



(12) **BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ**

(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt nam (VN)**
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11) 
1-0019819

(51)⁷ **A23B 7/00**

(13) **B**

(21) 1-2015-04810

(22) 17.12.2015

(45) 25.09.2018 366

(43) 25.02.2016 335

(76) **NGUYỄN THỊ MINH NGUYỆT (VN)**

60 Trung Kính, phường Trung Hoà, quận Cầu Giấy, thành phố Hà Nội

(54) **CHẾ PHẨM TẠO MÀNG BẢO QUẢN ĂN ĐƯỢC DÙNG ĐỂ BẢO QUẢN RAU, CỦ, QUẢ TƯƠI VÀ PHƯƠNG PHÁP PHA CHẾ CHẾ PHẨM NÀY**

(57) Sáng chế đề cập đến chế phẩm tạo màng bảo quản ăn được dùng để bảo quản rau, củ, quả tươi và phương pháp pha chế chế phẩm này. Chế phẩm tạo màng bảo quản ăn được theo sáng chế chứa hydroxypropylmetylxenluloza, sáp carnauba dạng nano nhũ tương, chitosan dạng hạt nano, amoniac, chất chống tạo bọt và axit oleic và tùy ý nano xenluloza tinh thể. Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến phương pháp pha chế chế phẩm này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế thuộc lĩnh vực công nghệ bảo quản nông sản thực phẩm sau thu hoạch, cụ thể là đề cập đến chế phẩm tạo màng bảo quản ăn được dùng để bảo quản rau, củ, quả tươi và phương pháp pha chế chế phẩm này. Chế phẩm tạo màng bảo quản ăn được theo sáng chế chứa hydroxypropylmetyl xenluloza, sáp carnauba ở dạng nano nhũ tương, chitosan ở dạng hạt nano, amoniac, chất chống tạo bọt, axit oleic và tùy ý nano xenluloza tinh thể.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Càng ngày người tiêu dùng không chỉ càng đòi hỏi cao về giá trị dinh dưỡng của các sản phẩm thực phẩm mà còn yêu cầu khắt khe về tiêu chuẩn an toàn vệ sinh thực phẩm. Nhu cầu hướng tới sử dụng sản phẩm hoa quả phải đạt tiêu chuẩn sản phẩm nông nghiệp hữu cơ, đảm bảo sức khỏe cho người tiêu dùng và hạn chế rác thải nguy hại ra môi trường đã thúc đẩy sự phát triển của các phương pháp bảo quản hiện đại, trong đó có phương pháp bảo quản bằng màng khí quyển điều chỉnh (modified atmosphere - MA) sử dụng các loại màng có nguồn gốc sinh học phục vụ cho quá trình bảo quản nông sản. Trong các loại màng bảo quản có nguồn gốc sinh học, màng bảo quản ăn được mở ra một hướng mới trong lĩnh vực bảo quản thực phẩm cũng như bảo quản trái cây sau thu hoạch. Màng bảo quản ăn được phải đảm bảo những tính năng như hạn chế mất nước, ô xy, giữ được mùi hương cho thực phẩm v.v., đồng thời kéo dài thời gian lưu trữ và duy trì chất lượng, hương vị của sản phẩm sau thời gian bảo quản. Bao gói thụ động là dạng bao gói cho phép khuếch tán khí qua màng bao gói nhờ tác động của quá trình hô hấp của rau quả. Việc ứng dụng màng bảo quản ăn được trong bảo quản trái cây được xem như là dạng bao gói thụ động cho phép giảm sự mất nước đồng thời điều chỉnh cường độ hô hấp, từ đó kéo dài thời gian bảo quản quả sau thu hoạch (Banks và cộng sự, 1993; Cisneros và cộng sự, 2002). Các vật liệu tạo màng phủ thường được sử dụng từ những vật

liệu có nguồn gốc sinh học và được chứng nhận là an toàn đối với con người như protein, polysacarit và lipit (Greener-Donhowe và Fennema, 1993).

Trong công nghệ bảo quản rau quả, dẫn xuất của xenluloza là hydroxypropylmetylxenluloza (HPMC) là một trong những vật liệu nền được sử dụng trong chế phẩm tạo màng phủ trực tiếp lên rau, quả (Sanschez-Gonzalez và cs., 2009). HPMC có tính chất tạo màng tốt, không mùi, không vị, có tính thấm khí tốt và giữ được mùi hương của sản phẩm (Miller và Krotha, 1997) được coi là phụ gia thực phẩm (E464) đang được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp thực phẩm và dược phẩm. Mặc dù có những ưu điểm nêu trên, nhưng tính ưa nước của HPMC lại trở thành nhược điểm của vật liệu này. Với tính thấm nước tốt thì HPMC lại gặp trở ngại trong việc ngăn cản sự thoát nước của rau quả tươi. Để khắc phục được nhược điểm này, các thành phần kỵ nước được bổ sung vào bộ khung cấu trúc của HPMC nhằm tạo ra vật liệu tạo màng dạng composit, vật liệu này cho phép hạn chế tính chất ưa nước của màng. Lipit và chất nhũ hóa thường được bổ sung vào HPMC để tạo vật liệu composit đã cải thiện được tính chất thoát nước của vật liệu HPMC. Chitosan cũng thường được sử dụng trong công nghệ bảo quản rau quả. Chitosan là hợp chất polysacarit thu được từ quá trình loại nhóm axetyl của chitin, nó có đặc tính tạo màng tốt và khả năng ức chế sự phát triển của vi khuẩn và nấm bằng cách can thiệp vào các góc mang điện tích âm của các phân tử lớn khi tiếp xúc với bề mặt của tế bào nấm hoặc vi khuẩn và làm thay đổi khả năng thẩm thấu của màng tế bào chất. Tuy nhiên, mỗi loại vật liệu khi bổ sung vào thành phần HPMC đều có công thức và tỷ lệ phối chế khác nhau và do đó tạo ra các loại màng có tính chất chức năng và hiệu quả khác nhau. Chẳng hạn, màng HPMC-chitosan đã giảm sự mất nước và làm giảm quá trình hô hấp của quả, từ đó kéo dài đời sống của rau, quả sau thu hoạch. Màng HPMC-chitosan khi bảo quản quả dâu tây trong điều kiện nhiệt độ 5°C, độ ẩm 50%RH đã duy trì được màu sắc và chất lượng của quả, giảm tỷ lệ hao hụt quả dâu tây trong quá trình bảo quản (Park và cs., 2005). Năm 2009, Silvia và cộng sự đã tiến hành thử nghiệm bảo quản cam Valencia bằng chế phẩm tạo màng ăn được với thành phần chính là HPMC được bổ sung thêm các

thành phần kỵ nước và chất bảo quản có tính kháng nấm. Cam được phủ bằng chế phẩm tạo màng, sau đó bảo quản lạnh ở 5°C trong thời gian 60 ngày, kết quả cho thấy quả cam vẫn giữ được độ săn chắc, hương vị ít bị biến đổi. Tuy nhiên tỷ lệ mất nước của quả vẫn còn cao và độ căng bóng trên bề mặt vỏ quả giảm.

Tác giả Nguyễn Thị Thanh Vân trong Luận án thạc sỹ của mình năm 2011 đã đề cập đến chế phẩm phủ màng ăn được dùng để bảo quản chuối. Chế phẩm theo tài liệu này chứa sáp carnauba và hydroxypropylmethylxenluloza (HPMC), và đã thể hiện khả năng ngăn cản sự mất trọng lượng và ngăn cản trao đổi khí khá tốt, tuy nhiên chế phẩm này có lực kéo căng thấp và hiệu quả ngăn cản thấm khí thấp. Ngoài ra, do không chứa thành phần chitosan nên khả năng bảo vệ của màng đối với vi sinh vật gây hại quả cũng không được cao.

