

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM KỸ THUẬT
THÀNH PHỐ HỒ CHÍ MINH**



**ĐỒ ÁN TỐT NGHIỆP
NGÀNH CÔNG NGHỆ KỸ THUẬT HÓA HỌC**

**NH HƯỞNG CỦA THÀNH PHẦN ĐẾN CƠ TÍNH
VÀ ĐỘ TAN CỦA MÀNG TINH
BỘT/GELATIN/GLYCEROL BỔ SUNG CURCUMIN**

**GVHD: NGUYỄN VINH TIẾN
SVTH: ĐỖ THỊ THÙY DƯƠNG
MSSV: 15128012**



Tp. Hồ Chí Minh, tháng 7/2019

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM KỸ THUẬT TP.HCM



HCMUTE

KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP ĐẠI HỌC

ẢNH HƯỞNG CỦA THÀNH PHẦN ĐẾN CƠ TÍNH VÀ
ĐỘ TAN CỦA MÀNG TINH
BỘT/GELATIN/GLYCEROL BỔ SUNG CURCUMIN

MÃ SỐ KHÓA LUẬN: PO.19.11

SVTH: Đỗ Thị Thùy Dương

MSSV: 15128012

GVHD: TS. Nguyễn Vinh Tiên

Tp. Hồ Chí Minh, tháng 07 năm 2019

TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM KỸ THUẬT THÀNH PHỐ HỒ CHÍ MINH
KHOA CÔNG NGHỆ HÓA HỌC VÀ THỰC PHẨM
BỘ MÔN CÔNG NGHỆ HÓA HỌC

NHIỆM VỤ KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP

Họ và tên sinh viên: Đỗ Thị Thủy Dương

MSSV: 15128012

Ngành: Công nghệ Kỹ thuật Hóa học

Chuyên ngành: Polymer

1. Tên khóa luận: Ảnh hưởng của thành phần đến cơ tính và độ tan của màng tinh bột/gelatin/glycerol bổ sung curcumin
2. Nhiệm vụ của khóa luận: Nghiên cứu việc tạo màng từ các thành phần tinh bột, gelatin, glycerol, acid acetic, curcumin. Đồng thời, màng được tạo ra được đem xem xét sự ảnh hưởng của các thành phần đến cơ tính và độ tan
3. Ngày giao nhiệm vụ khóa luận: 01/03/2019
4. Ngày hoàn thành khóa luận: 20/07/2019
5. Họ tên người hướng dẫn: TS. Nguyễn Vinh Tiến
Nội dung hướng dẫn: Toàn bộ luận văn


Nội dung và yêu cầu khóa luận tốt nghiệp đã được thông qua bởi
Trưởng Bộ môn Công nghệ Hóa học

Tp.HCM, ngày 20 tháng 7 năm 2019

TRƯỞNG BỘ MÔN

NGƯỜI HƯỚNG DẪN


Đỗ Thị Thu Như


Nguyễn Vinh Tiến

PHIẾU ĐÁNH GIÁ KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP
NGÀNH CÔNG NGHỆ KỸ THUẬT HÓA HỌC

KHÓA 2015

(CÁN BỘ HƯỚNG DẪN)

I. Thông tin chung

Họ và tên người hướng dẫn: Nguyễn Vinh Tiên

Đơn vị công tác: khoa Công nghệ Hóa học và Thực phẩm, trường ĐH SPKT TPHCM

Học vị: Tiến sĩ Chuyên ngành: Hóa học

Họ và tên sinh viên: Đỗ Thị Thùy Dương

MSSV: 15128012 Chuyên ngành: CNKT Hóa Polymer

Tên đề tài: Ảnh hưởng của thành phần đến cơ tính và độ tan của màng tinh bột/gelatin/glycerol bổ sung curcumin

Mã số khóa luận: P0.19.11

II. Nhận xét về khóa luận

2.1. Hình thức:

Bố cục: bố cục luận văn được trình bày theo đúng hướng dẫn chung từ bộ môn CNHH.

Hành văn: tương đối mạch lạc, dễ hiểu. Tuy nhiên vẫn còn nhiều chỗ diễn đạt lan man, không đúng vào trọng tâm luận điểm.

Sử dụng thuật ngữ chuyên môn: đầy đủ và hợp lý ở những chỗ cần thiết.

2.2. Mục tiêu và nội dung: Nội dung luận văn đã thực hiện đầy đủ theo những mục tiêu đã đề ra là đã tạo được màng tinh bột/gelatin/glycerol với những thành phần được tính toán trước và khảo sát các tính chất cơ lý (độ bền kéo, độ dẫn dài, mô đun đàn hồi), độ tan trong nước và độ thay đổi màu theo pH.

Khối lượng nội dung và kết quả phù hợp với một luận văn đại học.

2.3. Kết quả đạt được:

- đã khảo sát được ảnh hưởng của hàm lượng các thành phần trong màng đến tính chất cơ lý, độ tan của màng, trong đó có lưu ý đến các tương tác giữa các yếu tố này.

- đánh giá được sự đổi màu của 01 mẫu màng (không chứa acid) theo pH của dung dịch tiếp xúc

- đã phân tích phổ FTIR, cho thấy tương tác liên kết hydro giữa tinh bột và gelatin trong màng;

2.4. Ưu điểm của khóa luận:

- hướng nghiên cứu phù hợp với nhu cầu thực tiễn

- phương pháp nghiên cứu hiện đại, có tính khoa học: kết hợp thiết kế thí nghiệm và phân tích kết quả với sự hỗ trợ của công cụ toán học, sử dụng thiết bị đo và phân tích hiện đại

2.5. Những thiếu sót của khóa luận:

- tham khảo còn ít các tài liệu cập nhật để so sánh, đối chiếu với các nghiên cứu khác

- kỹ năng như tìm kiếm, đọc và quản lý, trích dẫn tài liệu còn yếu

III. Nhận xét tinh thần và thái độ làm việc của sinh viên

- Cần cù, chịu khó trong tìm tài liệu, thực hiện thí nghiệm và chuẩn bị thuyết trình. Tuy nhiên, còn chưa biết cách lựa chọn tài liệu phù hợp và còn ngại đọc các bài báo tiếng Anh.

IV. Đề nghị và đánh giá của người hướng dẫn

+ Đề nghị của người hướng dẫn: Được bảo vệ

+ Đánh giá của người hướng dẫn:

STT	Nội dung đánh giá	Điểm tối đa	Điểm đánh giá
1	Chất lượng bài viết	30	
	<i>Hình thức trình bày (đẹp, rõ ràng, tài liệu tham khảo đầy đủ/đa dạng...)</i>	20	17
	<i>Bố cục của bài viết (chặt chẽ, cân đối)</i>	10	10
2	Nội dung khóa luận	60	
	<i>Phương pháp nghiên cứu phù hợp, đảm bảo độ tin cậy, xử lý số liệu</i>	20	19
	<i>Nội dung thực hiện, kết quả của đề tài đảm bảo tính khoa học, công nghệ</i>	20	15
	<i>Kết luận phù hợp với mục tiêu, nội dung nghiên cứu</i>	10	10
	<i>Hiệu quả ứng dụng và chuyển giao công nghệ</i>	10	8
3	Kỹ năng, thái độ của sinh viên	10	
	<i>Kỹ năng thực nghiệm, xử lý tình huống</i>	5	4
	<i>Thái độ làm việc nghiêm túc</i>	5	5
	TỔNG	100	88

Tp.HCM, ngày 01 tháng 8 năm 2019

Cán bộ hướng dẫn


Nguyễn Vĩnh Tiến

PHIẾU ĐÁNH GIÁ KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP
NGÀNH CÔNG NGHỆ KỸ THUẬT HÓA HỌC
KHÓA 2015
(PHẢN BIỆN)

I. Thông tin chung

Họ và tên người phản biện: Lê Thị Duy Hạnh

Đơn vị công tác: Khoa CN Hóa Học & Thực Phẩm

Học hàm, học vị: Tiến sĩ. Chuyên ngành: vật liệu

Họ và tên sinh viên: Đỗ Thị Thùy Dương

MSSV: 15128012 Chuyên ngành: CN Hóa Polymer

**Tên đề tài: Ảnh hưởng của thành phần đến cơ tính và độ tan của màng tinh bột /gelatin/glycerol
bổ sung curcumin**

Mã số khóa luận: ...PO.19.11.....

Họ và tên người hướng dẫn: TS. Nguyễn Vinh Tiến

2.1. Hình thức:

Tổng số trang: 92 ; Số chương: 3 ; Số bảng: 11 ; Số hình: 27

Số tài liệu tham khảo: 54 ; Phần mềm tính toán: 1

Bố cục của luận văn chưa làm nổi bật mục tiêu của đề tài.

Hành văn: có rất nhiều lỗi chính tả và ngữ pháp.

Sử dụng thuật ngữ chuyên môn: có sai sót về một số đơn vị tính (p.45), p.46

2.2. Mục tiêu và nội dung:

- Nghiên cứu tạo màng từ tinh bột, gelatin, glycerol, acid acetic và curcumin

- Khảo sát sự ảnh hưởng của các yếu tố trên đến tính chất cơ lý và độ tan.

2.3. Kết quả đạt được: Đề tài sử dụng qui hoạch thực nghiệm để tính toán và lựa chọn các thành phần tạo màng và chế tạo được màng từ các thành phần trên.

2.4. Ưu điểm của khóa luận:

- Tạo được màng trên cơ sở của hệ tinh bột/ gelatin/ glycerol.

- Tác giả đã sử dụng qui hoạch thực nghiệm kết hợp với thực nghiệm để chế tạo màng tinh bột/ gelatin/glycerol.

- Có sử dụng thống kê trong việc trình bày kết quả thực nghiệm.

2.5. Những thiếu sót của khóa luận:

- Về mặt hình thức: tác giả cần chỉnh sửa cách viết câu để phù hợp với cách hành văn tiếng việt, dàn trang, chính tả và chỉnh sửa lại công thức phân tử cho thống nhất.

- Về nội dung:

- Tác giả sử dụng qui hoạch thực nghiệm để chọn thành phần, tuy nhiên chưa đưa ra hàm mục tiêu ban đầu.
- Không có phương trình hồi quy cho các yếu tố khảo sát.
- Giá trị thực nghiệm hầu như không nằm trong vùng được qui hoạch.
- Cách trình bày của khóa luận không thấy được vai trò của curcumin và acid acetic trong việc tạo màng.
- Toàn bộ phần qui trình TN và phương pháp nghiên cứu không rõ được cách tạo màng, mục tiêu của phương pháp và điều kiện phân tích mẫu.

2.6 Câu hỏi phản biện (ít nhất 02 câu hỏi)

1. Định nghĩa “quang sai” ở trang 44?
2. Phân biệt độ tan và khả năng hấp phụ nước của màng (trang 46)? Tại sao tác giả chọn nhiệt độ sấy màng ở 100 °C để đo độ hấp thu nước?
3. Trình bày cách xác định độ dày của màng? Đánh giá mức độ chính xác của phép đo.

II. Đề nghị và Đánh giá của phản biện

+ Đề nghị của người phản biện

Được bảo vệ

Bổ sung thêm để được bảo vệ

Không được bảo vệ

Bảo vệ vào đợt khác

+ Đánh giá của người phản biện:

STT	Nội dung đánh giá	Điểm tối đa	Điểm đánh giá
1	Chất lượng bài viết	30	23
	Hình thức trình bày (đẹp, rõ ràng, tài liệu tham khảo đầy đủ/đa dạng...)	20	16
	Bố cục của bài viết (chặt chẽ, cân đối)	10	7
2	Nội dung khóa luận	70	57
	Phương pháp nghiên cứu phù hợp, đảm bảo độ tin cậy, xử lý số liệu	20	20
	Nội dung thực hiện, kết quả của đề tài đảm bảo tính khoa học, công nghệ	30	25
	Kết luận phù hợp với mục tiêu, nội dung nghiên cứu	10	8
	Hiệu quả ứng dụng và chuyển giao công nghệ	10	4
	TỔNG	100	80/100

Tp.HCM, ngày 2 tháng 8 năm 2019

Cán bộ phản biện



Lê Thị Duy Hạnh

PHIẾU TỔNG HỢP ĐIỂM CHẤM KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP

I. Thông tin chung

- Họ và tên sinh viên: ...Đỗ...Thị...Thủy...Dương.....
MSSV: ...15128011..... Chuyên ngành: ...CN.Hóa.Polymer.....
- Tên đề tài: ...Ảnh.hưởng.của.khả.nhận.phân.tử.có.trong.và.tổ.tan.của...
...màng.tinh.bột./gelatin./glycerol...bổ.sung.cucurmin.....
- Mã số khóa luận: ...P0.19.11.....
- Họ và tên người hướng dẫn chính: ...TS...Nguyễn...Vinh...Tiến.....

II. Kết quả đánh giá

STT	Hội đồng chấm KLTN	Điểm đánh giá
1	Chủ tịch hội đồng	8,0
2	Cán bộ hướng dẫn	8,8
3	Phản biện	8,0
4	Ủy viên	8,2
5	Ủy viên-Thư ký	7,8

Điểm kết luận của hội đồng:

Bằng số: ...8,3.....

Bằng chữ: ...Tám...chăm...ba.....

Tp.HCM, ngày 3 tháng 8 năm 2019

THƯ KÝ HỘI ĐỒNG

(Ký và ghi rõ họ tên)



Lê Thị Duy Hạnh

LỜI CẢM ƠN

Qua một thời gian nghiên cứu và thí nghiệm tại phòng thí nghiệm Polymer của trường Đại học Sư Phạm Kỹ Thuật TP.HCM, em đã hoàn thành luận văn tốt nghiệp của mình. Để đạt được kết quả đó, bên cạnh sự nỗ lực của bản thân là sự giúp đỡ vô cùng quý báu của thầy cô, bạn bè và gia đình.

Em xin gửi lời cảm ơn sâu sắc nhất tới thầy Nguyễn Vinh Tiến, người đã từng trực tiếp giảng dạy, truyền đạt kiến thức cho chúng em và trực tiếp hướng dẫn em thực hiện luận văn này.

Em xin đồng kính gửi lời cảm ơn tới quý thầy cô trong Khoa Công nghệ Thực Phẩm và Hóa Học, bộ môn Hóa và các cán bộ phòng thí nghiệm đã tận tình giảng dạy, chỉ bảo và tạo mọi điều kiện tốt nhất cho em trong quá trình hoàn thành luận văn.

Em cũng xin gửi lời cảm ơn chân thành nhất tới gia đình và bạn bè, những người luôn bên cạnh động viên, quan tâm, chia sẻ và giúp đỡ em trong suốt quá trình học tập cũng như trong quá trình làm luận văn này.

Mặc dù đã cố gắng hết sức, tìm tòi và nghiên cứu, dồn tất cả tâm huyết vào đề tài nhưng do bản thân vẫn còn hạn chế về kiến thức và kinh nghiệm nên đề tài chắc hẳn không tránh khỏi những thiếu sót. Kính mong nhận được sự đóng góp của quý thầy cô và các bạn để đề tài có thể hoàn thiện hơn.

Xin chân thành cảm ơn!

TP. Hồ Chí Minh, tháng 07 năm 2019

Sinh viên thực hiện đề tài

Đỗ Thị Thùy Dương

LỜI CAM ĐOAN

Em xin cam đoan đây là đề tài nghiên cứu của riêng em. Các số liệu, kết quả ghi nhận trong luận văn là trung thực, không sao chép và chưa từng được ai công bố trong bất kì đề tài nào khác.

Sinh viên thực hiện đề tài

Đỗ Thị Thùy Dương

MỤC LỤC

TÓM TẮT	i
MỞ ĐẦU	ii
CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN	1
1.1. Polymer phân hủy sinh học	1
1.1.1. Định nghĩa	1
1.1.2. Phân loại	1
1.2. Tinh bột	3
1.2.1. Giới thiệu tinh bột.....	3
1.2.2. Polymer tinh bột	4
1.2.3. Thành phần hóa học của tinh bột.....	5
1.2.3.1. Thành phần cấu trúc của amylose	7
1.2.3.2. Thành phần cấu trúc của amylopectin	7
1.2.4. Cấu trúc hạt tinh bột	8
1.2.5. Tính chất của tinh bột	9
1.2.5.1. Tính chất hấp thụ	9
1.2.5.2. Độ hòa tan của tinh bột.....	10
1.2.5.3. Sự trương nở và hiện tượng hồ hóa của tinh bột	10
1.2.5.4. Độ nhớt của hồ tinh bột	11
1.2.5.5. Khả năng tạo gel và sự thoái hóa gel tinh bột	12
1.2.5.6. Phản ứng với iod	12
1.2.5.7. Khả năng tạo phức.....	13
1.2.6. Tinh bột nhiệt dẻo.....	13
1.3. Gelatin	17
1.3.1. Định nghĩa gelatin	17
1.3.2. Cấu tạo gelatin	17
1.3.3. Phân loại gelatin	21
1.3.4. Tính chất của gelatin	22
1.3.4.1. Tính chất vật lý.....	22
1.3.4.2. Tính chất hóa lý	22

1.3.5. Khả năng tạo màng của gelatine với các phụ gia khác.....	26
1.4. Glycerol	26
1.4.1. Tính chất của glycerol	27
1.4.2. Lĩnh vực ứng dụng của glycerol.....	28
1.5. Acid acetic	28
1.5.1. Các tính chất hóa lý	29
1.5.2. Các ứng dụng của acid acetic	29
1.5.2.1. Ứng dụng trong chế biến mủ cao su.....	29
1.5.2.2. Ứng dụng trong công nghệ thực phẩm.....	30
1.5.2.3. Ứng dụng trong các ngành công nghiệp khác	30
1.6. Curcumin	30
1.6.1. Giới thiệu.....	30
1.6.1.1. Curcumin	31
1.6.1.2. Demethoxycurcumin	32
1.6.1.3. Bisdemethoxycurcumin.....	32
1.6.2. Tính chất lý – hóa của curcumin	32
1.6.2.1. Sự hấp thụ ánh sáng.....	32
1.6.2.2. Tác dụng với kiềm.....	33
1.6.2.3. Tính tan.....	33
1.6.2.4. Tính không bền.....	34
1.6.3. Chức năng sinh học của curcumin.....	34
1.6.3.1. Hoạt động chống ung thư	35
1.6.3.2. Khả năng kháng viêm vượt trội.....	35
1.6.3.3. Các chức năng sinh học khác	36
1.6.4. Ứng dụng của curcumin	36
1.6.4.1. Trong công nghiệp thực phẩm.....	36
1.6.4.2. Trong công nghiệp mỹ phẩm và dược phẩm.....	36
CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM.....	37
2.1. Nội dung đề tài	37
2.2. Hóa chất và thiết bị.....	37
2.2.1. Hóa chất.....	37

2.1.2. Thiết bị.....	37
2.3. Thực nghiệm.....	38
2.3.1. Xác định tỷ lệ thành phần hỗn hợp.....	38
2.3.2. Tạo màng tinh bột.....	40
2.3.3. Các phương pháp phân tích.....	41
2.3.3.1. Xác định độ dày màng.....	41
2.3.3.2. Phương pháp xác định tính chất cơ học của màng polymer.....	41
2.3.3.3. Xác định độ tan của màng polymer.....	44
2.3.2.4. Khảo sát sự thay đổi màu theo pH môi trường.....	44
2.3.2.5. Kính hiển vi điện tử quét SEM.....	47
2.3.2.6. Phương pháp phân tích bằng phổ hồng ngoại.....	48
2.4. Phương pháp xử lý và đánh giá kết quả.....	50
CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	52
3.1. Ảnh hưởng của thành phần đến cơ tính.....	55
3.1.1. Độ bền kéo (Tensile Strength).....	57
3.1.2. Độ dẫn dài (Elongation at break).....	59
3.1.3. Mô đun đàn hồi (Modulus Young).....	62
3.2. Ảnh hưởng của thành phần đến độ tan.....	63
3.3. Khảo sát sự thay đổi màu của màng theo pH môi trường.....	66
3.4. Phân tích phổ hồng ngoại FTIR của màng.....	69
3.5. Hình chụp SEM mặt cắt của màng.....	71
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ.....	73
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	74
PHỤ LỤC.....	79

PHỤ LỤC HÌNH

Chương 1

Hình 1.1. Cấu tạo của tinh bột.....	6
Hình 1.2. Cấu trúc amylose	7
Hình 1.3. Cấu trúc của amylopectin	8
Hình 1.4. Cấu trúc hạt tinh bột quan sát bằng kính hiển vi	8
Hình 1.5. Sơ đồ cấu trúc của tinh bột trong quá trình hóa dẻo.....	14
Hình 1.6. Hóa dẻo tinh bột với chất hóa dẻo là nước và glycerol.....	15
Hình 1.7. Tỷ lệ thành phần các acid amine cơ bản của gelatin	18
Hình 1.8. Cấu trúc Gly – X – Y thường gặp của gelatin	19
Hình 1.9. Cấu trúc cơ bản của gelatin	20
Hình 1.10. Cấu trúc không gian của chuỗi xoắn ốc	20
Hình 1.11. Ứng dụng của Glycerol trong công nghiệp năm 2010	28
Hình 1.12. Cấu trúc phân tử của các phân tử curcuminoid	31

Chương 2

Hình 2.1. Quy trình tạo màng	40
Hình 2.2. Kích thước màng đo tính chất cơ học.....	42
Hình 2.3. Hệ thống màu $L^* a^*b^*$	45

Chương 3

Hình 3.1. Mô hình bề mặt đáp ứng về tương tác giữa tinh bột và glycerol ảnh hưởng đến độ bền kéo.....	58
Hình 3.2. Mô hình bề mặt đáp ứng về tương tác giữa gelatin và glycerol ảnh hưởng đến độ bền kéo.....	59
Hình 3.3. Mô hình bề mặt đáp ứng về sự tương tác giữa tinh bột và gelatin ảnh hưởng đến độ dẫn dài.....	60
Hình 3.4. Mô hình bề mặt đáp ứng về sự tương tác của gelatin và glycerol ảnh hưởng đến độ dẫn dài.....	61
Hình 3.5. Mô hình bề mặt đáp ứng về sự tương tác của tinh bột và glycerol ảnh hưởng đến mô đun đàn hồi	63

Hình 3.6. Mô hình bề mặt đáp ứng về sự tương tác của tinh bột và gelatin ảnh hưởng đến độ tan.....	65
Hình 3.7. Phổ FTIR	69
Hình 3.8. Chụp mặt cắt bằng SEM.....	71

PHỤ LỤC BẢNG

Chương 1

Bảng 1.1. Hàm lượng amylose và amylopectin của một số tinh bột.....	6
Bảng 1.2. Kích thước của một số loại tinh bột.....	9
Bảng 1.3. Nhiệt độ hồ hóa của một số tinh bột tự nhiên	11
Bảng 1.4. Thành phần acid amine thu được khi thủy phân 100g mẫu gelatin	18

Chương 2

Bảng 2.1. Thiết kế thí nghiệm theo mô hình Box Behken	38
Bảng 2.2. Tỷ lệ thành phần các chất trong hỗn hợp	39

Chương 3

Bảng 3.1. Bảng kết quả đo tính chất của màng	54
Bảng 3.2. Ảnh hưởng của thành phần đến cơ tính	55
Bảng 3.3. Ảnh hưởng của thành phần đến độ tan của màng	63
Bảng 3.4 Khảo sát sự thay đổi màu theo pH	66
Bảng 3.5. Bảng phân tích phổ IR	70

DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT

Từ viết tắt	Chú thích
TPS	Tinh bột nhiệt dẻo
T_m	Nhiệt độ nóng chảy
T_g	Nhiệt độ thủy tinh hóa
IR	Phổ hồng ngoại
SEM	Kính hiển vi điện tử quét
RH	Độ ẩm tương đối
TS	Độ bền kéo

TÓM TẮT

Đề tài : “Ảnh hưởng của thành phần đến cơ tính và độ tan của màng tinh bột/gelatin/glycerol bổ sung curcumin” được tiến hành tại phòng thí nghiệm Polymer tại trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật TP.HCM thời gian từ 20/03/2019 đến 20/07/2019. Thí nghiệm được bố trí bằng phần mềm Minitab và phân tích phương sai với 5 yếu tố: hàm lượng tinh bột, gelatin, glycerol, acid acetic và curcumin. Một số tính chất của màng như: cơ tính, độ tan, khả năng chuyển màu theo pH môi trường và hình chụp mặt cắt SEM, phân tích phổ hồng ngoại FTIR để nhận xét cấu trúc của màng được khảo sát. Việc nghiên cứu nhằm xác định sự ảnh hưởng của các yếu tố thành phần đến tính chất màng polymer.

Thí nghiệm đã chỉ ra rằng:

- Xác định được các tỷ lệ tạo màng từ tinh bột, gelatin, glycerol, acid acetic và curcumin. Và cũng xác định được vai trò của các chất thành phần trong việc tạo màng.
- Trong màng polymer, glycerol đóng vai trò là chất hóa dẻo, có tác dụng tăng độ dẻo dai của màng.
- Tính chất cơ học của màng phụ thuộc rất lớn vào hàm lượng tinh bột, gelatin và glycerol.
- Độ tan của màng là một tính chất quan trọng của màng polymer và nó phụ thuộc nhiều vào hàm lượng tinh bột và glycerol.
- Khả năng chuyển màu theo pH môi trường của màng khi có mặt curcumin

MỞ ĐẦU

❖ Lý do chọn đề tài

Hiện nay, bao bì nhựa đang được sử dụng rất phổ biến trong cuộc sống hàng ngày vì tính tiện dụng của nó. Tuy nhiên, phần lớn bao bì nhựa được sản xuất từ các sản phẩm dầu mỏ nên vấn đề ô nhiễm môi trường luôn được đặt ra. Gần đây, để giảm tác hại của bao bì nhựa đến môi trường, Nhà nước ta đã đánh thuế đối với loại sản phẩm này. Tuy nhiên, đây chỉ là giải pháp tạm thời vì tính tiện dụng của bao bì nhựa là rất lớn. Vì thế, việc nghiên cứu tìm ra loại vật liệu thay thế đáp ứng được yêu cầu của người tiêu dùng, thân thiện với môi trường và giá thành hợp lý đang là vấn đề cấp thiết.

Các polysaccharides tự nhiên rất dễ phân hủy, đặc biệt đối với tinh bột, có thể cho sản phẩm có chi phí thấp và khả năng phân hủy lớn. Tuy nhiên, tự bản thân nó không có đủ tính mềm dẻo cũng như kháng nước cao. Để có ứng dụng tốt hơn, tinh bột cần được trộn thêm các phụ gia khác. Việc thêm gelatin vào thành phần màng tinh bột sẽ giúp các tính chất cơ học của màng được cải thiện tốt hơn. Những nghiên cứu để việc tạo màng từ tinh bột và gelatin đã và đang được quan tâm.

Xuất phát từ việc nghiên cứu khả năng tạo màng cũng như các tính chất cơ lý của màng tinh bột/gelatin/glycerol, chúng tôi quyết định chọn đề tài: “Ảnh hưởng của thành phần đến cơ tính và độ tan của màng tinh bột/gelatin/glycerol bổ sung curcumin”.

❖ Mục tiêu nghiên cứu

Tổng hợp nên màng sinh học đi từ các nguyên liệu : tinh bột, gelatin, acid acetic, glycerol và curcumin. Đồng thời khảo sát cơ tính và độ tan của màng, cấu trúc bề mặt bằng hình chụp SEM, phổ IR và khả năng chuyển màu theo pH môi trường.

❖ Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

- Tinh bột bắp
- Gelatin
- Acid acetic

- Glycerol
- Curcumin

❖ Phương pháp nghiên cứu

- Nghiên cứu lý thuyết
 - Thu thập, tổng hợp các tài liệu, tư liệu về nguồn nguyên liệu, phương pháp nghiên cứu các hợp chất tự nhiên, thành phần hóa học và ứng dụng của các chất thành phần.
 - Tìm hiểu các phương pháp tạo màng đi từ tinh bột.
 - Tìm hiểu các phương pháp xác định tính chất và phân tích màng.
- Nghiên cứu thực nghiệm
 - Phương pháp tạo màng.
 - Phương pháp phân tích để xác định tỷ lệ thành phần cũng như các yếu tố ảnh hưởng đến việc tạo màng.
 - Phương pháp xác định tính chất cơ học, độ tan cũng như xác định cấu trúc màng,... để đánh giá chất lượng màng polymer.

❖ Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài

- Ý nghĩa khoa học: xác định được tỷ lệ thành phần các chất tạo màng và các tính chất để đánh giá màng polymer.
- Ý nghĩa thực tiễn: ứng dụng mẫu màng polymer phân huỷ sinh học làm từ tinh bột/gelatin/glycerool dùng để bảo quản thực phẩm.

❖ Cấu trúc báo cáo

Báo cáo chia thành các chương sau:

Mở đầu

Chương 1: Tổng quan

Chương 2: Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Chương 3: Kết quả và bàn luận

Kết luận và kiến nghị

Ngoài ra, báo cáo còn các phần là tài liệu tham khảo và phụ lục.

CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN

1.1. Polymer phân hủy sinh học

1.1.1. Định nghĩa

Trong thời gian gần đây, polymer sinh học (biopolymer) là polymer có khả năng phân hủy sinh học (biodegradable polymer) ngày càng được quan tâm nghiên cứu nhằm làm giảm tác hại đến môi trường và làm giảm bớt sự phụ thuộc vào nguồn nguyên liệu dầu khí. Các nhà khoa học cùng với những nghiên cứu trong công nghiệp cần phát triển vật liệu mới “thân thiện với môi trường” hơn, tức là vật liệu được tạo thành từ nguồn tái tạo được (như từ phế phẩm nông nghiệp), tiêu thụ ít năng lượng hơn, có khả năng phân hủy sinh học và không thải chất độc hại ra môi trường ngoài.

Polymer được gọi là polymer phân hủy sinh học khi polymer đáp ứng một số tiêu chuẩn quan trọng như sau:

- Polymer phân hủy sinh học được sản xuất phải phân hủy được với tốc độ phù hợp khi xử lý bằng các biện pháp xử lý chất thải thông thường như ủ thành phân, xử lý nước thải, khử nitrat, xử lý bùn kỵ khí.
- Sản phẩm phân hủy cuối cùng của polymer phân hủy sinh học phải là cacbon dioxide, nước, khoáng chất, sinh khối, đất mùn.
- Quá trình phân hủy phải an toàn, không gây hại đến môi trường cũng như các sản phẩm khác của quá trình xử lý chất thải [1].

