

## NGHIÊN CỨU, CHẾ TẠO NHỰA SINH HỌC TỪ HẠT MÍT

NGUYỄN KHOA TRIỀU, NGUYỄN HUỲNH THÔNG, LÊ VĂN THƯỜNG,  
TRẦN THANH VÂN, LÊ VĂN VŨ

*Khoa Công nghệ Cơ khí, Trường Đại học Công nghiệp Thành phố Hồ Chí Minh,  
nguyengkhoatrieu@iuh.edu.vn*

**Tóm tắt.** Trong bài báo này, các tác giả tổng hợp và phân tích những công trình nghiên cứu về chế tạo và ứng dụng nhựa sinh học. Đầu tiên, một số loại hạt trái cây phổ biến ở nước ta được thực nghiệm phân tích khả năng cho tinh bột. Kết quả là hạt mít được lựa chọn vì dễ tìm kiếm với số lượng lớn, giá không đáng kể hoặc miễn phí, khả năng cho tinh bột cao. Sau đó, quy trình chế tạo nhựa sinh học được tổng hợp từ các bài báo quốc tế và trong nước. Qua những khảo nghiệm sơ bộ, các chất nhựa hóa được lựa chọn phù hợp, bao gồm nước, glycerol, baking soda, acid citric. Bốn loại nhựa với bốn tỷ lệ trộn khác nhau được chế tạo để đánh giá chất lượng của nhựa cũng như ảnh hưởng của các chất nhựa hóa. Tiếp theo, dựa trên tiêu chuẩn ASTM D412 loại A dành cho nhựa, một bộ khuôn và một bộ dao cắt tạo mẫu hình xương đã được thiết kế và gia công chế tạo. Bộ dao cắt mẫu này đã được sử dụng để cắt mẫu kéo hình xương. Kết quả thử kéo cho thấy, độ cứng của nhựa tỷ lệ thuận với tỷ lệ tinh bột. Tuy nhiên, cần phải lưu ý rằng, với một tỷ lệ quá lớn thì tinh bột không được nhựa hóa hoàn toàn. Tuy nhựa sinh học được chế tạo ra có cơ tính còn kém so với nhựa có nguồn gốc từ dầu mỏ, nhưng tính thân thiện với môi trường và giá trị tiềm năng cao của chúng hứa hẹn sẽ là vật liệu của tương lai.

**Từ khóa.** Nhựa sinh học, Chiết xuất tinh bột, Nhựa hóa, Hạt mít, Nhựa nhiệt dẻo, Thân thiện với môi trường.

### FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF JACK FRUIT-SEED STARCH-BASED BIOPLASTIC

**Abstract.** In this article, the authors synthesized and analyzed research papers that dealt with the fabrication and characterization of starch-based bioplastics. As the first step, some fruit-seeds were investigated for starch supply ability. Results revealed that compared to durian-seed and avocado-seed, jack fruit-seed had the highest starch ratio. Furthermore, it was not only easy to collect but also cheap or even free of charge. Afterward, a starch-based bioplastic fabrication procedure was synthesized from the literature review. From preliminary tests, plasticizers were sufficiently selected, including H<sub>2</sub>O, glycerol, natri bicarbonate and acid citric. Four kinds of bioplastic utilizing different combinations of these plasticizers were then fabricated to study the effect of them as well as characterize the properties of the corresponding bioplastics. After that, based on ASTM D412 type A standard, a mold and a cutting tool for dog-bone sample making were designed and fabricated. Using these dog-bone samples, tensile results showed that the hardness of the fabricated bioplastic was positively proportional to the ratio of the starch. It is worth noting that the plasticizing was not able to completely occur with too much percentage of starch. While bioplastics were currently made with poor mechanical properties compared to petroleum-based resins, their environmental compatibility and high potential added value promise to be the materials of the future.

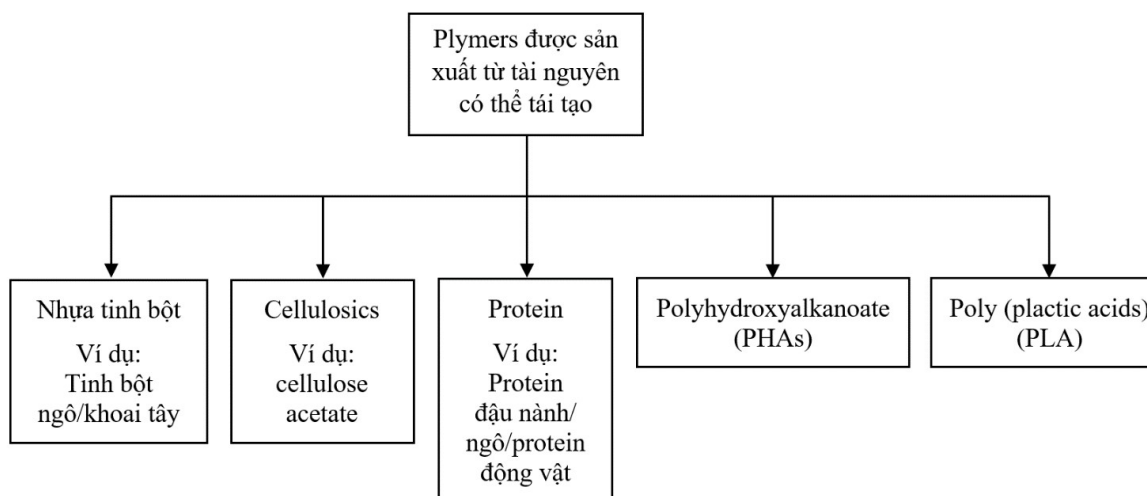
**Keywords.** Bioplastic, Starch extraction, Jack-fruit seed, Plasticizer, Thermoplastic, Environmental compatibility.

## 1 GIỚI THIỆU

Nhựa sinh học có thể dựa trên cơ sở sinh học (nghĩa là polymer có nguồn gốc từ nguyên liệu tái tạo) và phân hủy sinh học (tức là polymer có thể trở về tự nhiên) [1]. Khả năng phân hủy sinh học (biodegradability) và khả năng phân hủy hoàn toàn thành phân ủ (compostability) phụ thuộc vào cấu trúc hóa học chứ không phải nguồn nguyên liệu. Theo Bộ Nông nghiệp Hoa Kỳ (USDA), các sản phẩm sinh học được cấu thành toàn bộ hoặc một phần quan trọng từ các sản phẩm sinh học. Do đó, việc sử dụng đồng nghĩa các thuật ngữ nhựa sinh học và nhựa phân hủy sinh học là không chính xác. Một số loại nhựa sinh học phổ biến nhất được biết đến trên thị trường thế giới hiện nay về sản xuất và tái tạo là acid polylactic (PLA),

polyhydroxyalkanoate (PHA), nhựa tinh bột (thermoplastic starch – TPS), cellulose ester và nhựa dựa trên protein [1].

Đã có sự quan tâm ngày càng tăng trong việc phát triển các màng phân hủy sinh học vì ô nhiễm môi trường từ bao bì nhựa thông thường ngày càng rõ rệt [2, 3]. Ngành nhựa sinh học đang được trên thế giới được xem là cuộc cách mạng 4.0 công nghệ xanh [1, 3]. Ô nhiễm môi trường, đặc biệt là ô nhiễm do rác thải nhựa trên toàn cầu ngày càng nghiêm trọng, nhựa có nguồn gốc dầu mỏ gây ô nhiễm đất, nước và không khí. Làm mất đi môi trường sống của nhiều loài, giảm sự đa dạng sinh học, gây ra nhiều tác động trực tiếp đến con người, tạo ra sự phát triển không bền vững. Việc cắt giảm ô nhiễm rác thải nhựa cần được thực hiện quyết liệt hơn. Nhựa sinh học, vật liệu mới thân thiện với môi trường, hứa hẹn là một giải pháp tuyệt vời thay thế nhựa truyền thống, góp phần giảm sự ô nhiễm rác thải nhựa, bảo vệ môi trường sống trên trái đất. Nhựa sinh học được sản xuất từ 100% nguyên liệu thô tái tạo (hình 1) [1], khi bị loại bỏ trong điều kiện thuận lợi cho sự phân hủy của nó, sẽ nhanh chóng được tích hợp vào tự nhiên dưới dạng carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ), nước và sinh khối. Nhựa phân hủy sinh học được sản xuất từ các polymer sinh học được chiết xuất trực tiếp từ sinh khối, có hoặc không có sửa đổi, chẳng hạn như tinh bột, cellulose và protein. Trong số này, tinh bột đã thể hiện tiềm năng để sản xuất các vật liệu phân hủy sinh học vì đây là nguyên liệu thô giá rẻ, dễ kiếm và có thể tái chế [2].



