liệu tự nhiên và vật liệu tái tạo được như mía, tinh bột ngô, gỗ, giấy vụn, dầu và chất béo thực vật, vi khuẩn, tảo,... Giống như các vật liệu polymer khác, khả năng phân hủy của nhựa sinh học cũng dựa vào những yếu tố thành phần, mức độ kết tinh và các yếu tố môi trường. Nhựa thương mại có mặt trong thị trường cách đây khoảng 100 năm được làm từ dầu mỏ không thể tái tạo và sản phẩm này có thể gây hại cho hệ sinh thái. Đối với nhựa sinh học không gây hại cho môi trường tự nhiên vì nó có thể phân hủy trở lại thành carbon dioxide, nước, các hợp chất vô cơ và phân hủy hoàn toàn.

1.2.2. Phân loại nhựa sinh học

Nhựa sinh học được chia làm 3 loại chính như sau:

- + Nhựa có nguồn gốc sinh học và phân hủy sinh học (bio-based and biodegradable plastic): polylactic acid, polyhydroxy alkanooates, starch;
- + Nhựa phân hủy sinh học (biodegradable plastic) và dựa trên hóa thạch: polybutylene succinate, polybutylene adipate terephthalate, polycaprolactone;
- + Nhựa có nguồn gốc sinh học và không phân hủy sinh học: Bio-polypropylene, Bio-polyethylene (Sidek, Draman, Abdullah, & Anuar, 2019)

1.2.3. Một số loại nhựa sinh học phổ biến trên thị trường

Tinh bột là nguyên liệu có thể phân hủy sinh học, rẻ tiền, dễ tái tạo có nguồn gốc từ tự nhiên. Hơn nữa, tinh bột bị biến tính sẽ được và pha trộn với các polymer sinh học khác để giảm độ giòn của nhựa. Nhựa sinh học từ tinh bột được sử dụng làm vật liệu đóng gói và để sản xuất đồ dùng thực phẩm như cốc, chai lọ, dao nĩa, hộp đựng trứng và ống hút.

Poly-hydroxyalkanoate (PHA) là loại nhựa sinh học có thể phân hủy sinh học và không độc hại được tổng hợp bởi một số loại vi khuẩn và thực vật. Đặc biệt, PHA có thể được sản xuất từ khí methane chủ yếu từ các cơ sở xử lý nước thải, bãi chôn lấp, cơ sở ủ phân, trang trại...

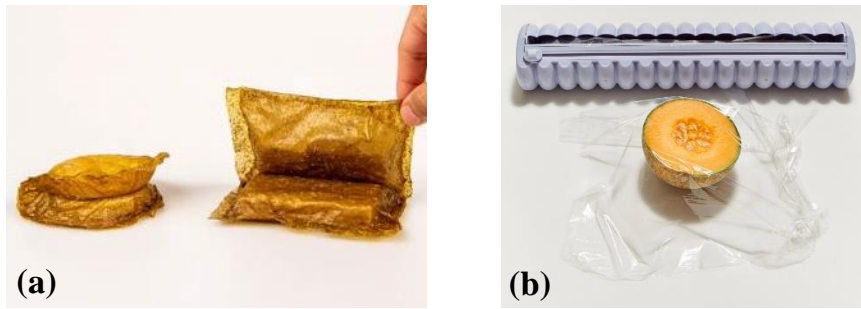
Poly- β -hydroxybutyrate (PHB) được tạo ra bởi nhiều loại vi sinh vật (như *Cupriavidus nectar*, *Methylobacterium rhodesianum* hoặc *Bacillus megaterium*) từ methane. Nhựa sinh học PHB có khả năng phân hủy sinh học, và thay thế cho nhựa nhiệt dẻo hóa thạch vì tính thân thiện với môi trường (Smith, 2005).

Acid polylactic (PLA) là một polyester aliphatic nhiệt dẻo thu được bằng cách trùng hợp acid lactic từ các nguồn tài nguyên tái tạo, chẳng hạn như ngô tinh bột, củ sắn, khoai tây chiên hoặc tinh bột và mía (Sin, 2012). Ngoài ra, PLA là loại nhựa nhiệt dẻo dễ phân hủy sinh học nhất, thường phân hủy thông qua quá trình thủy phân.

1.2.4. Ứng dụng của nhựa sinh học

Nhựa sinh học gần đây được ứng dụng rộng rãi một số ngành nghề như:

- + Nhựa sinh học dựa trên các nguồn tái tạo được ứng dụng làm ra một số sản phẩm đem lại giá trị kinh tế như màng bọc bảo quản thực phẩm, bao bì...



Hình 1.4. Sản phẩm của nhựa sinh học: (a) bao bì xà phòng từ màng bọc sinh học từ atisô và hạt đậu; (b) màng thực phẩm được làm từ thải vỏ khoai tây

- + PHA được sản xuất thành một số sản phẩm chẳng hạn như màng bọc nhựa sinh học, chai đựng dầu gội đầu, hoặc sợi polyester;
- + Trong ngành công nghiệp thực phẩm, PLA và PHB được sử dụng để làm cốc uống nước, dao kéo, khay, đĩa đựng thức ăn, hộp đựng và bao bì đựng thức ăn cho các sản phẩm thực phẩm nhạy cảm. Ngoài ra, PHB còn ứng dụng trong lĩnh vực kỹ thuật y sinh (Atiwesh, Mikhael, Parrish, Banoub, & Le, 2021);
- + Trong ngành công nghệ dệt, PLA có thể được chuyển đổi thành sợi bằng cách kéo sợi để sản xuất vải dệt thoi, các mặt hàng vải mặc một lần (Atiwesh et al., 2021).

1.3. TỔNG QUAN VỀ NGUYÊN VẬT LIỆU

1.3.1. Giới thiệu về tảo lục Chlorella

1.3.1.1. Nguồn gốc, đặc điểm và phân loại

Chlorella Vulgaris (còn được gọi là tảo lục) là một loài vi tảo đơn bào nhân thực trong khoảng 50 ngàn loài vi tảo khác nhau, tảo có màu xanh lục (**Hình 1.5**), cấu trúc hình cầu hoặc hình elip với kích thước hạt đường kính 2.0 - 10.0 μm . Chứa khoảng 58% theo khối lượng protein, carbohydrate, chất béo chất xơ và một số vitamin ... (Onen Cinar et al., 2020).



Hình 1.5. Tảo lục (Chlorella)

Chlorella Vulgaris sinh sản vô tính phổ biến nhất là do khả năng tự sinh bào tử. Trong điều kiện tối ưu, chu trình phát triển *Chlorella Vulgaris* có thể nhanh chóng nhân lên vô tính, dao động từ 24 giờ đến vài ngày và có thể tăng gấp đôi sau mỗi vài giờ trong thời kỳ tăng trưởng cực độ của chúng (Mata, Martins, & Caetano, 2010; Oukarroum, Bras, Perreault, & Popovic, 2012).

Phân chia tế bào bao gồm 6 bước, trong đó bao gồm:

- 1) Tăng kích thước tế bào;
- 2) Hình thành thành tế bào bên trong cho tế bào con;
- 3) Phân chia lục lạp thành 2;
- 4) Phân chia lần thứ hai của lục lạp để hình thành 4;
- 5) Hình thành và trưởng thành thành tế bào con;
- 6) Phân chia 4 tế bào mới và phá vỡ thành tế bào cũ để giải phóng 4 tế bào con (Safi, Zebib, Merah, Pontalier, & Vaca-Garcia, 2014).

Tảo lục sống trong môi trường nước ngọt và cả nước biển, tìm thấy trong các ao và ruộng, trong đất ẩm hoặc các nơi ẩm ướt khác như bề mặt thân cây, chậu nước và tường ẩm. Chúng có khả năng quang hợp cao có thể sinh sản trong vài giờ và chỉ cần ánh sáng mặt trời, carbon dioxide, nước, và một lượng nhỏ chất dinh dưỡng.

1.3.1.2. Thành phần hóa học của tảo lục Chlorella

Vi tảo lục có chứa protein, chất béo, carbohydrate, các sắc tố quan trọng về mặt thương mại (β -carotene, astaxanthin, xanthophyll và phycobiliprotein), chất chống oxy hóa và bao gồm hơn 20 loại vitamin và khoáng chất, chẳng hạn như sắt, kali, canxi,

phosphor, magesi, tiền vitamin A, inositol, biotin cũng như acid folic... (Deviram et al., 2020);(Ahmad, Shariff, Md. Yusoff, Goh, & Banerjee, 2020).

Tổng hàm lượng protein có trong vi tảo lục chiếm từ 42 - 58% trọng lượng khô trong sinh khối được tạo ra. Trong đó gần 20% được gắn vào thành tế bào đóng vai trò cấu trúc và vận chuyển cho tế bào, 50% là protein nội bào với chức năng chủ yếu là enzym và 30% còn lại được tiết ra môi trường ngoại bào nơi chúng phát triển thành vi tảo (Ursu et al., 2014).

Chất béo chiếm từ 5 đến 40% trọng lượng khô trong sinh khối, chủ yếu là glycolipid, sáp, hydrocarbon, phospholipid và acid béo. Ở môi trường không thuận lợi, khi ở giai đoạn phát triển quá trình sản xuất lipid được ưu tiên, chiếm tới 58% tổng thành phần của vi tảo (Coronado-Reyes, Salazar-Torres, Juárez-Campos, González-Hernández, & International, 2020).

1.3.1.3. Ứng dụng của tảo lục *Chlorella*

Các nhà nghiên cứu đã tìm ra một số ứng dụng của tảo trong ngành công nghiệp như:

- + Trong dược phẩm: được sản xuất thành dạng bột, viên nén hay nước uống cùng một số hoạt chất để làm thực phẩm chức năng hỗ trợ hệ tim mạch, chống oxy hóa, đào thải độc tố...



Hình 1.6. Các loại thực phẩm chức năng từ vi tảo lục *Chlorella*

- + Trong mỹ phẩm: một số vitamin và khoáng chất có trong tảo lục được bổ sung vào các sản phẩm mỹ phẩm. Ví dụ như bột tảo làm mặt nạ hay tinh chất dưỡng da chống oxy hóa...



Hình 1.7. Mỹ phẩm (a) tinh chất dùng cho da đầu, (b) mặt nạ từ bột tảo

Ngoài ra, tảo Chlorella còn được ứng dụng cho các nguyên liệu thô cần thiết để sản xuất nhiên liệu sinh học trong tương lai.

1.3.2. Giới thiệu về bùn giấy

1.3.2.1. Nguồn gốc, đặc điểm và phân loại

Các nhà máy giấy và bột giấy thường tạo ra một lượng đáng kể chất thải rắn không nguy hại dưới dạng vật liệu phế thải hoặc sản phẩm phụ. “Bùn giấy” là chất rắn sinh học sợi giấy, là chất thải còn sót lại từ quá trình tái chế giấy (Prasetyo & Park, 2013). Đó là chất thải rắn (**Hình 1.8**) bao gồm các sợi cellulose ngắn bị loại bỏ, tạp chất, chất độn và đất sét được thu hồi từ dòng nước thải của quá trình nghiền và quy trình sản xuất giấy. Hầu hết các chất rắn này được loại bỏ sau quá trình xử lý cơ học sơ cấp, dẫn đến bùn có chứa một lượng lớn sợi, chất độn sản xuất giấy hoặc cả hai (Scott & Smith, 1995). Phần carbohydrate của bùn giấy có các đặc tính hóa học và vật lý tương tự như bột giấy. Do hàm lượng carbohydrate cao và cấu trúc phân tán tốt, bùn có thể được chuyển hóa thành các sản phẩm có giá trị mà không cần xử lý trước (Kang, Wang, & Lee, 2010).

Chất thải từ ngành công nghiệp giấy và bột giấy có thể được chia thành ba loại:

- i. Bùn khử mực (sợi ngắn và mảnh, mực và các chất phụ gia khác);
- ii. Bùn sơ cấp (từ quá trình tuyển nổi bao gồm các hạt mịn và chất độn);
- iii. Bùn thứ cấp (từ bể lắng của quá trình xử lý nước thải sinh học chứa hàm lượng vi sinh vật cao) (Gottumukkala, Haigh, Collard, van Rensburg, & Görgens, 2016).



