

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
ĐẠI HỌC ĐÀ NẴNG

CHU VẤN TÀI

NGHIÊN CỨU ĐIỀU CHẾ CHITOSAN
TỪ CHITIN VỎ GHE
VÀ ỨNG DỤNG LÀM PHỤ GIA MẠ KẼM ĐIỆN HÓA

Chuyên ngành: Hóa hữu cơ

Mã số : 60 44 27

TÓM TẮT LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC

Đà Nẵng – Năm 2013

Công trình được hoàn thành tại
ĐẠI HỌC ĐÀ NẴNG

Người hướng dẫn khoa học: **PGS.TS. LÊ TỰ HẢI**

Phản biện 1: TS. BÙI XUÂN VŨNG

Phản biện 2: TS. NGUYỄN ĐÌNH ANH

Luận văn sẽ được bảo vệ trước Hội đồng chấm Luận văn tốt nghiệp thạc sĩ khoa học họp tại Đại học Đà Nẵng vào ngày 31 tháng 05 năm 2013.

** Có thể tìm hiểu luận văn tại:*

- Trung tâm Thông tin- Học liệu, Đại học Đà Nẵng.
- Thư viện trường Đại học Sư phạm, Đại học Đà Nẵng.

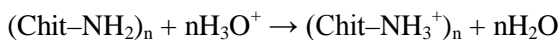
MỞ ĐẦU

1. Lý do chọn đề tài

Nước ta có nguồn thủy sản dồi dào, lượng vỏ giáp xác phế liệu hàng năm rất lớn (năm 2005 là 70.000 tấn). Trong đó có vỏ cua ghẹ.

Chitosan (CTS) điều chế từ chitin tách từ vỏ tôm, cua, ghẹ là một polymer sinh học có rất nhiều ứng dụng trong đời sống, các lĩnh vực như y tế; sinh học; công - nông nghiệp; công nghệ môi trường...

Một đặc tính của CTS là hòa tan trong môi trường axit loãng tạo gel cation:



Năm 2006, E.C. Dreyer - Hoa Kỳ đã tạo thành công và nghiên cứu lớp màng CTS trên bề mặt catot bằng phương pháp điện hóa để ứng dụng trong bảo quản thực phẩm.

Nhiều nghiên cứu trong và ngoài nước cho thấy CTS ức chế ăn mòn kim loại tốt, khả năng tạo phức kim loại cao.

Hiện nay vấn đề bảo vệ kim loại trước sự ăn mòn là vấn đề bức thiết, trong đó có bảo vệ vật liệu thép bằng phương pháp mạ điện. Lớp mạ kim loại-polymer đã được sử dụng nhưng chưa nhiều và hiện trong nước chưa có công trình nghiên cứu được công bố về ứng dụng của CTS trong mạ điện.

Kẽm là kim loại mạ tốt trên thép vì tính chịu đựng ăn mòn cơ học, chịu biến dạng, tính mỹ thuật và khả năng làm anot hy sinh. Nếu tạo được lớp mạ kết hợp tính năng bảo vệ bằng nguyên tắc anot hy sinh và lớp màng CTS thì khả năng chống ăn mòn sẽ rất cao. Chính những lý do trên mà tôi quyết định chọn đề tài "*Nghiên cứu điều chế chitosan từ chitin vỏ ghẹ và ứng dụng làm phụ gia mạ kẽm điện hóa*" làm đề tài luận văn tốt nghiệp của mình.

2. Mục đích nghiên cứu

- Nghiên cứu điều chế CTS từ chitin tách từ vỏ gẹ phế liệu chế biến thủy sản với hiệu quả và mức độ deacetyl cao.

- Nghiên cứu ứng dụng CTS để tạo lớp phủ mạ composite Zn-CTS trên thép bằng phương pháp điện hoá.

3. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

- CTS chiết tách từ vỏ gẹ phế liệu chế biến thủy sản

- Chất lượng lớp mạ điện hoá composite Zn-CTS

4. Nội dung và phương pháp nghiên cứu

➤ Nghiên cứu lý thuyết

- Nghiên cứu nguồn gốc, trạng thái tồn tại của chitin.

- Nghiên cứu các tính chất hoá lý của chitin, CTS.

- Phương pháp chiết tách chitin, điều chế CTS.

- Nghiên cứu quy trình đặc điểm của công nghệ mạ kim loại điện hoá, các phương pháp mạ kẽm điện hoá.

- Nghiên cứu khả năng sử dụng CTS trong mạ kẽm điện hoá.

➤ Nghiên cứu thực nghiệm

- Tối ưu hoá điều chế CTS từ chitin vỏ gẹ với hiệu suất cao và độ deacetyl phù hợp với mục đích nghiên cứu.

- Nghiên cứu mạ kẽm điện hoá trên thép xây dựng với sự tham gia của CTS làm phụ gia, kiểm tra so sánh chất lượng lớp mạ và sự chống ăn mòn với lớp mạ kẽm không có CTS trong cùng điều kiện.

5. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài

➤ Ý nghĩa khoa học

- Nghiên cứu ứng dụng mới của CTS.

- Đề ra một hướng mới tạo lớp mạ điện chất lượng cao, thân thiện với môi trường và khả năng ứng dụng tốt của nó trong thực tế.

➤ *Ý nghĩa thực tiễn*

- Tạo chất liệu mạ mới trên thép đảm bảo yêu cầu kỹ thuật và mỹ thuật.

- Giảm vấn đề nguồn chất thải mạ điện gây ô nhiễm môi trường, bằng cách sử dụng loại chất mạ tốt có thể thay thế nhiều loại chất mạ là kim loại nặng độc hại khác.

6. Cấu trúc luận văn

Luận văn gồm 78 trang và 6 phụ lục. Trong đó có 14 bảng và 24 hình. Phần mở đầu gồm 3 trang, kết luận và kiến nghị gồm 2 trang, sử dụng 27 tài liệu tham khảo. Nội dung luận văn có 3 chương:

Chương 1 - Tổng quan, 32 trang.

Chương 2 - Nguyên liệu và phương pháp nghiên cứu, 17 trang.

Chương 3 - Kết quả và thảo luận, 21 trang.

