

NGHIÊN CỨU CHUYỂN HÓA SUCROSE THÀNH 5-HYDROXYMETHYL-2-FURFURALDEHYDE BẰNG SỰ KẾT HỢP GIỮA NHIỆT VÀ XÚC TÁC HCl

CONVERSION OF SUCROSE INTO 5-HYDROXYMETHYL-2-FURFURALDEHYDE BY COMBINATION OF HEAT AND HCl AS A CATALYST

Bùi Viết Cường¹, Nguyễn Thị Hường², Đặng Thị Thiện², Đoàn Thị Ngọc Thúy²

¹Trường Đại học Bách khoa - Đại học Đà Nẵng; buivietcuongbk@gmail.com

²Sinh viên ngành Công nghệ Thực phẩm, Trường Đại học Bách khoa - Đại học Đà Nẵng; huongnguyen.bk210@gmail.com; thithiendang@gmail.com; thuydoan9658@gmail.com

Tóm tắt - 5-Hydroxymethyl-2-Furfuraldehyde (5-HMF) có rất nhiều ứng dụng trong các lĩnh vực khác nhau của công nghiệp. Nghiên cứu được tiến hành nhằm khai thác những ưu điểm vượt trội của sự kết hợp giữa nhiệt và xúc tác HCl nhằm chuyển hóa sucrose thành 5-HMF. Các yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng chuyển hóa được khảo sát: nhiệt độ, nồng độ xúc tác, thời gian, tỉ lệ cơ chất: chất xúc tác (g/ml). Các thông số tối ưu của phản ứng chuyển hóa được xác định: nhiệt độ 200°C, nồng độ xúc tác HCl 2M, thời gian phản ứng 10 phút, tỉ lệ cơ chất : chất xúc tác 1:16 (g/ml) với hiệu suất chuyển hóa 5-HMF cao nhất là 43,34 ± 2,23 %. Kết quả nghiên cứu đã chứng minh sự kết hợp giữa nhiệt và xúc tác HCl với cơ chất sucrose có thể thay thế các phương pháp khác trong quá trình sản xuất 5-HMF.

Từ khóa - 5-Hydroxymethyl-2-Furfuraldehyde; hiệu suất chuyển hóa 5-HMF; sucrose; xúc tác HCl; sự kết hợp giữa nhiệt và xúc tác HCl.

1. Đặt vấn đề

5-HMF là sản phẩm trung gian của phản ứng caramel và phản ứng Maillard [1]. 5-HMF có rất nhiều ứng dụng đa dạng trong các lĩnh vực khác nhau của công nghiệp. 5-HMF là cơ chất để sản xuất polymer, nhựa tái sinh, polyester, ... trong công nghiệp vật liệu; là chất có hoạt tính sinh học cao được ứng dụng trong hóa nông, y dược, ... được phối trộn với nhiên liệu lỏng trong công nghiệp năng lượng; là cơ chất để tổng hợp dialdehyde, eter, chất béo có khối lượng phân tử thấp và các dẫn xuất hữu cơ khác ... [2]. Hơn nữa, 5-HMF còn có tiềm năng ứng dụng trong y dược như: điều chế thuốc điều trị các bệnh thần kinh, tim mạch và nội tạng. Ngoài ra, 5-HMF còn có tác dụng làm giảm sự tích tụ các chất độc trong cơ thể, đặc biệt còn có khả năng loại bỏ các gốc tự do chống oxy hóa [3]. Trong công nghiệp thực phẩm, hợp chất 5-HMF được sử dụng để tổng hợp các chất phụ gia thực phẩm như: alapyridaine, acid levulinic, acid fomic, ... [4]. Bên cạnh đó, 5-HMF là hợp chất có khả năng ức chế sự phát triển của nấm men và vi khuẩn, vì vậy, hợp chất này còn được sử dụng để bảo quản thực phẩm lên men [5].

5-HMF và dẫn xuất của nó được phát hiện từ cuối thế kỷ 19 và cho đến nay đã có hơn 1000 công trình nghiên cứu về phương pháp sản xuất 5-HMF được công bố, điều này đã minh chứng cho tầm quan trọng của 5-HMF [6]. Phần lớn các nghiên cứu trước sử dụng phương pháp kết hợp giữa nhiệt: hơi nước bão hòa, hơi nước quá bão hòa, nước nhiệt ... [7] và các loại xúc tác khác nhau như: acid vô cơ, acid hữu cơ, acid Lewis, muối ... [6] để chuyển hóa đường fructose thành 5-HMF. Tuy nhiên, thiết bị dùng cho các nghiên cứu đã tiến hành đắt tiền, làm việc ở áp suất cao, chi phí bảo trì

Abstract - 5-Hydroxymethyl-2-Furfuraldehyde (5-HMF) has a variety of applications in many sectors of industry. This study is carried out to explore the advantages of the combination of heat and HCl as a catalyst to convert sucrose as a substrate into 5-HMF. The factors of the conversion reaction such as temperature, concentration of HCl, reaction time and ratio of substrate and catalyst (g/ml) are screened. The optimal factors selected for the conversion reaction are temperature of 200°C, HCl concentration of 2M, reaction time of 10 m, sucrose ratio of 1:16 (g/ml) and HCl (g/ml) with 47,75 ± 3,87 % of the highest conversion yield of 5-HMF. The combination of heat and HCl as a catalyst with sucrose as a substrate can reach the approximate conversion yield of 5-HMF in comparison with other methods.