1.1.2. Phân loại

Hiện nay, polymer phân hủy sinh học được đa số các nhà khoa học phân loại theo nguồn gốc như sau:

- Polymer phân hủy sinh học có nguồn gốc tự nhiên được chia làm sáu nhóm: polysaccharides (tinh bột, cellulose, lignin, chitin); proteins (gelatin, casein, gluten lúa mì, tơ và len); lipid (dầu động và thực vật); polyester từ thực vật (polyhydroxyalcanoates, poly-3-hydroxybutyrate); polyester tổng hợp từ các monomer dẫn xuất sinh học (polylactic acid) và cao su tự nhiên.

- Polymer phân hủy sinh học có nguồn gốc từ dầu mỏ được chia làm bốn nhóm: polyester béo (polyglycolic acid, polybutylene succinate, polycaprolactone); polyester thơm (terephthalate); polyvinylalcohol; polyolefin được biến tính (polyethylene hay polypropylene được bổ sung chất nhạy sáng hoặc nhạy nhiệt độ) [1].

Polymer sinh học có thể tái tạo do nguồn gốc từ thực vật. Ngoài ra, polymer sinh học không làm tăng lượng CO₂ trong khí quyển do khi phân hủy chúng thải ra CO₂ sau đó lại được thực vật tiêu thụ trong quá trình phát triển.

Nhựa phân hủy sinh học là các loại nhựa phân hủy trong môi trường tự nhiên hiếu khí (ủ) hay yếm khí (chôn lấp). Có thể thực hiện quá trình phân hủy sinh học nhựa bằng cách thúc đẩy vi sinh vật trong môi trường chuyển hóa cấu trúc của màng nhựa để tạo ra vật liệu giống như mùn tro, ít tác hại đến môi trường hơn. Các loại nhựa này có thể có thể là nhựa phân hủy sinh học (có nguồn gốc từ nguyên liệu tái tạo) hoặc nhựa từ dầu khí có thêm phụ gia. Sử dụng các hợp chất có hoạt tính sinh học phối trộn với các chất có khả năng trương nở nhằm đảm bảo dưới tác động của nhiệt và hơi ẩm, cấu trúc phân tử nhựa được trương nở cho phép các hợp chất có hoạt tính sinh học chuyển đổi nhựa.

Tác nhân gây phân hủy sinh học của các loại polymer này cũng khá đa dạng, có thể phân hủy bởi enzyme hoặc sản phẩm của enzyme, vi sinh vật. Ngay cả các sinh vật cũng có thể góp phần vào quá trình phân hủy polymer bằng cách ăn, tiêu hóa, làm đứt mạch giảm cơ tính, lão hóa. Thường quá trình phân hủy sinh học bao gồm hai bước chính. Bước một là sự giảm cấp của polymer. Bước hai là quá trình khoáng hóa chuyển thành các hợp chất như CO₂, CH₄, H₂, H₂O, N₂, sinh khối, khoáng,... Nhìn chung thì các tác nhân chủ yếu do sự xúc tác phân hủy của các enzyme.

Enzyme là chất xúc tác sinh học có tác dụng làm giảm năng lượng hoạt hóa của các phản ứng phân hủy. Enzyme là các protein hoặc dây polypeptide của amino acid với cấu trúc ba chiều khá phức tạp. Khả năng hoạt động của enzyme phụ thuộc nhiều vào cấu trạng. Enzyme có một bề mặt hoạt động. Bề mặt này tương tác với chất nền dẫn đến phản ứng hóa học xảy ra hoặc có thể làm thay đổi sản phẩm của phản ứng. Do đó, mỗi enzyme thường chỉ xúc tác được một phản ứng nhất định. Thông thường, để hoạt động hiệu quả,

các enzyme thường kết hợp với các tác nhân đồng xúc tác như ion kim loại hoặc các hợp chất hữu cơ.

Tùy thuộc vào cơ chế hoạt động của enzyme, ta có hai cơ chế khác nhau gây phân hủy sinh học polymer. Trước tiên cần kể đến cơ chế thủy phân. Cơ chế này phù hợp cho các polymer có liên kết glycoside (liên kết giữa các phân tử đường), peptide và ester. Các liên kết này dễ bị thủy phân bởi một số enzyme xúc tác cho phản ứng oxi hóa. Các enzyme này thường tạo ra các chất oxi hóa trong quá trình hoạt động như O_2 , H_2O_2 hoặc chính enzyme đóng vai trò như chất oxi hóa [2].

1.2. Tinh bột

1.2.1. Giới thiệu tinh bột

Tinh bột là nguồn nguyên liệu rẻ tiền và được sử dụng rộng rãi, có tiềm năng ứng dụng cao. Tinh bột được tổng hợp nhờ năng lượng mặt trời và được giữ lại trong quá trình quang hợp. Tinh bột là nguồn cung cấp năng lượng chính cho con người và gia súc thuộc loại động vật không nhai lại. Nó cũng là nguồn nguyên liệu có thể tái tạo (renewable source) được sử dụng trong nhiều lĩnh vực công nghiệp. Lượng tinh bột từ lúa mì, gạo, bắp (ngô), khoai tây vượt quá con số một tỷ tấn một năm. Ở Mỹ khoảng 20 triệu tấn tinh bột-chủ yếu từ bắp-được sử dụng trong các lĩnh vực sản xuất công nghiệp. Tại châu Âu, một lượng đáng kể tinh bột được thu từ khoai tây. Phần nhỏ hơn nhưng ngày một tăng trên thị trường toàn cầu là tinh bột gạo, lúa mì và đặc biệt từ sắn (khoai mì).

Tinh bột xuất hiện khắp nơi trên thế giới thực vật nhưng chỉ có một số nguyên liệu được dùng phổ biến trong thương mại. Trên 90% tinh bột sản xuất tại Mỹ từ lúa mì, ngô, khoai tây. Khoai tây cũng đóng vai trò quan trọng trong công nghiệp tinh bột của Châu Âu như: Pháp, Đức, Hà Lan và Thụy Điển. Tinh bột sắn và tinh bột cọ (Sago starch) được sản xuất nhiều ở các quốc gia nhiệt đới như Brazil, miền đông nước Mỹ, Châu Phi,... Có giá trị nhất là tinh bột huỳnh tinh được sản xuất ở Châu Phi, St.Vincent, Caribbean [3].

Theo tài liệu được cung cấp bởi A.C.C năm 1996 thì sản lượng nguyên liệu và sản phẩm tinh bột trên thế giới và EU năm 1995 xấp xỉ 37×10^6 tấn được sản xuất từ ngô, sắn, lúa

mì và khoai tây, trong đó 27.6×10^6 tấn (74%) là tinh bột ngô, $3,7.10^6$ tấn (10%) là tinh bột sắn, $2,9 \times 10^6$ tấn (8%) là tinh bột lúa mì và $2,7 \times 10^6$ tấn (7%) là tinh bột khoai tây. Tinh bột được sản xuất vượt trội ở các nước công nghiệp hóa cao như Mỹ, Châu Âu và Nhật Bản.

Ở nước ta lương thực chiếm một vị trí quan trọng trong sản xuất nông nghiệp và là nguồn nguyên liệu quan trọng cho nhiều ngành công nghiệp, trong đó có công nghiệp sản xuất tinh bột và các dẫn xuất của tinh bột. Nguồn nguyên liệu chủ yếu để sản xuất tinh bột là các loại củ như sắn, khoai lang, khoai tây, dong riềng, huỳnh tinh... và các nguyên liệu hạt như hạt gạo, ngô.... Trong những năm gần đây, năng suất và diện tích trồng các cây lương thực trên ngày càng tăng. Năm 1997 diện tích trồng ngô là 12253 ha với sản lượng 1034200 tấn/năm, diện tích trồng khoai lang là 4018 ha với sản lượng 2399900 tấn/năm, diện tích trồng sắn 277400 ha với sản lượng 2211500 tấn/năm. Như vậy hằng năm nước ta có 2 triệu tấn cây lương thực. Hiện nay chính phủ đang tập trung nỗ lực đẩy mạnh thâm canh để tăng sản lượng lúa ngô, mở rộng diện tích cây trồng sản lượng từ 2 triệu tấn năm 2000 tăng lên 2183 triệu tấn năm 2003, đầu tư và phát triển vùng nguyên liệu cho 41 nhà máy chế biến sắn, sản lượng phần đầu đạt 3.2 triệu tấn/năm [4].

1.2.2. Polymer tinh bột

Tinh bột gồm 2 thành phần chính: amylose (khoảng 20%) và amylopectin (khoảng 80%). Cấu trúc chủ yếu của amylose và amylopectin rất giống nhau. Cả hai đều là các chuỗi dài bao gồm các đơn vị glucose mà không có bất cứ phân tử đường nào. Các đơn vị glucose nối với nhau bằng nối α -(1,4). Một số chuỗi có các nhánh nối với các chuỗi khác bằng nối α -(1,6). Amylose và amylopectin được phân biệt bằng kích thước và hình dạng khác nhau. Tỷ lệ amylose và amylopectin thay đổi tùy theo loại thực vật [3].

Tinh bột là một trong những loại carbohydrate đáng chú ý bởi vì nó tìm thấy trong tự nhiên giống các hạt riêng rẽ. Điều này là do sự kết tinh của các mạch nhánh ngắn amylopectin hình thành các cấu trúc xoắn ốc. Các hạt tinh bột thể hiện các đặc tính ưa nước và sự liên kết mạnh giữa các phân tử qua nối hydro của các nhóm hydroxyl trên bề mặt hạt. Điểm nóng chảy của tinh bột tự nhiên cao hơn nhiệt độ phân hủy nhiệt nên

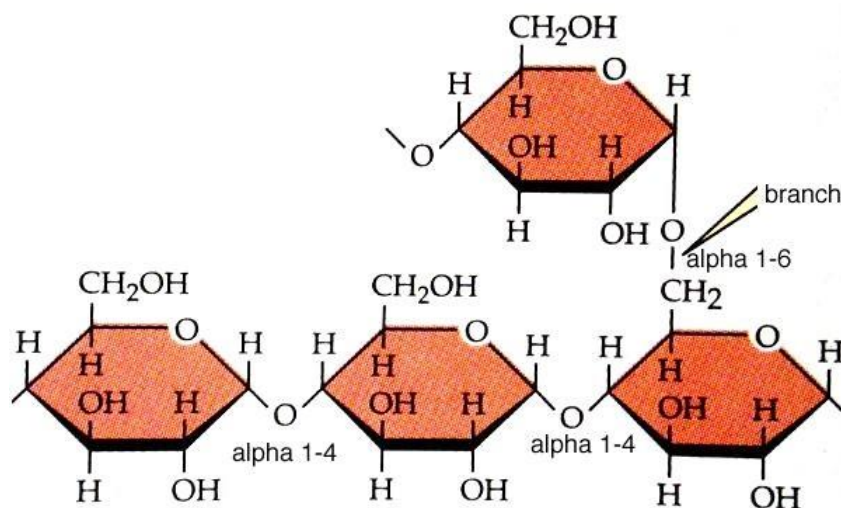
tính ổn định nhiệt của tinh bột tự nhiên kém. Trong các chất dẻo, các hạt tinh bột kết tinh có thể được sử dụng như những chất làm đầy hoặc bị biến đổi thành tinh bột dẻo có thể gia công riêng hoặc kết hợp với các polymer tổng hợp khác [5].

Các polymer tinh bột được tạo ra từ việc chiết tinh bột. Lấy ví dụ ở ngô: tinh bột được chiết từ hạt bằng cách nghiền ướt. Đầu tiên hạt được làm mềm bằng cách ngâm nó trong dung dịch acid loãng, sau đó được nghiền thô để làm vỡ hạt và khử mầm chứa dầu. Việc nghiền mịn hơn làm tách rời cấu trúc từ nội nhũ (phần mà được quay ly tâm để tách protein) có tỷ trọng nhỏ hơn, từ tinh bột có tỷ trọng lớn hơn. Sau đó tinh bột dạng huyền phù đặc được rửa trong một máy ly tâm, khử nước và được sấy khô. Trước hoặc sau khi sấy khô, tinh bột có thể được xử lý để bằng một số cách để cải thiện các tính chất của nó.

Việc thêm các chất hóa học dẫn đến sự biến đổi cấu trúc tinh bột thường được cho là “biến tính hóa học”. Tinh bột được biến tính là tinh bột được xử lý bằng các chất hóa học để thay thế các nhóm hydroxyl bằng các nhóm như este hoặc ete. Các chất dẻo với hàm lượng tinh bột cao có tính ưa nước cao và dễ dàng phân hủy khi tiếp xúc với nước. Sự biến tính hóa học với mức độ rất thấp có thể cải thiện đáng kể tính ưa nước, cũng như làm thay đổi các đặc tính lưu biến, tự nhiên và cơ học khác của tinh bột. Liên kết ngang ở trong hai nhóm hydroxyl trên các phân tử tinh bột kề nhau được liên kết với nhau về mặt hóa học cũng là một dạng biến đổi hóa học. Liên kết ngang ngăn chặn sự trương phồng hạt khi tạo gel và làm tăng tính bền với acid, xử lý nhiệt và các lực cơ học. Tinh bột được biến tính hóa học có thể được sử dụng trực tiếp ở dạng viên hoặc ở dạng được sấy khô khác tạo ra sản phẩm cuối cùng.

1.2.3. Thành phần hóa học của tinh bột

Tinh bột là phân dự trữ chủ yếu polysaccharide trong thực vật, đồng thời cũng là thành phần quan trọng trong chế độ dinh dưỡng của con người, có công thức phân tử là $(C_6H_{10}O_5 \cdot nH_2O)_m$, ở đây m: có thể từ và trăm đến hơn 1 triệu [3].



Hình 1.1. Cấu tạo của tinh bột [4]

Tinh bột có dạng màu trắng tạo bởi 2 loại polymer là amylose (polymer mạch thẳng) và amylopectin (polymer mạch nhánh) của α -D glucopyranoza. Tỷ lệ giữa amylose và amylopectin thay đổi tùy thuộc vào từng loại ngũ cốc và thổ nhưỡng. Nếu tinh bột chỉ chứa amylopectin thì thường được gọi là tinh bột sáp (wavy starch) [4].

Hàm lượng amylose và amylopectin trong các loại tinh bột thường khác nhau. Nhìn chung, tỷ lệ amylose/amylopectin trong đa số các loại tinh bột xấp xỉ là 1/4. Riêng trong các loại nếp (gạo nếp, ngô nếp,...) thì amylopectin chiếm gần 100%. Trái lại, trong tinh bột đậu xanh, tinh bột củ dong riềng, hàm lượng amylose chiếm trên dưới 50%. Bằng con đường chọn giống ngày nay, người ta đã tạo ra được các loại hạt có hàm lượng amylose đạt trên 70%. Chẳng hạn, người ta chọn được giống ngô có hàm lượng amylose chiếm 85% [6]. Hàm lượng amylose và amylopectin của một số loại tinh bột như sau:

Bảng 1. 1. Hàm lượng amylose và amylopectin của một số tinh bột [7]

Loại tinh bột	Amylose (%)	Amylopectin (%)
Gạo nếp	0.7	99.3
Ngô nếp	0.8	99.2
Khoai mì	17	83
Gạo tẻ	18.5	81.5
Lúa mì	25	75

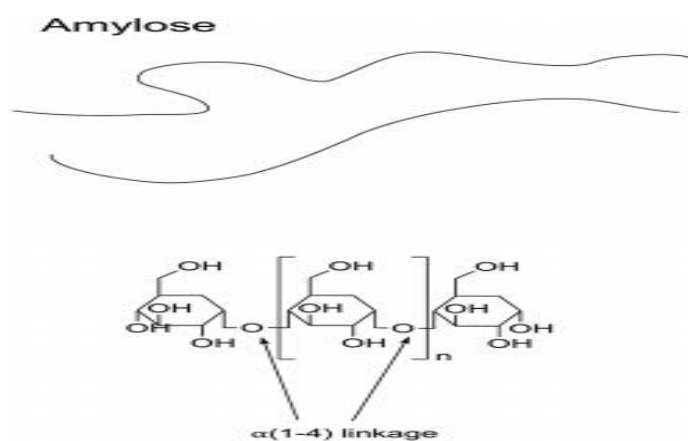
Sắn	25.28	74.64
Củ dong	47	53
Đậu xanh	54	46

1.2.3.1. Thành phần cấu trúc của amylose

Amylose là loại mạch thẳng, chuỗi dài từ 500-2000 đơn vị glucose, liên kết nhau bởi liên kết α -1,4 glycoside. Amylose “nguyên thủy” có mức độ trùng hợp không phải hàng trăm mà là hàng ngàn. Có hai loại amylose:

- Amylose có mức độ trùng hợp tương đối thấp (khoảng 2000) thường không có cấu trúc bất thường và bị phân ly hoàn toàn bởi β -amylase.
- Amylose có mức độ trùng hợp lớn hơn, có cấu trúc án ngữ đối với β -amylase nên chỉ bị phân hủy 60%.

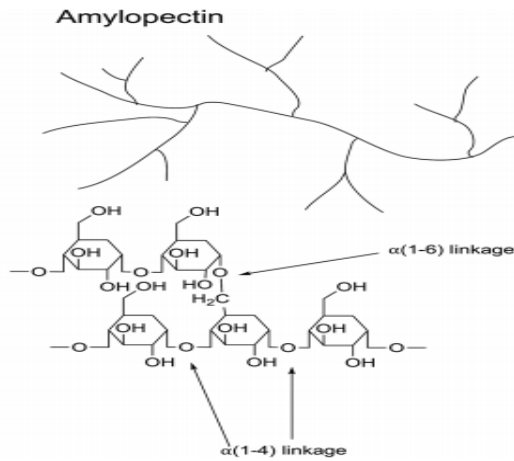
Trong hạt tinh bột trong dung dịch hoặc ở trạng thái thoái hóa, amylose thường có cấu hình mạch giãn, khi thêm tác nhân kết tủa vào, amylose mới chuyển thành dạng xoắn ốc. Mỗi vòng xoắn ốc gồm 6 đơn vị glucose. Đường kính của xoắn ốc là 12.97 \AA , chiều cao của vòng xoắn là 7.91 \AA . Các nhóm hydroxyl của các gốc glucose được bố trí ở phía ngoài xoắn ốc, bên trong là các nhóm C-H [8].



Hình 1.2. Cấu trúc amylose [8]

1.2.3.2. Thành phần cấu trúc của amylopectin

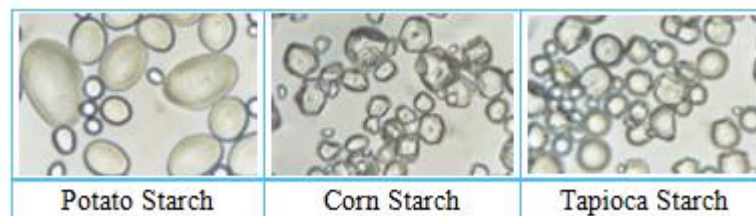
Amylopectin là polymer mạch nhánh, ngoài mạch chính có liên kết α -1,4 glycoside còn có nhánh liên kết với mạch chính bằng liên kết α -1,6 glycoside [8].



Hình 1.3. Cấu trúc của amylopectin [8]

Mối liên kết nhánh này làm cho phân tử rộng hơn, chiều dài của chuỗi mạch nhánh này khoảng 25-30 đơn vị glucose. Phân tử amylopectin có thể chứa tới 100000 đơn vị glucose. Sự khác biệt giữa amylose và amylopectin không phải luôn luôn rõ nét. Bởi lẽ ở các phân tử amylose cũng thường có một phần nhỏ phân nhánh do đó cũng có những tính chất giống như amylopectin [9].

1.2.4. Cấu trúc hạt tinh bột



Hình 1.4. Cấu trúc hạt tinh bột quan sát bằng kính hiển vi [8]

Cấu trúc bên trong hạt tinh bột khá phức tạp. Hạt tinh bột có cấu tạo lớp, trong mỗi lớp đều có sự trộn lẫn các tinh thể amylose và amylopectin sắp xếp theo phương hướng tâm. Các lớp tinh thể và lớp vô định hình được sắp xếp theo chiều dày theo chu kỳ 9-10 nm. Trong lớp tinh thể, các đoạn mạch thẳng liên kết với nhau thành các sợi xoắn kép, xếp thành dây và tạo thành chùm trong khi phần mạch nhánh nằm trong các lớp vô định hình. Việc sắp xếp amylose và amylopectin bên trong hạt tinh bột chưa được hiểu một cách đầy đủ. “Sự xếp chặt” của hai polymer này không phải ngẫu nhiên mà là rất có trật tự. Tuy nhiên, khi nung với sự có mặt của nước thì các hạt tinh bột trở nên kém trật tự

hơn nhiều. So với các vùng kết tinh, các vùng vô định hình của hạt thường bị thoái hóa bởi acid và các enzyme dễ dàng hơn như α -amylase.

Hạt tinh bột được tạo thành từ các lớp tinh thể cứng (cấu trúc tinh thể) và mềm (cấu trúc bán tinh thể) với chiều dày khoảng vài trăm nm. Các lớp tinh thể cứng được tạo thành từ các hạt hình cầu có kích thước lớn (50-500 nm), các lớp bán tinh thể mềm được tạo thành từ các hạt hình cầu có kích thước nhỏ (20-25 nm). Sự lặp lại hết lớp cứng cho đến lớp mềm được như những lớp sinh trưởng và có thể được quan sát bằng kính hiển vi thông thường. Độ dày của lớp tinh thể càng ở phía ngoài bề mặt của hạt thì càng trở nên mỏng hơn [10].

Bảng 1.2. Kích thước của một số loại tinh bột [3]

Tên gọi	Kích thước hạt (μm)
Bắp	5-30
Gạo	3-8
Lúa mì	5-50
Đậu	30-50
Khoai tây	15-120
Khoai lang	5-50
Sắn	5-33

1.2.5. Tính chất của tinh bột

1.2.5.1. Tính chất hấp thụ

Hạt tinh bột có cấu tạo lỗ xốp nên khi tương tác với các chất hấp thụ thì bề mặt bên trong và bên ngoài của tinh bột đều tham gia. Tinh bột có khả năng hấp thụ một cách chọn lọc hơi nước từ không khí, rượu và các hơi hữu cơ khác. Người ta nhận thấy khi độ ẩm tương đối của không khí là 73% thì khả năng hút ẩm của tinh bột là 10.33%, khi độ ẩm tương đối là 100% thì khả năng hút ẩm lên tới 20.93%. Vì vậy, trong quá trình bảo quản, sấy và chế biến thủy nhiệt cần phải hết sức quan tâm tới vấn đề này.

Các ion liên kết với tinh bột thường ảnh hưởng đến khả năng hấp thụ của tinh bột. Khi nghiên cứu khả năng hấp thụ của các chất điện ly hữu cơ có ion lớn như xanh methylene

(tích điện dương) của tinh bột, người ta nhận thấy rằng tinh bột hấp thụ xanh methylene rất tốt. Đường đẳng nhiệt hấp thụ của các loại tinh bột không giống nhau. Đường đẳng nhiệt hấp thụ của các loại tinh bột phụ thuộc vào cấu tạo bên trong của hạt và khả năng trương nở của chúng [3].

1.2.5.2. Độ hòa tan của tinh bột

Amylose mới tách từ tinh bột có độ hòa tan cao song không bền, nhanh chóng bị thoái hóa trở nên không hòa tan trong nước. Amylopectin không hòa tan trong nước ở nhiệt độ thường mà chỉ hòa tan trong nước nóng.

Trong môi trường acid, tinh bột bị thủy phân và tạo thành “tinh bột hòa tan”. Nếu môi trường acid mạnh sản phẩm cuối cùng là glucose. Còn ở môi trường kiềm, tinh bột bị ion hóa từng phần do có sự hydrat hóa tốt hơn. Tinh bột bị kết tủa trong cồn, vì vậy cồn là một dung môi tốt để tăng hiệu quả thu hồi tinh bột [8].

1.2.5.3. Sự trương nở và hiện tượng hồ hóa của tinh bột

Khi hòa tan tinh bột vào nước, do kích thước phân tử của tinh bột lớn nên đầu tiên các phân tử nước sẽ xâm nhập vào giữa các phân tử tinh bột. Tại đây nước sẽ tương tác với các nhóm hydroxyl của tinh bột tạo ra lớp vỏ nước làm cho lực liên kết ở mắt xích nào đó của phân tử tinh bột bị yếu đi. Do đó phân tử tinh bột bị xê dịch rồi bị rã ra và bị trương lên. Độ tăng kích thước trung bình của một số loại tinh bột khi ngâm vào nước như sau: tinh bột bắp 9.1%, tinh bột khoai tây 12.7%, tinh bột khoai mì 28.4%. Nếu sự xâm nhập của các phân tử nước dẫn đến quá trình trương không hạn chế nghĩa là làm bung được các phân tử tinh bột thì hệ thống chuyển thành dung dịch. Một số kết quả nghiên cứu đã xác định được các yếu tố ảnh hưởng đến sự trương nở và hòa tan của tinh bột như loại và nguồn gốc tinh bột, ảnh hưởng của quá trình sấy, sự lão hóa tinh bột, phương thức xử lý nhiệt ẩm, ảnh hưởng của các chất béo cho vào,...

Ở 55-70°C, các hạt tinh bột sẽ trương phồng do hấp thụ nước vào các nhóm hydroxyl phân cực. Khi đó độ nhớt của dung dịch tăng mạnh. Kéo dài thời gian xử lý nhiệt, có thể gây nổ vỡ hạt tinh bột, thủy phân từng phần và hòa tan phần nào các phân tử cấu thành của tinh bột, kèm theo sự giảm độ nhớt của dung dịch. Như vậy, nhiệt độ có thể

phá vỡ hạt, chuyển tinh bột từ trạng thái đầu có mức độ oxy hóa khác nhau thành dung dịch keo gọi là nhiệt hồ hóa [6].

Nhiệt độ hồ hóa không phải là một điểm mà là một khoảng. Tùy thuộc vào điều kiện hồ hóa như nhiệt độ, nguồn gốc tinh bột, kích thước hạt và pH môi trường mà nhiệt độ phá vỡ và trương nở hạt có thể biến đổi trong một khoảng khá rộng. Nhìn chung, quá trình hồ hóa ở tất cả các loại tinh bột đều giống nhau. Ban đầu độ nhớt của hồ tinh bột tăng dần lên sau đó qua một cực đại rồi giảm xuống. Nhiệt độ hồ hóa cũng phụ thuộc vào thành phần amylose và amylopectin. Amylose sắp xếp thành chùm song song được định hướng chặt chẽ hơn amylopectin (vốn có xu hướng cuộn lại thành hình cầu) nên khó cho nước đi qua. Các muối vô cơ với nồng độ thấp sẽ làm tăng độ hòa tan của tinh bột do phá hủy liên kết hydro, nhưng với nồng độ cao thì các muối này sẽ làm giảm sự hydrat hóa phân tử tinh bột và làm kết tủa chúng. Sự hồ hóa tinh bột cũng có thể xảy ra ở nhiệt độ thấp trong môi trường kiềm vì kiềm ion hóa từng phần nên làm cho sự hydrat hóa phân tử tinh bột tốt hơn [7].

Phần lớn tinh bột bị hồ hóa khi nấu và ở trạng thái trương nở khi được sử dụng nhiều hơn ở trạng thái tự nhiên.

Bảng 1.3. Nhiệt độ hồ hóa của một số tinh bột tự nhiên [4]

Tinh bột tự nhiên	Nhiệt độ hồ hóa (°C)
Bắp	62 - 73
Bắp nếp	62.5 - 72
Lúa miến	68 - 75
Lúa miến nếp	67.5 - 74
Gạo	68 - 74.5
Lúa mì	59.5 - 62.5
Sắn	52 - 59

1.2.5.4. Độ nhớt của hồ tinh bột

Một trong những tính chất quan trọng của tinh bột có ảnh hưởng đến chất lượng và kết cấu của nhiều sản phẩm thực phẩm là độ nhớt và độ dẻo. Phân tử tinh bột chứa nhiều

nhóm hydroxyl có khả năng liên kết được với nhau làm cho phân tử tinh bột tập hợp lại đông sệt hơn, giữ nước nhiều hơn khiến cho dung dịch có độ đặc, độ dính, độ dẻo và độ nhớt cao hơn, do đó các phân tử di chuyển khó hơn. Đối với những tinh bột loại nếp (tinh bột giàu amylopectin) thì tính chất này thể hiện rõ hơn.

Yếu tố chính ảnh hưởng đến độ nhớt của dung dịch tinh bột là đường kính biểu kiến của các phân tử hoặc của các hạt phân tán, đặc tính bên trong của tinh bột như kích thước, thể tích, cấu trúc và sự bất đối xứng của phân tử. Nồng độ tinh bột, pH, nhiệt độ, ion Ca^{2+} , tác nhân oxy hóa, các thuốc thử phá hủy cầu hydro đều làm cho tương tác của các phân tử tinh bột thay đổi, do đó làm cho độ nhớt thay đổi theo.

Độ nhớt của tinh bột tăng lên trong môi trường kiềm vì kiềm gây ion hóa các phân tử tinh bột khiến cho chúng hydrat hóa tốt hơn. Ngoài ra, nồng độ muối, nồng độ đường cũng ảnh hưởng rất lớn đến độ nhớt của dung dịch [10].

1.2.5.5. Khả năng tạo gel và sự thoái hóa gel tinh bột

Tinh bột sau khi hồ hóa và để nguội thì các phân tử sẽ tương tác và sắp xếp lại với nhau một cách có trật tự để tạo thành gel tinh bột với cấu trúc mạng ba chiều, để tạo được gel thì dung dịch tinh bột phải có nồng độ vừa phải, phải được hồ hóa để chuyển tinh bột thành trạng thái hòa tan và sau đó được làm nguội ở trạng thái yên tĩnh. Trong gel tinh bột chỉ có các liên kết hydro tham gia, có thể nối trực tiếp các mạch polyglycoside hoặc gián tiếp thông qua phân tử nước.

Khi gel tinh bột để nguội một thời gian dài thì chúng sẽ co lại và lượng dịch thể sẽ tách ra, gọi là sự thoái hóa. Quá trình này sẽ càng tăng mạnh nếu gel được để đông lạnh rồi sau đó cho hòa tan ra. Tốc độ thoái hóa sẽ càng tăng khi giảm nhiệt độ và sẽ đạt cực đại khi $\text{pH}=7$. Tốc độ thoái hóa sẽ giảm khi tăng hoặc giảm pH. Sự thoái hóa thường kèm theo tách nước và đặc lại của các sản phẩm dạng nửa lỏng cũng như gây cứng lại các sản phẩm bánh mì [10].