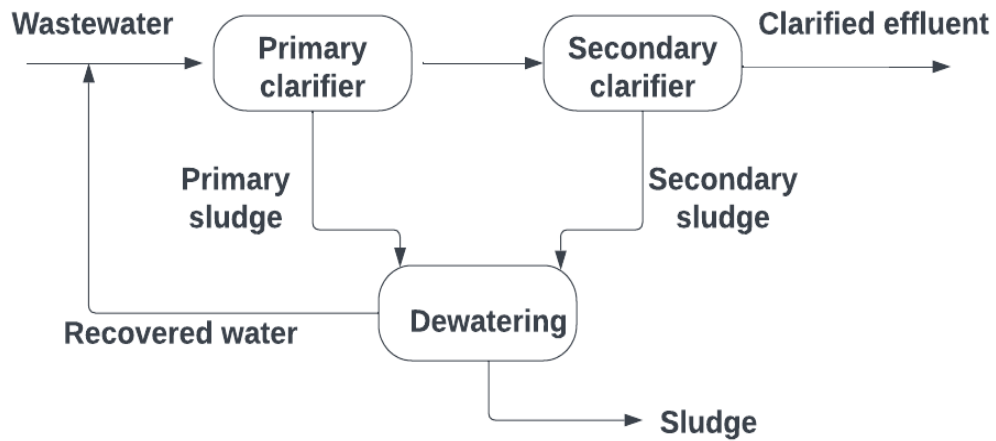
Hình 1.8. Bùn giấy

1.3.2.2. Thành phần hóa học

Về bản chất, bùn sơ cấp bao gồm vật liệu hữu cơ và vô cơ, tuy nhiên lượng vô cơ chiếm phần lớn trong đó chủ yếu là các sợi cellulose chiếm 15% chất rắn (cơ sở khô) trong tổng số sản phẩm giấy được tạo ra trong các nhà máy giấy tái chế đã xử lý và 4% chất rắn (cơ sở khô) trong các nhà máy sợi nguyên chất (H. Chen et al., 2014). Bùn sơ cấp được tạo ra sau khi loại bỏ chất rắn lơ lửng trong quá trình lắng sơ bộ (Mendes, Rocha, Carvalho, & Research, 2014; Monte, Fuente, Blanco, & Negro, 2009). Bùn sơ cấp này thường được xử lý bằng cách chôn lấp, hoặc có thể được tái chế để sản xuất tại chỗ, tái sử dụng trong các nhà máy giấy và bột giấy.

Trong khi bùn thứ cấp có nguồn gốc từ quá trình xử lý nước chủ yếu là chất hữu cơ khó xử lý do hàm lượng vi sinh vật cao, với tính chất keo tụ cao, các hạt tồn tại ở trạng thái lơ lửng (Gottumukkala et al., 2016). Bùn hoạt tính của bột giấy và giấy bao gồm sinh khối vi sinh vật, protein (22 - 52%), carbohydrate (0-23%), lignin (20 - 58%), cellulose (2 - 28%), hemicellulose (12%) và lipid (2 - 10%). Thành phần của bùn thứ cấp từ giấy và bột giấy khác nhau tùy thuộc vào nguyên liệu thô và quy trình sản xuất được sử dụng trong quá trình sản xuất giấy. Ngoài ra, thành phần cũng khác nhau tùy thuộc vào loại hóa chất được sử dụng trong quá trình sản xuất giấy và kỹ thuật xử lý nước thải (Kaur, Tyagi, & Zhang, 2020).

Trên toàn cầu, nhà máy giấy tạo ra khoảng 50 kg bùn khô trên mỗi tấn giấy sản xuất 70% là bùn sơ cấp và 30% là bùn thứ cấp (Coimbra, Paniagua, Escapa, Calvo, & Otero, 2015). **Hình 1.9** là sơ đồ xử lý nước thải trong quy trình nghiền bột giấy và sản xuất giấy (Scott & Smith, 1995).



Hình 1.9. Sơ đồ xử lý nước thải trong quy trình nghiền bột giấy và sản xuất giấy

1.3.2.3. Ứng dụng của bùn giấy

Một số ứng dụng nổi bật của bùn giấy:

- + Ngành công nghiệp: chất độn gia cho vật liệu tổng hợp polymer nhiệt dẻo (Hamzeh, Ashori, Mirzaei, & Environment, 2011), sản xuất pallet nhựa composite xanh (Kim, Kim, Park, & recycling, 2009), chất hấp phụ (Lê Phương & Technology, 2022).
- + Ngành nông nghiệp: sử dụng làm lớp phủ giải phóng chất dinh dưỡng trong rừng trồng (Jackson, Line, Wilson, & Hetherington, 2000).

1.3.3. Giới thiệu về gelatin

1.3.3.1. Nguồn gốc, đặc điểm và phân loại



Hình 1.10. Bột gelatin

Gelatin là một polymer tự nhiên được tạo thành từ quá trình thủy phân protein từ collagen (Kumosa, Zetterberg, & Schouenborg, 2018). Thành phần protein chính được tìm thấy trong da sống, da và xương từ các nguồn động vật có vú như lợn, bò nhưng gelatin cũng được sản xuất từ da của các loài cá. Quá trình chiết xuất gelatin từ collagen đòi hỏi ở trạng thái đun sôi hoặc phản ứng thủy phân (đôi khi có sự hỗ trợ của enzym) để tạo ra một chất không màu và không mùi và nổi tiếng nhất là chất tạo gel trong sản xuất thực phẩm (Deshmukh et al., 2017).

Hai loại gelatin khác nhau có thể được sản xuất dựa trên quá trình tiền xử lý collagen: gelatin loại A và gelatin loại B. Loại A là gelatin xử lý bằng acid, có điểm đẳng điện ở pH từ 6 đến 9 và được sử dụng phổ biến nhất cho collagen ít liên kết cộng hóa trị hơn được tìm thấy trong da lợn. Loại B là gelatin xử lý bằng kiềm, có điểm đẳng điện ở pH 5 và có thể được áp dụng cho collagen phức tạp hơn được tìm thấy trong da bò (Lv et al., 2019).

Gelatin có nhiều dạng khác nhau như: có dạng lá hoặc dạng viên nén, hạt và bột (Yang et al., 2016). Gelatin bột có sẵn trên thị trường thường là chất rắn như thủy tinh, không mùi vị, giòn và màu từ trắng ngà đến vàng nhạt (**Hình 1.10**). Hòa tan trong nước trước khi sử dụng, tan chảy khi gia nhiệt (nhiệt độ nóng chảy 27 °C đến 34 °C). Gelatin bột có khả năng tạo gel và đông đặc khi làm lạnh. Nó được sử dụng trong thực phẩm là chủ yếu, gelatin là chất làm đặc và tạo bột, do đó nó có thể được sử dụng rộng rãi với mục đích làm chất nhũ hóa, chất phân tán. (Djagny, Wang, & Xu, 2001)

1.3.3.2. Thành phần hóa học

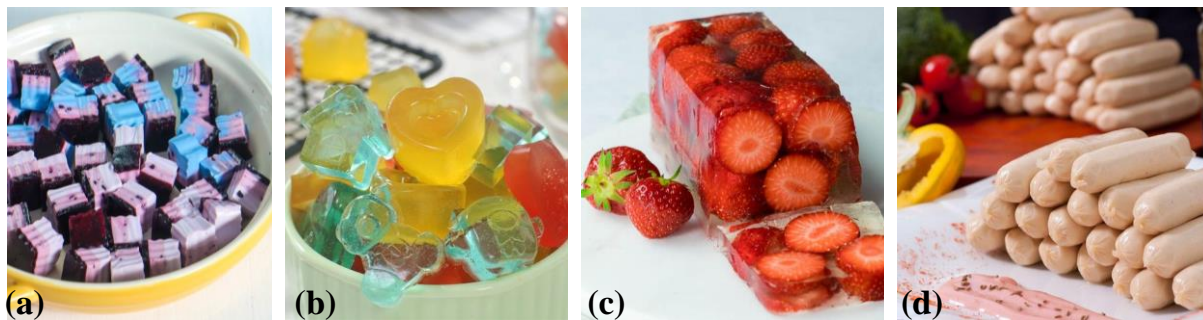
Gelatin được tạo thành từ 18 loại acid amin phức tạp liên kết với nhau. Trong đó có ba nhóm acid amin chiếm ưu thế trong phân tử gelatin, khoảng 57% bao gồm glycine, alanine và proline hoặc hydroxyproline. Alanine và glycine chiếm khoảng một nửa đến một phần ba tổng số dư lượng acid amin, trong khi proline hoặc hydroxyproline chiếm một phần tư dư lượng acid amin và một phần tư còn lại là base hoặc acid (Baziwane & He, 2003). Phần còn lại khoảng 43% là các họ acid amin phân biệt khác như acid glutamic, alanine, arginine và acid aspartic (Sultana, Ali, & Ahamad, 2018).

Gelatin là một hỗn hợp gồm các chuỗi đơn và chuỗi kép mở ra có đặc tính ưa nước, bao gồm 25.2% oxy, 6.8% hydro, 50.5% carbon và 17% nitơ (Nur Hanani, Roos, & Kerry, 2014).

1.3.3.3. Ứng dụng của gelatin

Được sử dụng rộng rãi trong các nhóm ngành khác nhau chẳng hạn như: công nghiệp thực phẩm, dược phẩm

- + Ngành công nghiệp thực phẩm: được chế biến trong các món tráng miệng, một số loại bánh, kẹo, thạch... để tạo kết cấu, tạo bọt và độ trong, ổn định cấu trúc thực phẩm. Đối với các sản phẩm thịt đóng hộp như xúc xích, bánh mì và giăm bông... thì được sử dụng để giữ lại nước bị mất và cung cấp môi trường truyền nhiệt tốt trong quá trình nấu.



Hình 1.11. Gelatin trong thực phẩm: (a) món tráng miệng, (b) kẹo dẻo, (c) thạch trái cây và (d) xúc xích

- + Gelatin có thể được sử dụng làm vật liệu phủ và có khả năng tạo màng ăn được.
- + Trong mỹ phẩm: sử dụng làm chất tạo gel các sản phẩm chăm sóc sức khỏe như trong dầu gội đầu, kem chống nắng, sữa dưỡng thể, keo xịt tóc và kem dưỡng da mặt.
- + Trong ngành y tế: gelatin được sử dụng cho hydrogel, vật chứa hạt nano, phụ gia dược phẩm. Ngoài ra, tiêu thụ gelatin bằng đường uống có thể cải thiện sức khỏe của xương và khớp.



Hình 1.12. Gelatin trong dược phẩm (a) vỏ bọc gelatin chứa các viên nang, (b) dược phẩm có chứa gelatin

1.4. CÁC NGHIÊN CỨU TRONG VÀ NGOÀI NƯỚC

1.4.1. Các nghiên cứu trong nước

Tại Việt Nam, nhựa sinh học cũng dần trở nên quen thuộc và sản xuất bằng nhiều phương pháp khác nhau được nêu dưới đây:

Dựa trên bài báo của nhóm nghiên cứu Trường Đại học Cần Thơ (Vũ, Quỳnh, Huyền, & Tiên, 2015), nhựa poly(lactic acid) (PLA) được sản xuất từ tinh bột ngô bằng quá trình trùng ngưng D- hoặc L-lactic acid hoặc mở vòng Lactide. Đây là loại vật liệu phân hủy sinh học, có khả năng phân hóa và có thể duy trì cơ tính kể cả trong điều kiện ẩm độ cao.

Ngoài ra, sử dụng poly(vinyl alcohol) kết hợp với tinh bột sắn để tạo ra màng polymer (Hy, 2021). Ảnh hưởng của tỉ lệ thành phần PVA/TB và chất hoá dẻo lên độ bền kéo, độ thấm hơi nước của màng cho ra kết quả khảo sát khác nhau. Khi tăng hàm lượng tinh bột thì độ bền kéo của màng giảm xuống, đồng thời độ thấm hơi nước của màng tăng lên. Khi sử dụng Glycerine (Gly) làm chất hoá dẻo thì quy luật vẫn giống như trên. Độ bền màng và độ chống thấm hơi nước được cải thiện đáng kể, khi tỷ lệ khối lượng PVA/TB là 90/10 thì độ bền kéo của màng thu được cao hơn màng PVA nguyên.

Màng chống thấm sinh học chitosan kết hợp với lignin thu hồi từ bã mía của nhóm sinh viên K60, Học viện Nông nghiệp Việt Nam (Thanh, Tuyết, & Kiên) được đo các đặc tính: độ ẩm, độ dày, lực phá vỡ và khả năng chống thấm nước. Kết quả cho thấy màng được tạo thành từ chitosan và lignin theo tỉ lệ thể tích (1C:1L v/v), độ dày màng từ 27.19-30.13 μm có khả năng chống thấm nước tốt nhất và kháng khuẩn.