Key words - 5-Hydroxymethyl-2-Furfuraldehyde; conversion yield of 5-HMF; sucrose; HCl as a catalyst; combination of heat and HCl as a catalyst.

bảo dưỡng lớn nên là gánh nặng về kinh tế cho quá trình sản xuất với qui mô công nghiệp. Hơn nữa, các acid vô cơ và muối vô cơ được sử dụng làm chất xúc tác ở các nghiên cứu trước bắt buộc phải loại bỏ hoàn toàn trước khi đưa vào sử dụng trong y học, sinh học và thực phẩm. Đối với các nghiên cứu sử dụng xúc tác acid hữu cơ thì cường độ xúc tác của acid hữu cơ thấp hơn acid vô cơ và dễ dàng bị phân hủy bởi nhiệt độ cao, điều này ảnh hưởng đáng kể đến phản ứng chuyển hóa fructose thành 5-HMF.

Nguồn nhiệt trong nghiên cứu này có giá thành thấp, vận hành đơn giản, chi phí bảo trì bảo dưỡng thấp và chưa được khai thác triệt để chuyển hóa đường thành 5-HMF. Ngoài ra, nguồn và giá thành của sucrose phong phú và thấp hơn so với fructose. Hơn thế nữa, HCl được sử dụng như một loại phụ gia thực phẩm vì tính an toàn đối với đời sống sử dụng [8]. Nên HCl sẽ là một xúc tác thích hợp cho quá trình sản xuất 5-HMF, nhằm nâng cao khả năng sử dụng của sản phẩm thô thu được sau phản ứng khi HCl được loại bỏ bằng phương pháp trung hòa với NaOH hoặc pha loãng đến nồng độ qui định như là một phụ gia thực phẩm (0,05 M) [8].

Nghiên cứu này được tiến hành nhằm mục đích khai thác những ưu điểm vượt trội của sự kết hợp giữa nhiệt và xúc tác HCl nhằm chuyển hóa sucrose thành 5-HMF.

2. Nguyên liệu, hóa chất và phương pháp nghiên cứu

2.1. Nguyên liệu, hóa chất

Sucrose, phenol, acid sulfuric (95 - 98%), dihydroxyacetone (DHA) (Merck-Đức); fructose (Himedia-Ấn Độ); glucose, acid clohydric (36 - 38%), natri hydroxit (96%), kali natri tartrate (Trung Quốc);

acid dinitrosalicylic, 5-Hydroxymethyl-2-Furfuraldehyde (5-HMF), nước khử ion, methanol (Sigma-Aldrich, USA).

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Tất cả các phản ứng chuyển hóa được tiến hành trong bình phản ứng kín bằng sứ (50 ml) chịu nhiệt và áp suất cao với tủ sấy (101-2, Ketong, Trung Quốc). Các sản phẩm thô thu được sau phản ứng chuyển hóa được bảo quản ở 4°C để tiến hành các phân tích tiếp theo.

2.2.1. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến phản ứng chuyển hóa sucrose thành 5-HMF

Sucrose với khối lượng 1g được hòa tan trong 10 ml HCl 0,05M bằng máy khuấy từ. Hỗn hợp được thực hiện phản ứng ở các nhiệt độ 100°C đến 220°C, chênh lệch nhiệt độ giữa các phản ứng là 20°C. Mẫu trắng gồm sucrose (1g) và 10 ml nước khử ion được tiến hành song song với các điều kiện như mẫu có xúc tác.

2.2.2. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ xúc tác đến phản ứng chuyển hóa sucrose thành 5-HMF

Sucrose với khối lượng 1g được hòa tan trong 10 ml HCl ở các nồng độ khác nhau bằng máy khuấy từ. Hỗn hợp được thực hiện phản ứng ở nhiệt độ tối ưu với các nồng độ HCl(M): 0,05; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8; 2,0; 2,2; 2,4; 2,6; 2,8; 3,0.

2.2.3. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến phản ứng chuyển hóa sucrose thành 5-HMF

Sucrose với khối lượng 1g được hòa tan trong 10 ml HCl 2M bằng máy khuấy từ. Hỗn hợp được thực hiện phản ứng ở nhiệt độ và nồng độ xúc tác tối ưu với các thời gian phản ứng (phút): 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35. Mẫu trắng gồm 1g sucrose và 10ml nước khử ion được tiến hành song song với các điều kiện như mẫu có xúc tác.

