

DOI:10.22144/ctujos.2024.394

## TỔNG QUAN ỨNG DỤNG LIÊN KẾT CANXI-ALGINATE TRONG MÀNG COMPOSITE VÀ VẬT LIỆU GIẢ DA BIOLEATHER

Nguyễn Ngọc Như Ý, Nguyễn Thanh Phương\*, Tạ Hữu Nhân, Lư Trần Tú My và Phạm Thị Ngọc Nga

Trường Đại học Nông Lâm Thành Phố Hồ Chí Minh

\*Tác giả liên hệ (Corresponding author): [phuong.nguyenthanh@hcmuaf.edu.vn](mailto:phuong.nguyenthanh@hcmuaf.edu.vn)

### Thông tin chung (Article Information)

Nhận bài (Received): 23/12/2023

Sửa bài (Revised): 25/02/2024

Duyệt đăng (Accepted): 04/03/2024

**Title:** *Canxi alginate-based linkage For composite films and bioleather applications: a critical review*

**Author(s):** *Nguyen Thanh Phuong\*, Nguyen Ngoc Nhu Y, Ta Huu Nhan, Lu Tran Tu My and Pham Thi Ngoc Nga*

**Affiliation(s):** *Nong Lam University-Ho Chi Minh city*

### TÓM TẮT

Gel của Ca-alginate trong nước được ứng dụng nhiều trong vật liệu màng composite với nhiều ứng dụng linh hoạt đã được nhiều nhà khoa học phát hiện ra. Bên cạnh đó, xu hướng sử dụng vật liệu da thân thiện môi trường đã phát triển rất nhiều ở các nước trên thế giới. Bài báo này nhằm cung cấp những thông tin về vật liệu màng composite và vật liệu giả da Bioleather dựa trên liên kết ion gel của Ca- Alginate trong môi trường nước.

**Từ khóa:** *Bioleather, Ca-Alginate, Cellulose, màng composite, phụ phẩm nông nghiệp, sinh khối*

### ABSTRACT

Calcium alginate gel has been widely used in composite films with many versatile applications discovered by many scientists. Besides, the trend of using environmentally friendly leather materials has developed globally. This paper reviews information about alginate-based films and eco-friendly bio-leather, which have been synthesized based on the ion-gel linking of Calcium Alginate in aqueous solution.

**Keywords:** *Agricultural byproducts, alginate-based composites, bioleather, biomass, Ca-Alginate, Cellulose*

## 1. GIỚI THIỆU

Trong những thập kỷ qua, quản lý chất thải ngày càng được quan tâm vì nguồn vật liệu này cơ bản có thể hấp thụ một lượng lớn chất thải kim loại trong nước hoặc sử dụng chúng kết hợp vào vật liệu truyền thống tạo ra các vật liệu thay thế có thể khai thác cho nhiều ứng dụng công nghiệp. Lượng phát sinh sinh khối thải rắn sinh hoạt hằng ngày của nước ta vào khoảng 65.000 tấn/ngày, phần lớn đang được xử lý bằng công nghệ chôn lấp và đốt rác phát điện gây tác động nhiều đến môi trường (Hoàng và ctv., 2023).

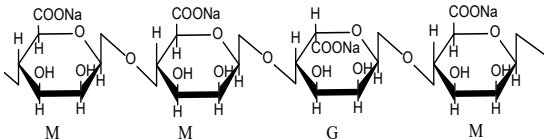
Việc tái sử dụng nguyên liệu này góp phần bảo vệ môi trường, giảm chi phí xử lý và tiêu hủy chất thải. Các nghiên cứu vật liệu mới từ phụ phẩm nông nghiệp có khả năng cách nhiệt, chịu tác động lực và đập tốt hiện đã và đang giúp ích cho ngành công nghiệp sản xuất vật liệu mới với các phương diện hiệu quả hơn về mặt tài nguyên. Biolether là một loại vật liệu giả da tiềm năng để tận dụng nguồn sinh khối này, đây là một dạng màng composite với ứng dụng khá mới nhưng chưa thấy xuất hiện và phổ biến tại Việt Nam.

Tóm lại, nghiên cứu tổng quan này tập trung vào phân tích tổng hợp các đặc điểm của màng

composite từ liên kết Ca-Alginate và giới thiệu ứng dụng của loại vật liệu này trong lĩnh vực da giả có nguồn gốc tự nhiên, có khả năng phân hủy nhanh tạo ra các thành phần tốt cho tự nhiên.

**2. TỔNG QUAN**

Alginate là một polyme sinh học đã xác định nhiều ứng dụng trong băng gạc vô trùng, bao bì thực phẩm đến các vi nang bảo vệ các hoạt chất sinh học (Giz et al., 2020; Truong et al., 2021). Alginate được biết đến là một chất đồng trùng hợp nhị phân mạch thẳng bao gồm các gốc  $\beta$ -D-mannuronate (khối M) và  $\alpha$ -L-guluronate (khối G) được liên kết với nhau tại vị trí (1,4). Phân tử được tạo thành từ các chuỗi M liên tiếp, chuỗi G liên tiếp và chuỗi M-G xen kẽ. Tỷ lệ các monome này (tỷ lệ M/G) thể hiện cấu trúc chuỗi phẳng giống như dải ruy băng và cấu trúc linh hoạt (chuỗi giàu M), cấu trúc phân tử cứng (chuỗi giàu G). Các khối M-G bao gồm các liên kết glycosid trục-vành (axial-equatorial) và liên kết glycosid vành-trục (equatorial-axial) xen kẽ nhau các phần còn lại (Xu et al., 2021). Tóm lại, chuỗi GG > MM > MG mô tả độ cứng của gel natri alginate trong môi trường nước theo tỷ lệ M/G. Tỷ lệ khối M/khối G và khối lượng phân tử khác nhau là do quy cách chiết xuất Natri alginate từ các nguồn nguyên liệu khác nhau và các phương pháp khác nhau (đối với natri alginate có bán trên thị trường nằm trong khoảng 14,0-31,0% theo khối lượng khối G) (Qin, 2008).

