ISSN 1859-4794

TẠP CHÍ

KHOA HỌC & CÔNG NGHỆ Việt Nam

Vietnam Journal of Science and Technology - MOST

B

Tập 58 - Số 6 - Tháng 6 năm 2016

TẠP CHÍ KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

Tập 58 - Số 6 - Tháng 6 năm 2016

HỘI ĐỒNG BIÊN TẬP

Nguyễn Văn Hiệu - *Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam*

Nguyễn Việt Anh - *Trường Đại học Xây dựng*

Bùi Chí Bửu - *Viện Khoa học Kỹ thuật Nông nghiệp Miền Nam*

Vũ Dũng - *Hội Tâm lý học Việt Nam*

Trần Thọ Đạt - *Trường Đại học Kinh tế Quốc dân*

Nguyễn Đình Đức - *Trường Đại học Công nghệ - Đại học Quốc gia Hà Nội*

Vũ Minh Giang - *Đại học Quốc gia Hà Nội*

Trương Nam Hải - *Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam*

Từ Quang Hiển - *Trường Đại học Nông lâm Thái Nguyên*

Phạm Huy Khang - *Trường Đại học Giao thông Vận tải*

Phạm Gia Khánh - *Chủ tịch Hội Ghép tạng Việt Nam*

Hồ Đắc Lộc - *Trường Đại học Kỹ thuật Công nghệ TP Hồ Chí Minh*

Nguyễn Thị Mỹ Lộc - *Trường Đại học Giáo dục - Đại học Quốc gia Hà Nội*

Bành Tiến Long - *Trường Đại học Bách khoa Hà Nội*

Lê Quan Nghiệm - *Đại học Y Dược TP Hồ Chí Minh*

Mai Trọng Nhuận - *Đại học Quốc gia Hà Nội*

Nguyễn Thanh Phương - *Trường Đại học Cần Thơ*

Nguyễn Thanh Thủy - *Trường Đại học Công nghệ - Đại học Quốc gia Hà Nội*

Phạm Hùng Việt - *Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội*

EDITORIAL COUNCIL

Nguyen Van Hieu - *Vietnam Academy of Science and Technology*

Nguyen Viet Anh - *National University of Civil Engineering*

Bui Chi Buu - *Institute of Agricultural Science for Southern Vietnam*

Vu Dung - *Vietnam Association of Social Psychology*

Tran Tho Dat - *National Economics University*

Nguyen Dinh Duc - *University of Engineering and Technology - Vietnam National University, Hanoi*

Vu Minh Giang - *Vietnam National University, Hanoi*

Truong Nam Hai - *Vietnam Academy of Science and Technology*

Tu Quang Hien - *Thai Nguyen University of Agriculture and Forestry*

Pham Huy Khang - *University of Transport and Communications*

Pham Gia Khanh - *President of Vietnam Society of Organ Transplantation*

Ho Dac Loc - *Ho Chi Minh City University of Technology*

Nguyen Thi My Loc - *University of Education, Vietnam National University, Hanoi*

Banh Tien Long - *Hanoi University of Science and Technology*

Le Quan Nghiem - *University of Medicine and Pharmacy of Ho Chi Minh City*

Mai Trong Nhuan - *Vietnam National University, Hanoi*

Nguyen Thanh Phuong - *Can Tho University*

Nguyen Thanh Thuy - *University of Engineering and Technology - Vietnam National University, Hanoi*

Pham Hung Viet - *VNU University of Science*

TỔNG BIÊN TẬP
Đặng Ngọc Bảo

PHÓ TỔNG BIÊN TẬP
Nguyễn Thị Hải Hằng
Nguyễn Thị Hương Giang

TRƯỞNG BAN BIÊN TẬP
Phạm Thị Minh Nguyệt

TRƯỞNG BAN TRỊ SỰ
Lương Ngọc Quang Hưng

TRÌNH BÀY
Đinh Thị Luận

EDITOR-IN-CHIEF
Dang Ngoc Bao

DEPUTY EDITORS
Nguyen Thi Hai Hang
Nguyen Thi Huong Giang

HEAD OF EDITORIAL BOARD
Pham Thi Minh Nguyet

HEAD OF ADMINISTRATION
Luong Ngoc Quang Hung

ART DIRECTOR
Dinh Thi Luan

TÒA SOẠN
113 Trần Duy Hưng - Cầu Giấy - Hà Nội
Tel: (84.24) 39436793; Fax: (84.24) 39436794
Email: khcnvn@most.gov.vn
Tạp chí điện tử: b.vjst.vn

GIẤY PHÉP XUẤT BẢN
Số 1153/GP-BTTTT ngày 26/7/2011
Số 2528/GP-BTTTT ngày 26/12/2012

Giá: 18000đ

EDITORIAL OFFICE
113 Tran Duy Hung Str. - Cau Giay Dist. - Hanoi
Tel: (84.24) 39436793; Fax: (84.24) 39436794
Email: khcnvn@most.gov.vn
E-journal: b.vjst.vn

PUBLICATION LICENCE
No.1153/GP-BTTTT 26th July 2011
No.2528/GP-BTTTT 26th December 2012

Ảnh hưởng của đất sét biến tính bằng Polyvinyl alcohol lên tính chất của hỗn hợp polymer phân hủy sinh học Polyvinyl alcohol và tinh bột bắp Việt Nam

Đỗ Thị Vi Vi*, Trần Thảo Nguyên, Hà Thúc Chí Nhân, Hà Thúc Huy

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

Ngày nhận bài 7.9.2015, ngày chuyển phản biện 15.9.2015, ngày nhận phản biện 22.10.2015, ngày chấp nhận đăng 28.10.2015

Vật liệu nanocomposite phân hủy sinh học trên nền hỗn hợp Polyvinyl alcohol (PVA) và tinh bột bắp (TB) được gia cường bằng đất sét biến tính theo phương pháp dung dịch ở 90°C trong 4h, sau đó dung dịch được sấy khô 60°C trong 24h để tạo màng. Sự phân tán và cấu trúc của vật liệu được đánh giá thông qua phổ nhiễu xạ tia X và ảnh TEM (kính hiển vi điện tử truyền qua). Độ bền cơ lý và nhiệt của vật liệu cũng được nghiên cứu, kết quả cho thấy vật liệu nanocomposite đạt cấu trúc đan xen ở hàm lượng đất sét gia cường 3% (theo khối lượng), tính chất cơ và độ bền nhiệt của vật liệu được cải thiện đáng kể so với hỗn hợp PVA/TB không được gia cường.

Từ khóa: *đất sét, nanocomposite, phân hủy sinh học, polyvinyl alcol, tinh bột bắp.*

Chỉ số phân loại *1.4*

Effect of modified montmorillonite by polyvinyl alcohol on properties of biodegradable polyvinyl alcohol and Vietnamese corn starch blends

Summary

Biodegradable nanocomposite materials based on polyvinyl alcohol (PVA) and corn starch (CS) blends were reinforced by montmorillonite (MMT) which had been modified by PVA under the solvent method at different quantities of MMT at 90°C in 4h. Then, the films of nanocomposite materials were obtained by water evaporating in oven at 60°C in 24h. The dispersion of MMT and structure of nanocomposite were investigated by using X-ray diffraction and transmission electronic microscopy (TEM). The mechanical and thermal properties of nanocomposite were also studied in this research. The results showed the structure of obtained nanocomposite was intercalated and reinforced, and the thermal stability of nanocomposite significantly increased at 3%.wt MMT compared with PVA/CS blends.

Keywords: *biodegradable, corn starch, montmorillonite, nanocomposite, polyvinyl alcohol.*

Classification number *1.4*

Đặt vấn đề

Hỗn hợp tinh bột nhiệt dẻo và PVA thu hút được sự quan tâm trong thời gian gần đây vì rất thích hợp để phối trộn tạo nên hỗn hợp có tính chất trung gian của hai polyme này với những tính chất đáp ứng được yêu cầu sử dụng trong lĩnh vực bao bì, xây dựng… Đặc biệt, hỗn hợp này có khả năng phân hủy sinh học nên không gây ô nhiễm môi trường. Ngoài ra, PVA được chọn phối trộn với tinh bột còn vì khả năng tương hợp được dự đoán của hai polyme này thông qua các nhóm OH trên mạch, cả hai polyme đều ưa nước, đều là polyme phân hủy sinh học có độ truyền qua cao. Nghiên cứu của nhiều tác giả trên thế giới đã khẳng định hiệu quả của việc phối trộn giữa tinh bột nhiệt dẻo và PVA là rất tốt. Tuy nhiên, tính chất của hỗn hợp đơn thuần chỉ gồm hai polyme này vẫn chưa thể sánh ngang với nhựa polypropylen hoặc polyethylen. Có hai phương pháp chính thường dùng để tạo hỗn hợp tinh bột nhiệt dẻo và PVA. Phương pháp thứ nhất là khuấy trộn hỗn hợp hai polyme trong dung môi nước, gọi tắt là phương pháp dung dịch. Phương pháp thứ hai là phối trộn hỗn hợp hai polyme trực tiếp ở trạng thái nóng chảy (dùng máy đùn, máy trộn kín, máy cán…). Trong đó, phương pháp thứ nhất có hiệu quả phối trộn tốt hơn (do cả tinh bột và PVA đều là polyme tan tốt trong nước). Tác giả J.W Lawton [1] nghiên cứu tạo màng từ hỗn hợp tinh bột nhiệt dẻo và PVA bằng phương pháp dung dịch ở nhiệt độ 90°C, kết quả

*Tác giả liên hệ: Email: dtvvi @hcmus.edu.vn; Tel: 0909004658

nghiên cứu cho thấy ảnh hưởng của các loại tinh bột khác nhau đến tính chất của sản phẩm là không đáng kể. Tuy nhiên, TB với hàm lượng amylose cao sẽ cho sản phẩm có độ biến dạng và độ bền va đập cao hơn. Tác giả Siddaramaiah và các cộng sự [2] cũng dùng phương pháp dung dịch để nghiên cứu về mối quan hệ cấu trúc và tính chất của hỗn hợp tinh bột nhiệt dẻo và PVA với 10% theo khối lượng tinh bột. Hỗn hợp được khuấy trộn ở nhiệt độ 90-100^{0}C, sấy ở 60^{0}C. Kết quả cho thấy, tính chất cơ không thay đổi đáng kể, tính chất quang (độ truyền qua) giảm, kích thước tinh thể tăng, tốc độ phân hủy tăng nhanh. Tương tự, những nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng PVA (65, 75, 85 và 95%) lên tính chất cơ và nhiệt của hỗn hợp tinh bột với chất hóa dẻo là nước, axit citric, acid adipic hay glycerol cũng đã được thực hiện, bằng phương pháp nóng chảy trên máy đùn một vít [3]. Với hàm lượng PVA thấp hơn tinh bột nhiệt dẻo thì hình thái bề mặt của hỗn hợp thu được không đồng nhất. Nhưng khi hàm lượng PVA lớn hơn, hỗn hợp trở nên đồng nhất. Bên cạnh đó, khả năng phân hủy của mẫu được xác định bằng cách đo độ giảm khối lượng khi chôn trong đất 4 tuần là 85-90%. Các kết quả nêu trên hứa hẹn việc ứng dụng rộng rãi của loại polyme này. Tuy vậy, tinh bột chủ yếu là các dây protein cuộn xoắn, nên sử dụng với chất hóa dẻo thích hợp, để giảm bớt tương tác bên trong và bên ngoài của những phân tử tinh bột, làm cho chúng dẻo dai hơn. Bên cạnh đó, nhiều nghiên cứu cũng thực hiện biến tính tinh bột bằng glycerol, tạo liên kết khâu mạng để tăng tính chất cơ nhiệt như độ bền kéo tăng, nhiệt độ thủy tinh hóa (T_g) thấp, vì những giới hạn này làm giảm khả năng mở rộng ứng dụng của tinh bột trong lĩnh vực composites. Vật liệu nanocomposite có những tính chất ưu việt hơn những vật liệu khác nên chúng đang được nghiên cứu rộng rãi và bắt đầu được đưa vào ứng dụng. Việc độn khoáng sét Monmorillonite (MMT) phân tán ở kích thước nanomét vào hỗn hợp tinh bột nhiệt dẻo và PVA sẽ làm gia tăng nhiều tính chất của hỗn hợp này. Sản phẩm nanocomposite trên cơ sở hỗn hợp trên sẽ có khả năng thay thế nhựa PP, PE và dùng làm các loại bao bì có khả năng phân hủy sinh học [4-7]. Hiện tại có những nghiên cứu phối trộn đất sét với tinh bột hoặc đất sét với PVA, chẳng hạn như De Carvalho và các cộng sự [8] điều chế tinh bột nhiệt dẻo/cao lanh bằng phương pháp đan xen nóng chảy trên máy đùn hai vít. Sau đó Park và các cộng sự [9] thực hiện nghiên cứu tổng hợp nanocomposite trên cơ sở tinh bột nhiệt dẻo/khoáng sét MMT cũng bằng phương pháp nóng chảy. Kết quả nhiễu xạ tia X và ảnh TEM cho thấy, cấu trúc nano của các mẫu MMT phụ thuộc vào khả năng tương thích và tương tác giữa các polyme này, lớp silicat, và tính chất của bề mặt của lớp silicat được biến tính. Năm 1963, Greenland [10] báo cáo chế tạo đầu tiên về vật liệu PVA/MMT tổng hợp bằng phương pháp dung dịch, sử dụng dung môi là nước. Sau đó Ogata và các cộng sự [11] sử dụng cùng một kỹ thuật để sản xuất PVA/MMT composite. Gần đây, Strawhecker và Manias [12] cũng đã sử dụng phương pháp dung dịch để tạo màng PVA/MMT, kết quả nhiễu xạ tia X góc hẹp cho thấy, với hàm lượng MMT 20, 40, 60, 80 và 100% khoảng cách d_{001} giảm khi tăng hàm lượng MMT trong nanocomposite. Các ảnh TEM của mẫu nanocomposite chứa đất sét 20% cho thấy có sự tồn tại đồng thời của các lớp silicat với các lớp intercalated và exfoliated.

Do đó, việc độn khoáng sét MMT phân tán ở kích thước nanomét vào hỗn hợp tinh bột nhiệt dẻo và PVA sẽ làm gia tăng nhiều tính chất của hỗn hợp này. Sản phẩm nanocomposite trên cơ sở hỗn hợp trên sẽ có khả năng thay thế nhựa PP, PE và dùng làm các loại bao bì có khả năng phân hủy sinh học. Mặc dù đã có những nghiên cứu đưa pha gia cường đất sét vào trong PVA hoặc tinh bột, nhưng hướng nghiên cứu kết hợp đưa đất sét vào hệ phối trộn tinh bột nhiệt dẻo/PVA vẫn chưa được công bố rộng rãi trên các tạp chí chuyên ngành trên thế giới.

Vật liệu và phương pháp

Vật liệu

TB, hàm lượng amylose 27% (Việt Nam); PVA mã số 217, độ thủy phân 87-89%, độ trùng hợp khoảng DP 1750 (Kuraray Poval - Singapore); glycerol ($C_3H_8O_3$), trọng lượng phân tử 92,09 gmol^{-1}, độ tinh khiết 99,5% (Sigma Aldrich); MMT N757 (Sud-Chemie, Pháp).

Phương pháp chế tạo hỗn hợp PVA/TB, biến tính và chế tạo mẫu nanocomposite

Hỗn hợp PVA/TB được tạo màng bằng phương pháp dung dịch. Trước tiên, cho dung dịch 5% (theo khối lượng) PVA vào bình cầu; hòa tan hoàn toàn dung dịch bằng máy khuấy cơ, trong bể điều nhiệt ở nhiệt độ 90^{0}C. Đồng thời, dung dịch TB ở hàm lượng khác nhau cũng được chuẩn bị và cho từ từ vào dung dịch PVA. Hỗn hợp trên được khuấy đến khi đồng nhất. Sau khi được khuấy trong khoảng thời gian xác định 4h, hỗn hợp được đổ ra đĩa polypropylen và sấy khô ở khoảng

60^{0}C trong 24h để tạo màng.

Quy trình biến tính MMT bằng PVA được chuẩn bị bằng cách trương MMT trong nước trong 12h, ở nhiệt độ thường. PVA được hòa tan hoàn toàn trong nước cất ở 90^{0}C trong 30 phút. Huyền phù MMT được cho từ từ để đảm bảo sự phân tán đồng đều của MMT trong hỗn hợp. Hỗn hợp được khuấy tiếp tục trong 6h. Tỷ lệ biến tính MMT:PVA được thực hiện trong thí nghiệm này là 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5 về khối lượng.

Quy trình tạo mẫu nanocomposite được chuẩn bị bằng cách cho MMT biến tính vào hỗn hợp PVA/TB ở 90^{0}C, khuấy đều thêm 2h. Sau đó đổ khuôn và sấy khô tạo màng.

Các phương pháp phân tích

Màng PVA/TB và nanocomposite được ổn định 24h ở 25^{0}C, độ ẩm khoảng 50%. Mẫu được cắt với kích thước 100×10×0,2 mm theo tiêu chuẩn ASTM D882 để đo độ bền kéo, tốc độ kéo 1 mm/phút, khoảng biến dạng 30 mm. Phép đo được thực hiện trên máy đo kéo Zwick/Roell 50 kN. Các giá trị trung bình của độ bền kéo, modul, độ dãn dài được lấy trung bình từ 5 mẫu trong mỗi tỷ lệ được kiểm tra.

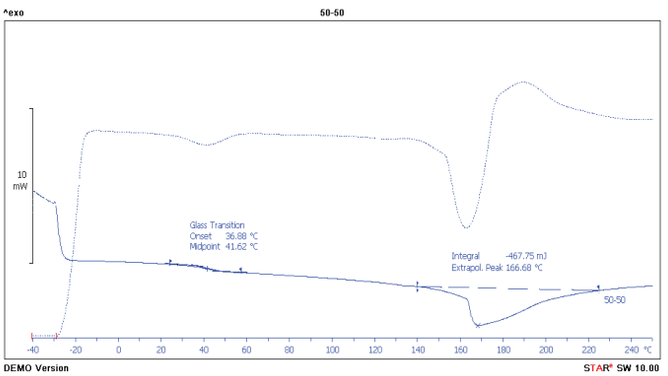
Các mẫu PVA/TB và mẫu nanocomposite đồng thời được kiểm tra DSC (phân tích nhiệt vi sai) trên máy phân tích nhiệt Mettler Toledo. Nhiệt độ được quét từ nhiệt độ phòng lên 130^{0}C để loại bỏ ảnh hưởng của quá trình lưu mẫu. Tiếp đó, nhiệt độ được giảm nhanh xuống -50^{0}C với tốc độ 40^{0}C/phút. Sau đó, nâng nhiệt trở lại từ -50^{0}C đến 250^{0}C với tốc độ gia nhiệt 10^{0}C/phút. Nhiệt độ thủy tinh hóa Tg và nhiệt độ chảy (T_m) được xác định ở đường gia nhiệt thứ 2.

Khả năng chịu nhiệt của các mẫu được đánh giá bằng phương pháp nhiệt trọng lượng (TGA), trên máy TG209-F3 Tarsus, Netzsch. Mẫu được gia nhiệt từ nhiệt độ phòng đến 600^{0}C với tốc độ 10^{0}C/phút để xác định các thành phần phân hủy của mẫu. Cấu trúc của mẫu MMT biến tính và nanocomposite được phân tích bằng nhiễu xạ tia X. Mẫu được quét với góc 2θ từ 0-40^{0}C, tốc độ quét 1^0/phút. Phép đo được thực hiện trên máy D8 Advance, Bruker, Đức.

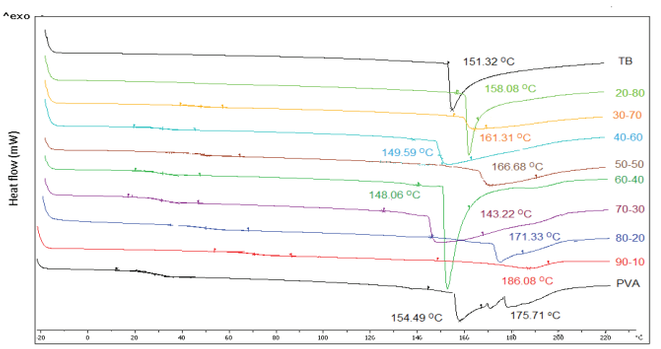
Kết quả và bàn luận

Tính chất nhiệt của hỗn hợp PVA/TB

Để xem hành vi nhiệt của hỗn hợp PVA/TB ở các tỷ lệ khác nhau, các mẫu được phân tích DSC. Quan sát giản đồ DSC của hỗn hợp PVA/TB (50/50) (hình 1) cho thấy xuất hiện một giá trị T_g và một T_m. Phương pháp này cho phép đánh giá độ tương hợp của các polyme dựa trên tính chất nhiệt của hỗn hợp như nhiệt độ thủy tinh hóa (T_g), nhiệt độ nóng chảy (T_m). Khi hai thành phần tương hợp, chúng sẽ hình thành một loại liên kết mới giữa các thành phần và khi phân tích bằng phương pháp DSC, kết quả sẽ cho một giá trị T_g và T_m trong khoảng nhiệt độ của hai thành phần. Điều này chứng tỏ, TB và PVA tương hợp khá tốt. Hơn nữa, khi thay đổi tỷ lệ thành phần về khối lượng giữa TB và PVA (hình 2), kết quả DSC tương tự nhau cho một giá trị T_g và T_m, chứng tỏ TB và PVA tương hợp ở mọi tỷ lệ phối trộn.



Hình 1: biểu đồ DSC của hỗn hợp PVA/TB (50/50)



Hình 2: biểu đồ DSC của các mẫu PVA/TB ở các tỷ lệ khối lượng khác nhau

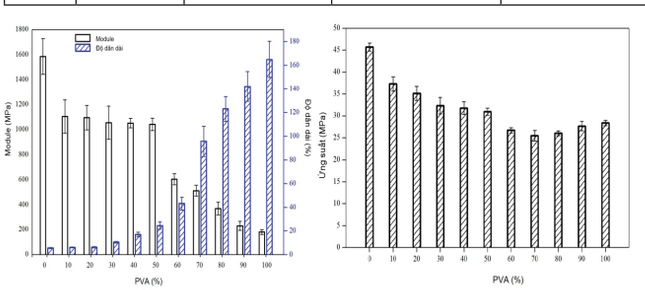
Tính chất cơ lý của hỗn hợp PVA/TB

Kết quả tính chất cơ lý của hỗn hợp PVA/TB được biểu diễn trong bảng 1 và hình 3. Tính chất cơ lý của mẫu được đánh giá thông qua các giá trị module, ứng suất và độ dãn dài thông qua phương pháp đo kéo. Tỷ lệ thành phần về khối lượng hỗn hợp PVA/TB được thay đổi từ 0 đến 100% (theo khối lượng). Kết quả cho thấy, khi tăng hàm lượng PVA, giá trị module của hỗn hợp giảm dần, đồng thời độ dãn dài tăng dần (hình 3a). Như vậy, rõ ràng do ảnh hưởng của cấu trúc mạch phân tử mà TB cứng giòn, trong khi PVA mềm dẻo hơn. Do

đó, việc tăng tỷ lệ PVA trong hỗn hợp làm cải thiện độ dãn dài và làm giảm độ cứng của hỗn hợp. Khi hàm lượng PVA tăng trên 50% (theo khối lượng) thì module của mẫu giảm nhanh và độ dãn dài tăng đáng kể. Quan sát sự thay đổi của ứng suất kéo (hình 3b), giả sử quy ước trong hỗn hợp, thành phần nào nhiều hơn đóng vai trò là chất nền (khi thành phần TB chiếm trên 50% thì TB là chất nền và ngược lại), ta thấy TB và PVA có ứng suất kéo lớn hơn các mẫu hỗn hợp khi chúng là chất nền. Vậy có thể cho rằng, liên kết giữa các mạch phân tử trong TB - TB và PVA-PVA lớn hơn liên kết trong TB - PVA. Khi so sánh từ tỷ lệ PVA/TB (10/90) đến (90/10), ta thấy giá trị ứng suất giảm dần do ứng suất kéo của TB lớn hơn PVA. Các giá trị ứng suất của các mẫu này hầu như nằm giữa khoảng giá trị ứng suất của TB và PVA, chứng tỏ TB và PVA có sự tương hợp khá tốt. Cơ chế của sự tương hợp này được cho là sự tạo liên kết hydrogen liên phân tử giữa các nhóm OH trên phân tử TB và PVA.

Bảng 1: tính chất cơ lý của hỗn hợp PVA/TB ở các hàm lượng khác nhau

Thành phần (%)		Module (MPa)	Ứng suất (MPa)	Độ dãn dài (%)
PVA	*TB*			
0	100	1586 ± 142	45,7 ± 0,9	5,5 ± 0,5
10	90	1104 ± 133	37,3 ± 1,6	6,1 ± 0,4
20	80	1094 ± 98	35,1 ± 1,6	6,1 ± 0,5
30	70	1054 ± 132	32,3 ± 1,9	10,4 ± 0,7
40	60	1051 ± 38	31,8 ± 1,5	16,9 ± 1,9
50	50	1041 ± 50	30,9 ± 0,8	24,4 ± 3,1
60	40	604 ± 44	26,7 ± 0,6	43,3 ± 5,3
70	30	513 ± 43	25,5 ± 1,2	95,7 ± 12,7
80	20	370 ± 51	26,0 ± 0,5 gauglength ,5	122,9 ± 10,5
90	10	228 ± 36	27,6 ± 1,0	142,1 ± 12,7
100	0	180 ± 19	28,4 ± 0,6	164,9 ± 15,2

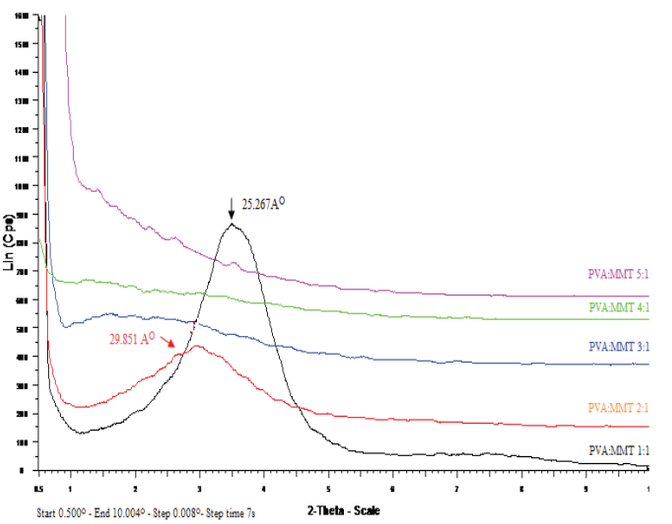


Hình 3: đồ thị (a) module và độ dãn dài, (b) ứng suất của các mẫu PVA/TB ở các tỷ lệ khác nhau

Trong nghiên cứu này, tỷ lệ PVA/TB (50/50) được chọn để thực hiện các khảo sát nhằm tăng cường tính chất cơ và nhiệt cho hỗn hợp bằng cách gia cường bằng khoáng MMT biến tính bằng PVA. Mục đích của việc chọn hỗn hợp này là do giá trị ứng suất, module và độ dãn dài không quá thấp so với TB. Đồng thời với tỷ lệ khối lượng như nhau thì ảnh hưởng của các yếu tố khảo sát sẽ tương đối đồng đều đến từng thành phần trong hỗn hợp.

Biến tính MMT bằng PVA

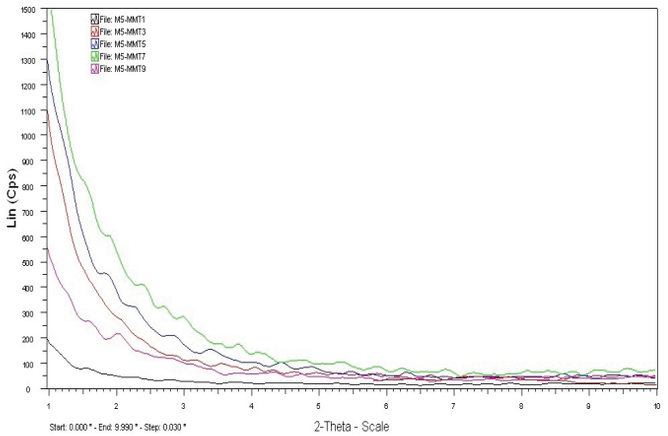
Kết quả nghiên cứu cho thấy, PVA hiệu quả trong việc biến tính khoáng sét MMT, đặc biệt làm tăng khoảng cách khoáng sét. Cụ thể, khoảng cách d_{001} của khoáng sét trước biến tính được xác định là khoảng 12,28 A^0. Khi càng tăng lượng PVA biến tính, giá trị d_{001} này càng dời về phía góc hẹp, nghĩa là khoảng cách càng được nới rộng ra. Khi tỷ lệ PVA:MMT 1:1, khoảng cách này được nới lên 25,27 A^0; ở tỷ lệ 2:1, khoảng cách này tăng lên 29,8 A^0; và khi tỷ lệ trên 3:1, ta thấy không còn xuất hiện mũi d_{001} đặc trưng của khoáng sét MMT nữa. Từ kết quả này (hình 4) cho thấy, khả năng khoáng sét bị tách ra, không còn cấu trúc xếp lớp nữa. Mục tiêu của việc biến tính này là mong muốn dưới sự hỗ trợ củ a PVA, các lớp khoáng sét được phân tán đều trong nhựa nền ở trạng thái cấu trúc đan xen hoặc tách bóc hoặc tồn tại cả đan xen và tách bóc khi gia cường vào nhựa nền PVA/TB. Trong nghiên cứu này, chúng tôi chọn tỷ lệ biến tính PVA:MMT 2:1 (tỷ lệ mà MMT chưa bị mất cấu trúc lớp hoàn toàn) để tiến hành các khảo sát tiếp theo.



Hình 4: giản đồ XRD của các mẫu MMT được biến tính bằng PVA với các tỷ lệ khối lượng biến tính PVA:MMT 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1

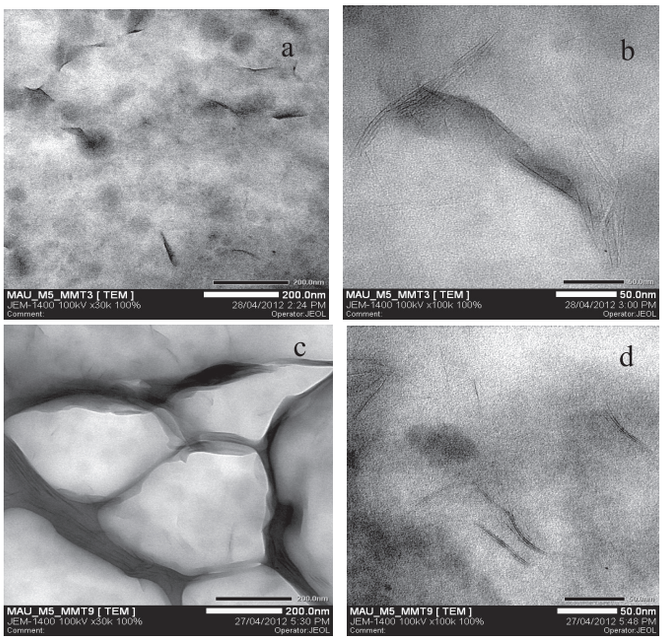
Tính chất của vật liệu nanocomposite

Các mẫu nanocomposite trên nền PVA/TB được gia cường MMT biến tính ở hàm lượng gia cường khác nhau được phân tích bởi nhiễu xạ tia X và ảnh TEM để xác định cấu trúc cũng như sự phân tán của các lớp đất sét trong nhựa nền PVA/TB. Khoảng cách d_{001} của khoáng sét MMT được đánh giá và so sánh khi tăng hàm lượng khoáng sét từ 1 đến 9% (theo khối lượng) so với hỗn hợp PVA/TB. Từ kết quả nhiễu xạ tia X (hình 5) cho thấy, trong khoảng góc quét 2θ từ 1-10^0, giá trị d_{001} của MMT biến mất. Điều này chứng tỏ, khi đất sét biến tính được cho vào trong hỗn hợp, các phân tử polyme trong hỗn hợp đã chui vào và nong các lớp đất sét ra, làm mất cấu trúc lớp đặc trưng của đất sét nên không ghi nhận được mũi khi phân tích tia X .



Hình 5: XRD của các mẫu PVA/TB được gia cường bằng khoáng sét biến tính (PVA:MMT 2:1), với hàm lượng thay đổi 1, 3, 5, 7, 9%

Để phân tích kỹ hơn về cấu trúc cũng như sự phân tán của khoáng sét trong nhựa nền PVA/TB, chúng tôi tiến hành phân tích ảnh TEM của các mẫu chứa 3 và 9% (theo khối lượng) MMT biến tính ở các kích thước 50 và 200 nm, kết quả được thể hiện trong ảnh TEM (hình 6). Khi hàm lượng MMT gia cường cho mẫu là 3% (theo khối lượng) (hình 6a, b), ta thấy MMT phân tán khá đều trong vật liệu nền, kích thước mỗi lớp MMT khoảng từ 1-10 nm. Vật liệu có thể đạt cấu trúc đan xen hoặc bán tách bóc. Khi hàm lượng MMT tăng đến 9% (theo khối lượng) (hình 6c, d) thì pha gia cường phân tán không còn đồng đều, có thể quan sát thấy hiện tượng co cụm của nhiều lớp đất sét với nhau, được thể hiện là những đường hoặc cụm màu đen, ở những vị trí tồn tại MMT có bề dày khoảng 1-10 nm, đồng thời cũng có vị trí mà MMT kết cụm có bề dày khoảng 10-50 nm. Với tỷ lệ 9% (theo khối lượng) của đất sét biến tính vật liệu ở trạng thái co cụm hoặc một phần đan xen.



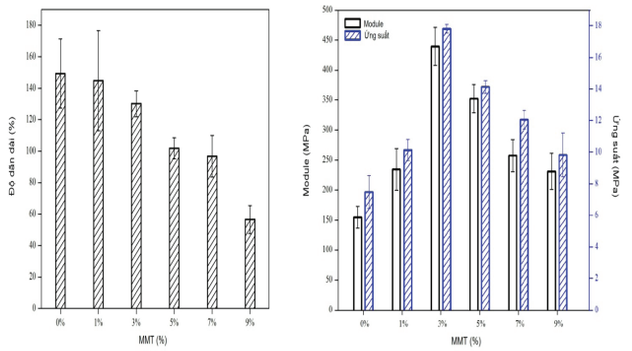
Hình 6: ảnh TEM của mẫu PVA/TB (50/50) được gia cường bằng khoáng sét MMT: (a), (b): 3% MMT; (c), (d): 9%

Tính chất cơ lý của vật liệu composite

Việc gia cường khoáng sét phân tán đều trong nhựa nền PVA/TB ở kích thước nano như quan sát được trong ảnh TEM (hình 6) và giản đồ nhiễu xạ tia X (hình 5) cho thấy, đất sét biến tính đã cải thiện đáng kể tính chất cơ của vật liệu nanocomposite với hỗn hợp ban đầu. Kết quả tính chất cơ lý của vật liệu được thể hiện trong bảng 2 và hình 7. Giá trị module và ứng suất của các mẫu có gia cường bằng MMT đều tăng so với hỗn hợp ban đầu, điều này được giải thích là các lớp đất sét được phân tán ở kích thước nanomét đã gia cường làm tăng độ cứng cũng như độ bền cho vật liệu. Chính sự tương tác giữa các vách khoáng sét với các phân tử polyme làm tăng liên kết trong vật liệu, tăng độ bền của vật liệu, đồng thời cản trở sự chuyển động của các phân tử polyme, dẫn đến độ linh động của các phân tử này giảm.

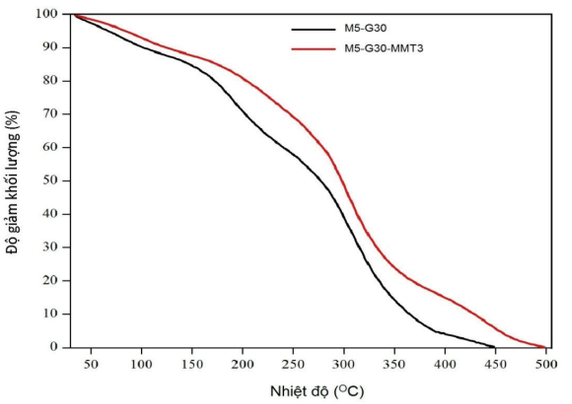
Bảng 2: kết quả đo độ bền kéo của các mẫu nanocomposite được gia cường bằng khoáng sét biến tính

Hàm lượng MMT (%)	Module (MPa)	Ứng suất (MPa)	Độ dãn dài (%)
0	154 ± 18	7,46 ± 1,04	149 ± 22
1	234 ± 35	10,13 ± 0,67	144 ± 32
3	439 ± 31	17,80 ± 0,26	130 ± 8
5	352 ± 24	14,12 ± 0,40	102 ± 7
7	257 ± 27	12,05 ± 0,59	97 ± 13
9	231 ± 30	9,82 ± 1,38	57 ± 9



(a) (b)

Hình 7: đồ thị (a) độ dãn dài, (b) ứng suất và module của hỗn hợp PVA/TB và các mẫu nanocomposite được gia cường với hàm lượng đất sét khác nhau



Hình 8: biểu đồ TGA của hỗn hợp PVA/TB và PVA/TB/MMT 3% (theo khối lượng)

Độ bền nhiệt của vật liệu composite

Việc gia cường đất sét và hỗn hợp nhựa nền PVA/TB đã làm tăng độ bền nhiệt của mẫu nanocomposite, kết quả được thể hiện ở bảng 3 và hình 8. Đối với hỗn hợp nhựa nền PVA/TB ta thấy có 3 vùng giảm khối lượng. Vùng 1 khoảng 60-170^{0}C là vùng giảm khối lượng tương ứng với sự mất nước bao quanh các phân tử TB và PVA. Vùng giảm khối lượng thứ hai trong khoảng 175-255^{0}C được cho là sự phân huỷ chủ yếu của amylose trong TB [13-14]. Vùng giảm cuối cùng sau 255^{0}C là sự phân huỷ của hydrocacbon trong amylosepectin và PVA.

Khi hỗn hợp được gia cường MMT 3% (theo khối lượng), ta thấy độ bền nhiệt của vật liệu tăng đáng kể (bảng 2). Điều này chứng tỏ rằng có sự gia tăng liên kết giữa các phân tử TB và PVA nhờ vào các lớp MMT đan xen bên trong. Ngoài ra, đất sét là pha vô cơ nên có độ bền nhiệt khá cao, khi phân tán đều vào trong nhựa nền dưới tác dụng của nhiệt độ cao, các pha phân tán đất sét sẽ hấp thu một phần nhiệt tác động lên nhựa nền, nên làm cho độ bền nhiệt lúc này cao hơn so với mẫu không được gia cường [15].

Bảng 3: nhiệt độ phân hủy của các mẫu PVA/TB và PVA/TB/MTT 3% (theo khối lượng)

Mẫu	T_{ON1} (^{O}C)	T_{END1} (^{O}C)	T_{ON2} (^{O}C)	T_{END2} (^{O}C)
M5-G30	175	255	275	450
M5-G30-MMT3	205	338	349	475

Kết luận

Vật liệu nanocomposite với pha gia cường là khoáng sét MMT được biến tính bằng PVA đã được nghiên cứu thành công. Hàm lượng MMT tối ưu để gia cường hỗn hợp PVA/TB (50/50) ở 3% (theo khối lượng), vật liệu đạt được cấu trúc đan xen (intercalation) và tính chất cơ lý, tính chất nhiệt của vật liệu được cải thiện đáng kể.

Lời cảm ơn

Nhóm tác giả xin trân trọng cảm ơn Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh đã tài trợ cho việc thực hiện nghiên cứu này thông qua đề tài mã số C2013-18-12.

Tài liệu tham khảo

[1] Lawton J.W (1996), "Effect of starch type on the properties of starch containing films", *Carbohydrate Polymers,* **29**, pp.203-208.

[2] Siddaramaiah, Baldev Raj, Somashekar R (2004), "Structure-Property Relation in Polyvinyl Alcohol/Starch Composites", *Journal of Applied Polymer Science,* **91**, pp.630-635.

[3] Huang C.Y, Kuo J.C, Yang S.Y (2006), "Effect of plasticizer on the properties of biodegradable PVA/starch", *Macromolecular Chemistry and Physics,* **207**, pp.2343.

[4] Daniel Schmidt, Deepak Shah, Emmanuel P Giannelis (2002), "New advances in polymer/layered silicate nanocomposites", *Solid State & Material Science,* **6**, pp.205-212.

[5] Micheal Alexandre, Philippe Dubois (2000), "Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials", *Material Sciences and Engineering*, **28**, pp.1-63.

[6] Peter C LeBaron, Zhen Wang, Thomas J Pinnavaia (1999), "Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview", *Applied Clay Science*, **15**, pp.11-29.

[7] Suprakas Sinha Ray, Masami Okamoto (2003), "Polymer/layered silicate nanocmomposites: a review from preparation to processing", *Progress in Polymer Science,* **28**, pp.1539-1641.

[8] De Carvalho A.J.F, Curvelo A.A.S, Agnelli J.A.M.S (2001), "A first insight on composites of thermoplastic starch and kaolin", *Carbohydrate Polymer,* **45**, pp.189-194.

[9] Park H.M, Li X, Jin C.Z, Park C.Y, Cho W.J, Ha C.K (2002), "Preparation and properties of biodegradable thermoplastic starch/clay hybrids", *Macromol Mater Eng*, **287**, pp.553-558.

[10] Greenland D.J (1963), "Adsorption of poly(vinyl alcohols) by montmorillonite", *Journal Colloid Science,* **18**, pp.647-64.

[11] Ogata N, Kawakage S, Ogihara T (1997), "Poly(vinyl alcohol)-clay and poly(ethylene oxide)-clay blend prepared using water as solvent", *Journal Applied Polymer Science,* **66**, pp.573-581.

[12] Strawhecker K.E, Manias E (2000), "Structure and properties of poly(vinyl alcohol)/Na+-montmorillonite nanocomposites", *Chem Mater,* **12**, pp.2943-2949.

[13] Yeon Hum Yun, Asoon Do Yoon (2010), "Effect of amylose contents of starches on physical properties and biodegradability of starch/PVA-blended films", *Polym. Bull,* **64**, pp.553-568.

[14] LeBaron P.C (1999), "Polymer-layered silicate nanocomposites: an Overview", *Applied Clay Science,* **15**, pp.11-29.

[15] Nguyen D.M, Vu T.T, Ha Thuc H, Ha Thuc C.N (2016), "Effect of organoclay on morphology and properties of linear lowdensity polyethylene and Vietnamese cassava starch biobased blend", *Carbohydrate Polymers,* **136**, pp.163-170.

Nghiên cứu xây dựng quy trình tạo chế phẩm có tác dụng điều hòa miễn dịch từ lá chay Bắc Bộ (*Artocarpus tonkinensis* A. Cheval. ex Gagnep.)

Trịnh Thị Thuỷ[1*], Đào Đức Thiện[1], Trần Đức Quân[1], Nguyễn Thanh Tâm[1], Trần Quan Hưng[1], Phạm Thị Ninh[1], Trần Văn Lộc[1], Trần Văn Sung[1], Lê Thị Hồng Nhung[2], Ngô Thị Thủy[3], Nguyễn Duy Như[3], Domenico V. Delfino[4]

[1]Viện Hoá học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
[2]Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội
[3]Công ty TNHH Tuệ Linh
[4]Khoa Y, Trường Đại học Tổng hợp Perugia, Italia

Ngày nhận bài 8.10.2015, ngày chuyển phản biện 15.10.2015, ngày nhận phản biện 24.11.2015, ngày chấp nhận đăng 30.11.2015

Lá chay Bắc Bộ (*Artocarpus tonkinensis* A. Chev. ex Gagnep.) được sử dụng trong y học cổ truyền Việt Nam để điều trị đau lưng và viêm khớp. Những nghiên cứu trước đây cho thấy, cặn chiết ethanol của lá chay có hoạt tính ức chế miễn dịch, chống viêm và kháng ung thư [1-6]. Bài viết này giới thiệu kết quả nghiên cứu quy trình chiết flavonoid tổng một cách hiệu quả để tạo chế phẩm từ lá chay (*A. tonkinensis*, AT2). Thành phần hóa học chính của cao chiết được xác định bằng cách sử dụng sắc ký lớp mỏng (TLC), sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) và sắc ký lỏng gắn khối phổ (HPLC-MS/MS). Quy trình chiết khá đơn giản và khả thi ở quy mô lớn, có thể dễ dàng áp dụng trong công nghiệp dược phẩm.

Việc đánh giá độc tính cấp tính và bán trường diễn của cặn chiết ethanol từ lá chay AT2 được thực hiện tương ứng trên chuột và thỏ. Trong thử nghiệm độc tính cấp tính, cho chuột uống đến liều cao nhất có thể (nồng độ và thể tích tối đa cho phép) là 42,9 g/kg trọng lượng cơ thể, nhưng chưa thấy biểu hiện triệu chứng độc tính cấp rõ rệt và không có chuột chết trong thời gian theo dõi 7 ngày sau uống mẫu thử AT2. Trong thử nghiệm độc tính bán trường diễn, cho thỏ uống AT2 liều 0,6 g/kg/ngày (lô 1) và 1,8 g/kg/ngày (lô 2) liên tục trong 8 tuần. Kết quả cho thấy: cả hai liều trên đều không làm ảnh hưởng xấu đến tình trạng chung, mức độ tăng trọng lượng và không ảnh hưởng đến các chỉ số tạo máu, chức năng gan (AST, ALT, bilirubin toàn phần, albumin, cholesterol) và chức năng thận (creatinin); không gây tổn thương rõ rệt về mặt hình thái khi quan sát đại thể các cơ quan và cấu trúc vi thể gan, thận của thỏ khi cho thỏ uống AT2 ở liều 0,6 g (lô 1) và 1,8 g/kg/ngày (lô 2) liên tục trong 8 tuần. Những kết quả này đã chứng minh rằng, AT2 có độ an toàn cao và tiếp tục chứng minh tính an toàn và hiệu quả khi sử dụng cây thuốc này trong y học cổ truyền.

