

**BỘ GIÁO DỤC ĐÀO TẠO  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC THỦY SẢN**

**BÁO CÁO TỔNG KẾT  
DỰ ÁN SẢN XUẤT THỦ NGHIỆM CẤP BỘ  
SẢN XUẤT CHITIN- CHITOZAN TỪ PHẾ LIỆU CHẾ  
BIẾN THỦY SẢN (vỏ tôm, vỏ ghẹ )**

**Mã số: B2002 - 33 - 01-DA**

*Cơ quan quản lý dự án :Vụ khoa học công nghệ bộ giáo dục đào tạo*

*Cơ quan chủ trì dự án :Trường Đại học Thủy sản Nha Trang*

*Chủ nhiệm dự án :PGS.TS Trần Thị Luyến*

*Thời gian thực hiện dự án : 24 tháng*

*Bắt đầu tháng 6 năm 2002*

*Kết thúc tháng 6 năm 2004*

*Nha Trang tháng 5 năm 2004*

## ***DANH SÁCH NHỮNG NGƯỜI THỰC HIỆN DỰ ÁN***

- 1- PGS.TS Trần Thị Luyến – Chủ nhiệm đề tài, thực hiện các nội dung hoàn thiện quy trình công nghệ, huấn luyện công nhân, chuyển giao công nghệ, nghiên cứu phát triển sản phẩm sau Chitozan, quản lý toàn diện cả về kỹ thuật cũng như tài chính của dự án.
  
- 2- Ths. Lê Văn Khấn : Giám đốc Trung tâm chế biến Thủy sản chịu trách nhiệm điều hành sản xuất, trang thiết bị vật tư , chuyển giao công nghệ, bao tiêu sản phẩm đầu ra, cung cấp nguyên liệu đầu vào theo kế hoạch sản xuất .
  
- 3- TS. Trang Sĩ Trung, tư vấn kỹ thuật và trang thiết bị, chuyển giao công nghệ, chào bán sản phẩm. Nghiên cứu phát triển sản phẩm sau Chitozan.
  
- 4- TS. Đặng Văn Hợp: Phó chủ nhiệm khoa chế biến Thủy sản, Hỗ trợ kỹ thuật, tư vấn xây dựng và lao động.

# MỤC LỤC

	Trang
<b>MỞ ĐẦU</b> .....	<b>5</b>
<b>A - KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU HOÀN THIỆN QUY TRÌNH SẢN XUẤT CHITIN-CHITOZAN</b> .....	<b>7</b>
<b>B- KẾT QUẢ SẢN XUẤT THỬ VÀ CHUYỂN GIAO CÔNG NGHỆ</b> .....	<b>15</b>
<b>C- HIỆU QUẢ KINH TẾ XÃ HỘI CỦA DỰ ÁN</b> .....	<b>16</b>
<b>D - GIẢI TRÌNH CÁC KHOẢN CHI</b> .....	<b>17</b>
<b>IV- KẾT LUẬN</b> .....	<b>18</b>
<b>V-KIẾN NGHỊ</b> .....	<b>19</b>
<b>TÀI LIỆU THAM KHẢO</b> .....	<b>20</b>
<b>PHỤ LỤC 1</b> .....	<b>21</b>
<b>MỘT SỐ HÌNH ẢNH VỀ SẢN PHẨM VÀ QUÁ TRÌNH THỰC HIỆN DỰ ÁN TẠI TRUNG TÂM CHẾ BIẾN THỦY SẢN</b>	
<b>PHỤ LỤC 2</b> .....	<b>22</b>
<b>MỘT SỐ HỢP ĐỒNG CHUYỂN GIAO CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT CHITIN-CHITOZAN CHO CÁC CƠ SỞ SẢN XUẤT</b>	
<b>PHỤ LỤC 3</b> .....	<b>23</b>
<b>BÁO CÁO TÓM TẮT NỘI DUNG NGHIÊN CỨU HOÀN THIỆN QUY TRÌNH CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT CHITIN- CHITOZAN</b>	
1. Kết quả nghiên cứu hoàn thiện công đoạn deacetyl trong công nghệ sản xuất chitosan từ vỏ tôm. ....	28
.....	30
<b>PHỤ LỤC 4</b> .....	<b>32</b>
<b>BÁO CÁO KHẢO SÁT HÀM LƯỢNG HOÁ CHẤT CÒN LẠI TRONG NƯỚC THẢI VÀ BIỆN PHÁP THU HỒI</b>	

## MỞ ĐẦU

Chitin - chitozan là vật liệu quý có nhiều trong phế liệu thủy sản như vỏ tôm, vỏ ghe. Chitozan có nhiều ứng dụng trong các ngành công, nông nghiệp, y dược và bảo vệ môi trường. Trong y dược: Từ Chitozan vỏ tôm cua có thể sản xuất Glucozamin, một dược chất quý đang phải nhập khẩu ở nước ta. Ngoài ra còn sản xuất các loại dược liệu khác như: chỉ phẫu thuật tự hoại, Chito-olygosaccarit, da nhân tạo v.v.. cũng được nghiên cứu sản xuất từ chitin – chitozan . Chitozan còn được dùng sản xuất kem chống khô da, kem dưỡng da ngăn chặn tia cực tím phá hoại da. Trong công nghiệp: từ Chitozan có thể chế tạo nhiều sản phẩm có giá trị công nghiệp như : vải col dùng cho may mặc, vải chịu nhiệt, chống thấm, vải Chitozan dùng cho may quần áo diệt khuẩn trong y tế, Chitozan làm tăng độ bền của giấy, tăng cường độ bám dính của mực in, Chitozan dùng trong in hoa, góp phần tăng tính bền của hoa vải, Chitozan được sử dụng trong sản xuất sơn chống mốc và chống thấm. Trong nông nghiệp Chitozan được sử dụng để bảo quản quả, hạt mang lại hiệu quả cao. Trong công nghệ môi trường hiện nay chitozan được sử dụng để xử lý nước thải công nghiệp rất hiệu quả như xử lý nước thải trong công nghiệp nhuộm vải, xử lý nước trong công nghiệp nuôi tôm, cá. Đặc biệt từ chitozan có thể sản xuất ra màng mỏng để bao gói thực phẩm, màng này có thể thay thế cho PE, màng Chitozan dễ phân hủy trong môi trường tự nhiên nên vấn đề này có ý nghĩa quan trọng trong việc xử lý rác thải và bảo vệ môi trường. Ngoài ra Chitozan còn được dùng trong công nghệ sinh học như: Chitozan dùng làm chất mang cố định enzyme và cố định tế bào v.v...Từ khả năng ứng dụng khá rộng rãi của Chitin - Chitozan như đã nói ở trên mà nhiều nước đã nghiên cứu sản xuất các sản phẩm này, trong khi đó sản phẩm này đang phải nhập khẩu ở nước ta. Theo số liệu chiến lược xuất khẩu của bộ Thủy sản đến năm 2005 sản lượng tôm xuất khẩu đạt 140.000 tấn trên năm. Từ quá trình sản xuất này sẽ có một lượng lớn phế liệu riêng cho vỏ tôm, thải ra khoảng 70.000 tấn/năm. Theo số liệu thực nghiệm chitozan chiếm khoảng 5% vỏ tươi và khoảng 20-40% vỏ khô, như vậy hàng năm có thể sản xuất gần 50.000 ngàn

tấn Chitozan từ vỏ tôm và ghẹ phục vụ sản xuất trong nước và xuất khẩu mang lại hiệu quả kinh tế cho ngành thủy sản.

Năm 1998 - 2001 đề tài nghiên cứu “ Hoàn thiện công nghệ sản xuất Chitin-Chitozan và sản xuất một số chế phẩm công nghiệp và dược học từ vỏ tôm, ghẹ “ đã được nghiên cứu và hoàn thành tại đại học Thủy sản Nha Trang. Căn cứ trên kết quả đạt được của đề tài và nhu cầu của thực tiễn về khả năng ứng dụng, khả năng thương mại và những hiệu quả khác mang lại, Bộ giáo dục đào tạo đã giao cho trường đại học Thủy sản Nha Trang thực hiện dự án sản xuất thử nghiệm: ***Sản xuất Chitin- Chitozan từ phế liệu chế biến thủy sản (vỏ tôm, vỏ ghẹ )***

***Nhằm mục tiêu :***

- Hoàn thiện quy trình công nghệ để nâng cao chất lượng Chitin-Chitozan.
- Tiến hành sản xuất thử nghiệm để tiến tới sản xuất công nghiệp.
- Chuyển giao quy trình công nghệ cho một số xí nghiệp và công ty.
- Góp phần đào tạo đội ngũ công nhân lao động lành nghề và kỹ thuật viên.
- Góp phần xử lý rác thải và bảo vệ môi trường.

# KẾT QUẢ THỰC HIỆN

## A - KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU HOÀN THIỆN QUY TRÌNH SẢN XUẤT CHITIN-CHITOZAN

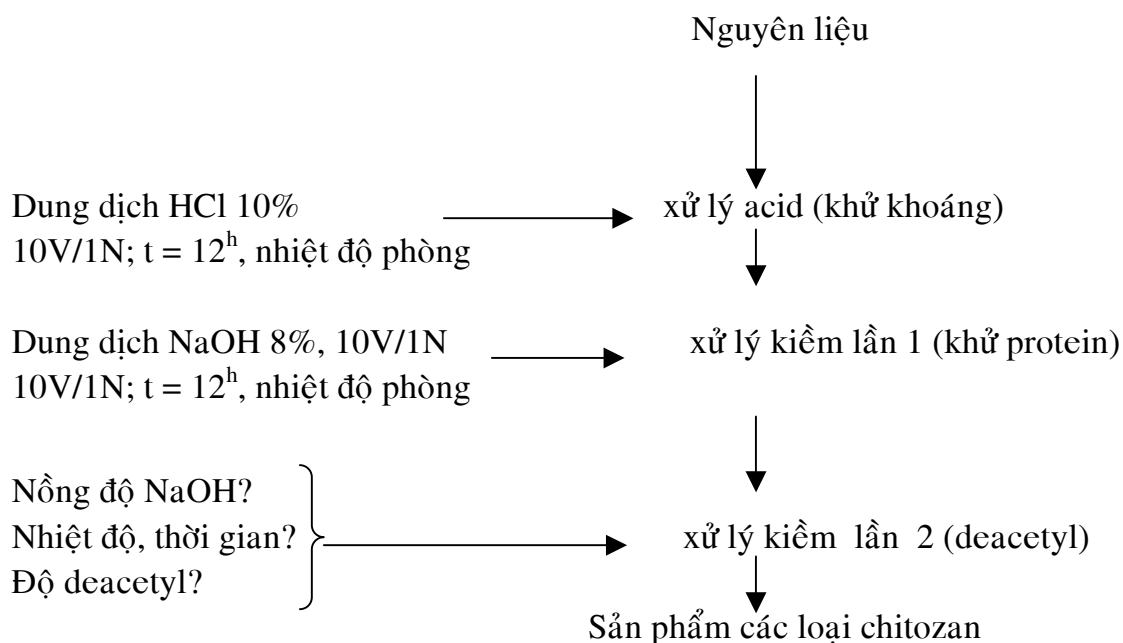
Các kết quả của đề tài nghiên cứu muốn được áp dụng vào quá trình sản xuất lớn đang còn có những khoảng cách rất lớn do khó khăn về thiết bị, năng suất sản xuất cho mỗi mẻ và nhiều điều kiện kỹ thuật khác đều có sai khác với điều kiện trong phòng thí nghiệm, do đó công việc nghiên cứu hoàn thiện theo điều kiện sản xuất là rất cần thiết.

### 1- Kết quả hoàn thiện quy trình công nghệ sản xuất Chitozan nhiều mức deacetyl từ vỏ tôm

#### a- Hoàn thiện công nghệ sản xuất Chitozan nhiều mức deacetyl từ vỏ tôm theo phương pháp 2 bước xử lý kiềm.

Công nghệ sản xuất Chitozan theo phương pháp 2 bước xử lý kiềm đã được nghiên cứu và báo cáo trong đề tài "Nghiên cứu hoàn thiện quy trình sản xuất Chitozan và một số sản phẩm từ Chitozan" của Trần Thị Luyến.