CHƯƠNG 1

TỔNG QUAN

1.1. TỔNG QUAN VỀ CHITIN VÀ CHITOSAN

1.1.1. Lược sử nghiên cứu chitin – CTS

1.1.2. Sự tồn tại của chitin và CTS trong tự nhiên

1.1.3. Đặc điểm cấu tạo và tính chất của chitin – CTS

a. Đặc điểm cấu tạo và tính chất vật lý của chitin

b. Đặc điểm cấu tạo và tính chất vật lý của CTS

c. Tính chất hóa học của chitin – CTS

1.1.4. Tình hình nghiên cứu sản xuất chitin và CTS trong nước và trên thế giới

a. Tình hình nghiên cứu chitin và CTS trên thế giới

b. Tình hình nghiên cứu sản xuất chitin và CTS trong nước

1.2. LÝ THUYẾT ĂN MÒN VÀ BẢO VỆ KIM LOẠI

1.2.1. Ăn mòn kim loại

a. Định nghĩa và phân loại các quá trình ăn mòn

b. Các chỉ tiêu đánh giá tốc độ ăn mòn

1.2.2. Các phương pháp bảo vệ kim loại

a. Bảo vệ bằng phương pháp điện hóa

b. Bảo vệ bằng chất ức chế (chất làm chậm ăn mòn)

c. Sử dụng lớp phủ bọc để ngăn chặn ăn mòn

1.3. MẠ ĐIỆN

1.3.1. Khái niệm cơ bản về mạ điện

a. Cơ sở chung

b. Thành phần dung dịch và chế độ mạ

1.3.2. Mạ kẽm

a. Giới thiệu chung về lớp mạ kẽm

b. Tính chất và ứng dụng của lớp mạ kẽm

c. Một số dung dịch mạ kẽm thường dùng hiện nay

d. Đánh giá chất lượng lớp mạ

CHƯƠNG 2

NGUYÊN LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. NGUYÊN LIỆU, HÓA CHẤT, DỤNG CỤ

2.1.1. Nguyên liệu

Nguyên liệu được sử dụng là vỏ mai ghe, chủ yếu là ghe ba mắt, (tên khoa học là *Portunus sanguinolentus*) (Hình 2.1), được thu mua của tiểu thương tại chợ Non Nước, quận Ngũ Hành Sơn, thành phố Đà Nẵng. Đây là loại ghe phổ biến ở các tỉnh ven biển Việt Nam, đặc biệt là miền trung, loài này sống ở đáy bùn cát ven biển với độ sâu nước từ 5 – 25 mét.



(a)

(b)

Hình 2.1. Ghẹ tươi (a) và mai ghẹ (b)

2.1.2. Hóa chất

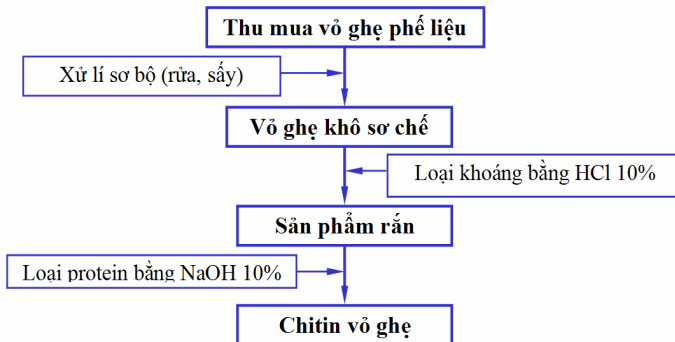
2.1.3. Máy móc, dụng cụ thí nghiệm.

2.2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.2.1. Nghiên cứu tối ưu hóa quá trình điều chế CTS

a. Quy trình tách chitin từ vỏ ghẹ

Quy trình được mô tả theo sơ đồ trong hình 2.2.



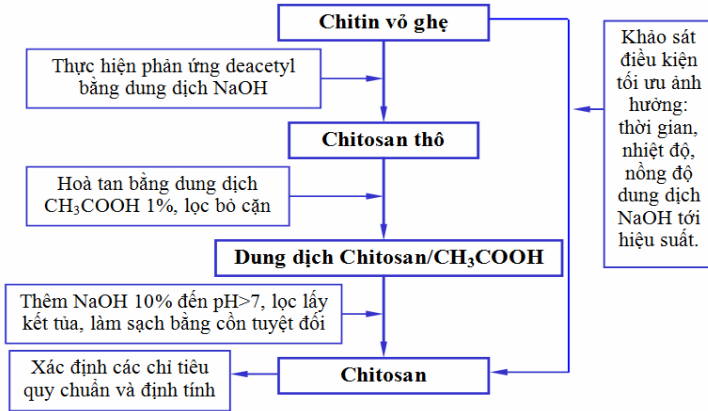
Hình 2.2. Sơ đồ tóm tắt quy trình tách chitin từ vỏ ghẹ

- Loại khoáng: Vỏ ghẹ khô sạch bề mặt 1x1(cm), ngâm đảo trong dung dịch HCl 10%; tỷ lệ rắn/lỏng (w/v): 1/10; nhiệt độ phòng; thời gian 11h. Sau đó rửa trung tính, sấy khô.

- Loại protein: Sản phẩm ngâm trong dung dịch NaOH 10%; tỷ lệ w/v=1/5; nhiệt độ phòng; thời gian 24h. Sau đó rửa sạch, kiểm tra protein với thuốc thử Biure, sấy khô, thu được chitin vỏ ghẹ.

b. Quy trình điều chế CTS

Quy trình theo sơ đồ trong hình 2.3.



Hình 2.3. Sơ đồ tóm tắt quy trình điều chế CTS

- Deacetyl hoá: Khảo sát tối ưu các điều kiện $C_{\%NaOH}$ (Z_1): $40\% \div 50\%$, thời gian (Z_2) từ $5h \div 8h$; nhiệt độ (Z_3): $80^{\circ}C \div 100^{\circ}C$; $w/v=1/20$ để thu CTS. Sử dụng kế hoạch thực nghiệm bậc một hai mức tối ưu toàn phần (2^k) để khảo sát. Gọi Z_j ($j = 1; 2; 3$) là mức giới hạn của vùng nghiên cứu, tâm kế hoạch Z_j^0 được xác định theo công thức:

$$Z_j^0 = \frac{Z_{j\max} + Z_{j\min}}{2} \quad (2.1)$$

Trong đó $Z_{j\max}$ là mức giới hạn trên, $Z_{j\min}$ là mức giới hạn dưới. Khoảng biến thiên các yếu tố xác định theo công thức:

$$\Delta Z_j = \frac{Z_{j\max} - Z_{j\min}}{2} \quad (2.2)$$

Xây dựng được điều kiện thí nghiệm theo bảng 2.1.