Ở một nghiên cứu khác của tác giả Nguyễn Thu Trang và cộng sự (Trang, Thuận, Ánh, Quang, & Trang, 2017) đã chế tạo và thử nghiệm tính chất của composit từ nhựa phân hủy sinh học và sợi xơ dừa ứng dụng chế tạo chậu trồng cây. Vật liệu composit được chế tạo theo phương pháp ép nóng trong khuôn (tỷ lệ sợi từ 10 - 50%) để xác định những đặc tính như độ bền kéo, độ bền uốn, độ bền nén, khả năng hấp thụ nước và khả năng phân hủy trong môi trường. Kết quả cho thấy, khi so sánh với nhựa nền sinh học, vật liệu với tỷ lệ sợi xơ dừa từ 10 - 30% có tính chất cơ lý tốt hơn mẫu vật liệu chứa 40 và 50%, trong đó mẫu 30% sợi cho thấy tính chất cơ lý hài hòa và tiềm năng phân hủy sinh học tốt.

Việc tạo màng nhựa sinh học tại nước ta tuy được phát triển hơn trước nhưng chưa có nhiều sự đa dạng, nhất là màng hay ứng dụng của màng được kết hợp với tảo lục.

1.4.2. Các nghiên cứu ngoài nước

Nhựa sinh học là dạng nhựa có nguồn gốc từ các nguồn sinh học có thể tái tạo như thực vật, nguồn vi khuẩn và tảo. Việc sử dụng các nguồn tái tạo trong sản xuất đóng một vai trò quan trọng trong việc duy trì sức khỏe và bảo vệ môi trường. Nên vì thế các nhà khoa học trên thế giới đã nỗ lực nghiên cứu ra nhiều sản phẩm từ tảo.

Bèo tây, bã mía và rơm rạ là những vật liệu được sử dụng để tạo ra một polymer sinh học mới trong nghiên cứu của Ungprasoot và cộng sự (Ungprasoot, Muanruksa, Tanamool, Winterburn, & Kaewkannetra, 2021). Chuyển hóa cellulose thành carboxymethylcellulose (CMC). CMC được trộn với dung dịch tinh bột sắn theo tỷ lệ 9:18, và glycerol như một chất hóa dẻo với các tỉ lệ khối lượng khác nhau (2%, 4% và 6%). Kết quả cho thấy rằng nhựa sinh học với 6% glycerol có độ ẩm khoảng 23% và độ hòa tan trong nước tăng khoảng 47.94% trong 24 giờ và độ đàn hồi đạt khoảng 33.74 - 38.68%. Hơn nữa, tấm nhựa sinh học với 2% glycerol đã có thể định hình ổn định.. Nhựa sinh học sau đó được kiểm tra khả năng phân hủy sinh học của chúng bằng phương pháp chôn lấp. Trong điều kiện tự nhiên, chúng bị thoái hóa khoảng 10.75% trọng lượng trong 24 giờ sau khi chôn ở độ sâu 10 cm trong đất. Sau 144 giờ, nhựa sinh học được bị phân hủy hoàn toàn.

Nghiên cứu của Dianursanti và S.A. Khalis (Dianursanti, Khalis, & Chaeruniza, 2019) đến từ Indonesia đã nghiên cứu sử dụng *Chlorella Vulgaris* và PVA làm nguyên liệu cơ bản để sản xuất nhựa sinh học. Mục đích của nghiên cứu là cải thiện tính đồng nhất và độ đàn hồi của hỗn hợp màng nhựa PVA *Chlorella*. Anhydrit maleic ghép PVA (PVA-g-MAH) được tổng hợp bằng cách trộn PVA, MA, DMSO và KPS với nhiệt độ 120 °C. *Chlorella* được thêm trộn nước cất và glycerol. Cả hai trộn đều rồi tạo khuôn ở nhiệt độ 120 °C. Việc bổ sung nồng độ maleic khan (2%, 4%, 5% trọng lượng PVA) tương ứng cải thiện cấu trúc bề mặt và làm tăng độ bền kéo từ 31.27 đến 42.25 kgf/cm² và cũng tăng độ giãn dài từ 10.86% lên 13.00%.

Trong khi đó, tại Nhật Bản nhóm nghiên cứu của Otsuki và cộng sự (Otsuki, Zhang, Kabeya, & Hirotsu, 2004) đã nghiên cứu ra một hỗn hợp mới với sự kết hợp giữa vi tảo lục *Chlorella* và polyetylen (PE) được tổng hợp thông qua biến tính hóa học của PE với

anhydrit maleic (MA). Độ bền kéo của hỗn hợp PE biến tính Chlorella-MA (Ch-MPE) với hàm lượng Chlorella là 40% trọng lượng lớn hơn gấp 2 lần so với hỗn hợp có nguồn gốc từ PE không biến tính. Do độ dẻo nhiệt thỏa đáng của Ch-MPE, nó có thể dễ dàng được tạo hình thành tấm và các khuôn giống như món ăn bằng phương pháp tạo áp suất nhiệt.

Một hỗn hợp mới của polypropylene (PP) với Chlorella đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp trộn nóng chảy với polypropylene biến đổi maleic anhydride làm chất tương hợp. Hỗn hợp PP-Chlorella với MPP thể hiện sự gia tăng rõ rệt về độ bền kéo và ứng suất Young so với hỗn hợp không có MPP do tương tác giữa MPP và Chlorella mạnh hơn so với tương tác giữa các tế bào Chlorella. (Zhang, Endo, Kitagawa, Kabeya, & Hirotsu, 2000).

Nhựa sinh học từ tảo có khả năng phân hủy sinh học có thể điều chỉnh để có nhiều đặc tính vật liệu phù hợp cho các ứng dụng khác nhau. Các sản phẩm nhựa tiêu dùng và dùng một lần, các sản phẩm nhựa nông nghiệp và thùng chứa trồng cây làm vườn. Nghiên cứu của nhà khoa học Mark Ashton Zeller và cộng sự (Zeller, Hunt, Jones, & Sharma, 2013) tập trung vào phản ứng trùng hợp cơ nhiệt của sinh khối protein vi tảo như Chlorella và Spirulina để phát triển hỗn hợp nhựa sinh học và nhựa nhiệt dẻo. Theo kết quả thí nghiệm, áp suất, nhiệt độ, hàm lượng chất hóa dẻo và thời gian xử lý là những biến số chính trong quá trình trùng hợp và ổn định cấu trúc trong quá trình ép nén của cả sinh khối protein tảo và hỗn hợp nhựa nhiệt dẻo có chứa polymer polyetylen.

Chương 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. HÓA CHẤT, THIẾT BỊ VÀ DỤNG CỤ

2.1.1. Hóa chất

Hóa chất được sử dụng trong nghiên cứu được trình bày ở **Bảng 2.1**.

Bảng 2.1. Danh sách hóa chất sử dụng trong thí nghiệm

STT	Hóa chất	Độ tinh khiết	Nguồn gốc
1	Acid hydrochloric	96%	Trung Quốc
2	Ethanol	90°	Trung Quốc
3	Gelatin	100%	Việt Nam
4	Natri chloride	99.5%	Trung Quốc
5	Natri hydroxide	96%	Trung Quốc
6	n-Hexane	96%	Trung Quốc
7	Nước DI	-	Việt Nam

2.1.2. Thiết bị - dụng cụ

Danh sách dụng cụ và thiết bị trong nghiên cứu được trình bày ở **Bảng 2.2, 2.3**.

Bảng 2.2. Danh sách bảng dụng cụ sử dụng trong nghiên cứu

STT	Dụng cụ	Thông số kỹ thuật
1	Cốc thủy tinh	100 mL, 250 mL
2	Đĩa petri nhựa	-
3	Ống đong nhựa	100 mL
4	Pipet	25 mL

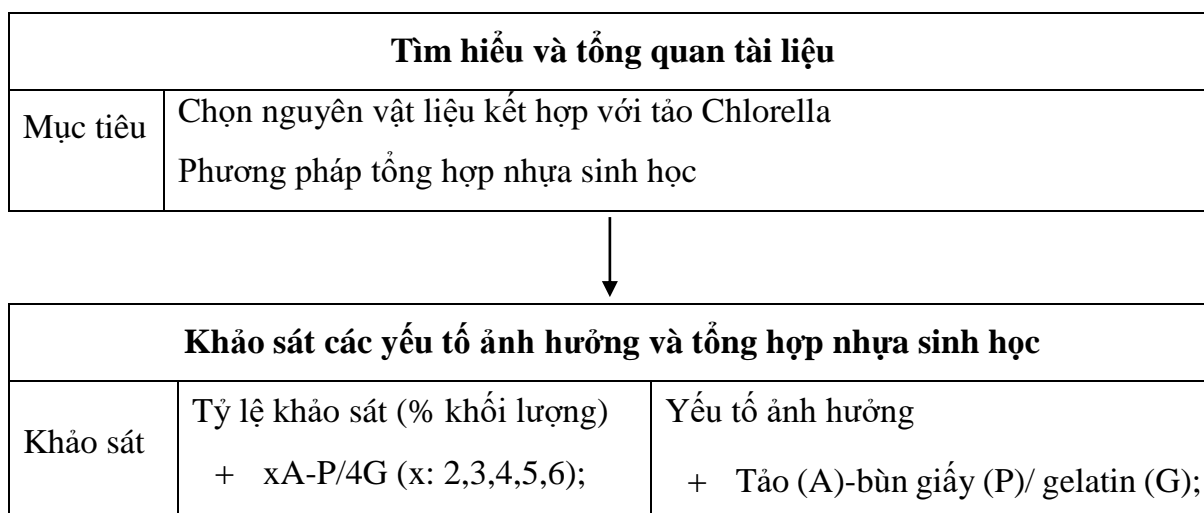
5	Kéo, giấy bạc, khăn giấy, dụng cụ khác...	-
---	---	---

Bảng 2.3. Danh sách bảng thiết bị sử dụng trong nghiên cứu

STT	Thiết bị	Thông số kỹ thuật	Xuất xứ
1	Cân phân tích 3 số ALE Vibra	Model: ALE (Sai số: 0.001 g) Mức cân: Cân điện tử 600 g	Nhật Bản
2	Bếp khuấy từ gia nhiệt 85-2	Tốc độ khuấy: 100 - 1500 vòng/phút Nhiệt độ gia nhiệt max: 100 °C Công suất gia nhiệt: 150 W Nguồn điện sử dụng: 230 V, 50/60 Hz	Trung Quốc
3	Máy xay bột khô T-500A	Tốc độ quay: 25000 vòng/phút Công suất gia nhiệt: 1800 W Năng suất tối đa: 500 g/lần Nguồn điện sử dụng: 220 V/50Hz	Trung Quốc

2.2. SƠ ĐỒ NGHIÊN CỨU

Để có thể hoàn thành đề tài nghiên cứu này cần thực hiện những khảo sát và đưa ra đánh giá được trình bày ở **Hình 2.1**



	<ul style="list-style-type: none"> + xA-P/5G (x: 2,3,4,5); + xA-P/6G (x: 2,3,4); + 5A-xP/4G (x: 0.5,1,5). 	<ul style="list-style-type: none"> + Tảo/ nước; + Gelatin/nước; + Bùn giấy/nước.
Mục tiêu	Tìm ra tỷ lệ phù hợp để tổng hợp nhựa sinh học	