Do yêu cầu thực tế sử dụng Chitozan cần phải có nhiều mức deacetyl (bước 2) của quy trình công nghệ nhằm các định các thông số tương ứng cho mức độ deacetyl tương ứng theo sơ đồ nghiên cứu sau đây:



Kết quả thực nghiệm được trình bày trên bảng 1.

**Bảng 1 : Chế độ xử lý kiềm lần 2 cho chitozan có độ deacetyl tương ứng.**

T <sup>0</sup> C	Nồng độ NaOH (%)	Độ deacetyl (%)	Thời gian xử lý (h)	Ghi chú
80	40	≈ 60	6 – 6,5	Tỉ lệ dung dịch NaOH/ bán thành phẩm = 10/1 (1w/ 10 v)
		60 – 70	6,5 – 7	
		70 – 80	7 – 7,5	
		80 – 90	7,5 – 8	
		> 90	> 8	
100	35	≈ 60	5	Tỉ lệ dung dịch NaOH so với bán thành phẩm = 10/ 1 (10 v/ 1 w).
		60 – 70	5 – 5,5	
		70 – 80	6,0 – 6,5	
		80 – 90	6,5 – 7,0	
		> 90	> 7	

Từ bảng 1 cho thấy, muốn sản xuất chitozan có các mức deacetyl khác nhau ta có thể chọn các thông số tương ứng. Bảng 1 được xây dựng trên cơ sở bảng thực nghiệm 5 ở phần phụ lục 3. Từ kết quả bảng 5 phụ lục 3, chọn được một chế độ cho sản phẩm chitozan có chất lượng cao cả về độ nhớt và độ deacetyl. Khi sản xuất thử theo chế độ tối ưu đã thu được các chỉ tiêu chất lượng chitozan trên bảng 2.

**Bảng 2: Chất lượng chitozan sản xuất theo chế độ tối ưu.**

Chế độ xử lý kiềm lần 2	Chất lượng chitozan
- nồng độ kiềm 40%	- Màu sắc trắng ngà
- Thời gian xử lý: 6,5 giờ	- Độ ẩm (%): 8,5
- Nhiệt độ xử lý: 80 <sup>0</sup> C	- Hàm lượng tro (%): 0,025
- Tỉ lệ dung dịch/ vỏ tôm = 10 V/ 1 W	- Độ nhớt (°E): 17,04
	- Độ tan (%): 98,45
	- Nitơ tổng số (%): 8,3
	- Độ deacetyl (%): 82,07
	- Phản ứng Biure: âm tính

Để so sánh với chất lượng chitozan hiện nay, theo tạp chí thủy sản số 2 năm 1992, các chỉ tiêu chất lượng thấp nhất của chitozan của công ty PROTAN-Biopolimer là:

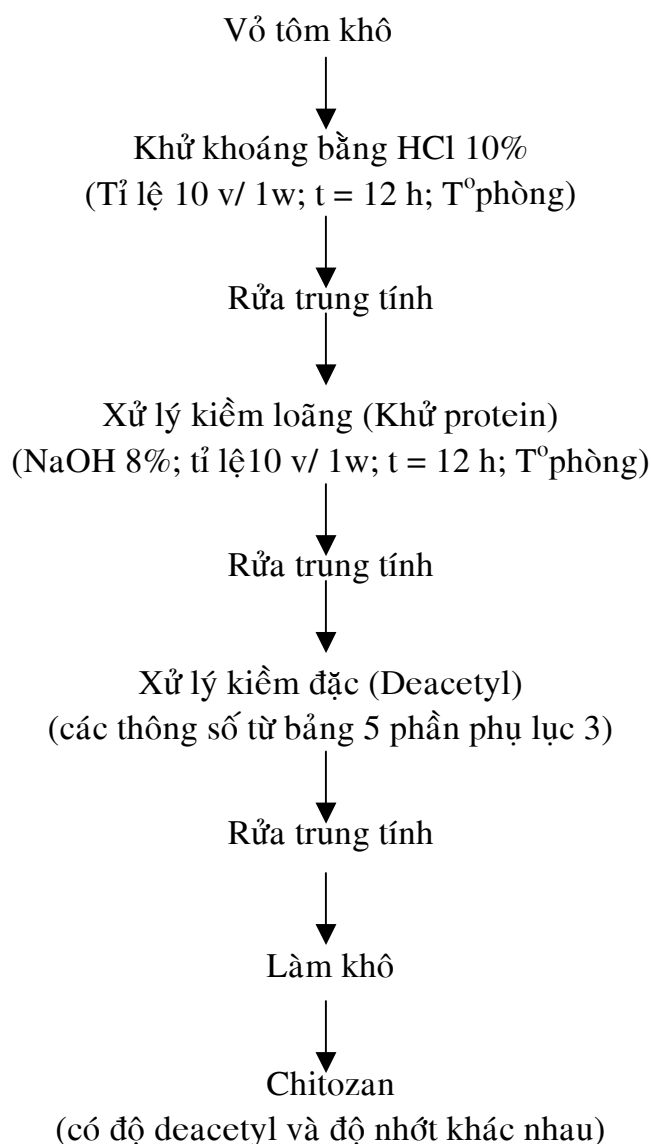
Độ ẩm (%)	: 10
Hàm lượng tro (%)	: 1,5
Chất không hoà tan (%)	: 20
Độ nhớt (cps)	: 200
Độ deacetyl (%)	: 70

Còn chitozan được sử dụng trong y học dựa vào được điển của Việt Nam phải có các giới hạn:

- Canxi  $\leq 0,03\%$
- Protein: Phản ứng Biure âm tính
- Hàm lượng tro toàn phần:  $\leq 1\%$

Qua số liệu trên đây cho thấy nếu sản xuất ở chế độ xử lý kiềm lần 2 theo bảng 2 sẽ thu được sản phẩm chitozan ở mức cao hơn so với sản phẩm của công ty PROTAN- Biopolimer.

Từ kết quả nghiên cứu ở bảng 5 phần phụ lục 3 có thể xây dựng quy trình công nghệ sản xuất chitozan với các mức deacetyl khác nhau và độ nhớt khác nhau như sau:



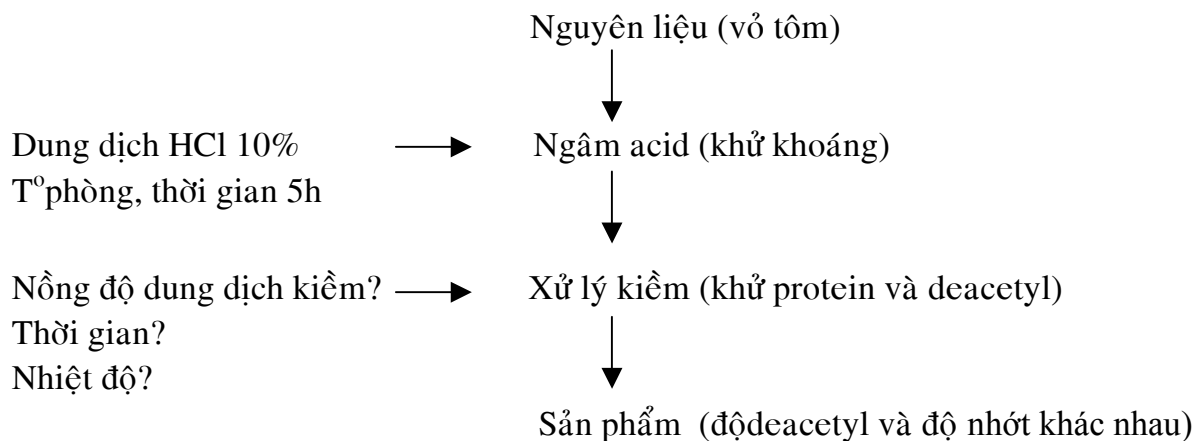
Hình 1: Sơ đồ quy trình công nghệ sản xuất chitozan từ vỏ tôm theo phương pháp 2 bước xử lý kiềm.



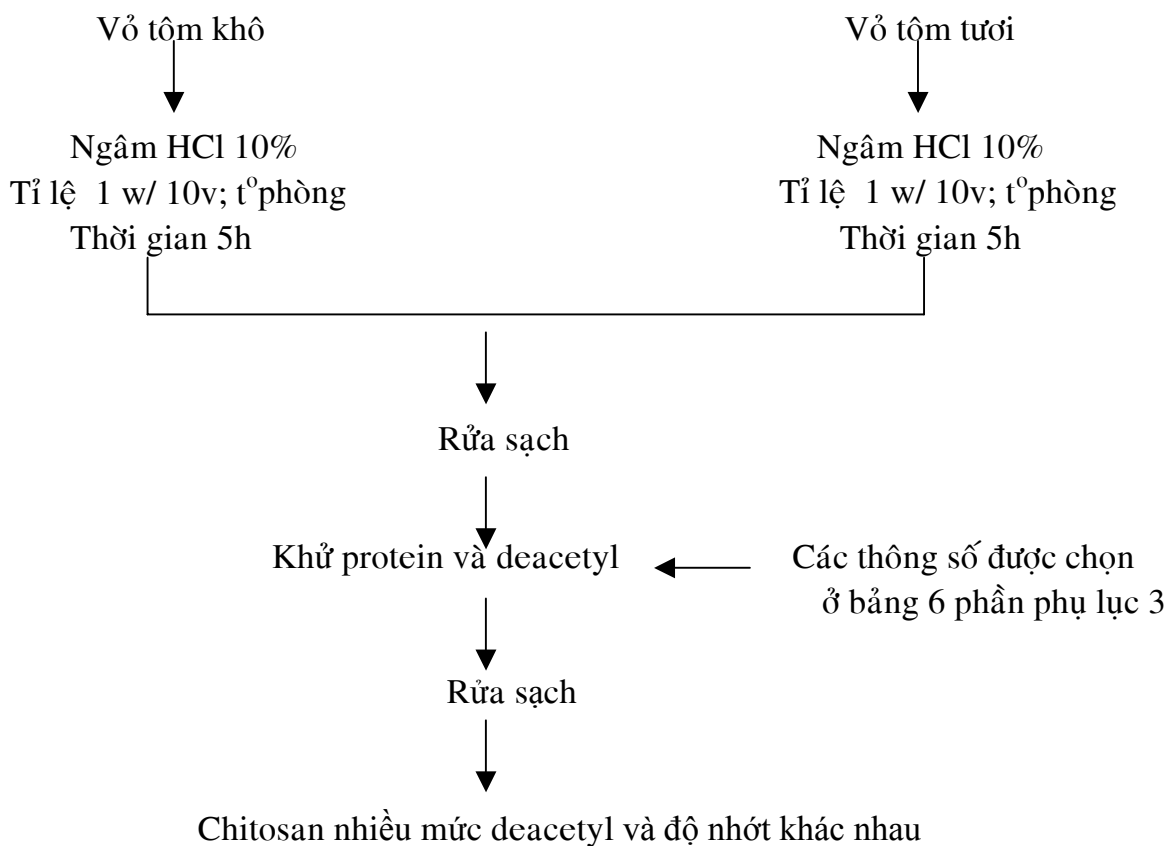
**b- Hoàn thiện công nghệ sản xuất Chitozan nhiều mức Deacetyl từ vỏ tôm theo phương pháp 1 bước xử lý kiềm .**

Kết quả nghiên cứu được trình bày ở bảng 6 phần phụ lục 3.

- Phương pháp một bước xử lý kiềm được mô tả như sau:



Từ kết quả nghiên cứu xác lập các chế độ xử lý kiềm theo phương pháp này (bảng 6 phụ lục 3) có thể xây dựng quy trình sản xuất chitozan với nhiều mức deacetyl và độ nhớt khác nhau từ vỏ tôm theo phương pháp một bước xử lý kiềm như sau (hình 2)



Hình 2: Sơ đồ công nghệ sản xuất chitozan từ vỏ tôm theo phương pháp một bước xử lý kiềm.