Hình 1. Sơ đồ các loại polymer sản xuất từ tài nguyên có thể tái tạo [1]

Nhựa sinh học tạo ra lượng khí thải nhà kính ít hơn đáng kể so với nhựa truyền thống trong suốt vòng đời của nó [4, 5]. Không có sự gia tăng ròng của carbon dioxide khi chúng bị phá vỡ bởi vì nhựa sinh học được tạo ra từ việc sinh vật hấp thụ cùng một lượng carbon dioxide khi tạo ra nguyên liệu. Một nghiên cứu năm 2017 đã xác định rằng việc chuyển đổi từ nhựa truyền thống sang PLA dựa trên ngô sẽ cắt giảm 25% lượng khí thải nhà kính ở Mỹ. Nghiên cứu cũng kết luận rằng nếu nhựa truyền thống được sản xuất bằng các nguồn năng lượng tái tạo, lượng khí thải nhà kính có thể giảm 50% đến 75%. Nhựa sinh học trong tương lai có thể được sản xuất bằng năng lượng tái tạo cho thấy nhiều hứa hẹn nhất cho việc giảm đáng kể lượng khí thải nhà kính [4]. Nhựa phân hủy sinh học dựa trên tinh bột rất nhạy cảm với nước, có độ thấm hơi nước cao và thường tạo ra các màng có tính chất cơ học không phù hợp cho nhiều ứng dụng, điều này đã cản trở việc sử dụng rộng rãi của chúng và càng cho thấy sự cần thiết phải sửa đổi để cải thiện tính chất của chúng. Tính chất sinh học có thể được cải thiện chủ yếu bằng cách sử dụng hỗn hợp tinh bột với các polymer tổng hợp khác và sửa đổi tính chất hóa học và vật lý [2]. Việc sản xuất nhựa sinh học chỉ dựa trên tinh bột đòi hỏi phải bổ sung chất nhựa hóa, vì những màng này có khả năng gia công thấp, nghĩa là chúng khó thích ứng với các quy trình sản xuất bao bì thông thường. Chất nhựa hóa là các phân tử có trọng lượng phân tử và độ bay hơi thấp, làm giảm tương tác giữa các phân tử bằng cách ghép giữa các chuỗi polymer và tăng tính di động của chúng, làm giảm nhiệt độ hóa lỏng, làm chảy nhớt, cải thiện mô-đun đàn hồi, cũng như độ dễ vỡ của màng [1, 2]. Mặc dù nhựa sinh học thường được coi là thân thiện với môi trường hơn nhựa có nguồn gốc từ dầu mỏ, một nghiên cứu năm 2010 từ Đại học Pittsburgh cho thấy điều đó không nhất thiết

đúng khi xem xét vòng đời của vật liệu [4]. Nghiên cứu đã so sánh bảy loại nhựa truyền thống, bốn loại nhựa sinh học và một loại làm từ cả nhiên liệu hóa thạch và các nguồn tái tạo. Các nhà nghiên cứu xác định rằng sản xuất nhựa sinh học dẫn đến lượng chất ô nhiễm lớn hơn, do phân bón và thuốc trừ sâu được sử dụng để trồng cây và chế biến hóa học cần thiết để biến vật liệu hữu cơ thành nhựa [4]. Trong khi khả năng phân hủy sinh học của nhựa sinh học là một lợi thế, hầu hết cần các cơ sở sản xuất phân bón công nghiệp nhiệt độ cao để phá vỡ và rất ít thành phố có cơ sở hạ tầng cần thiết để đối phó với chúng. Kết quả là, nhựa sinh học thường kết thúc tại các bãi chôn lấp, nơi thiếu oxy, chúng có thể giải phóng khí mê-tan ( $\text{CH}_4$ ), một loại khí nhà kính mạnh gấp 23 lần so với carbon dioxide. Nhựa sinh học cũng tương đối đắt tiền, PLA có thể tốn kém hơn từ 20% đến 50% so với các vật liệu tương đương do quy trình phức tạp được sử dụng để chuyển đổi ngô hoặc mía thành các khối xây dựng cho PLA. Tuy nhiên, giá đang giảm khi các nhà nghiên cứu và các công ty phát triển các chiến lược hiệu quả và thân thiện với môi trường hơn để sản xuất nhựa sinh học [4].

Với những ưu điểm như vậy, nhựa sinh học đã được nghiên cứu rất nhiều trong môi trường học thuật trên thế giới, đặc biệt là sản xuất nhựa sinh học từ tinh bột. Các tác giả [6, 7] dùng tinh bột gạo và một số chất nhựa hóa như glycerol, sorbitol, formamide để làm nhựa sinh học. Các tác giả này chọn tinh bột gạo vì nó chứa lượng amylose cao, khoảng 30%, phù hợp cho việc làm vật liệu phủ. Còn A. Taghizadeh và B. D. Favis [8] thì dùng bột mỳ làm nhựa. Trong khi đó, Mats Thunwall và các cộng sự từ Thụy Điển [9], R. A. Talja và các cộng sự từ Phần Lan [10], Esen Gokce Ozdamar từ Thổ Nhĩ Kỳ [11] chọn tinh bột khoai tây làm nhựa sinh học vì tính phổ biến của chúng. Tinh bột bắp, ngoài lên men để làm PLA, còn có rất nhiều tác giả dùng chất nhựa hóa để làm nhựa sinh học trực tiếp [12-14], chủ yếu dùng cho bao bì, đóng gói. Tương tự như vậy, có rất nhiều các tác giả khác dùng các nguồn tinh bột khác, như khoai lang [15, 16], khoai mỳ [17, 18], hạt bơ [19, 20], hạt mít [2, 21, 22], hạt sầu riêng [23, 24],... Ngoài ra, nhiều tác giả còn phối trộn các loại tinh bột nhằm đạt được những tính chất tốt hơn. N. Lopattananon và các cộng sự từ Thái Lan [25] dùng một hỗn hợp tinh bột sắn và gạo để làm nhựa sinh học. Các thử nghiệm cho thấy loại nhựa mới có cơ tính tốt hơn. Còn M. K. Marichelvam và các cộng sự từ Ấn Độ [26] thì trộn tinh bột bắp và gạo để tạo thành nhựa sinh học có thời gian phân hủy sinh học ngắn hơn, đồng thời có cơ tính đủ tốt để chế tạo các loại túi nhựa, thay thế cho LDPE hay HDPE.

Ngoài tinh bột, theo hình 1, cellulose acetate cũng được dùng để làm nhựa sinh học. Zepnik và các cộng sự [27] nghiên cứu đặc tính nhựa hóa của cellulose acetate dùng các phụ gia có gốc benzoate, acetates, phosphate và citrates. Fridman và Sorokina [28] thì nghiên cứu về ảnh hưởng của nồng độ một chất hóa dẻo phổ biến là diethyl phthalate đến cơ tính và đặc tính nhiệt của cellulose acetate. Khi tăng nồng độ chất hóa dẻo, nhiệt độ chuyển pha thủy tinh giảm làm giảm nhiệt độ làm việc của nhựa. Đồng thời, độ giãn dài và độ bền va đập cũng tăng do độ bền kéo giảm. Xu hướng tương tự cũng được báo cáo bởi Mohanty và các cộng sự [29] khi tăng nồng độ của triethyl citrate. Trong khi cellulose acetate hoặc các sản phẩm phân hủy của nó là an toàn, một số chất hóa dẻo phổ biến của nó như phthalates, triacetin, glycerin, polyethylen glycol có liên quan đến độc tính cao, độ khuếch tán tương đối cao và độ hòa tan trong nước [30]. Ví dụ, sự suy giảm của cellulose acetate do sự di chuyển hoặc bay hơi của chất hóa dẻo, phản ứng của chất hóa dẻo với các hóa chất khác trong môi trường xung quanh để tạo thành các sản phẩm khác đã được ghi nhận trong tài liệu [31]. Do sự biến chất như vậy, không chỉ các chất hóa học và các sản phẩm phản ứng hóa dẻo không an toàn bị thải ra môi trường, mà các vật liệu được phát triển từ cellulose ester cũng dễ bị nứt, cong vênh, đổi màu, phù ra, co rút và hóa bột khi chúng bị cũ đi [32].

