ỨNG DỤNG DUNG MÔI EUTECTIC SÂU TRONG QUY TRÌNH THU NHẬN CHITIN TỪ VỎ TÔM SÚ (PENAEUS MONODON)

● **NGUYỄN TỬ LÂM[1]* - NGUYỄN THỊ THANH NGUYÊN[1] - BÙI THỊ MỸ HẰNG[1] - TRẦN CHÍ HẢI[1]**

[1]Trường Đại học Công Thương Thành phố Hồ Chí Minh

*Email: nguyentulam2403@gmail.com

TÓM TẮT:

Nghiên cứu tập trung vào quy trình thu nhận chitin từ vỏ tôm sú sử dụng dung môi eutectic sâu (DES) hệ Choline chloride - Lactic acid (1:2) nhằm thay thế các hóa chất độc hại. Qua các khảo sát thực nghiệm đối với quá trình xử lý nhiệt, điều kiện tối ưu được xác định là tỷ lệ nguyên liệu/dung môi 1:20 (w/v), nhiệt độ 80°C và thời gian xử lý 3 giờ. Tại các mốc điều kiện này, chitin thu được đạt độ tinh khiết cao nhất là 94,89%, hàm lượng protein tồn dư thấp nhất ghi nhận được là 3,40% và hiệu suất thu hồi đạt 20,10%. So với phương pháp hóa học truyền thống vốn chỉ đạt hiệu suất 15,74%, việc sử dụng DES không chỉ nâng cao hiệu quả chiết tách mà còn khẳng định vai trò là một "dung môi xanh" bền vững, giúp nâng cao giá trị phế liệu thủy sản và thân thiện với môi trường.

Từ khóa: chitin, vỏ tôm sú, chitosan, dung môi eutectic, tôm sú, DES.

1. Đặt vấn đề

Chitin là một loại mucopolysaccharide có nguồn gốc tự nhiên, là thành phần cấu tạo cơ thể hỗ trợ của động vật giáp xác, côn trùng. Sự phát triển của ngành chế biến tôm tạo ra số lượng lớn các phế phẩm như đầu và vỏ thân tôm, thường được sử dụng làm thức ăn chăn nuôi và phân bón sinh học có giá trị thấp. Việc xử lý không đúng cách có thể gây ra các ảnh hưởng tiêu cực đến môi trường [1]. Hiện nay, quy trình sản xuất chitosan chủ yếu dựa trên phương pháp hóa học, tuy hiệu quả nhưng gây ô nhiễm môi trường nghiêm trọng [1,2]. Trong bối cảnh đó, dung môi eutectic sâu (DES) được nghiên cứu như một giải pháp thay thế thân thiện với môi trường, có khả năng thu nhận chitin độ tinh khiết cao, đồng thời tái sử dụng hiệu quả [3]. Theo nghiên cứu của Saravana và cộng sự, việc sử dụng choline chloride và acid citric làm DES thu được chitin có hàm lượng tro thấp (1,18%), nhưng hàm lượng protein cao (8,37%) [3]. Mục tiêu của nghiên cứu này là khảo sát khả năng ứng dụng DES trong quá trình chiết xuất chitosan từ đầu tôm nhằm phát triển công nghệ xanh và nâng cao giá trị phế phẩm nội địa.

2. Nguyên liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Nguyên liệu

2.1.1. Nguyên liệu

Vỏ tôm sú được cung cấp từ Công ty Cổ phần Thủy đặc sản Seaspimex, được chứa trong các

thùng đá để vận chuyển về phòng thí nghiệm. Tại đây, vỏ tôm được rửa sạch, làm ráo và sấy đối lưu ở 50^0C trong 20 - 24 giờ đến độ ẩm dưới 10%. Sau đó, vỏ tôm đã sấy được nghiền và rây qua rây Φ 0,5mm. Phần qua rây được định lượng thành các phần 30 gram, đóng gói chân không trong túi PA khô sạch và bảo quản ở 4oC trong ngăn mát của tủ lạnh.