2.2.4. Khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ cơ chất và chất xúc tác đến phản ứng chuyển hóa sucrose thành 5-HMF

Hỗn hợp gồm sucrose và HCl được thực hiện phản ứng ở nhiệt độ, nồng độ HCl và thời gian tối ưu đã được lựa chọn với các tỉ lệ (cơ chất: chất xúc tác, g/ml): 1:2, 1:4, 1:6, 1:8, 1:10, 1:12, 1:14, 1:16, 1:18.

2.3. Phương pháp phân tích

2.3.1. Xác định hàm lượng carbohydrate tổng (TC)

Hàm lượng TC được xác định bằng phương pháp phenol - sulfuric acid [9]. Hàm lượng TC được tính toán bằng % (g TC/100g sucrose).

2.3.2. Xác định hàm lượng đường khử (RS)

Hàm lượng RS được xác định bằng phương pháp dinitrosalicylic acid [10]. Hàm lượng RS được tính bằng % (g RS/100g đường sucrose).

2.3.3. Độ hấp thụ UV của sản phẩm thô thu được sau phản ứng chuyển hóa

Độ hấp thụ UV của sản phẩm thô thu được sau phản ứng chuyển hóa được xác định tại bước sóng 284nm [11].

2.3.4. Xác định hiệu suất chuyển hóa sucrose thành 5-HMF

Hiệu suất chuyển hóa 5-HMF được xác định bằng phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC). Sản phẩm thô sau phản ứng được trung hòa bằng NaOH và lọc qua màng lọc có đường kính lỗ màng 0,2µm. 20µL mẫu được

tiêm vào HPLC. Hỗn hợp nước khử ion và methanol (90:10, v/v) được lọc qua màng lọc có đường kính lỗ màng 0,2 µm được sử dụng làm pha động với tốc độ dòng 1 ml/phút. Cột C18 (Dionex, 5 µm, 120 Å, 4,6 x 50 mm), đầu dò UV trên HPLC (Dionex Ultimate 3000, Thermo Scientific, Mỹ) được sử dụng để phân tách và xác định độ hấp thụ của 5-HMF tại bước sóng 284 nm. Hiệu suất chuyển hóa sucrose thành 5-HMF được tính bằng % (g 5-HMF/100g sucrose).

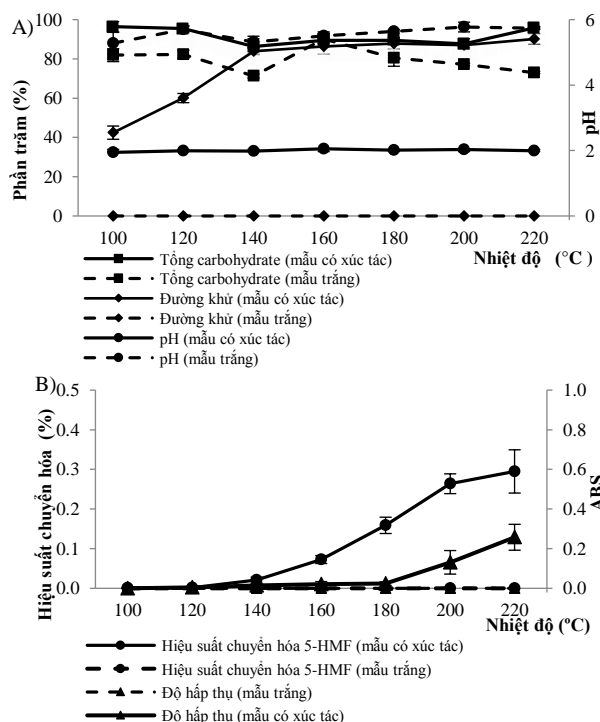
2.3.5. Phương pháp phân tích số liệu

Phần mềm Minitab 16 được sử dụng để phân tích sự khác biệt có ý nghĩa của kết quả thí nghiệm.

3. Kết quả nghiên cứu và thảo luận

3.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến phản ứng chuyển hóa sucrose thành 5-HMF

Nhìn chung, nhiệt độ trong khoảng khảo sát không có ảnh hưởng lớn đến phản ứng chuyển hóa sucrose thành 5-HMF khi không có xúc tác và có xúc tác. TC của phản ứng có xúc tác và mẫu trắng thay đổi không lớn. RS có sự thay đổi đáng kể đối với mẫu có xúc tác nhưng ngược lại đối với mẫu trắng RS đều bằng 0. pH của mẫu trắng và mẫu có xúc tác hầu như không thay đổi. Hiệu suất chuyển hóa 5-HMF và độ hấp thụ của sản phẩm thô (phản ánh mức độ hình thành các sản phẩm trung gian của phản ứng caramel [11]) không có sự khác nhau nhiều giữa các nhiệt độ đã lựa chọn để khảo sát đối với mẫu có xúc tác và không thay đổi đối với mẫu trắng.