Tuy chưa phổ biến với cộng đồng nhưng nhựa sinh học cũng có thể được phát triển từ protein động, thực vật. X. Q. Mo và X. Z. Sun [33] dùng glycerol (30%) và propylene glycol (30%) làm chất hóa dẻo cho protein đậu nành. Còn đối với protein hạt hướng dương thì O. Orliac và các cộng sự dùng glycerol (30%) và ethylene glycol (30%) làm chất hóa dẻo. Trong khi đó, A. Ullah và J. Wu [34] thì dùng lông vũ của gà làm nhựa nhiệt dẻo. Ngoài ra, nhựa sinh học cũng có thể được phát triển từ protein đậu phộng, đạm ngô (corn zein), gelatin, gluten lúa mỳ [35], ...

Cũng theo hình 1, nhựa PLA (polylactic acid) và PHA (polyhydroxyalkanoates) là hai loại nhựa có tiềm năng ứng dụng rất lớn, đặc biệt là trong lĩnh vực in 3D [36]. Đây là những loại nhựa được sinh tổng hợp bởi các loại vi khuẩn, trong đó, PLA được chủ yếu lên men từ bột bắp [1].

Còn trong lĩnh vực thương mại, ngành nhựa sinh học đang là lĩnh vực được nhiều nước phát triển như Nhật, Mỹ, EU áp dụng rộng rãi. Tuy nhiên, vấn đề đảm bảo an ninh về lương thực vẫn được đặt lên hàng đầu, tạo nên thử thách lớn cho ngành này. Bên cạnh đó, công nghệ sản xuất mới này còn có thể sử dụng các nguyên

liệu thải như bột gỗ, mùn cưa, bào, dăm... Điều này đã mang lại giá trị kinh tế cao cho một số nước châu Á gồm Trung Quốc, Thái Lan, Đài Loan, Malaysia. Hiện nay trên thế giới Trên thế giới có khoảng 180 doanh nghiệp chuyên sản xuất nhựa sinh học. Nổi bật trong số đó có tới 45 công ty là tại các nước Đức, Mỹ và Nhật Bản. Trong đó công ty Mitsubishi của Nhật Bản là công ty đem lại sự thành công nhất trong việc nâng cao khả năng chịu nhiệt [37, 38].

Trong khi đó ở trong nước ta đã có công ty sản xuất thành công nhựa phân hủy sinh học là Công ty cổ phần Nhựa An Phát Xanh – An Phát Bioplastics (thuộc Tập đoàn An Phát) hiện đang là đơn vị duy nhất tại Việt Nam và là 1 trong 5 đại diện châu Á có mặt trong Hiệp hội Nhựa Sinh học châu Âu (European Bioplastic Association). Năm 2013, khi nhựa sinh học đã bắt đầu nhen nhóm trên thế giới và còn khá xa lạ ở Việt Nam, An Phát Bioplastics khi đó là nhà sản xuất bao bì màng mỏng lớn nhất Đông Nam Á đã ngay lập tức nhận ra xu hướng này và đầu tư mạnh cho công tác R&D (nghiên cứu và phát triển sản phẩm) để có thể ứng dụng nhựa sinh học cho sản phẩm [39]. Tuy nhiên, nguồn nguyên liệu của công ty đều được nhập từ nước ngoài, công ty chỉ làm công đoạn cuối, tạo hình sản phẩm. Sở dĩ có hiện tượng này là vì nguyên liệu nhựa sinh học chưa thể được sản xuất trong nước, tuy đã có một số nhà khoa học nghiên cứu về lĩnh vực này. Đề tài cấp quốc gia của PGS. TS. Phạm Thế Trinh - Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam đã chế tạo ra vật liệu polymer phân hủy sinh học trên cơ sở polymer-blend giữa nhựa polyetylen tỷ trọng thấp (LDPE) với tinh bột, có sự tham gia của chất phụ gia [40]. Công trình nghiên cứu và sản xuất loại polymer sinh học trên cơ sở tinh bột ngô của Th.S Trương Phước Nghĩa - Đại học Khoa học tự nhiên, TP HCM [41]. Công trình nghiên cứu và sản xuất loại polymer sinh học mới được làm từ bột khoai mì của PGS.TS. Trương Vĩnh, Trường ĐH Nông Lâm TP HCM [41]. Hay khóa luận tốt nghiệp về nghiên cứu chế tạo nhựa dễ phân hủy sinh học đi từ tinh bột cây giồng riêng dựa trên nền nhựa PVA đến từ đại học dân lập Hải Phòng [41]. Hoặc luận án nghiên cứu tổng hợp polyme phân hủy sinh học trên cơ sở polyvinyl ancol và polysaccarit tự nhiên [42].

Tuy nhiên, điểm chung của các nghiên cứu này ở nước ta là chưa có nhiều ứng dụng trong thực tiễn, cũng chưa có nhiều công ty sản xuất được nhựa sinh học. Song song đó, các tác giả Việt Nam chưa có nhiều công bố về lĩnh vực này trên các tạp chí quốc tế. Do đó, việc nghiên cứu về chế tạo, cải thiện các tính chất hữu dụng và sử dụng nhựa sinh học trên thế giới nói chung và ở Việt Nam nói riêng là rất cần thiết. Trong nghiên cứu này, để tận dụng các phế phẩm nông nghiệp, nhựa sinh học được làm từ tinh bột hạt mít, một loại hạt phổ biến ở Việt Nam, dễ tìm kiếm với số lượng lớn, giá không đáng kể hoặc miễn phí, khả năng cho tinh bột cao dễ dàng tìm kiếm từ các nhà máy sản xuất mít sấy.

## 2 VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

### 2.1 Vật liệu:

#### a. Hạt mít

Phân tích thành phần chính của hạt mít đã phát hiện sự hiện diện của  $1.17\% \pm 0.03$  tổng protein;  $0.3\% \pm 0.01$  lipid;  $0.15\% \pm 0.02$  sợi;  $0.21\% \pm 0.03$  tro;  $7.16\% \pm 0.04$  độ ẩm và  $30.08\% \pm 0.1$  amylose [2]. Trong nghiên cứu hiện tại, điều quan trọng là phải xem xét lượng tro, lipid và amylose được tìm thấy vì đây là những thành phần ảnh hưởng đến sự hình thành của nhựa sinh học. Tỷ lệ tro thấp được biểu thị bằng nồng độ khoáng chất thấp trong mẫu. Nồng độ khoáng chất thấp giúp hình thành màng. Nồng độ lớn của khoáng chất gây ra sự cản trở sự hình thành của nhựa sinh học do có thể tương tác giữa các hợp chất này với amylose, amylopectin và chất nhựa hóa [2]. Hàm lượng lipid có trong tinh bột hạt mít thấp (0.3%). Hàm lượng lipid cao trong tinh bột có thể gây ra sự cố định màu của keo và do đó can thiệp vào màu của nhựa sinh học và gây ra sự thay đổi mùi thơm và hình thành phức hợp. Ngoài ra, lipid có thể ảnh hưởng tiêu cực đến sự gom tụ, bồi đắp của các hạt tinh bột thành một hạt lớn, thay đổi nhiệt độ hóa dẻo và hạn chế sự nâng cấp amylose, làm phát sinh nhựa sinh học giòn. Trong các nghiên cứu trước đây, 30.08% amylose được tìm thấy trong tinh bột, có thể được coi là hàm lượng amylose cao [2]. Hàm lượng amylose trong tinh bột là một đặc tính quan trọng để sản xuất nhựa sinh học vì nó chịu trách nhiệm cho quá trình hóa dẻo và nâng cấp, cần thiết trong quá trình tạo màng. Amylose chịu trách nhiệm liên kết hydro giữa các nhóm hydroxyl của các polymer hình thành các vùng tiếp giáp giữa các phân tử và dẫn đến sự hình thành màng. Tính chất hóa học, vật lý, chức năng của màng, lớp phủ phụ thuộc vào tỷ lệ giữa amylose và amylopectin [2].

