

## LỚP PHỦ KHỬ MÙI DỰA TRÊN VẬT LIỆU COMPOSITE NANOCELLULOSE - ZEOLITE

Xử lý mùi của các loại hoa quả (như sầu riềng) khi bảo quản luôn là một thách thức đối với các nhà khoa học vật liệu và bao bì. Nhiều nỗ lực đã được thực hiện trong thời gian dài nhằm tạo ra các loại bao bì màng mỏng có khả năng hấp phụ các hợp chất chứa lưu huỳnh dễ bay hơi, vốn tạo ra mùi khó chịu đặc trưng cho một số loại trái cây. Gần đây, Lennart Bergström và các cộng sự thuộc Khoa Hóa học vật liệu và môi trường (Đại học Stockholm, Thụy Điển) đã thành công trong việc tổng hợp vật liệu màng mỏng dựa trên cơ sở sợi nano cellulose được phủ zeolite thích hợp. Vật liệu mới này không chỉ khử được mùi của sầu riềng hiệu quả mà còn đạt tính chất cơ lý cao, rất thích hợp làm bao bì bảo quản thực phẩm.

### Bao bì ngăn mùi thực phẩm

Những hợp chất hữu cơ chứa lưu huỳnh dễ bay hơi vốn được biết đến là nguyên nhân chính gây ra mùi hôi thối hoặc khó chịu do quá trình phân hủy các loại trái cây, rau quả, chẳng hạn như tỏi, hành tây, sầu riềng... [1, 2]. Thậm chí, vì mùi quá đặc biệt, sầu riềng còn bị cấm vận chuyển trên các hệ thống tàu điện ngầm ở Singapore cũng như trên máy bay của nhiều hãng [3]. Khi các mùi khó chịu được tập trung lại đến một mức độ nào đó, tác động của chúng có thể vượt qua khả năng chịu đựng của khứu giác con người. Chính vì vậy, đóng gói và lưu trữ thực phẩm có mùi là một thách thức lớn đối với ngành công nghiệp bao bì cũng như đối với các nhà khoa học vật liệu, nhất là khi nhu cầu vận chuyển thực phẩm ngày càng gia tăng.

Để loại bỏ mùi hôi đó, một vài quy trình đã được đề nghị, bao gồm các phản ứng hóa học, các quá trình hấp thụ hoặc hấp phụ, hay kết hợp các phương pháp này lại [4, 5]. Trong đó, phương pháp đóng gói khử mùi thường sử dụng các chất hấp phụ đã được thương mại hóa như zeolite, oxide nhôm hoạt hóa, than hoạt tính, oxide silic, natri bicarbonate và titan oxide [6, 7]. Những nghiên cứu trước đây cho thấy,

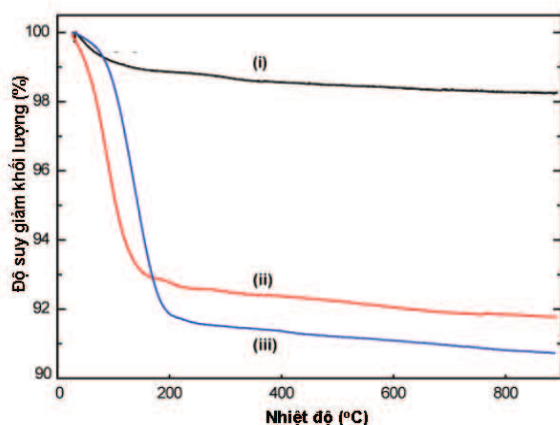
các hạt nano oxide nhôm và oxide silic sau khi biến tính bằng các ion kim loại khác nhau có thể được đưa vào các vật liệu đóng gói nhằm hấp phụ mercaptan và các hợp chất chứa lưu huỳnh [8]. Than hoạt tính cũng có khả năng ngăn mùi thực phẩm khi được đưa vào giấy gói bao bì. Tuy nhiên, người ta thường hạn chế sử dụng than hoạt tính trong đóng gói do màu sắc thiếu hấp dẫn (màu đen) và đôi khi khả năng khử mùi kém hiệu quả dưới tác dụng của hơi ẩm [9].

