



Original Article

## Extraction of Pectin and Cellulose from Grapefruit Peels and Production of Carboxymethyl Cellulose

Ngo Van An, Nguyen Thi Khanh Chi, Tran Quang Khanh,  
Duong Xuan Quan, Pham Quang Trung, Ngo Hong Anh Thu \*

*VNU University of Science, 334 Nguyen Trai, Thanh Xuan, Hanoi, Vietnam*

Received 16 March 2023

Revised 24 March 2023; Accepted 28 March 2023

**Abstract:** The peel of grapefruit is a rich source of Pectin and Cellulose. This study focuses on the extraction of Pectin and Cellulose from grapefruit peels, and the production of Carboxymethyl Cellulose (CMC) from extracted products. Firstly, the extraction conditions of Pectin from grapefruit peels were optimized to obtain a high yield of Pectins such as extraction time and citric acid concentration. The weight, purity, and esterification degree of Pectin were also determined. The highest yield of Pectin is 32.12% in the extraction conditions with pH 1.25 for 60 minutes at 80 °C. The Pectin product is of 84.02% purity at 29,427 g/mol of weight with 86.40% esterification degree. For extraction of Cellulose from grapefruit peels, the highest yield of Cellulose is 45.08% in the conditions with a pH of nitric acid 0.75 for 70 minutes at 90 °C. After that, the extracted cellulose was converted to Carboxymethyl Cellulose by Monochloroacetic acid etherification. The characterization of Pectin, Cellulose, and CMC is determined through Scanning Electron Microscopy (SEM) images and Infrared spectrums. The experimental results also showed that Pectin and Cellulose were successfully extracted from grapefruit peels and Carboxymethyl Cellulose was successfully produced from the extracted Cellulose.

**Keywords:** Grapefruit peels, Pectin, Cellulose, Carboxymethyl Cellulose, highest yield, SEM, infrared spectrum.

\* Corresponding author.

E-mail address: [anhthu@hus.edu.vn](mailto:anhthu@hus.edu.vn)

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5544>

# Nghiên cứu tách Pectin, Cellulose từ cùi bưởi và bước đầu tổng hợp Carboxymethyl Cellulose

Ngô Văn An, Nguyễn Thị Khánh Chi, Trần Quang Khánh,  
Dương Xuân Quân, Phạm Quang Trung, Ngô Hồng Ánh Thu\*

*Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội,  
334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam*

Nhận ngày 16 tháng 3 năm 2023

Chỉnh sửa ngày 24 tháng 3 năm 2023; Chấp nhận đăng ngày 28 tháng 3 năm 2023

**Tóm tắt:** Cùi bưởi là nguồn nguyên liệu rất giàu Pectin và Cellulose. Bài báo này tập trung nghiên cứu tách thu hồi Pectin, Cellulose từ cùi bưởi, sau đó, bước đầu tổng hợp Carboxymethyl Cellulose (CMC) từ Cellulose tách được. Đầu tiên, các điều kiện chiết Pectin bao gồm thời gian ngâm chiết và pH dung dịch acid citric đã được tối ưu hóa để thu được hiệu suất tách Pectin đạt cao nhất. Trọng lượng phân tử, độ tinh khiết và độ ester hóa của Pectin cũng được xác định. Hiệu suất thu được Pectin cao nhất là 32,12% ở điều kiện pH dung dịch acid citric 1,25 trong 60 phút ở 80 °C. Sản phẩm Pectin thu được có độ tinh khiết 84,02% ở trọng lượng phân tử 29,427 g/mol với độ este hóa 86,40%. Với quá trình chiết Cellulose từ cùi bưởi, hiệu suất tách Cellulose thu được cao nhất là 45,08% ở pH của dung dịch acid nitric 0,75 trong 70 phút ở 90 °C. Sau đó, Cellulose tách ra từ cùi bưởi tiếp tục được sử dụng làm nguyên liệu cho tổng hợp Carboxymethyl Cellulose bằng quá trình ether hóa với acid monochloroacetic. Đặc trưng tính chất của Pectin, Cellulose và CMC được xác định thông qua ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) và phổ hồng ngoại. Kết quả thực nghiệm cũng cho thấy Pectin, Cellulose đã được tách thành công từ cùi bưởi và Carboxymethyl Cellulose đã được tổng hợp thành công từ Cellulose vừa tách được.

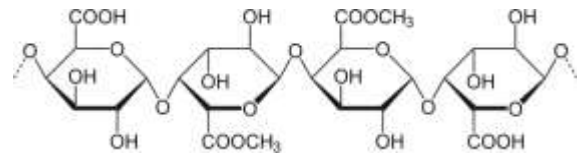
**Từ khóa:** Cùi bưởi, Pectin, Cellulose, Carboxymethyl Cellulose, hiệu suất cao nhất, SEM, hồng ngoại.

## 1. Mở đầu

Theo Tổ chức Lương thực và Nông nghiệp Liên hợp quốc, Việt Nam đang ngày càng mở rộng diện tích trồng bưởi với sản lượng lên đến 818,900 tấn (năm 2019) [1]. Ước tính, khoảng 33% bưởi thu hoạch được chế biến thành nước ép bưởi, phần còn lại là phế phẩm bao gồm vỏ (15-20%), cùi (30-40%), hạt (5-10%),... đã trở thành nguồn gây ô nhiễm [2] Vì vậy, việc tận dụng nguồn phế liệu này để chuyển hóa chúng thành các sản phẩm có giá trị mang ý nghĩa lớn. Cùi bưởi là một loại phế liệu chứa hàm lượng lớn Pectin (10-40%) và Cellulose (30-60%) (từ

vào từng loại bưởi) tồn tại ở dạng phức hợp proropectin không tan trong nước [3].