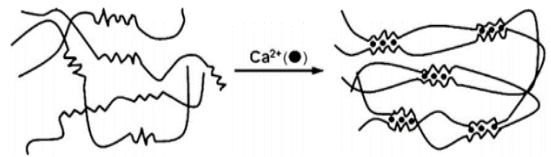


**Hình 1. Chuỗi phân tử alginate**

Nhờ sự hiện diện của các nhóm carbonyl và hydroxyl phân bố dọc theo xương sống của alginate, nó có thể tạo gel với các ion đa hóa trị, chẳng hạn như  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,... thông qua các liên kết chéo (Bierhalz et al., 2014). Các ion hóa trị hai được cho là liên kết với các khối G trên các phân đoạn lân cận của chuỗi natri alginate trong cấu trúc gọi là mô hình hộp trứng của các liên kết ngang, dẫn đến hình thành cấu trúc ion-gel, không tan trong nước (Lee & Mooney, 2012) và tỷ lệ M/G càng thấp thì gel càng cứng. Ion được sử dụng nhiều nhất để điều chế hydrogel từ dung dịch natri alginate là canxi ( $Ca^{2+}$ ) và Ca-alginate không hòa tan được hình thành ở môi trường trung tính (Lee, 2012).

Có nhiều hình thái khác nhau được phát triển từ cấu trúc Ca-alginate như hydrogel, khung xốp, sợi,

màng, hạt, sản phẩm không dệt (nonwovens), da sinh học,... (Zhang et al., 2022). Các phương pháp phổ biến để sản xuất Ca-alginate bao gồm liên kết ngang ion (ion cross-linking), kỹ thuật kéo sợi vi lỏng (microfluidic spinning technique), công nghệ kéo sợi ướt (wet spinning technology), kỹ thuật ép đùn nhỏ giọt (dripping extrusion technique), kỹ thuật kéo sợi phản lực ly tâm (centrifugal jet spinning technique) (Zhang, 2022). Cấu trúc ion-gel ca-alginate ngày nay được sử dụng trong nhiều lĩnh vực và nó thể hiện sự định hình, tải nạp và giải phóng cấu trúc vật liệu thích hợp như những cách để bắt chước chức năng tự nhiên của phân tử alginate trong tế bào tạo nâu (Lee, 2012).



**Hình 2. Mô hình hộp trứng của Hydrogel Ca-alginate (Zhang et al., 2021)**

**2.1. Màng composite từ liên kết Ca-Alginate**

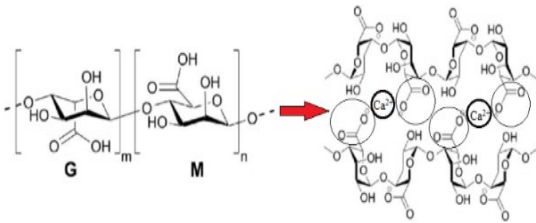
**2.1.1. Sự hình thành gel ion của phân tử Alginate**

Cấu trúc của gel alginate có thể được hình thành bằng hai phương pháp: liên kết ngang ion (ionic crosslinking) với ion dương (gel ion) hoặc kết tủa axit (gel axit). Các gel liên kết ngang ion được sử dụng rộng rãi trong ngành công nghiệp thực phẩm, dược phẩm, cố định tế bào, da sinh học, màng composite. Liên kết cation kim loại với các khối G của chuỗi alginate là một quá trình chọn lọc và ái lực của khối  $\alpha$ -L-guluronate với cation tăng theo thứ tự  $Mn < Zn, Ni, Co < Fe < Ca < Sr < Ba < Cd < Cu < Pb$  (Wang et al., 2019).

Trong bài báo này, chỉ có gel Ca-alginate (gel ion) được đề cập vì nó phổ biến hơn hết. Sự hình thành gel ion của Ca-alginate được tạo ra bởi sự liên kết của các cation canxi và vùng khối G của chuỗi alginate. Sự liên kết này tạo thành một cấu trúc chứa khoang ưa nước liên kết với các ion  $Ca^{2+}$  bằng các đa phối trí qua sử dụng các nguyên tử oxy từ các nhóm carboxyl (Hình 3). Các lỗ hình thoi này được gọi là cấu trúc “hộp trứng” (Whistler, 2012).

Ion  $Ca^{2+}$  thường tạo gel nhanh ở pH trung tính. Tốc độ tạo gel là một yếu tố quan trọng trong việc điều chỉnh độ đồng đều và độ bền của màng, đồng thời quá trình tạo gel nhanh hơn tạo ra cấu trúc kém ổn định hơn và độ ổn định cơ học kém hơn. Canxi sunfat ( $CaSO_4$ ) và canxi cacbonate ( $CaCO_3$ ), không

hòa tan trong nước ở độ pH trung tính và nhiệt độ phòng, cũng có thể làm chậm tốc độ tạo gel.  $Ca^{2+}$  được giải phóng từ  $CaCO_3/CaSO_4$  làm quá trình tạo gel của các vùng khối G với tốc độ chậm hơn và Glucono- $\delta$ -lactone là yếu tố hỗ trợ cho quá trình này ở pH axit (Crow & Nelson, 2006). Các yếu tố về nhiệt độ liên kết chéo và thời gian phản ứng ảnh hưởng đáng kể đến mật độ khối của màng Ca-alginate bằng quan sát vật lý về sự thay đổi màu sắc của vi nang (cường độ huỳnh quang, fluorescence intensity); và yếu tố nhiệt độ có ảnh hưởng nhiều hơn thời gian liên kết. Đây là kết quả của sự va chạm phân tử mạnh làm tăng tốc độ phản ứng dẫn đến liên kết ngang dày hơn và tăng cường độ màng ở nhiệt độ cao hơn (Chen et al., 2006). Tổng quát, sự hình thành hydrogel Ca-alginate từ liên ngang ion (ionic crosslinking) với ion  $Ca^{2+}$  là yếu tố quan trọng tạo nên màng biocomposite.