Hình 1. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất chuyển hóa sucrose thành 5-HMF

TC của mẫu xúc tác và mẫu trắng đều không có sự chênh lệch đáng kể giữa các nhiệt độ. Với mẫu có xúc tác, khi nhiệt độ tăng thì RS tăng dần, cụ thể từ 100 - 140°C RS tăng mạnh, trong khoảng nhiệt độ từ 140 - 220°C RS tăng không đáng kể và hàm lượng RS đạt cực đại với giá trị

90,14 ± 2,67% tại 220°C. Với mẫu trắng thì hàm lượng RS bằng 0 vì sự thủy phân sucrose thành đường khử (glucose và fructose) không xảy ra. Khi nhiệt độ tăng dần cùng với ảnh hưởng của xúc tác HCl 0,05 M, sucrose bị phân hủy thành glucose, fructose và các hợp chất chứa nhóm chức aldehyde (-CHO) vì vậy lượng RS tăng dần. Trong khi đó, RS của mẫu trắng có giá trị 0 vì phản ứng thủy phân sucrose thành glucose và fructose, hoặc chuyển hóa đường khử thành các hợp chất có nhóm chức aldehyde (-CHO) chưa xảy ra. pH của mẫu có xúc tác và mẫu trắng thay đổi không đáng kể vì phản ứng phân hủy 5-HMF thành acid hữu cơ: acid levulinic, acid formic [2]... diễn ra chậm. Khi nhiệt độ tăng dần, hiệu suất chuyển hóa 5-HMF và độ hấp thụ của mẫu có xúc tác tăng dần. Trong khoảng nhiệt độ 100-140°C hiệu suất chuyển hóa 5-HMF tăng không đáng kể, 140-200°C hiệu suất chuyển hóa 5-HMF tăng mạnh và từ 200-220°C 5-HMF tăng nhẹ. Hàm lượng 5-HMF đạt giá trị cực đại cực đại là 0,30 ± 0,06% và độ hấp thụ cực đại là 0,96 ± 0,07 tại 220°C. Phản ứng chuyển hóa sucrose thành 5-HMF và các hợp chất trung gian không xảy ra khi không có xúc tác trong khoảng nhiệt độ khảo sát nên hàm lượng 5-HMF và độ hấp thụ của sản phẩm thô đều bằng 0. Bên cạnh đó, kết quả nghiên cứu cũng cho thấy phản ứng chuyển hóa bằng phương pháp nhiệt khi có mặt xúc tác HCl xảy ra tốt hơn so với phản ứng chuyển hóa không có xúc tác.

Phân tích sự khác biệt có ý nghĩa được tiến hành và kết quả phân tích cho thấy ở các nhiệt độ 200°C và 220°C có sự chênh lệch hiệu suất chuyển hóa 5-HMF không đáng kể và có sự khác biệt hoàn toàn đối với các nhóm nhiệt độ phản ứng khác. Do đó, nhiệt độ 200°C được lựa chọn làm nhiệt độ phản ứng chuyển hóa tối ưu cho các nghiên cứu tiếp theo.

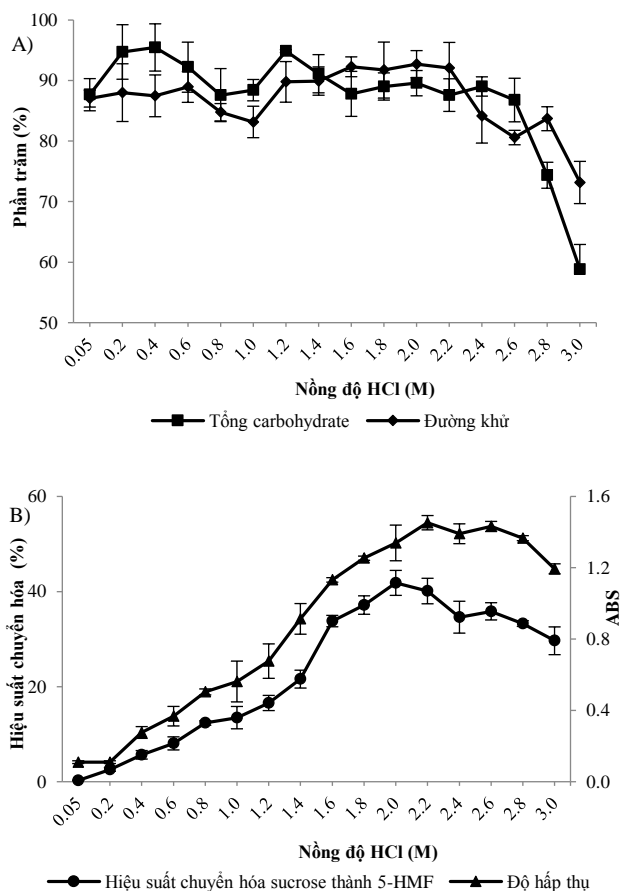
3.2. Ảnh hưởng của nồng độ xúc tác đến phản ứng chuyển hóa sucrose thành 5-HMF