Pectin là polyme của acid D-galacturonic  $C_6H_{10}O_7$  liên kết với nhau bằng liên kết 1,4-glucoside tồn tại nhiều trong thành tế bào và phiến giữa của thực vật bậc cao. Cấu trúc hóa học của Pectin được thể hiện như trên Hình 1:



Hình 1. Cấu trúc hóa học của Pectin [4].

Pectin được sử dụng rộng rãi trong ngành công nghiệp thực phẩm để làm chất tạo đặc, chất nhũ hóa, chất ổn định,... [5] Quá trình chiết Pectin có thể sử dụng với nước, các loại

\* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: anhthu@hus.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5544>

acid vô cơ/hữu cơ,... Chất lượng và độ tinh khiết của Pectin có thể thay đổi tùy theo loại dung môi chiết, thời gian chiết, nhiệt độ chiết, pH,... [6]. Ngoài Pectin, Cellulose (polymer mạch thẳng của  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-D-glucopyranose) cũng là một thành phần quan trọng có thể thu nhận được trong quá trình chiết tách cùi bưởi. Đây là nguyên liệu để tạo ra Carboxymethyl Cellulose (CMC) - một chất phụ gia tạo đặc.

CMC là dẫn xuất Cellulose được sử dụng rộng rãi nhất, là hỗn hợp của  $\beta$ -D-glucose và  $\beta$ -D-glucopyranosyl-2-O-(carboxymethyl)-monosodium liên kết qua nhóm  $\beta$ -(1,4-glycosidic) [7]. CMC được chế tạo bằng cách cho Cellulose đun sôi trong dung dịch NaOH rồi phản ứng với acid monochloroacetic (MCA) trong ethanol. Chất lượng CMC thu được phụ thuộc rất nhiều vào nguồn Cellulose nguyên liệu [8]. Đã có một vài nghiên cứu thành công trong việc tách Pectin và Cellulose. H. Mohamed và cộng sự [9] đã tách thành công Pectin từ cùi bưởi sử dụng acid hydrochloric làm dung môi chiết. Hiệu suất tách Pectin thu được cao nhất là 20%. Tuy nhiên, acid hydrochloric là loại acid dễ bay hơi nên dễ bị thất thoát trong quá trình tách chiết. Với Cellulose, J.Chumee và cộng sự [10] đã tách Cellulose từ cùi bưởi, cũng sử dụng acid hydrochloric làm dung môi tách, thu được hiệu suất tách Cellulose đạt 41,71%, chưa thực hiện phản ứng tổng hợp CMC từ Cellulose thu được.

Chính vì vậy, trong nghiên cứu này, Pectin và Cellulose được tách ra từ cùi bưởi, sử dụng acid citric/ acid nitric - hai loại acid an toàn, thân thiện với môi trường, lại có khả năng bay hơi thấp. Cellulose thu được bước đầu cho thực hiện phản ứng tạo CMC. Tính chất của Pectin, Cellulose và CMC thu được được xác định qua ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) và phổ hồng ngoại (IR).

## 2. Thực nghiệm

### 2.1. Hóa chất và thiết bị

Bưởi sử dụng trong nghiên cứu là loại bưởi da xanh Việt Nam. Acid citric (Trung Quốc, 99,5%), acid nitric (Trung Quốc, 63-68%),

NaOH (Trung Quốc, 96%), cồn 96° (Việt Nam), isopropanol (Việt Nam, 99,7%), acid monochloroacetic (Trung Quốc, 99,5%), acid acetic (Trung Quốc, 99,5%), CaCl<sub>2</sub> (Trung Quốc, 98%).

### 2.2. Tách Pectin và Cellulose từ cùi bưởi

Quá trình tách Pectin được thực hiện bằng phương pháp Kulkarni [11]. Cùi bưởi khô được đun trong acid citric ở các nồng độ pH khảo sát từ 1 đến 2, tại nhiệt độ 80 °C trong khoảng thời gian khảo sát 50 đến 100 phút, thu được phần dịch (chứa chủ yếu Pectin) và phần bã (chứa chủ yếu Cellulose, Hemicellulose, Lignin và tạp chất). Phần dịch thu được đem rửa bằng ethanol lạnh (4 °C) để thu lấy kết tủa, sấy phần kết tủa này đến khối lượng không đổi thu được Pectin.

Hiệu suất tách Pectin ( $H_p(\%)$ ) được xác định qua công thức:

$$H_p(\%) = \frac{m_p}{m_{cb}} \cdot 100\% \quad (1)$$

Trong đó:  $m_p$  là khối lượng Pectin thu được (g),  
 $m_{cb}$  là khối lượng cùi bưởi đem tách (g).

Quá trình tách Cellulose được thực hiện bằng cách lấy phần bã thu được ở trên đem đun rửa nhiều lần trong dung dịch NaOH 0,5 M và trong acid nitric để hòa tan hoàn toàn phần Pectin, Hemicellulose, Lignin và tạp chất. Phần kết tủa này đem sấy đến khối lượng không đổi thu được Cellulose.

Hiệu suất tách Cellulose ( $H_c(\%)$ ) được xác định qua công thức:

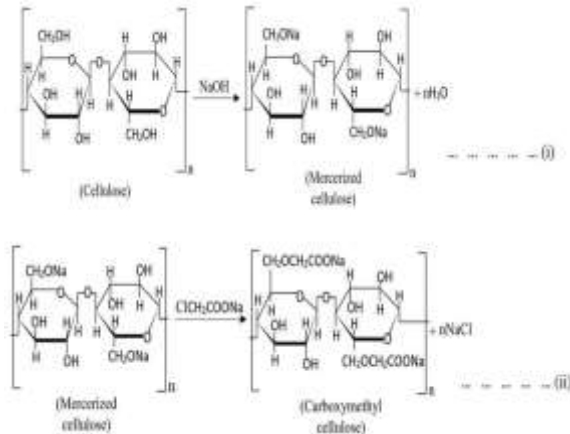
$$H_c(\%) = \frac{m_c}{m_{cb}} \times 100\% \quad (2)$$

Trong đó:  $m_c$  là khối lượng Cellulose thu được (g),  
 $m_{cb}$  là khối lượng cùi bưởi đem tách (g).