Công bố đơn yêu cầu cấp patent Đức số DE4231212 A1, công bố ngày 05/01/1994 đề cập đến chế phẩm bao màng ăn được chứa methylxenluloza, sáp carnauba và chất làm dẻo hóa. Chế phẩm này được dùng để tạo khoang chứa thực phẩm có thể được ngâm trong chất lỏng. Patent Nga số RU2532180 C1, ngày 27/10/2014 mô tả chế phẩm màng bảo quản ăn được chứa chitosan và xanthan, methylxenluloza, glycerol và axit xitric mà có thể được sử dụng trong công nghiệp dược, mỹ phẩm và thực phẩm. Các chế phẩm nêu trên không được thử nghiệm để bảo quản rau, củ, quả tươi do vậy chưa chứng minh được hiệu quả của đối với khả năng ngăn cản sự thất thoát hơi nước, ngăn cản quá trình trao đổi khí CO₂, O₂ và khả năng bảo vệ cơ học cũng như ức chế sự phát triển của vi sinh vật gây hại đối với quá trình bảo quản rau, củ, quả tươi.

Bằng độc quyền sáng chế số VN 1-0010726 đề cập đến chế phẩm tạo màng vì nhũ tương dùng để bảo quản rau quả tươi sau thu hoạch có chứa các thành phần hydroxypropylmethylxenluloza, sáp carnauba, axit béo, amoniac, chất chống tạo bọt. Tuy nhiên, chế phẩm này lại không chứa thành phần chitosan, do vậy khả năng ức chế của màng đối với vi sinh vật gây hại giảm dẫn đến thời gian bảo quản không được lâu.

Vì vậy, vẫn có nhu cầu phát triển chế phẩm tạo màng bảo quản ăn được phối chế cả ba thành phần HPMC, sáp carnauba dạng nano nhũ tương và

chitosan dạng hạt nano dùng để bảo quản rau, củ, quả tươi nhằm khắc phục được các nhược điểm nêu trên.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất chế phẩm tạo màng bảo quản ăn được kết hợp từ ba thành phần HPMC, sáp carnauba dạng nano nhũ tương và chitosan dạng hạt nano dùng để bảo quản rau, củ, quả tươi mà vẫn đảm bảo khả năng ngăn cản sự thất thoát hơi nước và ngăn cản quá trình trao đổi khí CO_2 , O_2 tốt hơn, khả năng bảo vệ cơ học tốt hơn đồng thời ức chế các vi sinh vật gây hư hỏng trong quá trình bảo quản.

Do đó, sáng chế đề cập đến chế phẩm tạo màng bảo quản ăn được dùng để bảo quản rau, củ, quả tươi ăn được chứa các thành phần sau:

Thành phần	Tỷ lệ % trọng lượng
Hydropropylmetylxenluloza	nằm trong khoảng từ 2% đến 4%
Sáp carnauba dạng nano nhũ tương với cỡ hạt trung bình 77nm	nằm trong khoảng từ 4% đến 7%
Chitosan dạng hạt nano	nằm trong khoảng từ 0,5% đến 2%
Amoniac	nằm trong khoảng từ 0,8% đến 2%
Axit oleic	nằm trong khoảng từ 0,8% đến 2%
Chất chống tạo bọt	nằm trong khoảng từ 0,005% đến 0,2%
Nước	vừa đủ 100%

Ngoài ra, chế phẩm theo sáng chế cũng có thể chứa thêm xenluloza ở dạng tinh thể với cỡ hạt nano.

Ngoài ra, sáng chế cũng đề cập đến phương pháp pha chế chế phẩm để sử dụng chế phẩm trong việc bảo quản rau, củ, quả tươi.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 là ảnh bề mặt dung dịch nano nhũ tương carnauba trong điều kiện pH thấp.

Fig. 2 là ảnh kích thước hạt nhũ tương carnauba trong điều kiện pH thấp.

Fig.3 là ảnh kết quả phân tích cỡ hạt của nhũ tương sáp carnauba trong nước sử dụng axit oleic và amoniac.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế được mô tả chi tiết các phương án ưu tiên dưới đây, tuy nhiên, người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này cần phải hiểu rằng mọi sự cải biến, thay đổi nhỏ về tỷ lệ các thành phần cũng như việc bổ sung các thành phần thông thường đều nằm trong phạm vi của sáng chế.

Theo một phương án, sáng chế đề cập đến chế phẩm tạo màng bảo quản ăn được theo sáng chế chứa hydroxypropylmethylxenluloza, sáp carnauba dạng nano nhũ tương với cỡ hạt trung bình 77nm, chitosan ở dạng nano, amoniac, chất chống tạo bọt và axit oleic.

Hydroxypropylmethylxenluloza (HPMC) có đặc tính tạo màng tốt, màng tạo ra trong suốt, linh động, không màu, không vị và tan trong nước, đồng thời màng này có khả năng ngăn cản sự trao đổi khí cacbonic và khí oxy tương đối tốt. Thành phần này có mặt trong chế phẩm tạo màng theo sáng chế với lượng nằm trong khoảng từ 2% đến 4% tính theo trọng lượng, tốt hơn là 3% tính theo trọng lượng.

Với các ưu điểm trên thì tính ưa nước của HPMC lại là nhược điểm trong tạo màng do khả năng ngăn cản sự thoát nước của quả là kém. Nhằm cải thiện nhược điểm của màng HPMC, các thành phần kỵ nước được bổ sung vào bộ khung cấu trúc của HPMC để tạo ra vật liệu tạo màng dạng composit, vật liệu này cho phép hạn chế tính chất ưa nước của màng. Lipit, chẳng hạn như các loại sáp khi được bổ sung vào HPMC để tạo vật liệu composit đã cải thiện được tính chất thoát nước của vật liệu HPMC. Để khắc phục nhược điểm của màng hydroxypropylmethylxenluloza, tác giả sáng chế đã kết hợp thành phần sáp carnauba vào chế phẩm tạo màng để cải thiện tính năng này. Sáp carnauba là sản phẩm lipit tự nhiên nên khi được bổ sung vào HPMC để tạo vật liệu composit đã cải thiện được tính chất thoát nước của vật liệu HPMC. Thành phần sáp carnauba có mặt trong chế phẩm tạo màng bảo quản theo sáng chế với lượng

nằm trong khoảng từ 4% đến 7% tính theo trọng lượng, tốt hơn là 6% tính theo trọng lượng.

Tuy nhiên, thành phần sáp carnauba được coi là sáp cứng nhất trong số các sáp tự nhiên, thành phần này không tan trong nước, thậm chí không tan trong etanol, do đó, việc tạo nhũ tương thành phần này trong nước để trộn lẫn với thành phần HPMC là khá khó khăn. Đặc biệt là, nếu sự phân tán của sáp trong nước không tốt sẽ ảnh hưởng đến khả năng tạo màng của chế phẩm gây ra sự kết tụ của thành phần này cũng như sự tạo giọt trong quá trình tạo thành màng. Điều này dẫn đến khả năng ngăn cản sự trao đổi hơi nước và khí giảm xuống và tạo ra đặc tính cảm quan không tốt cho sản phẩm được bảo quản bằng màng chứa thành phần sáp carnauba này.