1.2.5.6. Phản ứng với iot

Khi tương tác với iot, amylose sẽ cho phức màu xanh đặc trưng. Vì vậy, iot có thể coi là thuốc thử đặc trưng để xác định hàm lượng amylose trong tinh bột bằng phương pháp trắc quang. Để phản ứng được với iot, các phân tử amylose phải có dạng xoắn ốc để

hình thành đường xoắn ốc đơn của amylose bao quanh phân tử iot. Các dextrin có ít hơn 6 gốc glucose không cho phản ứng với iot vì không tạo thành vòng xoắn ốc hoàn chỉnh. Acid và một số muối KI, Na₂SO₄ làm tăng cường độ phản ứng,

Amylose với hình thể xoắn ốc hấp thu được 20% khối lượng iot, tương ứng với một vòng xoắn ốc một phân tử iot. Trong phân tử I₂ – Amylose, các phân tử iot chui vào trong vùng ưa béo của xoắn ốc. Với amylopectin khi xảy ra tương tác với iot, amylopectin cho màu tím đỏ. Về bản chất phản ứng màu với iot của amylopectin xảy ra do sự hình thành nên hợp chất hấp thụ [10].

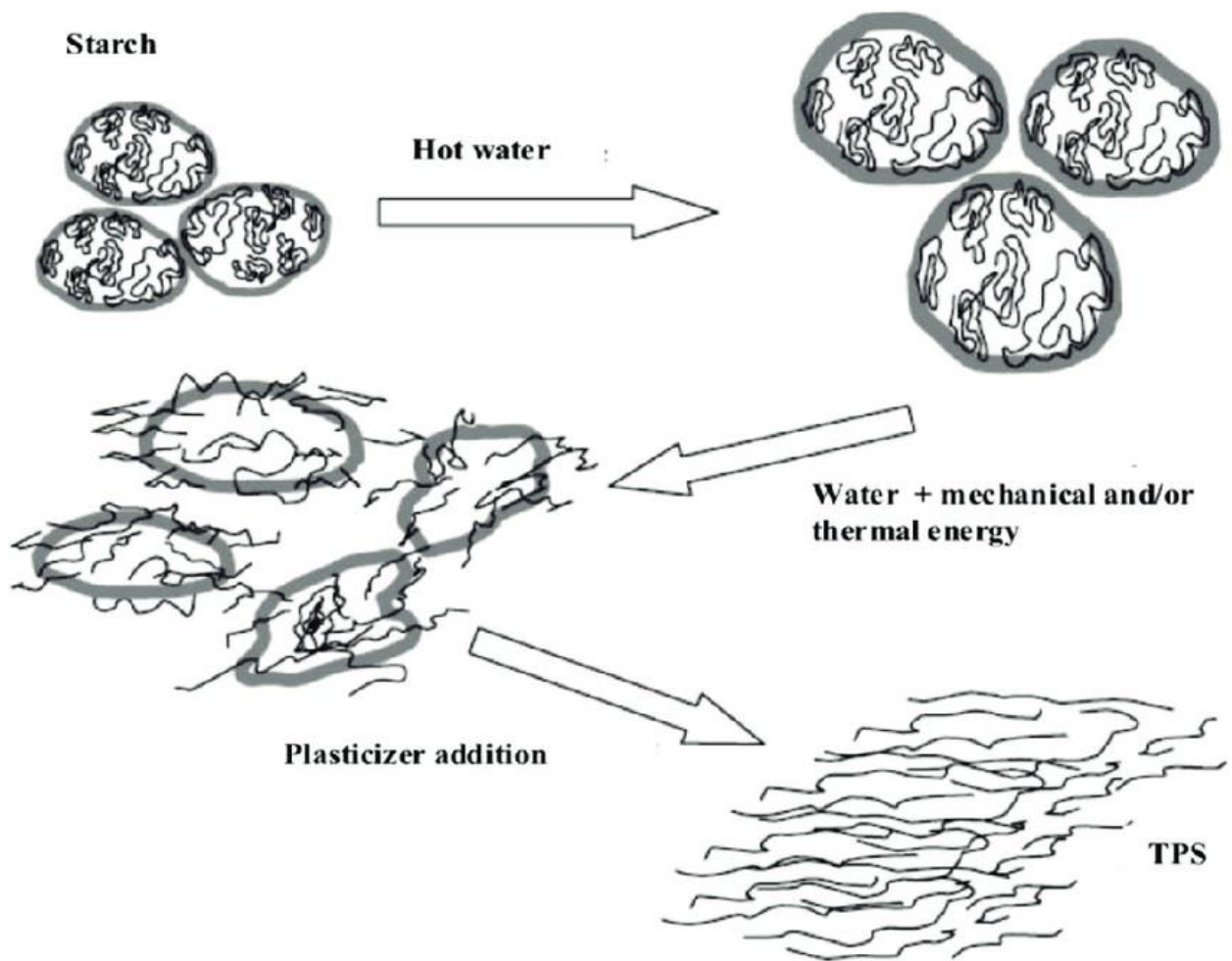
1.2.5.7. Khả năng tạo phức

Ngoài khả năng phản ứng với iot, amylose còn có khả năng tạo phức với nhiều hợp chất hữu cơ có cực cũng như không có cực như: các rượu no (izoamylic, butylic, izopropylic), các rượu vòng, các phenol, các ceton thấp phân tử, các acid béo dãy thấp cũng như các acid béo dãy cao, các ester mạch thẳng và mạch vòng, các dẫn xuất benzene có nhóm andehyde, các nitro parafin,... Khi tạo phức với các amylose, các chất tạo phức cũng chiếm vị trí bên trong dọc theo xoắn ốc tương tự iot.

Ngoài ra, amylopectin còn cho phản ứng đặc trưng với lectin. Về bản chất đây là một phản ứng giữa một protein với một polysaccharide có mạch nhánh. Khi lectin liên kết với α -D-glucopyranozic nằm ở đầu cuối không khử cả amylopectin thì sẽ làm cho amylopectin kết tủa và tách ra khỏi dung dịch [9].

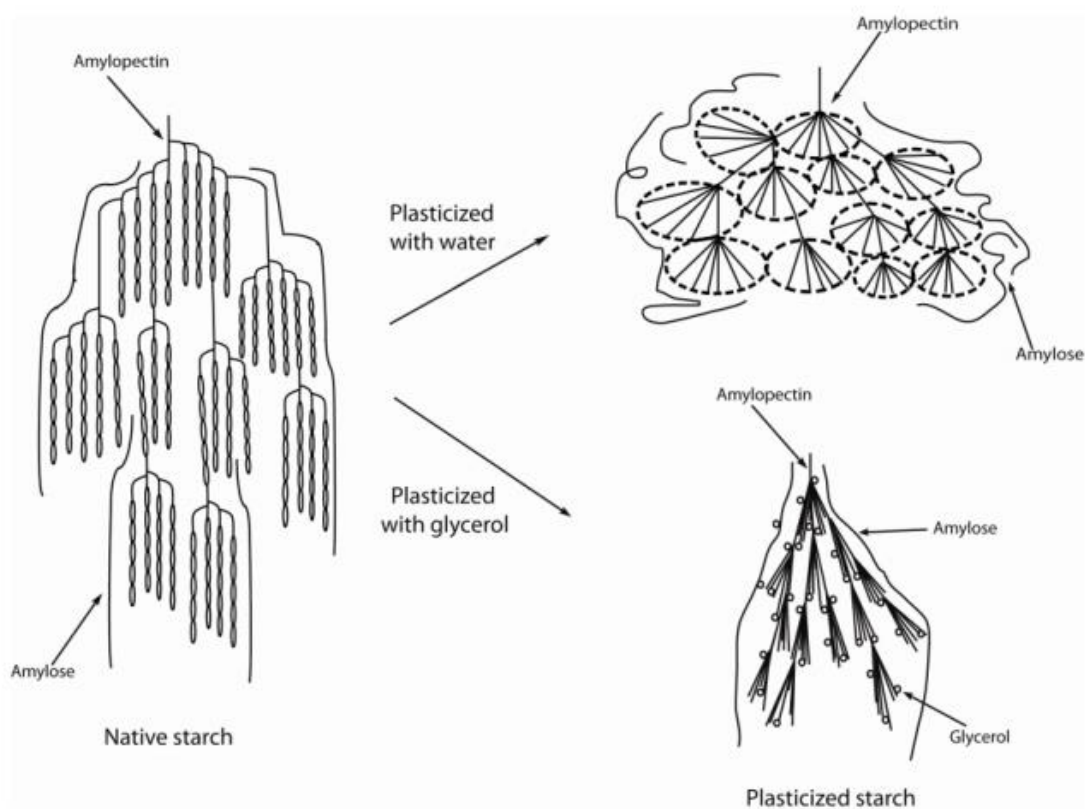
1.2.6. Tinh bột nhiệt dẻo

Tinh bột được biết đến trong thời gian dài như là một loại thực phẩm cung cấp nhiều năng lượng cho cơ thể con người. Tuy nhiên, xem xét tinh bột dưới khía cạnh một polymer nhựa nhiệt dẻo chỉ thực sự được quan tâm trong thời gian gần đây. Tinh bột chỉ được gọi là tinh bột nhiệt dẻo (Thermoplastic Starch – TPS) khi tinh bột đã hóa dẻo bởi một quá trình gelatin hóa (nấu chín) hay quá trình hóa dẻo.



Hình 1.5. Sơ đồ cấu trúc của tinh bột trong quá trình hóa dẻo [11]

Quá trình này chỉ xảy ra khi tinh bột được nung nóng (có thể kết hợp với áp suất cao) với sự hiện diện của một hoặc nhiều hợp chất có khả năng hóa dẻo tinh bột như nước, glycerol,... Quá trình hóa dẻo làm cho hạt tinh bột trương lên, mất định hướng cấu trúc và làm giảm độ kết tinh. Các chất có thể tham gia vào quá trình gelatin hóa tinh bột được gọi là chất hóa dẻo. Quá trình hóa dẻo có thể thực hiện với lượng thừa hoặc vừa đủ chất hóa dẻo, nhiệt độ hoặc áp suất. Tinh bột nhiệt dẻo (TPS) hóa dẻo bằng các chất hóa dẻo khác nhau có tính chất khác nhau. Các chất hóa dẻo được hấp thu vào trong cấu trúc tinh bột và có sự tương tác với các mạch tinh bột. Độ nhớt của TPS cũng như tính chất của TPS phụ thuộc khá nhiều vào thành phần tinh bột [12].



Hình 1.6. Hóa dẻo tinh bột với chất hóa dẻo là nước và glycerol [11]

Đã có nhiều công trình nghiên cứu trên thế giới về hóa dẻo tinh bột nhằm nỗ lực biến tinh bột trở thành một polymer nhiệt dẻo, có thể dễ dàng gia công bằng các phương pháp thông dụng như đùn, ép phun, cán,... Sau đây là một số công trình tiêu biểu nghiên cứu về hóa dẻo tinh bột.

Chất hóa dẻo được dùng đầu tiên và đến nay vẫn còn tiếp tục được nghiên cứu sử dụng đó là nước. Tác giả R.F.T Stepto ở Đại học Manchester, Anh đã được nghiên cứu kỹ về việc dùng chất hóa dẻo là nước. Bằng phương pháp phân tích nhiệt vi sai, tác giả nhận thấy lượng nước khác nhau sẽ làm thay đổi đáng kể nhiệt độ nóng chảy (T_m) của tinh bột. T_m giảm khi hàm lượng nước tăng. Điều này gây trở ngại cho việc xác định T_m chính xác vì TPS dễ hút ẩm. Sản phẩm TPS hóa dẻo bằng nước có độ nhớt gần giống nhựa polyethylene và có thể gia công bằng máy ép phun (injection molding), được ứng dụng vào lĩnh vực bao bì chứa đựng và phân phối thuốc [13].

Nhóm nghiên cứu của tác giả Thierry Tran và cộng sự tại Thái Lan về tinh bột sắn và tinh bột sắn biến tính được hóa dẻo bằng nước nhận thấy rất khó xác định nhiệt độ thủy tinh hóa (T_g) bằng phương pháp phân tích nhiệt vi sai (DSC) [14].

Ngoài việc dùng chất hóa dẻo cổ điển là nước, rất nhiều tác nhân hóa dẻo khác cũng được nghiên cứu sử dụng như: sorbitol, ethylene glycol (EG), xylitol, glucose và maltose, glycerol, ure, formamide, 1-octanol, 1-hexanol, 1-dodecanol, 1-octadecanol, 1,4-butanediol (BTU), 1,6-hexanediol, propylene glycol (PG), triethyleneoxide glycol (TEG), ethylene glycol monomethyl ether, D-sorbitol (SOR), aliphatic amidediol, dầu đậu nành,...[15],[16],[12],[17],[18],[19],[20]. Những nỗ lực tìm kiếm chất hóa dẻo hiệu quả hơn mục đích nhằm góp phần làm chậm quá trình tái kết tinh, tăng cường tương tác giữa chất hóa dẻo và tinh bột, tránh hiện tượng di hành, giúp gia công dễ dàng hơn, tăng ứng suất, tăng độ biến dạng,... Nhìn chung ứng với mỗi chất hóa dẻo khác nhau sẽ cho tính chất của TPS khác nhau nhưng không nhiều. Hiện nay, họ chất hóa dẻo được quan tâm nhiều hơn là họ nhóm chức amine hoặc amide như: athanolamide, foramide, ethylenebisforamide. Tuy nhiên, họ này có một số khuyết điểm như dễ bị oxy hóa, độc hại,... nên vẫn chưa được sử dụng rộng rãi dù có một số ưu điểm vượt trội.

Chất hóa dẻo được sử dụng phổ biến nhất trong thời gian gần đây là glycerol hay còn được gọi là glycerine. Đây là hợp chất thu được chủ yếu từ quá trình chuyển hóa dầu động thực vật (triglyceride), không độc, không mùi, vị ngọt. Tuy nhiên chỉ dùng glycerol làm chất hóa dẻo thì TPS có một số đặc điểm, tính chất không cao. Do đó có nhiều công trình nghiên cứu muốn tăng cường hiệu quả của chất hóa dẻo glycerol bằng cách phối hợp với một số chất hóa dẻo khác. Thường được kết hợp với glycerol nhất chính là chất hóa dẻo cổ điển nước. Nước có thể được cung cấp ở dạng độ ẩm trong tinh bột như công trình nghiên cứu của Mats Thunwall và cộng sự ở Thụy Điển [21]. Nước cũng có thể kết hợp với glycerol bằng cách trực tiếp vào trong quá trình hóa dẻo như công trình của nhóm tác giả Roberto C.R.Souza [22].

Một chất hóa dẻo khác cũng được nghiên cứu dùng kết hợp với glycerol rất hiệu quả đó là acid citric. Nhóm tác giả Rui Shi, Trung Quốc nghiên cứu hỗn hợp chất hóa dẻo này nhận thấy có một phần acid citric xảy ra phản ứng ester hóa với tinh bột. Bằng phổ hồng

ngoại (IR) nhóm tác giả đã chứng minh có phản ứng này do sau khi loại hết acid citric dư nhưng vẫn xuất hiện mũi 1729 cm^{-1} của nhóm C=O. Phần acid citric còn lại không phản ứng cũng có tương tác mạnh với tinh bột [23].

Từ những công trình nghiên cứu trên cho thấy chất hóa dẻo cho tinh bột đang được quan tâm rất lớn của các nhà khoa học lớn và còn được tiếp tục nghiên cứu. Chưa có chất hóa dẻo nào thực sự có hiệu quả hoàn toàn vượt trội nên xu hướng sử dụng kết hợp hai hay nhiều chất hóa dẻo vẫn là tất yếu. Xét về khía cạnh thân thiện với môi trường thì nước, glycerol và acid citric có nhiều ưu thế.

1.3. Gelatin

1.3.1. Định nghĩa gelatin

Hiện nay có nhiều định nghĩa khác nhau về gelatin.

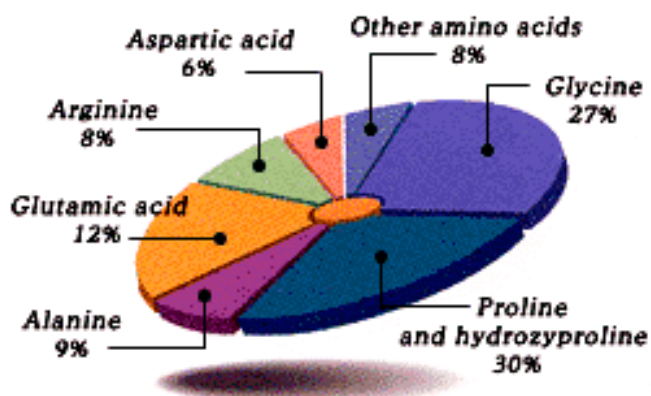
- Năm 1967, Ramachandran định nghĩa gelatin là một polypeptide có khối lượng phân tử lớn có nguồn gốc từ collagen-một thành phần protein chính của mô liên kết có nhiều trong xương, da và nội tạng.
- Năm 1987, Rose định nghĩa gelatin là từ để chỉ những hợp chất protein có nguồn gốc từ collagen.
- Năm 1998, Bailey và Paul định nghĩa gelatin về căn bản là protein tinh sạch dùng trong thực phẩm được thu nhận từ collagen đã bị thoái hóa do nhiệt, có cấu trúc như protein động vật.
- Năm 1990, tổ chức Y khoa của Mỹ (USP – United States Pharmacopeia) định nghĩa gelatin là một sản phẩm của quá trình phân giải collagen có nguồn gốc từ da, xương của động vật [24].

1.3.2. Cấu tạo gelatin

Thành phần hóa học của gelatin”

- Thành phần hóa học cơ bản của gelatin bao gồm: 85 – 90% protein, 0.5 – 2% muối khoáng, 8 – 13% nước.

- Gelatin có chứa gần đầy đủ các acid amine, ngoại trừ tryptophan và cysteine, cystine đôi khi chỉ tìm thấy ở dạng vết.



Hình 1.7. Tỷ lệ thành phần các acid amine cơ bản của gelatin [24]

- Trong gelatin không chứa cholesterol và purines. Gelatin chứa nhiều glycine và proline, hàm lượng của 2 acid amine này trong gelatin cao gấp 10 -20 lần so với các protein khác.
- Gelatin là một protein không hoàn hảo (gelatin có chứa 9 trong số 10 acid amine cần thiết cho cơ thể), gelatin có chứa nhiều acid amine không cần thiết như glycine và proline (hai acid amine này có thể được cơ thể tổng hợp) nhưng lại thiếu các acid amine cần thiết như tryptophan. Do đó, gelatin có giá trị dinh dưỡng thấp hơn so với protein sữa và trứng.
- Tỷ lệ giữa các acid amine trong gelatin có thể thay đổi, tỷ lệ này phụ thuộc vào nguồn nguyên liệu và phương pháp sản xuất [25].

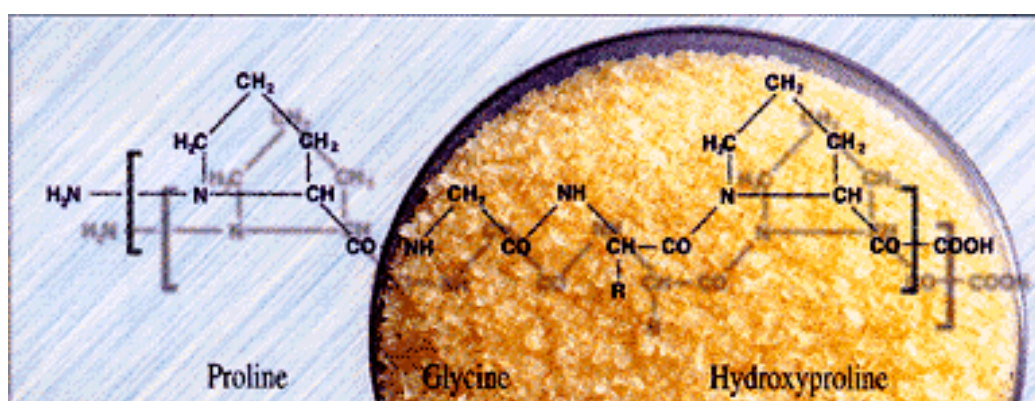
Bảng 1.4. Thành phần acid amine thu được khi thủy phân 100g mẫu gelatin [26]

Acid amine	Khối lượng (gam)
Glycine	26 – 31
Alanine	8 – 11
Valinet	2.6 – 3.4
Leucine	3.0 – 3.5
Isoleucine	1.4 – 2
Phenylalanine	2 – 3
Tryptophane	-
Serine	2.9 – 4.2

Threonine	2.2 – 4.4
Tyrosine	0.2 – 1
Proline	15 – 18
Hydroxyproline	13 – 15
Methionine	0.7 – 1
Cysteine	-
Cystine	vết
Lysine	4 – 5
Arginine	8 – 9
Histidine	0.7 – 1
Acid aspartic	6 – 7
Acid glutamic	11 – 12
Hydroxylysine	0.8 – 1.2

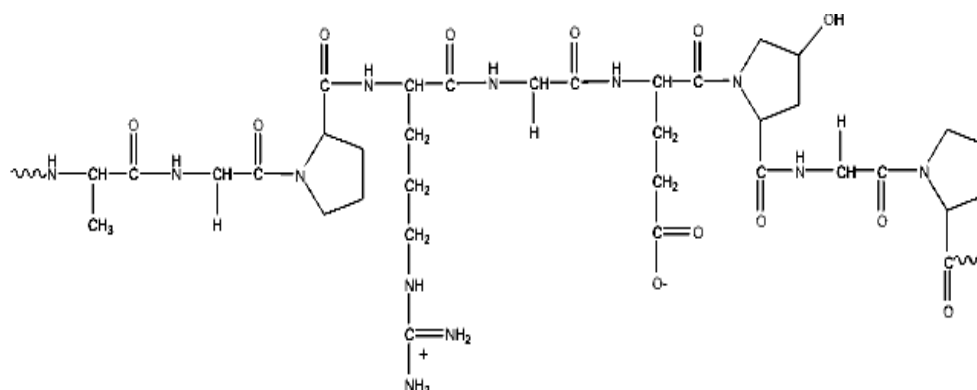
Cấu trúc phân tử gelatin:

- Cấu trúc phân tử gelatin gồm có 18 amino acid khác nhau liên kết với nhau theo một trật tự xác định, tuần hoàn, tạo nên chuỗi polypeptide có khoảng 1000 acid amine, hình thành nên cấu trúc bậc 1. Các chuỗi peptide có chiều dài khác nhau phụ thuộc nguồn nguyên liệu và phương pháp sản xuất. Mỗi chuỗi có một đầu là nhóm amino, còn một đầu là nhóm carboxyl.
- Gelatin có cấu trúc thường gặp là Gly – X – Y (với X chủ yếu là nhóm proline còn Y chủ yếu là nhóm hydroxyproline).



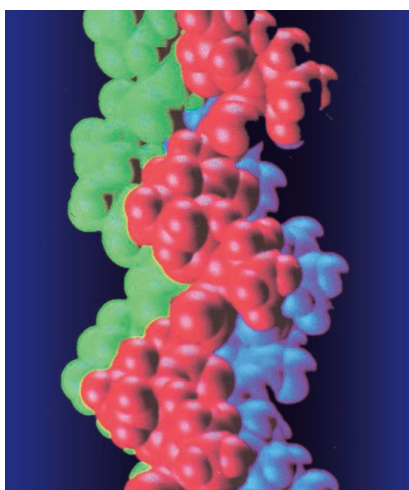
Hình 1.8. Cấu trúc Gly – X – Y thường gặp của gelatin [27]

- Gelatin chứa nhiều nhóm glycine, proline và 4-hydroxyproline. Cấu trúc cơ bản của chuỗi gelatin là: – Ala – Gly – Pro – Arg – Gly – Glu – Hyp – Gly – Pro.



Hình 1.9. Cấu trúc cơ bản của gelatin [24]

- Cứ 3 chuỗi polypeptide xoắn lại theo hình xoắn ốc tạo nên cấu trúc bậc 2. Ở cấu trúc bậc 3, chuỗi xoắn đó tự xoắn quanh nó, tạo nên cấu trúc phân tử dạng dây thừng, gọi là proto fibril.



Hình 1.10. Cấu trúc không gian của chuỗi xoắn ốc [25]

- Sự phân bố khối lượng phân tử của gelatin :
- Sự phân bố khối lượng có thể được xác định bằng phép lọc sắc kí gel, điện di gel polyacrylamide và sắc ký lỏng cao áp.
- Tùy thuộc vào từng loại nguyên liệu và phương pháp xử lý nguyên liệu và phương pháp trích ly mà gelatin thành phẩm sẽ chứa các phân đoạn phân tử có khối lượng khác nhau.

- Việc xác định những phân đoạn này sẽ giúp hiểu rõ hơn về độ bền của gel, độ nhớt cũng như việc đảm bảo chất lượng gelatin được sử dụng trong các ứng dụng khác nhau. Phân đoạn α , β và các phân có khối lượng phân tử lớn hơn sẽ góp phần nâng cao độ nhớt, độ bền của gel. Do đó gelatin có độ bền gel cao thường chứa một tỷ lệ lớn các phân tử có kích thước giống nhau dưới dạng các chuỗi [24].

1.3.3. Phân loại gelatin

Gelatin có thể được sản xuất từ nhiều nguồn nguyên liệu khác nhau với nhiều phương pháp sản xuất khác nhau.

Do đó, việc phân loại gelatin rất đa dạng, trong đó có 2 loại chính:

- Phân loại gelatin theo nguyên liệu sản xuất: Gelatin là sản phẩm từ collagen bị thoái hóa do nhiệt. Do đó các nguyên liệu có chứa collagen với hàm lượng lớn đều có thể sử dụng để sản xuất gelatin. Trong thực tế, gelatin thường được sản xuất từ 2 nguồn nguyên liệu là động vật có vú và cá. Dựa vào nguồn gốc nguyên liệu gelatin được chia thành 2 loại:
 - + Gelatin có nguồn gốc từ động vật có vú (bò, heo).
 - + Gelatin có nguồn gốc từ cá.
- Phân loại gelatine theo phương pháp sản xuất: dựa vào phương pháp xử lý collagen trong sản xuất gelatin người ta chia gelatin thành 2 loại chính.
 - + Gelatin loại A.
 - + Gelatin loại B.
- Một số loại gelatin khác:
 - + Gelatin tan trong nước lạnh.
 - + Gelatin thủy phân.
 - + Gelatin ester hóa [25].

1.3.4. Tính chất của gelatin

1.3.4.1. Tính chất vật lý

Gelatin là chất rắn dạng miếng, vảy, bột hoặc hạt, không mùi, không vị, trong suốt, có màu từ trắng đến vàng nhạt, chứa 9 -12% ẩm và có tỉ trọng riêng từ 1,3-1,4 [24].

Tuy thành phần acid amine trong gelatin và trong collagen rất giống nhau nhưng gelatin và collagen lại có các tính chất rất khác nhau. Trong nước nóng ($< 50^{\circ}\text{C}$), gelatin sẽ hút nước, trương nở và tan tạo dung dịch nhớt, còn collagen chỉ bị co rút lại. Lượng nước gelatin hấp thụ có thể cao gấp 5 – 10 lần khối lượng của gelatin ban đầu. Trong dung dịch acid và kiềm, collagen trương nở nhưng không hòa tan, còn gelatin thì hòa tan rất nhanh.

Gelatin có khả năng tan trong các polyol như glycerin, propylen glycol, sorbitol, manitol nhưng không tan trong cồn, aceton, CCl_4 , benzen, ether và các dung môi hữu cơ khác.

Khi tan trong nước nóng, dung dịch là một hỗn hợp của gelatin và gelatose. Tỷ lệ giữa gelatin và gelatose ảnh hưởng đến chất lượng của keo, gelatose càng nhiều thì chất lượng càng thấp.

Gelatin sẽ bị kết tủa ở nồng độ cao khi trong dung dịch có sự hiện diện của các muối phosphat, citrat, sulfat ở nồng độ thấp [27].

1.3.4.2. Tính chất hóa lý

- Độ nhớt

Độ nhớt là một trong những tính chất quan trọng để đánh giá chất lượng của gelatin thành phẩm. Độ nhớt của gelatin thương mại thường 2 – 7 cP, tối đa 3 cP. Các dung dịch gelatin giống hệt nhau về khả năng tạo gel, thì độ nhớt của gelatin loại B thường cao hơn 30 – 50% độ nhớt của gelatin loại A [25].

Các yếu tố ảnh hưởng đến độ nhớt của gelatin:

- Nguồn nguyên liệu: độ nhớt của dung dịch gelatin phụ thuộc rất nhiều vào sự phân bố khối lượng phân tử và thành phần acid amine trong gelatin đó. Trong đó, sự phân bố khối lượng phân tử có ảnh hưởng đến độ nhớt nhiều nhất. Các nguồn nguyên liệu

khác nhau sẽ cung cấp các loại collagen khác nhau, trong quá trình phân giải sẽ tạo ra các dung dịch gelatin có sự phân bố khối lượng phân tử khác nhau và thành phần acid amine khác nhau.

- **Nồng độ dung dịch:** Độ nhớt của dung dịch gelatin tăng tỉ lệ thuận với sự tăng nồng độ gelatin. Khi nồng độ của dung dịch gelatin tăng thì tương tác thủy động học giữa các phân tử gelatin tăng làm cho tốc độ chảy của dung dịch giảm do đó độ nhớt của dung dịch tăng.
- **Dung môi:** dung môi có ảnh hưởng lớn đến các phân tử gelatin khi dung dịch có nồng độ thấp, ảnh hưởng này giảm khi nồng độ dung dịch tăng lên.
- **pH dung dịch:** độ nhớt dịch trích đạt giá trị thấp nhất khi $\text{pH} = 6 - 8$, pH có ảnh hưởng lớn nhất đến độ nhớt khi $\text{pH} = 3$ hoặc $\text{pH} = 10.5$ và có ảnh hưởng ít nhất đến độ nhớt khi ở điểm đẳng điện [13]. Tại pI, dung dịch có nồng độ càng cao thì độ nhớt càng tăng mạnh.
- **Nhiệt độ:** Dung dịch có nhiệt độ càng cao thì độ nhớt dung dịch càng thấp. Trên 40°C thì độ nhớt sẽ giảm tỉ lệ mũ với độ tăng nhiệt độ.
- **Điểm đẳng điện:**
 - Gelatin có thể hoạt động như một acid hoặc một kiềm tùy thuộc vào pH. Trong dung dịch acid gelatin tích điện dương và trong dung dịch kiềm nó tích điện âm. Điểm trung gian ở đó sự tích điện bằng 0 gọi là pI hoặc điểm đẳng điện.
 - Sự thay đổi trong tỷ lệ của các nhóm carboxyl, amine có liên quan đến sự khác nhau về điểm đẳng điện của gelatin. Ở collagen, 35% nhóm acid nằm ở dạng amide. Do đó, collagen là một protein cơ bản có điểm đẳng điện là 9.4. Trong suốt quá trình điều chế gelatin, quá trình xử lý bằng acid hoặc kiềm sẽ thủy phân nhóm amid trong phạm vi lớn hoặc nhỏ hơn. Do đó, điểm đẳng điện của gelatin có thể thay đổi từ 9.4 (không thay đổi nhóm amide) đến 4.8 (90 – 95% các nhóm acid carboxylic tự do). Điểm đẳng điện có ảnh hưởng đến độ nhớt và độ bền gel từ đó ảnh hưởng đến khả năng ứng dụng của gelatin [24].