### 2.3. Bước đầu phản ứng tạo CMC từ Cellulose

Cellulose tách ra từ cùi bưởi được ngâm trong isopropanol 30 phút. Sau đó, thêm NaOH và khuấy trong 1 giờ ở 70 °C. Cho acid monochloroacetic khuấy liên tục ở 70 °C trong 90 phút. Phần rắn tách ra được trung hòa bằng

acid acetic đến pH=7 và rửa bằng ethanol để loại bỏ hết các sản phẩm phụ. Sản phẩm CMC thu được được đem sấy đến khối lượng không đổi. Phản ứng tổng hợp CMC từ Cellulose được thể hiện trên Hình 2:



Hình 2. Phản ứng hóa học tổng hợp CMC từ Cellulose [12].

Hiệu suất tổng hợp CMC ( $H_{CMC}(\%)$ ) được xác định qua công thức [13]:

$$H_{CMC}(\%) = \frac{m_{CMC}}{m_c} \times 100\% \quad (3)$$

Trong đó,  $m_c$  là khối lượng Cellulose sử dụng (g),  $m_{CMC}$  là khối lượng CMC sau phản ứng (g).

#### 2.4. Đặc trưng tính chất Pectin, Cellulose và Carboxymethyl Cellulose thu được

##### Ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM)

Bề mặt mẫu Pectin, Cellulose và CMC tách ra và tổng hợp được được đánh giá qua ảnh kính hiển vi điện tử quét (Hitachi S-4800, Nhật Bản).

##### Phổ hồng ngoại IR

Cấu trúc mẫu Pectin, Cellulose và CMC tách ra và tổng hợp được được phân tích qua phổ hồng ngoại IR (Spectrum Two, PerkinElmer).

##### Xác định trọng lượng phân tử Pectin bằng phương pháp đo độ nhớt [14]

Trọng lượng phân tử mẫu Pectin tách ra được xác định nhờ phương pháp đo độ nhớt, sử dụng máy đo độ nhớt LICHEN NDJ-8S.

##### Xác định độ ester hóa (DE) của Pectin

Độ ester hóa của Pectin được xác định theo phương pháp của Pinheiro và cộng sự [15]. Chuẩn bị hỗn hợp gồm 0,5 g Pectin vào 5 mL ethanol, 1,0 g NaCl, nhỏ 2 giọt phenolphthalein và thêm 100 mL nước cất ấm. Hỗn hợp này sau đó được đem chuẩn độ với dung dịch NaOH 0,10 N thu được thể tích  $V_1$  (mL). Thêm dung dịch NaOH 0,25 N và khuấy ở nhiệt độ phòng trong 30 phút. Tiếp đó, cho thêm dung dịch HCl 0,25 N và lắc cho đến khi mất màu hồng. Hỗn hợp lúc này được đem chuẩn độ với dung dịch NaOH 0,1N và thu được thể tích  $V_2$  (mL).

Độ ester hóa được tính theo công thức:

$$DE(\%) = \frac{V_2}{V_1 + V_2} \times 100\% \quad (4)$$

##### Xác định độ tinh khiết của Pectin

Độ tinh khiết của Pectin được xác định bằng phương pháp kết tủa calcium pectate [16]. Độ tinh khiết của Pectin (P) được tính theo công thức:

$$P(\%) = \frac{m \times 0,92 \times 100\%}{M} \quad (5)$$

Trong đó: m là khối lượng của kết tủa calcium pectate thu được (g), M là khối lượng Pectin thô (g), 0,92 là lượng lý thuyết Pectin có trong calcium pectate.

### 3. Kết quả và thảo luận

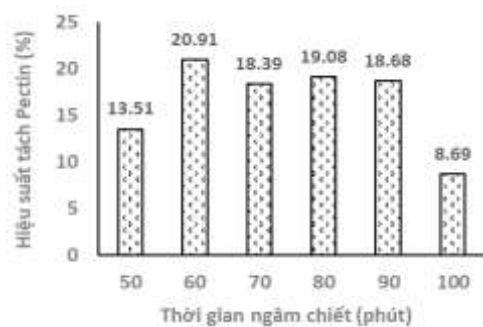
#### 3.1. Tách Pectin từ cùi bưởi

##### Khảo sát thời gian ngâm chiết tách Pectin từ cùi bưởi

Trong quá trình tách Pectin, yếu tố ảnh hưởng quan trọng đến hiệu suất tách là pH dung dịch tách và thời gian ngâm chiết. Trong môi trường pH thấp, liên kết giữa các mạch polysaccarit trong vách tế bào bị phá vỡ, do đó, Pectin được chiết ra dễ dàng hơn [17, 18]. Trong nghiên cứu này, acid citric được lựa chọn làm dung môi chiết do acid citric là dung môi không độc, an toàn với thực phẩm và môi trường, lại có khả năng hóa hơi thấp.