**Hình 3. Sự hình thành gel của phân tử alginate với các ion canxi (Karoyo, 2021)**

**2.1.2. Sự hình thành màng composite từ gel ion của phân tử Alginate**

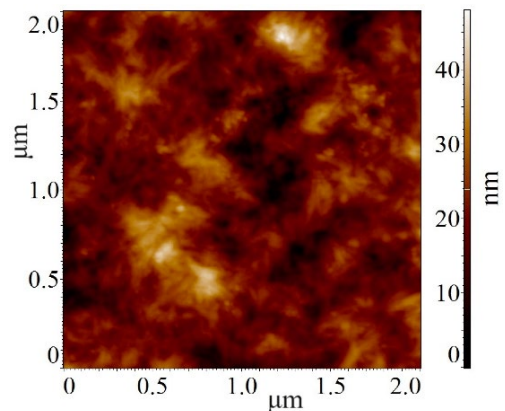
Vật liệu composite là vật liệu tổng hợp từ hai hay nhiều vật liệu khác nhau tạo nên vật liệu mới có tính năng tốt, cải thiện được những khuyết điểm của những loại vật liệu ban đầu. Như vậy, màng composite từ gel ionic của phân tử Alginate được cấu thành từ pha nền là gel Ca-alginate (polyme) và pha gia cường là các hạt nano  $Ag_3PO_4$ , hạt nano graphene oxide (Ramdhan et al., 2020) hoặc hạt cellulose kích thước micromet,...

Các polyme sinh học như hydrocolloid, protein và tinh bột được thêm vào gel alginate có thể tạo thành ba loại gel: gel phức hợp, hỗn hợp và điền đầy. Trong gel phức hợp (complex gel), cả alginate và vật liệu được thêm vào tích điện trái dấu tương tác với nhau và tạo thành gel. Gel phủ (Coated gel) cũng là một phần của gel phức hợp trong đó polyme thứ hai được sử dụng để phủ lên gel alginate sơ cấp. Trong gel hỗn hợp (Mixed-Alginate Gel), cả alginate và vật liệu được thêm vào đều tạo thành gel nhưng không tương tác (hoặc chỉ tương tác vật lý) với nhau trong khi gel alginate đầy (Filled-Alginate Gel) được hình thành khi các vật liệu không tạo gel được thêm vào gel alginate (Ramdhan, 2020).

**2.1.3. Đặc điểm hoá lý màng composite từ gel ion của phân tử Alginate**

Vật liệu màng composite từ phân tử Ca-alginate có các đặc tính hoá lý phân lớn do vật liệu pha nền quyết định, đó là tính dẻo dai, kéo dãn đàn hồi, hút nước, trương nở... Tất cả là do khả năng của gel Ca-alginate trong môi trường ẩm độ cao và tỉ lệ M/G đóng vai trò quan trọng như đã đề cập ở trên.

Nhóm tác giả Günter et al. (2020) đã báo cáo đặc điểm hoá lý của màng gel composite từ ca-alginate kết hợp với pectin (High methoxyl (HM) pectin và low methoxyl (LM) pectin) mang tính chất của một loại vật liệu trương nở có độ ổn định cao. Tác giả cũng khẳng định việc tăng nồng độ alginate trong các công thức gel đã thúc đẩy sự gia tăng độ bền của gel composite và sự hình thành một bề mặt mịn màng hơn không phụ thuộc vào thành phần hóa học của pectin. Những vật liệu composite dựa trên pectin với mức độ methylester hóa (DM) thấp này kết hợp với nồng độ alginate cao hơn cho thấy mức độ trương nở tăng lên trong dịch tiêu hóa mô phỏng. Với những composite dựa trên pectin có DM cao và nồng độ alginate thấp nhanh chóng bị phá hủy trong dịch ruột mô phỏng trong vòng 1 giờ do hàm lượng  $Ca^{2+}$  thấp, độ bền gel và bề mặt gồ ghề và có rãnh của những vật liệu này. Trong trường hợp pectin với mức độ methylester hóa cao thể hiện sự liên kết chuỗi - chuỗi không đáng kể khi liên kết với canxi. Tính chất của pectin có thể được mô tả như một chất đa điện phân thông thường không có tương tác cụ thể mạnh và hầu như không có cấu trúc hộp trứng nào được tạo ra (Fang et al., 2008).



**Hình 4. Hình AFM vật liệu composite từ Alginate-pectin (Davydova et al., 2024)**

Chitosan là 1 hydrocolloid khác ngoài pectin, đã được nghiên cứu rất nhiều khi tạo màng composite với Natri Alginate. Vì chitosan mang điện tích dương nên nó tương tác ion với alginate mang điện

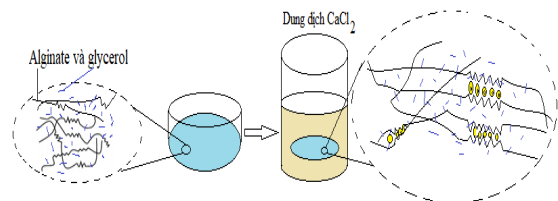
tích âm và tạo ra một phức hợp gel đa điện phân (hình 5A, 5B) (George & Abraham, 2006). Gel alginate tự động co lại ở pH axit và hòa tan ở pH kiềm trong khi chitosan hòa tan ở pH thấp hơn (<6) và không hòa tan ở pH cao hơn ( $\geq 6$ ). Khi alginate và chitosan tương tác ion, khả năng hòa tan của alginate ở pH kiềm bị cản trở bởi chitosan vì nó không hòa tan ở pH cao hơn, cũng như khả năng hòa tan của chitosan ở pH axit bị cản trở bởi alginate không hòa tan ở pH axit. Do đó, gel chitosan-alginate có thể là một giải pháp thay thế tốt để cải thiện tính toàn vẹn của gel alginate (Ramdhan, 2020). Các nghiên cứu đã tìm ra 2 phương pháp chủ yếu để tạo gel chitosan-alginate: phủ chitosan lên màng gel alginate (hình 5B) hoặc phối trộn chitosan và alginate trong quá trình tạo gel (Hình 5A). Phương pháp thứ hai có xu hướng tạo ra các hạt gel composite có độ bền cơ học cao hơn. Bên cạnh đó, loại chitosan cũng ảnh hưởng đến cơ học tính chất của gel tổng hợp. Ngoài ra, Kim et al. (2021) báo cáo rằng việc tăng nồng độ chitosan từ 1% lên 2% dẫn đến tăng mô đun Young và độ cứng của vi nang composite alginate-chitosan. Nhiều nghiên cứu trên thế giới cũng chứng minh rằng nguyên liệu alginate với hàm lượng axit mannuronic (M) cao tạo gel mạnh hơn những nguyên liệu alginate với hàm lượng axit guluronic (G) cao khi polyme được phản ứng với chitosan. Nghiên cứu tương tự khẳng định gel alginate-chitosan trở nên bền hơn khi pH hỗn hợp giảm từ 7 xuống 5 vì ở pH trên 7 chitosan không tích điện và ở pH = 5 chitosan tích điện dương (Zhang, 2022). Kết quả là tương tác tĩnh điện mạnh giữa alginate tích điện trái dấu và chitosan tạo gel composite cứng.