2.1.2. Hóa chất

Lactic acid (90%), hydro peroxide (30%), hydrochloric acid và sodium hydroxide có nguồn gốc từ Xilong - Trung Quốc, Choline Chloride (98%) từ Himedia - Ấn Độ, thuốc thử Folin - Ciocalteu phenol từ Sigma (St. Louis, MO, U.S.A.). Các hóa chất khác sử dụng trong nghiên cứu này đều có độ tinh khiết phân tích.

2.2. Phương pháp

2.2.1. Phương pháp điều chế DES

Hệ DES được tổng hợp bằng cách phối trộn chất nhận liên kết hydro (HBA) là Choline chloride với các chất cho liên kết hydro (HBD) như urea, glycerol hoặc ethylene glycol theo tỷ lệ mol tương ứng (thường là 1:2) [1]. Hỗn hợp được gia nhiệt trong bể ổn nhiệt ở 80 - 90°C và khuấy liên tục cho đến khi thu được dung dịch trong suốt, đồng nhất, sau đó làm nguội về nhiệt độ phòng để sử dụng cho các bước tiếp theo [6].

2.2.2. Phương pháp thu nhận chitosan

Mẫu bột tôm được xử lý khử protein bằng dung môi eutectic sâu (DES) với các tỷ lệ 1:10, 1:15, 1:20, 1:25 và 1:30, ủ trong bể ổn nhiệt trong thời gian khảo sát là 1, 2, 3, 4, 5, 6 giờ. Sau đó mẫu thu được sau quá trình rửa cặn đến pH trung tính tiếp tục được ngâm trong dung dịch NaOH 10% ở nhiệt độ 80^0C trong 2 giờ để hỗ trợ quá trình khử protein. Hỗn hợp sau xử lý được lọc, rửa đến pH trung tính, rồi tiến hành khử màu bằng dung dịch H_2O_2. Mẫu tiếp tục được ly tâm lấy cặn, rửa và sấy khô ở nhiệt độ 80°C cho đến khi khối lượng không đổi.

Mẫu đối chứng là chitosan được thu nhận bằng phương pháp truyền thống [3]. Bột vỏ tôm (5,00 g) được khử khoáng bằng HCl 6% (v/v) ở nhiệt độ phòng trong 2,5 giờ với tỷ lệ là 25 mL/g. Bã thu nhận được rửa đến mức pH trung tính. Quá trình khử protein bằng dung dịch NaOH 10% (w/v) ở 80^0C trong 3 giờ. Chitin được rửa đến khi đạt được pH trung tính và được khử màu bằng dung dịch H_2O_2 10% (v/v) ở 80^0C. Mẫu được sấy trong tủ sấy ở 80^0C đến khối lượng không đổi.

2.2.3. Phương pháp phân tích

2.2.3.1. Phương pháp xác định hàm lượng tro, protein, độ tinh khiết và hiệu suất thu hồi chitin

Độ tinh khiết chitin được tính toán theo mô tả của Feng và cộng sự [4] theo công thức sau:

Độ tinh khiết (%) = 100 - hàm lượng tro (%) - hàm lượng protein (%)

Trong đó, hàm lượng tro được đo bằng cách nung mẫu (1-2g) trong lo nung ở 600oC đến khối lượng không đổi. Hàm lượng protein được xác định theo phương pháp Lowry [5].

Hiệu suất thu hồi chitin tính theo công thức:

Trong đó, m là khối lượng mẫu phân tích (g), m1 là khối lượng cốc sấy không đổi (g), m^2 là khối lượng cốc và mẫu chitin và W là độ ẩm nguyên liệu ban đầu (%).