100 gram cùi bưởi đã sấy khô và nghiền mịn được đem ngâm chiết trong dung dịch acid citric ở nhiệt độ 80 °C trong các khoảng thời

gian từ 50 đến 100 phút. Kết quả thực nghiệm được chỉ ra trên Hình 3 cho thấy: khi thời gian ngâm chiết tăng từ 50 đến 60 phút, hiệu suất tách Pectin tăng đến 20,90%. Tuy nhiên, khi thời gian ngâm chiết tăng đến 100 phút, hiệu suất tách giảm (chỉ còn 8,69%). Thực vậy, khi thời gian ngâm chiết tăng, cấu trúc mạch Pectin mềm ra, làm tăng hiệu quả của quá trình thủy phân, dẫn đến hiệu quả tách tăng. Nếu thời gian ngâm chiết quá dài, khối lượng Pectin trong và ngoài tế bào sẽ càng đi đến trạng thái cân bằng, quá trình chiết không xảy ra nữa, thậm chí Pectin có thể bị phân hủy trong điều kiện nhiệt độ cao, thời gian ngâm chiết kéo dài, làm giảm hiệu suất tách Pectin. Do đó, thời gian ngâm chiết 60 phút được lựa chọn để tách Pectin từ củ bưởi.

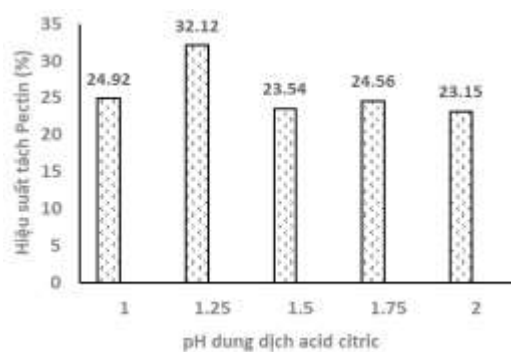


Hình 3. Ảnh hưởng của thời gian ngâm chiết đến hiệu suất tách Pectin.

#### Khảo sát pH của dung dịch acid citric tách Pectin từ củ bưởi

Hiệu suất tách Pectin tiếp tục được đánh giá qua việc khảo sát pH (thay đổi từ 1 đến 2) của dung dịch acid citric sử dụng với thời gian ngâm chiết 60 phút tại nhiệt độ 80 °C.

Kết quả thực nghiệm trên Hình 4 cho thấy hiệu suất tách Pectin có xu hướng tăng khi thay đổi pH dung dịch acid citric sử dụng đến 1,25 (đạt 32,12%). Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng pH đến 2,00, hiệu suất tách Pectin lại có xu hướng giảm đi (ổn định ở khoảng 23%). Kết quả này có thể được giải thích là do trong môi trường pH càng thấp, các nhóm  $\text{OH}^-$  của mạch phân tử Pectin sẽ liên kết nhiều hơn với các nhóm  $\text{H}^+$  tạo thành liên kết hydro, Pectin sẽ hòa tan nhiều hơn trong dung môi chiết, ta có thể thu được với lượng lớn hơn. Tuy nhiên, khi pH tăng, nồng độ  $\text{H}^+$  thấp hơn khiến Pectin dễ bị đông tụ, giảm khả năng hòa tan [19].

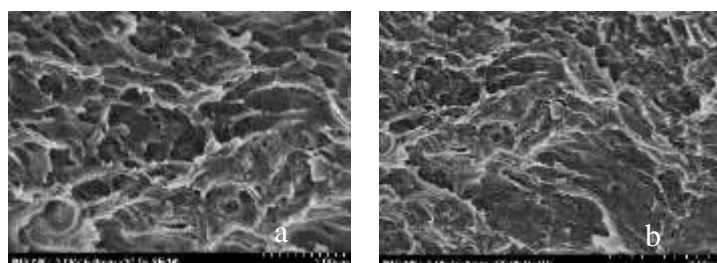


Hình 4. Ảnh hưởng của pH dung dịch acid citric đến hiệu suất tách Pectin.

### 3.2. Đặc trưng cấu trúc hình thái của Pectin

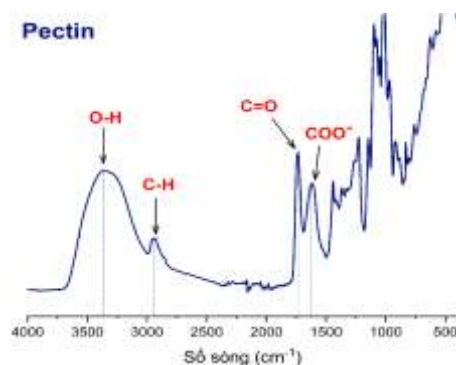
#### Ảnh chụp SEM

Kết quả thực nghiệm chỉ ra trên Hình 5 cho thấy bề mặt Pectin quan sát được có cấu trúc không gian, xốp, mịn. Kết quả này khá tương đồng với nghiên cứu trước đây của tác giả Fracasso và cộng sự, ảnh SEM của Pectin họ *citrus* nhìn chung đều có dạng mao quản xốp [20].



Hình 5. Ảnh SEM mẫu Pectin tách ra từ củ bưởi với độ phóng đại 30.000 lần (a) và 20.000 lần (b).

### Phổ hồng ngoại IR

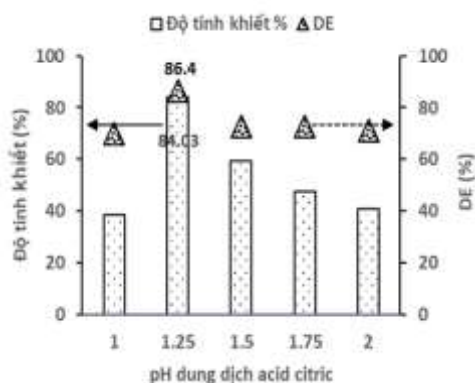


Hình 6. Phổ hồng ngoại của mẫu Pectin tách ra từ cùi bưởi.