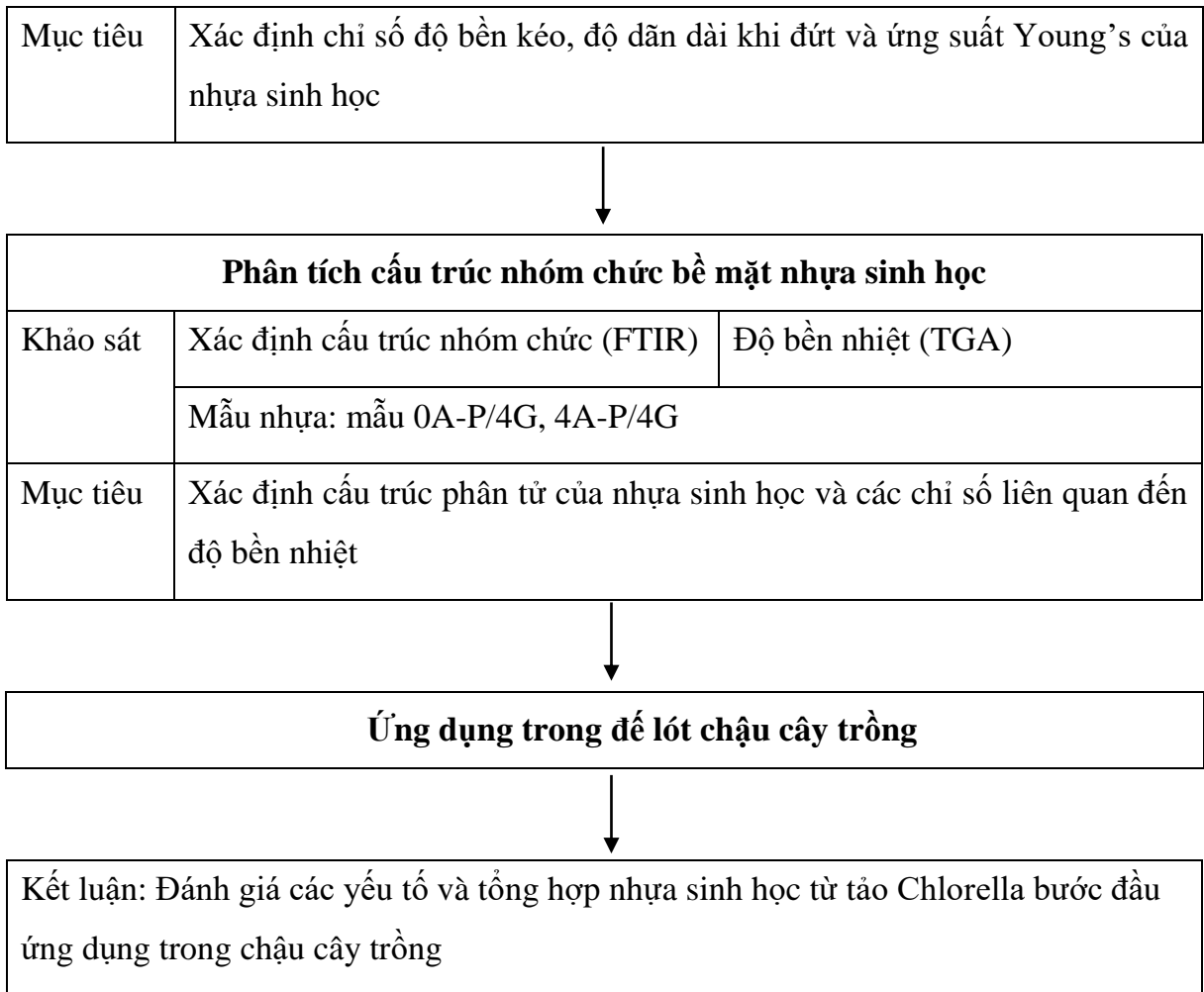
Đánh giá độ bền trong nước và độ trương nở của nhựa sinh học		
Khảo sát	Độ trương nở <ul style="list-style-type: none"> + xA-P/4G (x: 2,3,4,5,6); + xA-P/5G (x: 2,3,4,5); + xA-P/6G (x: 2,3,4); + 5A-xP/4G (x: 0.5,1,5). 	Độ bền trong nước <ul style="list-style-type: none"> + xA-P/4G (x: 2,3,4,5,6);
Mục tiêu	Tìm ra tỷ lệ nhựa sinh học có độ bền trong nước và độ trương nở tốt nhất	



Đánh giá độ bền trong dung môi của nhựa sinh học	
Khảo sát	Dung môi: NaOH, HCl, NaCl, Hexane, Ethanol
	Mẫu nhựa: nhựa thương mại, mẫu 0A-P/4G, 4A-P/4G
Mục tiêu	Đánh giá thời gian, độ bền của nhựa sinh học trong các điều kiện dung môi khác nhau
Đánh giá hình thái của nhựa sinh học	
Khảo sát	Mẫu nhựa: mẫu 0A-P/4G, 4A-P/4G
Mục tiêu	Xác định chỉ số độ bền kéo, độ dẫn dài khi đứt và ứng suất Young's của nhựa sinh học



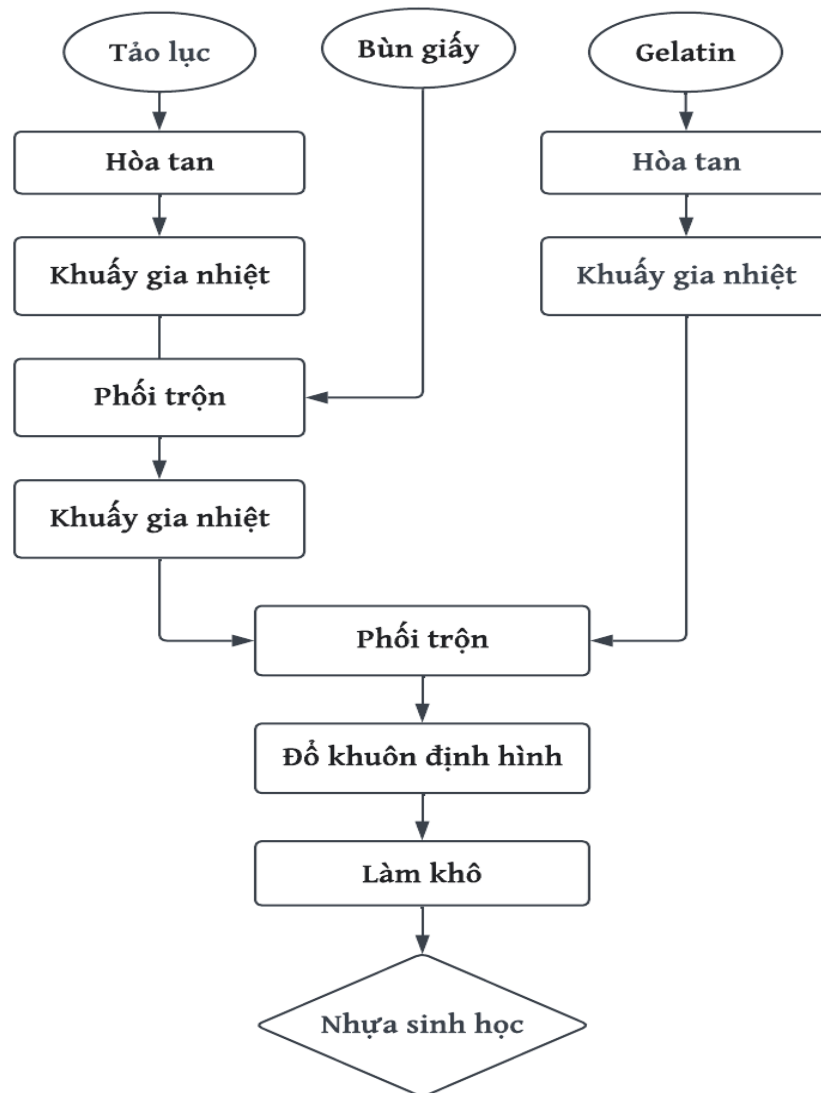
Đánh giá độ bền của nhựa sinh học dưới tác động của ngoại lực			
Khảo sát	Độ bền kéo	Độ bền đứt	Ứng suất Young
	Mẫu nhựa: mẫu 0A-P/4G, 4A-P/4G, 5A-P/4G		



Hình 2.1. Sơ đồ quy trình nghiên cứu

2.3. BỐ TRÍ THÍ NGHIỆM

Quy trình tổng hợp màng nhựa sinh học tảo *Chlorella* sử dụng trong quá trình nghiên cứu được thể hiện ở **Hình 2.2**.



Hình 2.2. Quy trình công nghệ tổng hợp màng nhựa sinh học

Thuyết minh về quy trình tổng hợp nhựa sinh học *Chlorella*:

Bột tảo và bột gelatin được pha loãng 15wt%. Bùn giấy được pha loãng 5wt%. Phối trộn với nhau theo tỷ lệ khảo sát. Mẫu nhựa thu được kí hiệu theo tỷ lệ của mẫu là xA-yP/zG (trong đó, x: 2,3,4,5,6; y: 0.5,1,1.5; z: 3,4,5).

Đầu tiên, hòa tan dung dịch bột tảo trên bếp khuấy từ và gia nhiệt trong 30 phút ở nhiệt độ 70 °C. Tiếp theo, hòa tan dung dịch bùn giấy cho vào cốc chứa dung dịch tảo và tiếp tục khuấy gia nhiệt thêm 30 phút ở cùng nhiệt độ. Sau đó, dung dịch gelatin được khuấy

gia nhiệt trên bếp từ ở nhiệt độ 60 °C đến khi tan hoàn toàn. Tiếp tục, đổ dung dịch gelatin vào hỗn hợp ban đầu và gia nhiệt đến nhiệt độ 70 °C trong 60 phút. Hỗn hợp được đổ ra khuôn hoặc đĩa petri và làm khô bằng quạt ở nhiệt độ phòng liên tục trong 24 giờ.

- i. Nhân tố cố định: tảo: nước; gelatin: nước; bùn giấy: nước.
- ii. Nhân tố khảo sát: dung dịch tảo: dung dịch bùn giấy: dung dịch gelatin;
- iii. Chỉ tiêu phân tích: Độ bền trong nước và dung môi, độ bền nhiệt (TGA), độ bền cơ học, hình thái bề mặt (SEM), cấu trúc nhóm chức bề mặt (FTIR).

2.4. PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH MÀNG NHỰA SINH HỌC

2.4.1. Độ trương nở, độ bền trong nước và dung môi

Độ trương nở trong nước: màng cắt thành các miếng có khối lượng 1 ± 0.005 g ngâm trong 40 mL nước. Khả năng hấp thụ độ ẩm được đo ở nhiệt độ phòng (27 ± 2 °C) từ trọng lượng của màng trong thời gian là 1 giờ. Sau đó màng được lấy ra và cân lại khối lượng. Tỷ lệ hấp thụ độ ẩm của nước được tính theo công thức:

$$S_w (\%) = \frac{W_t - W_o}{W_o} \times 100$$

Trong đó:

- W_o là trọng lượng của màng nhựa sinh học lúc ban đầu.
- W_t là trọng lượng của màng nhựa sinh học sau khi tiếp xúc với nước trong 1 h.

Để đo độ bền trong nước, màng cắt thành các miếng có khối lượng 1 ± 0.005 g ngâm trong 40 mL nước. Trong những khoảng thời gian nhất định (lần lượt là 5, 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 420, 480, 600, 720 phút) mẫu được lấy ra để khô ở nhiệt độ phòng (27 ± 2 °C). Lần lượt thử theo từng thời gian cho đến khi màng tan hoàn toàn trong nước kết thúc phép thử. Phép thử được thực hiện 3 lần.

$$S (\%) = \frac{W_o - W_n}{W_o} \times 100$$

Trong đó:

- W_o là trọng lượng ban đầu của màng nhựa sinh học.
- W_n là trọng lượng sau của màng nhựa sinh học.

Đối với độ bền trong dung môi, màng cũng sẽ được cắt thành các miếng có khối lượng 1 ± 0.005 g ngâm trong 40 mL dung môi. Trong những khoảng thời gian nhất định (lần lượt là 0, 6, 24 và 30 giờ) mẫu được lấy ra để khô ở nhiệt độ phòng (27 ± 2 °C). Lần lượt thử theo từng thời gian cho đến khi màng tan hoàn toàn trong dung môi kết thúc phép thử. Phép thử được thực hiện 3 lần. Các dung môi được chuẩn bị trong quá trình thí nghiệm được trình bày dưới **Bảng 2.4** với nồng độ tham khảo dựa theo bài nghiên cứu trước đó của nhóm nghiên cứu tại Thụy Sĩ (Krishnamurthy & Amritkumar, 2019).

Bảng 2.4. Các dung môi sử dụng trong quá trình đánh giá đặc tính của nhựa sinh học

STT	Hóa chất	Nồng độ
1	NaCl	0.1 N
2	NaOH	0.1 N
3	HCl	0.1 N
4	n-Hexane	96%
5	Ethanol	90°

2.4.2. Độ bền cơ học

Độ bền kéo, độ bền đứt và ứng suất Young được xác định với 8 lần thử của 3 mẫu 0A-P/4G, 4A-P/4G và 5A-P/4G được thử nghiệm, giá trị trung bình và độ lệch chuẩn tương ứng đã được tính toán. Các thí nghiệm được tiến hành ở nhiệt độ phòng và tốc độ đầu kéo 500 mm/phút. Các mẫu được chuẩn bị cho thử nghiệm cơ học có kích cỡ như nhau.

2.4.3. Phân tích hình thái bề mặt (SEM)

Phân tích SEM: Kính hiển vi điện tử quét (SEM), còn được công nhận là phân tích SEM hoặc kỹ thuật SEM, đã được sử dụng trên toàn thế giới trong nhiều lĩnh vực. Đây là một phương pháp hiệu quả trong phân tích các vật liệu hữu cơ và vô cơ trên thang đo nanomet đến micromet. Vật liệu có thể sử dụng trong SEM là vật liệu vô cơ, hữu cơ và rắn bao gồm kim loại và polymer (Mohammed & Abdullah, 2018).