Từ khóa: ***auronol glucoside, chay Bắc Bộ (autocarpus), độc tính bán trường diễn, độc tính cấp, flavonol glycosides.***

Chỉ số phân loại ***1.4***

Đặt vấn đề

Loài chay Bắc Bộ (*Artocarpus tonkinensis* A. Cheval. ex Gagnep.) thuộc họ Dâu tằm - Moraceae là cây đại mộc, mọc hoang và được trồng phổ biến ở các tỉnh miền Bắc nước ta như Bắc Ninh, Bắc Giang, Tuyên Quang, Hà Giang, Thanh Hoá. Lá và rễ cây chay được thu hái hầu như quanh năm để dùng làm thuốc; vỏ và rễ màu đỏ dùng để ăn trầu. Theo kinh nghiệm dân gian, nước sắc lá chay dùng để chữa đau lưng và viêm khớp dạng thấp rất tốt [2]. Trong chiến tranh, lá chay được dùng để điều trị bệnh liên quan đến tự miễn như nhược cơ, lupus ban đỏ cho bộ đội. Mặc dù cây chay đã được sử dụng trong dân gian từ rất lâu, nhưng cho đến nay chưa có công trình nào nghiên cứu một cách bài bản về tính an toàn của cây này. Phan Chúc Lâm, Phan Thị Phi Phi và cộng sự đã sử dụng dịch chiết thô của lá chay Bắc Bộ trong việc điều trị bệnh nhược cơ, một bệnh có nguyên nhân do quá mẫn cảm và làm chất chống thải ghép cho các ca

**Tác giả liên hệ: Tel: 0978987562; Email: thuy@ich.vast.vn*

Study on technical procedure for producing a preparation with immune-regulation activity from *Artocarpus tonkinensis* leaves

Summary

***Artocarpus tonkinensis* A. Chev. ex Gagnep. leaves have been used in Vietnamese traditional medicine for the treatment of backache and joint disorders. The aqueous ethanol extract of A. *tonkinensis's* leaves has been developed in Vietnam as herbal functional food and medicine due to its various biological activities including immunosuppressive, anti-inflammation, and anticancer. This study determined the efficient extraction of total flavonoids from the leaves of *A. tonkinensis* (AT). Active components including two rare auronol glucosides and flavonol glycosides were analyzed using TLC, HPLC and HPLC-MS/MS.**

Furthermore, the authors evaluated the toxicological properties of an ethanolic extract from *A. tonkinensis* leaves (AT2), including acute and sub-chronic toxicity to mice and rabbits, respectively. In acute toxicity test, AT2 showed no effect on survival, clinical observations, macroscopic examination of organs, body weight or food, and water consumption. In sub-chronic toxicity assay, AT2 did not change behaviors, body weight, and histopathological assessment of kidney and liver. Moreover, most of biochemical and hematological parameters remained unchanged. In conclusion, the results of preclinical toxicological investigation indicated that the AT2 well tolerated both acute and subchronic administration. These results demonstrated a wide margin of safety for the therapeutic use of *A. tonkinensis* products and further evidenced the efficacy of the traditional use of this medicinal plant.

***Keywords:* acute toxicity, artocarpus tonkinensis, auronol glucosides, flavonol glycosides, sub-chronic toxicity.**

***Classification number* 1.4**

cấy ghép da trên chuột thực nghiệm [1]. Nghiên cứu trước đây của chúng tôi cho thấy, thành phần hóa học của vỏ chay Bắc Bộ là các hợp chất triterpenoids, oxyresveratrol, catechin và artotonkin [3]. Trong khi thành phần chủ yếu từ rễ chay thu ở Trung Quốc là các hợp chất isoprenyl flavonoid như artotonins A và B [4]. Kết quả nghiên cứu trước đây cho thấy, cặn chiết ethyl acetat từ lá chay có tác dụng kháng viêm khi thử trên chuột thực nghiệm bị gây viêm khớp bằng collagen [5], trong khi cặn chiết *n*-butanol có hoạt tính ức chế miễn dịch rất tốt khi thử nghiệm bằng phương pháp kích thích chuyển dạng lympho bào (lymphocyte stimulation reaction) [6]. Đi sâu nghiên cứu thành phần hóa học định hướng hoạt tính sinh học, hai chất thuộc nhóm auronol glucosid ít gặp trong tự nhiên là maesopsin 4-*O*-β-D-glucopyranosid (hovetrichosid C, **1**), alphitonin 4-*O*-β-D-glucopyranosid (**2**) và ba hợp chất glucosid khác là kaempferol 3-O-glucopyranosid (astragalin, **3**), artonkin-4'-*O*-β-D-glucopyranosid (**4**), benzyl-O-*O*-β-D glucopyranosid (**5**) và catechin đã được phân lập, xác định cấu trúc [7-8]. Kết quả thử hoạt tính ức chế miễn dịch bằng phương pháp chuyển dạng lympho bào cho thấy, các glycoside được tách ra đều có hoạt tính ức chế miễn dịch rất tốt khi thử nghiệm bằng phương pháp kích thích chuyển dạng lympho bào (lymphocyte stimulation reaction) khi so sánh với cyclosporin A, là thuốc đang được sử dụng rộng rãi để chống thải ghép hoặc điều trị các bệnh tự miễn. Điều thú vị là chất astragalin (**3**) có tác dụng ức chế miễn dịch ở nồng độ cao nhưng lại có hoạt tính tăng cường miễn dịch ở nồng độ thấp, tức là có hoạt tính điều hòa miễn dịch [6, 8]. Ngoài ra chất hovetrichosid C (**1**) còn có tác dụng kìm hãm tăng sinh tế bào ung thư tủy xương cấp (OCI-AML) rất tốt và có tính chọn lọc cao [9]. Kết quả nghiên cứu về hóa học định hướng hoạt tính cho thấy, hầu hết các hợp chất có trong dịch chiết phân cực của lá chay đều có hoạt tính tốt và không gây tác dụng phụ. Điều này đã khích lệ chúng tôi nghiên cứu tạo chế phẩm định hướng ứng dụng điều trị các bệnh tự miễn như viêm khớp dạng thấp, lupus ban đỏ và hỗ trợ điều trị ung thư. Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu quy trình điều chế chế phẩm và độc tính cấp, bán trường diễn trên động vật của chế phẩm tạo được.

Phương pháp nghiên cứu và thực nghiệm

Điều chế chế phẩm AT2

Nguyên liệu: mẫu chay thu tại chùa Tam Trinh, Bạch Mai, Hà Nội (10.2013). Tên cây do ThS Nguyễn Thế Anh xác định, tiêu bản (số AT2013-VHH) được lưu giữ tại Viện Hoá học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Mẫu thu về được tách riêng lá và cành, loại bỏ lá vàng úa, phơi khô tự nhiên và sấy lại ở nhiệt độ 55-60^{0}C đạt độ ẩm 10-12%, sau đó xay nhỏ.

Thiết bị, hóa chất: thiết bị chiết được chế tạo bằng thép không gỉ, dung tích 150 l, có khuấy; thiết bị cất dung môi dung tích 150 l. Cồn (EtOH) thực phẩm được dùng làm dung môi chiết. Sắc ký cột: nhựa Diaion HP-20, Sephadex LH-20 cho cột đầu, silicagel 60, 40-63 µm (Merck) cho các cột tiếp theo. Sắc ký lớp mỏng: silicagel 60 F-254 (Merck). Sắc ký lỏng hiệu năng cao gắn khối phổ: thiết bị LC/MS/MS Xevo-TQMS Waters - Mỹ. Cột: UPLC C18 cỡ hạt 1,7 µm, 2,1 x 150 mm; pha động: MeOH-H_2O 0,1% focmic acid. Chế độ chạy Gradient theo tỷ lệ MeOH tăng dần từ 10 đến 100% trong thời gian 25 phút. Tốc độ dòng 0,25 ml/phút. Điều kiện phân tích MS: nguồn ion hóa ESI, điện thế nguồn 3,2 kV, nhiệt độ buồng ion hóa 180^{0}C, áp suất khí Nitơ 500 l/h, khí trơ cho MS2 là Argon 8 psi. Mode đo Positive ions, fullscan toàn dải khối từ *m/z* 100 đến *m/z* 1300, tốc độ quét phổ 5000 amu/s. Các loại phổ được đo tại Viện Hoá học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Quy trình tạo chế phẩm: 30 kg lá chay đã xay nhỏ được nạp vào thiết bị chiết có gia nhiệt, dung tích 150 l, có khuấy. Cho 120 l dung môi cồn 70% và khuấy trong 6 giờ ở nhiệt độ 50-60^{0}C x 3 lần; lọc và gộp dịch chiết, cất loại dung môi ethanol dưới áp suất giảm, thu được cao ethanol dạng sền sệt. Cao này được sấy trong tủ sấy chân không ở 50-60^{0}C thu được cao khô, ký hiệu AT 2 (4,52 kg, hiệu suất 15,1%, so với mẫu lá khô). Cao chiết AT2 dạng bột, có màu vàng sẫm, tan tốt trong EtOH và nước.

Phân lập hoạt chất từ chế phẩm AT2: hòa tan cặn AT2 (100 g) trong nước cho đến khi tan hoàn toàn (tỷ lệ 100 g cặn/300 ml H_2O), chiết phân lớp với *n*-hexan (x 4 lần); phần không tan trong *n*-hexan được đưa lên cột trao đổi ion với nhựa Diaion HP-20. Rửa cột bằng nước khử ion thu được phân đoạn 1 (pđ A1), hỗn hợp nước khử ion/MeOH (tỷ lệ 1:1, v/v) thu được phân đoạn 2 và 3 (A2, A3), với MeOH thu được phân đoạn 4 (A4). Sau khi kiểm tra qua sắc ký lớp mỏng silicagel, hệ dung môi EtOAc-MeOH-H_2O (65:5:3, v/v/v) phân đoạn chứa phần lớn flavonol glycosid (pđ A3) được hòa tan trong lượng vừa đủ MeOH và đưa lên cột Sephadex LH-20, dung môi MeOH thu được 4 phân đoạn (A3.1-A3.4). Phân đoạn chính A3.3 chứa nhiều chất chính, được kiểm tra bằng sắc ký lớp mỏng silicagel với hệ dung môi EtOAc-MeOH-H_2O (65:5:3, v/v/v) được hòa tan trong EtOAc-MeOH (1:1, v/v) lượng vừa đủ và đưa lên cột silicagel, giải hấp bằng hệ dung môi EtOAc-MeOH-H_2O (65:5:2, v/v/v) thu được 5 phân đoạn (A3.3.1-A3.3.5). Phân đoạn A3.3.3 chứa hai chất chính là phân đoạn giàu flavonol glycoside được xác định bằng sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC). Làm sạch lại các phân đoạn bằng sắc ký cột với chất mang và dung môi thích hợp, thu được các chất sạch có số thứ tự 1-8. Các chất này được dùng để thử hoạt tính (*in vitro, in vivo*) và làm chất đối chứng để xác định hàm lượng một số chất chính chứa trong chế phẩm AT2.

Đánh giá tính an toàn của chế phẩm AT2 trên động vật thực nghiệm

Độc tính cấp:

Động vật: chuột nhắt trắng chủng *Swiss* (đực và cái), cả 2 giống khỏe mạnh, trọng lượng 20,0 ± 2,0 g, do Viện Vệ sinh dịch tễ trung ương cung cấp.

Thực nghiệm: hòa tan mẫu AT2 bằng nước cất thành các nồng độ khác nhau, cho chuột uống với thể tích đồng nhất, mỗi lần 0,25 ml/10 g trọng lượng chuột. Lượng AT2 uống trong ngày được chia làm 2 lần, uống cách nhau 2 giờ.

Chuột nhắt trắng được chia ngẫu nhiên thành từng lô (10 con/lô). Cho uống thuốc thử với liều tăng dần từ liều cao nhất không gây chết chuột đến liều thấp nhất gây chết 100% chuột. Chuột được nhịn ăn 12 giờ trước khi uống thuốc, vẫn uống nước đầy đủ. Theo dõi số chuột chết trong 72 giờ đầu và tình trạng chung của chuột trong suốt 7 ngày sau uống thuốc thử (ăn uống, hoạt động, bài tiết...). Những chuột chết trong 2 giờ đầu được mổ để quan sát đại thể các cơ quan. Xác định LD_{50} theo tỷ lệ chuột chết trong 72 giờ đầu sau uống mẫu thử theo phương pháp Litchfield - Wilcoxon [10, 11]

Độc tính bán trường diễn:

Độc tính bán trường diễn được đánh giá trên thỏ theo đường uống [11].

Động vật: thỏ chủng *Newzealand White* (đực và cái), lông trắng, cả 2 giống khoẻ mạnh, trọng lượng 1,8-2,2 kg (Trung tâm Nghiên cứu dê và thỏ Sơn Tây cung cấp). Động vật được nuôi trong phòng thí nghiệm từ 3 ngày trước và trong suốt thời gian nghiên cứu bằng thức ăn chuẩn dành cho động vật thí nghiệm (do Viện Vệ sinh dịch tễ trung ương và Công ty liên doanh Guyomarc'h - VCN sản xuất), uống nước tự do.

Thỏ được chia làm 3 lô (10 con/lô), mỗi con nhốt riêng một chuồng:

- Lô chứng: uống nước lọc 3 ml/kg/ngày.

- Lô trị 1: uống AT2 liều 0,6 g/kg/ngày *(liều có tác dụng tương đương liều dùng trên người, tính theo hệ số 3).*

- Lô trị 2: uống AT2 1,8 g/kg/ngày *(gấp 3 lần lô trị 1).*

Thỏ được uống nước hoặc mẫu thử với thể tích đồng nhất 3 ml/kg/ngày trong 8 tuần liền, mỗi ngày một lần vào buổi sáng.

Các chỉ tiêu theo dõi trước và trong quá trình nghiên cứu:

- Tình trạng chung, trọng lượng của thỏ.

- Đánh giá chức năng tạo máu thông qua số lượng hồng cầu, hàm lượng hemoglobin, hematocrit, thể tích trung bình hồng cầu, số lượng bạch cầu, công thức bạch cầu và số lượng tiểu cầu.

- Đánh giá chức năng gan thông qua định lượng một số enzym và chất chuyển hoá trong máu: ALT, AST, bilirubin toàn phần, albumin và cholesterol toàn phần.

- Đánh giá chức năng thận thông qua định lượng creatinin huyết thanh.

Các thông số theo dõi được kiểm tra vào trước lúc uống mẫu thử, sau 4 và 8 tuần uống mẫu thử.

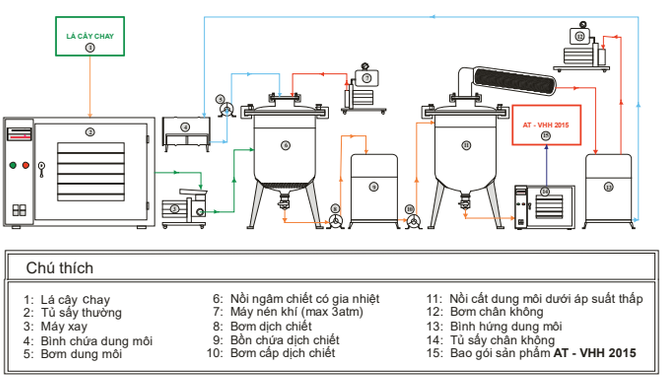
- Mô bệnh học: sau 8 tuần uống mẫu thử, thỏ được mổ để quan sát đại thể toàn bộ các cơ quan. Kiểm tra ngẫu nhiên cấu trúc vi thể gan, thận của 30% số thỏ ở mỗi lô.

Các số liệu nghiên cứu được xử lý thống kê theo phương pháp t-test Student và test "trước - sau". Số liệu được biểu diễn dưới dạng: $X \pm SD$. Sự khác biệt có ý nghĩa khi $p < 0,05$. Độc tính cấp và bán trường diễn được thực hiện tại Bộ môn Dược lý, Trường Đại học Y Hà Nội.

Kết quả và thảo luận

Xây dựng quy trình chiết tạo chế phẩm từ lá chay Bắc Bộ (A. tonkinensis)

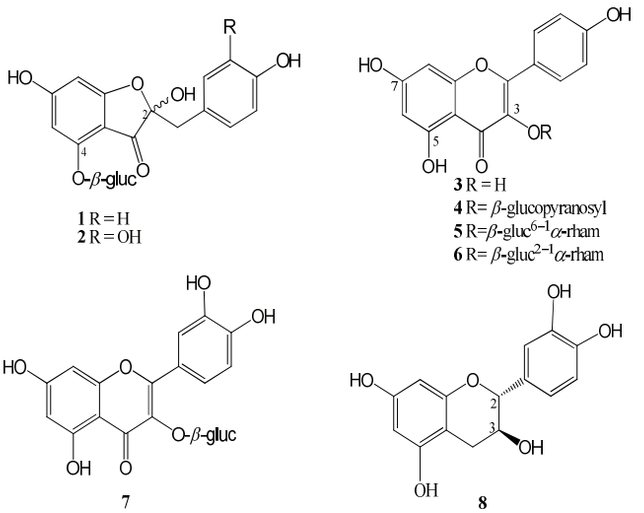
Dân gian Việt Nam thường dùng nước sắc lá chay để điều trị viêm khớp dạng thấp. Kết quả nghiên cứu trước đây đã chỉ ra rằng, các hợp chất có hoạt tính tốt đều thuộc nhóm chất flavonoid glycoside, tan tốt trong dung môi phân cực như EtOH, nước [6-8]. Để tìm dung môi chiết một cách hiệu quả các chất này từ lá chay (*A. tonkinensis*), hỗn hợp dung môi methanol và ethanol (MeOH, EtOH) và nước ở ba nồng độ khác nhau (90, 70 và 50%, v/v) đã được thử nghiệm quy mô phòng thí nghiệm. Kết quả cho thấy, hỗn hợp MeOH-H_2O và EtOH-H_2O (70:30, v/v) cho hiệu suất chiết cao và ít chất màu chlorophin. Nhưng ethanol an toàn hơn methanol, nên ethanol 70% được chọn để thử nghiệm ở quy mô pilot. Khảo sát chiết bằng hỗn hợp EtOH 70% ở ba nhiệt độ khác nhau (25-35^{0}C, 50-60^{0}C và 80-90^{0}C) cho thấy, lượng cặn thô tăng khi gia nhiệt, nhưng tăng không đáng kể ở nhiệt độ 80-90^{0}C. Để tiết kiệm năng lượng và tránh phân hủy hoạt chất, chúng tôi đã chọn được thông số cho quá trình chiết là: EtOH 70%, tỷ lệ mẫu/dung môi (lần 1: 1/5, lần 2 và 3: 1/4), nhiệt độ 50-60^{0}C, thời gian cho mỗi lần chiết khoảng 6 h (hình 1). Quy trình thử nghiệm được lặp lại 3 mẻ, mỗi mẻ chiết 3 lần, loại dung môi dưới áp suất giảm, sấy khô thu được 4,52 kg/mẻ, hiệu suất trung bình là 15,1% (so với nguyên liệu lá khô).



Hình 1: sơ đồ điều chế chế phẩm AT2 từ lá chay Bắc Bộ (A. tonkinensis)

Bằng phương pháp sắc ký cột lặp lại trên chất mang và dung môi rửa giải thích hợp đã phân lập được 8 chất sạch từ cặn AT2. Bằng các phương pháp phổ kết

hợp như phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR), phổ khối (MS) và so sánh với số liệu đã công bố đã xác định được cấu trúc của các chất là: maesopsin 4-*O*-β-D-glucoside (hovetrichoside C) (**1**), alphitonin-*O*-β-D-glucoside (**2**), kaempferol (**3**), astragalin (kaempferol 3-*O*-*β*-D-glucopyranoside) (**4**), kaempferol 3-rutinosid (**5**), kaempferol 3-neohesperidoside (**6**), quercetin 3-O-β-D-glucopyranoside (**7**), catechin (**8**) (hình 2) [6, 8].



1: maesopsin 4-O-β-D-glucopyranoside (hovetrichoside C); 2: alphitonin- O-β-D-glucopyranoside; 3: kaempferol; 4: astragalin; 5: kaempferol 3-rutinoside; 6: kaempferol 3-neohesperidoside; 7: quercetin 3- O-β-D-glucopyranoside; 8: catechin

Hình 2: cấu trúc một số chất chính được xác định từ lá chay Bắc Bộ

Việc phân tích phổ để xác định cấu trúc của các chất **5**, **6**, **7**, quercetin 3-rutinosid và afzelechin-(4α→8)-catechin-3-O-β-D-glucopyranoside sẽ được công bố trong một bài báo khác [12]. Các chất này được dùng làm chất đối chứng trong phân tích thành phần hóa học chế phẩm AT2 bằng phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao gắn khối phổ (HPLC-ESI-MS). So sánh thời gian lưu, khối lượng phân tử với chất đối chứng, đã xác định được thành phần hóa học chính của chế phẩm AT2 (bảng 1). Theo kết quả nghiên cứu trước đây của chúng tôi và tra cứu tài liệu, hầu hết các hợp chất phenol glycoside trên đều có hoạt tính sinh học tốt. Theo đó, chất chính hovetrichoside C, astragalin có hoạt tính kháng ung thư, kháng viêm và ức chế miễn dịch tốt [6, 9, 13]. Vì vậy, cặn chiết EtOH 70% (AT2) được đánh giá độ an toàn và tác dụng kháng viêm *in vivo* mà không cần phải tách riêng từng chất sạch [14].

Bảng 1: các chất chính trong chế phẩm AT2 được xác định bằng phổ khối HPLC/ESI-MS

Chất số	Tên chất	Peak ion phân tử (*m/z*)*	Công thức phân tử	Tài liệu tham khảo
1	hovetrichoside C	473 $[M+Na]^+$	$C_{21}H_{22}O_{11}$	[6]
2	alphitonin-*O*-β-D-glucopyranoside	489 $[M + Na]^+$	$C_{21}H_{22}O_{12}$	[6]
3	kaempferol	287 $[M+H]^+$	$C_{15}H_{10}O_6$	[12, 14]
4	astragalin	449 $[M+H]^+$	$C_{21}H_{20}O_{11}$	[6]
5	kaempferol 3-rutinoside	617 $[M+Na]^+$	$C_{27}H_{30}O_{15}$	[14, 15]
6	kaempferol 3-neohesperidoside	617 $[M+Na]^+$	$C_{27}H_{30}O_{15}$	[15]
7	quercetin 3-O-β-D-glucopyranoside	465 $[M+H]^+$	$C_{21}H_{20}O_{12}$	[14]
8	catechin	291 $[M+H]^+$	$C_{15}H_{14}O_6$	[8]

** Peak tại m/z so sánh với chất đối chứng tách được và số liệu đã công bố [14]*

Đánh giá độ an toàn của chế phẩm AT2

Độ an toàn của chế phẩm AT2 được đánh giá qua kết quả thử độc tính cấp trên chuột và độc tính bán trường diễn trên thỏ. Độc tính cấp và giá trị LD_{50} trên chuột nhắt trắng bằng đường uống được xác định theo phương pháp của Litfield-Wilcoxon [10], Cristiani Bürger và cộng sự [11]. Theo đó, 6 lô chuột nhắt trắng được uống chế phẩm AT2 với liều tăng dần từ 21,4 g/kg đến liều cao nhất (42,9 g/kg). Sau khi uống lần đầu, không quan sát thấy biểu hiện bất thường nào của chuột ở tất cả các lô. Sau khi uống mẫu thử lần thứ hai, chuột có biểu hiện mệt, nằm yên hoặc ít hoạt động, ăn uống ít. Chuột uống AT2 liều càng cao, biểu hiện triệu chứng càng rõ. Ngày hôm sau tất cả chuột đều trở lại bình thường, không có chuột nào chết trong vòng 72 giờ sau khi uống mẫu thử. Tiếp tục theo dõi trong 7 ngày sau uống mẫu thử, thấy chuột vẫn khỏe mạnh, ăn uống, hoạt động, bài tiết bình thường và không có biểu hiện gì đặc biệt. Vì vậy, chưa xác định được độc tính cấp trên chuột nhắt trắng, chưa tính được LD_{50} và chế phẩm AT2 được cho là không gây độc cấp.

Về độc tính bán trường diễn cho thấy, với 2 liều thử nghiệm là uống AT2 liều 0,6 g/kg/ngày (liều có tác dụng tương đương liều dùng trên người, tính theo hệ số 3) và liều 1,8 g/kg/ngày (liều cao gấp 3 lần liều điều trị) trong suốt thời gian thí nghiệm, tình trạng chung của 3 lô thỏ đều hoạt động bình thường, nhanh nhẹn, mắt sáng, lông mượt, ăn uống tốt, phân khô và không nhận thấy biểu hiện gì đặc biệt trong suốt thời gian thử nghiệm. Sau 4 và 8 tuần uống AT2, trọng lượng thỏ, các chức năng tạo máu (số lượng hồng cầu, hàm lượng huyết sắc tố, hematocrit, thể tích trung bình hồng cầu,

số lượng bạch cầu, công thức bạch cầu và số lượng tiểu cầu), chức năng gan (nồng độ albumin, cholesterol và bilirubin toàn phần), chức năng thận (hàm lượng creatinin trong máu thỏ) không có sự thay đổi khác biệt so với lô chứng và so với trước khi uống AT2. Quan sát các cơ quan tim, phổi, gan, lách, tụy, thận và hệ thống tiêu hoá của tất cả các thỏ thực nghiệm, sau 8 tuần uống mẫu thử AT2 đều không thấy có thay đổi bệnh lý nào, không gây tổn thương rõ rệt về mặt hình thái khi quan sát đại thể và cấu trúc vi thể gan và thận của thỏ.

Kết luận

Nghiên cứu đã xây dựng được quy trình chiết lá chay an toàn, khả thi ở lượng lớn, hiệu suất chiết đạt 15,1% so với khối lượng lá khô. Cao chiết chứa các hợp chất flavonoid glycoside có nhiều hoạt tính tốt. Cao chiết AT2 với liều thử cao nhất là 42,9 g/kg, nhưng chưa xác định được độc tính cấp. Các nghiên cứu về độc tính, bán trường diễn ở mức liều 0,6 g/kg và 1,8 g/kg chế phẩm AT2 được coi là an toàn. Cao chiết lá chay rất có tiềm năng làm nguyên liệu để bào chế thực phẩm chức năng và thuốc, nhằm hỗ trợ điều trị một số bệnh liên quan đến miễn dịch.

Lời cảm ơn

Nhóm nghiên cứu xin chân thành cảm ơn Bộ Khoa học và Công nghệ và Bộ Ngoại giao Italia (Italian Ministero degli Esteri and AIRC) đã hỗ trợ thông qua nhiệm vụ hợp tác quốc tế Việt Nam - Italia (MS. 1/39/2013/NDT); cảm ơn Bộ môn Dược lý, Trường Đại học Y Hà Nội trong quá trình thử độc tính.

Tài liệu tham khảo

[1] Lam P.C, Phi P.T.P, Ha N.T.V, Anh P.T, Chinh T.T (1994), "Anapathological changes in spleen, thymus and bone-marrow of mice treated by products of traditional medicine plant (DY1)", *Revue Pharmaceutique,* **2**, pp.51-55.

[2] Đỗ Tất Lợi (1991), *Những cây thuốc và vị thuốc Việt Nam*, Nxb Khoa học và Kỹ thuật, tr.597.

[3] Lien T.P, Ripperger H, Porzel A, Sung T.V, Adam G (1998), "Constituents of Artocarpus tonkinensis*"*, *Die Pharmazie*, **53**, p.353.

[4] Ma J.P, Qiao X, Pan S, Shen H, Zhu G.F, Hou A.J (2010), "New isoprenylated flavonoids and cytotoxic constituents from Artocarpus tonkinensis*", J. A. Nat. Pro. Res.,* **12**, pp.586-592.

[5] Ngoc D.T.N, Catrina A.I, Lundberg K, Harris H.E, Ha N.T, Anh P.T, Larsson P (2005), "Inhibition by *Artocarpus tonkinensis* of the development of collagen-induced arthritis in rats", *Scandinavian Journal of Immunology,* **61**, pp.234-241.

[6] Thuy T.T, Amperdick C.K, Ninh P.T, Lien T.P, Thao T.T.P, Sung T.V (2004), "Immunosuppressive auronol glycosides from Artocarpus tonkinensis*"*, *Die Pharmazie*, **59**, pp.297-300.

[7] Dang D.T.N, Eriste E, Liepinsh E, Thuy T.T, Erlandsson-Harris H., Sillard R., Larsson P (2009), "A novel anti-inflammatory compounds, artonkin-4'-O-glucoside, from the leaveas of *Artocarpus tonkinensis* suppresses experimentally induced arthritis*"*, *Scandinavian Journal of Immunology*, **69(2),** pp.110-118.

[8] Dung L.K., Thuy T.T, Sung T.V, Ninh P.T (2004), "Phenol glycosides from Vietnamese Artocarpus tonkinensis*", Journal of Materia Medica-Hanoi*, **9(1),** pp.2-6.

[9] Pozzesi N, Pierangeli S, Vacca C, Falchi L, Pettorossi V, Martelli M.P, Thuy T.T, Ninh P.T, Liberati A.M, Riccardi C, Sung T.V, Delfino D.V (2011), "Maesopsin 4-O-β-D-glucoside, a natural compound isolated from the leaves of *Artocarpus tonkinensis*, inhibits the growth of acute myeloid leukemia cells: a gene expression profile study", *Journal of Chemotherapy,* **23(3)**, pp.150-157.

[10] Litfield, Wilcoxon (1949), "A simplified method of evaluating dose effect experiments", *Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*, **96(2),** pp.99-113.

[11] Cristiani Bürger, Doris Raquel Fischer, Dórys Angela Cordenunzzi, Anna Paula de Borba Batschauer, Valdir Cechinel Filho, Adair Roberto dos Santos Soares (2005), "Acute and subacute toxicity of the hydroalcoholic extract from *Wedelia paludosa* (Acmela brasiliensis) in mice", *J Pharm Pharmaceut Sci*, **8(2)**, pp.370-373.

[12] Thuy T.T, Thien D.D, Dung L.T.K, Sung T.V, Delfino D (2015), *Flavonol and proanthocyanidin glycosides from the leaves of Artocarpus tonkinensis,* Quimica Nova.

[13] Fengyang Li, Dejie Liang, Zhengtao Yang, Tiancheng Wang, Wei Wang, Xiaojing Song, Mengyao Guo, Ershun Zhou, Depeng Li, Yongguo Cao, Naisheng Zhang (2013), "Astragalin suppresses inflammatory responses via down-regulation of NF-κB signaling pathway in lipopolysaccharide-induced mastitis in a murine model", *International Immunopharmacology*, **17(2)**, pp.478-482.

[14] Sen Lin, Qinqin Zhu, Lingrong Wen, Bao Yang, Guoxiang Jiang, Haiyan Gao, Feng Chen, Yueming Jiang (2014), "Production of quercetin, kaempferol and their glycosidic derivatives from the aqueous-organic extracted residue of litchi pericarp with Aspergillus awamori", *Food Chemistry,* **145***,* pp.220-227.

[15] Kohei Kazuma, Naonobu Noda, Masahiko Suzuki (2003), "Malonylated flavonol glycosides from the petals of Clitoria ternatea", *Phytochemistry*, **62(2),** pp.229-237.

Hạn hán năm 2015-2016 trên hai lưu vực sông chính ở Tây Nguyên

Lương Hữu Dũng[1*], Trịnh Thu Phương[2], Nguyễn Lê Giang[1]

[1]Viện Khoa học Khí tượng thủy văn và Biến đổi khí hậu

[2]Trung tâm Dự báo Khí tượng thủy văn Trung ương

Ngày nhận bài 18.3.2016, ngày chuyển phản biện 21.3.2016, ngày nhận phản biện 11.4.2016, ngày chấp nhận đăng 21.4.2016

Những năm gần đây, tại Việt Nam, hạn hán xảy ra ở nhiều nơi. Từ cuối năm 2014 đến nay, do ảnh hưởng của hiện tượng ELNINO kéo dài, thời tiết diễn biến bất thường; trong năm 2015, nhiều khu vực không có mưa lớn, lượng dòng chảy trên các sông, suối ở hầu hết các vùng đều thiếu hụt so với trung bình nhiều năm (TBNN), đặc biệt là khu vực miền Trung và Tây Nguyên [1]. Ở Tây Nguyên, năm 2015 dòng chảy có xu thế giảm và thiếu hụt so với TBNN từ 30-70%, dung tích trữ của các hồ chứa thủy lợi đều ở mức thấp hơn so với dung tích thiết kế, trung bình đạt khoảng 50-60%, một số hồ đã trơ đáy hoặc cạn tới mực nước chết [2]. Đến đầu năm 2016, tình hình hạn hán được đánh giá có diễn biến phức tạp và gay gắt hơn năm 2015 do lượng mưa có khả năng ở mức thấp hơn so với TBNN khoảng 20-50% [3]. Để có cái nhìn tổng quan về vấn đề này, bài báo trình bày kết quả phân tích đặc điểm nguồn nước trên hai lưu vực chính ở Tây Nguyên trong năm 2015-2016.

Từ khóa: ***hạn, tài nguyên nước.***

Chỉ số phân loại *1.7*

Drought in years 2015-2016 in the two major river basins in the Central Highlands

Summary

In recent years, droughts and water shortages have occurred in many regions of Vietnam. Since late 2014, because of ELNINO phenomenon extension and abnormal climate variation, there is no rainfall during 2015 in various areas, resulting lower river flow than the average annual flow (AAF) in particular in the Central region and Central Highlands [1]. In the Central Highlands, river flow in 2015 tended to decrease by 30-70% comparing to the AAF, the storage volumes of irrigation reservoirs were thus lower than designed capacities, approximately 50-60% of the designed capacities, especially some reservoirs were dried or at dead level [2]. By early 2016, drought situation was more complicated and severe than that in 2015 with the expected rainfall of 20-50% lower than the AAF [3]. This paper presents an assessement of water resource features in the two major river basins in the Central Highlands to give a comprehensive assessment of drought and water deficit in the area in 2015-2016.

Keywords: ***drought, water resources.***

Classification number *1.7*

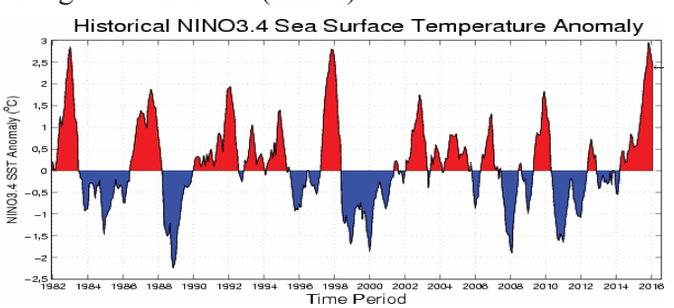
Mở đầu

Tây Nguyên gồm 5 tỉnh Kon Tum, Gia Lai, Đắk Lắk, Đắk Nông và Lâm Đồng với diện tích tự nhiên 54.474 km^2, là địa bàn chiến lược quan trọng của cả nước về kinh tế - xã hội và quốc phòng - an ninh. Phía bắc của Tây Nguyên giáp Quảng Nam; phía đông giáp Quảng Ngãi, Bình Định, Phú Yên, Khánh Hòa, Ninh Thuận, Bình Thuận; phía nam giáp Đồng Nai, Bình Phước; phía tây giáp với Lào và Campuchia. Khu vực này nằm ở phía tây của dãy Trường Sơn, bề mặt địa hình dốc thoải dần từ đông sang tây, với các loại địa hình phân bậc như: cao nguyên, vùng núi, thung lũng. 4 hệ thống sông chính của Tây Nguyên là: thượng sông Sê San, thượng sông Srêpôk, thượng sông Ba và sông Đồng Nai. Kinh tế ở đây chủ yếu là nông nghiệp, trong đó thế mạnh là cây cà phê. Nhìn chung, hạ tầng xã hội và kinh tế của Tây Nguyên chưa phát triển nên hạn hán sẽ có tác động lớn đến sản xuất, sinh hoạt và phát triển kinh tế - xã hội.

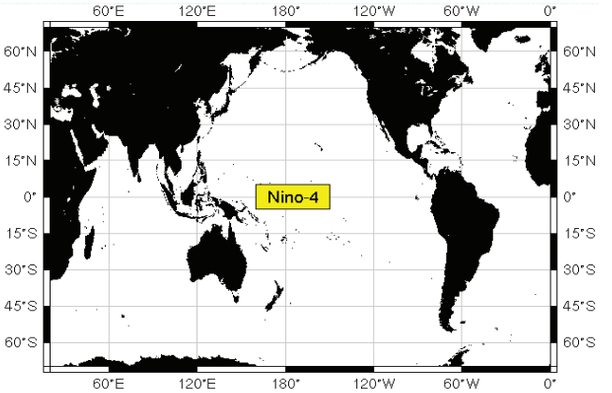
**Tác giả liên hệ: dungluonghuu@gmail.com*

ENSO và diễn biến dòng chảy trên lưu vực Sê San và Srêpôk

Trong các thập kỷ gần đây, nhiều quốc gia trên thế giới, đặc biệt là ở vùng thuộc vành đai Thái Bình Dương (TBD), trong đó có Việt Nam đã bị ảnh hưởng bởi thiên tai nặng nề như mưa lớn, lũ lụt, đặc biệt là hạn hán, cháy rừng... ngày càng gia tăng về diện tích cũng như cường độ, gây thiệt hại đáng kể cho nền kinh tế quốc dân. Những biến đổi của hiện tượng thời tiết thuỷ văn cũng như biến đổi của khí hậu toàn cầu một phần do tác động của hiện tượng ENSO (ELNINO Southern Oscillation - chỉ 2 hiện tượng ELNINO và LANINA có liên quan với dao động của khí áp giữa 2 bờ đông TBD với tây TBD và đông Ấn Độ Dương). Hai hiện tượng ELNINO/ LANINA (đại dương) và SO (khí quyển) xảy ra trên xích đạo (TBD) có quan hệ mật thiết với nhau nên chúng được liên kết lại thành một hiện tượng kép [4, 5]. ELNINO là khái niệm dùng để chỉ hiện tượng nóng lên không bình thường của lớp nước mặt thuộc vùng biển phía đông xích đạo TBD kéo dài từ 3 mùa trở lên, ELNINO còn được gọi là "pha nóng". Ngược với ELNINO, LANINA là khái niệm dùng để chỉ hiện tượng lạnh đi không bình thường của lớp nước mặt thuộc vùng biển phía đông xích đạo TBD kéo dài từ 3 mùa trở lên, LANINA còn được gọi là "pha lạnh". Khi nhiệt độ mặt nước biển ở trạng thái nằm giữa "pha nóng" và "pha lạnh" được gọi là trạng thái trung gian. Dao động Nam (SO) là khái niệm dùng để chỉ hiện tượng dao động của chênh lệch khí áp giữa tây và trung tâm xích đạo TBD. Chỉ số dao động Nam (SOI) được xác định thông qua chênh lệch khí áp mặt biển giữa 2 trạm Tahiti và Darwin. Cường độ và hoạt động của hiện tượng ENSO được đánh giá thông qua diễn biến chuẩn sai nhiệt độ mặt nước biển (Sea surface temperature anomaly, SSTA) hoặc chỉ số SOI. Khởi phát từ cuối năm 2014, hiện tượng ELNINO đã kéo dài trong 2015 và tiếp tục duy trì trong những tháng đầu năm 2016 (hình 1).



Hình 1: diễn biến chỉ số SSTA (http://www.pmel.noaa.gov)

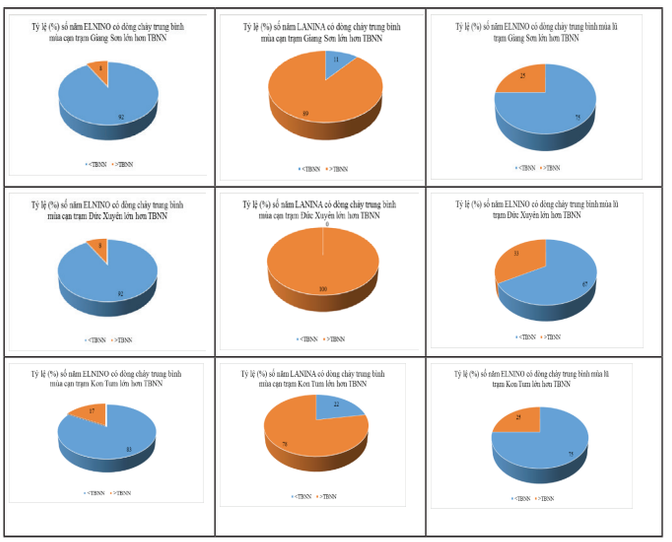


Hình 2: khu vực Nino 4 [6]

ENSO gây nên những bất thường về khí hậu, thời tiết và là một tác nhân quan trọng ảnh hưởng mạnh tới lượng mưa, dòng chảy trên các sông suối. Trong tính toán dự báo xu thế dòng chảy, hiện tượng ENSO thường được nghiên cứu, đánh giá tác động tới các yếu tố thủy văn thông qua SSTA hoặc SOI như một nhân tố trong tính toán khả năng xảy ra hạn hán và thiếu nước, đặc biệt trong mùa cạn. Để thấy rõ hơn tác động của hoàn lưu quy mô toàn cầu ELNINO, nghiên cứu đã lựa chọn chỉ số SSTA vùng NINO4 (hình 1, 2) biểu thị độ lớn của hiện tượng ENSO để phân tích mối quan hệ với các đặc trưng dòng chảy, từ đó có cơ sở đánh giá ảnh hưởng của ENSO đến nguồn nước khu vực Tây Nguyên. Các trạm thủy văn được lựa chọn trong phân tích gồm: trạm Đức Xuyên, Giang Sơn, Bản Đôn, Cầu 14 trên sông Srêpôk; trạm Kon Tum, Đăk Mốt trên sông Sê San.

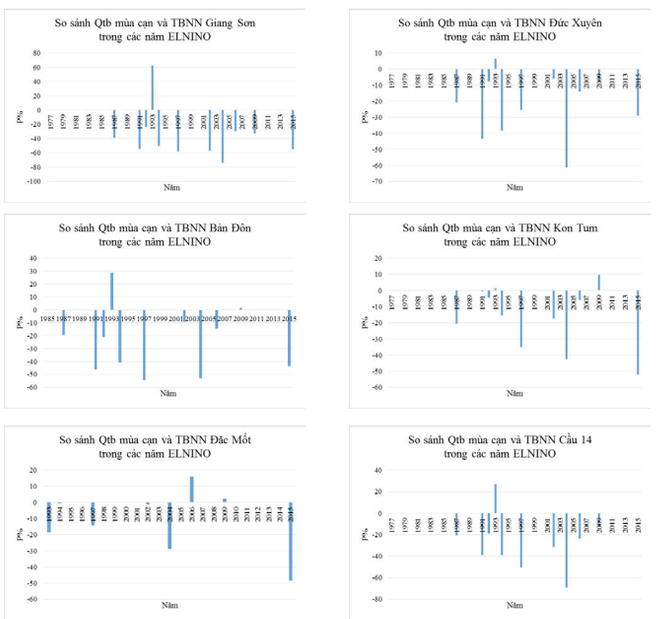
Mối quan hệ giữa hiện tượng ENSO và xu thế dòng chảy khu vực Tây Nguyên

Mùa lũ trên các sông Tây Nguyên thường bắt đầu từ tháng 6 đến hết tháng 11, mùa cạn là thời kỳ còn lại trong năm. Các đặc trưng dòng chảy mùa được đề cập đến trong nghiên cứu này là: lượng dòng chảy trung bình thời kỳ giữa mùa cạn từ tháng 1 đến tháng 5, dòng chảy cạn nhất, dòng chảy mùa lũ từ tháng 6 đến tháng 11. Tổng hợp số liệu dòng chảy mùa cạn tại các trạm thủy văn trên khu vực Tây Nguyên trong gần 30 năm xuất hiện hiện tượng ENSO cho thấy: trong những năm ELNINO, số năm có lưu lượng trung bình mùa cạn hoặc mùa lũ có xu thế lớn hơn TBNN rất ít, chỉ chiếm từ 10-20%. Ngược lại, trong các năm xuất hiện LANINA, tỷ lệ này chiếm ưu thế, từ 50-70%. Đặc biệt, tại trạm Đức Xuyên, tất cả các năm LANINA đều có lượng dòng chảy mùa cạn lớn hơn TBNN (hình 3).



Hình 3: tỷ lệ các năm ELNINO và LANINA có dòng chảy mùa cạn, mùa lũ lớn hơn TBNN tại các trạm thủy văn chính trên lưu vực sông Sê San và Srêpôk

Lưu lượng trung bình mùa cạn trong những năm ELNINO khu vực Tây Nguyên có xu hướng gần giống nhau, thường nhỏ hơn TBNN từ 20-50%; trung bình mùa lũ có xu thế nhỏ hơn từ 10-70%. Riêng trạm thủy văn Đăk Mốt, thượng nguồn sông Sê San, xu thế suy giảm và thiếu hụt dòng chảy mùa lũ và mùa cạn trong các năm ELNINO không rõ rệt. Đối với những năm ELNINO mạnh và kéo dài, nguồn dòng chảy khu vực Tây Nguyên đã suy kiệt nghiêm trọng, hạn hán trên diện rộng xuất hiện như các năm 1982-1983, 1997-1998, 2003-2004 và 2014-2015 nguồn dòng chảy thiếu hụt trên 70% (hình 4).



Hình 4: thiếu hụt dòng chảy mùa cạn trong các năm ELNINO tại các trạm thủy văn chính trên lưu vực sông Sê San và Srêpôk

Ghi chú: Qtb: lưu lượng trung bình

Tương quan giữa chỉ số SSTA và dòng chảy mùa cạn, mùa lũ

Dòng chảy mùa cạn và mùa lũ trong nghiên cứu được biểu thị tương ứng qua dòng chảy trung bình từ tháng 1-5 và từ tháng 6-11 tại các trạm chính. Phân tích mối quan hệ giữa nhân tố SSTA và các đặc trưng dòng chảy (bảng 1 và hình 5) cho thấy:

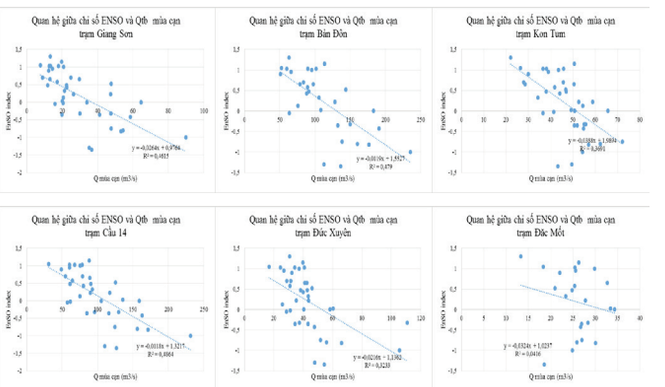
- Nhân tố SSTA có tương quan tương đối chặt chẽ với dòng chảy trung bình mùa lũ, cao hơn với yếu tố dòng chảy mùa cạn.

- Hệ số tương quan phổ biến của các trạm đạt từ 0,4-0,7, cao nhất đối với yếu tố dòng chảy trung bình mùa cạn tại trạm Cầu 14 trên sông Srêpôk, thấp nhất đối với yếu tố dòng chảy nhỏ nhất mùa cạn tại trạm Đăk Mốt.