Bảng 2.1. Điều kiện thí nghiệm điều chế CTS được chọn

Các mức	Các yếu tố ảnh hưởng		
	Z_1 (%)	Z_2 (h)	Z_3 ($^{\circ}C$)
$Z_{j\max}$	50	8	100

Z_j^0	45	6,5	90
$Z_{j\min}$	40	5	80
ΔZ_j	5	1,5	10

Thực hiện với 11 mẫu thí nghiệm có khối lượng 5g mỗi mẫu trong các bình cầu 250ml, số liệu thể hiện trong bảng 2.2.

Bảng 2.2. Số liệu thực nghiệm khảo sát điều chế CTS

<i>STT thí nghiệm</i>	Thí nghiệm theo các phương án								Thí nghiệm tại tâm		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Z_1 (C%)	40	50	40	50	40	50	40	50	45	45	45
Z_2 (h)	5	5	8	8	5	5	8	8	6,5	6,5	6,5
Z_3 ($^{\circ}$ C)	80	80	80	80	100	100	100	100	90	90	90

- Tinh chế: Sau các khảo sát ở trên, rửa sạch sấy khô, ghi lại khối lượng mỗi mẫu. Sau đó hoà tan mẫu CTS thu được bằng dung dịch CH_3COOH 1% (dung dịch A) để được dung dịch CTS/A (dung dịch B) có nồng độ 1%, lọc và kết tủa lại bằng dung dịch NaOH 10% đến $\text{pH} > 7$, lọc rửa bằng cồn 96% đến hết kiềm, ngâm trong cồn tuyệt đối ở 50°C - 60°C trong 5 giờ, rửa lại bằng axeton. Sản phẩm đem sấy khô và xác định hiệu suất deacetyl hóa.

2.2.2. Xác định một số chỉ tiêu hóa lý của CTS

Việc xác định một số chỉ tiêu hóa lý của CTS nhằm kiểm tra và so sánh chất lượng CTS với tiêu chuẩn của CTS thương mại và theo yêu cầu dùng màng điện.

a. Xác định độ ẩm

b. Xác định hàm lượng tro của CTS

c. Hàm lượng chất không tan

2.2.3. Phân tích định tính CTS

a. Phân tích hàm lượng nguyên tố nitơ – xác định độ deacetyl

b. Phổ hồng ngoại

c. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân proton

2.2.4. Nghiên cứu ứng dụng CTS làm phụ gia mạ kẽm điện hóa

a. Cơ sở nghiên cứu

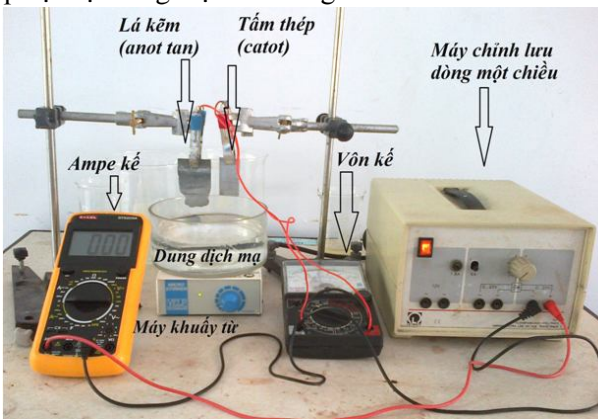
CTS là một polymer sinh học, mang điện tích dương trong môi trường axit loãng, đặc biệt tan tốt trong dung dịch axit acetic loãng. Do đó khi cho dòng điện chạy qua dung dịch, thì các cation (Chito-NH₃⁺)_n sẽ di chuyển về phía catot và nhận điện tử giải phóng H₂ theo phản ứng: $2(\text{Chito-NH}_3^+)_n + 2e \rightarrow 2(\text{Chito-NH}_2)_n + n\text{H}_2 \uparrow$

Sử dụng CTS làm phụ gia trong dung dịch mạ kẽm có thể tạo được lớp phủ composite Zn-CTS. Lớp mạ mới này có thể kết hợp được tính năng của kẽm và CTS vừa đóng vai trò là một lớp phủ hiệu quả và bền với môi trường, bền cơ học, vừa tăng khả năng ngăn cản ăn mòn kim loại do tính năng ức chế ăn mòn kim loại của CTS.

b. Chuẩn bị dụng cụ, dung dịch mạ, vật liệu mạ và xử lý sơ bộ vật liệu mạ

- Bộ dụng cụ mạ

Lắp đặt hệ thống mạ như trong hình 2.4.



Hình 2.4. Bố trí hệ thống mạ kẽm điện hóa trong phòng thí nghiệm

- *Dung dịch mạ*

Chuẩn bị hai loại dung dịch mạ: Dung dịch mạ thô chứa $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (250 gam/lít); NaCl (40 gam/lít), H_3BO_3 (30 gam/lít). Dung dịch mạ nghiên cứu: Dung dịch mạ thô có thêm CTS.

Dùng dung dịch H_2SO_4 10% và $NaHCO_3$ để điều chỉnh độ pH. CTS được pha chế thành dung dịch 1% trong CH_3COOH 1%.

- *Vật liệu mạ*

Chọn vật liệu mạ thử nghiệm là loại thép tấm CT3, kích thước 45 x 25 x 0,5 (mm). Anot làm bằng Zn 99%.

- *Xử lý bề mặt vật liệu mạ*

c. Quy trình mạ

Xử lý dung dịch mạ với mật độ dòng $1A/dm^2$ tới khi được lớp mạ sáng. Mạ lớp kẽm thô ở pH: 3,5; D_c $4,5A/dm^2$. Lớp mạ composite Zn-CTS khảo sát: pH: $2,5 \div 5,0$; mật độ dòng: $3A/dm^2 \div 8A/dm^2$; nồng độ CTS: $0,5 \div 2,0$ gam/lít; tối ưu hóa theo kế hoạch thực nghiệm bậc một hai mức tối ưu toàn phần, số liệu thể hiện ở bảng 2.3.