Bên cạnh đó, đã có nghiên cứu cho thấy sự phân tán của các vật liệu có kích thước nano vào mạng lưới polyme ảnh hưởng đáng kể đến các tính chất rào cản thẩm khí của màng theo hai cách. Cách thứ nhất là bằng cách tạo ra một con đường quanh co cho khí khuếch tán, cách thứ hai là tạo ra kiểu bức tường bằng cách tạo ra màng nhiều lớp. Trong cách thứ nhất có thể thấy các vật liệu kích thước hạt nano là các hạt tinh thể vô cơ không thấm nước, các phân tử khí phải khuếch tán xung quanh chúng không theo một đường thẳng vuông góc với bề mặt của màng. Kết quả là các phân tử khí phải thực hiện một con đường dài hơn để thấm qua màng. Về cơ bản, đường quanh co cho phép đạt được độ dày màng hiệu quả lớn hơn trong khi chỉ cần sử dụng một lượng tối thiểu các polyme. Do đó, tác giả sáng chế đã tìm cách đưa nhũ tương carnauba về dạng nano nhũ tương carnauba bằng cách sử dụng kết hợp hai chất nhũ hóa là axit oleic và amonia (E515).

Việc sử dụng axit oleic cũng làm tăng khả năng ngăn cản sự trao đổi hơi nước và khí của màng khi axit oleic có thể cố kết với sáp carnauba khi tạo màng. Quan trọng hơn, việc sử dụng các chất nhũ hóa này đã tạo ra dung dịch nano nhũ tương carnauba có cỡ hạt trung bình là 77nm như đã được thể hiện trong kết quả phân tích trong Fig.3. Điều này sẽ giúp cho màng phủ quả sẽ mịn hơn và tăng cường khả năng giữ nước tốt hơn, nano nhũ tương có độ đồng nhất cao tạo ra độ

đồng đều và tính ổn định tốt cho chế phẩm composit. Tỷ lệ của các chất nhũ hóa này được tính theo phần trăm trọng lượng của chế phẩm là nằm trong khoảng từ 0,8% đến 2% tính theo trọng lượng.

Một yếu tố nữa có thể ảnh hưởng đến chất lượng của màng tạo ra khi trong quá trình tạo nano nhũ tương carnauba trong nước có thể dẫn đến sự tạo thành các bọt khí. Trong điều kiện độ nhớt tăng, việc hình thành bọt khí sẽ tăng theo, do đó, để đảm bảo giảm thiểu việc tạo bọt này, tác giả sáng chế đã sử dụng chất chống tạo bọt trong quá trình tạo nhũ tương sáp carnauba trong nước. Chất chống tạo bọt được sử dụng là chất chống tạo bọt trên cơ sở silicon với lượng nằm trong khoảng từ 0,005% đến 0,2% tính theo trọng lượng. Ngoài ra, chất chống tạo bọt được sử dụng trong giai đoạn này cũng còn thể hiện tác dụng chống tạo bọt trong quá trình trộn sau cùng để tạo ra chế phẩm theo sáng chế.

Cả hai thành phần hydroxypropylmethylxenluloza và nano nhũ tương carnauba đều có đặc tính tạo màng khá linh động. Trong khi sự phân tán của hạt nano nhũ tương carnauba giúp giảm sự mất nước của sản phẩm tươi được phủ màng vẫn chưa đáp ứng được hiệu quả giảm thấm khí của màng phủ trên quả. Một giải pháp mà tác giả sáng chế đã thực hiện nhằm khắc phục vấn đề này là bổ sung thành phần chitosan vào chế phẩm tạo màng theo sáng chế. Chitosan là hợp chất polysacarit thu được từ quá trình loại nhóm axetyl của chitin, nó có đặc tính tạo màng tốt và khả năng ức chế sự phát triển của vi khuẩn và nấm bằng cách can thiệp vào các gốc mang điện tích âm của các phân tử lớn khi tiếp xúc với bề mặt của tế bào nấm hoặc vi khuẩn và làm thay đổi khả năng thẩm thấu của màng plasma. Tuy nhiên, như đã được biết rộng rãi trong lĩnh vực kỹ thuật này, mặc dù chitosan có khả năng tạo màng với đặc tính bảo quản cơ học cao nhưng màng tạo ra lại rất nhạy cảm với độ ẩm của môi trường xung quanh, do đó, nó không được sử dụng nhiều trong việc bảo quản thực phẩm. Đã có nghiên cứu cho thấy rằng sự có mặt của axit béo cũng làm tăng đặc tính chống vi sinh vật của chitosan (Dos Santos et al., 2012). Ngạc nhiên là, tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng nếu chitosan có mặt trong chế phẩm tạo màng ở dạng hạt nano thì màng tạo ra không những có đặc tính cơ học tốt hơn mà màng này còn không

bị ảnh hưởng tiêu cực bởi độ ẩm của môi trường xung quanh trong suốt thời gian bảo quản, đồng thời làm giảm quá trình phân tán khí của màng composit khi phủ trên hoa quả tươi, từ đó làm giảm quá trình hô hấp của sản phẩm được bảo quản mà vẫn đảm bảo sản phẩm không bị hô hấp yếm khí do đó vẫn duy trì được hương vị tự nhiên của sản phẩm sau thu hoạch. Bên cạnh đó, hạt nano chitosan đã ức chế hầu hết sự phát triển của vi sinh vật ở nồng độ nằm trong khoảng từ 0,5% đến 1,0% tính theo trọng lượng. Kết quả là màng phủ composit vừa được tăng hiệu lực bảo quản sản phẩm lại vừa có tính kháng vi sinh vật gây bệnh cho sản phẩm.

Tuy nhiên, một yếu tố cũng có thể ảnh hưởng đến chất lượng của màng được tạo ra là sáp carnauba dạng nano nhũ tương có đặc tính là không bền và dễ dàng kết tụ trong điều kiện pH thấp. Tác giả sáng chế cũng đã thực hiện các thử nghiệm để chứng minh vấn đề này. Dung dịch carnauba dạng nano nhũ tương sau khi được bổ sung dung dịch axit HCl 2% và dung dịch axit axetic 1% xuất hiện hạt keo tụ màu trắng lơ lửng trong dịch nhũ tương carnauba (Fig. 1). Ngoài ra, phân tích kích thước hạt bằng máy phân tích phân bố kích thước hạt cho thấy khi bổ sung dung dịch đệm axit axetic 1%, kích thước trung bình của hạt nano carnauba tăng lên đạt 217,7nm và khi bổ sung dung dịch đệm HCl 2% vào dung dịch nano carnauba, kích thước hạt đạt giá trị trung bình là 451,1nm (Fig. 2). Với các đặc tính như vậy, sáp carnauba dạng nano nhũ tương thường khó kết hợp với chitosan ở dạng nano vì chitosan dạng nano thường được tạo ra và tồn tại trong dung dịch có điều kiện pH thấp ($\text{pH} < 5$), trong khi sáp carnauba dạng nano nhũ tương lại bền ở độ pH cao hơn (pH từ 7-9), do vậy khi kết hợp sáp carnauba dạng nano nhũ tương với dung dịch chứa chitosan dạng nano thường gây hiện tượng kết tụ và tạo giọt. Sự kết tụ và tạo giọt của sáp carnauba như vậy không những không cải thiện mà còn làm giảm độ thấm khí và thấm nước của màng bảo quản. Ngoài ra, Moura và cộng sự (2008, 2009) đã nghiên cứu và phát hiện ra rằng nano chitosan cải thiện đáng kể tính chất cơ lý và rào cản của màng HPMC. Theo các tác giả này nano chitosan đã tạo ra tính không liên tục của HPMC, từ đó tạo ra rào cản khí và nước của màng HPMC. Tuy nhiên, các tác