Bảng 1: hệ số tương quan R giữa SSTA và dòng chảy mùa lũ, mùa cạn tại các trạm thủy văn chính trên lưu vực sông Sê San và Srêpôk

Trạm	Sông	SSTA và Qtb mùa lũ	SSTA và Qtb mùa cạn	SSTA và Qmin mùa cạn
Đức Xuyên	Krông Knô	0,36	0,57	0,31
Giang Sơn	Krông Ana	0,26	0,68	0,63
Bản Đôn	Srêpôk	0,34	0,69	0,40
Cầu 14	Srêpôk	0,38	0,70	0,43
Đăk Mốt	Krông Pôkô	0,39	0,20	0,09
KomTum	Đăk Bla	0,46	0,61	0,41

Ghi chú: Qtb: lưu lượng trung bình; Qmin: lưu lượng nhỏ nhất



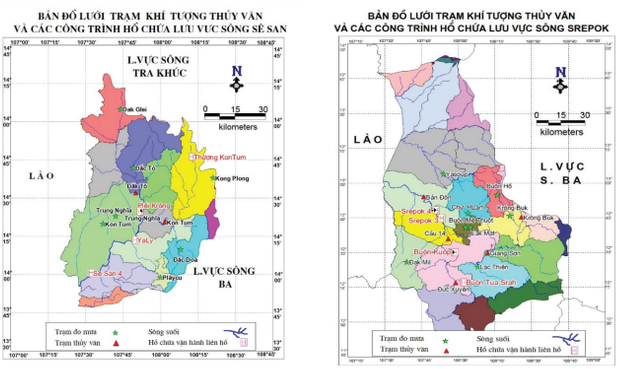
Hình 5: quan hệ tương quan giữa chỉ số SSTA và dòng chảy cạn tại các trạm thủy văn chính trên lưu vực sông Sê San và Srêpôk

Ghi chú: Qtb: lưu lượng trung bình

Như vậy, hiện tượng ELNINO có mối quan hệ và ảnh hưởng rõ rệt tới nguồn dòng chảy trên sông suối khu vực Tây Nguyên. Xu thế dòng chảy các năm ELNINO phần lớn đều nhỏ hơn TBNN, hiện tượng hạn hán, thiếu nước có nhiều nguy cơ xuất hiện đặc biệt nghiêm trọng đối với những năm ELNINO kéo dài và có cường độ mạnh.

Thiếu hụt nguồn nước

Toàn vùng Tây Nguyên đã xây dựng được 2.354 công trình thủy lợi gồm 1.190 hồ chứa, 972 đập dâng, 130 trạm bơm và 62 công trình khác [7]. Các công trình phân bố chủ yếu trên 2 lưu vực lớn mà phần thượng lưu thuộc vùng Tây Nguyên (hình 6): lưu vực sông Sê San với diện tích 11.620 km^2 [8] và phụ cận đã xây dựng được 657 công trình thủy lợi (133 hồ chứa, 510 đập dâng, 14 trạm bơm) phục vụ tưới 24.970 ha, đạt 65,47% so với diện tích thiết kế, hiện nay chủ yếu khai thác dòng chảy cơ bản trên các dòng nhánh và suối nhỏ. Lưu vực sông Srêpôk với diện tích 18.265 km^2 [8] và vùng phụ cận đã xây dựng được 819 công trình thủy lợi, gồm 527 hồ chứa, 226 đập dâng và 60 trạm bơm, 6 công trình khác. Diện tích tưới thiết kế là 125.824 ha, thực tế tưới được 98.191 ha, trong đó 39.880 ha lúa, 54.929 ha cây công nghiệp, 363 ha màu, đạt 78,04% diện tích thiết kế. Do vậy, nguồn nước có vai trò đặc biệt quan trọng để các hồ chứa và công trình thủy lợi có nguồn cung cấp nước phục vụ tưới nông nghiệp và sinh hoạt.



Hình 6: lưu vực sông Sê San và Srêpôk

Năm 2014, Thủ tướng Chính phủ đã ban hành Quy trình vận hành của các hệ thống hồ chứa trên lưu vực sông Sê San, Srêpôk và sông Ba. Theo đó, để đảm bảo cấp nước hạ du và phát điện, các hồ chứa phải duy trì mực nước tối thiểu đầu mùa cạn như sau: trên sông Krông Knô, hồ Buôn Tua Shar phải đạt được mực nước tối thiểu 482 m; trên sông Krông Pôkô, hồ PleiKrông: 568,7 m; trên sông Sê San, hồ Ialy: 512,2 m, hồ Sê San 4: 214,5 m và trên sông Ba, hồ Kanak: 507,5 m. Ngoài ra, để tận dụng hiệu quả nguồn nước trong các quy trình quy định, các hồ được phép tích nước từ tháng 11 đến mực nước dâng bình thường và bắt đầu cấp nước từ tháng 12 [9-11]. Như vậy, nguồn nước cung cấp cho mùa cạn phụ thuộc rất nhiều vào lượng trữ của các hồ chứa trữ được trong mùa lũ và các tháng hồ được phép tích nước và dòng chảy trong sông trong mùa cạn. Do vậy, để đánh giá diễn biến nguồn nước, cũng như thiếu hụt nguồn nước trên hai lưu vực trong năm 2015-2016, báo cáo trình bày kết quả phân tích, đánh giá diễn biến đặc trưng dòng chảy từ mùa lũ năm 2015 đến nay tại các trạm thủy văn và tại các hồ chứa lớn trên lưu vực.

Diễn biến dòng chảy tại các trạm thủy văn chính

Kết quả phân tích số liệu dòng chảy ở bảng 2, hình 7 cho thấy:

- Trong các năm có số liệu quan trắc đến nay, dòng chảy mùa lũ năm 2015 thấp sau các năm cạn kiệt kỷ lục là năm 1982, 1998, 2004 và năm 2010.

- Các đặc trưng dòng chảy chủ yếu có xu hướng giảm, dòng chảy mùa lũ năm 2015 đến hết tháng 2.2016 đều thấp hơn so với TBNN.

- Dòng chảy mùa lũ tại các trạm thủy văn thiếu hụt so với TBNN từ 42% đến 65%.

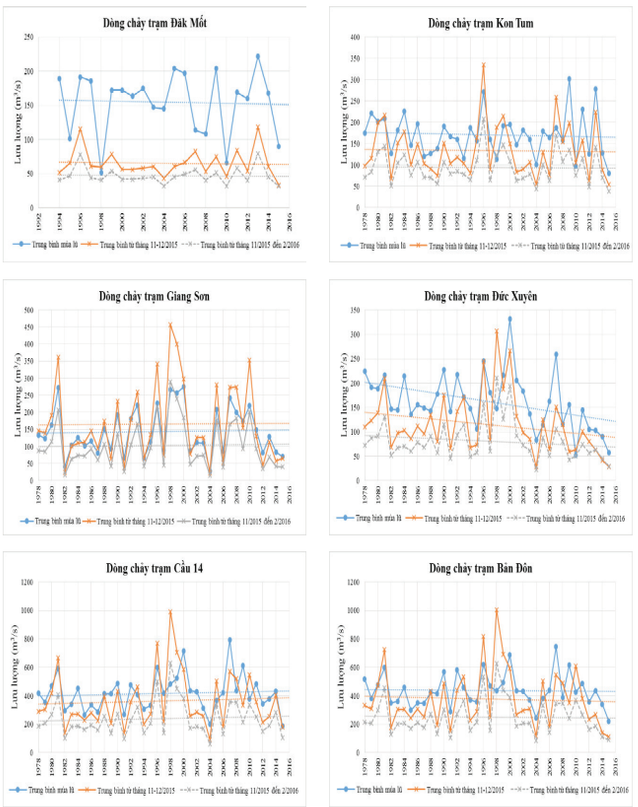
- Dòng chảy trong thời kỳ các hồ được phép tích nước, dòng chảy tại các trạm thiếu hụt lớn từ 49% đến 77%, thiếu hụt lớn nhất là các trạm Kon Tum và Đức Xuyên.

- Dòng chảy từ thời kỳ hồ cấp nước đến nay cũng thiếu hụt từ 33% đến 64%, thiếu hụt lớn nhất vẫn là các trạm Kon Tum và Đức Xuyên.

Như vậy, có thể nói dòng chảy trên lưu vực suy giảm trong những năm gần đây, năm 2015-2016 do tiếp tục ảnh hưởng của ELNINO kéo dài và có cường độ mạnh sẽ thiếu hụt nguồn nước gây hạn hán, thiếu nước tại nhiều nơi ở Tây Nguyên.

Bảng 2: đặc trưng dòng chảy tại các trạm thủy văn chính trên lưu vực sông Sê San và Srêpôk

TT	Trạm	Sông	Dòng chảy lũ			Dòng chảy trung bình tháng 11 đến 12.2015			Dòng chảy trung bình tháng 11-12.2015 đến 2.2016		
			TB NN	*Năm 2015*	*Tỷ lệ (%)*	*TB NN*	*Năm 2015*	*Tỷ lệ (%)*	*TB NN*	*Năm 2015-2016*	*Tỷ lệ (%)*
1	Đắc Mốt	Krông Pôkô	154	90	58	65	33	51	47	31	67
2	Kon Tum	Đăk Bla	171	81	47	134	54	40	94	39	41
3	Giang Sơn	Krông Ana	143	70	49	166	65	39	103	41	40
4	Đức Xuyên	Krông Knô	163	57	35	115	29	25	81	30	36
5	Cầu 14	Srêpôk	417	186	45	363	179	49	240	105	44
6	Bản Đôn	Srêpôk	437	221	51	377	111	29	250	90	36



Hình 7: diễn biến dòng chảy tại các trạm thủy văn

Diễn biến dòng chảy, dung tích tại các hồ

Với các hồ thủy lợi chỉ đạt 20-50% dung tích thiết kế [12], nhiều hồ chứa đã hết nước hoặc mực nước còn rất thấp. Đối với các hồ thủy điện, kết quả phân tích cho thấy các hồ đều thiếu hụt dòng chảy so với năm trước:

- Dòng chảy đến các hồ năm 2015-2016 đều thấp hơn cùng kỳ năm 2014-2015 (bảng 3, hình 8): đến hồ PlêiKrông giảm 124,5 triệu m^3; đến hồ Yaly giảm 362,2 triệu m^3, đến hồ Sê San giảm 288,1 triệu m^3, đến hồ Buôn Tua Srah giảm 69,6 triệu m^3 và đến hồ Kanak giảm 5,1 triệu m^3.

- Đối với thời kỳ các hồ cấp nước từ ngày 1.12: mực nước các hồ thấp hơn so với các năm trước khoảng từ 0,6-6 m (bảng 3, hình 8), tương ứng thiếu hụt dung tích từ 25-325 triệu m^3 (bảng 4, hình 8).

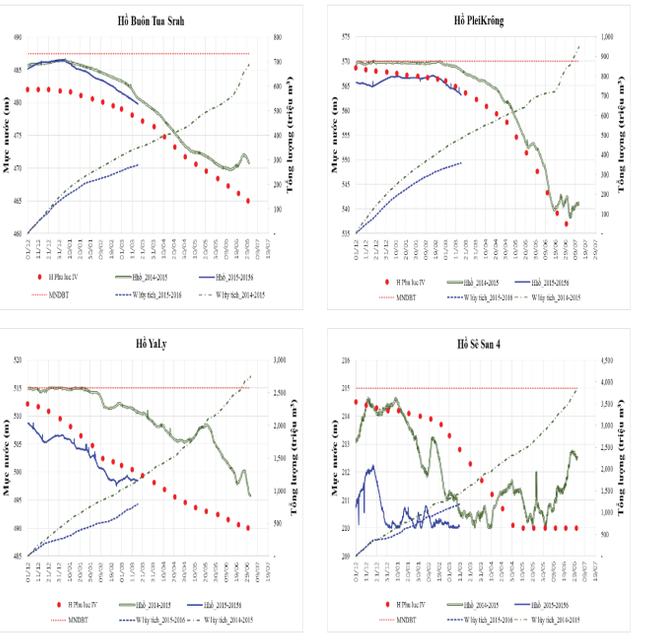
- Đến ngày 13.5.2016, mực nước các hồ rất thấp so với năm trước: hồ PlêiKrông thấp hơn 5 m, hồ Yaly thấp hơn 12,3 m; lượng nước thiếu hụt tương ứng là 225,9 triệu m^3 và 389,0 triệu m^3 (bảng 4, hình 8).

Bảng 3: lượng trữ và dòng chảy đến các hồ lớn vùng Tây Nguyên

TT	Hồ	Sông	Mực nước hồ (m)						Dung tích đến hồ (triệu m^3)		
			Đầu tháng 12			Ngày 15.3			Từ tháng 12 đến ngày 15.3		
			Năm 2014-2015	Năm 2015-2016	Chênh lệch	Năm 2014-2015	Năm 2015-2016	Chênh lệch	Năm 2014-2015	Năm 2015-2016	Chênh lệch
1	PlêiKrông	Krông Pôkô	569,5	565,7	-3,8	568,3	563,3	-5,0	481,8	357,3	-124,.5
2	Yaly	Sê San	514,9	508,7	-6,1	510,7	498,4	-12,3	1.153,3	791,1	-362,2
3	Sê San 4	Sê San	213,1	210,8	-2,4	210,6	210,1	-0,5	1.529,8	1.241,8	-288,1
4	Buôn Tua Srah	Krông Knô	485,7	485,1	-0,6	480,7	479,9	-0,9	348,0	278,4	-69,6
5	Kanak	Ba	504,8	500,4	-4,4	503,9	501,5	-2,4	56,5	51,3	-5,1

Bảng 4: lượng nước thiếu hụt các hồ lớn vùng Tây Nguyên

TT	Hồ	Sông	Tỉnh	Dung tích hồ (triệu m^3)					
				Đầu tháng 12			Ngày 15.3		
				Năm 2014-2015	Năm 2015-2016	Chênh lệch	Năm 2014-2015	Năm 2015-2016	Chênh lệch
1	PlêiKrông	Krông Pôkô	Kon Tum	1.023,6	842,3	-181,4	964,3	738,4	-225,9
2	Yaly	Sê San	Kon Tum	1.060,0	734,9	-325,1	823,7	434,7	-389,0
3	Sê San 4	Sê San	Gia Lai	788,1	666,5	-121,7	657,3	632,0	-25,3
4	Buôn Tua Srah	Krông Knô	Đắk Lắk	718,8	698,8	-20,0	569,3	546,9	-22,4
5	Kanak	Ba	Gia Lai	1674	120,3	-47,1	156,9	131,3	-25,6



Hình 8: diễn biến dòng chảy đến và dung tích của các hồ

Kết luận

Hiện tượng ELNINO bắt đầu từ năm 2014, kéo dài trong 2015 và tiếp tục duy trì trong năm 2016 đã gây thiếu hụt lớn nguồn nước ở Tây Nguyên. Dòng chảy trong sông thiếu hụt từ 35-70% dẫn đến lượng trữ các hồ từ năm 2015 đến nay đều thấp và giảm so với năm trước. Các hồ thủy lợi chỉ đạt 20-50% dung tích thiết kế hoặc cạn kiệt. Đối với các hồ thủy điện lớn, đến nay mực nước cơ bản là rất thấp, giảm lớn nhất có thể lên đến 12 m so với năm trước, tổng lượng trữ tất cả các hồ thiếu hụt trên 690 triệu m^3. Như vậy, nguồn nước

thiếu hụt sẽ gây nên hạn hán nghiêm trọng và khủng hoảng nguồn nước trong mùa khô. Ở Tây Nguyên, nguồn nước ngầm ở các tầng chứa nước chính (tầng chứa lỗ hổng, tầng chứa nước khe nứt) được cung cấp bởi mưa trong mùa mưa lũ, trong mùa cạn nguồn nước ngầm cung cấp lại cho dòng chảy trong sông [13, 14]. Do vậy, việc suy giảm dòng chảy sông trong mùa cạn là bằng chứng cho thấy sự suy giảm nước ngầm ở Tây Nguyên.

Dự báo trong thời gian tới, ELNINO vẫn duy trì, sẽ ảnh hưởng tăng thêm đến sự thiếu hụt dòng chảy. Các giải pháp cơ bản được đưa ra là:

- Về ngắn hạn: nạo vét, khơi thông dòng chảy, hồ và thay đổi cơ cấu cây trồng.

- Về lâu dài: cần quản lý chặt chẽ việc bảo vệ rừng, đồng thời tăng diện tích phủ rừng cho Tây Nguyên để cung cấp, nuôi dưỡng nguồn nước ngầm. Thêm vào đó, cần quản lý chặt chẽ việc khai thác nước ngầm ở các địa phương thuộc 2 lưu vực sông nói chung và Tây Nguyên nói riêng, cần phải có nghiên cứu để khoanh vùng bảo vệ vùng sinh thủy trên lưu vực, đưa ra khuyến cáo những vùng không được phép khai thác nước ngầm.

Trồng cà phê là nghề chính của đa số người dân địa phương, lượng nước sử dụng cho trồng và sản xuất cà phê rất lớn (để sản xuất ra 1 tấn cà phê hạt cần 7.400-18.000 m^3 nước) [15] trong khi đó nguồn nước ngầm được sử dụng chủ yếu để tưới và sản xuất [7, 13,15]. Do vậy phải có chính sách thay đổi cơ cấu sử dụng nước trong bài toán tổng thể về nguồn nước và các nhu cầu sử dụng nước của các vùng của Việt Nam [15].

Tài liệu tham khảo

[1] Thủ tướng Chính phủ (2016), *Chỉ thị số 04/CT-TTg ngày 04.2.2016 về việc thực hiện các biện pháp cấp bách phòng, chống hạn, xâm nhập mặn.*

[2] Tổng cục Thủy lợi (2015), *Báo cáo tình hình hạn hán, xâm nhập mặn tại Trung Bộ, Tây Nguyên và Nam Bộ.*

[3] Trung tâm Dự báo khí tượng thủy văn Trung ương, *Bản tin đặc biệt ngày 27.8.2015về ELNINO và nhận định xu thế thời tiết, thủy văn từ tháng 9.2015-2.2016.*

[4] http://www.cpc.ncep.noaa.gov/products/precip/CWlink/MJO/enso.shtml.

[5] Bản tin thông báo và dự báo khí hậu tháng 3, 4, 5 năm 2016 của Viện Khoa học Khí tượng thủy văn và Biến đổi khí hậu.

[6] http://meteora.ucsd.edu.

[7] Đặng Thị Kim Nhung (2016), *Hiện trạng và khả năng cấp nước cho cây công nghiệp đến năm 2020 vùng Tây Nguyên.*

[8] Bộ Tài nguyên và Môi trường (2012), *Báo cáo môi trường quốc gia - môi trường nước mặt.*

[9] Thủ tướng Chính phủ (2014), *Quyết định số 1077/QĐ-TTg ngày 07.7.2014 ban hành Quy trình vận hành liên hồ chứa trên lưu vực sông Ba.*

[10] Thủ tướng Chính phủ (2014), *Quyết định số 1182/QĐ-TTg ngày 17.7.2014 ban hành Quy trình vận hành liên hồ chứa trên lưu vực sông Sê San.*

[11] Thủ tướng Chính phủ (2014), *Quyết định số 1201/QĐ-TTg ngày 23.7.2014 ban hành Quy trình vận hành liên hồ chứa trên lưu vực sông Srêpôk.*

[12] Trung tâm Dự báo khí tượng thủy văn Trung ương (2016), *Bản tin dự báo thủy văn hạn vừa các sông Trung Bộ, Tây Nguyên và Nam Bộ, ngày 21.3.2016.*

[13] Báo cáo chuyên đề "Tác động giữa tài nguyên nước ngầm, sản xuất nông nghiệp và các công trình khai thác tài nguyên nước trên lưu vực sông Srêpôk (Việt Nam)" năm 2013, thuộc dự án "Khả năng nguồn nước, sử dụng nước và khuynh hướng ở lưu vực Srêpôk (Việt Nam)".

[14] Đoàn Văn Cánh (2005), "Nghiên cứu cơ sở khoa học và đề xuất các giải pháp bảo vệ và sử dụng hợp lý tài nguyên nước vùng Tây Nguyên", *Báo cáo tổng kết đề tài KC08.05.*

[15] Lương Hữu Dũng (2015), "Nghiên cứu cơ sở khoa học đề xuất điều chỉnh cơ cấu sử dụng nước theo quan điểm nước ảo đối với một số sản phẩm nông nghiệp chủ yếu", *Đề tài nghiên cứu khoa học cấp bộ.*

Khảo sát, phân tích sức kháng uốn thiết kế dầm thép - bê tông liên hợp xét tới cấp thép tính năng cao cho kết cấu cầu

Đặng Việt Đức[1*], Yoshiaki Okui[2]

[1]*Khoa Công trình, Trường Đại học Thủy lợi*

[2]*Trường Đại học Saitama (Nhật Bản)*

Ngày nhận bài 8.6.2015, ngày chuyển phản biện 25.7.2015, ngày nhận phản biện 22.9.2015, ngày chấp nhận đăng 14.10.2015

Số lượng lớn các dầm thép - bê tông liên hợp được xác định sức kháng uốn thông qua phân tích một số mô hình số phi tuyến đàn dẻo theo phương pháp phần tử hữu hạn (PPPTHH). Những phân tích và đánh giá hướng vào sự phân loại mặt cắt dầm dựa trên độ mảnh giới hạn bản bụng của dầm liên hợp theo trường hợp dầm thép đồng nhất và dầm thép lai so với phương trình độ mảnh giới hạn được quy định trong các quy trình thiết kế hiện nay. Bên cạnh đó, ảnh hưởng của mô men ban đầu sinh ra do áp dụng biện pháp thi công không chống đỡ đến độ mảnh bản bụng giới hạn cũng được xem xét. Kết quả khảo sát cho thấy, phương trình giới hạn cho mặt cắt không đặc của dầm liên hợp sử dụng trong các quy trình hiện hành như Eurocode, AASHTO và Tiêu chuẩn Việt Nam là quá thiên về an toàn. Có rất nhiều mặt cắt dầm, theo các quy trình hiện hành, được phân loại là dầm mảnh nhưng có đủ sức kháng uốn như dầm không đặc.

Từ khóa: *dầm lai, độ mảnh giới hạn bản bụng, hệ số lai, mô hình đàn dẻo, phân loại mặt cắt, thép tính năng cao cho kết cấu cầu.*

Chỉ số phân loại *2.1*

Investigation of Design Flexural Capacity of Steel - Concrete Composite Girders Accounting for Bridge High-Performance Steel

Summary

In this stydy, the positive bending moment capacity of steel - concrete composite girders was examined through parametric studies employing elasto-plastic finite element analyses. The web slenderness limits based on section classification for homogeneous and hybrid girders with bridge high-performance steel were explored. Besides, the effects of initial bending moment due to unshored construction method on the web slenderness limit were also investigated. It was shown that the noncompact web slenderness limits in conventional design standards were conservative for composite sections. Many sections which are classified as slender girders by current specifications demonstrate sufficient flexural capacity as noncompact.

Keywords: *bridge high-performance steel, elasto-plastic analysis, hybrid girder, hybrid factor, section classification, web slenderness limit.*

Classification number *2.1*

Đặt vấn đề

Từ năm 2008, loại thép SBHS500 và SBHS700 đã được tiêu chuẩn hóa trong *Japanese Industrial Standard* [1]. Loại thép này có một số ưu điểm như cường độ chảy dẻo lớn với giá trị thiết kế tương ứng là 500 và 700 (MPa), có tính hàn tốt, không cần gia nhiệt khi hàn với loại thép SBHS500. Tuy nhiên, đặc tính sau đàn hồi của loại thép này có một số điểm khác biệt so với các loại thép thông thường, đó là: hầu như không có dải biến dạng dẻo sau đàn hồi, hoặc nếu có thì rất nhỏ, tổng biến dạng dẻo và tỷ số giá trị chảy dẻo/cường độ chịu kéo lớn hơn so với các loại thép thông thường. Cho đến nay, mới chỉ một số ít công trình sử dụng loại thép mới này như cầu Nagata và cầu Tokyo Gate [2, 3]. Bên cạnh đó, mới có một vài nghiên cứu [4, 5] được thực hiện để khảo sát khả năng ứng dụng của loại thép SBHS500 trong kết cấu dầm liên hợp chịu uốn. Như vậy, cần thiết phải tiến hành thêm các nghiên cứu hỗ trợ công tác thiết kế dầm liên hợp áp dụng loại thép mới này.

Ứng dụng của loại thép SBHS500 và dầm liên hợp với dầm thép lai (composite hybrid girders) được hy vọng mang lại các hiệu quả kinh tế và kỹ thuật. Quy trình AASHTO và

*Tác giả chính: Email: dangviet.duc@gmail.com

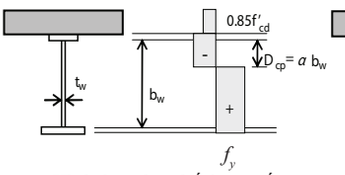
tiêu chuẩn thiết kế cầu đường bộ Việt Nam được xây dựng dựa trên AASHTO [6, 7] hiện tại đang sử dụng hệ số lai (hybrid factor) R_h để tính toán giá trị mô men chảy dẻo (yield moment) M_{yf} của mặt cắt dầm liên hợp lai. Hệ số lai này được đề xuất trong [8, 9]. Tuy nhiên, hệ số này là kết quả của phép biến đổi với giả thiết phân bố biến dạng - ứng suất chỉ trong dầm thép và không xét đến ảnh hưởng của mô men uốn ban đầu (là mô men gây ra bởi tải trọng bê tông tươi trong quá trình thi công và không sử dụng hệ thống chống đỡ phụ trợ). Như vậy, để có thể khảo sát sức kháng uốn của dầm liên hợp sử dụng loại thép SBHS500 cần thiết phải đề xuất lại hệ số lai R_h.

Sau đây là nội dung khảo sát phương trình độ mảnh giới hạn bản bụng (web slenderness limit) của dầm thép - bê tông liên hợp áp dụng cấp thép mới SBHS500. Sức kháng uốn của dầm liên hợp có quan hệ mật thiết với sự phân loại của mặt cắt dầm và sức kháng nén cục bộ của các thành phần trong dầm thép. Đối với dầm liên hợp dạng nhịp giản đơn, phần bản cánh trên chịu nén đã bị kiềm chế bởi phần bản bê tông, chỉ còn một phần của sườn dầm phải chịu nén. Vậy trong trường hợp này, sự phân loại mặt cắt ảnh hưởng chủ yếu bởi độ mảnh của bản bụng dầm.

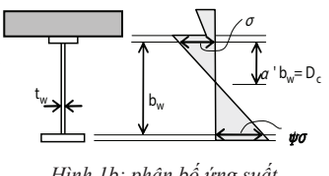
Bảng 1 tóm tắt tiêu chuẩn phân loại cho mặt cắt dầm liên hợp theo AASHTO và Eurocode dựa trên độ mảnh của bản bụng, trong đó M_u là sức kháng tới hạn của dầm liên hợp; M_p và M_y theo thứ tự là giá trị mô men dẻo (plastic moment) và mô men chảy (yield moment). Các ký tự trong bảng 1 được định nghĩa trong hình 1.

Bảng 1: độ mảnh giới hạn bản bụng quy định bởi Eurocode và AASHTO [7, 10]

Loại mặt cắt		Sức kháng uốn	Độ mảnh bản bụng giới hạn	
AASHTO (TCVN)	Eurocode		AASHTO (TCVN)	Eurocode
Đặc (compact)	Cấp 1	$M_u \quad M_p$	$\frac{2D_{cp}}{t_w} \quad 3{,}76\sqrt{\frac{E_s}{f_y}}$	$b_w/t_w \quad \frac{36}{13 \quad 1} \quad 0{,}5 \quad \frac{396}{13 \quad 1} \quad 0{,}5$
	Cấp 2			$b_w/t_w \quad \frac{41{,}5}{13 \quad 1} \quad 0{,}5 \quad \frac{456}{13 \quad 1} \quad 0{,}5$
Không đặc (noncompact)	Cấp 3	$M_p \quad M_u \quad M_y$	$\frac{2D_c}{t_w} \quad 5{,}7\sqrt{\frac{E_s}{f_y}}$	$b_w/t_w \quad \frac{42}{0{,}67 \quad 0{,}33 \quad \sqrt{\quad}} \quad 1{,}0 \quad 62 \quad 1 \quad 1{,}0$
Mảnh (slender)	Cấp 4	$M_y \quad M_u$	Còn lại	Còn lại



Hình 1a: phân bố ứng suất trong trạng thái dẻo hoàn toàn của mặt cắt đặc



Hình 1b: phân bố ứng suất của mặt cắt không đặc và mặt cắt mảnh ứng với loại dầm mặt cắt đồng nhất

Đối với dầm liên hợp thi công bằng biện pháp không chống đỡ, là biện pháp rất phổ biến hiện nay, trước tiên dầm thép sẽ chịu toàn bộ tĩnh tải bản thân và tải trọng rải đều do bê tông tươi gây ra. Sau khi bê tông đông cứng, hiệu ứng liên hợp sẽ có tác dụng với các thành phần tĩnh tải giai đoạn 2 và hoạt tải. Do vậy, thành phần mô men uốn ban đầu M_1 gây ra trong quá trình thi công phải được xét đến. Tuy nhiên, phương trình thiết kế quy định bởi AASHTO và Eurocode đã không xét đến ảnh hưởng của thành phần mô men uốn ban đầu này.

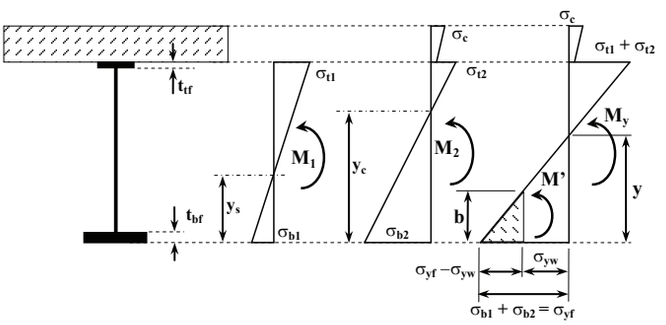
Gupta và đồng nghiệp [11] đã đề cập ảnh hưởng của mô men uốn ban đầu đến độ mảnh giới hạn bản bụng trong phân loại mặt cắt dầm liên hợp. Theo các tác giả, mô men ban đầu có ảnh hưởng đáng kể đến độ mảnh giới hạn phân loại mặt cắt không đặc. Tuy nhiên, nghiên cứu của Gupta chỉ khảo sát dầm liên hợp áp dụng loại thép thông thường SM490Y.

Xem xét lại các nghiên cứu đã thực hiện và mục đích chuyển từ phương pháp thiết kết ứng suất cho phép, như đang được áp dụng trong quy trình thiết kế cầu đường bộ Nhật Bản [12] sang phương pháp thiết kế trạng thái giới hạn, nghiên cứu này sẽ hướng đến các mục tiêu chính sau: đề xuất hệ số lai có xét đến ảnh hưởng của mô men ban đầu; đánh giá sự phân loại mặt cắt dầm liên hợp có áp dụng cấp thép mới SBHS500 trong dầm liên hợp mặt cắt thép đồng nhất và mặt cắt thép lai.

Nội dung và phương pháp nghiên cứu

Đề xuất hệ số lai

Bài viết sẽ trình bày sự hình thành hệ số lai điều chỉnh có xét đến ảnh hưởng của mô men uốn ban đầu. Trong giai đoạn thi công với giải pháp không chống đỡ, tổng mô men phát sinh trong dầm là do tải trọng bản thân dầm thép và tải trọng bê tông tươi cùng các thiết bị thi công có giá trị M_1, tổng mô men do tĩnh tải phần 2 và các hoạt tải có giá trị M_2. Sự phân bố ứng suất trong mặt cắt liên hợp qua các giai đoạn thi công được diễn tả trong hình 2. Trong nghiên cứu này, hệ số lai được đề xuất với trường hợp dầm chịu mô men uốn dương như sơ đồ dầm tĩnh định và với giả thiết chảy dẻo xuất hiện trước tiên ở thớ dưới mặt cắt dầm.



Hình 2: giả thiết phân bố ứng suất trong dầm liên hợp lai xét đến ảnh hưởng của mô men ban đầu M_1

Giá trị mô men chảy của mặt cắt dầm liên hợp lai M_{yf} được dự tính bằng cách lấy giá trị mô men chảy của mặt cắt liên hợp đồng nhất tương ứng M_y trừ đi thành phần mô men hao hụt do hiện tượng chảy dẻo sớm ở bản bụng M', giả thiết này được thể hiện ở phương trình:

$$M_{yf} = M_y - M' = M_1 + M_2 - M' \quad (1)$$

Trong đó $M_y = M_1 + M_2$ là giá trị chảy dẻo của mặt cắt liên hợp đồng nhất tương ứng. Hệ số lai được định nghĩa bằng tỷ số M_{yf}/M_y và được diễn giải theo công thức:

$$R_h \quad \frac{M_{yf}}{M_y} \quad \frac{M_1 \quad M_2 \quad M'}{M_y} \quad (2)$$

Biến đổi phương trình (2) ta thu được công thức tính hệ số lai R_h có xét đến ảnh hưởng của mô men ban đầu như sau:

$$\frac{f_{yw}}{f_{yf}} \quad R_h$$

$$2$$

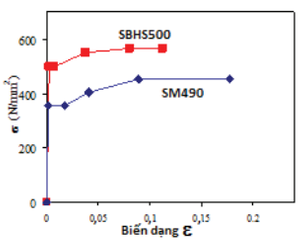
$$(2 \quad)(1 \quad)^2 \quad \frac{h}{} \quad t_w$$

$$S_{1.tf} \quad \frac{1}{S_{2.bf}} \quad \frac{1}{S_{1.bf}} \quad 1 \quad \frac{1 \quad 1 \quad \frac{y_s}{h} \quad \frac{h}{y_s} \quad \frac{1}{y_c}}{3S_{2.bf}} \quad (3)$$

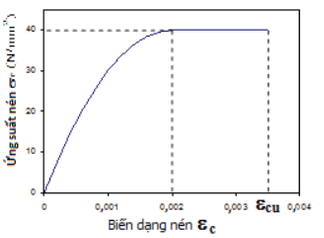
Trong đó $S_{1.tf}$, $S_{1.bf}$, và $S_{2.bf}$ tuần tự là giá trị mô đun của mặt cắt (section modulus, hay còn gọi là mô men kháng uốn) của mặt cắt dầm thép xét với thớ trên, thớ dưới và mặt cắt liên hợp thớ dưới; f_{yw} và f_{yf} thể hiện giá trị chảy dẻo của vật liệu thép áp dụng cho bản bụng và bản cánh của dầm thép mặt cắt lai; Φ là tỷ số giữa mô men uốn ban đầu M_1 và mô men chảy của mặt cắt dầm thép M_{ys}. Các ký hiệu còn lại trong công thức (3) được giải thích trong hình 2.

Mô hình phi tuyến đàn dẻo của dầm liên hợp

Mô hình vật liệu đàn dẻo của thép được thiết lập với sự kết hợp của phương trình Prandtl - Reuss và giả thiết tiêu chuẩn chảy dẻo của vật liệu theo mặt phẳng von Mises. Đường quan hệ ứng suất - biến dạng đơn trục áp dụng cho vật liệu thép SM490Y và SBHS500 được lý tưởng hóa dựa trên thí nghiệm kéo nén mẫu thực tế và thể hiện ở hình 3.

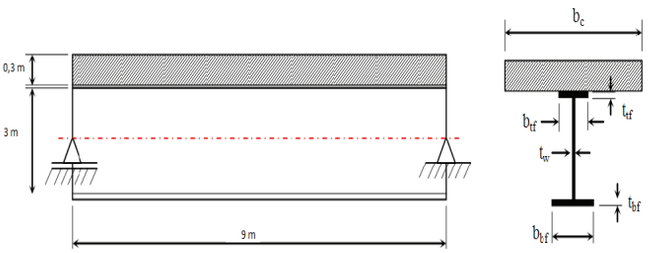


Hình 3: quan hệ ứng suất - biến dạng đơn hướng của vật liệu thép SBHS500 và SM490Y



Hình 4: quan hệ ứng suất - biến dạng đơn hướng của vật liệu bê tông 40 Mpa

Đối với mô hình vật liệu bê tông 40 Mpa trước khi bị ép vỡ, giả thiết đàn hồi tuyến tính - dẻo hoàn toàn sau đàn hồi, tiêu chuẩn chảy dẻo theo mặt Mohr - Coulomb được áp dụng. Đối với quan hệ ứng suất - biến dạng đơn hướng, phương trình đề xuất bởi Hiệp hội kỹ sư Nhật Bản JSCE [13] được áp dụng và thể hiện ở hình 4.

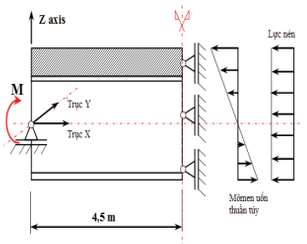


Hình 5: mô hình đơn giản hóa kết cấu của dầm liên hợp

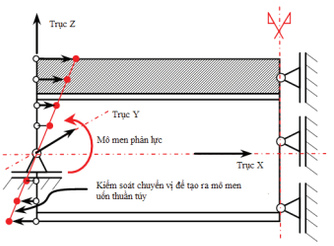
Mô hình kết cấu của dầm liên hợp được sơ họa như hình 5, trong đó chiều dài dầm, chiều cao bản bụng và chiều dày tấm bản bê tông được cố định với các giá trị lần lượt là 9; 3 và 0,3 m. Các giá trị này được đề xuất dựa trên kích thước thực của các công trình đã được thiết kế và khai thác hiện nay. Chiều dày và rộng bản cánh trên t_{uf}, b_{uf}; chiều dày và rộng bản cánh dưới t_{lf}, b_{lf}; chiều dày bản bụng t_w; chiều rộng của bản bê tông b_c được xét với các giá trị thay đổi để có được các giá trị khác nhau của chiều cao chịu nén D_{cp} và D_c (được giải thích trong hình 5).

Để giảm bớt thời gian phân tích, chỉ một nửa mô hình số theo thuật toán PPPTHH sẽ được rời rạc hóa

theo nguyên tắc đối xứng. Điều kiện biên tương ứng sẽ được áp dụng cho mô hình như trình bày trong hình 6. Để tạo ra trong dầm một tải trọng mô men uốn thuần túy, phương pháp kiểm soát chuyển vị với góc uốn cưỡng bức được áp dụng như thể hiện trong hình 7. Đây là một phương pháp phổ biến áp dụng trong các mô hình số phân tích phi tuyến bao gồm cả hình học và vật liệu.



Hình 6: điều kiện biên cho mô hình kết cấu

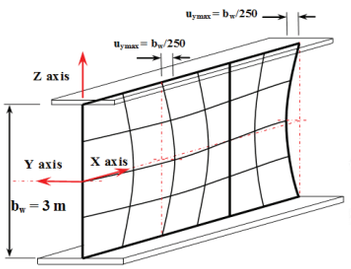


Hình 7: mô men uốn thuần túy được tạo ra trong dầm bằng phương pháp kiểm soát chuyển vị

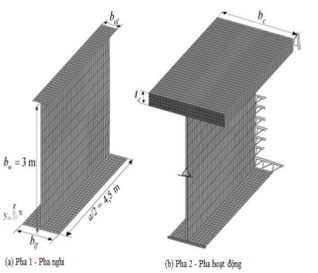
Mô hình số sẽ mô tả biến dạng (mức phồng móp) ban đầu trong phần bản bụng của dầm liên hợp. Mức biến dạng ban đầu lớn nhất được lấy theo quy định trong quy trình thiết kế cầu thép đường bộ Nhật Bản hiện hành [12] với giá trị $b_w/250$, trong đó b_w là chiều cao của bản bụng. Mặt biến dạng ban đầu được lý tưởng hóa với phương trình mặt sin (4), các ký hiệu trong phương trình được giải thích trong hình 8.

$$u_y = \frac{b_w}{250}\sin\left(\frac{\pi}{b_w}z\right)\cos\left(\frac{\pi}{b_w}x\right) \quad (4)$$

Bản bụng và bản cánh của dầm thép được rời rạc hóa bằng các phần tử vỏ Q20SH định nghĩa bởi phần mềm phân tích kết cấu DIANA với 5 bậc tự do (3 chuyển vị thẳng và 2 chuyển vị xoay) được xét đến tại mỗi nút của phần tử. Kết quả phân tích của mô hình có thể dự báo chính xác hiện tượng mất ổn định cục bộ và lan tỏa vùng chảy dẻo trong kết cấu dạng thép tấm.



Hình 8: mặt phồng móp ban đầu mô tả cho bản bụng dầm liên hợp



Hình 9: phân tích chia pha được áp dụng ảnh hưởng của mô men uốn ban đầu M_1

Phần bản bê tông sẽ được mô hình hóa bởi các phần tử khối HX24L, trong thư viện phần tử của phần mềm DIANA. 3 bậc tự do chuyển vị thẳng sẽ được xét đến tại mỗi nút trong phần tử. Như đã trình bày ở phần giới thiệu, nghiên cứu này chỉ xét đến dầm nhịp giản đơn nên phần bê tông chỉ làm việc chịu nén. Biến dạng nén của bản bê tông sẽ chỉ được quan tâm trong phạm vi $\varepsilon_c < 0{,}0035$, do vậy mô hình kết cấu bê tông cốt thép sẽ không nhất thiết phải xem xét tới ở đây.

Mô tả kết cấu qua 2 giai đoạn thi công: khi bê tông đổ còn ướt, chỉ dầm thép làm việc và bê tông đã đông cứng, dầm liên hợp bắt đầu làm việc, mô hình áp dụng phương thức pha phân tích (được định nghĩa bởi phần mềm DIANA, thể hiện trong hình 9). Ở pha đầu, chỉ phần mô hình rời rạc của dầm thép được phân tích, chuyển vị kiểm soát cưỡng bức tăng dần cho đến giá trị tương ứng với giá trị mô men ban đầu M_1, và chuyển sang pha phân tích thứ 2. Bắt đầu pha phân tích thứ 2, các phần tử khối "bê tông" sẽ được kích hoạt và chuyển vị cưỡng bức tiếp tục được tăng lên cho đến khi thu được giá trị sức kháng uốn cực đại.

Kết quả và thảo luận

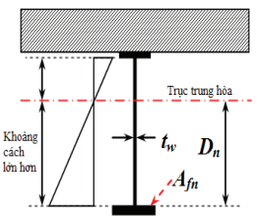
Kiểm chứng hệ số lai

Hệ số lai đề xuất được so sánh với giá trị thu được từ mô hình phân tích theo PPPTHH. Giá trị M_{yf} và M_y xác định từ phân tích mô hình số khi biến dạng thớ trên cùng hoặc thớ dưới cùng của mô hình dầm thép đạt đến giá trị chảy dẻo trong quá trình tăng dần giá trị chuyển vị cưỡng bức ở gối đầu mô hình dầm.

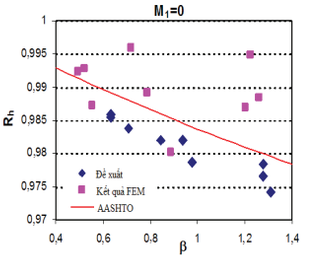
Sự so sánh các hệ số lai được biểu diễn trong hệ trục tọa độ với giá trị β tương ứng, hình 10 giải thích ý nghĩa các tham số trong công thức thể hiện giá trị β. Nghiên cứu đã khảo sát mặt cắt các kết cấu nhịp cầu liên hợp đã thiết kế và xây dựng ở Pháp được trình bày trong tài liệu Sétra [14].

$$R_h \quad \frac{M_{yf}}{M_y} \quad \frac{12 \quad (3 \quad ^3)}{(12 \quad 2 \;)} \quad [6]$$

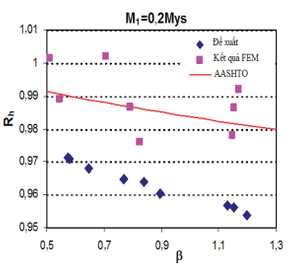
$$\frac{f_{yw}}{f_{yf}} \; ; \quad \frac{2D_n t_w}{A_{fn}}$$



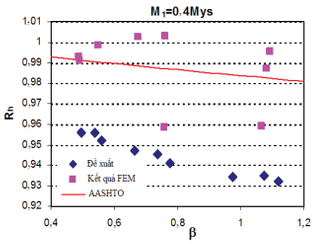
Hình 10: giải thích giá trị β



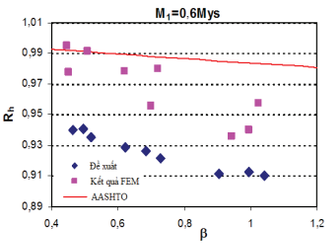
Hình 11: so sánh giá trị R_h trong trường không xét đến ảnh hưởng của mô men ban đầu M_1



Hình 12: so sánh giá trị R_h với $M_1 = 0{,}2\ M_{ys}$



Hình 13: so sánh giá trị R_h với $M_1 = 0,4\ M_{ys}$



Hình 14: so sánh giá trị R_h với $M_1 = 0,6\ M_{ys}$

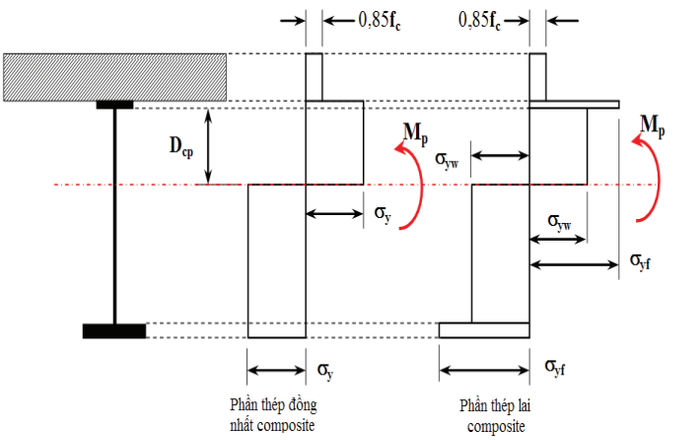
Trong trường hợp không xét đến mô men ban đầu như trình bày ở hình 11, phần lớn các giá trị hệ số lai đề xuất đều nhỏ hơn so với giá trị thu được từ kết quả phân tích mô hình số và nhỏ hơn hệ số được quy định trong quy trình AASHTO.

Các hình 12-14 thể hiện sự so sánh có xét đến ảnh hưởng của mô men uốn ban đầu với các mức lần lượt là $M_1 = 0,2$; 0,4 và 0,6 M_{ys}. Trong tất cả các trường hợp, giá trị hệ số lai đề xuất đều nhỏ hơn so với giá trị thu được từ phân tích mô hình số và giá trị quy định bởi AASHTO. Mức độ sai khác của giá trị đề xuất và giá trị quy định trong AASHTO vào khoảng 2, 3 và 5% ứng với mức độ mô men uốn ban đầu lần lượt là M_1 = 0,2; 0,4 và 0,6 M_{ys}. Với mức mô men uốn ban đầu lớn, tất cả các giá trị hệ số lai thu được từ phân tích mô hình số đều nhỏ hơn giá trị quy định bởi AASHTO. Hiện tượng này chỉ ra rằng, hệ số lai sử dụng trong quy trình AASHTO là không đủ an toàn với mức mô men uốn ban đầu lớn ($M_1 \geq 0,6\ M_{ys}$).