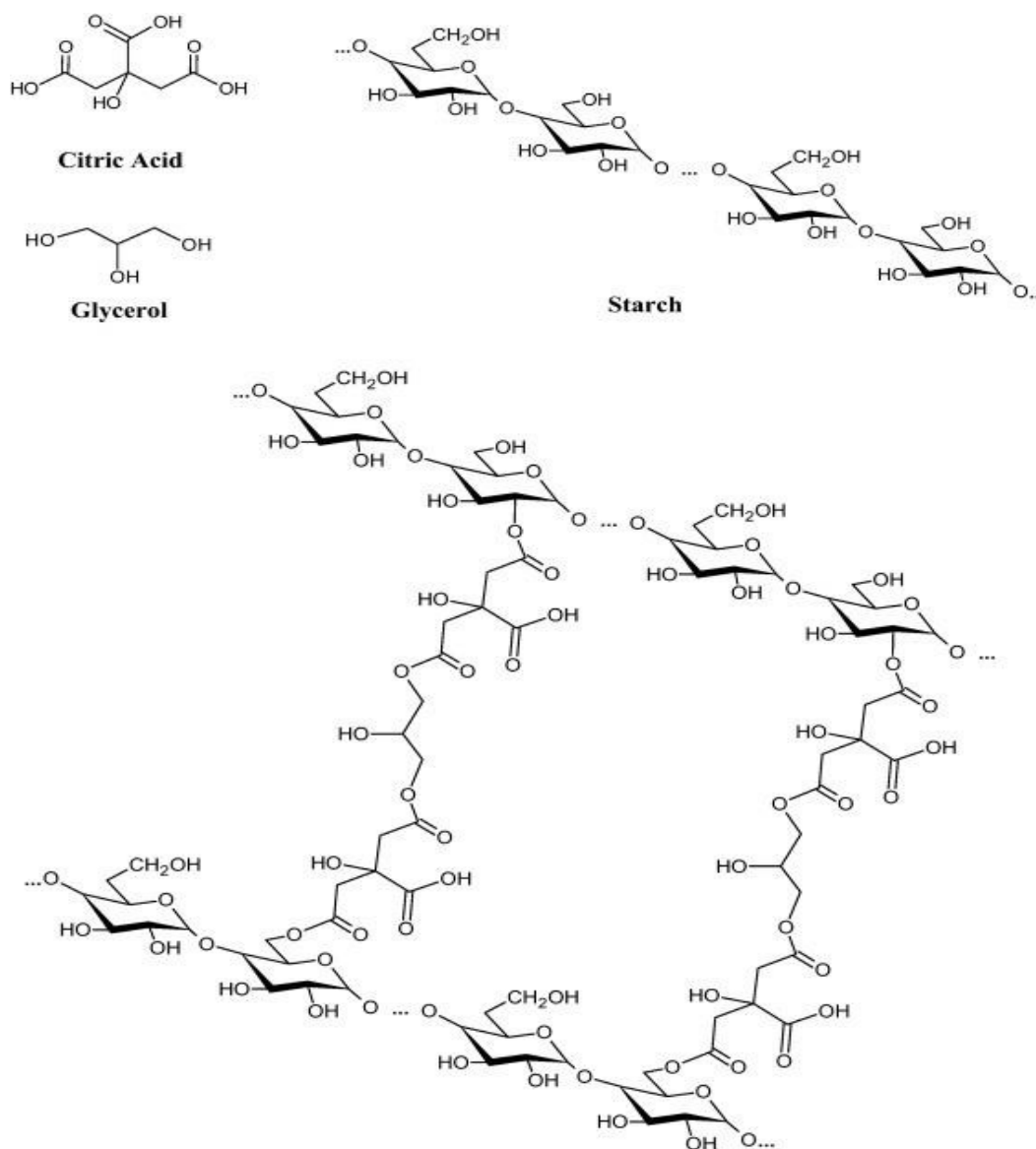
#### b. Glycerol

Một chất nhựa hóa tinh bột cổ điển, có lẽ là chất nhựa hóa được nghiên cứu và sử dụng rộng rãi nhất của TPS. Điều này là do chi phí thấp, không độc hại (đối với thực phẩm và ứng dụng y sinh) và điểm sôi cao ( $292^{\circ}\text{C}$ ). Hơn nữa, quá trình thủy phân hoặc chuyển hóa quá trình lipid hóa (triglyceride) thành acid béo

cho ngành công nghiệp diesel sinh học sản xuất glycerol như một sản phẩm phụ. Đây là cơ hội cải thiện tính kinh tế của cả ngành công nghiệp diesel sinh học và công nghiệp nhựa sinh học [1].

### c. Acid citric

Tác dụng của acid citric đối với tính chất của tinh bột nhiệt dẻo được hóa dẻo bằng glycerol (glycerol-plasticized thermoplastic starch - GPTPS) đã được nghiên cứu. Với sự hiện diện của acid citric và glycerol, các hạt tinh bột tự nhiên được chuyển sang pha liên tục như được hiển thị bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM). Như thể hiện trong phân tích bằng phương pháp đo nhiệt độ, sự cải thiện độ ổn định nhiệt xác nhận rằng độ bám dính giữa acid citric, glycerol, nước và tinh bột trong TPS đã được tăng cường khi bổ sung acid citric (hình 2). Người ta đã chứng minh bằng quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) rằng acid citric có thể hình thành tương tác liên kết hydro mạnh hơn với tinh bột hơn glycerol. Cả quang phổ FTIR và nhiễu xạ tia X của acid citric GPTPS (CATPS) đã tiết lộ rằng acid citric có thể ức chế hiệu quả sự tái kết tinh của tinh bột (tức là sự nâng cấp), do tương tác liên kết hydro mạnh giữa acid citric và tinh bột. Các nghiên cứu lưu biến tiết lộ rằng acid citric rõ ràng có thể làm giảm độ nhớt cắt (shear viscosity) và cải thiện tính lưu động của TPS. Acid citric cũng có thể cải thiện độ giãn dài của GPTPS và cải thiện khả năng chống nước của GPTPS ở độ ẩm tương đối cao, nhưng làm giảm khả năng giãn dài khi kéo [43].



Hình 2. Liên kết giữa phân tử acid citric, glycerol và tinh bột [43]