Qua bảng 6 phần phụ lục 3 chọn được mẫu có chế độ xử lý tối ưu cho ra sản

phẩm cả về độ nhớt và độ deacetyl. Kết quả sản xuất thử nghiệm mẫu tối ưu được trình bày trên bảng 3.

**Bảng 3: Biến đổi độ nhớt, độ deacetyl của chitozan vỏ tôm theo thời gian ở phương pháp một giai đoạn xử lý kiềm**

Các thông số cố định	Thời gian (h)	Độ deacetyl (%)	Độ nhớt ( <sup>o</sup> E)	Trạng thái, màu sắc, khả năng hoà tan trong acetic 1,5%
- Nồng độ dung dịch NaOH 40%	4,0	< 0	5,05	Nhám, đục, độ tan rất kém
	4,5	58,54	10,25	Nhám, đục, độ tan kém
	5,0	62,54	12,50	Mềm hơn, không tan hết
- Tỷ lệ w/v= 1/10	5,5	76,25	14,38	Trong, mềm, tan hết sau 3 phút.
	6,0	86,64	13,20	Trong, mềm, tan hết sau 3 phút.
- t <sup>o</sup> = 100± 2	6,5	86,90	12,85	Rất trong, mềm mại, tan hết sau 3 phút.

Qua kết quả bảng 3 cho thấy nếu muốn sản xuất chitozan có các mức deacetyl và độ nhớt khác nhau, có thể chọn thời gian xử lý NaOH khác nhau, chẳng hạn muốn sản xuất chitozan có độ deacetyl 50 – 60 % thì cần thời gian xử lý 4,5 – 5h, độ deacetyl cần là 60 – 70% thì cần 5 – 5,5h. Khi thời gian tăng lên từ 6 – 6,5h, độ deacetyl chậm dần và đạt 80 – 90%. Tuy nhiên cần phải chọn độ nhớt tương ứng cho phù hợp từng nhu cầu sử dụng. Khi độ deacetyl thấp thì độ nhớt sẽ thấp do khả năng hoà tan của Chitozan kém mật độ phân tử thấp. Trong trường hợp xử lý kiềm 1 giai đoạn có thể chọn độ deacetyl khoảng 86%, nếu deacetyl quá mức dẫn đến độ nhớt lại giảm xuống.

Nếu cần độ nhớt cao, ta chọn chế độ sản xuất tương ứng là thời gian 5,5h (độ nhớt là 14,38<sup>o</sup>E), còn nếu mục đích sử dụng chỉ yêu cầu là độ deacetyl cao thì phải chọn mức thời gian xử lý là từ 5 trở lên (độ nhớt deacetyl > 80%)

Căn cứ theo tiêu chuẩn của công ty Protan – Biopolymer cho phép chọn mẫu xử lý 5,5h – 6h là tối ưu. Sau khi sản xuất thử nghiệm mẫu này đạt các chỉ tiêu chất lượng trên bảng 4.

**Bảng 4: Chất lượng Chitozan theo chế độ xử lý kiềm tối ưu**

Chế độ xử lý kiềm	Chất lượng Chitozan
- Dung dịch NaOH 40%	- Màu trắng, đẹp.
- T <sup>o</sup> xử lý: 100 ± 2 <sup>o</sup> C	- Trạng thái mềm mại
- Tỷ lệ DD/ vo: 10v/1w	- Độ ẩm (%): 10
- Thời gian xử lý 5,5h	- Hàm lượng tro (%): 0,023
	- Chất không tan (%): 1,6
	- Độ deacetyl (%): 76,25
	- Nitơ tổng số (%): 8,05
	- Độ nhớt ( <sup>o</sup> E): 14,38
	- Độ tan (%) 98, 65
	- Phản ứng Biure: âm tính

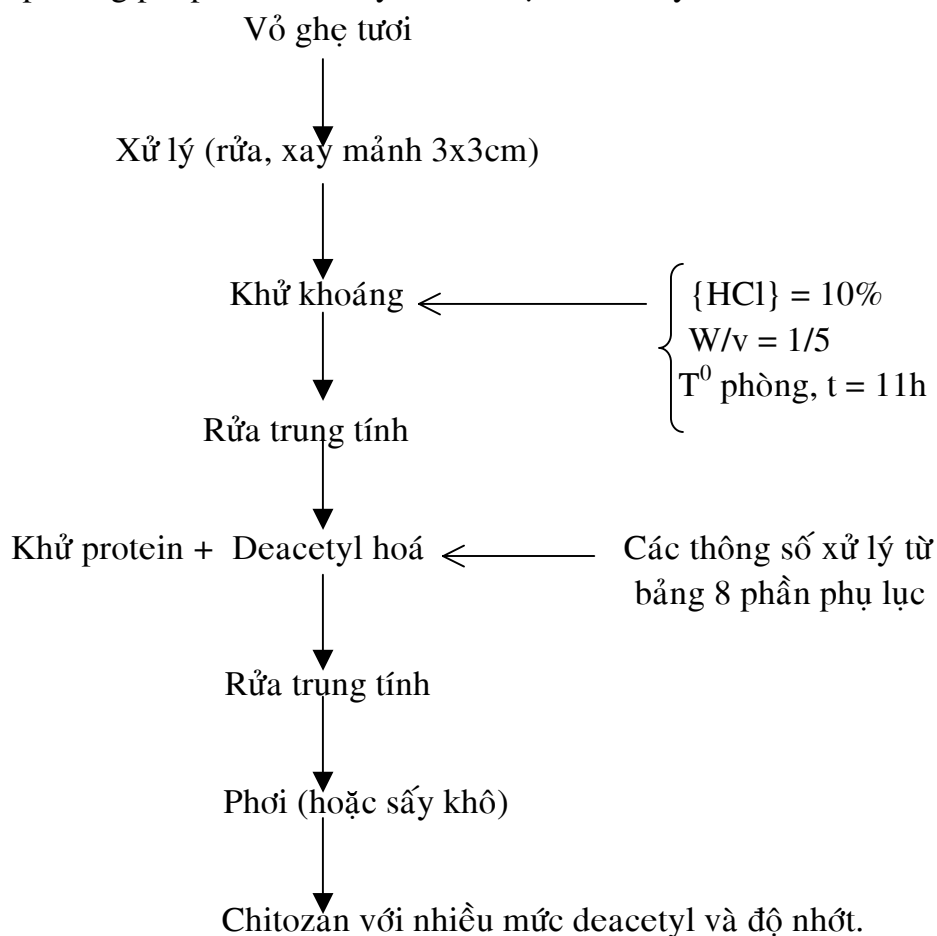
So sánh với chất lượng Chitozan của công ty Protan – Biopolymer thì chitozan sản xuất theo quy trình này đạt yêu cầu.

***c-Hoàn thiện công nghệ sản xuất Chitozan nhiều mức deacetyl từ vỏ gẹ theo phương pháp 1 bước xử lý kiềm***

Kết quả nghiên cứu được trình bày trên bảng 7 phần phụ lục 3. Qua bảng 7 cho thấy có thể chọn chế độ xử lý phù hợp để có được sản phẩm Chitozan có mức chất lượng cao tương ứng về độ nhớt và độ deacetyl.

- Màu sắc, trạng thái : trắng ngà, dẻo dai.
- Độ ẩm : 7,1%
- Hàm lượng  $Ca^{2+}$  : 0,74%
- Độ nhớt : 25,6<sup>0</sup>E
- Hiệu suất thu Chitozan : 7,8% (so với trọng lượng tươi)
- Hàm lượng chất không tan : 0,18%
- Nitơ tổng số chitozan : 8,42%
- Độ deacetyl : 78,32%
- Độ tan : 98,25%

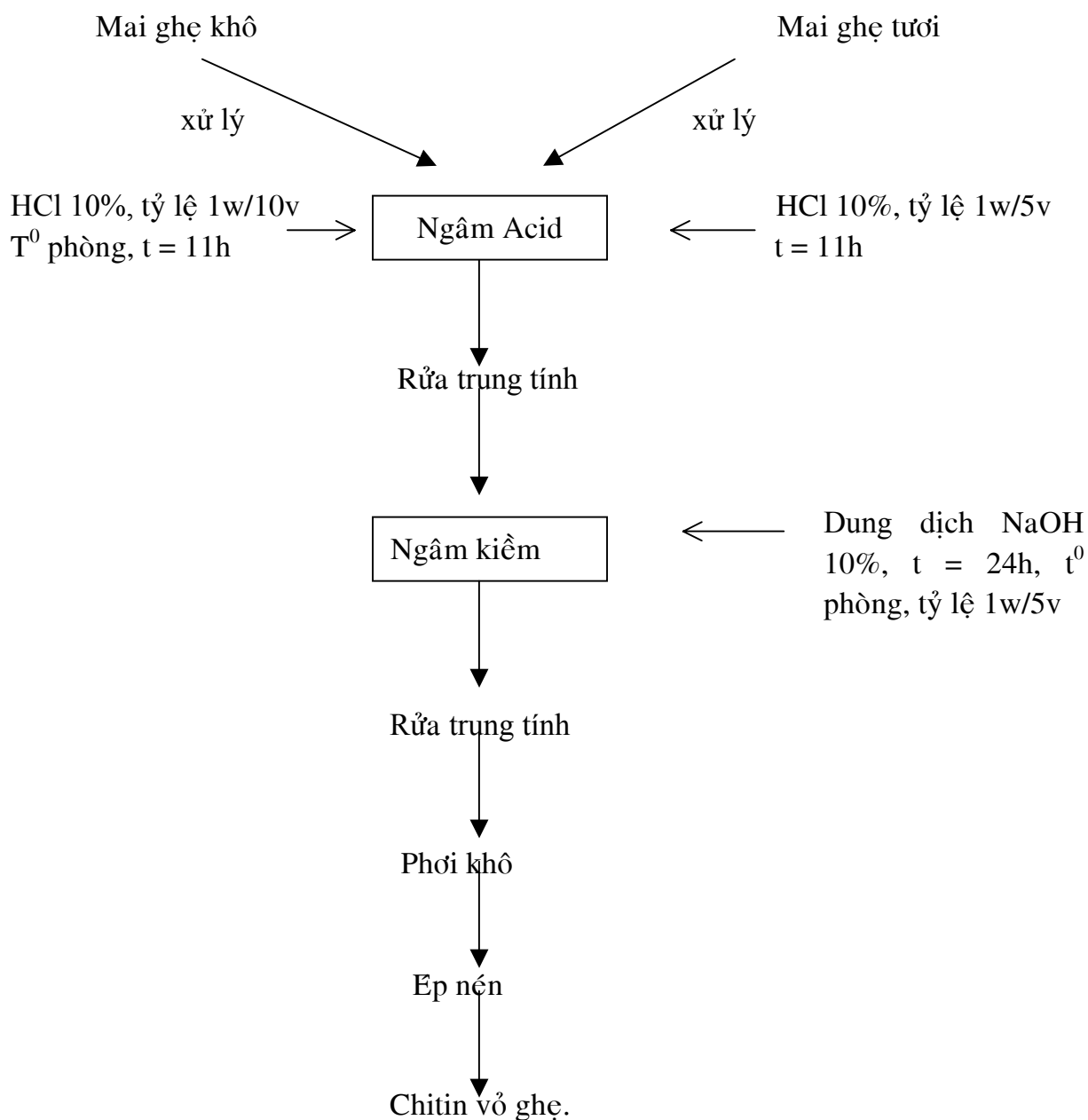
Quy trình đề xuất sản xuất Chitozan từ vỏ gẹ với các mức deacetyl và độ nhớt khác nhau theo phương pháp 1 bước xử lý kiềm được trình bày trên hình 3



Hình 3: Sơ đồ quy trình sản xuất chitozan từ vỏ gẹ.