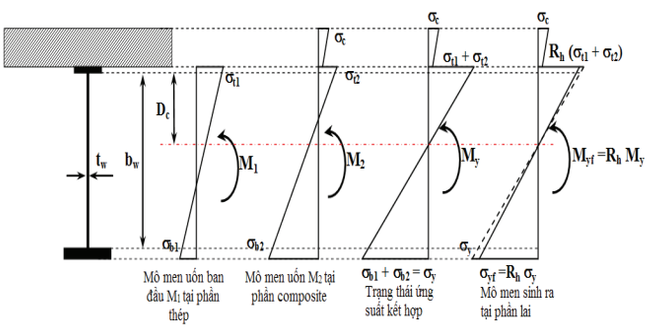
Độ mảnh giới hạn bản bụng của dầm liên hợp

Phân loại mặt cắt dựa vào kết quả phân tích mô hình số: giá trị mô men uốn cực hạn (sức kháng uốn) M_u của dầm liên hợp được xác định dựa trên kết quả phân tích phi tuyến mô hình số theo PPPTHH. Sức kháng M_u sẽ được so sánh với giá trị mô men dẻo M_p và mô men chảy M_y. Nếu $M_u \geq M_p$ dầm sẽ được phân loại có mặt cắt đặc. Trường hợp $M_p < M_u \leq M_y$ mặt cắt dầm liên hợp sẽ được phân loại không đặc. Và trường hợp còn lại $M_u < M_y$ dầm liên hợp sẽ có mặt cắt phân loại là mảnh.

Giá trị mô men dẻo và mô men chảy của mặt cắt dầm liên hợp đồng nhất và mặt cắt lai sẽ được xác định dựa trên giả thiết phân bố ứng suất khi mặt cắt có thể đạt tới trạng thái chảy dẻo hoàn toàn (hình 15) và phân bố ứng suất đàn hồi tuyến tính khi thớ trên hoặc thớ dưới của dầm thép bắt đầu đạt tới giá trị chảy dẻo (hình 16).



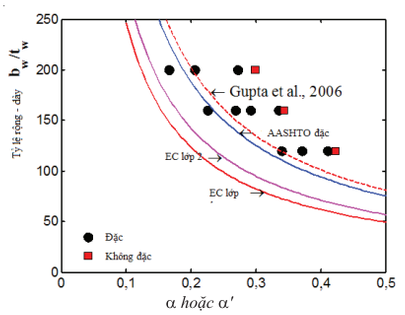
Hình 15: giả thiết phân bố ứng suất chảy dẻo hoàn toàn trên mặt cắt



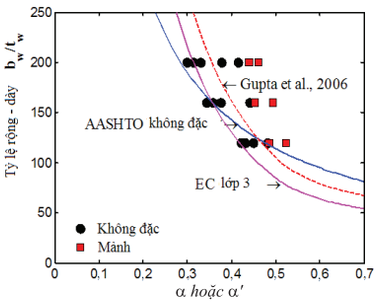
Hình 16: giả thiết phân bố ứng suất khi giá trị chảy dẻo xuất hiện ở thớ trên hoặc thớ dưới dầm thép

Khảo sát phân loại mặt cắt dầm liên hợp mặt cắt dầm thép đồng nhất SBHS500: các hình 17-20 biểu diễn kết quả phân loại mặt cắt thu được từ phân tích mô hình số đối với số lượng lớn các dầm liên hợp mặt cắt dầm thép đồng nhất SBHS500 cùng với các đường cong thiết kế độ mảnh giới hạn bản bụng đang được sử dụng trong quy trình hiện hành của AASHTO, Eurocode và đường thiết kế đề xuất của Gupta và đồng nghiệp [11]. Trong các hình này, giá trị b_w/t_w và α lần lượt thể hiện tỷ số chiều rộng/chiều dày bản bụng và tham số vùng nén (được giải thích trong hình 1).

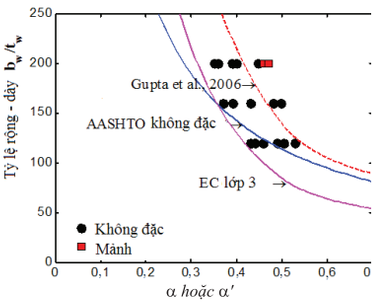
Trong hình 17, các điểm ký tự đen tròn thể hiện kết quả thu được từ phân tích mô hình số đánh giá dầm có mặt cắt đặc, trong khi đó các điểm ký tự đỏ vuông đánh giá dầm có mặt cắt không đặc. Mặt cắt dầm liên hợp đồng nhất SBHS500 không xét đến ảnh hưởng của mô men uốn ban đầu ($M_1 = 0$) có độ mảnh bản bụng giới hạn đặc - không đặc lớn hơn đáng kể so với đường giới hạn thiết kế quy định trong AASHTO, Eurocode và đường đề xuất của Gupta. Đặc tính vật liệu sau đàn hồi được xem là nguyên nhân chủ yếu của hiện tượng này. Với giá trị chảy dẻo lớn và vùng biến dạng dẻo sau đàn hồi nhỏ, loại thép SBHS500 sở hữu sức kháng mất ổn định cục bộ đàn dẻo tốt hơn so với các loại thép thông thường khác.



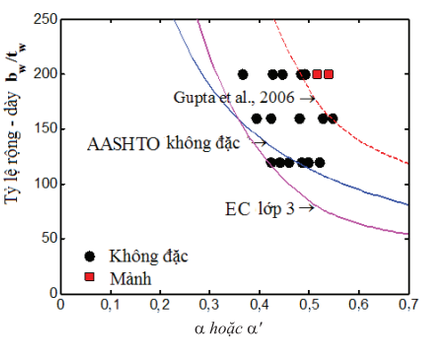
Hình 17: giới hạn đặc - không đặc của mặt cắt dầm liên hợp đồng nhất SBHS500 (M1=0)



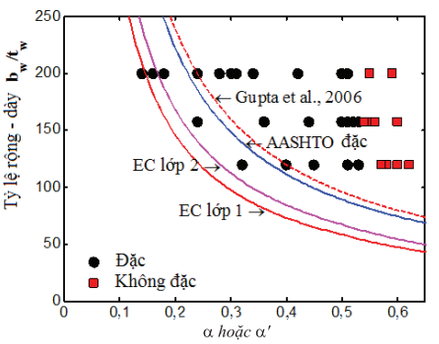
Hình 18: giới hạn không đặc - mảnh của mặt cắt dầm liên hợp đồng nhất SBHS500 (M1 = 0)



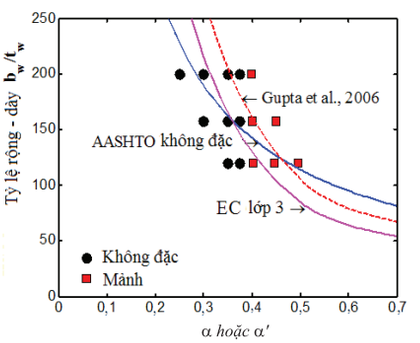
Hình 19: giới hạn không đặc - mảnh của mặt cắt dầm liên hợp đồng nhất SBHS500 (M1 = 0,4 Mys)



Hình 20: giới hạn không đặc - mảnh của mặt cắt dầm liên hợp đồng nhất SBHS500 (M1 = 0,6 Mys)



Hình 21: giới hạn đặc - không đặc của dầm liên hợp mặt cắt lai SBHS500-SM490 (M1=0)

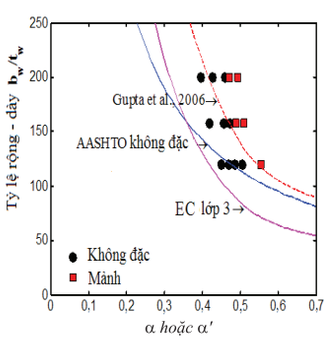


Hình 22: giới hạn không đặc - mảnh của dầm liên hợp mặt cắt lai SBHS500-SM490 (M1=0)

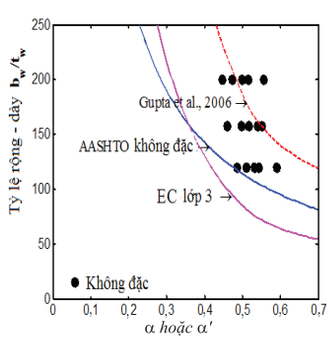
Đối chiếu với một số phát biểu của Gupta và đồng nghiệp trong [11] về ảnh hưởng đáng kể của mô men uốn ban đầu M_1 đến giới hạn không đặc - mảnh, hình 19, 20 thể hiện kết quả thu được từ phân tích mô hình số ứng với trường hợp khảo sát giới hạn không đặc - mảnh tại 2 trường hợp mô men ban đầu M_1 = 0,4 và 0,6 M_{ys}. Trong các hình này, biểu tượng tròn đen biểu diễn dầm liên hợp có mặt cắt không đặc, các biểu tượng vuông đỏ biểu diễn dầm liên hợp có mặt cắt mảnh. Với sự gia tăng của mức độ mô men uốn ban đầu M_1 thì kết quả độ mảnh bản bụng giới hạn dựa trên phân tích số cũng cho thấy sự tăng lên rõ ràng, giống như xu thế đã được báo cáo trong [11].

Khảo sát phân loại mặt cắt dầm liên hợp mặt cắt dầm thép lai SBHS500-SM490Y: hình 21 biểu diễn sự so sánh giữa kết quả thu được từ phân tích mô hình số dầm liên hợp mặt cắt lai SBHS500-SM490Y và phương trình độ mảnh giới hạn bản bụng sử dụng trong AASHTO và Eurocode. Độ mảnh giới hạn đặc - không đặc thu được từ kết quả phân tích theo thuật toán PPPTHH lớn hơn các giá trị tương ứng trên đường cong thiết kế của AASHTO và Eurocode. So sánh kết quả biểu diễn trong hình 17 và hình 21 cho thấy vùng độ mảnh giới hạn đặc - không đặc của mặt cắt lai SBHS500-SM490Y thậm chí lớn hơn vùng giới hạn tương ứng với mặt cắt đồng nhất SBHS500.

Hình 22 biểu diễn độ mảnh giới hạn bản bụng không đặc - mảnh trường hợp không xét đến ảnh hưởng của mô men uốn ban đầu. Trong phần này giá trị mô men chảy M_{yf} của dầm liên hợp mặt cắt lai được xác định từ giá trị mô men chảy M_y của dầm liên hợp mặt cắt đồng nhất tương ứng nhân với hệ số lai như đã được trình bày ở mục nội dung và phương pháp nghiên cứu. So sánh kết quả trình bày ở hình 18 và kết quả biểu diễn trong hình 22 cho thấy, giá trị độ mảnh bản bụng giới hạn không đặc - mảnh của mặt cắt lai SBHS500-SM490Y nhỏ hơn so với các giá trị tương ứng của mặt cắt đồng nhất SBHS500. Đường giới hạn trong trường hợp mặt cắt lai này gần như nằm theo phương thẳng đứng.



Hình 23: giới hạn không đặc - mảnh của dầm liên hợp mặt cắt lai SBHS500-SM490 (M_1 = 0,4M_{ys})



Hình 24: giới hạn không đặc - mảnh của dầm liên hợp mặt cắt lai SBHS500-SM490 (M_1 = 0,6M_{ys})

Hình 23 và 24 biểu diễn kết quả từ mô hình phân tích số xét đến mức mô men uốn ban đầu với M_1 = 0,4 M_{ys} và 0,6 M_{ys}. Với mức M_1 = 0,4 M_{ys}, độ mảnh giới hạn bản bụng không đặc - mảnh của mặt cắt lai SBHS500-SM490Y nhỏ hơn các giá trị tương ứng của mặt cắt đồng nhất SBHS500 với sự sai khác khoảng 10%. Có thể nhận định rằng với mức mô men ban đầu $M_1 \leq 0,4\ M_{ys}$ các giá trị độ mảnh bản bụng giới hạn không đặc - mảnh của mặt cắt lai SBHS500-SM490Y nhỏ hơn khoảng 10% các giá trị tương ứng của mặt cắt đồng nhất SBHS500. Như thể hiện trong hình 24, không có một dầm liên hợp nào có mặt cắt được phân loại là mảnh. Điều này cho thấy rằng, trong phạm vi thiết kế thực tế, dầm liên hợp mặt cắt lai SBHS500-SM490Y sẽ luôn được phân loại là không đặc chắc với mức cao của mô men ban đầu ($M_1 > 0,4\ M_{ys}$).

Kết luận

Áp dụng cấp thép mới SBHS500 với cả dầm liên hợp mặt cắt đồng nhất và mặt cắt lai đều cho phép nâng cao đáng kể độ mảnh giới hạn bản bụng trong phân loại mặt cắt dầm liên hợp. Độ mảnh giới hạn không đặc - mảnh của dầm liên hợp mặt cắt lai SBHS500-SM490Y nhỏ hơn khoảng 10% giá trị tương ứng của mặt cắt đồng nhất SBHS500. Với mức mô men uốn ban đầu cao $M_1 > 0,4\ M_{ys}$ dầm liên hợp mặt cắt lai SBHS500-SM490Y luôn có thể được phân loại là không đặc. Với việc áp dụng loại thép SBHS500 cho dầm liên hợp mặt cắt đồng nhất hoặc lai thì bản bụng đều có thể được thiết kế với độ mảnh b_w/t_w lớn hơn đáng kể so với quy định của quy trình hiện hành, như AASHTO và Eurocode.

Tài liệu tham khảo

[1] Japanese Industrial Standard (2008), *JIS G 3140, Higher yield strength steel plates for bridges.*

[2] Nippon Steel a: http://www.nsc.co.jp/en/product/use/bridge/adoption_case/Nagata.html.

[3] Nippon Steel b: http://www.nsc.co.jp/en/product/use/bridge/adoption_case/Tokyo_Rinkai_Doro.html.

[4] Okada J, Kato M (2009), "Study on characteristics of bending resistance to composite I-girders using high strength steels allowing for yielding", *Journal of Japan Society of Civil Engineers, Ser. A*, **1(65)**, pp.151-164.

[5] Tonegawa T, Yamahuchi T, Sugiura K, Watanabe E (2006), "Assessment on ultimate strength of composite hybrid steel box girder with thinner web panel by using FE analysis", *Journal of Japan Society of Civil Engineers, Ser. A*, **62(2)**, pp.300-311.

[6] American Association of State Highway and Transportation Officials (2005), *AASHTO LRFD bridge design specification.*

[7] American Association of State Highway and Transportation Officials (2007), *AASHTO LRFD bridge design specification - Fourth edition.*

[8] Schilling G (1968), "Bending Behavior of Composite Hybrid Beams", *Journal of the Structural Division,* ASCE, **94(8)**, pp.1945-1964.

[9] Subcommittee on Hybrid Beams and Girders (1968), "Design of Hybrid Steel Beams", *Journal of the Structural Division,* ASCE, **94(6)**, pp.1397-1426.

[10] CEN Eurocode4 (1994), *Design of Composite Steel and Concrete Structures, Part 2, General rules and rules for bridges*, European Committee for Standardization, Brussels, Belgium.

[11] Gupta V.K, Okui Y, Nagai M (2006), "Development of web Slenderness Limits for Composite I-Girders accounting for Initial Bending Moment", *Doboku Gakkai Ronbunshuu A*, **62(4)**, pp.854-864.

[12] Japan Road Association (2002), *Specifications for Highway Bridges - part II, Steel Bridges*.

[13] Japan Society of Civil Engineers - JSCE (2007), *Standard Specifications for Concrete Structures*.

[14] Sétra Steel - concrete composite bridge - Sustainable design guide, www.setra.developpement-durable.gouv.fr/.

Nghiên cứu thiết kế chu trình đổ sợi cho hệ thống đổ sợi máy sợi con

Phạm Văn Hùng*, Doãn Văn Hoàn, Nguyễn Đình Sao

Viện Nghiên cứu Cơ khí, Bộ Công thương

Ngày nhận bài 28.8.2015, ngày chuyển phản biện 1.9.2015, ngày nhận phản biện 6.10.2015, ngày chấp nhận đăng 16.10.2015

Hệ thống đổ sợi có nhiệm vụ tự động tháo dỡ ống sợi đã quấn đủ sợi ra khỏi băng máy và cấp lõi ống vào giá cọc máy sợi con thay thế cho các thao tác trước đây bằng thủ công. Chu trình đổ sợi là chu trình hoạt động của cơ cấu chấp hành, đây là cơ cấu chính của hệ thống đổ sợi tự động máy sợi con. Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu, tính toán vị trí chuyển vị, thời gian chuyển vị và lưu đồ điều khiển chu trình đổ sợi. Kết quả nghiên cứu được sử dụng để thiết kế cơ cấu chấp hành của hệ thống đổ sợi tự động, đáp ứng yêu cầu chu trình làm việc được đặt ra của hệ thống.

Từ khóa: *chu trình đổ sợi, hệ thống đổ sợi, máy sợi con.*

Chỉ số phân loại *2.3*

Researching and designing the doffing cycle of spinning machine in doffing system

Summary

The function of automatic doffing system is to take down bobbins from warping creel and feed bobbin cores onto spinning machine bed to replace manual operation. Doffing cycle is the action cycle of the operating mechanism; this is the main structure of spinning machine in doffing system. This paper presents the results of research and calculation of displacement position and displacement time, and control diagrams of doffing cycle. The research results are used to design automatic doffing operating mechanism to meet the requirements of the system.

Keywords: *doffing cycle, doffing system, spinning machine.*

Classification number *2.3*

Đặt vấn đề

Hiện nay, toàn ngành sợi có trên 4.000 máy sợi con được sử dụng tại các dây chuyền kéo sợi trên cả nước đều được nhập từ nước ngoài (Đức, Thụy Sỹ, Italia, Tây Ban Nha, Nhật Bản, Ấn Độ, Trung Quốc), gồm 2 loại: loại máy đổ sợi thủ công (có khoảng 1.000 máy, sau khi kết thúc quá trình kéo sợi thì việc lấy ống sợi đầy ra khỏi giàn cọc và lắp lõi ống vào máy sợi con do con người thực hiện); loại máy có hệ thống đổ sợi tự động (các thao tác đều được thực hiện tự động).

Việc tự động hóa khâu đổ sợi cho máy sợi con có ý nghĩa to lớn về giảm số lượng công nhân vận hành, tăng thời gian hoạt động của máy, giảm nhiều thời gian phụ và các chi phí khác trong sản xuất, cũng như cải thiện môi trường làm việc cho người lao động. Vì vậy, việc nghiên cứu, thiết kế, chế tạo hệ thống đổ sợi cho máy sợi con đưa vào sử dụng tại các công ty sản xuất sợi dệt mang tính thực tiễn và đáp ứng nhu cầu cấp thiết của ngành. Cơ cấu chấp hành là cơ cấu chính của hệ thống đổ sợi tự động, có nhiệm vụ lấy ống sợi ra khỏi giá cọc và lắp lõi ống vào giá máy sợi con, các thao tác này được thực hiện tự động. Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu thiết kế chu trình đổ sợi, làm cơ sở để thiết kế cơ cấu chấp hành trong hệ thống đổ sợi tự động máy sợi con. Đây là nội dung nghiên cứu trong khuôn khổ đề tài cấp nhà nước mã số KC03.18/11-15.

Nội dung và phương pháp nghiên cứu

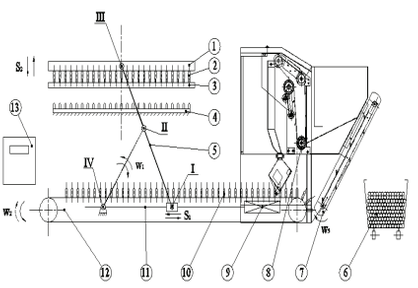
Phương pháp nghiên cứu

Nghiên cứu tính toán: nghiên cứu lý thuyết, kiểm nghiệm các bước hoạt động đổ sợi của máy mẫu (máy sợi con đổ sợi tự động). Đề tài lựa chọn mẫu máy của nước ngoài có đặc điểm và thông số kỹ thuật tương đối phù hợp với các máy sợi con đổ sợi thủ công hiện có làm đối tượng nghiên cứu và thiết kế.

**Tác giả liên hệ: Email: hungphv@narime.gov.vn*

Thực nghiệm: xây dựng một modun đổ sợi để thí nghiệm, hiệu chỉnh các bước hoạt động của cơ cấu chấp hành theo chu trình đổ sợi. Chu trình đổ sợi được xây dựng hoàn thiện, đồng bộ với thiết kế cơ cấu chấp hành và chương trình điều khiển cho máy sợi con loại 516 cọc sau khi thí nghiệm thành công một modun đổ sợi.

Nguyên lý hoạt động hệ thống đổ sợi tự động [1-3]

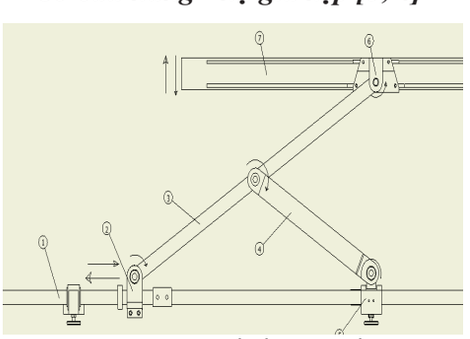


1. Giá kẹp ống sợi
2. Ống sợi
3. Giá cọc sợi
4. Giá trung gian
5. Cơ cấu nâng - hạ giá kẹp
6. Thùng chứa ống sợi
7. Băng tải chuyển ống sợi
8. Cơ cấu cấp lõi ống tự động
9. Bộ dẫn động
10. Lõi ống sợi
11. Trục dẫn động
12. Bằng truyền ống sợi và lõi ống
13. Tủ điều khiển

Hình 1: sơ đồ nguyên lý hệ thống đổ sợi

Nguyên lý hoạt động hệ thống đổ sợi trên hình 1 được mô tả như sau: lõi ống được cấp tự động từ cơ cấu cấp lõi ống (8) vào băng truyền (12). Nhờ bộ dẫn động (9) mà trục dẫn động (11) di chuyển tịnh tiến (tiến, lùi) theo phương dọc trục; cơ cấu chấp hành của hệ thống gồm hai bộ phận chính: nâng - hạ giá kẹp (5) và cơ cấu xoay giá kẹp thực hiện nhiệm vụ mang lõi ống từ băng tải (12) lên vị trí giá cọc sợi máy sợi con sau khi được tập kết tại giá trung gian (4) và lấy ống sợi (2) từ giá cọc (3) đặt xuống băng tải (12), vận chuyển ống sợi đến băng tải dỡ ống sợi (7), đổ vào thùng chứa ống sợi (6). Trong quá trình hoạt động thì cụm nâng - hạ và cụm xoay giá kẹp có sự liên động chặt chẽ với nhau theo lệnh điều khiển đã được lập trình. Hệ thống khí nén được sử dụng điều khiển cơ cấu xoay giá kẹp với hai chức năng: tạo chuyển động xoay góc cơ cấu nâng - hạ và kẹp, giải phóng lõi ống khỏi tay kẹp khi đã đặt vào vị trí xác định. Sơ đồ cấu tạo của cơ cấu nâng hạ và cơ cấu xoay giá kẹp được thể hiện ở hình 2 và 3.

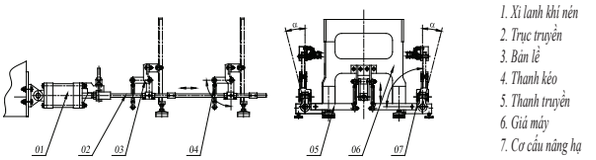
Cơ cấu nâng - hạ giá kẹp [3, 4]



1. Trục dẫn
2. Cụm bạc trượt
3. Thanh truyền
4. Thanh nâng
5. Ổ cố định
6. Cụm chốt xoay
7. Giá kẹp ống sợi và lõi ống

Hình 2: sơ đồ cấu tạo cơ cấu nâng - hạ giá kẹp

Cơ cấu xoay giá kẹp [3, 4]



1. Xi lanh khí nén
2. Trục truyền
3. Bản lề
4. Thanh kéo
5. Thanh truyền
6. Giá máy
7. Cơ cấu nâng hạ

Hình 3: sơ đồ cấu tạo cơ cấu xoay giá kẹp

Yêu cầu thiết kế

- Đảm bảo các bước chuyển vị của giá kẹp hợp lý, phù hợp với không gian của máy sợi con trong mặt bằng phân xưởng sợi và thuận lợi cho thiết kế điều khiển.

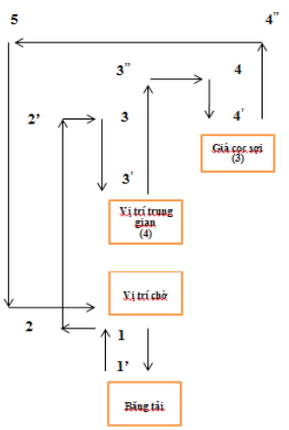
- Đảm bảo thời gian đổ sợi hiệu dụng (thời gian đổ sợi/chu trình đổ sợi) xấp xỉ 5 phút.

Kết quả và thảo luận

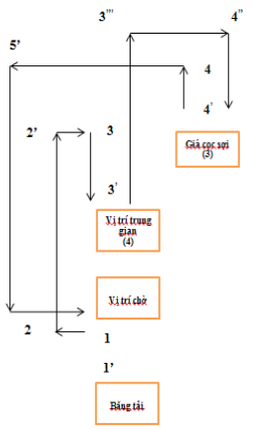
Việc xác định chính xác chu trình đổ sợi có ý nghĩa quan trọng đối với việc thiết kế các cơ cấu chấp hành và thiết kế điều khiển hệ thống. Chu trình đổ sợi (hình 1) được tính từ thời điểm giàn kẹp (1) di chuyển xuống lấy lõi ống có sẵn trên băng tải (12), thực hiện các bước để lấy ống sợi (2) ra khỏi giá cọc (3) và cắm lõi ống vào giá cọc, kết thúc tại vị trí chờ ban đầu để chuẩn bị cho chu trình đổ sợi tiếp theo.

Xác định vị trí chuyển vị của giá kẹp

Vị trí chuyển vị của giá kẹp được xác định theo chu trình đổ sợi và được thực hiện qua 2 bước. Sơ đồ vị trí chuyển vị giá kẹp mô tả trên hình 4 và 5.



Hình 4: sơ đồ vị trí chuyển vị giá kẹp bước 1



Hình 5: sơ đồ vị trí chuyển vị giá kẹp bước 2

Chuyển vị giá kẹp ở bước 1 được mô tả trên hình 4 với nguyên lý hoạt động như sau: chu trình đổ sợi bắt đầu từ vị trí chờ của giá kẹp: điểm xuất phát của giá

kẹp từ vị trí 1 đi xuống 1' để kẹp lõi trên băng tải sau đó di chuyển về vị trí → 1, giàn mở góc tới vị trí 2, di chuyển lên → 2', ép giàn vào → 3 đi xuống → 3' (nhả lõi tại vị trí trung gian), di chuyển lên → 3" và ép giàn vào → 4 rồi di chuyển xuống → 4' (vị trí kẹp ống sợi trên giá cọc sợi), kẹp xong di chuyển lên vị trí → 4", giàn mở góc → 5 và di xuống vị trí → 2, ép giàn vào vị trí 1 và đi xuống vị trí 1' để nhả ống sợi vào băng tải, sau đó giá đi lên vị trí chờ → 1'. Đến đây kết thúc chuyển vị của giá kẹp bước 1 và chuyển sang bước 2.

Chuyển vị giá kẹp bước 2 được mô tả trên hình 5 như sau: từ vị trí 1, giàn mở góc tới → 2, di chuyển lên → 2', ép giàn vào vị trí → 3, đi xuống → 3' (kẹp lõi ống) rồi đi lên → 3"', giàn ép vào vị trí → 4" xuống → 4' để nhả lõi vào giá cọc sợi, sau đó đi lên → 4, giàn mở góc di chuyển tới → 5', đi xuống vị trí → 2 và ép giàn vào vị trí 1 (vị trí chờ). Đến đây kết thúc chuyển vị bước 2 và cũng là kết thúc chu trình đổ sợi.

Căn cứ vào cao độ của giá cọc sợi, giá trung gian và khoảng không gian thực tế của máy sợi con khảo sát lắp đặt hệ thống đổ sợi tự động ta xác định được độ cao của giá kẹp tương ứng với từng vị trí tại hình 4 và 5 nêu trên, đảm bảo được sự hoạt động của cơ cấu chấp hành, không bị vướng kẹt và xung đột vị trí với hoạt động chung của máy sợi con. Kết quả tính toán chuyển vị giá kẹp được thể hiện trong bảng 1.

Bảng 1: giá trị độ cao giá kẹp tương ứng với các vị trí chuyển vị

Điểm dừng	Độ cao (mm)
Vị trí 1'	$H_{1'} = 250$
Vị trí 1 và 2	$H_1 = 290$
Vị trí 3'	$H_{3'} = 720$
Vị trí 3	$H_3 = 760$
Vị trí 4'	$H_{4'} = 790$
Vị trí 4	$H_4 = 830$
Vị trí 4"	$H_{4''} = 990$

Tính toán thời gian chuyển vị các bước

Yêu cầu trong thực tế sản xuất là phải đảm bảo thời gian đổ sợi hiệu dụng trong khoảng xấp xỉ 5 phút/chu trình, việc tính chọn thời gian chuyển vị các bước theo sơ đồ hình 4 và hình 5 phải thỏa mãn và đáp ứng các yêu cầu sau: tổng thời gian bước 1 và 2 xấp xỉ 5 phút; cơ cấu vận hành làm việc ổn định và chính xác. Việc tính toán thời gian cho từng chu trình và thời gian cho từng bước hoạt động được tổng hợp và phân tích trên số liệu khảo sát máy mẫu, tính toán phân phối cho từng bước hoạt động và số liệu thời gian khảo nghiệm của modun thí nghiệm.

Kết quả tính toán thời gian chuyển vị cho tại bảng 2.

Bảng 2: thời gian chuyển vị giá kẹp

TT	Tên gọi/trình tự các bước	Vị trí đầu	Vị trí cuối	Thời gian (s)	Ghi chú
I	***Chu trình chuyển vị bước 1***			***161***	
1	Vị trí chờ - băng tải	1	1'	2	
2	Kẹp lõi		1'	5	
3	Băng tải - vị trí chờ	1'	1	3	
4	Mở góc giàn kẹp	1	2	1,5	
5	Lên giá trung gian	2	2'	15	
6	Ép giàn vào	2'	3	1,5	
7	Đưa lõi vào giá cọc trung gian	3	3'	10	
8	Nhả lõi		3'	5	
9	Giàn kẹp đi lên	3'	3	10	
10	Mở góc giàn kẹp			1,5	
11	Giàn kẹp đi lên	3	3"	10	
12	Xoay góc vào cọc máy sợi con	3"	4	2,5	
13	Xuống kẹp ống sợi	4	4'	25	
14	Kẹp ống sợi			5	
15	Giàn kẹp di chuyển lên	4'	4"	25	
16	Mở góc giàn kẹp	4"	5	2,5	
17	Giàn kẹp đi xuống	5	2	25	
18	Xoay góc vào vị trí chờ	2	1	1,5	
19	Giàn kẹp đi xuống	1	1'	3	
20	Thả ống sợi vào băng tải			3	
21	Giàn kẹp về vị trí chờ	1'	1	2	
II	***Chu trình chuyển vị bước 2***			***139,5***	
1	Mở góc giàn kẹp	1	2	1,5	
2	Lên giá trung gian	2	2'	15	
3	Xoay góc ép giàn kẹp vào	2'	3	1,5	
4	Giàn kẹp đi xuống	3	3'	10	
5	Kẹp lõi			5	
6	Giàn kẹp đi lên	3'	3"'	22	
7	Xoay góc ép giàn vào	3"'	4"	2,5	
8	Giàn đi xuống gài lõi vào cọc sợi máy sợi con	4"	4'	25	
9	Nhả lõi			5	
10	Giàn kẹp đi lên	4'	4	25	
11	Mở góc xoay giàn kẹp	4	5'	2,5	
12	Giàn kẹp đi xuống	5'	2	23	
13	Xoay góc ép giàn kẹp về vị trí chờ	2	1	1,5	
	Tổng cộng (I+II)			***300,5***	***(~ 5 phút)***

Thiết kế chương trình điều khiển đổ sợi [3, 5-7]

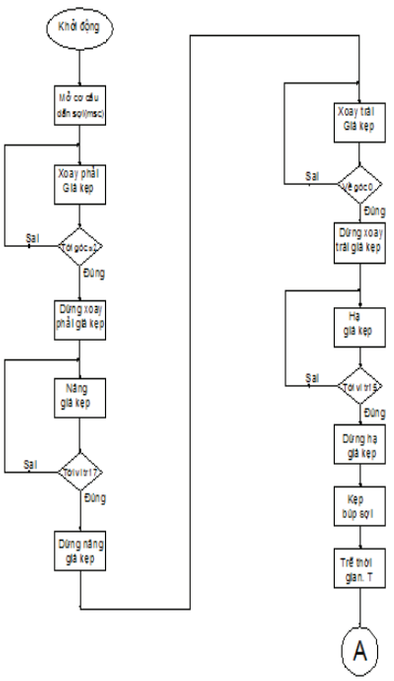
Hệ thống đổ sợi được điều khiển bởi bộ điều khiển khả lập trình PLC Simatic S7-200-226 của Siemens và các modun mở rộng, đảm bảo việc giám sát vị trí và điều khiển hoạt động các cơ cấu chính xác, ổn định theo chu trình đổ sợi yêu cầu. Trên cơ sở phần mềm lập

trình cho PLC S7-200 và các tín hiệu vào ra, đề tài lập được chương trình điều khiển hệ thống đổ sợi tự động theo lưu đồ đã vạch ra.

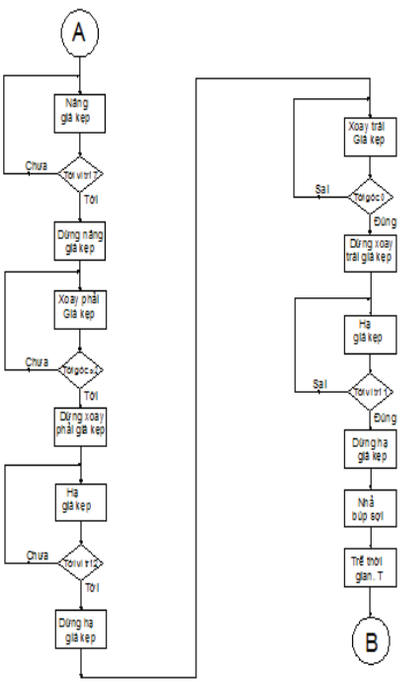
Lưu đồ điều khiển các bước hoạt động đổ sợi được mô tả tại các hình 6-10.

Kết quả khảo nghiệm [7]

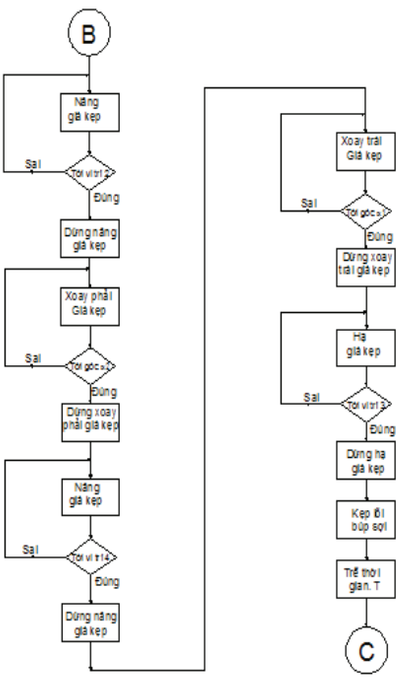
Hệ thống đổ sợi tự động được lắp đặt và chạy khảo nghiệm trên máy sợi con Model: HONGJI SXF 1568 C - 516 cọc của Công ty Cổ phần sợi Phú Mai, Khu công nghiệp Phú Bài (Thừa Thiên - Huế) từ 28.1.2015 đến 6.3.2015. Các chỉ tiêu chính của hệ thống độ sợi



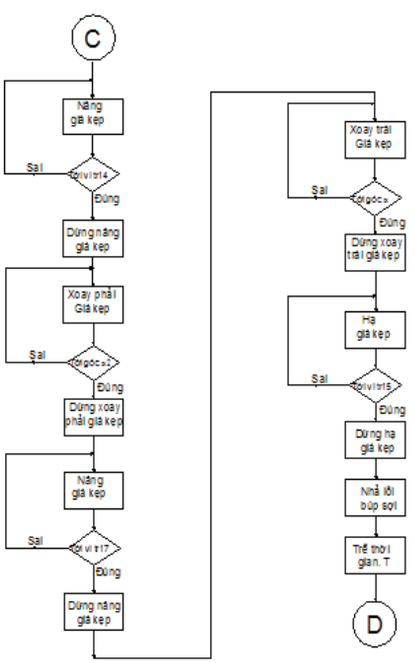
Hình 6: lưu đồ điều khiển đưa giá kẹp lên giá cọc sợi



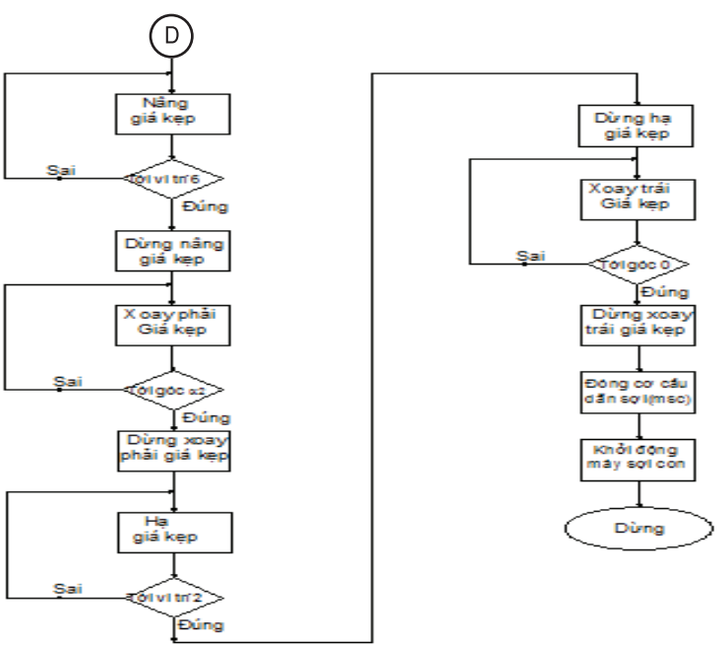
Hình 7: lưu đồ điều khiển đưa ống sợi xuống băng truyền



Hình 8: lưu đồ điều khiển đưa giá kẹp lên giá trung gian



Hình 9: lưu đồ điều khiển đưa lõi ống lên giá cọc sợi

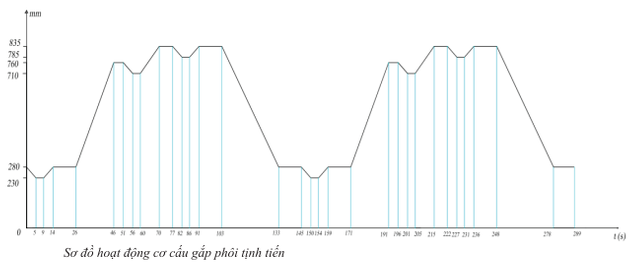


Hình 10: lưu đồ điều khiển đưa giá kẹp về vị trí chờ

như: thời gian đổ sợi hiệu dụng, độ ổn định của hệ thống, sai số vị trí của tâm ống kẹp ống sợi so với tâm cọc sợi và tâm chốt cắm ống sợi đều đạt yêu cầu thiết kế và được Công ty Cổ phần chứng nhận và kiểm định VINACONTROL đo kiểm và chứng nhận kết quả.

Phương pháp khảo nghiệm chu trình đổ sợi: thực hiện khảo nghiệm cho từng bước hoạt động (như sơ đồ hình 4, 5 và các lưu đồ điều khiển hình 6-10). Các thông số đo kiểm và xác định gồm: thời gian thực hiện (xác định bằng đồng hồ bấm giây), chiều cao giá kẹp (xác định bằng dụng cụ đo chiều cao).

Đồ thị chu trình đổ sợi được xây dựng dựa trên kết quả thực nghiệm đo chu trình đổ sợi trên hệ thống đổ sợi tự động lắp đặt và khảo nghiệm trên máy sợi con 516 cọc, mô tả trên hình 11.



Hình 11: đồ thị chu trình đổ sợi

Ghi chú: trục tung thể hiện giá trị chuyển vị của giá kẹp (mm), trục hoành thể hiện thời gian thực hiện các bước (s)

Đồ thị hình 11 cho thấy, kết quả thu được phù hợp với tính toán xây dựng chu trình đổ sợi, cơ cấu chấp hành được thiết kế, chế tạo đáp ứng khả năng làm việc, hệ thống điều khiển tin cậy, chính xác, đảm bảo thời gian đổ sợi hiệu dụng đạt 5 phút/chu trình.

Hệ thống đổ sợi tự động cho máy sợi con được thiết kế, chế tạo và lắp đặt trên máy sợi con HONGJI 516 cọc (hình 12).

Kết luận

Từ nghiên cứu trên có thể rút ra kết luận:

- Đã xác định được vị trí chuyển vị và thời gian chuyển vị của giá kẹp đáp ứng được thời gian đổ sợi hiệu dụng yêu cầu của hệ thống đổ sợi tự động máy sợi con.



Hình 12: hệ thống đổ sợi tự động cho máy sợi con

- Chu trình đổ sợi có ý nghĩa quan trọng và là cơ sở để thiết kế cơ cấu chấp hành, thiết kế chương trình điều khiển hệ thống đổ sợi cho máy sợi con.

- Tiếp tục nghiên cứu và hoàn thiện chu trình đổ sợi để có thể giảm được thời gian đổ sợi hiệu dụng từ 5-15% bằng một số giải pháp như: rút ngắn thời gian kẹp, nhả lõi, tối ưu hóa chương trình điều khiển và điều chỉnh tốc độ làm việc của cơ cấu chấp hành.

- Chu trình đổ sợi có thể ứng dụng để thiết kế hệ thống đổ sợi tự động cho các loại máy sợi con với số lượng cọc khác nhau.

Tài liệu tham khảo

[1] Trần Văn Quyến, Trịnh Thị Minh Ninh, Trần Công Thế, Trần Nhật Chương (1994), *Công nghệ kéo sợi bông và sợi hóa học*, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.

[2] Nguyễn Minh Hà (2002), *Công nghệ kéo sợi*, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh.

[3] HONGJI - Famous Tradenmark of China, Model SXF 1578 Ring spinning machine.

[4] Đinh Gia Tường, Nguyễn Xuân Lạc, Trần Doãn Tiến (1970), *Nguyên lý máy*, Nhà xuất bản Đại học và Trung học chuyên nghiệp.

[5] Trần Doãn Tiến (1995), *Điều khiển tự động khả lập trình*, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.

[6] Nguyễn Doãn Phước, Phan Xuân Minh (1997), *Tự động hóa với Simtic S7-200*, Nhà xuất bản Nông nghiệp, Hà Nội.

[7] Báo cáo tổng hợp kết quả thực hiện đề tài cấp nhà nước mã số KC03.18/11-15.

Nghiên cứu chế tạo và thử nghiệm hệ ghi nhận ảnh bức xạ kỹ thuật số bằng phương pháp huỳnh quang

Trần Đăng Mạnh*, Trần Văn Tuyển, Vũ Tiến Hà

Trung tâm Đánh giá không phá huỷ, Viện Năng lượng Nguyên tử Việt Nam

Ngày nhận bài 26.8.2015, ngày chuyển phản biện 28.8.2015, ngày nhận phản biện 16.10.2015, ngày chấp nhận đăng 26.10.2015

Công nghệ huỳnh quang từ lâu đã được sử dụng để soi chiếu kiểm tra bằng tia X cho các đối tượng trong y tế, công nghiệp. Với sự phát triển của công nghệ thông tin và kỹ thuật số, các phép chiếu huỳnh quang ngày nay có thể số hóa để tạo ra phương pháp chụp ảnh bức xạ kỹ thuật số. Nghiên cứu này đề cập đến việc thiết kế chế tạo và thử nghiệm hệ ghi nhận ảnh bức xạ kỹ thuật số bằng phương pháp huỳnh quang dựa trên các thiết bị và vật tư sẵn có nhưng chưa từng được dùng cho mục đích này, sau đó đánh giá khả năng đáp ứng của hệ khi đưa vào sử dụng dựa theo các yêu cầu của tiêu chuẩn ASTM E2597 (Standard Practice for Manufacturing Characterization of Digital Detector Arrays) bao gồm độ phân giải không gian, tỷ lệ tín hiệu - nhiễu, hiệu suất, độ nhạy tương phản và dải bề dày đặc trưng của vật liệu [1]. Trong quá trình đánh giá các đặc tính kỹ thuật, nhóm nghiên cứu đồng thời cũng xây dựng được các đường cong đặc trưng tương ứng của hệ thiết bị.

Từ khoá: ***huỳnh quang kỹ thuật số, nhiễu, số hóa, tỷ lệ tương phản - nhiễu.***

Chỉ số phân loại ***2.3***

Researching and testing the digital fluoroscopic system for industrial radiography

Summary

Fluorescence technology has long been used for screening X-ray to test subjects in medical and industrial sectors. With the development of technology, fluorescent images can now be digitized to create imaging digital radiation. This study aims to create a successful prototype of radiation imaging systems and digital fluorescence test to assess a number of technical characteristics according to ASTM E2597, including spatial resolution, signal-noise ratio, efficiency, contrast sensitivity and specific thickness range of the material [1]. In the process of evaluating these technical characteristics, the team has also built the corresponding characteristic curves of the device system.

Keywords: ***contrast-to-noise ratio, digital fluoroscopic, digitization, noise.***

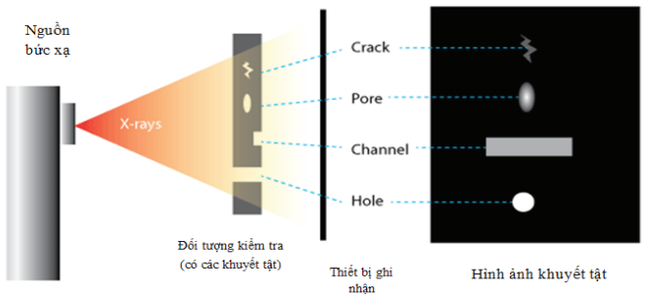
Classification number ***2.3***

Đặt vấn đề

Kỹ thuật chụp ảnh phóng xạ trong công nghiệp (RT) là một trong những phương pháp kiểm tra không phá hủy (NDT) được sử dụng phổ biến để kiểm soát chất lượng do khả năng phát hiện vị trí và kích thước của các khuyết tật bên trong nhiều đối tượng khác nhau như: mối hàn, vật đúc, vật cán, vật rèn, bo mạch điện tử, composite, bê tông, gỗ… Các ưu điểm vượt trội của phương pháp này là kiểm tra nhanh, độ chính xác cao, ít ảnh hưởng đến quá trình sản xuất; kiểm tra được nhiều loại đối tượng có hình dạng phức tạp, các vị trí không thể tiếp xúc trực tiếp; kết quả kiểm tra có thể lưu lại lâu dài [2]. Nguyên lý của phương pháp này là sử dụng chùm tia bức xạ (phát ra từ máy phát tia X hoặc các nguồn phóng xạ) chiếu vào đối tượng cần kiểm tra, loại tia này có khả năng đâm xuyên mạnh và gây ion hóa môi trường mà nó đi qua. Do bị ion hóa mà năng lượng và cường độ chùm tia bị suy giảm, mức độ suy giảm chủ yếu phụ thuộc vào bản chất của vật chất cấu thành môi trường mà bức xạ đi qua (mật độ, nguyên tử khối…). Chùm tia đi vào đối tượng được coi là đồng nhất, nếu trong đối tượng kiểm tra tồn tại các vùng có sự khác biệt về vật chất sẽ dẫn đến

*Tác giả liên hệ: dangmanhus@yahoo.com

sự khác biệt về năng lượng và cường độ của chùm tia đi ra. Sử dụng thiết bị có khả năng ghi nhận sự khác biệt này sẽ có được thông tin phản ánh cấu trúc bên trong đối tượng kiểm tra, thông tin thường được biểu diễn dưới dạng hình ảnh (hình 1).