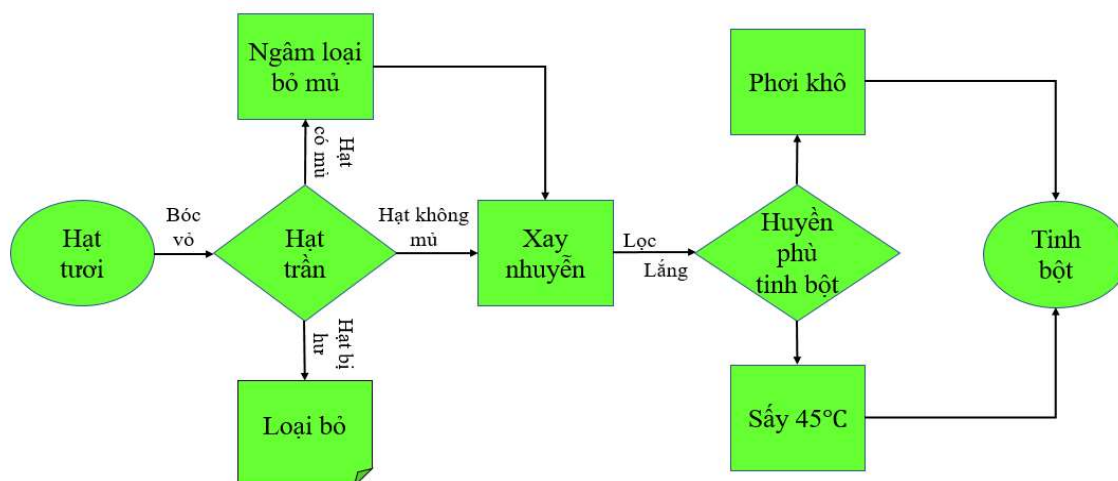
Acid citric và glycerol là chất nhựa hóa và được sử dụng để tăng tính lưu động và tính linh hoạt của vật liệu (ví dụ: nhựa, bê tông, tấm tường và đất sét) mà chúng được thêm vào. Hơn nữa, acid citric là một tác nhân liên kết ngang tiềm năng trong điều kiện acid khá rẻ tiền, không độc hại và đã được sử dụng để cải thiện tính chất hiệu suất của cellulose và protein trong ứng dụng dệt. Đó là trong hầu hết các hóa chất hữu cơ được sản xuất thông qua lên men, là một thành phần tự nhiên của nhiều loại rau và trái cây (đặc biệt chứa nhiều trong quả chanh). Hơn nữa, nó là một sản phẩm trao đổi chất không độc hại của cơ thể (chu trình Krebs hoặc acid citric) và đã được FDA chấp thuận cho sử dụng với con người. Việc sản xuất dầu diesel sinh học thông qua quá trình transester hóa dầu thực vật hoặc thức ăn chất béo động vật đã dẫn đến sự dư thừa rất lớn của glycerol như một sản phẩm phụ của quá trình này. Nhiều chất nhựa hóa như acid citric, glycerol, polyethylen glycol, sorbitol, xylitol, maltitol, urea đã được sử dụng làm chất phủ bằng cách trộn với tinh bột và polysaccharit [44].

#### d. Baking soda

Hay còn gọi là natri bicarbonate ( $\text{NaHCO}_3$ ) một cách khoa học là một trong những chất phụ gia bảo quản và nhựa dẻo sinh học như natri metabisulfite ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ), glycerol và sorbitol. Các chất phụ gia này làm cho nhựa sinh học cứng hơn, bền hơn [45].

## 2.2 Phương pháp

Trước tiên, tinh bột được chiết xuất để chuẩn bị nguyên liệu cho việc chế tạo nhựa sinh học. Việc chiết xuất được thực hiện theo lưu đồ (hình 3).



Hình 3. Lưu đồ chiết xuất tinh bột từ hạt trái cây.

Sau khi chiết xuất được tinh bột, nhựa sinh học được tiến hành chế tạo. Tỷ lệ thành phần các mẫu nhựa (bảng 1) đã được chọn để tiến hành chế tạo nhựa sinh học, cùng với đó là khối lượng từng nguyên liệu (bảng 2) đã được tính toán cụ thể. Các tỷ lệ này được lựa chọn tương tự như [16] để dễ dàng so sánh kết quả.

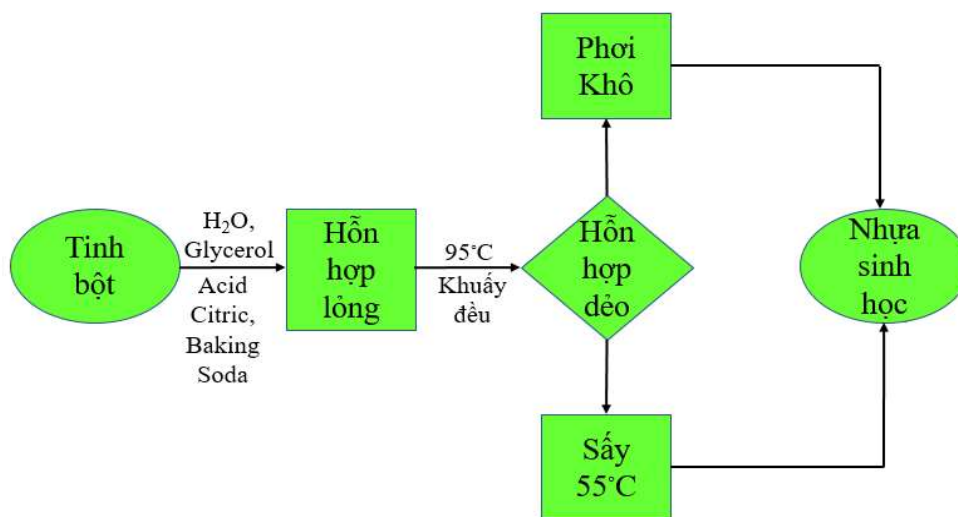
Bảng 1. Tỷ lệ thành phần nguyên liệu các mẫu nhựa

Thành phần	Tinh bột	Acid citric	Baking Soda	Tinh bột
	Glycerol	Tinh bột+Glycerol	Tinh bột+Glycerol	H <sub>2</sub> O
Tỷ lệ	3.5:1			
	3.0:1	1	5	12.5
	2.75:1	100	100	100
	2.5:1			

Bảng 2. Khối lượng nguyên liệu các mẫu nhựa

Thành Phần Mẫu nhựa	Tinh bột hạt mít (g)	Glycerol (g)	Acid citric (g)	Baking Soda (g)	H <sub>2</sub> O (g)
Mẫu 1	20	5.71	0.25	1.28	160
Mẫu 2	20	6.67	0.26	1.33	160
Mẫu 3	20	7.27	0.27	1.36	160
Mẫu 4	20	8.00	0.28	1.40	160

Nhựa sinh học được điều chế bằng cách trộn tinh bột với glycerol bằng các loại tỷ lệ tinh bột:glycerol khác nhau theo khối lượng (2.5:1; 2.75:1; 3.0:1 và 3.5:1) [16] và theo quy trình như ở lưu đồ trong hình 4. Quá trình nhựa hóa được thực hiện bằng cách cho hỗn hợp lỏng với các thành phần theo tỉ lệ đã cho trước lên máy khuấy từ gia nhiệt (SCIOGEX model MS-H-S) ở nhiệt độ 95 °C. Hỗn hợp được khuấy đều bằng cả từ (khi nhiệt độ cao hơn sẽ giúp quá trình diễn ra nhanh hơn, tuy nhiên, khi tăng nhiệt độ quá cao hỗn hợp có thể bị phân hủy nhiệt trước khi chuyển hoàn toàn thành nhựa sinh học). Sau khi hỗn hợp chuyển sang màu trong và dẻo hơn thì ngừng lại, hỗn hợp nhựa dẻo được cho ra các khay đã phủ màng bọc PE (hình 5). Nếu không có phủ màng PE, nhựa sẽ dính vào khay và nứt khi sấy. Hỗn hợp nhựa dẻo được tráng bằng trên khay (hình 6) rồi sau chuyển vào tủ sấy ở nhiệt độ 55 °C (hình 7) sấy trong 15 giờ đến khi khối lượng không đổi. Lưu ý, thời gian sấy có thể nhanh hoặc lâu hơn tùy vào chiều dày của hỗn hợp dẻo, sau khi sấy khô ta được nhựa sinh học (hình 8).



Hình 4. Lưu đồ chế tạo nhựa sinh học từ tinh bột.





Hình 5. Khay nhựa được phủ lên lớp màng PE



Hình 6. Hỗn hợp nhựa dẻo được tráng bằng trên khay



Hình 7. Cho khay vào tủ sấy 55 °C



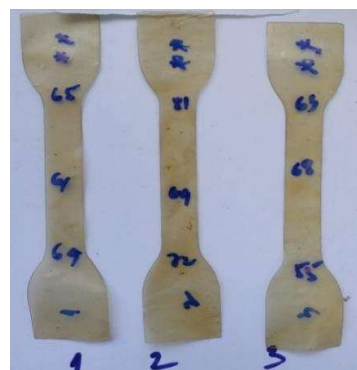
Hình 8. Nhựa sinh học sau khi sấy khô

### 3 ĐO CƠ TÍNH

Các miếng nhựa sinh học được đem đi dập thành mẫu hình xương theo tiêu chuẩn ASTD D412 loại A (hình 9a và hình 9b) để đo cơ tính trên máy U - CAN DYNATEX INC TYPE UT – 2080 (hình 10). Sau đó kết quả được hiển thị dưới dạng biểu đồ (hình 11).