## II- Hoàn thiện quy trình sản xuất Chitin

### 1- Kết quả hoàn thiện quy trình sản xuất chitin từ vỏ ghẹ



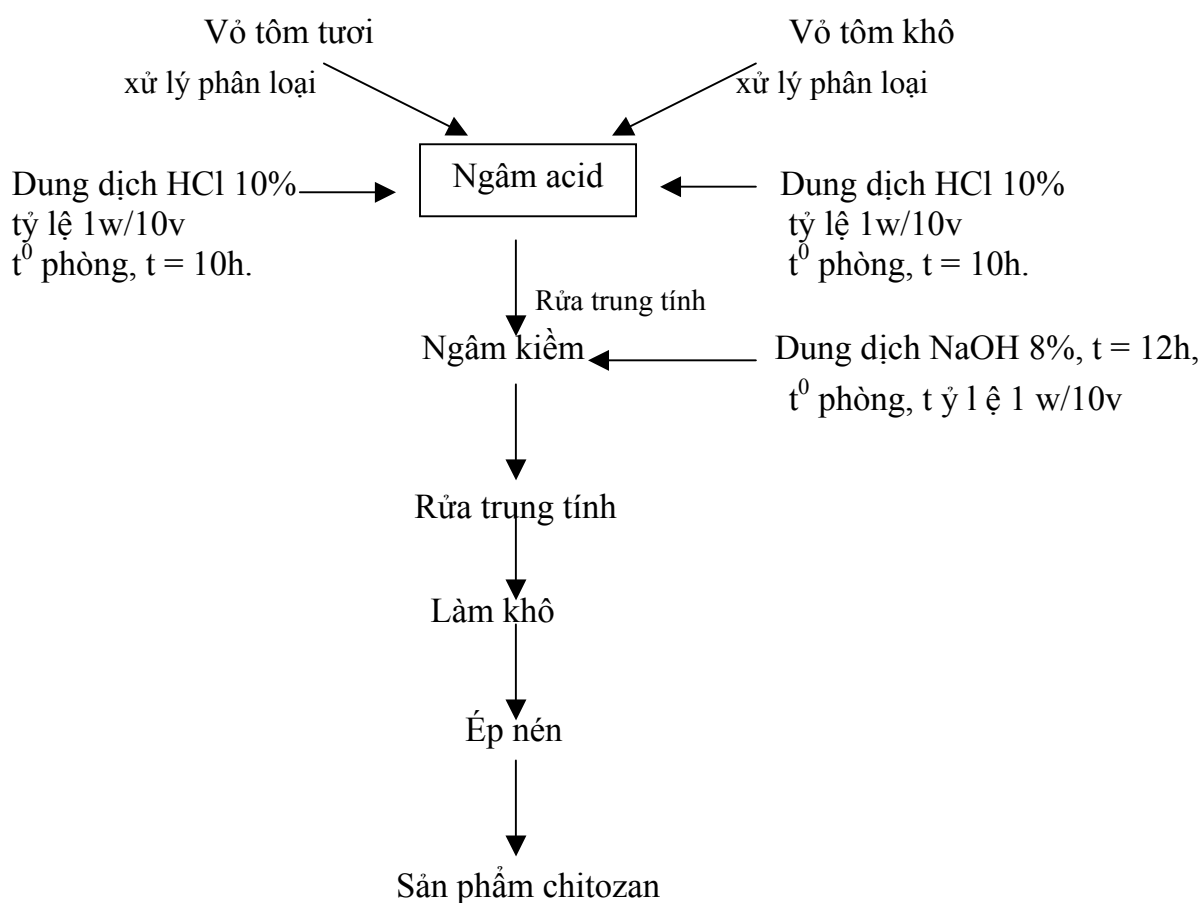
Hình 4: Quy trình công nghệ sản xuất chitin chất lượng cao từ vỏ ghẹ.

- Sản phẩm Chitin màu trắng đục
- Dạng miếng, vảy
- Phản ứng Biure âm tính
- Hàm lượng khoảng 0,038%
- Độ ẩm 10%

**Nhận xét:** Sản phẩm Chitin đạt yêu cầu về hàm lượng tro, độ ẩm. Phản ứng Biure âm tính và các chỉ tiêu khác của Chitin thương mại (Công ty Protan – Biopolymer).

## 2- Hoàn thiện quy trình sản xuất chitin từ vỏ tôm

Sau khi thực nghiệm quy trình hoàn thiện sản xuất chitin vỏ tôm được trình bày trên sơ đồ hình 5.

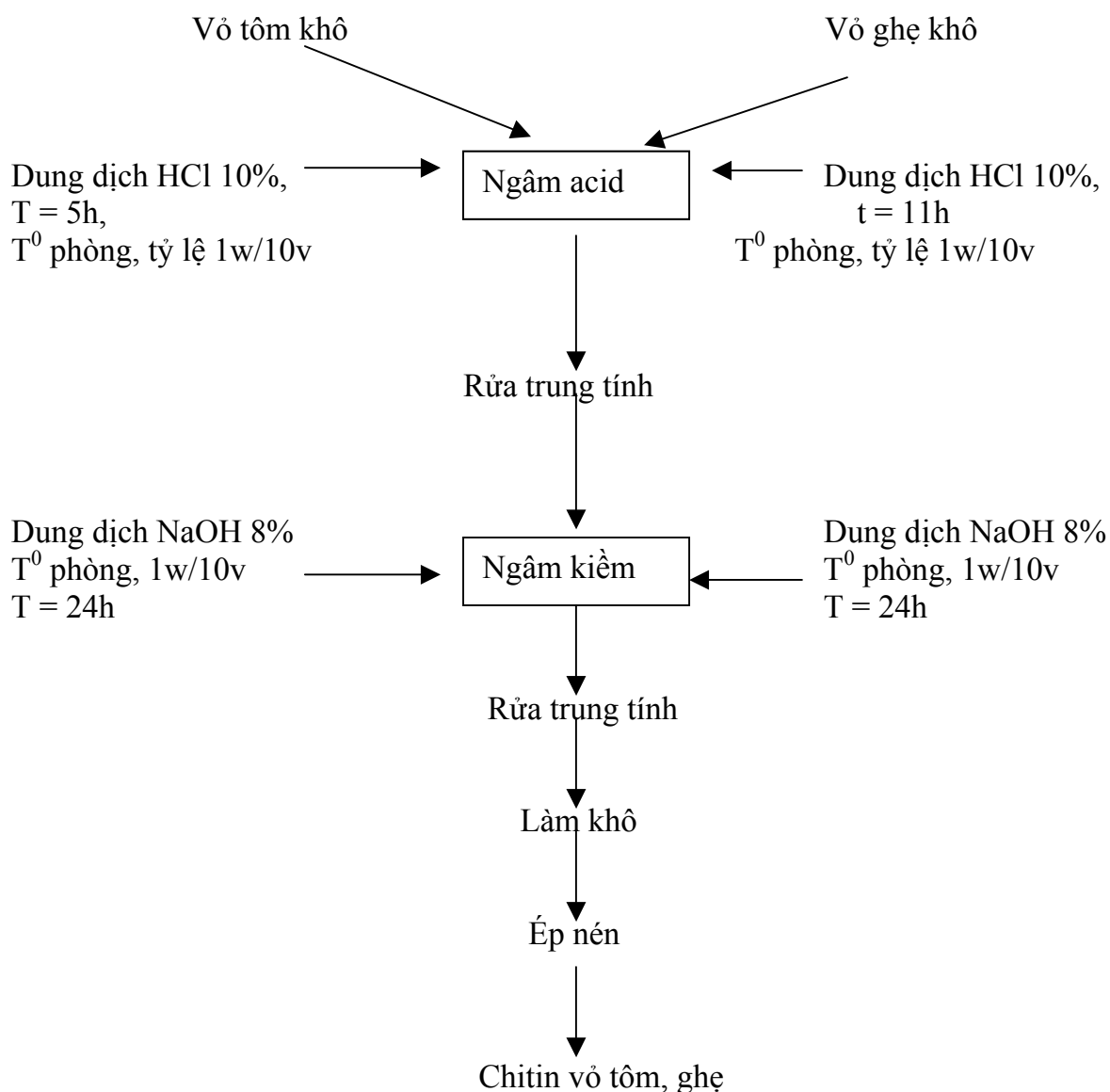


Hình 5: Quy trình công nghệ sản xuất chitin chất lượng cao từ vỏ tôm khô, tươi

Sản phẩm chitin thu được có các đặc tính sau:

- Màu trắng, đục.
- Không tan trong nước, các dung môi và axetic loãng
- Dạng miếng, vảy.
- Phản ứng Biure: âm tính
- Hàm lượng khoáng 0,028%
- Độ ẩm: 10%

## 3- Hoàn thiện quy trình sản xuất Chitin từ vỏ tôm theo yêu cầu về chất lượng của khách hàng



Hình 6: Quy trình công nghệ sản xuất chitin vỏ ghẹ, vỏ tôm theo yêu cầu chất lượng của khách hàng.

**Chất lượng:**

- Màu vàng sáng.
- Phản ứng Biure dương tính
- Mảnh vụn không đều
- Độ ẩm: 12%
- Khoáng: 2,288%

**Nhận xét:** Chất lượng còn thấp chưa đạt yêu cầu về hàm lượng protein và khoáng tuy nhiên sản phẩm này lại bán được do khách hàng yêu cầu.

## **B- KẾT QUẢ SẢN XUẤT THỦ VÀ CHUYỂN GIAO CÔNG NGHỆ**

### **\* Kết quả sản xuất thử nghiệm**

Trong quá trình thực hiện dự án đã tổ chức sản xuất các sản phẩm sau:

Chitin : 25 tấn

Chitozan : 100 kg

### **\* Khả năng tiêu thụ :**

- Đã xuất bán : 25 Tấn Chitin , giá bán 30.000 đ/kg

- Đã bán 100 kg Chitozan , giá bán 220.000 đ/kg

Xuất bán cho trường đại học nông lâm , Bách khoa TP HCM, công ty rau quả Tiền Giang , Đại học Đà Nẵng , một số đề tài nghiên cứu của trường Đại học Thủy sản và một số cơ quan khác . Chitozan đang được chào hàng đi Thái Lan và đang chuẩn bị ký hợp đồng bán sản phẩm cho Pháp Chất lượng sản phẩm đạt được: Chitin - Chitozan sản xuất đạt chất lượng tốt như đã trình bày ở phần đánh giá chất lượng sản phẩm sau mỗi quy trình sản xuất . Sản phẩm Chitozan được khách hàng trong nước và một số nước công nhận và đặt hàng mua với khối lượng lớn. Trong thời gian qua sản phẩm Chitin tiêu thụ nhiều còn sản phẩm Chitozan tiêu thụ còn ở mức thấp tuy nhiên đã bắt đầu ký được hợp đồng tiêu thụ Chitozan với khối lượng lớn .

### **\* Kết quả chuyển giao công nghệ**

#### **- Đã thực hiện hợp đồng chuyển giao công nghệ cho :**

+ Công ty cổ phần Chitozan Cà Mau

+ Cơ sở sản xuất hải sản Phước Long Nha Trang

+ Công ty trách nhiệm hữu hạn Kim Anh Bà Rịa Vũng Tàu

## **C - HIỆU QUẢ KINH TẾ XÃ HỘI CỦA DỰ ÁN :**

Trong 2 năm thực hiện dự án đã đạt được kết quả đáng khích lệ về mặt kinh tế xã hội như sau :

### **\* Hiệu quả xã hội :**

- Đã đào tạo được 2 thạc sỹ và 5 kỹ sư chuyên ngành chế biến Thủy sản trực tiếp thực hiện kỹ thuật sản xuất Chitin- Chitozan

- Đã đào tạo được đội ngũ công nhân kỹ thuật lành nghề trong lĩnh vực sản xuất Chitin-Chitozan

Tạo việc làm ổn định cho 25 người lao động , phần lớn họ là dân nghèo vùng ven biển

- Là cơ sở thực tập giáo trình cho hàng trăm sinh viên ngành Chế biến Thủy sản

**\* Sản phẩm đã được đưa đi trưng bày tại :**

+ Triển lãm khánh hòa 350 năm ( Năm 2003 )

+ Triển lãm các thành tựu nghiên cứu khoa học và chuyển giao công nghệ giai đoạn 1996-2002 của bộ GDĐT năm 2003 tại Hà Nội

+ Triển lãm Vinafish tháng 4 năm 2004 tại thành phố Hồ Chí Minh

Qua các triển lãm sản phẩm đều được dư luận xã hội đánh giá tốt, Sản phẩm Chitozn ngày càng được các cơ sở tiêu dùng chú ý .