Bảng 2.3. Số liệu thực nghiệm khảo sát chế độ mạ Zn-CTS

STT	TN theo các phương án								TN tại tâm		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<i>pH</i>	2,5	5,0	2,5	5,0	2,5	5,0	2,5	5,0	3,5	3,5	3,5
<i>D_c(A/dm²)</i>	3	3	8	8	3	3	8	8	5,5	5,5	5,5
<i>C. CTS (g/l)</i>	0,5	0,5	0,5	0,5	2,0	2,0	2,0	2,0	1,25	1,25	1,25

(TN: Thí nghiệm; C. CTS: Nồng độ CTS)

Mạ 20 phút/thí nghiệm, tính toán tối ưu hóa hiệu suất dòng.

2.2.5. Kiểm tra đánh giá khả năng chống ăn mòn của lớp mạ

a. Đánh giá bề mặt và kiểm chứng bằng hình ảnh SEM

Sau quá trình mạ, chụp SEM, so sánh độ mịn, hình thái cấu trúc lớp mạ Zn với lớp mạ composite Zn-CTS.

b. Đánh giá bằng phương pháp kiểm tra độ giảm khối lượng

So sánh độ giảm khối lượng của lớp mạ Zn với lớp mạ composite Zn-CTS theo chu kỳ 24h trong 10 ngày khi nhúng trong dung dịch NaCl 3,5% ở nhiệt độ phòng.

Sau 10 ngày kiểm tra so sánh hình ảnh SEM bề mặt hai lớp mạ.

c. Đánh giá bằng phương pháp đo tổng trở điện hóa (EIS)

Trong luận văn sử dụng phương pháp đo tổng trở điện hóa để đánh giá mức độ chống ăn mòn kim loại của lớp mạ composite ở các nồng độ chitosan khác nhau bằng cách so sánh với lớp mạ thường.

CHƯƠNG 3

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. TÁCH CHITIN TỪ VỎ GHE

Thực hiện tách chitin từ vỏ ghe với 600 gam vỏ ghe khô. Sản phẩm cho kết quả như trong bảng 3.1 và hình 3.1.

Bảng 3.1. Kết quả xử lý từ 600 gam vỏ ghe

Sản phẩm	Sau khử khoáng	Sau khử protein
Khối lượng (g)	104,65	77,47
% sản phẩm	17,44	12,91
Màu sản phẩm	Hồng	Phớt hồng



Hình 3.1. Chitin thu được từ vỏ gẹ

Nhận xét: Thành phần chủ yếu trong vỏ gẹ khô là chất khoáng, (CaCO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ và một số chất vô cơ khác). Ngoài ra còn có chitin, protein và các chất màu hữu cơ. Trong quá trình khử khoáng, các hợp chất vô cơ bị hòa tan và một phần protein cũng bị thủy phân. Khuấy liên tục để tăng tốc độ phản ứng. Quá trình khử protein bằng NaOH 10% ngoài khử protein còn khử một phần hợp chất màu khiến màu nhạt hơn.

3.2. QUÁ TRÌNH DEACETYL HÓA CHITIN

Khảo sát theo phương án kế hoạch trực giao cấp I như đã trình bày ở mục 2.2.1.2. Phương trình hồi quy của kế hoạch có dạng:

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3 \quad (3.1)$$

Trong đó x_1 ; x_2 ; x_3 lần lượt là biến mã hóa nồng độ NaOH ; thời gian và nhiệt độ và được xác định bởi công thức (3.2).

$$x_j = \frac{Z_j - Z_j^0}{\Delta Z_j} \quad (3.2)$$

Lập ma trận kế hoạch 2^3 như ở bảng 3.2 và bảng ma trận kế hoạch biến số hằng 3.3.

Bảng 3.2. Ma trận kế hoạch 2^3 cho quá trình điều chế CTS

STT	Giá trị thực			Giá trị mã hóa			Hàm mục tiêu
	$Z_1(\%)$	$Z_2(h)$	$Z_3(^{\circ}\text{C})$	x_1	x_2	x_3	y (%)
1	45	5	80	-	-	-	52,24
2	50	5	80	+	-	-	57,94
3	45	8	80	-	+	-	60,30
4	50	8	80	+	+	-	61,26
5	45	5	100	-	-	+	58,44
6	50	5	100	+	-	+	60,78
7	45	8	100	-	+	+	60,92
8	50	8	100	+	+	+	58,32

Bảng 3.3. Ma trận kế hoạch quá trình điều chế CTS với biến số hằng

STT	Biến mã hóa							Hàm mục tiêu	
	x_0	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	$x_1x_2x_3$	y (%)
1	+	-	-	-	+	+	+	-	52,24
2	+	+	-	-	-	-	+	+	57,94
3	+	-	+	-	-	+	-	+	60,30
4	+	+	+	-	+	-	-	-	61,26
5	+	-	-	+	+	-	-	+	58,44
6	+	+	-	+	-	+	-	-	60,78
7	+	-	+	+	-	-	+	-	60,92
8	+	+	+	+	+	+	+	+	58,32

Từ đó tính được các giá trị hằng: $b_0 = 58,775$; $b_1 = 0,8$; $b_2 = 1,425$; $b_3 = 0,84$; $b_{12} = -1,21$; $b_{13} = -0,865$; $b_{23} = -1,42$; $b_{123} = -0,025$.

Giá trị hàm mục tiêu tại tâm phương án: $y_1^0 = 57,36\%$; $y_2^0 = 58,82\%$; $y_3^0 = 58,4\%$, giá trị trung bình: $\bar{y}^0 = 58,19\%$.

Phương sai lặp: $S_u^2 = \frac{1}{m-1} \sum_{a=1}^m (y_a^0 - \bar{y}^0)^2 = 0,565$, độ lệch chuẩn

$S_{bj} = (S_u^2/8)^{1/2} = 0,266$; bậc tự do lặp: $f_2 = m-1 = 2$.

Với mức có nghĩa $p = 0,05$, bậc tự do lặp $f_2=2$, tra bảng được chuẩn số Student: $t_{0,05;2} = 4,30$. Như vậy b_j có nghĩa khi $|b_j| > S_{bj} \cdot t_{bj} = 1,142$. Chọn được: b_0 ; b_2 ; b_{12} và b_{23} . Vậy phương trình hồi quy biến mã: $\hat{y} = 58,775 + 1,425x_2 - 1,21x_1x_2 - 1,42x_2x_3$

Tại các điểm thực nghiệm: $\hat{y}_1 = 54,72$; $\hat{y}_2 = 57,14$; $\hat{y}_3 = 62,83$; $\hat{y}_4 = 60,41$; $\hat{y}_5 = 57,56$; $\hat{y}_6 = 59,98$; $\hat{y}_7 = 59,99$; $\hat{y}_8 = 57,57$.