giả này đã tạo chế phẩm composit nanochitosan-HPMC bằng cách bổ sung trực tiếp thành phần HPMC vào trong dung dịch nanochitosan trong axit metacrylic, do đó, trị số pH của dung dịch composit thấp ($\text{pH} \approx 4,5$), ở trị số pH này, nếu bổ sung nano nhũ tương carnauba thì sẽ xảy ra hiện tượng kết tụ và mất đi hiệu quả cản thấm nước của màng HPMC. Theo sáng chế, quá trình chuẩn bị dịch phân tán chitosan dạng hạt nano được tiến hành theo phương pháp của tác giả Moura và cộng sự công bố năm 2008. Tuy nhiên, tác giả sáng chế đã thay đổi nồng độ chất xúc tác phản ứng $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ lên gấp 3 lần để tăng nồng độ sản phẩm chitosan dạng hạt nano thu hồi. Cụ thể, chitosan được tạo cỡ hạt nano trong dung dịch axit metacrylic ở nồng độ 0,5% trọng lượng với việc bổ sung 0,05mmol $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ trong điều kiện khuấy liên tục. Quá trình này có hiệu suất thu hồi cao hơn so với các nghiên cứu trước đây, do vậy chitosan dạng hạt nano có thể dễ dàng thu hồi lại bằng phương pháp ly tâm để tách riêng phần chitosan dạng hạt nano với phần dung dịch axit metacrylic. Khi đó, chitosan dạng hạt nano không còn tồn tại ở dạng dung dịch có pH thấp ($\text{pH} \approx 4,5$) nữa mà đã được tách riêng và được làm khô, thích hợp để phối trộn với sáp carnauba dạng nano nhũ tương. Chitosan dạng hạt nano có mặt trong chế phẩm theo sáng chế với lượng nằm trong khoảng từ 0,5% đến 2% tính theo trọng lượng.

Để nâng cao lực kéo căng của màng bảo quản được tạo ra, tác giả sáng chế cũng đã kết hợp nano xenluloza tinh thể trong chế phẩm tạo màng. Thêm vào đó, xenluloza với các nhóm hydroxyl tự do của nó tạo ra các liên kết hydro mà chính các liên kết này là bản chất của quá trình kết dính các thành phần polymer khác trong chế phẩm. Như vậy, việc bổ sung nano xenluloza tinh thể không những làm tăng lực kéo căng của màng tạo thành mà còn làm thay đổi độ thấm khí của màng nhằm đáp ứng phù hợp với từng đặc tính hô hấp của các sản phẩm rau, củ quả khác nhau, từ đó giúp cho các sản phẩm rau, củ, quả sau thu hoạch được bao màng sẽ kéo dài được thời gian bảo quản, duy trì được hương vị và màu sắc tự nhiên của sản phẩm tạo màng.

Nano xenluloza tinh thể ở với cỡ hạt 500nm được bổ sung vào màng HPMC đã tăng đáng kể tính chất lực kéo căng của màng HPMC từ $29,7 \pm 1,6$

Mpa lên $70,1 \pm 7,9$ Mpa, trong khi lực kéo căng của màng chỉ tăng lên đến $37,4 \pm 5,5$ Mpa khi bổ sung xenluloza với cỡ hạt $3\mu\text{m}$. Ở cả hai trường hợp, hạt tinh thể xenluloza không cải thiện chức năng ngăn thoát nước của màng HPMC (Dogan và Hugh, 2007). Tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng, nano xenluloza tinh thể với cỡ hạt trung bình khoảng 60nm có thể làm tăng lực kéo căng hơn nữa cho màng HPMC đồng thời cũng có thể cải thiện khả năng ngăn thoát hơi nước của màng này. Thành phần này có mặt trong chế phẩm theo sáng chế với lượng nằm trong khoảng từ 0,2% đến 1,5% tính theo trọng lượng.

Do đó, theo một phương án, sáng chế đề cập đến chế phẩm tạo màng bảo quản ăn được dùng để bảo quản rau, củ, quả tươi ăn được chứa các thành phần sau:

Thành phần	Tỷ lệ % tính theo trọng lượng
Hydropropylmethylxenluloza	nằm trong khoảng từ 2% đến 4%
Sáp carnauba dạng nano nhũ tương với cỡ hạt trung bình 77nm	nằm trong khoảng từ 4% đến 7%
Chitosan ở dạng hạt nano	nằm trong khoảng từ 0,5% đến 2%
Nano xenluloza tinh thể	nằm trong khoảng từ 0,25% đến 1,5%
Amoniác	nằm trong khoảng từ 0,8% đến 2%
Axit oleic	nằm trong khoảng từ 0,8% đến 2%
Chất chống tạo bọt	nằm trong khoảng từ 0,005% đến 0,2%
Nước	vừa đủ 100%

Ngoài ra, chế phẩm theo sáng chế còn có thể chứa thêm các chất tạo hương vị, các chất tạo màu, chất chống oxy hóa.

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề xuất quy trình pha chế chế phẩm tạo màng bảo quản ăn được dùng để bảo quản rau, củ, quả tươi bao gồm các bước:

- i) Chuẩn bị dung dịch hydroxypropylmethylxenluloza trong nước bằng cách cân chính xác lượng hydroxypropylmethylxenluloza theo công thức của chế phẩm và bổ sung vào nước theo tỉ lệ trọng lượng hydroxypropylmethylxenluloza:nước

là 1:9. Tiếp đó, khuấy cho đến khi hydroxypropylmetylxenluloza tan hoàn toàn thu được dung dịch hydroxypropylmetylxenluloza có nồng độ 10%.

ii) Chuẩn bị dung dịch nano nhũ tương sáp carnauba trong nước bằng cách cân chính xác lượng sáp carnauba, axit oleic và amoniac theo công thức của chế phẩm. Cho sáp carnauba và axit oleic vào bình chứa có lắp máy khuấy và bộ gia nhiệt, tiếp đó đun nóng chảy sáp cùng với khuấy. Sau khi sáp nóng chảy hoàn toàn, bổ sung amoniac vào và khuấy mạnh trong thời gian 10 phút thu được dung dịch sáp nóng chảy. Cân chính xác lượng chất chống tạo bọt theo công thức của chế phẩm và cho vào nước (lượng nước bằng khối lượng sáp carnauba đã sử dụng tính theo trọng lượng). Bổ sung từ từ dung dịch sáp nóng chảy thu được ở trên vào trong nước đã chứa chất chống tạo bọt trong điều kiện khuấy mạnh và khuấy thêm với thời gian nằm trong khoảng từ 4 đến 6 phút. Sau đó, làm lạnh nhanh về nhiệt độ trong phòng thu được dung dịch nano nhũ tương carnauba trong nước ($\text{pH} \approx 7-9$).