### Ứng dụng vật liệu zeolite trong các giải pháp khử mùi

Rây phân tử zeolite cũng là một vật liệu hấp phụ thú vị, vốn được dùng rộng rãi cho các quá trình phân tách chất khí và chất lỏng [10]. Gần đây, người ta đã bắt đầu chú ý đến khả năng ứng dụng của zeolite vào lĩnh vực bao bì cho thực phẩm. Chẳng hạn, zeolite dạng Faujasite đã được kết hợp vào các lớp phim bao bì nhằm xử lý sản phẩm phụ từ quá trình oxy hóa thực phẩm [11, 12]. Sở dĩ các hợp chất dễ bay hơi chứa lưu huỳnh có thể bị loại bỏ bởi zeolite dạng FAU (X và Y) hoặc dạng MFI (ZSM-5) là do hai loại vật liệu này có những hệ thống lỗ xốp ba chiều (hình 1) với đường kính lỗ xốp lần lượt khoảng 11,2 Å và 6,36 Å, thể tích lần lượt khoảng 3956 Å<sup>3</sup> và 511 Å<sup>3</sup> [13].

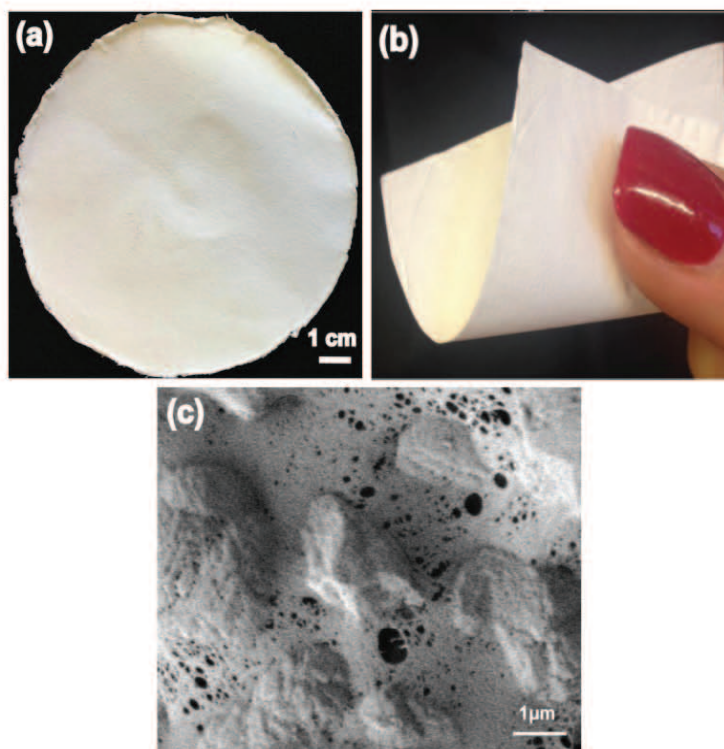
## Khả năng khử mùi của hệ vật liệu composite

Trước khi kiểm tra khả năng hấp thu mùi của các lớp phim sản phẩm, 3 nguyên liệu zeolite (beta, ZSM-5 và silicalite-1) lần lượt được khảo sát khả năng xử lý chất khí mang mùi một cách riêng lẻ. Các hợp chất thiol vốn được xem là các chất gây mùi khó xử lý. Một vài loại trái cây khi được đóng gói lưu trữ thời gian dài, có thể tiết ra thiol với nồng độ vượt lên khoảng vài ppm, lúc đó chúng sẽ gây ra mùi rất khó chịu đối với con người. Vì vậy, các giải pháp xử lý mùi trong bao bì đóng gói luôn là nhu cầu cần thiết của ngành công nghiệp thực phẩm. Hai hợp chất thiol điển hình là ethanethiol và propanethiol được nhóm nghiên cứu chọn để khảo sát khả năng hấp thu mùi của các mẫu bột zeolite. Nhóm nghiên cứu đưa 20 mg bột zeolite từng loại vào một ống polyethylene chứa 100  $\mu$ l thiol lỏng rồi nâng nhiệt độ để thiol bay hơi trong vòng 1 giờ. Sau đó, các mẫu bột zeolite được lấy ra khỏi ống, đem đi phân tích nhiệt trọng lượng. Khi nung đến 900°C, phần khối lượng mất đi ở các mẫu bột này chính là lượng thiol đã hấp phụ lên bề mặt của zeolite. Hình 3 trình bày đường cong giảm khối lượng của mẫu zeolite ZSM-5 sau khi đã hấp phụ ethanethiol và propanethiol. Giữa 3 mẫu vật liệu zeolite, ZSM-5 là mẫu có khả năng lưu giữ thiol tốt nhất (57 mg/g và 83 mg/g lần lượt đối với ethanethiol và propanethiol), trong khi zeolite beta hấp phụ không đáng kể (15 mg/g đối với cả hai loại thiol). Như vậy ZSM-5 là vật liệu thích hợp để sử dụng làm pha phân tán trên nền sợi cellulose của lớp phim composite khử mùi.