Mẫu 0A-P/4G và 4A-P/4G được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét model S-4800 của Hitachi ở 15.0 kV với kích thước phóng đại lần lượt là 1.00 μm , 2.00 μm , 3.00 μm , 5.00 μm , 10.00 μm , 20.00 μm .

2.4.4. Phân tích độ bền nhiệt (TGA)

Độ bền nhiệt (TGA): là một kỹ thuật phân tích định lượng theo dõi khối lượng của mẫu từ 1 mg đến vài g khi lò tăng nhiệt độ lên tới 1600 °C dưới dòng khí ổn định hoặc thay đổi (Saadatkah et al., 2020). Được đo như là một hàm của nhiệt độ hoặc thời gian trong khi mẫu phải tuân theo chương trình nhiệt độ được kiểm soát trong môi trường được kiểm soát (Earnest, 1988). Một số lý thuyết động học từ TGA đã được tiến hành để dự đoán tốc độ phân hủy nhiệt của sinh khối vi tảo trong quá trình nhiệt phân và hỗ trợ thiết kế máy nhiệt phân.

Mẫu 0A-P/4G và 4A-P/4G được đo ở nhiệt độ đo là 900 °C bằng máy Labsys Evo (TG-DSC 1600 °C) trong nghiên cứu này.

2.4.5. Phân tích phổ FTIR

Phân tích FTIR: là phương pháp dùng ánh sáng hồng ngoại thăm dò các đặc tính dao động của acid amin và đồng yếu tố, vốn nhạy cảm với những thay đổi nhỏ về cấu trúc. (Berthomieu & Hienerwadel, 2009). Để đo lường, tất cả các mẫu phim được cắt thành các mảnh (5 cm x 5 cm) và đặt trực tiếp trên bộ phơi sáng chùm tia (Roy, Rhim, & Biointerfaces, 2020).

Phổ FTIR của mẫu 0A-P/4G và 4A-P/4G thu được bằng cách sử dụng máy quang phổ FTIR phản xạ toàn phần (máy Frontier FT-IR/NIR), độ phân giải: 4 cm^{-1} , bước sóng 4000 - 450 cm^{-1} với tốc độ quét 0.2 scan/s.

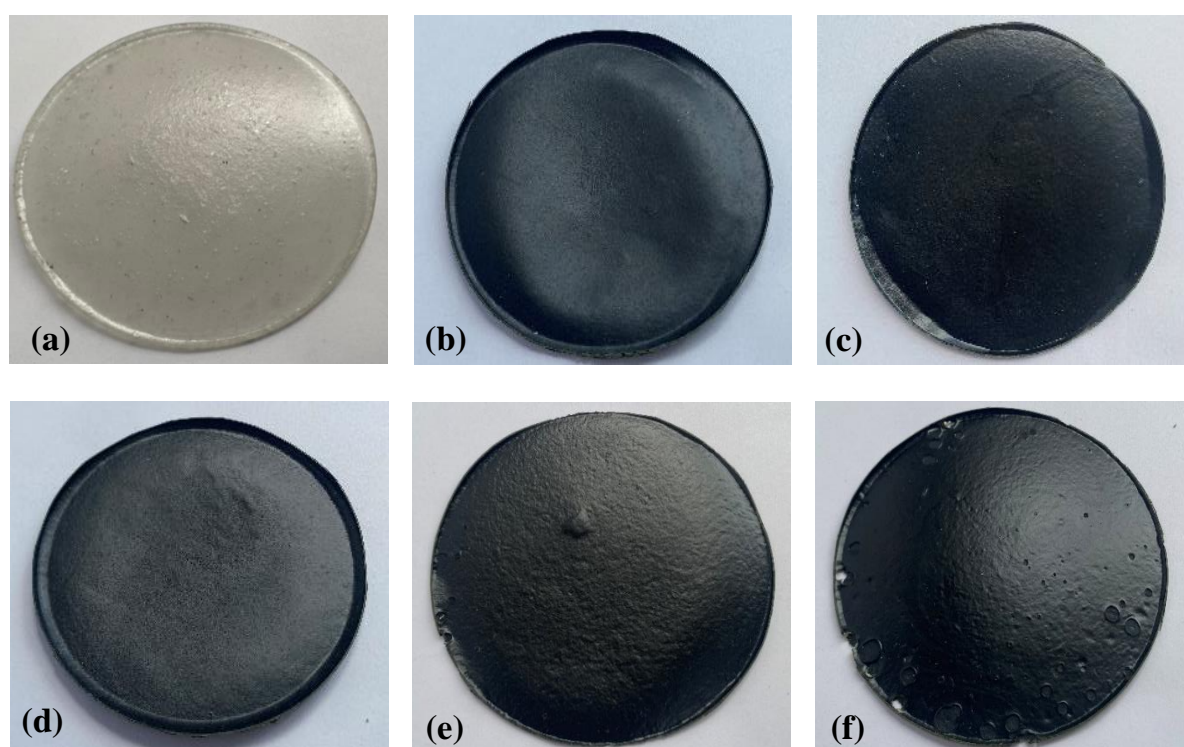
Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. TÍNH CHẤT HÓA LÝ CỦA NHỰA SINH HỌC CHLORELLA

Vì nhựa sinh học Chlorella là một polymer có khả năng phân hủy sinh học nên điều quan trọng là phải khảo sát độ bền và phân tích đặc tính hóa lý, cơ học của nó trong nhiều điều kiện khác nhau. Để đánh giá rõ ràng, trong nghiên cứu này được thể hiện kết quả qua những phần sau:

3.1.1. Cảm quan về màng nhựa sinh học tảo lục chlorella

Sau khi tổng hợp các màng nhựa sinh học Chlorella từ tảo-bùn giấy/gelatin (xA-yP/zG) với các tỷ lệ khác nhau để lựa chọn tỷ lệ thích hợp. Hình ảnh mẫu nhựa sinh học Chlorella được khảo sát trong nghiên cứu được thể hiện rõ nhất ở **Hình 3.1**.



Hình 3.1. Mẫu nhựa sinh học tảo Chlorella thay đổi tỷ lệ tảo Chlorella: (a) 0A-P/4G (b) 2A-P/4G, (c) 3A-P/4G, (d) 4A-P/4G, (e) 5A-P/4G và (f) 6A-P/4G

Hình 3.1 cho thấy bề mặt mẫu nhựa sinh học của từng tỷ lệ khác nhau có sự khác nhau. Cấu trúc bề mặt của vật liệu không có sự đồng nhất, gồ ghề do có sự tham gia tương tác giữa tảo và protein trong bùn giấy. Độ mịn, phẳng không giống nhau do trong quá trình bay hơi nước khác nhau. Những màng xuất hiện bọt khí, bề mặt rỗ là do quá

trình bay hơi nước không đồng đều trong cùng một điều kiện. Màu sắc của các màng nhựa khá tương đồng không quá khác biệt, chủ yếu mang màu xanh từ tảo *Chlorella*.

Trong 6 mẫu trên, mẫu 2A-P/4G, 3A-P/4G vì tỷ lệ tảo lục *Chlorella* thấp nên màng không có đủ hàm lượng cellulose liên kết với gelatin làm cho màng dễ bị bẽ vụng, giòn và không có độ cứng thích hợp. Mẫu có tỷ lệ tảo càng cao cho thấy mẫu nhựa có cấu tạo bề mặt và độ cứng thích hợp nhất so với những màng nhựa sinh học khác thích hợp để tạo nhựa cho ứng dụng chậu cây trồng.

Nghiên cứu đã tổng hợp được 14 tỷ lệ mẫu khác nhau, đánh giá cảm quan về màng nhựa sinh học chưa đủ điều kiện để lựa chọn mẫu thích hợp nhất, cần quan sát và thực nghiệm nhiều khảo sát như độ trương nở, độ bền trong nước và dung môi.

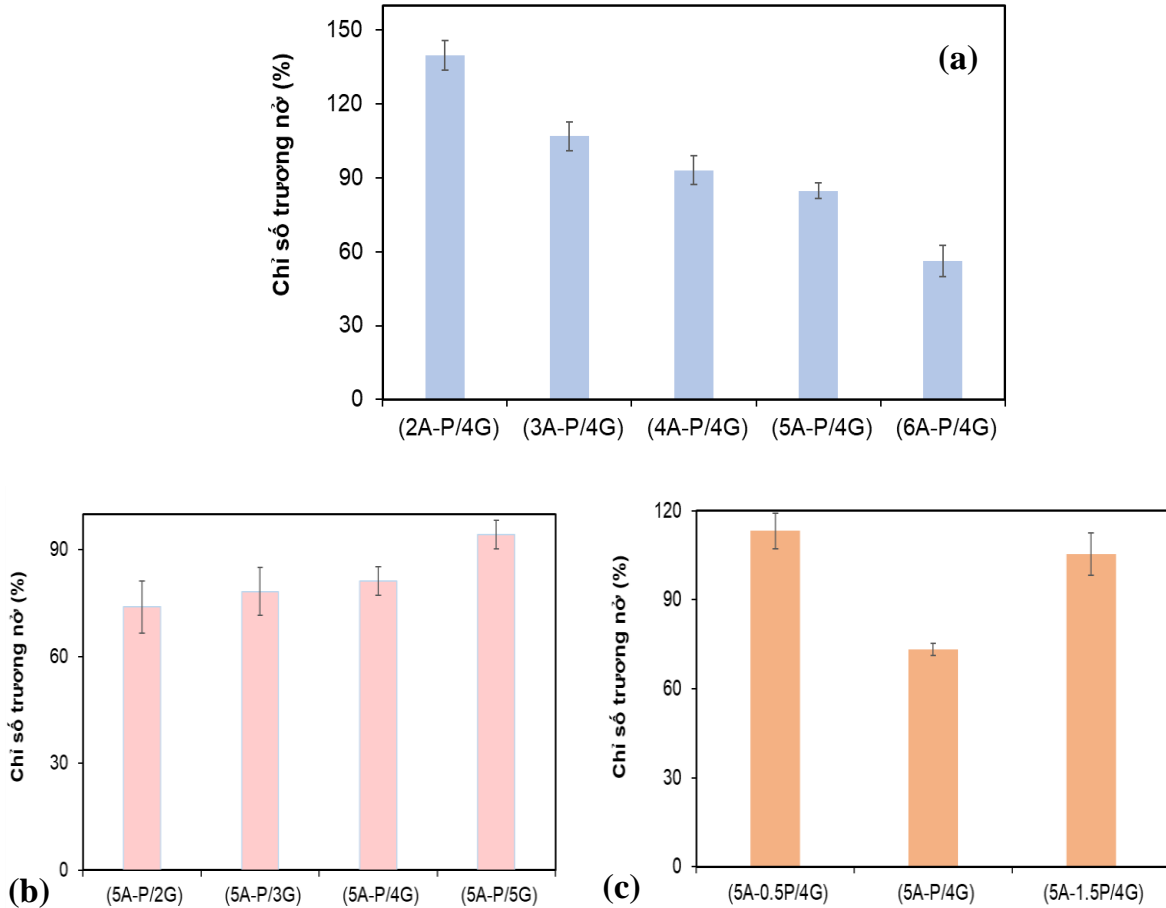
3.1.2. Độ trương nở, độ bền trong nước và dung môi của nhựa sinh học tảo *Chlorella*

*3.1.2.1. Ảnh hưởng của tỷ lệ tảo, bùn giấy và gelatin đến độ trương nở của nhựa sinh học tảo *Chlorella**

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ tảo, bùn giấy và gelatin đến chỉ số trương nở của màng nhựa tảo sinh học được trình bày ở **Hình 3.2**

Chỉ số trương nở của các mẫu xA-P/4G (x: 2,3,4,5,6) khi thay đổi hàm lượng tảo được thể hiện ở **Hình 3.2a**. Kết quả cho thấy chỉ số trương nở (%) của 5 mẫu màng nhựa, có xu hướng giảm khi tăng hàm lượng tảo. Mẫu 6A-P/4G là mẫu có chỉ số trương nở thấp hơn so với các mẫu còn lại. Cụ thể, nó chỉ khoảng 57%, còn mẫu 2A-P/4G là mẫu có chỉ số trương nở cao nhất khoảng 140% cao gấp 2.4 lần. Điều này được lý giải khi hàm lượng tảo càng lớn thì khả năng hấp thụ nước càng thấp, chỉ số trương nở càng thấp. Kết hợp với quá trình thực nghiệm, đánh giá cảm quan của mẫu 6A-P/4G khá giòn và dễ bẽ gãy. Trong khi đó, mẫu 4A-P/4G và 5A-P/4G có chỉ số trương nở lần lượt là khoảng 93% và 84% nhưng về cảm quan thì mẫu có độ cứng và giòn tương đối ổn định hơn mẫu 6A-P/4G. Vì vậy, để chọn ra được hàm lượng cố định tảo cần phải tiếp tục khảo sát thêm một số đặc tính khác để chọn ra màng nhựa sinh học tốt nhất cho ứng dụng chậu cây trồng. **Hình 3.2b** là kết quả về chỉ số trương nở của các mẫu nhựa sinh học khi thay đổi tỷ lệ gelatin. Khi tăng hàm lượng gelatin chỉ số trương nở của màng nhựa của tăng. Điều này được lý giải dựa trên tính chất ưa nước của gelatin.