- Dự án đã góp phần đáng kể trong việc tạo nên sản phẩm đặc thù từ phế liệu thủy sản vỏ tôm, vỏ ghẹ mà sản phẩm này đang phải nhập khẩu ở nước ta để phục vụ dược phẩm, và các ngành công nghiệp khác. Đồng thời dự án còn góp phần đáng kể trong việc tạo nên cơ sở vật chất để nâng cao chất lượng đào tạo của nhà trường, dự án đã tạo nên nguồn lực quan trọng để phát triển trung tâm Nghiên cứu, chuyển giao công nghệ chế biến Thủy sản có khả năng tiến tới xây dựng cơ sở sản xuất Chitin- Chitozan với quy mô công nghiệp cao. Đồng thời dự án đã góp phần tạo nên uy thế của trường với vai trò là trường đầu ngành trong lĩnh vực thủy sản ở nước ta.

**\* Hiệu quả kinh tế :**

Trong quá trình thực hiện dự án Toàn bộ các chi phí được tính cho giá thành sản phẩm, các khoản mục chi tiêu đều đã được thực hiện theo quy định chung của phần chi ngân sách dự án, bằng mọi biện pháp phải bảo tồn nguồn vốn. Quá trình bán sản phẩm đã giúp cho dự án thu hồi được nguồn vốn để thanh toán trả bộ theo đúng như hợp đồng đã ký. Mặt khác dự án đã trang trải chi phí đào tạo cán bộ, hoàn thiện quy trình sản xuất

- Tổng thu từ sản phẩm bán được là : 772.000.000 đồng

- Tổng chi phí cho quá trình sản xuất :712.000.000 đồng

- Lợi nhuận : 60 .000.000.dồng

- Tỷ lệ lãi ròng :7.7%

- Tỷ lệ thu hồi vốn : 100%



## **D - GIẢI TRÌNH CÁC KHOẢN CHI**

Các khoản chi để hoàn thiện công nghệ trong số 200.000.000 đ được miễn thu hồi :

### **1. Chi phí hoàn thiện công nghệ và thuê khoán chuyên môn**

- Chi phí liên hệ thực hiện dự án và tham quan : 28.000.000
- Chi phí cho chuyên gia, tư vấn kỹ thuật : 40.000.000
- Viết hướng dẫn quy trình và huấn luyện công nhân : 23.500.000
- Hoàn thiện quy trình công nghệ, kiểm tra chất lượng sản phẩm: 30.000.000

**2. Chi phí quản lý hành chính, hội thảo :** 29.000.000

**3. Chi phí tiếp thị quảng cáo :** 15.000.000.

**4. Đăng ký chất lượng sản phẩm :** 10.000.000.

**5. Chi cho nghiên cứu xử lý môi trường** 15.500.000

**6. Chi cho in ấn báo cáo và nghiệm thu :**

- Viết, đánh máy, sửa chữa báo cáo : 2.000.000
- Ấn loát, ảnh : 1.500.000
- Nghiệm thu cấp cơ sở : 2.500.000
- Nghiệm thu cấp bộ : 4.000.000.

**Tổng cộng : 200.000.000đ (Hai trăm triệu đồng )**

## **IV- KẾT LUẬN**

**Sau 2 năm thực hiện dự án đã đạt được những kết quả sau đây :**

- Đã hoàn thiện quy trình sản xuất Chitin - Chitozan theo các mức độ deacetyl đáp ứng theo yêu cầu thực tế.

- Đã sản xuất thử nghiệm được 25 tấn Chitin và gần 100 kg Chitozan, sản phẩm đã được tiêu thụ đúng theo tiến độ sản xuất .

- Đã nghiên cứu bước đầu để tận dụng lượng hóa chất có trong nước thải để góp phần giảm giá thành sản phẩm và giảm thiểu ô nhiễm môi trường do công nghệ tạo ra .

- Bước đầu đã xử lý dịch thải bằng bể trung hòa

- Đã chuyển giao công nghệ sản xuất cho một số cơ sở sản xuất trong nước và nghiên cứu ứng dụng Chitozan vào một số lĩnh vực để trong thời gian tới sẽ phát triển ứng dụng vào dược học và một số ngành công, nông nghiệp, thực phẩm ở nước ta.

- Đã chào hàng đi Thái Lan, đã ký hợp đồng với Pháp để bán Chitozan, đây là những việc làm quan trọng để xuất khẩu Chitozan trong thời gian tới .

- Đã góp phần giảm tải ô nhiễm môi trường từ phế liệu thải ra từ các nhà máy chế biến thủy sản .

- Đã đào tạo được 2 thạc sỹ, 5 kỹ sư thuộc chuyên ngành chế biến Thủy sản về lĩnh vực Chitozan và ứng dụng, tạo nên cơ sở vật chất cho trung tâm nghiên cứu, chuyển giao công nghệ chế biến thủy sản đáp ứng phục vụ đào tạo thực tập tay nghề cho hàng trăm sinh viên ngành chế biến thủy sản .

- Đã tạo công ăn việc làm cho 25 người lao động .

## **V-KIẾN NGHỊ**

Sau khi thực hiện dự án cho thấy vấn đề nâng cao năng lực cho công nghệ sản xuất Chitin - Chitozan ở nước ta là việc làm hết sức cần thiết. Kết quả của dự án cũng mới chỉ là bước đầu mở ra một triển vọng khả thi về một ngành công nghiệp Chitozan ở nước ta. Do vậy đề nghị cần tiếp tục hình thành một chương trình lớn để nghiên cứu nâng cao chất lượng công nghệ, chất lượng sản phẩm và nghiên cứu phát triển ứng dụng Chitozan vào dược học và công, nông nghiệp, thực phẩm ở nước ta.

-Đề nghị bộ xem xét để cho trường đại học Thủy sản nâng cấp trung tâm chế biến thủy sản thành cơ sở công nghệ cao chuyên nghiên cứu sản xuất và phát triển ứng dụng Chitozan vào thực tế .

- Cần tiếp tục nghiên cứu thu hồi hóa chất còn lại, thu hồi chất màu từ dịch thải của công nghệ để góp phần hạ giá thành sản phẩm, nâng cao hiệu quả kinh tế và giảm thiểu ô nhiễm môi trường của công nghệ sản xuất này.

- Cần đi sâu nghiên cứu sản xuất chitozan theo phương pháp sinh học để giảm thiểu vấn đề ô nhiễm môi trường do phương pháp hóa học tạo ra.

-

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

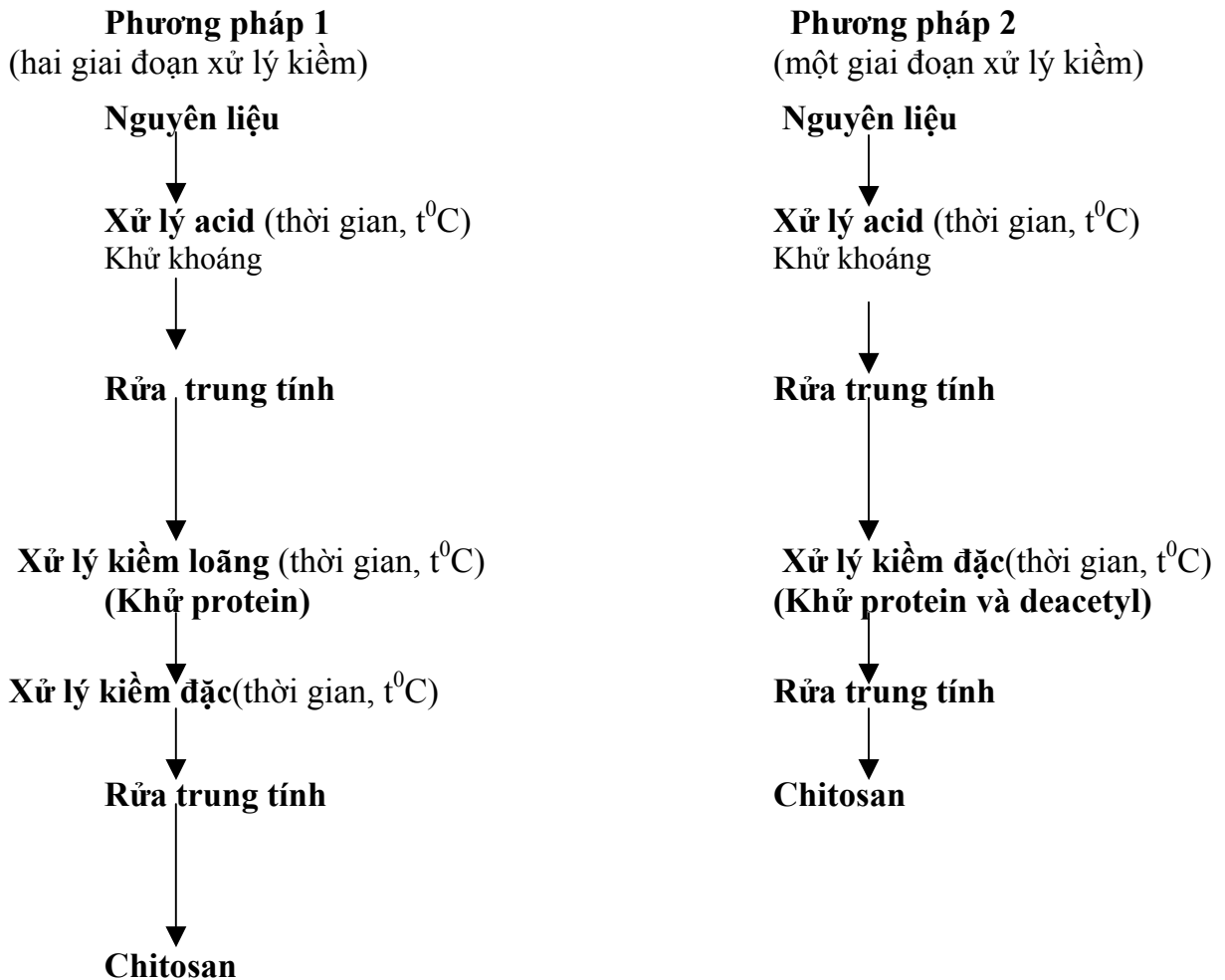
1. **M.E.Hansen, A.M Lanes, A.M. Martin, 1994.** *Application of crustacean wastes in biotechnology Fisheries processing Biotechnology application.*
2. **Fean Mare Seng,** *Chitin - Chitozan và các triển vọng mới cho công nghiệp.*
3. **Trần Thị Luyện, Đỗ Minh Phụng, 1997.** *Công nghệ chế biến sản phẩm y dược và công nghiệp từ phế liệu thủy sản.*
4. **Trần Thị Luyện, 2001.** Báo cáo khoa học đề tài cấp bộ: “*Nghiên cứu hoàn thiện quy trình sản xuất chitoan và chế biến một số sản phẩm công nghiệp từ phế liệu vỏ tôm, vỏ cua.*”

### PHỤ LỤC 3:

## BÁO CÁO TÓM TẮT NỘI DUNG NGHIÊN CỨU HOÀN THIỆN QUY TRÌNH CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT CHITIN- CHITOZAN

### I- Phân tích các công đoạn cần hoàn thiện.

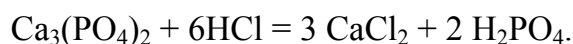
Phương pháp sản xuất chitozan theo phương pháp 1 hoặc 2 giai đoạn xử lý kiềm được trình bày trên sơ đồ hình 7:



Hình 7: Công nghệ sản xuất chitozan theo 1 hoặc 2 giai đoạn xử lý kiềm

#### - Khử khoáng:

Trong vỏ tôm, thành phần khoáng chủ yếu là muối  $\text{CaCO}_3$  và rất ít  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Nên người ta thường dùng các loại acid như  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ... để khử khoáng. Khi khử khoáng, nếu dùng  $\text{HCl}$  thì cho hiệu quả cao hơn. Nếu dùng  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sẽ tạo muối khó tan khi lưu chuyển nước ngâm chậm. Phản ứng của  $\text{HCl}$  để khử khoáng photphat canxi và cacbonate canxi như sau:



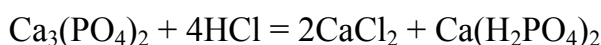
Trong quá trình rửa thì muối  $\text{CaCl}_2$  tạo thành được rửa trôi, nồng độ HCl có ảnh hưởng lớn đến chất lượng của chitosan thành phẩm, đồng thời nó ảnh hưởng lớn tới thời gian và hiệu quả khử khoáng. Nồng độ HCl cao sẽ rút ngắn được thời gian khử khoáng nhưng độ nhớt chitin - chitosan giảm nó sẽ làm cắt mạch polysaccharide (mạch này bị phân huỷ thủy phân) dẫn đến chất lượng của chitin - chitosan sau này bị giảm. Ngược lại nếu nồng độ HCl thấp thì thời gian khử khoáng sẽ tăng nhưng ít bị ảnh hưởng, song nếu như nồng độ HCl quá thấp thì khử khoáng sẽ không triệt để và thời gian xử lý kéo dài ảnh hưởng tới chất lượng của chitin - chitosan, đồng thời phải kéo dài chu kỳ sản xuất.