- Các yếu tố ảnh hưởng đến điểm đẳng điện: điểm đẳng điện của dung dịch gelatin chịu ảnh hưởng bởi nhiều yếu tố như nguồn nguyên liệu, phương pháp sản xuất...
- Khả năng tạo gel:
 - Khả năng tạo gel là một trong những tính chất chức năng quan trọng nhất của gelatin, là một trong những yếu tố quan trọng để đánh giá chất lượng gelatin và quyết định khả năng ứng dụng của gelatin. Độ bền của khối gel được đặc trưng bởi độ Bloom. Theo định nghĩa, độ Bloom là khối lượng tính bằng gam cần thiết tác dụng lên bề mặt gel tạo bởi pittông có đường kính 13 mm để khối gel lún xuống 4mm. Khối gel có hàm lượng gelatin là 6.67%, được tạo gel ở 10°C trong 16 giờ- 18 giờ.
 - Gelatin trên thị trường có độ Bloom trong khoảng 150-300 Bloom. Gelatin có chất lượng thấp sẽ có độ Bloom <150, gelatin có chất lượng trung bình thì Bloom từ 150-220, còn gelatin có chất lượng cao sẽ có Bloom từ 220-300.
 - Cơ chế tạo gel: gồm 2 giai đoạn:

Giai đoạn 1: hấp thụ và trương nở trong nước để tạo dung dịch, giai đoạn xảy ra khi gelatin được cho vào nước và gia nhiệt ở 45-60°C.

Giai đoạn 2: tạo liên kết ngang nối các phân tử gelatin lại với nhau thành không gian 3 chiều, giai đoạn này xảy ra khi dung dịch gelatin được làm nguội ở 8-10°C.

Quá trình chuyển đổi giữa dạng dung dịch và dạng gel có tính thuận nghịch. Trong quá trình tạo gel, amino acid của các chuỗi polypeptide tạo một hình thể xoắn ốc khi làm nguội và các vòng xoắn này được ổn định nhờ các cầu hydro giữa các nhóm hydroxyl của acid amine và phân tử nước, tạo gel ba chiều. Một đặc điểm quan trọng của gel gelatin là có khả năng tan chảy ở nhiệt độ cơ thể tạo nên cảm giác tan trong miệng. Đây là một tính chất đặc biệt của gelatin so với các chất có khả năng tạo gel khác và tính chất giúp gelatin được ứng dụng trong nhiều quá trình chế biến thực phẩm.

- Các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng tạo gel và độ bền gel:

Nhiệt độ tạo gel: Nhiệt độ càng cao thì khả năng khuếch tán của nước càng mạnh. Ở nhiệt độ < 20°C, dù hàm lượng gelatin rất thấp vẫn có khả năng tạo gel. Ở nhiệt độ trong khoảng 20-30°C, dung dịch gelatin vừa tồn tại dạng gel, vừa dạng dịch nhớt,

vừa dịch lỏng, phụ thuộc nhiệt độ và hàm lượng gelatin. Ở nhiệt độ $> 35^{\circ}\text{C}$, phân tử gelatin rời rạc, dù hàm lượng gelatin cao chúng vẫn không liên kết với nhau, không tạo gel bền mà chỉ tăng độ nhớt. Nhiệt độ tạo gel càng thấp thì gel có độ bền gel càng lớn.

Thời gian tạo gel: Thời gian tạo gel còn được gọi là thời gian trưởng thành. Thời gian tạo gel càng dài thì các liên kết ngang hình thành càng nhiều và càng ổn định nên độ bền gel sẽ càng lớn.

Nồng độ dung dịch tạo gel: Trong dung dịch gelatin, nồng độ gelatin càng cao thì gel tạo thành có độ bền gel càng lớn.

pH dung dịch tạo gel: Gelatin có giá trị pH càng gần điểm đẳng điện thì khả năng khuếch tán nước vào càng cao. Tại điểm đẳng điện thì khả năng khuếch tán nước là cao nhất, gelatin trương nở nhanh nhất và khối gel tạo thành có độ bền gel cao nhất. Nguyên nhân là do ở pI, các protein trung hòa về điện, các mạch gelatin sẽ dễ tiến lại gần nhau tạo liên kết với nhau.

Các thành phần khác trong dung dịch tạo gel: Trong các sản phẩm thực phẩm, gelatin thường được dùng phối hợp với các hợp chất khác để làm thay đổi khả năng tạo gel và độ bền gel của khối gel tạo thành theo yêu cầu của sản phẩm [25].

Trong dung dịch đường, khi nồng độ đường trong hỗn hợp đường – gelatin $< 30\%$ thì hỗn hợp chỉ có khả năng tạo gel yếu và khi nồng độ đường trong hỗn hợp tăng lên $> 30\%$ thì hỗn hợp có tính chất của một chất lỏng.

Trong dung dịch có pectin thì gel tạo thành mềm và ít dai hơn.

Trong dung dịch có agar thì gelatin tạo gel tốt hơn vì agar đóng vai trò là chất hỗ trợ, chất nền cho quy trình hòa tan gelatin. Nhưng khi nồng độ gelatin quá cao (cao hơn 2.5%) thì vai trò này bị đảo ngược lại. Khối gel tạo thành từ hỗn hợp agar – gelatin cứng và bền hơn so với gel tạo thành từ gelatin nhưng lại mềm hơn gel tạo từ agar [26].

1.3.5. Khả năng tạo màng của gelatine với các phụ gia khác

Ngoài khả năng tạo gel, khả năng tạo màng cũng là tính chất giúp gelatin được ứng dụng rộng rãi trong công thực phẩm và dược phẩm. Gelatin thường được dùng chung với các chất tạo màng khác để hỗ trợ các đặc tính của nhau và hạ giá thành sản phẩm.

- Hỗn hợp tinh bột – gelatin: Trong hỗn hợp này gelatin có tác dụng cải thiện tính chất của màng và làm màng có tính chất như màng plastic. Nồng độ gelatin trong hỗn hợp càng cao thì càng làm tăng khả năng kéo giãn của màng. Tuy nhiên, tại pH của hỗn hợp bằng pI của gelatin thì không xảy ra phản ứng giữa gelatin và tinh bột, màng sẽ có tính kéo giãn kém. Khi pH hỗn hợp càng xa pI của gelatin thì liên kết giữa tinh bột và gelatin được hình thành làm cho khả năng kéo giãn của màng tăng lên.
- Hỗn hợp chitosan – gelatin: Trong hỗn hợp gelatin có tác dụng làm tăng hiệu quả tạo màng của chitosan trong điều kiện pH thấp và nhiệt độ cao. Màng tạo ra từ hỗn hợp này có khả năng tan trong nước ngay ở nhiệt độ thường.
- Hỗn hợp gellan – gelatin: Gel gellan có đặc tính cứng và giòn phụ thuộc chủ yếu vào pH và nồng độ, còn gel gelatin lại mềm, đàn hồi và phụ thuộc chủ yếu vào nồng độ. Đặc tính cơ học của màng gellan/gelatin phụ thuộc vào tỉ lệ gellan:gelatin. Khi cho gellan vào dung dịch gelatin sẽ làm tăng khả năng liên kết mạng với nhau. Hàm lượng gelatin trong hỗn hợp tăng sẽ làm khả năng tan trong nước, tỉ lệ căng phồng và độ bền kéo của màng giảm nhưng sẽ làm cho độ giãn do kéo tăng [28].

1.4. Glycerol

Glycerol hay propane-1,2,3-triol (tên gọi theo IUPAC) là một alcohol đa chức với 3 nhóm hydroxyl (-OH) được gắn vào gốc hydrocarbon. Glycerol còn được biết đến với các tên gọi như 1,2,3-propanotriol, trihydroxypropane, glyceritol và glycidic alcohol [29], có công thức hoá học là $C_3H_5(OH)_3$ và có công thức phân tử là $C_3H_8O_3$.

Glycerol là sản phẩm phụ trong quá trình sản xuất biodiesel từ quá trình transester hoá dầu thực vật, mỡ động vật, dầu thải đã qua sử dụng, dầu tảo,... với methanol dưới sự có mặt của xúc tác acid hoặc base.

Trong quá trình sản xuất diesel sinh học, tùy theo những nguồn nguyên liệu và công nghệ sản xuất mà hàm lượng glycerol có trong glycerol phụ phẩm là khác nhau, thông thường từ 15-80%.

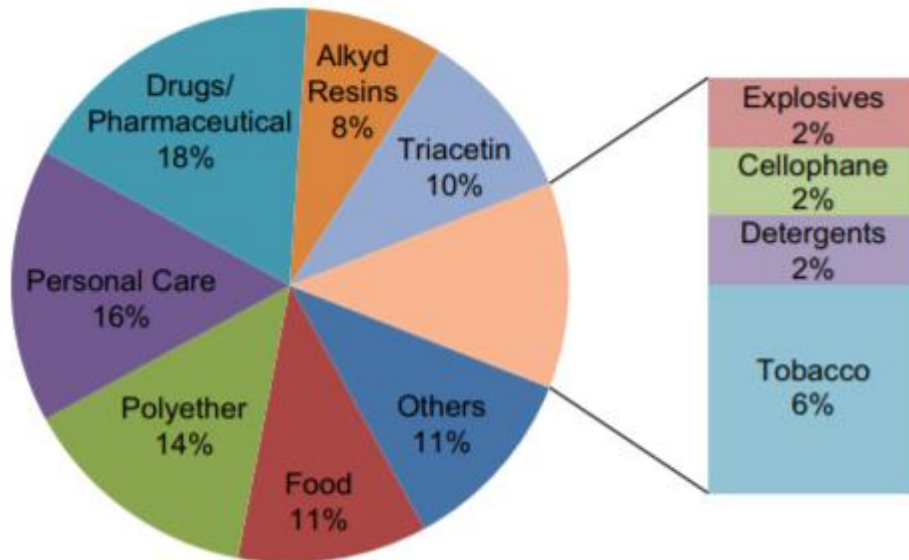
Glycerol được biết đến khoảng năm 2800 trước Công Nguyên như một sản phẩm phụ của quá trình sản xuất xà phòng.

Glycerol là một hợp chất không màu, không mùi, có độ nhớt và được sử dụng rộng rãi trong ngành dược. Thường được gọi là glycerine. Glycerol là một alcohol có vị ngọt và độ độc thấp. Trong phân tử có chứa 3 nhóm –OH do đó glycerol dễ dàng tan trong nước và có tác dụng như một chất hút ẩm tự nhiên [30].

1.4.1. Tính chất của glycerol

- Công thức cấu tạo: $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$
- Công thức phân tử: $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$
- Danh pháp: propane-1,2,3-triol
- Khối lượng phân tử: 92.09 g/cm³
- Tỷ trọng hơi: 3.17
- Tự động bốc cháy ở 370⁰C.
- Bền ở điều kiện bình thường
- Glycerol có tính chất của hợp chất rượu đa chức [31].

1.4.2. Lĩnh vực ứng dụng của glycerol



Hình 1.11. Ứng dụng của Glycerol trong công nghiệp năm 2010 [32]

- Dùng làm thuốc
 - Được sử dụng trong y học và điều chế dược phẩm. Glycerol được sử dụng như phương tiện để cải thiện sự mượt mà, tạo sự trơn láng và làm chất giữ ẩm.
 - Glycerol có thể được dùng để giảm áp lực thị giác và thần kinh.
 - Dùng trong bào chế thuốc nhuận trường, chữa trị táo bón, syro ho,...
- Chăm sóc cá nhân
 - Cung cấp chất làm mềm, chất giữ ẩm, có khả năng hoà tan và bôi trơn trong các sản phẩm chăm sóc cá nhân.
 - Được dùng trong kem đánh răng, sản phẩm chăm sóc da, kem cạo râu, sản phẩm chăm sóc tóc và xà bông.
- Thực phẩm
 - Làm chất giữ ẩm, hoà tan được và có vị ngọt, giúp bảo vệ thức ăn.
 - Có khả năng hoà tan cho mùi thơm như vani và tạo ra nét đặc trưng cho thức ăn.
 - Là tác nhân làm mềm trong bánh kẹo, kể cả thịt và phô mát.

Bên cạnh những ứng dụng trên, glycerol còn có nhiều ứng dụng khác trong đời sống và công nghiệp [32].

1.5. Acid acetic

1.5.1. Các tính chất hóa lý

Acid acetic có công thức phân tử CH_3COOH , khối lượng phân tử 60.5 kg/kmol. Nó là một chất lỏng không màu, có mùi xốc, có vị chua, có khả năng hút ẩm từ không khí. Nhiệt độ nóng chảy $t_{nc} = 16.63^\circ\text{C}$, nhiệt độ sôi là 118°C , tỷ trọng 1.049, độ nhớt ở 20°C là $1.21 \times 10^{-3} \text{Ns/m}^2$.

Trong dung dịch acid acetic tồn tại các dạng $(\text{CH}_3\text{COOH})_2$, $(\text{CH}_3\text{COOH})_3$, sự tồn tại các phân tử kép như trên là do các liên kết hidro giữa các phân tử với nhau.

Acid acetic tan trong nước và các dung môi thường (rượu, acetone, chloroform ...) với bất kỳ tỉ lệ nào. Ngoài ra nó cũng chính là dung môi tốt cho nhiều hợp chất hữu cơ (nhựa, tinh dầu, ...). Đặc biệt acid acetic hòa tan tốt ngay cả cellulose và các hợp chất của nó.

Acid acetic có tác dụng phân hủy da, gây bỏng, ăn mòn nhiều kim loại và hợp kim, hòa tan tốt nhiều chất vô cơ [33].

1.5.2. Các ứng dụng của acid acetic

Acid acetic là một loại acid hữu cơ được ứng dụng rộng rãi trong đời sống và trong sản xuất công nghiệp. Những ứng dụng quan trọng của acid acetic bao gồm:

1.5.2.1. Ứng dụng trong chế biến mủ cao su

Trong ngành công nghiệp sản xuất mủ cao su, người ta rất sợ hiện tượng đông đặc của mủ trước khi về đến nhà máy chế biến. Để chống đông mủ cao su, người ta cho thêm vào mủ nước những chất chống đông. Thường người ta dùng dung dịch NH_3 3%. Thời điểm cho dung dịch NH_3 vào mủ là lúc trút mủ vào xô, thùng,....

Khi đông tụ mủ, người ta pha loãng và khuấy trộn đều, sau đó cho thêm vào dung dịch acid acetic 2.5% với lượng là $3.5 \cdot 10^{-10} \text{kg/tấn}$ dung dịch mủ cao su.

Ở Việt Nam hiện nay, mỗi năm sản xuất khoảng 800000 tấn cao su (50% trong đó được sử dụng trong nước, còn 50% thì xuất khẩu). Như vậy lượng acid acetic sử dụng trong chế biến mủ cao su là rất lớn. Mặc dù vậy, nước ta vẫn phải nhập acid acetic từ nước ngoài (chủ yếu là từ Trung Quốc) [34].

1.5.2.2. Ứng dụng trong công nghệ thực phẩm

Với hàm lượng acid acetic từ 2 – 5%, người ta gọi dung dịch này là giấm ăn. Giấm ăn được sử dụng trong công nghệ thực phẩm để chế biến đồ hộp, rau, quả, gia vị trong các bữa ăn gia đình. Lượng giấm ăn sử dụng trong công nghiệp thực phẩm là rất lớn, do đó, việc sản xuất giấm ăn không thể mang tính chất thủ công truyền thống mà đã trở thành một ngành sản xuất theo quy mô công nghiệp ở nhiều nước trên thế giới [34].

1.5.2.3. Ứng dụng trong các ngành công nghiệp khác

Acid acetic được sử dụng rộng rãi trong nhiều ngành công nghiệp như: công nghiệp sản xuất chất màu, dung môi hữu cơ (etyl acetat, butyl acetat, xelluloz, axetat, axeton,...). Tổng hợp chất dẻo, tơ sợi, nhựa PVA, trong dược phẩm (điều chế aspirin). Và ngày nay, thì acid acetic và các dẫn xuất của nó đã được nghiên cứu và ứng dụng cho các ngành công nghệ cao như sản xuất phim ảnh không cháy, thủy tinh không vỡ,...[34]. Những ngành sản xuất này đòi hỏi lượng acid acetic nhiều và có chất lượng cao hơn dung dịch acid acetic dùng trong công nghệ thực phẩm và trong công nghệ chế biến mủ cao su.

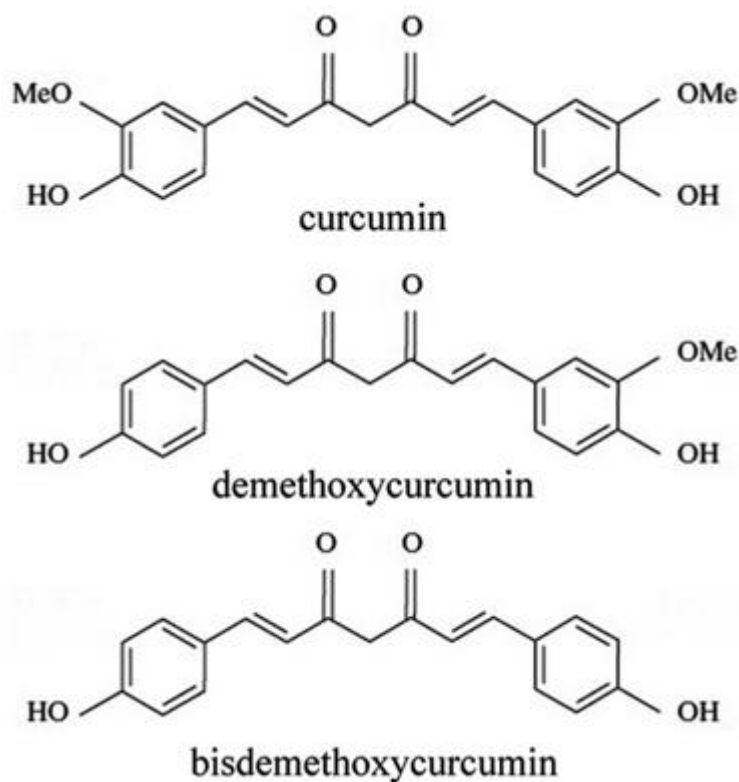
1.6. Curcumin

1.6.1. Giới thiệu

Trải qua nhiều thập kỷ, việc nghiên cứu các hợp chất có nguồn gốc từ thực vật ngày càng tăng đáng kể. Đặc biệt là các hợp chất có vai trò quan trọng trong duy trì sức khỏe và phòng chống bệnh tật. Trong đó, các polyphenol là nhóm các hợp chất dẫn đầu trong lĩnh vực này. Vì vậy, tiềm năng phòng ngừa và chữa bệnh của các hợp chất này đã được nghiên cứu rộng rãi. Bột nghệ và thành phần của củ nghệ được sử dụng trong món ăn và y học cổ truyền Châu Á hàng nghìn năm qua. Gần đây, chúng được sử dụng rất nhiều trong công nghệ thực phẩm: chất phụ gia, hương liệu, chất bảo quản, phẩm màu,... Trong đó, các curcuminoid là các polyphenol và là chất tạo màu vàng cho củ nghệ.

Thành phần chính của curcuminoid là curcumin (I), ngoài ra còn có 2 loại curcuminoid khác là demethoxycurcumin (II) và bisdemethoxycurcumin (III). Do curcumin chiếm phần lớn so với 2 dẫn xuất còn lại nên hỗn hợp curcuminoid thường được gọi chung là

curcumin. Curcumin là phẩm màu an toàn được đưa vào hệ thống đánh số quốc tế INS (International Numbering System) cho phụ gia thực phẩm với mã E100. Curcumin chiếm tỷ lệ khoảng 75% [35].



Hình 1.12. Cấu trúc phân tử của các phân tử curcuminoid [36]

1.6.1.1. Curcumin

Danh pháp IUPAC:

1,7-bis(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-1,6-heptadiene 3,5-dione.

Tên khác: curcumin, Natural Yellow 3, diferuloylmethan.

Công thức phân tử: $C_{12}H_{20}O_6$.

Phân tử gram: 368.38 g/mol.

Bề ngoài: bột màu vàng cam tươi.

Điểm nóng chảy: 183°C (361°K) [37].

1.6.1.2. Demethoxycurcumin

Danh pháp IUPAC:

1-(4-hydroxyphenyl)-7-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-hepta-1,6-diên-3,5-dione.

Tên khác: p-hydroxycinnamoyl feruloymethane.

Công thức phân tử: $C_{20}H_{18}O_5$.

Phân tử gram: 338 g/mol.

Desmethoxycurcumin chiếm tỷ lệ khoảng 16% [37].

1.6.1.3. Bisdemethoxycurcumin

Danh pháp IUPAC:

1,7-bis-(4-hydroxyphenyl)-hepta-1,6-diên-3,5-dione.

Tên khác: p,p-dihydroxydicinamoylmethane.

Công thức phân tử: $C_{19}H_{16}O_4$.

Phân tử gram: 308 g/mol.

Bisdemethoxycurcumin chiếm tỷ lệ khoảng 8%.

Ngoài ra còn có cyclocurcumin chiếm tỷ lệ khoảng 1% [37].

1.6.2. Tính chất lý – hóa của curcumin

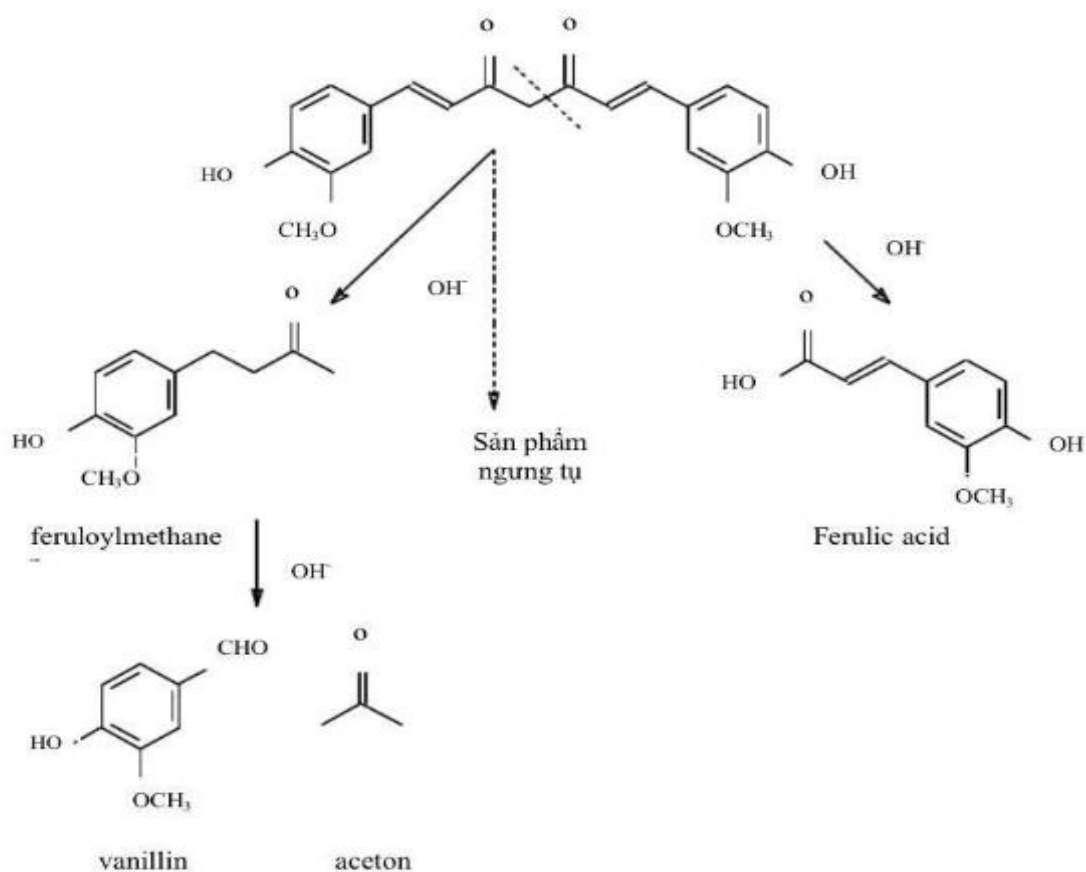
1.6.2.1. Sự hấp thụ ánh sáng

Các phân tử curcuminoid có khả năng hấp thụ bức xạ khả kiến, tạo ra màu vàng. Tính chất hấp thụ ánh sáng của chúng gần giống nhau với các cực đại hấp thụ khác nhau rất ít: 429 nm đối với curcumin, 424 nm với demethoxycurcumin và 419 nm với bisdemethoxycurcumin.

Chúng có khả năng phát huỳnh quang (520 nm) khi hấp thụ bức xạ tử ngoại có bước sóng 350 nm [38].

1.6.2.2. Tác dụng với kiềm

Trong môi trường kiềm, curcumin dễ dàng bị phân hủy tạo thành các chất như vanillic acid, vanillin và ferulic acid [37].



Hình 1.13. Phản ứng của curcumin với kiềm [37]

1.6.2.3. Tính tan

Curcumin là một sắc tố tan được trong dầu.

Curcumin có nhóm hydroxyl trong phân tử nên làm cho curcumin có tính phân cực nên dễ dàng hòa tan trong các dung môi phân cực (acetone, ethanol, acetat etyl,...) nhưng không hòa tan trong các dung môi không phân cực (ete, hexan, benzen,...)

Curcumin không tan được trong nước có pH acid và trung tính nhưng tan được trong kiềm.

Khi hòa tan trong nước xảy ra sự hồ biến keto-enol trong các phân tử curcumin. Mức độ hồ biến phụ thuộc vào dung môi (thường thì trên 95% curcumin tồn tại dưới dạng enol).

Màu sắc của chúng thay đổi theo pH như sau:

- Môi trường acid: màu vàng chanh (ánh xanh).
- Môi trường trung tính: màu vàng.
- Môi trường kiềm: màu đỏ [39].

1.6.2.4. Tính không bền

- Sự oxy hóa

Curcumin dễ bị oxy hóa bởi oxy không khí, oxy nguyên tử, các gốc tự do (ví dụ: gốc peroxit) dẫn đến sự phá hủy các nhóm mang màu trong phân tử và làm mất màu vàng.

Curcumin bị oxy hóa với $KMnO_4$ tạo ra vanillin trong đó khi đó sự hydro hóa tạo ra hỗn hợp các dẫn xuất tetrahydro và hexahydro.

- Tác dụng bởi nhiệt, ánh sáng

Curcumin ít bền với nhiệt và ánh sáng. Vì vậy, khi tiến hành tinh chế curcumin thì nên tiến hành trong phòng tối hoặc có ánh sáng mờ, tránh tiếp xúc với axit, khi cô đuổi chân không nên cô ở nhiệt độ $40^{\circ}C$ để đảm bảo curcumin không bị biến tính [37].

1.6.3. Chức năng sinh học của curcumin

Curcumin là một chất chống oxy hóa khá mạnh, có tác dụng bảo vệ tế bào và các mô trong cơ thể khỏi tác hại của bức xạ tử ngoại, các gốc tự do. Đặc biệt, sự có mặt của 2 nhóm $-OH$ ở 2 vòng đầu mạch làm cho curcumin có tính ưa nước hơn. Nhờ đó, phân tử curcumin có thể xâm nhập không chỉ vào màng tế bào (vùng kỵ nước) mà cả phần bên trong tế bào (vùng ưa nước), do đó có tác dụng chống oxy hóa càng hiệu quả hơn. Những nghiên cứu thực hiện trên các mô hình nuôi cấy tế bào, trên động vật cũng như trên cơ thể con người đã cho thấy vai trò của curcumin trong việc loại bỏ các gốc tự do gây ung thư, đặc biệt là các bệnh liên quan đến sự thoái hóa và đột biến tế bào [35].

1.6.3.1. Hoạt động chống ung thư

Curcumin là chất hủy diệt tế bào ung thư vào loại mạnh nhất theo cơ chế hủy diệt từng bước, ức chế hoạt hóa tín hiệu NF-Kappa B. Đây là yếu tố đóng vai trò quan trọng giai đoạn khởi phát và tiến triển của ung thư. Chính vì vậy mà nó có tác dụng kìm hãm tế bào ung thư ở cả ba giai đoạn khởi phát, tiến triển và giai đoạn cuối. Kết quả là các tế bào ung thư bị vô hiệu hóa nhưng không gây ảnh hưởng đến tế bào lành tính, đồng thời ngăn ngừa sự hình thành tế bào ung thư mới.

Ngoài ra, curcumin còn có tác dụng loại bỏ các men gây ung thư, săn lũng các gốc tự do là nguyên nhân gây ung thư. Bởi vậy, curcumin có thể giúp cơ thể vừa phòng ngừa vừa chống ung thư một cách tích cực (thể hệ thuốc cũ không có tác dụng phòng ngừa). Curcumin rất cần cho người cao tuổi, người thể trạng kém, phụ nữ sau khi sinh,...[35]

1.6.3.2. Khả năng kháng viêm vượt trội

Tiêu diệt gốc tự do xấu nhất: Nghiên cứu của Đại học Dược khoa Ấn Độ cho biết, curcumin có hoạt tính kháng viêm rất mạnh, nó có thể tiêu diệt các gốc tự do xấu nhất như các gốc tự do thuộc nhóm superoxide. Ngoài ra, khi dùng với liều cao, curcumin sẽ kích thích tuyến thượng thận bài tiết cortisone, mà cortisone là chất có hiệu lực rất mạnh để ức chế phản ứng viêm.

Điều trị cơn đau: curcumin sẽ ức chế tạo thành prostalandin, chất này trong cơ thể có liên quan đến cơn đau do viêm gây ra.

Điều trị viêm kết mạc: trong một nghiên cứu về vi khuẩn học, thuốc nhỏ mắt Harida làm từ nguyên liệu củ nghệ, có khả năng kháng khuẩn với trực khuẩn E.coli, Staphyococcus aureus, Klebsilla và Psedomonas,...[36]

Điều trị viêm khớp: Nghiên cứu của Đại học Y dược Gandhi, dùng curcumin dạng uống cùng với cortisone acetate dạng tiêm điều trị cho chuột bị viêm khớp. Hiệu nghiệm của nghệ đến từ hoạt động chống histamine. Hoạt tính chống viêm của curcumin không thua kém nhiều so với cortisone, nó có thể giảm nhẹ phản ứng viêm trong cơ thể động vật, cũng có thể giảm nhẹ triệu chứng viêm của bệnh viêm đa khớp dạng thấp (ở người) [35].