Phương sai dư: $S_{du}^2 = \frac{1}{N-l} \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y})^2 = 4,189$; chỉ số Fisher:

$F = \frac{S_{du}^2}{S_u^2} = \frac{4,189}{0,565} = 7,414$. Với $f_1 = N - 1 = 4$ và $f_2 = m - 1 = 2$, ở mức

có nghĩa $p = 0,05$, tra bảng thu được $F_{p,f_1,f_2} = 19,3 > F$. Vậy phương trình hồi quy vừa thiết lập tương thích với bức tranh thực nghiệm.

Khai triển công thức (3.2) sang biến thực Z_j với các giá trị tương ứng trong bảng 2.1, được các giá trị x_j :

$$x_1 = \frac{Z_1 - 45}{5}; \quad x_2 = \frac{Z_2 - 6,5}{1,5}; \quad x_3 = \frac{Z_3 - 90}{10}$$

Thu được phương trình theo biến thực: $y = -49,97 + 1,049Z_{11} + 16,73Z_{22} + 0,615Z_{33} - 0,161Z_{12} - 0,095Z_{23}$ (3.3)

Giải phương trình (3.3) với phần mềm Matlab 5.3, kết quả thu được giá trị hiệu suất cực đại là 62,37%, tại các điều kiện: Nồng độ NaOH: 41,00%; thời gian đun: 8,00h; nhiệt độ: 81⁰C

Nhận xét: Trong quá trình điều chế CTS từ chitin, ngoài nhóm acetyl bị tách ra từ chitin, còn một phần phân tử CTS bị cắt mạch và hòa tan theo dung dịch, dẫn đến giảm hiệu suất quá trình điều chế.

Ở nhiệt độ thấp, nồng độ NaOH thấp, nhóm acetyl từ các mắt xích không bị tách nhiều dẫn đến độ deacetyl không đạt yêu cầu. Ở nhiệt độ cao, nhóm acetyl bị tách ra nhiều tuy nhiên kèm theo đó là sự cắt mạch. Thực tế khảo sát cho thấy khi sử dụng nhiệt độ cao, nồng độ NaOH cao thì dung dịch CTS tạo thành tạo kết tủa với dung dịch ZnSO₄, dẫn đến việc cản trở nghiên cứu sử dụng CTS để mạ kẽm. Như vậy sử dụng các giá trị miền ảnh hưởng như đã khảo sát là hợp lý. Hình ảnh CTS thu được như hình 3.2.



Hình 3.2. CTS tinh chế

Sau quá trình tinh chế, sản phẩm thu được là CTS bột, hình kim, màu trắng đục. Có sự khử màu này là ở các quá trình khử khoáng, khử protein và deacetyl đã làm mất đi một phần màu sắc. Sự tạo thành dung dịch CTS/ CH_3COOH đã tách được riêng thành phần màu và thành phần CTS, khi kết tủa lại CTS bằng NaOH, phần màu được tách ra và rửa trôi bởi $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

3.3. MỘT SỐ CHỈ TIÊU HÓA LÝ CỦA CTS

3.3.1. Độ ẩm

Kết quả xác định độ ẩm của CTS là 10,13%, gần với mức tiêu chuẩn thương mại (lệch 0,13%), ngoài khả năng hút ẩm cao của CTS thì nguyên nhân còn do ảnh hưởng của độ ẩm phòng thí nghiệm.

3.3.2. Hàm lượng tro

Kết quả xác định hàm lượng tro của CTS được là 0,027%, sản phẩm đạt chỉ tiêu về hàm lượng tro. Hàm lượng tro thấp chứng tỏ quá trình khử khoáng vô ghe được thực hiện tương đối triệt để.

3.3.3. Hàm lượng chất không tan

Kết quả xác định hàm lượng chất không tan của CTS là 7,12%, đáp ứng được chỉ tiêu CTS thương mại. Chất không tan ở đây chủ yếu là một phần chitin chưa phản ứng hết (vì vô ghe dày).

Như vậy về cơ bản, các chỉ tiêu về độ ẩm, độ hòa tan và hàm lượng tro của CTS đã điều chế đạt được yêu cầu đề ra.

3.4. PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH CTS

3.4.1. Độ deacetyl hóa

Kiểm tra độ deacetyl mẫu CTS theo phương pháp TCVN 6498:1999, kết quả cho thấy hàm lượng % của nitơ trong mẫu đạt 8,45%. Độ deacetyl của mẫu CTS xác định theo công thức (2.7) được 88,83%. Nhận xét: Độ deacetyl phù hợp với yêu cầu của thực nghiệm và đạt chỉ tiêu của CTS thương mại.

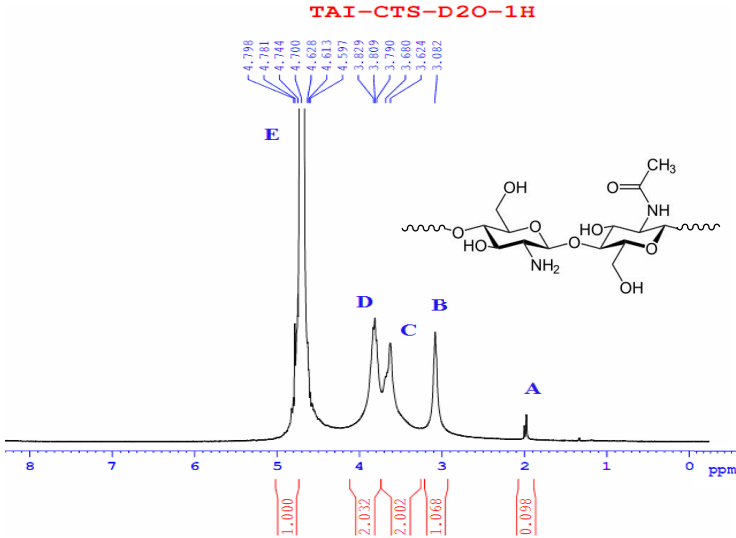
3.4.2. Phổ hồng ngoại

Phổ hồng ngoại (KBr), $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$: 3521,83; 2931,15; 1664,16; 1628,88; 1436,18; 1381,90; 1319,48; 1172,92; 1053,50; 887,94; 757,66; 651,81; 592,10; 505,25.