iii) Chuẩn bị chitosan dạng hạt nano bằng cách hòa tan chitosan trong dung dịch metacrylic nồng độ 0,5% tính theo trọng lượng và khuấy liên tục trong thời gian 12 giờ. Tiếp đó, bổ sung 0,05mmol dung dịch $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ trong điều kiện khuấy liên tục ở nhiệt độ 70°C trong thời gian 1 giờ, tại thời điểm này các hạt nano chitosan được tạo ra, sau đó làm lạnh dung dịch bằng nước đá. Thu chitosan dạng hạt nano bằng cách ly tâm trong thời gian 30 phút ở tốc độ 40000 vòng/phút và làm khô. Cân chính xác lượng chitosan cần sử dụng theo công thức của chế phẩm.

iv) Tùy ý, chuẩn bị nano xenluloza tinh thể bằng cách bổ sung xenluloza vào dung dịch axit sulfuric 64% với tỷ lệ 1:16 (trọng lượng/thể tích) trong điều kiện khuấy mạnh. Quá trình thủy phân được thực hiện ở nhiệt độ 50°C trong thời gian khoảng 40 phút. Sau khi quá trình thủy phân, tiến hành ly tâm và rửa lại bằng nước cho đến khi đạt đến $\text{pH} \sim 6$. Làm khô và cân chính xác lượng nano xenluloza tinh thể cần sử dụng theo công thức của chế phẩm.

v) Trộn các thành phần thu được ở các bước trên trong bình chứa với máy khuấy để thu được chế phẩm tạo màng theo sáng chế.

Các hóa chất được sử dụng để pha chế chế phẩm tạo màng theo sáng chế có nguồn gốc như sau: sáp carnauba (E903) do công ty Pothhille company limited cung cấp, HPMC (E464) do công ty Zhejiang Zongbao Imp & Exp Corp Ltd cung cấp, chitosan do công ty TNHH MTV CHITOSAN VN cung cấp, các chất khác bao gồm axit oleic axit metacrylic, amoniac, silfoam do Merk cung cấp.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Phần 1: Pha chế chế phẩm tạo màng

Ví dụ 1. Pha chế 200g chế phẩm tạo màng bảo quản ăn được dùng để bảo quản rau, củ, quả tươi số 1 (ký hiệu EC1) với các thành phần và tỷ lệ như sau:

Thành phần	Tỷ lệ % trọng lượng
Hydroxypropylmetylxenluloza	3%
Sáp carnauba (nhũ tương nano)	6%
Chitosan dạng hạt nano	1%
Amoniac	1,83%
Axit oleic	1,75%
Chất chống tạo bọt silfoam	0,01%
Nước	vừa đủ 100%

Chuẩn bị dung dịch hydroxypropylmetylxenluloza trong nước bằng cách cân 6g hydroxypropylmetylxenluloza, sau đó bổ sung vào 54ml nước. Tiếp đó, khuấy cho đến khi hydroxypropylmetylxenluloza tan hoàn toàn thu được 60g dung dịch hydroxypropylmetylxenluloza trong nước có nồng độ 10%.

Chuẩn bị dung dịch nano nhũ tương sáp carnauba có nồng độ 12% bằng cách cân 120g sáp carnauba, 35g axit oleic. Cho sáp carnauba và axit oleic vào bình chứa có lắp máy khuấy và bộ gia nhiệt, tiếp đó đun nóng chảy sáp cùng với khuấy. Sau khi sáp nóng chảy hoàn toàn, bổ sung 36,6g amoniac vào và khuấy mạnh trong thời gian 10 phút thu được 191,6g dung dịch sáp nóng chảy. Cân 0,2g chất chống tạo bọt và cho vào 120ml nước. Bổ sung từ từ dung dịch sáp nóng chảy thu được ở trên vào trong nước đã chứa chất chống tạo bọt trong điều khuấy mạnh và khuấy thêm thời gian nằm trong khoảng từ 4 đến 6 phút. Sau đó,

bổ sung 688,2 ml nước cất và làm lạnh nhanh về nhiệt độ trong phòng thu được 1000ml dung dịch nano nhũ tương carnauba nồng độ 12% trong nước. Đong 100ml (tương đương 100g) dung dịch nano nhũ tương carnauba nồng độ 12% trong nước (pH $\approx$ 7-9).

Chuẩn bị chitosan dạng hạt nano bằng cách hòa tan 8g chitosan trong 1000ml dung dịch axit metacrylic nồng độ 0,5% trọng lượng và khuấy trong thời gian 12 giờ. Tiếp đó, bổ sung 0,05mmol $K_2S_2O_8$ (tương đương 1,62g $K_2S_2O_8$) trong điều kiện khuấy liên tục ở nhiệt độ 70°C trong thời gian 1 giờ (hoặc rung siêu âm ở cường độ 80%mA trong thời gian 30-45 phút), pH $\approx$ 4,5, tại thời điểm này các hạt nano chitosan được tạo ra, sau đó làm lạnh dung dịch bằng nước đá. Thu chitosan dạng hạt nano bằng cách ly tâm trong thời gian 30 phút ở tốc độ 40000 vòng/phút và làm khô. Cân 2g chitosan ở dạng hạt nano.

Trộn các thành phần thu được ở các bước trên bao gồm 60g dung dịch HPMC 10%, 100g dung dịch nano nhũ tương carnauba nồng độ 12% (trong đó chứa 12g carnauba, 3,5g axit oleic, 3,66g amoniac và 0,02g chất chống tạo bọt), 2g chitosan dạng hạt nano và 38g nước cất trong bình chứa với máy khuấy để thu được 200g chế phẩm tạo màng (ký hiệu EC1).

Ví dụ 2. Pha chế 200g chế phẩm tạo màng bảo quản ăn được dùng để bảo quản rau, củ, quả tươi số 2 (ký hiệu EC2) với các thành phần và tỷ lệ như sau:

Thành phần	Tỷ lệ % trọng lượng
Hydropropylmetylxenluloza	2,5%
Sáp carnauba (nhũ tương nano)	5%
Chitosan dạng hạt nano	1,5%
Amoniac	1,83%
Axit oleic	1,75%
Chất chống tạo bọt silfoam	0,01%
Nước	vừa đủ 100%

Chế phẩm này được pha chế theo cách tương tự như cách pha chế chế phẩm nêu trong ví dụ 1.

Ví dụ 3. Pha chế 200g chế phẩm tạo màng bảo quản ăn được dùng để bảo quản rau, củ, quả tươi số 3 (ký hiệu EC3) với các thành phần và tỷ lệ như sau:

Thành phần	Tỷ lệ % trọng lượng
Hydropropylmetylxenluloza	3,5%
Sáp carnauba (nhũ tương nano)	6,8%
Chitosan dạng hạt nano	0,8%
Amoniac	1,83%
Axit oleic	1,75%
Chất chống tạo bọt silfoam	0,01%
Nước	vừa đủ 100%

Chế phẩm này được pha chế theo cách tương tự như cách pha chế chế phẩm nêu trong ví dụ 1.

Ví dụ 4. Pha chế 200g chế phẩm tạo màng bảo quản ăn được dùng để bảo quản rau, củ, quả tươi số 4 (ký hiệu EC4) với các thành phần và tỷ lệ như sau:

Thành phần	Tỷ lệ % trọng lượng
Hydropropylmetylxenluloza	3%
Sáp carnauba (nhũ tương nano)	6%
Chitosan dạng hạt nano	1%
Xenlulo nano tinh thể	1%
Amoniac	1,83%
Axit oleic	1,75%
Chất chống tạo bọt silfoam	0,01%
Nước	vừa đủ 100%

Các thành phần dung dịch hydroxypropylmetylxenluloza, dung dịch nano nhũ tương sáp carnauba trong nước và chitosan dạng hạt nano được chuẩn bị theo phương pháp tương tự như được nêu trong ví dụ 1 để thu được 60g dung dịch hydroxypropylmetylxenluloza có nồng độ 10%, 100g dung dịch nano nhũ tương sáp carnauba nồng độ 12% (trong đó chứa 12g sáp carnauba, 3,5g axit oleic, 3,66g amoniac và 0,02g chất chống tạo bọt) và 2g chitosan dạng hạt nano.