Điều trị tổn thương gan: theo kết quả nghiên cứu trên người và ngoài cơ thể thuộc Đại học Tohoku (Nhật Bản) thì tinh chất từ nghệ quả thật phòng ngừa được những tổn thương do carbon tetrachloride (CCl₄) gây ra trên gan. Đây là một chất hóa học độc hại, có mùi hôi như clo, nó thương được dùng trong chất tan công nghiệp và chất đông lạnh [40].

1.6.3.3. Các chức năng sinh học khác

Curcumin có khả năng giải độc và bảo vệ gan, bảo vệ và làm tăng hồng cầu, loại bỏ cholesterol xấu, điều hòa huyết áp, mỡ máu, ngăn chặn béo phì, xóa bỏ tàn nhang, đồi mồi, trứng cá (mũi đỏ), chống rụng tóc (hói), giúp mau chóng mọc tóc, làm cho da dễ hồng hào, tăng cường sắc đẹp (mỹ phẩm hồi sinh), sức lực và cả tuổi thọ [35].

1.6.4. Ứng dụng của curcumin

1.6.4.1. Trong công nghiệp thực phẩm

Hiện nay, những quy định về sử dụng chất màu thực phẩm tổng hợp rất nghiêm ngặt. Điều này đã thúc đẩy sự phát triển của nền công nghiệp sản xuất và ứng dụng các chất màu tự nhiên làm phụ gia tạo màu cho thực phẩm. Curcumin đã được các tổ chức FDA ở Mỹ, Canada, và EU cho phép được sử dụng làm chất màu (mã số E100) để tạo màu vàng hay vàng cam cho nước giải khát, pho mát, cari, mù tạt,... Liều lượng sử dụng cho phép là 0-0.5 mg/kg thể trọng.

1.6.4.2. Trong công nghiệp mỹ phẩm và dược phẩm

Hiện nay, curcumin ở nhiều nước trên thế giới được coi như vừa là thuốc vừa là thực phẩm chức năng giúp phòng ngừa và hỗ trợ điều trị ung thư, viêm loét dạ dày tá tràng, giải độc gan, tăng sức đề kháng của cơ thể. Nó được dùng dưới nhiều dạng: bột, ép viên, viên con nhộng, dạng trà, dạng thuốc tinh chất để tăng thêm việc tiêu hóa và chức năng gan, để giảm đau khớp. Vì nghệ có nhiều ứng dụng trong y học nên nó đã được nhiều nhà sản xuất quan tâm và cho ra nhiều sản phẩm trên thị trường như Biocurmin của công ty TNHH Dược phẩm Châu Á (Biocurmin là sự kết hợp giữa nghệ và tiêu giúp cho việc hấp thụ nghệ trong dạ dày nhanh hơn), sản phẩm Bách Phụ Khang của công ty TNHH TM Mediproducts (đây là sự kết hợp giữa curcumin và trinh nữ hoàng cung giúp điều trị bệnh u xơ cổ tử cung...) [36].

CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM

2.1. Nội dung đề tài

- Nghiên cứu tạo màng từ tinh bột, gelatin, glycerol, acid acetic, curcumin và nước.
- Khảo sát tính chất cơ học của màng tinh bột gồm độ bền kéo, độ dẫn dài và mô đun đàn hồi.
- Khảo sát sự thay đổi màu sắc của màng tùy theo pH môi trường.
- Khảo sát độ tan của màng.
- Phân tích mặt cắt SEM và phổ hồng ngoại FTIR.

2.2. Hóa chất và thiết bị

2.2.1. Hóa chất

- Tinh bột bắp: dạng bột màu trắng, nhãn hiệu Rapunzel được chứng nhận QAI (Quality Assurance International) nhập khẩu từ Austria.
- Gelatin: dạng hạt nhỏ, xuất xứ Ấn Độ.
- Curcumin: được điều chế từ phòng thí nghiệm.
- Acid acetic: dạng lỏng, xuất xứ Trung Quốc.
- Glycerol: dạng lỏng, xuất xứ Trung Quốc.
- Nước cất từ phòng thí nghiệm Polymer.
- NaBr: dạng rắn, xuất xứ Trung Quốc.
- Ethanol : dạng lỏng, xuất xứ Trung Quốc.

2.1.2. Thiết bị

- Máy khuấy từ gia nhiệt (IKA – Germany).
- Tủ sấy (Memmert – Germany).

- Nhiệt kế 100°C.
- Beaker 50ml.
- Beaker 100ml.
- Cân điện tử 2 số.
- Đũa khuấy.
- Bình định mức 50ml
- Pipet 5ml.
- Pipet 10 ml.
- Máy Testometric đo cơ tính.
- Khay Inox.

2.3. Thực nghiệm

2.3.1. Xác định tỷ lệ thành phần hỗn hợp

Dựa theo phần mềm Minitab ở chế độ DOE (Design of Experient) và các tài liệu tham khảo để xác định được số thí nghiệm cũng như tỷ lệ thành phần các chất trong hỗn hợp theo mô hình Box Behken [41]. Các mức giá trị cao và mức giá trị thấp được xác định như sau:

Bảng 2.1. Thiết kế thí nghiệm theo mô hình Box Behken

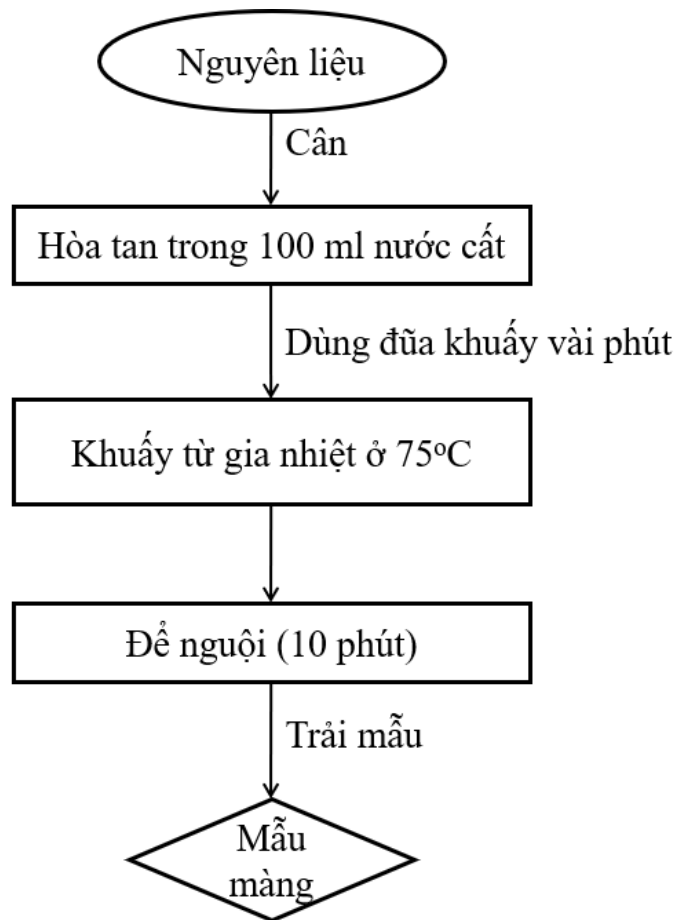
Yếu tố	Low	High
Tinh bột (g)	0	9
Gelatin (g)	0	9
Glycerol (g)	3	5
Acid Acetic (g)	0	1.5
Curcumin (ml)	0	4.5

Sau khi xác định các thông số, ta xử lý bằng phần mềm Minitab được bảng tỷ lệ thành phần các chất như sau:

Bảng 2.2. Tỷ lệ thành phần các chất trong hỗn hợp

Mẫu	Tinh bột (g)	Gelatin (g)	Glycerol (g)	Acid Acetic (g)	Curcumin (ml)
1	6	6	4	1	3
2	12	6	4	1	3
3	6	6	4	1	3
4	3	9	3	0.5	1.5
5	6	0	4	1	3
6	9	9	5	0.5	1.5
7	9	9	3	1.5	1.5
8	6	6	4	1	3
9	3	9	3	1.5	4.5
10	9	3	3	1.5	4.5
11	6	12	4	1	3
12	6	6	2	1	3
13	0	6	4	1	3
14	3	3	3	1.5	1.5
15	9	9	3	0.5	4.5
16	3	9	5	0.5	4.5
17	6	6	4	1	3
18	3	9	5	1.5	1.5
19	6	6	4	1	0
20	3	3	3	0.5	4.5
21	6	6	4	1	3
22	9	3	5	1.5	1.5
23	9	3	3	0.5	1.5
24	6	6	4	1	3
25	6	6	4	1	6
26	9	9	5	1.5	4.5
27	9	3	5	0.5	4.5
28	6	6	4	2	3
29	6	6	4	0	3
30	3	3	5	1.5	4.5
31	6	6	6	1	3
32	3	3	5	0.5	1.5

2.3.2. Tạo màng tinh bột



Hình 2.1: Quy trình tạo màng

- Giai đoạn 1: Chuẩn bị hóa chất

Curcumin được hòa tan trong ethanol theo tỷ lệ 0.5g curcumin/100ml ethanol để thu được dung dịch curcumin cần sử dụng.

Các chất được cân theo bảng tỷ lệ thành phần và cho vào becher. Hỗn hợp được hòa tan trong 100 ml nước cất và khuấy đều bằng thìa thủy tinh trong vài phút để tránh hiện tượng vón cục.

- Giai đoạn 2: Giai đoạn tạo màng

Máy khuấy từ được điều chỉnh ở nhiệt độ 75°C.

Hỗn hợp sau khi khuấy đều bằng đũa thủy tinh được đặt lên máy khuấy từ cho giai đoạn hóa dẻo. Ta ghi nhận thời gian bắt đầu khuấy hỗn hợp.

Hỗn hợp được khuấy đến khi quan sát được thấy hỗn hợp dần keo lại, màu hỗn hợp chuyển từ đục sang trong dần. Ta ghi nhận thời gian kết thúc quá trình hóa dẻo.

Cốc đựng hỗn hợp được lấy từ máy khuấy từ gia nhiệt xuống và để nguội trong khoảng 10 phút sau đó bắt đầu trải mẫu lên đĩa petri nhựa.

Khối lượng trải mẫu lên đĩa petri nhựa là 10g hỗn hợp hóa dẻo.

- Giai đoạn 3: Giai đoạn làm khô mẫu

Đĩa đựng mẫu được để khô với nhiệt độ phòng trong 48 giờ. Sau khi khô, mẫu được lấy mẫu ra khỏi đĩa và đem đi bảo quản để tiến hành khảo sát tính chất màng.

Mẫu được bảo quản trong bình kín chứa dung dịch NaBr bão hòa với độ ẩm là 58%.

2.3.3. Các phương pháp phân tích

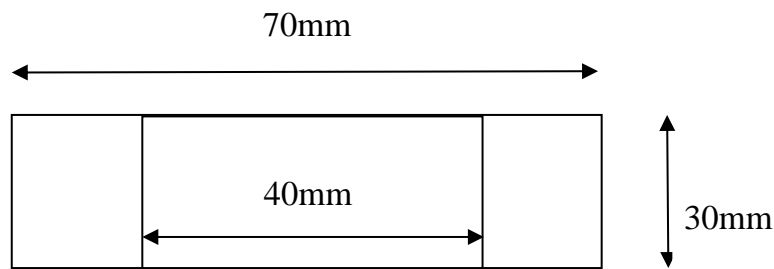
2.3.3.1. Xác định độ dày màng

Độ dày màng được đo bằng thước kẹp điện tử ở nhiệt độ phòng và mẫu đo được bảo quản ở độ ẩm RH = 58 %. Dùng thước kẹp đo độ dày ở 10 điểm bất kì trên màng sau đó tính giá trị trung bình. Độ chính xác của thước là ± 0.01 mm. Kết quả được tính theo đơn vị là milimet (mm).

2.3.3.2. Phương pháp xác định tính chất cơ học của màng polymer

Tính chất cơ học của màng tinh bột được đo bằng máy Testometric dựa theo tiêu chuẩn thử nghiệm ASTM D882 với tốc độ kéo: 8mm/phút

Các mẫu đo được cắt theo hình chữ nhật với chiều rộng: 30mm, chiều dài: 70mm và được xác định độ dày màng. Khoảng cách giữa hai ngàm kẹp là 40 mm.



Hình 2. 2. Kích thước màng đo tính chất cơ học

Các mẫu đo được bảo quản trong môi trường độ ẩm RH = 58% trong 48 giờ.

Độ giãn dài khi đứt (còn gọi là độ biến dạng tỉ đối) là phần trăm dài ra của vật liệu khi chịu tác dụng của lực kéo.

Công thức tính: $\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \cdot 100 (\%)$

Với ε : độ giãn dài (%)

l : chiều dài lúc sau

l_0 : chiều dài ban đầu

Trong các vật liệu khi nói tới độ giãn dài ta thường hiểu là độ giãn dài tới hạn (độ giãn dài tới khi đứt).

Độ bền kéo là khả năng chịu được lực kéo của vật liệu. Nó được đo theo đơn vị lực trên mỗi mặt cắt ngang. Độ bền kéo của vật liệu là lượng ứng suất kéo tối đa mà nó có thể chịu được trước khi hỏng hóc, chẳng hạn như bị vỡ hoặc biến dạng vĩnh viễn (ở đây là bị kéo đứt).

Giá trị độ bền kéo được tính theo công thức sau:

$$TS = N_{\max} / A$$

Với TS: giá trị độ bền kéo, MPa.

N_{\max} : lực tác động cực đại, N.

A: diện tích mặt cắt của mẫu đo, mm².

Giá trị của A được tính theo công thức $A=W.T$, trong đó W là bề rộng của mẫu và T là bề dày của mẫu, tất cả đều tính theo đơn vị mm.

Mô đun đàn hồi (E hoặc Y) là thước đo độ cứng hoặc khả năng chống biến dạng đàn hồi của vật rắn dưới tải. Nó liên quan đến ứng suất (lực trên một đơn vị diện tích) đến biến dạng (biến dạng tỷ lệ) dọc theo một trục hoặc đường thẳng. Nguyên tắc cơ bản là vật liệu trải qua biến dạng đàn hồi khi được nén hoặc mở rộng, trở về hình dạng ban đầu khi tải được gỡ bỏ. Biến dạng nhiều hơn xảy ra trong một vật liệu linh hoạt so với vật liệu cứng.

Nói cách khác:

- Giá trị mô đun đàn hồi thấp có nghĩa là vật rắn có tính đàn hồi.
- Giá trị mô đun đàn hồi cao có nghĩa là vật rắn không co giãn hoặc cứng.

Phương trình cho mô đun đàn hồi là: $E = \frac{F}{A} = \frac{F.L_0}{\Delta L}$

$$E = \sigma / \varepsilon = (F/A) / (\Delta L/L_0) = F.L_0 / A.\Delta L$$

Trong đó:

E là mô đun đàn hồi, thường được biểu thị bằng Pascal (Pa).

F là lực nén hoặc mở rộng (N).

A là diện tích bề mặt cắt ngang hoặc mặt cắt vuông góc với lực tác dụng (mm^2).

ΔL là thay đổi độ dài (âm khi nén; dương khi kéo dài).

L_0 là chiều dài ban đầu.

Trong khi đơn vị SI cho mô đun Young là Pa, các giá trị thường được biểu thị dưới dạng megapascal (MPa), Newton trên mỗi milimet vuông (N/mm^2), gigapascals (GPa) hoặc kilonewton trên milimet vuông (kN/mm^2). Đơn vị tiếng Anh thông thường là pound mỗi inch vuông (PSI) hoặc mega PSI (Mpsi).

2.3.3.3. *Xác định độ tan của màng polymer*

Mẫu được sấy ở 100°C trong 24 giờ sau đó được đem đi xác định độ tan. Mẫu được ngâm trong nước trong 2 giờ sau đó vớt ra sấy khô.

Độ tan của màng được tính theo công thức:

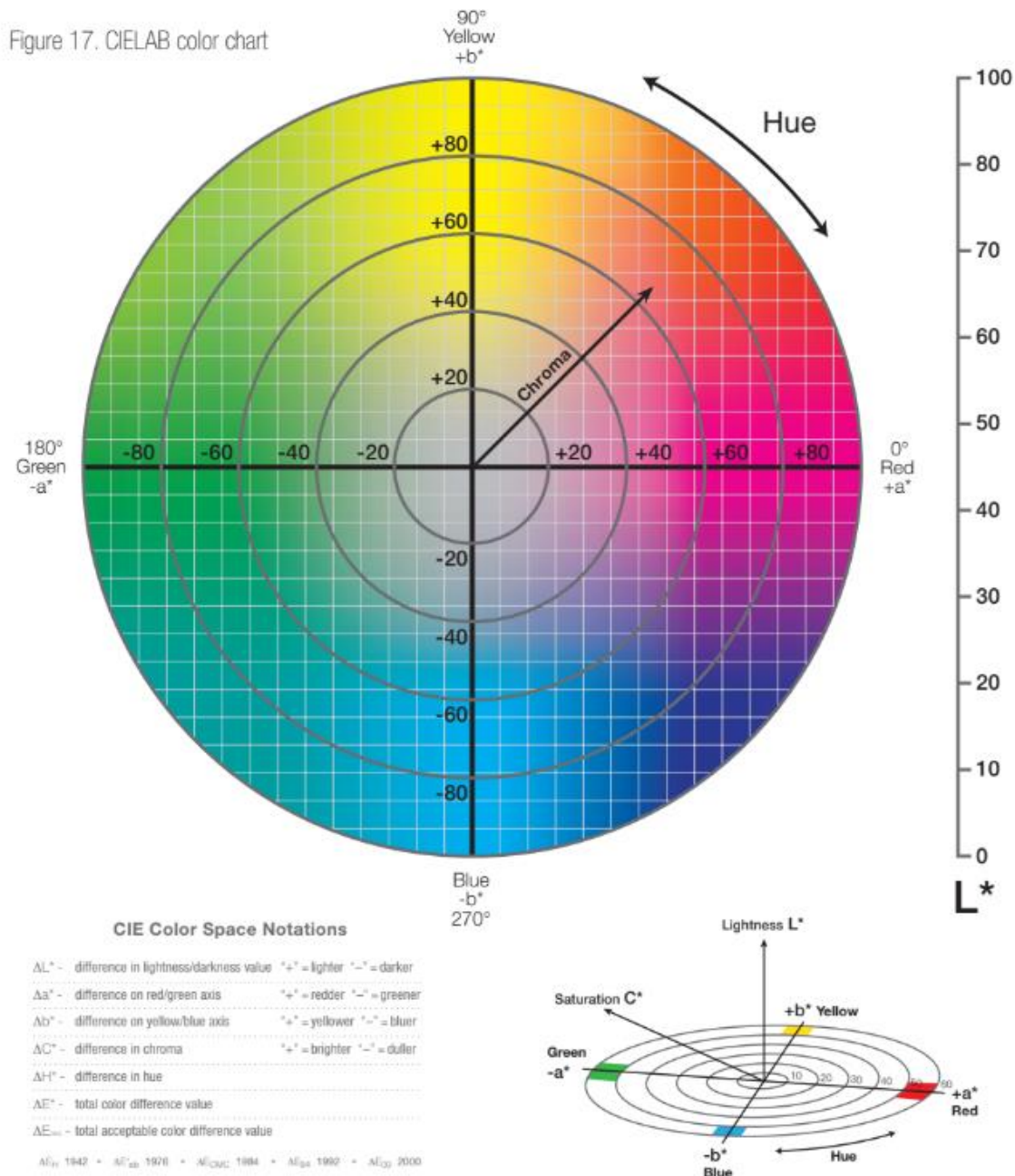
$$\% \text{ Độ tan} = \frac{G_1 - G_2}{G_1} \cdot 100$$

Với G_1 : khối lượng mẫu khô được đem đi xác định độ tan (g).

G_2 : khối lượng mẫu khô còn lại sau khi ngâm trong nước 2 giờ (g)

2.3.2.4. *Khảo sát sự thay đổi màu theo pH môi trường*

Hệ màu CIE $L^*a^*b^*$ được xây dựng dựa trên khả năng cảm nhận màu của mắt người. Các giá trị Lab mô tả tất cả những màu mà mắt một người bình thường có thể nhìn thấy được. Lab được xem là một mô hình màu độc lập đối với thiết bị và thường được sử dụng như một cơ sở tham chiếu khi chuyển đổi một màu từ một không gian màu này sang một không gian màu khác.



Hình 2.3. Hệ thống màu $L^* a^* b^*$

Theo mô hình Lab, tất cả các màu có cùng một độ sáng sẽ nằm trên cùng một mặt phẳng có dạng hình tròn theo 2 trục a^* và b^* . Màu có giá trị a^* dương thì ngả đỏ, màu có giá trị a^* âm thì ngả lục. Tương tự b^* dương thì ngả vàng và b^* âm thì ngả lam. Còn độ sáng của màu thì thay đổi theo trục dọc L^* .

Vậy, L^* : độ sáng

a^* : tọa độ màu trên trục đỏ - lục

b^* : tọa độ màu trên trục vàng – lam

Giao điểm của 2 trục a^* và b^* là điểm vô sắc (đen, ghi, trắng tùy thuộc vào độ sáng). Những đoạn có cùng tông màu trong mặt phẳng a^*b^* nằm trong một đoạn thẳng kéo dài từ điểm trung tâm ra phía ngoài.

Trục độ sáng L^* có giá trị từ 0 - ứng với màu đen đến 100 - ứng với màu trắng. Những màu có cùng độ sáng nằm trên mặt phẳng song song với giấy.

Sự khác nhau giữa màu 1 và màu 2 trong hệ thống CIELab được xác định thông qua các hiệu số sau:

$\Delta L^* = L_2 - L_1$: sự khác nhau về độ sáng giữa 2 màu

$\Delta a^* = a^*_2 - a^*_1$: sự khác nhau về tọa độ trên trục đỏ - lục.

$\Delta b^* = b^*_2 - b^*_1$: sự khác nhau về tọa độ trên trục vàng - lam.

Giá trị sai biệt màu sắc trong hệ thống màu được tính bằng giá trị ΔE^*_{ab} :

$$\Delta E^*_{ab} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

Theo hệ màu Lab

ΔL^* có giá trị càng lớn ý nói màu trên mẫu nghiêng về màu trắng.

ΔL^* có giá trị càng bé ý nói màu trên mẫu nghiêng về màu đen.

Δa^* có giá trị càng lớn ý nói màu trên mẫu nghiêng về màu đỏ.

Δa^* có giá trị càng bé ý nói màu trên mẫu nghiêng về màu xanh.

Δb^* có giá trị càng lớn ý nói màu trên mẫu nghiêng về màu vàng.

Δb^* có giá trị càng bé ý nói màu trên mẫu nghiêng về màu xanh.

Hai màu có giá trị $\Delta E^* > 1$ tương ứng với khoảng cách màu mà mắt có thể nhận biết được sự khác biệt màu sắc giữa hai màu đó. Với $\Delta E^* < 1$ thì mắt không thể nhận ra sự khác biệt màu sắc giữa 2 màu đó.

Thực nghiệm: sử dụng phần mềm Color Grab để xác định các thông số L, a*, b*. Xác định thông số màu tại 10 điểm bất kì của màng. Sau đó tính giá trị trung bình cũng như các thông số ΔL^* , Δa^* , Δb^*

Cách xác định sự thay đổi màu tùy theo pH môi trường: Ta chuẩn bị các môi trường với pH lần lượt tương ứng từ 3 đến 11. Mẫu thử số 29 (mẫu thử không có thành phần acid acetic) được sử dụng để khảo sát sự thay đổi màu. Mẫu thử được đặt trong đĩa petri nhựa trắng và được nhỏ vào các giọt dung dịch với pH xác định theo yêu cầu.

Mẫu thử được xác định các thông số màu thông qua phần mềm Color Grab. Ta dùng phần mềm xác định thông số ở 5 điểm bất kì trên màng sau đó xử lý số liệu và tính trung bình. Các thông số được xác định là L*, a*, b*, ΔE .

2.3.2.5. Kính hiển vi điện tử quét SEM

Kính hiển vi điện tử quét SEM là loại kính hiển vi điện tử có thể tạo ra ảnh có độ phân giải cao của bề mặt mẫu.

Việc phát các chùm điện tử trong SEM cũng giống như việc tạo ra chùm điện tử trong kính hiển vi điện tử truyền qua, tức là điện tử được phát ra từ súng phóng điện tử (có thể là phát xạ nhiệt, hay phát xạ trường...) sau đó được tăng tốc. Tuy nhiên, thế tăng tốc của SEM thường chỉ từ 10kV đến 50kV vì sự hạn chế của thấu kính từ, việc hội tụ các chùm điện tử có bước sóng quá nhỏ vào một điểm kích thước nhỏ sẽ rất khó khăn. Điện tử được phát ra, tăng tốc và hội tụ thành một chùm điện tử hẹp (cỡ vài trăm Angstrom đến vài nanomet) nhờ hệ thống thấu kính từ, sau đó quét trên bề mặt mẫu nhờ các cuộn quét tĩnh điện. độ phân giải của SEM được xác định từ kích thước, chùm điện tử hội tụ, mà kích thước của chùm điện tử này bị hạn chế bởi quang sai, chính vì thế mà SEM không thể đạt được sự phân giải tốt bằng TEM. Ngoài ra độ phân giải của SEM còn phụ thuộc vào tương tác giữa vật liệu tại bề mặt mẫu vật và điện tử. Khi điện tử tương tác với bề mặt mẫu vật, sẽ có các bức xạ phát ra, sự tạo ảnh trong SEM và các phép phân tích được thực hiện thông qua việc phân tích các bức xạ này. Các bức xạ chủ yếu gồm:

- Điện tử thứ cấp (Secondary electron): đây là chế độ ghi ảnh thông dụng nhất của kính hiển vi điện tử quét, chùm điện tử thứ cấp có năng lượng thấp (thường nhỏ hơn 50 eV) được ghi nhận bằng ống nhân quang nhấp nháy. Vì chúng có năng lượng thấp nên chủ yếu các điện tử phát ra từ bề mặt mẫu với độ sâu chỉ vài nanomet, do vậy chúng tạo ra ảnh hai chiều của bề mặt mẫu
- Điện tử tán xạ ngược (Backscattered electron) Điện tử tán xạ ngược là chùm điện tử ban đầu khi tương tác với bề mặt mẫu bị bật ngược trở lại, do đó chúng thường có năng lượng cao. Sự tán xạ này phụ thuộc rất nhiều vào thành phần hóa học ở trên bề mặt mẫu, do đó ảnh điện tử tán xạ ngược có thể dùng để ghi nhận ảnh nhiễu xạ điện tử tán xạ ngược, giúp cho việc phân tích cấu trúc tinh thể (chế độ phân cực điện tử)

Ưu điểm:

- Phân tích mà không cần phá hủy mẫu vật và có thể hoạt động ở môi trường chân không thấp.
- Các thao tác điều khiển đơn giản, dễ sử dụng.
- Giá thành thấp.

2.3.2.6. Phương pháp phân tích bằng phổ hồng ngoại

Phổ hấp thụ hồng ngoại là phổ dao động quay vì khi hấp thụ bức xạ hồng ngoại thì cả chuyển động dao động và chuyển động quay đều bị kích thích. Bức xạ hồng ngoại có độ dài sóng từ 0.8 đến 100 μm và được chia thành 3 vùng:

- Cận hồng ngoại $\lambda = 0.8 - 2.5 \mu\text{m}$
- Trung hồng ngoại $\lambda = 2.5 - 50 \mu\text{m}$
- Viễn hồng ngoại $\lambda = 50 - 100 \mu\text{m}$

Dựa vào khả năng làm chênh lệch mức năng lượng dao động trong phân tử của sóng hồng ngoại. Mỗi dao động chuẩn ứng với một tần số dao động cơ học. Năng lượng để làm chuyển các mức dao động này khá bé, tương đương với dao động của sóng hồng ngoại. Các chất hữu cơ hấp thụ bức xạ hồng ngoại ở những tần số trong vùng từ 10000 đến 100 cm^{-1} (1-100 μm) và biến thành năng lượng dao động của phân tử. Tuy nhiên, không phải bất kì phân tử nào cũng có khả năng hấp thụ bức xạ hồng ngoại để có hiệu

ứng phổ dao động. Người ta chứng minh được rằng, chỉ có các phân tử dao động có gây ra sự thay đổi moment lưỡng cực điện mới có khả năng hấp thụ bức xạ hồng ngoại, khi đó ta ghi nhận được mũi hấp thụ tương ứng. Cường độ mũi hấp thụ càng mạnh thì sự thay đổi moment càng lớn hay liên kết hóa học càng phân cực.

Bằng thực nghiệm, người ta có thể xác định được các bước sóng của bức xạ hồng ngoại tương ứng với các liên kết giữa các nguyên tử. Có nghĩa là, tại bước sóng đó liên kết hấp thụ năng lượng bức xạ để chuyển sang một mức dao động mới- mức dao động kích thích và bước sóng đó đặc trưng cho liên kết tương ứng. Sự hấp thụ ấy có định lượng nhưng phổ hồng ngoại không biểu hiện thành đường thẳng mà là các dải hấp thụ với cường độ khác nhau, bởi vì sự biến đổi năng lượng dao động luôn luôn đi kèm với sự biến đổi năng lượng quay. Như vậy phổ hồng ngoại là dạng hấp thụ của hai dạng năng lượng: năng lượng hồng ngoại và năng lượng quay.

Tần số hay độ dài sóng hấp thụ của mỗi chất phụ thuộc vào khối lượng tương đối của các nguyên tử, vào hằng số lực các dây nối và cấu trúc hình học của nguyên tử. Vị trí dải hấp thụ được đo bằng độ dài sóng hay bằng số sóng. Đơn vị độ dài sóng (λ) được sử dụng trong vùng hồng ngoại là micromet. Đơn vị của số sóng được sử dụng là cm^{-1} .

Cường độ băng hấp thụ được biểu thị bằng độ truyền ánh sáng hoặc bằng độ hấp thụ. Độ truyền ánh sáng là tỉ lệ giữa năng lượng bức xạ đi qua chất thử đối với năng lượng bức xạ lộ ra ngoài chất thử.

Sự hấp thụ có nhiều ý nghĩa trong việc ứng dụng phổ hồng ngoại để phân tích cấu trúc các hợp chất hữu cơ là sự hấp thụ trong vùng $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$.