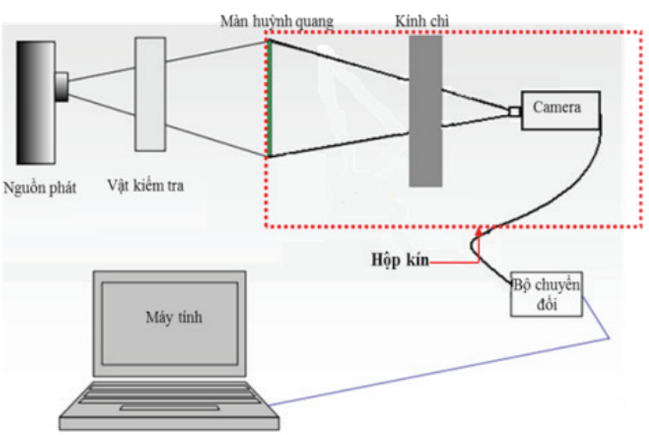


Hình 1: nguyên lý của phương pháp RT

Phương pháp ghi nhận ảnh chụp bức xạ truyền thống vẫn được sử dụng phổ biến hiện nay là dùng phim X-quang. Tuy nhiên, các hạn chế cơ bản của việc sử dụng phim truyền thống là: phim X-quang không thể tái sử dụng, phải có cơ sở hạ tầng lớn để xử lý và lưu trữ phim sau chụp, việc xử lý phim đòi hỏi sử dụng hóa chất độc hại, hình ảnh trên phim bị hỏng theo thời gian, việc giải đoán ảnh trên phim phụ thuộc nhiều vào yếu tố chủ quan của con người và khó khăn trong việc tự động hóa công việc. Với sự tiến bộ của khoa học, các hạn chế nêu trên đã được giải quyết khi sử dụng các công nghệ ghi nhận và giải đoán ảnh chụp bức xạ kỹ thuật số.

Thiết kế, chế tạo hệ thiết bị

Trên cơ sở nghiên cứu các yêu cầu đối với hệ chụp ảnh bức xạ huỳnh quang kỹ thuật số, chúng tôi đã thiết kế, chế tạo và lắp ráp các khối chức năng cấu thành hệ ghi nhận ảnh chụp bức xạ gồm các khối cơ bản được miêu tả ở hình 2.



Hình 2: sơ đồ khối của hệ ghi nhận ảnh chụp bức xạ huỳnh quang kỹ thuật số

Vỏ thiết bị: chế tạo bằng hợp kim nhôm, có tác dụng chứa và bảo vệ toàn bộ các khối chức năng còn lại. Một số vị trí được gia cố che chắn bằng chì để cản tia bức xạ tác động đến các khối chức năng bên trong.

Khối ghi nhận tia bức xạ: bao gồm màn huỳnh quang có tác dụng chuyển đổi tia bức xạ thành ánh sáng nhìn thấy, loại màn vẫn thường được sử dụng trong bìa tăng quang để chụp ảnh phóng xạ. Phía sau là một camera CCD có kích thước tấm cảm biến rộng nhằm làm giảm khoảng cách giữa camera và màn huỳnh quang để giảm tổn thất tín hiệu. Giữa màn huỳnh quang và camera là tấm gương phản xạ để chuyển hướng ánh sáng lệch đi 90^0 so với chùm tia bức xạ để tránh tia bức xạ trực tiếp đến camera sẽ làm hỏng camera, gương phản xạ ở bề mặt thứ nhất để loại bỏ hiện tượng nhòe ảnh do khúc xạ ánh sáng khi đi qua hai mặt phản xạ gần nhau. Phía trước ngay sát camera có thể đặt tăng cường thêm tấm kính chì vuông góc với chùm sáng đến camera để hấp thụ tia tán xạ không cho đến camera, do các tia tán xạ này sẽ tác động vào tấm cảm biến của camera tạo ra tín hiệu nhiễu trên ảnh ghi nhận được.

Khối kết nối và điều khiển: đặc thù cơ bản của hệ ghi nhận ảnh chụp bức xạ kỹ thuật số là tín hiệu bức xạ đi ra từ đối tượng kiểm tra được ghi nhận và chuyển đổi thành tín hiệu số để đưa vào máy tính, trong máy tính được cài đặt phần mềm tương thích để ghi nhận tín hiệu. Bản chất hình ảnh gốc ghi nhận bởi camera CCD theo phần mềm của nhà sản xuất không đủ chất lượng (tỷ số tín hiệu/nhiễu thấp cỡ vài chục) để đáp ứng yêu cầu trong chụp ảnh bức xạ công nghiệp, do vậy khối chức năng này có tác dụng điều khiển hoạt động của camera, kết nối đưa tín hiệu vào máy tính và kết hợp với phần mềm ghi nhận ảnh áp dụng thuật toán "cộng" ảnh để tạo ra ảnh đen trắng đạt 16 bit và tỷ lệ tín hiệu/nhiễu (cỡ hàng trăm) cao gấp nhiều lần so với ảnh gốc. Khối chức năng này phù hợp với yêu cầu của tiêu chuẩn ASTM E2339 (Standard Practice for Digital Imaging and Communication in Nondestructive Evaluation - DICONDE) [3].

Để đánh giá các thông số kỹ thuật của thiết bị chế tạo ra hiện nay chưa có tiêu chuẩn áp dụng cho đối tượng huỳnh quang kỹ thuật số, tuy nhiên có thể sử dụng tiêu chuẩn ASTM E2597/2597M-2014 là tiêu chuẩn để đánh giá các thiết bị ghi nhận ảnh chụp bức xạ kỹ thuật số dùng detector số hóa dạng dãy (còn gọi là kỹ thuật DDA), trong đó có các thông số quan trọng cần đo đối với hệ huỳnh quang kỹ thuật số là: độ phân giải không gian cơ bản nội suy của detetor ($iSRb^{detector}$),

tỷ số tín hiệu - nhiễu của detector (dSNRn) và hiệu suất của detector (dSNRn tại mức liều chiếu 1 mGy), tỷ số tương phản - nhiễu (CNR), độ nhạy tương phản đạt được (CSa) và dải bề dày đặc trưng của vật liệu (STMR).

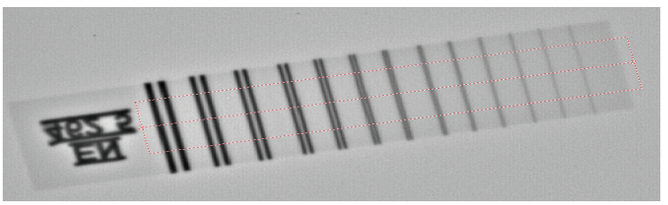
Các trang thiết bị và dụng cụ được sử dụng cho mục đích kiểm tra, đánh giá các thông số, đặc tính kỹ thuật và xây dựng các đường cong đặc trưng của thiết bị [1] bao gồm: máy phát tia X có điện áp cực đại 300 kV; IQI duplex theo tiêu chuẩn ASTM E2002; IQI dây theo tiêu chuẩn ASTM E747-04; buồng ion hóa đo liều và suất liều của máy phát; các loại phin lọc bằng vật liệu: nhôm (30 mm, 40 mm), đồng (0,5 mm, 3 mm, 8 mm, 16 mm) và thép (10 mm); mẫu bậc theo tiêu chuẩn ASTM E2597; mẫu chuẩn phục vụ đào tạo RT (bộ KIT) theo tiêu chuẩn ASTM; bộ chuẩn trực chùm tia bằng kim loại chì.

Kết quả và thảo luận

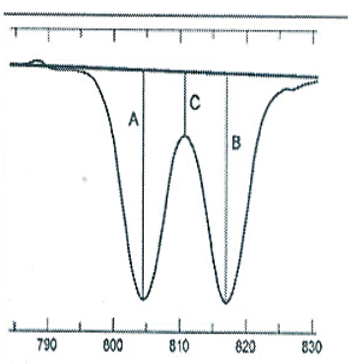
Phần chiếu chụp thực nghiệm gồm 2 nội dung chính là: chiếu chụp thực nghiệm để phân tích, đánh giá chất lượng hệ huỳnh quang kỹ thuật số dựa theo tiêu chuẩn ASTM E2597; chiếu chụp thực nghiệm mẫu chuẩn sẵn có tại Trung tâm Đánh giá không phá hủy để phân tích kết quả, đánh giá và so sánh kết quả với phương pháp dùng phim truyền thống.

Đo độ phân giải không gian cơ bản nội suy của thiết bị (iSRb^{detector})

Từ ảnh chụp IQI duplex và sử dụng phần mềm phân tích, giải đoán ảnh để tính toán giá trị *iSRb^{detector},* chúng tôi thu được kết quả như hình 3.



3a: ảnh chụp IQI duplex



3b: ảnh phóng đại tín hiệu của một cặp dây IQI để đo tín hiệu và tính % chiều sâu của tín hiệu vùng khoảng cách hai dây. % chiều sâu = $100.(\frac{A+B-2C}{A+B})$ (1)

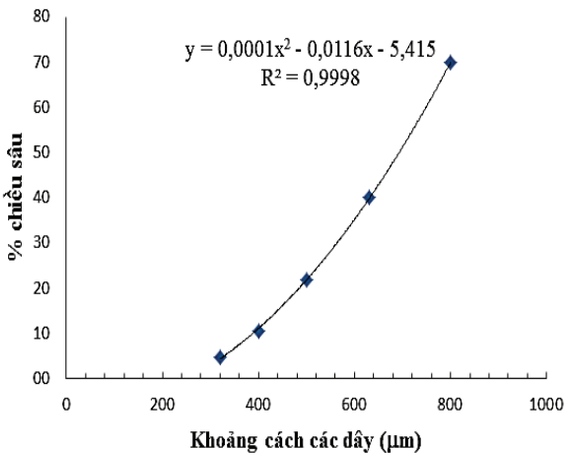
Hình 3: ảnh chụp IQI và cách tính % chiều sâu của tín hiệu khoảng cách hai dây IQI

Thực hiện các phép đo % chiều sâu tín hiệu cho từng cặp dây và áp dụng công thức (1) ta thu được số liệu tổng hợp trong bảng 1.

Bảng 1: bảng số liệu đo % chiều sâu của hệ huỳnh quang

Dây số	A	B	C	Khoảng cách các dây (µm)	% chiều sâu
1	18217	18284	30996	800	69,84
2	21881	21661	30484	630	40,02
3	25616	25401	31104	500	21,94
4	28687	27938	31292	400	10,52
5	30817	31073	32414	320	4,75

Từ số liệu thu được ở trên, xây dựng đồ thị mô tả sự tương quan của % chiều sâu rãnh với khoảng cách các dây kép trong IQI (hình 4).



Hình 4: đồ thị iSRb^{detector} của hệ huỳnh quang

Từ hàm hồi quy thu được, thay giá trị % chiều sâu là 20% ta tính được giá trị iSRb^{detector} là ~ 488 µm. Giá trị này so sánh với giá trị nêu trong bảng 2 của tiêu chuẩn ASTM E2597 sẽ tương ứng với mức chất lượng 3. Đây là mức chất lượng ở dải thấp, nhưng không phải là thấp nhất. Điều đó chứng tỏ, thiết bị huỳnh quang vẫn có thể đáp ứng được một số nhu cầu nhất định, không đòi hỏi yêu cầu quá cao khi kiểm tra RT với các đối tượng đặc biệt. Về lý thuyết, độ phân giải không gian của thiết bị này hoàn toàn có thể tăng lên trong trường hợp sử dụng màn huỳnh quang có bề dày mỏng hơn, bởi vì độ nhòe cố hữu của màn huỳnh quang phụ thuộc vào bề dày của chúng. Trong thí nghiệm này, màn huỳnh quang sử dụng có bề dày trung bình trên 400 µm, do hạn chế về kinh phí mua sắm vật tư nên chưa thử nghiệm được đối với các màn huỳnh quang có bề dày khác nhau.

Đo tỷ số tín hiệu - nhiễu (SNR) và hiệu suất của thiết bị (dSNR$_n$ ở liều chiếu 1 mGy)

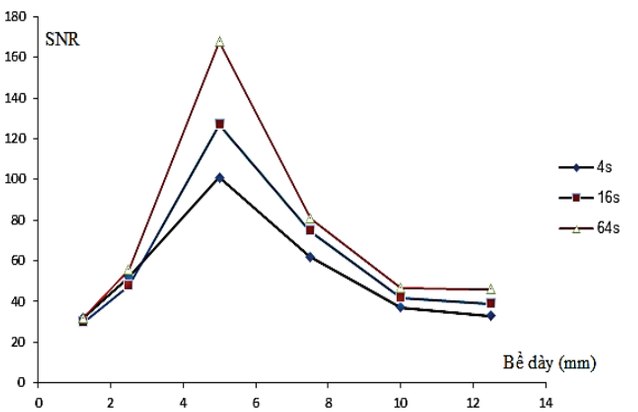
Đo tỷ số tín hiệu - nhiễu SNR:

Từ ảnh chụp mẫu bậc bằng thép có bề dày khác nhau với thời gian chụp tương ứng là 4s, 16s, 64s. Sử dụng phần mềm phân tích và giải đoán ảnh, ta đo giá trị SNR trên từng bậc ở mỗi ảnh và kết quả được thể hiện ở bảng 2.

Bảng 2: số liệu đo giá trị SNR theo bề dày thép chụp ở 160 kV-5 mA với các thời gian khác nhau tương ứng 4s, 16s, 64s

Bề dày (mm)	SNR		
	4s	*16s*	*64s*
1,25	32	30	32
2,5	52	48	56
5,0	101	127	168
7,5	62	75	81
10,0	37	42	47
12,5	33	39	46

Từ số liệu đo được ở trên, ta vẽ được đồ thị minh họa mối quan hệ giữa SNR và bề dày vật liệu (hình 5).



Hình 5: đồ thị SNR theo bề dày vật liệu Fe - 160 kV-5 mA

Đồ thị cho thấy, giá trị SNR cao nhất ở bề dày khoảng 5 mm đối với thép. Kết quả này phù hợp với kết quả tính SMTR ở phần sau. Điều đó chứng tỏ kết quả phép đo trong thực nghiệm có độ lặp lại trong các chế độ chiếu chụp khác nhau.

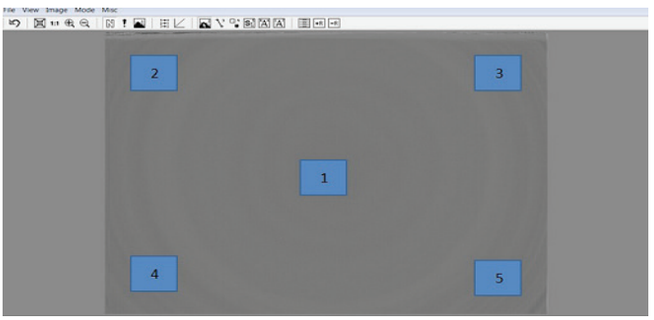
Đo hiệu suất của thiết bị dSNRn:

Trước tiên, ta đo suất liều nhận được bởi máy phát tia X ở khoảng cách 1,2 m có tấm lọc với từng kV khác nhau. Suất liều nhận được thể hiện trong bảng 3.

Bảng 3: số liệu đo suất liều của thiết bị X-ray

STT	Điện áp (kV)	Dòng phát (mA)	Suất liều (mGy/h)	Khoảng cách (mm)	Phin lọc
1	160	5	81,0	1200	10 mm Fe
2	220	5	129,8	1200	8 mm Cu

Trên cơ sở suất liều nhận được với mỗi phép chụp, ta thu được các ảnh tương ứng với liều chiếu, sau đó sử dụng phần mềm phân tích đo đạc trên 5 vùng của mỗi bức ảnh (xem hình 6).



Hình 6: chọn 5 vùng của ảnh chụp bằng hệ huỳnh quang để đo giá trị độ xám và nhiễu trên các vùng

Hiệu suất của thiết bị - dSNRn ở 220 kV và 160 kV theo các liều chiếu khác nhau được thể hiện trong hai bảng 4 và 5.

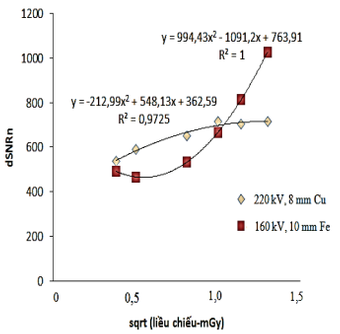
Bảng 4: số liệu dSNR$_n$ ở 220 kV, dùng phin lọc 8 mm Cu của hệ huỳnh quang

Tên ảnh	dSNR$_n$						Căn bậc 2 liều chiếu
	Vùng 1	*Vùng 2*	*Vùng 3*	*Vùng 4*	*Vùng 5*	*Trung bình*	
Ảnh 1	1423,28	471,50	387,43	256,36	143,37	536,39	0,38
Ảnh 2	1679,62	504,33	384,89	258,55	132,82	592,04	0,50
Ảnh 3	1995,21	481,56	395,64	254,84	126,50	650,75	0,81
Ảnh 4	2257,01	504,55	410,62	269,00	141,62	716,56	1,00
Ảnh 5	2214,78	497,90	396,18	264,75	140,79	702,88	1,14

Bảng 5: số liệu dSNR$_n$ ở 160 kV, dùng phin lọc 10 mm Fe của hệ huỳnh quang

Tên ảnh	dSNR$_n$						Căn bậc 2 liều chiếu
	Vùng 1	*Vùng 2*	*Vùng 3*	*Vùng 4*	*Vùng 5*	*Trung bình*	
Ảnh 1	1215,66	489,01	376,58	245,52	123,84	490,12	0,30
Ảnh 2	1406,28	481,52	378,22	254,13	126,63	529,35	0,50
Ảnh 3	1746,68	512,27	403,24	256,01	130,79	609,80	1,00
Ảnh 4	2345,82	577,80	406,65	275,36	135,04	748,13	1,10
Ảnh 5	3008,86	613,30	451,79	322,85	148,17	908,99	1,18

Qua số liệu trên, ta thu được đồ thị quan hệ giữa dSNRn và căn bậc 2 của liều chiếu như sau (hình 7).

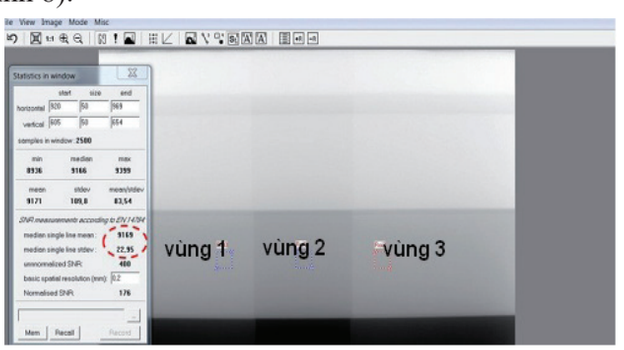


Hình 7: đồ thị dSNRn của hệ huỳnh quang kỹ thuật số

Thay giá trị liều chiếu bằng 1 mGy vào hàm trên, ta thu được giá trị hiệu suất của thiết bị (là giá trị dSNRn tại liều chiếu 1 mGy) tại mức năng lượng 160 kV = 609,8 và tại mức năng lượng 220 kV = 716,56. So với giá trị nêu trong bảng 2 của tiêu chuẩn ASTM E2597 thì hệ huỳnh quang đạt mức chất lượng 11. Giá trị này chứng tỏ chất lượng của hệ huỳnh quang ở mức trung bình khá, có thể chấp nhận được trong nhiều phép kiểm tra NDT không yêu cầu quá khắt khe về chất lượng (chẳng hạn phép kiểm tra các đường ống áp lực). Mức chất lượng này sẽ đạt cao hơn khi sử dụng trong thực tế, bởi ảnh chụp khi kiểm tra chất lượng của hệ thiết bị không sử dụng bất kỳ công cụ lọc nâng cao chất lượng hình ảnh nào [1]. Nhưng trong thực tế sử dụng, các ảnh sau khi ghi nhận sẽ được xử lý bởi các công cụ lọc bằng phần mềm xử lý ảnh (phần mềm phù hợp với tiêu chuẩn ASTM E2339) trước khi tiến hành giải đoán.

Đo độ nhạy tương phản đạt được (CS_a)

Sử dụng ảnh chụp mẫu bậc có bề dày mỗi bậc khác nhau, trên mỗi bậc có rãnh với độ sâu 5% trên tổng bề dày rãnh. Dùng phần mềm Isee để đo giá trị độ đen (GV), tỷ số tương phản - nhiễu (CNR), độ nhạy tương phản đạt được (CS_a) của 3 vùng trên mỗi bậc (xem hình 8).



Hình 8: chọn 3 vùng trên ảnh chụp mẫu bậc và đo giá trị độ xám tại các vùng

Kết quả đo được bởi các ảnh chụp có thời gian ghi nhận tương ứng 4s, 16s, 64s thể thiện trong bảng 6(a), 6(b), 6(c).

Bảng 6: số liệu GV, CNR (5%) và CS_a của hệ với thời gian ghi nhận
(a) 4s; (b) 16s; (c) 64s

Bậc số	GV trên mẫu bậc			Nhiễu		CS_a
	Vùng 1	*Vùng 2*	*Vùng 3*	*Vùng 1*	*Vùng 3*	
1	59950	77280	53550	1526	1727	0,39
2	33560	47450	29840	870	914	0,28
3	13460	20880	13560	418	428	0,28
4	6990	11090	7494	285	295	0,37
5	4175	6222	4090	176	175	0,42
6	2952	4211	2677	149	149	0,53

(a)

Bậc số	GV trên mẫu bậc			Nhiễu		CNR (5%)	CS_a
	Vùng 1	*Vùng 2*	*Vùng 3*	*Vùng 1*	*Vùng 3*		
1	32690	46473	30976	587	595	24,82	0,20
2	20053	27654	18602	249	253	33,22	0,15
3	7093	10272	5652	125	111	33,10	0,15
4	4115	5718	3314	96	90	21,51	0,23
5	3111	4128	2665	84	70	16,14	0,31
6	1857	2671	1627	68	69	13,63	0,37

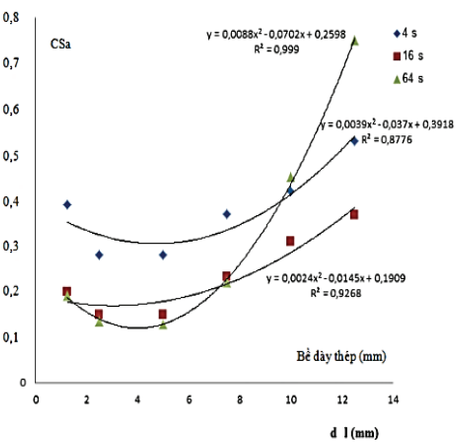
(b)

Bậc số	GV trên mẫu bậc			Nhiễu		CNR (5%)	CS_a
	Vùng 1	*Vùng 2*	*Vùng 3*	*Vùng 1*	*Vùng 3*		
1	32142	46486	31172	562	593	25,71	0,19
2	19901	27608	17954	239	229	37,12	0,13
3	6736	10319	5653	108	104	38,90	0,13
4	3171	4954	2203	93	97	22,92	0,22
5	2839	3691	2247	102	104	11,14	0,45
6	1678	2225	1206	129	110	6,63	0,75

(c)

Giá trị CS_a trung bình của 6 bậc trên mỗi mẫu bậc ở thời gian chiếu 4s là 0,38; ở 16s là 0,24 và ở 64s là 0,31.

Từ các số liệu trên, có thể vẽ đồ thị biểu diễn quan hệ giữa CS_a và bề dày của vật liệu thép carbon như hình 9.



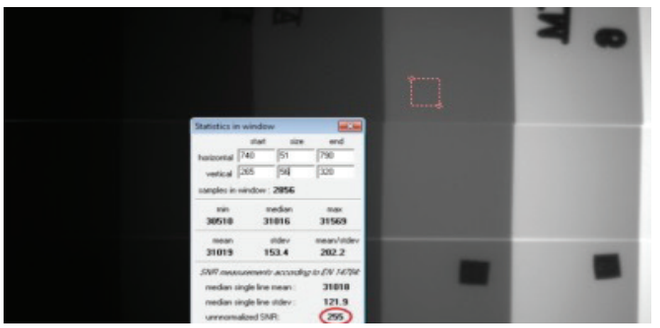
Hình 9: đồ thị CS_a của hệ huỳnh quang kỹ thuật số tại 160 kV-5 mA-Fe

Qua đồ thị cho thấy, giá trị độ nhạy tương phản đạt được tốt nhất ở vùng bề dày khoảng từ 2,5 đến 5 mm. Kết quả này phù hợp với phép đo SNR và SMTR, chứng tỏ rằng các kết quả thực nghiệm có độ lặp lại nhiều lần ở các chế độ đo khác nhau.

Giá trị CS_a ở chế độ phát 160 kV, thời gian chiếu 4s bằng 0,38 tương ứng với mức chất lượng 9-10 trong bảng 2 của tiêu chuẩn ASTM E2597. Đây là mức chất lượng ở dải trên trung bình theo tiêu chuẩn này. Kết quả này cũng cho thấy rằng, đối với các phép kiểm tra NDT cần độ nhạy tương phản tương đối tốt thì hệ huỳnh quang kỹ thuật số có thể là lựa chọn hợp lý.

Đo dải bề dày đặc trưng của vật liệu (SMTR) và phân loại

SMTR được xác định và phân loại dựa vào kết quả phân tích ảnh chụp bởi mẫu bậc có các bề dày khác nhau, ở đây ta xác định SMTR của hệ với vật liệu thép carbon.



Hình 10: hình ảnh đo giá trị SNR để xác định SMRT của thiết bị

Kết quả thực nghiệm khi đo giá trị SNR trên hình ảnh của mẫu bậc thu được để làm căn cứ xác định SMTR của thiết bị đối với vật liệu thép carbon. Giá trị GV của bậc mỏng nhất được đặt bằng khoảng 80% giá trị bão hòa (80% của giá trị 255 đối với ảnh 8 bit), độ nhạy áp dụng cho phép chụp là 2%. Giá trị SNR ở bậc dày nhất đáp ứng yêu cầu là phải đạt giá trị tối thiểu 250 đo được là 255, tương ứng với bậc có bề dày là 5 mm. Giá trị đo và yêu cầu cần đạt chỉ ra trong bảng 7. Phép đo trên khi được đưa giá trị iSRb vào để tính SNRn sẽ thu được giá trị SNRn là 46,1. Giá trị này là căn cứ để xếp hệ huỳnh quang vào mức chất lượng DDA III theo tiêu chuẩn ASTM E2446.

Bảng 7: giá trị SMTR đối với thép của hệ huỳnh quang kỹ thuật số

Độ nhạy (%)	GV bậc mỏng nhất/GV bão hòa (%)	SNR yêu cầu cho bậc lớn nhất	Bề dày bậc lớn nhất đạt yêu cầu (mm)
2	79,89	250	5,0

Với giá trị SMTR bằng 5 mm phù hợp với kết quả của các phép đo SNR và CSa trước đó, mức chất lượng tương ứng mà hệ huỳnh quang đạt được theo bảng 2 của tiêu chuẩn ASTM E2597 là 4. Mức chất lượng này nằm trong vùng chất lượng tương đối thấp của kỹ thuật DDA. Điều này chỉ ra rằng, hệ huỳnh quang sẽ không phải là lựa chon tốt để kiểm tra các đối tượng có bề dày thay đổi.

Đánh giá chung về chất lượng của hệ huỳnh quang

Tổng hợp các kết quả đo để đánh giá các thông số chỉ thị chất lượng ảnh thu được của hệ huỳnh quang kỹ thuật số áp dụng theo tiêu chuẩn ASTM E2597 được chỉ ra trong bảng 8.

Bảng 8: chỉ số chất lượng và loại của hệ huỳnh quang kỹ thuật số

Thông số	Đơn vị	Điều kiện	Giá trị đạt được	Chỉ số chất lượng
$iSRb^{detector}$	µm	220 kV, không phin lọc	486	3
CSa	%	160 kV, mẫu bậc, 4s	0,38	9-10
Hiệu suất (dSNRn ở 1 mGy)	-	160 kV, 10 mm Fe	609,8	11
SMTR	mm	160 kV, 4s, SNR > 250	5	4
Phân loại		SNRn > 43	46,1	DDA III

Các giá trị chỉ thị mức chất lượng của hệ huỳnh quang căn cứ theo tiêu chuẩn ASTM E2597 cho thấy, hệ huỳnh quang kỹ thuật số do nhóm nghiên cứu chế tạo và thử nghiệm đạt các chỉ tiêu sau:

Chất lượng nằm trong dải chất lượng có thể sử dụng được đối với chỉ tiêu chất lượng cho hệ DDA.

Mức chất lượng của CS_a và dSNRn nằm trong vùng trên trung bình, bởi theo ASTM E2597 thì từ mức chất lượng 15 trở lên là cao, và phương pháp đánh giá được áp dụng có thay đổi. Trong khi các giá trị của hệ huỳnh quang đạt được tương ứng đối với CS_a nằm trong khoảng chất lượng giữa 9 và 10, còn dSNRn là 11.

Với mức chất lượng đạt được, hệ huỳnh quang kỹ thuật số thể hiện khả năng có thể đáp ứng đối với các yêu cầu kiểm tra RT thông thường trong công nghiệp, hoặc các ứng dụng trong soi kiểm tra bo mạch điện tử, soi kiểm tra linh kiện, soi kiểm tra vật đúc thông thường… Điều này mở ra triển vọng áp dụng sản phẩm trong thực tế vì đáp ứng được yêu cầu về mặt kỹ thuật đối với các phép kiểm tra RT.

Sử dụng hệ huỳnh quang kỹ thuật số chụp và đánh giá một số mẫu trong bộ KIT RT

Nhằm đánh giá thực tế hơn về khả năng áp dụng của hệ huỳnh quang kỹ thuật số trong kiểm tra RT thông thường, nghiên cứu đã sử dụng một số mẫu trong bộ

KIT RT để kiểm tra và đối chứng với phương pháp chụp phim thông thường. Các mẫu trong bộ KIT này có chứa khuyết tật với kích thước và hình dạng biết trước một cách chính xác. Việc chụp bằng kỹ thuật RT để kiểm tra và giải đoán khuyết tật trên 2 mẫu số 6 và số 10 được thực hiện với phim thông thường và bằng hệ huỳnh quang kỹ thuật số. Kết quả cho thấy, hệ huỳnh quang hoàn toàn có thể sử dụng để chụp vật liệu thép và cho ảnh với độ nhạy phát hiện phù hợp yêu cầu trong tiêu chuẩn ASTM Section II, và tương tương mức chất lượng khi so sánh với chụp phim. Ngoài ra, với ảnh thu được bằng hệ huỳnh quang, với sự trợ giúp của phần mềm giải đoán thì có thể trực tiếp đo được kích thước khuyết tật hiển thị trên ảnh một cách ổn định và chính xác hơn so với giải đoán trên phim, đây cũng là một trong những ưu điểm khi giải đoán ảnh số so với giải đoán phim là ít phụ thuộc vào yếu tố chủ quan của con người.

Kết luận

Với sự chỉ đạo về chủ trương và hỗ trợ kinh phí cho định hướng đẩy mạnh ứng dụng kỹ thuật chụp ảnh bức xạ kỹ thuật số của Viện Năng lượng Nguyên tử Việt Nam, nhóm nghiên cứu của Trung tâm Đánh giá không phá hủy đã thành công trong việc tạo ra hệ chụp ảnh bức xạ kỹ thuật số với chi phí tương đối thấp so với thiết bị nhập khẩu (giá thành sản xuất khoảng 7.000 USD so với hệ nhập khẩu có chất lượng tương tự khoảng trên 20.000 USD). Mức chất lượng mà hệ đạt được đánh giá theo tiêu chuẩn ASTM E2597 theo khuyến cáo [4] có khả năng đáp ứng các nhu cầu sử dụng trong soi, chiếu, chụp kiểm tra các đối tượng khá phổ biến trong công nghiệp tại Việt Nam. Tuy nghiên cứu chưa khảo nghiệm được chi tiết khả năng ứng dụng cho từng đối tượng cụ thể, nhưng kết quả đạt được ban đầu trong phòng thí nghiệm với các mẫu chuẩn là khả quan và khẳng định hướng nghiên cứu này có thể tiếp tục phát triển để đẩy mạnh ứng dụng thiết bị chụp ảnh bức xạ kỹ thuật số tại Việt Nam.

Kết quả này mở ra hướng nghiên cứu trong giai đoạn tiếp theo để đánh giá sâu hơn khả năng, đối tượng đáp ứng phù hợp với thiết bị và có thể hướng đến chế tạo các thiết bị soi chiếu đồng bộ, chuyên dụng cho nhiều mục đích ứng dụng tại Việt Nam như soi chiếu bo mạch điện tử, soi chụp kiểm tra vật đúc trên dây chuyền liên tục, chụp kiểm tra các đối tượng chuyên dụng kích thước vừa và nhỏ…

Tài liệu tham khảo

[1] ASTM International (2014), *E2597/2597M Standard Practice for Manufacturing Characterization of Digital Detector Arrays,* Book of Standards,. Vol.03.03.

[2] International Atomic Enerergy Agency (2013), *Design, development and optimization of a lowcost system for digital industrial radiology*, IAEA Radiation technology reports No.2.

[3] ASTM International (2011), *ASTM E2339: Standard Practice for Digital Imaging and Communication in Nondestructive Evaluation (DICONDE)*, Book of Standards, Vol.03.03.

[4] International Atomic Enerergy Agency (2013), *Design, development and optimization of a lowcost system for digital industrial radiology*, IAEA Radiation technology reports No.2.

Nghiên cứu sự thay đổi tính chất của hợp chất thiếu Lantan $La_{0,54}Ca_{0,40}MnO_{3-\delta}$

Nguyễn Huy Sinh[1*], Nguyễn Thị Thu Hằng[1], Chu Văn Tuấn[2], Nguyễn Khắc Thông[3]

[1]Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội
[2]Khoa Khoa học cơ bản, Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Hưng Yên
[3]Vụ Khoa học Công nghệ và Môi trường, Bộ Giáo dục và Đào tạo

Ngày nhận bài 10.7.2015, ngày chuyển phản biện 15.7.2015, ngày nhận phản biện 10.8.2015, ngày chấp nhận đăng 18.8.2015

Hợp chất thiếu Lantan $La_{0,54}Ca_{0,40}MnO_{3-\delta}$ đã được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn, mẫu chế tạo được là đơn pha và có cấu trúc trực thoi. Giá trị khuyết thiếu ôxy δ và tỷ số Mn^{3+}/Mn^{4+} đã được xác định. Từ các đường cong từ độ phụ thuộc nhiệt độ M(T) được đo trong các trường hợp có từ trường (FC) và không có từ trường (ZFC), các tác giả đã xác định được nhiệt độ chuyển pha Curie (T_C); đường cong điện trở phụ thuộc nhiệt độ cho thấy có sự chuyển trật tự điện tích tại T_{CO}; từ trở của mẫu cũng được nghiên cứu trong vùng từ trường thấp từ -0,4 đến 0,4 Tesla.

Từ khóa: *các chuyển pha từ, hợp chất thiếu Lantan, trật tự điện tích, từ trở khổng lồ.*

Chỉ số phân loại *2.5*

Research into variations of the properties in La-deficient compound $La_{0.54}Ca_{0.40}MnO_{3-\delta}$

Summary

The La-deficient sample of $La_{0.54}Ca_{0.40}MnO_{3-\delta}$ has been prepared by the solid state reaction method. The prepared sample is at single state, and its crystal structure is orthorhombic. The values of oxygen deficient δ and ratio of Mn^{3+}/Mn^{4+} have been determined. From temperature dependence of magnetization M(T) curves in the cases of field cooling (FC) and zero field cooling (ZFC) measurements, the authors have found Curie temperature (T_C). The colossal magnetoresistance (CMR) has been studied in range of low magnetic field from -0.4 to 0.4 Tesla.

Keywords: *charge ordering, colossal magneroresistance, la-deficient, magnetic phase transitions.*

Classification number *2.5*

Đặt vấn đề

Hệ hợp chất $La_{1-x}Ca_xMnO_{3-\delta}$ thuộc loại cấu trúc perovskite ABO_3 đã được Rao và cộng sự nghiên cứu chi tiết và thiết lập giản đồ pha với sự thay đổi T_C theo δ [1]. Thực nghiệm đã xác nhận rằng, khi thay thế vị trí Lantan là kim loại đất hiếm có hóa trị 3^+ bằng Canxi là kim loại kiềm thổ có hóa trị 2^+ sẽ làm xuất hiện các loại chuyển pha như sắt từ (FM) - thuận từ (PM), kim loại (MT) - điện môi (IS), sắt từ (FM) - phản sắt từ (AF) và một vài hiệu ứng có khả năng ứng dụng to lớn trong công nghiệp điện tử và kỹ thuật làm lạnh từ như: hiệu ứng méo mạng Jahn - Teller (JT), hiệu ứng từ nhiệt (MCE) và hiệu ứng từ trở lớn (CMR) [2-4].

Lý thuyết cho rằng, khi Ca^{2+} thay thế vị trí La^{3+} thì trường tinh thể bát diện MnO_6 hình thành các trật tự quỹ đạo của các điện tử và sự tách mức trường tinh thể gây tác động trực tiếp đến các điện tử trên các mức năng lượng t_{2g} và e_g làm thay đổi các tương tác trao đổi kép (DE) và tương tác siêu trao đổi (SE). Vì vậy, các tính chất của hợp chất thay đổi mạnh. Điều đặc biệt hấp dẫn là, trong các hợp chất ABO_3 thiếu Lantan có nhiệt độ Curie (T_C) cao đến nhiệt độ phòng, có MCE và CMR lớn thuận lợi cho việc ứng dụng [4, 5]. Bài báo đi sâu tìm hiểu về sự thay đổi một số tính chất của hợp chất thiếu Lantan ($La_{0,54}Ca_{0,40}MnO_{3-\delta}$) so với hợp chất đủ Lantan có cùng thành phần ($La_{0,54}Ca_{0,46}MnO_{3-\delta}$).

Nội dung nghiên cứu

Mẫu nghiên cứu được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Từ các oxit và muối La_2O_3, $MnCO_3$ $CaCO_3$ có độ tinh khiết 3N-4N được tính toán và cân theo hợp thức danh định $La_{0,54}Ca_{0,40}MnO_{3-\delta}$. Quy trình công nghệ được tiến hành theo 2 bước sau:

**Tác giả liên hệ: Email:nghsinh@yahoo.com*

Bước 1: nghiền trộn các ôxít và muối hỗn hợp từ 40÷60 phút. Sấy khô bột hỗn hợp ở 950°C từ 9÷10 giờ. Sau đó nghiền lại bột, ép thành viên có đường kính Φ = 20 mm và độ dày 1,5÷2 mm. Các viên mẫu được sấy khô cỡ 1 giờ ở 200°C và nung sơ bộ ở nhiệt độ 1100°C trong thời gian 20÷24 giờ, sau đó để nguội theo lò.

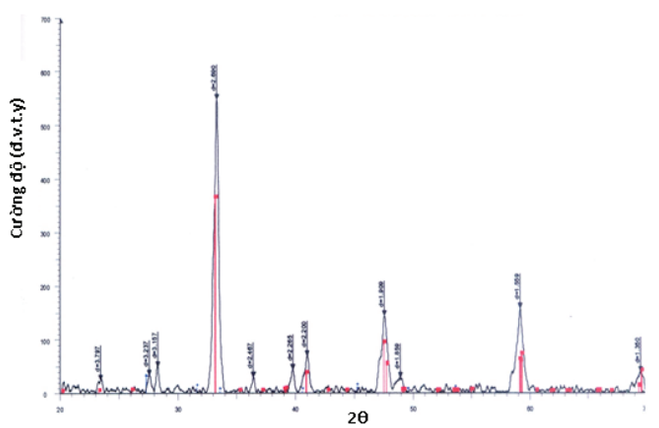
Bước 2: nghiền lại mẫu, ép thành viên, sau đó sấy khô như bước 1. Nung thiêu kết các viên mẫu ở nhiệt độ 1000°C trong khoảng 10 giờ và ở 1200°C trong 20 giờ, sau đó ủ mẫu ở nhiệt độ 600÷650°C trong 24 giờ và để mẫu nguội theo lò đến nhiệt độ phòng.

Nghiên cứu các tính chất của mẫu chế tạo bằng các phép đo nhiễu xạ tia X (XPD), phân tích phổ tán xạ năng lượng điện tử (EDS), đo thành phần khuyết thiếu ôxy (δ), đường cong mômen từ (M(T)), điện trở (R(T)) và từ trở (CMR) phụ thuộc nhiệt độ trong từ trường từ -0,4 đến 0,4 Tesla.

Kết quả và thảo luận

Cấu trúc tinh thể

Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu thiếu Lantan $La_{0,54}Ca_{0,40}MnO_{3-\delta}$ trên hình 1 cho thấy, các đỉnh nhiễu xạ có độ sắc nét cao, không có các vạch phổ ứng với pha lạ và đồng nhất với cấu trúc trực thoi. Từ các số liệu thu được trên giản đồ, chúng tôi tính được giá trị các hằng số mạng a, b, c trong bảng 1.



Hình 1: giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu $La_{0,54}Ca_{0,40}MnO_{3-\delta}$

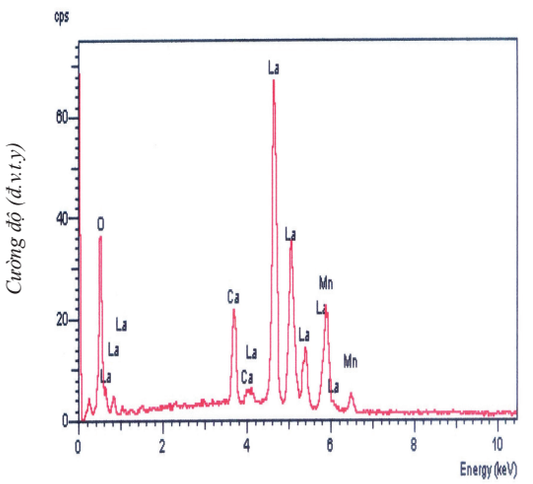
Bảng 1: giá trị các hằng số mạng của mẫu thiếu Lantan $La_{0,54}Ca_{0,40}MnO_{3-\delta}$ đem so sánh với mẫu đủ Lantan $La_{0,54}Ca_{0,46}MnO_{3-\delta}$

Mẫu	Hằng số mạng			c/a	Thể tích ô cơ sở (Å³)
	a (Å)	*b (Å)*	*c (Å)*		
$La_{0,54}Ca_{0,46}MnO_{3-\delta}$	5,457	5,466	7,801	1,492	232,628
$La_{0,54}Ca_{0,40}MnO_{3-\delta}$	5,453	5,461	7,731	1,417	230,429

Bảng 1 cho thấy, giá trị hằng số mạng a, b, c của các mẫu đủ và thiếu Lantan gần như không thay đổi. Nguyên nhân có thể do sự thiếu Lantan của mẫu nghiên cứu là nhỏ. Thể tích ô cơ sở của mẫu thiếu Lantan so với mẫu đủ Lantan giảm khoảng 2,2 Å³. Có thể cho rằng, thể tích ô cơ sở của hợp chất thiếu Lantan giảm là do lượng thiếu hụt Lantan trong hợp chất. Mặt khác, còn do bán kính ion Ca^{2+} (1,05Å) nhỏ hơn bán kính La^{3+} (1,15Å) được thay vào vị trí Lantan, dẫn đến khoảng cách hiệu dụng $\sqrt{2}\left(r_{La}+r_{O}\right)$ thay đổi, làm lực liên kết giữa các ion thay đổi. Đây cũng chính là nguyên nhân gây nên kiểu méo mạng Jahn-Teller cục bộ trong các hợp chất thiếu Lantan, dẫn tới mất trật tự về vị trí và nồng độ tương tác giữa các vùng là khác nhau.

Phổ tán xạ năng lượng điện tử (EDS)

Giản đồ EDS của mẫu trong hình 2 cho thấy, mẫu không chứa nguyên tố lạ mà chỉ có các nguyên tố La, Ca, Mn và O như trong thành phần chế tạo. Kết quả phân tích EDS đã xác định được thành phần thực của các nguyên tố La, Mn và Ca trong mẫu. Các giá trị này được đưa ra trong bảng 2 có sự so sánh với các thành phần của mẫu đủ Lantan cả trong trường hợp tính theo hợp thức danh định.



Hình 2: kết quả phân tích EDS của mẫu $La_{0,54}Ca_{0,40}MnO_{3-\delta}$

Bảng 2: tỷ phần các nguyên tố La, Ca và Mn tính theo (%) trên một đơn vị công thức

Mẫu	Tính toán danh định				Phân tích EDS			
	La (%)	*Ca (%)*	*Mn (%)*	*Ca/La*	*La (%)*	*Ca (%)*	*Mn (%)*	*Ca/La*
$La_{0,54}Ca_{0,46}MnO_{3-\delta}$	27	23	50	0,852	31	24,50	44,50	0,790
$La_{0,54}Ca_{0,40}MnO_{3-\delta}$	27	20	50	0,741	42,12	34,24	23,64	0,812

Bảng 2 cho thấy, theo hợp thức đanh định thì tỷ số Ca/La giảm theo tỷ phần từ đủ đến thiếu Lantan, nhưng theo kết quả phân tích EDS thì tỷ số Ca/La của mẫu thiếu Lantan lại cao hơn. Khác biệt này có thể là do mất mát trong quá trình chế tạo mẫu và sai số của phép đo EDS. Ngoài ra, từ phép đo EDS còn cho thấy: ở mẫu thiếu Lantan tỷ số Ca/La cao hơn, còn lượng Mn thì thấp hơn nhiều so với thành phần danh định. Có thể cho rằng, nguyên nhân là do khi các ion Ca^{2+} thay thế La^{3+}, sự biến đổi từ Mn^{3+} sang Mn^{4+} xảy ra mạnh hơn ở mẫu thiếu Lantan. Điều này được minh chứng bằng tỷ số Mn^{3+}/Mn^{4+} giảm đi ở bảng 3.

Xác định thành phần khuyết thiếu ôxy trong mẫu

Nồng độ khuyết thiếu ôxy (δ) trong hợp chất $La_{0,54}Ca_{0,40}MnO_{3-\delta}$ được xác định bằng phương pháp Dicromat với chất chuẩn được sử dụng là Kalidicromat ($K_2Cr_2O_7$). Giá trị δ thu được là 0,022. Từ giá trị δ có thể tính được hàm lượng Mn^{3+} và Mn^{4+} bằng phương pháp bảo toàn điện tích. Tỷ số Mn^{3+}/Mn^{4+} được đưa ra trong bảng 3.