Tiếp theo đó, khảo sát sự ảnh hưởng của tỷ lệ bùn giấy 5A-yP/4G (y: 0.5,1.5) đối với màng nhựa sinh học được trình bày ở **Hình 3.2c**. Với kết quả trên cho thấy tỷ lệ bùn giấy ảnh hưởng rất lớn đối với độ trương nở cũng như độ giòn của nhựa. Với tỷ lệ bùn giấy 5A-P/4G, cho kết quả trương nở thấp nhất.



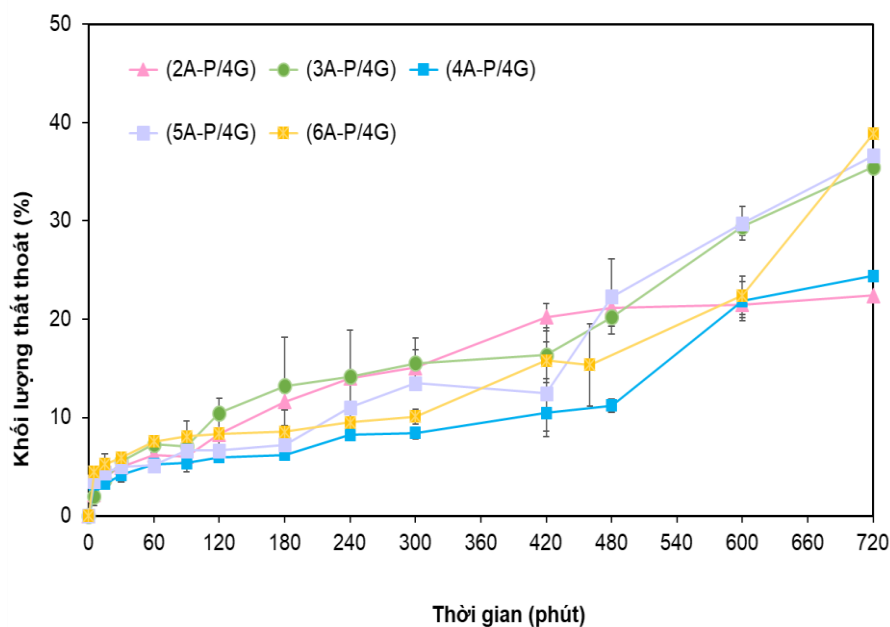
Hình 3.2. Độ trương nở của các màng nhựa sinh học Chlorella khi thay đổi tỷ lệ của (a) dung dịch tảo; (b) dung dịch gelatin; (c) dung dịch bùn giấy

Ghi chú: Các error bar khác nhau trên mỗi cột chỉ ra sự khác biệt giữa các tỷ lệ phối trộn của các vật liệu.

Qua các kết quả trên, có thể đưa ra kết luận về sự ảnh hưởng của tỷ lệ vật liệu lên chỉ số trương nở của màng nhựa sinh học Chlorella. Hàm lượng gelatin và bùn giấy càng tăng thì chỉ số trương nở càng cao, ngược lại hàm lượng tảo càng tăng thì chỉ số trương nở càng thấp. Để đánh giá các tính chất phù hợp của nhựa sinh học Chlorella ứng dụng cho chậu cây trồng cần thực hiện thêm nhiều phân tích khác về màng nhựa. Điều này được lý giải bởi các công trình nghiên cứu trước đó (Fakhouri, Martelli, Caon, Velasco, & Mei, 2015), nghiên cứu tạo màng từ gelatin với các tỷ lệ khác nhau kết luận rằng sự gia tăng hàm lượng gelatin ở tỷ lệ làm tăng khả năng ưa nước và độ trương nở.

3.1.2.2. Ảnh hưởng của tỷ lệ tảo, bùn giấy và gelatin đến độ bền trong nước của nhựa sinh học *Chlorella*

Đánh giá sự ảnh hưởng của tỷ lệ tảo đến độ bền trong nước của các mẫu xA-P/4G (x: 2,3,4,5,6) được trình bày ở **Hình 3.3**. Điều kiện phân tích được chuẩn bị chung một điều kiện như ánh sáng, độ ẩm, nhiệt độ.



Hình 3.3. Độ bền trong nước của các mẫu nhựa sinh học tảo *Chlorella*

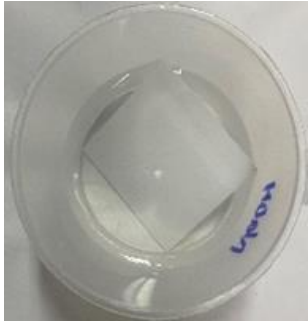
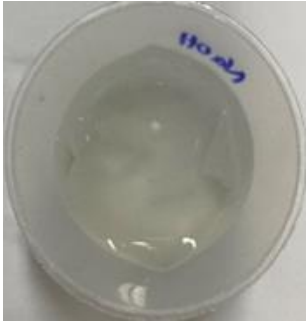
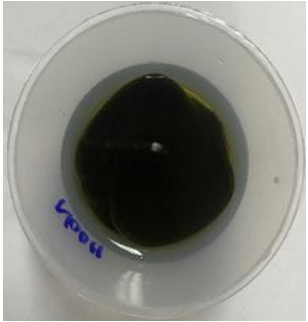
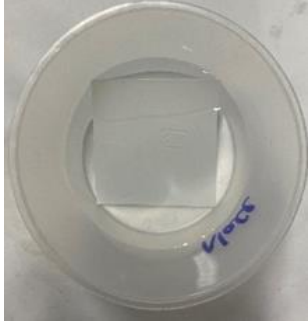
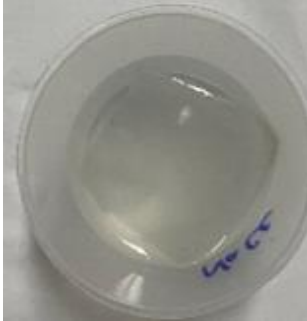
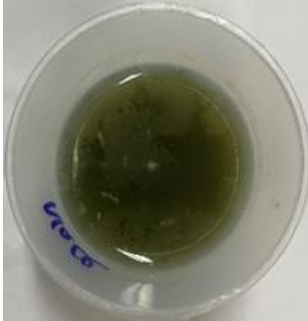
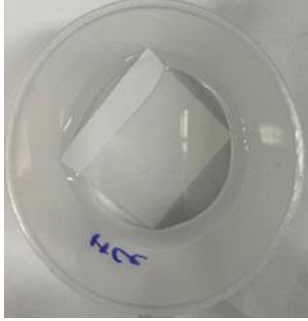
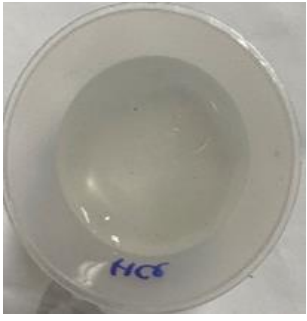
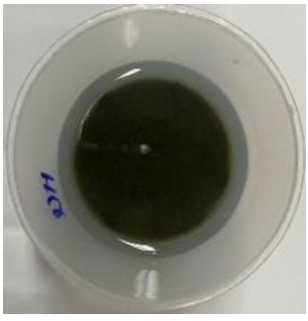
Kết quả của **Hình 3.3** cho thấy trong sau thời gian khảo sát 720 phút, tất cả các mẫu có khối lượng tồn thất dưới 40%. Trong đó, mẫu 4A-P/4G có độ bền trong môi trường nước ổn định nhất so với các mẫu nhựa sinh học còn lại. Ở thời gian từ 30 đến 90 phút, hầu như các mẫu đều có khối lượng tồn thất gần bằng nhau (dưới 10% khối lượng) chưa thấy khác biệt rõ rệt. Đến thời gian ở khoảng 180 phút, các mẫu đã bắt đầu chênh lệch mẫu 4A-P/4G có phần trăm khối lượng tồn thất thấp nhất dưới 10% khối lượng. Các mẫu chứa nhiều hàm lượng tảo thì tốc độ tan sẽ nhanh hơn. Sau thời gian 720 phút khối lượng tồn thất của mẫu 4A-P/4G chỉ khoảng 20%, với kết quả khảo sát này, màng nhựa được đánh giá có độ bền trong nước cao.

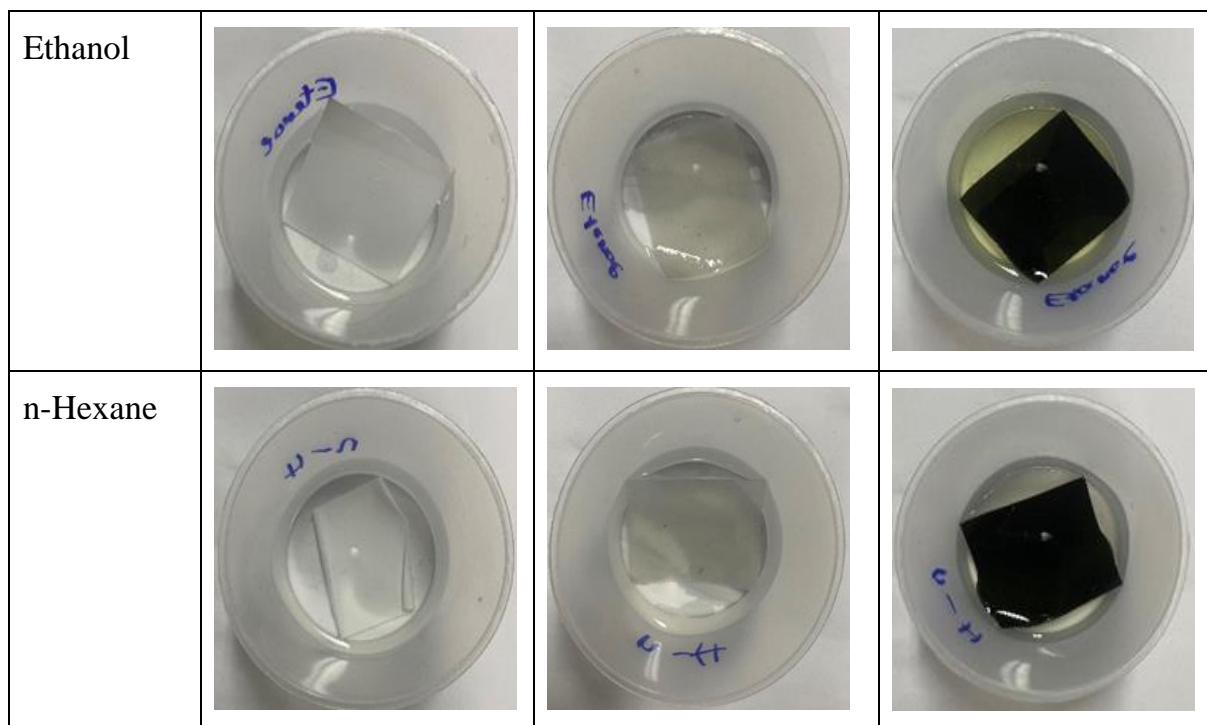
Như vậy với tỷ lệ 4A-P/4G màng nhựa này có khả năng được ứng dụng trong chậu cây trồng với độ bền trong nước cao. Mẫu 4A-P/4G được chọn để phân tích đánh giá sự ảnh hưởng của các yếu tố khác đối với màng nhựa sinh học, kết hợp với sự đối sánh của mẫu nhựa không bổ sung bột tảo (0A-P/4G).