Thời gian xử lý phụ thuộc vào nhiệt độ và nồng độ HCl, với nhiệt độ thường thì thời gian xử lý ngắn, song ta chỉ sử dụng nồng độ HCl với một mức độ nhất định.

Nhiệt độ cũng ảnh hưởng đến tốc độ khử khoáng. Nhiệt độ càng cao thì rút ngắn thời gian khử khoáng. Tuy nhiên ở nhiệt độ cao HCl bay hơi gây ô nhiễm môi trường, đồng thời nhiệt độ cao nó sẽ làm thủy phân cắt mạch polysaccharide của chitin - chitosan trong môi trường acid, do đó nó sẽ làm cho mức độ trùng hợp của polymer chitin giảm, dẫn đến làm giảm độ nhớt của sản phẩm chitosan sau này. Qua nghiên cứu thực tiễn sản xuất người ta thường khử khoáng ở nhiệt độ phòng.

Tỷ lệ nguyên liệu và dung dịch HCl (%) cũng ảnh hưởng tới hiệu quả khử khoáng. Nếu tỷ lệ này cao thì hiệu quả khử khoáng thấp do không đủ lượng HCl cần để phản ứng hết lượng khoáng có trong nguyên liệu. Nếu tỷ lệ này nhỏ có nghĩa là lượng dịch HCl sử dụng cao gây công kênh thí nghiệm, chi phí tốn kém, giảm năng suất dây chuyền, khả năng cắt mạch polymer lớn làm giảm chất lượng chitosan sau này.

Trong quá trình ngâm acid phải thường xuyên khuấy đảo vì lượng khoáng trong nguyên liệu  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  tác dụng với HCl sinh ra muối  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ;



Muối  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  có tính acid, trong điều kiện sự tuần hoàn của acid chậm có thể tác dụng với  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  tạo thành  $\text{CaHPO}_4$  không hoà tan trong nước.



#### **- Rửa trung tính:**

Công đoạn này có tác dụng rửa trôi hết lượng  $\text{CaCl}_2$  tạo thành, loại bỏ HCl dư bởi vì lượng HCl nếu còn nó sẽ trung hoà làm hao tổn lượng NaOH ở công đoạn khử protein hay deacetyl. Trong quá trình rửa cũng có phần nào sắc tố bị rửa trôi.

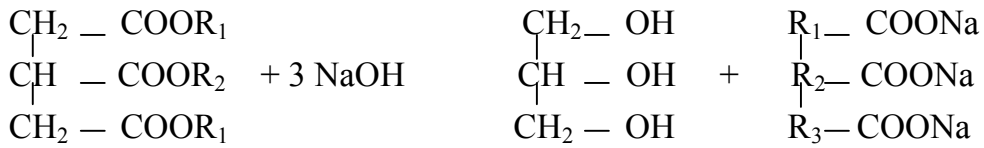
#### **- Xử lý kiềm:**

+ Xử lý kiềm loãng để khử protein (Phương pháp 2 giai đoạn xử lý kiềm)

- Thủy phân protein:



- Thủy phân lipid tạo xà phòng:



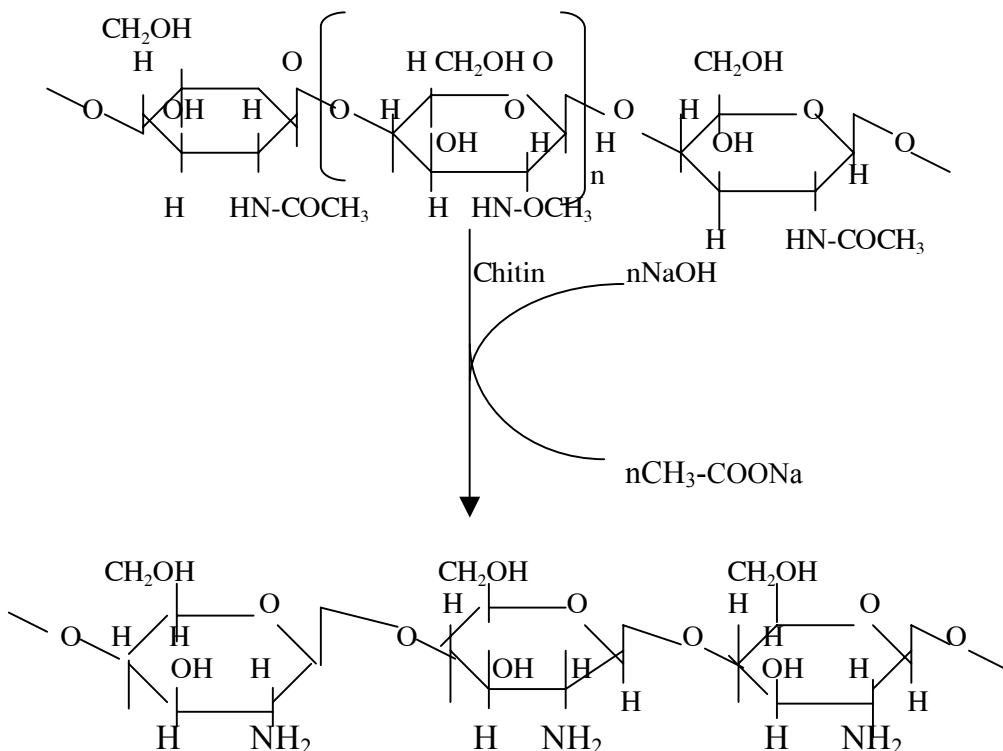
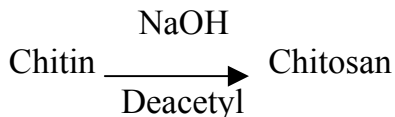
R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>: các gốc hydrocacbon của acid béo.

Xà phòng tạo thành có tác dụng tẩy rửa và hấp thụ các chất màu trong nguyên liệu.

**- Xử lý kiềm đặc (Deacetyl):**

Có thể dùng các tác nhân hoá học là NaOH đậm đặc hoặc tác nhân sinh học là enzym deacetylaza vi khuẩn để khử acetyl của chitin để tạo thành chitosan. Vì điều kiện có hạn nên sản xuất enzym deacetylaza vi sinh vật rất khó khăn. Ở đây cho phép dùng NaOH nồng độ đậm đặc (35 - 40%) để deacetyl.

Phương trình deacetyl:



Tuy nhiên 2 công đoạn xử lý kiềm này có thể cho phép gộp lại thành một giai đoạn xử lý kiềm đặc. Khi xử lý kiềm có nồng độ cao từ 35% - 45% trong điều kiện nhiệt độ và thời gian thích hợp sẽ xảy ra đồng thời các phản ứng thủy phân protein thủy phân lipid và deacetyl hoá (trường hợp phương pháp một giai đoạn xử lý kiềm)

Xuất phát từ cơ sở lý thuyết trên, cần hoàn thiện quy trình sản xuất Chitosan

theo 2 phương pháp và theo các mức chất lượng hoặc theo mức độ deacetyl hoá khác nhau. Có như vậy quy trình mới phù hợp yêu cầu thực tế và dự án tập trung vào bước xử lý kiểm cuối cùng còn các công đoạn khác đã cho phép tham khảo quy trình hoàn thiện của Trần Thị Luyện (Theo báo cáo đề tài cấp Bộ đã nghiệm thu năm 2001)

## **II. Phương pháp nghiên cứu.**

### **1. Đánh giá chất lượng chitin - chitosan.**

Hiện nay ở nước ta chưa có một hệ thống chỉ tiêu đánh giá chất lượng cho sản phẩm này, các chỉ tiêu được nêu ra dưới đây là những chỉ tiêu mà tôi thu thập từ những thông tin trong và ngoài nước nhằm góp phần xây dựng một hệ thống chỉ tiêu hoàn chỉnh cho sản phẩm chitin - chitosan.

Chất lượng của Chitin - chitosan được đánh giá thông qua chất lượng chitosan của công ty Protan - Biopolymer là một trong những công ty lớn trên thế giới (theo tạp chí Thủy sản số 2 - 1992). Gồm các chỉ tiêu sau:

- Độ ẩm : 10%
- Hàm lượng tro : 1,5%
- Chất không hoà tan : 20%
- Độ nhớt : 200cps
- Độ deacetyl : 70%

Chitosan được sử dụng trong y học, dựa vào dược điển Việt Nam phải có các giới hạn sau:

- Canxi :  $0 \leq 0,03\%$
- Protein : cho phản ứng Biure âm tính
- Hàm lượng tro toàn phần :  $\leq 1\%$

### **2. Các phương pháp kiểm tra chất lượng chitin – chitosan**

#### **3. Màu sắc, độ mềm mại xác định bằng phương pháp cảm quan.**

#### **4. Phương pháp xác định độ ẩm:**

Xác định độ ẩm bằng phương pháp sấy khô đến khối lượng không đổi

#### **5. Phương pháp xác định hàm lượng tro:**

Hàm lượng tro được xác định bằng phương pháp nung ở nhiệt độ  $500^{\circ}\text{C} - 600^{\circ}\text{C}$ .

#### **6. Phương pháp xác định độ hoà tan.**

- Nguyên lý:

Chitosan được hoà tan trong acid acetic loãng, còn chitin và các tạp chất khác không hoà tan.

- Tiến hành:

Cân chính xác M(g) chitosan hoà tan trong acid acetic loãng 1% khuấy đều trong 30 phút để cho chitosan tan hoàn toàn. Sau đó đem lọc qua giấy lọc, rồi rửa lại

bằng nước cất, đem sấy khô đến khi khối lượng không đổi ta xác định độ tan của chitosan.

$$X = \frac{M}{A - B} \times 100\%$$

Trong đó:

M: Khối lượng của chitosan (g)

A: Khối lượng phễu lọc + giấy lọc + tạp chất sau khi sấy (g).

B: Khối lượng phễu lọc + giấy lọc trước khi sấy (g)

### **7. Phương pháp xác định hàm lượng Canxi**

Canxi được xác định bằng phương pháp Oxalat

### **8. Phương pháp xác định độ nhớt.**

Độ nhớt được xác định trên máy đo Englers.

- Tiến hành:

Chitosan được pha thành dung dịch 1% trong acid acetic 1%. Trong quá trình đo phải ở nhiệt độ là 20<sup>0</sup>C.

Công thức độ nhớt động lực

$$E_T = \frac{T_{keo_{20}}}{T_{nước_{20}}} \quad ({}^0E)$$

Trong đó:

$T_{keo_{20}}$ : thời gian dung dịch chitosan 1% chảy ra được 200ml qua lỗ mao quản Engles ở 20<sup>0</sup>C (S)

$T_{nước_{20}}$ : thời gian nước chảy ra được 200 ml qua lỗ mao quản Engles ở 20<sup>0</sup>C (S)

### **9. Phương pháp xác định độ Deacetyl**

Độ deacetyl hoá được xác định theo công thức:

$$D = \frac{100 \times (N - 6,89) \times 100}{20,7 \times N} \quad (\%)$$

Trong đó:

D: độ deacetyl hoá (%).

