

HỘI ĐỒNG BIÊN TẬP

NGUYỄN CƯƠNG, TRẦN THÀNH HUẾ,
CHÂU VĂN MINH, ĐẶNG VŨ MINH,
TRẦN TRUNG NINH, NGUYỄN ĐĂNG QUANG,
CHU PHẠM NGỌC SƠN, HỒ SĨ THOẢNG,
NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG, VŨ VĂN TÂN

Phó Tổng Biên tập/Phụ trách Tổng Biên tập:

NGUYỄN HỮU ĐỨC

Thư ký tòa soạn:

LƯU THÚY HIỀN

Trình bày:

LÊ THANH HẢI

Tòa soạn:

164 đường Tự Lực

xã Tam Hiệp, huyện Thanh Trì, Hà Nội

ĐT: (024) 62885957 - 0983 602 553

Email: tapchihoahocvaungdung@gmail.com

Tài khoản: 002704060000831

Ngân hàng Quốc tế-VIB, số 5, Lê Thánh Tông, Hà Nội.

Giấy phép xuất bản:

Số 319/GP-BTTTT

Bộ Thông tin và Truyền thông

cấp ngày 14/6/2016

In tại Công ty TNHH in ấn Đa Sắc

13 Ngọc Mạch - Xuân Phương

quận Nam Từ Liêm - Hà Nội

* Tạp chí xuất bản hàng quý,
phát hành vào các tháng 3, 6, 9 và 12.

Giá: 50.000 đồng

Trong số này:

01(68)/3-2024

- ✧ Bùi Đình Phong, Hoàng Thị Chung, Phạm Văn Tú, Đào Văn Cường, Nguyễn Huyền Nga, Trần Đình Tân 1
- ✧ Nguyễn Thị Hà, Nguyễn Thanh Sơn 4
- ✧ Trần Thúc Bình 8
- ✧ Đặng Thị Thanh Nhân, Hoàng Thị Trang 15
- ✧ Lê Thu Thủy, Phạm Hà Ngân, Bùi Tiến Trinh, Nguyễn Thành Trung, Vũ Thị Minh Châu, Nguyễn Thị Hương 20
- ✧ Nguyễn Thị Hà, Nguyễn Thanh Sơn 25
- ✧ Nguyễn Mậu Thành, Nguyễn Thanh Bình, Nguyễn Văn Phú, Trần Thị Kim Oanh, Mai Linh Đan, Nguyễn Nho Dũng 28
- ✧ Lê Huyền Trâm, Lê Thị Thùy, Trần Thu Hương, Nguyễn Văn Thông 33
- ✧ Nguyễn Trọng Hùng, Nguyễn Thanh Thủy, Nguyễn Văn Chính, Lê Thị Giang 38
- ✧ Vũ Minh Trang, Phạm Lê Phương Uyên, Phan Minh Giang, Đỗ Thị Việt Hương 42
- ✧ Vũ Thị Thu Hà, Nguyễn Thị Thu Trang 45
- ✧ Vũ Thị Thu Hà, Nguyễn Thị Thu Trang 49
- ✧ Bùi Thị Lệ Thủy, Nguyễn Mạnh Hà, Đỗ Thị Hải, Tạ Thị Toán, Nguyễn Thu Thủy, Đặng Thị Vinh, Uông Thị Ngọc Hà 53
- ✧ Nguyễn Xuân Thanh, Nguyễn Mậu Vương, Nguyễn Trọng Đại, Lê Viết Hà 57
- ✧ Lê Thị Thanh Vân 62
- ✧ Trần Văn Đạt, Vũ Thị Khanh Huyền, Nguyễn Thanh Trâm, Nguyễn Ngọc Thanh Vy, Phạm Kim Chi, Trần Thị Phương Nga, Lê Quốc Thang 65
- ✧ Nguyễn Xuân Sang 68
- ✧ Phạm Thị Thanh Thủy 72
- ✧ Võ Thị Xuyên, Nguyễn Thị Thanh Tú, Trần Nguyễn Thị Thu Tuyết, Nguyễn Cao Hồng Nhật, Nguyễn Hồ Hồng Ngọc, Nguyễn Ngọc Thành Tân 77

NGHIÊN CỨU CẢI TIẾN THUỐC HOẢ THUẬT CC-37, CC-57 CHO NGÒI ĐẠN CAO XẠ 37mm, 57mm

BÙI ĐÌNH PHONG¹, HOÀNG THỊ CHUNG^{*}, PHẠM VĂN TỬ¹,
ĐÀO VĂN CƯƠNG¹, NGUYỄN HUYỀN ANH¹, TRẦN ĐÌNH TUÂN¹

1. Viện Thuốc phóng Thuốc nổ/ Tổng cục CNQP

^{*}Đại học Mở - Địa chất

SUMMARY:

RESEARCH TO RENEW THE CC-37, CC-57 PYROTECHNIC DELAY FOR THE FUZE OF ANTI-AIRCRAFT GUN 37mm, 57mm

Based on the pyrotechnic delay MK-37-VN, MC-2-VN, the research team has adjusted the single ingredient, the particle size of the material to achieve a burning speed equivalent to the two old pyrotechnic compositions from (2.0÷4.0) mm/s. The advantages of CC-37, CC-57 pyrotechnic delay are stable flammability with higher combustion heat, stable operation, and the burning velocities is not affected by the harsh effects of the environment and the shots. CC-37, CC-57 pyrotechnic delay can be applied in the NCX-37, NCX-57 fuze.

Keywords: Pyrotechnic retardants, CC-37, CC-57.

I. MỞ ĐẦU

Thuốc hoả thuật là hỗn hợp cơ học của các chất làm những chức năng khác nhau như: chất cháy, chất oxy hoá, chất kết dính. Ngoài ra, còn có các chất dùng để tạo ra các hiệu ứng đặc biệt, đặc trưng cho thành phần hoặc phương tiện đó như: tín hiệu, vạch đường, chất tạo ra âm thanh, ánh sáng, chất tạo khói, màu ngọn lửa... và các chất phụ gia khác[1, 2].

Trong số đó, thuốc hoả thuật cháy chậm được quan tâm nghiên cứu nhiều để sử dụng trong các loại hoả cụ. Đối với các sản phẩm này, thuốc hoả thuật cần có tốc độ cháy ổn định trong khoảng nhiệt độ và áp suất sử dụng.

Các yêu cầu đối với thành phần hoả thuật của thuốc hoả thuật cháy chậm[4]:

- Độ tinh khiết cao; rẽ tiền, dễ kiểm; ít hút ẩm.

- An toàn trong quá trình gia công, chế tạo, sử dụng.
- Tốc độ cháy ổn định trong khoảng nhiệt độ và áp suất sử dụng.

- Hỗn hợp phải tương thích với các thành phần khác; ít tương tác vật lý với vật liệu hoả cụ.

- Ổn định lâu dài trong thời gian bảo quản và sử dụng.

Thuốc hoả thuật sử dụng trong ngòi cao xạ 37mm, 57mm trước đây là MK-37-VN, MC-2-VN. Chúng có tốc độ cháy (2,0÷4,0 mm/s), khi sử dụng chưa hoàn toàn tin cậy trong việc môi cháy thuốc tăng lửa trên vòng tự huỷ và bị suy giảm chất lượng nhanh theo thời gian. Điều đó cho thấy cần nghiên cứu cải tiến, chế tạo thuốc hoả thuật cháy chậm cho ngòi cao xạ 37mm, 57mm có khả năng bắt cháy tốt, ổn định lâu dài trong suốt quá trình bảo quản và sử dụng.

II. THỰC NGHIỆM

2.1. Vật tư, hóa chất

Các vật tư, hóa chất dùng cho nghiên cứu gồm:

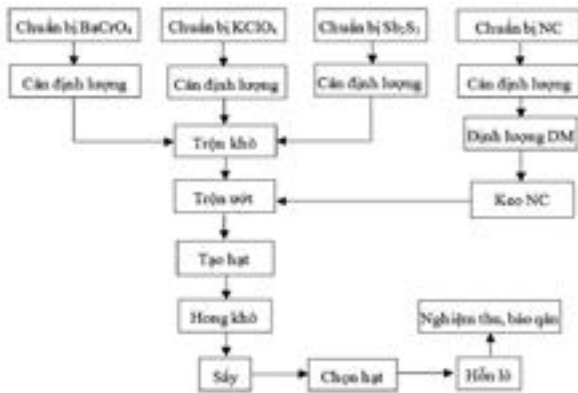
- Bari cromat ($BaCrO_4$), xuất xứ Việt Nam, hàm lượng $\geq 99,0\%$, kích thước hạt $3\div 10\mu m$;
- Chì cromat ($PbCrO_4$), xuất xứ Việt Nam, hàm lượng $\geq 99,0\%$, kích thước hạt $3\div 10\mu m$;
- Kali peclorat ($KClO_4$), Ấn Độ, hàm lượng $\geq 99,0\%$, kích thước hạt $19\div 25\mu m$;

- Antimon sunfua (Sb_2S_3), Ấn Độ, hàm lượng $\geq 99,0\%$, cỡ hạt $\leq 100\mu m$;
- Nitroxenlulozo (NC), Việt Nam, hàm lượng N $11,8\div 12,5\%$.
- Thuốc hoả thuật: CS-1K, B-11-VN (Việt Nam).

2.2. Phương pháp nghiên cứu

- Nghiên cứu, tính toán, thiết kế đơn thành phần: Dựa trên các tài liệu tham khảo, các tính toán trên phần mềm REAL và phân tích, thử nghiệm thực tế.

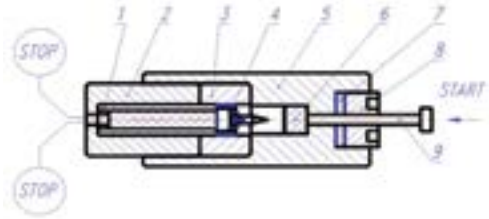
- Chế tạo mẫu: thuốc hoá thuật cháy chậm CC-37, CC-57 được chế tạo theo tiến trình công nghệ cho trong Hình 2.1.



Hình 2.1. Sơ đồ chế tạo mẫu thuốc hỏa thuật

- Đo tốc độ cháy: Mẫu được nén ép trong ống chuẩn Φ (3,5 x 20)mm với công nghệ: 500mg CC-37 + 60mg CS-1K, áp suất nén 100 kg/cm², thời gian lưu áp (5 ÷ 7)s.

Tốc độ cháy được đo theo phương pháp đo tốc độ cháy đã được Viện TPTN phê duyệt. Phép thử này lặp lại tương tự với thuốc hoá thuật cháy chậm CC-57.



Hình 2.2. Sơ đồ nguyên lý gá đo thời gian thuốc cháy chậm

1. Ống chuẩn Φ (3,5 x 20)mm;
2. Thân trong;
3. Nắp chắn;
4. Kim hỏa;
5. Thân ngoài;
6. Hạt lửa MG-8;
7. Đệm cao su;
8. Đai ốc;
9. Thanh truyền

- Đo đặc các thông số hóa lý xạ thuật:

+ Nhiệt lượng cháy: Xác định theo TCVN/QS 889:2019

+ Thể tích sinh khí và nhiệt độ bùng cháy: Xác định theo TCVN/QS 1124:2019.

III. KẾT QUẢ THỰC NGHIỆM

3.1. Tính toán, thiết kế đơn thành phần thuốc hỏa thuật

Nhóm nghiên cứu đã tính toán trên phần mềm REAL phiên bản 3.5, phần mềm tính toán trạng thái cân bằng của hệ thống nhiệt động học không đồng nhất đa thành phần ở nhiệt độ cao. Chương trình cho phép xác định cân bằng oxy và sản phẩm cháy định hướng của đơn thuốc hỏa thuật trong điều kiện tiêu chuẩn không có sự mất mát nhiệt. Nhóm đề tài lựa chọn hệ trên nền hệ cũ của thuốc MK-37-VN và MC-2-VN ($BaCrO_4/Sb_2S_3/KClO_4$) có ưu điểm là tốc độ cháy không gia tốc lớn bởi áp suất và tốc độ quay

của đạn để nghiên cứu, chế tạo mác thuốc mới với yêu cầu đặt ra có tốc độ cháy (2,0 ÷ 4,0)mm/s và cháy tin cậy ở tiết diện nhỏ (1,8 x 2,0)mm.

Các thuốc hỏa thuật CC-37, CC-57 là giải pháp thay thế thuốc MK-37-VN, MC-2-VN trên nền cũ nhưng điều chỉnh đơn thành phần và cỡ hạt nguyên liệu nhưng vẫn đảm bảo tốc độ cháy và có ưu điểm là cháy ổn định ở các điều kiện thử nghiệm khắc nghiệt của phát bắn đạn pháo cao xạ. Qua nghiên cứu đã lựa chọn được đơn thành phần và cỡ hạt nguyên liệu thuốc hỏa thuật như sau:

Bảng 3.1: Thành phần các thuốc hỏa thuật

| Thuốc hỏa thuật | Đơn thành phần (%) | | | | K_b |
|--|---------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|-------|
| | Sb_2S_3 | $PbCrO_4$ | $BaCrO_4$ | $KClO_4$ | |
| Thuốc hỏa thuật cháy chậm dùng cho nòng cao xạ 37mm | | | | | |
| MK-37-VN | 11,5 (5 ÷ 10) μ m | - | 77,5 (8 ÷ 15) μ m | 11,0 (10 ÷ 15) μ m | 1,425 |
| CC-37 | 19,0 (22 ÷ 27) μ m | - | 70,5 (3 ÷ 10) μ m | 10,5 (60 ÷ 65) μ m | 1,139 |
| Thuốc hỏa thuật cháy chậm dùng cho nòng cao xạ 57mm | | | | | |
| MC-2-VN | 15,0 (5 ÷ 10) μ m | 80,0 (8 ÷ 15) μ m | - | 5,0 (10 ÷ 15) μ m | 1,114 |
| CC-57 | 17,0 (22 ÷ 27) μ m | 55,0 (3 ÷ 10) μ m | 23,0 (3 ÷ 10) μ m | 5,0 (60 ÷ 65) μ m | 1,051 |

3.2. Thử nghiệm đo tốc độ cháy, các thông số năng lượng xạ thuật

Trên cơ sở yêu cầu đặt ra, nhóm nghiên cứu đã tính toán, chế thử các mẫu thuốc hỏa thuật CC-37 và CC-57 trong phòng thí nghiệm. Kết quả đo tốc độ cháy trong ống chuẩn Φ (3,5 x 20)mm trong Bảng 3.2.

Mục tiêu chế tạo thuốc hỏa thuật cháy chậm CC-37, CC-57 đạt được có tốc độ cháy tương đương với thuốc hỏa

thuật MK-37-VN, MC-2-VN. Điều chỉnh tốc độ cháy bằng cách điều chỉnh cỡ hạt nguyên liệu chất cháy và chất oxy hoá. Thay đổi phương pháp điều chỉnh tốc độ cháy trước đây bằng cách thay đổi cỡ hạt chất cháy (cỡ hạt nhỏ) sang điều chỉnh cỡ hạt nguyên liệu chất oxy hoá. Ngoài ra, việc điều chỉnh cỡ hạt chất cháy hay tăng bề mặt chất cháy sẽ tăng bề mặt tiết xúc ẩm tạo các vết ẩm dẫn đến suy giảm chất lượng theo thời gian[4].

Bảng 3.2: Tốc độ cháy (mm/s) trong ống chuẩn của thuốc CC-37, CC-57

| Thuốc hỏa thuật | M1 | M2 | M3 | M4 | M5 | M6 | M7 | M8 | M9 | M10 |
|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| CC-37 | 3,6 | 3,7 | 3,8 | 3,5 | 3,7 | 3,7 | 3,7 | 3,8 | 3,5 | 3,6 |
| CC-57 | 2,6 | 2,6 | 2,7 | 2,7 | 2,8 | 2,7 | 2,8 | 2,6 | 2,6 | 2,5 |

Bảng 3.3: Thông số xạ thuật thuốc CC-37, CC-57 và MK-37-VN, MC-2-VN

| Thuốc hỏa thuật | Nhiệt lượng cháy (kcal/kg) | Thể tích sinh khí (l/kg) | Nhiệt độ bùng cháy (°C) |
|---|----------------------------|--------------------------|-------------------------|
| Hoả thuật cháy chậm cho ngòi cao xạ 37mm | | | |
| MK-37-VN | 260 | 3,0 | 460 |
| CC-37 | 298 | 3,5 | 500 |
| Hoả thuật cháy chậm cho ngòi cao xạ 57mm | | | |
| MC-2-VN | 189 | 2,5 | 440 |
| CC-57 | 221,2 | 3,0 | 420 |

Kết quả từ Bảng 3.2 và Bảng 3.3 nhận thấy các mẫu thuốc CC-37, CC-57 có ưu điểm là nhiệt lượng cháy cao hơn so với MK-37-VN, MC-2-VN nhưng tốc độ cháy lại tương đương, phù hợp để nén ép vào ngòi cao xạ 37mm, 57mm. Đây là một đặc điểm quan trọng trong quá trình cháy ở điều kiện nhiệt độ thấp, tăng khả năng mỗi cháy tin cậy đến thuốc tăng lửa để kích nổ cụm truyền nổ TEN và gây nổ đầu đạn.

Điểm mới của giải pháp là tăng cỡ hạt chất cháy, tăng hàm lượng chất cháy, điều chỉnh cỡ hạt nguyên liệu chất oxy hoá làm tăng nhiệt lượng cháy của hệ. Các chất oxy hoá không hút ẩm như $PbCrO_4$, $BaCrO_4$ được giảm kích thước hạt, chất oxy hoá hút ẩm thấp như $KClO_4$ được tăng kích thước hạt sẽ hạn chế bề mặt hút ẩm nhưng vẫn duy trì khả năng bắt cháy và tốc độ cháy như mong muốn.

IV. KẾT LUẬN

Dựa trên cơ sở thành phần thuốc hỏa thuật MK-37-VN, MC-2-VN nhóm nghiên cứu đã điều chỉnh đơn thành phần, cỡ hạt nguyên liệu để chế tạo thuốc hỏa thuật đạt tốc độ cháy mong muốn, phục vụ nén ép thay thế trong mạch tự huỷ ngòi đạn pháo cao xạ 37mm, 57mm. Ưu điểm của các thuốc hỏa thuật CC-37, CC-57 là có khả năng cháy ổn định với nhiệt lượng cháy cao hơn, tăng khả năng mỗi cháy tin cậy trong mạch tự huỷ của ngòi. Đây là một nghiên cứu mới góp phần bổ sung vào danh mục các loại thuốc hỏa

thuật sản xuất trong nước cung cấp cho quá trình sản xuất, sửa chữa ngòi đạn pháo cao xạ 37mm, 57mm trong Tổng cục CNQP.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Nguyễn Văn Tính, Trần Quang Phát. “Cơ sở hỏa thuật”, Nxb Quân đội nhân dân, 2009.
- [2]. Patent RU 2332393 C2, Замедлильный Состав, Думенко Виктор Иванович, 2008.
- [3]. ГОСТ Р 51271-99, Государственный стандарт российской федерации изделия пиротехнические.
- [4]. *Разработка энергоёмких составов для пиротехнических замедлителей*, Диссертация на соискание степени доктора философии (PhD), 2018.
- [5]. *Thuốc hỏa thuật – Phương pháp thử nghiệm đo tốc độ cháy*, Viện Thuốc phóng Thuốc nổ 2016.
- [6]. ĐKKT thuốc hỏa thuật MC-2-VN, Viện Thuốc phóng Thuốc nổ 2008.
- [7]. ĐKKT thuốc hỏa thuật MK-37-VN, Viện Thuốc phóng Thuốc nổ 2013.
- [8]. Мельников В.Э, “Современная пиротехника”, Москва, 2014.
- [9]. Химия и химическая технология, Д.Б. Демьяненко, 2012. ❖

Phản biện: TS TRẦN QUANG PHÁT

HOÀN THIỆN QUY TRÌNH SẢN XUẤT FORMALDEHYT TRÊN HỆ THIẾT BỊ CHẾ TẠO TẠI VIỆT NAM

NGUYỄN THỊ HÀ, NGUYỄN THANH SƠN
Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam

SUMMARY:

FORMALDEHYDE PRODUCTION PROCESS ON REACTOR MANUFACTURED IN VIETNAM

In 2012, the formaldehyde production line with a capacity of 10,000 tons/year imported from China was installed at Vietnam Institute of Industrial Chemistry. After many years of operation, the main part of the equipment system, which is oxydation tower, was damaged. This part has been designed and replaced in Vietnam without reliance on the original equipment suppliers. It is very necessary to study and adjust reaction parameters in accordance with the new local self-made equipment system. The main reaction parameters were investigated included: oxygen/methanol ratio, reaction temperature, contact time between reaction mixture and catalyst, and catalyst activity time.

I. MỞ ĐẦU

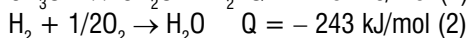
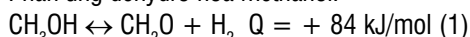
Formaldehyt là một hóa chất hữu cơ cơ bản trong công nghiệp hóa chất, trong đó ứng dụng quan trọng nhất là để sản xuất chất kết dính cho sản xuất gỗ công nghiệp. Nhu cầu về formaldehyt không ngừng phát triển theo nhu cầu về gỗ công nghiệp tái tạo hiện nay ở Việt Nam và trên thế giới.

Báo cáo này đã nghiên cứu tối ưu hóa các thông số công nghệ quan trọng của quá trình trên hệ dây chuyền sản xuất formandehyt công suất 10.000 tấn/năm đã được thay thế từng phần tại Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam. Kết quả này sẽ mở ra cơ hội chủ động thiết kế, chế tạo và lắp đặt dây chuyền sản xuất formaldehyt trong nước mà hoàn toàn không phải nhập khẩu từ nước ngoài.

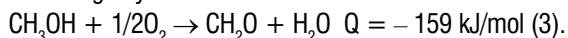
II. THỰC NGHIỆM

Phản ứng chính xảy ra trong quá trình chuyển hóa methanol thành formaldehyt trên hệ xúc tác bạc.

Phản ứng dehydro hóa methanol:



Phản ứng oxy hóa methanol:



Sơ đồ khối quy trình công nghệ sản xuất formaldehyt được đưa ra trong Hình 1.1.

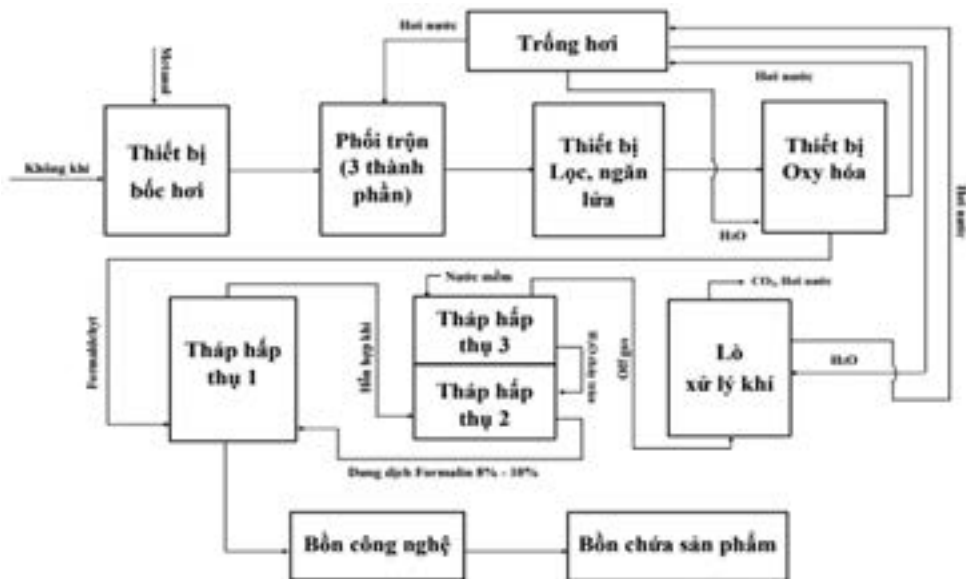
Thuyết minh quy trình: methanol lỏng cùng với không khí được đưa vào thiết bị bốc hơi, được cấp nhiệt bởi bộ phận trao đổi nhiệt bằng dung dịch formaldehyt nóng khoảng 70°C. Hỗn hợp methanol/không khí tiếp tục đi qua thiết bị quá nhiệt để tăng nhiệt độ đồng thời được trộn với một lượng hơi nước để tăng hiệu quả chuyển hóa quá trình và làm hẹp giới hạn nổ của hỗn hợp khí. Hỗn hợp ba thành

phần: methanol/không khí/hơi nước tiếp tục đi vào tháp oxy hóa nhờ xúc tác Ag (tháp phản ứng chính). Phản ứng xảy ra ở 600°C - 700°C.

Sau khi rời tháp phản ứng, dòng khí chứa chủ yếu là sản phẩm formaldehyt được dẫn vào phần dưới của tháp hấp thụ 1 và xảy ra quá trình hấp thụ formaldehyt từ pha khí. Phần khí dư chứa nước được làm mát tuần hoàn liên tục để tăng hiệu suất hấp thụ và đạt được nồng độ sản phẩm mong muốn. Khí xả off-gas trên đỉnh chứa một lượng hydro giàu nhiệt lượng được đưa qua thiết bị xử lý khí thải để đốt cháy toàn bộ sinh ra nhiệt ở dạng hơi nước và sử dụng trong quá trình sản xuất.

Các thông số công nghệ được lựa chọn nghiên cứu:

- Tỷ lệ mol oxy/methanol;
- Nhiệt độ phản ứng;
- Thời gian tiếp xúc;
- Thời gian hoạt động của xúc tác.



Hình 1.1. Sơ đồ quy trình công nghệ sản xuất formaldehyt

Hiệu quả của quá trình được đánh giá thông qua độ chọn lọc, độ chuyển hóa và hiệu suất thu hồi formaldehyt. Sản phẩm formaldehyt được đánh giá bởi các chỉ tiêu chất

lượng: hàm lượng formaldehyt, acid formic và methanol.

Xúc tác Ag trước và sau khi mất hoạt tính được đánh giá qua các kết quả phân tích phổ: EDX, SEM.

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Quá trình chuyển hóa methanol thành formaldehyt

3.1.1. Ảnh hưởng của tỷ lệ mol oxy/methanol

Ảnh hưởng của tỷ lệ mol oxy/methanol đến quá trình sản xuất formaldehyt được trình bày trong Bảng 3.1.

Điều kiện phản ứng:

- Nhiệt độ phản ứng: 625°C - 650°C
- Thời gian tiếp xúc: 0,023 giây - 0,025 giây;

Bảng 3.1: Ảnh hưởng của tỷ lệ mol oxy/methanol

| Tỷ lệ mol oxy/methanol | Độ chuyển hóa methanol (%) | Độ chọn lọc (%) | Hiệu suất (%) |
|------------------------|----------------------------|-----------------|---------------|
| 0,34 | 97,20 | 88,06 | 85,60 |
| 0,36 | 98,10 | 93,37 | 91,60 |
| 0,38 | 98,20 | 93,68 | 92,00 |
| 0,40 | 98,50 | 90,15 | 88,80 |
| 0,42 | 99,00 | 88,78 | 87,90 |

Kết quả khảo sát: với tỷ lệ mol oxy/methanol trong khoảng 0,36 - 0,38 độ chuyển hóa 98,1% - 98,2%, độ chọn lọc 93,37% - 93,68%, hiệu suất thu hồi 91,6% - 92,0% đạt hiệu quả cao nhất. Với tỷ lệ mol oxy/methanol > 0,4 độ chuyển hóa đạt tới 99,0%, nhưng độ chọn lọc giảm xuống 90,15%. Điều này có thể giải thích như sau: khi lượng oxy đưa vào dư, methanol bị oxy hóa sâu hình thành các sản phẩm phụ: acid formic, CO₂... làm giảm độ chọn lọc hình thành formaldehyt.

Do đó, tỷ lệ mol phối liệu oxy/methanol được lựa chọn là 0,36 - 0,38. Hiệu suất sản phẩm đạt: 91,6% - 92,0%.

3.1.2. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc

Thời gian tiếp xúc chính là thời gian lưu của hỗn hợp phản ứng trong lớp xúc tác. Thời gian tiếp xúc phụ thuộc vào tốc độ của dòng khí.

Công thức tính:

Thời gian tiếp xúc, giây = 1/tốc độ dòng khí

Tốc độ dòng khí = (V/H x S) x 3.600 h⁻¹

Trong đó:

V - Lưu lượng khí qua tháp phản ứng (m³/s)

H - Chiều cao lớp xúc tác (m)

S - Diện tích bề mặt lớp xúc tác (m²)

Kết quả khảo sát thời gian tiếp xúc của hỗn hợp phản ứng với xúc tác được đưa ra ở Bảng 3.2.

Điều kiện phản ứng:

- Nhiệt độ phản ứng: 625°C - 650°C
- Tỷ lệ mol oxy/methanol: 0,36 - 0,38

Bảng 3.2: Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc

| Thời gian tiếp xúc (giây) | Độ chuyển hóa methanol (%) | Độ chọn lọc (%) | Hiệu suất (%) |
|---------------------------|----------------------------|-----------------|---------------|
| 0,020 | 95,5 | 91,10 | 87,0 |
| 0,023 | 98,1 | 93,17 | 91,4 |
| 0,025 | 98,3 | 93,59 | 92,0 |
| 0,028 | 98,9 | 88,47 | 87,5 |
| 0,030 | 99,2 | 86,69 | 86,0 |

Kết quả khảo sát cho thấy, thời gian tiếp xúc dưới 0,023 giây cho độ chuyển hóa và hiệu suất thu hồi thấp. Khoảng

thời gian tiếp xúc này là chưa đủ để phản ứng chuyển hóa methanol thành formaldehyt xảy ra hoàn toàn. Thời gian tiếp xúc tăng lên 0,023 giây - 0,035 giây, độ chuyển hóa tăng đột biến 98,1% - 99,2%. Thời gian tiếp xúc > 0,028 giây, độ chọn lọc giảm xuống nhanh, còn 88,47%. Điều này có thể là do thời gian tiếp xúc kéo dài, quá trình oxy hóa methanol tiếp diễn sâu hơn hoặc gia tăng các phản ứng phụ tạo acid formic, este... làm độ chọn lọc giảm, sản phẩm không đạt chất lượng.

Vì vậy, thời gian tiếp xúc tối ưu của hỗn hợp methanol/không khí với xúc tác là khoảng 0,023 giây - 0,025 giây; tại đó độ chọn lọc đạt 93,69%, hiệu suất thu hồi đạt 92%.

3.1.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình sản xuất formaldehyt được đưa ra trong Bảng 3.3.

Điều kiện phản ứng:

- Tỷ lệ mol oxy/methanol: 0,36 - 0,38;

- Thời gian tiếp xúc: 0,023 - 0,025 giây;

Bảng 3.3: Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất quá trình chuyển hóa

| Nhiệt độ oxy hóa (°C) | Độ chuyển hóa methanol (%) | Độ chọn lọc (%) | Hiệu suất (%) |
|-----------------------|----------------------------|-----------------|---------------|
| 550 | 96,6 | 88,19 | 85,2 |
| 600 | 97,1 | 89,08 | 86,5 |
| 625 | 98,2 | 93,17 | 91,5 |
| 650 | 98,2 | 93,48 | 91,8 |
| 675 | 90,5 | 88,92 | 80,47 |
| 700 | 89,3 | 87,63 | 78,25 |

Trong khoảng nhiệt khảo sát 550°C - 650°C, độ chuyển hóa methanol tăng dần khi nhiệt độ phản ứng tăng, hiệu quả của quá trình đạt tối ưu ở ngưỡng 625°C - 650°C. Độ chuyển hóa methanol đạt: 98,2% - 98,3%, độ chọn lọc: 93,17% - 93,59%, hiệu suất thu hồi formaldehyt đạt: 91,5% - 92%. Tuy nhiên, khi nhiệt độ tăng trên 650°C cả độ chuyển hóa và độ chọn lọc tạo thành formaldehyt đều giảm nhanh. Do khi làm việc ở nhiệt độ cao trong thời gian dài liên tục xúc tác bạc bị thiêu kết dẫn mất đi độ xốp làm tăng trở lực và giảm hoạt tính. Do đó, hiệu suất quá trình giảm.

Vì thế, nhiệt độ phản ứng nên chọn trong khoảng 625°C - 650°C.

3.1.4. Thời gian hoạt động hiệu quả của xúc tác

Kết quả nghiên cứu thời gian hoạt động của xúc tác được trình bày trong Bảng 3.4.

Điều kiện phản ứng:

- Tỷ lệ mol oxy/methanol: 0,36 - 0,38;

- Thời gian tiếp xúc: 0,023 - 0,025 giây;

- Nhiệt độ phản ứng: 620°C - 650°C

Bảng 3.4: Thời gian hoạt động của xúc tác trong quá trình phản ứng

| Thời gian hoạt động (ngày) | Độ chuyển hóa methanol (%) | Độ chọn lọc (%) | Hiệu suất (%) |
|----------------------------|----------------------------|-----------------|---------------|
| 45 | 98,5 | 93,40 | 92,0 |
| 60 | 98,3 | 93,38 | 91,8 |
| 75 | 98,2 | 99,38 | 91,7 |
| 90 | 98,1 | 93,27 | 91,5 |
| 95 | 97,1 | 91,76 | 89,4 |

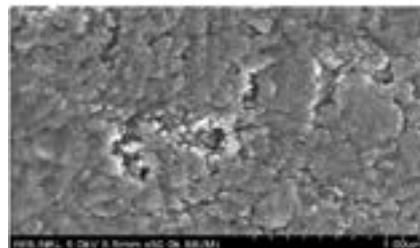
Kết quả ở Bảng 3.4, thời gian hoạt động hiệu quả tối đa của xúc tác trong 90 ngày. Sau thời gian này, xúc tác giảm dần hoạt tính do phải làm việc liên tục ở điều kiện nhiệt

độ cao trong thời gian dài (Hình 3.1). Vì vậy, sau 90 ngày cần phải tháo, thay thế xúc tác cũ và hoàn nguyên bằng phương pháp điện phân.

3.2. Độ ổn định của quá trình trên hệ xúc tác hoàn nguyên

3.2.1. Đánh giá tính chất và cấu trúc của xúc tác

Hình ảnh chụp SEM của mẫu xúc tác Ag đã mất hoạt tính và sau khi hoàn nguyên được đưa ra trong Hình 3.1 và 3.2.



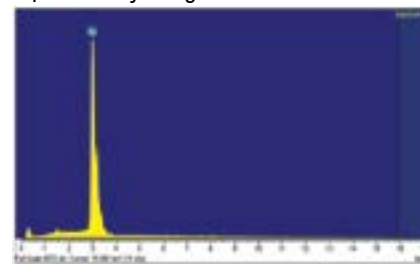
Hình 3.1. Hình ảnh chụp SEM của mẫu xúc tác Ag mất hoạt tính



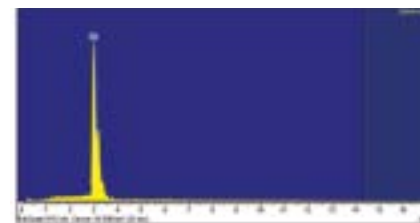
Hình 3.2. Hình ảnh SEM của mẫu xúc tác Ag sau khi hoàn nguyên

Hình ảnh chụp SEM cho thấy: xúc tác Ag mất hoạt tính có cấu trúc vô định hình. Do xúc tác đã bị cốc hóa, thiêu kết thành một khối (Hình 3.1). Xúc tác sau khi hoàn nguyên: có dạng sợi xốp, phân bố khá đồng đều (Hình 3.2).

Phổ EDX của mẫu xúc tác mất hoạt tính và sau khi hoàn nguyên được trình bày trong Hình 3.3 và 3.4.



Hình 3.3. Hình ảnh EDX của mẫu xúc tác đã mất hoạt tính



Hình 3.4. Hình ảnh EDX của mẫu xúc tác sau khi hoàn nguyên

Kết quả phân tích phổ DEX được trình bày trong Bảng 3.5.

Bảng 3.5: Kết quả phân tích phổ EDX

| Hàm lượng, % | Ag | Cu | Fe | Cr | Ni |
|-----------------------|-------|------|------|-----|-----|
| Xúc tác mất hoạt tính | 95,24 | 3,11 | 1,25 | 0,2 | 0,2 |
| Xúc tác hoàn nguyên | 99,95 | 0,05 | 0 | 0 | 0 |

Kết quả phân tích EDX: mẫu xúc tác Ag mất hoạt tính không còn tinh khiết, trong mẫu xuất hiện một số thành phần tạp chất như: Cu, Fe, Cr, Ni. Những thành phần này chính là nguyên nhân làm giảm hoạt tính của xúc tác. Mẫu xúc tác sau khi hoàn nguyên đạt được độ tinh khiết 99,95%.

Như vậy, với phương pháp phân tích SEM và EDX cho thấy xúc tác hoàn nguyên đã phục hồi cấu trúc, độ tinh khiết ban đầu.

3.2.2. Độ ổn định của quá trình trên hệ xúc tác hoàn nguyên

Tiến hành khảo sát các số thông số công nghệ đã tối ưu trên hệ xúc tác Ag đã hoàn nguyên trong 2.000 giờ liên tục. Kết quả khảo sát được trình bày trong Bảng 3.6.

Bảng 3.6: Nghiên cứu ổn định các thông số trên dây chuyền sử dụng hệ xúc tác hoàn nguyên

| Thời gian (giờ) | Hiệu suất (%) | Hàm lượng formaldehyt (%) | Hàm lượng axit formic (%) | Hàm lượng methanol (%) |
|-----------------|---------------|---------------------------|---------------------------|------------------------|
| 200 | 92,0 | 36,69 | 0,002 | 1,1 |
| 500 | 92,0 | 36,98 | 0,002 | 1,0 |
| 1000 | 91,8 | 37,05 | 0,0015 | 1,1 |
| 1500 | 92,0 | 37,02 | 0,0017 | 1,2 |
| 1700 | 91,6 | 36,87 | 0,002 | 1,0 |
| 2000 | 92,0 | 36,92 | 0,0018 | 1,1 |

Kết quả cho thấy: hệ xúc tác hoàn nguyên vẫn giữ được hoạt tính và độ ổn định quá trình tương đương xúc tác ban đầu.

3.3. Kết quả phân tích sản phẩm

Kết quả phân tích chất lượng sản phẩm thử nghiệm và so sánh với sản phẩm của các nhà máy nước ngoài đang cung cấp trên thị trường Việt Nam được đưa ra trong Bảng 3.7.

Bảng 3.7: Chất lượng sản phẩm thử nghiệm và sản phẩm trên thị trường

| Chỉ tiêu | Sản phẩm thử nghiệm | Sản phẩm ngoại |
|------------------------|---------------------|----------------|
| Nồng độ formaldehyt, % | 37 ± 0,5 | 37 |
| Nồng độ methanol (%kl) | 1,5 - 2 | 1,8 |
| Acid formic (%kl) | < 0,025 | 0,0015 |
| Màu sắc formaldehyt | Trong suốt | Trong suốt |

Các chỉ tiêu chất lượng trong Bảng 3.7 cho thấy sản phẩm formaldehyt có chất lượng tương đương với sản phẩm formaldehyt thương phẩm trên thị trường hiện nay.

3.4. So sánh các yếu tố công nghệ trên dây chuyền cũ và dây chuyền cải tạo

Các thông số công nghệ được so sánh trong Bảng 3.8.

Bảng 3.8: Các thông số công nghệ trên dây chuyền cũ và mới cải tạo

| Thông số | Dây chuyền cũ, xúc tác mới | Dây chuyền mới, xúc tác hoàn nguyên |
|---------------------------------------|----------------------------|-------------------------------------|
| Nhiệt độ phản ứng, °C | 650 - 670 | 625 - 650 |
| Tỷ lệ mol oxy/methanol | 0,36 - 0,38 | 0,36 - 0,38 |
| Thời gian tiếp xúc, giây | 0,018-0,025 | 0,023 - 0,025 |
| Thời gian hoạt động của xúc tác, ngày | 150 | 90 |

Kết quả so sánh cho thấy đã có những yếu tố công nghệ thay đổi so với hệ thiết bị ban đầu. Khoảng nhiệt độ cần thiết cho phản ứng giảm, thời gian hoạt động của xúc tác giảm. Như vậy để thu được hiệu suất tối ưu của dây chuyền cần phải thường xuyên đánh giá tối ưu lại các yếu tố công nghệ để vận hành phản ứng.

IV. KẾT LUẬN

Hệ thiết bị oxy hóa chế tạo trong nước phù hợp với dây chuyền công nghệ sản xuất formaldehyt, hiệu suất và chất lượng sản phẩm đạt yêu cầu. Các thông số công nghệ đã được tối ưu:

- Nhiệt độ phản ứng: 625°C - 650°C;
- Tỷ lệ mol oxy/methanol: 0,36 - 0,38;
- Thời gian tiếp xúc: 0,023 giây - 0,025 giây;
- Thời gian hoạt động của xúc tác: 90 ngày.

Đã đánh giá chất lượng xúc tác Ag sau khi được hoàn nguyên. Kết quả cho thấy xúc tác hoàn nguyên vẫn giữ được hoạt tính tương đương với xúc tác mới ban đầu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Dr. Reyad Shawabkeh, 2012, *Production of formaldehyde from methanol*, King Fahd University of Petroleum & Minerals.
- [2]. Graeme J. Millar and Mary Collins, 2017, *Industrial Production of formaldehyde using polycrystalline silver catalyst*, An ACS Transformative Journal – learn more,
- [3]. Min Qian, M. A Liauw and G Emig, 2003, *Formaldehyde synthesis from methanol over silver catalysts*, Applied Catalysis General, volume 238, page 211-222.
- [4]. WO 2016/132091, *process for the production of formaldehyde*. ❖

Phản biện: PGS, TS ĐÌNH VĂN KHÁ

NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH ĐỒNG THỜI PARACETAMOL VÀ ASCORBIC ACID TRONG DƯỢC PHẨM BẰNG PHƯƠNG PHÁP QUANG PHỔ HẤP THỤ PHÂN TỬ KẾT HỢP BÌNH PHƯƠNG TỐI THIỂU CỔ ĐIỂN

TRẦN THỨC BÌNH

Khoa Hóa, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

SUMMARY:

RESEARCH ON SIMULTANEOUS DETERMINATION OF PARACETAMOL AND ASCORBIC ACID IN PHARMACEUTICAL PRODUCT BY MOLECULAR ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRIC METHOD COMBINED WITH CLASSICAL LEAST SQUARES

The classical least-squares (CLS) method combined with molecular absorption spectrophotometric measurement was used to determine simultaneously Paracetamol (PAR) and Ascorbic acid (ASC) in pharmaceutical product without pre-separation. The spectra of standard and sample solutions were recorded in the wavelengths from 220 to 300nm at 0.5nm interval. The concentrations of PAR and ASC in the sample solutions were computed with the self-developed program written on the Microsoft Excel 2016 and Visual Basic for Applications (VBA) platform named CLS-Excel. The method validation was determined via the accuracy and repeatability of measurements when analyzing PAR and ASC in the Effer-Paralmax^(R) C 500/150 tablet and comparing the mean values of their contents in the samples with those analyzed with HPLC standard method. .