Chuẩn bị chuẩn bị nano xenluloza tinh thể bằng cách bổ sung 10g xenluloza vào 160 ml dung dịch axit sulfuric 64% với tỷ lệ 1:16 (trọng lượng/thể tích) trong điều kiện khuấy mạnh. Quá trình thủy phân được thực hiện ở nhiệt độ 50°C trong thời gian khoảng 40 phút. Sau khi quá trình thủy phân, tiến hành ly tâm và rửa lại bằng nước cho đến khi đạt đến pH~6. Làm khô và cân 2g nano xenluloza tinh thể cần sử dụng theo công thức của chế phẩm.

Trộn các thành phần thu được ở các bước trên bao gồm 60g dung dịch HPMC 10%, 100g dung dịch nano nhũ tương carnauba nồng độ 12% (trong đó chứa 12g carnauba, 3,5g axit oleic, 3,66g amoniac và 0,02g chất chống tạo bọt), 2g chitosan dạng hạt nano, 2g nano xenluloza tinh thể và 36g nước cất trong bình chứa với máy khuấy để thu được 200g chế phẩm tạo màng (ký hiệu EC4).

Ví dụ 5. Pha chế 200g chế phẩm tạo màng bảo quản ăn được dùng để bảo quản rau, củ, quả tươi số 5 (ký hiệu EC5) với các thành phần và tỷ lệ như sau:

Thành phần	Tỷ lệ % trọng lượng
Hydropropylmethylxenluloza	3%
Sáp carnauba (nhũ tương nano)	6%
Chitosan dạng hạt nano	1,5%
Nano xenluloza tinh thể	1,5%
Amoniac	1,83%
Axit oleic	1,75%
Chất chống tạo bọt silfoam	0,01%
Nước	vừa đủ 100%

Chế phẩm này được pha chế theo cách tương tự như cách pha chế chế phẩm nêu trong ví dụ 4.

Các chế phẩm thu được trong các ví dụ từ 1 đến 5 ở dạng thể sữa bán lỏng, màu nâu vàng nhạt, các thành phần chính là HPMC, sáp carnauba ở dạng nano nhũ tương với cỡ hạt trung bình 77nm, chitosan dạng hạt nano và nano xenluloza tinh thể có kích hạt 60nm, độ nhớt nhỏ hơn 200 cp (ở nhiệt độ 23°C), pH 8,5. Các chế phẩm này có thời hạn sử dụng là 12 tháng.

Phần 2: Thử nghiệm các đặc tính của màng

Thử nghiệm các đặc tính của màng được thực hiện trong bảo quản quýt. 120 quả quýt sau khi thu hoạch được rửa sạch bằng nước, sau đó rửa lại bằng nước có pha natrihypoclorua nồng độ 0,05%, rửa lại bằng nước sạch, sau đó để ráo. Tiếp đó chia làm 6 nhóm (mỗi nhóm 20 quả) và được bảo quản bằng chế phẩm tạo màng từ số 1 đến số 5 bằng cách nhúng ngập vào chế phẩm tạo màng trong thời gian 20 giây và làm khô ở nhiệt độ 40°C trong thời gian 2 phút, một nhóm không được bảo quản bằng chế phẩm tạo màng để làm đối chứng. Sau khi được bao, các mẫu thử nghiệm được đóng hộp và đưa đi bảo quản ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 6 đến 8°C. Các mẫu này được trích mẫu ra ở các thời điểm 4, 8 và 16 tuần và được để thêm 1 tuần ở nhiệt độ 22°C để kiểm tra các thông số cần thử nghiệm.

Sự hao hụt khối lượng: Quýt được cân trước khi được xử lý bằng chế phẩm tạo màng và ở thời điểm cuối trong mỗi giai đoạn thử nghiệm, kết quả được thể hiện bằng tỷ lệ phần trăm sự hao hụt khối lượng so với trọng lượng ban đầu.

Nồng độ khí CO₂ và O₂ bên trong: Các nồng độ khí của mỗi mẫu có được bằng cách dùng xilanh rút 1ml khí hốc cuống giữa của quả quýt trong khi ngâm ngập trái quýt trong nước. Mẫu khí thu được được phân tích bằng sắc ký khí và kết quả được thể hiện bằng đơn vị kPa.

Bảng 1: Kết quả các thông số về sự hao hụt trọng lượng, nồng độ khí CO₂ và O₂ đo được ở mỗi giai đoạn bảo quản

STT	Giai đoạn bảo quản	Chế phẩm	Hao hụt trọng lượng (%)	Nồng độ CO ₂ (kPa)	Nồng độ O ₂ (kPa)
1	Thời điểm thu hoạch		-	2,93	20,03
2	4 tuần 5°C + 1 tuần 22°C	CT	3,10	2,77	19,80
3		EC1	2,19	6,01	11,02
4		EC2	2,11	6,42	10,91
5		EC3	2,15	6,56	11,50
6		EC4	2,10	7,11	12,01

7		EC5	2,09	7,09	11,13
8	8 tuần 5°C + 1 tuần 22°C	CT	6,95	2,85	19,63
9		EC1	4,26	9,35	8,18
10		EC2	4,13	9,22	8,45
11		EC3	4,17	9,58	7,99
12		EC4	4,05	9,86	7,45
13		EC5	4,07	9,91	8,01
14	16 tuần 5°C + 1 tuần 22°C	CT	14,08	5,06	18,86
15		EC1	8,23	10,85	6,16
16		EC2	7,91	10,90	6,23
17		EC3	8,13	11,12	5,98
18		EC4	7,87	11,15	5,78
19		EC5	7,95	11,08	5,59

CT: Mẫu đối chứng không được bao

EC1-5: Mẫu được bao chế phẩm tạo màng lần lượt theo các ví dụ từ 1 đến 5

Như vậy, có thể thấy rằng chế phẩm tạo màng theo sáng chế có khả năng ngăn cản sự thoát hơi nước và ngăn cản sự trao đổi khí rất tốt ở tất cả các giai đoạn bảo quản. Ngoài ra, các tính chất về cảm quan và bảo quản cơ học cũng đáng kinh ngạc khi không có mẫu nào có sự thâm, dập do va chạm đồng thời hình thức bên ngoài quả tươi, bề ngoài đẹp hấp dẫn người tiêu dùng còn giữ được hương vị tự nhiên của sản phẩm sau thu hái. Ngoài ra, không có mẫu nào có hiện tượng thối hỏng.

Kết quả nghiên cứu cho thấy có thể ứng dụng chế phẩm tạo màng bảo quản để bảo quản cam, quýt, chanh, v.v., cho phép kéo dài thời gian bảo quản nằm trong khoảng từ 3 đến 4 tháng ở nhiệt độ nằm trong khoảng 6 đến 8°C, tỉ lệ tổn thất <3%, chất lượng quả cứng, màu sắc vàng đẹp, giữ được hương vị tự nhiên của sản phẩm. 1kg chế phẩm bất kỳ theo sáng chế có thể sử dụng cho 500 đến 1000kg quả.