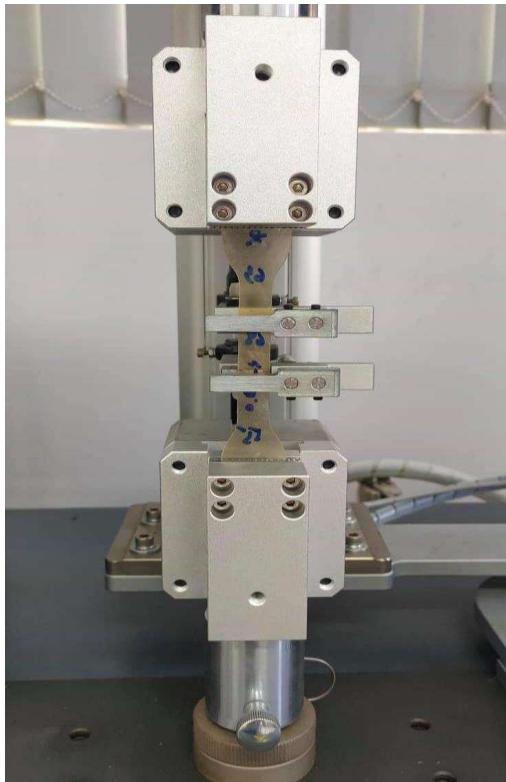
a. Dập cắt mẫu



b. Mẫu hình xương sau khi cắt

Hình 9. Mẫu cơ tính được dập trên máy

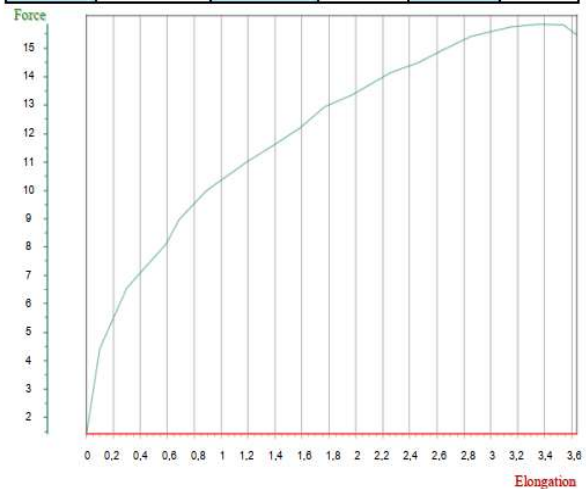




Hình 10. Đo cơ tính trên máy

**U-CAN**

Specimen	Sample 3	Produce Class	IUH	Thickness	0,55 mm
Part No	Part 4	Test Type	Tensile.ins	Length	25 mm
Order No	2.5:1	Produce Machine	UTM-2080	Force Unit	N
File Name	Testing machine - T	Edit date	11/28/2019	Elong Unit	mm
Ambient temp	32.5°C ~33.5°C	Width	12 mm	Stress Unit	N/mm2



Area	MaxForce	BreakForce	MaxStrain	BreakStrain	MaxStress	BreakStress	MaxElong	BreakElong
6,6	15,87	15,48	0,15	0,15	2,40	2,35	3,74	3,74

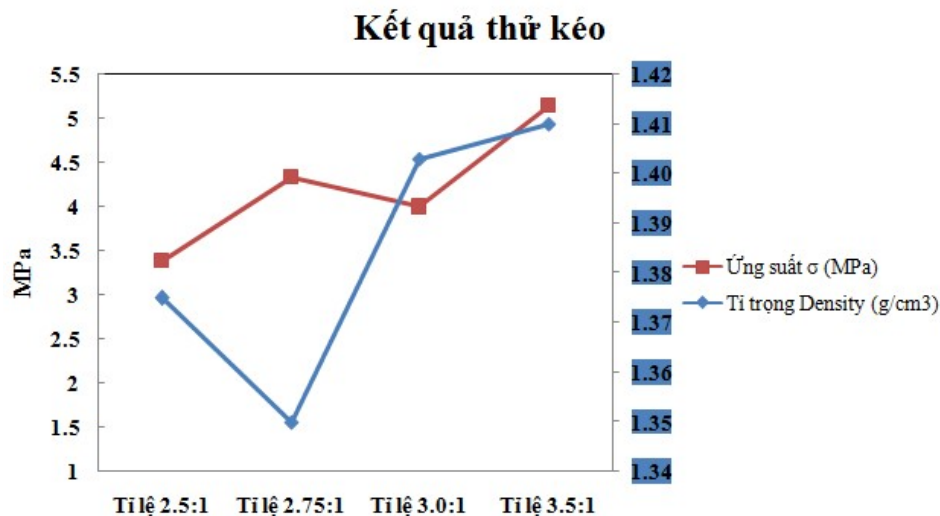
Hình 11. Kết quả đo cơ tính nhựa sinh học

#### 4 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Sau khi thu được các mẫu nhựa, các tác giả nhận thấy tỉ lệ glycerol càng nhiều thì nhựa sinh học càng mềm, dẻo và ngược lại, Tăng tỉ lệ acid citric làm tăng độ cứng và giảm độ dẻo của nhựa. Tỉ lệ nước càng nhiều, nhựa sinh học càng bị co rút khi sấy khô. Đồng thời, nếu tạo mẫu dày quá sẽ bị nứt do co rút. Nguyên nhân là khi sấy khô một lượng nước tương đối lớn bốc hơi đi, làm nhựa bị co rút.

Bảng 3. Kết quả đo cơ tính nhựa sinh học

	Mẫu nhựa	Tỉ lệ 2.5:1	Tỉ lệ 2.75:1	Tỉ lệ 3.0:1	Tỉ lệ 3.5:1
<b>Thông số</b>					
<b>Ứng suất <math>\sigma</math> (MPa)</b>		3.39	4.34	4.00	5.15
<b>Biến dạng <math>\epsilon</math></b>		0.29	0.13	0.33	0.25
<b>Mô-đun đàn hồi E (MPa)</b>		12.70	33.38	12.43	20.06
<b>Độ giãn dài A (%)</b>		29.13	12.60	33.33	25.20
<b>Tỉ trọng Density (g/cm<sup>3</sup>)</b>		1.375	1.350	1.403	1.410



Hình 12. Biểu đồ ứng suất và tỷ trọng

Dựa vào các kết quả đo được (bảng 3) và biểu đồ (hình 12), nhìn chung ta nhận thấy cơ tính của nhựa sinh học tăng dần theo tỉ lệ tinh bột:glycerol, tuy nhiên ở mẫu có tỉ lệ 2.75:1 có sự khác biệt. Nguyên nhân dẫn đến sự khác biệt đó có thể là do ta chưa loại bỏ được hết bọt khí bên trong nhựa sinh học, dẫn đến các mẫu đo cơ tính không đồng đều về sự phân bố vật chất (ít hoặc nhiều bọt khí bên trong), ảnh hưởng đến kết quả đo. Ngoài ra, còn một nguyên nhân rất quan trọng nữa là bề dày của mẫu vật không đều. Vị trí đứt gãy khi kéo có thể có độ dày thấp hơn vị trí kẹp. Nhựa sinh học có tỉ lệ 3.5:1 có độ bền cao nhất trong 4 tỉ lệ, tuy nhiên vẫn còn khá thấp so với nhựa truyền thống. Do đó, nhựa sinh học từ hạt mít chưa thể thay thế được nhựa truyền thống trong nhiều lĩnh vực ứng dụng đòi hỏi cơ tính cao (chưa bao gồm nhiều yêu cầu khác như khả năng chịu nhiệt, chịu dầu, hóa chất,...).