Keywords: Simultaneous spectrophotometry; Classical least squares; paracetamol, ascorbic acid.

I. MỞ ĐẦU

Các phương pháp trắc quang kết hợp chemometrics sử dụng dữ liệu phổ toàn phần kết hợp các thuật toán, thống kê và sử dụng máy tính đã được nghiên cứu để xác định đồng thời các cấu tử trong các hỗn hợp có phổ xen phủ nhau. Ưu điểm nổi bật của các phương pháp này là quy trình phân tích đơn giản, không cần tách, chiết các chất ra khỏi nhau, thực hiện nhanh nên tiết kiệm được thời gian, hóa chất và do sử dụng toàn bộ dữ liệu để tính toán và với các thuật toán nên làm tăng độ chính xác của phép xác định. Các phương pháp này bao gồm phương pháp bình phương tối thiểu cổ điển (CLS), Bình phương tối thiểu riêng phần (PLS), Phân tích cấu tử chính (PCA), Mạng nơ tron nhân tạo (ANN), Lọc Kalman, ... Một số tác giả đã nghiên cứu ứng dụng các phương pháp này để phân tích các đối tượng thực tế[1-7].

Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu xây dựng quy trình phân tích chứa đồng thời Paracetamol (PAR) và Ascorbic acid (ASC) trong loại thuốc viên sử Effer -

Paralmax^(R) 500/150 chứa hai thành phần PAR và ASC đang lưu hành trên thị trường ở Việt Nam. PAR với công thức phân tử $C_8H_9NO_2$, $M = 151,17g/mol$ là một là chất chuyển hóa có hoạt tính của phenacetin, là thuốc giảm đau - hạ sốt, có hiệu quả nhất là làm giảm đau, giảm thân nhiệt ở người bệnh sốt tác động lên vùng dưới đồi gây hạ nhiệt, tỏa nhiệt tăng do giãn mạch và tăng lưu lượng máu ngoại biên. ASC với công thức phân tử $C_6H_8O_6$, $M = 167,12g/mol$ còn được gọi là vitamin C, là một chất chống oxy hóa mạnh giúp tăng cường hệ thống miễn dịch bằng cách bảo vệ các tế bào khỏi các phần tử có hại được gọi là các gốc tự do, có tác dụng chống viêm, hạ sốt, giúp giảm huyết áp ở cả những người có huyết áp cao, hỗ trợ tăng cường hệ miễn dịch. Thuốc Effer-Paralmax[®] 500/150 kết hợp hai thành phần chính PAR và ASC được sử dụng để điều trị chứng đau húng đau và hoặc sốt như đau đầu, đau răng, cảm cúm, đau nhức toàn thân, đau bụng kinh. Để phân tích các thành phần này, có thể sử dụng riêng lẻ

hay kết hợp các phương pháp phân tích khác nhau như phương pháp quang phổ[1-7], phương pháp HPLC[8]. Các quy trình phân tích riêng lẻ đòi hỏi nhiều thời gian, phức tạp, phương pháp HPLC có ưu điểm nổi bật nhưng giá thành cao. Theo[9] phổ hấp thụ của PAR và ASC xen phủ nhau nên chúng tôi chọn phương pháp quang phổ hấp thụ

phân tử UV-VIS dùng phổ dùng toàn phần kết hợp phương pháp bình phương tối thiểu cổ điển (CLS) để xác định đồng thời hàm lượng Paracetamol và Ascorbic acid trong dược phẩm. Phương pháp đề xuất mở ra khả năng phân tích nhanh, rẻ tiền và có thể được áp dụng trong thực tiễn phân tích và kiểm nghiệm dược.

II. THỰC NGHIỆM

2.1. Thiết bị và hóa chất

2.1.1. Thiết bị

(1) Máy quang phổ UV - Vis hiệu Cary 60, hãng Agilent Technologies, USA với cuvet thạch anh của Phòng Thí nghiệm hóa học ứng dụng, Khoa Hóa, Đại học Khoa học - Đại học Huế, có khả năng quét phổ nhanh trong khoảng bước sóng từ 190 - 990nm, kết nối với máy tính và phần mềm Cary WinUV lưu trữ số liệu phổ ở file dưới dạng bảng tính excel.

(2) Các thiết bị và dụng cụ khác: Cân phân tích hiệu Precisa XB 2204 độ chính xác 0,0001g; Máy cất nước hai lần bằng thạch anh, hiệu Fistreem Cyclon và Aquatron; Micropipet 100 μ l, 1000 μ l của hãng HTL; Các dụng cụ thủy tinh: pipet, bình định mức, cốc, bình tam giác nút nhám, đĩa thủy tinh, giấy lọc, phễu thủy tinh,...

2.1.2. Hóa chất

- Chất chuẩn Paracetamol (PAR) có hàm lượng 100,0% từ Viện Kiểm nghiệm thuốc trung ương, Bộ Y tế.

- Chất chuẩn Ascorbic acid (ASC) có hàm lượng 100,0% từ Viện Kiểm nghiệm thuốc trung ương, Bộ Y tế.

- Na₂HPO₄.12 H₂O, KH₂PO₄: Merck

- Pha chế dung dịch đệm phosphate pH 7: Cân 5,7169g Na₂HPO₄.12H₂O và 3,5222g KH₂PO₄ cho vào bình định mức 1 lít, hòa tan hoàn toàn bằng nước cất, rồi định mức đến vạch bằng nước cất, ta được 1 lít dung dịch đệm phosphat pH 7.0.

- Pha chế các dung dịch chuẩn gốc PAR, ASC:

+ Pha dung dịch PAR 25 μ g/ml: Cân chính xác 12,5mg chất chuẩn Paracetamol, cho vào bình định mức 250ml, cho dung môi vào khoảng 150ml, lắc đều cho đến tan và thêm dung môi đến vạch mức, được dung dịch PAR 50 μ g/ml. Lấy 100ml dung dịch PAR 50 μ g/ml (bằng bình định mức 100ml) và 100ml dung môi (bằng bình định mức 100ml) cho vào cốc thủy tinh becher 250ml khuấy đều, ta được dung dịch làm việc PAR 25 μ g/ml.

+ Pha dung dịch ASC 25 μ g/ml: Cân chính xác 12,5mg chất chuẩn Ascorbic acid, cho vào bình định mức 250ml, cho dung môi vào khoảng 150ml, lắc đều cho đến tan và thêm dung môi đến vạch mức, được dung dịch ASC 50 μ g/ml. Lấy 100ml dung dịch ASC 50 μ g/ml (bằng bình

định mức 100ml) và 100ml dung môi (bằng bình định mức 100ml) cho vào cốc thủy tinh becher 250ml khuấy đều, ta được dung dịch làm việc ASC 25 μ g/ml.

2.2. Phương pháp phân tích

Để xác định đồng thời PAR, ASC trong dung dịch hỗn hợp chúng tôi sử dụng phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử UV-VIS dùng phổ dùng toàn phần kết hợp phương pháp bình phương tối thiểu cổ điển (CLS) và chương trình tính được viết trên Microsoft Excel 2016 và Visual Basic for Applications (VBA). Bản chất của phương pháp được trình bày rõ ràng trong[8].

Quy trình đo và tính nồng độ PAR, ASC theo các bước như sau:

- Bước 1: Chuẩn bị các dung dịch chuẩn của mỗi cấu tử cần xác định và các dung dịch hỗn hợp của chúng.

- Bước 2: Quét phổ các dung dịch trong khoảng bước sóng thích hợp trên máy quang phổ UV-Vis, lưu và truy xuất số liệu đo được (Export data) với file dạng "*.CSV".

- Bước 3: Chạy chương trình CLS-Excel[8] để tính toán nồng độ các cấu tử trong dung dịch hỗn hợp.

2.3. Các đại lượng thống kê

2.3.1. Sai số tương đối

Sai số tương đối giữa nồng độ xác định được và nồng độ pha chế (RE %) được tính:

$$RE(\%) = (C - C_0) \cdot 100 / C_0 \quad (1)$$

Trong đó C là nồng độ xác định được (μ g/ml) và C₀ là nồng độ của dung dịch chuẩn đã biết (μ g/ml).

2.3.2. Độ lặp lại

Độ lặp lại được đánh giá qua giá trị độ lệch chuẩn tương đối RSD%:

$$RSD(\%) = SD \cdot 100 / C_{tb} \quad (2)$$

Ở đây SD là độ lệch chuẩn và C_{tb} là nồng độ trung bình sau n lần đo (μ g/ml). Cho việc kiểm soát chất lượng nội bộ phòng thí nghiệm, độ lặp lại của phương pháp đạt được khi các giá trị RSD% nhận được nhỏ hơn 1/2RSD_{Horwitz}

$$RSD_H = RSD_{Horwitz} = 2^{(1-0.5 \lg C)} \quad (3)$$

với C nồng độ được biểu diễn ở dạng phân số. (ví dụ C = 5 μ g/ml = 5.10⁻⁶)

2.3.3. Độ đúng của phương pháp

a. Độ thu hồi

Độ thu hồi của phương pháp được tính dựa trên mẫu thêm chuẩn theo công thức sau:

$$\text{Rev}(\%) = (C_2 - C_1) \cdot 100 / C_t \quad (4)$$

trong đó C_2 ($\mu\text{g/ml}$) là nồng độ xác định được sau khi thêm chuẩn, C_1 ($\mu\text{g/ml}$) là nồng độ xác định được trước khi thêm chuẩn, C_t ($\mu\text{g/ml}$) là nồng độ thêm chuẩn.

b. So sánh giá trị trung bình mẫu của phương pháp nghiên cứu với phương pháp tiêu chuẩn

Theo [14], để xác định độ đúng của phương pháp, có thể phân tích lặp lại cùng một mẫu theo phương pháp nghiên cứu và phương pháp tiêu chuẩn và so sánh 2 giá trị trung bình mẫu của hai phương pháp bằng cách sử dụng chuẩn student.

$$t_{\text{exp}} = \frac{|\bar{X}_A - \bar{X}_B|}{\sqrt{(s_A^2/n_A) + (s_B^2/n_B)}} \quad (5)$$

Trong đó: t_{exp} : giá trị student thực nghiệm. \bar{X}_A , \bar{X}_B : giá trị trung bình của phương pháp A và B; n_A , n_B : số lần

đo lặp lại của 2 phương pháp A và B; s_A^2 , s_B^2 : phương sai của hai phương pháp.

Tính $F_{\text{exp}} = \frac{S_A^2}{S_B^2}$ với $S_A > S_B$. Nếu phương sai của hai

phương pháp đồng nhất ($F_{\text{exp}} < F_{(\alpha, n_A-1, n_B-1)}$) thì tính phương sai chung s_{pool} và t_{exp} được tính theo biểu thức:

$$t_{\text{exp}} = \frac{|\bar{X}_A - \bar{X}_B|}{s_{\text{pool}} \sqrt{(1/n_A) + (1/n_B)}} \quad (6)$$

Với s_{pool} được tính:

$$s_{\text{pool}} = \sqrt{\frac{(n_A - 1)s_A^2 + (n_B - 1)s_B^2}{n_A + n_B - 2}} \quad (7)$$

Trong đó $n_A + n_B - 2 = v$, với v là số bậc tự do chung của hai phương pháp.

Nếu phương sai hai phương pháp không đồng nhất

($F_{\text{exp}} > F_{(\alpha, n_A-1, n_B-1)}$) thì số bậc tự do chung được tính theo biểu thức với giá trị v được làm tròn số:

$$v = \frac{[(s_A^2/n_A) + (s_B^2/n_B)]^2}{[(s_A^2/n_A)^2/(n_A + 1)] + [(s_B^2/n_B)^2/(n_B + 1)]} - 2 \quad (8)$$

Cuối cùng so sánh giá trị t_{exp} với giá trị $t_{(\alpha, v)}$. Nếu $t_{\text{exp}} < t_{(\alpha, v)}$ thì giá trị trung bình của hai phương pháp khác nhau không có ý nghĩa.

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Độ đúng và độ lặp lại của phương pháp phân tích

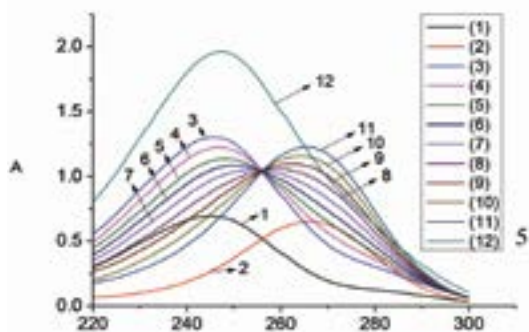
Các dung dịch chuẩn làm việc PAR 25 $\mu\text{g/ml}$ hoặc 50 $\mu\text{g/ml}$ và ASC 25 $\mu\text{g/ml}$ được cho vào các bình định mức (bđm) 25ml đã được đánh dấu ký hiệu mẫu từ M1 đến M10 và thêm dung môi đệm phosphate pH 7 đến vạch mức. Tiến hành quét phổ các dung dịch trong khoảng bước sóng từ 220 - 300nm, bước đo 0,5nm. Việc pha chế

và đo được lặp lại 3 lần. Phổ hấp thụ của các dung dịch được biểu diễn ở Hình 1. Tính nồng độ của PAR và ASC trong các dung dịch hỗn hợp theo chương trình CLS-Excel, sai số tương đối RE% và độ lệch chuẩn tương đối RSD% tương ứng của các kết quả phân tích. Kết quả phân tích PAR và ASC trong các dung dịch hỗn hợp pha chế ở phòng thí nghiệm cùng các đại lượng thống kê được trình bày ở Bảng 1.

Bảng 1: Kết quả phân tích PAR và ASC trong hỗn hợp phòng thí nghiệm theo phương pháp CLS-Excel cùng các đại lượng thống kê

| Ký hiệu mẫu | Tỉ lệ nồng độ (theo $\mu\text{g/ml}$) PAR/ASC | Lần đo | PAR | | | ASC | | |
|-------------|--|--------|---------------------------------------|--------|--|---------------------------------------|--------|---|
| | | | C_{PAR} ($\mu\text{g/ml}$) | RE (%) | Đại lượng thống kê | C_{ASC} ($\mu\text{g/ml}$) | RE (%) | Đại lượng thống kê |
| M1 | 18 : 2 | 1 | 18,020 | 0,11 | $C_t = 18,017$ $\text{RSD}(\%) = 0,04$ $1/2\text{RSD} = 5,18$ $\text{RE}_{\text{th}}(\%) = 0,09$ | 1,987 | -0,65 | $C_t = 2,01$ $\text{RSD}(\%) = 1,105$ $1/2\text{RSD} = 7,207$ $\text{RE}_{\text{th}}(\%) = 0,63$ |
| | | 2 | 18,007 | 0,04 | | 2,025 | 1,25 | |
| | | 3 | 18,024 | 0,13 | | 2,026 | 1,30 | |
| M2 | 16 : 4 | 1 | 16,049 | 0,31 | $C_t = 16,058$ $\text{RSD}(\%) = 0,232$ $1/2\text{RSD} = 5,27$ $\text{RE}_{\text{th}}(\%) = 0,36$ | 4,042 | 1,05 | $C_t = 4,05$ $\text{RSD}(\%) = 0,589$ $1/2\text{RSD} = 6,493$ $\text{RE}_{\text{th}}(\%) = 1,32$ |
| | | 2 | 16,099 | 0,62 | | 4,080 | 2,00 | |
| | | 3 | 16,026 | 0,16 | | 4,036 | 0,90 | |
| M3 | 14 : 6 | 1 | 13,856 | -1,03 | $C_t = 14,011$ $\text{RSD}(\%) = 0,963$ $1/2\text{RSD} = 5,38$ $\text{RE}_{\text{th}}(\%) = 0,08$ | 6,063 | 1,05 | $C_t = 6,08$ $\text{RSD}(\%) = 0,300$ $1/2\text{RSD} = 6,109$ $\text{RE}_{\text{th}}(\%) = 1,25$ |
| | | 2 | 14,099 | 0,71 | | 6,096 | 1,60 | |
| | | 3 | 14,079 | 0,56 | | 6,066 | 1,10 | |

| Ký hiệu mẫu | Tỉ lệ nồng độ (theo $\mu\text{g/ml}$) PAR/ASC | Lần đo | PAR | | | ASC | | |
|-------------|--|--------|---------------------------------------|--------|---|---------------------------------------|--------|--|
| | | | C_{PAR} ($\mu\text{g/ml}$) | RE (%) | Đại lượng thống kê | C_{ASC} ($\mu\text{g/ml}$) | RE (%) | Đại lượng thống kê |
| M4 | 12 : 8 | 1 | 12,095 | 0,79 | $C_{\text{tb}} = 12,096$ $\text{RSD}^{\text{tb}}(\%) = 0,071$ $1/2\text{RSD}_H = 5,50$ $\text{RE}_{\text{tb}}(\%) = 0,80$ | 7,955 | -0,56 | $C_{\text{tb}} = 8,02$ $\text{RSD}^{\text{tb}}(\%) = 0,750$ $1/2\text{RSD}_H = 5,850$ $\text{RE}_{\text{tb}}(\%) = 0,21$ |
| | | 2 | 12,088 | 0,73 | | 8,075 | 0,94 | |
| | | 3 | 12,105 | 0,88 | | 8,021 | 0,26 | |
| M5 | 10 : 10 | 1 | 10,123 | 1,23 | $C_{\text{tb}} = 10,090$ $\text{RSD}^{\text{tb}}(\%) = 0,313$ $1/2\text{RSD}_H = 5,66$ $\text{RE}_{\text{tb}}(\%) = 0,90$ | 10,009 | 0,09 | $C_{\text{tb}} = 10,06$ $\text{RSD}^{\text{tb}}(\%) = 0,69$ $1/2\text{RSD}_H = 5,65$ $\text{RE}_{\text{tb}}(\%) = 0,57$ |
| | | 2 | 10,060 | 0,60 | | 10,025 | 0,25 | |
| | | 3 | 10,088 | 0,88 | | 10,137 | 1,37 | |
| M6 | 8 : 12 | 1 | 8,089 | 1,11 | $C_{\text{tb}} = 8,095$ $\text{RSD}^{\text{tb}}(\%) = 0,315$ $1/2\text{RSD}_H = 5,85$ $\text{RE}_{\text{tb}}(\%) = 1,19$ | 12,060 | 0,50 | $C_{\text{tb}} = 12,14$ $\text{RSD}^{\text{tb}}(\%) = 0,629$ $1/2\text{RSD}_H = 5,504$ $\text{RE}_{\text{tb}}(\%) = 1,17$ |
| | | 2 | 8,123 | 1,54 | | 12,148 | 1,23 | |
| | | 3 | 8,073 | 0,91 | | 12,212 | 1,77 | |
| M7 | 6 : 14 | 1 | 6,011 | 0,18 | $C_{\text{tb}} = 6,021$ $\text{RSD}^{\text{tb}}(\%) = 0,576$ $1/2\text{RSD}_H = 6,11$ $\text{RE}_{\text{tb}}(\%) = 0,35$ | 14,061 | 0,44 | $C_{\text{tb}} = 14,17$ $\text{RSD}^{\text{tb}}(\%) = 0,674$ $1/2\text{RSD}_H = 5,378$ $\text{RE}_{\text{tb}}(\%) = 1,22$ |
| | | 2 | 6,060 | 1,00 | | 14,236 | 1,69 | |
| | | 3 | 5,993 | -0,12 | | 14,215 | 1,54 | |
| M8 | 4 : 16 | 1 | 3,985 | -0,38 | $C_{\text{tb}} = 3,962$ $\text{RSD}^{\text{tb}}(\%) = 0,506$ $1/2\text{RSD}_H = 6,49$ $\text{RE}_{\text{tb}}(\%) = -0,95$ | 16,011 | 0,07 | $C_{\text{tb}} = 16,11$ $\text{RSD}^{\text{tb}}(\%) = 0,540$ $1/2\text{RSD}_H = 5,271$ $\text{RE}_{\text{tb}}(\%) = 0,69$ |
| | | 2 | 3,947 | -1,33 | | 16,145 | 0,91 | |
| | | 3 | 3,955 | -1,13 | | 16,174 | 1,09 | |
| M9 | 2 : 18 | 1 | 1,992 | -0,40 | $C_{\text{tb}} = 1,976$ $\text{RSD}^{\text{tb}}(\%) = 0,727$ $1/2\text{RSD}_H = 7,21$ $\text{RE}_{\text{tb}}(\%) = -1,22$ | 18,008 | 0,04 | $C_{\text{tb}} = 18,19$ $\text{RSD}^{\text{tb}}(\%) = 0,884$ $1/2\text{RSD}_H = 5,178$ $\text{RE}_{\text{tb}}(\%) = 1,05$ |
| | | 2 | 1,970 | -1,50 | | 18,313 | 1,74 | |
| | | 3 | 1,965 | -1,75 | | 18,249 | 1,38 | |
| M10 | 25 : 8 | 1 | 24,784 | -1,75 | $C_{\text{tb}} = 24,993$ $\text{RSD}^{\text{tb}}(\%) = 0,731$ $1/2\text{RSD}_H = 4,93$ $\text{RE}_{\text{tb}}(\%) = -0,03$ | 8,052 | 0,65 | $C_{\text{tb}} = 18,19$ $\text{RSD}^{\text{tb}}(\%) = 1,035$ $1/2\text{RSD}_H = 5,850$ $\text{RE}_{\text{tb}}(\%) = 0,03$ |
| | | 2 | 25,122 | -0,86 | | 25,122 | -0,86 | |
| | | 3 | 25,073 | 0,49 | | 25,073 | 0,49 | |



Hình 1. Phổ hấp thụ của các dung dịch chuẩn và các dung dịch hỗn hợp PTN với các tỉ lệ nồng độ khác nhau

(1). Dung dịch PAR $10\mu\text{g/ml}$; (2). Dung dịch ASC $10\mu\text{g/ml}$; Các dung dịch hỗn hợp chứa PAR và ASC với các tỉ lệ nồng độ ($\mu\text{g/ml}$) khác nhau $C_{\text{PAR}}/C_{\text{ASC}}$: (3). 18/2; (4). 16/4; (5). 14/6; (6). 12/8; (7). 10/10; (8). 8/12; (9). 6/14; (10). 4/16; (11). 2/18; (12). 25/8.

Bảng 1 cho thấy với các tỉ lệ nồng độ khác nhau, tất cả các giá trị RE% đều rất nhỏ ($1,75\div 2,00\%$), do đó trong khoảng nồng độ nghiên cứu của PAR từ 2 đến $25\mu\text{g/ml}$ và ASC từ 2 đến $18\mu\text{g/ml}$, với các tỉ lệ nồng độ khác nhau của chúng, thì sai số của phương pháp đối với 2 chất là nhỏ và chấp nhận được. Mặt khác tất cả các giá trị RSD% tính được đều nhỏ hơn nhiều so với $1/2\text{RSD}_H$ nên có thể kết luận độ lặp lại của phương pháp là rất tốt đối với các dung dịch hỗn hợp phòng thí nghiệm với các khoảng nồng độ khảo sát và tỉ lệ nồng độ của các chất đã cho ở trên.

3.2. Xây dựng quy trình phân tích mẫu thực tế

3.2.1. Xử lý mẫu

Cân 20 viên thuốc, tính khối lượng trung bình của mỗi viên (Mtb), nghiền thành bột mịn và trộn đều. Cân 1 khối lượng bột thuốc bằng khối lượng trung bình của 1 viên trên

cân phân tích, cho vào cốc 250ml, thêm khoảng 150ml dung môi đệm phosphate pH 7, sau đó cho vào máy siêu âm rung khoảng 30 phút, định mức bằng dung môi đến vạch mức (dung dịch 1). Sau đó lọc dung dịch 1 qua giấy lọc băng xanh và lấy 10ml dung dịch đã lọc cho vào bình định mức 100ml và thêm dung môi đến vạch mức (dung dịch 2), lấy 10ml (dung dịch 2) cho vào bình định mức 100ml và thêm dung môi đến vạch mức (dung dịch 3), lắc đều ta được dung dịch mẫu.

Để đối chiếu kết quả, lấy 20 viên thuốc (cùng số lô, NSX và HSD) gửi đến Trung tâm Kiểm nghiệm thuốc, thực phẩm, mỹ phẩm Thừa Thiên Huế để phân tích bằng phương pháp tiêu chuẩn HPLC.

3.2.2. Tính toán hàm lượng các chất

Hàm lượng các hoạt chất trong một viên:

$$H(\text{mg/viên}) = (M/m) \cdot (C_m \cdot 100 \cdot 10 \cdot 25) / 1000 = (M_b/m) \cdot 25 \cdot C_m \quad (9)$$

Trong đó: C_m ($\mu\text{g/ml}$): nồng độ của từng chất xác định được trong dung dịch mẫu.

m: khối lượng mẫu được cân đem phân tích (mg)

M_b : khối lượng trung bình của một viên thuốc.

3.2.3. Định lượng đồng thời PAR và ASC trong mẫu thuốc

Chúng tôi tiến hành xác định hàm lượng của PAR và ASC trong thuốc viên sủi Effer-Paralmax® C 500/150 được sản xuất bởi Công ty Cổ phần Dược phẩm BOSTON Việt Nam, địa chỉ Số 43 Số 8, KCN Việt Nam - Singapore, Thuận An, Bình Dương, Việt Nam với hàm lượng ghi trên nhãn của PAR là 500mg, ASC là 150mg số lô: 020122, ngày sản xuất: 12/02/2022, hạn dùng: 12/02/2025, SDK: VD-34572-20.

Khối lượng trung bình của một viên là: $M = 2,9569$ gam. Xử lý mẫu như quy trình đã trình bày ở 3.2.1. Cân chính xác 2,9569 gam bột thuốc rồi tiến hành xử lý mẫu thành dung dịch mẫu. Quét phổ của dung dịch mẫu trong khoảng bước sóng từ 210 - 290nm với bước đo là 0,5nm. Dùng chương trình CLS-Excel để xác định nồng độ của PAR và ASC trong các dung dịch mẫu. Tính hàm lượng của PAR và ASC trong thuốc Effer-Paralmax® C 500/150 theo công thức (9). Phổ hấp thụ của các dung dịch mẫu thuốc Effer-Paralmax® C 500/150 ở Hình 2. Kết quả phân tích thuốc Effer-Paralmax® C 500/150 được trình bày ở Bảng 2.

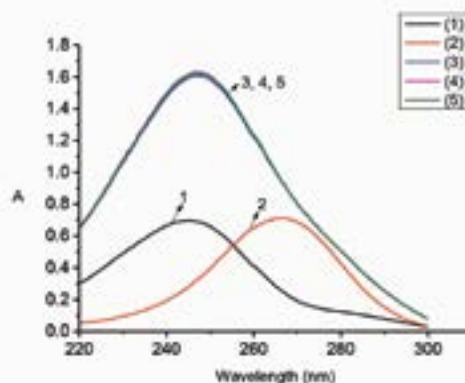
Bảng 2: Hàm lượng của PAR và ASC trong thuốc viên Effer-Paralmax® C 500/150

| Mẫu | PAR | | ASC | |
|-----|---------------------------------------|---------------------|---------------------------------------|---------------------|
| | C_{PAR} ($\mu\text{g/ml}$) | Hàm lượng (mg/viên) | C_{ASC} ($\mu\text{g/ml}$) | Hàm lượng (mg/viên) |
| T1 | 20,124 | 503,10 | 6,046 | 151,15 |
| T2 | 20,795 | 519,88 | 5,987 | 149,68 |
| T3 | 20,757 | 518,93 | 6,100 | 152,50 |

| Mẫu | PAR | | ASC | |
|---------------------|---------------------------------------|---------------------|---------------------------------------|---------------------|
| | C_{PAR} ($\mu\text{g/ml}$) | Hàm lượng (mg/viên) | C_{ASC} ($\mu\text{g/ml}$) | Hàm lượng (mg/viên) |
| Trung bình | 20,559 | 513,97 | 6,044 | 151,11 |
| Trên nhãn | - | 500 | - | 150 |
| RE% | - | 2,79 | - | 0,74 |
| RSD(%) | 1,833 | | 0,935 | |
| 1/2RSD _H | 5,075 | | 6,102 | |

(* Các giá trị 1/2RSD_H tính được dựa vào nồng độ trung bình của các dung dịch mẫu đo được).

Kết quả thu được Bảng 2 khi định lượng đồng thời PAR và ASC trong thuốc viên sủi Effer-Paralmax® C 150/500 cho thấy phương pháp phân tích có sai số hàm lượng thuốc xác định so với nhãn RE% < 5% , phù hợp với tiêu chuẩn được điển VN cho phép [10] và RSD% thí nghiệm nhỏ hơn 1/2RSD_H nên phương pháp có độ lặp lại tốt.



Hình 2. Phổ hấp thụ phân tử của các dung dịch chuẩn PAR, ASC và dung dịch mẫu thuốc Effer-Paralmax® C 150/500

1. Dung dịch chuẩn PAR 10 $\mu\text{g/ml}$; 2. Dung dịch chuẩn ASC 10 $\mu\text{g/ml}$; 3. Dung dịch mẫu thuốc Effer-Paralmax® C 150/500.

3.3. Chứng minh độ tin cậy của quy trình phân tích

3.3.1. Độ lặp lại

Kết quả phân tích ở Bảng 2 cho thấy phương pháp phân tích có độ lặp lại tốt với RSD% của cả 2 chất xác định được < 2,0 và < 1/2RSD_H.

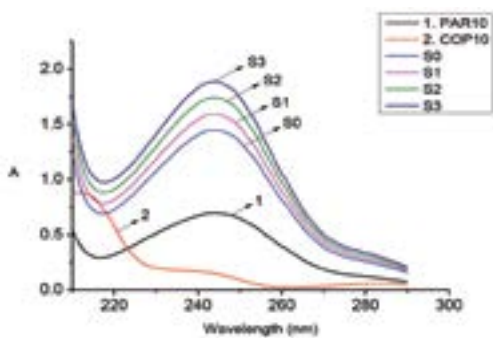
3.3.2. Độ đúng

Được xác định qua độ thu hồi và so sánh kết quả phân tích mẫu lặp lại bởi phương pháp nghiên cứu và phương pháp tiêu chuẩn HPLC

* Độ thu hồi

Cân khối lượng bột mẫu bằng khối lượng trung bình của một viên thuốc. Mẫu thử nhất không thêm chuẩn, các mẫu

còn lại thêm chuẩn đồng thời cả PAR và ASC với lượng thêm chuẩn tăng dần. Xử lý các mẫu theo quy trình được mô tả ở 3.2.1 được dung dịch mẫu chưa thêm chuẩn và 3 dung dịch mẫu thêm chuẩn. Ghi phổ của các dung dịch chuẩn PAR 10 μ g/ml, ASC 10 μ g/ml, phổ của dung dịch mẫu khi chưa thêm chuẩn S0 và các dung dịch mẫu sau khi thêm chuẩn ở ba mức ký hiệu S1, S2, S3. Sử dụng chương trình lọc CLS-Excel để tính toán nồng độ của PAR và ASC trong các dung dịch mẫu và dung dịch mẫu đã được thêm chuẩn. Phổ của các dung dịch chuẩn và mẫu phân tích thêm chuẩn được biểu diễn ở Hình 3. Nồng độ thêm chuẩn, nồng độ tính toán được của mẫu chưa và có thêm chuẩn được biểu diễn ở bảng 3. Áp dụng công thức (4) tính được độ thu hồi của nồng độ hai chất trong các trường hợp thêm chuẩn.



Hình 3. Phổ hấp thụ của các dung dịch chuẩn và các dung dịch mẫu được thêm chuẩn

- Các dung dịch chuẩn
 - (1). PAR 10,0 μ g/ml; (2). ASC 10,0 μ g/ml;
- Dung dịch mẫu và các dung dịch mẫu được thêm chuẩn:
 - (3). Dung dịch mẫu;
 - (4). Thêm chuẩn PAR 2,0 μ g/ml và ASC 0,50 μ g/ml;
 - (5). Thêm chuẩn PAR 4,0 μ g/ml và ASC 1,00 μ g/ml;
 - (6). Thêm chuẩn PAR 6,0 μ g/ml và ASC 1,50 μ g/ml;

Bảng 3: Độ thu hồi của phương pháp đối với mẫu thuốc viên Effer-Paralmax® 500/150

| Mẫu thêm chuẩn | PAR | | | ASC | | |
|----------------|------------------------------|-------------------------------|---------|------------------------------|-------------------------------|---------|
| | C _i (μ g/ml) | C _{đo} (μ g/ml) | REV (%) | C _i (μ g/ml) | C _{đo} (μ g/ml) | REV (%) |
| S0 | 0,000 | 20,124 | | 0,000 | 6,046 | |
| S1 | 2,000 | 22,133 | 100,45 | 0,500 | 6,542 | 99,20 |
| S2 | 4,000 | 24,119 | 99,88 | 1,000 | 7,018 | 97,20 |
| S3 | 6,000 | 26,131 | 100,12 | 1,500 | 7,500 | 96,93 |

Từ kết quả tính độ thu hồi Rev% được trình bày Bảng 3, nhận thấy độ thu hồi của phương pháp là xấp xỉ 100% đối với cả hai chất. Điều đó khẳng định phương pháp phân tích có độ đúng tốt.

* So sánh kết quả phân tích của phương pháp nghiên cứu với phương pháp HPLC

Để tiếp tục đánh giá độ đúng của phương pháp đang nghiên cứu, chúng tôi so sánh kết quả xác định hàm lượng chất trong mẫu thuốc Effer-Paralmax® 500/150 của phương pháp phân tích với kết quả của phương pháp tiêu chuẩn HPLC do Trung tâm kiểm nghiệm thuốc, thực phẩm, mỹ phẩm Thừa Thiên Huế phân tích. Chúng tôi tiến hành đánh giá kết quả phân tích của hai phương pháp bằng thống kê [11]. Kết quả được trình bày ở Bảng 4.

Bảng 4: So sánh kết quả phân tích xác định hàm lượng của PAR và ASC trong mẫu thuốc Effer-Paralmax® 500/150 theo phương pháp CLS và phương pháp HPLC

| H _{PAR} (mg/viên) | | H _{ASC} (mg/viên) | |
|-----------------------------------|------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|
| Phương pháp CLS | Phương pháp HPLC | Phương pháp CLS | Phương pháp HPLC |
| 503,10 | 525,70 | 151,15 | 150,54 |
| 519,88 | 516,30 | 149,68 | 151,26 |
| 518,93 | 525,10 | 152,50 | 150,57 |
| H _{1(tb)}} = 513,97 | H _{2(tb)}} = 522,37 | H _{1(tb)}} = 151,11 | H _{2(tb)}} = 150,79 |
| t _{sinh} = 1,348 | | t _{sinh} = 0,375 | |
| t _t (0,05 ; 4) = 2,776 | | t _t (0,05 ; 4) = 2,776 | |
| F _{sinh} = 3,206 | | F _{sinh} = 12,034 | |
| F _t = 19 | | F _t = 19 | |

Các kết quả thu được ở Bảng 4 cho thấy các giá trị t_{exp} đều nhỏ hơn t_(0,05; 4), do đó kết quả phân tích 2 hoạt chất PAR và ASC trong thuốc viên Effer-Paralmax® C 500/150 theo phương pháp nghiên cứu và phương pháp HPLC là đồng nhất về mặt thống kê với mức ý nghĩa $\alpha = 0.05$ và có thể nói rằng kết quả phân tích của phương pháp CLS không sai khác với kết quả phân tích theo phương pháp tiêu chuẩn HPLC.

IV. KẾT LUẬN

Với mục tiêu đặt ra là nghiên cứu áp dụng phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử UV-Vis dùng phổ dùng toàn phần kết hợp phương pháp bình phương tối thiểu cổ điển (CLS) để xác định đồng thời hàm lượng Paracetamol và ASC trong viên sủi Effer-Paralmax® 500/150, chúng tôi đã đạt được những kết quả như sau:

* Đã nghiên cứu và lựa chọn các điều kiện thích hợp để xác định đồng thời PAR và ASC trong các dung dịch hỗn hợp phòng thí nghiệm chứa hai chất PAR và ASC với các tỉ lệ nồng độ khác nhau của chúng bằng phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử kết hợp bình phương tối thiểu cổ điển (CLS), cụ thể là: Chọn Dung dịch đệm phosphate pH 7 làm dung môi hòa tan; Khoảng bước sóng

thích hợp để quét phổ: từ 210nm đến 290nm với bước đo 0.5nm. Với các tỉ lệ nồng độ khảo sát khác nhau của PAR và ASC trong dung dịch hỗn hợp của chúng, các sai số của phương pháp nhỏ hơn hoặc bằng 2% với PAR và ASC, đồng thời các giá trị RSD% đều nhỏ (< 1,7). Do đó phương pháp đảm bảo độ đúng và độ lặp lại.

* Đã xây dựng được quy trình phân tích mẫu thuốc viên nén chứa PAR và ASC theo phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử UV-Vis dùng phổ dùng toàn phần kết hợp phương pháp bình phương tối thiểu cổ điển (CLS), đồng thời chứng minh độ tin cậy của quy trình phân tích thông qua phân tích mẫu thuốc Effer-Paralmax® 500/150. Kết quả phân tích có sai số hàm lượng thuốc xác định so với nhãn RE% < 5%, phù hợp với tiêu chuẩn cho phép và RSD thí nghiệm nhỏ hơn 1/2RSD_H, nên phương pháp có độ lặp lại tốt. So sánh kết quả xác định hàm lượng của PAR và ASC trong Effer-Paralmax® 500/150 được phân tích bằng phương pháp nghiên cứu và phương pháp tiêu chuẩn HPLC cho thấy kết quả phân tích của hai phương pháp là đồng nhất ở mức ý nghĩa $\alpha = 0,05$.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Tran Thuc Binh, Nguyen Thi Quynh Trang, Vo Thi Kim Truc, Ngo Van Tu. *Simultaneous spectrophotometric determination of telmisartan and hydrochlorothiazide in pharmaceutical product by least-square method using full spectra*. Conference proceeding, The 5th Analytica Vietnam Conference 2017, pp. 14-21, 2017.
- [2]. H. R. Pouretedal*, B. Shafiee, M. H. Keshavarz. *Simultaneous determination of trace amounts of thorium and zirconium using spectrophotometric partial least-squares calibration method*. Bulgarian Chemical Communications, Vol. 41, No. 3, pp. 230–235, 2009.
- [3]. Severino Grangeiro Jr., Miracy M. Albuquerque e Davi P. Santana, Maria Fernanda Pimentel e Reniere H. da Silva, Simone S. Simões*. *Simultaneous spectrophotometric determination of lamivudine and zidovudine in fixed dose combinations using multivariate calibration*. Quim. Nova, Vol. 34, No. 5, pp. 859-863, 2011.
- [4]. Radhika Bhaskar, Rahul Bhaskar*, Mahendra K Sagar, Vipin Saini and KM Bhat. *UV-Spectrophotometric-Assisted Chemometric Methods for the Simultaneous Determination of Metformin Hydrochloride and Gliclazide in Pharmaceutical Formulations*. Pharmaceut Anal Acta, 3:4, 2012, <http://dx.doi.org/10.4172/2153-2435.1000158>.
- [5]. Nguyen Thi Quynh Trang, Nguyen Van Hop, Nguyen Dang Giang Chau and Thuc Binh Tran*. *“Simultaneous Determination of Amlodipine, Hydrochlorothiazide, and Valsartan in Pharmaceutical Products by a Combination of Full Spectrum Measurement and Kalman Filter Algorithm”*. Advances in Materials Science and Engineering, Vol. 2019, Article ID 5719651, 9 pages, <https://doi.org/10.1155/2019/5719651>.
- [6]. Hany W. Darwish*, Ahmed H. Bakheit, Ali S. Abdelhameed and Ramzi A. Mothana. *Application of Classical Least Squares, Principal Component Regression and Partial Least Squares Methods for Simultaneous Spectrophotometric Determination of Rutin and Ascorbic Acid in Their Combined Dosage Form*. Life Science Journal;10(4), 2013.
- [7]. Binh Thuc Tran*, Tuyen Ngoc Tran, Ai My Thi Tran, Giang Chau Dang Nguyen and Quynh Trang Thi Nguyen, *“Simultaneous Determination of Paracetamol, Ibuprofen, and Caffeine in Tablets by Molecular Absorption Spectroscopy Combined with Classical Least Square Method”*, Molecules 2022, 27, 2657. <https://doi.org/10.3390/molecules27092657>, 2022.
- [8]. Boyka Tsvetkova*, Ivanka Pencheva, Alexander Zlatkov and Plamen Peikov, (2012), *“Simultaneous high-performance liquid chromatography determination of paracetamol and ascorbic acid in tablet dosage forms”*, African Journal of Pharmacy and Pharmacology Vol. 6(17), pp. 1332-1336.
- [9]. Kamla M. Emara, Hanaa M. Abdel-Wadood*, Nawal A. El-Koussi and Marwa F. Bakr. *Analysis of paracetamol and ascorbic acid in pharmaceutical binary mixture*. Bull. Pharm. Sci., Assiut University, Vol. 32, Part 2, pp. 339-347, 2009.
- [10]. D. Harvey, *Morden Analytical Chemistry*, pp. 80–93, McGrawHill, New York, NY, USA, 1st edition, 2000.
- [11]. Bộ Y tế, *Dược điển Việt Nam V*, Nhà xuất bản Y học Hà Nội, 2017. ❖

Phản biện: GS, TS ĐÌNH QUANG KHIẾU

HOAN NGHĨNH BẠN ĐỌC PHÊ BÌNH BÁO!

ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG HẤP PHỤ CHẤT MÀU CONGO RED CỦA VẬT LIỆU Fe_2O_3 /CHITOSAN

ĐẶNG THỊ THANH NHÀN, HOÀNG THỊ TRANG

Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế

SUMMARY:

EVALUATING CONGO RED ADSORPTION CAPACITY OF Fe_2O_3 /CHITOSAN MATERIAL

In this study, Fe_2O_3 /chitosan composite was synthesized by simple hydrothermal process and investigated the ability in adsorbing Congo Red dye. The as-prepared Fe_2O_3 /chitosan beads were characterized by, X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Thermogravimetric Analysis (TGA) methods. The results showed that the Fe_2O_3 /chitosan spheres have a microporous fiber structure made of chitosan polymer and Fe_2O_3 nanoparticles attached to the polymer fibers. Fe_2O_3 exists in the form of α - Fe_2O_3 with relatively high crystallinity. The factors affecting the adsorption process were evaluated including time, weight of adsorbent and various concentrations of Congo Red solutions. The reusability of Fe_2O_3 /chitosan showed the little change in adsorption capacity after 5 times. Fe_2O_3 /chitosan material is highly durable, easy to reuse and has potential for application as an organic dye adsorbent.

Keywords: Fe_2O_3 , chitosan, congo red, adsorption.

I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Ngày nay, việc kiểm soát ô nhiễm nước ngày càng trở nên quan trọng do tình trạng ô nhiễm môi trường ngày càng gia tăng và nguồn tài nguyên nước ngày càng suy giảm. Việc loại bỏ các kim loại nặng và thuốc nhuộm, đặc biệt có ảnh hưởng đến sức khỏe con người, ra khỏi nước thải công nghiệp là rất cấp thiết[1]. Nhiều phương pháp đã được dùng trong xử lý nước thải bao gồm oxy hóa hóa học, hấp phụ, siêu lọc, kết tủa hóa học, oxy hóa sinh học. Trong đó, hấp phụ là kỹ thuật được sử dụng rộng rãi để xử lý nước thải và vật liệu hấp phụ ngày càng được quan tâm nghiên cứu và phát triển[2].

Công nghệ nano được đánh giá là một trong những kỹ thuật tiên tiến nhất để tổng hợp các loại vật liệu. Theo đó, nanocomposite dựa trên polymer sinh học được xem như là một chất hấp phụ thu hút được nhiều sự chú ý nhờ có khả năng tương thích sinh học, khả năng phân hủy sinh học và không độc hại. Trong số đó, chitosan (CTS) là một trong những polymer sinh học tự nhiên tiềm năng, có nguồn gốc từ chitin và được điều chế bằng phản ứng deacetyl hóa chitin[3]. Tuy nhiên, polymer sinh học nói

chung và CTS nói riêng có một số nhược điểm như độ bền cơ học không cao, độ hòa tan trong nước kém và ít có khả năng tái sử dụng. Để khắc phục những nhược điểm này, các hạt nano oxide kim loại đã được nghiên cứu đưa vào nền polymer sinh học[4]. Oxide kim loại là dạng vật liệu được nhiều nghiên cứu hướng đến và được xem là chất hấp phụ hiệu quả. CTS biến tính bằng sắt oxide ngày càng thu hút được nhiều sự chú ý trong những năm gần đây. Một số công trình đã nghiên cứu tổng hợp vật liệu nanocomposite sắt oxide trên nền CTS như composite Fe_2O_3 /chitosan[3], [5-6], phức Fe(III)-CTS[7-8], nanocomposite film $TiO_2/Fe_2O_3/CTS$ [9]. Các vật liệu này được đánh giá là có khả năng hấp phụ tốt các ion kim loại và chất màu hữu cơ với khả năng tái chế cao, thân thiện với môi trường.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng phương pháp thủy nhiệt đơn giản để tổng hợp nanocomposite Fe_2O_3 /CTS dạng hạt cầu xốp. Vật liệu được khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ chất màu Congo Red (CR) như thời gian, khối lượng vật liệu, nồng độ dung dịch chất màu cũng như đánh giá khả năng tái sử dụng.

II. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

CTS được điều chế từ vỏ cua có độ deacetyl DDA > 90% theo quy trình[10]. Ferric chloride $FeCl_3$ (từ Sigma

Aldrich, Hoa Kỳ), sodium hydroxide, hydrochloric acid, ammonia hydroxide và các chất màu Congo Red (CR) từ Xilong Scientific, Trung Quốc.

2.2. Tổng hợp vật liệu Fe₂O₃/CTS

Quy trình điều chế vật liệu Fe₂O₃/CTS được tiến hành dựa trên tài liệu [11]. Tiến hành hòa tan 1,95g CTS trong 100ml dung dịch FeCl₃ 0,15 M. Sau đó, nhỏ từng giọt dung dịch gel FeCl₃/CTS vào bình chứa 200ml dung dịch NaOH 0,1 M đồng thời khuấy nhẹ và sau đó để yên trong 4-6 giờ thu được các hạt cầu gel Fe(OH)₃/CTS. Tiến hành thủy nhiệt Fe(OH)₃/CTS trong dung dịch NH₃ 5% ở nhiệt độ 160°C trong 6 giờ thu được sản phẩm là các hạt gel cầu Fe₂O₃/CTS màu nâu đỏ. Sấy đông khô các hạt gel cầu Fe₂O₃/CTS ở -20°C trong 24 giờ thu được các hạt cầu xốp Fe₂O₃/CTS.

2.3. Phương pháp đặc trưng

Mẫu vật liệu được đặc trưng bằng các phương pháp: Giảm độ nhiễu xạ tia X (XRD) được ghi trên máy Advance Bruker D8 X-ray diffractometer, sử dụng nguồn bức xạ CuK α với bước sóng 1,5406 Å, góc quét 2 θ thay đổi từ 10 đến 80°. Hình thái của vật liệu được quan sát trên kính hiển vi điện tử quét (SEM). Ảnh SEM được ghi trên máy Jeol JSM-6490LV ở các độ phân giải khác nhau. Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) được thực hiện trên thiết bị Labsys TG/DSC-SETARAM thermogravimetric analyzer: gia nhiệt 5–10 mg mẫu vật liệu trong không khí từ nhiệt độ phòng đến 900°C với tốc độ 20°C/phút.

2.4. Đánh giá khả năng hấp phụ chất màu CR của vật liệu Fe₂O₃/CTS

2.4.1. Khảo sát thời gian hấp phụ cân bằng

Tiến hành khuấy 0,15g vật liệu Fe₂O₃/CTS trong 100ml dung dịch chất màu CR nồng độ 20mg/l. Trích lấy dung dịch chất màu sau các khoảng thời gian 10, 20, 30, 40, 50, 60 và 70 phút, ly tâm tách vật liệu ra khỏi dung dịch và đo UV-vis.

2.4.2. Ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ (khối lượng vật liệu)

- Các khối lượng Fe₂O₃/CTS được tiến hành khảo sát bao gồm: 0,05; 0,10; 0,15 và 0,20g.
- Tiến hành khuấy các lượng vật liệu Fe₂O₃/CTS khác nhau trong 100ml dung dịch CR nồng độ 20mg/l. Trích lấy dung dịch chất màu sau các khoảng thời gian 10, 20, 30, 40, 50 và 60 phút, ly tâm tách vật liệu ra khỏi dung dịch và đo UV-vis.

2.4.3. Ảnh hưởng của nồng độ chất màu

- Các nồng độ dung dịch CR được khảo sát: 10, 15 và 20mg/l.
- Tiến hành thí nghiệm với 0,10 gam mẫu vật liệu trong các dung dịch CR ở các nồng độ khảo sát. Trích lấy mẫu dung dịch và đo UV-vis sau các khoảng thời gian 10, 20, 30, 40, 50 và 60 phút.

Các mẫu dung dịch CR được đo bằng phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử UV-vis (T-80 UV-Vis Spectrophotometer) tại bước sóng $\lambda_{\max} = 498\text{nm}$.

Hiệu suất (H%) và dung lượng hấp phụ (q_t) chất màu của vật liệu Fe₂O₃/CTS được tính theo các phương trình (1) và (2):

$$H\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (2)$$

Trong đó:

C_0, C_t : nồng độ của dung dịch chất màu ban đầu và tại thời điểm t (mg/l)

m: Khối lượng chất hấp phụ (vật liệu) (g)

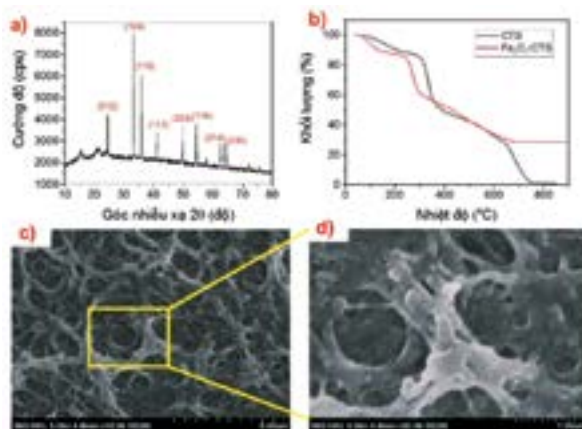
V: Thể tích dung dịch chất màu (L)

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tổng hợp và đặc trưng vật liệu Fe₂O₃/CTS

Vật liệu Fe₂O₃/CTS được tổng hợp theo quy trình mục 2.2. Vật liệu Fe₂O₃/CTS sau khi sấy có dạng hình cầu, màu nâu đỏ. Vật liệu được đặc trưng bởi các phương pháp XRD, TGA và SEM.

Giản đồ XRD của vật liệu Fe₂O₃/CTS (Hình 1a) xuất hiện các peak tinh thể tại các góc nhiễu xạ 2 θ 24,3°; 33,3°; 35,8°; 41,1°; 49,5°; 54,1°; 62,5° và 64,2° tương ứng với các mặt phản xạ (012), (104), (110), (113), (024), (116), (214) và (030). Đây là các peak tinh thể đặc trưng cho cấu trúc của α -Fe₂O₃ phù hợp với dữ liệu JCPDS Card, No. 33-0664 với a = b = 5.038 Å, c = 13.772 Å [12]. Các peak tinh thể có cường độ lớn và sắc nhọn, chứng tỏ các hạt nano Fe₂O₃ mức độ tinh thể cao. Kích thước hạt tinh thể nano Fe₂O₃ trong hạt cầu Fe₂O₃/CTS được tính theo phương trình Sherrer dựa trên peak (104) có giá trị trung bình là 30nm.



Hình 1. (a) Giản đồ XRD; (b) Giản đồ TGA và (c,d) Ảnh SEM của vật liệu Fe₂O₃/CTS

Hình 1b trình bày giản đồ TGA của vật liệu CTS và Fe₂O₃/CTS. Kết quả cho thấy hình dạng giản đồ TGA của

hai mẫu vật liệu là tương tự nhau và Fe_2O_3 chiếm 29% trong mẫu vật liệu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTS}$. Mặt khác, nhiệt độ phân hủy hoàn toàn CTS trong mẫu vật liệu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTS}$ là 700°C và mẫu CTS là 750°C . Sự khác biệt này chứng tỏ đã có sự tương tác giữa Fe_2O_3 với mạng polymer trong màng CTS dẫn đến CTS trong vật liệu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTS}$ có độ bền nhiệt thấp hơn so với CTS ban đầu. Ảnh SEM của vật liệu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTS}$ (Hình 1c,d) quan sát thấy hình thái sợi polymer của CTS và các hạt tinh thể Fe_2O_3 trên sợi CTS. Vật liệu có cấu trúc xốp, kích thước các lỗ rỗng khá lớn, khoảng từ 1-10 μm .

3.2. Đánh giá khả năng hấp phụ chất màu CR của vật liệu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTS}$

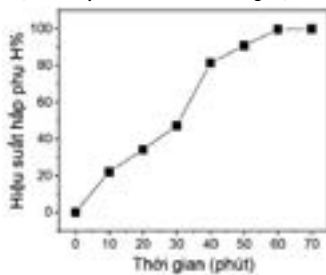
3.2.1. Thời gian hấp phụ

Khả năng hấp phụ chất màu CR của vật liệu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTS}$ trong các khoảng thời gian khác nhau được thể hiện ở Bảng 1, Hình 2 và Hình 3.

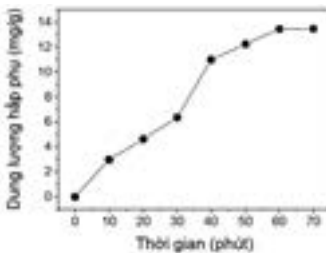
Bảng 1. Hiệu suất và dung lượng hấp phụ chất màu CR của $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTS}$ theo thời gian

| t (phút) | A | C_t (mg/l) | H (%) | q_t (mg/g) |
|----------|-------|--------------|-------|--------------|
| 0 | 0,533 | 20,23 | 0,0 | 0,0 |
| 10 | 0,417 | 15,77 | 22,1 | 3,0 |
| 20 | 0,353 | 13,30 | 34,2 | 4,6 |
| 30 | 0,285 | 10,69 | 47,2 | 6,4 |
| 40 | 0,105 | 3,77 | 81,4 | 11,0 |
| 50 | 0,056 | 1,88 | 90,7 | 12,2 |
| 60 | 0,009 | 0,07 | 99,6 | 13,4 |
| 70 | 0,008 | 0,03 | 99,8 | 13,5 |

Kết quả ở Bảng 1, Hình 2 và Hình 3 cho thấy hiệu suất hấp phụ và dung lượng hấp phụ chất màu CR của vật liệu tăng dần trong khoảng thời gian từ 10 - 60 phút và sau đó thì tăng thêm không đáng kể. Hiệu suất hấp phụ sau 60 phút đạt 99,6% và dung lượng hấp phụ đạt 13,4mg/g. Như vậy sau 60 phút, quá trình hấp phụ đạt trạng thái cân bằng. Do đó chúng tôi lựa chọn thời gian hấp phụ là 60 phút cho các thí nghiệm tiếp theo.



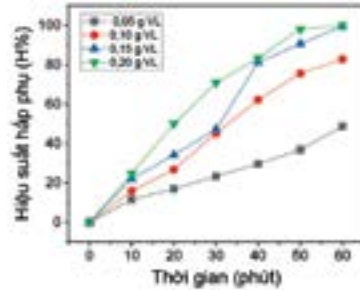
Hình 2. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của hiệu suất hấp phụ theo thời gian



Hình 3. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của dung lượng hấp phụ theo thời gian

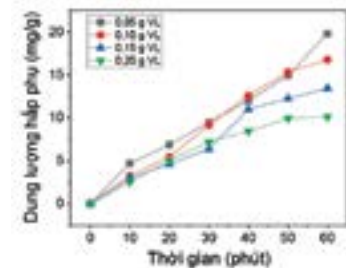
3.2.2. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu

Để khảo sát ảnh hưởng của khối lượng vật liệu, chúng tôi đã thực hiện với các khối lượng $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTS}$ là 0,05; 0,10; 0,15 và 0,20g với 100ml dung dịch CR 20mg/l trong thời gian 1 giờ. Kết quả được trình bày ở Bảng 2, Hình 4 và Hình 5.



Hình 4. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của hiệu suất hấp phụ theo các khối lượng vật liệu khảo sát

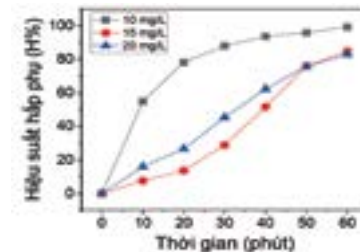
Kết quả ở Hình 4 cho thấy hiệu suất hấp phụ sau 60 phút của các lượng vật liệu khảo sát có sự khác nhau. Khi khối lượng vật liệu tăng từ 0,05 - 0,15g thì hiệu suất hấp phụ cũng tăng dần từ 48,9 - 99,6%. Tuy nhiên, khi tăng khối lượng vật liệu lên 0,20g thì hiệu suất hấp phụ tăng lên không đáng kể, đạt giá trị là 99,8%. Ngược lại, khi tăng khối lượng vật liệu thì dung lượng hấp phụ sau 60 phút có sự giảm xuống. Dung lượng hấp phụ tương ứng với các khối lượng vật liệu khảo sát 0,05; 0,10; 0,15 và 0,20g lần lượt là 19,8; 16,8; 13,4 và 10,1mg/g.



Hình 5. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của dung lượng hấp phụ theo khối lượng vật liệu

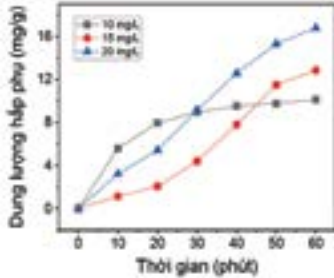
3.2.3. Ảnh hưởng của nồng độ chất màu

Để khảo sát ảnh hưởng của nồng độ chất màu đến quá trình hấp phụ, chúng tôi đã tiến hành thí nghiệm hấp phụ 0,10g vật liệu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTS}$ với 100ml dung dịch CR ở các nồng độ 10, 15 và 20mg/l trong thời gian 1 giờ. Kết quả được trình bày ở Bảng 3, Hình 6 và Hình 7.



Hình 6. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của hiệu suất hấp phụ vào nồng độ chất màu

Kết quả ở Hình 6 cho thấy đối với dung dịch CR nồng độ 10mg/l hiệu suất hấp phụ tăng nhanh sau 10 phút và đạt giá trị 54,7%, sau 40 phút thì hiệu suất hấp phụ đạt 93,6% và sau 60 phút, quá trình hấp phụ gần như diễn ra hoàn toàn với hiệu suất hấp phụ là 99,8%. Khi nồng độ dung dịch CR tăng lên 15 và 20mg/l thì hiệu suất hấp phụ tăng dần theo thời gian và đạt giá trị tương ứng là 84,8 và 82,9%. Như vậy hiệu suất hấp phụ giảm khi tăng nồng độ dung dịch chất màu CR.



Hình 7. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của dung lượng hấp phụ vào nồng độ chất màu

Kết quả ở Hình 7 cho thấy dung lượng hấp phụ sau 60 phút tăng lên khi tăng nồng độ dung dịch CR. Dung lượng hấp phụ tương ứng với các nồng độ khảo sát 10, 15 và 20mg/l lần lượt là 10,1; 12,8 và 16,8mg/g.

Bảng 2. Khả năng hấp phụ chất màu CR của Fe₂O₃/CTS ở các khối lượng vật liệu khác nhau

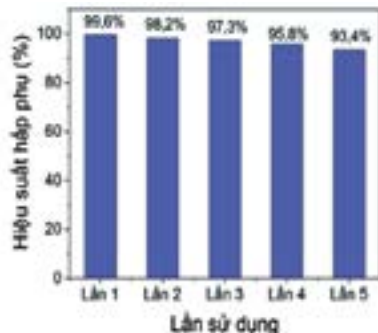
| Thời gian (phút) | 0,05 g vật liệu | | | | 0,10 g vật liệu | | | |
|------------------|-----------------|-----------------------|-------|----------|-----------------|-----------------------|-------|----------|
| | A ₁ | C ₁ (mg/l) | H (%) | q (mg/g) | A ₂ | C ₂ (mg/l) | H (%) | q (mg/g) |
| 0 | 0,533 | 20,2 | 0,0 | 0,0 | 0,533 | 20,2 | 0,0 | 0,0 |
| 10 | 0,472 | 17,9 | 11,6 | 4,7 | 0,449 | 17,0 | 16,0 | 3,2 |
| 20 | 0,444 | 16,8 | 16,9 | 6,8 | 0,392 | 14,8 | 26,8 | 5,4 |
| 30 | 0,41 | 15,5 | 23,4 | 9,5 | 0,295 | 11,1 | 45,3 | 9,2 |
| 40 | 0,377 | 14,2 | 29,7 | 12,0 | 0,206 | 7,7 | 62,2 | 12,6 |
| 50 | 0,339 | 12,8 | 36,9 | 14,9 | 0,135 | 4,9 | 75,7 | 15,3 |
| 60 | 0,276 | 10,3 | 48,9 | 19,8 | 0,097 | 3,5 | 82,9 | 16,8 |

| Thời gian (phút) | 0,15 g vật liệu | | | | 0,20 g vật liệu | | | |
|------------------|-----------------|-----------------------|-------|----------|-----------------|-----------------------|-------|----------|
| | A ₃ | C ₃ (mg/l) | H (%) | q (mg/g) | A ₄ | C ₄ (mg/l) | H (%) | q (mg/g) |
| 0 | 0,533 | 20,2 | 0,0 | 0,0 | 0,533 | 20,2 | 0,0 | 0,0 |
| 10 | 0,417 | 15,8 | 22,1 | 3,0 | 0,403 | 15,2 | 24,7 | 2,5 |
| 20 | 0,353 | 13,3 | 34,2 | 4,6 | 0,27 | 10,1 | 50,0 | 5,1 |
| 30 | 0,285 | 10,7 | 47,2 | 6,4 | 0,16 | 5,9 | 70,9 | 7,2 |
| 40 | 0,105 | 3,8 | 81,4 | 11,0 | 0,094 | 3,3 | 83,5 | 8,4 |
| 50 | 0,056 | 1,9 | 90,7 | 12,2 | 0,017 | 0,4 | 98,1 | 9,9 |
| 60 | 0,009 | 0,07 | 99,6 | 13,4 | 0,008 | 0,03 | 99,8 | 10,1 |

Bảng 3. Khả năng hấp phụ chất màu CR của Fe₂O₃/CTS đối với các dung dịch CR có nồng độ khác nhau

| Thời gian (phút) | Dung dịch CR 20mg/l | | | | Dung dịch CR 15mg/l | | | | Dung dịch CR 10mg/l | | | |
|------------------|---------------------|-----------------------|-------|----------|---------------------|-----------------------|-------|----------|---------------------|-----------------------|-------|----------|
| | A ₁ | C ₁ (mg/l) | H (%) | q (mg/g) | A ₂ | C ₂ (mg/l) | H (%) | q (mg/g) | A ₃ | C ₃ (mg/l) | H (%) | q (mg/g) |
| 0 | 0,533 | 20,23 | 0,0 | 0,0 | 0,401 | 15,15 | 0,0 | 0,0 | 0,272 | 10,19 | 0,0 | 0,0 |
| 10 | 0,449 | 17,00 | 16,0 | 3,2 | 0,371 | 14,00 | 7,6 | 1,2 | 0,127 | 4,61 | 54,7 | 5,6 |
| 20 | 0,392 | 14,80 | 26,8 | 5,4 | 0,347 | 13,07 | 13,7 | 2,1 | 0,065 | 2,23 | 78,1 | 8,0 |
| 30 | 0,295 | 11,07 | 45,3 | 9,2 | 0,287 | 10,77 | 28,9 | 4,4 | 0,039 | 1,23 | 88,0 | 9,0 |
| 40 | 0,206 | 7,65 | 62,2 | 12,6 | 0,198 | 7,34 | 51,5 | 7,8 | 0,024 | 0,65 | 93,6 | 9,5 |
| 50 | 0,135 | 4,92 | 75,7 | 15,3 | 0,102 | 3,65 | 75,9 | 11,5 | 0,018 | 0,42 | 95,9 | 9,8 |
| 60 | 0,097 | 3,46 | 82,9 | 16,8 | 0,067 | 2,30 | 84,8 | 12,8 | 0,009 | 0,07 | 99,3 | 10,1 |

Khả năng tái sử dụng của vật liệu sau khi đã hấp phụ được xem là một trong những yếu tố quan trọng để ứng dụng trong thực tế. Vật liệu Fe₂O₃/CTS cũng đã được nghiên cứu khả năng tái sử dụng sau 5 lần. Tiến hành hấp phụ 100ml dung dịch CR 20mg/l với 0,15g vật liệu Fe₂O₃/CTS. Sau khi hấp phụ CR, vật liệu được rửa giải bằng ethanol 5-6 lần, sau đó tiến hành sấy đông khô chân không ở -20°C trong 12 giờ. Tiếp tục quá trình hấp phụ CR với vật liệu Fe₂O₃/CTS đã được rửa giải và quá trình này được lặp lại 5 lần, kết quả được trình bày ở Hình 8.



Hình 8. Hiệu suất hấp phụ CR lên vật liệu Fe₂O₃/CTS qua các lần tái sử dụng

Kết quả cho thấy, hiệu suất hấp phụ qua các lần tái sử dụng là khá cao, giảm nhẹ từ 99,6% ở lần 1 xuống 98,2% ở lần 2; 97,3%; 95,8% và 93,4% tương ứng ở các lần tái sử dụng tiếp theo, từ lần thứ 3 - 5. Kết quả trên cho thấy vật liệu Fe_2O_3/CTS qua năm lần hấp phụ thay đổi rất ít khả năng hấp phụ CR. Điều này chứng tỏ, vật liệu Fe_2O_3/CTS có độ bền cao, tái sử dụng tốt và có tiềm năng trong ứng dụng làm vật liệu hấp phụ phẩm nhuộm hữu cơ.

IV. KẾT LUẬN

Vật liệu $Fe_2O_3/chitosan$ đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt. Kết quả đặc trưng vật liệu cho thấy các hạt cầu $Fe_2O_3/chitosan$ có cấu trúc rỗng được tạo thành bởi các sợi polymer chitosan. Các hạt nano Fe_2O_3 tồn tại ở dạng $\alpha-Fe_2O_3$, có tính thể cao và phân bố trên bề mặt sợi chitosan. Vật liệu $Fe_2O_3/chitosan$ có khả năng hấp phụ Congo Red với hiệu suất và dung lượng hấp phụ lớn. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ đã được khảo sát bao gồm thời gian, khối lượng vật liệu và nồng độ chất màu. Kết quả đánh giá khả năng tái sử dụng cho thấy vật liệu $Fe_2O_3/chitosan$ có hiệu suất tái sử dụng cao và là vật liệu tiềm năng trong ứng dụng xử lý dung dịch chất màu hữu cơ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Wang M, Ma Y, Sun Y, Hong SY, Lee SK, Yoon B, et al. *Hierarchical Porous Chitosan Sponges as Robust and Recyclable Adsorbents for Anionic Dye Adsorption*. Sci Rep. 2017;7:10854.
- [2]. Mondal AK, Rabeya T, Asad MA. *Removal of methylene blue from wastewater using Fe_2O_3 as an adsorbent*. Indian J Adv Chem Sci. 2018;6(4):200–4.
- [3]. Liu B, Wang D, Li H, Wang L, Zhang L. *As (III) removal from aqueous solution using $\alpha-Fe_2O_3$ -impregnated chitosan beads*. Int Conf Digit Manuf Autom. 2010;1:289–92.
- [4]. Aizat MA, Aziz F. *Chitosan Nanocomposite Application in Wastewater Treatments*. Nanotechnology in Water and Wastewater Treatment: Theory and Applications. Elsevier Inc.; 2019. 243–265.
- [5]. Altun T. *Cr (VI) removal using Fe_2O_3 -chitosan-cherry kernel shell pyrolytic charcoal composite beads*. Environ Eng Res. 2020;25(3):426–38.
- [6]. Broujeni BR, Nilchi A, Hassani AH, Saberi R. *Preparation and characterization of chitosan/ Fe_2O_3 nano composite for the adsorption of thorium (IV) ion from aqueous solution*. Water Sci Technol. 2018;78:708–19.
- [7]. Al-Anber MA, Al-Quaisi W. *The Applicability of Fe(III)-Chitosan Complex for the Sorption of Single-Phase Acid Blue-15 Dye from Water*. J Environ Pollut Manag. 2019;2(1):105–17.
- [8]. Patnaik S, Mishra PC, Nayak RN, Giri AK. *Removal of Fluoride from Aqueous Solution Using Chitosan-Iron Complex*. J Anal Bioanal Tech. 2016;7(4):1–7.
- [9]. Jia J, Du P. *Preparation of $TiO_2/Fe_2O_3/Chitosan$ Nanocomposite Films and Its Photocatalytic Degradation of Rhodamine B*. J. Asian J Chem. 2015;27(5):1889–93.
- [10]. Dang NTT, Chau TTL, Duong H Van, Le HT, Tran TT Van, Le TQ, et al. *Water-soluble chitosan-derived sustainable materials: Towards filaments, aerogels, microspheres, and plastics*. Soft Matter. 2017;13(40):7292–9.
- [11]. Đặng Thị Thanh Nhân, Trương Thị Đơn, Lê Quốc Thắng, Trần Đông Tiến, Lê Lâm Sơn. *Nghiên cứu tổng hợp và đặc trưng hạt cầu xốp $Fe_2O_3/chitosan$* . Tạp chí Xúc tác và Hấp phụ Việt Nam. 2021;1:74–8.
- [12]. Tadic M, Trpkov D, Kopanja L, Vojnovic S, Panjan M. *Hydrothermal synthesis of hematite $\alpha-Fe_2O_3$ nanoparticle forms: Synthesis conditions, structure, particle shape analysis cytotoxicity and magnetic properties*. J Alloys Compd. 2019;792:599–609. ❖

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế trong nhiệm vụ mã số T23-TN-02.

Phản biện: TS NGUYỄN MẬU THÀNH

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO HỆ VẬT LIỆU NANOCOMPOSITE NiO/CHITOSAN SỬ DỤNG DỊCH CHIẾT VỎ MĂNG CỤT ỨNG DỤNG LÀM VẬT LIỆU KHÁNG KHUẨN

LÊ THU THỦY¹, PHẠM HÀ NGÂN¹, BÙI TIẾN TRINH¹, NGUYỄN THÀNH TRUNG¹,
VŨ THỊ MINH CHÂU², NGUYỄN THỊ HƯƠNG³

1. Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Hà Nội

2. Trung tâm Nhiệt đới Việt Nga, chi nhánh phía Nam

3. Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự

SUMMARY:

RESEARCH ON NANOCOMPOSITE NiO/CHITOSAN SYSTEMS USING EXTRACT FROM GARCINIA MANGOSTANA L. FOR EVALUATE ANTIBACTERIAL ABILITY

Research on manufacturing NiO/Chitosan nanocomposite material systems extracted from mangosteen peel for antibacterial material is a new direction. With the goal of manufacturing NiO/Chitosan nanocomposite system, evaluating the antibacterial ability and determining the minimum inhibitory concentration (MIC). The results are shown on the SEM, TEM, IR creating NiO/Chitosan nanocomposite systems. These systems were tested against bacterial along with gram-positive (Bacillus subtilise), gram-negative (Escherichia coli) bacteria and determined the minimum inhibitory concentration (MIC) are both 0.5mg/ml.

Keywords: Nanocomposite NiO/Chitosan, chitosan, nanocomposite, MIC.

I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Công nghệ nano là một trong những lĩnh vực khoa học được quan tâm nghiên cứu trong những năm gần đây do hiệu ứng bề mặt gây ra bởi kích thước nhỏ của chúng. Nghiên cứu tổng hợp các hạt nano kim loại nhằm khám phá các tính chất cũng như khả năng ứng dụng của chúng trong nhiều lĩnh vực như: điện tử, xúc tác và y sinh học... các kim loại quý như bạch kim, vàng và bạc thường được ứng dụng khá hiệu quả trong các lĩnh vực nêu trên[4, 5]. Tuy nhiên, do giá thành cao nên việc sản xuất chúng với số lượng lớn, để ứng dụng rộng rãi là kém khả thi. Nhằm giải quyết vấn đề đó, niken nano được xem là lựa chọn tối ưu do giá thành rẻ, khả năng dẫn điện, nhiệt, quang học, hoạt tính xúc tác và kháng khuẩn tương đối tốt,... so với các vật liệu nano kim loại khác, việc tổng hợp niken nano (NiO) lại là chất khó bị oxi hóa, rẻ tiền hơn bạc nên việc sử dụng NiO hiện đang là hướng quan tâm.

Có rất nhiều phương pháp khác nhau để tổng hợp các hạt nano niken trong đó sử dụng dịch chiết xuất thực vật (vỏ quả măng cụt...) đóng một vai trò quan trọng bởi ít tốn kém, thân thiện với môi trường, hạn chế gây ra các tác hại không mong muốn khi ứng dụng và không liên quan đến

chất độc hại, đây là phương pháp tổng hợp được các hạt nano sạch, an toàn[3].

Chitosan (CS) là một polymer sinh học, là một chất tạo màng sinh học được chế tạo từ quá trình deacetyl hóa chitin bằng kiềm đặc, được tạo thành từ các phân tử glucosamine. Chitosan có khả năng phân hủy sinh học, rẻ tiền, không gây độc môi trường, có hoạt tính kháng khuẩn, kháng nấm, khả năng ổn định kích thước hạt và hạn chế quá trình oxy hóa. Hơn nữa, chitosan đã nổi lên như một chất kháng khuẩn và kháng vi-rút do mang điện tích dương giúp nó bám dính vào các bề mặt tích điện âm và tương tác với các polyanion để tạo thành cấu trúc gel[1].

Các dịch chiết xuất từ thực vật có chứa các nhóm chất polysaccharit, hợp chất polyphenol, polyancol, vitamin, acid amin, alkaloids, terpenoids được tiết ra từ cây[2, 3]. Vỏ quả măng cụt làm nguồn nguyên liệu để thu được dịch chiết ứng dụng trong quá trình tổng hợp nano NiO, dịch chiết sẽ được làm tác nhân phản ứng[3]. Cây măng cụt có tên khoa học là *Garcinia mangostana L.*, được trồng nhiều ở các tỉnh miền Đông Nam Bộ và đồng bằng sông Cửu Long. Thành phần chính của vỏ đã được xác định là một loạt xanthon mà

những chất chính là mangostin, a-mangostin, b-mangostin, g-mangostin, các isomangostin, normangostin, bên cạnh trioxyxanthon, pyranoxanthon, dihydroxy methyl butenyl xanthon, trihydroxy methyl butenyl xanthon, pyrano xanthenon, polyancol...[3], đặc biệt là polyancol có khả năng tạo chất kết dính trong quá trình tạo vật liệu. Chúng

cho phép tổng hợp được các vật liệu với quy mô lớn và hạn chế các tạp chất hoá học.

Mục tiêu của nghiên cứu này là tổng hợp nanocomposit NiO/Chitosan và đánh giá đặc trưng cấu trúc của hệ và đánh giá khả năng kháng khuẩn, nồng độ ức chế tối thiểu (MIC) đối với vi khuẩn gram âm (*E.Coli*), gram dương (*Bacillus subtilis*).

II. THỰC NGHIỆM

2.1. Hoá chất và thiết bị

Hoá chất: Niken nitrat hexahydrat $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, acid acetic, ethanol.

Dung dịch amoni hydroxit (NH_4OH) 25-28%. Dung dịch chitosan 1%: 0,5g chitosan được phân tán trong 50ml dung dịch acid acetic 1N và siêu âm trong 15 phút.

Các chủng vi sinh vật nghiên cứu khảo sát: gram âm (*E. coli* ATCC 25922), gram dương (*Bacillus subtilis* ATCC 9/58).

Các hoá chất sử dụng trong nghiên cứu đánh giá khả năng kháng khuẩn của vật liệu: môi trường làm giàu có chứa các dinh dưỡng và một số muối khoáng đã được sử dụng để nuôi cấy vi sinh.

Dịch chiết vỏ quả măng cụt được chuẩn bị theo quy trình sau: Vỏ quả măng cụt (*Garcinia mangostana* L.) được rửa sạch bằng nước khử ion, sấy khô ở nhiệt độ 60°C trong chân không, cắt nhỏ, cân 30g vỏ khô vào bình chiết và thêm 300ml etanol/nước (1:1, v/v), dịch chiết thu được sau thời gian chiết 60 phút được làm lạnh, lọc và bảo quản ở 8 - 10°C.

Thiết bị dùng trong chế tạo vật liệu: thiết bị siêu âm đầu dò Sonics & materials - VCX500; 500W, 20kHz, bếp khuấy từ gia nhiệt, máy đo pH, tủ sấy, các dụng cụ thủy tinh dùng để thực hiện phản ứng Thiết bị dùng trong đánh giá đặc trưng cấu trúc của vật liệu.

Thiết bị dùng trong đánh giá đặc trưng cấu trúc của vật liệu: máy đo nhiễu xạ tia X (PANalytical), thiết bị đo phổ hồng ngoại FTIR (Bruker), kính hiển vi điện tử quét.

2.2. Chế tạo hệ nanocomposit NiO/Chitosan

Bước 1: Quá trình tổng hợp nano NiO[4]

Lấy 50ml Nikel (II) nitrate hexahydrate ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) 0,1M được hòa tan bằng nước deion, bổ sung 50ml dịch chiết từ vỏ quả măng cụt trong điều kiện pH 8 ÷ 9 bằng dung dịch NH_3 25-28%.

Khuấy 15 phút, sau đó tiếp tục được siêu âm (50W, 20kHz) trong 1 giờ. Hỗn hợp được li tâm 20 phút với tốc độ 7000 vòng/phút, thu được sản phẩm là chất rắn dạng keo, sản phẩm tiếp tục được rửa lại 2-3 lần bằng nước cất khi pH dịch sau li tâm đạt trung tính. Sấy 100°C trong 2 giờ, cuối cùng nung sản phẩm thu được nano NiO tại 450°C trong 4 giờ.

Bước 2: Chế tạo hệ nanocomposite NiO/Chitosan[5].

Chuẩn bị dung dịch chitosan: Cân 0,5g chitosan hòa tan vào 50ml acetic acid 1M, hỗn hợp được hoà tan trong

6 giờ bằng máy khuấy từ thu được dung dịch 1% chitosan/ acid acetic[5].

Tổng hợp hệ nano composite NiO/Chitosan: Bổ sung 2,5g nano NiO được tổng hợp được vào dung dịch chitosan ở các nồng độ khảo sát khác nhau. Hỗn hợp tiếp tục được siêu âm 30 phút ở 60°C. Sản phẩm cuối thu được được làm khô trên đĩa Petri thủy tinh ở 60°C trong 24 giờ.

2.3. Đánh giá khả năng kháng khuẩn của vật liệu

- Chuẩn bị đĩa thạch dinh dưỡng: Đĩa thạch dinh dưỡng được chuẩn bị bằng cách sử dụng 37,0gam môi trường thạch dinh dưỡng được hòa tan trong 1.000ml nước cất, và sau đó hấp ở nhiệt độ 121°C trong 20 phút.

- Môi trường thạch dinh dưỡng được đổ vào các đĩa Petri vô trùng, để đông đặc, dùng để nuôi cấy các chủng vi khuẩn và đánh giá khả năng sống sót của vi sinh vật bám dính trên mẫu:

+ Rắc mẫu vật liệu thử nghiệm NiO/Chitosan và mẫu vật liệu so sánh Chitosan lên trên các đĩa petri có chứa môi trường dinh dưỡng, qua đó đánh giá khả năng sống sót của vi sinh vật thử nghiệm sau 72 giờ quan sát.

+ Phương pháp thử nghiệm: cho một lượng mẫu kiểm tra vào các ống ependof. Hút huyền phù vi sinh vật vào các ống ependof có chứa mẫu thử và lắc đều trong vòng 20 phút, sau đó hút 1 lượng nhỏ dịch vi sinh vật trải đều lên các đĩa petri có chứa môi trường để đánh giá khả năng diệt vi sinh vật của mẫu thử. Các mẫu được ủ trong tủ ấm 37°C trong vòng 24 giờ đến 72 giờ[8].

- Thử nghiệm xác định đường kính vòng kháng khuẩn:

+ Hòa tan trong 1ml dimethyl sulfoxide 10%) để thu được dung dịch 200µg/ml.

+ Sử dụng một lỗ khoan bằng nút chai bằng thép vô trùng, các giếng có đường kính 5 ± 1 mm được tạo ra trong mỗi đĩa Petri trong điều kiện vô trùng.

+ Sau đó, 100µl CS hoặc NiO/CS được phân tán trong dung dịch dimethyl sulfoxide 10% và 100µl kháng sinh tiêu chuẩn Ampicillin (1mg/ml) được sử dụng làm chất chuẩn được đưa vào các giếng.

+ Các đĩa được ủ ở 37°C trong 24 giờ. Sau thời gian ủ bệnh, vùng ức chế xung quanh giếng được đo bằng thước cặp Vernier hình học.

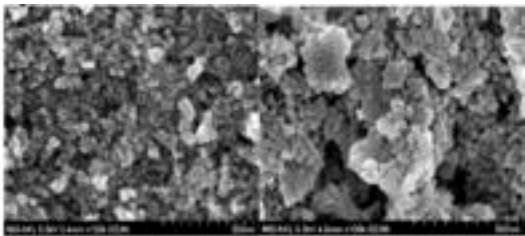
2.4. Xác định nồng độ ức chế tối thiểu (MIC) của vật liệu NiO/CS

Nồng độ ức chế tối thiểu (MIC) của vật liệu NiO/CS được tiến hành với 02 loại vi khuẩn gram âm (*E. coli* ATCC 25922), gram dương (*Bacillus subtilis* ATCC 9/58) bằng phương pháp khuếch tán đĩa [7, 8].

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

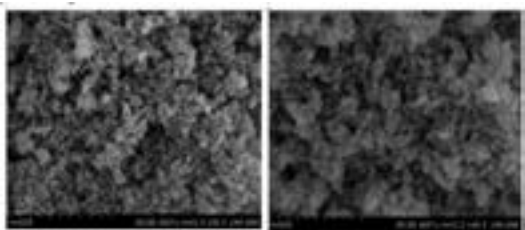
3.1. Kết quả đánh giá hình thái học bề mặt của các hạt nano NiO tổng hợp được ở các hệ dung môi chiết

Vật liệu nano NiO tổng hợp được khi sử dụng hệ dung môi chiết H₂O:ethanol với tỷ lệ 1:1 cho thấy vật liệu thu được có kích thước hạt nhỏ, các hạt nano NiO thu được khi sử dụng hệ dung môi chiết 1:1 (Hình 3.1).



Hình 3.1. Kết quả khảo sát hình thái học của nano NiO tổng hợp được bằng phương pháp đồng kết tủa ở hệ dung môi chiết H₂O:ethanol với tỷ lệ 1:1.

Các hạt nano NiO có hình thái bề mặt rõ ràng, cơ bản dạng cầu, sự phân bố hạt nano NiO đồng đều, các hạt NiO thu được chưa thể hiện rõ được ranh giới hạt thông qua chụp ảnh SEM. Khi nung các hạt NiO/CS ở nhiệt độ nung 450°C trong 4 giờ, kết quả được thể hiện trên Hình 3.2.