3.1.2.3. Khảo sát ảnh hưởng của các dung môi đến độ bền của nhựa sinh học tảo *Chlorella*

Để đánh giá độ bền khi tiếp xúc với các nhóm hóa chất khác nhau (NaOH, NaCl, HCl, Ethanol, Hexane) của các mẫu gồm mẫu nhựa thương mại, mẫu 0A-P/4G và 4A-P/4G. Được chuẩn bị chung một điều kiện (ánh sáng, độ ẩm, nhiệt độ). Các mẫu được ngâm trong dung môi khác nhau tại các khoảng thời gian từ 0 - 30 h, các thử nghiệm được quan sát và lưu giữ lại bằng hình ảnh dưới **Bảng 3.1** dưới đây

Bảng 3.1. Độ bền trong dung môi của nhựa thương mại và nhựa sinh học tảo *Chlorella* trong thời gian 30 giờ

	Nhựa thương mại	0A-P/4G	4A-P/4G
NaOH			
NaCl			
HCl			



Khảo sát được thực hiện liên tục trong 30 giờ, qua hình ảnh ở **Bảng 3.1**, dùng mẫu nhựa thương mại là mẫu đối sánh với 2 mẫu còn lại. Có thể đưa ra nhận xét cảm quan như sau:

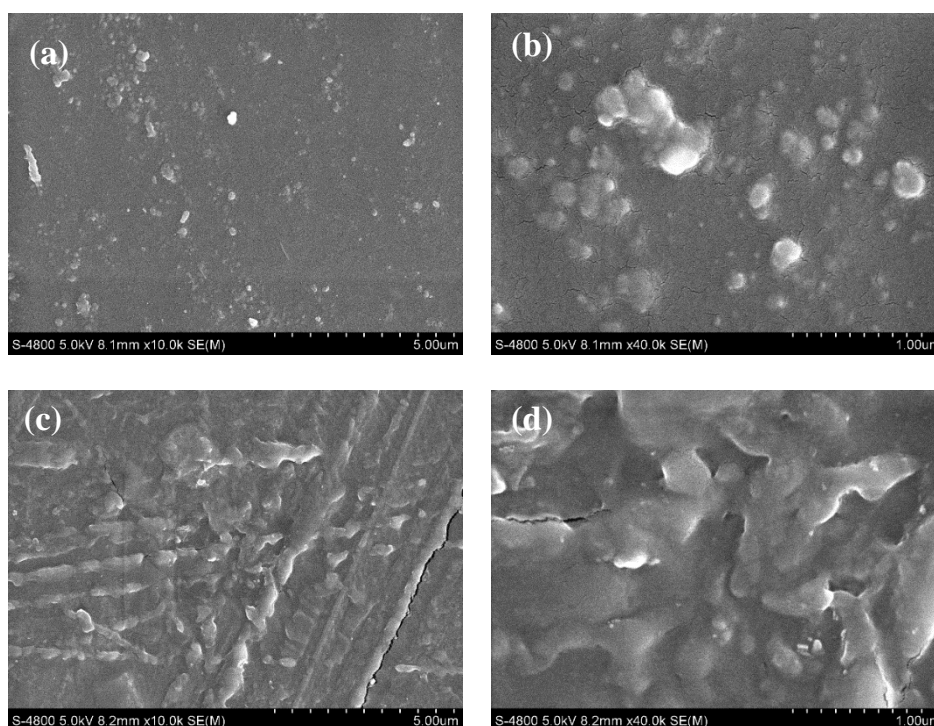
- + Mẫu nhựa thương mại là mẫu nhựa PP không trương nở và hoàn toàn không tan trong dung môi phân cực (NaOH, NaCl, HCl và Ethanol), có độ bền trong dung môi tốt nhất trong 30 giờ. Nhưng lại có sự biến dạng mạnh khi tiếp xúc với dung môi không phân cực n-Hexane.
- + Mẫu 0A-P/4G là mẫu không bổ sung tảo, nó có hiện tượng trương nở khi ngâm trong dung môi (NaOH, NaCl, HCl) hình dạng bị biến dạng, mềm dẻo, dễ phân rã. Không tan trong dung môi trong 30 giờ. Đối với dung môi Ethanol và n-Hexane thì không có hiện tượng trương nở hay biến dạng, sau 30 giờ mẫu vẫn chưa có dấu hiệu phân hủy.
- + Mẫu 4A-P/4G có dấu hiệu trương nở và biến dạng trong dung dịch NaOH, NaCl, H₂SO₄, quá trình phân hủy bắt đầu diễn ra sau 24 giờ và phân hủy hoàn toàn ở 30 giờ. Mẫu có độ bền trong dung môi Ethanol và n-Hexane khá tốt, có sự trương nở nhẹ trong quá trình ngâm và không có dấu hiệu phân hủy trong 30 giờ.

Qua các khảo sát trên, ta có thể nhận xét với từng loại dung môi khác nhau sẽ ảnh hưởng đến sự phân hủy và khả năng biến dạng của màng nhựa từ tảo. Đối với dung môi không phân cực thì tốc độ phân hủy chậm hơn. Trong đó, sau 30 giờ khảo sát mẫu nhựa

sinh học tảo *Chlorella* kém bền trong dung dịch base, acid và dung dịch muối. Và tương đối bền trong các dung môi còn lại.

3.2. HÌNH THÁI BỀ MẶT (SEM)

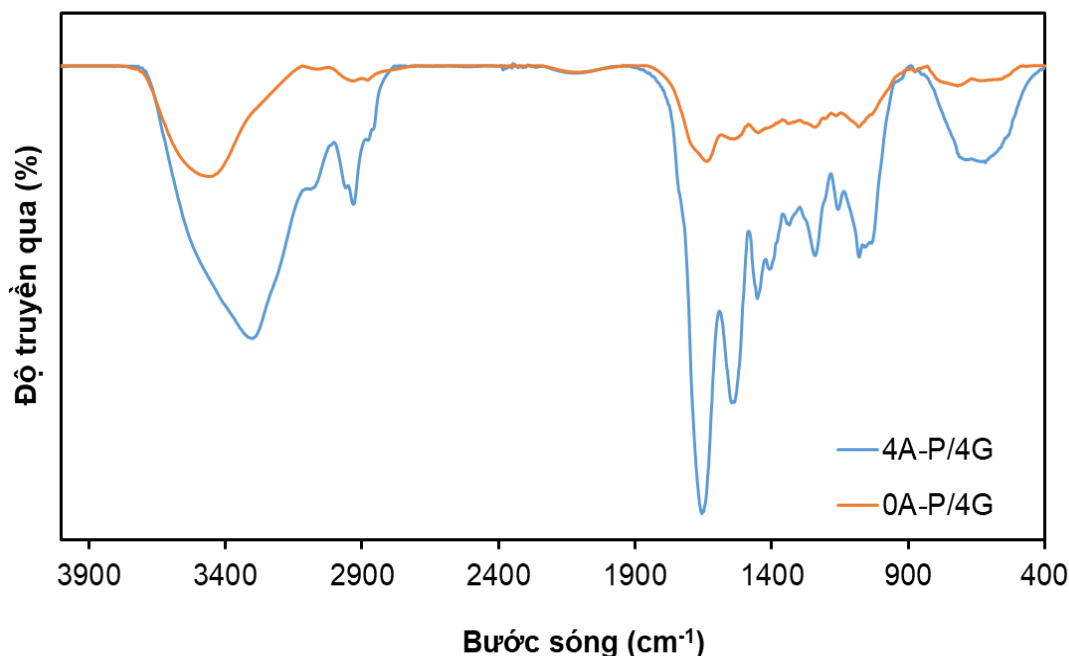
Hình thái bề mặt của 2 mẫu 0A-P/4G và 4A-P/4G được đánh giá bằng SEM và hình ảnh thu được được hiển thị trong **Hình 3.4**. **Hình 3.4 (a,b)** của mẫu 0A-P/4G cho thấy sự phân tán không đồng đều của bùn giấy và hỗn hợp gelatin làm cho bề mặt của mẫu gồ ghề, tạo thành các lớp xếp chồng lên nhau không đồng nhất, thể hiện sự liên kết yếu giữa các phân tử. Bên cạnh đó **Hình 3.4 (c,d)** của mẫu 4A-P/4G sau khi bổ sung tảo lục có thể thấy được sự thay đổi rõ rệt trên bề mặt. Sự hiện diện của chuỗi polysaccharide liên tục được tìm thấy, cho thấy gelatin được thêm vào đã được tương tác thành công và tương đối đồng nhất. Có sự liên kết giữa các nguyên liệu, độ phân tán tương đối tốt hơn, bề mặt cho thấy khả năng tương thích tốt giữa tảo *Chlorella*, bùn giấy và gelatin. Tuy nhiên, hình thái bề mặt của nhựa sinh học có những vết đứt gãy. Điều này có nghĩa rằng là sự cân bằng giữa tỷ lệ giữa các nguyên liệu chưa hoàn toàn thích hợp, độ dẻo và độ cứng của nhựa sinh học chưa có sự đồng đều, tuy nhiên với mục đích ứng dụng làm chậu cây trồng nên yếu tố về độ cứng được ưu tiên hơn để quá trình định hình sản phẩm thực tế được dễ dàng.



Hình 3.4. Ảnh SEM của nhựa sinh học lần lượt tại x10k và x40k của (a,b) 0A-P/4G và (c,d) 4A-P/4G

3.3. QUANG PHỔ FTIR

Kết quả phân tích phổ FTIR của nhựa sinh học Chlorella mẫu 0A-P/4G và 4A-P/4G được thể hiện trong **Hình 3.5**. Phổ FTIR của cả hai mẫu trong nghiên cứu này cho thấy sự hiện diện của nhiều nhóm chức trong đó có sự xuất hiện rõ rệt như là O-H, C-H, C=O và một số nhóm đặc trưng của vi tảo Chlorella.



Hình 3.5. Phổ FTIR của màng nhựa sinh học tảo Chlorella

Phổ FTIR của mẫu 0A-P/4G ở bước sóng 3472.39 cm^{-1} cho thấy có gốc O-H. Đồng thời, có sự xuất hiện gốc C-H tại bước sóng $3062.36 - 2932.2\text{ cm}^{-1}$. Mẫu 0A-P/4G cho ra kết quả của -C=O xuất hiện đỉnh ở 2371.91 cm^{-1} , C-O stretch ở bước sóng 1639.27 cm^{-1} , N-H bend ở 1541.4 cm^{-1} và 630 cm^{-1} N-H out-of-plane. Trong một nghiên cứu của các nhà nghiên cứu ở Viện Công nghệ Hóa học, Đại học Mumbai tại India đưa ra nhận xét là phổ FTIR của gelatin cho thấy vùng $3600 - 3000\text{ cm}^{-1}$ và $1700 - 1100\text{ cm}^{-1}$ chứa thông tin về cấu trúc của gelatin. C-H stretch ở bước sóng $2922-2850\text{ cm}^{-1}$. Quang phổ của gelatin cũng cho thấy các đỉnh ở 3450 cm^{-1} và 3423 cm^{-1} do N-H stretch của amide thứ cấp, C-O stretch ở $1680 - 1640\text{ cm}^{-1}$ N-H bend trong khoảng từ 1550 cm^{-1} đến 1500 cm^{-1} , N-H out-of-plane ở 670 cm^{-1} (Pranoto, Lee, & Park, 2007).

Đối với mẫu 4A-P/4G cũng tương tự như mẫu 0A-P/4G một số nhóm chức xuất hiện như -OH stretch, C-O-C, tại các bước sóng $2958.24 - 2930.86\text{ cm}^{-1}$ và $2382.68 - 2309.85\text{ cm}^{-1}$, tương ứng. Tuy nhiên cường độ peak của mẫu 4A-P/4G khá rõ ràng, đỉnh peak nhọn và cụ thể hơn. Ngoài ra, sự xuất hiện của peak tại bước sóng ở 2118.08 cm^{-1}

(4A-P/4G) thể hiện các liên kết C-H đây là liên kết hydro giữa amyloza và amylopectin trong *Chlorella*. Ngoài ra, còn một số nhóm chức khác như nhóm C-O-C tại vị trí $1079.72 - 1057.68 \text{ cm}^{-1}$. Kết quả này cũng tương tự như nghiên cứu năm 2011 của nhóm nghiên cứu tại India đã có bài báo viết về vi tảo *Chlorella* như một nguyên liệu năng lượng sinh học tiềm năng, trong đó học đã đưa ra kết quả phổ của FTIR của vi tảo *Chlorella* sp. MP-1. Vùng bước sóng từ 1200 đến 900 cm^{-1} biểu thị một dãy các dải do dao động kéo dài C-O, C-C, C-O-C và C-O-P của polysaccharides cũng như các chế độ rocking CH_3 , CH_2 (Phukan, Chutia, Konwar, & Kataki, 2011). Ngoài ra, trong kết quả nghiên cứu của tác giả Lin Chen và cộng sự (L. Chen, Yu, Liang, Liao, & Ma, 2018) có đề cập chi tiết hơn về bước sóng ở 1076 cm^{-1} được cho là do rung động kéo dài C-O; N-H out-of-plane xuất hiện vùng hấp thụ ở bước sóng 647.21 cm^{-1} cũng có sự tương đồng như mẫu 0A-P/4G (Pawde & Deshmukh, 2008).