6,98: % Nitơ trong chitin (tính theo lý thuyết)

20,7: Độ giảm khối lượng của 100g chitin khi deacetyl hoá hoàn toàn thành chitosan (tính theo lý thuyết).



N: % Nitơ trong chitosan đo bằng thực nghiệm (Đây chính là nitơ tổng số ( $N_{ts}$ ) xác định bằng phương pháp Kjeldahl.

### III. Kết quả nghiên cứu hoàn thiện công đoạn deacetyl của công nghệ sản xuất chitosan

#### 1. Kết quả nghiên cứu hoàn thiện công đoạn deacetyl trong công nghệ sản xuất chitosan từ vỏ tôm.

##### a) Theo phương pháp 2 giai đoạn xử lý kiềm

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của NaOH, nhiệt độ, và thời gian xử lý đến độ deacetyl và độ nhớt, độ tan của chitosan từ vỏ tôm sú được trình bày trên bảng 5.

Bảng 5: Ảnh hưởng của nồng độ NaOH, nhiệt độ và thời gian xử lý đến độ tan, độ nhớt và độ deacetyl của chitosan theo phương pháp hai giai đoạn xử lý kiềm:

Stt	Các thông số cố định	Thời gian-t(h)	Độ tan (%)	Độ deacetyl (%)	Độ nhớt (%)
1	[NaOH] = 35% Tỷ lệ 1w/10v. $T^{\circ}C = 80^{\circ}C$	5	95,72	44,85	6,87
		5	97,73	56,29	9,52
		6	98,11	59,62	11,95
		6,5	98,30	62,83	14,21
2	[NaOH] = 40% Tỷ lệ 1w/10v. $T^{\circ}C = 80^{\circ}C$	5	97,28	61,23	9,34
		5	97,73	68,07	12,08
		6	98,43	81,10	12,42
		6,5	98,45	82,07	17,04
3	[NaOH] = 35% Tỷ lệ 1w/10v. $T^{\circ}C = 100^{\circ}C$	5	97,18	62,29	10,92
		5	97,99	63,88	12,19
		6	98,10	77,67	14,19
		6,5	98,61	82,07	13,72
4	[NaOH] = 40% Tỷ lệ 1w/10v. $T^{\circ}C = 100^{\circ}C$	5	98,02	72,16	11,27
		5	98,25	77,67	16,14
		6	98,85	91,04	14,05
		6,5	99,05	91,50	8,41

Qua bảng 5 cho thấy nếu sử dụng nồng độ NaOH = 35% thì thời gian xử lý phải kéo dài trên 6,5h mới đạt tỷ lệ deacetyl khoảng 70% ở  $80^{\circ}C$ , nhưng nếu nâng lên  $100^{\circ}C$  thì tốc độ deacetyl nhanh hơn, chẳng hạn để đạt được độ deacetyl  $\approx 70\%$  chỉ mất 6,0 giờ. Kinh nghiệm thực tế cho thấy có thể nâng cao nồng độ hoá chất lên 40% và hạ thấp nhiệt độ xuống  $80^{\circ}C$  sẽ cho chất lượng chitosan cao cả về độ nhớt và độ deacetyl, chẳng hạn ở nồng độ NaOH 40%, thời gian 6,5 giờ, nhiệt độ =  $80^{\circ}C$  thu được chitosan có độ deacetyl là 82,07% và độ nhớt là 17,04<sup>0</sup>E

Tuy nhiên trong thực tế do nhu cầu sử dụng có thể thiên về độ deacetyl hoặc thiên về độ nhớt tùy theo từng trường hợp cụ thể. Khi đó bảng 6 có ý nghĩa cao cho

phép tham khảo các cặp thông số xử lý tương ứng để có được sản phẩm chitosan có chất lượng tương ứng về độ deacetyl hay độ nhớt của nó.

**b) Theo phương pháp một giai đoạn xử lý kiềm.**

Kết quả nghiên cứu hoàn thiện quá trình khử protein và deacetyl hoá theo phương pháp một giai đoạn xử lý kiềm trong công nghệ sản xuất chitosan từ vỏ tôm sú được trình bày trên bảng 6.

*Bảng 6 Ảnh hưởng của nồng độ NaOH, nhiệt độ và thời gian xử lý đến độ tan, độ nhớt và độ deacetyl của chitosan theo phương pháp một giai đoạn xử lý kiềm.*

Stt	Các thông số cố định	Thời gian (h)	Độ tan (%)	Độ deacetyl(%)	Độ nhớt (%)
1	[NaOH] = 35% Tỷ lệ 1w/10v. T <sup>0</sup> C = 80 <sup>0</sup> C	5,5	94,78	49,79	7,07
		6	96,42	47,99	10,23
		6,5	97,51	56,90	12,74
		7	98,18	61,23	12,92
2	[NaOH] = 35% Tỷ lệ 1w/10v. T <sup>0</sup> C = 100 <sup>0</sup> C	5,5	96,99	63,23	10,01
		6	98,02	72,67	13,12
		6,5	98,07	76,18	14,21
		7	98,19	78,66	10,12
3	[NaOH] = 35% Tỷ lệ 1w/10v. T <sup>0</sup> C = 100 <sup>0</sup> C	5,5	95,32	66,61	7,64
		6	97,61	73,18	12,32
		6,5	98,21	83,93	14,74
		7	98,71	84,47	10,07
4	[NaOH] = 40% Tỷ lệ 1w/10v. T <sup>0</sup> C = 100 <sup>0</sup> C	5,5	98,50	71,15	16,77
		6	98,54	77,67	14,62
		6,5	98,74	83,99	11,47
		7	99,14	84,49	9,56

Từ kết quả bảng 6 cho thấy kết quả xử lý kiềm ở 2 nồng độ 35% và 40%, theo thời gian và nhiệt độ thích hợp ta thu được các mức chất lượng Chitosan khác nhau. Ý nghĩa của bảng này để làm tư liệu tham khảo cho các nhà sản xuất có thể chọn các chế độ xử lý tương ứng khi có nhu cầu sản xuất Chitosan khác nhau.

Tuy nhiên so sánh các kết quả cho thấy sản phẩm có chất lượng cao nhất là ở chế độ xử lý kiềm là :

Dung dịch kiềm 40%

Tỷ lệ 1w/10v

T<sup>0</sup> = 80<sup>0</sup>C

T = 6,5 giờ.

Ở chế độ này đạt được mức độ deacetyl là 83,93% và độ nhớt là 14, 74<sup>0</sup>E. Hoặc ở chế độ t<sup>0</sup> = 100<sup>0</sup>C, dung dịch NaOH 40%, thời gian xử lý rút xuống còn 5,5 giờ, tỷ lệ dung dịch 1w/10v

**2- Kết quả nghiên cứu hoàn thiện công đoạn xử lý kiềm (khử protein và deacetyl) cho vỏ gẹ - sản xuất chitosan theo phương pháp 1 giai đoạn xử lý kiềm.**

Kết quả nghiên cứu cho vỏ gẹ được trình bày trên bảng 7

*Bảng 7: Ảnh hưởng của chế độ nấu NaOH đến khả năng khử protein và deacetyl theo quy trình sản xuất chitosan từ vỏ gẹ theo phương pháp 1 giai đoạn xử lý kiềm.*

Stt	Các thông số cố định	Thời gian (h)	Kết quả			
			Màu sắc	N <sub>TS</sub>	Độ deacetyl (%)	Độ nhớt ( <sup>0</sup> E)
1	[NaOH] = 45% Tỷ lệ 1w/10v. T <sup>0</sup> C = 80 <sup>0</sup> C ± 2 <sup>0</sup> C	0		7,8	-	-
		1,0		6,2	-	-
		1,5		5,7	-	-
		2,0		5,2	-	-
		2,5	Phớt nâu	5,9	-	-
		5,0	Ngà vàng	7,71	51,2	13,8
		5,5	Ngà vàng	7,97	65,7	16,4
		6,0	Trắng ngà	8,03	74,1	17,8
		6,5		8,31	82,7	16,6
2	[NaOH] = 45% Tỷ lệ 1w/10v. T <sup>0</sup> C = 90 <sup>0</sup> C ± 2 <sup>0</sup> C	0		7,8	-	-
		1,0		6,6	-	-
		1,5		6,3	-	-
		2,0		5,6	-	-
		2,5	Trắng	6,4	-	-
		5,0	Vàng	7,91	62,2	13,2
		5,5	Trắng ngà	8,22	78,3	23,3
		6,0	Trắng ngà	8,58	95,4	17,6
		6,5	Trắng	8,65	98,2	12,6
3	[NaOH] = 45% Tỷ lệ 1w/10v. T <sup>0</sup> C = 100 <sup>0</sup> C ± 2 <sup>0</sup> C	0		7,8	-	-
		1,0		7,1	-	-
		1,5		6,5	-	-
		2,0		6,8	-	-
		2,5	Trắng ngà	7,2	-	-
		5,0	Trắng	8,06	70,1	11,8
		5,5	Trắng	8,39	86,2	10,4
		6,0	Trắng	8,59	95,5	8,1
		6,5		8,66	98,5	7,3

Từ kết quả bảng 7 cho thấy, quy luật biến đổi của nitơ tổng số được chia làm 2 giai đoạn biến đổi khác nhau.

\* Giai đoạn từ 0 – 2 giờ,  $N_{TS}$  giảm dần khi thời gian tăng dần. Đây chính là quá trình khử protein của vỏ cua, làm cho  $N_{TS}$  giảm đi.

\* Giai đoạn từ 2 giờ trở đi cho thấy khi thời gian tăng thì  $N_{TS}$  lại tăng lên, như vậy ở giai đoạn này, mức độ khử protein còn không đáng kể, thay vào đó là quá trình deacetyl (loại bỏ nhóm - CO-CH<sub>3</sub>) xảy ra mạnh, khử dần các tạp chất phi chitosan làm cho chitosan tăng dần độ tinh khiết của nó, một cách trực tiếp làm cho trọng lượng phân tử Chitin giảm (do mất gốc - CO-CH<sub>3</sub>) vì vậy  $N_{TS}$  của chitosan tăng lên tương đối.

\* So sánh mức độ biến đổi  $N_{TS}$  ở 3 mức nhiệt độ cho thấy ở  $100 \pm 2^{\circ}\text{C}$  có mức độ biến đổi nhanh hơn, ví dụ quá trình xảy ra deacetyl hoá ở  $t^0 = 100 \pm 2^{\circ}\text{C}$  xảy ra sau 1,5 giờ, trong khi đó ở mức nhiệt độ  $90 \pm 2^{\circ}\text{C}$  và  $80 \pm 2^{\circ}\text{C}$  xảy ra sau 2 giờ.

Từ bảng 7 cho thấy, độ deacetyl bắt đầu được khảo sát từ 5 giờ trở đi. Độ deacetyl tăng dần theo thời gian và dần dần có xu thế cân bằng. So sánh ở 3 mức độ nhiệt độ thì độ deacetyl ở mức  $100 \pm 2^{\circ}\text{C}$  cao nhất, đạt được 70,1% ở lúc 5 giờ và 98,5% ở lúc 6,5 giờ, còn hai mức nhiệt độ  $90 \pm 2^{\circ}\text{C}$  và  $80 \pm 2^{\circ}\text{C}$  mức độ deacetyl có thấp hơn. Tuy nhiên để chọn được nhiệt độ và thời gian thích hợp cho việc deacetyl của việc sản xuất chitosan từ vỏ gẹ theo phương pháp hoá học ta cần xét thêm sự biến đổi độ nhớt của chitosan.