Hình 3.2. Ảnh SEM của nano NiO/CS ở nhiệt độ nung 450°C, 4h

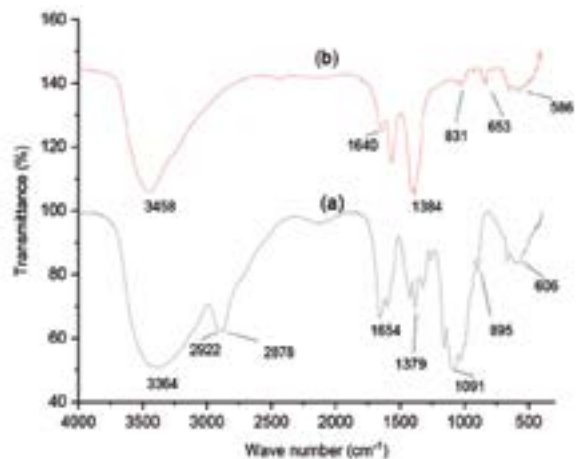
Vật liệu nano NiO tổng hợp được khi nung với thời gian là 4 giờ cho thấy, các hạt nano NiO thu được khi sử dụng thời gian nung là 4 giờ cho sự phân bố hạt nano NiO đồng đều kích thước hạt.

3.2. Đánh giá tính chất cấu trúc đặc trưng của hệ nano nanocomposite NiO/chitosan

Sau khi khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ hàm lượng chitosan, đánh giá đặc trưng cấu trúc của hệ vật liệu NiO/CS (10%) bằng các phương pháp phân tích công cụ gồm: FT- IR, TEM.

Mẫu vật liệu nghiên cứu NiO/CS được thêm vào huyền phù thạch với nồng độ (3; 2; 1; 0,5; 0,4 và 0,3mg/ml) và làm lạnh cho đến khi tạo thành gel. Các đĩa được ủ ở 37°C/24 giờ [7]. Sau đó, MIC của NiO/CS được xác định bằng mắt thường và MIC là nồng độ NiO/CS thấp nhất ức chế hoàn toàn sự phát triển nhìn thấy được [7, 8].

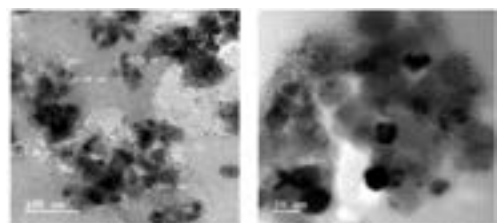
Kết quả phân tích phổ IR tại Hình 3.3 cho thấy, với cả hai mẫu nghiên cứu có sự xuất hiện của các đỉnh hấp phụ khoảng 3.364cm⁻¹ và 3.458cm⁻¹, tương ứng với nhóm OH và dao động kéo giãn của nhóm tự do -NH₂. Pic tại số sóng 1.643cm⁻¹ là dao động của liên kết nhóm H-O của các phân tử nước hấp phụ vật lý trên bề mặt vật liệu, đỉnh ở 1.091cm⁻¹ cho biết dao động kéo dài của C - O - C trong đường tròn glucosid.



Hình 3.3. Phổ FT-IR chitosan (a) và mẫu NiO/CS (b)

Phổ FTIR của NiO/CS (Hình 3.3.b) cho thấy các pic đặc trưng của chitosan lần lượt tại các số sóng 1.598 và 1.384cm⁻¹, tương ứng với dao động uốn của N-H trong NH₂. Ngoài ra, tại Hình 3.2.b đã xuất hiện các pic đặc trưng cho liên kết Ni-O trong NiO tại các số sóng 586cm⁻¹, điều đó cho thấy sự có mặt của các thành phần NiO và chitosan trong hệ vật liệu nanocomposite chế tạo được.

Để nghiên cứu so sánh, đánh giá với kết quả xác định phân bố cỡ hạt của hệ đề tài đã tiến hành chụp ảnh TEM, điều này được thể hiện trên Hình 3.4.



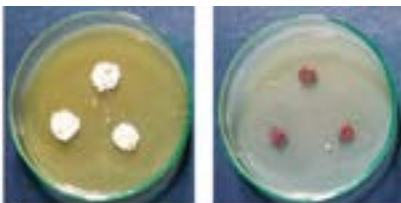
Hình 3.4. Ảnh TEM của mẫu NiO/CS (10%)

Vậy đã khẳng định các hạt Nanocomposit NiO hình cầu được phân bố trên nền chitosan nằm trong khoảng từ 14 đến 30nm.

3.3. Đánh giá khả năng kháng khuẩn của vật liệu nanocomposite NiO/Chitosan

Khảo sát khả năng kháng khuẩn của vật liệu nền Chitosan và NiO/CS thông qua việc rắc điểm mẫu thử lên đĩa đã được cấy các chủng vi sinh vật kiểm định, kết quả được đánh giá thông qua khả năng sống sót của vi khuẩn khi tiếp xúc mẫu sau 72 giờ quan sát.

Sau 72 giờ ủ, khi quan sát thấy cả 2 đĩa petri đều không thấy có vi khuẩn hay nấm mốc phát triển trên bề mặt môi trường dinh dưỡng. Điều này chứng tỏ cả 2 mẫu thử đều có khả năng diệt các tế bào vi khuẩn cũng như nấm mốc khi bám dính mẫu.

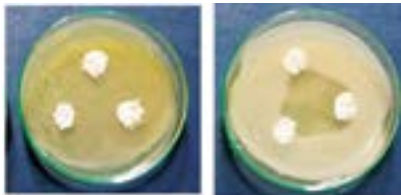


Chitosan

NiO/Chitosan

Hình 3.5. Khảo sát khả năng sống sót của vi sinh vật

Tiếp đó khảo sát khả năng kháng khuẩn của vật liệu nền CS và NiO/CS thông qua việc rắc điểm mẫu thử lên đĩa đã được cấy các chủng vi sinh vật kiểm định (*E.coli* và *Bacillus subtilis*) được thể hiện trên Hình 3.6 và 3.7.

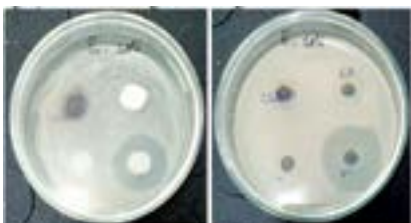


E.coli

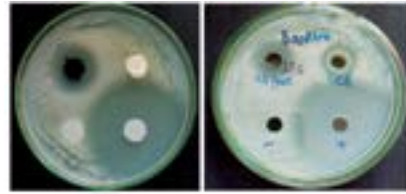
Bacillus subtilis

Hình 3.6. Thử nghiệm rắc mẫu Chitosan đối với 2 chủng vi khuẩn

Kết quả khảo sát đối với chất nền Chitosan cho thấy, Chitosan có khả năng ức chế đối với *Bacillus subtilis*, trong khi đối với hai vi sinh vật thử nghiệm khác là *E.coli* thì vật liệu thử nghiệm hầu như không có khả năng ức chế.



Hình 3.7. Khảo sát khả năng kháng khuẩn của NiO/CS đối với *E.coli*

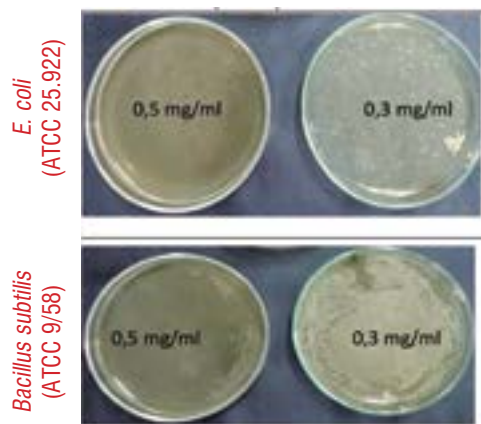


Hình 3.8. Khảo sát khả năng kháng khuẩn của NiO/CS đối với *Bacillus subtilis*

Kết quả cho thấy mẫu NiO/CS có khả năng ức chế tốt nhất với chủng vi khuẩn *Bacillus subtilis* (Hình 3.7) và *E.coli* (Hình 3.8) tốt. Tại điểm rắc mẫu NiO/CS trên đĩa có cấy 02 vi sinh vật khảo sát đều tạo thành vùng trong xung quanh mẫu (vùng vô khuẩn).

3.4. Xác định nồng độ ức chế tối thiểu (MIC) của vật liệu NiO/Chitosan

Xác định nồng độ kháng khuẩn của vật liệu nano composite NiO/CS được nghiên cứu trong khoảng nồng độ 0,3 - 2mg/ml. Xác định MIC là xác định nồng độ NiO/CS thấp nhất ức chế hoàn toàn sự phát triển mà có nhìn thấy được bằng mắt thường. Kết quả xác nhận nồng độ ức chế MIC của hệ nanocomposite NiO/CS được cho tại Hình 3.9.



Hình 3.9. Nồng độ kháng khuẩn tối thiểu MIC của mẫu NiO/CS

Tại nồng độ 0,3mg/ml sự phát triển của vi khuẩn *E.coli* giảm rõ rệt, tuy nhiên phải đến nồng độ 0,5mg/ml cho thấy hầu như không xuất hiện các khuẩn lạc trên bề mặt đĩa thạch. Từ đó cho thấy giá trị MIC khảo sát đối với vi khuẩn *E.coli* là 0,5mg/ml. Tương tự như quá trình khảo sát đối với vi khuẩn *Bacillus subtilis* cũng là 0,5/ml.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Đặng Xuân Dự, Nguyễn Văn Lợi (2020). Chế tạo đồng nano sử dụng chitosan làm chất ổn định và khảo sát hoạt tính kháng nấm. Tạp chí Công thương.

- [2]. Nguyễn Diệu Liên Hoa, Hà Diệu Ly và Nguyễn Thị Lệ Thu (2019). *Thành phần hóa học và hoạt tính sinh học của họ măng cụt (Guttiferae)*. Nxb. Đại học quốc gia tp. Hồ Chí Minh.
- [3]. Nguyễn Trí Hiếu, Hà Diệu Ly, Phạm Đình Hùng & Nguyễn Diệu Liên Hoa(2009). *Cô lập và xác định cấu trúc năm dẫn xuất xanthol từ vỏ trái măng cụt (Garcinia mangostana)*. Tạp chí Dược học,400(8), 18-22.
- [4]. Zorkipli NNM, Kaus NHM and Mohamad AA (2016). *Synthesis of NiO Nanoparticles through Sol-gel Method*. Procedia Chemistry.
- [5]. Karthik K, Shashank M, Revathi V, et al (2018). *Facile microwave-assisted green synthesis of NiO nanoparticles from Andrographis paniculata leaf extract and evaluation of their photocatalytic and anticancer activities*. Molecular Crystals and Liquid Crystals.
- [6]. Olajire AA and Mohammed AA (2020). *Green synthesis of nickel oxide nanoparticles and studies of their photocatalytic activity in degradation of polyethylene films*. Advanced Powder Technology.
- [7]. Abdolmohammad-Zadeh H, Ayazi Z and Naghdi Z, “Nickel oxide/chitosan nano-composite as a magnetic adsorbent for pre-concentration of Zn(II) ions,” Journal of Magnetism and Magnetic Materials 2019; 488: 165311. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165311>.
- [8]. S. M. Magaña, P. Quintana, D. H. Aguilar, J. A. Toledo, C. Ángeles-Chávez, M. A. Cortés et al (2008), “Antibacterial activity of montmorillonites modified with silver”, J. Mol. Catal. A: Chem. 281 192-199. ❖

Phản biện: TS NGUYỄN TRỌNG HIỆP

HOAN NGHĨNH BẠN ĐỌC PHÊ BÌNH BÁO!

NGHIÊN CỨU TIÊU CHUẨN CỦA DUNG DỊCH FORMALIN SỬ DỤNG SẢN XUẤT KEO UF CHẤT LƯỢNG CAO

NGUYỄN THỊ HÀ, NGUYỄN THANH SƠN
Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam

SUMMARY:

STUDY THE STANDARDS OF FORMALIN SOLUTION USED PRODUCING HIGH QUALITY UF ADHESIVE

High quality Urea-formaldehyde (UF) glue meeting environmental standards used for export wood production is an urgent issue for the artificial wood industry. Currently, there is almost shortage materials for producing high quality UF glue in the country. One of the reasons due to technological know-how is that starting materials have not been evaluated and selected. In this study, the influence of formaldehyde solution properties on the production of standard UF glue E0 was investigated. The research results have provided allowable limits on formalin solution standards as raw materials for UF glue production to meet input requirements for exported artificial wood.

I. GIỚI THIỆU

Đứng trước hiện trạng gỗ rừng tự nhiên ngày càng cạn kiệt, gỗ nhân tạo sử dụng keo UF đã và đang là một nguồn thay thế phổ biến trên thị trường. Việt Nam là nước có kim ngạch xuất khẩu gỗ lớn, đạt trên 15 tỷ USD/năm. Để đáp ứng được tiêu chuẩn chất lượng xuất khẩu, gỗ nhân tạo phải đáp ứng được những yêu cầu khắt khe của thế giới về yếu tố phát thải formaldehyt. Cụ thể, theo các nghiên cứu và các sản xuất đã được thực hiện:

- Keo UF sử dụng phải đạt yêu cầu chất lượng như sau:
 - + Hàm lượng formaldehyt tự do, max: 0,3%;
 - + Hàm lượng chất rắn: 50% - 55%;
- (1)

- + Thời gian gel hóa: 80 giây - 150 giây.
- Chất lượng tấm gỗ theo tiêu chuẩn E0 yêu cầu như sau:
 - + Hàm lượng phát thải formaldehyt, max: 0,5mg/l; (2)
 - + Độ bền kéo trượt màng keo, min: 0,6 MPa

Các lý thuyết về tổng hợp và thực tế ứng dụng chỉ ra rằng: dung dịch formalin là nguồn nguyên liệu chính. Những tính chất của nguyên liệu bao gồm: nồng độ dung dịch formalin (for), hàm lượng methanol, hàm lượng acid formic, hàm lượng paraformaldehyt có ảnh hưởng đến chất lượng keo UF.

II. THỰC NGHIỆM

1.1. Nguyên liệu chính

- Dung dịch formaldehyt 37% - 45%: sản xuất tại Việt Nam
- Urea 46% N: sản xuất tại Việt Nam
- Melamin: 99,8%; Hexamin: 99,8%; PVA: 99,8%: nhập khẩu từ Trung Quốc; dung dịch NH_3 : 25% sản xuất tại Việt Nam...

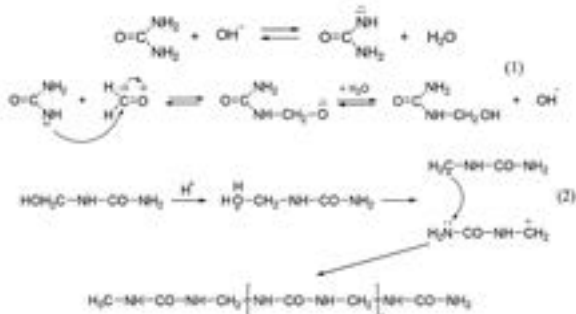
1.2. Thiết bị

- Bếp gia nhiệt khuấy từ 1.000ml 98 - II - B Magnetic Stiring Electric Sleeve;

- Bình cầu thủy tinh 2 cổ 1.000ml có nhám;
- Sinh hàn hồi lưu;
- Thiết bị đo quang phổ UV-Vis;
- Bình Decicator: $\varnothing = 300\text{mm}$;
- Bình định mức tối màu: 50ml;
- Một số dụng cụ cơ bản phòng thí nghiệm.

2.3. Cách tiến hành

Phản ứng giữa ure và formaldehyt tạo thành keo UF được mô tả qua cơ chế phản ứng sau đây:



Quá trình sản xuất keo UF gồm các giai đoạn chính sau đây: Giai đoạn 1: là giai đoạn methylol hóa trong môi trường kiềm. Nguyên liệu đầu formalin, ure và phụ gia được nạp vào thiết bị phản ứng và gia nhiệt đến 90°C, duy trì ở nhiệt độ này trong 1 giờ;

Giai đoạn 2: là phản ứng trùng ngưng ở nhiệt độ cao, trong môi trường acid. Duy trì hỗn hợp ở khoảng 90°C - 95°C trong môi trường phản ứng pH = 4,0 - 5,0 đến khi keo đạt độ nhớt mong muốn;

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ formalin

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ formalin đến chất lượng keo UF được trình bày trong Bảng 3.1.

Bảng 3.1: Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch formalin đến chất lượng keo UF

| Nồng độ For, % | F_{pt} , % | Hàm rắn, % | F_{pt} , mg/l | SS, MPa | T_g , s |
|----------------|---------------------|------------|------------------------|---------|-----------|
| 37 | 0,1 | 46,7 | 0,60 | 0,5 | 200 |
| 40 | 0,12 | 50,3 | 0,5 | 0,6 | 140 |
| 42 | 0,15 | 52,1 | 0,45 | 0,65 | 100 |
| 45 | 0,20 | 55,0 | 0,4 | 0,70 | 105 |

Kết quả nghiên cứu cho thấy: chỉ khi nồng độ dung dịch formalin trong khoảng 40% - 45%, keo UF mới đạt được hàm lượng chất rắn, thời gian gel hóa đạt yêu cầu (1). Gỗ nhân tạo sử dụng keo UF đạt tiêu chuẩn cơ lý về độ bền kéo trượt màng keo, hàm lượng phát thải formaldehyt thỏa mãn tiêu chuẩn E0. Kết quả này là do: khi nồng độ dung dịch formalin tăng, hàm lượng chất rắn trong keo tăng, hàm lượng nước trong keo giảm, làm cho quá trình sản xuất gỗ: lượng nước thoát ra nhanh hơn trong công đoạn ép nóng ít hơn. Kết quả tạo ra tấm gỗ có độ bền liên kết tốt, hàm lượng phát thải formaldehyt tự do thấp.

Nồng độ dung dịch formalin < 40% còn tạo keo UF có thời gian gel hóa cao, gây khó khăn cho quy trình sản xuất gỗ.

Nồng độ dung dịch formalin thích hợp cho quá trình tổng hợp keo UF đạt yêu cầu là: 40% - 45%.

3.2. Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng methanol

Kết quả nghiên cứu sự ảnh hưởng của hàm lượng methanol trong dung dịch formaldehyt đến chất lượng keo UF được trình bày trong Bảng 3.2.

Giai đoạn 3: là giai đoạn sử dụng các loại phụ gia tăng độ bền liên kết và giảm thiểu hàm lượng formaldehyt tự do: môi trường pH = 8,0, nhiệt độ 70°C;

Giai đoạn 4: là giai đoạn giảm sâu hàm lượng formaldehyt tự do và ổn định keo bằng việc bổ sung các loại phụ gia còn lại: môi trường pH = 8,0, nhiệt độ 70°C. Làm mát và phân tích, đánh giá chất lượng sản phẩm cuối cùng.

Các chỉ tiêu chất lượng sản phẩm keo được xác định bằng các phương pháp:

- Hàm lượng formaldehyt tự do (F_{td}): TCVN 11569-2016;
 - Hàm lượng chất rắn: ASTM D1582;
 - Thời gian gel hóa (T_g): dựa trên tiêu chuẩn ASTM D2471.
- Chất lượng gỗ sử dụng keo UF được xác định bằng các phương pháp:
- Độ bền kéo trượt màng keo (SS): TCVN 7756-9;
 - Hàm lượng phát thải formaldehyt theo (F_{pt}): ISO 12460-4:2016.

Tính chất của dung dịch formalin được xác định theo tiêu chuẩn cơ sở của Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam xây dựng.

Bảng 3.2: Ảnh hưởng của hàm lượng metanol đến chất lượng keo UF

| Hàm lượng methanol, % | F_{td} , % | F_{pt} , mg/l | SS, MPa | T_g , giây |
|-----------------------|---------------------|------------------------|---------|--------------|
| 1 | 0,15 | 0,8 | 0,8 | 200 |
| 2 | 0,15 | 0,7 | 0,75 | 165 |
| 2,5 | 0,15 | 0,5 | 0,7 | 100 |
| 5 | 0,15 | 0,4 | 0,65 | 90 |

Kết quả thử nghiệm cho thấy: hàm lượng methanol trong nguyên liệu đầu khoảng 2,5% - 5% là phù hợp để sản xuất keo UF chất lượng cao. Trong khoảng giá trị này, thời gian gel hóa của sản phẩm keo và hàm lượng phát thải formaldehyt của tấm gỗ được cải thiện. Methanol tồn tại trong keo giống như một chất dung môi, khi ép nóng trong quá trình sản xuất gỗ, tốc độ bay hơi methanol lùi cuốn theo formaldehyt tự do làm giảm thiểu hàm lượng phát thải formaldehyt của tấm gỗ. Tuy nhiên, hàm lượng methanol tự do càng cao, tốc độ đóng rắn keo càng nhanh gây ra hiện tượng giòn các mối liên kết, giảm độ bền kết dính. Điều này thể hiện ở giá trị độ bền kéo trượt màng keo. Hàm lượng methanol tăng từ 1% - 5%, độ bền kéo trượt màng keo giảm dần từ 0,8 xuống 0,65 MPa.

Để đảm bảo tiêu chuẩn của tấm gỗ, hàm lượng methanol trong nguyên liệu đầu cần được kiểm soát trong khoảng 2,5% - 5,0%.

3.3. Ảnh hưởng của hàm lượng acid formic

Kết quả nghiên cứu sự ảnh hưởng của hàm lượng acid formic đến chất lượng keo UF được trình bày trong Bảng 3.3.

Bảng 3.3: Ảnh hưởng của hàm lượng acid formic đến chất lượng keo UF

| Hàm lượng acid formic, % | F_{td} , % | F_{pp} , mg/l | SS, MPa |
|--------------------------|--------------|-----------------|---------|
| 0,001 | 0,1 | 0,4 | 0,7 |
| 0,002 | 0,15 | 0,5 | 0,65 |
| 0,003 | 0,6 | 1,6 | 0,4 |
| 0,004 | 1,2 | 2,1 | 0,3 |

Kết quả ở Bảng 3.3 cho thấy: hàm lượng acid formic trong khoảng 0,001% - 0,002% hàm lượng formaldehyt tự do trong keo đạt 0,1% - 0,15%, hàm lượng formaldehyt phát thải của tấm gỗ đạt 0,4 mg/l - 0,5 mg/l, độ bền kéo trượt màng keo 0,65 MPa - 0,7 MPa.

Khi hàm lượng acid formic $\geq 0,003\%$ hàm lượng formaldehyt tự do trong keo tăng lên 0,6% đến 1,2%; hàm lượng phát thải formaldehyt của tấm gỗ là $\geq 1,6$ mg/l vượt qua ngưỡng tiêu chuẩn phát thải E0; đồng thời tấm gỗ có độ bền liên kết rất kém.

Kết quả thử nghiệm này có thể được giải thích rằng: hàm lượng acid formic $\geq 0,003\%$, tốc độ phản ứng của quá trình tổng hợp keo diễn ra nhanh, thời gian phản ứng ngắn, không đủ điều kiện để phản ứng giữa ure và formaldehyt diễn ra hoàn toàn. Hàm lượng ure và formaldehyt cùng tồn dư trong keo tăng, do đó hàm lượng phát thải formaldehyt của tấm gỗ tăng.

Vi vậy, hàm lượng acid formic trong dung dịch formaldehyt cần $\leq 0,002\%$ để sản xuất keo UF đạt yêu cầu.

3.4. Ảnh hưởng của paraformaldehyt

Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng paraformaldehyt đến chất lượng keo UF được đưa ra trong Bảng 3.4.

Bảng 3.4: Ảnh hưởng của paraformaldehyt đến chất lượng keo UF

| Hàm lượng parafor, % | F_{td} , % | F_{pp} , mg/l | SS, MPa | Thời gian gel hóa, s |
|----------------------|--------------|-----------------|---------|----------------------|
| 0 | 0,1 | 0,4 | 0,75 | 100 |
| 0,05 | 0,15 | 0,5 | 0,6 | 110 |
| 0,1 | 0,35 | 0,8 | 0,3 | 170 |
| 0,2 | 0,4 | 1,0 | 0,25 | 200 |

Paraformaldehyt là thành phần có trong dung dịch formalin. Là sản phẩm ngưng tụ của 2 hay nhiều phân tử formaldehyt với nhau.

Kết quả nghiên cứu trên cho thấy, paraformaldehyt có mặt trong nguyên liệu đầu làm giảm chất lượng keo UF và gỗ. Paraformaldehyt trong dung dịch formalin là một chất

trở, không tham gia vào quá trình phản ứng tạo keo, không có tính kết dính. Sự tồn tại của nó trong sản phẩm keo gây cản trở liên kết của keo với vật liệu, giảm độ bền liên kết.

Quá trình ép nóng, dưới tác động của nhiệt độ và áp suất, các phân tử paraformaldehyt bị phân hủy ngược tạo thành formaldehyt tự do, là nguyên nhân làm tăng hàm lượng phát thải formaldehyt.

Hàm lượng paraformaldehyt trong dung dịch formalin cần $\leq 0,05\%$ để phù hợp cho sản xuất keo UF chất lượng cao.

III. KẾT LUẬN

Công trình nghiên cứu này xác định được tiêu chuẩn của dung dịch formalin cho sản xuất keo UF chất lượng cao, yêu cầu:

- Hàm lượng formaldehyt: 40% - 45%;
- Hàm lượng methanol: 2,5% - 5%;
- Hàm lượng acid formic: $\leq 0,002\%$;
- Hàm lượng paraformaldehyt: $\leq 0,05\%$.

Với nguyên liệu đầu vào formalin đạt tính chất như trên keo UF đạt chất lượng:

- Hàm lượng formaldehyt tự do: 0,1% - 0,15%;
- Hàm rắn: 50% - 55%;
- Thời gian gel hóa: 90 giây - 150 giây;

Tấm gỗ sử dụng keo UF trên đạt tiêu chuẩn phát thải formaldehyt E0 và tính chất cơ lý tương ứng:

- Hàm lượng phát thải formaldehyt, max: 0,4 - 0,5mg/l;
- Độ bền kéo trượt màng keo, min: 0,6 MPa - 0,8MPa;

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Nguyễn Thị Hà và cộng sự, 2020, Dự án sản xuất thử nghiệm: Hoàn thiện quy trình công nghệ tổng hợp keo Ure-formaldehyt (UF) và ure-melamin-formaldehyt (UMF) sử dụng trong ván ép đạt tiêu chuẩn xuất khẩu.
- [2]. Solt Pia et.al., 2019, *Technogical performance of formaldehyde-free adhesive alternatives for particleboard industry.*
- [3]. Keke Liu et.al, 2020, *Free formaldehyde reduction in urea-formaldehyde resin adhesive: Modifier addition effect and physicochemical property characterization*, "Reducing UF's formaldehyde" BioResources 15(2) 2339 – 2355. ❖

Phản biện: TS PHƯƠNG KỲ CÔNG

TỔNG HỢP VẬT LIỆU NANO NiFe_2O_4 VÀ ỨNG DỤNG QUANG XÚC TÁC PHÂN HỦY XANH METHYLENE

NGUYỄN MẬU THÀNH¹, NGUYỄN THANH BÌNH², NGUYỄN VĂN PHÚ²,
TRẦN THỊ KIM OANH³, MAI LINH ĐAN³, NGUYỄN NHO DŨNG^{4*}

1. Trường Đại học Quảng Bình

2. Viện Nghiên cứu Hạt nhân, Đà Lạt

3. Trường THCS số 2 Nam Lý, Quảng Bình

4. Trường Đại học Thể dục Thể thao Đà Nẵng

SUMMARY:

SYNTHESIS OF NANO NiFe_2O_4 AND ITS APPLICATION FOR PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF METHYLENE BLUE

In this study, nickel ferrite nanoparticles (NiFe_2O_4) were synthesized via hydrothermal method. X-ray diffraction confirmed the formation of inverse spinel ferrite with face centered cubic structure and the dimensions of the NiFe_2O_4 ranged from 20 to 70nm. Morphology is analysed by scanning electron microscopes (SEM). High specific surface area of $29.532 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ is obtained for nano-particles by nitrogen adsorption/desorption isotherms method. Photocatalytic properties of nanocatalyst NiFe_2O_4 for the photodegradation of methylene blue (MB) from aqueous solution were assessed by studying influential parameters, such as concentration of MB (30 mg/l), the temperature of the solution (30°C), amount of catalyst (0,02g), time of irradiance of UV light (5-80 min), and solution pH = 6. The results depicted that NiFe_2O_4 nanocatalyst has a satisfactory performance in photodegradation of MB pollutant under UV light.

Keywords: Nickel ferrite nano, hydrothermal method, photocatalytic, methylene blue.

I. MỞ ĐẦU

Nước sạch là thứ quý giá và vô cùng quan trọng đối với cuộc sống, nhưng các chất ô nhiễm đang làm thách thức lớn để có được nước sạch. Thuốc nhuộm và một số chất hữu cơ là những chất gây ô nhiễm chính cho nguồn nước. Các chất gây ô nhiễm nước thải chủ yếu đến từ các ngành công nghiệp như; dệt may, nhiếp ảnh, in ấn, sơn, da, thuốc trừ sâu và phân bón. Những chất gây ô nhiễm nước này gây nguy hiểm cho con người, động vật thủy sinh và vi sinh vật. Nó là mối đe dọa đối với hệ sinh thái và tác nhân gây ung thư[1]. Có nhiều loại thuốc nhuộm khác nhau, trong đó xanh methylene (methylene blue được ký hiệu MB) là thuốc nhuộm cation được ứng dụng rộng rãi trong nhiều ngành công nghiệp. MB cũng có thể được sử dụng làm chất khử trùng để điều trị các bệnh ở cá nước ngọt như bệnh giun dưa nhỏ, bệnh đỏ miệng, bệnh sâu ống, v.v.[2].

Tuy nhiên, nồng độ MB cao trong các sản phẩm thủy sinh thì có thể gây ra các phản ứng độc hại đối với con người, chẳng hạn như buồn nôn, nôn và tím tái[3]. Trong những năm gần đây, một số nghiên cứu về xanh methylene đã báo cáo rằng thuốc nhuộm này và các chất chuyển hóa của nó có tác dụng gây quái thai[4]. Do đó, việc xử lý nước thải hay nước thải công nghiệp bị ô nhiễm bởi thuốc nhuộm MB là cần thiết để giảm nồng độ thải ra môi trường nhằm giảm thiểu tác động đến hệ sinh thái, đời sống thủy sinh và sức khỏe con người. Có nhiều phương pháp loại bỏ chất ô nhiễm bao gồm; lắng, hấp phụ, kết tủa hóa học và một số biện pháp sinh học nhưng có những hạn chế nhất định. Quang xúc tác là một quá trình oxy hóa tiên tiến, có hiệu suất cao và tiết kiệm chi phí; Các chất xúc tác quang ổn định và thân thiện với môi trường đã tìm được

đường đi qua chất bán dẫn ở dạng nano. Trong khi đó các nano TiO_2 , Fe_2O_3 , CdS , CdO và ZnS đã được chứng minh là chất xúc tác quang thích hợp để loại bỏ các chất ô nhiễm hữu cơ trong nước[5, 6]. Tuy nhiên, spinel ferrite được coi là chất xúc tác tiềm năng, so với các oxit sắt và hydroxit sắt thông thường vì tính chất từ tốt, khoảng cách dải hẹp và hoạt tính quang xúc tác cao[7]. Nickel ferrite (NiFe_2O_4) là một trong những ferrite spinel quan trọng nhất. Nó có cấu trúc spinel nghịch đảo, thể hiện tính sắt từ bắt nguồn từ mômen từ của các spin phản song song giữa các ion Fe^{3+} ở vị trí tứ diện và ion Ni^{2+} ở vị trí bát diện[8]. NiFe_2O_4 ngày càng nhận được nhiều sự chú ý do được nghiên cứu nhiều trong các lĩnh vực khác nhau như: xúc tác chuyển hoá trong hữu cơ, vật liệu từ, làm lạnh từ tính, làm sensor đo khí, công nghệ cảm biến, NMR, xúc tác quang và siêu tụ điện[9]. Các hạt nano NiFe_2O_4 có ưu điểm là dễ tái chế do

khả năng phân tán trong chất lỏng tốt hơn so với các hạt nano từ tính khác. Việc kiểm soát kích thước của NiFe_2O_4 là rất quan trọng đối với các ứng dụng trên do tính chất từ và có thể điều chỉnh được bởi kích thước hạt của NiFe_2O_4 bởi phương pháp tổng hợp, dẫn đến hiệu suất được kiểm soát trong các lĩnh vực liên quan[10]. Thông thường, các phương pháp tổng hợp hạt nano ferit bao gồm phương pháp gốm, đồng kết tủa[11], sol-gel[12], sấy phun[13], và phương pháp thủy nhiệt[14]. Trong số đó thì phương pháp thủy nhiệt có thể tạo ra các hạt nhỏ hơn nhiều, chẳng hạn như cụm, phân tử, ion và nguyên tử[15]. Vì vậy, trong bài báo này chúng tôi đề cập đến các kết quả tổng hợp vật liệu nano nickel ferrite bằng phương pháp thủy nhiệt và ứng dụng trong xúc tác phân hủy quang hóa xanh methylene trong dung dịch nước.

II. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất và thiết bị

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu là các hóa chất tinh khiết được mua từ Hãng Merck, Đức gồm: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaOH ; Còn methylene blue, CH_3COOH và ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) được mua từ Hãng Guangzhou, Trung Quốc. Nước cất hai lần (cất trên thiết bị cất nước Fistream Cyclon, England) được sử dụng để pha chế hóa chất và tráng, rửa các dụng cụ thủy tinh. Cốc thủy tinh chịu nhiệt 100ml, 250ml, 500ml, micropipet các loại, cân phân tích, máy khuấy từ gia nhiệt, cối chày mã não, lò nung, tủ sấy, bình thủy nhiệt (bộ Autoclave).

Vật liệu tổng hợp được nghiên cứu bằng các phương pháp vật lý hiện đại như: Cấu trúc và độ tinh thể của vật liệu nhận dạng bởi sự nhiễu xạ tia X (XRD) đo trên máy D8-Advance, Brucker với tia phát xạ CuK_α có bước sóng $\lambda = 1,5406\text{\AA}$, công suất 40KV, góc quét 10° đến 80° . Hình thái của sản phẩm quan sát bằng quét kính hiển vi điện tử (SEM) và thành phần nguyên tố được ghi trên phổ EDX thực hiện trên máy SEM-JEOL-JSM 5410 LV (Nhật) ở 10KV. Diện tích bề mặt riêng được xác định bằng đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp nitơ sử dụng Micromeritics Tristar 3000, nơi các mẫu trước đó đã được khử khí ở 120°C trong 12 giờ, tiến hành gia nhiệt từ 120 đến 180°C với thời gian thay đổi trong khoảng 6-12 giờ. Các đặc tính hấp thụ ánh sáng thu được bằng cách sử dụng quang phổ phản xạ khuếch tán và xác định bằng phương pháp UV-Vis được ghi trên máy Spectro 2000 Spectrophotometer với bước sóng từ 200 đến 800nm.

2.2. Tổng hợp nano nickel ferrite

Cho 0,951g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và 2,162g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ vào một cốc thủy tinh 250ml, thêm 180ml nước cất, dùng máy

khuấy từ khuấy đều thu được dung dịch A. Hòa tan 1,350g NaOH vào 20ml nước cất, sau đó nhỏ từng giọt dung dịch NaOH vào bình chứa dung dịch A tiếp tục khuấy đều bằng máy khuấy từ, giữ dung dịch ở nhiệt độ phòng trong thời gian 15 phút, xuất hiện kết tủa màu nâu đen (B). Cho hỗn hợp B vào bình teflon 250ml đầy nắp rồi đưa vào bộ Autoclave, vắn chặt. Thủy phân hỗn hợp trên bằng cách cho bộ Autoclave có chứa dung dịch B vào lò nung. Tiến hành gia nhiệt ở nhiệt độ là 190°C với thời gian 10 giờ[16, 17], sau đó để nguội bình thủy nhiệt đến nhiệt độ phòng, thu được dung dịch chứa kết tủa và các chất hoà tan. Gạn lấy kết tủa rồi rửa bằng ethanol và nước cất nhiều lần đến $\text{pH} = 7$. Cuối cùng sản phẩm được sấy khô ở 60°C trong vòng 12 giờ, nghiền mịn ta được các hạt nano nickel ferrite.

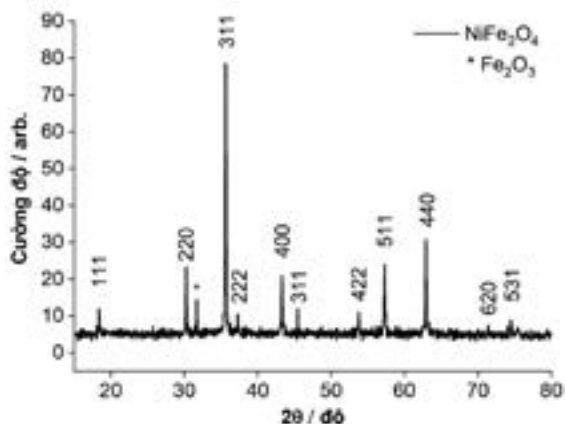
2.3. Khảo sát sự phân hủy xanh methylene trên vật liệu nickel ferrite

Khả năng ứng dụng làm xúc tác quang của mẫu vật liệu spinen nickel ferrite sau khi tổng hợp được bằng phương pháp thủy nhiệt được đánh giá bằng sự phân hủy dung dịch màu methylene blue (MB). Đèn được sử dụng là đèn hơi thủy ngân (Philips, ML 100W) có bước sóng khoảng 576nm. Vật liệu được phân tán trong dung dịch MB (trong nước cất nồng độ 30 mg/l) với hàm lượng xúc tác NiFe_2O_4 là 0,02 g/100ml, ở nhiệt độ 30°C và $\text{pH} = 6$ [18] sau đó khảo sát khả năng phân hủy màu ở thời gian từ 5-80 phút theo 3 chế độ như sau: (1) Chiếu xạ Vis mà không có sự hiện diện của chất xúc tác; (2) Không chiếu xạ Vis và có dùng xúc tác NiFe_2O_4 ; (3) Chiếu xạ Vis với sự hiện diện của xúc tác NiFe_2O_4 . Nồng độ MB được xác định bằng phương pháp quang phổ hấp thụ tử ngoại và khả kiến (UV-Vis) trên thiết bị UV-Vis (Spectro 2000 Spectrophotometer) bằng cách đo độ hấp thụ của MB ở bước sóng 665nm.

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng vật liệu bằng XRD

Phương pháp nhiễu xạ tia X là một trong những phương pháp thường được sử dụng để nhận dạng cấu trúc và độ tinh thể của vật liệu. Nó còn cho phép tính toán kích thước hạt và phân tích bán định lượng hàm lượng các chất có trong vật liệu. Kết quả phân tích bằng nhiễu xạ tia X được thể hiện trên Hình 1.

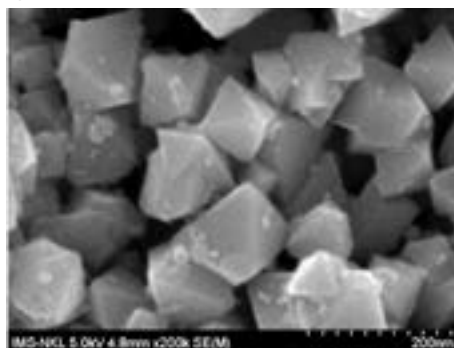


Hình 1. Giải đồ XRD của vật liệu NiFe_2O_4

Hình 1 mô tả sự thay đổi cường độ theo hàm của góc hai theta (2θ) từ 10° đến 80° đối với các hạt nano NiFe_2O_4 . Mẫu nhiễu xạ của mẫu được chuẩn bị cho thấy sự hình thành một pha của cấu trúc lập phương tâm mặt với độ kết tinh cao, các đường sắc nét. Vị trí của các đường Bragg với sự phản xạ từ các mặt phẳng tinh thể của nickel ferrite là (111), (220), (311), (222), (400), (311), (422), (511), (440), (620) và (533). Tương ứng với các đỉnh nhiễu xạ ở 2θ là $18,37^\circ$; $30,22^\circ$; $35,61^\circ$; $37,28^\circ$; $43,27^\circ$; $45,44^\circ$; $53,75^\circ$; $57,29^\circ$; $62,88^\circ$; $71,40^\circ$ và $74,42^\circ$ và phù hợp với thể tiêu chuẩn JCPDS: 86-2267[19].

3.2. Đặc trưng các vật liệu bằng ảnh SEM

Để quan sát được hình thái học bề mặt của vật liệu, chúng tôi tiến hành khảo sát vật liệu nickel ferrite qua ảnh hiển vi điện tử quét SEM với độ phóng 200nm, kết quả được hiện trên Hình 2.

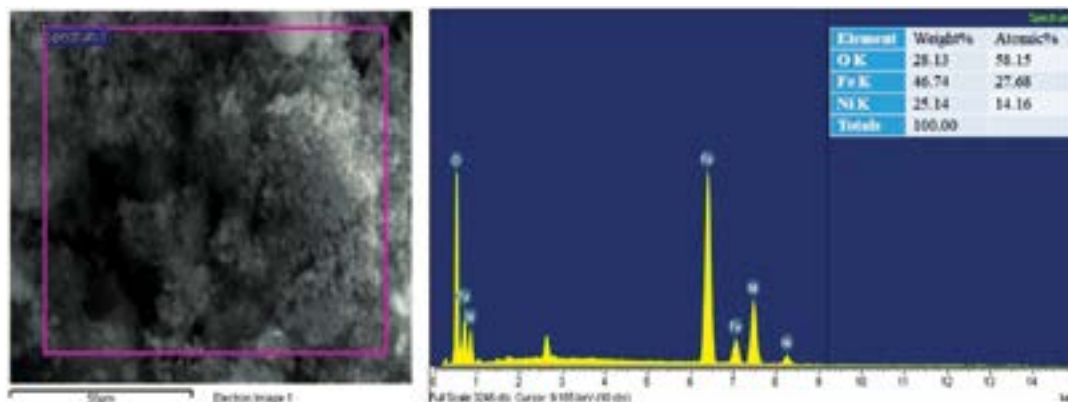


Hình 2. Ảnh SEM của vật liệu NiFe_2O_4

Ảnh SEM từ Hình 2 cho thấy, hình thái của các hạt nickel ferrite tổng hợp được nhìn thấy rõ ràng, giống như khối lập phương và có sự kết tụ ở một mức độ nào đó, đường kính hạt trong khoảng $20\text{nm} < d < 70\text{nm}$. Sự hiện diện của các vùng kết tụ nhất định trong ảnh SEM là do sự tương tác giữa các hạt nano từ tính với năng lượng bề mặt cao. Người ta đã nghiên cứu, trong một số trường hợp tinh thể nano từ tính có xu hướng kết tụ[20]. Tuy nhiên, so với các phương pháp tổng hợp khác, sự kết tụ của các hạt NiFe_2O_4 tổng hợp bằng thủy nhiệt ít hơn đáng kể.