Hiệu quả đạt được của sáng chế

Sáng chế cho phép phối kết hợp 3 thành phần HPMC, carnauba dạng nano nhũ tương và chitosan dạng hạt nano để tạo ra chế phẩm tạo màng bảo quản ăn được dùng để bảo quản rau, củ, quả tươi mà vẫn đảm bảo các đặc tính về khả năng ngăn cản sự thất thoát hơi nước và ngăn cản quá trình trao đổi khí CO_2 , O_2 tốt hơn, khả năng bảo vệ cơ học tốt hơn đồng thời ức chế các vi sinh vật gây hư hỏng trong quá trình bảo quản.

Chế phẩm tạo màng bảo quản theo sáng chế đã đáp ứng được nhu cầu nông nghiệp hữu cơ hướng tới sử dụng sản phẩm hoa quả đảm bảo sức khỏe cho người tiêu dùng và hạn chế rác thải nguy hại ra môi trường đã thúc đẩy sự phát triển của các phương pháp bảo quản hiện đại.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chế phẩm tạo màng bảo quản ăn được dùng để bảo quản rau, củ, quả tươi ăn được chứa các thành phần sau:

Thành phần	Tỷ lệ % trọng lượng
Hydropropylmethylxenluloza	nằm trong khoảng từ 2% đến 4%
Sáp carnauba dạng nano nhũ tương với cỡ hạt trung bình 77nm	nằm trong khoảng từ 4% đến 7%
Chitosan dạng hạt nano	nằm trong khoảng từ 0,5% đến 2%
Amoniac	nằm trong khoảng từ 0,8% đến 2%
Axit oleic	nằm trong khoảng từ 0,8% đến 2%
Chất chống tạo bọt	nằm trong khoảng từ 0,005% đến 0,2%
Nước	vừa đủ 100%

2. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó chế phẩm này còn chứa thêm xenluloza ở dạng tinh thể với cỡ hạt nano.
3. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó chế phẩm này chứa các thành phần với tỷ lệ như sau:

Thành phần	Tỷ lệ % trọng lượng
Hydropropylmethylxenluloza	3%
Sáp carnauba dạng nano nhũ tương với cỡ hạt trung bình 77nm	6%
Chitosan ở dạng hạt nano	nằm trong khoảng từ 0,5% đến 2%
Amoniac	1,83%
Axit oleic	1,75%
Chất chống tạo bọt	0,01%
Nước	vừa đủ 100%

4. Chế phẩm theo điểm 2, trong đó chế phẩm này chứa các thành phần với tỷ lệ như sau:

Thành phần	Tỷ lệ % trọng lượng
Hydropropylmethylxenluloza	3%

Sáp carnauba dạng nano nhũ tương	6%
với cỡ hạt trung bình 77nm	
Chitosan ở dạng hạt nano	nằm trong khoảng từ 0,5% đến 2%
Nano xenluloza tinh thể	nằm trong khoảng từ 0,25% đến 1,5%
Amoniac	1,83%
Axit oleic	1,75%
Chất chống tạo bọt	0,01%
Nước	vừa đủ 100%

5. Chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó chất chống tạo bọt là chất chống tạo bọt trên cơ sở silicon.
6. Chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó chế phẩm này còn chứa thêm các chất tạo hương vị, các chất tạo màu, chất chống oxy hóa.
7. Phương pháp pha chế chế phẩm tạo màng bảo quản ăn được dùng để bảo quản rau, củ, quả tươi theo điểm 1 hoặc điểm 2, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:
 - i) chuẩn bị dung dịch hydroxypropylmetylxenluloza trong nước bằng cách cân lượng hydroxypropylmetylxenluloza chính xác theo công thức, sau đó bổ sung vào nước theo tỷ lệ 1:9 (tính theo trọng lượng) và khuấy cho đến khi hydroxypropylmetylxenluloza tan hoàn toàn thu được dung dịch hydroxypropylmetylxenluloza có nồng độ 10%;
 - ii) chuẩn bị dung dịch nano nhũ tương sáp carnauba trong nước bằng cách cân lượng sáp carnauba và lượng axit oleic chính xác theo công thức, sau đó đun nóng chảy sáp cùng với khuấy, sau khi sáp nóng chảy hoàn toàn, bổ sung lượng amoniac theo công thức vào và khuấy mạnh trong thời gian 10 phút thu được dung dịch sáp nóng chảy, cuối cùng bổ sung chất chống tạo bọt với lượng theo công thức và cho vào nước (lượng nước bằng lượng sáp carnauba đã sử dụng tính theo trọng lượng), dung dịch sáp nóng chảy thu được ở trên được bổ sung từ từ vào trong nước trong điều kiện khuấy mạnh trong thời gian từ 4 đến 6 phút, làm lạnh nhanh về nhiệt độ phòng thu được

dung dịch nano nhũ tương carnauba trong nước có $\text{pH} \approx 7-9$ và kích thước hạt trung bình là 77nm;

iii) chuẩn bị chitosan dạng hạt nano bằng cách hòa tan chitosan trong dung dịch metacrylic nồng độ 0,5% và khuấy trong thời gian 12 giờ, sau đó bổ sung 0,05 mmol $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ trong điều kiện khuấy liên tục ở nhiệt độ 70°C trong thời gian 1 giờ, tại thời điểm này các hạt nano chitosan được tạo ra, sau đó làm lạnh dung dịch bằng nước đá thu được chitosan dạng hạt nano bằng cách ly tâm trong thời gian 30 phút ở tốc độ 40000 vòng/phút và làm khô, cuối cùng cân chính xác lượng chitosan cần sử dụng theo công thức của chế phẩm;

iv) tùy ý, chuẩn bị nano xenluloza tinh thể bằng cách bổ sung lượng xenluloza chính xác theo công thức vào dung dịch axit sulfuric 64% với tỷ lệ 1:16 (trọng lượng/thể tích) trong điều kiện khuấy mạnh ở nhiệt độ 50°C trong thời gian khoảng 40 phút, tiến hành ly tâm và rửa lại bằng nước cho đến khi đạt đến $\text{pH} \sim 6$, sau đó làm khô; và

v) phối trộn các thành phần của chế phẩm đã thu được từ các bước từ i) đến iv) theo công thức để thu được chế phẩm.