Nhóm gel composite alginate-protein cũng là nhóm vật liệu được nhiều tác giả nghiên cứu, điển hình là whey protein, casein,... Việc bổ sung whey protein vào các hạt alginate đã giữ lại hình dạng hình cầu cho các vi cầu alginate. Thử nghiệm thư giãn cơ học (Mechanical relaxation test) cho thấy gel protein whey-alginate cứng hơn hạt alginate. Hạt alginate linh hoạt hơn hạt alginate-whey vì hàm lượng nước cao hơn trong hạt alginate hoạt động như một chất bôi trơn để giảm lực nén. Tuy nhiên, việc bổ sung whey protein không hoặc ít ảnh hưởng đến đặc tính trương nở của gel composite (Ramdhan, 2020).

Tinh bột là đối tượng thường được sử dụng tiếp theo để tạo gel composite với alginate. Đây là một polysaccharide chứa hỗn hợp amyloza và amylopectin, tỷ lệ phần trăm amyloza và amylopectin thay đổi tùy thuộc vào từng loại tinh bột. Do sở hữu lượng lớn các nhóm hydroxyl (OH) trên phân tử tinh

bột tương tác với nước nên tinh bột dễ bị hydrat hóa, các tương tác tinh bột-nước dễ hình thành ảnh hưởng đến sự trương nở của gel composite alginate-tinh bột, việc điều chỉnh tỷ lệ tinh bột/alginate tạo nên các tính chất (lực kéo đứt, Tensile Strength, TS; độ giãn dài, Elongation, %E; độ trương nở, Water Swelling, WS và độ tan trong nước) thú vị. Tác giả Fazilah et al. (2011) đã xác nhận thời gian ngâm trong dung dịch  $\text{CaCl}_2$  của gel composite tinh bột-alginate ảnh hưởng đáng kể đến lực kéo đứt (TS) nhưng không ảnh hưởng đến độ tan trong nước của mẫu.

Thế hệ những loại màng composite tinh bột-alginate được bổ sung hạt nano kim loại hoặc phức chất của các kim loại như Zn, Cu, Ag,... là chất gia cường và kháng khuẩn ngày nay được ứng dụng nhiều trong màng bao bì thực phẩm. Tác giả Gaddam et al. (2020) đã tổng hợp thành công màng composite tinh bột-alginate tâm nano phức chất Cu-graphitic carbon nitride (Cu-g- $\text{C}_3\text{N}_4$ ) mang đặc tính kháng khuẩn (ức chế sinh trưởng cả vi khuẩn gram âm và vi khuẩn gram dương). Đồng thời, tác giả cũng khẳng định tỷ lệ tinh bột/Alginate (1:1) ảnh hưởng nhiều nhất đến lực kéo đứt (TS) và đạt  $36,57 \pm 0,09$  Mpa ở hàm lượng hạt nano 0,5 %, lượng tải Cu 0,05 %. Tuy nhiên, độ thấm hơi nước của màng lại giảm đến  $(3,05 \pm 0,1) \times 10^{-13}$  kg/msPa so với khi không tâm hạt nano  $(7,5 \pm 0,1) \times 10^{-13}$  kg/msPa (Mousavi et al., 2021).



**Hình 5. Sơ đồ chuẩn bị màng composite Ca-Alginate bổ sung Glycerol**

Giz et al. (2020) đã nghiên cứu sự thay đổi của cả nồng độ chất làm dẻo và chất liên kết ngang trong hai mươi chế phẩm khác nhau và chỉ ra rằng glycerol và canxi có tác dụng hiệp đồng đối với các tính chất cơ học và hoạt động của màng alginate liên kết ngang và dẻo hóa, giữ cho màng kia không đổi. Không có glycerol, liên kết ngang có ảnh hưởng không đáng kể đến đặc tính kéo, nhưng với việc bổ sung glycerol, ảnh hưởng của liên kết ngang trở nên rõ ràng trong các tính chất cơ học. Nồng độ canxi và glycerol thể hiện một hiệu ứng kết hợp, hiển thị các kết hợp tối ưu với các đặc tính biến dạng và độ bền đứt gãy tốt. Liên kết ngang làm tăng khả năng chịu nhiệt của tất cả các màng. Màng trương nở cao có liên kết ngang thấp và màng trương nở thấp có liên

kết chéo cao. Tính thấm hơi nước của màng giảm dần khi nồng độ canxi tăng. Các màng composite thể hiện độ truyền qua cao trong vùng khả kiến. Kết quả cho thấy màng alginate có tiềm năng đáng kể trong các ứng dụng băng bó vết thương và đóng gói thực phẩm.

**2.2. Vật liệu composite giả da (bio-leather) từ liên kết Ca-Alginate**

Bio-leather (Da sinh học) là vật liệu sinh học bền vững có nguồn gốc từ các nguồn tự nhiên như thực vật và vi sinh vật, làm cho nó thân thiện với môi trường và có khả năng phân hủy sinh học tốt, qua đó giúp giảm lượng chất thải nguy hại từ ngành dệt may. Nguồn cung cấp da hiện đang giảm do các phong trào bảo vệ động vật và nhu cầu về da nhân tạo hoặc da sinh học thân thiện với môi trường đang tăng lên. Theo nghiên cứu gần đây, các nguồn chung cho da sinh học bao gồm mù thiên nhiên, dứa, nấm và cellulose vi khuẩn (Bacterial Cellulose, BC) hoặc các nguồn polyme có đặc tính tạo màng gel do trong phân tử chứa các điện tích như Alginate, chitosan...(Fernandes et al., 2021; Kim et al., 2021; Tewari et al., 2023).