Theo trên, đỉnh hấp thụ cực đại $3521,83 \text{ cm}^{-1}$ đặc trưng của nhóm -OH, đỉnh hấp thụ ở $2931,15 \text{ cm}^{-1}$ và dải lân cận trong khoảng $3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho nhóm $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$ và nhóm CH; đỉnh hấp thụ ở $1664,16 \text{ cm}^{-1}$ và $1628,88 \text{ cm}^{-1}$ lần lượt đặc trưng cho dao động biến dạng của -NH trong amid bậc một và $-\text{NH}_2$, liên kết $\text{CO}-\text{CH}_3$ được thể hiện bởi dao động khu vực $1436,18 \text{ cm}^{-1}$ và lân cận, đỉnh hấp thụ ở $1053,50 \text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động của nhóm C-O, đỉnh hấp thụ ở 888 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của liên kết glycozit.

3.4.3. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân $^1\text{H-NMR}$

Phổ $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, D_2O).



Hình 3.4. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của CTS điều chế từ chitin vỡ ghe

Trong hình 3.4, cụm peak A thể hiện đặc trưng cho H của $-\text{CH}_3$ trong nhóm acetyl còn lại sau khi deacetyl hóa, cụm peak E thể hiện đặc trưng cho H ở vị trí $\text{C}_{(1)}$ trong vòng pyranose. Các cụm peak khác ứng với H trong các cacbon còn lại. Đối với mạch polymer của CTS, do các mắt xích khác nhau về sự có mặt của nhóm acetyl hay nhóm amino, cũng như sự không tuần hoàn của các mắt xích mà không có một phổ xác định, chỉ có thể kiểm tra bằng xác định sự có mặt của các nhóm peak ở các vị trí đặc trưng. Dựa vào các dữ kiện về đặc điểm phổ $^1\text{H-NMR}$ và phổ IR, và so sánh với nhiều phổ đồ CTS ở các tài liệu tham khảo có khẳng định chất mà chúng tôi điều chế là CTS với mức deacetyl nhất định.

3.5. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG CỦA CTS LÀM PHỤ GIA MẠ KẼM

3.5.1. Khảo sát sử dụng CTS làm phụ gia mạ kẽm điện hóa

a. Kết quả tạo lớp mạ thường

- Lượng Zn kết tủa trên catot tính theo công thức (1.8), chiều dày δ tính theo công thức (1.11). Mạ lớp mạ thường trong thời gian 20 phút. Khối lượng lớp mạ theo lý thuyết 0,4226 gam, thực tế được 0,4057 gam. Hiệu suất đạt 96%. Độ dày lớp mạ tính được 24,37 μm .

b. Khảo sát lớp mạ kẽm có phụ gia chitosan

- Khảo sát lớp mạ kẽm có phụ gia CTS theo phương án kế hoạch trực giao cấp I. Phương trình hồi quy của kế hoạch như sau:

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3 \quad (3.4)$$

Trong đó x_1 ; x_2 ; x_3 lần lượt là biến mã hóa của độ pH, mật độ dòng và nồng độ CTS.

Với hàm mục tiêu y là hiệu suất dòng thu được từ các thí nghiệm, lập được ma trận kế hoạch 2^3 như trong bảng 3.7 và bảng ma trận kế hoạch với biến số hằng 3.8.

Bảng 3.7. Ma trận kế hoạch 2^3 cho quá trình mạ kẽm

STT	Giá trị thực			Giá trị mã hóa			Hàm mục tiêu
	Z_1	Z_2 (A/dm ²)	Z_3 (g/l)	x_1	x_2	x_3	y (%)
1	2,5	3,0	0,5	-	-	-	95,50
2	5,0	3,0	0,5	+	-	-	94,16
3	2,5	8,0	0,5	-	+	-	98,94
4	5,0	8,0	0,5	+	+	-	91,07
5	2,5	3,0	2,0	-	-	+	97,95
6	5,0	3,0	2,0	+	-	+	95,39
7	2,5	8,0	2,0	-	+	+	92,86
8	5,0	8,0	2,0	+	+	+	90,23

(Z_1 : độ pH; Z_2 : mật độ dòng; Z_3 : nồng độ CTS)

Bảng 3.8. Ma trận kế hoạch cho quá trình mạ kẽm với biến số hằng

STT	Biến mã hóa								Hàm mục tiêu
	x_0	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	$x_1x_2x_3$	y (%)
1	+	-	-	-	+	+	+	-	95,50
2	+	+	-	-	-	-	+	+	94,16
3	+	-	+	-	-	+	-	+	98,94
4	+	+	+	-	+	-	-	-	91,07

5	+	-	-	+	+	-	-	+	97,95
6	+	+	-	+	-	+	-	-	95,39
7	+	-	+	+	-	-	+	-	92,86
8	+	+	+	+	+	+	+	+	90,23

Tính được các giá trị hằng: $b_0 = 94,763$; $b_1 = -1,55$; $b_2 = -0,988$; $b_3 = -0,655$; $b_{12} = -0,575$; $b_{13} = 0,253$; $b_{23} = -1,575$; $b_{123} = 0,558$.

Thí nghiệm tại tâm phương án thu được các giá trị hàm mục tiêu: $y_1^0 = 96,99\%$; $y_2^0 = 95,12\%$; $y_3^0 = 95,82\%$. Giá trị trung bình: $95,98\%$; phương sai lặp: $S_u^2 = 0,893$; độ lệch chuẩn: $S_{b_j} = (S_u^2 / 8)^{1/2} = 0,334$; bậc tự do lặp: $f_2 = m - 1 = 2$.

Với mức có nghĩa $p = 0,05$, bậc tự do lặp $f_2 = 2$, tra bảng được chuẩn số Student: $t_{0,05;2} = 4,30$. Như vậy b_j có nghĩa khi $|b_j| > S_{b_j} \cdot t_{b_j} = 1,436$. Chọn được b_0 ; b_{23} . Vậy phương trình hồi quy biến mã: $\hat{y} = 94,76 - 1,55x_1 - 1,575x_2x_3$

Tính được giá trị tại các điểm thực nghiệm: $\hat{y}_1 = 93,60$; $\hat{y}_2 = 94,75$; $\hat{y}_3 = 95,925$; $\hat{y}_4 = 94,775$; $\hat{y}_5 = 96,750$; $\hat{y}_6 = 97,9$; $\hat{y}_7 = 92,775$; $\hat{y}_8 = 91,625$. Phương sai dư: $S_{du}^2 = 5,13$; chỉ số Fisher: $F = 5,747$.