Hình 3: sự suy giảm khối lượng của zeolite ZSM-5 trong phân tích nhiệt trọng lượng: (i) mẫu ZSM-5 ban đầu, (ii) mẫu ZSM-5 sau 1 giờ hấp phụ ethanethiol và (iii) mẫu ZSM-5 sau 1 giờ hấp phụ propanethiol

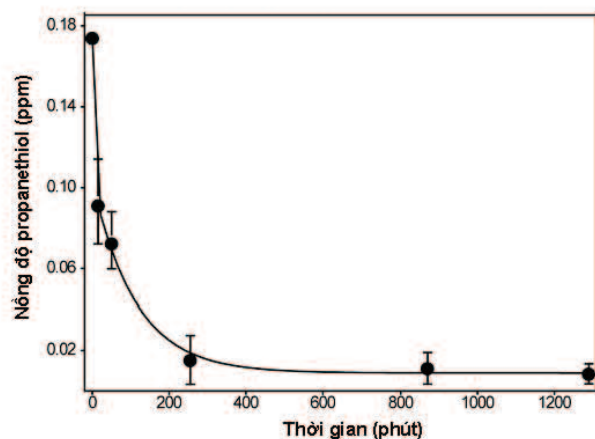
Hình 4 thể hiện hình dáng (a) và độ linh động (b) của lớp màng composite chứa ZSM-5 với bề dày khoảng 100-120  $\mu$ m sau khi được làm khô ở 30°C và ở độ ẩm 50%. Đồng thời nhóm nghiên cứu cũng nhận thấy các hạt zeolite ZSM-5 được phân bố một cách đồng thể vào mạng lưới các sợi nano cellulose (hình 4c). Với cấu trúc này, vật liệu composite ZSM-5/CNF có thể đạt đến độ bền kéo 8 MPa, với mô đun đàn hồi đạt 1,1 GPa. Đồng thời ZSM-5/CNF có diện tích bề mặt riêng lên đến 240  $\text{m}^2/\text{g}$  và thể tích riêng 0,08  $\text{cm}^3/\text{g}$ , cho phép vật liệu có khả năng hấp phụ tốt các chất hữu cơ dễ bay hơi.



Hình 4: hình dáng (a), độ linh động (b) và ảnh kính hiển vi điện tử quét (c) của lớp màng composite ZSM-5/CNF

Lennart Bergström đã tiến hành khảo sát khả năng xử lý propanethiol của lớp màng composite ZSM-5/CNF trong một bình chứa dung tích 30 l với vách ngăn bằng Teflon được bơm 0,02  $\mu$ l propanethiol.





Hình 5: quá trình suy giảm nồng độ của propanethiol trong thí nghiệm khả năng xử lý mùi của lớp phủ ZSM-5/CNF

Kết quả GC/MS (hình 5) cho thấy, khi không có lớp màng composite, nồng độ propanethiol không thay đổi sau 24 giờ nhưng khi đặt lớp màng composite (0,35 gam) vào hệ, nồng độ propanethiol giảm mạnh, từ 0,2 ppm xuống còn 0,009 ppm. Điều này khẳng định khả năng xử lý mùi rất hiệu quả của hệ vật liệu trên. Chính vì vậy, theo Lennart Bergström và nhóm nghiên cứu, rất có thể trong tương lai gần, chúng ta sẽ sớm thấy các lớp phủ composite dựa trên ZSM-5/CNF được ứng dụng trong bao bì bảo quản thực phẩm.