3.3. Đặc trưng các vật liệu bằng ảnh EDX

Phân tích nguyên tố và độ tinh khiết của mẫu tinh thể nickel ferrite đã được xác nhận bằng phương pháp EDX và các đỉnh thu được được thể hiện trong Hình 3.

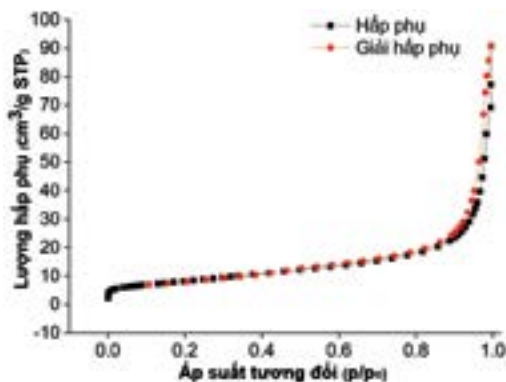


Hình 3. Phổ EDX của vật liệu nickel ferrite

Kết quả EDX ở hình 3 khẳng định cả tính đồng nhất và sự có mặt của các nguyên tố Ni, Fe và O trong mẫu NiFe_2O_4 . Phần trăm nguyên tử của các nguyên tố Ni, Fe và O lần lượt là 14,16, 27,67 và 58,15%, chứng tỏ vật liệu tồn tại các nguyên tố niken và sắt trong mẫu xấp xỉ với tỉ lệ mol Ni/Fe ban đầu đưa vào là 1:2, nên ferrite thu được là phù hợp và tương ứng với công thức hóa học NiFe_2O_4 . Kết quả EDX còn cho thấy rõ ràng sự hình thành một pha của cấu trúc nickel ferrite từ việc sử dụng hoàn toàn các tiền chất được sử dụng trong quá trình tổng hợp mà không có tạp chất khác trong mẫu. Ngoài các pic này, có hai pic nhỏ cũng được tìm thấy ở 0,25 và 2,70keV trong mẫu, điều này cho thấy sự hiện diện của nguyên tố Cl có thể là từ các muối ban đầu đưa vào để tổng hợp mẫu, điều này cũng trùng hợp với nghiên cứu của nhóm tác giả Kisan Zipare[21].

3.4. Đặc trưng bằng phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ BET

Khả năng hấp phụ bề mặt của các hạt nickel ferrite được xác định bằng kỹ thuật diện tích bề mặt Brunauer - Emmett - Teller (BET) sử dụng các nghiên cứu hấp phụ / giải hấp N_2 và được thể hiện ở Hình 4.



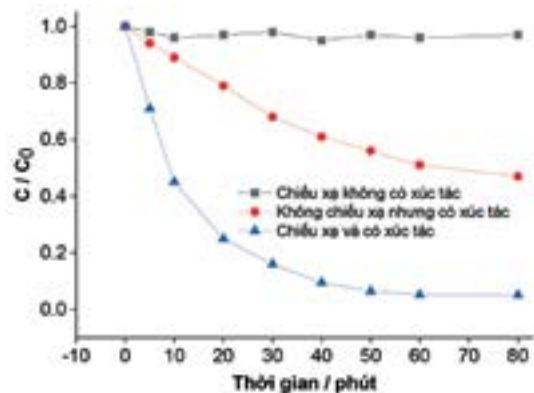
Hình 4. Biểu đồ đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp N_2 của NiFe_2O_4

Từ Hình 4 cho thấy, đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ vật lý nitơ của mẫu nickel ferrite thuộc loại III với vòng trễ H3 theo sự phân loại của IUPAC. Sự xuất hiện của kiểu trễ này là do quá trình phân bố kích thước lỗ rỗng không đều. Bởi có sự kết tụ một cách ngẫu nhiên của các tinh thể nano sơ cấp và sự khác biệt về kích thước của các hạt nano. Theo kết quả phân tích BET thì diện tích bề mặt riêng của NiFe_2O_4 là $29,532\text{m}^2/\text{g}$. Từ đó, dự kiến rằng các hạt nano nickel ferrite có thể tăng cường các đặc tính trong xúc tác.

3.5. Nghiên cứu quá trình phân hủy xúc tác quang chất màu methylene blue (MB)

Hình 5 trình bày động học phân hủy xúc tác quang của MB trên các hạt nano nickel ferrite được tổng hợp bằng

phương pháp thủy nhiệt trong 3 chế độ khác nhau: (1) chiếu xạ Vis mà không có sự hiện diện của chất xúc tác; (2) Không chiếu xạ Vis và có dùng xúc tác nickel ferrite, (3) chiếu xạ Vis với sự hiện diện của xúc tác nickel ferrite.



Hình 5. Quá trình phân hủy thuốc nhuộm MB sử dụng NiFe_2O_4 làm xúc tác

(Điều kiện thí nghiệm: $C_0 = 30\text{mg/l}$, $V = 100\text{ml}$, $m = 0,02\text{g}$, $t = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6$)

Kết quả ở Hình 5 thể hiện sự tự phân hủy của thuốc nhuộm MB khi có xúc tác NiFe_2O_4 mà không có chiếu xạ UV. Trong trường hợp thuốc nhuộm MB phân hủy dưới bức xạ UV, thì không thấy quá trình phân hủy thuốc nhuộm đáng kể nào xảy ra. Tuy nhiên, trong trường hợp thí nghiệm sự phân hủy thuốc nhuộm MB dưới bức xạ UV và có xúc tác NiFe_2O_4 thì quá trình phân hủy gần như hoàn toàn sau 50 phút. Từ đó cho thấy, nickel ferrite đóng vai trò là một chất xúc tác quang tốt trong điều kiện ánh sáng khả kiến.

IV. KẾT LUẬN

Các hạt nano nickel ferrite đã được điều chế bằng phương pháp thủy nhiệt sử dụng kỹ thuật đồng kết tủa. Phân tích XRD, SEM và BET dạng bột xác nhận sự hình thành của các hạt NiFe_2O_4 có cấu trúc lập phương tâm mặt và spinel nghịch đảo với với diện tích bề mặt $S_{\text{BET}} = 29,532\text{m}^2/\text{g}$. EDX khẳng định cả tính đồng nhất và sự có mặt của các nguyên tố Ni, Fe và O trong mẫu NiFe_2O_4 phù hợp với tỉ lệ mol Ni/Fe ban đầu đưa vào là 1:2. Các hạt nano nickel ferrite này đã được nghiên cứu khả năng quang xúc tác phân hủy methylene blue trong dung dịch nước. Thí nghiệm cho thấy, nano NiFe_2O_4 thể hiện hoạt tính quang xúc tác cao để khử màu dung dịch MB dưới ánh sáng tia cực tím. Nghiên cứu này sẽ là tiềm năng để hỗ trợ cho các ứng dụng của NiFe_2O_4 làm chất xúc tác quang. Đặc biệt là để loại bỏ các chất gây ô nhiễm nguy hại trong nước thải sinh hoạt và nước thải công nghiệp.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Adeleke J, Theivasanthi T, Thirupathi M, Swaminathan M, Akomolafe T, Alabi A, "Photocatalytic degradation of methylene blue by ZnO/NiFe₂O₄ nanoparticles". Applied surface science, vol. 455, pp.195-200, 2018.
- [2]. Badiee H, Zanjanchi MA, Zamani A, Fashi A, "Hollow fiber liquid-phase microextraction based on the use of a rotating extraction cell: A green approach for trace determination of rhodamine 6G and methylene blue dyes". Environmental Pollution, vol. 255, pp. 113287, 2019.
- [3]. Li C, Huang Y, Lai K, Rasco BA, Fan Y, "Analysis of trace methylene blue in fish muscles using ultra-sensitive surface-enhanced Raman spectroscopy". Food Control, vol. 65, pp. 99-105, 2016.
- [4]. Jianyong L, Shufeng P, "Acute toxicity of methylene blue to zoea mysis and post larva of Pemaeus vannamei". Transactions of Oceanology Limnology, no. 1, pp. 49-53, 2005.
- [5]. Kazemi M, Mohammadzadeh M, "Simultaneous improvement of photocatalytic and superhydrophilicity properties of nano TiO₂ thin films". Chemical Engineering Research Design, vol. 90, no. 10, pp. 1473-1479, 2012.
- [6]. Chang Y-C, "Cadmium hydroxide and oxide nanoporous walls with high performance photocatalytic properties". Journal of Alloys Compounds, vol. 637, pp. 112-118, 2015.
- [7]. Wang Y, Zhao H, Li M, Fan J, Zhao G, "Magnetic ordered mesoporous copper ferrite as a heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of imidacloprid". Applied Catalysis B: Environmental, vol. 147, pp. 534-545, 2014.
- [8]. Kinemuchi Y, Ishizaka K, Suematsu H, Jiang W, Yatsui K, "Magnetic properties of nanosize NiFe₂O₄ particles synthesized by pulsed wire discharge". Thin solid films, vol. 407, no. 1-2, pp. 109-113, 2002.
- [9]. Bhojane P, Sharma A, Pusty M, Kumar Y, Sen S, Shirage P, "Synthesis of ammonia-assisted porous nickel ferrite (NiFe₂O₄) nanostructures as an electrode material for supercapacitors". Journal of nanoscience nanotechnology, vol. 17, no. 2, pp. 1387-1392, 2017.
- [10]. Shirsath SE, Jadhav SS, Toksha B, Patange S, Jadhav K, "Influence of Ce⁴⁺ ions on the structural and magnetic properties of NiFe₂O₄". Journal of Applied Physics, vol. 110, no. 1, pp. 013914, 2011.
- [11]. Amighian J, Mozaffari M, Nasr B, "Preparation of nano-sized manganese ferrite (MnFe₂O₄) via coprecipitation method". physica status solidi c, vol. 3, no. 9, pp. 3188-3192, 2006.
- [12]. Li J, Yuan H, Li G, Liu Y, Leng J, "Cation distribution dependence of magnetic properties of sol-gel prepared MnFe₂O₄ spinel ferrite nanoparticles". Journal of Magnetism Magnetic Materials, vol. 322, no. 21, pp. 3396-400, 2010.
- [13]. Naseri MG, Saion EB, Ahangar HA, Hashim M, Shaari AH, "Synthesis and characterization of manganese ferrite nanoparticles by thermal treatment method". Journal of Magnetism magnetic Materials, vol. 323, no. 13, pp.1745-1759, 2011.
- [14]. Zhang D, Zhang X, Ni X, Song J, Zheng H, "Low-temperature fabrication of MnFe₂O₄ octahedrons: magnetic and electrochemical properties". Chemical Physics Letters, vol. 426, no. 1-3, pp. 120-130, 2006.
- [15]. Rozman M, Drogenik M, "Hydrothermal synthesis of manganese zinc ferrites". Journal of the American Ceramic Society, vol. 78, no. 9, pp. 2449-2455, 1995.
- [16]. Guo P, Cui L, Wang Y, Lv M, Wang B, Zhao X, "Facile synthesis of ZnFe₂O₄ nanoparticles with tunable magnetic and sensing properties". Langmuir, vol. 29, no. 28, pp. 8997-9003, 2013.
- [17]. He X, Che R, Wang Y, Li Y, Wan L, Xiang X, "Core-nanoshell magnetic composite material for adsorption of Pb (II) in wastewater". Journal of Environmental Chemical Engineering, vol. 3, no. 3, pp. 1720-1734, 2015.
- [18]. JB M, P R, "Equilibrium and kinetic studies on methylene blue adsorption by simple polyol assisted wet hydroxyl route of NiFe₂O₄ nanoparticles". Journal of Environmental Health Science Engineering, vol. 17, pp. 539-547, 2019.
- [19]. Jiang J, Yang Y-M, Li L-CJML, "Surfactant-assisted synthesis of nanostructured NiFe₂O₄ via a refluxing route". vol. 62, no. 12-13, pp.1973-1985, 2008.
- [20]. Modak S, Ammar M, Mazaleyrat F, Das S, Chakrabarti P, "XRD, HRTEM and magnetic properties of mixed spinel nanocrystalline Ni-Zn-Cu-ferrite". vol. 473, no. 1-2, pp. 15-29, 2009.
- [21]. Zipare K, Dhumal J, Bandgar S, Mathe V, Shahane G, "Superparamagnetic manganese ferrite nanoparticles: synthesis and magnetic properties". Journal of Nanoscience Nanoengineering, vol. 1, no. 3, pp. 178-82, 2015. ❖

Phản biện: TS ĐOÀN MẠNH DŨNG

PHÂN LẬP, XÁC ĐỊNH CẤU TRÚC VÀ ĐÁNH GIÁ HOẠT TÍNH ỨC CHẾ SỰ SẢN SINH NITRIC OXIDE (NO) CỦA CÁC HỢP CHẤT TỪ LÁ CÂY NA RỪNG *KADSURA COCCINEA* (LEM.) A. C. SMITH VIỆT NAM

LÊ HUYỀN TRÂM, LÊ THỊ THÙY, TRẦN THU HƯƠNG, NGUYỄN VĂN THÔNG
Đại học Bách khoa Hà Nội,

SUMMARY:

ISOLATION, STRUCTURAL IDENTIFICATION AND EVALUATION
OF NITRIC OXIDE (NO) PRODUCTION INHIBITORY ACTIVITIES OF COMPOUNDS
FROM THE LEAVES OF *KADSURA COCCINEA* (LEM.) A. C. SMITH IN VIETNAM

Interiotherin C (1), *3,4-dihydroxyphenylethanol-5-O-β-D-glucose* (2), *cimidahurinine* (3), and *phloridzin* (4) were isolated from the leaves of *Kadsura coccinea* (Lem.) A. C. Smith (*Schisandraceae*). Their structures are elucidated by NMR spectroscopic analysis as well as compared with the literature. *Interiotherin C* (1) exhibited inhibitory activity on NO production with IC₅₀ value of $21.70 \pm 1.22 \mu\text{M}$.

Keywords: *Kadsura coccinea* (Lem.) A. C. Smith, *Schisandraceae*, *interiotherin C*, *3,4-dihydroxyphenylethanol-5-O-β-D-glucose*, *cimidahurinine*, *phloridzin*, NO inhibitory activity.

I. MỞ ĐẦU

Cây Na rừng còn có tên gọi khác là Dây xún xe, Nấm cơm, Ngũ vị nam, Dây răng ngựa là một loài thực vật thuộc họ Ngũ vị (*Schisandraceae*). Cây có tên khoa học là *Kadsura coccinea* (Lem.) A. C. Smith [1]. Cây phân bố chủ yếu ở các vùng nhiệt đới và cận nhiệt đới của Nam và Đông Nam Á, mọc rải rác trong rừng ở độ cao từ 400-800m thuộc các tỉnh khác nhau của Việt Nam như Lào Cai, Yên Bái, Lạng Sơn, Vĩnh Phúc, Hà Nội, Quảng Trị, Kon Tum, Lâm Đồng... [2]. Na rừng thuộc loại cây dây leo có quả giống như một quả na to, Thân và rễ của cây Na rừng được sử dụng trong y học dân gian ở Trung Quốc để điều trị bệnh viêm khớp dạng thấp, điều trị các bệnh về da liễu, quả rang lên làm thuốc an thần gây ngủ [2, 3]. Các nghiên cứu về hoá thực vật trên thế giới đã cho

thấy thành phần hoá học của *Kadsura coccinea* chủ yếu là lignan, ngoài ra còn có terpenoid, flavonoid và steroid. Ở Việt Nam, các nghiên cứu hóa học về cây Na rừng tuy còn tản mạn nhưng đã cho thấy thành phần hoá học khá tương tự với các công bố trên thế giới. Nhiều hợp chất phân lập từ lá và thân rễ của cây Na rừng có nhiều hoạt tính sinh học đáng quý như hoạt tính gây độc tế bào, ức chế sự sản sinh nitric oxide, kháng virus HIV và bảo vệ gan [3-6]. Bài báo này thông báo về kết quả phân lập, xác định cấu trúc và đánh giá hoạt tính ức chế sự sản sinh NO của bốn hợp chất phân lập được từ lá cây Na rừng Việt Nam, gồm một hợp chất lignan *interiotherin C* (1) và ba hợp chất phenolic glycoside là *3,4-dihydroxyphenylethanol-5-O-β-D-glucose* (2), *cimidahurinine* (3), *phloridzin* (4).

II. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU VÀ THỰC NGHIỆM

2.1. Thiết bị và hóa chất

Sắc ký lớp mỏng (TLC) sử dụng các bản silica gel 60 F₂₅₄ (Merck) và RP-18 F_{254S} (Merck) tráng sẵn và phát hiện vết chất bằng cách phun dung dịch H₂SO₄ 10% và đốt nóng từ 1,5-2 phút.

Sắc ký cột (CC) được thực hiện trên cột silica gel (Kieselgel 60, 70-230mesh và 230-400mesh, Merck),

Diaion® HP-20 (20-60mesh, Mitsubishi Chemical, Tokyo, Japan) và YMC RP-18 (30-50μm, Fuji Silysia Chemical).

Phổ NMR đo trên máy JEOL JNM-AL 400MHz với chất nội chuẩn là tetramethyl silane (TMS). Dung môi đo phổ được sử dụng là CH₃OD và CDCl₃.

2.2. Mẫu thực vật

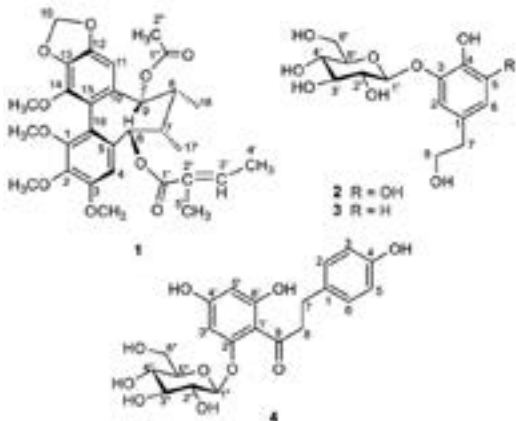
Mẫu lá cây Na rừng được thu hái vào tháng 5/2017 tại Tam Đảo, Vĩnh Phúc, Việt Nam. Mẫu thực vật được PGS. TS Trần Huy Thái, Viện Sinh thái và Tài nguyên Sinh vật, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VAST) giám định tên khoa học là *Kasura coccinea* (Lem.) A. C. Smith., thuộc họ Ngũ vị (Schisandraceae).

2.3. Chiết tách và phân lập các hợp chất

Lá cây Na rừng sau khi thu thập được rửa sạch, phơi khô và nghiền nhỏ thu được 3,5kg bột khô. Bột khô này được chiết với 95% MeOH (4L x 4 lần) ở nhiệt độ phòng trong 48 giờ. Sau khi lọc bỏ bã lá, các dịch chiết MeOH được gộp lại và cất loại dung môi dưới áp suất giảm thu được 125g phần chiết MeOH tổng. Hòa tan phần chiết MeOH tổng vào nước để thu được dịch chiết methanol-nước đồng nhất. Sau đó, tiến hành chiết phân bố với các dung môi với các dung môi có độ phân cực tăng dần *n*-hexane (1L x 3 lần), CH₂Cl₂ (1L x 4 lần). Các dịch chiết được loại dung môi thu được các phần chiết phân đoạn tương ứng là *n*-hexane (KCH, 78g), dichloromethane (KCC, 11g). Dịch nước còn lại được cô quay dưới áp suất giảm thu được phần chiết nước (KCW).

Phần chiết KCC (11g) được tách trên sắc ký cột silica gel rửa giải với hệ dung môi MeOH/CH₂Cl₂ (từ 0-100%) để thu được 8 phân đoạn nhỏ, ký hiệu từ KCC1 - KCC8. Phân đoạn KCC6 (1,2g) được phân tách trên cột sắc ký nhồi silica gel, rửa giải bằng hệ *n*-hexane/CH₂Cl₂/MeOH/H₂O (1/3/1), sau đó tinh chế bằng sắc ký cột pha đảo RP-18 với hệ acetone/H₂O (1/1,8) thu được hợp chất **1** (4,3mg).

Phần chiết KCW được phân tách trên cột Diaion HP-20 bằng hệ dung môi MeOH trong nước (từ 0% đến 100%) thu được 7 phân đoạn nhỏ ký hiệu từ KCW1 - KCW7. Hợp chất **2** (6,3mg) thu được từ việc phân tách phân đoạn KCW2 (35mg) trên cột pha đảo RP18 với hệ dung môi acetone/H₂O (1/2,5). Phân đoạn KCW5 (0,72g) được phân tách trên cột pha đảo RP18 rửa giải bằng hệ dung môi acetone/H₂O (1/1,6) thu được hợp chất **3** (4,5mg). Phân đoạn KCW6 (1,08g) được phân tách trên cột sắc ký pha đảo RP18 với hệ dung môi acetone/H₂O (1/1,2) thu được hợp chất **4** (6,3mg).



Hình 1. Cấu trúc hóa học của các hợp chất 1-4

Interiotherin C (1): Chất bột màu trắng; CTPT: C₃₀H₃₆O₁₀; ¹H NMR (400MHz, CDCl₃): δ_H (ppm) δ 0,93 (3H, d, J = 6,8Hz, H-17), 1,02 (3H, d, J = 5,6Hz, H-18), 1,50 (3H, br s, angeloyl α-CH₃), 1,58 (3H, s, Ac-9), 1,85 (3H, d, J = 6,0Hz, angeloyl β-CH₃), 2,12 (1H, s, H-7), 2,21 (1H, s, H-8), 3,57 (3H, s, OCH₃), 3,77 (3H, s, OCH₃), 3,87 (3H, s, OCH₃), 3,90 (3H, s, OCH₃), 5,74 (1H, s, H-9), 5,84 (1H, d, J = 7,6Hz, H-6), 5,94 (2H, s, OCH₂O), 5,94 (1H, s, angeloyl β-H), 6,43 (1H, s, H-11), 6,71 (1H, s, H-4). ¹³C NMR (100MHz, CDCl₃): δ_C 15,7 (C-4', C-17), 20,0 (C-18), 20,8 (C-2'', C-5'), 38,8 (C-7, C-8), 80,8 (C6, C-9), 102,4 (C-11), 110,6 (C-4), 127,9 (C-2'), 138,7 (C-3'), 141,4 (C-2), 151,7 (C-1), 151,9 (C-3), 166,9 (C-1'), 170,2 (C-1'').

3,4-Dihydroxyphenylethanol-5-O-β-D-glucose (2): Chất bột màu nâu; CTPT: C₁₄H₂₁O₉; ¹H NMR (400MHz, CH₃OD): δ_H 2,64 (2H, t, J = 7,03Hz; H-7), 3,29 (1H, m, H-4'), 3,29-3,50 (3H, m, H-2', 3', 5'), 3,47 (1H, m, H-6'a), 3,51 (2H, t, J = 8,0 Hz; H-8), 3,75 (1H, m, H-6'b), 4,73 (1H, d, J = 7,0Hz, H-1'), 6,42 (1H, m, H-6), 6,60 (1H, s, H-2). ¹³C NMR (125MHz, CH₃OD): δ_C 39,8 (C-7), 62,4 (C-6'), 64,3 (C-8), 71,3 (C-4'), 73,8 (C-2'), 74,9 (C-3'), 77,6 (C-5'), 104,4 (C-1'), 110,6 (C-2), 112,4 (C-6), 131,3(C-1), 134,7 (C-4), 146,8 (C-5), 147,2 (C-3).

Cimidahurinine (3): Chất bột màu trắng; CTPT: C₁₄H₂₀O₈; ¹H NMR (400 MHz, CH₃OD): δ_H 7,07 (1H, s, H-2), 6,77 (1H, s, H-6), 6,76 (1H, s, H-5), 4,74 (1H, d, J = 7,6Hz, H-1'), 3,88 (1H, d, J = 4,0, H-5'), 3,72/3,90 (2H, m, H-6'a, 6'b), 3,49 (2H, d, J = 5,2Hz, H-8a, 8b), 3,45 (1H, m, H-3'), 2,71 (2H, t, J = 7,0Hz, H-7a, 7b). ¹³C NMR (125MHz, CDCl₃): δ_C 146,7 (C-3), 146,6 (C-4), 132,1 (C-1), 125,2 (C-6), 119,6 (C-5), 116,9 (C-2), 104,4 (C-1'), 78,3 (C-5'), 77,6 (C-3'), 74,9 (C-2'), 71,4 (C-4'), 64,3 (C-8), 62,5 (C-6'), 39,5 (C-7).

Phloridzin (4): Chất bột màu vàng; CTPT: C₂₁H₂₄O₁₀; ¹H NMR (500MHz, CD₃OD): δ_H 2,80 (2H, t, J = 7,6Hz, H-7), 3,63 (2H, dd, J = 5,2, 12,0Hz, H-6''), 4,58-5,27 (4-OH phân tử đường), 4,98 (1H, d, J = 7,2Hz, H-1''), 5,89 (1H, d, J = 2,4 Hz, H-5'), 6,11 (1H, d, J = 2,0Hz, H-3'), 6,63 (2H, d, J = 8,4Hz, H-3, H-5), 7,01 (2H, d, J = 8,0Hz, H-2, H-6). ¹³C NMR (125MHz, CD₃OD): δ_C 30,8 (C-7), 47,0 (C-8), 62,4 (C-6''), 71,1 (C-4''), 74,7 (C-2''), 78,4 (C-3''), 78,5 (C-5''), 95,4 (C-3'), 98,3 (C-5'), 102,1 (C-1''), 106,8 (C-1'), 116,1 (C-3, C-5), 130,4 (C-2, C-6), 133,9 (C-1), 156,3 (C-4), 162,3 (C-2'), 165,9 (C-6'), 167,5 (C-4'), 206,5 (C-9).

2.4 Phương pháp đánh giá hoạt tính ức chế sự sản sinh NO

Các chất phân lập được từ lá cây Na rừng được đánh giá hoạt tính ức chế sản sinh nitric oxide (NO) trên tế bào đại thực bào chuột RAW 264.7 kích thích bởi LPS. Sự sản sinh

NO được đánh giá dựa vào sự tích tụ nitrite trong dịch của tế bào. Nitrite được phát hiện và phân tích bằng cách hình thành một màu hồng đỏ khi mẫu thử có chứa NO₂⁻ phản ứng với thuốc thử Griess[7, 8].

Tế bào (RAW264.7 hoặc BV-2) được nuôi cấy với nồng độ 5 x 10⁵ tế bào/ml trong môi trường DMEM ở 37°C, 5% CO₂ với 10% FBS, penicillin G (100 U/ml), streptomycin (100mg/l) và L-glutamine (2mM). Sau đó, môi trường được thay thế bằng môi trường mới chứa 100 g/ml LPS và các hợp chất thử ở nhiều nồng độ khác nhau, giữ ổn định trong 24 giờ. Dung dịch DMSO 1% được sử dụng làm mẫu trắng, butein, dexamethasone được sử dụng làm mẫu đối chứng[9]. NaNO₂ ở các nồng độ khác nhau được sử dụng để xây dựng đường chuẩn. Độ hấp thụ được đo ở 570nm. Hàm lượng nitrite của từng mẫu thí nghiệm được xác định nhờ vào đường cong hàm lượng chuẩn NaNO₂ và được so sánh % với mẫu chứng âm (LPS).

- % ức chế NO được tính bằng công thức:

$$\% \text{ ỨC CHẾ} = \frac{A-B}{A-C} \times 100$$

Trong đó: A-C: nồng độ NO₂⁻ (μM); A: LPS (+) mẫu (-); B: LPS (+) mẫu (+); C: LPS (-) mẫu (-).

- Giá trị CS % (% Cell Survival) là khả năng sống sót của tế bào ở nồng độ ban đầu của mẫu thử được tính theo công thức:

$$CS\% = \left[\frac{OD_{\text{mẫu thử}}}{OD_{\text{mẫu chuẩn}}} \times 100 \right] \pm \sigma$$

Trong đó: OD: mật độ quang; σ: độ lệch tiêu chuẩn được tính theo công thức:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

x_i: giá trị OD tại giếng i, \bar{x} : giá trị OD trung bình; n: số giếng thử lặp lại.

- Nồng độ ức chế 50%, IC₅₀ được xây dựng trên 5 nồng độ thử nghiệm. Giá trị IC₅₀ được xác định theo phương pháp hồi quy tuyến tính trên phần mềm Graph Pad Prism, version 8.4.0 (USA).

$$\% \text{ ỨC CHẾ TẾ BÀO} = \frac{OD_{\text{mẫu chuẩn}} - OD_{\text{mẫu thử}}}{OD_{\text{mẫu chuẩn}} - OD_{\text{mẫu trắng}}} \times 100$$

$$IC_{50} = \text{High}_{\text{Conc}} - \frac{(\text{High}_{\text{InH}} - 50) \times (\text{High}_{\text{Conc}} - \text{Low}_{\text{Conc}})}{\text{High}_{\text{InH}} - \text{Low}_{\text{InH}}}$$

Trong đó: High_{Conc}/Low_{Conc}: chất thử ở nồng độ cao/chất thử ở nồng độ thấp; High_{InH}/Low_{InH}: % ức chế ở nồng độ cao/% ức chế ở nồng độ thấp.

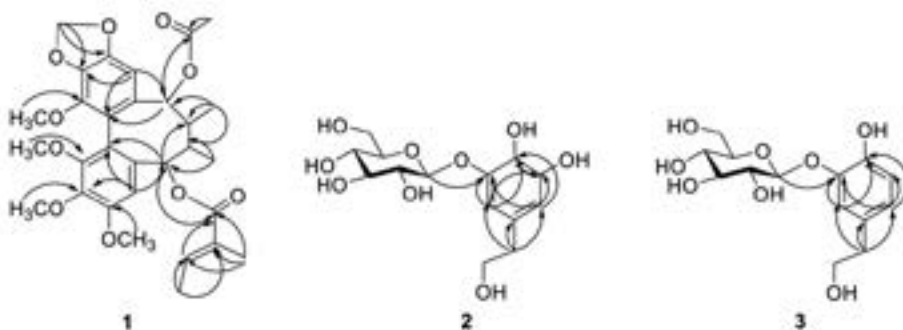
III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Kết quả phân lập các hợp chất

Hợp chất **1** thu được dưới dạng bột màu trắng. Phổ ¹H NMR của hợp chất **1** cho thấy một proton olefinic ở δ_H 5,94 (s, H-3'), một tín hiệu doublet của nhóm methyl ở δ_H 1,85 (d, J = 6,0Hz, H-4') và một dải singlet của nhóm methyl ở δ_H 1,50 (H-5'), hai tín hiệu singlet của proton vòng thơm ở δ_H 6,43 (H-11) và 6,71 (H-4), hai proton methylenedioxy ở vùng trường thấp ở δ_H 5,94 (s; H-19), bốn tín hiệu singlet của nhóm methoxy ở δ_H 3,57 (OCH₃-14); 3,77 (OCH₃-2); 3,87 (OCH₃-1); 3,90 (OCH₃-3), hai nhóm oxymethine ở δ_H 5,84 (d, J = 7,6 Hz, H-6) và 5,74 (s; H-9), một tín hiệu của nhóm methine ở δ_H 2,21 (s; H-8), một nhóm methyl bậc 2 ở δ_H 1,02 (d; J = 5,6Hz, H-18), liên kết với nhóm angeloyl [δ_H 5,94 (H-3'); 1,85 (d; J = 7,1Hz; H-4'); 1,50(br s, H-5')], và một tín hiệu singlet của nhóm methyl ở δ_H 1,58 (H-2"). Phổ ¹³C NMR của **1** cho thấy tín hiệu của 2 carbon nhóm carbonyl ở δ_C 166,9 (C-1') và 170,2 (C-1"), 11 nguyên tử carbon không liên kết với proton [bao gồm 6 carbon liên kết với oxy ở δ_C 148,7 (C-12); 151,1 (C-1); 141,4 (C-2); 136,1 (C-13); 121,3 (C-15) và 151,9 (C-3); năm tín hiệu còn lại ở δ_C 121,3 (C-15); 123,2 (C-16); 127,9 (C-2'); 131,4 (C-5); 133,2 (C-10)]; 6 carbon nhóm

methine tại δ_C 38,8 (C-8); 138,7 (C-3'); 102,4 (C-11) và 110,6 (C-4); 80,8 (C-9) và 80,8 (C-6); 1 nhóm methylene ở δ_C 101,2 (C-19); 4 nhóm methoxy tại δ_C 56,1 (OCH₃-3); 60,3 (OCH₃-2); 59,4 (OCH₃-1) và 60,7 (OCH₃-14); 4 nhóm methyl tại δ_C 15,7 (C-4'); 20,0 (C-18); 20,8 (C-5') và 15,7 (C-17). Các dữ liệu phổ ¹H và ¹³C NMR của hợp chất **1** cho thấy sự có mặt của khung dibenzocyclooctadiene với một gốc angeloyl và một gốc acetal. So sánh các dữ kiện phổ của **1** với hợp chất interiotherin C được phân lập từ thân của loài *Kadsura interior* đã công bố trước đó[10] nhận thấy có sự phù hợp tín hiệu phổ tại các vị trí tương ứng. Căn cứ thêm vào phổ HMQC và HMBC (Hình 2) cho phép khẳng định **1** là interiotherin C. Hợp chất này trước đây cũng đã được phân lập từ thân rễ của loài *Kadsura polysperma*[11].

Hợp chất **2** thu được dưới dạng bột rắn màu nâu. Phổ ¹H NMR của **2** cho thấy hai tín hiệu proton thơm thế meta ở δ_H 6,60 (H-2) và 6,42 (H-6); một proton β-anome ở δ_H 4,73 (d; J = 6,97; H-1'), tín hiệu của mạch ethanol tại δ_H 3,51 (H-8) và 2,64 (H-7) và các tín hiệu khác là các proton béo của phần đường.



Hình 2. Một số tương tác HMBC chính của các hợp chất 1-3

Trên phổ ^{13}C NMR của **2** cho thấy tín hiệu của 14 nguyên tử carbon trong đó có 3 carbon vòng thơm liên kết với oxy tại δ_{C} 134,7 (C-4); 146,8 (C-5) và 147,2 (C-3). Độ chuyển dịch hóa học của nhóm methylene ở δ_{H} 3,51 (δ_{C} 64,3; C-8) chỉ ra sự hiện diện của nhóm hydroxyl ở mạch nhánh ethyl. Tương quan HMBC của proton ở δ_{H} 4,73 (H-1') với carbon ở δ_{C} 147,2 (C-3) chứng minh rằng đơn vị đường được gắn ở C-3. So sánh dữ kiện phổ của hợp chất **2** với hợp chất 3,4-dihydroxyphenylethanol-5-*O*- β -D-glucose đã công bố [12] nhận thấy có sự phù hợp về tín hiệu phổ tại các vị trí tương ứng. Kết hợp với các dữ kiện phổ HMQC và HMBC (Hình 2) cho phép khẳng định **2** là 3,4-dihydroxyphenylethanol-5-*O*- β -D-glucose.

Hợp chất **3** thu được ở dạng bột màu trắng. Hợp chất **3** có cấu trúc tương tự hợp chất **2**, điểm khác biệt duy nhất là vị trí C-5. Ở hợp chất **2**, tín hiệu C-5 là một carbon không chứa proton liên kết với nhóm hydroxyl có giá trị độ chuyển dịch hóa học là δ_{C} 146,8. Ở hợp chất **3**, tín hiệu C-5 được khẳng định là nhóm methine do có độ chuyển dịch hóa học tại δ_{C} 119,6 và liên kết với một tín hiệu proton tại δ_{H} 6,77 (s, H-5). So sánh các dữ liệu 1D NMR và 2D NMR của **3** với hợp chất cimidahurinine đã công bố [13] nhận thấy có sự phù hợp về tín hiệu phổ tại các vị trí tương ứng. Như vậy, hợp chất **3** là cimidahurinine.

Hợp chất **4** thu được dưới dạng bột màu vàng. Trên phổ ^1H NMR, hợp chất **4** cho thấy sự có mặt của proton thơm loại A_2B_2 được thể ở vị trí 1,4 tại δ_{H} 7,01 (d; $J = 8,0$ Hz; H-2,6) và 6,63 (d; $J = 8,4$ Hz; H-3,5); vòng thơm thể ở vị trí 1,2,4,6 tại δ_{H} 6,11 (d; $J = 2,0$ Hz, H-3') và 5,89 (d; $J = 2,4$ Hz, H-5'). Đồng thời là các tín hiệu đặc trưng của một đơn vị đường tại δ_{H} 4,98 (d; $J = 7,2$ Hz; H-1'"); 3,63 (dd; $J = 5,2; 12,0$; H-6'") và vùng chồng chập tại δ_{H} 3,3-3,5. Phổ ^{13}C NMR cho thấy sự xuất hiện của một nhóm carbonyl ketone tại δ_{C} 206,5 (C-9), bốn tín hiệu carbon thuộc vòng thơm gắn với oxy tại δ_{C} 167,5 (C-4'); 165,9 (C-6'); 162,3 (C-2') và 156,3 (C-4). Ngoài ra là các tín hiệu của đơn vị đường tại δ_{C} 102,1 (C-1'"); 74,7 (C-2'"); 78,4 (C-3'"); 71,1 (C-4'"); 78,5 (C-5'") và 62,4 (C-6'"). So sánh các dữ kiện phổ của hợp chất **4** với hợp chất phloridzin đã được công

bổ [14] nhận thấy có sự phù hợp về tín hiệu phổ tại các vị trí tương ứng. Điều này cho thấy **4** là phloridzin, một hợp chất dihydrochalcone glucoside.

3.2 Kết quả đánh giá hoạt tính ức chế sự sản sinh NO

Hoạt tính kháng viêm của các hợp chất phân lập được từ lá cây Na rừng dựa vào khả năng ức chế sự sản sinh NO trên tế bào đại thực bào chuột RAW 264.7 được kích thích bởi lipopolysaccharide (LPS). Đây là một mô hình ức chế sự sản sinh NO được sử dụng trong đánh giá hoạt tính kháng viêm *in vitro* phổ biến hơn cả [15]. Kết quả thử hoạt tính ức chế sự sản sinh NO của các hợp chất phân lập được từ lá cây Na rừng được thể hiện ở Bảng 1.

Bảng 1: Khả năng ức chế sự sản sinh NO của các hợp chất 1, 2, 3 và 4

| STT | Hợp chất | Giá trị IC_{50} (μM) |
|-----|--|--|
| 1 | Interiotherin C (1) | $21,7 \pm 1,22$ |
| 2 | 3,4-Dihydroxyphenylethanol-5- <i>O</i> - β -D-glucose (2) | > 50 |
| 3 | Cimidahurinine (3) | > 50 |
| 4 | Phloridzin (4) | > 50 |
| 5 | Đối chứng dương: Dexamethasone | $0,01 \pm 0,00$ |

Kết quả ở Bảng 1 cho thấy hợp chất lignan **1** có khả năng ức chế sản sinh NO với giá trị IC_{50} là $21,70 \pm 1,22 \mu\text{M}$, trong khi đó ba hợp chất phenolic glycoside **2**, **3**, **4** không thể hiện hoạt tính này. Kết quả đánh giá hoạt tính ức chế sự sản sinh NO của hợp chất lignan **1** phân lập từ lá cây Na rừng Việt Nam cũng tương đồng với các công bố trước đây của Hu và cộng sự [16] năm 2012 công bố của Fang và cộng sự [17] năm 2014 về các hợp chất lignan phân lập được, cũng như phần chiết EtOAc của thân rễ cây Na rừng có hoạt tính ức chế sinh NO do LPS gây ra trong tế bào BV-2 của chuột bằng phương pháp Griess. Kết quả thử nghiệm hoạt tính ức chế sự sản sinh NO trong nghiên cứu

này gợi ý cho việc sử dụng hợp chất lignan interiotherin C từ loài Na rừng Việt Nam trong việc điều trị các bệnh về viêm nhiễm.