**Hình 6. Bioleather từ bã cà phê**

**2.2.1. Sự hình thành vật liệu Bioleather (giả da) từ liên kết Canxi Alginate**

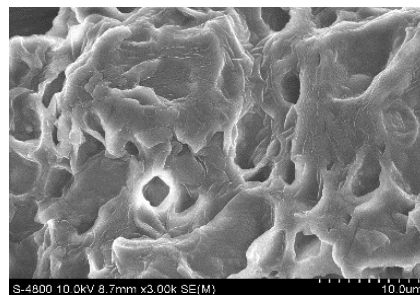
Có nhiều phương pháp hình thành vật liệu giả da (Bioleather), từ nhiều nguồn sinh khối khác nhau như đã đề cập ở trên, nhưng báo cáo này tập trung đến liên kết Ca-Alginate, vì đây là nhóm quy trình phát triển ở quy mô sản xuất lớn dễ dàng, đơn giản, máy móc không quá phức tạp, có thể mang lại hiệu quả lớn. Với bản chất là vật liệu composite từ pha nền là liên kết Ca-Alginate được hình thành từ phân tử Alginate với ion Ca<sup>2+</sup> tạo thành mạng lưới liên kết, kết dính các mạch cellulose sinh khối với nhau (Hình 9). Sự hình thành vật liệu Bioleather (giả da) kết thúc với giai đoạn sấy khô mẫu bằng nhiệt, kết quả là sản phẩm có độ dẻo, dai, đàn hồi cao mang tính chất tương tự vật liệu da thật từ động vật. Do vật liệu được tạo khuôn và điều chỉnh bề dày dày hơn so với màng biocomposite nên đạt được tính

bền cơ học tốt hơn phù hợp cho ứng dụng da giả (Hình 6).

**2.2.2. Tính chất hoá lý của bioleather**

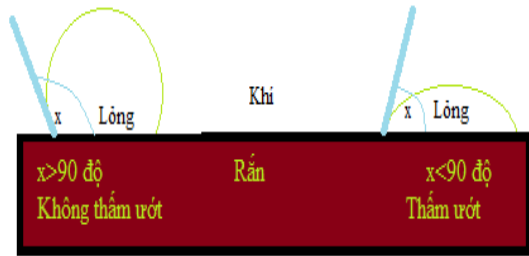
Tính chất hoá lý của bioleather phụ thuộc chủ yếu vào tính chất của liên kết Ca-alginate, thể hiện qua màng composite ở mục 2.1.3. Một số đặc tính đáng chú ý bao gồm: tính dẻo dai, kéo giãn đàn hồi, hút nước, tương nỡ,... và quan trọng là khả năng phân hủy sinh học tốt. Tuy nhiên, do vật liệu bioleather có bề dày khá lớn và liên kết Ca-Alginate ở bề mặt có tính chất tương nỡ và hút ẩm cao nên tạo môi trường cho vi sinh vật phát triển mạnh, gây huỷ hoại cấu trúc, phá huỷ liên kết bề mặt dẫn đến độ bền của vật liệu thô sơ chưa cao. Đây là một trong những nhược điểm của loại vật liệu giả da bioleather từ liên kết Ca-alginate.

Làm dẻo bằng glycerol và bên ngoài liên kết chéo với canxi clorua là một cách rất phổ biến để cải thiện tính chất vật lý của vật liệu (Qin, 2008). Một trong những phương pháp để tăng tính chống thấm và hoàn thiện vật liệu giả da là phủ lớp chống thấm nước bề mặt, và nhà nghiên cứu sẽ đánh giá góc thấm ướt (water contact angle (WCA), góc x trong hình mô tả dưới đây) khi nhỏ 1 giọt nước lên trên miếng da (Hình 8). Bên cạnh đó, thời gian hấp thụ nước (the water absorption time) cũng là thông số quan trọng để đánh giá khả năng chống thấm của da. Việc khắc phục tác dụng với hơi ẩm của vật liệu, vật liệu chống thấm nước phủ bề mặt Bioleather đang được nghiên cứu. Tuy nhiên, lớp phủ này cũng ảnh hưởng đến khả năng phân hủy của vật liệu.



**Hình 7. Ảnh SEM của vật liệu Bioleather từ bã cà phê**

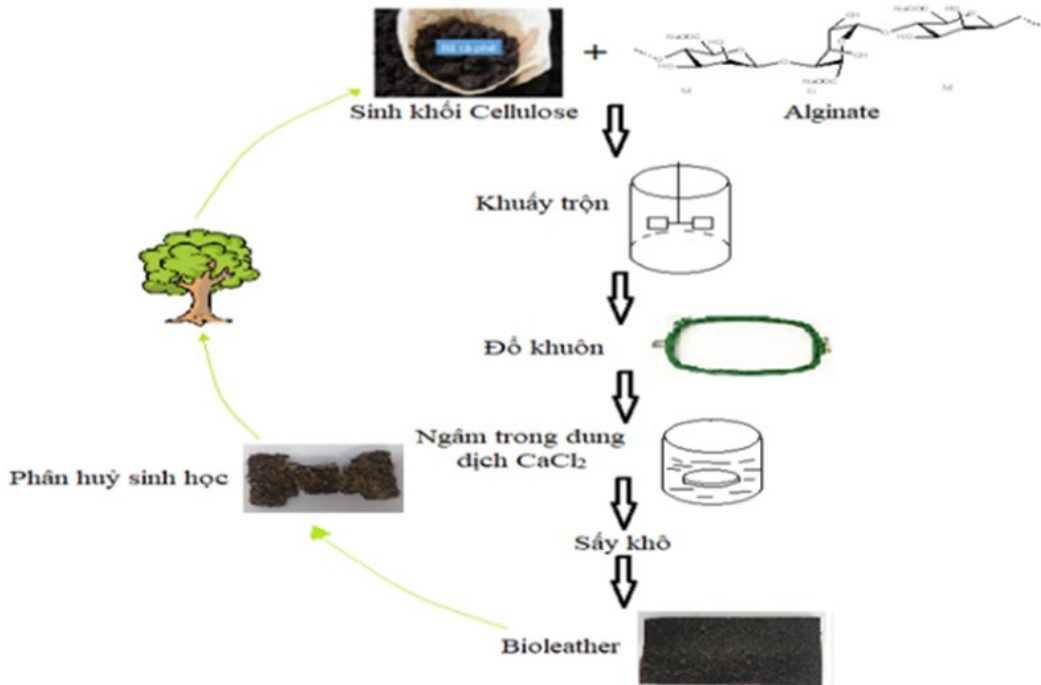
Vì vật liệu mang bản chất dẻo dai của Ca-Alginate kết hợp với cellulose từ sinh khối của phụ phẩm nông nghiệp nên kết quả phân tích phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) mang đầy đủ nhóm chức của cả 2 polyme sinh học này (Hình 10, Bảng 1) và kết quả hình SEM cũng thể hiện cấu trúc vi mô của chúng (Hình 7).