Lê Tiến Khoa (tổng hợp)

### Tài liệu tham khảo

- [1] J.F. Carson (1987), "Chemistry and biological properties of onions and garlic", *Food Rev Int* (3), pp.7-103.
- [2] M.F. Alif, K. Matsumoto, K. Kitagawa (2012), "On-line mass spectrometric analysis of sulfur compounds in hydrothermal process of durian and vegetables", *Microchem J* (103), pp.179-184.
- [3] R. Naf, A. Velluz (1996), "Sulphur compounds and some uncommon esters in durian (*durio zibethinus murr*)", *Flavour Fragrance J* (11), pp.295-303.
- [4] W.K. Jo, S.H. Shin, E.S. Hwang (2011), "Removal of dimethyl sulfide utilizing activated carbon fiber-supported photocatalyst in continuous-flow system", *J Hazard Mater* (191), pp.234-9.
- [5] L. Ding, T.X. Liu, X.Z. Li (2014), "Removal of CH<sub>3</sub>SH with in-situ generated ferrate (vi) in a wet scrubbing reactor", *J Chem Technol Biotechnol* (89), pp.455-461.
- [6] C.L. Hwang, N.H. Tai (2010), "Removal of dimethylsulfide by adsorption on ion-exchanged zeolites", *Appl Catal B* (93), pp.363-367.
- [7] X.L. Wang, H.L. Fan, Z. Tian, E.Y. He, Y. Li, J. Shangguan (2014), "Adsorptive removal of sulfur compounds using IRMOF-3 at ambient temperature", *Appl Surf Sci* (289), pp.107-113.
- [8] K.D. Arehart, F. Aschenbrenner, A.G.D. Monta (2012), "Odor control cellulose-based granules", *U.S Patent* (8), 158, 155.
- [9] F. Howard (1952), "Laminated paper containing activated carbon", *U.S Patent* (2), 593, 146.
- [10] M.E. Davis (1991), "Zeolites and molecular sieves: not just ordinary catalysts", *Ind Eng Chem Res* (30), pp.1675-1683.
- [11] D. Yi, H. Huang, X. Meng, L. Shi, "Adsorption - desorption behavior and mechanism of dimethyl disulfide in liquid hydrocarbon streams on modified Y zeolites", *Appl Catal B* (148-149), pp.377-386.
- [12] C. Cammarano, E. Huguet, R. Cadours, C. Leroi, B. Coq, V. Hulea (2014), "Selective transformation of methyl and ethyl mercaptans mixture to hydrocarbons and H<sub>2</sub>S on solid acid catalysts", *Appl Catal, B* (156-157), pp.128-133.
- [13] M.D. Foster, I. Rivin, M.M.J. Treacy, O.D. Friedrichs (2006), "A geometric solution to the largest free sphere problem in zeolite frameworks", *Microporous Mesoporous Mater*, (90), pp.32-38.
- [14] A. Gioffre, B.K. Marcus (1989), "Process for eliminating organic odors and compositions for use thereof", *U.S Patent* (4), pp.795, 482.
- [15] Y. Fujimoto, M. Nakano, K. Sugiyama, T. Utsunomiya (2005), "Composition containing a zeolite-cellulose composite and product made therefrom", *Patent EP0938925*.
- [16] M.A. Aroon, A.F. Ismail, T. Matsuura, M.M.M. Rahmati (2010), "Performance studies of mixed matrix membranes for gas separation: a review", *Sep Purif Technol* (75), pp.229-242.
- [17] C. Aulin, G. Salazar-Alvarez, T. Lindstrom (2012), "High strength, flexible and transparent nanofibrillated cellulose-nanoclay biohybrid films with tunable oxygen and water vapor permeability", *Nanoscale*, (4), pp.6622-6628.
- [18] M. Henriksson, L. Berglund, P. Isaksson, T. Lindström, T. Nishino (2008), "Cellulose nanopaper structures of high toughness", *Biomacromolecules* (9), pp.1579-1585.
- [19] N. Keshavarzi, F.M. Rad, A.K. Mace, F. Ansari, F. Akhtar, U. Nilsson, L.A. Berglund, L. Bergström (2015), "Nanocellulose-zeolite composite films for odor elimination", *ACS Appl Mater Interfaces* (7), pp.14254-14262.