Phổ kế hồng ngoại là loại tự ghi, hoạt động theo nguyên tắc sau: chùm tia hồng ngoại phát ra từ nguồn (1) được tách thành 2 phần, một phần đi qua mẫu (2) và một đi qua môi trường đo (dung môi) (2') rồi được bộ tạo đơn sắc (3) tách thành những bức xạ có tần số khác nhau và chuyển đến detector (4). Detector sẽ so sánh cường độ hai chùm tia và chuyển thành tín hiệu điện có cường độ tỉ lệ với phần bức xạ đã bị hấp thụ bởi mẫu. Dòng điện này có cường độ rất nhỏ nên phải nhờ bộ khuếch đại (5) tăng lên nhiều lần trước khi chuyển sang bộ tự ghi (6) và vẽ lên bằng phổ hoặc đưa vào máy tính xử lý số liệu rồi in ra phổ.

2.4. Phương pháp xử lý và đánh giá kết quả

Phép phân tích phương sai ANOVA (Analysis of Variance) được sử dụng để phân tích ảnh hưởng của các yếu tố trong thí nghiệm, ảnh hưởng tương tác của chúng lên hàm mục tiêu.

Để xây dựng tương quan giữa biến phụ thuộc với các biến độc lập, hồi quy đa thức được áp dụng để tạo sự tương thích của các hệ số của mô hình đa thức của mỗi biến trong từng trường hợp. Chất lượng về độ tương thích của mô hình được đánh giá bằng cách kiểm định mức độ ý nghĩa và phân tích phương sai (ANOVA). Mô hình toán học bậc hai được miêu tả với 5 yếu tố ảnh hưởng:

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^5 b_i \cdot x_i + \sum_{i=1}^5 b_{ii} \cdot x_i^2 + \sum_{i=1}^4 \sum_{j=i+1}^5 b_{ij} \cdot x_i \cdot x_j$$

$$\begin{aligned} Y = & b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_3 \cdot x_3 + b_4 \cdot x_4 + b_5 \cdot x_5 + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + b_{13} \cdot x_1 \cdot x_3 \\ & + b_{14} \cdot x_1 \cdot x_4 + b_{15} \cdot x_1 \cdot x_5 + b_{23} \cdot x_2 \cdot x_3 + b_{24} \cdot x_2 \cdot x_4 + b_{25} \cdot x_2 \cdot x_5 \\ & + b_{34} \cdot x_3 \cdot x_4 + b_{35} \cdot x_3 \cdot x_5 + b_{45} \cdot x_4 \cdot x_5 + b_{11} \cdot x_1^2 + b_{22} \cdot x_2^2 + b_{33} \cdot x_3^2 \\ & + b_{44} \cdot x_4^2 + b_{55} \cdot x_5^2 \end{aligned}$$

Với Y là biến phụ thuộc (độ bền kéo, độ dẫn dài, mô đun đàn hồi, độ tan của màng)

x_1, x_2, x_3, x_4, x_5 : là các biến độc lập ảnh hưởng đến biến phụ thuộc Y.

x_1 : khối lượng tinh bột (g)

x_2 : khối lượng gelatin (g)

x_3 : khối lượng glycerol (g)

x_4 : khối lượng acid acetic (g)

x_5 : khối lượng curcumin (g)

b_0 : hệ số hồi quy bậc 0

b_1, b_2, b_3, b_4, b_5 : là các hệ số hồi quy bậc 1 mô tả ảnh hưởng của các yếu tố với Y.

$b_{12}, b_{13}, b_{14}, b_{15}, b_{23}, b_{24}, b_{25}, b_{34}, b_{35}, b_{45}$: là các hệ số hồi quy tương tác mô tả ảnh hưởng đồng thời của cặp yếu tố đến Y.

$b_{11}, b_{22}, b_{33}, b_{44}, b_{55}$: là các hệ số hồi quy bậc 2 mô tả ảnh hưởng của các yếu tố với Y.

Đánh giá mô hình: Mô hình và phương trình hồi qui được kiểm tra mức độ phù hợp với thực nghiệm bằng kiểm định Fisher của mô hình (với giá trị độ tin cậy = 0.05). Nếu giá trị P_{value} nhỏ hơn giá trị α và càng nhỏ thì mô hình càng phù hợp (giá trị α thường lấy 0.05 - tức là 5%) với các giá trị thực nghiệm. Các yếu tố có ý nghĩa thống kê ($P < 0.05$) sẽ được đánh giá về mức độ ảnh hưởng đến hàm mục tiêu.

Xây dựng biểu đồ chu tuyến theo phương pháp RSM (Response Surface Methodology) để biểu diễn một cách trực quan hơn ảnh hưởng của các yếu tố quan trọng, cũng như tương tác giữa chúng theo từng cặp.

CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Bảng kết quả thu được sau khi đo các thông số đặc trưng cho màng bao gồm: độ bền kéo, độ dẫn dài, mô đun đàn hồi.

Mẫu	Thành phần				Cơ tính				Độ tan (%)	Độ dày (mm)
	Tinh bột (g)	Gelatin (g)	Glycerol (g)	Acid Acetic (g)	Curcumin (g)	Ứng suất kéo (MPa)	Độ giãn dài (%)	Mô đun đàn hồi (MPa)		
1	6	6	4	1	0.015	1.502±0.044	71.755±3.784	12.064±0.515	43.90	0.19±0.01
2	12	6	4	1	0.015	3.506±0.418	55.270±10.440	83.682±19.448	15.22	0.26±0.01
3	6	6	4	1	0.015	1.494±0.261	83.455±18.650	10.106±4.363	45.45	0.20±0.01
4	3	9	3	0.5	0.0075	5.185±1.697	120.051±12.460	47.026±10.609	30.77	0.21±0.01
5	6	0	4	1	0.015	0.688±0.165	30.059±12.789	4.731±0.475	56.67	0.20±0.01
6	9	9	5	0.5	0.0075	2.625±0.207	84.766±6.984	41.014±14.319	44.19	0.27±0.01
7	9	9	3	1.5	0.0075	6.876±1.469	51.979±4.987	190.118±59.459	47.87	0.21±0.01
8	6	6	4	1	0.015	1.896±0.095	74.662±4.988	13.202±1.126	48.39	0.19±0.01
9	3	9	3	1.5	0.0225	3.759±0.242	144.732±9.652	22.757±1.551	53.93	0.22±0.01
10	9	3	3	1.5	0.0225	4.472±0.307	51.733±5.040	129.317±31.679	43.75	0.17±0.01
11	6	12	4	1	0.015	4.489±0.793	106.772±12.064	55.841±12.064	29.67	0.25±0.01
12	6	6	2	1	0.01	7.922±0.920	29.348±20.832	314.442±67.569	20.83	0.17±0.01
13	0	6	4	1	0.015	4.405±0.302	78.181±3.010	56.002±13.941	47.06	0.23±0.01
14	3	3	3	1.5	0.0075	0.336±0.071	36.405±20.825	12.550±12.413	59.14	0.15±0.01
15	9	9	3	0.5	0.0225	8.275±0.393	45.566±13.426	236.701±66.806	22.11	0.23±0.01
16	3	9	5	0.5	0.0225	1.210±0.166	118.595±12.960	3.606±0.355	48.98	0.24±0.01

Mẫu	Thành phần					Cơ tính				Độ tan (%)	Độ dày (mm)
	Tinh bột (g)	Gelatin (g)	Glycerol (g)	Acid Acetic (g)	Curcumin (g)	Ứng suất kéo (MPa)	Độ giãn dài (%)	Mô đun đàn hồi (MPa)			
17	6	6	4	1	0.015	1.551±0.157	71.427±21.448	11.637±0.908	43.00	0.20±0.01	
18	3	9	5	1.5	0.0075	1.617±0.059	165.813±7.921	5.143±2.155	46.15	0.21±0.01	
19	6	6	4	1	0	1.684±0.104	84.754±19.209	12.504±3.456	52.13	0.18±0.01	
20	3	3	3	0.5	0.0225	0.349±0.028	41.345±1.271	3.115±1.972	53.85	0.17±0.01	
21	6	6	4	1	0.015	1.609±0.289	62.827±8.234	19.521±6.939	45.00	0.21±0.01	
22	9	3	5	1.5	0.0075	1.314±0.102	33.994±6.312	8.701±1.864	23.33	0.17±0.01	
23	9	3	3	0.5	0.0075	2.085±0.474	32.114±10.067	35.481±9.507	35.48	0.17±0.01	
24	6	6	4	1	0.015	1.379±0.249	69.356±12.195	7.819±1.972	41.03	0.20±0.01	
25	6	6	4	1	0.03	1.732±0.203	89.834±12.460	12.386±3.750	47.31	0.21±0.01	
26	9	9	5	1.5	0.0225	1.167±0.129	73.991±14.866	8.241±0.374	51.06	0.26±0.01	
27	9	3	5	0.5	0.0225	0.932±0.010	26.683±2.394	6.359±0.271	19.28	0.21±0.01	
28	6	6	4	2	0.015	1.288±0.128	94.886±16.675	6.943±1.197	32.14	0.16±0.01	
29	6	6	4	0	0.015	0.920±0.379	88.067±14.502	4.874±1.174	43.18	0.17±0.01	
30	3	3	5	1.5	0.0225	0.254±0.063	17.59±2.866	6.487±1.438	48.94	0.21±0.01	
31	6	6	6	1	0.015	0.469±0.097	80.816±40.224	2.584±0.158	64.13	0.23±0.01	
32	3	3	5	0.5	0.0075	0.404±0.078	37.171±11.509	4.891±2.100	65.96	0.17±0.01	

Bảng 3. 1. Bảng kết quả đo tính chất của màng

3.1. Ảnh hưởng của thành phần đến cơ tính

Sau khi xử lý số liệu ta được bảng sau:

Bảng 3.2. Ảnh hưởng của thành phần đến cơ tính

Yếu tố	Độ bền kéo		Độ dẫn dài		Mô đun đàn hồi	
	Giá trị hệ số b	Giá trị p	Giá trị hệ số b	Giá trị p	Giá trị hệ số b	Giá trị p
Constant	1.643	0.002	73.758	<0.001	14.876	0.357
x_1	1.069	0.022	-27.225	0.001	50.477	0.009
x_2	2.347	<0.001	56.824	<0.001	37.494	0.037
x_3	-3.107	<0.001	9.859	0.159	-102.379	<0.001
x_4	-0.044	0.914	6.966	0.304	0.772	0.962
x_5	-0.051	0.901	-2.275	0.730	2.184	0.892
$x_1 \cdot x_2$	-0.072	0.943	-76.225	0.001	61.182	0.143
$x_1 \cdot x_3$	-2.381	0.034	10.351	0.526	-115.495	0.012
$x_1 \cdot x_4$	0.273	0.787	-6.202	0.702	7.131	0.857
$x_1 \cdot x_5$	0.979	0.342	8.075	0.620	34.737	0.389
$x_2 \cdot x_3$	-3.284	0.007	31.749	0.070	-71.143	0.093
$x_2 \cdot x_4$	-1.620	0.129	16.282	0.325	-52.324	0.204
$x_2 \cdot x_5$	-0.939	0.361	-9.348	0.566	-23.912	0.550
$x_3 \cdot x_4$	-0.091	0.928	-5.400	0.739	-14.929	0.707

$x_3 \cdot x_5$	-0.848	0.398	-34.228	0.049	-12.834	0.741
$x_4 \cdot x_5$	-0.239	0.813	10.442	0.523	-42.769	0.293
x_1^2	2.042	0.017	-11.182	0.360	43.742	0.155
x_2^2	0.675	0.375	-9.492	0.434	4.187	0.887
x_3^2	2.423	0.007	-18.000	0.158	135.466	0.001
x_4^2	-0.809	0.291	13.569	0.271	-20.191	0.496
x_5^2	-0.147	0.844	9.004	0.461	-9.887	0.739

Qua bảng phân tích hồi quy về ảnh hưởng của thành phần, trong 5 yếu tố thì có 3 yếu tố có tác động nhiều đến cơ tính của màng là hàm lượng tinh bột, gelatin và glycerol. Cả 3 yếu tố đều là thành phần chính của màng với tỷ lệ phần trăm khối lượng lớn. So với chúng thì hàm lượng acid acetic và curcumin không ảnh hưởng nhiều đến cơ tính của màng do tỷ lệ của 2 yếu tố này thấp, đặc biệt là curcumin.

Về thành phần của hỗn hợp, tinh bột và gelatin là thành phần polymer chính làm nên màng. Nhưng khi chỉ có mặt của tinh bột thì các tính chất cơ học của màng sẽ kém vì giòn và dễ vỡ [42],[26]. Sự kết hợp giữa tinh bột và gelatin sẽ giúp cải thiện tính ứng dụng của màng hơn trong ngành bao bì thực phẩm. Nước là chất hóa dẻo chính nhưng khi chỉ dùng nước thì các liên kết tinh bột chưa được chặt chẽ và khi màng khô sẽ dễ để lại các vết nứt do sự co lại khi nước bay hơi nhanh trong quá trình sấy. Khi thêm glycerol vào, nó giống như một loại dầu “bôi trơn”, cho phép các chuỗi trượt lên nhau. Đồng thời, glycerol sẽ len vào giữa các polymer và làm giảm lực liên kết liên phân tử giữa các chuỗi polymer liên kết giúp tăng tính chất dẻo và độ trong của màng [43].

Acid acetic khi được thêm vào dung dịch nó sẽ tách một phần các nhánh khỏi chuỗi polymer. Đồng thời nó giải phóng các ion acetate và ion H^+ và các ion này phản ứng với nhóm hydroxyl của tinh bột giúp tinh bột dễ tan hơn trong nước, hỗn hợp được đồng nhất hơn [44]. Tuy nhiên, lượng acid acetic lại thấp nên không ảnh hưởng nhiều đến cơ

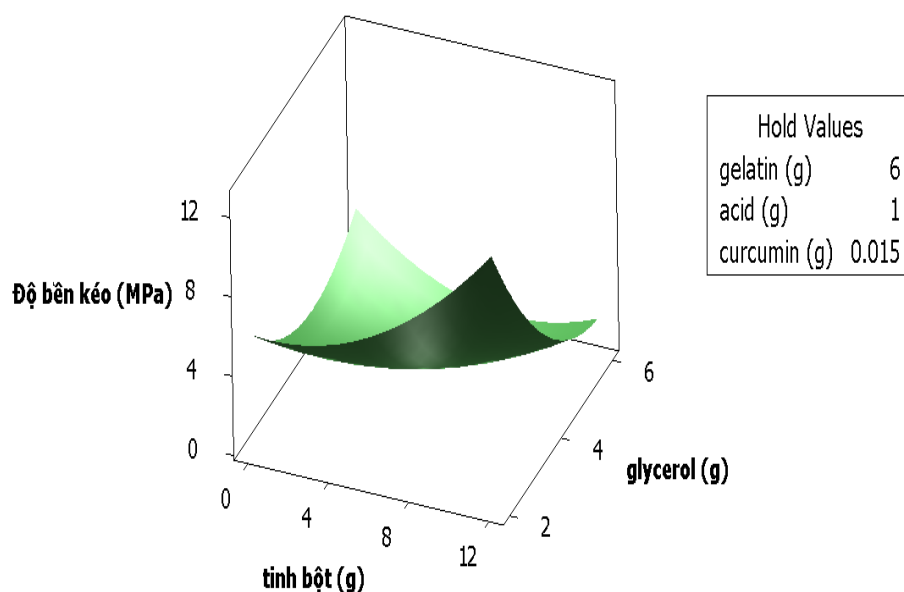
tính của màng. Curcumin có vai trò như chất tạo màu và góp phần gia tăng khả năng kháng oxy hóa cũng như đóng vai trò là chất chỉ thị màu đối với sự thay đổi pH của môi trường [45].

3.1.1. Độ bền kéo (*Tensile Strength*)

Hệ số tương quan $R^2 = 0.9276$ cho thấy mối liên hệ giữa số liệu thực nghiệm và mô hình toàn chặt chẽ.

Kết quả phân tích ANOVA cho thấy trong 5 yếu tố khảo sát, 3 yếu tố có giá trị p có ý nghĩa ($p < 0.05$) là: hàm lượng gelatin ($p = 0.022$), tinh bột ($p < 0.001$) và glycerol ($p < 0.001$). Ba yếu tố này có ảnh hưởng đến độ bền kéo của màng.

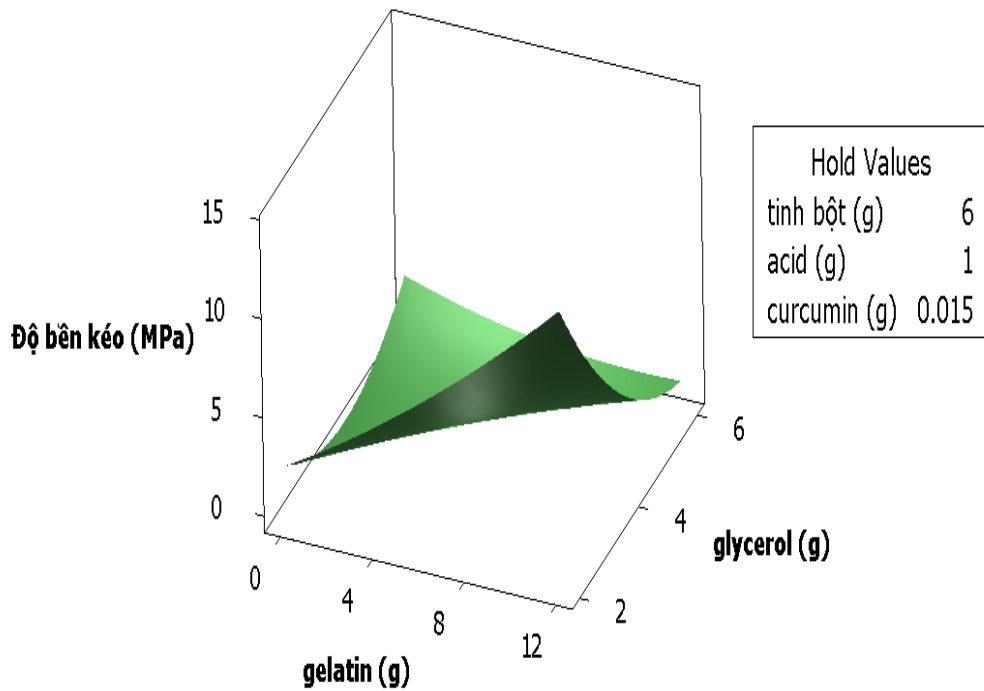
Hệ số hồi quy của hàm lượng tinh bột ($b_1 = 1.069$) và gelatin ($b_2 = 2.347$) cho thấy khi tăng hàm lượng tinh bột và gelatin thì độ bền kéo của màng tăng. Hàm lượng gelatin có ảnh hưởng nhiều hơn so với tinh bột ($b_1 < b_2$). Khi tăng 1g tinh bột thì độ bền kéo sẽ tăng 1.069 MPa. Đối với gelatin, độ bền kéo của màng sẽ tăng thêm 2.347 MPa khi tăng 1g gelatin. Ngược lại, hàm lượng glycerol tăng thì độ bền kéo của màng lại giảm. Khi tăng 1g glycerol thì độ bền kéo của màng giảm đi 3.107 MPa. Trong 3 yếu tố thì hàm lượng glycerol có tác động nhiều hơn đến độ bền kéo của màng ($b_3 = 3.107$). Công trình nghiên cứu của Q.P.Zhong và W.S.Zia cũng cho thấy khi tăng hàm lượng tinh bột thì độ bền kéo của màng tăng và glycerol và gelatin thì ngược lại [46].



Hình 3.1. Mô hình bề mặt đáp ứng về tương tác giữa tinh bột và glycerol ảnh hưởng đến độ bền kéo

Hình 3.1 thể hiện sự ảnh hưởng của hàm lượng tinh bột và glycerol đến độ bền kéo của màng khi 2 yếu tố này thay đổi còn 3 yếu tố còn lại được giữ ở giá trị trung bình không đổi (hàm lượng gelatin là 6 g, acid acetic là 1 g và curcumin là 0.015 g). Khi hàm lượng tinh bột ở mức thấp, độ bền kéo của màng của màng tăng khi tăng hàm lượng glycerol. Tuy nhiên khi lượng tinh bột ở mức cao, tăng lượng glycerol lên thì độ bền kéo lại có xu hướng giảm. Điều này cho thấy sự ảnh hưởng không đồng bộ của cặp yếu tố này. Khi hàm lượng tinh bột tăng, độ bền kéo của màng tăng hay không còn phụ thuộc vào hàm lượng glycerol.

So với các chất hóa dẻo khác, glycerol có kích thước đủ nhỏ, do đó nó có thể xâm nhập giữa các chuỗi polymer dễ dàng. Nhóm chức hydroxyl trong glycerol sẽ tương tác với nhóm hydroxyl trong tinh bột và với amine trong gelatin. Sự tương tác này sẽ làm tăng tính di động giữa các polymer và khiến các polymer dễ trượt lên nhau. Điều đó khiến màng mềm dẻo hơn và độ bền kéo của màng giảm [47].



Hình 3.2. Mô hình bề mặt đáp ứng về tương tác giữa gelatin và glycerol ảnh hưởng đến độ bền kéo

Hình 3.2 thể hiện sự ảnh hưởng của hàm lượng gelatin và glycerol đến độ bền kéo của màng khi 2 yếu tố này thay đổi còn 3 yếu tố còn lại được giữ ở giá trị trung bình không đổi (hàm lượng tinh bột là 6 g, acid acetic là 1 g và curcumin là 0.015 g).

Sự tương tác giữa gelatin và glycerol cũng tương tự như cặp yếu tố tinh bột và glycerol. Gelatin và glycerol đều được xem là tác nhân giúp màng trở nên mềm dẻo hơn khiến giá trị độ bền kéo giảm [26], [47].

Hệ số hồi quy chỉ sự tương tác $|b_{13}| < |b_{23}|$ cho thấy cặp yếu tố hàm lượng gelatin và glycerol có ảnh hưởng nhiều hơn so với cặp yếu tố hàm lượng tinh bột và glycerol.

3.1.2. Độ dãn dài (*Elongation at break*)

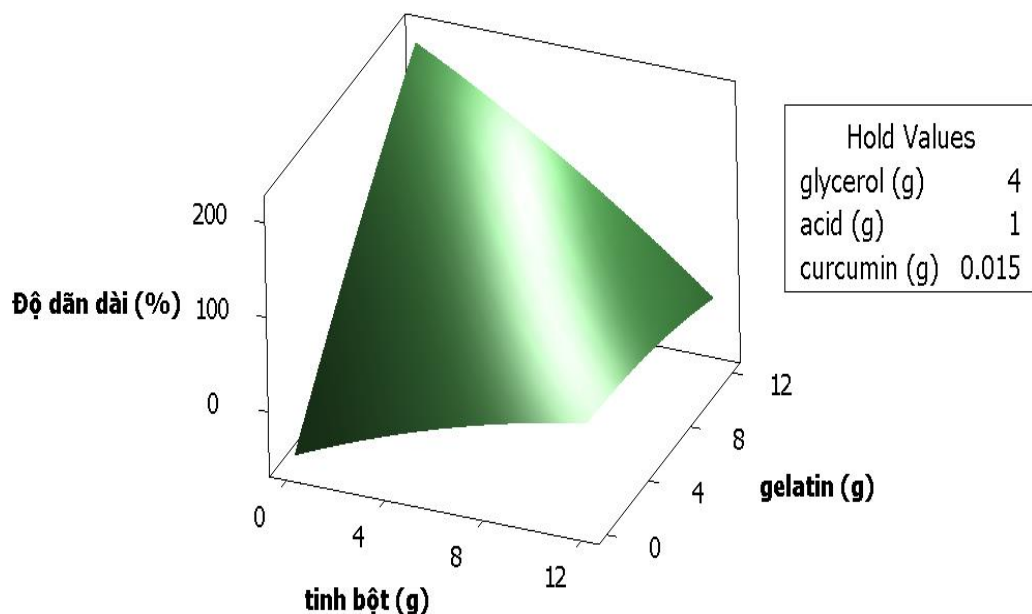
Hệ số tương quan $R^2 = 0.9282$ cho thấy mối liên hệ giữa số liệu thực nghiệm và mô hình chặt chẽ với nhau.

Theo kết quả phân tích thì có 2 yếu tố có giá trị $p < 0.05$ là hàm lượng tinh bột ($p = 0.001$) và hàm lượng gelatin ($p < 0.001$) có ý nghĩa trong việc ảnh hưởng đến độ dãn dài của

màng. Hệ số hồi quy cho thấy khi xét về mức độ ảnh hưởng thì hàm lượng gelatin có ảnh hưởng nhiều hơn so với tinh bột ($|b_1| > |b_2|$).

Hàm lượng tinh bột khi được tăng sẽ làm cho độ dẫn dài có xu hướng giảm ($b_1 = -27.225$). Kết quả này tương tự như trong nghiên cứu của Qiu-Ping Zhong and Wen-Shui Xia về tính chất của màng với chất hóa dẻo là glycerol. Tinh bột có hàm lượng amylopectin từ 70-80% và amylose 20-30%. Amylopectin có cấu trúc phân nhánh, trong khi amylose có cấu trúc mạch thẳng. Các nhánh tại amylopectin gây khó khăn trong việc tương tác với các phân tử amylopectin khác, vì vậy nó mang lại đặc tính giòn. Hàm lượng amylopectin trong tinh bột cao hơn amylose, do đó tinh bột có xu hướng giòn. Vì vậy khi lượng tinh bột nhiều sẽ gây ra việc màng giòn, cứng hơn nên khả năng kéo dài có xu hướng giảm [46].

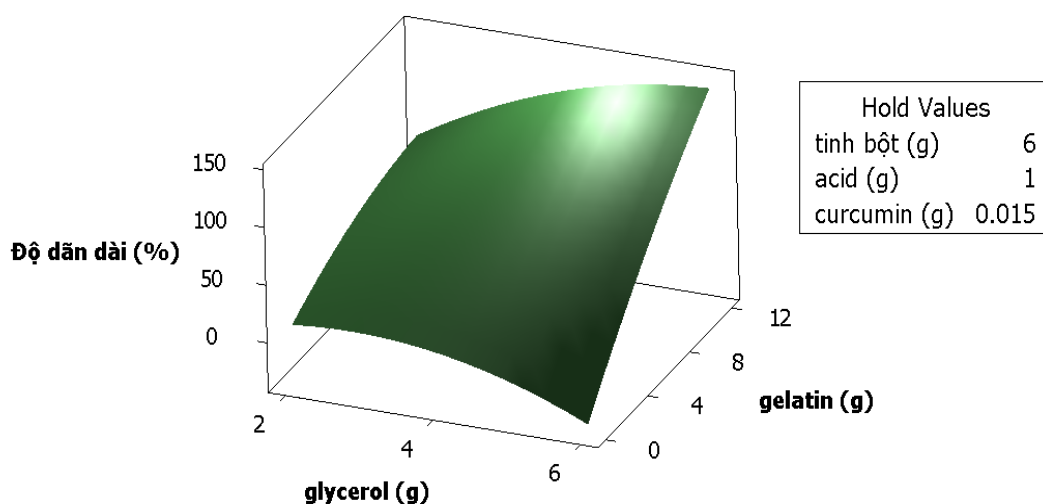
Hệ số hồi quy $b_2 = 56.824$ cho thấy khi tăng hàm lượng gelatin lên trong hỗn hợp thì giá trị độ dẫn dài lại được gia tăng. Điều này có thể nhận thấy trong nghiên cứu của W.Rodríguez-Castellanos và các cộng sự về các tính chất của màng polymer tinh bột/gelatin [48].



Hình 3.3. Mô hình bề mặt đáp ứng về sự tương tác giữa tinh bột và gelatin ảnh hưởng đến độ dẫn dài

Hình 3.3 thể hiện sự ảnh hưởng của hàm lượng tinh bột và gelatin đến độ dẫn dài khi 2 yếu tố này thay đổi còn 3 yếu tố còn lại được giữ ở giá trị trung bình không đổi (hàm lượng glycerol là 4 g, acid acetic là 1 g và curcumin là 0.015 g).

Hệ số hồi quy $b_{12} = -76.225$ cho thấy sự tương tác của cặp yếu tố hàm lượng tinh bột và gelatin sẽ làm giảm độ dẫn dài của màng. Khi hàm lượng tinh bột ở mức thấp, độ dẫn dài có xu hướng tăng nhiều khi tăng hàm lượng gelatin. Tuy nhiên, khi hàm lượng tinh bột ở mức cao, độ dẫn dài của màng gần như không thay đổi khi tăng lượng gelatin. Điều này thể hiện sự ảnh hưởng không đồng bộ của cặp yếu tố tinh bột và gelatin. Khi tăng hàm lượng tinh bột, độ dẫn dài của màng có tăng hay không còn phụ thuộc vào hàm lượng gelatin. Theo nghiên cứu của Al Hassan và Norziah, đối với màng polymer tinh bột được bổ sung gelatin khiến các phân tử gelatin có thể xen vào giữa các liên kết phân tử tinh bột với nhau, khiến các liên kết này kết dính tốt hơn. Khi đó gelatin hoạt động như một chất hóa dẻo khiến độ dẫn dài của màng được nâng cao [42]. Pranoto cùng các cộng sự cũng chỉ ra rằng một polysaccharide với chuỗi dài có thể liên kết với gelatin để cải thiện độ bền kéo cũng như tăng độ co dãn giữa các đại phân tử nhằm tăng sức căng khi đứt [49].



Hình 3.4. Mô hình bề mặt đáp ứng về sự tương tác của gelatin và glycerol ảnh hưởng đến độ dẫn dài

Theo kết quả phân tích, sự tương tác giữa hàm lượng gelatin và glycerol có ảnh hưởng đến độ dẫn dài của màng ($p = 0.070$). Khi giảm sự tương tác của cặp yếu tố này thì độ lớn độ dẫn dài của màng cũng giảm ($b_{23} = 31.749$). Khi tăng hàm lượng glycerol, độ dẫn dài của màng luôn tăng dù lượng gelatin ít hay nhiều.