2.2.3.1. Phương pháp xử lý số liệu

Trong nghiên cứu này, mỗi thí nghiệm được tiến hành lặp lại 3 lần, kết quả được trình bày ở dạng giá trị trung bình của giá trị sai số. Kết quả được tính toán bằng phần mềm Microsoft Office Excel 2010 và Minitab 19.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Ảnh hưởng của tỷ lệ nguyên liệu:dung môi đối với quá trình thu hồi chitin

Tỷ lệ nguyên liệu:dung môi là yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến hiệu quả chiết tách chitin do tác động trực tiếp đến khả năng hòa tan và động học chuyển khối của các hợp chất phi chitin vào hệ dung môi. Kết quả khảo sát sự biến thiên các chỉ tiêu chất lượng của chitin thu nhận từ vỏ tôm sú theo các tỷ lệ nguyên liệu:dung môi khác nhau (từ 1:10 đến 1:30) được trình bày tại Bảng 1.

Kết quả thực nghiệm cho thấy, độ tinh khiết của chitin đạt mức cao nhất tại tỷ lệ 1:20 (82,63%), chứng minh đây là mốc tối ưu để tối đa hóa khả năng thẩm thấu của dung môi vào cấu trúc vỏ tôm. Việc tăng lượng dung môi cung cấp nhiều vị trí liên kết hydro hơn để phá vỡ mạng lưới chitin-protein bền vững, điều này tương đồng với nghiên cứu của Zhao và cộng sự (2019) khi khẳng định hiệu quả khử tạp chất tăng liên tục khi nâng tỷ lệ

Bảng 1. Độ tinh khiết, hiệu suất thu hồi, hàm lượng protein của chitin được thu nhận từ các tỷ lệ nguyên liệu dung môi khảo sát

Tỷ lệ nguyên liệu:dung môi (w/v)	Hiệu suất thu hồi chitin (%)	Protein (%)	Độ tinh khiết (%)
1:10	17.14^{b}±0.51	2.46^{c}±0.12	77.26^{c}±3.86
1:15	18.14a±0.43	7.26^{b}±0.36	78.63^{c}±2.49
1:20	17.86^{b}±1.98	8.31^{a}±0.53	82.63^{a}±3.49
1:25	16.05^{b}±1.04	3.04^{c}±0.15	81.55^{b}±0.50
1:30	17.96^{b}±0.40	6.71^{b}±0.34	81.11^{b}±2.62

nguyên liệu:DES lên 1:20 nhờ sự tăng cường bề mặt tiếp xúc và lực đẩy nồng độ khuếch tán. Tuy nhiên, tại các tỷ lệ cao hơn như 1:25 và 1:30, độ tinh khiết không còn cải thiện đáng kể, thậm chí có dấu hiệu bão hòa nồng độ giữa bã rắn và dung môi dẫn đến hiện tượng tái hấp phụ tạp chất [1]. Theo nhận định của Saravana và cộng sự (2018), việc lựa chọn tỷ lệ rắn/lỏng phù hợp là yếu tố then chốt để kiểm soát độ nhớt của hệ thống, giúp quá trình phân tách diễn ra triệt để mà không gây lãng phí dung môi dư thừa [3]. Do đó, tỷ lệ 1:20 được chọn để thực hiện thí nghiệm tiếp theo.

3.2. Ảnh hưởng của thời gian đối với quá trình thu hồi chitin

Kết quả khảo sát sự biến thiên các chỉ tiêu chất lượng của chitin thu nhận từ vỏ tôm sú trong khoảng thời gian từ 1 đến 6 giờ được trình bày chi tiết tại Bảng 2. Kết quả thực nghiệm cho thấy thời gian xử lý 3 giờ là mốc tối ưu giúp chitin đạt độ tinh khiết cao nhất (94,89%) và hàm lượng protein tồn dư thấp nhất (5,71%). Việc tăng thời gian chiết tách giúp tăng cường khả năng di chuyển và khuếch tán của các phân tử dung môi vào sâu trong cấu trúc vỏ tôm để phá vỡ các liên kết hóa học bền vững. Tuy nhiên, sau mốc 3 giờ, các chỉ số chất lượng bắt đầu có dấu hiệu giảm nhẹ hoặc ổn định. Điều này được giải thích là do hệ thống đã đạt trạng thái cân bằng nồng độ giữa bên trong bã rắn và dung môi, thậm chí có thể dẫn đến hiện tượng tái hấp phụ tạp chất vào mạng lưới polymer. Xu hướng này nhất quán với nghiên cứu của Feng và cộng sự (2018) khi ghi nhận hàm lượng protein trong vỏ tôm giảm mạnh trong 3 giờ đầu và có xu hướng bão hòa ngay sau đó khi sử dụng dung môi