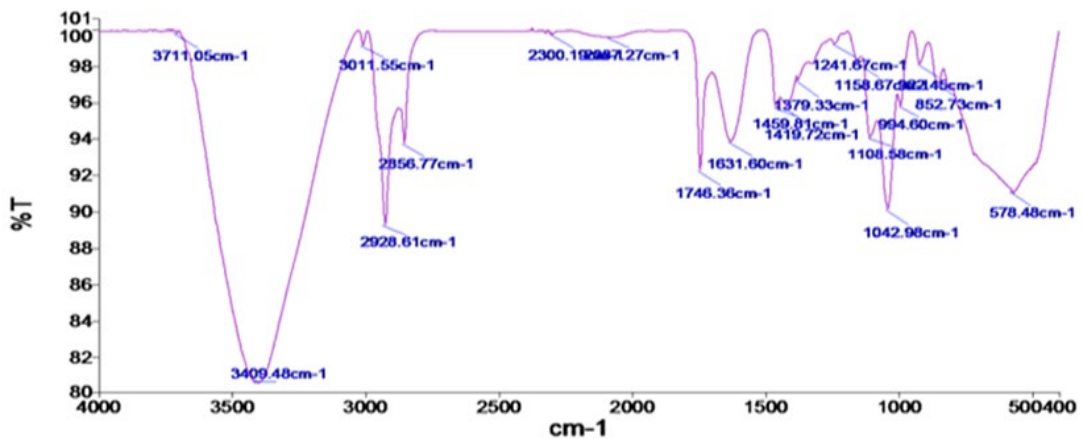
Hình 8. Góc thấm ướt biểu diễn tính chống thấm của bioleather

Bảng 1. Tổng kết một số đỉnh phổ FT-IR đặc trưng của vật liệu Bioleather từ bã cà phê

Đỉnh hấp thụ (cm <sup>-1</sup> )	Nhóm chức/liên kết	Hợp chất hữu cơ
3409	OH <sup>-</sup>	Cellulose, Alginate
2929	C-H	Cellulose
1746, 1632	-COO-	Cellulose
1460, 1379	C=O	Alginate
1109, 1043	C-O-H	Cellulose, Alginate



Hình 9. Sơ đồ quy trình chế tạo và chu trình phân huỷ sinh học của vật liệu giả da (Bioleather)



Hình 10. Phổ FT-IR đặc trưng của vật liệu Bioleather từ liên kết Canxi-Alginate

2.2.3. *Những thuận lợi, khó khăn khi nghiên cứu và phát triển vật liệu giả da (Bioleather) từ nguồn phụ, phế phẩm nông nghiệp*

*Nguồn vật liệu tạo gel composite phong phú (Natri alginate)*

Bioleather từ liên kết Ca-alginate với liên kết ion giữa alginate và ion  $Ca^{2+}$  đóng vai trò then chốt tạo nên sự tính chất của vật liệu giả da. Gel composite này rất dễ hình thành từ nguồn vật liệu tảo biển phong phú của nước ta. Do Natri Alginate có nguồn gốc rong nâu (*Turbinaria ornata*) rất phổ biến ở các vùng biển Việt Nam.

Biển nước ta có rất nhiều loài rong biển và có hơn 120 loài rong nâu là nguồn cung cấp dồi dào nguyên liệu sản xuất alginate, đặc biệt tại vùng biển miền Trung. Với chủ yếu là họ rong mơ (*Sargassaceae*), hàng năm thu nhận sản lượng rong nâu khô đạt từ 15.000 đến 35.000 tấn để cung cấp nguồn alginate tạo gel phong phú cho phát triển vật liệu Bioleather (Thành và ctv., 2017).

*Nguồn cellulose phế, phụ phẩm nông nghiệp*

Phần khối lượng chiếm tỉ trọng lớn trong vật liệu giả da là cellulose có nguồn gốc phế, phụ phẩm nông nghiệp hoặc rác thải hữu cơ... Theo số liệu Tổng cục Thống kê, vào năm 2020 tổng khối lượng phụ phẩm của cả nước là trên 156,8 triệu tấn, và lượng cellulose xuất hiện rất nhiều trong 88,9 triệu tấn phụ phẩm sau thu hoạch từ cây trồng, từ quá trình chế biến nông sản của ngành trồng trọt (chiếm 56,7%) và 5,5 triệu tấn từ ngành lâm nghiệp (chiếm 3,5%) (Tổng cục Thống kê, 2020).

Trong quá trình sản xuất, thu hái và chế biến nông sản ở ĐBSCL, miền Đông Nam Bộ, lượng vỏ xoài, vỏ chuối, vỏ sầu riêng, bã cà phê, bã mía... rất nhiều, nhưng nhiều nơi chỉ đem bỏ, thậm chí còn gây ô nhiễm môi trường. Do đó việc thu gom, tận dụng nguồn cellulose này để chế tạo những loại vật liệu có giá trị rất hữu ích và mang lại lợi ích kép cho nhiều bên liên quan.

Sự đa dạng của nguyên liệu sinh khối ở Việt Nam có một số tác động đến công nghệ sản xuất, tạo cơ hội cho việc phát triển và triển khai các công nghệ sản xuất khác nhau.