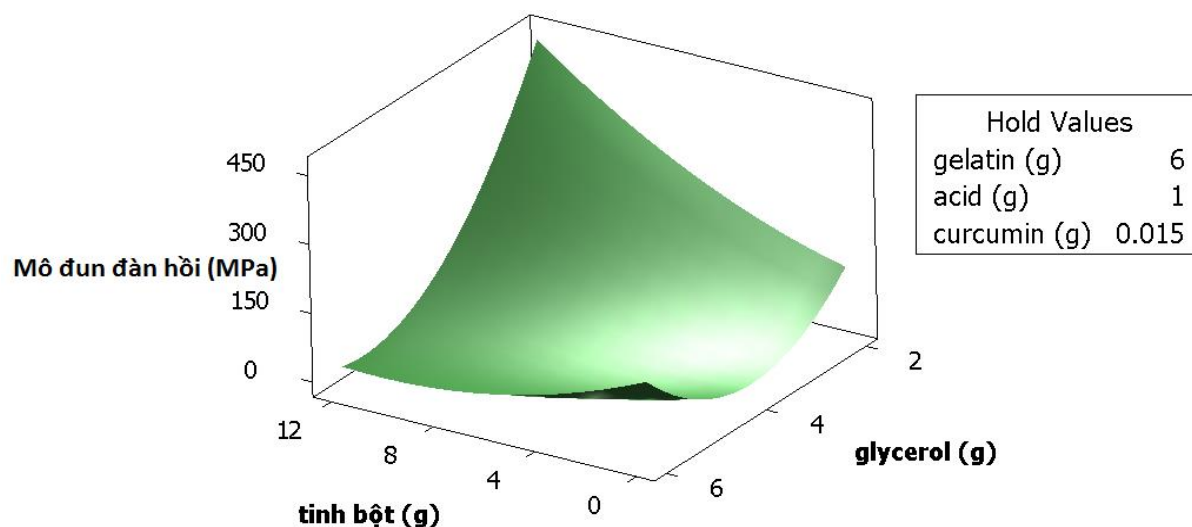
Độ bền kéo có giá trị nghịch biến so với độ dẫn dài. Độ bền kéo càng lớn thì độ dẫn dài của màng càng nhỏ. Điều này có thể nhận thấy trong nghiên cứu của W. Rodríguez-Castellanos và các cộng sự về các tính chất của màng polymer tinh bột/gelatin [48].

3.1.3. Mô đun đàn hồi (*Modulus Young*)

Hệ số tương quan $R^2 = 0.9019$ cho thấy có mối liên hệ giữa số liệu thực nghiệm và mô hình toán chặt chẽ.

Kết quả phân tích ANOVA cho thấy có 3 yếu tố là hàm lượng tinh bột ($p=0.009$), gelatin ($p=0.037$) và glycerol ($p<0.001$) có ý nghĩa trong việc ảnh hưởng đến mô đun đàn hồi. Trong 3 yếu tố, hàm lượng glycerol có ảnh hưởng nhiều nhất đến giá trị mô đun đàn hồi ($|b_3| > |b_1| > |b_2|$).

Cụ thể, hàm lượng tinh bột ($b_1 = 50.477$) và gelatin ($b_2 = 37.494$) khi được tăng sẽ làm cho giá trị mô đun đàn hồi của màng tăng lên. Hệ số hồi quy của glycerol là $b_3 = -102.379$ cho thấy khi tăng hàm lượng glycerol trong thành phần thì mô đun đàn hồi sẽ giảm. Điều này cũng được thể hiện ở nghiên cứu của Hendra Sahputra và các cộng sự về ảnh hưởng của glycerol đến mô đun đàn hồi. Mô đun đàn hồi là đại lượng cho biết độ cứng của màng. Giá trị của mô đun đàn hồi càng cao thì độ cứng càng tăng. Điều này cũng có thể lý giải khi có mặt của glycerol là tác nhân hóa dẻo sẽ giúp màng mềm dẻo hơn [50].



Hình 3.5. Mô hình bề mặt đáp ứng về sự tương tác của tinh bột và glycerol ảnh hưởng đến mô đun đàn hồi

Hình 3.5 thể hiện sự ảnh hưởng của hàm lượng tinh bột và glycerol đến mô đun đàn hồi khi 2 yếu tố này thay đổi còn 3 yếu tố còn lại được giữ ở giá trị trung bình không đổi (hàm lượng gelatin là 6 g, acid acetic là 1 g và curcumin là 0.015 g).

Hệ số hồi quy $b_{13} = -115.495$ cho thấy hàm lượng tinh bột và glycerol ảnh hưởng đến mô đun đàn hồi khá nhiều. Khi hàm lượng tinh bột ở mức thấp, mô đun đàn hồi có xu hướng tăng ít khi tăng hàm lượng glycerol. Sự thay đổi này đáng kể hơn khi tăng hàm lượng glycerol khi lượng tinh bột đang ở mức cao. Điều này cũng được chỉ ra ở nghiên cứu của Fishman và các cộng sự về sự ảnh hưởng của glycerol đến mô đun đàn hồi [51].

3.2. Ảnh hưởng của thành phần đến độ tan

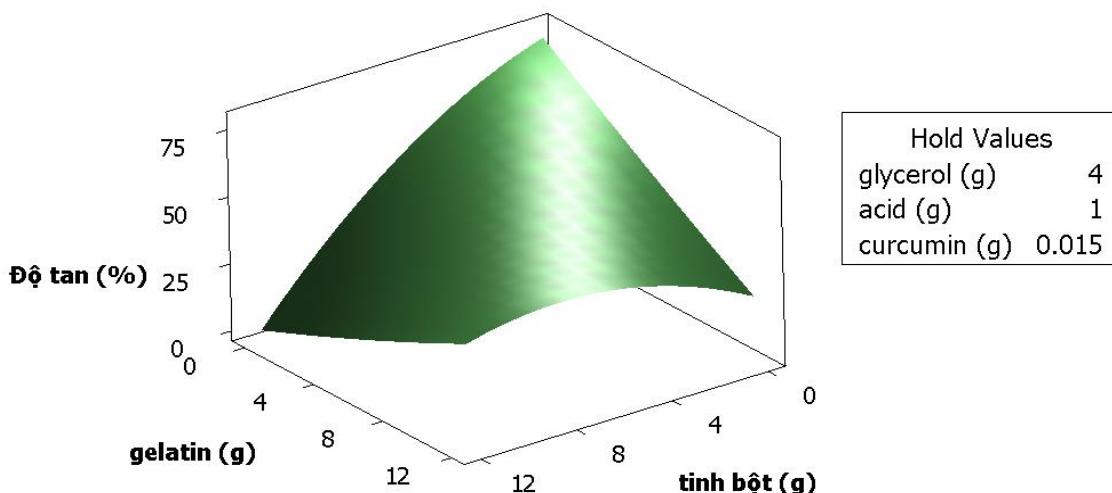
Bảng 3. 3. Ảnh hưởng của thành phần đến độ tan của màng

Yếu tố	Giá trị hệ số b	Giá trị p
Constant	44.102	<0.001
x_1	-15.360	0.003
x_2	-4.887	0.257

x_3	7.015	0.118
x_4	2.624	0.534
x_5	-0.845	0.840
$x_1 \cdot x_2$	22.856	0.044
$x_1 \cdot x_3$	-5.922	0.567
$x_1 \cdot x_4$	9.089	0.384
$x_1 \cdot x_5$	-4.588	0.656
$x_2 \cdot x_3$	17.604	0.107
$x_2 \cdot x_4$	13.096	0.218
$x_2 \cdot x_5$	6.301	0.542
$x_3 \cdot x_4$	-17.850	0.103
$x_3 \cdot x_5$	-8.180	0.422
$x_4 \cdot x_5$	13.342	0.210
x_1^2	-11.014	0.166
x_2^2	1.016	0.894
x_3^2	1.179	0.878
x_4^2	-4.490	0.557
x_5^2	6.693	0.390

Hệ số tương quan $R^2=0.785$ thể hiện mối liên hệ giữa số liệu thực nghiệm và mô hình toán khá chặt chẽ. Tuy nhiên, giá trị p này thấp hơn so với cơ tính, nhưng ta vẫn có thể dựa vào nó đánh giá sơ bộ sự ảnh hưởng của các yếu tố đến độ tan của màng.

Dựa vào kết quả phân tích ở bảng 3.3, ta thấy được hàm lượng tinh bột có ảnh hưởng mạnh đến độ tan của màng ($p = 0.003$). Khi tăng hàm lượng tinh bột thì độ tan của màng giảm ($b_1 = -15.3605$). Điều này được lý giải do tinh bột là thành phần chính tạo màng cũng như do nhóm hydroxyl ưa nước của tinh bột nên khi hàm lượng tinh bột tăng sẽ khiến độ tan của màng giảm.



Hình 3.6. Mô hình bề mặt đáp ứng về sự tương tác của tinh bột và gelatin ảnh hưởng đến độ tan




Hình 3.6 thể hiện sự ảnh hưởng của hàm lượng tinh bột và gelatin đến độ tan khi 2 yếu tố này thay đổi còn 3 yếu tố còn lại được giữ ở giá trị trung bình không đổi (hàm lượng glycerol là 4 g, acid acetic là 1 g và curcumin là 0.015 g. Biểu đồ cho thấy khi 1 trong 2 yếu tố hàm lượng tinh bột và gelatin lớn thì độ tan của màng đều có giá trị thấp. Khi hàm lượng gelatin ở mức thấp, độ tan có xu hướng tăng khi hàm lượng tinh bột giảm. Tinh bột và gelatin đều ít tan trong nước ở nhiệt độ phòng. Khi khảo sát độ tan của màng, ta chỉ khảo sát trong thời gian ngắn là 2 giờ nên điều này có thể lý giải cho việc khi tăng hàm lượng tinh bột và gelatin khiến độ tan của màng giảm.





Ngoài ra, nghiên cứu của Farahnaky and Saberi còn chỉ ra rằng độ tan của màng còn phụ thuộc vào hàm lượng glycerol. Họ đã chỉ ra rằng đã chỉ ra rằng việc bổ sung glycerol làm tăng độ hòa tan trong nước của tinh bột từ 11.7% đến 27.7% [43]. Glycerol khi thêm vào thành phần màng sẽ làm tăng độ tan của màng do trong phân tử glycerol có 3 nhóm

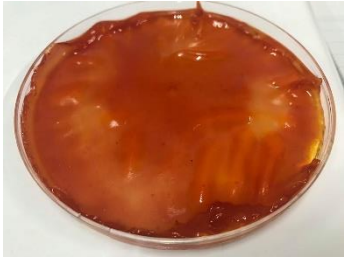
hydroxyl ưa nước. Các nghiên cứu của Ghanbarzadeh và các cộng sự cũng đạt kết quả tương tự khi thử nghiệm ở tinh bột ngô và khoai tây [52],[53].

3.3. Khảo sát sự thay đổi màu của màng theo pH môi trường

Bảng 3. 4 Khảo sát sự thay đổi màu theo pH

Mẫu	Hình ảnh	Thông số màu
pH = 4		L:71.3 ±1.97 a: -0.5 ±0.06 b:79.5 ±2.9 ΔE: 79.5 ±3.12
pH = 5		L:71.0 ±1 a:-2.3 ±0.44 b:72.8 ±0.5 ΔE:72.4 ±0.7
pH = 6		L:74.4 ±0.44 a:-3.6 ±0.5 b:74.6 ±2.1 ΔE:74.5 ±2.1

pH = 7		L:76.1 ±0.5 a:-2.1 ±0.12 b:77.9 ±0.6 ΔE:77.3 ±0.5
pH = 8		L:74.6 ±1.6 a:-5.7 ±0.44 b:65.7 ±2.6 ΔE: 65.3±2.7
pH = 9		L:68.4 ±0.9 a:6.9 ±3.3 b:71.3 ±1.2 ΔE: 71.6 ±3.5
pH = 10		L:58.2±1.4 a:19.5±2.2 b:60±1.9 ΔE:65.4±2.9

pH = 11		L:46.8 ±0.31 a:70 ±0.52 b:62 ±1.3 ΔE:98.5 ±1.4
---------	---	---

Quan sát bằng mắt thường, ta nhận thấy mẫu màng có sự thay đổi màu sắc chuyển từ màu vàng sang màu đỏ sậm khi pH môi trường càng lớn. Cụ thể, khi pH có giá trị từ 4 đến 8 ta thấy mẫu màng vẫn giữ nguyên màu vàng. Nhưng đến pH=9 thì mẫu màng có sự thay đổi màu sang đỏ và khi tăng pH môi trường lên thì sắc đỏ của màng càng sậm.

Bằng phần mềm Color Grab, ta xác định được các thông số màu L*,a*,b*. Dựa vào các thông số màu này, ta có thể nhận xét sự thay đổi màu của mẫu màng ở các môi trường có pH khác nhau.

Với, L* : độ sáng (L* càng lớn ý nói màu trên mẫu nghiêng về màu trắng).

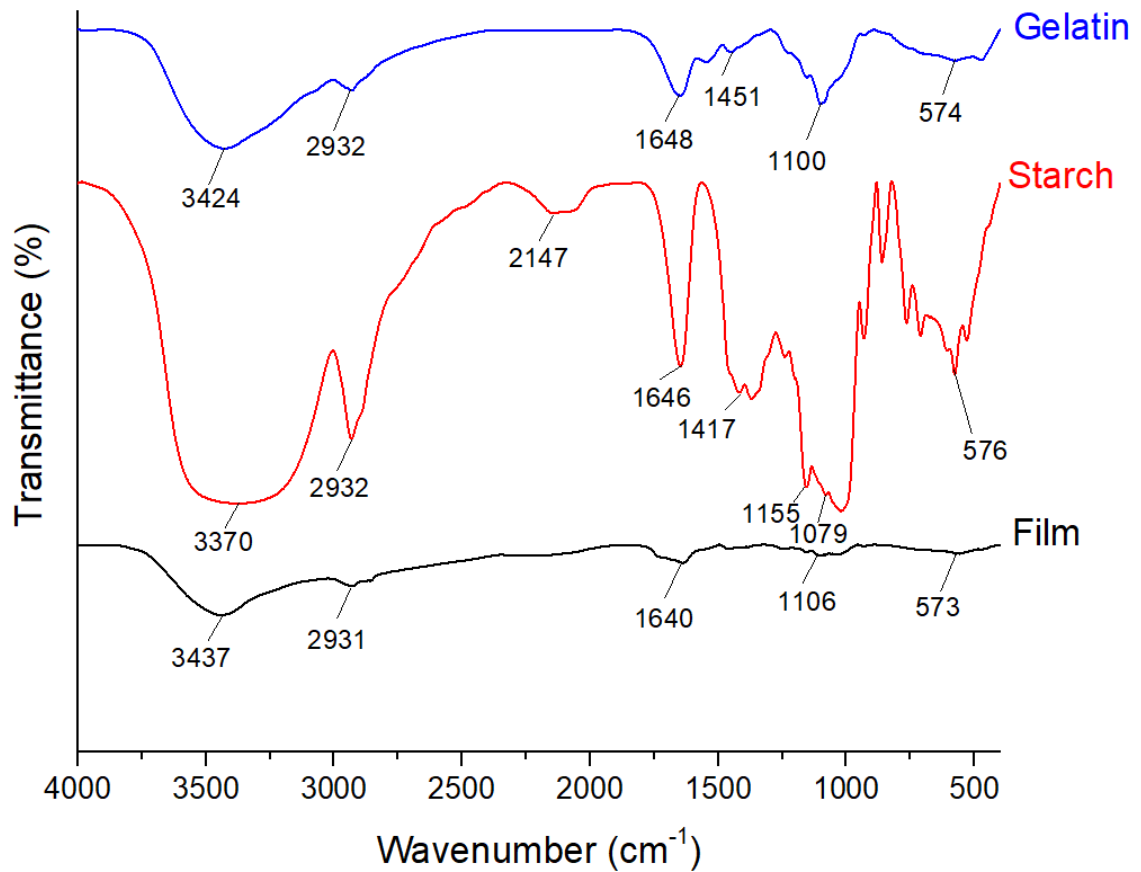
a* : tọa độ màu trên trục đỏ - lục (a* càng lớn ý nói màu trên mẫu nghiêng về màu đỏ).

b* : tọa độ màu trên trục vàng – lam (b* càng lớn ý nói màu trên mẫu nghiêng về màu vàng).

Quan sát ở bảng khảo sát sự thay đổi màu theo pH, ta nhận thấy các chỉ số này của màng thay đổi ở các môi trường pH khác nhau. Khi tăng pH môi trường thì chỉ số L* ở mẫu giảm, chứng tỏ màu của mẫu màng giảm độ sáng và màu dần đậm hơn. Từ pH=8 sang pH=9, chỉ số a* thay đổi đột ngột từ giá trị -5.7 sang 6.9 chứng tỏ mẫu màng có sự nghiêng về màu đỏ. Ở pH=10 và pH=11 thì giá trị a* lớn hơn nhiều so với các giá trị a* ở pH môi trường thấp. Màu đỏ của mẫu dần được thể hiện nhiều hơn. Sự thay đổi màu theo pH này cũng được thể hiện trong nghiên cứu của Musso cùng các cộng sự về bao bì thông minh khi bổ sung curcumin như chất chỉ thị màu [45].

Nguyên nhân dẫn đến hiện tượng đổi màu là do curcumin có tính chất chỉ thị màu từ vàng sáng đến cam đỏ. Curcumin chỉ thị được màu là do cơ chế: Tại vị trí Carbon đối xứng có β Hydro có tính acid, khi môi trường chuyển dần sang kiềm ($\text{pH} > 7.5$), dẫn đến việc đứt gãy cấu trúc phân tử, việc thay đổi cấu trúc phân tử dẫn đến hiện tượng thay đổi màu của các chất chỉ thị như phenolphthalein hay methyl da cam [45], [54].

3.4. Phân tích phổ hồng ngoại FTIR của màng



Hình 3.7. Phổ FTIR

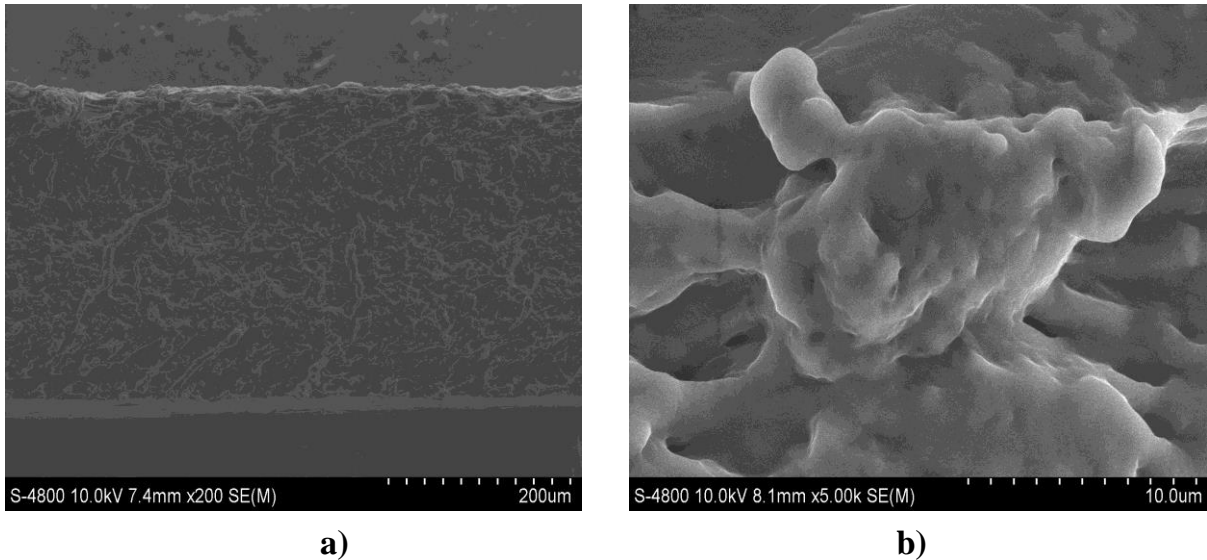
Bảng 3.5. Bảng phân tích phổ IR [55],[56]

Mẫu	Nhóm chức	Loại dao động	Peak(cm^{-1})	Cường độ
Gelatin	C-N	stretch	1100 cm^{-1}	Trung bình yếu
	C-H	bending	1451 cm^{-1}	Biến thiên
	C=O	stretch	1648 cm^{-1}	Mạnh
	-NH	stretch	3424 cm^{-1}	Trung bình
	C-H	stretch	2932 cm^{-1}	Mạnh
Tinh bột	C-O	stretch	1079 cm^{-1}	Mạnh
			1155 cm^{-1}	
	-C-H	bending	1417 cm^{-1}	Biến thiên
	C=O	stretch	1646 cm^{-1}	Mạnh
	C-H	stretch	2932 cm^{-1}	Mạnh
	-OH	(stretch, H-bonded)	3370 cm^{-1}	Mạnh
Màng	C-O	stretch	1106 cm^{-1}	Trung bình yếu
	C=O	stretch	1640 cm^{-1}	Biến thiên
	C-H	stretch	2931 cm^{-1}	Mạnh
	-NH hoặc -OH	stretch	3437 cm^{-1}	Mạnh

Ta thấy rằng ở mẫu gelatin, peak 3424 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm -OH hoặc -NH. Ở mẫu tinh bột, peak 3370 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm -OH. Khi có sự kết hợp giữa tinh bột và gelatin, màng xuất hiện peak 3437 cm^{-1} lệch về phía bên trái. Điều này cho thấy có sự

tương tác giữa nhóm hydroxyl trong tinh bột và nhóm amino trong gelatin, hình thành liên kết hydro.

3.5. Hình chụp SEM mặt cắt của màng



Hình 3.8. Chụp mặt cắt bằng SEM

Mỗi mẫu màng sau khi khô được lấy ra đều có bề mặt dưới trơn láng và bề mặt trên sần hơn. Bề mặt trên do sự tiếp xúc trực tiếp với không khí và ảnh hưởng của sự thoát hơi nước không đồng đều nên sẽ để lại những vết gồ ghề hoặc vết lõm khó nhận ra bằng mắt thường, còn bề mặt dưới do tiếp xúc trực tiếp với đáy đĩa petri nên khi khô trơn láng hơn.

Theo quan sát hình a, phần bề mặt gồ ghề nằm phía bên trên chính là bề mặt trên tiếp xúc với không khí của mẫu. Hình chụp mặt cắt ở đây cho thấy mẫu màng có cấu trúc đặc chứ không phải rỗng xốp. Điều này có thể lý giải do sự bổ sung gelatin và glycerol khiến cấu trúc màng trở nên chặt chẽ hơn. Các phân tử gelatin và glycerol sẽ chen vào giữa các liên kết tinh bột khiến các liên kết này kết dính nhau hơn, màng sẽ hạn chế được sự thoát hơi nước nên cấu trúc bên trong trở nên đặc hơn.

Hình b cho thấy cấu trúc bên trong với những liên kết của các phân tử tinh bột với nhau. Các liên kết này phân bố khá chặt chẽ với nhau nhưng vẫn còn những khoảng trống giữa chúng với kích thước khác nhau. Ngoài ra, ta quan sát bên trong cấu trúc màng có xuất

hiện các vết nứt phân bố không đều. Điều này có thể do lượng chất hóa dẻo là glycerol được thêm vào chưa đủ để có thể phá vỡ liên kết hydro liên phân tử và nội phân tử tinh bột, chen vào khoảng cách giữa các liên kết này khiến mạng liên kết chặt chẽ hơn giúp màng mềm dẻo chứ không giòn, cứng, dễ nứt. Nghiên cứu của Yunos và Rahman cũng chỉ ra sự ảnh hưởng của glycerol đến cấu trúc bên trong màng tinh bột [47]. Ngoài ra, những vết nứt này cũng có thể do lượng hơi nước thoát ra không đồng đều dẫn đến.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

Kết luận

Trong suốt thời gian tiến hành thí nghiệm, tôi đã làm được những yêu cầu đặt ra như:

- Xác định được tỷ lệ các chất thành phần trong việc tạo màng từ tinh bột, gelatin, glycerol, acid acetic và curcumin cũng như vai trò của chúng trong quá trình tạo màng.
- Khảo sát được tính chất cơ học, độ tan, độ dày của màng cũng như nhận xét được cấu trúc bề mặt thông qua phương pháp phân tích SEM và FTIR.
- Khảo sát tính chất chỉ thị màu của curcumin.

Từ những cơ sở như trên, tôi kết luận được như sau

- Hàm lượng tinh bột, gelatin và glycerol có ảnh hưởng nhiều nhất đến các tính chất cơ học cũng như độ tan, độ dày của màng. Hàm lượng acid acetic và curcumin không ảnh hưởng nhiều đến các tính chất trên.
- So với khi thành phần chỉ có một trong hai thành phần là tinh bột và gelatin thì màng với sự kết hợp của chúng cho kết quả các tính chất cơ học tốt hơn.
- Hàm lượng chất hóa dẻo là glycerol có tác động đến hầu hết các tính chất khảo sát ở trên, chứng tỏ vai trò thiết yếu của nó khi kết hợp nó với nước.

Kiến nghị

Bên cạnh những kết quả khảo sát được thì do thời gian tìm hiểu và thực hành còn hạn chế nên tôi có một số kiến nghị sau:

- Khảo sát độ thấm ẩm, khả năng truyền ánh sáng qua lớp màng cũng như tính chất màu của từng mẫu màng.
- Xác định thêm cấu trúc bên trong màng nhờ phương pháp XRD.
- Phân tích thêm bề mặt của màng bằng phương pháp SEM, phân tích ảnh hưởng của glycerol và acid acetic đến cấu trúc màng.
- Phân tích nhiệt phân hủy của màng bằng phương pháp DSC.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Trương Phước Nghĩa, "Luận văn Thạc sĩ hóa học Vật liệu nanocomposite phân hủy sinh học trên cơ sở hỗn hợp tinh bột và poly (vinyl alcohol)," Trường Đại học Khoa học Tự nhiên TP.HCM, 2010.
- [2] Ray Smith, *Biodegradable polymers for industrial applications*. CRC Press, 2005.
- [3] Nguyễn Thị Ngọc Hiền, "Báo cáo seminar Lý thuyết Tinh bột nano," Đại học Khoa học Tự nhiên TP.HCM 2007.
- [4] Lê Văn Hoàng, "Bài giảng tinh bột thực phẩm," Đại học Đà Nẵng 2008.
- [5] AJF Carvalho, AE Job, Neri Alves, AAS Curvelo, and A Carbohydrate Polymers Gandini, "Thermoplastic starch/natural rubber blends," (in E), vol. 53, no. 1, pp. 95-99, 2003.
- [6] Bùi Đức Hợi Lê Ngọc Tú (chủ biên), Lưu Duân, Ngô Hữu Hợp, Đặng Thị Thu, Nguyễn Trọng Cẩn, *Hóa học Thực phẩm*. NXB Khoa học Kỹ thuật Hà Nội, 1999.
- [7] RM McCready, Jack Guggolz, Vernon Silveira, and HS Owens, "Determination of starch and amylose in vegetables," (in E), *Analytical chemistry*, vol. 22, no. 9, pp. 1156-1158, 1950.
- [8] Mervyn J Miles, Victor J Morris, Paul D Orford, and Stephen G Ring, "The roles of amylose and amylopectin in the gelation and retrogradation of starch," (in E), *Carbohydrate research*, vol. 135, no. 2, pp. 271-281, 1985.
- [9] Bahram Khan, Muhammad Bilal Khan Niazi, Ghufrana Samin, and Zaib Jahan, "Thermoplastic starch: A possible biodegradable food packaging material—A review," (in E), *Journal of Food Process Engineering*, vol. 40, no. 3, p. e12447, 2017.
- [10] Catia Bastioli, *Handbook of biodegradable polymers*. iSmithers Rapra Publishing, 2005.
- [11] María Leonor Méndez-Hernández, José Luis Rivera-Armenta, Zahida Sandoval-Arellano, Beatriz Adriana Salazar-Cruz, and María Yolanda Chavez-Cinco, "Evaluation of Styrene Content over Physical and Chemical Properties of Elastomer/TPS-EVOH/Chicken Feather Composites," (in E), *Applications of Modified Starches*, p. 23, 2018.
- [12] M Mondragón, K Arroyo, and J Romero-Garcia, "Biocomposites of thermoplastic starch with surfactant," (in E), *Carbohydrate polymers*, vol. 74, no. 2, pp. 201-208, 2008.
- [13] RFT Stepto, "Thermoplastic starch," in *Macromolecular Symposia*, 2000, vol. 152, no. 1, pp. 73-82: Wiley Online Library.

- [14] Thierry Tran, Kuakoon Piyachomkwan, and Klanarong Sriroth, "Gelatinization and thermal properties of modified cassava starches," (in E), *Starch*, vol. 59, no. 1, pp. 46-55, 2007.
- [15] S Gaudin, D Lourdin, D Le Botlan, JL Ilari, and P Colonna, "Plasticisation and mobility in starch-sorbitol films," (in E), *Journal of Cereal Science*, vol. 29, no. 3, pp. 273-284, 1999.
- [16] Mingfu Huang, Jiugao Yu, and Xiaofei Ma, "Ethanolamine as a novel plasticiser for thermoplastic starch," (in E), *Polymer Degradation Stability*, vol. 90, no. 3, pp. 501-507, 2005.
- [17] ALM Smits, PH Kruiskamp, JJG Van Soest, and JFG Vliegenthart, "The influence of various small plasticisers and malto-oligosaccharides on the retrogradation of (partly) gelatinised starch," (in E), *Carbohydrate polymers*, vol. 51, no. 4, pp. 417-424, 2003.
- [18] P Veiga-Santos, LM Oliveira, MP Cereda, and ARP Scamparini, "Sucrose and inverted sugar as plasticizer. Effect on cassava starch–gelatin film mechanical properties, hydrophilicity and water activity," (in E), *Food Chemistry*, vol. 103, no. 2, pp. 255-262, 2007.
- [19] Ma Xiaofei, Yu Jiugao, and Feng Jin, "Urea and formamide as a mixed plasticizer for thermoplastic starch," (in E), *Polymer International*, vol. 53, no. 11, pp. 1780-1785, 2004.
- [20] Jin-hui Yang, Jiu-gao Yu, and Xiao-fei Ma, "Retrogradation of ethylenebisformamide and sorbitol plasticized corn starch (ESPTPS)," (in E), *Starch*, vol. 58, no. 11, pp. 580-586, 2006.
- [21] Mats Thunwall, Vanda Kuthanova, Antal Boldizar, and Mikael Rigdahl, "Film blowing of thermoplastic starch," (in E), *Carbohydrate Polymers*, vol. 71, no. 4, pp. 583-590, 2008.
- [22] Roberta CR Souza and Cristina T Andrade, "Investigation of the gelatinization and extrusion processes of corn starch," (in E), *Advances in Polymer Technology: Journal of the Polymer Processing Institute*, vol. 21, no. 1, pp. 17-24, 2002.
- [23] Rui Shi *et al.*, "Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending," (in E), *Carbohydrate polymers*, vol. 69, no. 4, pp. 748-755, 2007.
- [24] Kodjo Boady Djagny, Zhang Wang, and Shiyong Xu, "Gelatin: a valuable protein for food and pharmaceutical industries," (in E), *Critical reviews in food science nutrition*, vol. 41, no. 6, pp. 481-492, 2001.
- [25] IJ Haug and KI Draget, "Gelatin," in *Handbook of food proteins*: Elsevier, 2011, pp. 92-115.