Phổ hồng ngoại thể hiện trên Hình 6 cho thấy các peak hấp thụ đặc trưng cho các liên kết O-H và C-H trong cấu trúc của Pectin lần lượt ở các vị trí số sóng 3320 cm<sup>-1</sup> và 2926 cm<sup>-1</sup> [15, 21-23]. Thêm nữa, ảnh phổ còn cho thấy sự xuất hiện peak ở số sóng 1741 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho liên kết C=O của nhóm methyl ester (-COOCH<sub>3</sub>) [21] và peak ở số sóng 1605 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho sự tồn tại của nhóm COO<sup>-</sup> trong cấu trúc phân tử Pectin. Như vậy, Pectin đã được tách thành công từ vỏ bưởi.

#### Độ tinh khiết và độ ester hóa của Pectin

Khi thay đổi pH dung dịch acid citric từ 1 đến 2 trong thời gian ngâm chiết 60 phút ở nhiệt độ 80 °C, ta có thể thu được các mẫu Pectin khác nhau. Kết quả xác định độ tinh khiết và độ ester hóa của các mẫu Pectin được trình bày ở Hình 7.



Hình 7. Ảnh hưởng của pH dung dịch acid citric đến độ tinh khiết và độ ester hóa của Pectin.

Kết quả tính toán được cho thấy các mẫu Pectin tách được có độ ester hoá khoảng trên 80%. Như vậy, Pectin tách được từ cùi bưởi là loại Pectin có chỉ số methoxyl hoá cao (DE > 50%). Điều này phù hợp với kết quả nghiên cứu của nhóm Ngô Đại Hùng và cộng sự [24].

Bên cạnh đó, độ tinh khiết của các mẫu Pectin tách được có xu hướng tăng đến pH 1,25 (đạt cao nhất 84,03%); và có xu hướng giảm dần nếu tăng pH lên đến 2,00. Kết quả này phù hợp với kết quả đánh giá hiệu suất tách Pectin khi thay đổi pH dung dịch acid citric.

#### Xác định trọng lượng phân tử Pectin bằng phương pháp đo độ nhớt

Kết quả tính toán trọng lượng phân tử Pectin tách ra từ cùi bưởi nhờ máy đo độ nhớt là 29,427 g/mol. Kết quả này phù hợp với nghiên cứu của Huda Mohamed và cộng sự [9].

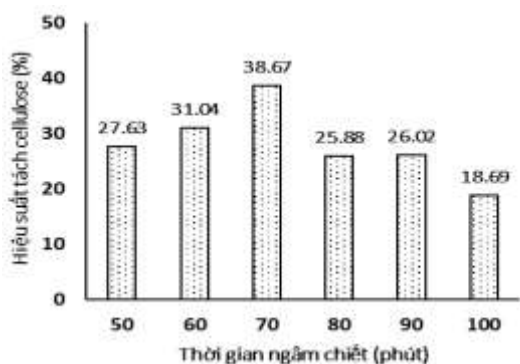
### 3.3. Tách Cellulose từ cùi bưởi

Vấn đề chính để thu Cellulose sau khi tách Pectin bằng acid là sự có mặt của Pectin trong thành tế bào mà chưa bị hòa tan trong môi trường acid. Một trong các phương pháp được cho là có hiệu quả để giải quyết vấn đề này là sử dụng dung dịch kiềm. Dung dịch kiềm có khả năng hòa tan Hemicellulose và Lignin, phân cắt các liên kết  $\alpha$ -ete giữa Hemicellulose và Lignin, dung dịch kiềm NaOH lại được biết đến là có khả năng làm trương nở Cellulose, giúp giải phóng Pectin, Hemicellulose và Lignin bên trong ra khỏi thành tế bào, tạo điều kiện thuận lợi để tách, thu được Cellulose tinh sạch sau đó. Sau khi ngâm trong dung dịch kiềm, phần bã này tiếp tục được ngâm trong acid nitric. Sự có mặt của dung môi acid giúp loại bỏ hoàn toàn lượng Pectin còn lại trong thành tế bào giải phóng ra và Hemicellulose, Lignin còn lại.

#### Khảo sát thời gian ngâm chiết và pH dung dịch acid nitric sử dụng tách Cellulose từ cùi bưởi

Trong nghiên cứu này, acid nitric được lựa chọn làm dung môi chiết Cellulose. Thí nghiệm được thực hiện bằng cách: sau khi tách Pectin, phần bã được ngâm trong acid nitric ở pH 1,25 trong thời gian 50 đến 100 phút.

Kết quả thực nghiệm được chỉ ra trên Hình 8 cho thấy: khi thời gian ngâm chiết tăng từ 50 đến 70 phút, hiệu suất tách Cellulose tăng đến 38,67%, và giảm dần khi thời gian ngâm chiết tiếp tục tăng.

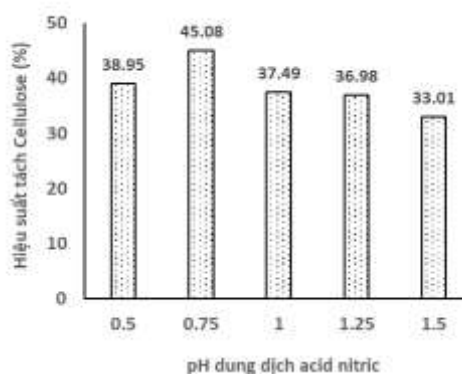


Hình 8. Ảnh hưởng của thời gian ngâm chiết đến hiệu suất tách Cellulose.

Việc ngâm chiết bằng dung môi acid nitric giúp loại bỏ hầu hết phần Pectin, Hemicellulose và Lignin trong cùi bưởi, sản phẩm Cellulose trong phần bã sẽ có độ tinh khiết cao hơn, tuy nhiên, nếu kéo dài thời gian ngâm chiết, Cellulose có khả năng bị hòa tan một phần, dẫn đến làm giảm hiệu quả tách Cellulose. Do đó, thời gian ngâm chiết 70 phút được lựa chọn để tách Cellulose từ cùi bưởi.