Tuy nhiên, nếu so với các loại nhựa sinh học trong và ngoài nước, các kết quả này rất đáng khích lệ. Trong [41], độ bền kéo của nhựa chủ yếu từ nền PVA. Khi sức bền kéo khi 90% tinh bột chỉ là 2.39 MPa [41]. Còn khi họ giảm lượng tinh bột xuống 10% thì sức bền kéo tăng đến 16.02 MPa. Tương tự như vậy, trong [42], các tác giả dùng 50% tinh bột sắn, phần còn lại là PVA và các phụ gia để tạo ra nhựa đạt độ bền kéo 16.3 MPa. Những loại nhựa này không hoàn toàn là sinh học và phân hủy sinh học [42]. Trong khi đó, cũng làm nhựa từ tinh bột hạt mít, các tác giả trong [2] thu được kết quả có độ bền kéo lớn nhất 3.12 MPa với 30% glycerol. Còn các tác giả từ Indonesia [16] thì chế tạo nhựa sinh học từ tinh bột khoai lang, độ bền kéo tối đa 2.57 MPa với tỷ lệ tinh bột / glycerol là 3.5 / 1. Còn các tác giả trong [46] thì trình bày rằng độ bền kéo của nhựa sinh học làm từ tinh bột khoai tây đạt đến 4.87 MPa, từ tinh bột sắn đạt đến 4.5 MPa, còn tinh bột bắp thì 3.59 MPa.

## 5 KẾT LUẬN

Ô nhiễm rác thải nhựa đang ngày càng nghiêm trọng, để khắc phục vấn đề đó, nhiều biện pháp đã được nghiên cứu. Trong đó tiêu biểu nhất là việc phát triển nhựa sinh học thay thế nhựa truyền thống, chúng có thời gian phân hủy ngắn và thân thiện với môi trường. Có nhiều loại nhựa làm từ nguyên liệu sinh học, như từ cellulose, protein, tinh bột,... Trong đó tinh bột có tiềm năng rất lớn để sản xuất nhựa sinh học. Các sản phẩm làm từ nhựa sinh học như PHA, PLA, TPS. TPS được sản xuất đơn giản nhất, không như PHA và PLA thông qua nhiều công đoạn phức tạp với máy móc, thiết bị hiện đại. Hạt mít có hàm lượng tinh bột cao (khoảng 30% khối lượng hạt tươi), dễ tìm kiếm và chiết xuất tinh bột, thích hợp để làm nguồn nguyên liệu cho nhựa sinh học, đồng thời tận dụng được nguồn hạt trái cây có thể coi là phế phẩm, tăng giá trị cây trồng. Khi tạo nhựa nhìn chung cơ tính nhựa sinh học tỉ lệ thuận với tỉ lệ tinh bột:glycerol. Tuy nhiên, tỉ lệ tinh bột quá nhiều sẽ gây ra nhựa hóa không hoàn toàn, tỉ lệ quá thấp lại làm cho nhựa sinh học không thể khô cứng lại sau khi sấy. Nhựa sinh học có tỉ lệ 3.5:1 cho cơ tính tốt nhất (độ bền kéo 5.12 MPa) tính theo thông số đo được trong 4 tỉ lệ nhựa. Nhưng nó vẫn thấp hơn so với nhựa truyền thống rất nhiều (độ bền kéo thấp nhất là polyetylen, HDPE đã là 15 MPa, cao hơn gần 3 lần so với nhựa sinh học tỉ lệ 3.5:1). Tuy nhiên,

đây chỉ là con số tham khảo vì cơ tính nhựa sinh học có thể lớn hơn do các mẫu nhựa đo cơ tính có bọt khí bên trong, độ dày chưa đồng nhất, ảnh hưởng đến kết quả đo.

Từ những kết quả đáng khích lệ của thử nghiệm này, cộng với tiềm năng to lớn của nhựa sinh học, hướng nghiên cứu tiếp theo là chế tạo máy lột vỏ hạt mít, máy lắng ly tâm để thuận lợi hơn cho quá trình chiết xuất tinh bột, dùng máy hút chân không để loại bỏ những bọt khí đó trước khi sấy khô làm cho kết quả đo cơ tính chính xác hơn. Thời gian, quá trình phân hủy của nhựa trong các điều kiện sử dụng và khi trong môi trường tự nhiên cũng cần được nghiên cứu chính xác. Sau đó, nhiệt độ hóa dẻo của nhựa sinh học sẽ được nghiên cứu để thiết kế máy ép cho các sản phẩm nhựa sinh học. Từ đó, các vật dụng đơn giản từ nhựa sinh học như bầu ươm cây, túi đựng rác,... sẽ được chế tạo, thử nghiệm và tiến tới thương mại hóa.

## LỜI CẢM ƠN

Trong suốt quá trình thực hiện công trình nghiên cứu và thực nghiệm, nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn giúp đỡ từ Viện Công Nghệ Sinh Học và Thực Phẩm trường Đại học Công Nghiệp tp HCM đã cho mượn máy khuấy từ gia nhiệt và tủ sấy mẫu, sự hướng dẫn thao tác của TS. Trần Gia Bửu trong việc chế tạo nhựa sinh học. Cảm ơn công ty QUOC HUY ANH CORP đã giúp đo cơ tính của nhựa sinh học.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] T. Mekonnen, P. Mussone, H. Khalil, and D. Bressler, "Progress in bio-based plastics and plasticizing modifications," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, pp. 13379-13398, 2013.
- [2] R. F. Santana, R. C. F. Bonomo, O. R. R. Gandolfi, L. B. Rodrigues, L. S. Santos, A. C. dos Santos Pires, *et al.*, "Characterization of starch-based bioplastics from jackfruit seed plasticized with glycerol," *Journal of Food Science and Technology*, vol. 55, pp. 278-286, 2018.
- [3] M. Rosseto, D. D. C. Krein, N. P. Balbé, and A. Dettmer, "Starch-gelatin film as an alternative to the use of plastics in agriculture: a review," *Journal of the Science of Food and Agriculture*, vol. 99, pp. 6671-6679, 2019.
- [4] R. Cho. (2017, 16/01/2020). *The truth about bioplastics*. Available: <https://phys.org/news/2017-12-truth-bioplastics.html>
- [5] I. D. Posen, P. Jaramillo, A. E. Landis, and W. M. Griffin, "Greenhouse gas mitigation for U.S. plastics production: energy first, feedstocks later," *Environmental Research Letters*, vol. 12, p. 034024, 2017.
- [6] N. Laohakunjit and A. Noomhorm, "Effect of Plasticizers on Mechanical and Barrier Properties of Rice Starch Film," *Starch - Stärke*, vol. 56, pp. 348-356, 2004.
- [7] X. Ma and J. Yu, "Formamide as the plasticizer for thermoplastic starch," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 93, pp. 1769-1773, 2004.
- [8] A. Taghizadeh and B. D. Favis, "Effect of high molecular weight plasticizers on the gelatinization of starch under static and shear conditions," *Carbohydrate Polymers*, vol. 92, pp. 1799-1808, 2013.
- [9] M. Thunwall, A. Boldizar, M. Rigdahl, and V. Kuthanová, "On the Stress-Strain Behavior of Thermoplastic Starch Melts," *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, vol. 11, pp. 419-428, 2006.
- [10] R. A. Talja, H. Helén, Y. H. Roos, and K. Jouppila, "Effect of various polyols and polyol contents on physical and mechanical properties of potato starch-based films," *Carbohydrate Polymers*, vol. 67, pp. 288-295, 2007.
- [11] E. G. Ozdamar and M. Ates, "Rethinking sustainability: A research on starch based bioplastic," *Journal of Sustainable Construction Materials and Technologies*, vol. 3, pp. 249-260, 2018.
- [12] V. S. Keziah, R. Gayathri, and V. V. Priya, "Biodegradable plastic production from corn starch," *Drug Invention Today*, vol. 10, pp. 1315-1317, 2018.
- [13] J. F. Mendes, R. T. Paschoalin, V. B. Carmona, A. R. Sena Neto, A. C. P. Marques, J. M. Marconcini, *et al.*, "Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion," *Carbohydrate Polymers*, vol. 137, pp. 452-458, 2016.
- [14] O. V. López, C. J. Lecot, N. E. Zaritzky, and M. A. García, "Biodegradable packages development from starch based heat sealable films," *Journal of Food Engineering*, vol. 105, pp. 254-263, 2011.