Nồng độ xúc tác có ảnh hưởng rất lớn đến phản ứng chuyển hóa sucrose thành 5-HMF. TC, RS của phản ứng có sự thay đổi lớn giữa các nồng độ xúc tác HCl được lựa chọn để khảo sát. Bên cạnh đó, hiệu suất chuyển hóa 5-HMF và độ hấp thụ của sản phẩm thô cũng có sự khác biệt lớn giữa các nồng độ xúc tác HCl.

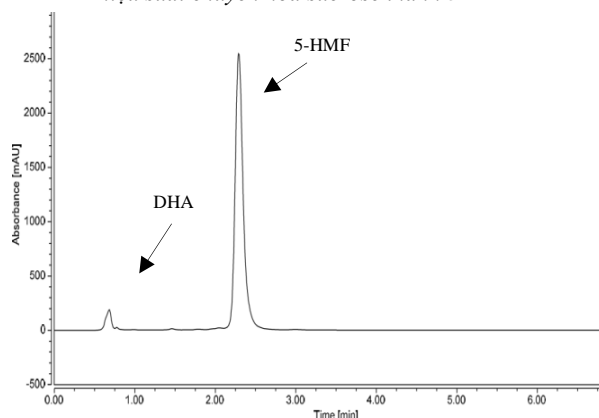
TC và RS không thay đổi đáng kể từ 0,05 M - 2,6 M và từ 2,6 M - 3,0 M giảm mạnh vì nồng độ HCl cao làm cho đường khử (hợp chất có chứa nhóm aldehyde, -CHO) hoặc 5-HMF (hợp chất có chứa nhóm aldehyde, -CHO) bị phân hủy thành: acid levulinic, acid formic,... [2], hình thành polymer không tan hoặc sản phẩm cuối của phản ứng caramel dẫn đến TC và RS giảm đáng kể. Hơn thế nữa, phản ứng caramel xảy ra mãnh liệt đã hình thành nên các hợp chất bay hơi hoặc polymer không tan [2] được tạo thành với cơ chất 5-HMF đã làm cho TC, RS giảm đáng kể. Tương ứng với sự thay đổi của TC và RS thì hiệu suất chuyển hóa 5-HMF tăng nhanh và đạt cực đại với giá trị 41,82 ± 2,63% tại nồng độ HCl 2,0 M. Tương tự, độ hấp thụ của sản phẩm thô có xu hướng tăng nhanh từ 0,05 M đến 2,2 M và sau đó giảm dần vì khi tăng nồng độ xúc tác các hợp chất màu của phản ứng caramel bị phân hủy [11]. Hiệu suất chuyển hóa 5-HMF tăng mạnh khi tăng nồng độ xúc tác HCl đã cho thấy xúc tác HCl đóng vai trò quan trọng trong phản ứng chuyển hóa sucrose thành 5-HMF bằng phương pháp nhiệt.

Sự khác biệt có ý nghĩa của kết quả thí nghiệm được

phân tích cho thấy ở nồng độ 2 M có sự khác biệt hoàn toàn đối với các nhóm nồng độ xúc tác khác. Do đó, nồng độ 2 M được lựa chọn làm nồng độ xúc tác tối ưu cho các nghiên cứu tiếp theo.



Hình 2. Ảnh hưởng của nồng độ xúc tác HCl đến hiệu suất chuyển hóa sucrose thành 5-HMF