Sự khác biệt có thể nhận biết rõ nhất ở 2 mẫu là vùng bước sóng từ $1660 - 1300 \text{ cm}^{-1}$. Đỉnh hấp thụ ở bước sóng $1653.5 - 1337.67 \text{ cm}^{-1}$ của mẫu 4A-P/4G cho thấy có nhóm amide và chỉ ra rằng protein trong *Chlorella*. Kết quả này cũng tương tự như nhóm nghiên cứu của Khoa Kỹ thuật Hóa học, Đại học Indonesia tại Indonesia vào năm 2018 đã nghiên cứu về tính chất vật lý cơ học của *Chlorella*-PVA dựa trên nhựa sinh học với máy đồng nhất siêu âm (Sabathini, Windiani, & Gozan, 2018) họ kết luận rằng các peak ở $1640 - 1320 \text{ cm}^{-1}$ cho thấy có nhóm amide và chỉ ra protein trong *Chlorella* mà không được liên kết hoàn toàn với PVA. Hơn nữa, trong một nhóm nghiên cứu khác tại Trung Quốc cũng đưa ra nhận định khá tương đồng với nhận định trên rằng: “dải hấp thụ đặc trưng ở $1658, 1546, 1401$ và 1241 cm^{-1} là từ dao động kéo dài C=O (amide I), dao động uốn N-H (amide II) và dải hấp thụ C-N (amide III)” (Li, Wang, Luo, Bai, & Cao, 2022).

Hầu hết sự xuất hiện đỉnh hấp thụ đều tương tự nhau ngoại trừ sự khác biệt của cường độ hấp thụ.

3.4. ĐỘ BỀN CƠ HỌC

Khảo sát các tính chất cơ học như độ bền kéo, độ bền đứt và độ cứng của vật liệu nhựa sinh học *Chlorella* được thể hiện trong **Bảng 3.2**.

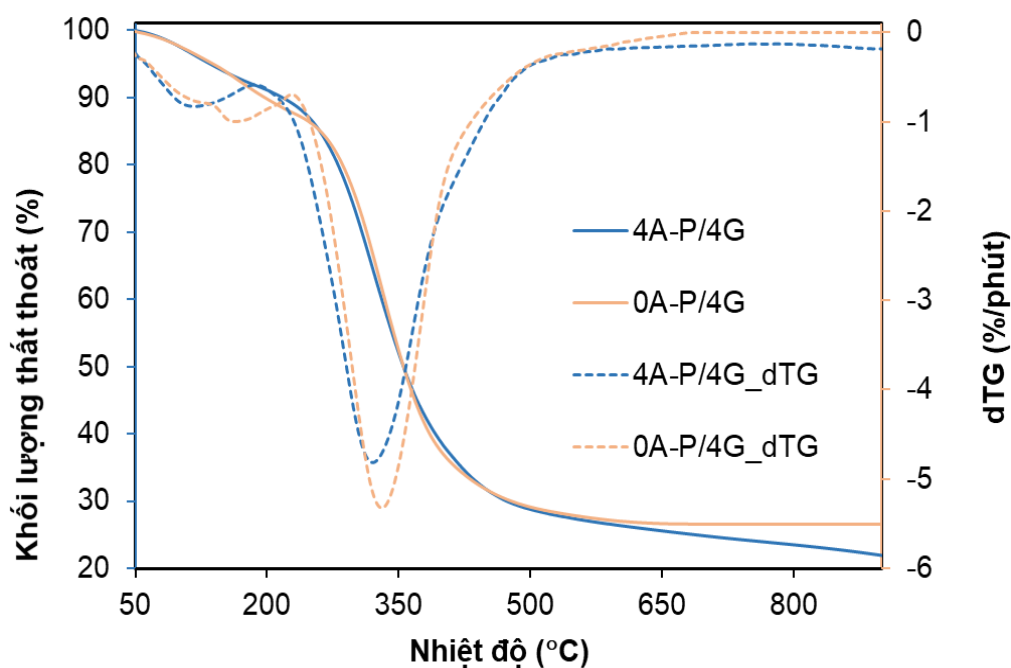
Bảng 3.2. Độ bền cơ học của mẫu nhựa sinh học trong nghiên cứu

Mẫu	Độ bền kéo (MPa)	Độ bền đứt (%)	Ứng suất Young (MPa)	Tài liệu tham khảo
0A-P/4G	71.85	5.55	1645.82	Nghiên cứu này
4A-P/4G	32.92	2.72	1088.58	Nghiên cứu này
5A-P/4G	31.65	2.88	1092.68	Nghiên cứu này
Chlorella/PVA (C/W1:3:25)	3.23	27.87	-	(Sabathini et al., 2018)
Bioplastic dựa trên tinh bột ngô và gạo (S1)	6.11	3.38	90	(Marichelvam, Jawaid, & Asim, 2019)
Bioplastic dựa trên tinh bột nghệ (0,05 %w/w)	-	-	13.09	(Triawan et al., 2020)

Kết quả kiểm tra độ bền kéo cho thấy mẫu 4A-P/4G và 5A-P/4G không có sự khác biệt quá lớn về số liệu. Mẫu 0A-P/4G gấp đôi độ bền kéo và độ bền đứt của 2 mẫu còn lại. Có một số yếu tố khác ảnh hưởng đến sự khác biệt về độ bền kéo của nhựa như trọng lượng phân tử, hình dạng, cấu trúc hóa học và quá trình hydrat hóa. Nhiệt độ và độ ẩm tương đối ảnh hưởng lớn đến độ bền kéo của nhựa sinh học (Soliman, Furuta, & Sciences, 2014). Kết quả ở **Bảng 3.2** cho thấy, cả độ bền kéo, độ giãn dài khi đứt và ứng suất Young's đo được đều giảm khi thêm hàm lượng tảo. Giá trị của độ bền kéo tỷ lệ thuận với giá trị của ứng suất Young. Điều này từng được chứng minh trong công trình nghiên cứu của F. Triawan và cộng sự (Triawan et al., 2020), với việc tăng hàm lượng bột nghệ trong vật liệu nhựa sinh học dựa trên tinh bột bắp tăng mạnh giá trị ứng suất Young. Các hạt nghệ tạo ra quá trình trùng hợp gây ra độ cứng tăng lên đáng kể. Do đó, vết nứt lan truyền chậm trong nhựa sinh học (Triawan et al., 2020).

3.5. ĐỘ BỀN NHIỆT (TGA)

Dựa vào phép phân tích TGA khả năng chịu nhiệt của nhựa sinh học Chlorella của 2 mẫu 0A-P/4G và 4A-P/4G được trình bày ở **Hình 3.6**.



Hình 3.6. Biểu đồ TGA của mẫu nhựa sinh học tảo Chlorella

Biểu đồ nhiệt TGA của màng nhựa sinh học Chlorella cho thấy sự phân hủy nhiệt được chia làm 2 giai đoạn.

Mẫu 0A-P/4G, giai đoạn đầu tiên bắt đầu phân hủy ở khoảng từ 50 - 165 °C giảm mất khoảng 14% trọng lượng giảm trên tổng khối lượng của mẫu là do sự bay hơi của nước. Sau đó giai đoạn thứ 2 ở 210 - 400 °C khối lượng thoát khoảng 40% đây là sự phân hủy nhiệt chính đại diện cho sự thoái hóa carbohydrate và protein.

Còn đối với mẫu 4A-P/4G, giai đoạn đầu tiên cũng sẽ ở 50 - 117 °C phân hủy mất 12% trọng lượng cũng do sự mất nước và một số hợp chất dễ bay hơi. Giai đoạn thứ 2 ở 200 - 410 °C. Đạt cực đại ở 320 °C (hao hụt khoảng 35% khối lượng) thể hiện quá trình đốt cháy carbohydrate và protein vì nó xảy ra trong phạm vi mà carbohydrate (ví dụ: hemiaellulose, cellulose và tinh bột) và protein thường bị phân hủy.

Như vậy có thể thấy, khi bổ sung tỷ lệ tảo, màng nhựa có khả năng chịu nhiệt cao hơn so với màng ko bổ sung tảo. Điều này cũng được chứng minh dựa trên các nghiên cứu trước đó cụ thể kết quả TGA về vi tảo Solix và bột tảo Catfish của nhóm nghiên cứu tại Đại học Georgia, Athens, GA, Hoa Kỳ (Wang et al., 2016) đưa ra cùng một kết

luyện cho thấy rằng vi tảo có hai giai đoạn suy giảm. Đầu tiên khoảng 50 đến 100 °C thể hiện lượng nước liên kết và sự tổn thất của hợp chất dễ bay hơi. Sự suy giảm thứ hai xảy ra từ 175 đến 375 °C và đạt cực đại ở 300 °C đại diện cho carbohydrate và protein. Vào năm 2013, nhà nghiên cứu Mark Ashton Zeller và cộng sự (Zeller et al., 2013) lại chỉ ra rằng TGA của nhựa sinh học Chlorella gồm ba bước giảm trọng lượng. Trong nhựa sinh học Chlorella có quá trình thoái hóa ba bước. Sự xuống cấp đầu tiên là sự bốc hơi nước từ 30 °C đến 130 °C, sự phân hủy thứ hai của Chlorella bắt đầu ở 200 °C, và sự phân hủy thứ ba từ 300 °C đến 375 °C. Tuy nhiên, ở giai đoạn phân hủy thứ hai và phân hủy thứ ba đều có thể xảy ra do sự phân hủy carbohydrate và protein.

3.6. ỨNG DỤNG NHỰA SINH HỌC CHLORELLA TRONG TRỒNG CÂY

Nhựa sinh học tảo lục Chlorella đã có bước đầu được định hình thành miếng lót chậu cây được trình bày ở **Hình 3.7**. Trong tương lai, nhựa sinh học tảo Chlorella ngoài việc ứng dụng trong vật dụng trang trí như đế lót chậu cây cảnh, chậu trồng cây thì còn có thể tiếp tục phát triển tạo ra nhiều sản phẩm khác nhau thích hợp với nhiều ngành khác nhau khi tìm ra tỷ lệ và phương pháp để tạo hình cho nhựa sinh học.



Hình 3.7. Ứng dụng của nhựa sinh học tảo lục Chlorella trong đế lót chậu cây

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

1. Kết luận

Trong nghiên cứu này, nhóm nghiên cứu đã thành công tổng hợp vật liệu nhựa sinh học từ tảo kết hợp với bùn giấy và gelatin. Qua nhiều khảo sát cho thấy, mẫu nhựa 4A-P/4G là mẫu nhựa có tỷ lệ phù hợp thích hợp để ứng dụng trong nông nghiệp. Một số phép phân tích nhằm so sánh với nhựa thương mại PP và nhựa không bổ sung tảo về độ bền trong nước, độ bền trong dung môi và độ bền cơ học. Đối với mẫu nhựa 4A-P/4G có độ bền trong nước khảo sát trong 12 giờ với khả năng tổn thất chỉ chiếm 20%. Ngoài ra, còn khả năng bền trong dung môi tương đối tốt, chẳng hạn như trong dung môi n-Hexane và ethanol có độ bền lên đến 30 giờ mà chưa có dấu hiệu phân hủy. Độ bền kéo của mẫu nhựa 4A-P/4G là 32.92 MPa, độ bền đứt 2.72% và ứng suất Young là 1088.58 MPa. Kết quả TGA cho thấy mẫu nhựa 4A-P/4G phân hủy xảy ra từ 200 đến 410 °C đại diện cho carbohydrate và đốt cháy protein với khối lượng thất thoát khoảng 35%. Phân tích FTIR cho thấy rằng trong mẫu 4A-P/4G xuất hiện nhóm chức O-H, C-H là liên kết hydro giữa amyloza và amylopectin trong *Chlorella*, C-O-C và nhóm amide và chỉ ra rằng protein trong *Chlorella*. Tận dụng nguồn sinh khối vi tảo *Chlorella* với bùn giấy tạo nhựa sinh học trong tương lai có thể thay thế nhựa làm từ dầu mỏ. Các yếu tố ảnh hưởng quan trọng đến nhựa sinh học được xem xét và đánh giá trong nghiên cứu này có khả năng bền vững mang tính ứng dụng trong nông nghiệp cao.

2. Kiến nghị

Để hoàn thiện hơn về đề tài nghiên cứu, tác giả đề xuất một số ý tưởng như:

- i. Nghiên cứu cần khảo sát thêm một số đặc tính hóa lý khác đối với màng nhựa sinh học.
- ii. Mở rộng quy mô sản xuất, ứng dụng trực tiếp đối với các sản phẩm chậu cây, nhựa bao gói trong nông nghiệp.
- iii. Tận dụng nhiều nguồn nguyên liệu sinh khối khác nhau từ nông nghiệp.