Với $f_1 = N - 1 = 5$ và $f_2 = m - 1 = 2$, ở mức có nghĩa $p = 0,05$, tra bảng thu được $F_{p,f_1,f_2} = 19,3 > F$. Vậy phương trình hồi quy biến mã trên tương thích với bức tranh thực nghiệm.

Mối liên hệ giữa biến mã với biến thực Z_j :

$$x_1 = \frac{Z_1 - 3,75}{1,25}; \quad x_2 = \frac{Z_2 - 5,5}{2,5}; \quad x_3 = \frac{Z_3 - 1,25}{0,75}$$

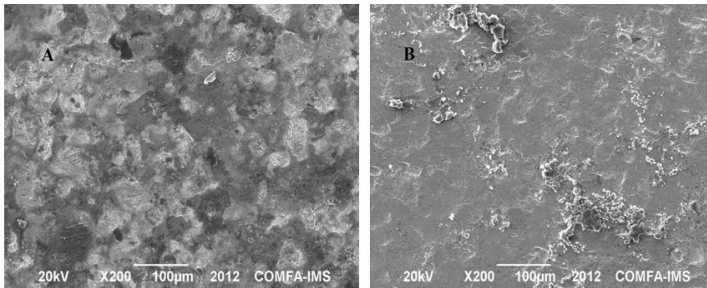
Vậy phương trình theo biến thực: $y = 93,638 - 1,55z_1 + 1,05z_2 + 4,62z_3 - 0,84z_2z_3$

Giải phương trình biến thực trên với phần mềm Matlab 5.3, được hiệu suất cực đại là $96,62\%$, tại các điều kiện: Độ pH: 2,8; mật độ dòng: $8,00 \text{ A/dm}^2$, CTS: $0,55 \text{ gam/lít}$

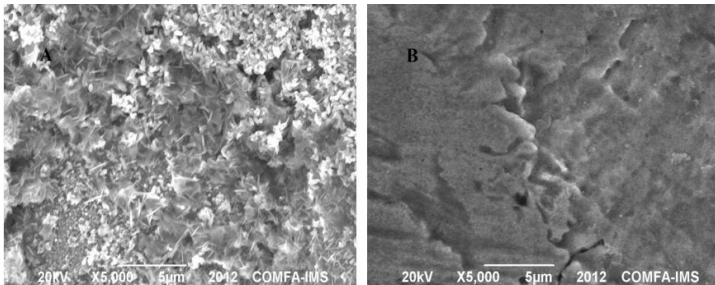
Nhận xét: Qua khảo sát nhận thấy khi pH thấp sinh nhiều khí H_2 ; khi pH quá cao thì lớp mạ nhuộm màu tối đồng thời bề mặt lớp mạ xù xì. Mật độ dòng quá cao làm giảm hiệu suất dòng và chất lượng lớp mạ do sinh nhiều bọt khí H_2 . Nồng độ CTS cao gây tăng độ nhớt dung dịch, cản trở dòng điện, mặt khác CTS tập trung lên bề mặt catot gây cản trở sự kết tủa Zn. Kết quả mạ điện ở các chế độ tối ưu thu được lớp mạ mịn, sáng.

3.5.2. Chất lượng lớp mạ đánh giá qua hình ảnh

Hình ảnh SEM so sánh các mẫu thể hiện ở hình 3.5 và hình 3.6 với ký hiệu mẫu A: Lớp mạ Zn; mẫu B: Lớp mạ Zn-CTS.



Hình 3.5. Ảnh SEM hai mẫu mạ ở độ phóng đại 200 lần



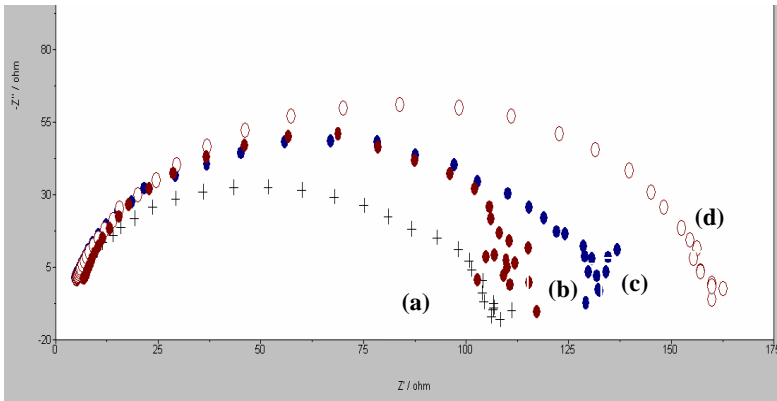
Hình 3.6. Ảnh SEM hai mẫu ở độ phóng đại 5000 lần

Nhận xét: Lớp mạ có phụ gia (B) cấu trúc chặt chẽ hơn lớp mạ thường (A), hình ảnh thể hiện ở lớp mạ có phụ gia mịn hơn lớp mạ không sử dụng phụ gia CTS. Các mầm Zn trên lớp mạ composite Zn-CTS được CTS bao phủ bởi lớp màng mỏng của nó.

3.5.3. Khả năng chống ăn mòn của lớp mạ composite trong môi trường có NaCl

a. Kết quả đo phổ tổng trở điện hóa (EIS)

Phổ tổng trở điện hóa của mẫu thép mạ Zn và mạ composite Zn-chitosan ở các chế độ khác nhau được trình bày trong hình 3.7.



Hình 3.7. Phổ EIS của mẫu thép mạ Zn (a) và composite Zn-chitosan ở các nồng độ chitosan: 2g/l (b); 1g/l (c); 0,55g/l (d)

Phổ tổng trở điện hóa Nyquist cho thấy, trong trường hợp có sử dụng chitosan thì lớp mạ composite Zn-chitosan thu được có vòng cung lớn hơn so với lớp mạ Zn. Điều này cho thấy, lớp mạ composite có khả năng chống ăn mòn tốt hơn và đạt tối ưu khi nồng độ chitosan là 0,55g/l.