Bảng 3: giá trị δ và tỷ số Mn^{3+}/Mn^{4+} của mẫu đủ và thiếu Lantan

Mẫu	δ	Mn^{3+}	Mn^{4+}	Mn^{3+}/Mn^{4+}
$La_{0,54}Ca_{0,46}MnO_{3-\delta}$	0,018	0,5785	0,4242	1,357
$La_{0,54}Ca_{0,40}MnO_{3-\delta}$	0,022	0,4600	0,5400	0,851

Tỷ số Mn^{3+}/Mn^{4+} là một thông số quan trọng cho phép đoán nhận một cách định tính các tính chất điện, từ của vật liệu. Dự đoán về các tính chất chuyển pha thông qua tỷ số Mn^{3+}/Mn^{4+} được trình bày tóm tắt trong bảng 4.

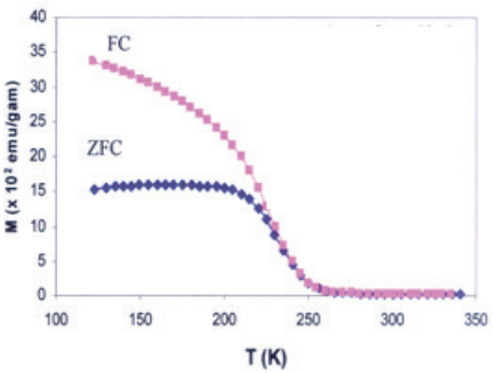
Bảng 4: tương quan tỷ số Mn^{3+}/Mn^{4+} và sự tồn tại của các chuyển pha điện - từ trong vật liệu perovskite manganite

Tỷ số Mn^{3+}/Mn^{4+}	Loại chuyển pha
> 4	Phản sắt từ - thuận từ điện môi
1/4	Sắt từ kim loại - thuận từ điện môi
0,25/1	Sắt từ điện môi - thuận từ điện môi và trật tự điện tích ở nhiệt độ thấp
< 0,25	Phản sắt từ - thuận từ

Kết quả từ bảng 3 và 4 cho thấy, tỷ số Mn^{3+}/Mn^{4+} của mẫu thiếu Lantan nhỏ hơn mẫu đủ Lantan. Điều này hoàn toàn hợp lý, vì khi pha tạp thêm Ca thì nồng độ Lantan ít đi, để đảm bảo cân bằng điện tích trong hợp chất thì một phần Mn^{3+} phải chuyển thành Mn^{4+}. Do đó, nồng độ Mn^{3+} giảm, nồng độ Mn^{4+} tăng lên và tỷ số Mn^{3+}/Mn^{4+} sẽ giảm, dẫn đến trong hợp chất này cường độ tương tác trao đổi kép (DE) giảm và cường độ tương tác siêu trao đổi (SE) tăng lên. Với tỷ số Mn^{3+}/Mn^{4+} = 0,851 < 1 có thể dự đoán rằng, trong hợp chất này sẽ có tồn tại chuyển pha sắt từ kim loại (FM-MT) sang thuận từ điện môi (PM-IS) mà nhiệt độ chuyển pha là nhiệt độ Curie (T_C).

Xác định nhiệt độ chuyển pha Curie (T_C)

Hình 3 là đường cong từ nhiệt được đo trong các trường hợp có từ trường (FC) và không có từ trường (ZFC) của hợp chất $La_{0,54}Ca_{0,40}MnO_{3-\delta}$.

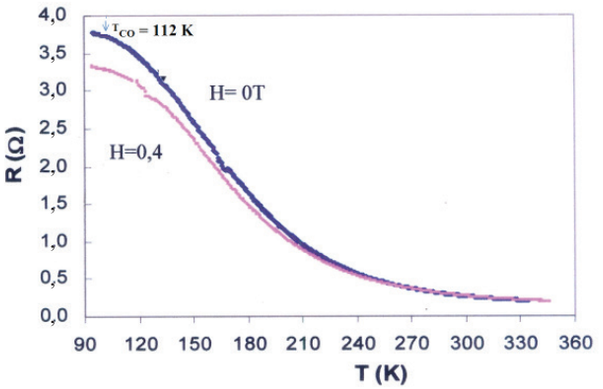


Hình 3: đường cong từ độ khi làm lạnh có từ trường (FC) và không có từ trường (ZFC) của $La_{0,54}Ca_{0,40}MnO_{3-\delta}$

Đường cong M(T) trong hình 3 cho thấy, có sự chuyển pha sắt từ (FM) sang thuận từ (PM). Nhiệt độ chuyển pha (T_C) được xác định bằng giao điểm của tiếp tuyến với đường cong M(T) cắt trục hoành trong hình 3 đó là T_C = 258 K.

Hình 3 còn cho thấy, ở vùng nhiệt độ $T < T_C$ có sự tách nhau giữa hai đường FC và ZFC. Còn ở vùng nhiệt độ $T > T_C$ thì từ độ giảm dần về không. Từ độ trong trường hợp ZFC thấp hơn trong trường hợp FC. Sở dĩ như vậy là vì, trong mẫu được làm lạnh có từ trường ngoài, cấu hình mômen từ được đóng băng theo định hướng của từ trường làm lạnh mẫu, do đó từ độ $M_{FC}(T)$ luôn cao hơn $M_{ZFC}(T)$. Khi $T > T_C$ thì mô men từ giảm dần về không. Điều này có thể giải thích như sau: ở nhiệt độ thấp, các mô men từ đóng băng theo từ trường bên ngoài nên mômen từ là lớn nhất. Khi nhiệt độ tăng, năng lượng kích hoạt nhiệt lớn có xu hướng phá vỡ cấu trúc đóng băng theo từ trường, làm các mômen từ trở nên hỗn loại và mômen từ của mẫu giảm dần. Nhiệt độ càng tăng, năng lượng nhiệt càng lớn, làm cho các mômen từ trở nên hỗn loạn hoàn toàn, trạng thái sắt từ bị phá vỡ. Do đó, mô men từ của mẫu ≈ 0 và hợp chất ở trạng thái thuận từ (PM).

Điện trở phụ thuộc nhiệt độ

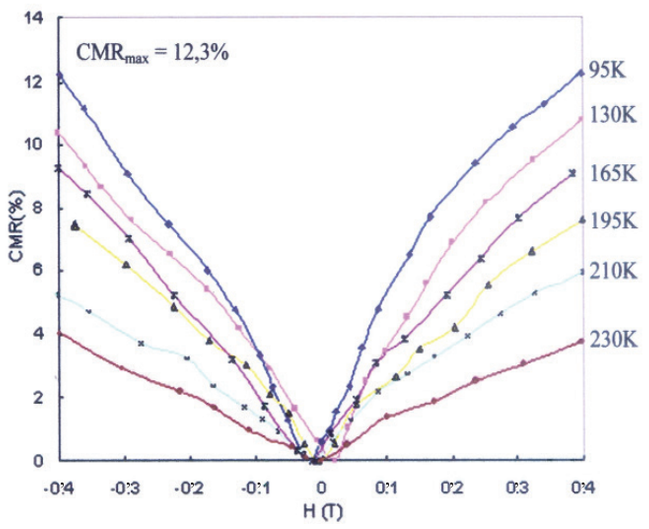


Hình 4: đường cong điện trở của mẫu $La_{0,54}Ca_{0,40}MnO_{3-\delta}$

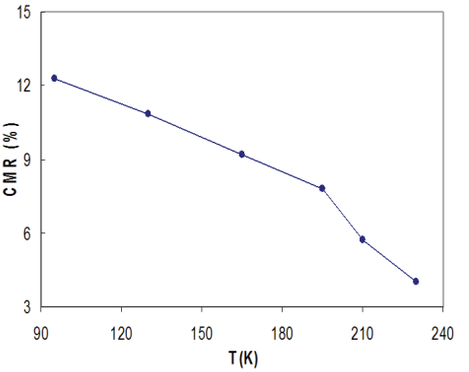
Hình 4 là đường cong điện trở của mẫu nghiên cứu. Có thể thấy rằng, đường cong điện trở của mẫu có biểu hiện giảm đột ngột khi nhiệt độ tăng. Như vậy, vật liệu đã chuyển từ trạng thái kim loại trong vùng sắt từ sang điện môi trong vùng thuận từ. Hình 4 còn cho thấy, sự giảm đột ngột của đường cong điện trở khi nhiệt độ tăng. Đó là bằng chứng về sự tồn tại trật tự điện tích trong mẫu tại T_{CO} = 112 K.

Từ trở khổng lồ (CMR) trong $La_{0,54}Ca_{0,40}MnO_{3-\delta}$

Hình 5 mô tả sự phụ thuộc từ trở của mẫu $La_{0,54}Ca_{0,40}MnO_{3-\delta}$ trong từ trường thấp (-0,4 đến 0,4 Tesla). Kết quả cho thấy, tại các nhiệt độ xác định, đồ thị CMR(H) là một đường cong 2 nhánh có dạng chữ V và tỷ lệ thuận với từ trường. Chúng tôi thu được giá trị từ trở cực đại của mẫu là 12,3% tại từ trường 0,4 T. Biểu diễn giá trị từ trở theo các nhiệt độ xác định trong hình 5 ta được CMR(T) giảm gần như tuyến tính theo sự tăng của nhiệt độ (hình 6).



Hình 5: đồ thị CMR(H) của mẫu $La_{0,54}Ca_{0,40}MnO_{3-\delta}$ theo từ trường



Hình 6: sự thay đổi từ trở của mẫu $La_{0,54}Ca_{0,40}MnO_{3-\delta}$ theo nhiệt độ trong từ trường H = 0,4 T

Kết luận

Chúng tôi đã chế tạo được mẫu thiếu Lantan $La_{0,54}Ca_{0,40}MnO_{3-\delta}$ đơn pha có cấu trúc trực thoi. Đã phát hiện được chuyển pha sắt từ kim loại sang thuận từ điện môi tại T_C = 258 K, giá trị này thấp hơn giá trị trong hợp chất đủ Lantan có cùng thành phần $La_{0,54}Ca_{0,46}MnO_{3-\delta}$. Trong mẫu còn tồn tại trạng thái trật tự điện tích tại T_{CO} = 112 K. Giá trị khuyết thiếu oxy xác định được là δ = 0,022. Tỷ số từ trở cực đại CMR(T) đạt được tại T = 95 K là 12,3%, giá trị này giảm đi khi nhiệt độ tăng lên.

Các số liệu thực nghiệm cho thấy, khi thay thế Ca^{2+} cho La^{3+} đã có sự thay đổi mạnh từ các ion Mn^{3+} trở thành Mn^{4+}. Điều đó đã làm tăng cường độ tương tác SE trong mẫu thiếu Lantan. Sự cạnh tranh giữa các tương tác DE và SE là nguyên nhân cơ bản làm thay đổi tính chất trong hợp chất thiếu Lantan $La_{0,54}Ca_{0,40}MnO_{3-\delta}$.

Lời cảm ơn

Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn sự hỗ trợ của Bộ KH&CN thông qua đề tài nghiên cứu khoa học cơ bản Nafosted, mã số 103.02-2014.59.

Tài liệu tham khảo

[1] C.N.R Rao and A.K Raychaudhuri (1998), "Colossal Magnetoresistance, Charge Ordering and Other Novel Propereties of Manganates and Related Materials", *World Scientific Publishing Co.Pte. Ltd*, Singapore, pp.1-43.

[2] A.M Tishin, K.A Gschneider Jr, V.K Pecharsky (1999), "Magnetocaloric effect and heat capacity in the phase-transition region", *Phys.Rev B,* **59**, pp.503-511.

[3] Vitalij K Pecharsky, Karl A Gschneider Jr (1999), "Magnetocoloric effect and Magnetic Refregeration", *Jour.MMM,* **200**, pp.44-56.

[4] A.N Ulyanov, N.H Sinh, T.N Huynh, P.H Quang, S.C Yu (2005), "Effect of Structure on Properties of La-deficient $La_{0,54}Ca_{0,32}MnO_3$ Manganite", *Physica B*, **335**, pp.377-381.

[5] T.L Phan, P.Q Thanh, N.H Sinh, Y.D Zhang, S.C Yu (2012), "Effects of the Cu doping on Critical behavior of $La_{0.70}Ca_{0.30}MnO_3$", *IEEE Transaction on Magnetics*, **48**, pp.1293-1296.

Kết quả thực nghiệm xử lý chất thải bùn đỏ bằng công nghệ geopolymer

Phạm Tuấn Nhi*

Viện Địa lý tài nguyên TP Hồ Chí Minh

Ngày nhận bài 12.1.2015, ngày chuyển phản biện 20.1.2015, ngày nhận phản biện 19.3.2015, ngày chấp nhận đăng 26.3.2015

Bùn đỏ là chất thải trong quá trình sản xuất alumina (nhôm ôxyt) từ quặng bô xít. Trong bài báo này, tác giả sơ lược một số phương pháp xử lý được ứng dụng gần đây vào việc tái sử dụng bùn đỏ cho ngành công nghiệp vật liệu xây dựng và đề nghị một quy trình xử lý bùn đỏ bằng phương pháp geopolymer. Kết quả thực nghiệm bước đầu cho thấy tính khả thi của việc xử lý bùn đỏ kết hợp với tro bay và dung dịch hoạt tính kiềm tạo thành xi măng geopolymer, từ đó sử dụng nó để chế tạo bê tông và sản xuất vật liệu xây dựng không nung.

Từ khóa: *bùn đỏ, tro bay, xi măng geopolyme.*

Chỉ số phân loại *2.5*

The experimental results of treating red sludge by geopolymer technology

Summary

Red sludge is a waste product generated in the production process of alumina from bauxite ore. In this report, the author outlines some treatment methods recently applied to the re-use of red mud for the construction industry and proposes a treatment process of red mud by using of geopolymer. The initial experimental results indicated the feasibility of treating red mud and fly ash combined with an alkali-activated solution to form geopolymer cement which is used to manufacture concrete and unburned building materials.

Keywords: *fly ash, geopolymer cement, red mud.*

Classification number *2.5*

Giới thiệu

Bùn đỏ là chất thải trong quá trình sản xuất alumina (nhôm ôxyt) từ quặng bô xít. Quá trình sản xuất alumina thực chất là quá trình làm giàu Al_2O_3, nhằm tách lượng Al_2O_3 trong bô xít ra khỏi các hợp chất khác. Hiện nay khoảng 90% alumina trên thế giới được sản xuất bằng công nghệ Bayer (sáng chế của Bayer - 1888), đây là công nghệ thủy luyện.

Quy trình này bao gồm các khâu: nghiền quặng bô xít, trộn với sô đa, nung ở nhiệt độ và áp suất thích hợp. Ôxyt nhôm bị phân giải bằng sô đa, rồi kết tủa, rửa và nung để tách nước ra. Thành phẩm là chất bột màu trắng mịn hơn muối ăn, đó là alumina. Phần dung dịch loại bỏ có màu đỏ, chứa 20-40% lượng chất rắn không tan, đó là bùn đỏ. Bình quân để sản xuất 1 tấn alumina cần 2-2,5 tấn bô xít nguyên liệu và thải ra 1-1,5 tấn cặn trong 4-8 tấn bùn có tính kiềm. Mức độ sinh ra bùn đỏ khi sản xuất alumina phụ thuộc vào nguồn gốc và thành phần của bô xít. Ví dụ, bô xít ở Surinam: sản xuất ra 1 tấn alumina thì có 0,33 tấn bùn đỏ; bô xít ở Jamaica sản xuất ra 1 tấn alumina có 1 tấn bùn đỏ; bô xít ở Arkanas sản xuất mỗi tấn alumina thì có 2 tấn bùn đỏ [1].

Việc xử lý loại bỏ bùn đỏ là một vấn đề quan trọng đối với môi trường vì có hai lý do chính: một là có độc tính do pH cao, hai là khối lượng chất thải ra rất lớn - cứ mỗi tấn alumina sản xuất ra đồng nghĩa với việc thải ra môi trường 1 tấn cặn và 4 tấn bùn. Tác động của môi trường từ việc xử lý bùn đỏ có thể dẫn tới sự ô nhiễm tầng nước ngầm hay ảnh hưởng đến nguồn nước sinh hoạt, ảnh hưởng đến đất canh tác và thảm thực vật xung quanh khu vực khai thác và những nơi thấp hơn.

Với mục tiêu góp phần xử lý bùn đỏ, nhiều nghiên cứu ứng

*Email: ptuannhi@yahoo.com

dụng của các tác giả đi trước đã được thực hiện, đặc biệt trong công nghiệp vật liệu xây dựng: như sản xuất gạch, làm chất độn trong sản xuất xi măng, sử dụng bùn đỏ như là một vật liệu có tính puzoland, chất tạo màu, chất độn cho bê tông và những ứng dụng khác.

Sử dụng bùn đỏ để sản xuất gạch là một phương pháp đơn giản và kinh tế [2]. Bùn đỏ trộn với một lượng đất sét và tro bay, được đúc ép, sau đó đem nung ở nhiệt độ 1000-1100^{0}C thì có độ kháng nén khá cao (40-70 Mpa). Do đặc trưng về màu (đỏ) và tỷ trọng (nhẹ) của những viên gạch này nên rất thích hợp cho xây dựng những nhà cao tầng [2], Trộn vôi, xi măng, chất độn vào bùn đỏ rồi đúc ép thành gạch, sản phẩm đạt cường độ kháng nén cao nhất là 26,32 Mpa [3].

Có 2 hướng sử dụng bùn đỏ vào sản xuất xi măng: hoặc trộn bùn đỏ vào xi măng portland thông thường như nguồn nguyên liệu oxyt sắt và nhôm; hoặc pha trộn trong xi măng đặc biệt. Việc sử dụng bùn đỏ để làm phụ gia cho xi măng như nguồn cung cấp Fe_2O_3, nhưng cũng phần nào hạn chế do những vi cấu trúc của clinker [1, 4]. Trong một số trường hợp, bùn đỏ cũng được đề xuất làm nguyên liệu thô cho sản xuất xi măng ferrari [5]. Trộn bùn đỏ và silica theo tỷ lệ 1:1 với vôi, nung 3 lần ở nhiệt độ 1450^{o}C để được xi măng ferrari. Cường độ kháng nén của bê tông làm từ xi măng này sau 3; 7; 14 và 28 ngày lần lượt là 7,4; 13; 15 và 29 Mpa.

Giải pháp hữu hiệu là hỗn hợp tro bay, xi măng portland và bùn đỏ theo tỷ lệ tương ứng 25:25:50 làm tăng độ cứng lên 27 Mpa trong 7 ngày [1].

Màu đỏ của bùn được tạo nên do có chứa ôxyt sắt và ôxyt titan. Sử dụng bùn đỏ như chất tạo màu cho gạch, hay để tạo những hiệu ứng kiến trúc đặc biệt. Nhiều quy trình chế biến làm nổi bật hoặc thay đổi màu cơ bản của bùn đỏ dựa trên sự thay đổi hóa học bằng cách kiểm soát độ pH hay pha trộn với các ôxyt khác [5]. Bùn đỏ chứa nước được trộn với ôxyt sắt vàng và hỗn hợp này được trộn vào xi măng để tạo màu cho bê tông hoặc gạch [6].

Ngoài ra, bùn đỏ còn được sử dụng với nhiều vai trò khác như: thay thế cho cốt liệu trong bê tông, sản phẩm có độ ổn định tốt hơn bê tông tiêu chuẩn trong những điều kiện xác định [7]; bùn đỏ có thể liên kết với một tác nhân giảm nước (phụ gia siêu dẻo), khi kết hợp với tro bay sẽ làm tăng cường độ kháng nén cho bê tông [8]; bùn đỏ hoặc vữa bùn đỏ có thể được ứng dụng để sản xuất những cốt liệu nhẹ dùng để sản xuất bê tông nhẹ [9-11].

Những năm gần đây, với sự phát triển của công nghệ chất kết dính geopolymer, các nghiên cứu ứng dụng bùn đỏ ngày càng nhiều [11, 12].

Từ những khả năng ứng dụng chất thải bùn đỏ nêu trên, nhìn chung phần nào giải quyết được vấn đề bức xúc: ô nhiễm môi trường, xử lý chất thải rắn, nhưng không triệt để bởi những lý do sau: 1) xử lý pH của bùn đỏ đến mức sử dụng được thì tốn kém, chi phí cao, không kinh tế; 2) lượng thải bùn đỏ quá nhiều, không thể sử dụng hết nếu chỉ đơn thuần sản xuất 1 sản phẩm duy nhất phục vụ xây dựng (gạch, bê tông, bột màu…); 3) một số quy trình đòi hỏi phải qua nung ở nhiệt độ cao, đầu tư tốn kém, nhưng lại gây ô nhiễm (vì quá trình đốt sẽ thải khí CO_2).

Do nhu cầu sản xuất lớn, nên chất thải đưa ra môi trường ngày càng nhiều. Vấn đề cấp bách đặt ra là việc tái sử dụng các chất thải và xây dựng một hệ thống xử lý phù hợp, kinh tế. Trong bài báo này tác giả tổng hợp một số phương pháp xử lý được ứng dụng gần đây vào việc tái sử dụng bùn đỏ cho ngành công nghiệp vật liệu xây dựng và đề nghị một quy trình xử lý bùn đỏ nửa khép kín dựa vào công nghệ geopolymer gắn trong quy trình sản xuất alumina theo phương pháp Bayer.

Vật liệu nghiên cứu

Bô xít bao gồm chủ yếu là các khoáng hydroxyt nhôm như gibsite ($Al(OH)_3$), boehmite ($AlO(OH)$), diaspore ($HAlO_2$), các tạp chất cặn của bô xít bao gồm các khoáng aluminum silicate (khoáng sét), các ôxyt titan, ôxyt sắt. Tỷ lệ các tạp chất này khác nhau do thành phần bô xít.

Về nguồn gốc, quặng bô xít ở Việt Nam thuộc 2 loại chính là bô xít nguồn gốc trầm tích tập trung ở các tỉnh phía Bắc như Hà Giang, Cao Bằng, Lạng Sơn, Bắc Giang, Sơn La, Nghệ An và bô xít nguồn gốc phong hóa laterite từ đá bazan tập trung ở các tỉnh phía Nam như Kom Tum, Đắc Nông, Lâm Đồng, Đồng Nai, Bình Dương, Phú Yên, Quảng Ngãi [13, 14].

Thành phần hóa học của bùn đỏ tùy thuộc vào nguồn gốc, thành phần của các mỏ bô xít và quy trình sản xuất. Bảng 1 cho thấy thành phần hóa học của bùn đỏ khác nhau ở các vùng địa lý khác nhau trên thế giới.

Bảng 1: thành phần hóa học (%) của bùn đỏ ở một số nước trên thế giới [1]

	Fe_2O_3	Al_2O_3	TiO_2	Na_2O	SiO_2	CaO	LOI*
Pháp	40-43	18	5	8	12-14	6-11	0
Nhật	49	19	9	3	9,14	2,5	8,5
Mỹ	41,6	16,40	5,5	6,8	1,3	6,7	
Úc	32,82	25,29	8,68	16,77	16,77	2,11	7,66
Brazil	43,7	16,74	4	9,8	9,8		
Jamaica	53,8	10,33	8,58	8,25	8,25		
Việt Nam	53,23	25,85	6,81	9,52	4,91	0,59	11,35

LOI: mất khi nung*

Về khoáng học, bùn đỏ chứa những thành phần gần như bô xít như anatase, boehmite, canxite, gibsite, hematite, goethite, calcium ferrite, kaolinite và một số khoáng khác sinh ra từ quá trình thủy luyện, được chia làm 3 nhóm:

1) "NAS": $3(Na_2O\ Al_2O_3 2SiO_2)Na_2X$

Trong đó X là: CO_2^{2-} $2OH^-$, SO_4^{2-}, $2Cl^-$.

2) "CAS-CFS": $3CaO(Fe_2O_3)_x\ (Al_2O_3)_{1-x}\ kSiO_2\ (6-2k)H_2O$.

3) "NT-CT": $Na_2Ti_3O_7.\ 3H_2O$, kassite, perovskite, portlandite.

Bùn đỏ có thành phần các ôxyt như ở bảng 1. Trong thành phần % các oxyt của bùn đỏ còn chứa một lượng đáng kể Al_2O_3 (từ 10-25%) và Fe_2O_3 (32-53%). Sau khi được lọc tách phần rắn không tan dạng vữa nhão, dung dịch chứa bùn đỏ có độ pH 11-12. Kích thước hạt đường kính d<13,25 µm chiếm 68%, d từ 13,25-51,47 µm chiếm 28,2% và d>51,47 µm chiếm 3,3% [8, 5]. Nhìn chung kích thước hạt bùn đỏ tương đương với kích thước hạt xi măng. Thành phần hóa học và cơ giới của bùn đỏ thuận lợi cho quá trình polymer hóa theo cơ chế geopolymer vì: môi trường pH cao (pH = 11-12) phù hợp với môi trường trong quy trình đóng rắn theo cơ chế geopolymer; kích thước hạt khá mịn, thuận lợi cho phản ứng thủy nhiệt để hình thành những pha vô định hình.

Trong quy trình sản xuất alumina theo công nghệ Bayer, thường kết hợp với một nhà máy nhiệt điện để cung cấp cho quá trình thủy luyện. Quá trình đốt sẽ thải ra một lượng tro bay và xỉ. Đây là nguyên liệu quan trọng được tái sử dụng trong quy trình xử lý bùn đỏ.

Tro bay được sử dụng trong thí nghiệm có thành phần các ôxyt thể hiện trong bảng 2.

Bảng 2: phần trăm các thành phần của tro bay

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	MgO	P_2O_5	SO_3	LOI
43,39	29,92	10,28	2,59	0,46	0,55	1,32	1,19	1,34	0,12	2,97

Dung dịch hoạt tính kiềm sử dụng trong thí nghiệm là dung dịch sodium silicate với modul silic (tỷ lệ số mol SiO_2/Na_2O) là MR = 1,8.

Đất tạp là lớp phủ bề mặt có hàm lượng sét gần 20%, còn lại là thành phần cát hạt thô đóng vai trò cốt liệu thêm vào.

Kết quả và thảo luận

Phương pháp quang phổ nguyên tử dùng để xác định thành phần các ôxyt kim loại của mẫu nguyên liệu. Ở đây được xác định bằng máy quang phổ Plasma ICP–EOS, Optima 2100, Perkin Elmer.

Geopolymer là phương pháp tổng hợp nên loại vật liệu mới [15]. Bản chất cơ bản của nó là một polymer vô cơ, tổng hợp từ các aluminosilicate, có xương là các nguyên tố Si-O-Al. Bản chất là phản ứng thủy nhiệt, xảy ra trong môi trường cực kiềm, ở nhiệt độ nhỏ hơn 100°C. Những polymer cơ bản dựa trên những silicate nhôm là poly(sialate). Khung sialate bao gồm những tứ diện SiO_4 và AlO_4 được nối xen kẹp với nhau bằng các nguyên tử ôxy. Những ion dương (Na^+, K^+, Li^+, Ca^{2+}, Ba^{2+}, NH_4^+, H_3O^+) hiện diện trong các hốc của khung để cân bằng điện tích của Al^{3+}.

Công thức kinh nghiệm của poly(sialate):

$(M)_n\{-(SiO_2)_z-AlO_2\}_n,\ wH_2O$

Trong đó: M là các cation kim loại kiềm hay kiềm thổ; n: mức độ polyme hoá; z, w: 1, 2, 3.

Cơ chế phản ứng được minh họa theo các phương trình sau:

$$(Si_2O_5,Al_2O_2)n + nH_2O \xrightarrow{KOH,NaOH} n(OH)_3\text{-}Si^{(-)}\text{-}O\text{-}Al^{(-)}\text{-}(OH)_3$$

$$n(OH)_3\text{-}Si^{(-)}\text{-}O\text{-}Al^{(-)}\text{-}(OH)_3 \xrightarrow{KOH,NaOH} (Na,K)(\text{-}Si^{(-)}(O)\text{-}O\text{-}Al^{(-)}(O)\text{-}O\text{-})n + 3nH_2O$$

orthosialate — (Na,K)-poly(sialate)

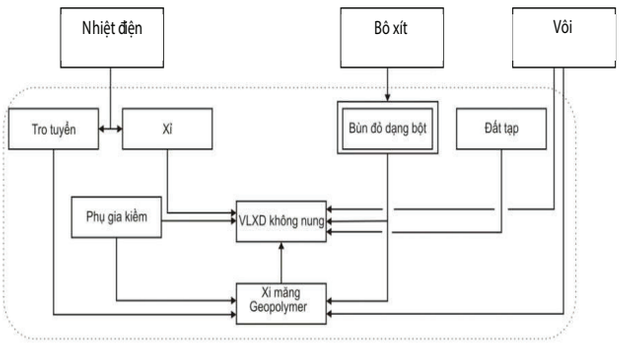
$$(Si_2O_5,Al_2O_2)n + nSiO_2 + nH_2O \xrightarrow{KOH,NaOH} n(OH)_3\text{-}Si\text{-}O\text{-}Al^{(-)}(OH_2)\text{-}O\text{-}Si\text{-}(OH)_3$$

$$n(OH)_3\text{-}Si\text{-}O\text{-}Al^{(-)}(OH_2)\text{-}O\text{-}Si\text{-}(OH)_3 \xrightarrow{KOH,NaOH} (Na,K)(\text{-}Si\text{-}O\text{-}Al^{(-)}(O)\text{-}O\text{-}Si\text{-}O\text{-})n + nH_2O$$

ortho(sialate-siloxo) — (Na,K)-poly(sialate-siloxo)

Quá trình đông rắn của một geopolymer dựa trên những phản ứng này.

Ở đây, bùn đỏ và tro xỉ và dung dịch hoạt tính kiềm là những nguồn nguyên liệu chính để tổng hợp nên một geopolymer. Đây là sản phẩm kết quả của một quá trình được đề nghị theo một quy trình nửa khép kín như sơ đồ 1.



Sơ đồ 1: quy trình xử lý bùn đỏ gắn trong quy trình sản xuất alumina

Mẫu được phối trộn theo tỷ lệ 3:3:1 giữa 3 thành phần tro bay, bùn đỏ và dung dịch hoạt tính kiềm để chế tạo xi măng geopolymer. Hỗn hợp này được trộn đều trong 5 phút. Sau đó thêm vào một phần cốt liệu là mạt đá hoặc đất sét tạp, để chế tạo bê tông geopolymer.

Phần trăm từng thành phần để chế tạo bê tông geopolymer được trình bày ở bảng 3. Hỗn hợp trong khi trộn có thêm nước vào để đạt độ ẩm 18%. Sau khi phối trộn, hỗn hợp được nén để tạo hình theo khuôn 5 x 5 x 5 cm và 5 x 5 x 20 cm. Tổng cộng có 2 nhóm mẫu bê tông geopolymer: một nhóm có cốt liệu là đá mạt (BX02), nhóm còn lại cốt liệu thêm vào là đất tạp (BX01). Trong mỗi nhóm, gia công 3 tổ mẫu, mỗi tổ gồm 5 mẫu để kiểm tra các chỉ tiêu cơ lý.

Bảng 3: tỷ lệ phối trộn các thành phần (%)

Ký hiệu mẫu	Tro bay	Bùn đỏ	Mạt đá	Đất tạp	Dung dịch kiềm	$Ca(OH)_2$
BX01	29,28	29,28	0	29,28	10	2
BX02	29,28	29,28	29,28	0	10	2

Sau khi tháo khuôn, mẫu được sấy ở nhiệt độ 100°C trong 8 giờ và để ở nhiệt độ phòng đến 28 ngày tuổi. Sau đó tiến hành kiểm tra cường độ kháng nén, kháng uốn và độ hút nước các tiêu chuẩn quy định. Kết quả thử nghiệm về cường độ kháng nén, cường độ kháng uốn và độ hút nước của các mẫu được tổng hợp trong bảng 4 với giá trị trung bình.

Bảng 4: kết quả thử nghiệm về các đặc tính cơ lý của mẫu

Ký hiệu mẫu	Cường độ kháng nén (kg/cm^2)	Cường độ kháng uốn (kg/cm^2)	Độ hút nước (%)
BX01	150	45	16
BX02	256	40	8

Kết quả trên cho thấy, mẫu thử làm từ bùn đỏ dựa vào chất kết dính geopolymer có thêm cốt liệu mạt đá có cơ tính đạt tiêu chuẩn TCVN 6477-2011 áp dụng cho gạch bê tông. Mẫu thử có cốt liệu thêm vào là đất tạp có cường độ kháng nén thấp hơn và độ hút nước cao, nhưng cường độ kháng uốn cao hơn mẫu có cốt liệu mạt đá.

Qua kết quả thí nghiệm cho thấy, có thể tổng hợp xi măng geopolymer từ 3 thành phần bùn đỏ, tro bay và dung dịch hoạt tính kiềm có MR 1,8 theo tỷ lệ % khối lượng là bùn đỏ: tro bay: kiềm = 3:3:1. Từ đó, có thể sử dụng chúng như một loại xi măng để kết dính các thành phần cốt liệu trơ.

Kết luận

Việc xử lý bùn đỏ bằng công nghệ geopolymer theo một quy trình kết hợp trong quá trình khai thác alumina là khả thi. Sản phẩm chủ yếu là xi măng geopolymer phục vụ cho công nghiệp sản xuất vật liệu xây dựng không nung. Xi măng geopolymer được tổng hợp từ 3 thành phần bùn đỏ, tro bay, dung dịch hoạt tính kiềm theo tỷ lệ tương ứng 3:3:1 ứng dụng làm bê tông geopolymer, sản phẩm có một số đặc tính cơ lý phù hợp với yêu cầu cho vật liệu xây không nung.

Việc xử lý kết hợp như thế có ý nghĩa quan trọng đối với việc bảo vệ môi trường. Tuy nhiên, đây chỉ là kết quả bước đầu, cần đầu tư nghiên cứu kỹ hơn về các đặc tính của sản phẩm xử lý như xi măng geopolymer, vật liệu xây dựng sản xuất từ xi măng này và những yếu tố tác động môi trường liên quan trong quá trình xử lý để có được kết quả như mong muốn.

Tài liệu tham khảo

[1] Wieslaw K, Francois S (1996), "Red Mud and Phosphogypsum and their fields of application", *Waste Materials Used in Concrete Manufacturing,* pp.290-351.

[2] Das A, et al (1990), "Materials and Structures", *Waste Materials Used in Concrete Manufacturing*, pp.29-305.

[3] Đỗ Quang Minh (2010), "Chế tạo gạch không nung từ bùn đỏ", *Hội nghị Quốc tế về vật liệu xây không nung tại TP Hồ Chí Minh.*

[4] Tonak T, et al (1994), "Red Mud and Phosphogypsum and Their Fields of Application", *Waste Materials Used in Concrete Manufacturing,* pp.290-305.

[5] Kawai M (1993), "Red Mud and Phosphogypsum and Their Fields of Application", *Waste Materials Used in Concrete Manufacturing,* pp.290-305.

[6] Kneidinger W (1989), "Red Mud and Phosphogypsum and Their Fields of Application", *Waste Materials Used in Concrete*

Manufacturing, pp.290-305.

[7] Buraev M.I, et al (1983), "Red Mud and Phosphogypsum and Their Fields of Application", *Waste Materials Used in Concrete Manufacturing,* p.304.

[8] Kanazawa H, et al (1989), "Red Mud and Phosphogypsum and Their Fields of Application", *Waste Materials Used in Concrete Manufacturing,* p.304.

[9] Casanova J (1972), "Red Mud and Phosphogypsum and Their Fields of Application", *Waste Materials Used in Concrete Manufacturing,* p.304.

[10] Rivera F.G, et al (1993), "Red Mud and Phosphogypsum and Their Fields of Application", *Waste Materials Used in Concrete Manufacturing,* p.305.

[11] Mira V, Danka T, et al (2013), "Utilization of Geopolymerization For Obtaining Construction Materials Based On Red Mud", *Professional atticle.*

[12] He J and Zhang G (2011), "Geopolymerization of Red Mud and Fly Ash for Civil Infrastructure Applications*", Geo-Frontier,* pp.1297-1286.

[13] Trần Minh Huân (2006), "Công nghệ sản xuất alumina*", Tạp chí Công nghiệp,* **số tháng 9**, tr.23-24.

[14] Trần Minh Huân (2006), "Suy nghĩ về phát triển bô xít ở Việt Nam*", Tạp chí Công nghiệp,* **số tháng 9**, tr.7-9.

[15] J Davidovits (1994), "Global WarningImpact on the Cement and Aggregates Industries", *World resource review*, **2(6)**, pp.263-278.

Nghiên cứu khả năng phân hủy các thành phần hydrocarbon có trong nước thải nhiễm dầu của màng sinh học từ vi sinh vật gắn trên giá thể xơ dừa

Lê Thị Nhi Công[1*], Cung Thị Ngọc Mai[1], Vũ Thị Thanh[1], Đỗ Thị Tố Uyên[1], Nghiêm Ngọc Minh[2]

[1]Viện Công nghệ Sinh học, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam
[2]Viện Nghiên cứu Hệ gen, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

Ngày nhận bài 10.7.2015, ngày chuyển phản biện 20.7.2015, ngày nhận phản biện 18.8.2015, ngày chấp nhận đăng 24.8.2015

Trong tự nhiên, các nhóm vi sinh vật thường tồn tại ở dạng liên kết chặt chẽ với nhau trên các bề mặt chất rắn hoặc các lớp trung gian giữa các bề mặt lỏng và rắn. Tập hợp này được gọi là màng sinh học (biofilm). Màng sinh học thường được tạo thành nhờ lớp protein ngoại bào của các tế bào gắn kết vào nhau. Nhờ đó, các quá trình chuyển hóa các thành phần cho các tế bào khác nhau được dễ dàng hơn, giúp cho các vi sinh vật chống chịu tốt hơn với các điều kiện khắc nghiệt của môi trường sống cũng như vi môi trường giữa các tế bào. Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả tập trung vào các màng sinh học được tạo thành bởi hỗn hợp các chủng vi khuẩn và nấm men được gắn trên giá thể xơ dừa. Xơ dừa được sử dụng vừa là chất hấp phụ, vừa là giá thể sinh học cho các chủng vi sinh vật bám vào. Mật độ vi sinh vật có trên 1 cm^3 xơ dừa được duy trì khá ổn định với mật độ ban đầu là 4,3 x 10^{10}CFU và sau 7 ngày là 4,5 x 10^9 CFU. Hiệu quả phân hủy các thành phần hydrocarbon khó phân hủy có trong nước thải nhiễm dầu nhờ hệ thống màng sinh học từ vi sinh vật gắn trên xơ dừa sau 7 ngày thử nghiệm là rất đáng kể. Các giá trị như pH, hàm lượng dầu tổng số và các thành phần hydrocarbon đa vòng (PAHs-polycyclic aromatic hydrocarbons) đã giảm trên 99% và đạt tiêu chuẩn nước thải loại B của Việt Nam. Kết quả này mở ra khả năng ứng dụng các chất mang sinh học có chứa các nhóm vi sinh vật tạo màng sinh học để tăng cường hiệu quả phân hủy sinh học các hợp chất hydrocarbon gây ô nhiễm như dầu thô.

Từ khóa: ***màng sinh học, ô nhiễm dầu, phân hủy, vi sinh vật.***

Chỉ số phân loại *2.7*

Đặt vấn đề

Hiện nay, trên thế giới nhiều công nghệ xử lý ô nhiễm dầu mỏ bằng vi sinh vật đã được quan tâm nghiên cứu và ứng dụng. Trong số các công nghệ mới này, công nghệ xử lý bằng màng sinh học (biofilm) được xem là một trong những công nghệ xử lý ô nhiễm hiệu quả, chi phí thấp [1]. Công nghệ này thường xử lý kết hợp với các phương pháp vật lý hoặc hóa học mang lại hiệu quả cao. Sử dụng biofilm là một biện pháp xử lý ô nhiễm dầu tương đối mới ở Việt Nam. Trong nghiên cứu gần đây, nhóm tác giả đã đánh giá khả năng tạo biofilm một số chủng vi khuẩn và nấm men phân huỷ dầu, phân lập từ các mẫu nước biển bị ô nhiễm dầu ở Thanh Hoá và Vũng Tàu [2]. Kết quả, đã xác định được các chủng như *Candida, Acinetobacter, Bacillus, Rhodococcus*... là những chủng vừa tạo biofilm vừa có khả năng phân huỷ và chuyển hoá các thành phần dầu mỏ rất tốt. Hơn thế nữa, sau 24 giờ nuôi cấy, ở dạng tạo biofilm chúng còn có khả năng phân huỷ dầu tốt hơn ở dạng tế bào planktonic [3]. Điều này cho thấy tiềm năng phong phú về chủng loại vi sinh vật vừa tạo biofilm, vừa phân huỷ và chuyển hoá hydrocarbon trong các mẫu đất và nước bị ô nhiễm dầu ở Việt Nam. Như vậy, nghiên cứu về biofilm sẽ mở ra khả năng ứng dụng các vi sinh vật đối với các hệ sinh thái và đời sống con người.

Để màng sinh học có được cấu trúc bền vững, mật độ tế bào vi sinh vật cao giúp màng sinh học chống chịu được với các điều kiện khắc nghiệt của môi trường như: sự suy giảm nguồn dinh dưỡng và các yếu tố vật lý môi trường thay đổi (sự thay đổi về pH, nhiệt độ, sự thẩm thấu hay sự mất nước của tế bào…), từ đó làm tăng hiệu suất phân hủy các hợp chất ô nhiễm khi xử lý ngoài hiện trường; việc tìm được vật liệu mang phù

[*]Tác giả liên hệ: lenhicong@ibt.ac.vn

Degradation of hydrocarbons in oil polluted wastewater using biofilms formed by microorganisms on coconut fiber carrier

Summary

In nature, many microbial communities exist in close association with surfaces and interfaces as complex assemblages known as biofilms where multicellular aggregates hold together by an extracellular matrix. It is possible to take advantage of natural trans-formation processes on the constituent cells to have high resistance to environmental stresses and diverse microenvironments that help generate cellular heterogeneity. In this study, the authors focused on biofilms composed of mixed populations which were immobilized on the surface of coconut fibers. Coconut fibers were used as a crude oil sorbent as well as a biocarrier for microorganism immobilization. Microbial biomass reached 4.3 x 10^{10} cells/cm^3 at the beginning time and 4.5 x 10^9 cells/cm^3 after 7 day-incubation. The efficiency of degrading a number of particular xenobiotic compounds containing in crude oil wastewater by this biocarrier was demonstrated. After 7-day culture, all of values such as pH, total crude oil and PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons) were reduced remarkably, and they all satisfied the Vietnam waste-water standard records. This study explored the role of biocarrier in enhancing biodegradation of hydrophobic contaminants such as crude oil, and discussed the function of biocarrier in improving oxygenmass transfer and water holding capacity in soil, etc.

Keywords: ***biofilm, degradation, microorganisms, oil pollution.***

Classification number *2.7*

hợp để gắn các vi sinh vật này là hết sức cần thiết [4]. Trong số vật liệu mang lựa chọn thử nghiệm, xơ dừa là loại vật liệu được sử dụng làm chất mang bởi các lý do: đơn giản, sẵn có trong nước; xốp, có độ bám dính cao do bề mặt tiếp xúc lớn; độ hấp thụ và tuần hoàn dinh dưỡng cao; giá thành rẻ và là nguồn nguyên liệu dễ xử lý sau khi sử dụng [5].

Nghiên cứu này thực hiện nhằm các mục tiêu: 1) Gắn được các chủng vi sinh vật lên giá thể xơ dừa; 2) Đánh giá hiệu quả phân hủy các thành phần hydrocarbon có trong nước thải nhiễm dầu của các chủng vi sinh vật tạo màng sinh học ở điều kiện có gắn lên giá thể và không gắn vào giá thể.

Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu

- Các chủng vi khuẩn và nấm men vừa có khả năng tạo màng tốt, vừa có khả năng phân hủy các hợp chất hydrocarbon được phân lập từ các mẫu đất, nước nhiễm dầu lấy tại một số vùng ven biển như Quảng Ninh, Hải Phòng, Thanh Hóa… bằng dụng cụ lấy mẫu chuyên dụng. Các chủng này đã được tối ưu các điều kiện môi trường ảnh hưởng đến khả năng tạo màng sinh học.

- Vật liệu mang là xơ dừa lấy từ phần vỏ của quả dừa, được khử trùng ướt và làm khô để diệt khuẩn (hình 1).



Hình 1: hình thái của xơ dừa

Phương pháp nghiên cứu

Thiết kế modul để cố định vật liệu mang: modul giữ vật liệu mang là vật liệu nhôm tĩnh điện hình chữ nhật, kích thước 34x25x4 (cm), vật liệu mang được giữ trong lưới thép không gỉ. Thiết bị tạo màng gồm 3 modul đặt song song có hệ thống máy bơm tuần hoàn môi trường để cung cấp đủ chất dinh dưỡng cho vi sinh vật tạo màng.

Tạo màng vi sinh vật trên vật liệu mang là xơ dừa: sau khi tạo được khung giữ màng sinh học, khung được đặt ngang trong bể kính với thể tích môi trường

hiếu khí tổng số và môi trường Hansen tương ứng với số lượng các chủng vi khuẩn và nấm men có tổng thể tích môi trường là 50 l. Dịch nuôi của vi khuẩn và nấm men được bổ sung sao cho mật độ quang học (OD) trước tạo màng đạt 0,3. Nuôi tĩnh ở nhiệt độ phòng, sau 24 giờ nhấc khung tạo màng ra, rửa nhẹ nhàng bằng nước cất vô trùng.

Quan sát cấu trúc màng trên vật liệu cellulose dưới kính hiển vi điện tử quét: gắn (cố định) 1 cm^3 vật liệu mang trên lá kính sạch, mỏng có gắn poly-L-lysine 0,1% (w/v) và cho vào eppendorf có chứa dung dịch cacodylate 0,1M. Sau đó cố định mẫu bằng 2,5-3% glutaraldehyte/cacodylate 0,1M pH 7,2-7,4 (1 giờ hoặc qua đêm ở nhiệt độ 4°C). Rửa mẫu bằng dung dịch cacodylate 0,1M (5 phút/lần x 3 lần). Cố định mẫu bằng OsO_4 1% trong cacodylate 0,1M trong 1 giờ ở nhiệt độ phòng. Rửa mẫu bằng dung dịch cacodylate 0,1M (5 phút/lần x 2 lần). Hút nước trong mẫu bằng cồn các nồng độ 50, 70, 80, 90, 100° (5 phút/lần x 2 lần). Chuẩn bị đế gắn mẫu sử dụng giấy bạc. Hòa loãng mẫu với nồng độ thích hợp trong cồn tuyệt đối, nhỏ mẫu lên giấy bạc gắn sẵn trên đế, để khô hoàn toàn. Phủ mẫu bằng một lớp dẫn điện Pt-Pd và tiến hành soi mẫu. Quá trình được thực hiện với sự phối hợp của Viện Vệ sinh Dịch tễ Trung ương.