Giá trị pH của dung dịch axit sử dụng để ngâm chiết là một trong những yếu tố có ảnh hưởng lớn tới khả năng hòa tan của Pectin, Hemicellulose và Lignin, nghĩa là sẽ ảnh hưởng lớn tới chất lượng sản phẩm và hiệu quả tách Cellulose. Do đó, nghiên cứu tiếp tục đánh giá

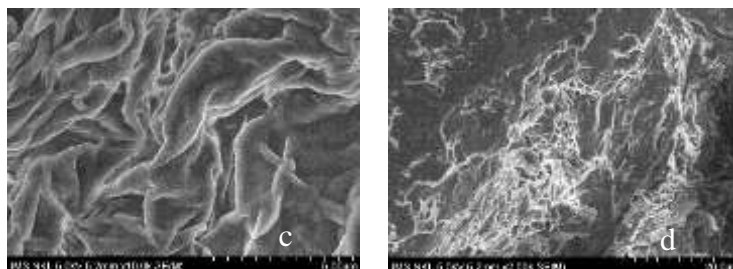
hiệu suất tách Cellulose ở các điều kiện pH khác nhau (dung dịch acid nitric với giá trị pH từ 0,5 đến 1,5) với thời gian ngâm chiết là 70 phút và tại nhiệt độ 90 °C. Kết quả cho thấy, hiệu suất tách Cellulose đạt cao nhất khi pH dung dịch acid nitric là 0,75 (đạt 45,08%) và có xu hướng giảm dần khi pH tăng lên. Như vậy, pH dung dịch acid nitric 0,75 được lựa chọn cho thực nghiệm tách Cellulose từ cùi bưởi.



Hình 9. Ảnh hưởng của pH dung dịch acid nitric đến hiệu suất tách Cellulose.

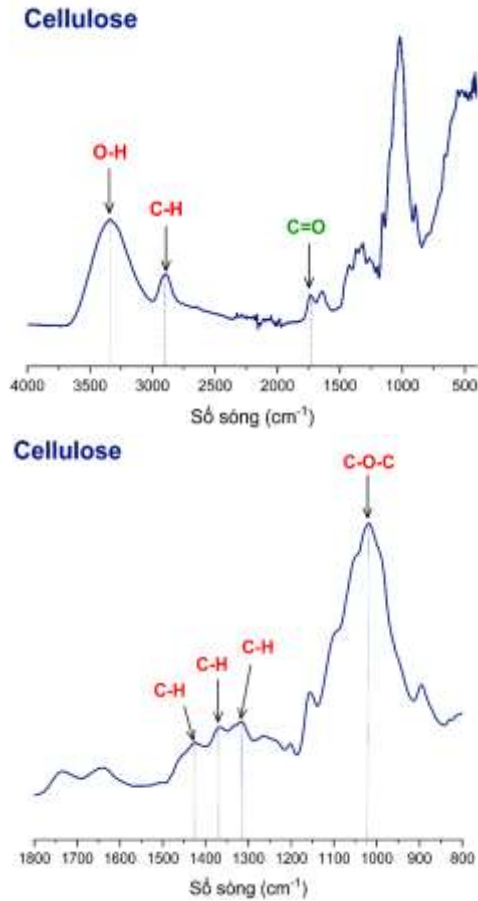
#### *Đặc trưng cấu trúc hình thái của Cellulose Ảnh chụp SEM*

Kết quả thực nghiệm chỉ ra trên Hình 10 cho thấy bề mặt Cellulose quan sát được có dạng sợi, bề mặt nhẵn, tương đối đồng nhất do đã loại bỏ Pectin, Hemicellulose, Lignin và các tạp chất khác trên bề mặt. Các sợi Cellulose tách rời khỏi nhau hình thành bó sợi.



Hình 10. Ảnh SEM của mẫu Cellulose tách ra từ cùi bưởi với độ phóng đại 10.000 lần (c) và 2.000 lần (d).

### Phổ hồng ngoại IR



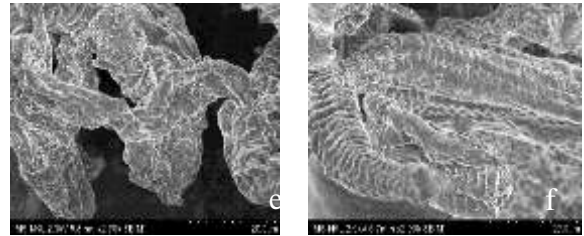
Hình 11. Phổ hồng ngoại mẫu Cellulose tách ra từ cùi bưởi.

Phổ hồng ngoại của mẫu Cellulose tách ra cũng cho thấy các peak đặc trưng cho các liên kết O-H và C-H ở vị trí  $3345\text{ cm}^{-1}$  và  $2905\text{ cm}^{-1}$  [25]. Bên cạnh đó, liên kết C-H của các nhóm methylene bên trong cấu trúc của Cellulose cũng được thể hiện qua vị trí các peak ở số sóng  $1425$ ,  $1370$  và  $1316\text{ cm}^{-1}$  [26, 27] (Hình 10). Phổ hồng ngoại cũng cho thấy peak ở số sóng  $1020\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho sự tồn tại của liên kết C-O-C trong liên kết  $\beta$ -(1,4)-glycoside của Cellulose. Tuy nhiên, vẫn còn thấy xuất hiện peak ở vị trí số sóng  $1726\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho liên kết C=O [28] của Hemicellulose (mặc dù cường độ peak nhỏ). Như vậy, có thể thấy Cellulose đã được tách thành công từ cùi bưởi.