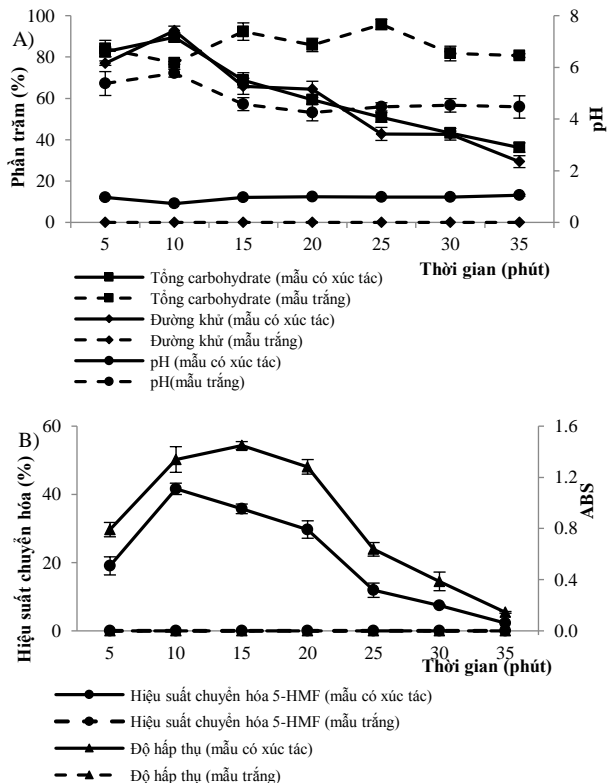


Hình 3. Sắc kí đồ của sản phẩm thô thu được sau phản ứng chuyển hóa (điều kiện phản ứng: 200°C, HCl 2 M, 10 phút, tỉ lệ cơ chất và chất xúc tác 1:10, g/ml).

3.3. Ảnh hưởng của thời gian đến phản ứng chuyển hóa sucrose thành 5-HMF

Thời gian có ảnh hưởng lớn đến phản ứng chuyển hóa sucrose thành 5-HMF khi nồng độ xúc tác HCl 2 M và nhiệt độ phản ứng 200°C và không có ảnh hưởng đối với mẫu trắng. TC, RS của phản ứng chuyển hóa có xúc tác và mẫu trắng thay đổi không đáng kể. Giá trị pH của mẫu trắng và

mẫu có xúc tác hầu như không đổi. Hiệu suất chuyển hóa 5-HMF, độ hấp thụ có sự khác biệt đáng kể giữa các khoảng thời gian phản ứng đối với mẫu có xúc tác và không thay đổi đối với mẫu trắng.



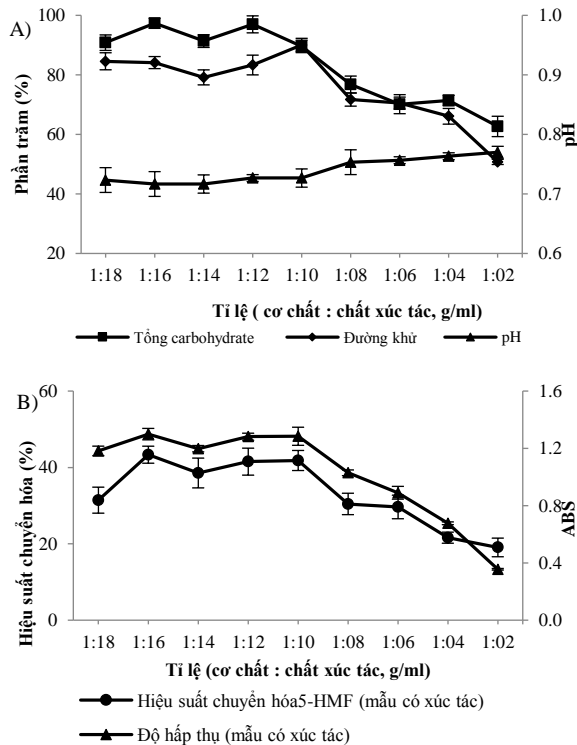
Hình 4. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất chuyển hóa sucrose thành 5-HMF

TC, RS của mẫu có xúc tác tăng từ 5 phút đến 10 phút và sau đó giảm mạnh từ 10 phút đến 35 phút. Thời gian phản ứng tăng thì hàm lượng TC, RS tăng do sucrose đã phân hủy thành glucose, fructose, các sản phẩm trung gian chứa nhóm chức aldehyde (-CHO). Tuy nhiên, khi kéo dài thời gian phản ứng thì các sản phẩm trung gian sẽ bị phân hủy thành các sản phẩm cuối cùng của phản ứng caramel hoặc các sản phẩm phụ làm cho TC, RS giảm. Đối với mẫu trắng, TC thay đổi không đáng kể và RS tại các điểm khảo sát đều bằng 0 vì khả năng thủy phân sucrose thành fructose và glucose không xảy ra khi không có xúc tác HCl. pH thay đổi không đáng kể tại các mức thời gian phản ứng được khảo sát. Đối với mẫu có xúc tác, hiệu suất chuyển hóa 5-HMF tăng nhanh trong khoảng thời gian từ 5 đến 10 phút và đạt cực đại với giá trị $41,82 \pm 2,63\%$, sau đó giảm mạnh trong khoảng thời gian từ 10 đến 35 phút. Độ hấp thụ của sản phẩm thô đạt cực đại $1,45 \pm 0,03$ tại 15 phút. Khi tăng thời gian phản ứng đã tạo điều kiện cho phản ứng chuyển hóa sucrose thành 5-HMF xảy ra triệt để hơn, tuy nhiên khi thời gian quá dài đã làm cho 5-HMF bị phân hủy đến sản phẩm cuối cùng của phản ứng caramel hoặc phân hủy thành acid levulinic, acid formic, ... làm cho hiệu suất chuyển hóa 5-HMF giảm. Đối với mẫu trắng thì hàm lượng 5-HMF cũng như độ hấp thụ đều bằng 0. Do đó, HCl đã chứng minh khả năng xúc tác vượt trội trong phản ứng chuyển hóa sucrose thành 5-HMF bằng phương pháp nhiệt khi so sánh với mẫu không có xúc tác trong khoảng thời gian phản ứng được lựa chọn để khảo sát.