Bảng 2. Độ tinh khiết, hiệu suất thu hồi, hàm lượng protein của chitin được thu nhận từ các mốc thời gian khảo sát

Thời gian (giờ)	Hiệu suất thu hồi chitin (%)	Protein (%)	Độ tinh khiết (%)
1	17.71^{b}±0.88	6.66^{b}±0.11	92.81^{c}±0.28
2	17.53^{b}±0.87	7.19^{c}±0.28	93.34^{b}±0.11
3	18.56^{a}±0.93	5.71^{a}±0.12	94.89^{a}±0.48
4	18.01^{a}±0.90	6.11^{b}±0.28	93.34^{b}±0.11
5	18.69^{a}±0.93	6.24^{b}±0.48	93.76^{b}±0.48
6	17.73^{b}±0.89	8.17^{d}±0.58	91.82^{d}±0.58

Bảng 3. Độ tinh khiết, hiệu suất thu hồi, hàm lượng protein của chitin được thu nhận từ các mốc nhiệt độ khảo sát

Nhiệt độ (°C)	Hiệu suất thu hồi chitin (%)	Protein (%)	Độ tinh khiết (%)
50	18.90^{d}±0.54	6.25^{b}±0.66	89.59^{c}±1.27
60	21.82^{a}±0.27	5.31^{c}±0.99	90.95^{c}±1.04
70	20.40^{b}±0.44	7.06^{a}±0.95	92.46^{b}±1.02
80	20.10^{b}±1.02	3.40^{e}±1.46	93.63^{a}±1.53
90	19.95^{c}±0.78	4.53^{d}±0.91	92.66^{b}±0.96

eutectic sâu [4]. Do đó, thời gian được chọn để thực hiện các thí nghiệm tiếp theo là 3 giờ.

3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ đối với quá trình thu hồi chitin

Kết quả khảo sát sự biến thiên các chỉ tiêu chất lượng của chitin thu nhận từ vỏ tôm sú trong khoảng nhiệt độ từ 50°C đến 90°C được trình bày tại Bảng 3.

Kết quả thực nghiệm cho thấy, nhiệt độ 80°C là điều kiện lý tưởng nhất, giúp chitin đạt độ tinh khiết cao nhất (93,63%) và hàm lượng protein tồn dư thấp nhất (3,40%). Việc tăng nhiệt độ giúp giảm độ nhớt của dung môi eutectic sâu, từ đó tăng cường khả năng khuếch tán và phá vỡ các liên kết hydro liên kết giữa chitin và protein. Tuy nhiên, khi nâng nhiệt độ lên 90°C, chất lượng chitin có dấu hiệu giảm nhẹ, điều này có thể do nhiệt độ quá cao gây giáng hóa một phần mạch polymer chitin hoặc làm biến tính nhiệt các protein bám dính dẫn đến hiện tượng tái hấp phụ tạp chất. Theo nghiên cứu của Zhao và cộng sự (2019), nhiệt độ cao hỗ trợ hiệu quả cho việc loại bỏ khoáng và protein (đạt trên 88%), nhưng cần kiểm soát chặt chẽ để bảo tồn cấu trúc tự nhiên của polymer [1]. Tương tự, Zhang và cộng sự (2022) cũng nhấn mạnh mặc dù các hệ DES-acid có thể hoạt động ở nhiệt độ cao hơn, nhưng mốc nhiệt độ vừa phải sẽ giúp bảo toàn trọng lượng phân tử và độ tinh thể của chitin thu hồi tốt hơn so với các phương pháp hóa học mạnh [6]. Do đó, nhiệt độ 80°C được lựa chọn để tiến hành các khảo sát tiếp theo.