IV. KẾT LUẬN

Từ lá cây Na rừng (*Kadsura coccinea*) thu hái tại Tam Đảo, Vĩnh Phúc đã phân lập của bốn hợp chất. Cấu trúc hóa học của chúng được xác định là interiotherin C (1), 3,4-dihydroxyphenylethanol-5-O-β-D-glucose (2), cimidahurinine (3) và phloridzin (4). Hoạt tính kháng viêm dựa trên khả năng ức chế sự sản sinh NO của bốn hợp chất phân lập được từ lá cây Na rừng đã được khảo sát. Kết quả cho thấy hợp chất 1 ức chế sự sản sinh NO với giá trị IC₅₀ là 21,70 ± 1,22 μM. Ba hợp chất phenolic glycoside 2, 3, 4 không thể hiện hoạt tính này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Quattrocchi U., *CRC World Dictionary of Medicinal and Poisonous Plants: Common Names, Scientific Names, Eponyms, Synonyms, and Etymology*, 2157, CRC Press, 2014.
- [2]. Võ Văn Chi, *Từ điển cây thuốc Việt Nam*, tập 2, 192, Nhà xuất bản Y học, 2012.
- [3]. Liu Y., Yang Y., Tasneem S., Hussain N., Daniyal M., Yuan H., Xue Q., Liu B., Sun J., Jian Y., Li B., Chen S. And Wang W., *Lignans from Tujia Ethnomedicine Heilaoahu: Chemical Characterization and Evaluation of Their Cytotoxicity and Antioxidant Activities*, *Molecules*, 23, 2147, 2018.
- [4]. Yang Y., Hussain N., Zhang L., Jia Y., Jian Y., Li B. Choudhary M.I., Rahman A., Wang W., *Kadsura coccinea: A rich source of structurally diverse and biologically important compounds*, *Chin. Herb. Med.*, 12, 224-223, 2020.
- [5]. Ninh K. B., Bui V. T., Phan V. K., Chau V. M., Nguyen X. C., Nguyen X. N., Hoang T. H., Ha T. A., Park E. J., Dong Hwan Sohn D. H., Kim Y.H., *Dibenzocyclooctadiene Lignans and Lanostane Derivatives from the Roots of Kadsura coccinea and their Protective Effects on Primary Rat Hepatocyte Injury Induced by t-Butyl Hydroperoxide*, *Planta Med.*, 75, 1253-1257, 2009.
- [6]. Phan Văn Kiệm, Bùi Văn Thanh, Ninh Khắc Bản, Hoàng Thanh Hương, Nguyễn Xuân Cường, Nguyễn Hoài Nam, Châu Văn Minh, *Các hợp chất dibenzocyclooctadien lignan, cerebrosid và triterpen phân lập từ rễ cây Na rừng (Kadsura coccinea (Lem.) A. C. Smith)*, *Tạp chí Dược học*, 49, 28-35, 2009.
- [7]. Bogdan C., Rölinghoff M., Diefenbach A., *The role of nitric oxide in innate immunity*, *Immunol. Rev.*, 173(1), 17-26, 2000.
- [8]. Griess P., *Bemerkungen zu der Abhandlung der H.H., Weselsky und Benedikt Ueber einige Azoverbindungen*, *Chem. Ber.*, 12, 426-428, 1879.
- [9]. Dirsch V.M., Stuppner H., Vollmar A. M., *The Griess Assay: Suitable for a Bio-Guided Fractionation of Anti-Inflammatory Plant Extracts?*, *Planta Med.*, 64, 423-426, 1998.
- [10]. Chen D. F., Zhang S. X., Kozuka M., Sun Q. Z., Feng J., Wang Q., Mukainaka T., Nobukuni Y., Tokuda H., Nishino H., Hui-Wang K., Morris-Natschke S. L., Lee K. H., *Interiotherins C and D, Two New Lignans from Kadsura interior and Antitumor-Promoting Effects of Related Neolignans on Epstein-Barr Virus Activation*, *J. Nat. Prod.*, 65, 1242-1245, 2002.
- [11]. Dong K., Pu J. X., Zhang H. Y., Du X., Li X. N., Zou J., Yang J. H., Zhao W., Tang X. C., and Han-Dong Sun H.D., *Dibenzocyclooctadiene Lignans from Kadsura polysperma and Their Antineurodegenerative Activities*, *J. Nat. Prod.*, 75, 249-256, 2012.
- [12]. Zeraik M. L., Queiroz E. F., Marcourt L., Ciclet O., Castro-Gamboa I., Helena D., Silva S., Cuendet M., Bolzani V. S., Jean-Luc Wolfender, *Antioxidants, quinone reductase inducers and acetylcholinesterase inhibitors from Spondias tuberosa fruits*, *J. Funct. Foods*, 21, 396-405, 2016.
- [13]. Shim S. Y., Lee Y. E., Song H. Y., Lee M., *p-Hydroxybenzoic Acid β-d-Glucosyl Ester and Cimidahurinine with Antimelanogenesis and Antioxidant Effects from Pyracantha angustifolia via Bioactivity-Guided Fractionation*, *Antioxidants (Basel)*, 9, 258, 2020.
- [14]. Lu Y., L. Foo Y., *Identification and quantification of major polyphenols in apple pomace*, *Food Chem.*, 59, 187-194, 1997.
- [15]. Atri C., Guerfali F.Z., Laouini D., *Role of Human Macrophage Polarization in Inflammation during Infectious Diseases*, *Int. J. Mol. Sci.*, 19(6), 1801, 2018.
- [16]. Hu W., Li L., Wang Q., Ye Y., Fan J., Li H. L., Kitanaka S., Li H. R., *Dibenzocyclooctadiene lignans from Kadsura coccinea*, *J. Asian Nat. Prod. Res.*, 14, 364-369, 2012.
- [17]. Lingzhi Fang, Chunfeng Xie, Hao Wang, Da-Qing Jin, Jing Xu, Yuanqiang Guo, Yonggang Ma, *Lignans from the roots of Kadsura coccinea and their inhibitory activities on LPS-induced NO production*, *Phytochem. Lett.*, 9, 158-162, 2014. ❖

Công trình này được thực hiện với kinh phí của Đề tài Quý Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) - Mã số: 104.01-2019.318. Tập thể tác giả xin trân trọng cảm ơn!

Phản biện: PGS, TS TRẦN THƯỢNG QUẢNG

TỐI ƯU HOÁ QUÁ TRÌNH THIÊU KẾT ĐIỀU CHẾ BỘT U_3O_8 TỶ TRỌNG CAO

NGUYỄN TRỌNG HÙNG*, NGUYỄN THANH THỦY, NGUYỄN VĂN CHÍNH, LÊ THỊ GIANG

Viện Công nghệ xạ hiếm

SUMMARY:

OPTIMIZING THE SINTERING TO PRODUCE HIGH-DENSITY U_3O_8 POWDER

The compound uranium octoxide (U_3O_8) is an important nuclear material used as nuclear fuel for research reactors. To achieve this goal, an important characteristic of U_3O_8 powder is of a density reaching 88-98% of the theoretical density (TD). This paper reports the results of a survey and optimization of technical parameters for producing high-density U_3O_8 powder, meeting the specified standards for manufacturing dispersed nuclear fuel for research reactors. The technical parameters studied are the temperature and sintering time of U_3O_8 powder. The survey experiments are designed using the Response Surface Methodology (RSM) based on the Central Composite Design (CCD). Based on this model, the sintering process for preparing high-density U_3O_8 powder is optimized, helping to control the parameters of the sintering.

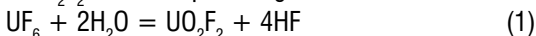
I. MỞ ĐẦU

Lò phản ứng hạt nhân nghiên cứu có rất nhiều ứng dụng trong các ngành kinh tế, xã hội. Chúng là công cụ duy nhất để sản xuất vật liệu đặc thù (ví dụ: chiếu xạ sản xuất silic bán dẫn), đồng vị và dược chất phóng xạ (ví dụ: đồng vị Ac-255, hạt vi cầu Y-90 điều trị ung thư gan, Tc-99m, etc.), kiểm tra vật liệu, phân tích, etc.[1]. Nhiên liệu cho các lò nghiên cứu thường ở dạng hợp kim U-Si (hoặc U-Mo) phân tán trong nền nhôm-Al (dạng metmet), hoặc dạng bột gốm U_3O_8 (hoặc UO_2) phân tán trong nền Al (dạng cermet). Việc chuyển đổi từ nhiên liệu độ giàu đồng vị U-235 cao (HEU) sang nhiên liệu độ giàu đồng vị U-235 thấp (LEU) đòi hỏi phải tăng mật độ U-235 của nhiên liệu. Mật độ nhiên liệu HEU ~1,3-1,7gcm⁻³ urani, nhưng mật độ nhiên liệu LEU cần đạt 2,3-3,2gcm⁻³. Chính vì vậy, đối với nhiên liệu LEU dạng U_3O_8 + Al, nói riêng, thì U_3O_8 cần phải có tỷ trọng cao để đạt được mật độ nhiên liệu theo thiết kế[2-3].

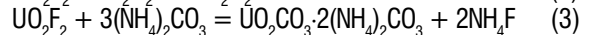
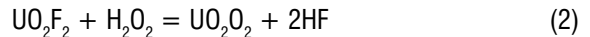
Công nghệ điều chế U_3O_8 tỷ trọng cao cho chế tạo nhiên liệu hạt nhân phân tán độ giàu thấp cho lò nghiên cứu bao gồm các phương pháp sau[4-5]:

1. Đi từ hợp chất urani hexaflorua- UF_6 :

Hợp chất UF_6 sau quá trình làm giàu đồng vị U-235 ~20% sẽ được thủy phân cho hệ dung dịch uranyl florua + hydrofloric acid- $UO_2F_2 + HF$ theo phản ứng sau:



Từ dung dịch UO_2F_2 , urani sẽ được kết tủa dưới dạng hợp chất uranyl peoxit- UO_4 hoặc amoni uranyl cacbonat-AUC dưới dạng tinh thể. Phản ứng kết tủa của UO_4 và AUC là như sau:



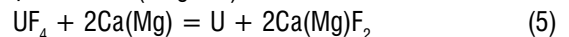
Từ kết tủa UO_4 hoặc AUC, chúng được nung ở 800°C và sau đó được thiêu kết tiếp ở 1.400°C trong môi trường N_2 thấp, để ổn định tỷ trọng.

2. Đi từ U kim loại:

Khử hợp chất UF_6 trong môi trường khử hydro- H_2 để cho hợp chất urani tetraflorua- UF_4 theo phản ứng sau:



Hợp chất UF_4 sẽ được khử nhiệt kim calci-Ca hoặc magnesi-Mg cho sản phẩm là urani kim loại; phản ứng khử nhiệt kim calci (magnesi) như sau:



Urani kim loại sau đó được đốt cháy trong không khí để tạo thành U_3O_8 .

3. Đi từ dung dịch nitrat của quá trình thu hồi hoặc tái chế:

Quá trình tách nitrat ra khỏi dung dịch uranyl nitrate- $UO_2(NO_3)_2$ để tạo thành urani trioxit- UO_3 ; acid này tiếp tục được nung ở 800°C và thiêu kết ở 1.400°C trong môi trường N_2 thấp để chuyển thành bột U_3O_8 .

Bột U_3O_8 sử dụng chế tạo tấm nhiên liệu hạt nhân phân tán cho lò nghiên cứu cần đạt tỷ trọng $d \geq 7,4gcm^{-3}$ (TD của bột U_3O_8 $d = 8,4gcm^{-3}$) để đạt được mật độ urani trong lõi nhiên liệu theo nhà thiết kế[6]. Bài báo này báo cáo kỹ thuật điều chế bột U_3O_8 tỷ trọng cao đi từ hợp chất AUC.

II. KẾT TỬA HỢP CHẤT AUC

1. Điều chế hệ dung dịch UO_2F_2 -HF

Quá trình điều chế hệ dung dịch UO_2F_2 +HF được thực hiện như sau:

(1) Dung dịch uranyl nitrat thu được sau quá trình tinh chế yellow cake (U_3O_8 kỹ thuật) bằng phương pháp chiết[7] được cô kết tinh dạng tinh thể uranyl nitrat hexahydrat- $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (UNH).

(2) Tinh thể muối UNH được hòa tan trong cồn tuyệt đối, sau đó dung dịch được cô bay hơi. Quá trình bay hơi chậm và kết tủa uranyl hydroxit- $UO_2(OH)_2$ được tạo ra.

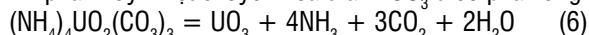
(3) Uranyl hydroxit dễ dàng tan trong acid HF loãng tạo thành hệ dung dịch UO_2F_2 +HF với tỷ lệ HF/ UO_2F_2 =4, là dung dịch mô phỏng quá trình thủy phân UF_6 .

2. Kết tủa hợp chất AUC

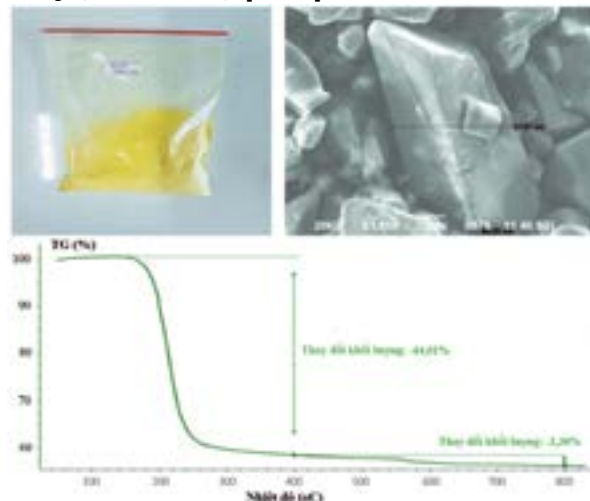
Tài liệu[8] đã nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ urani trong dung dịch $UO_2(NO_3)_2$ và nồng độ chất kết tủa amoni cacbonat- $(NH_4)_2CO_3$ (AC) lên thành phần hóa học của kết tủa AUC. Họ đã quan sát thấy rằng khi nồng độ urani $>80gL^{-1}$ và nồng độ AC $>200gL^{-1}$, với tỷ lệ mol $(NH_4)_2CO_3/U$ (C/U) >5 và pH $>7,6$, kết tủa AUC hợp thức đã được hình thành. Bằng các kỹ thuật XRD, IR và TG đã xác định được cấu trúc tinh thể AUC có công thức $(NH_4)_4UO_2(CO_3)_3$. Kết tủa AUC hợp thức thể hiện mức độ tinh thể hóa cao. Tài liệu[9] đã chỉ ra rằng trong khoảng nồng độ $(NH_4)_2CO_3$ 200-400 gL^{-1} sẽ có sự giảm đáng kể về tinh tan của AUC.

Dựa trên việc xem xét tài liệu và các kết quả thực nghiệm, các điều kiện kết tủa AUC đã được xác định như sau: nồng độ urani trong dung dịch UO_2F_2 và $(NH_4)_2CO_3$ lần lượt là 80-120 gL^{-1} và 200-400 gL^{-1} , tỷ lệ C/U >6 . Bằng cách kiểm soát các tham số này trong quá trình kết tủa AUC, các kết quả thí nghiệm đã chỉ ra rằng kết tủa AUC kết tinh ở dạng tinh thể với công thức hợp thức là $(NH_4)_4UO_2(CO_3)_3$

(phương trình 3). Hình 1 chỉ ra ảnh SEM (chụp trên thiết bị JEOL-IT100LV, Horiba) và đường phân tích nhiệt TG (ghi trên thiết bị SETARAM) của kết tủa AUC thu được. Rõ ràng rằng, AUC kết tinh ở dạng tinh thể và đường TG ghi nhận sự giảm khối lượng 44,01%, phù hợp với công thức của AUC khi phân hủy nhiệt chuyển hóa thành UO_3 theo phản ứng:



Tuy nhiên, để thu nhận được hiệu suất kết tủa AUC cao ($>96\%$) và kích thước hạt AUC lớn, thì điều kiện tiến hành kết tủa là: nồng độ U trong dung dịch $UO_2F_2=100gL^{-1}$, nồng độ chất kết tủa $(NH_4)_2CO_3=300-400gL^{-1}$ và tỷ lệ mol C/U=8. Đây cũng là điều kiện tối ưu của quá trình kết tủa AUC. Các kết quả nghiên cứu của chúng tôi hoàn toàn tương tự với các tài liệu[10-12].

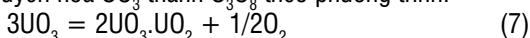


Hình 1. Mẫu bột và ảnh SEM (trên), và giản đồ phân tích nhiệt TG (dưới) của AUC

III. TỐI ƯU HÓA QUÁ TRÌNH THIÊU KẾT BỘT U_3O_8 ĐỂ THU ĐƯỢC SẢN PHẨM U_3O_8 TỶ TRỌNG CAO

1. Xác định miền thực nghiệm

Dựa trên giản đồ phân tích nhiệt trên Hình 1, có thể nhận thấy rằng trong khoảng nhiệt độ 150-400°C là quá trình chuyển hóa AUC thành UO_3 (phương trình 6), tương ứng với sự giảm khối lượng 44,01%; tiếp theo là quá trình chuyển hóa UO_3 thành U_3O_8 theo phương trình:



Sự chuyển hóa này diễn ra trong khoảng nhiệt độ 400-900°C, tương ứng với sự giảm khối lượng 2,30%. Như vậy, kết quả phân tích nhiệt đã chỉ ra rằng nhiệt độ thiêu kết U_3O_8 sẽ bắt đầu từ 1.000°C. Theo các tài liệu tham khảo[4-6], quá trình thiêu kết bột U_3O_8 sẽ kết thúc ở nhiệt độ 1.400°C. Thông thường, đối với một quá trình thiêu kết, ví dụ thiêu kết U_3O_8 , ngoài yếu tố ảnh hưởng nhiệt độ, yếu tố thời gian thiêu kết sẽ ảnh hưởng đến, ví dụ tỷ trọng của bột U_3O_8 . Quá trình thiêu kết gốm urani dioxit- UO_2 đã được chúng tôi nghiên cứu và báo cáo trong tài liệu[13-16]. Do vậy, dựa

trên các kinh nghiệm này, tài liệu tham khảo, đường TG của AUC và các thực nghiệm, đã xác định được các yếu tố ảnh hưởng chính là nhiệt độ thiêu kết và thời gian thiêu kết đến yếu tố phụ thuộc là tỷ trọng của bột U_3O_8 . Miền thực nghiệm được xác định là: nhiệt độ và thời gian thiêu kết lần lượt là 1.000-1.400°C và 6-10 giờ. Phương pháp RSM-CCD đã được sử dụng một cách kinh nghiệm để tối ưu hóa quá trình thiêu kết bột U_3O_8 [15-16]. Các biến độc lập là nhiệt độ thiêu kết (°C) và thời gian thiêu kết (giờ), biến phụ thuộc là khối lượng riêng (KLR) của bột U_3O_8 (g/cm^3). Nguyên lý của phương pháp RSM-CCD đã được mô tả chi tiết trong các tài liệu tham khảo[15-16]. Bảng 1 chỉ ra quy hoạch hóa thực nghiệm đối với mô hình RSM-CCD. Theo bảng này, đối với hàm mục tiêu phụ thuộc vào 2 biến ($k=2$) thì số thí nghiệm sẽ là $2^k + 2k + n_0 = 9$ (số thí nghiệm ở tâm $n_0=1$). Các thực nghiệm về thiêu kết bột U_3O_8 (sử dụng lò nung dạng ống Nabertherm, nhiệt độ làm

việc 1.800°C) đã được tiến hành theo quy hoạch hóa thực nghiệm đã lập và kết quả được sử dụng như là số liệu input đưa vào phần mềm MODDE 5.0 để xác định phương trình toán học mô tả KLR bột U_3O_8 (KLR bột U_3O_8 được xác định theo ASTM C373-88 standards) phụ thuộc vào nhiệt độ và thời gian thiêu kết (Bảng 1).

Bảng 1: Thiết kế thực nghiệm của mô hình RSM-CCD

| Số TT | Giá trị thật | | Giá trị mã hóa | |
|-------|----------------------------|------------------------------|----------------|-------|
| | Nhiệt độ (X_1) (°C) | Thời gian (X_2) (giờ) | X_1 | X_2 |
| 1 | 1000 | 6 | -1 | -1 |
| 2 | 1400 | 6 | 1 | -1 |
| 3 | 1000 | 10 | -1 | 1 |
| 4 | 1400 | 10 | 1 | 1 |
| 5 | 1000 | 8 | -1 | 0 |
| 6 | 1400 | 8 | 1 | 0 |
| 7 | 1200 | 6 | 0 | -1 |
| 8 | 1200 | 10 | 0 | 1 |
| 9 | 1200 | 8 | 0 | 0 |

2. Mô hình hóa quá trình thiêu kết

Số liệu thực nghiệm của 9 thí nghiệm được chỉ ra ở Bảng 2. Dựa vào kết quả thực nghiệm này, kết quả tính toán của phần mềm MODDE 5.0 đã cho giá trị các hệ số của phương trình RSM-CCD: b_0 ; hệ số tuyến tính b_1, b_2 ; hệ số bậc hai b_1^2, b_2^2 ; và hệ số tương hỗ b_{12} ; chúng được liệt kê trong Bảng 3. Phương trình toán học mô tả ảnh hưởng của nhiệt độ X_1 và thời gian thiêu kết X_2 đến khối lượng riêng bột U_3O_8 Y là như sau:

$$Y = 7,6 + 0,15X_1 + 0,15X_2 - 0,08X_2^2 - 0,05X_1X_2 \quad (8)$$

Bảng 2: Kết quả thực nghiệm và tính toán theo mô hình RSM-CCD

| Số TT | Biến độc lập | | Biến phụ thuộc | |
|-------|---------------|----------------|--------------------------------------|-----------|
| | X_1 (°C) | X_2 (giờ) | KLR bột U_3O_8 , gcm ⁻³ | |
| | | | Thực nghiệm | Tính toán |
| 1 | 1.000 | 6 | 7,2 | 7,21 |
| 2 | 1.400 | 6 | 7,6 | 7,61 |
| 3 | 1.000 | 10 | 7,6 | 7,61 |
| 4 | 1.400 | 10 | 7,8 | 7,81 |
| 5 | 1.000 | 8 | 7,5 | 7,49 |
| 6 | 1.400 | 8 | 7,8 | 7,79 |
| 7 | 1.200 | 6 | 7,4 | 7,39 |
| 8 | 1.200 | 10 | 7,7 | 7,69 |
| 9 | 1200 | 8 | 7,6 | 7,62 |

Bảng 3: Giá trị các hệ số của phương trình toán học theo mô hình RSM-CCD

| Hệ số | Giá trị | Sai số chuẩn | P |
|----------|------------|--------------|--------------|
| b_0 | 7,62222 | 0,0143444 | 1,46983e-008 |
| b_1 | 0,15 | 0,00785674 | 0,000313798 |
| b_2 | 0,15 | 0,00785674 | 0,000313801 |
| b_1^2 | 0,016667 | 0,0136083 | 0,308059 |
| b_2^2 | -0,0833338 | 0,0136083 | 0,00875428 |
| b_{12} | -0,0500001 | 0,00962251 | 0,0138468 |

Số liệu tính toán từ phương trình RSM-CCD cũng được chỉ ra trong Bảng 2. Hình 2 chỉ ra sự tương quan giữa số liệu thực nghiệm và số liệu tính toán và cho thấy hệ số tương quan $R^2=0,996$. Như vậy số liệu tính toán phù hợp tốt với số liệu thực nghiệm. Phương trình toán học mô tả

quá trình thiêu kết phụ thuộc vào các yếu tố đã được thiết lập (phương trình 8).

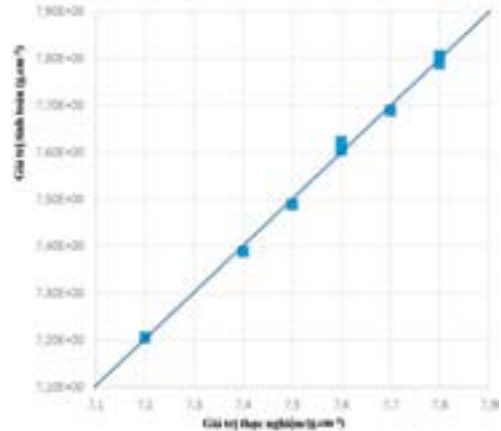
Phân tích các hệ số của phương trình RSM-CCD:

- Hệ số tuyến tính đóng góp vào hàm mục tiêu của 2 yếu tố nhiệt độ và thời gian là như nhau và được tính toán bằng $b_0+0,15$.

- Hệ số bậc hai của yếu tố nhiệt độ bị loại bỏ vì sai số lớn. Hệ số bậc hai của yếu tố thời gian đóng góp vào hàm mục tiêu được tính toán bằng $b_0+0,08$.

- Hệ số tương hỗ đóng góp vào hàm mục tiêu được tính toán bằng $b_0+0,05$.

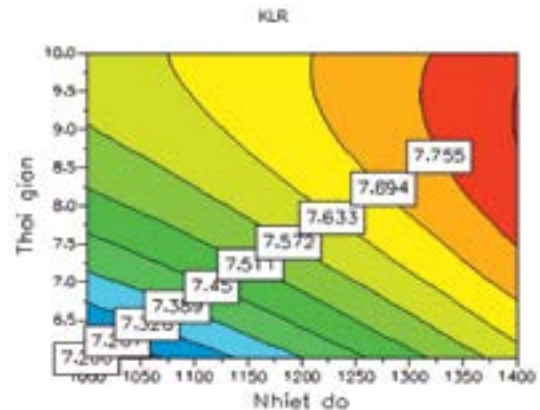
Từ các kết quả phân tích hệ số, có thể nhận thấy rằng ảnh hưởng của yếu tố nhiệt độ nhỏ hơn ảnh hưởng của yếu tố thời gian. Điều này giúp định lượng ảnh hưởng của các yếu tố để từ đó kiểm soát quá trình thiêu kết.



Hình 2. Sự phù hợp giữa số liệu tính toán và số liệu thực nghiệm

3. Tối ưu hóa quá trình thiêu kết

Hình 3 cho ta hình ảnh trực quan ảnh hưởng tương hỗ của nhiệt độ và thời gian thiêu kết đến KLR của bột U_3O_8 . Kết quả tối ưu hóa phần mềm MODDE 5.0 được chỉ ra trong Bảng 4. Theo kết quả này, điều kiện tối ưu hóa là nhiệt độ thiêu kết 1.400°C và thời gian là 9 giờ; khi đó KLR bột U_3O_8 đạt 7,8gcm⁻³.



Hình 3. Bề mặt đáp ứng của KLR bột U_3O_8 phụ thuộc vào nhiệt độ và thời gian thiêu kết

Bảng 4: Số liệu tối ưu hóa (theo phần mềm MODDE 5.0)

| Nhiệt độ | Thời gian | KLR |
|----------|-----------|--------|
| 1.399,99 | 9,2004 | 7,8189 |
| 1.399,98 | 9,1982 | 7,8189 |
| 1.400 | 9,3395 | 7,8185 |
| 1.400 | 9,2 | 7,8189 |
| 1.400 | 9,5 | 7,817 |
| 1.400 | 9,2 | 7,8189 |
| 1.400 | 8,8 | 7,8156 |
| 1.400 | 9,2 | 7,8189 |

Như vậy, bằng phương pháp tối ưu hóa RSM-CCD, đã tối ưu hóa quá trình thiêu kết bột U_3O_8 có nguồn gốc từ AUC để thu được sản phẩm U_3O_8 tỷ trọng cao. Kết quả nghiên cứu đã chỉ ra rằng nhiệt độ thiêu kết tối ưu là $1.400^\circ C$ và thời gian thiêu kết tối ưu là 9 giờ; khi đó, tỷ trọng bột U_3O_8 đạt giá trị $7,8gcm^{-3}$.

IV. KẾT LUẬN

Đã xác định được các thông số kỹ thuật của quá trình điều chế hợp chất AUC từ hệ dung dịch $UO_2F_2 + HF$ và các thông số kỹ thuật của quá trình thiêu kết bột U_3O_8 để có được sản phẩm bột U_3O_8 tỷ trọng cao.

(1) Các thông số kỹ thuật tối ưu cho quá trình kết tủa AUC từ hệ dung dịch $UO_2F_2 + HF$ là: nồng độ urani trong dung dịch $UO_2F_2 = 100gL^{-1}$, nồng độ chất kết tủa $(NH_4)_2CO_3 = 300-400gL^{-1}$ và tỷ lệ mol C/U=8. Bằng phương pháp phân tích nhiệt TG đã xác định được rằng sản phẩm AUC nhận được là tinh thể và hợp thức với công thức $2(NH_4)_2CO_3 \cdot UO_2CO_3$.

(2) Bằng công cụ thiết kế thí nghiệm tối ưu đa yếu tố theo phương pháp RSM-CCD, các thông số kỹ thuật tối ưu của quá trình thiêu kết bột U_3O_8 đã được xác định như sau: nhiệt độ thiêu kết là $1.400^\circ C$ và thời gian thiêu kết là 9 giờ. Sản phẩm bột U_3O_8 đạt tỷ trọng $7,8gcm^{-3}$.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. IAEA-TECDOC 1374. *Development status of metallic, dispersion and non-oxide advanced and alternative fuels for power and research reactors*.
[2]. R.G. Muranaka. *Conversion of research reactors to low-enrichment uranium fuels*. IAEA BULLETIN, VOL.25, No.1. <https://www.iaea.org/sites/default/files/25105381821.pdf>.
[3]. G. Copeland et al. *Development of High - Uranium Loaded U_3O_8 - Al Fuel Plates*. Nuclear Technology, 1982, Vol. 56.

[4]. G. M. Adamson (1969). *Fabrication procedures for the initial high flux isotope reactor fuel elements*. U.S. ATOMIC ENERGY COMMISSION.
[5]. A. M. Saliba-Silva et al. *Research Reactor Fuel Fabrication to Produce Radioisotopes*. Chapter 2, 2011.
[6]. R.W. Knight et al. (1968). *Fabrication procedures for manufacturing high flux isotope reactor fuel elements*. U.S. ATOMIC ENERGY COMMISSION.
[7]. N.T. Hùng (2002), *Nghiên cứu điều kiện tinh chế urani bằng kỹ thuật chiết lỏng - lỏng với dung môi tributylphosphat*, Luận văn thạc sĩ, ĐH KHTH - ĐH QGHN.
[8]. E.H. Kim et al. (1994). *A study on morphology and chemical composition of precipitates produced from $UO_2(NO_3)_2 \cdot (NH_4)_2CO_3$ solution*. Journal of Nuclear Materials, 209(3), 301-305.
[9]. A. Boualia et al. (1989). *Precipitation of AUC by NH_3 and CO_2 from an uranyl nitrate solution*. Hydrometallurgy 21(3), 331-344.
[10]. H. Tel et al. (1996). *Investigation of production conditions and powder properties of AUC*. Journal of Nuclear Materials, 231, 165.
[11]. A. Marajofsky et al. (1991). *On the dependence of characteristics of powders on the AUC process parameters*. Journal of Nuclear Materials, 178, 143-151.
[12]. K.S Chou, Ding-Yi Lin et al. (1989). *Precipitation studies of ammonium uranyl carbonate from UO_2F_2 solutions*. Journal of Nuclear Materials, 165(2), 171-178.
[13]. N.T. Hùng et al. (2018). *Modeling the UO_2 ex-AUC pellet process and predicting the fuel rod temperature distribution under steady-state operating condition*. Journal of Nuclear Materials 504, 191-197.
[14]. N.T. Hùng et al. (2017). *The UO_2 ex-ADU powder preparation and pellet sintering for optimum efficiency: experimental and modeling studies*. Journal of Nuclear Materials 496, 177-181.
[15]. N.T. Hùng et al. (2016). *Modeling conversion of ammonium diuranate (ADU) into uranium dioxide (UO_2) powder*. Journal of Nuclear Materials 479, 483-488.
[16]. N.T. Hùng et al. (2016). *Brandon mathematical model describing the effect of calcination and reduction parameters on specific surface area of UO_2 powders*. Journal of Nuclear Materials 474, 150-154. ❖

Nghiên cứu này được thực hiện thông qua đề tài cấp Bộ 2022-2023, mã số: ĐTCB.10/22/VCNXH

Phản biện: PGS, TS LÊ BÁ THUẬN

XÁC ĐỊNH THÀNH PHẦN HOÁ HỌC VÀ TỔNG PHENOLIC, FLAVONOID TRONG DỊCH CHIẾT LOÀI *HEDYOTIS DIFFUSA* WILLD

VŨ MINH TRANG¹, PHẠM LÊ PHƯƠNG UYÊN², PHAN MINH GIANG², ĐỖ THỊ VIỆT HƯƠNG²

1. Trường Đại học Giáo dục, Đại học Quốc gia Hà Nội

2. Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

SUMMARY:

DETERMINATION OF CHEMICAL COMPOSITION AND TOTAL PHENOLIC, FLAVONOID CONTAINED IN HEDYOTIS IN *HEDYOTIS DIFFUSA* WILLD. EXTRACT

In this study, 18 compounds were identified in the first fraction of the *Hedyotis diffusa* Willd. ethanol extract by GC/MS method, in which fumaric acid, heneicosane, tetradecanoic acid, phytol and n-hexadecanoic acid are the interest compounds such as using as raw materials for the production of various drugs and supplements or antioxidants, preventing diseases related to oxidative stress. The content of antioxidant compounds in plant is a criterion to evaluate the quality of medicinal herbs, so the total phenolics and flavonoids in the extract of *Hedyotis diffusa* extract were determined, 20 GAE mg/g, 28 QE mg/g. The present review intends to provide the positive effects of *Hedyotis diffusa* in fighting diseases and sustaining human healthcare, as well as in drug industry applications.

Keywords: *Hedyotis diffusa* Willd., total of phenolic and flavonoids compounds, GC/MS analyse.

I. MỞ ĐẦU

Lưỡi răn trắng có tên khoa học là *Hedyotis diffusa* Willd, thuộc họ Rubiaceae được phân bố rộng rãi ở Trung Quốc, Philippin, Malaysia, Lào, Campuchia, Việt Nam; có 362 loài thuộc chi *Hedyotis* phân bố trên toàn thế giới. Trong y học dân gian Việt Nam, lưỡi răn trắng được dùng để thanh nhiệt, giải độc và hoạt huyết[1, 2]. Ở Trung Quốc, lưỡi răn trắng được sử dụng để điều trị ung thư cũng như cải thiện các phản ứng bất lợi trong hóa trị. Các nghiên cứu dược lý cho thấy nó chứa các hợp chất có hoạt tính chống ung thư, bao gồm anthraquinone, hemiterpen, flavon, polyphenol, acid hữu cơ và polysaccharides[3]. Nghiên cứu của Chen và cộng sự đã chứng minh rằng chiết xuất lưỡi răn trắng ức chế sự hình thành mạch và thúc đẩy quá trình tự tiêu diệt các tế bào khối u thông qua con đường phụ thuộc vào ty thể[4, 5]. Bằng phương pháp *in silico* docking, nhận thấy rằng các thành phần quercetin, asperuloside trong

dịch chiết lưỡi răn trắng có thể điều hòa hoạt động của các protein kinase trong quá trình tăng sinh tế bào[6, 7]. Trong nghiên cứu *in vivo* trên mô hình chuột bị gây bệnh ung thư gan, cho thấy chiết xuất nước của loài cây này có thể ức chế hiệu quả sự phát triển tế bào ung thư gan HepG2 và phát huy hiệu quả chống ung thư của thuốc 5-fluorouracil liều thấp[8]. Thành phần hóa học của loài *Hedyotis diffusa* Willd cũng đã được nghiên cứu, bao gồm các hợp chất iridoid, flavonoid, anthraquinone, phenolic và các dẫn xuất của chúng[9]. Để góp phần nghiên cứu thành phần hóa học của các loài cây có tác dụng chữa bệnh của Việt Nam nhằm khẳng định hơn giá trị của chúng, nhóm nghiên cứu đã tiến hành phân lập các hợp chất có hoạt tính sinh học của loài cây này, đồng thời tiến hành khảo sát một số hoạt tính sinh học của các dịch chiết từ loài lưỡi răn trắng Việt Nam.

II. NGUYÊN LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Chuẩn bị mẫu: Mẫu cây lưỡi răn trắng gồm cả phần lá, thân, hoa và rễ được thu hái tại Hoài Đức, Hà Nội vào tháng 7/2021 và được kiểm nghiệm bởi tiến sĩ Triệu Anh Trung thuộc Khoa Sinh học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội. Mẫu được rửa và sấy ở 40°C cho đến khi khô hoàn toàn, chia nhỏ ra các túi và bảo quản ở nhiệt độ 4°C.

Chuẩn bị dịch chiết: Sử dụng 2kg mẫu khô đã được xay mịn và ngâm trong dung môi hữu cơ ethanol 70% trong 5 ngày ở nhiệt độ phòng, lọc qua giấy lọc bằng đờ để thu dịch chiết, thí nghiệm được lặp lại thêm 2 lần. Dịch chiết ethanol 70% ở các lần lọc được gộp lại; sử dụng thiết bị cất quay chân không Buchi R210 để loại bỏ dung, thu được 104.4g cặn

chiết ethanol (kí hiệu là EHW), hiệu suất chiết là 5.2% (khối lượng dịch chiết/ khối lượng mẫu dược liệu khô).

Phân tách cận chiết ethanol cây lười rắn trắng EH bằng phương pháp sắc kí cột thường CC: 40.7 gram cận chiết ethanol được triển khai phân tách trên sắc kí cột thường, sử dụng pha tĩnh là silica gel 60 (0.04 - 0.063mm) và pha động rửa giải gradient với hệ dung môi n-hexan : ethylacetate, v.v (20:1, 15:1, 10:1, 7:1, 5:1; 3:1, 2:1, 1:1), đội cột bằng 100% methanol. Thu được 11 phân đoạn, kí hiệu là EHW1-EHW11.

Khảo sát định tính các hợp chất dễ bay hơi trong cận chiết EHW cây lười rắn trắng bằng phương pháp sắc kí khí khối phổ GC/MS: pha loãng 10mg phân đoạn EHW1 trong 10 ml dung môi ethylacetate. Mẫu được phân tích trên thiết bị GC-MS Agilent-6890N/5973i, cột mao quản HP 5-MS (ID 30m x 0.25mm, 0.25µm). Chương trình nhiệt độ: 40°C trong 5 phút, tăng 8°C/phút đến 270°C đến 27 phút, khí mang của Helium (1 ml/phút). Nhiệt độ buồng bơm mẫu 250°C, chế độ split 15:1, chương trình quét khối lượng 40.0-550m/z. Thư viện phổ Wiley 7n.l và NIST được sử dụng để so sánh và xác định cấu trúc của các hợp chất.

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hàm lượng phenolic và flavonoid trong các dịch chiết cây lười rắn trắng: Chất chống oxy hóa là những hợp chất có khả năng trì hoãn, làm chậm hoặc ngăn chặn quá trình oxy hóa. Chúng có thể phản ứng với các gốc tự do hoặc có thể làm gián đoạn quá trình phản ứng dây chuyền trong quá trình oxy hóa. Việc sản xuất quá mức các gốc tự do và các phản ứng oxy hóa diễn ra trong cơ thể con người có thể làm hỏng các lipid, protein hoặc DNA của tế bào, từ đó làm tăng khả năng mắc bệnh như: ung thư, bệnh tim mạch, xơ vữa động mạch, tăng huyết áp, thiếu máu cục bộ, tiểu đường, bệnh thoái hóa thần kinh, viêm khớp dạng thấp và lão hóa[13]. Trong nghiên cứu này EHW có hàm lượng phenolic, flavonoid là 20 GAE mg/g, 28 QE mg/g.

Định tính các hợp chất dễ bay hơi trong cận chiết EHW cây lười rắn trắng bằng GC/MS: có 18 hợp chất được phát hiện trong dịch chiết ethanol cây lười rắn trắng. Trong đó một số hợp chất có hoạt tính khá thú vị như acid fumaric, heneicosane, acid tetradecanoic, phytol và acid n-hexadecanoic. Acid fumaric có một số ứng dụng trong ngành dược phẩm. Nó là nguyên liệu được sử dụng để sản xuất các loại thuốc và chất bổ sung khác nhau, sắt fumarate là chất bổ sung sắt dùng để điều trị bệnh thiếu máu do thiếu sắt. Mặt khác, este acid fumaric được sử dụng để điều trị bệnh vẩy nến bằng cách điều chỉnh hệ thống miễn dịch và giảm viêm trên da[14]. Ngoài ra acid fumaric có khả năng chống oxy hóa khá tốt, ngăn ngừa các bệnh liên quan đến stress oxy hóa[15]. Acid tetradecanoic, còn được gọi là acid myristic, nó là một acid béo phổ biến được tìm thấy trong nhiều nguồn tự nhiên khác nhau, bao gồm dầu dừa, dầu hạt cọ và bơ. Acid tetradecanoic có hoạt tính kháng khuẩn và kháng nấm và kháng viêm[14].

Xác định tổng hàm lượng phenolic và flavonoid: Tổng hàm lượng phenolic trong dịch chiết xuất cây lười rắn trắng được xác định bằng phương pháp Folin-Ciocalteu, và được tiến hành theo mô tả của Horwitz W cùng A. Sfahlan và các cộng sự[10]. Dung dịch chuẩn gallic acid và chiết xuất được chuẩn bị ở các thang nồng độ khác nhau 25 - 100µg/ml. Độ hấp thụ quang của mẫu được đo ở bước sóng $\lambda = 760\text{nm}$.

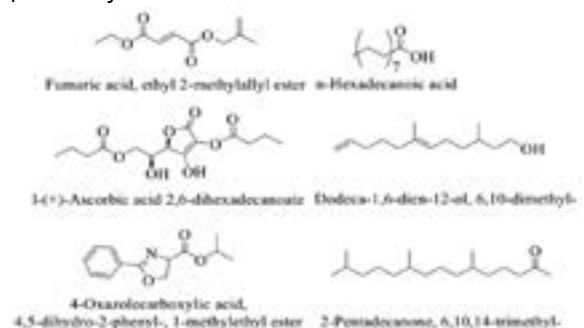
Hàm lượng flavonoid được xác định theo phương pháp được mô tả bởi Bonvehi và cộng sự với một số sửa đổi[11]. Dung dịch chuẩn quercetin và chiết xuất được chuẩn bị ở các thang nồng độ khác nhau 0.25 - 1mg/ml. Độ hấp thụ quang của mẫu được đo ở bước sóng $\lambda = 510\text{nm}$.

Khảo sát khả năng bắt gốc tự do DPPH của các phân đoạn chiết EHW1-EHW11 được xác định theo phương pháp được mô tả bởi Sogi và cộng sự[12]. Dung dịch chuẩn và chiết suất được chuẩn bị ở các thang nồng độ từ 20 - 100µg/ml. Độ hấp thụ quang của mẫu được đo ở bước sóng $\lambda = 515\text{nm}$.