Phân tích sự khác biệt có ý nghĩa được tiến hành và kết quả phân tích cho thấy ở thời gian phản ứng 10 phút có sự khác biệt hoàn toàn đối với các khoảng thời gian phản ứng còn lại. Do đó, thời gian 10 phút được lựa chọn làm thời gian tối ưu cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.4. Ảnh hưởng của tỉ lệ giữa cơ chất và chất xúc tác đến phản ứng chuyển hóa sucrose thành 5-HMF

Nhìn chung, tỉ lệ giữa cơ chất và chất xúc tác có ảnh hưởng lớn đến phản ứng chuyển hóa sucrose thành 5-HMF ở nhiệt độ, nồng độ và thời gian tối ưu. TC, RS của phản ứng có sự thay đổi không đáng kể. Giá trị pH hầu như không đổi. Hiệu suất chuyển hóa 5-HMF và độ hấp thụ của sản phẩm thô có sự khác biệt lớn giữa các tỉ lệ cơ chất: xúc tác đã được lựa chọn để khảo sát.



Hình 5. Ảnh hưởng của tỉ lệ giữa cơ chất và chất xúc tác đến hiệu suất chuyển hóa sucrose thành 5-HMF

TC, RS có xu hướng giảm dần, TC giảm từ $90,82 \pm 2,62\%$ đến $62,68 \pm 3,42\%$ và RS giảm từ $84,57 \pm 2,86\%$ đến $50,76 \pm 0,87\%$, vì khi nồng độ sucrose quá cao thì sucrose dễ bị phân hủy thành hợp chất màu và hợp chất bay hơi, chính lượng hợp chất bay hơi là nguyên nhân dẫn đến TC và RS giảm. Bên cạnh đó, 5-HMF hình thành cũng tham gia vào phản ứng polymer hóa hình thành các polymer không tan, cũng là nguyên nhân làm cho RS và TC giảm [2].

Độ hấp thụ tăng dần từ tỉ lệ 1:18 đến 1:2 bởi vì nồng độ sucrose càng cao, phản ứng caramel càng dễ xảy ra dẫn đến nồng độ của các sản phẩm trung gian lớn [12]. Hiệu suất chuyển hóa 5-HMF tăng nhanh từ tỉ lệ 1:18 đến 1:16 và đạt cực đại với giá trị $43,34 \pm 2,23\%$, từ tỉ lệ 1:16 đến 1:2 giảm dần. Khi tăng nồng độ dung dịch sucrose đến giá trị thích hợp sẽ tạo điều kiện tối ưu cho phản ứng chuyển hóa, tuy nhiên khi nồng độ dung dịch sucrose quá cao sẽ làm cho phản ứng caramel xảy ra mãnh liệt, các sản phẩm trung gian chuyển hóa thành sản phẩm cuối cùng [12], hơn thế nữa, 5-

HMF bị phân hủy thành acid hữu cơ: levulinic, acid formic, ... hoặc tổng hợp thành các polymer không tan nhằm tạo thể cân bằng động cho phản ứng caramel [2] dẫn đến hiệu suất chuyển hóa 5-HMF giảm.

Phân tích sự khác biệt có ý nghĩa được tiến hành và kết quả phân tích cho thấy tỉ lệ giữa cơ chất: xúc tác là 1:16 có sự khác biệt hoàn toàn đối với các tỉ lệ giữa cơ chất: xúc tác còn lại. Do đó, tỉ lệ 1:16 được lựa chọn làm tỉ lệ tối ưu.

4. Kết luận

Kết quả nghiên cứu 4 yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng chuyển hóa sucrose thành 5-HMF bằng sự kết hợp giữa nhiệt và xúc tác HCl cho thấy: nhiệt độ phản ứng ảnh hưởng không đáng kể trong khoảng khảo sát, các yếu tố quyết định đến phản ứng chuyển hóa là nồng độ xúc tác, thời gian phản ứng, tỉ lệ cơ chất và chất xúc tác. Trong đó, nồng độ xúc tác là yếu tố quyết định đến phản ứng chuyển hóa sucrose thành 5-HMF. Ngoài ra, nghiên cứu đã lựa chọn được điều kiện tối ưu để chuyển hóa sucrose thành 5-HMF bằng sự kết hợp giữa nhiệt và xúc tác HCl là nhiệt độ 200°C, nồng độ HCl 2 M, thời gian phản ứng 10 phút, tỉ lệ giữa cơ chất và chất xúc tác là 1:16 (g/ml). Phản ứng chuyển hóa được thực hiện tại điều kiện tối ưu cho hiệu suất chuyển hóa sucrose thành 5-HMF cao nhất $43,34 \pm 2,23\%$.