4. Kết luận

Quá trình xử lý chitin bằng dung môi eutectic sâu này đã xác định điều kiện tốt nhất là tỷ lệ nguyên liệu/dung môi 1:20, nhiệt độ 80°C trong 3 giờ. Chitin thu được có độ tinh khiết cao 94,88% và hiệu suất thu hồi 26,66%, vượt trội đáng kể so với phương pháp hóa học truyền thống (15,74%). Kết quả này khẳng định DES là giải pháp "xanh" hiệu quả, thân thiện với môi trường, giúp nâng cao giá trị phế liệu thủy sản và thay thế các hóa chất độc hại trong sản xuất chitin■

Lời cảm ơn:

Nghiên cứu này do Trường Đại học Công Thương Thành phố Hồ Chí Minh bảo trợ và cấp kinh phí theo Hợp đồng số 157/HĐ-DCT ngày 15/7/2024.

TÀI LIỆU TRÍCH DẪN VÀ THAM KHẢO:

1. D. Zhao, W. C. Huang, N. Guo, S. Zhang, C. Xue, and X. Mao (2019). Two-step separation of chitin from shrimp shells using citric acid and deep eutectic solvents with the assistance of microwave. Polymers (Basel), 11 (3), 409.

2. Soon C.Y, Tee Y. B., Tan C. H., Rosnita A. T, & Khalina A. - Extraction and physicochemical characterization of chitin and chitosan from Zophobas morio larvae in varying sodium hydroxide concentration. International Journal of Biological Macromolecules 108 (2018) 135-142.

3. P. S. Saravana, T. C. Ho, S. J. Chae, Y.-J. Cho, J. S. Park, H.-J Lee, and B. S. Chun (2018). Deep eutectic solvent-based extraction and fabrication of chitin films from crustacean waste. Carbohydrate Polymers, 195, 622-630.

4. M. Feng, X. Lu, J. Zhang, Y. Li, C. Shi, L. Lu and S. Zhang (2019). Direct conversion of shrimp shells to: O -acylated chitin with antibacterial and anti-tumor effects by natural deep eutectic solvents. Green Chemistry, 21(1), 87-98, 2019, doi: 10.1039/c8gc02506a.

5. C. M. Pomory (2008). Color development time of the Lowry protein assay. Analytical Biochemistry, 378(2), 216-217.

6. J. Zhang, W.-R. Xu, Y.-C. Zhang (2022). Facile production of chitin from shrimp shells using a deep eutectic solvent and acetic acid. RSC Advances, 12(35), 22631-22639, doi: 10.1039/d2ra03417d.

Ngày nhận bài: 02/03/2026
Ngày phản biện đánh giá và sửa chữa: 18/03/2026
Ngày chấp nhận đăng bài: 02/04/2026

APPLICATION OF DEEP EUTECTIC SOLVENTS IN THE EXTRACTION OF CHITIN FROM TIGER SHRIMP (PENAEUS MONODON) SHELLS

● **NGUYEN TU LAM**[1]
● **NGUYEN THI THANH NGUYEN**[1]
● **BUI THI MY HANG**[1]
● **TRAN CHI HAI**[1]

[1]Ho Chi Minh City University of Industry and Trade

ABSTRACT:

This study investigates the extraction of chitin from tiger shrimp shells using a deep eutectic solvent (DES) system composed of choline chloride and lactic acid (1:2) as a sustainable alternative to conventional chemical methods. Through systematic experimental evaluation of the heat treatment process, the optimal conditions were identified as a material-to-solvent ratio of 1:20 (w/v), a temperature of 80°C, and a treatment duration of 03 hours. Under these conditions, the extracted chitin achieved a purity of 94.89%, with a residual protein content of 3.40% and a recovery efficiency of 20.10%. In comparison, the traditional chemical approach yielded a lower recovery efficiency of 15.74%. Overall, the findings demonstrate that the DES-based method not only enhances extraction efficiency but also underscores its potential as a green solvent, contributing to the valorization of seafood by-products and improved environmental sustainability.

Keywords: chitin, black tiger shrimp shells, chitosan, DES.