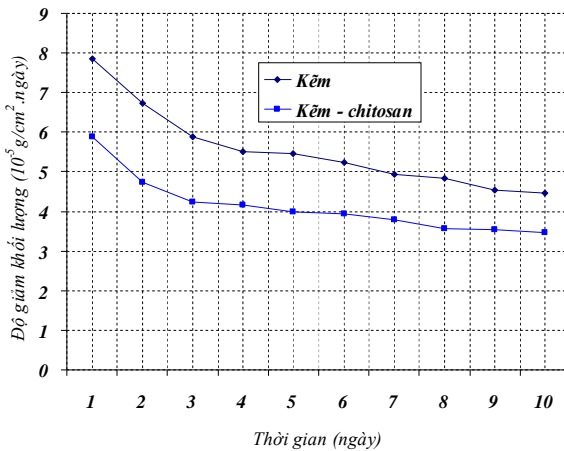
b. Kết quả nghiên cứu độ chống ăn mòn qua kiểm tra độ giảm khối lượng

Kết quả biểu diễn trong bảng 3.9 và hình 3.8:

Bảng 3.9. Theo dõi độ ăn mòn các lớp mạ trong dung dịch NaCl 3,5%

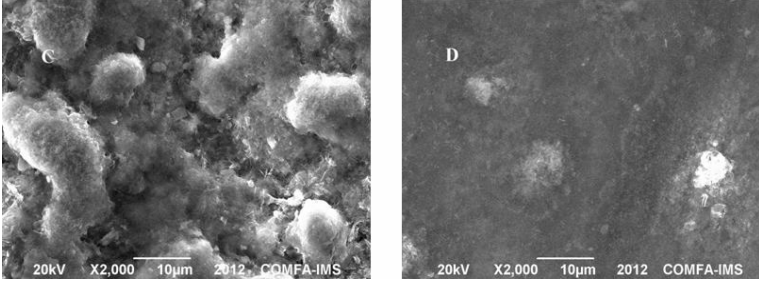
STT	Độ giảm khối lượng (10^{-5} g/cm ² .ngày)	
	Zn	Zn-CTS
1	7,860	5,890
2	6,721	4,746
3	5,883	4,243
4	5,517	4,155
5	5,472	3,982
6	5,244	3,928
7	4,928	3,784
8	4,829	3,556
9	4,540	3,550
10	4,458	3,471

Biểu đồ so sánh mật độ dòng ăn mòn của hai lớp mạ kẽm và Zn-CTS như trong hình 3.8.



Hình 3.8. Biểu đồ mật độ dòng ăn mòn của hai lớp mạ

Các lớp mạ sau ăn mòn được chụp SEM, kết quả trên hình 3.9, các ký hiệu mẫu C: Lớp mạ Zn, mẫu D: Lớp mạ Zn-CTS.



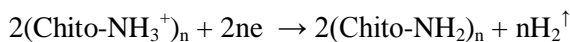
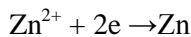
Hình 3.9. Ảnh SEM hai mẫu mạ sau ăn mòn
ở độ phóng đại 2000 lần

Nhận xét: Hình ảnh so sánh trên hình 3.9 cho thấy trên lớp mạ composite Zn-CTS sau 10 ngày ăn mòn, phần Zn bị hao mòn đồng thời với màng CTS nhưng Zn vẫn được bao phủ bởi lớp màng mịn. Lớp màng này tiếp tục ngăn cản sự ăn mòn đối với thành phần Zn.

Môi trường muối trung tính NaCl là môi trường có vai trò tăng tốc ăn mòn kim loại, kết quả nghiên cứu chống ăn mòn của lớp mạ Zn-CTS và so sánh với lớp mạ Zn trong môi trường dung dịch NaCl thể hiện ở bảng 3.9 và đồ thị ở hình 3.8 cho thấy tốc độ ăn mòn xảy ra trên bề mặt lớp mạ composite mới chậm hơn so với lớp mạ chỉ có Zn. Ban đầu tốc độ ăn mòn nhanh và sau đó giảm dần theo thời gian. Cơ chế của ăn mòn lớp mạ kẽm được đề nghị: Trong dung dịch điện ly NaCl, sự tiếp xúc của bề mặt Zn với kim loại tạp chất và các ion Na^+ , Cl^- gây sự phóng điện trên anot và catot (kim loại tạp):



Mà quá trình mạ lớp Zn sử dụng CTS làm phụ gia, trên bề mặt catot xảy ra đồng thời các quá trình khử:



CTS và Zn đồng thời kết tủa lên bề mặt catot tạo lớp mạ composite Zn – CTS. Khi bị ăn mòn trong môi trường trung tính, lớp

ứng dụng trong nghiên cứu thực nghiệm làm phụ gia mạ kẽm điện hóa.

3. Đã tạo thành công lớp mạ composite Zn-CTS trên thép CT3 ở quy mô phòng thí nghiệm với quy trình đơn giản. Với dung dịch nền tạo bởi $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (250 gam/lít); NaCl (40 gam/lít), H_3BO_3 (30 gam/lít) và CTS làm phụ gia. Khảo sát và tạo được lớp mạ Zn-CTS ở giá trị tối ưu các điều kiện ảnh hưởng:

- Độ pH: 2,8
- Mật độ dòng: $8,00 \text{ A/dm}^2$
- Nồng độ CTS: 0,55gam/lít
- Hiệu suất cực đại 96,62%

4. Nghiên cứu khả năng chống ăn mòn của lớp mạ Zn-CTS bằng các phương pháp kiểm tra. Các kết quả hình ảnh SEM và thử nghiệm chống ăn mòn cho thấy hiệu quả chống ăn mòn của lớp mạ Zn-CTS cao hơn so với lớp mạ Zn trong cả môi trường dung dịch nước và môi trường ẩm chứa NaCl.

Kiến nghị

1. Nghiên cứu đầy đủ hơn nữa như tỷ lệ chitin/dung dịch NaOH đến độ deacetyl, khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến độ nhớt của dung dịch CTS điều chế từ chitin vỏ gẹ.

2. Khảo sát thêm về ảnh hưởng của độ deacetyl, độ nhớt của dung dịch CTS tới lớp mạ.

3. Kết hợp với các chuyên ngành bên lĩnh vực vật lý để khảo sát các yếu tố tối ưu đạt cấu trúc lớp mạ tốt nhất, cũng như độ bền, độ cứng, độ bám của lớp mạ lên vật cần được mạ.