- [26] I Arvanitoyannis, E Psomiadou, A Nakayama, S Aiba, and N Yamamoto, "Edible films made from gelatin, soluble starch and polyols, Part 3," (in E), *Food Chemistry*, vol. 60, no. 4, pp. 593-604, 1997.
- [27] JE Eastoe, "The amino acid composition of fish collagen and gelatin," (in E), *Biochemical Journal*, vol. 65, no. 2, p. 363, 1957.
- [28] Aea Bigi, G Cojazzi, S Panzavolta, K Rubini, and N Roveri, "Mechanical and thermal properties of gelatin films at different degrees of glutaraldehyde crosslinking," (in E), *Biomaterials*, vol. 22, no. 8, pp. 763-768, 2001.
- [29] Norhasyimi Rahmat, Ahmad Zuhairi Abdullah, and Abdul Rahman Mohamed, "Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: a critical review," (in E), *Renewable Sustainable Energy Reviews*, vol. 14, no. 3, pp. 987-1000, 2010.
- [30] Ralf Christoph, Bernd Schmidt, Udo Steinberner, Wolfgang Dilla, and Reetta Online-Ausgabe Karinen, Wiley-VCH, "Glycerol. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry," (in E), pp. 1-16, 2006.
- [31] MR Nanda, Z Yuan, W Qin, MA Poirier, and X Chunbao, "Purification of crude glycerol using acidification: effects of acid types and product characterization," (in E), *Austin Journal of Chemical Engineering*, vol. 1, no. 1, pp. 1-7, 2014.
- [32] César AG Quispe, Christian JR Coronado, and Joao A Carvalho Jr, "Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion," (in E), *Renewable Sustainable Energy Reviews*, vol. 27, pp. 475-493, 2013.
- [33] Maria Gullo, Cinzia Caggia, Luciana De Vero, and Paolo International journal of food microbiology Giudici, "Characterization of acetic acid bacteria in "traditional balsamic vinegar"," vol. 106, no. 2, pp. 209-212, 2006.
- [34] Carol S Johnston and Cindy A Medscape General Medicine Gaas, "Vinegar: medicinal uses and antiglycemic effect," vol. 8, no. 2, p. 61, 2006.
- [35] Bharat B Aggarwal *et al.*, "10 Curcumin—Biological and Medicinal Properties," (in E), 2006.
- [36] Christopher S Beevers and Shile Huang, "Pharmacological and clinical properties of curcumin," (in E), *Botanics: Targets Therapy*, vol. 1, no. 5, 2011.
- [37] I JECFA Stankovic, Rome, "Curcumin: Chemical and Technical Assessment (CTA)," (in E), vol. 8, 2004.
- [38] Alexios S Strimpakos and Ricky A Sharma, "Curcumin: preventive and therapeutic properties in laboratory studies and clinical trials," (in E), *Antioxidants redox signaling*, vol. 10, no. 3, pp. 511-546, 2008.

- [39] Preetha Anand, Ajaikumar B Kunnumakkara, Robert A Newman, and Bharat B Aggarwal, "Bioavailability of curcumin: problems and promises," (in E), *Molecular pharmaceuticals*, vol. 4, no. 6, pp. 807-818, 2007.
- [40] Keitaro Sou, Shunsuke Inenaga, Shinji Takeoka, and Eishun %J International journal of pharmaceuticals Tsuchida, "Loading of curcumin into macrophages using lipid-based nanoparticles," vol. 352, no. 1-2, pp. 287-293, 2008.
- [41] Sandra Acosta, Alberto Jiménez, Maite Cháfer, Chelo González-Martínez, and Amparo Food Hydrocolloids Chiralt, "Physical properties and stability of starch-gelatin based films as affected by the addition of esters of fatty acids," vol. 49, pp. 135-143, 2015.
- [42] AA Al-Hassan and MH Norziah, "Starch–gelatin edible films: Water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizers," (in E), *Food hydrocolloids*, vol. 26, no. 1, pp. 108-117, 2012.
- [43] Asgar Farahnaky, Bahareh Saberi, and Mahsa Journal of Texture Studies Majzoubi, "Effect of glycerol on physical and mechanical properties of wheat starch edible films," (in E), vol. 44, no. 3, pp. 176-186, 2013.
- [44] TM Ogunrinola and UG Akpan, "Production of Cassava Starch Bioplastic Film Reinforced with Poly-Lactic Acid (PLA)," (in E), 2018.
- [45] Yanina S Musso, Pablo R Salgado, and Adriana N Food hydrocolloids Mauri, "Smart edible films based on gelatin and curcumin," (in E), vol. 66, pp. 8-15, 2017.
- [46] Qiu-Ping Zhong and Wen-Shui Xia, "Physicochemical properties of edible and preservative films from chitosan/cassava starch/gelatin blend plasticized with glycerol," (in E), *Food Technology Biotechnology*, vol. 46, no. 3, pp. 262-269, 2008.
- [47] MZB Yunos and WAWA Journal of Applied Sciences Rahman, "Effect of glycerol on performance rice straw/starch based polymer," (in E), vol. 11, no. 13, pp. 2456-2459, 2011.
- [48] Wendy Rodríguez-Castellanos, Francisco Javier Flores-Ruiz, Fernando Martínez-Bustos, Fernando Chiñas-Castillo, and Francisco Javier Journal of Applied Polymer Science Espinoza-Beltrán, "Nanomechanical properties and thermal stability of recycled cellulose reinforced starch–gelatin polymer composite," (in E), vol. 132, no. 14, 2015.
- [49] Yudi Pranoto, Chong Min Lee, Hyun Jin LWT-Food Science Park, and Technology, "Characterizations of fish gelatin films added with gellan and κ -carrageenan," (in E), vol. 40, no. 5, pp. 766-774, 2007.
- [50] Muhammad Hendra Sahputra Ginting, Fauzy Ramadhan Tarigan, and Annisa Maharani Singgih, "Effect of gelatinization temperature and chitosan on

- mechanical properties of bioplastics from avocado seed starch (*Persea Americana* mill) with plasticizer glycerol," (in E), 2015.
- [51] ML Fishman, DR Coffin, JJ Unruh, T Journal of Macromolecular Science Ly, Part A: Pure, and Applied Chemistry, "Pectin/starch/glycerol films: blends or composites?," (in E), vol. 33, no. 5, pp. 639-654, 1996.
- [52] Babak Ghanbarzadeh, Hadi Almasi, Ali A Innovative food science Entezami, and emerging technologies, "Physical properties of edible modified starch/carboxymethyl cellulose films," (in E), vol. 11, no. 4, pp. 697-702, 2010.
- [53] Natta Laohakunjit and Athapol %J Starch-Stärke Noomhorm, "Effect of plasticizers on mechanical and barrier properties of rice starch film," (in E), vol. 56, no. 8, pp. 348-356, 2004.
- [54] Mohammad Porgham Daryasari, Mohammad Reza Akhgar, Fatemeh Mamashli, Bahareh Bigdeli, and Mehdi Rsc Advances Khoobi, "Chitosan-folate coated mesoporous silica nanoparticles as a smart and pH-sensitive system for curcumin delivery," (in E), vol. 6, no. 107, pp. 105578-105588, 2016.
- [55] Mona Aghazadeh, Roselina Karim, Russly Abdul Rahman, Muhammad Tauseef Sultan, Maryam Paykary, and Stuart Czech Journal of Food Sciences Johnson, "Effect of glycerol on the physicochemical properties of cereal starch films," vol. 36, no. 5, pp. 403-409, 2018.
- [56] MC López-Chavez, G Osorio-Revilla, S Arellano-Cárdenas, T Gallardo-Velázquez, SO Flores-Valle, and MS Revista Mexicana de Ingeniería Química López-Cortez, "PREPARATION OF STARCH/CLAY/GLYCEROL NANOCOMPOSITE FILMS AND THEIR FTIR, XRD, SEM AND MECHANICAL CHARACTERIZATIONS," vol. 16, no. 3, pp. 793-804, 2017.

PHỤ LỤC

Phụ lục 1: Tỷ lệ thành phần theo phần trăm khối lượng

Mẫu	tinh bột %	gelatin %	glycerol %	acid acetic%	curcumin %
1	35.26	35.26	23.51	5.88	0.09
2	52.14	26.07	17.38	4.34	0.07
3	35.26	35.26	23.51	5.88	0.09
4	19.35	58.04	19.35	3.22	0.05
5	54.47	0.00	36.31	9.08	0.14
6	38.29	38.29	21.27	2.13	0.03
7	39.99	39.99	13.33	6.66	0.03
8	35.26	35.26	23.51	5.88	0.09
9	18.16	54.47	18.16	9.08	0.14
10	54.47	18.16	18.16	9.08	0.14
11	26.07	52.14	17.38	4.34	0.07
12	39.97	39.97	13.32	6.66	0.07
13	0.00	54.47	36.31	9.08	0.14
14	28.55	28.55	28.55	14.28	0.07
15	41.82	41.82	13.94	2.32	0.10
16	17.12	51.36	28.53	2.85	0.13
17	35.26	35.26	23.51	5.88	0.09
18	16.21	48.63	27.02	8.10	0.04
19	35.29	35.29	23.53	5.88	0.00
20	31.50	31.50	31.50	5.25	0.24
21	35.26	35.26	23.51	5.88	0.09

22	48.63	16.21	27.02	8.10	0.04
23	58.04	19.35	19.35	3.22	0.05
24	35.26	35.26	23.51	5.88	0.09
25	35.23	35.23	23.49	5.87	0.18
26	36.70	36.70	20.39	6.12	0.09
27	51.36	17.12	28.53	2.85	0.13
28	33.31	33.31	22.20	11.10	0.08
29	37.46	37.46	24.98	0.00	0.09
30	23.96	23.96	39.93	11.98	0.18
31	31.55	31.55	31.55	5.26	0.08
32	26.07	26.07	43.45	4.34	0.07

Phụ lục 2: Khối lượng màng sau khi khô

Mẫu	Khối lượng màng sau khô (g)	Lượng nước bay hơi (%)
1	2.11	78.90
2	2.17	78.30
3	2.06	79.40
4	2.41	75.90
5	1.38	86.20
6	1.75	82.50
7	2.25	77.50
8	2.01	79.90
9	1.72	82.80
10	1.34	86.60

11	1.69	83.10
12	1.81	81.90
13	1.74	82.60
14	1.95	80.50
15	2.06	79.40
16	2.32	76.80
17	2.16	78.40
18	2.07	79.30
19	1.73	82.70
20	1.14	88.60
21	2.12	78.80
22	1.45	85.50
23	1.53	84.70
24	1.65	83.50
25	1.65	83.50
26	2.28	77.20
27	1.5	85.00
28	1.62	83.80
29	1.75	82.50
30	1.62	83.80
31	1.75	82.50
32	2.2	78.00

Phụ lục 3: Độ tan của màng

Mẫu	Mẫu ban đầu (g)	Mẫu sau ngâm (g)	Độ tan (%)
1	1	0.56	43.90
2	1	0.85	15.22
3	1	0.55	45.45
4	1	0.69	30.77
5	1	0.43	56.67
6	1	0.56	44.19
7	1	0.52	47.87
8	1	0.52	48.39
9	1	0.46	53.93
10	1	0.56	43.75
11	1	0.70	29.67
12	1	0.79	20.83
13	1	0.53	47.06
14	1	0.41	59.14
15	1	0.78	22.11
16	1	0.51	48.98
17	1	0.57	43.00
18	1	0.54	46.15
19	1	0.48	52.13
20	1	0.46	53.85
21	1	0.55	45.00
22	1	0.77	23.33

23	1	0.65	35.48
24	1	0.59	41.03
25	1	0.53	47.31
26	1	0.49	51.06
27	1	0.81	19.28
28	1	0.68	32.14
29	1	0.57	43.18
30	1	0.51	48.94
31	1	0.36	64.13
32	1	0.34	65.96

Phụ lục 4: Kết quả cơ tính của màng

Mẫu	Độ bền kéo (MPa)	Độ giãn dài (%)	Mô đun đàn hồi (MPa)
mẫu 1	1.546	75.992	12.584
	1.458	68.714	11.555
	1.502	70.558	12.054
TB	1.502	71.755	12.064
mẫu 2	3.232	45.166	80.203
	3.987	66.016	104.635
	3.299	54.629	66.209
TB	3.506	55.270	83.682
mẫu 3	1.686	79.176	15.074
	1.197	67.317	6.899
	1.600	103.873	8.344
TB	1.494	83.455	10.106

mẫu 4	6.667	131.924	56.649
	5.556	127.309	48.779
	3.333	108.409	35.649
TB	5.185	122.525	47.026
mẫu 5	0.850	38.621	4.190
	0.694	36.198	5.078
	0.521	15.358	4.926
TB	0.688	30.059	4.731
mẫu 6	2.448	83.308	31.680
	2.573	92.363	33.861
	2.853	78.626	57.500
TB	2.625	84.766	41.014
mẫu 7	5.206	56.858	127.374
	7.968	52.190	197.349
	7.453	46.890	245.631
TB	6.876	51.979	190.118
mẫu 8	1.917	78.626	12.797
	1.979	69.061	14.474
	1.792	76.300	12.335
TB	1.896	74.662	13.202
mẫu 9	4.033	136.775	21.791
	3.667	141.951	21.934
	3.576	155.469	24.546
TB	3.759	144.732	22.757
mẫu 10	4.759	52.730	162.137
	4.148	56.201	98.919

	4.510	46.269	126.894
TB	4.472	51.733	129.317
mẫu 11	5.333	110.314	69.643
	3.760	92.978	50.572
	4.375	117.023	47.308
TB	4.489	106.772	55.841
mẫu 12	8.600	51.959	255.318
	6.875	10.935	299.916
	8.292	25.151	388.093
TB	7.922	29.348	314.442
mẫu 13	4.365	75.332	59.219
	4.125	77.882	40.733
	4.725	81.329	68.053
TB	4.405	78.181	56.002
mẫu 14	0.267	12.497	26.855
	0.333	46.130	6.174
	0.408	50.589	4.620
TB	0.336	36.405	12.550
mẫu 15	8.333	61.066	283.020
	7.857	38.077	160.119
	8.636	37.554	266.963
TB	8.275	45.566	236.701
mẫu 16	1.208	132.337	3.488
	1.377	116.855	4.005
	1.045	106.592	3.324
TB	1.210	118.595	3.606

mẫu 17	1.373	47.944	10.699
	1.614	89.981	11.700
	1.667	76.356	12.512
TB	1.551	71.427	11.637
mẫu 18	1.580	165.471	3.744
	1.587	173.900	4.060
	1.685	158.069	7.624
TB	1.617	165.813	5.143
mẫu 19	1.614	84.124	9.240
	1.635	104.271	12.148
	1.804	65.868	16.124
TB	1.684	84.754	12.504
mẫu 20	0.333	42.813	2.801
	0.381	40.611	3.743
	0.333	40.611	2.800
TB	0.349	41.345	3.115
mẫu 21	1.403	61.573	14.131
	1.485	55.292	17.081
	1.939	71.616	27.350
TB	1.609	62.827	19.521
mẫu 22	1.196	27.927	7.389
	1.373	40.525	7.879
	1.373	33.531	10.834
TB	1.314	33.994	8.701
mẫu 23	2.471	38.123	41.292
	1.556	20.492	24.510

	2.229	37.727	40.642
TB	2.085	32.114	35.481
mẫu 24	1.156	59.571	6.302
	1.333	65.478	7.106
	1.647	83.018	10.048
TB	1.379	69.356	7.819
mẫu 25	1.508	76.112	8.833
	1.905	100.442	16.306
	1.783	92.948	12.018
TB	1.732	89.834	12.386
mẫu 26	1.302	88.449	8.632
	1.045	58.748	8.205
	1.154	74.777	7.887
TB	1.167	73.991	8.241
mẫu 27	0.922	28.966	6.200
	0.933	26.892	6.205
	0.941	24.191	6.672
TB	0.932	26.683	6.359
mẫu 28	1.222	103.992	5.666
	1.436	75.641	8.039
	1.206	105.026	7.124
TB	1.288	94.886	6.943
mẫu 29	0.700	104.431	4.792
	0.702	82.959	3.744
	1.357	76.810	6.087
TB	0.920	88.067	4.874

mẫu 30	0.246	17.680	4.890
	0.196	14.680	7.680
	0.321	20.410	6.890
TB	0.254	17.590	6.487
mẫu 31	0.409	68.651	2.613
	0.580	125.718	2.414
	0.417	48.078	2.725
TB	0.469	80.816	2.584
mẫu 32	0.317	24.274	2.759
	0.467	46.396	6.958
	0.428	40.844	4.957
TB	0.404	37.171	4.891

Phụ lục 5: Quá trình tạo màng

Mẫu	Thời gian khuấy (phút)	Khối lượng trước khuấy (g)	Khối lượng sau khuấy (g)	Lượng nước mất đi (g)	Lượng nước mất đi (%)
1	35	116.96	98.83	18.13	15.50
2	40	123.30	112.50	10.80	8.76
3	30	117.10	98.92	15.30	15.53
4	75	114.30	81.80	32.50	28.43
5	75	111.28	89.88	21.40	19.23
6	20	122.30	106.90	15.40	12.59
7	25	121.20	111.74	9.46	7.81

8	30	116.90	99.21	18.52	15.13
9	70	117.50	97.39	20.11	17.11
10	30	117.52	112.42	5.10	4.34
11	60	122.90	108.90	14.00	11.39
12	40	115.00	98.10	16.90	14.70
13	60	111.00	87.60	23.40	21.08
14	85	109.10	76.35	32.75	30.02
15	60	122.70	112.10	10.60	8.64
16	70	118.80	81.70	37.10	31.23
17	30	117.02	99.09	16.68	15.32
18	30	118.30	98.79	19.51	16.49
19	35	114.93	101.57	13.36	11.62
20	30	110.70	92.60	18.10	16.35
21	30	117.10	98.97	16.07	15.48
22	30	117.42	109.02	8.40	7.15
23	20	114.70	106.20	8.50	7.41
24	25	117.27	109.17	8.10	6.91
25	25	119.58	105.30	14.28	11.94
26	35	125.80	115.31	10.49	8.34
27	25	118.59	110.70	7.89	6.65
28	25	118.05	110.78	7.27	6.16
29	50	115.86	96.80	19.06	16.45
30	50	114.20	81.20	33.00	28.90
31	35	119.13	105.83	13.30	11.16
32	45	110.51	93.66	16.85	15.25

Phụ lục 6: Kết quả độ bền kéo thực nghiệm và theo mô hình

Obs	StdOrder	Độ bền		SE Fit	Residual	St	Resid
		kéo	(MPa)				
1	1	1.502	1.643	0.394	-0.141		-0.16
2	2	3.506	4.755	0.763	-1.249		-2.00
3	3	1.494	1.643	0.394	-0.149		-0.16
4	4	5.185	5.831	0.909	-0.646		-1.69
5	5	0.688	-0.029	0.763	0.717		1.15
6	6	2.625	1.959	0.922	0.665		1.90
7	7	6.876	6.877	0.909	-0.001		-0.00
8	8	1.896	1.643	0.394	0.253		0.28
9	9	3.759	4.299	0.936	-0.540		-1.73
10	10	4.472	4.477	0.936	-0.004		-0.01
11	11	4.489	4.666	0.763	-0.177		-0.28
12	12	7.922	6.891	0.772	1.031		1.68
13	13	4.405	2.616	0.763	1.789		2.86 R
14	14	0.336	1.320	0.909	-0.984		-2.57 R
15	15	8.275	7.942	0.936	0.333		1.07
16	16	1.210	1.428	0.927	-0.218		-0.65
17	17	1.551	1.643	0.394	-0.092		-0.10
18	18	1.617	1.826	0.922	-0.208		-0.59
19	19	1.684	1.546	0.769	0.138		0.22
20	20	0.349	0.999	0.936	-0.650		-2.08 R
21	21	1.609	1.643	0.394	-0.034		-0.04
22	22	1.314	0.986	0.922	0.328		0.93
23	23	2.085	2.196	0.909	-0.110		-0.29
24	24	1.379	1.643	0.394	-0.264		-0.29
25	25	1.732	1.444	0.763	0.288		0.46
26	26	1.167	0.739	0.927	0.428		1.27
27	27	0.932	0.614	0.927	0.318		0.95
28	28	1.288	0.789	0.763	0.499		0.80
29	29	0.920	0.878	0.763	0.042		0.07
30	30	0.254	0.809	0.927	-0.555		-1.65
31	31	0.469	0.959	0.772	-0.490		-0.80
32	32	0.404	0.722	0.922	-0.318		-0.90

Phụ lục 7: Kết quả độ dẫn dài thực nghiệm và theo mô hình

Obs	StdOrder	Độ dẫn dài (%)	Fit	SE Fit	Residual	St Resid
1	1	71.755	73.758	6.321	-2.003	-0.14
2	2	55.270	35.352	12.228	19.919	1.99
3	3	83.455	73.758	6.321	9.697	0.67
4	4	120.051	109.627	14.575	10.424	1.70
5	5	30.059	7.442	12.228	22.617	2.25 R
6	6	84.766	88.901	14.780	-4.135	-0.73
7	7	51.979	47.662	14.575	4.317	0.70
8	8	74.662	73.758	6.321	0.904	0.06
9	9	144.732	136.662	15.004	8.070	1.61
10	10	51.733	60.782	15.004	-9.049	-1.81
11	11	106.772	121.089	12.228	-14.318	-1.43
12	12	29.348	36.248	12.372	-6.900	-0.70
13	13	78.181	89.801	12.228	-11.620	-1.16
14	14	36.405	33.437	14.575	2.968	0.48
15	15	45.566	47.159	15.004	-1.593	-0.32
16	16	118.595	116.678	14.865	1.917	0.35
17	17	71.427	73.758	6.321	-2.331	-0.16
18	18	165.813	160.286	14.780	5.527	0.98
19	19	84.754	85.037	12.335	-0.282	-0.03
20	20	41.345	44.287	15.004	-2.942	-0.59
21	21	62.827	73.758	6.321	-10.931	-0.75
22	22	33.994	45.585	14.780	-11.591	-2.06 R
23	23	32.114	38.808	14.575	-6.694	-1.09
24	24	69.356	73.758	6.321	-4.402	-0.30
25	25	89.834	80.486	12.228	9.348	0.93
26	26	73.991	78.181	14.865	-4.190	-0.78
27	27	26.683	41.884	14.865	-15.201	-2.81 R
28	28	94.886	94.293	12.228	0.594	0.06
29	29	88.067	80.362	12.228	7.705	0.77
30	30	17.590	23.129	14.865	-5.539	-1.03
31	31	80.816	65.617	12.381	15.198	1.54
32	32	37.171	42.655	14.780	-5.484	-0.97

Phụ lục 8: Kết quả mô đun đàn hồi thực nghiệm và theo mô hình

Obs	StdOrder	Mô đun đàn hồi (MPa)	Fit	SE Fit	Residual	St Resid
1	1	12.064	14.876	15.483	-2.812	-0.08
2	2	83.682	109.095	29.951	-25.413	-1.03
3	3	10.106	14.876	15.483	-4.771	-0.13
4	4	47.026	81.935	35.701	-34.910	-2.32 R
5	5	4.731	-18.431	29.951	23.162	0.94
6	6	41.014	18.000	36.204	23.014	1.67
7	7	190.118	206.841	35.701	-16.723	-1.11
8	8	13.202	14.876	15.483	-1.674	-0.05
9	9	22.757	39.720	36.753	-16.963	-1.39
10	10	129.317	133.931	36.753	-4.615	-0.38
11	11	55.841	56.557	29.951	-0.716	-0.03
12	12	314.442	246.617	30.305	67.826	2.81 R
13	13	56.002	8.142	29.951	47.859	1.95
14	14	12.550	53.560	35.701	-41.011	-2.73 R
15	15	236.701	235.214	36.753	1.486	0.12
16	16	3.606	3.441	36.411	0.165	0.01
17	17	11.637	14.876	15.483	-3.239	-0.09
18	18	5.143	0.578	36.204	4.564	0.33
19	19	12.504	2.806	30.215	9.698	0.40
20	20	3.115	25.916	36.753	-22.801	-1.86
21	21	19.521	14.876	15.483	4.644	0.13
22	22	8.701	-8.212	36.204	16.913	1.23
23	23	35.481	58.042	35.701	-22.561	-1.50
24	24	7.819	14.876	15.483	-7.058	-0.20
25	25	12.386	7.173	29.951	5.212	0.21
26	26	8.241	-10.110	36.411	18.352	1.39
27	27	6.359	-6.155	36.411	12.514	0.95
28	28	6.943	-4.543	29.951	11.486	0.47
29	29	4.874	-6.086	29.951	10.960	0.45
30	30	6.487	12.423	36.411	-5.936	-0.45
31	31	2.584	47.963	30.327	-45.379	-1.88
32	32	4.891	6.165	36.204	-1.274	-0.09

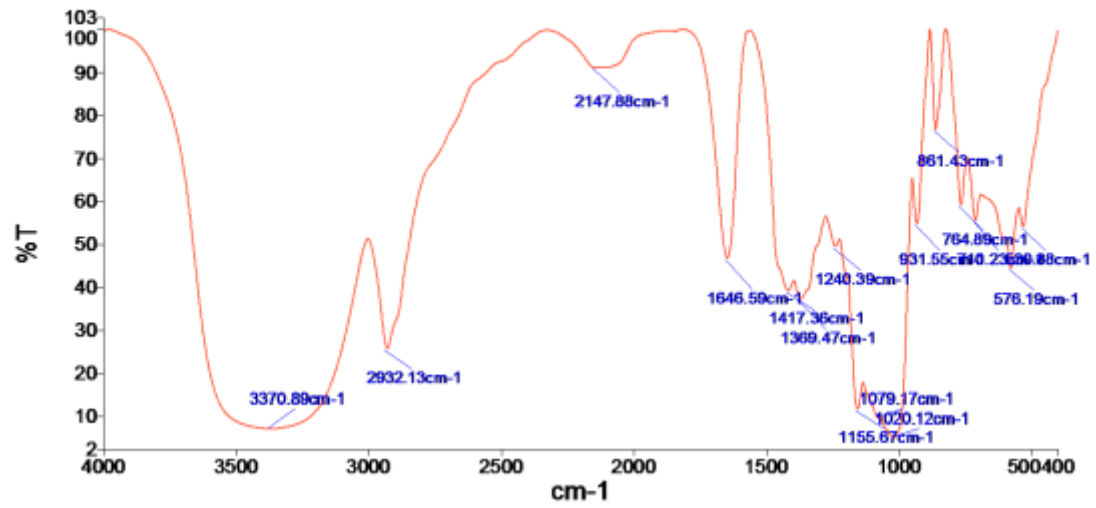
Phụ lục 9: Kết quả độ tan thực nghiệm và theo mô hình

Obs	StdOrder	Độ tan (%)	Fit	SE Fit	Residual	St Resid	
1	1	43.902	44.103	4.006	-0.200	-0.02	
2	2	15.217	17.728	7.750	-2.511	-0.39	
3	3	45.455	44.103	4.006	1.352	0.15	
4	4	30.769	24.796	9.238	5.973	1.53	
5	5	56.667	50.007	7.750	6.660	1.05	
6	6	44.186	47.446	9.368	-3.260	-0.91	
7	7	47.872	37.547	9.238	10.326	2.65	R
8	8	48.387	44.103	4.006	4.284	0.47	
9	9	53.933	47.039	9.511	6.893	2.18	R
10	10	43.750	40.882	9.511	2.868	0.91	
11	11	29.670	40.231	7.750	-10.561	-1.66	
12	12	20.833	36.567	7.842	-15.733	-2.52	R
13	13	47.059	48.449	7.750	-1.390	-0.22	
14	14	59.140	53.399	9.238	5.740	1.47	
15	15	22.105	19.004	9.511	3.101	0.98	
16	16	48.980	50.428	9.422	-1.448	-0.42	
17	17	43.000	44.103	4.006	-1.103	-0.12	
18	18	46.154	45.622	9.368	0.532	0.15	
19	19	52.128	51.642	7.819	0.486	0.08	
20	20	53.846	55.330	9.511	-1.484	-0.47	
21	21	45.000	44.103	4.006	0.897	0.10	
22	22	23.333	26.826	9.368	-3.493	-0.98	
23	23	35.484	33.535	9.238	1.948	0.50	
24	24	41.026	44.103	4.006	-3.077	-0.33	
25	25	47.312	49.950	7.750	-2.639	-0.41	
26	26	51.064	48.160	9.422	2.904	0.85	
27	27	19.277	24.750	9.422	-5.473	-1.60	
28	28	32.143	42.238	7.750	-10.095	-1.59	
29	29	43.182	36.988	7.750	6.194	0.97	
30	30	48.936	50.617	9.422	-1.681	-0.49	
31	31	64.130	52.298	7.848	11.833	1.90	
32	32	65.957	73.803	9.368	-7.845	-2.20	R

Phụ lục 10: Phổ hồng ngoại FTIR của tinh bột

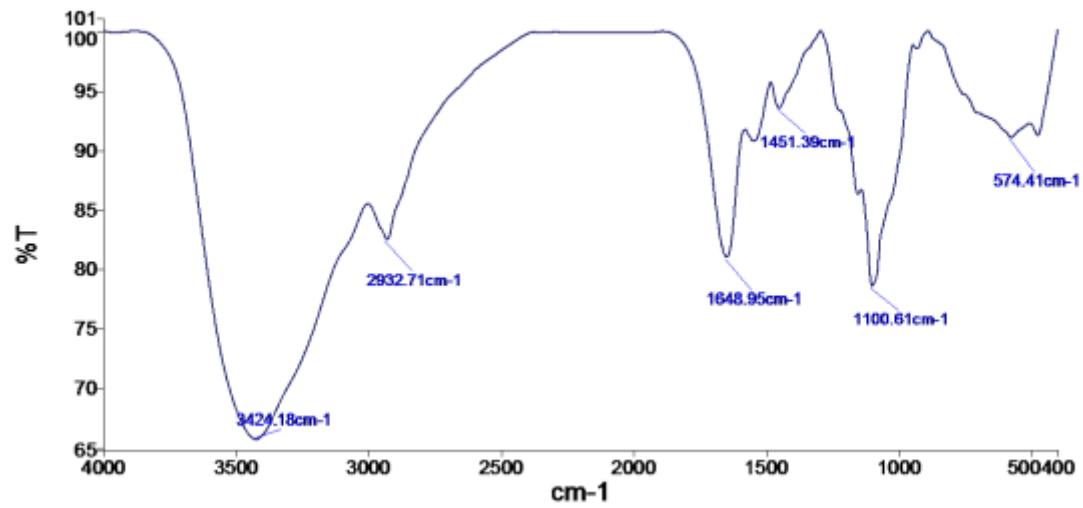
Peak Table Results

Result Spectrum



Phụ lục 11: Phổ hồng ngoại FTIR của gelatin

Result Spectrum



Phụ lục 12: Phổ hồng ngoại FTIR của mẫu màng

Result Spectrum