Đánh giá mật độ tế bào vi sinh vật trên màng bằng phương pháp tính CFU: 1 cm^3 vật liệu mang được cắt ra và lắc trong 4,5 ml nước muối sinh lý trong 1 giờ. Mẫu sau đó được pha loãng tới hạn và gạt trên môi trường HKTS (đối với mẫu vi khuẩn) và Hansen (đối với mẫu nấm men). Sau 18-36 giờ, đếm số lượng khuẩn lạc trên đĩa, từ đó tính được số lượng tế bào trên 1 cm^3 vật liệu mang theo công thức:

$$CFU = C \times 10^{n+1}$$

Trong đó, C: số khuẩn lạc có trên đĩa; n: độ pha loãng (mỗi thí nghiệm được lặp lại 3 lần).

Xác định khả năng phân hủy dầu DO: lượng dầu DO được xác định bằng phương pháp phân tích khối lượng theo tiêu chuẩn TCVN 4582-88 tại Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam: 20 ml dịch nuôi được hòa tan trong 3 ml dung môi chloroform, sau khi hòa tan trong chloroform thì lắc nhẹ (khoảng 10 phút) cho dầu tan hoàn toàn (quá trình chiết được tiến hành 3 lần). Khi đó, dầu và dung môi sẽ tách làm 2 lớp, dùng phễu chiết bỏ phần dung môi ở dưới đi. Phần dịch hòa tan còn lại được cô bay hơi bằng bếp cát cho tới cạn và cân khối lượng của dầu có trong 20 ml dung dịch đó.

Phương pháp đo quang xác định khả năng phân hủy phenol: hàm lượng phenol được xác định bằng phương pháp đo quang theo nguyên lý là trong môi trường kiềm, phenol kết hợp với dung dịch 4-aminoantipyrine để tạo ra phức antipyrine màu nâu đỏ, ổn định, cường độ màu tỷ lệ với hàm lượng phenol trong mẫu. Độ hấp phụ cực đại của màu này được xác định ở bước sóng 510 nm. 20 ml dịch nuôi được điều chỉnh tới pH < 4 bằng H_3PO_4. Các chất oxy hóa như chlorine trong mẫu được phát hiện bởi iot tự do được giải phóng ra trong quá trình oxy hóa mẫu trong sự có mặt của KI. Khi đó, Cl sẽ bị loại bỏ ngay lập tức sau khi thêm một lượng dư sắt (II) amoni sulfate vào mẫu. Mẫu được chưng cất và điều chỉnh pH lên 10 bằng dung dịch đệm chứa NH_4Cl, NH_4OH và bổ sung dung dịch aminoantipyrine và dung dịch $K_3Fe(CN)_6$ cho tới khi mẫu lên màu nâu đỏ thì tiến hành đo quang ở bước sóng 510 nm. Dựa vào nồng độ phenol của dung dịch chuẩn, tiến hành dựng đường chuẩn và từ đó tính được nồng độ phenol có trong mẫu. Kết quả thử nghiệm khả năng phân hủy phenol của màng sinh học đa chủng nấm men được gửi phân tích ở Viện Hóa học (Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam).

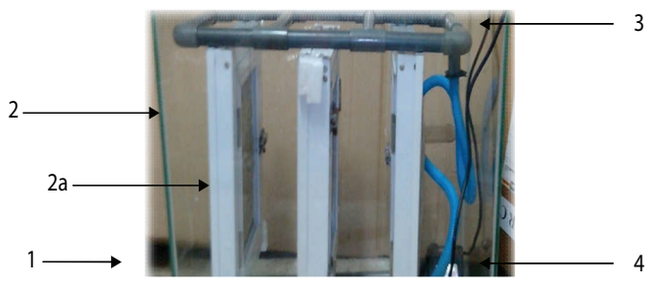
Xác định khả năng phân hủy PAH: PAH được xác định bằng phương pháp đo quang phân tử, dựa trên sự dịch chuyển điện tử trên các orbital π của các nối đôi liên kết trong vòng thơm của PAH. Khả năng chuyển hóa PAH của vi khuẩn trong dịch nuôi cấy được xác định trên máy quang phổ tử ngoại khả kiến UV-Vis: GBC - CINTRA 4. 20 ml dịch nuôi cấy vi sinh vật sử dụng PAH được chiết bằng 180 ml acetone, sau đó lọc toàn bộ, thu dịch lọc đưa đi phân tích. Nồng độ của mỗi PAH trước và sau xử lý được tính toán dựa vào chiều cao peak hấp thụ tại các bước sóng, các PAH hấp thụ tại các bước sóng như: pyrene 275 nm; fluorene: 257,7 nm, anthracene: 252 nm, naphthalene: 296 nm. Kết quả phân hủy PAH được gửi phân tích ở Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam.

Kết quả và thảo luận

Modul để cố định vật liệu mang và hệ thống tạo màng vi sinh vật

Modul để giữ cố định vật liệu mang phải đảm bảo các yêu cầu sau: modul được đặt trong bể kính thủy tinh chắc chắn với thể tích là 75 m^3; vật liệu: inox không gỉ, chịu được ăn mòn trong môi trường acid và bazơ nhẹ; cấu tạo chắc chắn, dạng hộp chữ nhật kích thước 34x25x4 (cm), hai mặt được bao phủ bởi lưới thép để giữ vật liệu mang trong đó cùng với hệ thống đường ống và máy bơm tuần hoàn cung cấp đủ lượng oxy cho vi sinh vật.

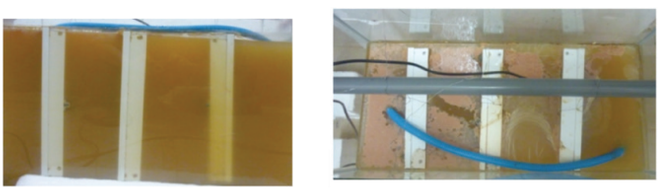
Dựa trên những yêu cầu trên, modul để cố định vật liệu mang được chúng tôi thiết kế như hình 2.



Hình 2: cấu tạo của modul để cố định vật liệu mang và hệ thống tạo màng vi sinh vật
1. Bể kính; 2. Modul; 2a. Lưới thép; 3. Đường ống; 4. Máy bơm

Tạo màng vi sinh vật trên vật liệu mang là xơ dừa

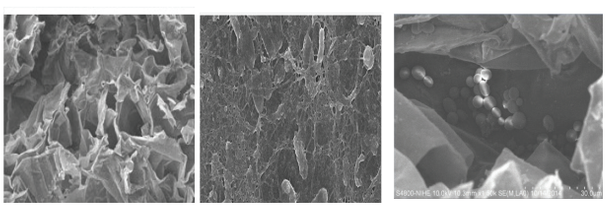
Các bước tạo màng vi sinh vật được thực hiện như đã mô tả ở phần phương pháp. Kết quả tạo màng sau 24 giờ trên vật liệu mang xơ dừa được chỉ ra ở hình 3.



Hình 3: màng sinh học trên giá thể xơ dừa ở hệ thử nghiệm dung tích 50 l

Cấu trúc màng trên xơ dừa dưới kính hiển vi điện tử quét

Dưới kính hiển vi điện tử quét với độ phóng đại 10.000 lần, cấu trúc màng sinh học khi không có vật liệu mang và khi có vật liệu mang là xơ dừa đã được quan sát cụ thể. Kết quả chỉ ra ở hình 4.

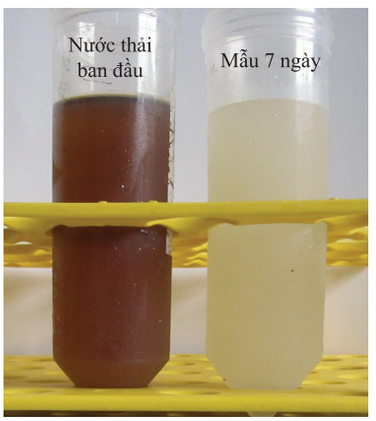


a b c

Hình 4: ảnh hiển vi điện tử quét của vật liệu mang và màng sinh học.
(a): vật liệu mang; (b): màng sinh học trong mô hình không có chất mang;
(c): màng sinh học được gắn trên vật liệu mang

Đánh giá khả năng phân hủy các thành phần hydrocacbon của màng sinh học đa chủng trên giá thể xơ dừa ở hệ thử nghiệm dung tích 50 l

Bằng cảm quan nhận thấy, màu sắc của môi trường nuôi cấy sau 7 ngày đã thay đổi so với mẫu ban đầu (từ màu đen chuyển sang màu vàng, môi trường trở nên trong hơn). Đồng thời, lượng dầu ở trên bề mặt đã giảm đi rất nhiều so với mẫu ban đầu (hình 5). Do vậy có thể phần nào khẳng định, các chủng nghiên cứu đều có khả năng phân hủy các thành phần hydrocacbon. Tuy nhiên, để đánh giá chính xác khả năng phân hủy các thành phần hydrocacbon của biofilm đa chủng, chúng tôi đã tiến hành xác định số lượng vi sinh vật bằng phương pháp MPN và tiến hành gửi các mẫu đi phân tích các chỉ tiêu ở Viện Hóa học và Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam.



Hình 5: mẫu nước thải của kho xăng dầu Đỗ Xá trước và sau thí nghiệm

Kết quả kiểm tra MPN cho thấy, số lượng vi sinh vật trên 1 cm^3 giá thể xơ dừa sau 7 ngày là khá cao. Điều này chứng tỏ, khả năng bám dính của biofilm đa chủng trên giá thể xơ dừa khá tốt và chúng đều có khả năng sinh trưởng và phát triển tốt trên môi trường có hàm lượng hydrocacbon cao (bảng 1).

Bảng 1: số lượng vi sinh vật trên giá thể xơ dừa

Tên mẫu	Số lượng vi sinh vật (CFU/cm^3)
Mẫu xơ dừa 0 giờ	$4,3 \times 10^{10}$
Mẫu xơ dừa 7 ngày	$4,5 \times 10^{9}$

Tiến hành phân tích các chỉ tiêu như pH, COD, BOD… có trong nước thải nhiễm dầu trước và sau 7 ngày thử nghiệm. Kết quả được trình bày ở bảng 2.

Bảng 2: kết quả phân tích các chỉ tiêu thử nghiệm

STT	Chỉ tiêu thử nghiệm	Đơn vị	Mẫu ban đầu	Mẫu sau 7 ngày	Hiệu suất phân hủy	QCVN 40:2011/ BTNMT (cột B)
1	pH		8,5	7	ĐTC	5,5-9
2	SS (chất rắn lơ lửng)	mg/l	374	5,3	ĐTC	100
3	BOD_5 (20°C)	mg/l	13345	30	99,8%	50
4	COD	mg/l	26686	110	99,9%	150
5	N (tổng nitơ)	mg/l	694,1	34	95,1%	40
6	P (tổng photpho)	mg/l	20,22	5,2	74,3%	6
7	Tổng dầu mỡ khoáng	mg/l	631950	9,1	ĐTC	10
8	Phenol	mg/l	910	0,25	99.9%	0,5
9	PAH - Acenaphthylene - Fluorene - Phenanthrene - Anthracene - Fluoranthene - Pyrene - Benzo(k)fluoranthene	g/l	 1,159 2,005 0,802 0,057 1,07 0,0478 0,0168	 KPHD KPHD KPHD KPHD KPHD KPHD KPHD	-	-

Ghi chú: KHPD: không phát hiện được; ĐTC: đạt tiêu chuẩn cho phép

Từ bảng 2 cho thấy, đã có sự thay đổi rõ rệt giữa các chỉ tiêu ở mẫu nước thải ban đầu và mẫu sau 7 ngày thử nghiệm. Hầu như các chỉ tiêu như pH, chất rắn lơ lửng, tổng dầu mỡ khoáng, PAH đều đạt tiêu chuẩn cho phép. Một số chỉ tiêu còn lại như BOD_5 (20°C), COD, tổng nitơ, tổng photpho, phenol đều đạt hiệu suất phân hủy trên 74%. Kết quả trên cho thấy, màng sinh học đa chủng trên giá thể xơ dừa cho hiệu suất phân hủy khá cao sau 7 ngày thử nghiệm. Đặc biệt, một số chỉ tiêu phân tích các hydrocacbon như tổng dầu mỡ khoáng và PAH đều đạt QCVN 40:2011/BTNMT (cột B), đặc biệt, chỉ tiêu phenol đã đạt hiệu suất phân hủy lên tới 99,9% so với mẫu nước thải ban đầu với nồng độ là 910 (mg/l).

Từ năm 1999, nhóm tác giả [6] đã ứng dụng thành công xơ dừa thô trong trong bể xử lý kỵ khí để xử lý nước thải ngành chế biến cao su. Trong các mô hình này, các sợi xơ dừa được kết thành chuỗi tiết diện tròn, và không phủ cao su, đường kính 20 cm và dài 200 cm. Sau đó, các chuỗi này được buộc song song với nhau trên một khung hình khối chữ nhật. Nước thải từ các xưởng chế biến cao su được đưa vào các bể phân hủy kỵ khí có xơ dừa thô làm giá thể với thời gian lưu là 2 ngày. Qua kiểm nghiệm chất lượng nước thải trên 22 mẫu nước thải, hiệu suất xử lý đối với chất ô nhiễm hữu cơ vẫn ổn định, hàm lượng COD và BOD đã giảm khoảng 99%; hiện tượng cuốn trôi vi sinh vật ra khỏi bể xử lý không đáng kể, thuận lợi cho những quá trình xử lý kế tiếp. Sau hơn 1 năm vận hành, bể kỵ khí dùng xơ dừa không có hiện tượng tắc nghẽn dòng chảy nước thải.

Đặc biệt, trong [7] đã nghiên cứu khả năng hấp phụ dầu trong nước thải bằng các vật liệu tự nhiên như thân bèo, lõi ngô, rơm và xơ dừa rất thành công. Nghiên cứu đã chỉ ra rằng, cứ 1 g vật liệu thì có khả năng hấp phụ 0,29 g dầu. Hơn nữa, vật liệu sau khi chế tạo đều có độ trương nở rất nhỏ nên khá bền trong môi trường nước. Kết quả nghiên cứu cũng chỉ ra rằng, ở cùng một thể tích vật liệu được nhồi cột, lưu lượng nước thải càng lớn thì khả năng hấp phụ càng kém; độ mặn của nước thải càng thấp thì khả năng hấp phụ dầu của vật liệu càng cao [8].

Như vậy, màng sinh học từ vi sinh vật gắn trên chất mang xơ dừa đã loại bỏ được trên 99% các thành phần hydrocarbon có trong nước thải nhiễm dầu trong hệ thử nghiệm với dung tích 50 l. Kết quả này mở ra khả năng ứng dụng các chất mang sinh học có chứa các nhóm vi sinh vật tạo màng sinh học để tăng cường hiệu quả phân hủy sinh học các hợp chất hydrocarbon gây ô nhiễm như dầu thô.

Kết luận

Các chủng vi sinh vật tạo màng sinh học tốt và có khả năng phân hủy các hợp chất hydrocarbon có trong dầu mỏ đã được gắn thành công lên giá thể xơ dừa và được thử nghiệm trong hệ có dung tích là 50 l. Sau 7 ngày nuôi cấy, trên 99% các thành phần dầu đã được phân hủy hoặc chuyển hóa. Các chỉ tiêu như BOD, COD, pH, SS… của mẫu nước thải lấy ở kho xăng Đỗ Xá (Hà Nội) đã giảm đáng kể và đạt tiêu chuẩn nước thải loại B của Việt Nam.

Lời cảm ơn

Công trình được thực hiện với sự hỗ trợ kinh phí từ đề tài do Bộ KH&CN cấp, mã số KC04.21/11-15 và sử dụng trang thiết bị của Phòng thí nghiệm trọng điểm công nghệ gen, Viện Công nghệ Sinh học, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam. Nhóm nghiên cứu xin trân trọng cảm ơn.

Tài liệu tham khảo

[1] Morikawa M (2006), "Beneficial biofilm formation by industrial bacteria *Bacillus subtilis* and related species", *Journal of Bioscience and Bioengineerin,* **101**, pp.1-8.

[2] Lê Thị Nhi Công, Bạch Hoàng Mi, Nghiêm Ngọc Minh (2014), "Nghiên cứu hai chủng nấm men tạo màng sinh học có khả năng phân hủy dầu diesel phân lập từ vùng biển Nghi Sơn, Thanh Hóa", *Tạp chí Công nghệ sinh học,* **11(2)**, tr.343-350.

[3] Le Thi Nhi Cong, Cung Thi Ngoc Mai, Masaaki Morikawa, Nghiem Ngoc Minh (2014), "Transformation of *iso*-pentylbenzene by a biofilm - forming strain of *Candidaviswanathii* TH1 isolated from oil-polluted sediments collected in coastal zones in Vietnam", *Journal of environmental science and health*, **part A49**, pp.777-786.

[4] Nhi Cong L.T, Morikawa M, Hien L.T (2011), "Ability of hydrocarbon degradation by several biofilm - forming microorganisms isolated from Vietnam coastal zone", *The analytica Vietnam conference*.

[5] Liang Y, Zhang X, Dai D, Li G (2009), "Porous biocarrier-enhanced biodegradation of crude oil contaminated soil", *International Biodeterioration and Biodegradation*, **63**, pp.80-87.

[6] Lin M, Liu Y, Chen W, Wang H, Hu X (2013), "Use of bacteria-immobilized cotton fibers to absorb and degrade crude oil", *International Biodeterioration and Biodegradation,* **88**, pp.8-12.

[7] Phạm Thị Dương, Bùi Đình Hoàn, Nguyễn Văn Tám (2010), "Nghiên cứu khả năng hấp phụ dầu trong nước thải bằng các vật liệu tự nhiên như thân bèo, lõi ngô, rơm và xơ dừa", *Tạp chí Khoa học công nghệ hàng hải*, **24**, tr.67-71.

[8] Nguyễn Ngọc Bích và Lâm Minh Triết (2002), "Ứng dụng xơ dừa trong xử lý nước thải bằng phương pháp sinh học kỵ khí", *Tạp chí Phát triển khoa học và công nghệ (Đại học Quốc gia Tp Hồ Chí Minh)*, **5(10)**, tr.38-42.

Phân lập và định danh phân tử chủng vi khuẩn có khả năng sinh tổng hợp Polyhydroxybutyrate tại TP Hồ Chí Minh

Huỳnh Văn Hiếu[1*], Trần Hoàng Dũng[2], Lê Tuấn Lộc[2]
Chung Anh Dũng[3], Phạm Công Hoạt[4]

[1]Khoa Khoa học Nông nghiệp - Công nghệ Sinh học, Trường Đại học Nguyễn Tất Thành
[2]Viện Kỹ thuật Công nghệ cao NTT, Trường Đại học Nguyễn Tất Thành
[3]Phòng Công nghệ Sinh học, Viện Khoa học Kỹ thuật Nông nghiệp miền Nam
[4]Bộ Khoa học và Công nghệ

Ngày nhận bài 1.10.2015, ngày chuyển phản biện 5.10.2015, ngày nhận phản biện 9.11.2015, ngày chấp nhận đăng 16.11.2015

Sản xuất polymer sinh học đang là chủ đề nổi bật trong lĩnh vực công nghệ sinh học nhờ khả năng ứng dụng cao của chúng trong đời sống. Nhiều vi sinh vật hoang dại và tái tổ hợp đã được chọn lựa do khả năng sản xuất polyhydroxybutyrate (PHB) trong tự nhiên. Trong nghiên cứu này, các tác giả tiến hành phân lập và sàng lọc một số chủng vi khuẩn có khả năng sinh tổng hợp PHB bằng thuốc nhuộm Sudan black B và định danh các chủng tiềm năng bằng trình tự vùng 16S rARN. Kết quả đã phân lập được 6 chủng, phân làm 2 nhóm là *Enterobacter* (*Pseudomonas stutzeri* strain H6, *Enterobacter* sp. H12, *Klebsiella* sp H14, *Enterobacter* sp. H56, *Enterobacter cloacae* strain H62) và *Bacillus* (*Bacillus* sp. H37). Trong đó có 2 dòng có thể định danh đến loài, số còn lại chỉ nhận diện đến chi.

Từ khóa: ***Bacillus, Enterobacter, Klebsiella, polyhydroxybutyrate, 16S rARN.***

Chỉ số phân loại ***2.8***

Isolation and molecular identification of polyhydroxybutyrate-producing bacterial strain in Ho Chi Minh city

Summary

Production of biopolymer is one of the topics attracting a great deal of interest in the field of biotechnology; it is considered having significant applications in our daily life. Various microorganisms, including wild types and recombinants have been selected due to their capability to produce Polyhydroxybutyrate (PHB). In this study, the authors attempted to isolate and select several bacterial strains which can biosynthesize PHB by Sudan Black B stain and identified the potential ones by 16S rRNA. Six bacterial strains were identified and classified into two groups: *Enterobacter* (*Pseudomonas stutzeri* strain H6, *Enterobacter* sp. H12, *Klebsiella* sp H14, *Enterobacter* sp. H56, *Enterobacter cloacae* strain H62) and *Bacillus* (*Bacillus* sp. H37). Two of them can be identified to the species, while the remaining ones can only be identified to the genera.

Keywords: ***Bacillus, Enterobacter, Klebsiella, Polyhydroxybutyrate, 16S rRNA.***

Classification number ***2.8***

Đặt vấn đề

PHB là tên gọi của polymer thuộc họ polyhydroxyalkanoate (PHA), chúng là các polymer thuộc lớp polyester với các đơn phân là nhiều loại (R)-hydroxyalkanoate. Chúng được tổng hợp trong tự nhiên bởi quá trình lên men các đường hay chất béo. PHA là một họ polymer lớn, bao hàm hơn 150 đơn phân khác nhau và hơn 100 cấu trúc polymer đã được mô tả, trong đó PHB chính là thành viên đầu tiên của họ PHA được khám phá và là loại polyester phổ biến nhất, được biết đến nhiều nhất và đóng vai trò nổi bật trong sản xuất và ứng dụng [1].

Hướng nghiên cứu sản xuất polymer phân hủy sinh học từ các vật liệu có nguồn gốc thiên nhiên đã bắt đầu từ hơn 30 năm nay. Đáng chú ý là việc sản xuất PHB từ các vi sinh vật. Chúng được tổng hợp tự nhiên trong tế bào chất của một số loài vi khuẩn. Đây là các polyester có tính chất tương tự nhựa tổng hợp. Nhờ đặc tính dẻo, đàn hồi, chịu nhiệt cao, dễ bị phân hủy hoàn toàn bởi các vi sinh vật mà không sản

*Tác giả liên hệ: Email: hieuhv@hoidoanhnhan.vn; Tel: 0913758542

sinh độc tố, PHB đang được xem như một nguồn thay thế lý tưởng cho nhựa tổng hợp. PHB đã được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực từ y học, nông nghiệp cho đến công nghiệp. Tuy nhiên cho đến nay, các sản phẩm từ PHB vẫn chưa được sản xuất và sử dụng rộng rãi do việc sản xuất PHB đòi hỏi đầu tư cao [1].

Hiện nay, có hơn 300 loài vi sinh vật được biết là có khả năng sinh tổng hợp PHA (PHB nói riêng): vi khuẩn dị dưỡng, tự dưỡng, hóa dưỡng, vi khuẩn quang hợp, vi khuẩn hiếu khí, kỵ khí và cả vi khuẩn cổ. Tuy nhiên, không phải tất cả đều được con người nghiên cứu ứng dụng trong việc sản xuất PHA theo quy mô công nghiệp phục vụ nhu cầu thị trường. Các chủng sinh vật thích hợp cần thỏa mãn điều kiện tăng trưởng nhanh, năng suất và mật độ tích trữ sản phẩm cao, tỷ lệ sản phẩm trên sinh khối cao, sử dụng hiệu quả các nguyên liệu rẻ tiền dễ kiếm, việc tách chiết sản phẩm từ sinh khối không quá khó khăn, và sản phẩm tạo thành có các tính chất lý hóa đạt yêu cầu của nhà sản xuất [1-3].

Một số loài đang được giới khoa học nghiên cứu như các vi khuẩn *Pseudomonas* (*P. aeruginosa*, *P. putida, P. oleovorans*…), *Azotobacter vinelandii*, một số vi khuẩn quang hợp như: *Spirulina platensis, Nostoc muscorum, Synechocystis* sp., đặc biệt là vi khuẩn *Alcaligenes eutrophus* (còn gọi là *Ralstonia eutropha* hay *Cupriavidus necator*) và *Alcaligenes latus* là 2 chủng vi khuẩn có năng suất sinh tổng hợp PHB cao và được giới nghiên cứu dành nhiều sự chú ý [4].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành phân lập và sàng lọc các chủng vi sinh vật có khả năng sinh tổng hợp PHB tại khu vực TP Hồ Chí Minh. Mẫu được thu thập, sàng lọc bằng nhuộm màu Sudan black B, phân tích vùng 16S rARN để so sánh đánh giá tìm kiếm các chủng vi sinh vật tương cận.

Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

Địa điểm và môi trường phân lập, tăng sinh

Mẫu đất, nước, bùn cống rãnh có nhiều vi sinh vật sinh tổng hợp PHB được lấy ở khu vực TP Hồ Chí Minh theo phương pháp thường quy.

Môi trường phân lập: glucose 10 g/l, $MgSO_4.7H_2O$ 0,4 g/l, $FeSO_4.7H_2O$ 0,012 g/l, $Na_2MoO_4.12H_2O$ 0,01 g/l, KH_2PO_4 2 g/l, $(NH_4)_2SO_4$ 0,1 g/l, $CaCO_3$ 0,25 g/l, pH 6,8.

Môi trường dinh dưỡng nhân sinh khối: $Na_2HPO_4.12H_2O$ 4,8 g/l, KH_2PO_4 2,65 g/l, $(NH_4)_2SO_4$ 4 g/l, $MgSO_4.7H_2O$ 0,3 g/l, $FeSO_4.7H_2O$ 0,01 g/l, $CaCl_2.2H_2O$ 0,01 g/l, khoáng vi lượng(*) 1 g/l, pH = 6,8.

Môi trường lên men: glucose 20 g/l, $(NH_4)_2SO_4$ 4 g/l, KH_2PO_4 13,3 g/l, $MgSO_4.7H_2O$ 1,2 g/l, citric acid 1,7 g/l, khoáng vi lượng(*) 10 ml, pH = 6,8.

Dung dịch khoáng vi lượng(*): $FeSO4.7H_2O$ 10 g/l, $ZnSO_4.7H_2O$ 2,25 g/l, $CuSO_4.5H_2O$ 1,0 g/l, $MnSO_4.4H_2O$ 0,5 g/l, $CaCl_2.2H_2O$ 2,0 g/l, $Na_2B_4O_7.10H_2O$ 0,23 g/l, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ 0,1 g/l, HCl 35% 10 ml.

(*: thông số lấy theo El-sayed và cs, 2009) [5].

Sàng lọc nhanh các chủng vi khuẩn ngoài tự nhiên có khả năng sản xuất PHB bằng thuốc nhuộm Sudan black B

Tất cả các chủng vi khuẩn đã phân lập đều được kiểm tra khả năng tạo PHB bằng phương pháp nhuộm các khuẩn lạc điển hình với thuốc nhuộm Sudan black B. Vi khuẩn được nuôi trên môi trường thạch dinh dưỡng cung cấp 1% glucose, trong điều kiện ủ ấm 30°C trong 24-48 giờ. Sau đó, đổ thuốc nhuộm Sudan black B 3% ngập mặt thạch và để yên khoảng 30 phút rồi rửa lại thạch bằng cồn 96% để loại bỏ thuốc nhuộm thừa. Các khuẩn lạc bắt màu xanh đen với Sudan black B cho kết quả dương tính [6].

Thu nhận ADN tổng số vi khuẩn

Vi khuẩn được nuôi tăng sinh (16-18 giờ ở 28°C) trong 20 ml môi trường tăng sinh khối, sau đó cho vào ống ly tâm 2 ml đem ly tâm thu cặn. Thu nhận ADN tổng số của vi khuẩn bằng phương pháp của Doyle and Doyle (1997) có hiệu chỉnh cho phù hợp thực tế phòng thí nghiệm.

Khuếch đại và phân tích trình tự 16S rARN

Vùng gen 16S rARN được khuếch đại với đoạn mồi 27F:

5'-AGAGTTTGATCMTGGCTCAG-3'

và 1522 R: 5'-AAGGAGGTTATCCANCCRCA-3' [7].

Thành phần của một phản ứng PCR bao gồm PCR buffer 10X 2,5 µl, $MgCl_2$ 0,75 µl, dNTP 0,5 µl, mồi 1 µl, khuôn ADN 1 µl, Taq polymerase 0,2 µl, nước cất vừa đủ 25 µl. Hỗn hợp được trộn đều, chuyển vào máy PCR và tiến hành chạy với chế độ nhiệt 94°C trong 3 phút để làm biến tính hoàn toàn ADN khuôn, tiếp theo là 30 chu kỳ phản ứng lặp lại gồm 3 bước: 94°C trong 3 phút để biến tính ADN, 54°C trong 30 giây để gắn mồi

và 72°C trong 1 phút 30 giây để kéo dài chuỗi, sau đó đến thời gian ủ ở 72°C trong 7 phút và giữ mẫu ở 4°C đến khi phân tích.

Giải và hiệu chỉnh trình tự ADN

Điện di kiểm tra sản phẩm PCR trên gel agarose 1%, sản phẩm đạt yêu cầu chất lượng sẽ được giải trình tự 2 chiều bằng chính cặp mồi khuếch đại của Công ty MacroGen (Hàn Quốc). Kết quả giải trình tự được hiệu chỉnh trước khi phân tích. Loại bỏ những tín hiệu không chính xác ở hai đầu trình tự khảo sát, kiểm tra và hiệu chỉnh các vị trí trình tự không đồng nhất ở hai chiều kết quả bằng phần mềm ChromasPro và SeaView.

So sánh với cơ sở dữ liệu GenBank

Sau khi hiệu chỉnh các sai lệch, trình tự liên ứng (consensus) được rút ra từ kết quả trình tự hai chiều đã kiểm tra các sai lệch. Trình tự liên ứng là trình tự cuối cùng cho đoạn ADN được thu nhận để phân tích. Từng trình tự phân tích trong nghiên cứu này được so sánh với trình tự 16S rARN trên dữ liệu GenBank (NCBI) bằng công cụ BLAST (Basic Local Alignment Search Tool). Các trình tự tương đồng trong khoảng từ 90 đến 99% được thu thập để tạo bộ dữ liệu trước khi phân tích đa dạng di truyền.

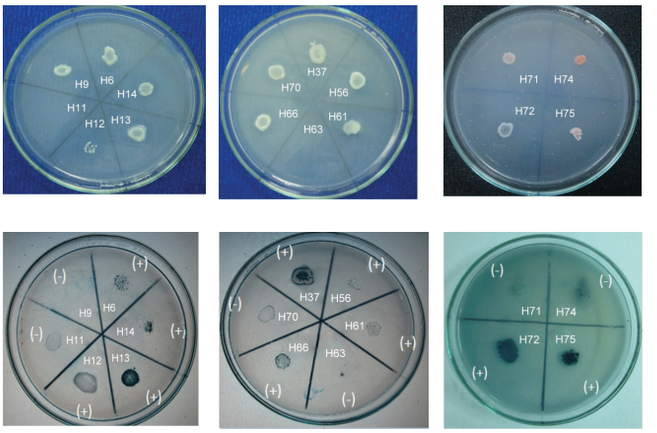
Xây dựng cây phát sinh loài để đánh giá đa dạng di truyền

Xác định mô hình tiến hóa cho khối dữ liệu 16S rARN bằng jModeltest. Các thông số tiến hóa phù hợp nhất được trích xuất, nhập vào phần mềm MEGA 6.0 để xây dựng cây phát sinh chủng loài bằng phương pháp Maximum Likelihood với 1.000 lặp lại.

Kết quả và thảo luận

Kết quả phân lập và sàng lọc nhanh dòng vi khuẩn sinh tổng hợp PHB

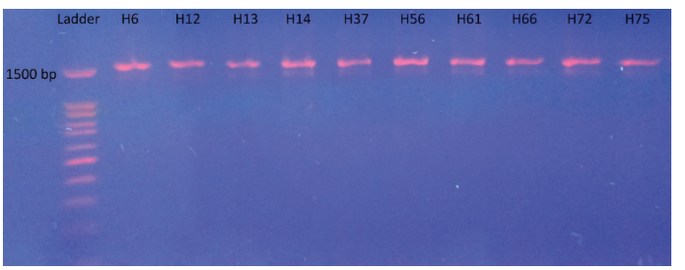
Từ các mẫu bùn nước thải, chúng tôi đã phân lập 122 chủng vi khuẩn ký hiệu H1 đến H122 dựa trên màu sắc và kích thước khuẩn lạc. Chúng tôi tiến hành sàng lọc nhanh các chủng sinh tổng hợp PHB bằng Sudan black B, sử dụng chủng *Ralstonia eutropha* (NBRC 102504, National Institute of Technology and Evaluation) làm đối chứng dương (nuôi cấy trong đĩa petri riêng). Kết quả thu được 10 trong 122 chủng vi khuẩn có khả năng tích lũy PHB: H6, H12, H13, H14, H37, H56, H61, H66, H72 và H75.



Hình 1: đại diện các chủng trước và sau khi nhuộm với Sudan black B, trong đó H6, H12, H13, H14, H37, H56, H61, H66, H72 và H75 cho kết quả dương tính; các mẫu H9, H11, H63, H70, H71 và H74 cho kết quả âm tính

Tách ADN tổng số, khuếch đại và giải vùng gen 16S

Kết quả khuếch đại vùng gen 16S rARN bằng kỹ thuật PCR thể hiện trên hình 2, kích thước sản phẩm nằm trong khoảng trên 1.500 bp như mong đợi, sáng, rõ, đẹp, đậm màu, đạt tiêu chuẩn để giải trình tự.



Hình 2: kết quả điện di sản phẩm PCR

Giải trình tự 2 chiều bằng chính cặp mồi khuếch đại cho thấy, ngoài 2 mẫu H13 và H66 không cho kết quả, các mẫu còn lại đều cho kết quả rõ, đẹp. Sau khi hiệu chỉnh, trình tự liên ứng thu được của mẫu H6 là 1.262 bp, H12 là 1.441 bp, H14 là 1.455 bp, H37 là 1.292 bp, H56 là 1.433 bp, H61 là 1.457 bp, H72 là 1.447 bp và H75 là 1.440. Phân tích sơ bộ các trình tự thu được cho thấy H37 và H75 là giống nhau 100%, do đó chúng tôi loại mẫu H75 ra khỏi bộ dữ liệu phân tích.

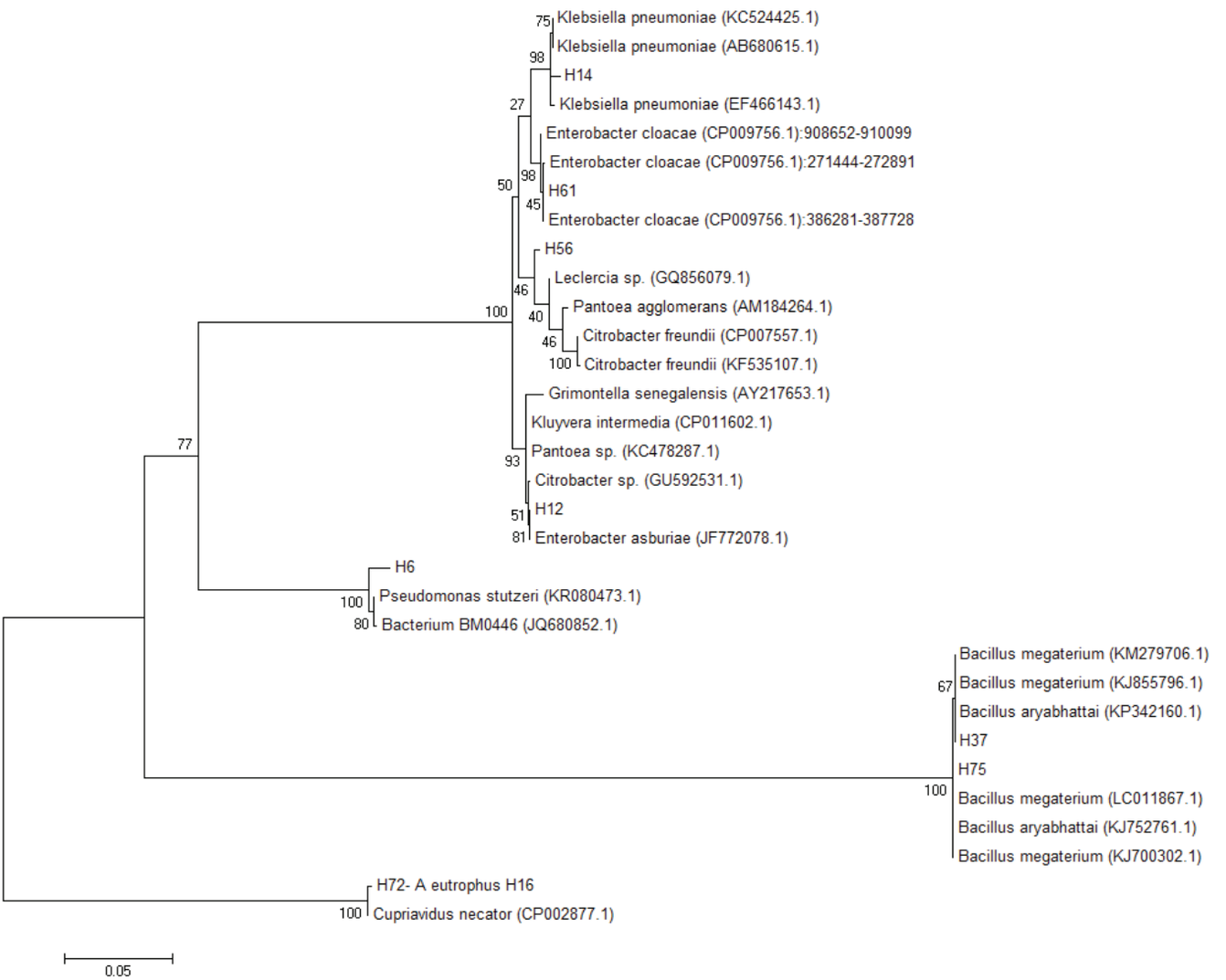
Định danh phân tử dựa trên trình tự 16S rARN

Trình tự H6 được so sánh với ngân hàng GenBank, bằng công cụ BLAST cho thấy, H6 có quan hệ rất gần với nhóm *Pseudomonas stutzeri* (KR080473.1, KR149277.1, KM357382.1, KJ782620.1, KF835758.1, HF571096.1). Các trình tự tương đồng được thu thập, sắp cột thẳng hàng, loại bỏ vùng không có khả năng so sánh. Độ dài trình tự phân tích là 1.261 bp. Tính toán khoảng cách di truyền với mô hình tiến hóa Kimura-3-parameter với phân bố gamma (hệ số gamma là 1 cho các vị trí biến

thiên). Kết quả cho thấy, H6 có khoảng cách di truyền với các mẫu *Pseudomonas stutzeri* chỉ khoảng 0,007 (tức 0,7% nằm trong giới hạn dưới 3% để xác lập cùng loài). Chúng tôi đặt tên là *Pseudomonas stutzeri* strain H6.

Thực hiện phép phân tích tương tự như trên cho chủng H12 cho thấy, chủng H12 có quan hệ gần với các chủng *Kluyvera* sp., *Pantoea* sp., *Cedecea*, *Citrobacter* và *Enterobacter asburiae* (CP011602.1, JF772078.1, KC478287.1, Q417446.1, Q416219.1, JN990088.1, M161855.1, GU592531.1, HM161853.1, GQ416218.1, JF772066.1, JF772103.1.) đều thuộc họ vi khuẩn đường ruột *Enterobacteriaceae*. Khoảng cách di truyền dựa trên 1.411 bp cho thấy, chủng H12 có khoảng cách di truyền 0,001 (tức 0,1%) so với *Cedecea* sp. THK-CF217 (KJ769172.1), *Pantoea* sp. FC 1 (KC478287.1) và *Enterobacter asburiae* strain LSRC90 (JF772078.1); và khoảng cách này tăng lên từ 0,003 khi so với các chủng khác. Do vậy, chúng tôi tạm kết luận dòng H12 thuộc họ *Enterobacteriaceae* và tạm đặt tên là *Enterobacter* sp. H12. Dòng H12 cần thêm các dữ liệu sinh hóa và di truyền khác để xác lập tên la tinh chính xác.

Trình tự gen 16S rARN dòng H14 có quan hệ khá gần gũi với dòng *Klebsiella* khi so sánh trên GenBank (KC153267.1, HQ783348.1, HQ783422.1, HQ783281.1, DQ100465.1, AB681138.1, KC524425.1 và EF466143.1). Khoảng cách di truyền thấp nhất mà chúng tôi thu được là 0,004 (tức 0,4%) giữa H14 và *Klebsiella* sp. NBRC 100048 (AB681138.1). Khoảng cách này tăng dần lên nhưng vẫn gần với các dòng *Klebsiella* sp. Điều này đi đến kết luận H14 là *Klebsiella* sp. và chúng tôi đặt tên là *Klebsiella* sp. H14. *Klebsiella* sp. là nhóm có khả năng sinh tổng hợp PHB và đã được ứng dụng trong vài nghiên cứu để sản xuất PHB sử dụng mật rỉ đường làm cơ chất [8].



Hình 3: vị trí phân loài chủng vi khuẩn sinh tổng hợp PHB thu thập tại TP Hồ Chí Minh qua cây phát sinh chủng loài dựa trên trình tự vùng 16S RNA

Trình tự vùng 16S rARN của dòng H37 trùng khớp 100% với trên 50 dòng vi khuẩn thuộc nhóm *Bacillus*, cụ thể là *Bacillus aryabhattai* và *Bacillus metagemium* (như KC934802.1, KC466246.1, JX971507.1, JX867734.1, HE821233.1, JN874761.1, JF895478.1 và FR746086.1). Hai chủng này thường nằm chung trong 2 cụm trên cây phát sinh chủng loài. Chúng cũng được sử dụng để sản xuất các polymer sinh học. Khoảng cách di truyền của dòng H37 và các chủng có quan hệ gần là 0% tính cho 1.292 vị trí phân tích. Do vậy, chúng tôi tạm kết luận H37 là *Bacillus* sp. H37.

So sánh trình tự 16S rARN của dòng H56 cho thấy, dòng H56 cũng thuộc họ vi khuẩn *Enterobacteriaceae,* có quan hệ gần với *Leclercia* sp. (GQ856079.1), *Enterobacter* sp. (HE662680.1), *Citrobacter* sp. (GU592531.1)… Khoảng cách di truyền giữa dòng H56 với các dòng khác thấp nhất là 0,01 (tức 1%). Điều này gợi ý H56 là *Enterobacter* sp. H56.

Dòng H61 khi phân tích cho thấy, trình tự 16S rARN cũng tương đồng với các dòng thuộc họ vi khuẩn đường ruột *Enterobacter*, trong đó có dòng *Enterobacter* sp. (JN644526.1, FJ868806.1, EF551364.1, CP003678.1, JN644608.1). Khoảng cách di truyền tính cho 1.441 bp với 22 trình tự họ *Enterobacter* cho thấy khoảng cách thấp nhất là 0,003 (tức 0,3%) là giữa dòng H61 và dòng *Enterobacter cloacae* strain GGT036 (CP009756.1). Trong phạm vi 22 trình tự phân tích, khoảng cách này chỉ tăng lên đến 0,005 và các dòng tương cận đều là *Enterobacter cloacae*. Điều này gợi ý H61 là chủng vi khuẩn *Enterobacter cloacae*. Do vậy, chúng tôi đặt tên chủng H61 là *Enterobacter cloacae* strain H62. Dòng *Enterobacter* sp. ít được chú ý trong sản xuất PHB, mãi gần đây, Samrot A.V và cs (2010) [9] mới báo cáo dòng *Enterobacter cloacae* SU-1 có khả năng tích lũy PHA mạch trung bình. Và gần đây nhất là 2 dòng *Enterobacter* khác là *Enterobacter* sp. SEL2 và *Enterobacteriaceae bacterium* sp. PFW1 được Naheed N và cs (2012) [10] sử dụng để lên men sinh tổng hợp PHB bằng mật rỉ đường.

Kết quả định danh phân tử dựa trên vùng 16S cho thấy, các chủng phân lập phân thành 2 nhóm: (1) nhóm *Enterobacter* gồm *Pseudomonas stutzeri* strain H6; *Enterobacter* sp. H12, *Klebsiella* sp H14, *Enterobacter* sp. H56, *Enterobacter cloacae* strain H62 và (2) nhóm *Bacillus* bao gồm *Bacillus* sp. H37. Trong đó, chỉ có 2 dòng có thể định danh đến loài, số còn lại chỉ nhận diện đến chi. Điều này phù hợp với nhận định của Paradis (2005) [11] khi chứng minh rằng việc sử dụng vùng 16S rARN không giúp giải quyết vị trí phân loại chi tiết của nhóm *Enterobacter* bằng trình tự ADN của hai vùng kết hợp elongation factor Tu gene (tuf) và F-ATPase b-subunit gene (atpD).

Kết luận

Từ các vùng nước thải ở khu vực TP Hồ Chí Minh, chúng tôi phân lập, sàng lọc và định danh được 6 chủng vi khuẩn có khả năng sinh PHB là chủng *Pseudomonas stutzeri* strain H6, *Enterobacter* sp. H12, *Klebsiella* sp. H14, *Enterobacter* sp. H56, *Enterobacter cloacae* strain H62 và *Bacillus* sp. H37. Tuy nhiên, chưa có kết luận cụ thể về mức độ tăng trưởng và năng suất sinh tổng hợp PHB trong môi trường nuôi cấy dành cho sản xuất và cần có thêm các nghiên cứu sâu hơn về vấn đề này để xác định giá trị kinh tế và tiềm năng ứng dụng của chúng.

Lời cảm ơn

Chúng tôi xin chân thành cảm ơn Bộ Khoa học và Công nghệ đã tài trợ cho đề tài độc lập cấp nhà nước mã số ĐTĐL.2012.G/35 để thực hiện công trình này.

Tài liệu tham khảo

[1] Volova T.G (2004), *Polyhydroxyalkanoates-plastic materials of the 21st century: production, properties, applications*, New York, NY: Nova publishers.

[2] Kim B.S, Chang H.N (1995), "Control of glucose feeding using exit gas data and its application to the production of PHB from tapioca hydrolysate by *Alcaligenes eutrophus*", *Biotechnology Techniques*, **9(5)**, pp.311-314.

[3] Tian P, Shang L, Ren H, Mi Y, Fan D, Jiang M (2009), "Biosynthesis of polyhydroxyalkanoates: current research and development", *African Journal of Biotechnology*, **8(5)**, pp.709-714.

[4] Choi J.I, Lee S.Y (1997), "Process analysis and economic evaluation for Poly (3-hydroxybutyrate) production by fermentation", *Bioprocess Engineering*, **17(6)**, pp.335-342.

[5] El-Sayed A.A, Abdelhady H.M, Abdel Hafez A.M, Khodair T.A (2009), "Batch Production of PHB by *Ralstonia eutropha* and *Alcaligenes latus* using bioreactor different culture strategies", *Journal of Applied Sciences Research*, **5(5)**, pp.556-564.