### 3.4. Bước đầu tổng hợp Carboxymethyl Cellulose (CMC) từ Cellulose tách ra

*Hiệu suất tổng hợp CMC từ Cellulose tách từ cùi bưởi*

5 gam Cellulose tách ra từ cùi bưởi được ngâm trong isopropanol 30 phút. Sau đó, thêm 15 mL NaOH 0,25 g/L, khuấy liên tục trong 1 giờ ở  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Tiếp tục cho 4 gam acid monochloroacetic vào dung dịch sau kiểm hóa, khuấy liên tục ở  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  trong 90 phút. Phần rắn tách ra được trung hòa bằng acid acetic đến pH=7 và rửa bằng ethanol để loại bỏ hết các sản phẩm phụ. Sản phẩm CMC thu được được đem sấy đến khối lượng không đổi cho hiệu suất tổng hợp đạt 209,2%.

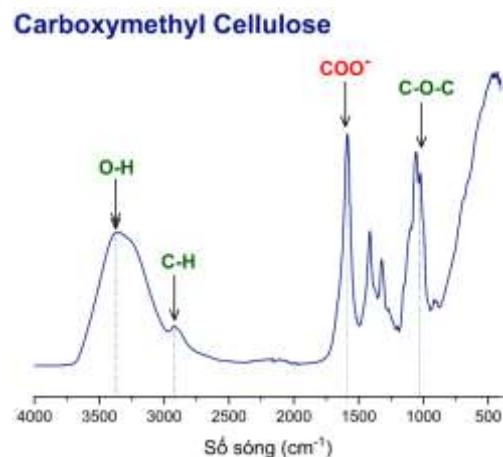


Hình 12. Ảnh SEM mẫu CMC tổng hợp từ Cellulose tách được với độ phóng đại 2.000 lần (e, f).

*Nguồn:* Ảnh chụp SEM mẫu CMC tổng hợp được.

Ảnh SEM bề mặt mẫu CMC tổng hợp được cho thấy cấu trúc không gian của CMC, tiềm năng tạo đặc tốt.

*Phổ hồng ngoại IR mẫu CMC tổng hợp được*



Hình 13. Phổ hồng ngoại mẫu CMC tổng hợp được.



Phổ hồng ngoại mẫu CMC tổng hợp được cho thấy Carboxymethyl Cellulose có các nhóm chức tương tự với Cellulose. Cụ thể là các peak ở vị trí số sóng 3360, 2930 và 1020  $\text{cm}^{-1}$  lần lượt đặc trưng cho liên kết O-H, C-H và C-O-C [29, 30]. Bên cạnh đó, sự tồn tại của peak hấp thụ ở vị trí số sóng 1584  $\text{cm}^{-1}$  cho thấy sự hiện diện của nhóm carboxyl  $\text{COO}^-$  [30]. Điều này chứng tỏ nhóm hydroxyl của Cellulose đã bị thay thế bởi nhóm carboxyl của acid monochloroacetic hình thành nên CMC. Chính vì vậy, có thể nhận thấy CMC đã được tổng hợp thành công từ Cellulose tách ra từ cùi bưởi.

#### 4. Kết luận

Pectin và Cellulose đã được tách chiết thành công từ cùi bưởi. Hiệu suất tách Pectin cao nhất đạt 32,12% ở điều kiện tách pH dung dịch acid citric 1,25 trong 60 phút ở 80 °C. Sản phẩm Pectin thu được có trọng lượng phân tử 29.427 g/mol, độ tinh khiết 84,02%, độ este hóa 86,40%. Cellulose từ cùi bưởi tách ra đạt hiệu suất 45,08% ở điều kiện tách pH dung dịch acid nitric 0,75 trong 70 phút ở 90 °C. Cellulose tách ra đem phản ứng với MCA để thu được Carboxymethyl Cellulose. Ảnh SEM và phổ hồng ngoại đã xác nhận quá trình tách chiết Pectin, Cellulose và tổng hợp Carboxymethyl Cellulose thành công.