Thứ nhất, sự phong phú của nguồn nguyên liệu cho phép sử dụng các quy trình và công nghệ sản xuất khác nhau được thiết kế riêng cho các loại nguyên liệu khác nhau. Nguyên liệu khác nhau có thể yêu cầu các phương pháp xử lý khác nhau, chẳng hạn như tiền xử lý, nghiền nhỏ nguyên liệu. Nguyên liệu ban đầu có độ bền cơ học cao, đòi hỏi nhiều

năng lượng để nghiền nhỏ nguyên liệu để tạo kích thước bột mịn phù hợp quy trình, chẳng hạn bã cà phê để nghiền mịn hơn bã mía.

Thứ hai, sự đa dạng của nguyên liệu sinh khối còn thể hiện ở những thành phần polyme sinh học tương tự trong nước như pectin, carrageenan... có khả năng làm tăng tính lưu biến làm cản trở sự khuấy trộn đều của hỗn hợp nguyên liệu. Do đó, những loại nguyên liệu này cần tác động lực khuấy trộn lớn hơn, cần công nghệ khuấy trộn công suất lớn.

*Khó khăn khi phát triển ngành vật liệu giả da (Bioleather)*

Việc phát triển ngành vật liệu giả da từ phụ phẩm nông nghiệp và chất thải hữu cơ ở Việt Nam cũng đang đối mặt với một số khó khăn như sau:

1. Thiếu công nghệ sản xuất: Việc sản xuất vật liệu giả da từ phụ phẩm nông nghiệp đòi hỏi sự áp dụng công nghệ tiên tiến để đảm bảo tính chất vật liệu và độ bền của sản phẩm. Tuy nhiên, công nghệ này vẫn chưa được phát triển mạnh tại Việt Nam, khiến cho quá trình sản xuất gặp nhiều khó khăn.

2. Tình trạng ô nhiễm môi trường: Việc sản xuất các vật liệu giả da từ phụ phẩm nông nghiệp đòi hỏi sử dụng hóa chất để xử lý, gây ra vài tác động tiêu cực đến môi trường. Điều này khiến cho việc sản xuất vật liệu cần được nghiên cứu quy trình nghiêm túc và đánh giá tác động đến môi trường một cách khách quan nhất.

3. Khó khăn trong cạnh tranh với các sản phẩm giả da khác: Hiện nay, trên thị trường đã có rất nhiều loại sản phẩm giả da được sản xuất từ các nguyên liệu khác nhau. Việc cạnh tranh với những sản phẩm giả da khác khiến cho vật liệu giả da từ phụ phẩm nông nghiệp gặp cạnh tranh khá lớn.

Tóm lại, việc phát triển ngành vật liệu giả da từ phụ phẩm nông nghiệp ở Việt Nam còn gặp nhiều khó khăn. Tuy nhiên, nếu được giải quyết các vấn đề trên thì lĩnh vực này có tiềm năng phát triển và đóng góp vào sự phát triển kinh tế của Việt Nam.

**3. KẾT LUẬN**

Liên kết ion-gel giữa cation  $Ca^{2+}$  và phân tử mạch thẳng Alginate có rất nhiều ứng dụng trong thực tiễn như vi bao các hoạt chất không hoặc ít phân cực, tạo màng bao bảo vệ nông sản, bao bì phân hủy sinh học,... Bài phân tích này đã phân tích, tổng hợp, cập nhật các thông tin, tri thức về sự hình thành hydrogel của Alginate, là một dạng gel nước có được bởi liên kết cộng hoá trị với các ion kim loại; từ đó phát triển mở rộng ra áp dụng hình thành

nên vật liệu màng biocomposite. Cuối cùng, mục đích khác của báo cáo này là tập trung vào khả năng tạo vật liệu giả da (Bioleather) từ màng biocomposite này, từ đó việc tận dụng nguồn Cellulose dồi dào từ phụ phẩm nông nghiệp cũng như nguồn chất thải hữu cơ (bã cà phê, bã mía, bã

trà,...) được hiệu quả hơn, đáng được quan tâm, nghiên cứu sâu rộng hơn.