Hiệu suất chuyển hóa sucrose thành 5-HMF ($43,34 \pm 2,23\%$) trong nghiên cứu này lớn hơn so với sự kết hợp giữa nhiệt từ bức xạ vi sóng và xúc tác TiO_2 với cơ chất fructose (hiệu suất chuyển hóa 36%) [13], sự kết hợp giữa nước, nhiệt và xúc tác TiO_2 với cơ chất fructose (hiệu suất chuyển hóa 5-HMF 20%) hoặc xúc tác ZrO_2 với cơ chất fructose (hiệu suất chuyển hóa 5-HMF 15%) [14] có thể chứng minh sucrose là một nguyên liệu tiềm năng để sản xuất 5-HMF và nguồn nhiệt và xúc tác HCl trong nghiên cứu này có thể thay thế các nguồn nhiệt và xúc tác khác để sản xuất 5-HMF với qui mô lớn.

Nghiên cứu này đã mở ra hướng mới trong nghiên cứu chuyển hóa đường thành 5-HMF và đã chỉ ra những ưu điểm của sự kết hợp giữa nhiệt và xúc tác HCl. Hơn thế nữa, nghiên cứu đã tạo nền tảng cơ bản về sự kết hợp giữa nhiệt độ và xúc tác cho các nghiên cứu tiếp theo tại Việt Nam nói

riêng và trên thế giới nói chung. Bên cạnh đó, mô hình nghiên cứu này dễ dàng áp dụng cho các nguồn liệu khác nhau như: rơm rạ, bã mía, vụn gỗ, ... là phế phẩm và phụ phẩm của nông nghiệp, lâm nghiệp, ... nhằm nâng cao hiệu quả kinh tế và giải quyết vấn đề môi trường.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Simpson, B.K., et al., Food biochemistry and food processing, ed. 2nd. 2006, Iowa (USA): A John Wiley and Sons Ltd. Publications.
- [2] F. N. D. C. Gomes, L.R.P., N. F. P. Ribeiro and M. M. V. M. Souza., Production of 5-hydroxymethylfurfural (hmf) via fructose dehydration: Effect of solvent and salting-out 2013.
- [3] Li Yong-xin, et al., In Vitro Antioxidant Activity of 5-HMF Isolated from Marine Red Alga *Laurencia undulata* in Free Radical Mediated Oxidative Systems. 2009.
- [4] van Putten, R.-J., Experimental and modelling studies on the synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from sugars. 2015.
- [5] Zaldivar J., M.A., Ingram L.O., Effect of selected aldehydes on the growth and fermentation of ethanologenic *Escherichiacoli*. 1999.
- [6] Jaroslaw Lewkowski, Synthesis, chemistry and applications of 5-hydroxymethylfurfural and its derivatives. 2001.
- [7] Pomlada Daorattanachai, S.N., et al., 5-Hydroxymethylfurfural production from sugars and cellulose in acid- and base-catalyzed conditions under hot compressed water. 2012.
- [8] F.A.O. and W.H.O., C.A.-G.S.f.F.A., Food and Agriculture Organization of the United Nations and World Health Organization, Viale delle Terme di Caracalla, 00153 Rome, Italy, 2015.
- [9] Dubois, et al., Colorimetric method for determination of sugars and related substances, analytical chemistry. 1956.
- [10] Chaplin, M.F.a.K., J.F., Carbohydrate analysis - a practical approach. 1994.
- [11] Haghparast, S., Shabanpour, B., Kashiri, H., Alipour, G. and Sudagar, M., A comparative study on antioxidative properties of carameled reducing sugars; inhibitory effect on lipid oxidative and sensory improvement of glucose carameled products in shrimp flesh. 2012.
- [12] Simpson, B.K., et al., Food biochemistry and food processing, ed. 2nd. 2006, Iowa (USA): A John Wiley and Sons Ltd. Publications.
- [13] Rodrigo Lopes de Souza, et al., 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) Production from Hexoses: Limits of Heterogeneous Catalysis in Hydrothermal Conditions and Potential of Concentrated Aqueous Organic Acids as Reactive Solvent System. 2012.
- [14] Tianfu Wang, Catalytic conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural as a potential biorenewable platform chemical. 2014.

(BBT nhận bài: 19/04/2017, hoàn tất thủ tục phản biện: 21/07/2017)