#### Tài liệu tham khảo

- [1] Food and Agriculture Organization of United Nations, Citrus Fruit Fresh and Processed Statistical Bulletin, 2020.
- [2] S. Q. Liew, N. L. Chin, Y. A. Yusof, Extraction and Characterization of Pectin from Passion Fruit Peels, *Agric, Agric, Sci. Procedia*, Vol. 2, 2014, pp. 231-236.
- [3] T. L. Do, *Vietnamese Medicinal Plants and Herbs*, Hong Duc Publishing House, 2013, pp. 691-692.
- [4] M. A. Khodzhaev, M. T. Turakhozhaev, Plant Pectin Substances, Methods of Isolating Pectin Substances, *Chemistry of Natural Compounds*, Vol. 29, 1993, pp. 558-565.
- [5] A. Valdés, N. Burgos, A. Jiménez, M. C. Garrigós, Natural Pectin Polysaccharides as Edible Coatings, *Coatings*, Vol. 5, No. 4, 2015, pp. 865-886.
- [6] A. K. M. Azad, Isolation and Characterization of Pectin Extracted from Lemon Pomace During Ripening, *Journal of Food and Nutrition Sciences*, Vol. 2, No. 2, 2014, pp. 30-35.
- [7] T. T. M. Phan, T. S. Ngo, Pectin and Cellulose Extraction from Passion Fruit Peel Waste, *Vietnam Journal Sciences Technology English*, Vol. 62, No. 1, 2020, pp. 32-37.
- [8] N. T. D. Phuong, L. T. Nhu, V. M. Tien, P. T. Sinh, P. T. Dao, P. N. Lan, P. T. T. Mai, Synthesis and Characterization of Carboxymethyl Cellulose with High Degree Substitution from Vietnamese Pineapple Leaf Waste, *Ministry of Science and Technology*, Vol. 64, No. 3, 2022, pp. 13-18.
- [9] H. Mohamed, Extraction and Characterization of Pectin from Grapefruit Peels, *MOJ Food Process, Technology*, Vol. 2, No. 1, 2016, pp. 31-38.
- [10] J. Chumee, D. Seeburin, Cellulose Extraction from Pomelo Peel: Synthesis of Carboxymethyl Cellulose, *International Journal of Materials and Metallurgical Engineering*, Vol. 8, No. 5, 2014, pp. 435-437.
- [11] S. V. Kulkarni, Effect of Extraction Conditions on the Quality Characteristics of Pectin from Passion Fruit Peel, *Food Science and Technology*, Vol. 43, 2010, pp. 1026-1031.
- [12] M. S. Rahman, Recent Developments of Carboxymethyl Cellulose, *Polymers*, Vol. 13, No. 8, 2021, pp. 1345-1394.
- [13] Sunardi, N. M. Febriani, A. B. Junaidi, Preparation of Carboxymethyl Cellulose Produced from Purun Tikus (*Eleocharis Dulcis*), *AIP Conference Proceedings*, Vol. 1868, 2017, pp. 020008-1-020008-8.
- [14] D. A. Morrow, National Academy of Clinical Biochemistry Laboratory Medicine Practice Guidelines: Clinical Characteristics and Utilization of Biochemical Markers in Acute Coronary Syndromes, *Circulation*, Vol. 115, No. 13, 2007, pp. 356-375.
- [15] R. Gnanasambandam, A. Proctor, Determination of Pectin Degree of Esterification by Diffuse Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy, *Food Chemistry*, Vol. 68, No. 3, 2000, pp. 327-332.
- [16] N. V. Mui, *Practice in Biochemistry, Technology and Science Publishing House (in Vietnamese)*, Hanoi National University Publishing House, 2001, pp. 60-61.
- [17] L. P. T. Quoc, Extraction of Pectin from Pomelo (*Citrus maxima*) Peels with the Assistance of Microwave and Tartaric Acid, *International Food Research Journal*, Vol. 22, No. 4, 2015, pp. 1637-1641.

- [18] V. N. Novosel'skaya, S. Semenova, S. Rashidova, Trends in the Science and Applications of Pectins, Chemistry National Compound, Vol. 36, 2000, pp. 1-10.
- [19] M. A. Khodzhaev, M. T. Turakhozhaev, Plant Pectin Substances, Methods of Isolating Pectin Substances, Chemistry of Natural Compounds, Vol. 29, No. 5, 1993, pp. 558-565.
- [20] A. F. Fracasso, C. A. Perussello, D. Carpiné, C. L. de O. Petkowicz, C. W. I. Haminiuk, Chemical Modification of Citrus Pectin: Structural, Physical and Rheological Implications, International Journal of Biological Macromolecules, Vol. 109, 2018, pp. 784-792.
- [21] D. Demir, S. Ceylan, D. Göktürk, N. Bölgen, Extraction of Pectin from Albedo of Lemon Peels for Preparation of Tissue Engineering Scaffolds, Polymer Bulletin, Vol. 78, No. 4, 2021, pp. 2211-2226.
- [22] C. Acikgoz, Extraction and Characterization of Pectin Obtained from Quince Fruits (*Cydonia Vulgaris Pers*) Grown in Turkey, Asian Journal Chemistry, Vol. 23, No. 1, 2011, pp. 149.
- [23] I. M. D. A. Silva, L. V. Gonzaga, E. R. Amante, R. F. Teófilo, M. M. C. Ferreira, R. D. M. C. Amboni, Optimization of Extraction of High-ester Pectin from Passion Fruit Peel (*Passiflora Edulis Flavicarpa*) with Citric Acid by using Response Surface Methodology, Bioresource Technology, Vol. 99, No. 13, 2008, pp. 5561-5566.
- [24] N. D. Hung, N. T. L. Thuong, L. N. H. Kien, N. D. Nghiep, V. T. Sang, Reasreach for Collection Pectin from Grapefruit Peel, Scientific Journal of Thu Dau Mot University, 2020, pp. 65-71.
- [25] M. Sain, S. Panthapulakkal, Bioprocess Preparation of Wheat Straw Fibers and Their Characterization, Industrial Crops and Products, Vol. 23, No. 1, 2006, pp. 1-8.
- [26] K. O. Reddy, C. U. Maheswari, M. Shukla, Physico-chemical Characterization of Cellulose Extracted from Ficus Leaves, Journal Biobased Material Bioenergy, Vol. 7, No. 4, 2013, pp. 496-499.
- [27] R. J. Astete, J. J. Davalos, G. Zolla, Determination of HemiCellulose, Cellulose, HoloCellulose, and Lignin Content using FTIR in *Calycophyllum Spruceanum* (Benth.) K. Schum and *Guazuma Crinita Lam*, PLoS One, Vol. 16, No. 10, 2021, pp. e0256559.
- [28] R. M. D. Salim, J. Asik, M. S. Sarjadi, Chemical Functional Groups of Extractives, Cellulose, and Lignin Extracted from Native *Leucaena Leucocephala* Bark, Wood Science Technology, Vol. 55, No. 2, 2021, pp. 295-313.
- [29] M. L. H. Rozali, N. H. Ahmad, M. I. N. Isa, Effect of Adipic Acid Composition on Structural and Conductivity Solid Biopolymer Electrolytes Based on Carboxymethyl Cellulose Studies, American- Eurasian Journal Sustainable Agriculture, Vol. 9, No. 2, 2015, pp. 39-45.
- [30] S. Ramli, S. M. Ja'afar, M. A. A. Sisak, N. Zainuddin, I. A. Rahman, Formulation and Physical Characterization of Microemulsions Based Carboxymethyl Cellulose as Vitamin C Carrier, Malaysian Journal of Science, Vol. 19, No. 1, 2015, pp. 275-283.