### LỜI CẢM ƠN

Chân thành cảm ơn Trường Đại học Nông Lâm Thành phố Hồ Chí Minh đã hỗ trợ kinh phí thực hiện đề tài mã số CS-SV23-HHTP-06.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Bierhalz, A. C., da Silva, M. A., Braga, M. E., Sousa, H. J., & Kieckbusch, T. G. (2014). Effect of calcium and/or barium crosslinking on the physical and antimicrobial properties of natamycin-loaded alginate films. *LWT-Food Science and Technology*, 57(2), 494-501. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.02.021>
- Tổng cục Thống kê. (2020). *Báo cáo tại hội nghị trực tuyến về hiện trạng và giải pháp xử lý phụ phẩm nông, lâm, thủy sản ở Việt Nam*.
- Chen, H., Ouyang, W., Lawuyi, B., & Prakash, S. (2006). Genipin cross-linked alginate-chitosan microcapsules: membrane characterization and optimization of cross-linking reaction. *Biomacromolecules*, 7(7), 2091-2098. <https://doi.org/10.1021/bm050862y>
- Crow, B. B., & Nelson, K. D. (2006). Release of bovine serum albumin from a hydrogel-cored biodegradable polymer fiber. *Biopolymers*, 81(6), 419-427. <https://doi.org/10.1002/bip.20442>
- Davydova, G. A., Chaikov, L. L., Melnik, N. N., Gainutdinov, R. V., Selezneva, I. I., Perevedentseva, E. V., Mahamadiev, M. T., Proskurin, V. A., Yakovsky, D. S., Mohan, A. G., & Rau, J. V. (2024). Polysaccharide Composite Alginate-Pectin Hydrogels as a Basis for Developing Wound Healing Materials. *Polymers*, 16(2), 287. <https://doi.org/10.3390/polym16020287>
- Fang, Y., Al-Assaf, S., Phillips, G. O., Nishinari, K., Funami, T., & Williams, P. A. (2008). Binding behavior of calcium to polyuronates: Comparison of pectin with alginate. *Carbohydrate Polymers*, 72(2), 334-341. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.08.021>
- Fazilah, A., Maizura, M., Abd Karim, A., Bhupinder, K., & Rajeev, B. (2011). Physical and mechanical properties of sago starch-alginate films incorporated with calcium chloride. *International Food Research Journal*, 18(3), 1027-1033.
- Fernandes, M., Souto, A. P., Dourado, F., & Gama, M. (2021). Application of bacterial cellulose in the textile and shoe industry: development of biocomposites. *Polysaccharides*, 2(3), 566-581. <https://doi.org/10.3390/polysaccharides2030034>
- George, M., & Abraham, T. E. (2006). Polyionic hydrocolloids for the intestinal delivery of protein drugs: alginate and chitosan—a review. *Journal of controlled release*, 114(1), 1-14. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2006.04.017>
- Giz, A. S., Berberoglu, M., Bener, S., Aydelik-Ayazoglu, S., Bayraktar, H., Alaca, B. E., & Catalgil-Giz, H. (2020). A detailed investigation of the effect of calcium crosslinking and glycerol plasticizing on the physical properties of alginate films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 148, 49-55. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.01.103>
- Günter, E. A., Popeyko, O. V., Belozherov, V. S., Martinson, E. A., & Litvinets, S. G. (2020). Physicochemical and swelling properties of composite gel microparticles based on alginate and callus cultures pectins with low and high degrees of methyl esterification. *International Journal of Biological Macromolecules*, 164, 863-870. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.07.189>
- Hoàng, N. X., Nguyễn, T. T., Ngân, P. T. T., Nghiệp, T. D., Nhân, N. H., & Long, T. T. (2023). Sản xuất phân hữu cơ từ rác thải sinh hoạt. *Tạp chí Khoa học Đại học Cần Thơ*, 59(4), 8-19. <https://doi.org/10.22144/ctujos.2023.173>
- Hua, S., Marks, E., Schneider, J. J., & Keely, S. (2015). Advances in oral nano-delivery systems for colon targeted drug delivery in inflammatory bowel disease: selective targeting to diseased versus healthy tissue. *Nanomedicine: nanotechnology, biology and medicine*, 11(5), 1117-1132. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2015.02.018>
- Karoyo, A. H., & Wilson, L. D. (2021). A review on the design and hydration properties of natural polymer-based hydrogels. *Materials*, 14(5), 1095. <https://doi.org/10.3390/ma14051095>
- Kim, H., Song, J. E., & Kim, H. R. (2021). Comparative study on the physical entrapment of soy and mushroom proteins on the durability of bacterial cellulose bio-leather. *Cellulose*, 28, 3183-3200. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-03705-0>
- Lee, K. Y., & Mooney, D. J. (2012). Alginate: Properties and biomedical applications. *Progress in polymer science*, 37(1), 106-126. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.06.003>



- Lee, K. Y., & Yuk, S. H. (2007). Polymeric protein delivery systems. *Progress polymer science*, 32(7), 669-697.  
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.04.001>
- Mousavi, S. N., Daneshvar, H., Dorraji, M. S. S., Ghasempour, Z., Panahi-Azar, V., & Ehsani, A. (2021). Starch/alginate/Cu-g-C3N4 nanocomposite film for food packaging. *Materials Chemistry and Physics*, 267, 124583.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124583>
- Thành, N. V., Bội, V. N., Vân, T. T. T., Nguyễn, B. V., & Thuát, N. Đ. (2017). Tối ưu hóa quá trình nấu chiết alginate từ bã rong nâu *Turbinaria ornata* (Turner) J. AGARDH. *Tạp chí Khoa học Đại học cần Thơ*, 49, 116-121.  
<https://doi.org/10.22144/ctu.jvn.2017.029>
- Qin, Y. (2008). Alginate fibres: an overview of the production processes and applications in wound management. *Polymer International*, 57(2), 171-80. <https://doi.org/10.1002/pi.2296>
- Ramdhan, T., Ching, S. H., Prakash, S., & Bhandari, B. (2020). Physical and mechanical properties of alginate based composite gels. *Trends in Food Science & Technology*, 106, 150-159.  
<https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.10.002>
- Gaddam, S. K., Pothu, R., & Boddula, R. (2020). Graphitic carbon nitride (g-C3N4) reinforced polymer nanocomposite systems—a review. *Polymer Composites*, 41(2), 430-442.
- Tewari, S., Reshamwala, S. M., Bhatt, L., & Kale, R. D. (2023). Vegan leather: a sustainable reality or a marketing gimmick? *Environmental Science and Pollution Research*, 1-15.  
<https://doi.org/10.1007/s11356-023-31491-8>
- Truong, V., Nguyen, P. T., & Truong, V. T. (2021). The prediction model of nozzle height in liquid jet-drop method to produce Ca-alginate beads under microencapsulation process. *Journal of Food Process Engineering*, 44(4), e13663.  
<https://doi.org/10.1111/jfpe.13663>
- Xu, Y.J., Qu, L.Y., Liu, Y., & Zhu, P., (2021). An overview of alginates as flame-retardant materials: Pyrolysis behaviors, flame retardancy, and applications. *Carbohydrate polymers*, 260, 117827.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.117827>
- Whistler, R. (Ed.). (2012). *Industrial gums: polysaccharides and their derivatives*. Elsevier.
- Wang, B., Wan, Y., Zheng, Y., Lee, X., Liu, T., Yu, Z., & Gao, B. (2019). Alginate-based composites for environmental applications: a critical review. *Critical reviews in environmental science and technology*, 49(4), 318-356.  
<https://doi.org/10.1080/10643389.2018.1547621>
- Zhang, X., Wang, X., Fan, W., Liu, Y., Wang, Q., & Weng, L. (2022). Fabrication, property and application of calcium alginate fiber: a review. *Polymers*, 14(15), 3227.  
<https://doi.org/10.3390/polym14153227>
- Zhang, C., Grossier, R., Candoni, N., & Veessler, S. (2021). Preparation of alginate hydrogel microparticles by gelation introducing cross-linkers using droplet-based microfluidics: a review of methods. *Biomaterials Research*, 25(1), 25-41.  
<https://doi.org/10.1186/s40824-021-00243-5>