Từ bảng 7 cho thấy môi trường kiềm mạnh đậm đặc 45% tại nhiệt độ  $100 \pm 2^{\circ}\text{C}$  cho độ nhớt thấp hơn nhiều so với mức nhiệt độ  $90 \pm 2^{\circ}\text{C}$  và  $80 \pm 2^{\circ}\text{C}$  ở mọi thời điểm. Xét 2 mức nhiệt độ  $90 \pm 2^{\circ}\text{C}$  và  $80 \pm 2^{\circ}\text{C}$  cho thấy ở nhiệt độ  $90 \pm 2^{\circ}\text{C}$  có độ nhớt của chitosan cao nhất ở 5,5 giờ là 23,3<sup>0</sup>E, sau đó độ nhớt giảm đi khi thời gian tăng dần. Ở nhiệt độ  $80 \pm 2^{\circ}\text{C}$  cho độ nhớt của chitosan thấp hơn trong mọi khoảng thời gian thực nghiệm, có thể giải thích là do độ deacetyl ở  $80 \pm 2^{\circ}\text{C}$  còn thấp, khả năng hoà tan của chitosan chưa đạt tối đa. ở 5 -6 giờ độ deacetyl cao đạt 82,7% nhưng thời gian lại quá dài nên chitosan bị cắt mạch trong môi trường kiềm mạnh, đậm đặc. Qua bảng 7 có thể chọn mẫu có độ nhớt cao và độ deacetyl cao tại  $t^0 = 90 \pm 2^{\circ}\text{C}$ , thời gian xử lý là 5,5 giờ.

## PHỤ LỤC 4

### BÁO CÁO KHẢO SÁT HÀM LƯỢNG HOÁ CHẤT CÒN LẠI TRONG NƯỚC THẢI VÀ BIỆN PHÁP THU HỒI

#### 1. Xác định nồng độ hoá chất (HCl và NaOH và khối lượng của dịch thải trong công đoạn xử lý acid và xử lý kiềm 1 giai đoạn.

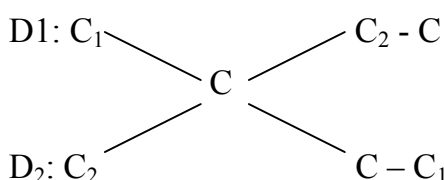
Bảng 8: Nồng độ, khối lượng dịch hoá chất trước và sau khi xử lý trong công nghệ sản xuất chitosan từ vỏ tôm 1 giai đoạn xử lý kiềm.

Dịch hoá chất trước và sau khi xử lý/1kg chitozan	Nồng độ (%)		Khối lượng (kg)	
	Trước xử lý	Sau xử lý	Trước xử lý	Sau xử lý
Dung dịch HCl	10		80	
Dung dịch HCl		5		60
Dung dịch NaOH	40		74	
Dung dịch NaOH		35		45

Khối lượng HCl 10% cần thiết để xử lý cho quá trình sản xuất 1 kg chitosan là 80kg. Sau khi xử lý còn lại 60kg. Như vậy khối lượng dung dịch HCl tiêu hao 40% so với ban đầu khối lượng dung dịch NaOH 40% cần thiết để sản xuất 1kg chitosan là 75kg. Sau khi xử lý khối lượng dung dịch NaOH còn lại là 45kg tương đương 60%, như vậy đã tiêu hao mất 40%.

#### 2- Xác định tỷ lệ hóa chất cần bổ sung cho công đoạn xử lý

Từ bảng kết quả nghiên cứu trên ta xác định được nồng độ HCl và NaOH cần bổ sung theo công thức sau:



Trong đó:

$C_1 = 5\%$ : nồng độ HCl sau khi làm trong

$C_2 = 40\%$ : nồng độ của HCl công nghiệp

$C = 10\%$ : nồng độ HCl cần pha

$D_1$ : khối lượng dung dịch 1 (khối lượng dung dịch HCl 5%)

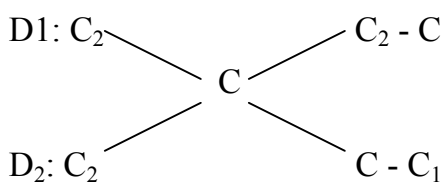
$D_2$ : khối lượng dung dịch 2 (khối lượng dung dịch HCl công nghiệp)

Ta có:

$$\frac{D_1}{D_2} = \frac{C_2 - C}{C - C_1} = \frac{40 - 10}{10 - 5} = \frac{30}{5} = \frac{6}{1}$$

Để có dung dịch HCl 10% ta cần pha dung dịch HCl 5% và HCl 40% (HCl công nghiệp) theo tỷ lệ 6/1 ( $V_{HCl 5\%}/V_{HCl 40\%} = 6/1$ )

Tương tự đối với dung dịch NaOH ta có công thức sau:



Trong đó:

$C_1 = 35\%$ : nồng độ NaOH sau khi làm trong

$C_2 = 100\%$ : nồng độ của NaOH gốc

$C = 40\%$ : nồng độ NaOH cần pha

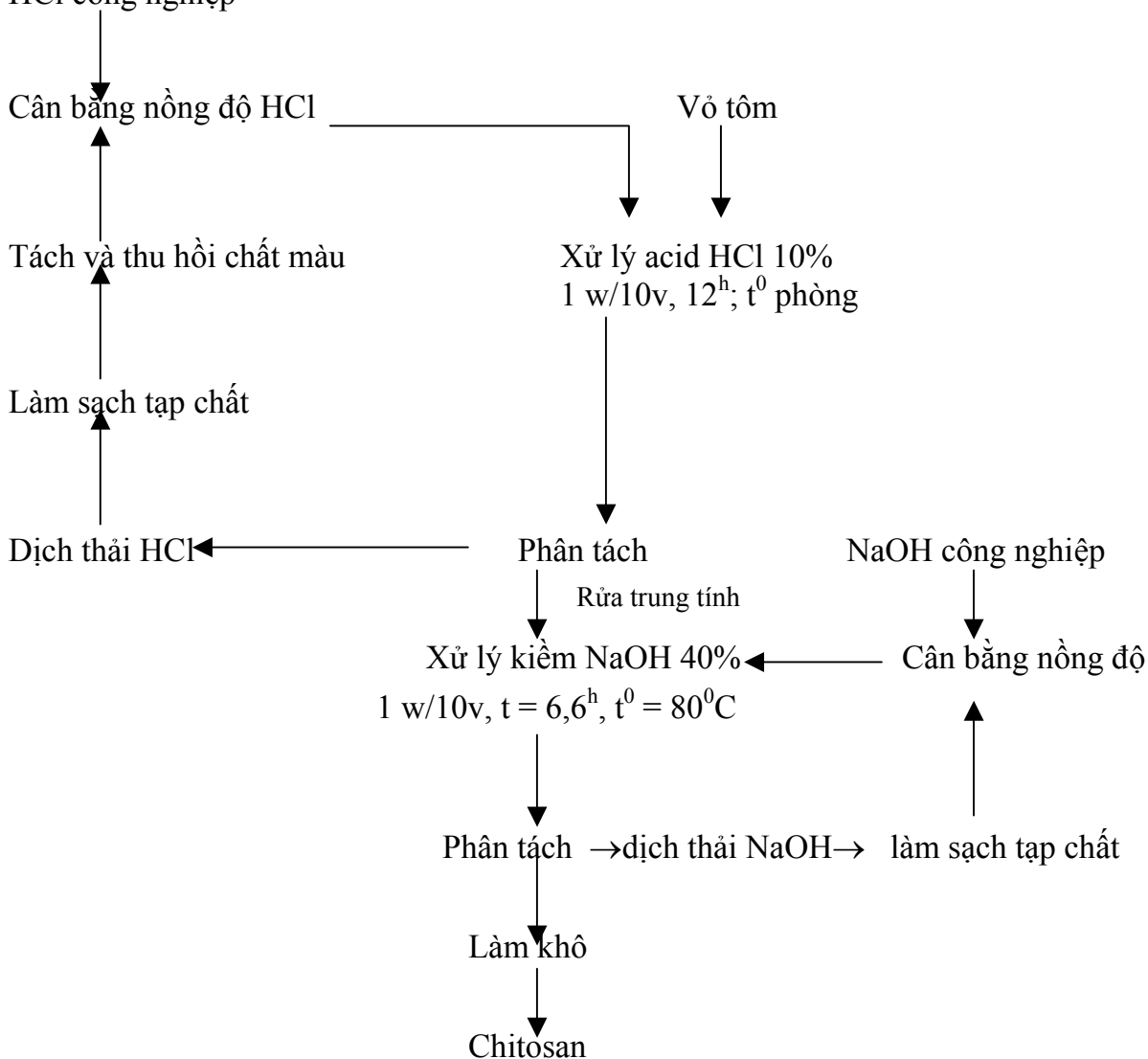
$D_1$ : khối lượng dung dịch 1

$D_2$ : khối lượng dung dịch 2

Ta có: 
$$\frac{D_1}{D_2} = \frac{C_2 - C}{C - C_1} = \frac{100 - 40}{40 - 35} = \frac{60}{5} = \frac{12}{1}$$

Để có dung dịch NaOH 40% ta cần pha dung dịch NaOH 35% và NaOH 100% theo tỷ lệ 12/1.

Đề xuất quy trình sản xuất chitosan có tận dụng dịch thải trên sơ đồ hình HCl công nghiệp



Hình 9 Sơ đồ quy trình công nghệ sản xuất chitosan có tận dụng dịch thải hoá chất.

Quy trình này đã được sản xuất thử và thu được kết quả ở bảng 9:

Bảng 9: Ảnh hưởng của kiểm thu hồi đến một số chỉ tiết chất lượng chitozan.

Chế độ xử lý	Thời gian (h)	Độ tan (%)	Độ deacetyl (%)	Độ nhớt (%)
NaOH = 40%	5,0	94,28	65,07	6,64
tỷ lệ 1 w/10v	5,5	97,7	71,26	12,40
nhiệt độ 80 <sup>0</sup> C	6,0	98,18	80,92	14,21
	6,5	98,6	83,47	10,09

Qua bảng chọn thời gian xử lý là 6 giờ, áp dụng các thông số về NaOH 40%, tỷ lệ 1 w/10v;  $t^0 = 80^0C$  và thời gian xử lý 6giờ vào quy trình công nghệ hình ( ). Ta thu được sản phẩm chitozan có chất lượng như sau:

- Màu sắc: vàng nhạt
- Phản ứng Biure âm tính
- Độ ẩm : 8,5%
- Hàm lượng tro: 0,025%
- Độ nhớt: 14,77<sup>0</sup>E
- Độ tan: 98,5%
- Độ deacetyl: 80,18%
- Nitơ tổng số: 8,3%

**Nhận xét:** Về các chỉ tiêu độ ẩm, hàm lượng tro, độ tan, độ deacetyl.v.v.. đạt yêu cầu. Tuy nhiên màu sắc chitozan không được trắng, do kỹ thuật làm sạch dịch hoá chất thu hồi chưa triệt để (tách màu chưa triệt để, còn một số tạp chất hoà tan) ảnh hưởng đến chất lượng và màu sắc của chitosan. So với kết quả bảng 6, khi sử dụng hoá chất nguyên gốc thì thấy kết quả không khác nhau xa. Do đó khả năng tận dụng dịch thải hoá chất là hoàn toàn khả thi, tuy nhiên phải nghiên cứu xây dựng hệ thống làm sạch dịch thải triệt để. Đồng thời phải đi sâu nghiên cứu khả năng tận dụng lại được bao nhiêu chu kỳ để đảm bảo chất lượng của chitozan.

Việc nghiên cứu thu hồi dịch thải hoá chất trên đây mới là công đoạn khởi đầu nhưng cũng cho thấy nó mang lại hiệu quả cho sản xuất. Tuy nhiên cần phải tiến hành nghiên cứu tách màu, kỹ thuật làm sạch tạp chất và số chu kỳ tận dụng và đi đến tính toán thiết kế một hệ thống xử lý sử dụng lại các dịch thải hoá chất cho công nghệ sản xuất chitozan phù hợp nhất. Công việc này rất có ý nghĩa trong bảo vệ môi trường và giảm chi phí hoá chất cho một đơn vị sản phẩm chitozan.