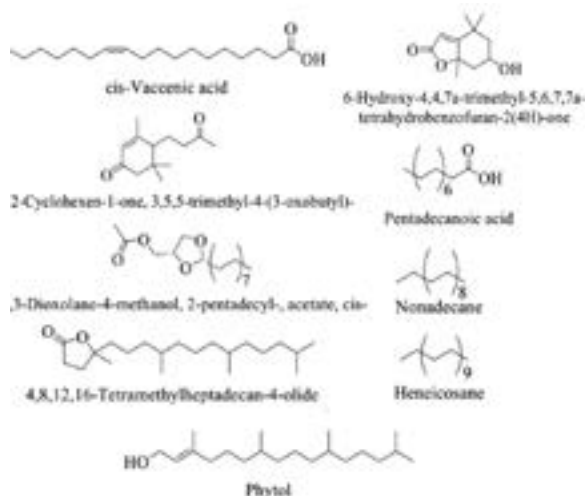
| ST T | Tên chất | Thời gian lưu (phút) | Khối lượng (µg) | CEPI |
|------|---|----------------------|-----------------|--|
| 1 | Fumaric acid, ethyl 2-methylallyl ester | 22.352 | 5.029 | C ₁₂ H ₁₆ O ₄ |
| 2 | Dodeca-1,6-dien-12-ol, 6,10-dimethyl- | 22.843 | 4.722 | C ₂₂ H ₄₀ O |
| 3 | 2-Cyclohexen-1-one, 3,3,5-trimethyl-4-(3-methylbutyl)- | 22.986 | 2.577 | C ₁₉ H ₃₀ O |
| 4 | Tetradecanoic acid | 23.413 | 4.911 | C ₁₄ H ₂₈ O ₂ |
| 5 | 6-Hydroxy-4,4,5a-trimethyl-5,5,7b-trimethylbicyclohexan-2,4H ₂ -one | 23.511 | 8.057 | C ₁₈ H ₃₄ O ₂ |
| 6 | 2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl- | 23.87 | 6.166 | C ₁₈ H ₃₆ O |
| 7 | Pentadecanoic acid | 23.963 | 1.534 | C ₁₅ H ₃₀ O ₂ |
| 8 | Nonadecane | 24.123 | 2.537 | C ₁₉ H ₄₀ |
| 9 | Hexadecanoic acid, methyl ester | 24.283 | 5.025 | C ₁₇ H ₃₄ O ₂ |
| 10 | n-Hexadecanoic acid | 24.351 | 32.148 | C ₁₆ H ₃₂ O ₂ |
| 11 | 1(+)-Ascorbic acid 2,6-dihexadecanoate | 24.991 | 1.498 | C ₁₈ H ₃₄ O ₆ |
| 12 | 4-Oxazolocarboxylic acid, 4,5-dihydro-2-phenyl-, 1-methylallyl ester | 25.884 | 2.096 | C ₁₇ H ₂₀ O ₄ |
| 13 | cis-Vaccenic acid | 25.944 | 5.677 | C ₁₈ H ₃₄ O ₂ |
| 14 | 1,3-Dioxolene-4-methanol, 2-pentadecyl-, acetate, cis- | 25.456 | 5.56 | C ₁₈ H ₃₆ O ₄ |
| 15 | Heneicosane | 25.548 | 0.785 | C ₂₁ H ₄₂ |
| 16 | Phytol | 25.913 | 2.633 | C ₃₁ H ₆₄ |
| 17 | 1-(3-Hydroxy-1-methylpent-4-enyl)-2,2,5,5-tetramethyl-1,3-dioxolane-4-carboxylic acid | 26.07 | 3.418 | C ₂₂ H ₄₀ O ₆ |
| 18 | 4,8,12,16-Tetramethylheptacosan-4-olide | 26.355 | 2.849 | C ₂₈ H ₅₄ O |

Bảng 1: Các hợp chất được nhận dạng trong phân đoạn EHW1

Phytol có rất nhiều trong trà xanh, rau mùi tây, bắp cải trắng, quả mâm xôi và có thể được chiết xuất từ chất diệp lục của cây xanh.



Một trong những ứng dụng chính của phytol trong ngành dược phẩm là sử dụng nó làm tiền chất để tổng hợp vitamin E. Phytol có thể chống viêm và giảm đau. Ngoài ra phytol được cho là có khả năng ung thư, tuy nhiên cần nhiều nghiên cứu hơn để hiểu đầy đủ về tác dụng này của phytol[16]. Acid N-hexadecanoic, còn được gọi là acid palmitic. Nó thường được sử dụng làm nguyên liệu thô để sản xuất nhiều loại thuốc khác nhau, như thuốc kháng histamine, thuốc chống trầm cảm và thuốc chống viêm. Ngoài ra, acid palmitic còn được sử dụng làm chất tăng cường khả năng thẩm thấu thuốc qua da và cải thiện khả năng hấp thụ của chúng[17].



TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Vo Van Chi. *Dictionary of Vietnamese Medicinal Plants*. Medicine Publisher: Hanoi, Vietnam, Vol. II, 201-202, 2012.,” vol. II, p. 2012, 2012.

[2]. Võ Văn Chi, Nguyễn Công Đức. *Cây thuốc và bài thuốc trị bệnh gan*. 2013.

[3]. Lee HZ, Bau DT, Kuo CL, Tsai RY, Chen YC and Chang YH. *Clarification of the phenotypic characteristics and anti-tumor activity of Hedyotis diffusa*, Am J Chin Med, vol. 39, pp. 201–213, 2021.

[4]. Lin J, Chen Y, Wei L, Chen X, Xu W, Hong Z, Sferra TJ and Peng. *Hedyotis Diffusa Willd extract induces apoptosis via activation of the mitochondrion-dependent pathway in human colon carcinoma cells*, Int J Oncol, vol. 37, pp. 1331–1338.

[5]. Lin J, Wei L, Xu W, Hong Z, Liu X and Peng J. *Effect of Hedyotis Diffusa Willd extract on tumor angiogenesis*, Mol. med. rep., vol. 4, pp. 1283–1288, 2011.

[6]. Z. C. and D. J. Chen L, *Study on antitumor mechanism of Qingre Xiaozheng drink by molecular docking method*, Chin J Clin Pharmacol Ther, vol. 12, pp. 324–328, 2007.

[7]. W. S, *Perspectives for cancer therapies with cdk2 inhibitors*, Drug Resist Updat., vol. 4, pp. 347–367, 2001.

[8]. L. M. L. A. J. D. Xu Zheng Chen, Zhi Yun Cao,

Tuan Sheng Chen You Quan Zhang, Zhi Zhen Liu, Yin Tao Su, *Water extract of Hedyotis Diffusa Willd suppresses proliferation of human HepG2 cells and potentiates the anticancer efficacy of low-dose 5-fluorouracil by inhibiting the CDK2-E2F1 pathway*, Oncol. Rep., vol. 28, pp. 742–748, 2012.

[9]. Rui Chen , Jingyu He , Xueli Tong, Lan Tang and MenghuaLiu. *The Hedyotis diffusa Willd. (Rubiaceae): A Review on Phytochemistry, Pharmacology, Quality Control and Pharmacokinetics*, Molecules, vol. 21, pp. 710–740, 2016.

[10]. H. W, *Official methods of analysis of the association of official analytical chemists*, 14th Ed, 14th ed. 1984.

[11]. J. Serra Bonvehí, M. Soliva Torrentó, and E. Centelles Lorente. *Evaluation of polyphenolic and flavonoid compounds in honeybee-collected pollen produced in Spain*, J. Agric. Food Chem, vol. 49, pp. 1848–1853, 2001.

[12]. D. S. Sogi, M. Siddiq, I. Greiby and K. D. Doaln. *Total phenolics, antioxidant activity, and functional properties of ‘Tommy Atkins’ mango peel and kernel as affected by drying methods*, Food Chem., vol. 141, no. 3, pp. 2649–2655, 2013.

[13]. C. M. Valko M, Leibfritz D, Moncol J and T. J. Mazur M, *Free radicals and antioxidants in normal physiological functions and human disease*, Int J Bioch Cell Biol, vol. 39, pp. 44–84, 2007.

[14]. Islam MT, de Alencar MV, da Conceição Machado K, da Conceição Machado K, de Carvalho Melo-Cavalcante AA, de Sousa DP, de Freitas RM. *Phytol in a pharma-medico-stance*, Chem Biol Interact., vol. 240, pp. 60–73, 2015.

[15]. R. G. Ralf A. Linker, De-Hyung Lee, Sarah Ryan, Anne M. van Dam, Rebecca Conrad, Pradeep Bista, WeiKe Zeng, Xiaoping Hronowsky, Alex Buko, Sowmya Chollate, Gisa Ellrichmann, Wolfgang Brück, Kate Dawson, Susan Goelz, Stefan Wiese, Robert H. Scannevin, Matvey Luk, Fumaric acid esters exert neuroprotective effects in neuroinflammation via activation of the Nrf2 antioxidant pathway, Brain, vol. 134, no. 3, pp. 678–692, 2011.

[16]. A. Carvalho *et al.*, *Phytol, a Chlorophyll Component, Produces Antihyperalgesic, Anti-inflammatory, and Antiarthritic Effects: Possible NFκB Pathway Involvement and Reduced Levels of the Proinflammatory Cytokines TNF-α and IL-6*, J. Nat. Prod., vol. 83, 2020.

[17]. V. Aparna, K. V Dileep, P. K. Mandal, P. Karthe, C. Sadasivan, and M. Haridas, *Anti-inflammatory property of n-hexadecanoic acid: structural evidence and kinetic assessment*, Chem. Biol. Drug Des., vol. 80, no. 3, pp. 434–439, Sep. 2012. ❖

Nghiên cứu này được tiến hành trong khuôn khổ đề tài QG.23.08 của Đại học Quốc gia Hà Nội.

Phản biện: PGS, TS NGUYỄN THỊ MINH THƯ

TIẾP CẬN KHOA HỌC TRONG PHÁT TRIỂN QUÁ TRÌNH CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT DẦU QUẢ BƠ (*PERSIA AMERICANA MILL.*) ÉP LẠNH NGUYÊN CHẤT

PHẦN I - THÀNH PHẦN DINH DƯỠNG VÀ CÁC PHẨM CẤP DẦU QUẢ BƠ

VŨ THỊ THU HÀ, NGUYỄN THỊ THU TRANG

Phòng Thí nghiệm Trọng điểm Công nghệ lọc, hóa dầu (Bộ Công thương)

SUMMARY:

SCIENTIFIC APPROACH IN DEVELOPING THE PROCESS OF PRODUCING COLD-PRESSED EXTRA VIRGIN AVOCADO (*PERSIA AMERICANA MILL.*) OIL

PART I - NUTRITIONAL COMPOSITION AND QUALITY GRADE OF AVOCADO OIL

Avocado fruit is rich in monounsaturated fat and contains relatively high level of important lipid soluble compounds such as vitamin E, β -sitosterol and carotenoids. However, with the increase of avocado production, short time of maturation and easy oxidation of avocado fruit are the main problem for producers. The production of oil from avocado fruit, thus, is highly promoted. The impacts of postharvest procedures, preprocessing treatments, extraction, and storage on the composition, quality, and sensory characteristics of avocado oil have been investigated in the world. Standards have been proposed for avocado oil, including extra virgin, virgin, and pure grades of oil, to ensure that avocado oil sold is of good quality in terms of standard quality indices, composition, and sensory properties. The standards are unique to avocado oil, where cold-pressed avocado oil is recovered by mechanical extraction at temperatures less than 50°C, without solvents; water and enzymes can be used.

This series of articles presents an overview of cold-pressed extra virgin avocado oil process in order to support the scientific basis for orienting the development of avocado processing in the Vietnam. This is important, as the production and culinary consumption of cold-pressed avocado oil, with its light, distinctive flavor, is increasing worldwide.

Keywords: *Avocado oil, extraction, cold press method, Extra Virgin Oil.*

I. MỞ ĐẦU

Bơ có nguồn gốc từ Mexico và Trung Mỹ. Ở Việt Nam, cây bơ xuất hiện lần đầu tiên ở tỉnh Lâm Đồng, năm 1940, do người Pháp mang vào. Bơ là trái cây rất đặc biệt và khác hẳn với các loại trái cây khác vì nó chứa hàm lượng dầu và protein cao, là một trong những trái cây bổ dưỡng nhất trên thế giới: không chứa cholesterol và natri, có các chất béo không no tốt cho sức khoẻ, có chất beta-sitosterol giúp giảm cholesterol, có chất folate đặc biệt tốt cho phụ nữ mang thai (giúp giảm nguy cơ nứt đốt sống), có kali chống lão hoá và là nguồn giàu glutathione giúp chống lại tác nhân gây ung thư.

Tại Tây Nguyên - vùng trồng bơ nổi tiếng ở Việt Nam, bơ được trồng ở tất cả các tỉnh, gồm Lâm Đồng, Đắk Lắk, Đắk Nông, Gia Lai và Kon Tum, với tổng diện tích đạt gần 8.000ha, ứng với sản lượng quả bơ đạt 80.000 - 120.000 tấn/năm. Với đặc điểm địa hình, khí hậu, thổ nhưỡng thuận lợi ở Tây Nguyên, thay đổi theo từng tỉnh, bơ sáp và các

giống bơ ở Tây Nguyên, ví dụ bơ Cuba, bơ 034, bơ Booth 7, bơ Hass,... luân phiên cho trái gần như quanh năm (từ tháng 1 đến tháng 11). Điều này cho thấy, nguồn nguyên liệu quả bơ ở Việt Nam là sẵn có, rất dồi dào và liên tục tăng trưởng ổn định, cả về số lượng và chất lượng.

Bơ được cho là một loại trái cây "khó tính" vì không dễ bảo quản, hiện chủ yếu dùng để ăn tươi nhưng thường chỉ để được đến tối đa 5 ngày. Quả bơ có đặc tính chín đồng loạt, dễ dập nát, dễ thối từ cuống, nên rất khó có thể vận chuyển đến các tỉnh xa hay xuất khẩu. Mặt khác bơ cũng là loại trái cây rất khó để chế biến, nếu chế biến không đúng cách, bơ rất dễ nhiễm vị đắng. Vị đắng là do sự hình thành các alkanol trong quá trình chế biến sản phẩm ở nhiệt độ trên 70°C. Cụ thể, quá trình xử lý nhiệt bơ dẫn đến sự tạo thành vị đắng gây ra bởi các oxylipin từ C₁₇-C₂₁ cùng với 1-O-stearoyl-glycerol và 1-O-linoleoyl-glycerol[1].

Ở Việt Nam, trong thời gian qua, có một số công trình khoa học đã được công bố, liên quan đến nghiên cứu chế biến quả bơ ở qui mô phòng thí nghiệm. Điển hình là công trình nghiên cứu công nghệ trích ly dầu từ trái bơ bằng phương pháp bổ sung enzym ngoại sinh, đạt hiệu suất thu hồi dầu 73%; sản xuất bột bơ tách béo, để sản xuất bột dinh dưỡng[2]; Nghiên cứu công nghệ chế biến hạt quả bơ thành sản phẩm thực phẩm tiêu dùng trực tiếp (trà túi lọc và viên nén bột hạt bơ), cũng như chế phẩm làm nguyên liệu chế biến thực phẩm (bột phenol và tinh bột hạt bơ) [3-5]. Tuy nhiên, cho đến nay, tại Việt Nam, vẫn chưa có nhà máy công nghiệp nào chế biến sâu quả bơ thành sản

phẩm có giá trị gia tăng cao. Trong khi đó, dầu quả bơ, đặc biệt là dầu bơ nguyên chất ép lạnh, không những được xem là nguồn dầu ăn có giá trị dinh dưỡng cao, mà còn được sử dụng làm nguyên liệu cao cấp trong quá trình chế biến thực phẩm, sản xuất dược phẩm và mỹ phẩm.

Để có cơ sở khoa học trong định hướng phát triển công nghệ chế biến sâu quả bơ nhằm nâng cao giá trị gia tăng, loạt bài báo này trình bày cách tiếp cận khoa học liên quan đến phát triển công nghệ sản xuất dầu quả bơ nguyên chất bằng quá trình ép lạnh. Phần I của loạt bài báo này trình bày tổng quan về thành phần dinh dưỡng của dầu bơ và các phẩm cấp dầu bơ.

II. THÀNH PHẦN DINH DƯỠNG QUẢ BƠ

Bơ được coi là một loại trái cây bổ dưỡng và chứa lượng chất xơ và protein hòa tan và không hòa tan cao hơn nhiều loại trái cây có thịt khác. Bơ cũng là một nguồn giàu kali, vitamin E, C và β -carotene (tiền chất của vitamin A). Hơn nữa, các acid béo không bão hòa đơn trong bơ có hiệu quả làm giảm nồng độ lipoprotein tỷ trọng thấp không mong muốn (LDL, cholesterol) trong khi tăng mức lipoprotein tỷ trọng cao có lợi (HDL).

Hàm lượng và thành phần acid béo của dầu bơ phụ thuộc vào nhiều yếu tố, chẳng hạn như giống bơ, thời gian thu hoạch và thời gian chín sau thu hoạch. Dầu bơ chiết xuất từ quả bơ có nồng độ acid béo không bão hòa cao và một lượng lớn các hợp chất có lợi cho sức khỏe, vì vậy nó có thể được sử dụng là một thành phần trong thực phẩm chức năng. Một loại dầu bơ điển hình thông thường có 76% acid béo không bão hòa đơn (acid oleic và palmitoleic), 12% acid béo không bão hòa đa polyunsaturated (acid linoleic và linolenic) và 12% acid béo bão hòa (acid palmitic và acid stearic); những giá trị này được tính theo tỷ lệ phần trăm của acid béo/acid béo tổng số.

Nhìn chung, acid béo bão hòa chiếm khoảng 22,93% acid béo tổng số của dầu chiết từ thịt bơ. Dầu quả bơ có chứa chất chống oxy hóa và phytosterol. Chất chống oxy hóa chính trong dầu bơ là α -tocopherol (vitamin E), ở mức 70 - 190 mg.kg⁻¹ dầu. Các hợp chất β -, γ -, and δ -tocopherols chỉ xuất hiện với hàm lượng thấp (< 10 mg.kg⁻¹ dầu). Các thành phần không béo khác có trong dầu, gồm chất diệp lục (11 - 19 mg.kg⁻¹ dầu) và carotenoids (1,0 - 3,5 mg.kg⁻¹).

Kết quả nghiên cứu của một số tác giả cho thấy quả bơ có khả năng có các thành phần lipophilic chống ung thư, như carotenoids và lutein[6, 7]. Chiết xuất lipophilic từ bơ đã được chứng minh là có tác dụng ức chế tổn thương gan, ức chế sự phát triển tế bào ung thư tuyến tiền liệt, và tạo ra apoptosis trong tế bào ung thư vú ở người. Các nghiên cứu trong ống nghiệm và trên cơ thể sống đã chỉ ra rằng quả

bơ có thể được coi là một phần của chế độ ăn ngăn ngừa ung thư vì chứa hàm lượng hoạt chất sinh học cao. Việc sản xuất dầu bơ với nồng độ sắc tố tối đa có thể đạt được bằng cách tối đa hóa tỷ lệ mô màu xanh, đặc biệt là mô sát với vỏ cứng. Nồng độ của lutein và các carotenoid khác trong dầu giảm theo độ chín của quả. Việc chiết xuất dầu ở giai đoạn sau khi quả chín sẽ dẫn đến nồng độ sắc tố trong dầu thấp hơn. Bơ cũng chứa nồng độ cao sterol, khoảng 3,3 mg.g⁻¹ dầu, được chiết xuất cùng với một số thành phần không xà phòng hoá trong dầu. Sterol thực vật mang lại lợi ích cho sức khỏe, chẳng hạn như giảm cholesterol lipoprotein tỷ trọng thấp và có các hoạt tính chống ung thư, kháng viêm, chống xơ vữa động mạch và chống oxy hóa. Phytosterol cũng có tác dụng bảo quản cho dầu khi dầu được đun nóng đến nhiệt độ chiên.

Dầu quả bơ dễ bị oxy hóa, do có chứa hàm lượng cao của các thành phần nhạy với sự suy giảm chất lượng bởi quá trình oxy hóa, chẳng hạn như acid béo không bão hòa và diệp lục. Các acid béo không bão hòa dễ dàng phản ứng với oxy để tạo thành peroxid. Trong khi đó, diệp lục không góp phần ổn định dầu, mà có thể hoạt động như một chất tăng độ nhạy để quá trình quang oxy hóa xảy ra. Trái ngược với tính ổn định trong bóng tối ở nhiệt độ phòng, dầu bơ thô rất nhạy cảm với quá trình oxy hóa khi tiếp xúc với ánh sáng ban ngày và ánh sáng huỳnh quang. Vì vậy, dầu quả bơ thường được đóng trong các chai thủy tinh tối màu.

Dầu bơ có tỷ lệ acid béo không bão hòa đa so với acid béo bão hòa và tỷ lệ omega-6 so với omega-3 cao hơn so với dầu ô liu. Sitosterol, là sterol chính, có mặt rất nhiều (hơn hai lần) trong dầu bơ so với dầu ô liu. Người ta cũng quan sát thấy 4-desmethylsterol chiếm ưu thế trong dầu bơ. Trong khi đó, 4-desmethylsterols và 4,4-dimethylsterols được phân bố tương tự phân bố trong dầu ô liu. Theo kết quả của chất phản ứng thiobarbituric acid và bảng lipid, sự ổn định của dầu bơ khi đun nóng ở nhiệt độ 180°C tương tự như dầu ô liu.

III. CÁC PHẨM CẤP DẦU QUẢ BƠ

Với những tính chất tuyệt vời như vậy, càng ngày nhu cầu dầu bơ trên thế giới càng có sự gia tăng đáng kể.

Đối với mục đích tiêu dùng ẩm thực, các tiêu chuẩn của dầu bơ đã được đề xuất để đảm bảo rằng dầu bơ chất lượng tốt được bán theo các chỉ số tiêu chuẩn chất lượng, thành phần và đặc tính cảm quan (Bảng 1). Trên thị trường, dầu quả bơ nguyên chất thượng hạng ép lạnh có giá trị thương mại cao gấp 3-4 lần so với dầu tinh luyện.

Các loại dầu cho tiêu dùng ẩm thực không cần tinh chế thêm trước khi đóng chai, nhằm duy trì càng nhiều thuộc

tính tự nhiên càng tốt và giữ được màu xanh đặc trưng cũng như hương vị và mùi thơm tự nhiên của dầu.

Đối với các ứng dụng khác, chẳng hạn như các sản phẩm chăm sóc da, dầu bơ thường được chiết xuất với dung môi ở nhiệt độ cao. Sau khi chiết xuất, dầu được tinh chế (bằng các phương pháp, như bay hơi dung môi, lọc, v.v.), tẩy trắng và khử mùi, để thu được dầu không mùi, màu vàng. Dầu bơ thô thường có màu xanh lục do hàm lượng chất diệp lục cao và chuyển thành màu vàng xanh sau khi tinh chế.

Bảng 1: Các phẩm cấp dầu quả bơ [6, 7]

| Dầu nguyên chất thượng hạng | Dầu nguyên chất | Dầu tinh luyện | Dầu trộn |
|--|--|--|--|
| Đặc điểm nguyên liệu quả bơ | | | |
| Chất lượng cao (rất ít bị thối/dập nát) | Chất lượng tốt (có vài điểm thối/dập nát) | Chất lượng quả không quan trọng | Dầu tinh luyện được trộn với các loại khác (dầu ô liu, dầu hạt lanh, dầu hạt macca, ...). |
| Công nghệ tách dầu | | | |
| Phương pháp cơ học: nhiệt độ thấp (< 50°C); có thể sử dụng thêm nước và chất hỗ trợ (enzym và bột talcum), nhưng không được sử dụng dung môi hoá học | | Dầu được khử màu và khử mùi, với độ acid thấp (màu nhạt và mùi vị nhẹ). Có thể pha thêm hương vị thảo mộc hoặc trái cây tự nhiên | Nguyên liệu là dầu tinh luyện (theo công nghệ tinh luyện dầu). Thành phần và đặc tính dầu phải phù hợp với những gì được ghi trên nhãn |
| Tính chất cảm quan | | | |
| Mùi vị rất nhẹ, với màu/mùi của cỏ và nấm/bơ thực vật với một ít mùi khói (trên mức 40 thang của 100) | Mùi vị nhẹ, có màu/mùi của cỏ và nấm/bơ thực vật với một ít mùi khói (trên mức 20 của thang 100) | Mùi vị nhẹ hoặc trùng với mùi vị của chất pha thêm (chanh, ớt, hương thảo,...) | Tùy vào các chất được trộn cùng |
| Màu xanh lá đậm | Màu xanh lá với một ít ánh vàng | Vàng nhạt | Tùy màu các chất được trộn cùng |
| Hàm lượng acid béo tự do, biểu thị theo acid oleic (% khối lượng) | | | |
| ≤ 0,5 | 0,8 - 1,0 | ≤ 0,1 | Tùy vào chất được trộn cùng |
| Trị số acid (mgKOH/g) | | | |
| ≤ 1 | ≤ 2 | ≤ 0,2 | |
| Trị số peroxide (meg/kg) | | | |
| ≤ 4,0 | ≤ 8,0 | ≤ 0,5 | |
| Độ ổn định (bảo quản ở nhiệt độ môi trường, dưới nitro và tránh ánh sáng) | | | |
| 2 năm | 18 tháng | > 2 năm | |
| Điểm khói (°C) | | | |
| ≤ 250 | ≤ 200°C | ≤ 250°C | |
| Độ ẩm (%) | | | |
| ≤ 0,1 | ≤ 0,1 | ≤ 0,1 | |

Do có nhiều vitamin A, E và D trong hợp chất không xà phòng hóa và chứa lecithin, một thành phần thiết yếu cho da, dầu bơ có đặc tính hydrat hóa và tái tạo hữu ích như một chất chống lão hóa và chống nhăn, cấp ẩm cho da khô và tái tạo độ đàn hồi cho da, bảo vệ da chống lại các tác nhân bên ngoài như gió, lạnh hoặc ánh sáng mặt trời và làm giảm ngứa và kích ứng.

Đối với mục đích mỹ phẩm, các chế phẩm dưỡng da sử dụng dầu chiết xuất từ thực vật nói chung và dầu bơ nói riêng, có chứa nhiều dưỡng chất có lợi như omega 3, omega 6, protein, acid folic, kẽm, riboflavin, thiamin, vitamin A, E, D, K,... thâm nhập vào da, giúp làm mềm da, trẻ hóa làn da và thường được xếp vào những sản phẩm cao cấp.

Ngoài ra, dầu quả bơ còn có mặt trong thành phần của dầu gội cho trẻ sơ sinh và dầu gội cho tóc bị hư tổn; sản phẩm chăm sóc da và cơ thể, kể cả da em bé; kem dưỡng cho da bị hư tổn, khô và nhạy cảm; các sản phẩm chống nắng; dầu massage và các sản phẩm chăm sóc xung quanh mắt.

Khi áp dụng cho tóc khô, chế phẩm chứa dầu bơ giúp phục hồi tóc và làm cho tóc bóng mượt. Dầu bơ cũng đóng vai trò chất kích thích tăng trưởng tóc. Hàm lượng của dầu trong các hợp chất không xà phòng hóa mang lại đặc tính làm săn chắc, làm mềm và tái cấu trúc cho lớp biểu bì.

III. KẾT LUẬN

Dầu quả bơ được thừa nhận là nguồn dinh dưỡng có giá trị trên thế giới. Giá trị dinh dưỡng và giá trị thương mại của dầu quả bơ phụ thuộc rất nhiều vào chất lượng của quả bơ và phương pháp tách dầu từ thịt quả bơ, trong đó dầu nguyên chất thượng hạng được sản xuất bằng phương pháp ép lạnh là loại dầu có cấp độ chất lượng cao nhất. Dầu nguyên chất thượng hạng có chất lượng cao nhất, một mặt là nhờ dầu được sản xuất từ quả bơ chất lượng cao (rất ít bị thối/dập nát), mặt khác, dầu được sản xuất từ công nghệ ép lạnh, không sử dụng dung môi và hóa chất, không sử dụng nhiệt (dưới 50°C), không sử dụng quá trình tinh luyện dầu (dầu thu được là dầu thô). Chính vì vậy, dầu nguyên chất thượng hạng giữ được nhiều thành phần dinh dưỡng có trong quả bơ. Các phẩm cấp dầu bơ khác như dầu nguyên chất, dầu tinh luyện và dầu trộn, mặc dù có

phẩm cấp thấp hơn dầu thượng hạng nhưng đều là các loại dầu có giá trị dinh dưỡng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Qin, X., & Zhong, J. (2016). *A Review of Extraction Techniques for Avocado Oil*. Journal of Oleo Science, 65(11), 881-888. DOI:10.5650/jos.ess16063.
- [2]. Võ Tấn Hậu (2008). *Nghiên cứu công nghệ sản xuất dầu béo và bột bơ loại béo từ trái bơ (avocado)*". Báo cáo tổng kết Đề tài cấp Bộ Công Thương.
- [3]. Võ Tấn Hậu (2018). *Nghiên cứu công nghệ chế biến hạt trái bơ thành sản phẩm thực phẩm tiêu dùng trực tiếp và chế phẩm làm nguyên liệu chế biến thực phẩm*. Báo cáo tổng kết Đề tài cấp Bộ Công Thương.
- [4]. Hau T. Vo *et al* (2019). *Process optimization for extraction of polyphenols from avocado seeds (Persea americana Mill.) using response surface methodology*, Edelweiss Food Sci Tech, 1, 5-11.
- [5]. Hau T. Vo *et al* (2018). *Polyphenols from avocado seed: extraction optimization and effect of encapsulating agents on physical-chemical characteristics of polyphenolic rich microparticles*. The 19th IUFoST World Food Science and Technology Congress, Mumbai, India.
- [6]. Chin Xuan Tan (2019). *Virgin avocado oil: An emerging source of functional fruit oil*, Journal of Functional Foods, Volume 54, Pages 381-392.
- [7]. Hilary S. Green, Selina C. Wang (2022). *Extra virgin grade avocado oil can be achieved using whole fruits or only mesocarp*, Applied Food Research, Volume 2, Issue 2, 100190. ❖

Nhóm tác giả trân trọng cảm ơn Bộ Khoa học và Công nghệ đã cấp kinh phí thực hiện Dự án SXTN độc lập cấp quốc gia, mã số DAĐLCN.01/21.

Phản biện: PGS, TS ĐẶNG TUYẾT PHƯƠNG

HOAN NGHÈNH BẠN ĐỌC PHÊ BÌNH BÁO!

TIẾP CẬN KHOA HỌC TRONG PHÁT TRIỂN QUÁ TRÌNH CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT DẦU QUẢ BƠ (*PERSIA AMERICANA MILL.*) ÉP LẠNH NGUYÊN CHẤT

PHẦN II - TỔNG QUAN CÔNG NGHỆ CHIẾT DẦU TỪ QUẢ BƠ

VŨ THỊ THU HÀ, NGUYỄN THỊ THU TRANG

Phòng Thí nghiệm Trọng điểm Công nghệ lọc, hóa dầu (Bộ Công thương)

SUMMARY:

SCIENTIFIC APPROACH IN DEVELOPING THE TECHNOLOGICAL PROCESS OF PRODUCING COLD-PRESSED EXTRA VIRGIN AVOCADO (*PERSIA AMERICANA MILL.*) OIL

PART II - EXTRACTION PROCESS OF AVOCADO OIL: A OVERVIEW

Avocado oil, an edible oil extracted from the pulp of avocados, contains high concentrations of monounsaturated fatty acids and many health-promoting beneficial compounds. The oil can be extracted by physical, chemical, and biological methods. It has been recognized that postharvest procedures, preprocessing treatments, extraction, and storage method greatly affects the oil extraction efficiency and quality of avocado oil. There is quite a bit of research focused on avocado oil production technology, with the aim of bringing added value and achieving a suitable product for different applications. Part II of the series of articles presents an overview of oil extraction technologies from avocados.

Keywords: *Avocado oil, extraction, cold press method, Extra Virgin Oil.*

I. MỞ ĐẦU

Phần I trình bày tổng quan về thành phần dinh dưỡng của dầu bơ và các phẩm cấp dầu bơ. Theo đó, giá trị dinh dưỡng và giá trị thương mại của dầu quả bơ phụ thuộc rất nhiều vào chất lượng của quả bơ và phương pháp tách dầu từ thịt quả bơ. Khả năng nghiên cứu tập trung vào

công nghệ sản xuất dầu bơ, với mục đích mang lại giá trị gia tăng và đạt được một sản phẩm phù hợp cho các ứng dụng khác nhau.

Phần II trình bày tổng quan về các công nghệ tách dầu từ quả bơ.

II. TỔNG QUAN CÔNG NGHỆ CHIẾT DẦU TỪ QUẢ BƠ

Nói chung, dầu bơ ở dạng thô (nguyên chất) có thể thu được bằng các kỹ thuật ly tâm, ép cơ học và tách bằng dung môi. Trước công đoạn tách dầu, quá trình tiền xử lý nguyên liệu là một trong những yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến năng suất khai thác dầu.

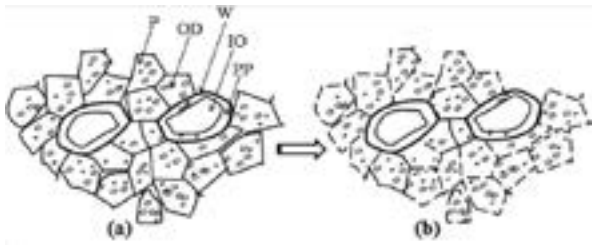
Lipid chủ yếu được tìm thấy trong vỏ quả giữa (mesocarp) của quả bơ, bao gồm nhiều tế bào nhu mô và các di bào (idioblasts) phân tán đều.



Hình 1. Thành phần (theo giải phẫu thực vật) của quả bơ[1]

Ở đây, xin được giải thích thêm về cấu tạo quả thực vật, rằng phần thịt quả (pericarp) thường được phân thành hai hoặc ba lớp khác nhau, là vỏ ngoài (exocarp hay epicarp), vỏ quả giữa (mesocarp) và vỏ quả trong (endocarp) - Hình 1. Các tế bào nhu mô chứa nhũ tương dầu phân tán mịn, và các di bào - idioblasts chứa đầy một túi dầu lớn. Các tế bào dầu idioblastic (di bào) có đường kính trung bình 75 μ m và thành tế bào dày hơn so với các tế bào nhu mô. Các thành chính của các tế bào nhu mô có thể bị phá hủy do hoạt động của các enzym cellulase và polygalacturonase trong quá trình chín của quả, nhưng các thành tế bào của các di bào - tế bào idioblastic vẫn còn khá nguyên vẹn do các enzym này ít có tác động, như mô tả trong Hình 2.

Để tăng cường giải phóng dầu từ các tế bào và tăng cường khai thác dầu, các quá trình tách kết hợp với tiền xử lý cơ học, xử lý bằng enzym và xử lý nhiệt được sử dụng để phá vỡ cấu trúc của nhũ tương và thành tế bào.



Hình 2. Phác thảo minh họa các tế bào vỏ quả giữa (mesocarp) trong quá trình chín của quả bơ:

Các tế bào mesocarp chưa chín (a) và đã chín (b)

P - Tế bào nhu mô; W - Thành của di bào; OD - Giọt dầu;
PP - Nguyên sinh chất; IO - Túi dầu trong di bào

Bảng 1: Tổng quan các kết quả nghiên cứu tách dầu từ quả bơ[3-6]

| Phương pháp | Kết quả |
|---|---|
| Ly tâm có enzym ngoại sinh hỗ trợ: thịt quả bơ tươi → nhào trộn → nhào trộn pha loãng → phản ứng enzym → ly tâm → dầu thô (lớp trên) | Hiệu suất 78%, ở điều kiện tối ưu: 1% α -amylase, thời gian phản ứng enzym 1h, nhiệt độ 65°C, tỉ lệ pha loãng 1:5 |
| Ly tâm có hỗ trợ cơ học: bơ tươi → thịt bơ → bột nhào được pha loãng → ủ → ly tâm → dầu thô (lớp trên) | Hiệu suất 75,3%, ở 75°C, pH 5,5 và NaCl nồng độ 5%. Lượng thu hồi cao nhất (khoảng 80%) đạt được tại tỉ lệ nước/bơ là 5/1, pH 5,5 và lực ly tâm 12.300 x g, 5% CaCO ₃ hoặc CaSO ₄ . |
| Tách bằng nước nóng: thịt bơ tươi → nghiền và bọc lại → đun sôi trong nước → đặt trong màng gỗ và nén → hỗn hợp dầu/nước → giữ nguyên trong 12h để hình thành lớp dầu → cho vào bình nhôm được đun nóng → dầu thô | Hiệu suất thu dầu là 1,8%-11,6% (so với khối lượng bơ tươi) với hiệu suất tách là 82% - 85%, tùy mẫu. Trị số acid và peroxide thấp chấp nhận được (4,5mg KOH/g và 7,3meq O ₂ /kg), không có dấu hiệu biến chất hoặc có mùi khó chịu sau một năm lưu trữ |
| Tách bằng nước nóng: thịt quả bơ → bột nhào được pha loãng → đồng hóa bằng máy xay → đồng hóa với áp suất cao → gia nhiệt → dầu thô (lớp trên) | Hiệu suất thu dầu tăng từ 21,4% lên 23,2%, với áp lực đồng hóa tăng từ 7 đến 176 kg/cm ² . Trị số acid và i-ốt cũng tăng khi áp lực đồng hóa tăng. |
| Ép có vi sóng hỗ trợ: bột bơ → xử lý vi sóng → vắt/nén bột → dầu thô | Hiệu suất 65,2% đạt được tại mức năng lượng vi sóng là 1,8 KJ/g và thời gian tiếp xúc là 11 phút. Hàm lượng acid béo tự do, giá trị peroxide, và acid béo trans của dầu thô lần lượt là 0,144%, 3,77 meq/kg và 0,29%. |

Như chúng ta đã biết, thành tế bào thực vật bao gồm mạng lưới polymer liên kết với nhau, bao gồm protein và carbohydrate như pectin, cellulose, hemicellulose và tinh bột. Enzym ngoại sinh có thể được sử dụng để phá vỡ các thành tế bào và giải phóng dầu từ các tế bào mang dầu. Buenrostro và cộng sự[2] đã nghiên cứu việc tách dầu bơ nguyên chất bằng nước, sử dụng các enzym khác nhau (cellulase, α -amylase và protease) và hỗn hợp của chúng. Hiệu suất dầu lớn nhất đạt được khi sử dụng α -amylase (70%), tiếp theo là protease (51%) và cellulase (42%). Sự kết hợp của α -amylase với bất kỳ enzym nào trong số này không làm tăng năng suất dầu (62 - 67%). Những phát hiện này nêu bật tính đặc hiệu của các enzym trên cấu trúc tế bào và thành phần của mesocarp bơ. Sự hiện diện của một lượng tinh bột lớn hơn trong cấu trúc tế bào của mesocarp bơ cho thấy rằng dầu được giải phóng nhanh hơn từ tế bào bằng cách phân hủy tinh bột, được thực hiện nhờ hoạt động của α -amylase.

Các kết quả nghiên cứu chi tiết về một số phương pháp tách khác nhau để thu hồi dầu từ quả bơ được trình bày trong Bảng 1.

| Phương pháp | Kết quả |
|--|--|
| Tách với hexane: bột bơ → khử nước (ở 70°C, ≤ 100 mmHg) với độ ẩm 27% → tách (phương pháp Soxhlet) | Hiệu suất 54%. Hàm lượng acid béo tự do, giá trị peroxide và acid béo trans của dầu thô lần lượt là 0,65%, 10,68 meq/kg và 0,3%. |
| Tách hexane có vi sóng hỗ trợ: thịt bơ → nhào trộn → gia nhiệt bằng vi sóng → tách (phương pháp Soxhlet) | Hiệu suất 97%. Hàm lượng acid béo tự do, giá trị peroxide và acid béo trans của dầu thô lần lượt là 0,277%, 9,55 meq/kg và 0,09%. |
| Tách bằng acetone: thịt bơ → miếng nhỏ → tách bằng acetone tại 25°C (tách lần đầu) → tách bằng acetone tại 55°C (tách lần hai) | Hiệu suất 12%. Hàm lượng acid béo tự do, giá trị peroxide và acid béo trans của dầu thô lần lượt là 2,84%, 12,74 meq/kg và 0,45%. |
| Ép với cát: thịt bơ → thịt bơ nghiền → thêm phụ gia rắn → đun nóng vừa phải → ép → dầu thô | Cát là phụ gia rắn tốt (Thêm 30 - 40% cát so với lượng bột tươi) cho hiệu suất thu hồi dầu cao nhất (khoảng 70%). |
| Tách bằng chất lỏng siêu tới hạn: bơ sấy khô → xay → tách → dầu thô | Hiệu suất dầu thu được bởi phương pháp tách bằng CO ₂ siêu tới hạn, ở điều kiện 3,5 x 10 ⁷ Pa, 37°C là 6 g/kg thịt quả sấy khô. Hiệu suất tách dầu cao hơn có thể đạt được khi sử dụng hexane: 9 g/kg thịt quả sấy khô. |
| Tách bằng hexane (phương pháp Soxhlet) - Tách bằng bể siêu âm: mẫu bơ khô → siêu âm trong bốn nước (60°C) với hexane trong 1h. - Tách bằng hexane sau khi đông hoá: mẫu bơ sấy khô chứa hexane → đông hoá → tách bằng phương pháp Soxhlet với hexane. - Tách bằng hexane có vi sóng hỗ trợ: nhào trộn bơ → xử lý bằng vi sóng → bột mịn → tách bằng hexane bằng phương pháp Soxhlet. - Tách bằng CO ₂ siêu tới hạn: 5,0 g bơ sấy khô được cho vào máy tách công suất 10,0 g → tách trong vòng 2h với dòng CO ₂ siêu tới hạn, lưu lượng 2,8 - 3,5 ml/phút | Phương pháp Soxhlet cho kết quả có độ lặp lại cao nhất (trọng lượng 6,5 ± 0,24 g/kg và 6,4 ± 0,20 g/kg cho bơ khô, giống Hass và Fuerte) Tách bằng hexane có vi sóng hỗ trợ có hiệu suất tách dầu cao nhất (7 g/kg trọng lượng khô) từ loại Hass. Dầu thu được bằng phương pháp CO ₂ siêu tới hạn có phổ acid béo rộng hơn và lượng kim loại oxi hoá, như Fe và Cu thấp nhất. |

Từ thông tin trong Bảng 1 có thể tóm tắt về hiệu quả tách dầu của các phương pháp như dưới đây.

- Phương pháp ép cơ học tách dầu từ thịt bơ sấy thường hoặc sấy đông khô - Hiệu suất 65 - 70%;

- Phương pháp hoá học, tách dầu từ thịt bơ sấy bằng cách tách với dung môi ở áp suất thường (n-hexane, ethanol, ether dầu hỏa, acetone, khí dầu mỏ hóa lỏng) - Hiệu suất 6 - 60%; Tách bằng dung môi ở áp suất cao - Hiệu suất 61%; tách theo phương pháp Soxhlet - Hiệu suất 21 - 66%; Tách với sự hỗ trợ của vi sóng - Hiệu suất 56 - 97%; Tách với sự hỗ trợ của siêu âm - Hiệu suất 15 - 90%; Tách bằng chất lỏng siêu tới hạn Ar và CO₂ - Hiệu suất 10 - 98%;

- Phương pháp sinh học, tách dầu sử dụng enzym - Hiệu suất 25 - 78%.

Nhìn vào thông tin tóm tắt ở trên, một lần nữa có thể thấy phương pháp tiền xử lý nguyên liệu cũng như phương pháp tách, tác nhân tách có ảnh hưởng rất nhiều tới hiệu suất tách dầu.