- [15] E. U. Offiong and S. L. Ayodele, "Preparation and characterization of thermoplastic starch from sweet potato," *International Journal of Scientific & Engineering Research*, vol. 7, pp. 438-443, 2016.
- [16] A. H. D. Abdullah, S. Pudjiraharti, M. Karina, O. D. Putri, and R. H. Fauziyyah, "Fabrication and Characterization of Sweet Potato Starch-based Bioplastics Plasticized with Glycerol," *Journal of Biological Sciences*, vol. 19, pp. 57-64, 2019.
- [17] O. Udensi, E. V. Ikpeme, E. A. Uyoh, and E. A. Brisibe, "Evaluation of Starch Biodegradable Plastics Derived from Cassava and Their Rates of Degradation in Soil," *Nigerian Journal of Biotechnology*, vol. 20, pp. 28-33, 2009.
- [18] N. E. Wahyuningtiyas and H. Suryanto, "Analysis of Biodegradation of Bioplastics Made of Cassava Starch," *Journal of Mechanical Engineering Science and Technology*, vol. 1, pp. 24-31, 2017.
- [19] M. H. S. Ginting, R. Hasibuan, M. Lubis, F. Alanjani, F. A. Winoto, and R. C. Siregar, "Supply of avocado starch (*Persea americana* mill) as bioplastic material," *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 309, p. 012098, 2018.
- [20] L. Maulida, H. M. Bangun, G. M. H. Sahputra, S. Mora, and A. Hidayatul, "Production of bioplastic from avocado seed starch reinforced with microcrystalline cellulose from sugar palm fibers," *Journal of Engineering Science and Technology*, vol. 13, pp. 381-393, 2018.
- [21] A. W. M. Kahar, M. Lingeswaran, M. Z. Amirah Hulwani, and H. Ismail, "Plasticized jackfruit seed starch: a viable alternative for the partial replacement of petroleum-based polymer blends," *Polymer Bulletin*, vol. 76, pp. 747-762, 2019.
- [22] Maulida, M. B. Harahap, Alfarodo, A. Manullang, and M. H. S. Ginting, "Utilization of jackfruit seeds (*Artocarpus heterophyllus*) in the preparing of bioplastics by plasticizer ethylene glycol," *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, vol. 13, pp. 240-244, 2018.
- [23] W. Pimpa, C. Pimpa, and P. Junsangsree, "Development of Biodegradable Films Based on Durian Seed Starch," *Advanced Materials Research*, vol. 506, pp. 311-314, 2012.
- [24] M. H. S. Ginting, R. Hasibuan, M. Lubis, D. S. Tanjung, and N. Iqbal, "Effect of Hydrochloric Acid Concentration as Chitosan Solvent on Mechanical Properties of Bioplastics from Durian Seed Starch (*Durio Zibethinus*) with Filler Chitosan and Plasticizer Sorbitol," *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 180, p. 012126, 2017.
- [25] N. Lopattananon, C. Thongpin, and N. Sombatsompop, "Bioplastics from Blends of Cassava and Rice Flours: The Effect of Blend Composition," *International Polymer Processing*, vol. 27, pp. 334-340, 2012.
- [26] K. M. Marichelvam, M. Jawaidd, and M. Asim, "Corn and Rice Starch-Based Bio-Plastics as Alternative Packaging Materials," *Fibers*, vol. 7, 2019.
- [27] Z. Stefan, K. Stephan, R. Hans-Joachim, and T. Wodke, "Influence of External Plasticization on Rheological and Thermal Properties of Cellulose Acetate with Respect to Its Foamability," *Journal of Materials Science & Engineering A*, vol. 2, pp. 152-163, 2012.
- [28] O. A. Fridman and A. V. Sorokina, "Criteria of efficiency of cellulose acetate plasticization," *Polymer Science Series B*, vol. 48, pp. 233-236, 2006.
- [29] A. K. Mohanty, A. Wibowo, M. Misra, and L. T. Drzal, "Development of renewable resource-based cellulose acetate bioplastic: Effect of process engineering on the performance of cellulosic plastics," *Polymer Engineering & Science*, vol. 43, pp. 1151-1161, 2003.
- [30] A. N. Ghebremeskel, C. Vemavarapu, and M. Lodaya, "Use of surfactants as plasticizers in preparing solid dispersions of poorly soluble API: Selection of polymer-surfactant combinations using solubility parameters and testing the processability," *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 328, pp. 119-129, 2007.
- [31] M. Schilling, M. Bouchard, H. Khanjian, T. Learner, A. Phenix, and R. Rivenc, "Application of Chemical and Thermal Analysis Methods for Studying Cellulose Ester Plastics," *Accounts of Chemical Research*, vol. 43, pp. 888-896, 2010.
- [32] J. Ballany, D. Littlejohn, R. A. Pethrick, and A. Quye, "Probing the Factors That Control Degradation in Museum Collections of Cellulose Acetate Artefacts," in *Historic Textiles, Papers, and Polymers in Museums*. vol. 779, ed: American Chemical Society, 2000, pp. 145-165.

- [33] X. Mo and X. Sun, "Plasticization of soy protein polymer by polyol-based plasticizers," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 79, pp. 197-202, 2002/02/01 2002.
- [34] A. Ullah and J. Wu, "Feather Fiber-Based Thermoplastics: Effects of Different Plasticizers on Material Properties," *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 298, pp. 153-162, 2013.
- [35] M. Pommet, A. Redl, S. Guilbert, and M.-H. Morel, "Intrinsic influence of various plasticizers on functional properties and reactivity of wheat gluten thermoplastic materials," *Journal of Cereal Science*, vol. 42, pp. 81-91, 2005.
- [36] I. Chiulan, A. N. Frone, C. Brandabur, and D. M. Panaitescu, "Recent Advances in 3D Printing of Aliphatic Polyesters," *Bioengineering (Basel, Switzerland)*, vol. 5, p. 2, 2017.
- [37] A. U. B. Queiroz and F. P. Collares-Queiroz, "Innovation and Industrial Trends in Bioplastics," *Polymer Reviews*, vol. 49, pp. 65-78, 2009/05/07 2009.
- [38] Biostarch. (2019, 18/01/2020). *Thị trường nhựa sinh học*. Available: <https://biostarch.vn/thi-truong-nhua-sinh-hoc/>
- [39] A. Phát. (2018, 18/01/2020). *Phân biệt định nghĩa tự hủy*. Available: <http://www.anphatbioplastics.com/new/phan-biet-dinh-nghia-tu-huy.html>
- [40] P. T. Trinh, "Nghiên cứu chế tạo và ứng dụng vật liệu polyme phân hủy sinh học trên cơ sở PLA, PGA và các đồng trùng ngưng của chúng," ed: Dự án cấp quốc gia, 2009.
- [41] S. T. Tam, "Nghiên cứu chế tạo nhựa dễ phân hủy sinh học đi từ tinh bột cây giồng riêng dựa trên nền nhựa PVA," *Kỹ Thuật môi trường*, Đại học dân lập Hải Phòng, 2012.
- [42] N. T. T. Thảo, "Nghiên cứu tổng hợp polyme phân hủy sinh học trên cơ sở polyvinyl ancol và polysaccarit tự nhiên," Doctor, Viện Khoa học Vật liệu - Viện KHCN Việt Nam, 2013.
- [43] Y. Jiugao, W. Ning, and M. Xiaofei, "The Effects of Citric Acid on the Properties of Thermoplastic Starch Plasticized by Glycerol," *Starch - Stärke*, vol. 57, pp. 494-504, 2005.
- [44] P. G. Seligra, C. Medina Jaramillo, L. Famá, and S. Goyanes, "Biodegradable and non-retrogradable eco-films based on starch-glycerol with citric acid as crosslinking agent," *Carbohydrate Polymers*, vol. 138, pp. 66-74, 2016.
- [45] (2018, 13/12/2019). *Production Of A Bioplastic Out Of Saba Banana (Musaparadisiaca) Peels And Sweet Potato (Ipomoea Batatas) With Sodium Bicarbonate As Plasticizer*. Available: <https://www.coursehero.com/file/p1tn5cp4/According-to-ProMusa-2018-there-were-about-91-million-tons-of-bananas-produced/>
- [46] Sujuthi, Rahmatiah Al Faruqy M and Kang Chang Liew. "Properties of Bioplastic sheets made from different types of starch incorporated with recycled newspaper pulp." *T Sci Technol*, 3(1-2), pp. 257-264 2016.

Ngày nhận bài: 10/02/2020

Ngày chấp nhận đăng: 03/06/2020