[6] Liu M, González J.E, Willis L.B, Walker A.C (1998), "A novel screening method for isolating exopolysaccharide-deficient mutants", *Applied and Environmental Microbiology*, **64(11)**, pp.4600-4602.

[7] Lee J.N, Shin H.D, Lee Y.H (2003), "Metabolic Engineering of Pentose Phosphate Pathway in Ralstoniaeutropha for Enhanced Biosynthesis of Poly-β-hydroxybutyrate", *Biotechnology Progress*, **19(5)**, pp.1444-1449.

[8] Zhang H, Obias V, Gonyer K, Dennis D (1994), "Production of polyhydroxyalkanoates in sucrose-utilizing recombinant *Escherichia coli* and Klebsiella strains", *Applied and Environmental Microbiology*, **60(4)**, pp.1198-1205.

[9] Samrot A.V, Avinesh R.B, Sukeetha S.D, Senthilkumar P (2010), "Accumulation of poly[(R)-3-hydroxyalkanoates] in Enterobacter cloacae SU-1 during growth with two different carbon sources in batch culture", *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **163(1)**, pp.195-203.

[10] Naheed N, Jamil N, Hasnain S, Abbas G (2012), "Biosynthesis of polyhydroxybutyrate in *Enterobacter* sp. SEL2 and *Enterobacteriaceae bacterium* sp. PFW1 using sugar cane molasses as media", *African Journal of Biotechnology*, **11(16)**, pp.3321-3332.

[11] Paradis S, Boissinot M, Paquette N, Bélanger S.D, Martel, E.A, Boudreau D.K, Picard F.J, Ouellette M, Roy P.H, Bergeron M.G (2005), "Phylogeny of the Enterobacteriaceae based on genes encoding elongation factor Tu and F-ATPase β-subunit", *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, **55**, pp.2013-2025.

Công nghệ chế tạo và khảo sát tính chất chuyển hóa quang điện của pin mặt trời hữu cơ trên cơ sở vật liệu hỗn hợp P3HT và PCBM

Trần Thị Thao[1], Đặng Hải Ninh[2], Ngô Đình Sáng[3], Nguyễn Văn Thông[4], Nguyễn Năng Định[1*]

[1]Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội
[2]Trường Đại học Kỹ thuật Lê Quý Đôn
[3]Vụ Khoa học và Công nghệ, Môi trường, Ban Tuyên giáo Trung ương
[4]Trường Đại học Kỹ thuật - Hậu cần Công an nhân dân

Ngày nhận bài 10.8.2015, ngày chuyển phản biện 13.8.2015, ngày nhận phản biện 15.9.2015, ngày chấp nhận đăng 21.9.2015

Pin mặt trời hữu cơ (OSC) trên cơ sở chất hoạt quang tổ hợp P3HT và PCBM cấu trúc đa lớp ITO/ZnO/P3HT:PCBM/LiF/Al được chế tạo từ các lớp vô cơ và hữu cơ. Lớp hoạt tính P3HT:PCBM với tỷ lệ pha trộn 2/3, 1/1 và 3/2 được chế tạo bằng phương pháp quay phủ ly tâm, lớp đệm nano ZnO chế tạo bằng phún xạ cao tần và lớp tiếp xúc nông LiF/Al chế tạo bằng bốc bay chân không. Khảo sát đặc tuyến dòng thế của linh kiện OSC với hỗn hợp pha trộn 1/1 ở chế độ chiếu rọi của bức xạ mặt trời mật độ công suất 50 mW/cm² cho thấy, thế hở mạch đạt giá trị 0,36 V; dòng ngắn mạch - 5,80 mA/cm² và hệ số điền đầy - 0,54. Hiệu suất chuyển hóa quang - điện xác định từ các thông số hoạt động trên có giá trị bằng 2,25%. Kết quả nhận được có ý nghĩa thực tiễn trong triển khai năng lượng mặt trời, khi pin OSC được trải rộng nhằm nâng cao công suất tổng của pin.

Từ khóa: *hiệu suất chuyển hóa quang điện, hỗn hợp hoạt quang P3HT:PCBM, pin mặt trời hữu cơ, quay ly tâm.*

Chỉ số phân loại *2.9*

Preparation and characterization of photoelectrical conversion properties of organic solar cells based on P3HT:PCBM composite materials

Summary

Organic solar cells (OSC) based on P3HT:PCBM photoactive composite materials with a multilayer structure of ITO/ZnO/P3HT:PCBM/LiF/Al were prepared in this study. The P3HT:PCBM composite thin films with 2/3, 1/1 and 3/2 ratios of P3HT/PCBM were prepared by spin-coating. The nano ZnO buffer layer was deposited by Rf-sputtering, and the shallow contact of LiF/Al was made by vacuum evaporation. Measurements of current-voltage characteristics of the devices under illumination of solar radiation with a density of 50 mW/cm² showed that for the best photoactive composite (namely 1/1 of P3HT/PCPM ratio) the open-voltage reached a value as high as 0.36 V, the shot-circuit current - 5.80 mA/cm² and the fill factor - 0.54; consequently, the photoelectrical conversion efficiency was found to be 2.25%. This suggests a potential application of the large-area OSCs in utilization of solar energy.

Keywords: *organic solar cells, photoelectrical conversion efficiency, P3HT:PCBM photoactive composite, spin-coating.*

Classification number *2.9*

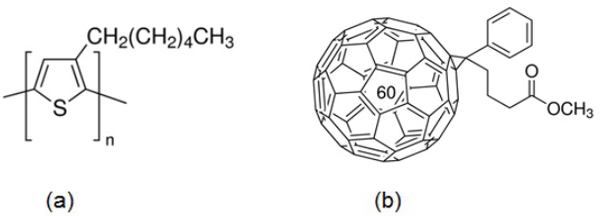
Đặt vấn đề

OSC đã và đang được nghiên cứu ngày càng nhiều vì những ưu điểm nổi trội so với pin mặt trời truyền thống như công nghệ chế tạo đơn giản, có thể tạo ra các pin tấm mềm dẻo, do đó dễ lắp đặt tại các địa hình phức tạp đa dạng. Vật liệu hoạt quang sử dụng trong OSC là các polymer dẫn điện (còn gọi là bán dẫn hữu cơ) có độ rộng vùng cấm trong khoảng 1,70 đến 2,10 eV [1]. Một trong những polymer dẫn điện đang được sử dụng rộng rãi là poly (3-hexylthiophene) - viết tắt là P3HT, với E_g = 1,85 eV [2]. Sự hình thành loại dẫn (n hay p) trong polymer dẫn khác hẳn với việc tạo ra loại n hay p trong bán dẫn vô cơ. Ở các chất bán dẫn vô cơ, người ta thay thế các nguyên tử nền (thí dụ Si) bằng các nguyên tử tạp chất có nhiều hơn hoặc ít hơn số điện tử hóa trị (thí dụ P hay B), nhờ đó trong chất nền sinh ra một lượng hạt tải dẫn điện là điện tử hay lỗ trống. Còn ở polymer dẫn điện, các orbita của các phân tử polymer được điền đầy một phần bởi các điện tử có xu hướng nhận thêm điện tử nhờ quá trình khử hoặc cho đi điện tử nhờ

**Tác giả liên hệ: Email: dinhnn@vnu.edu.vn*

quá trình ôxy hóa để điền đầy hoặc làm trống hoàn toàn orbita định xứ và từ đó hình thành polymer dẫn điện loại n hoặc p. Đó là quá trình "tự pha tạp".

Để tạo ra tiếp xúc p-n, bên cạnh thành phần chính là P3HT, là chất donor - chất cho điện tử (bán dẫn hữu cơ loại n), cần có một chất acceptor - chất nhận điện tử (bán dẫn loại p). Phenyl-C_{61}-butyric acid methyl ester (gọi tắt là PCBM) - một dẫn xuất của fullerene C60 được sử dụng làm bán dẫn loại p. Như vậy, sử dụng P3HT và PCBM sẽ tạo ra tiếp xúc dị chất, khác với tiếp xúc p-n trong Si hay GaP. P3HT là dẫn xuất của polythiophene, một loại polymer dẫn điện có hoạt tính cao. P3HT được tổng hợp bằng nhiều phương pháp, trong đó có 2 phương pháp phổ biến nhất là trùng hợp điện hóa và trùng hợp ôxy hoá khử. Ưu điểm của P3HT là dễ gia công, có thể tan trong nhiều loại dung môi khác nhau. Cấu tạo phân tử của P3HT và PCBM được minh họa trên hình 1. P3HT là một polymer điển hình thuộc họ polythiophen có nhiều ứng dụng trong OSC.



Hình 1: cấu tạo phân tử của P3HT (a) và PCBM (b) [3]

PCBM được tổng hợp từ ester methyl của acid tosylhydrazone 4-benzoylbutyric được xử lý bằng metoxit natri, tạo ra một diazo phản ứng trung gian. Hợp chất này tạo ra phản ứng với C60, sau đó loại bỏ N_2 và xử lý nhiệt, nhận được hai đồng phân [5, 6] - PCBM và [6, 6] - PCBM (C61). PCBM có thể tan được trong nhiều dung môi hữu cơ, ví dụ như clorobenzen và 1,2-diclorobenzene. Đây chính là ưu điểm nổi trội của PCBM so với C60.

Dưới tác dụng của bức xạ (photon năng lượng thích hợp), trên mặt phân cách của chuyển tiếp dị chất P3HT/PCBM các cặp điện tử - lỗ trống được sinh ra. Tuy nhiên, hiệu suất tách và vận chuyển hạt tải về hai phía của điện cực thường là rất thấp, nếu không sử dụng các lớp đệm xen giữa lớp hoạt quang và hai điện cực. Với cấu trúc vùng năng lượng phù hợp, lớp mỏng nano ZnO và LiF được sử dụng làm hai lớp đệm tương ứng cho phía điện cực âm và dương. Trong công trình này, chúng tôi đã chế tạo pin mặt trời đa lớp sử dụng điện cực dẫn điện trong suốt ITO (In_2O_3:Sn) làm điện cực âm và màng mỏng nhôm làm điện cực dương. Cấu trúc của một OSC đa lớp là ITO/ZnO/P3HT:PCBM/LiF/Al.

Thực nghiệm

Phương pháp phủ ly tâm (spin-coating) gọi tắt là SCD thường được sử dụng để chế tạo các lớp màng mỏng polymer cho điôt phát quang hữu cơ (OLED) và OSC. Trong phương pháp SCD, có 4 công đoạn chính: nhỏ dung dịch, tăng tốc, ổn định và phơi khô. Trong công đoạn đầu tiên, chất lỏng được nhỏ bằng ống nhỏ giọt dung dịch hoặc phun sương lên bề mặt đế. Nhỏ dung dịch được thực hiện tĩnh hoặc động, nhỏ tĩnh là nhỏ trên đế đứng yên, nhỏ động là quá trình chất lỏng nhỏ xuống đế đang quay ở tốc độ thấp. Tốc độ quay khoảng 500 vòng/phút thường được sử dụng trong công đoạn này. Công đoạn thứ hai là lúc đế được quay gia tốc để đạt được giá trị tốc độ quay tối đa theo yêu cầu. Công đoạn này có tác dụng kéo giãn, dàn trải và tán mỏng chất lỏng trên bề mặt đế bằng chuyển động ly tâm. Khi tốc độ quay đạt độ lớn cần thiết, chất lưu trở nên đủ mỏng để cho chuyển động kéo theo biến dạng nhớt cân bằng với gia tốc quay. Công đoạn thứ ba là lúc đế được quay với tốc độ ổn định và lực nhớt của chất lỏng chi phối sự tán mỏng chiều dày màng. Với các dung dịch chứa dung môi dễ bay hơi, thì sự tán mỏng chất lỏng nói chung là đồng đều, có thể thấy màu sắc của sự giao thoa ánh sáng, màu sắc tăng dần dần khi chiều dày của màng giảm. Công đoạn cuối cùng là thời gian quay đế với tốc độ không đổi và sự bay hơi của dung môi trở thành quá trình chủ yếu chi phối chiều dày của màng trong quá trình phủ. Chiều dày của các lớp màng mỏng P3HT và hỗn hợp P3HT:PCBM được khảo sát trên thiết bị "Stylus". Sau khi kết thúc quá trình quay phủ, màng được ủ trong môi trường khí nitơ khô tại 180°C trong 90 phút. Sau khi ủ nhiệt, mẫu được cất trong buồng chân không cho đến khi đo đạc và đóng vỏ linh kiện.

Lớp nano ZnO (nc-ZnO) trên ITO được chế tạo bằng phương pháp phún xạ cao tần (Rf-sputtering deposition - RFD). Trong quá trình phún xạ đế ITO được đốt nóng đến 450°C. Sau khi chế tạo điện cực nc-ZnO/ITO, lớp P3HT:PCBM được phủ lên trên bằng kỹ thuật PLT tạo ra hệ đa lớp P3HT:PCBM/ZnO/ITO. Chi tiết hơn về phương pháp PLT có thể tham khảo trong [4]. Lớp LiF và nhôm lần lượt được bốc bay lên trên lớp P3HT:PCBM tại 120°C trong chân không cao (áp suất P~10^{-3} Pa), sử dụng thuyền Ta và W. Phương pháp này gọi là bốc bay nhiệt (TEV). Phương pháp chế tạo

và chiều dày của các lớp được trình bày ở bảng 1. Sơ đồ cấu tạo của pin OSC cấu trúc đa lớp được trình bày ở hình 5a.

Bảng 1: công nghệ chế tạo các lớp thành phần của linh kiện OSC

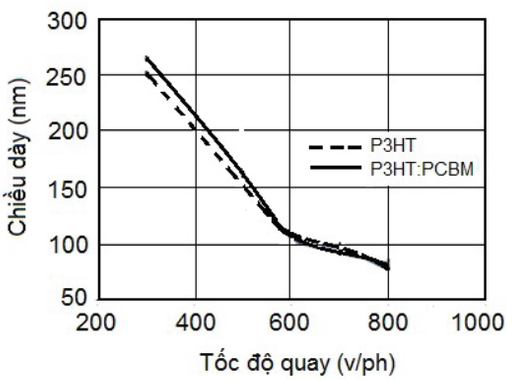
STT	Màng mỏng	Phương pháp chế tạo	Chiều dày (nm)	Vật liệu gốc
1	ITO	CVD	70	Thương mại
2	ZnO	RFD	30	Bia ZnO sạch 5N
3	Hỗn hợp P3HT:PCBM	SCD	100	P3HT và PCBM (5N)
4	LiF	TEV	10	Bột LiF (5N)
5	Al	TEV	80	Từ dây nhôm (5N)

Phổ hấp thụ được đo trên hệ UV-Vis-NIR "Jasco-V570", khảo sát các thông số hoạt động của OSC được tiến hành bằng cách ghi phổ điện thế quét vòng (CV) kết hợp chiếu rọi từ nguồn mặt trời "Sol 1A- Newport" có phổ bức xạ tương tự phổ mặt trời và có thể điều chỉnh mật độ công suất liên tục từ 0 đến 100 mW/cm^2. Trong công trình này, chúng tôi sử dụng công suất chiếu rọi bằng 50 mW/cm^2.

Kết quả và thảo luận

Ảnh hưởng của tốc độ quay lên chiều dày của màng P3HT và P3HT:PCBM

Chiều dày của màng được quyết định bởi nhiều thông số, trong đó quan trọng nhất là tốc độ quay, độ nhớt của dung dịch và bề mặt đế. Hình 2 cho thấy mối quan hệ giữa chiều dày của màng và tốc độ quay. Nhìn chung, khi tăng tốc độ quay, chiều dày màng giảm dần, tuy nhiên hai thông số này không tuyến tính với nhau. Khi tăng từ 300 đến 600 v/ph, chiều dày màng giảm nhanh từ 265 đến 105 nm, khi tăng tốc độ từ 600 đến 800 v/ph, chiều dày màng giảm chậm hơn, từ 105 đến 77 nm. Chiều dày nhỏ nhất có thể đạt được khoảng 70 nm. Hỗn hợp P3HT và PCBM được pha trộn theo tỷ lệ khối lượng 2/1, 1/1 và 2/3. Hỗn hợp này hòa tan trong dung môi clorobenzen nồng độ 1% t.l. Thực nghiệm cho thấy, chiều dày của hai loại màng tạo ra từ dung dịch P3HT và P3HT:PCBM không có sự khác biệt đáng kể (hình 2).

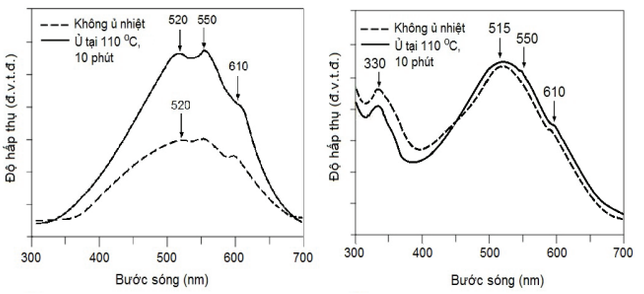


Hình 2: đồ thị biểu diễn chiều dày màng theo tốc độ quay

Trên cơ sở so sánh về sự đồng đều của màng, 100 nm là chiều dày tối ưu của màng đối với dung dịch P3HT:PCBM nồng độ 1% t.l, ứng với tốc độ quay 600 v/ph, phù hợp với công bố [5, 6].

Tính chất hấp thụ của màng P3HT và P3HT:PCBM

Khả năng hấp thụ photon một cách gián tiếp phản ánh khả năng sinh cặp điện tử - lỗ trống (exciton) của chất hoạt quang (P3HT). Khi bức xạ mang năng lượng photon chiếu lên P3HT qua đế thuỷ tinh và các lớp ITO/ZnO, các hiện tượng vật lý xảy ra là phản xạ, truyền qua, hấp thụ và tán xạ. Trong đó, một phần năng lượng photon được lớp hoạt quang hấp thụ tạo ra kích thích các nối liên kết π trong mạch polymer, dẫn đến hình thành các cặp điện tử - lỗ trống. Phổ mặt trời có cường độ mạnh nhất nằm trong khoảng 500-550 nm, cho nên vật liệu nào hấp thụ tốt ở vùng bức xạ này sẽ nhận được nhiều năng lượng từ mặt trời nhất. Hình 3a là phổ hấp thụ UV-Vis của màng P3HT cho thấy, P3HT hấp thụ ánh sáng trong vùng bước sóng từ 400 đến 650 nm. Trong vùng này, P3HT có 3 đỉnh hấp thụ đặc trưng nằm trong khoảng 500 đến 600 nm, các đỉnh hấp thụ mạnh nằm ở khoảng 520, 550 và 610 nm. Vị trí và hình dạng các đỉnh hấp thụ này liên quan đến nhiều tính chất khác của P3HT như độ kết tinh, khuyết tật hay chiều dài hệ nối π liên hợp. 2 đỉnh hấp thụ ở bước sóng 520 và 550 nm đặc trưng cho liên kết π-π liên hợp trên mạch P3HT, một vai tại bước sóng 610 nm đặc trưng cho liên kết liên phân tử giữa các mạch P3HT [7].



(a) *(b)*

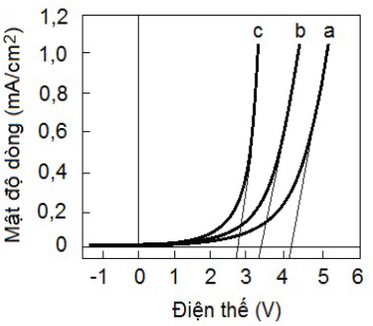
Hình 3: phổ hấp thụ UV-Vis của P3HT (a) và P3HT:PCBM (b) khi không ủ nhiệt (- - -) và ủ nhiệt ở 110^{0}C trong thời gian 10 phút (--)

Từ phổ hấp thụ trên hình 3a cho thấy, khi mẫu được ủ nhiệt tại 110^{o}C, cường độ hấp thụ vùng UV-Vis của P3HT lớn hơn hẳn so với mẫu không ủ. Phổ hấp thụ của P3HT phù hợp cho pin mặt trời khi các đỉnh hấp thụ lớn và dịch chuyển về vùng hồng ngoại [7]. Hình 3b là phổ hấp thụ của màng hỗn hợp P3HT:PCBM: có 4 đỉnh hấp thụ, trong đó 3 đỉnh ở vùng nhìn thấy là của P3HT và 1 đỉnh ở vùng tử ngoại (330 nm). Theo Shrotria [8], đỉnh 330 nm là đỉnh hấp thụ của PCBM, phụ thuộc vào tỷ lệ giữa P3HT và PCBM cường độ đỉnh này có thể thay đổi. Đối với màng hỗn hợp, hiệu ứng ủ nhiệt không thể hiện rõ như trong màng P3HT thuần khiết.

Chiều dày lớp hoạt quang (P3HT) càng lớn thì khả năng hấp thụ càng cao. Tuy nhiên, màng càng dày thì xác suất tái hợp điện tử - lỗ trống (hay còn gọi là tan dã exciton) càng cao, khiến cho hiệu suất tách hạt tải giảm. Điều này là không mong muốn đối với một OSC. Để cải thiện hiệu suất tách cặp điện tử - lỗ trống, chúng tôi sử dụng lớp dẫn xuất của C60 là PCBM. PCBM có nhiệm vụ phân ly hạt tải ra khỏi cặp điện tử - lỗ trống. Tuy nhiên, tỷ lệ P3HT:PCBM cần được chọn tối ưu để sự tiếp xúc giữa 2 chất này là tốt nhất và không ảnh hưởng đến khả năng chất hấp thụ của lớp hoạt quang. Khả năng truyền tải hạt dẫn phụ thuộc vào độ kết tinh của P3HT. Tinh thể P3HT càng được sắp xếp chặt chẽ, hạt tải càng có khả năng di chuyển linh động để đến được điện cực tương ứng. P3HT là một polymer có khả năng kết tinh tốt.

Ảnh hưởng của tỷ lệ pha trộn trong hỗn hợp P3HT:PCBM

Để khảo sát đặc tuyến dòng thế (I-V) của chuyển tiếp dị chất phụ thuộc tỷ lệ pha trộn P3HT và PCBM, chúng tôi đã chế tạo điôt kiểu pin mặt trời có cấu tạo từ các lớp chuyển tiếp dị chất khối P3HT:PCBM tỷ lệ P3HT/PCBM là 2/1, 1/1 và 2/3. Kết quả khảo sát đặc tuyến I-V của các linh kiện theo các tỷ lệ khác nhau được trình bày ở hình 4. Tất cả các đường cong I-V của 3 loại linh kiện đều cho thấy tính chỉnh lưu của điốt là tốt, điện áp mở đối với các điôt chứa hỗn hợp P3HT:PCBM tỷ lệ 2/1, 2/3 và 1/1 lần lượt vào khoảng 4,2; 3,4 và 2,7 V.



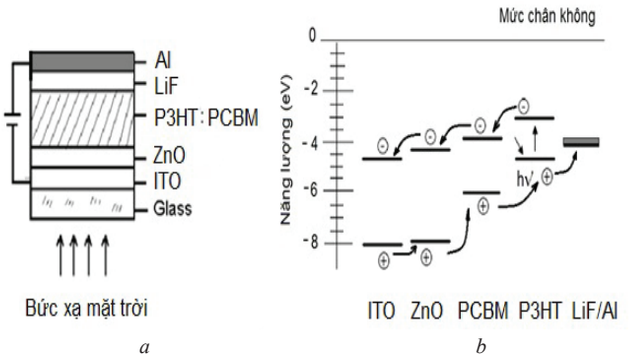
Hình 4: đặc tuyến I-V của linh kiện chứa chuyển tiếp dị chất P3HT:PCBM với các tỷ lệ pha trộn 2/1 (a), 2/3 (b) và 1/1 (c)

Đặc tuyến I-V của điôt chịu ảnh hưởng mạnh bởi thành phần PCBM, thể hiện ở độ dốc của đường I-V và giá trị điện áp mở. Từ đồ thị hình 4 cho thấy, đặc tuyến I-V của điôt có tỷ lệ 1/1 là tốt hơn cả (điện thế ngưỡng không cao, độ dốc tốt nhất). Như vậy, tỷ lệ pha trộn bằng nhau của 2 chất P3HT và PCBM tạo ra hỗn hợp chứa chuyển tiếp dị chất khối P3HT/PCBM phù hợp nhất để làm chất hoạt quang trong linh kiện OSC.

Khảo sát các thông số hoạt động của linh kiện OSC

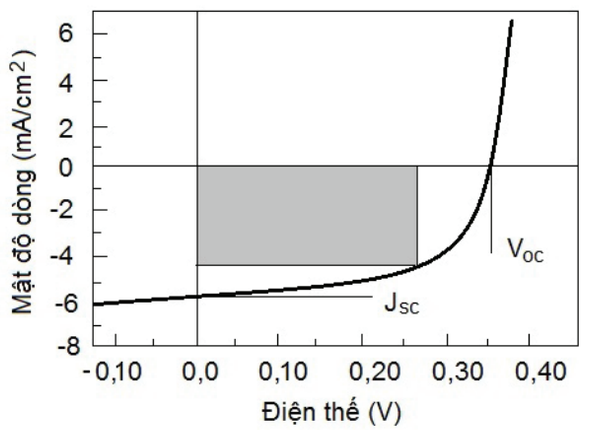
Tính chất chỉnh lưu của điôt chứa chuyển tiếp dị chất P3HT:PCBM được giải thích rõ hơn bằng giản đồ năng lượng vùng cấm trên các chuyển tiếp dị chất (hình 5b). Trên hình này còn có sơ đồ cấu tạo của linh kiện OSC với lớp hoạt quang là tổ hợp P3HT:PCBM, ZnO là lớp đệm làm tăng hiệu suất truyền hạt tải và lớp siêu mỏng LiF kết hợp với màng Al (LiF/Al) tạo ra tiếp xúc nông có tác dụng "bắt" nhanh lỗ trống. Chất PCBM được phân tán vào nền polymer P3HT làm xuất hiện các biên tiếp xúc với P3HT - đóng vai trò là chất cho điện tử (donor) và PCBM - đóng vai trò là chất nhận điện tử (acceptor). Khi chuyển tiếp này được kích thích bởi chùm photon có năng lượng lớn hơn khe năng lượng HOMO-LUMO của P3HT (tương ứng với độ rộng vùng cấm trong bán dẫn vô cơ), các điện tử trong P3HT từ mức HOMO nhảy lên mức LUMO, hình thành các cặp điện tử - lỗ trống (exciton). Trên biên phân cách xuất hiện một điện trường định xứ. Vì mức LUMO của PCBM thấp hơn mức LUMO của

P3HT, điện tử sinh ra từ kích thích trên khuếch tán sang PCBM, lỗ trống thì chuyển động ngược hướng. Đó là hiện tượng tách hạt tải nhờ chuyển tiếp dị chất. Nhờ vậy, vật liệu chứa chuyển tiếp dị chất P3HT:PCBM có thể ứng dụng để làm pin OSC.



Hình 5: a - Sơ đồ cấu tạo của pin OSC cấu trúc đa lớp: ITO(70 nm)/ZnO(30 nm)/P3HT:PCBM(100 nm)/LiF(10 nm)/Al(80 nm); b - Giản đồ các mức năng lượng của các lớp chuyển tiếp dị chất

Khảo sát đặc tuyến J-V trong lúc chiếu rọi lên linh kiện OSC (tỷ lệ P3HT:PCBM = 1/1) với mật độ công suất nguồn "Sol 1A- Newport" P_{in} = 50 mW/cm^2 cho thấy, dòng ngắn mạch (J_{sc}) là 5,8 mA, thế hở mạch (V_{oc}) là 0,36 V (hình 6).



Hình 6: đặc tuyến J-V của linh kiện OSC khi chiếu rọi mật độ công suất P_{in} = 50 mA/cm^2; V_{oc} = 0,36 V; J_{sc} = 5,80 mA

Từ đó, hệ số điền đầy (FF) được tính bởi công thức:

$$FF = \frac{P_{max}}{J_{sc}V_{oc}} = \frac{(J\times V)_{max}}{J_{sc}V_{oc}} \quad (1)$$

Trong đó: $(J\times V)_{max}$ là giá trị công suất cực đại (P_{max}). Như trên hình 6, P_{max} được thể hiện là hình chữ nhật (màu xám) có diện tích lớn nhất trong các hình chữ nhật với hai cạnh là J_{sc} và V_{oc}. Từ đó, nhận được giá trị P_{max} = 11,26, do đó FF = 0,54.

Hiệu suất chuyển hóa quang năng thành điện năng của pin mặt trời (PCE) là tỷ lệ phần trăm giữa năng lượng điện tối đa được tạo ra so với năng lượng bức xạ chiếu rọi. Hiệu suất này được tính bởi công thức:

$$PCE = \frac{V_{oc}\times J_{sc}\times FF}{P_{in}} \quad (2)$$

Thay các giá trị trên vào công thức (2), nhận được PCE = 2,25%. Các thông số của pin OSC cấu trúc đa lớp nêu trên được liệt kê ở bảng 2.

Bảng 2: các thông số hoạt động của một pin OSC với lớp hoạt quang tổ hợp P3HT:PCBM (tỷ lệ 1/1)

Cấu trúc pin	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)
ITO/ZnO/P3HT:PCBM/LiF/Al	5,80	0,36	0,54	2,25

Kết quả nhận được chứng tỏ vật liệu hỗn hợp chứa chuyển tiếp dị chất P3HT/PCBM hoàn toàn có triển vọng ứng dụng trong nghiên cứu sau này nhằm cải thiện hiệu suất chuyển hóa quang - điện cũng như tuổi thọ của pin OSC.

Kết luận

Sử dụng các phương pháp khác nhau như quay phủ ly tâm, phún xạ cao tần và bốc bay chân không, chúng tôi đã chế tạo được pin OSC cấu trúc đa lớp ITO/ZnO/P3HT:PCBM/LiF/Al. Phân tích phổ hấp thụ và đặc tuyến dòng thế của lớp hoạt quang hỗn hợp P3HT:PCBM cho thấy, tỷ lệ pha trộn P3HT/PCBM bằng 1/1 cho hiệu suất chuyển hóa quang năng thành điện năng tốt nhất. Thông qua khảo sát đặc tuyến dòng thế của linh kiện trên ở chế độ chiếu rọi của bức xạ mặt trời với mật độ công suất 50 mW/cm^2, xác định được thế hở mạch V_{oc} = 0,36V; dòng ngắn mạch J_{sc} = 5,80 mA/cm^2 và hệ số điền đầy FF = 0,54. Qua đó, hiệu suất chuyển hóa quang - điện nhận được là 2,25%. Tuy giá trị này còn thấp so với hiệu suất chuyển hóa của pin mặt trời silic, nhưng nhờ khả năng trải rộng diện tích làm việc của pin OSC, công suất tổng của pin sẽ được cải thiện đáng kể, khi đó có thể ứng dụng pin OSC vào khai thác sử dụng năng lượng mặt trời.

Lời cảm ơn

Công trình nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển KH&CN quốc gia (NAFOSTED), qua đề tài mã số 103.02-2013.39. Chúng tôi xin chân thành cảm ơn NAFOSTED.

Tài liệu tham khảo

[1] A Heeger (2001), "Nobel Lecture: Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials", *Rev. Mod. Phys,* **73**, pp.681-699.

[2] X Yang, J Loos, S.C Veenstra, W.J.H Verhees, M.M Wienk, J.M Kroon, M.A.J Michels, R.A.J Janssen (2005), "Nanoscale morphology of high-performance polymer solar cells", *Nano Letters,* **5**, pp.579-583.

[3] E Klimov, W Li, X Yang, G.G Homann, J Loos (2006), "Scanning near-eld and confocal Raman microscopic investigation of P3HT-PCBM systems for solar cell applications", *Macromolecules,* **39(13)**, pp.4493-4496.

[4] T.T Thao, T.Q Trung, V.V Truong, N.N Dinh (2015), "Enhancement of Power Efficiency and Stability of P3HT-based Organic Solar Cells under Elevated Operating-Temperatures by using a Nanocomposite Photoactive Layer", *J. Nanomaterials*, Article ID 463565, 7 p.

[5] S Ulum, N Holmes, D Darwis, K Burke, A.L.D Kilcoyne, X Zhou, W Belcher, P Dastoor (2013), "Determining the structural motif of P3HT:PCBM nanoparticulate organic photovoltaic devices", *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells*, **110**, pp.43-48.

[6] T.J Savenije, J.E Kroeze, X Yang, J Loos (2006), "The formation of crystalline P3HT fibrils upon annealing of a PCBM:P3HT bulk heterojunction", *Thin Solid Films,* **6**, pp.511-516.

[7] W.H Baek, H Yang, T.S Yoon, C.J Kang, H.H Lee, Y.S Kim (2009), "Effect of P3HT:PCBM concentration in solvent on performances of organic solar cells", *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells,* **93**, pp.1263-1267.

[8] V Shrotriya, J Ouyang, R.J Tseng, G Li, Y Yang (2005), "Absorption spectra modification in poly(3-hexylthiophene):methanofullerene blend thin films", *Chem. Phys. Letters,* **411**, pp.138-143.

QUY ĐỊNH VỀ BÀI VIẾT ĐĂNG TẢI TRÊN TẠP CHÍ

Yêu cầu chung

Bài viết gửi đăng trên Tạp chí phải là bài viết nguyên thuỷ (chưa được công bố trước đó). Tác giả không được gửi đăng bài viết trên các tạp chí khác cho đến khi có quyết định xét duyệt của Ban Biên tập.

Bài báo dài không quá 10 trang (bao gồm cả bảng biểu, ghi chú, tài liệu tham khảo và phụ lục); font chữ: Times New Roman; cỡ chữ 13; khổ giấy A4, lề trên 2 cm, lề dưới 2 cm, lề trái 3 cm, lề phải 2 cm.

Bài viết gửi về Toà soạn dưới dạng file mềm và bản in; có thể gửi trực tiếp đến Tạp chí (Phòng 507, số 113 Trần Duy Hưng, Cầu Giấy, Hà Nội) hoặc qua hòm thư điện tử, địa chỉ: khcnvn@most.gov.vn.

Tên bài báo

- Tên bài báo được viết bằng tiếng Việt và tiếng Anh, trên trang đầu của bài báo, không gạch chân hay viết nghiêng.
- Tên bài báo phải ngắn gọn, rõ ràng và phù hợp với nội dung bài báo.
- Phía dưới tên bài báo là tên tác giả không viết chức danh và học hàm, học vị. Nếu có nhiều tác giả làm việc ở các cơ quan khác nhau thì tên tác giả được đánh số ($^{1,2...}$) ở phía trên. Dấu hoa thị (*) chỉ tác giả liên hệ, được viết ở cuối trang đầu tiên của bài báo.

Tóm tắt

Tóm tắt bằng tiếng Việt và tiếng Anh. Nêu được mục đích, phương pháp nghiên cứu chính, kết quả nghiên cứu và kết luận chủ yếu. Từ khoá bằng cả tiếng Việt và tiếng Anh theo thứ tự alphabet. Chỉ số phân loại (theo hướng dẫn).

Dẫn nhập/đặt vấn đề

Định nghĩa vấn đề; tóm lược vấn đề nghiên cứu đã được công bố trong và ngoài nước, nêu mục tiêu nghiên cứu và giải thích sự lựa chọn đề tài và mục tiêu nghiên cứu để thấy được tính thời sự, tính khoa học và sự cần thiết của vấn đề nghiên cứu.

Đối tượng và phương pháp

Đối tượng nghiên cứu cần trình bày tiêu chuẩn lựa chọn, đặc điểm đối tượng nghiên cứu.

Phương pháp nghiên cứu cần nêu rõ cách tiếp cận nghiên cứu, loại hình nghiên cứu, phương pháp đo lường, công thức tính cỡ mẫu, phương pháp xử lý số liệu, mô tả kỹ các kỹ thuật tiến hành trong nghiên cứu; các quan điểm, lập luận, ý kiến tranh luận, các dẫn chứng...

Kết quả

Trình bày đầy đủ, khách quan các kết quả thu được sau nghiên cứu, các kết quả này phải phục vụ cho mục tiêu nghiên cứu. Các số liệu phải chính xác và khớp với nhau.

Phần kết quả nghiên cứu chỉ trình bày các kết quả nghiên cứu của đề tài, không giải thích, so sánh và bàn luận.

Bàn luận

Chủ yếu bàn luận các vấn đề liên quan đến mục tiêu đề tài.

Nhận xét, đánh giá một cách khách quan các kết quả nghiên cứu, có so sánh với các tác giả khác để khẳng định hoặc phủ định những hiểu biết đã có, qua đó nêu được những điểm mới và đóng góp của đề tài.

Dự báo hướng nghiên cứu tiếp và khả năng ứng dụng các kết quả nghiên cứu vào thực tiễn.

Kết luận

Nêu kết quả nghiên cứu chủ yếu của đề tài có tính khái quát liên quan đến mục tiêu nghiên cứu, đề xuất các vấn đề tiếp tục nghiên cứu.

Chú thích và tài liệu tham khảo

Chú thích được đánh số theo thự tự xuất hiện ($^{1,2,3...}$) và được trình bày ngay ở cuối trang viết (footnote).

Các tài liệu tham khảo được đánh số theo thứ tự xuất hiện để chỉ dẫn chúng được trích dẫn ở đâu trong bài báo. Số thứ tự được đánh trong ngoặc vuông, ví dụ: [3] với 1 hoặc [2, 5, 7-9] với nhiều số chỉ dẫn.

Tác giả (Năm xuất bản), "Tên tài liệu được trích dẫn", *Tên nguồn,* **tập (số)**, pp<trang đầu-trang cuối>

Tác giả: là tác giả/các tác giả của tài liệu được tham khảo, trích dẫn.

Năm xuất bản: năm xuất bản của tài liệu được tham khảo, trích dẫn.

Tên tài liệu được trích dẫn: là tên bài báo, chương/phần sách…

Tên nguồn có thể là tên tạp chí, tên sách, hay tên tài liệu gốc của tài liệu được trích dẫn (phần này được *in nghiêng*).

Tập (số): dành cho nguồn trích là tạp chí, sách hoặc các xuất bản phẩm khác (phần này **in đậm**).

Trang đầu-trang cuối là số thứ tự các trang phản ánh nơi cư trú của tài liệu được trích dẫn trong tài liệu nguồn.

Chú ý: nếu có ≥ 2 tài liệu tham khảo do cùng 1 tác giả/nhóm tác giả, cùng năm công bố, thì các tài liệu tham khảo này cần được đánh dấu a, b… sau năm xuất bản (ví dụ: 1986a).

Nếu có một số tài liệu tham khảo trong cùng 1 bài báo được trích dẫn có số trang khác nhau thì cần trích dẫn thêm số trang, ví dụ: Kitchen (1982, p 39).

Các yêu cầu khác

- Bài viết không đạt yêu cầu, Toà soạn không trả lại bản thảo.
- Bài viết chỉ được đăng khi phản biện nhận xét về chất lượng bài báo đồng ý cho đăng.
- Bản quyền: tác giả đồng ý trao bản quyền bài viết (bao gồm cả phần tóm tắt) cho Ban Biên tập Tạp chí.

PHÂN LOẠI LĨNH VỰC KHOA HỌC

1. Khoa học tự nhiên

1.1. Toán học và thống kê
1.2. Khoa học máy tính và thông tin
1.3. Vật lý
1.4. Hóa học
1.5. Khoa học trái đất và môi trường
1.6. Khoa học sự sống
1.7. Khoa học nano
1.8. Khoa học tính toán
1.9. Các lĩnh vực khác của khoa học tự nhiên

2. Khoa học kỹ thuật và công nghệ

2.1. Kỹ thuật dân dụng: kỹ thuật kiến trúc; kỹ thuật xây dựng; kỹ thuật kết cấu và đô thị; kỹ thuật giao thông vận tải; kỹ thuật thuỷ lợi; kỹ thuật địa chất công trình
2.2. Kỹ thuật điện, kỹ thuật điện tử, kỹ thuật thông tin
2.3. Kỹ thuật cơ khí, chế tạo máy
2.4. Kỹ thuật hóa học
2.5. Kỹ thuật vật liệu và luyện kim
2.6. Kỹ thuật y học
2.7. Kỹ thuật môi trường
2.8. Công nghệ sinh học công nghiệp
2.9. Công nghệ nano
2.10. Kỹ thuật thực phẩm và đồ uống
2.11. Các lĩnh vực khác của khoa học kỹ thuật và công nghệ

3. Khoa học y - dược

3.1. Y học cơ sở
3.2. Y học lâm sàng
3.3. Y học dự phòng
3.4. Dược học
3.5. Các lĩnh vực khác của Y - dược học

4. Khoa học nông nghiệp

4.1. Trồng trọt
4.2. Chăn nuôi
4.3. Thú y
4.4. Lâm nghiệp
4.5. Thủy sản
4.6. Công nghệ sinh học trong nông nghiệp, thủy sản
4.7. Các lĩnh vực khác của khoa học nông nghiệp

5. Khoa học xã hội và nhân văn

5.1. Tâm lý học
5.2. Kinh tế và kinh doanh
5.3. Khoa học giáo dục
5.4. Xã hội học
5.5. Pháp luật
5.6. Khoa học chính trị
5.7. Địa lý kinh tế và xã hội
5.8. Thông tin đại chúng và truyền thông
5.9. Lịch sử và khảo cổ học
5.10. Ngôn ngữ học và văn học
5.11. Triết học, đạo đức và tôn giáo
5.12. Nghiên cứu về khu vực và quốc tế
5.13. Các lĩnh vực khác của khoa học xã hội và nhân văn

TẠP CHÍ KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

Vietnam Journal of Science and Technology - MOST

Volume 58 - Number 6 - June 2016

Ảnh hưởng của đất sét biến tính bằng Polyvinyl alcohol lên tính chất của hỗn hợp polymer phân hủy sinh học Polyvinyl alcohol và tinh bột bắp Việt Nam. 1
Đỗ Thị Vi Vi, Trần Thảo Nguyên, Hà Thúc Chí Nhân, Hà Thúc Huy

Effect of modified montmorillonite by polyvinyl alcohol on properties of biodegradable polyvinyl alcohol and Vietnamese corn starch blends.
Do Thi Vi Vi, Tran Thao Nguyen, Ha Thuc Chi Nhan, Ha Thuc Huy

Nghiên cứu xây dựng quy trình tạo chế phẩm có tác dụng điều hòa miễn dịch từ lá chay Bắc Bộ (*Artocarpus tonkinensis* A. Cheval. ex Gagnep.). 8
Trịnh Thị Thuỷ, Đào Đức Thiện, Trần Đức Quân, Nguyễn Thanh Tâm, Trần Quan Hưng, Phạm Thị Ninh, Trần Văn Lộc, Trần Văn Sung, Lê Thị Hồng Nhung, Ngô Thị Thủy, Nguyễn Duy Như, Domenico V. Delfino

Study on technical procedure for producing a preparation with immune-regulation activity from *Artocarpus tonkinensis* leaves.
Trinh Thi Thuy, Dao Duc Thien, Tran Duc Quan, Nguyen Thanh Tam, Tran Quan Hung, Pham Thi Ninh, Tran Van Loc, Tran Van Sung, Le Thi Hong Nhung, Ngo Thi Thuy, Nguyen Duy Nhu, Domenico V. Delfino

Hạn hán năm 2015-2016 trên hai lưu vực sông chính ở Tây Nguyên. 14
Lương Hữu Dũng, Trịnh Thu Phương, Nguyễn Lê Giang

Drought in years 2015-2016 in the two major river basins in the Central Highlands.
Luong Huu Dung, Trinh Thu Phuong, Nguyen Le Giang

Khảo sát, phân tích sức kháng uốn thiết kế dầm thép - bê tông liên hợp xét tới cấp thép tính năng cao cho kết cấu cầu. 20
Đặng Việt Đức, Yoshiaki Okui

Investigation of design flexural capacity of steel - concrete composite girders accounting for bridge high-performance steel.
Dang Viet Duc, Yoshiaki Okui

Nghiên cứu thiết kế chu trình đổ sợi cho hệ thống đổ sợi máy sợi con. 27
Phạm Văn Hùng, Doãn Văn Hoàn, Nguyễn Đình Sao

Researching and designing the doffing cycle of spinning machine in doffing system.
Pham Van Hung, Doan Van Hoan, Nguyen Dinh Sao

Nghiên cứu chế tạo và thử nghiệm hệ ghi nhận ảnh bức xạ kỹ thuật số bằng phương pháp huỳnh quang. 32
Trần Đăng Mạnh, Trần Văn Tuyến, Vũ Tiến Hà

Researching and testing the digital fluoroscopic system for industrial radiography.
Tran Dang Manh, Tran Van Tuyen, Vu Tien Ha

Nghiên cứu sự thay đổi tính chất của hợp chất thiếu Lantan $La_{0,54}Ca_{0,40}MnO_{3-\delta}$ 39
Nguyễn Huy Sinh, Nguyễn Thị Thu Hằng, Chu Văn Tuấn, Nguyễn Khắc Thông

Research into variations of the properties in La-deficient compound $La_{0.54}Ca_{0.40}MnO_{3-d}$.
Nguyen Huy Sinh, Nguyen Thi Thu Hang, Chu Van Tuan, Nguyen Khac Thong

Kết quả thực nghiệm xử lý chất thải bùn đỏ bằng công nghệ geopolymer. 43
Phạm Tuấn Nhi

The experimental results of treating red sludge by geopolymer technology.
Pham Tuan Nhi

Nghiên cứu khả năng phân hủy các thành phần hydrocarbon có trong nước thải nhiễm dầu của màng sinh học từ vi sinh vật gắn trên giá thể xơ dừa. 48
Lê Thị Nhi Công, Cung Thị Ngọc Mai, Vũ Thị Thanh, Đỗ Thị Tố Uyên, Nghiêm Ngọc Minh

Degradation of hydrocarbons in oil polluted wastewater using biofilms formed by microorganisms on coconut fiber carrier.
Le Thi Nhi Cong, Cung Thi Ngoc Mai, Vu Thi Thanh, Do Thi To Uyen, Nghiem Ngoc Minh

Phân lập và định danh phân tử chủng vi khuẩn có khả năng sinh tổng hợp Polyhydroxybutyrate tại TP Hồ Chí Minh. 54
Huỳnh Văn Hiếu, Trần Hoàng Dũng, Lê Tuấn Lộc, Chung Anh Dũng, Phạm Công Hoạt

Isolation and molecular identification of polyhydroxybutyrate-producing bacterial strain in Ho Chi Minh city.
Huynh Van Hieu, Tran Hoang Dung, Le Tuan Loc, Chung Anh Dung, Pham Cong Hoat

Công nghệ chế tạo và khảo sát tính chất chuyển hóa quang điện của pin mặt trời hữu cơ trên cơ sở vật liệu hỗn hợp P3HT và PCBM. 59
Trần Thị Thao, Đặng Hải Ninh, Ngô Đình Sáng, Nguyễn Văn Thông, Nguyễn Năng Định

Preparation and characterization of photoelectrical conversion properties of organic solar cells based on P3HT:PCBM composite materials.
Tran Thi Thao, Dang Hai Ninh, Ngo Dinh Sang, Nguyen Van Thong, Nguyen Nang Dinh