Fig. 1: Ảnh bề mặt dung dịch nano nhũ tương carnauba trong điều kiện pH thấp

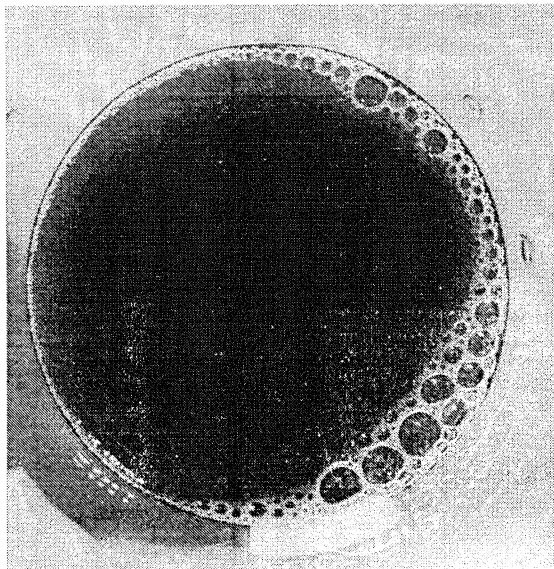


Fig. 1A. Ảnh bề mặt dung dịch nano nhũ tương carnauba

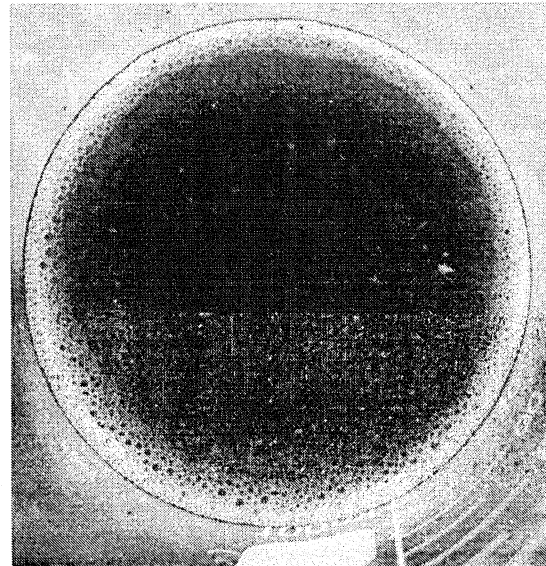


Fig. 1B. Ảnh bề mặt dung dịch nano nhũ tương carnauba có bổ sung thêm axit axetic 1%

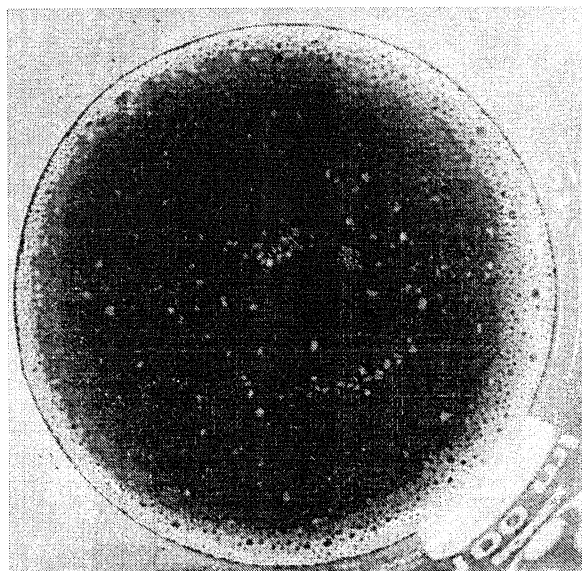


Fig. 1C. Ảnh bề mặt dung dịch nano nhũ tương carnauba có bổ sung thêm axit HCl 2%

Fig. 2: Ảnh kích thước hạt nhũ tương carnauba trong điều kiện pH thấp

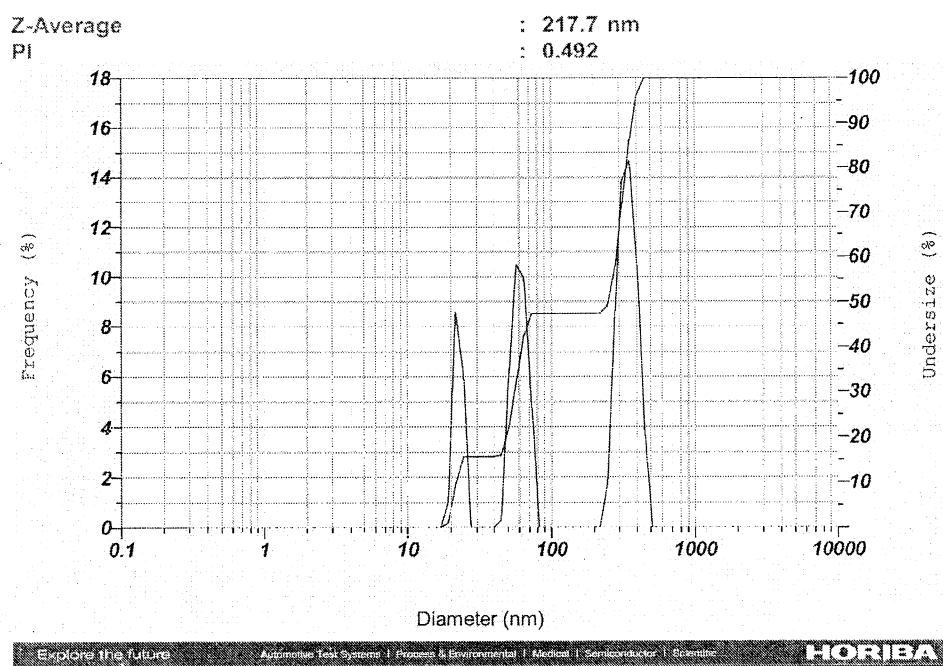


Fig. 2A. Ảnh kích thước hạt nhũ tương carnauba khi được bổ sung dung dịch đệm axit axetic 1% vào dung dịch nano carnauba

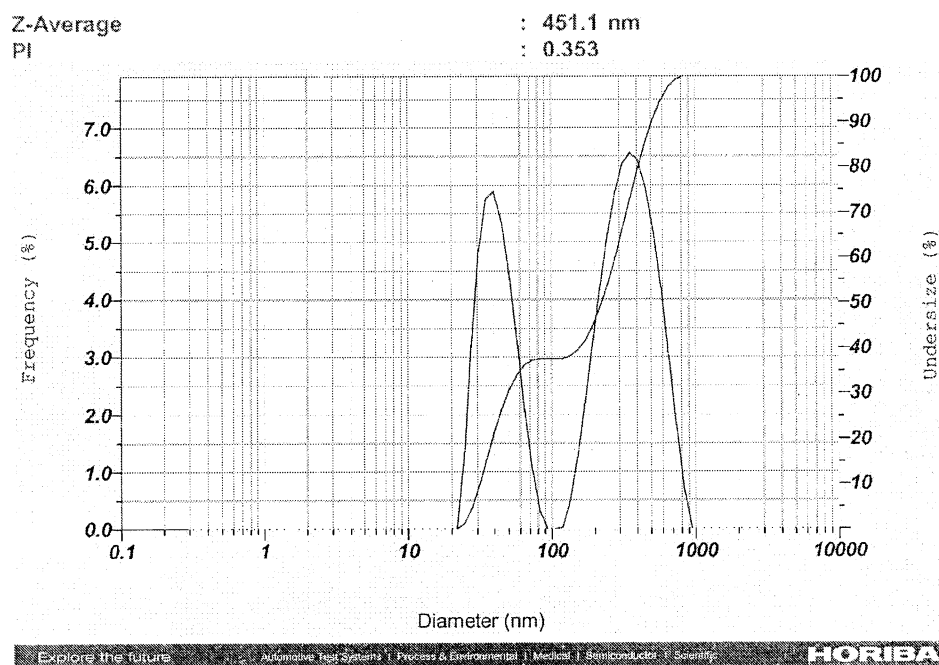


Fig. 2B. Ảnh kích thước hạt nhũ tương carnauba khi được bổ sung dung dịch đệm axit HCl 2% vào dung dịch nano carnauba

Fig.3: Ảnh kết quả phân tích cỡ hạt của nhũ tương sáp carnauba trong nước

	Size (d.nm):	% Number	Width (d.nm...
Z-Average (d.nm): 77.34	Peak 1: 19.86	100.0	5.912
Pdl: 0.508	Peak 2: 0.000	0.0	0.000
Intercept: 0.902	Peak 3: 0.000	0.0	0.000
Result quality : Refer to quality report			