Vào cuối năm 1990, một công ty chế biến ở New Zealand đã bắt đầu sản xuất dầu bơ thượng hạng (Extra Virgin Avocado Oil - EVAO) bằng quá trình ép nguội (Cold-Pressed Avocado Oil - CPAO) để cung cấp cho thị trường sản phẩm

dầu ăn cho món salad và nấu ăn. Các công ty này đã vận dụng kinh nghiệm và chuyên môn công nghệ có được trong sản xuất dầu ô liu thượng hạng (Extra Virgin Olive Oil - EVOO) bằng quá trình ép nguội quả ô liu (Cold-Pressed Olive Oil - CPOO) để phát triển một phương pháp tách dầu mới, để thu được dầu ăn chất lượng cao từ quả bơ. Giống như EVOO, EVAO không trải qua quá trình tinh chế nên duy trì cấu hình hóa học, cảm quan và hương vị của thịt quả. Quá trình tách dầu bơ cũng không sử dụng nhiệt, không bổ sung hóa chất, dung môi nên rất an toàn và đảm bảo dầu thu được là dầu nguyên chất. Quá trình này không sử dụng enzym ngoại sinh, mà tận dụng nguồn enzym nội sinh nên không tốn chi phí cho enzym ngoại sinh[7].

Quá trình CPAO gồm các công đoạn chính như sau:

Tách vỏ hạt khỏi thịt quả bơ chín kết hợp làm nhuyễn thịt quả bơ → Nhào trộn thịt bơ cùng nước → Ly tâm tách dầu và nước khỏi bã nhão → tách nước khỏi dầu để thu dầu.

Ngày nay CPAO được sản xuất tại Chile, Nam Phi, Kenya, Israel, Samoa và một vài quốc gia khác.

Ưu, nhược điểm của phương pháp sản xuất dầu bơ nguyên chất ép nguội, so với các phương pháp sản xuất dầu bơ thông thường, được trình bày trong Bảng 2.

Bảng 2: Ưu, nhược điểm của các phương pháp tách dầu bơ nguyên chất

| Phương pháp tách dầu | Ưu điểm | Nhược điểm |
|---|---|--|
| Tách nguội | Không cần quá trình tiền xử lý | Đầu tư thiết bị đắt tiền |
| Ép cơ học | Công nghệ đơn giản và chi phí đầu tư không cao. | Thịt bơ cần được sấy khô. Cần kiểm soát nhiệt độ và đảm bảo nhiệt độ ép không vượt quá 50°C. Hiệu suất dầu thấp hơn phương pháp Soxhlet. |
| Tách dầu sử dụng CO ₂ cận siêu tới hạn | CO ₂ không đắt tiền. Nhiệt độ và áp suất vận hành thấp hơn so với phương pháp tách dầu sử dụng CO ₂ siêu tới hạn. | Thịt bơ cần được sấy khô và nghiền thành bột. Đầu tư thiết bị đắt tiền. Hiệu suất dầu thấp hơn phương pháp Soxhlet. |
| Tách dầu bằng enzym trong môi trường nước | Mức tiêu thụ năng lượng thấp. Môi trường nước cho phép tách đồng thời các phospholipid khỏi dầu. | Chi phí cao cho enzym. Hiệu suất dầu thấp hơn phương pháp Soxhlet. |
| Tách dầu kết hợp nước và siêu âm | Công nghệ đơn giản và tiết kiệm chi phí. Thời gian tách dầu ngắn. Nước thấm sâu vào trong các tế bào. Môi trường nước cho phép tách đồng thời các phospholipid khỏi dầu. | Thời gian siêu âm dài có thể dẫn tới sự phân hủy các hợp chất có hoạt tính sinh học Hiệu suất dầu thấp hơn phương pháp Soxhlet |

III. KẾT LUẬN

Dầu quả bơ có thể được tách từ thịt quả bằng nhiều phương pháp khác nhau. Các kết quả nghiên cứu đã cho thấy các quy trình sau thu hoạch, xử lý sơ bộ, tách và bảo quản có ảnh hưởng lớn đến hiệu quả tách xuất dầu và chất lượng của dầu bơ. Nhiệt độ cao được áp dụng trong quá trình tách Soxhlet có thể làm giảm hàm lượng dinh dưỡng và tạo ra dầu có chất lượng thấp. Một số kỹ thuật phi truyền thống để cải thiện hiệu quả tách và tính chọn lọc của các thành phần hoạt tính sinh học từ bơ và để sản xuất dầu bơ chất lượng cao, như phương pháp tách bằng chất lỏng siêu tới hạn và phương pháp tách bằng dung môi ở áp suất cao, cũng đã được nghiên cứu. Các phương pháp này được xem là thân thiện với môi trường hơn phương pháp Soxhlet do giảm sử dụng các hóa chất và dung môi. Tuy nhiên, các phương pháp này đòi hỏi thiết bị đắt tiền, chi phí vận hành cao, đồng thời mới phát triển ở quy mô phòng thí nghiệm.

Phương pháp ép lạnh cho hiệu suất tách dầu thấp hơn phương pháp Soxhlet, nhưng đảm bảo thu được dầu nguyên chất thượng hạng và được xem là phương pháp tiên tiến, được ứng dụng ở quy mô công nghiệp tại một số quốc gia phát triển.

Khi việc sản xuất và sử dụng dầu bơ ngày càng tăng trên toàn thế giới, các tiêu chuẩn về dầu bơ đã được thiết lập để đảm bảo chất lượng dầu. Các phương pháp tách dầu khác nhau có thể tạo ra các đặc tính dầu khác nhau. Vì vậy, cần thiết phải xác định phẩm cấp dầu hướng tới để làm cơ sở lựa chọn công nghệ tách dầu phù hợp và hiệu quả.

Với lợi thế là quốc gia có vùng thổ nhưỡng và khí hậu phù hợp trồng cây bơ, từ vài thập kỷ nay, Việt Nam đang từng bước chú trọng phát triển vùng nguyên liệu quả bơ. Với đặc tính không chín cây, khó bảo quản vì thường chín đồng loạt sau khi thu hoạch một thời gian, dễ dập nát, dễ thối từ cuống, đồng thời rất khó để chế biến do dễ nhiễm vi khuẩn, để có thể nâng cao chuỗi giá trị quả bơ, việc áp dụng công nghệ chế biến tiên tiến, phù hợp là định hướng đúng đắn, hứa hẹn mang lại hiệu quả cao.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. W. B. Storey (1973). *What Kind of Fruit is the Avocado?* California Avocado Society Yearbook 1973-74 Pages 70-71 <http://ucavo.ucr.edu/General/FruitBerry.html>
- [2]. Buenrostro and López-Munguia (1986). *Enzymatic extraction of avocado oil*, Biotechnology Letters, V.8, No. 7, 505, 506 DOI: 10.1007/BF01025210
- [3]. Satriana, S., Supardan, M. D., Arpi, N., & Wan Mustapha, W. A. (2018). *Development of Methods Used in the Extraction of Avocado Oil*. European Journal of Lipid Science and Technology. 2019, 121, 1800210. DOI:10.1002/ejlt.201800210.
- [4]. Qin, X., & Zhong, J. (2016). *A Review of Extraction Techniques for Avocado Oil*. Journal of Oleo Science, 65(11), 881-888. DOI:10.5650/jos.ess16063
- [5]. L.A. Lopez Vega, J. M. GilCortez, M. A. Sierra Sarmiento, J. D. Hoyos-Leyva (2021). *Hass avocado oil extraction: In the way of malaxation process optimization*. LWT, Vol. 152, 112312.
- [6]. C. Chaiyasut et al. (2019). *Influence of extraction process on yield, total phenolic content, and antioxidant properties of avocado (persea americana Mill.) oil and stability assessment*. Asian J Pharm Clin Res, Vol. 12, Issue 2, 391-396.
- [7]. Giacomo Costagli, Matteo Betti (2015). *Avocado oil extraction processes: method for cold-pressed high-quality edible oil production versus traditional production*. Journal of Agricultural Engineering; Vol. XLVI:467, 115-122, DOI:10.4081/jae.2015.467.❖

Nhóm tác giả trân trọng cảm ơn Bộ Khoa học và Công nghệ đã cấp kinh phí thực hiện Dự án SXTN độc lập cấp quốc gia, mã số ĐAĐLCN.01/21.

Phản biện: PGS, TS ĐẶNG TUYẾT PHƯƠNG

NGHIÊN CỨU BẢO QUẢN CHUỐI TIÊU HỒNG BẰNG CHẾ PHẨM THIÊN NHIÊN

BÙI THỊ LỆ THỦY¹, NGUYỄN MẠNH HÀ², ĐỖ THỊ HẢI², TẠ THỊ TOÁN²,
NGUYỄN THU THỦY², ĐẶNG THỊ VINH², UÔNG THỊ NGỌC HÀ³

1. Nhóm nghiên cứu mạnh Hóa học xanh (HUMG-GCP) - Trường Đại học Mở Địa chất Hà Nội;

2. Trường Đại học Mở Địa chất Hà Nội.

3. Đại học Hồng Bàng

SUMMARY:

INVESTIGATION OF BANANA PRESERVATION USING NATURAL PRODUCTS

In this work, some fibroin-chitosan based preservations were prepared to preserve banana fruits. Their preservative ability of banana fruits was investigated. The results showed that the excellent film of fibroin/chitosan markedly extended shelf life, retarded weight loss and inhibited the decrease of vitamin C, total acid content, total sugar amount in fresh banana fruits. Some additives such as tannin, tea residue can increase the preservation ability of films. The results revealed that fibroin/chitosan coating can extend the shelf-life of banana fruits up to 28 days during storage at 25°C.

Keywords: fibroin, chitosan, edible coating, banana post-harvest preservation.

I. MỞ ĐẦU

Việt Nam có nhiều loại trái cây nhiệt đới hấp dẫn, giá trị xuất khẩu tăng mạnh trong những năm gần đây. Theo báo cáo của Bộ Nông nghiệp và Phát triển Nông thôn, trái cây Việt Nam đã được xuất khẩu sang hơn 40 nước và vùng lãnh thổ. Tuy nhiên, xuất khẩu rau quả của Việt Nam hiện đang vấp phải nhiều khó khăn, vướng mắc. Khó khăn lớn nhất là các nước nhập khẩu thường xuyên yêu cầu phải cung cấp đủ số lượng và chất lượng trong khi các nhà cung ứng của Việt Nam chưa đáp ứng được yêu cầu đó là khâu thu hái, bảo quản sau thu hoạch của ta còn yếu kém.

Trái cây và rau quả sau khi thu hoạch vẫn tiếp tục diễn ra các quá trình sinh hóa, nên nếu phương pháp lưu trữ sau thu hoạch không tốt sẽ làm ảnh hưởng đến chất lượng, tuổi thọ và an toàn sinh học của sản phẩm[1]. Do Việt Nam nằm trong vùng khí hậu nhiệt đới, nên trái cây và rau quả có tỷ lệ nước khá cao (80 - 85%) và thành phần dinh dưỡng phong phú. Đây là điều kiện thuận lợi cho vi sinh vật phát triển nên trái cây dễ bị hư hỏng khi phương pháp

lưu trữ không thích hợp[2]. Hiện nay trên thị trường đã xuất hiện nhiều chế phẩm bảo quản không rõ nguồn gốc, có thể giữ quả tươi trong một thời gian dài, nhưng lại ảnh hưởng rất lớn đến sức khỏe người tiêu dùng. Do đó, việc sử dụng phương pháp lưu trữ hiệu quả, an toàn chất lượng đang là vấn đề được quan tâm hiện nay. Một số chế phẩm bảo quản quả từ chitosan đã được nghiên cứu sử dụng[3-7].

Chuối tiêu hồng là một loại cây có giá trị kinh tế cao, sản lượng tiêu dùng trong nước và xuất khẩu cao, tuy nhiên, thời gian bảo quản ngắn. Các hợp chất polyphenol trong tannin, chè từ lâu đã chứng tỏ có hoạt tính kháng khuẩn, chống oxy hóa có lợi cho quá trình bảo quản quả[8-11]. Chính vì vậy, nghiên cứu này tập trung chế tạo chế phẩm bảo quản quả chuối từ nguyên liệu thiên nhiên như chitosan, fibroin, tannin, cao chè.

Một số chỉ tiêu dinh dưỡng và sinh lý của quả được đo để đánh giá hiệu quả bảo vệ của các thành phần tạo màng cũng như của các phụ gia.

II. THỰC NGHIỆM

1. Hóa chất

Chitosan do công ty TNHH sản xuất kinh doanh Chitosan Việt nam sản xuất có trọng lượng phân tử 100.000 dalton, độ de axetyl hóa 96%, fibroin được cung cấp bởi phòng TN trường ĐH Mở - Địa chất, acid acetic (98%), NaOH (99%), tannin (98%) được cung cấp bởi nhà máy hóa chất Quangdong Guanghua, Trung Quốc. Chuối tiêu hồng mua tại xã Tứ Dân, huyện Khoái Châu, Hưng Yên.

2. Quy trình pha chế dung dịch bảo quản:

Để đánh giá hiệu quả bảo vệ của các thành phần, 4 mẫu chất bảo quản được pha chế theo cách sau:

- Cho 15 gam chitosan vào cốc chứa 1.000ml dung dịch acid acetic 2%, khuấy liên tục trong khoảng 2h để chitosan phân tán đều trong acid acetic được mẫu Chi.

- Cho 15 gam fibroin thêm vào cốc chứa 1.000ml dung dịch acid acetic 2%, khuấy liên tục trong khoảng 24h để

fibroin phân tán đều trong acid acetic. Thêm từ từ 15 gam chitosan vào cốc chứa hỗn hợp fibroin trong acid acetic, điều chỉnh máy khuấy với tốc độ 350 vòng/ phút. Khuấy liên tục trong 2h để phân tán đều protein trong gel chitosan được mẫu Chi-Fib.

- Vừa khuấy liên tục mẫu Chi-Fib vừa thêm từ từ 3g tanin, tiếp tục khuấy cho đến khi phân tán hoàn toàn tanin được mẫu Chi-Fib-Ta.

- Thêm 4 gam cao chè từ từ vào cốc chứa hỗn hợp fibroin và chitosan tiếp tục khuấy trong vòng cao chè phân tán đều thu được mẫu Chi-Fib-TR.

3. Phương pháp bố trí thí nghiệm

Chuối đạt độ già chín rửa sạch trong nước. Chọn các nải chuối trên cùng một buồng và đồng nhất về kích cỡ, màu sắc, hình dạng. Những quả bị bầm hay sâu bệnh phải được loại bỏ. Các quả chuối được lựa chọn theo yêu cầu và phân loại thành 3 nhóm, mỗi nhóm chứa 21 quả. Những quả chuối vào dung dịch Chi, Chi-Fib, Chi-Fib-Ta và dung dịch Chi-Fib-TR trong thời gian 3 phút, lấy ra và để khô ở

nhệt độ 25°C và độ ẩm 53±2% (có sử dụng quạt). Mẫu không phủ màng gọi là mẫu đối chứng.

Tiến hành theo dõi sự thay đổi chất lượng thương phẩm của các mẫu trong thời gian bảo quản theo tần suất 5-10 ngày/lần (cho đến khi tỷ lệ hư hỏng lớn hơn 10%), từ đó đánh giá được hiệu quả bảo quản của chế phẩm sử dụng.

Các thí nghiệm được bố trí theo khối ngẫu nhiên hoàn toàn (RCBD) với 3 lần nhắc lại.

4. Phương pháp đánh giá chất lượng quả

Xác định hao hụt khối lượng tự nhiên bằng phương pháp cân định kỳ khối lượng quả ban đầu và trong quá trình bảo quản bằng cân có độ chính xác 0,001g. Vitamin C được xác định theo TCVN 6427-2:1998 (ISO 6557/2-1984). Acid hữu cơ toàn phần của dịch quả được xác định theo phương pháp chuẩn độ dựa theo TCVN 5483-91 (ISO 750-1981). Hàm lượng đường tổng được xác định theo phương pháp Ixekurt. Tỷ lệ thối hỏng được biểu thị bằng tỷ lệ khối lượng quả bị hư hỏng trong tổng khối lượng quả của mẫu. Quả được tính là thối hỏng khi trên bề mặt vỏ quả xuất hiện các vết nấm mốc, chớm thối hoặc vỏ quả bị biến màu nâu thẫm.

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Kết quả theo dõi hụt khối lượng quả chuối tiêu hồng

Rau quả sau khi thu hái để trong môi trường bảo quản sẽ xảy ra một số biến đổi dẫn đến giảm chất lượng cũng như khối lượng dẫn tới sự giảm khối lượng tự nhiên. Sự giảm khối lượng của rau quả do bay hơi nước (75% đến 85%) và tiêu tốn các chất hữu cơ trong khi hô hấp (15% đến 25%). Do đó, tỷ lệ hao hụt khối lượng là một chỉ tiêu chất lượng khá quan trọng. Mặc dù không trực tiếp phản ánh chất lượng bên trong của quả nhưng trong cùng một điều kiện bảo quản thông qua chỉ tiêu này có thể gián tiếp biết được mức độ biến đổi về sinh hóa diễn ra bên trong quả làm ảnh hưởng đến thời hạn bảo quản của quả.

Sự hao hụt khối lượng của từng quả trong từng mẫu được thể hiện chi tiết trong Bảng 1.

Tỷ lệ hao hụt khối lượng trung bình (%).

Bảng 1: Tỷ lệ hao hụt khối lượng các mẫu nghiên cứu

| Mẫu | Ngày 0 | Ngày 7 | Ngày 14 | Ngày 21 | Ngày 28 |
|------------|--------|--------|---------|---------|---------|
| ĐC | 0 | 1,78 | 4,07 | 5,32 | 6,70 |
| Chi | 0 | 1,05 | 2,11 | 3,55 | 5,94 |
| Chi-Fib | 0 | 0,82 | 1,95 | 2,59 | 4,29 |
| Chi-Fib-Ta | 0 | 0,58 | 1,49 | 2,45 | 4,06 |
| Chi-Fib-TR | 0 | 0,54 | 1,29 | 2,18 | 4,02 |

Qua tỷ lệ hao hụt khối lượng của các mẫu được bảo quản trong dung dịch khác nhau ta thấy độ hao hụt của mẫu đối chứng là cao nhất. Nguyên nhân vì do mẫu đối

chứng không được ngâm chất bảo quản nên không có lớp màng bảo vệ do đó khả năng thoát hơi nước cao dẫn đến độ hao hụt khối lượng sẽ diễn ra nhanh hơn.

Các mẫu được nhúng vào dung dịch chất tạo màng có thành phần cao chè cho tỷ lệ hao hụt khối lượng thấp hơn so với mẫu đối chứng vì dung dịch chitosan tạo nên trên bề mặt quả chuối một lớp màng nên sự cản trở sự dịch chuyển ẩm từ trong quả ra môi trường ngoài hạn chế sự mất nước, hao hụt khối lượng, ngoài ra màng bảo quản còn có tính chất bán thấm nên khả năng thay đổi thành phần không khí trong môi trường bảo quản: làm hạn chế sự cung cấp oxy trên bề mặt của quả chuối và hàm lượng CO₂ bên trong màng tăng lên nên quá trình hô hấp của quả chuối bị ức chế. Quá trình hô hấp giảm thì giảm tổn hao các chất dinh dưỡng nên làm giảm hao hụt khối lượng. Kết quả này phù hợp với nghiên cứu của Phạm Văn Chí (2007) đã nghiên cứu CTM để bảo quản quýt và lựu[3].

Tuy nhiên tỷ lệ hao hụt khối lượng của chất bảo quản có chứa chitosan và fibroin cao hơn so với chất bảo quản chỉ có chitosan. Màng bảo quản có đưa thêm các hợp phần cao chè, tanin cũng cho kết quả tốt hơn, điều này cho thấy khả năng bám dính và khả năng kháng khuẩn của chúng so với màng chỉ chứa chitosan.

2. Kết quả theo dõi hàm lượng acid hữu cơ trong quả chuối tiêu hồng

Trong quả chuối tiêu acid tồn tại vừa phải làm cho có vị chua dịu nhẹ, các acid này kết hợp với đường làm cho quả chuối có vị ngọt nhiều hơn chua. Do đó hàm lượng acid

cũng có ảnh hưởng đến vị của chuối. Chuối là loại hoa quả có hô hấp đột biến nên hàm lượng acid hữu cơ sẽ tăng lên trong thời gian đầu và sau đó giảm đi trong quá trình bảo quản (theo quy luật diễn biến cường độ hô hấp trong quá trình phát triển của rau quả).

Ảnh hưởng của các hệ bảo quản đến sự thay đổi hàm lượng acid hữu cơ trong thời gian theo dõi các mẫu được thống kê trong Bảng 2.

Bảng 2: Hàm lượng acid hữu cơ ở các mẫu bảo quản khác nhau

| Hàm lượng acid hữu cơ (%) | | | | | |
|---------------------------|--------|--------|---------|---------|---------|
| | Ngày 0 | Ngày 7 | Ngày 14 | Ngày 21 | Ngày 28 |
| ĐC | 0,0963 | 0,1513 | 0,1788 | 0,1963 | 0,1775 |
| Chi | 0,0963 | 0,1375 | 0,1613 | 0,1925 | 0,1853 |
| Chi-Fib | 0,0963 | 0,1283 | 0,1573 | 0,1903 | 0,1813 |
| Chi-Fib-Ta | 0,0963 | 0,1238 | 0,1393 | 0,1644 | 0,1875 |
| Chi-Fib-TR | 0,0963 | 0,1101 | 0,1375 | 0,1565 | 0,1815 |

Trong quá trình chín của quả thì hàm lượng acid tổng cũng tăng lên và lên tới cực đại khi quả chín hoàn sau đó giảm dần theo thời gian thể hiện rõ nhất ở mẫu ĐC là quả đã bước sang giai đoạn thối hỏng.

Qua bảng số liệu và đồ thị trên ta thấy tổng hàm lượng acid của chuối thay đổi theo thời gian lưu trữ, và tăng từ hàm lượng acid ban đầu lên giá trị lớn nhất và sau đó bắt đầu giảm. Mặc dù giảm, nó vẫn cao hơn mẫu đối chứng. Điều này chứng minh rằng chuối sau khi thu hoạch vẫn tiếp tục xảy ra quá trình chín, làm tăng màu sắc vàng của chuối và làm tăng hương vị. Sau khi chuối chín hoàn toàn hàm lượng acid tối đa. Trong quá trình bảo quản, tổng độ acid giảm khi nó tham gia vào quá trình hô hấp và tham gia phản ứng ester hóa tạo ra hương thơm.

Ở mẫu (ĐC) thì hàm lượng acid tăng nhanh và cũng giảm nhanh hơn so với các mẫu có xử lý bằng chất bảo quản. Điều này là do khi không có màng bảo quản, cường độ hô hấp mạnh nên quá trình tự chín xảy ra nhanh hơn so với các mẫu có xử lý với dung dịch chất bảo quản. Các mẫu này có màng có tính chất bán thấm nên hạn chế lượng oxy qua màng nên làm giảm quá trình biến đổi sinh lý, sinh hóa trong quả như quá trình hô hấp và trao đổi chất. Chính vì vậy, sự biến thiên hàm lượng acid tăng chậm lại và trong dung dịch chất bảo quản khác nhau thì hàm lượng acid biến đổi khác nhau.

Cụ thể sau 21 ngày bảo quản các mẫu Chi, Chi-Fib đạt đến đỉnh của độ chín có hàm lượng acid hữu cơ cao nhất và bắt đầu suy giảm, nhưng chúng giảm chậm hơn so với mẫu ĐC không có màng bảo quản, còn mẫu Chi-Fib-Ta và Chi-Fib-TR vẫn chưa đạt đến đỉnh của độ chín và qua đó cho thấy khả năng ức chế quá trình chín của dung dịch nhúng mẫu Chi-Fib-TR là tốt nhất, và mẫu bảo quản tốt thứ hai là Chi-Fib-Ta.

3. Kết quả theo dõi hàm lượng vitamin C trong quả chuối tiêu hồng

Trong quá trình quả chín hàm lượng vitamin C sẽ tăng lên, khi lên đến cực đại có nghĩa quả chuối đã chín hoàn toàn sau đó sẽ giảm đi do quá trình phân hủy bắt đầu của hiện tượng thối hỏng. Kết quả theo dõi hàm lượng Vitamin C thể hiện trong Bảng 3.

Bảng 3: Hàm lượng vitamin C ở các mẫu bảo quản khác nhau

| Hàm lượng vitamin C (%) | | | | | |
|-------------------------|--------|---------|---------|---------|---------|
| | Ngày 0 | Ngày 7 | Ngày 14 | Ngày 21 | Ngày 28 |
| ĐC | 0,0413 | 0,0688 | 0,0963 | 0,1101 | 0,1031 |
| Chi | 0,0413 | 0,0550 | 0,0825 | 0,0990 | 0,1004 |
| Chi-Fib | 0,0413 | 0,0468 | 0,0619 | 0,0949 | 0,0976 |
| Chi-Fib-Ta | 0,0413 | 0,04538 | 0,0591 | 0,0881 | 0,0894 |
| Chi-Fib-TR | 0,0413 | 0,0440 | 0,0578 | 0,0862 | 0,0873 |

Từ dữ liệu và đồ thị ta thấy hàm lượng vitamin C của mẫu ĐC tăng nhanh và cũng giảm nhanh do quá trình chín của quả xảy ra nhanh gây ra sự phân thuy các hợp chất gây suy giảm lượng vitamin C. Ở các mẫu nhúng chế phẩm Chi, Chi-Fib, Chi-Fib-Ta và Chi-Fib-TR thì lượng vitamin C tăng chậm hơn và cũng suy giảm chậm hơn. Do đó quá trình chín chậm hơn và quá trình thối hỏng diễn ra chậm hơn. Vì vậy, có thể thấy màng có Chi và Chi-Fib có khả năng bảo quản kéo dài sự chín và hư hỏng tốt hơn mẫu ĐC. Mẫu Chi-Fib-Ta và Chi-Fib-TR có độ chín tương tự nhau và có khả năng bảo quản kéo dài sự bảo quản quả tốt nhất.

4. Kết quả xác định hàm lượng đường tổng trong quả chuối tiêu hồng

Kết quả theo dõi hàm lượng đường thể hiện trong Bảng 4.

Bảng 4: Hàm lượng đường tổng trong các mẫu bảo quản khác nhau

| Hàm lượng đường tổng (%) | | | | | |
|--------------------------|--------|--------|---------|---------|---------|
| | Ngày 0 | Ngày 7 | Ngày 14 | Ngày 21 | Ngày 28 |
| ĐC | 2,52 | 4,75 | 7,25 | 17,52 | 17,25 |
| Chi | 2,52 | 4,01 | 6,51 | 11,5 | 18,02 |
| Chi-Fib | 2,52 | 3,75 | 6,25 | 11,25 | 17,75 |
| Chi-Fib-Ta | 2,52 | 3,52 | 6,25 | 10,52 | 16,50 |
| Chi-Fib-TR | 2,52 | 3,25 | 6,06 | 10,02 | 16,25 |

Từ dữ liệu ta thấy mẫu ĐC có sự tăng hàm lượng đường nhanh nhất sau đó thì giảm đúng theo quá trình biến đổi hóa học của loại quả hô hấp đột biến. Các mẫu nhúng Chi và Chi-Fib tăng chậm hơn so với mẫu ĐC, tăng chậm nhất là các mẫu nhúng Chi-Fib-Ta và Chi-Fib-TR. Điều này cho

thấy khả năng kéo dài sự chín và hư hỏng ở những mẫu có chất bảo quản tốt hơn là không có, chất bảo quản tốt nhất là Chi-Fib-Ta và Chi-Fib-TR, tiếp theo là Chi và Chi-Fib. Vì tính bột trong chuối khi chín sẽ chuyển hóa hoàn toàn sang đường nên ta thấy hàm lượng đường trong chuối tăng dần.

5. Kết quả đếm số quả chuối tiêu bị thối hỏng qua các ngày theo dõi

Bảng 5 trình bày kết quả tính phần trăm số quả hỏng qua các mẫu bảo quản.

Bảng 5: Tỷ lệ chuối tiêu thối hỏng trong thời gian bảo quản

| Tỷ lệ thối hỏng (%) | | | | | |
|---------------------|--------|--------|---------|---------|---------|
| | Ngày 0 | Ngày 7 | Ngày 14 | Ngày 21 | Ngày 28 |
| ĐC | 0 | 0 | 21,01 | 51,02 | 81,14 |
| Chi | 0 | 0 | 11,25 | 32,14 | 71,11 |
| Chi-Fib | 0 | 0 | 9,11 | 20,21 | 50,12 |
| Chi-Fib-Ta | 0 | 0 | 4,81 | 9,62 | 19,4 |
| Chi-Fib-TR | 0 | 0 | 0 | 0 | 9,62 |

Kết quả cho thấy tỷ lệ quả thối hỏng ở mẫu có chứa cả chitosan, fibroin, cao chè hoặc tannin thấp hơn so với mẫu còn lại, trong đó có mẫu Chi-Fib-TR là thấp nhất, sau đó là Chi-Fib-Ta điều này thể hiện khả năng bảo quản quả của dung dịch chất bảo quản có chứa thành phần Chitosan-fibroin -cao chè cho hiệu quả tốt nhất.

IV. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, một loại lớp phủ mới trên cơ sở fibroin/chitosan được chế tạo để bảo quản quả chuối tiêu hỏng. Kết quả nghiên cứu thử nghiệm cho thấy màng fibroin/chitosan có khả năng kéo dài thời gian bảo quản rõ rệt, làm chậm sự hao hụt khối lượng, sự thối hỏng và hạn chế sự giảm hàm lượng vitamine C, tổng hàm lượng acid, tổng lượng đường trong quả chuối tiêu hỏng. Các chất phụ gia sử dụng như: tannin, cao chè đều làm tăng khả năng bảo quản của màng, do các polyphenol trong chúng có tác dụng ức chế quá trình oxy hóa và diệt khuẩn. Do đó, việc sử dụng phối hợp các phụ gia cho hiệu quả bảo vệ tốt nhất. Lớp phủ tổ hợp trên cơ sở fibroin/chitosan có thể kéo dài thời gian bảo quản của quả chuối lên đến 28 ngày trong quá trình bảo quản ở nhiệt độ 25°C. Những kết quả này chỉ ra rằng lớp phủ fibroin/chitosan có thể tạo ra một giải pháp hiệu quả để cải thiện chất lượng bảo quản của quả nhãn tươi và kéo dài thời gian bảo quản.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Hà Văn Thuyét, Trần Quang Bình (2002), *Bảo quản rau quả tươi và chế phẩm*. NXB Nông nghiệp, Hà Nội.
- [2]. Quách Đĩnh, Nguyễn Văn Tiếp, Nguyễn Văn Thoa (1996), *Công nghệ sau thu hoạch và chế biến rau quả*, NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
- [3]. Phạm Văn Chí (2007), “*Nghiên cứu ứng dụng chitosan để bảo quản quýt*” - Đồ án tốt nghiệp đại học, Đại học Nha Trang.
- [4]. Nguyễn Đức Tuân, Hà Quang Việt, Tạ Thị Mùa, *Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ chitosan đến chất lượng và thời gian bảo quản trái bưởi Đoan Hùng (Citrus grandis Osbeck)*, Tạp chí Nông nghiệp và Phát triển nông thôn, 2010, trang 80-83.
- [5]. Nguyễn Thị Ngọc Tú, Nguyễn Hồng Khánh (2003), “*Nghiên cứu dùng vật liệu chitosan làm phụ gia thực phẩm đảm bảo vệ sinh an toàn thực phẩm*” - Viện Hóa học thuộc Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.
- [6]. Derya Alkan, Ahmet Yemencioğlu, *Potential application of natural phenolic antimicrobials and edible film technology against bacterial plant pathogens*, Food Hydrocolloids 55 (2016) 1-10.
- [7]. M. Moldão-Martins, S. M. Beirão-da-Costa, M. L. Beirão-da-Costa, *The effects of edible coatings on postharvest quality of the “Bravo de Esmolfe” apple*. European Food Research and Technology, **217**, pages325-328 (2003).
- [8]. Đỗ Chiêm Tài, Nguyễn Thị Thu Trang, A.F.Gogotov, *Chiết xuất và nghiên cứu hoạt tính ức chế quá trình polymer hóa của các hợp chất dạng phenol từ lá chè xanh*, Tạp chí Dầu khí, số 2/2013, tr. 34-41.
- [9]. Đặng Ngọc Dung, Phạm Thiên Ngọc, *Chiết xuất và đánh giá sơ bộ thành phần polyphenol lá chè xanh Việt Nam*. Tạp chí Nghiên cứu y học, 2002.
- [10]. Mai Tuyên, Vũ Bích Lan, Ngô Đại Quang, *Nghiên cứu chiết xuất và xác định tác dụng kháng oxy hóa của polyphenol từ lá chè xanh Việt Nam*, Tạp chí Hóa học và công nghiệp hóa chất, 1999.
- [11]. A.V.S. Perumalla, Navam. S. Hettiarachchy, *Green tea and grape seed extracts — Potential applications in food safety and quality*, Department of Food Science, University of Arkansas, 2650 N. Young Avenue, Fayetteville, AR 72704, USA. ❖

Phản biện: TS ĐÀO ĐÌNH THUẦN

HOAN NGHÊNH BẠN ĐỌC PHÊ BÌNH BÁO!

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA HỆ KEO POLYISOBUTYLEN VÀ CHẤT OXY HÓA TỐI ĐẶC TÍNH KỸ THUẬT CỦA CHẤT CHÁY DẠNG PYROGEL

NGUYỄN XUÂN THANH, NGUYỄN MẬU VƯƠNG, NGUYỄN TRỌNG ĐẠI, LÊ VIỆT HÀ
Viện Thuốc phóng Thuốc nổ/Tổng cục Công nghiệp Quốc phòng

SUMMARY:

RESEARCH FOR THE INFLUENCE OF POLYISOBUTYLEN COLLOID SYSTEM AND OXYDANT ON THE TECHNICAL CHARACTERISTICS OF METALLIZED INCENDIARY MIXTURES (PYROGELS)

In this article, present the experimental results of manufacturing samples of pyrogel combustible mixtures, studying the influence of polyisobutylene colloidal systems and oxydant components on the combustible mixture. The pyrogel-type contains polyisobutylene rubber gelled by gasoline, magnesium, aluminum-magnesium alloy, sodium nitrate, and different additives. The results of the study show that the characteristics of colloidal mixtures consisting of gasoline and polymers are highly dependent on the average molecular weight of polyisobutylene and modules dissolved in gasoline. The change in the ratio of oxydizing agent content NaNO_3 and phenolformadehide resin has a great influence on the combustion heat, burning time and flame height of the sample.

Keywords: Ignition mixture, incendiary mixture, pyrogel, Polyisobutylene.

I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Hiện nay, nhằm đáp ứng yêu cầu hiện đại hóa Quân đội, các đơn vị trong nước đã và đang nghiên cứu phát triển nhiều loại vũ khí cá nhân trang bị cho chiến sĩ, đa dạng hóa các loại vũ khí phù hợp với yêu cầu về địa hình tác chiến cũng như nghệ thuật quân sự Việt Nam. Trong đó có tổ hợp súng phản lực bắn đạn cháy được thiết kế để tiêu diệt sinh lực của kẻ thù, phá hủy vũ khí, thiết bị quân sự, kho dự trữ vật liệu và tạo ra hỏa hoạn ở các khu vực chiến sự. Các yếu tố gây hại chính là năng lượng nhiệt kèm nhiệt độ cao được giải phóng trong quá trình sử dụng và các sản phẩm đốt cháy gây thiệt hại cho mục tiêu. Các yếu tố này được thể hiện trên mục tiêu và kéo dài từ vài giây đến vài phút, ngoài ra còn có các yếu tố gây thiệt hại thứ cấp là các vụ hỏa hoạn xảy ra sau đó[1, 2].

Các chất cháy trong vũ khí gây cháy, tùy thuộc vào thành phần được chia thành nhiều nhóm, mỗi nhóm được đặc trưng bởi các đặc tính cụ thể của riêng, xác định khả năng sử dụng chiến đấu của chúng bằng nhiều phương tiện khác nhau. Theo thành phần, tất cả các chất gây cháy hiện đại được chia thành ba nhóm chính[2]: Hỗn hợp gây cháy dựa trên các sản phẩm dầu mỏ (Napalm); hỗn hợp gây cháy chứa kim loại dựa trên các sản phẩm dầu mỏ (Pyrogel); hỗn hợp gây cháy dựa trên phản ứng nhiệt nhôm (Thermite).

Hỗn hợp chất cháy dạng "Pyrogel" trên cơ sở hỗn hợp gồm: chất cháy hữu cơ (15-40%) (được làm đặc bằng

polymer) với bột chất cháy kim loại (5-20)%, chất oxy hóa (5-30)% và các phụ gia khác (0,5-2)%. Khi bắt cháy từ trạm môi cháy, hỗn hợp cháy tạo ra một áp suất lớn làm phá hủy thân đạn cháy và phân tán hỗn hợp chất cháy ra ngoài thực địa; hỗn hợp cháy bám dính vào bề mặt mục tiêu, đồng thời tạo ra ngọn lửa với nhiệt độ cao. Với nhiệt độ cháy cao và cháy trong khoảng thời gian dài, đạn cháy gây phá hủy các công trình quân sự cũng làm thiệt hại cho đối phương trong vùng hoạt động của nó[3, 4].

Hiện nay, việc nghiên cứu chế tạo các hỗn hợp cháy dạng Pyrogel đã được nhiều nhà khoa học trên thế giới quan tâm và ứng dụng trong lĩnh vực quân sự. Tuy nhiên, các nghiên cứu trên thế giới về hỗn hợp cháy dạng Pyrogel đa phần chỉ nêu khái quát. Tại Việt Nam cũng đã có một số nghiên cứu mới về các hỗn hợp gây cháy nhưng chưa có công trình nào nghiên cứu về hỗn hợp gây cháy pyrogel. Các chỉ tiêu kỹ thuật của sản phẩm trong nước sẽ được so sánh tương đương với mẫu nước ngoài ở cùng điều kiện.

Việc nghiên cứu ảnh hưởng của một số yếu tố của hệ keo polyisobutylene và chất oxy hóa tối đặc tính kỹ thuật của chất cháy dạng pyrogel là cơ sở để hoàn thiện công nghệ chế tạo dạng chất cháy này trong nước, đảm bảo các chỉ tiêu kỹ thuật của sản phẩm tương đương với chất lượng sản phẩm nước ngoài.

- Bột Mg (xuất xứ Nga theo GOST 6001-79) với độ tinh khiết $\geq 99\%$. Sử dụng cỡ hạt MPF-4 ($\leq 100\mu\text{m}$).
- PF (xuất xứ Nga theo GOST 18694-80) với hàm lượng phenol tự do $\leq 7\%$.

- PIB (xuất xứ Nga theo GOST 133303-86) với hàm lượng tro $\leq 0,3\%$.
- NaNO_3 với độ tinh khiết $\geq 98,5\%$
- Sợi polyester với độ mảnh của sợi 3-7 Denier(D) (0,33-0,77 mg/m)

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Kết quả khảo sát mẫu chất cháy dạng pyrogel trong đạn cháy nước ngoài

Để làm cơ sở cho việc nghiên cứu, các chỉ tiêu của chất cháy trong đạn cháy nước ngoài đã được khảo sát. Chất cháy được nạp trong đầu đạn cháy đảm bảo kín để không thất thoát hàm lượng xăng trong quá trình bảo quản và sử dụng. Khối lượng chất cháy trong đạn cháy: 2.008g, mật độ chất cháy trong đạn cháy đạt $1,07\text{g/cm}^3$.

Bảng 1: Kết quả đo đặc chỉ tiêu kỹ thuật chất cháy nước ngoài

| TT | Tên chỉ tiêu | Đơn vị | Kết quả |
|----|--|--------------------|---------|
| 1 | Nhiệt lượng cháy | kcal/kg | 5148 |
| 2 | Nhiệt độ bùng cháy | $^{\circ}\text{C}$ | 593 |
| 3 | Chiều cao ngọn lửa với khối lượng mẫu 50g (ở mật độ $1,05\text{ g/cm}^3$) | m | 0,83 |
| 4 | Thời gian cháy với khối lượng mẫu 50g (ở mật độ $1,05\text{ g/cm}^3$) | s | 5,38 |
| 5 | Độ bám dính vật liệu (ở mật độ $1,4\text{ g/cm}^3$) | g/cm^2 | 19,88 |



Hình 4. Chất cháy dạng pyrogel trong đạn cháy nước ngoài

2. Ảnh hưởng của modun hòa tan PIB trong xăng đến một số đặc trưng của hệ keo

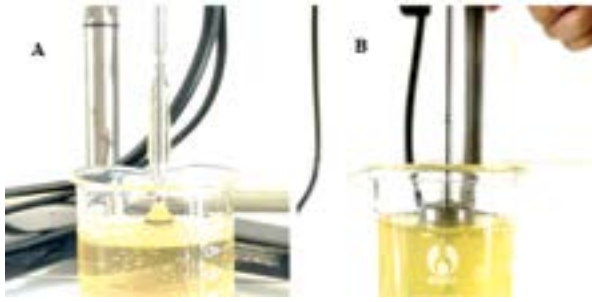
Keo được hình thành trên cơ sở sử dụng PIB là chất làm đặc xăng nên đặc điểm của hệ keo sẽ phụ thuộc rất lớn vào modun hòa tan giữa PIB và xăng. Các mức PIB có khối lượng phân tử khác nhau sẽ có modun hòa tan trong xăng khác nhau. Khảo sát các mức PIB có khối lượng phân tử cao II-85 ($M=100.000 - 70.000$), II-155 ($M=175.000 - 135.000$), II-200 ($225.000 - 175.000$). Tiến hành cắt thành từng mảnh nhỏ (có chiều dài mỗi bề không quá 5mm), ngâm trong xăng A95 với các modun hòa tan khác nhau (1/(6-12)) ở cùng các tần suất khuấy và nhiệt độ môi trường. Kết quả khảo sát modun hòa tan và đánh giá khả năng phối trộn với chất độn được trình bày ở Bảng 1.

Bảng 2: Kết quả khảo sát modun hòa tan PIB trong xăng

| Modun M | 1/6 | | | 1/8 | | | 1/10 | | | 1/12 | | |
|---------------------|------|-------|-------|------|-------|-------|------|-------|-------|------|-------|-------|
| | II85 | II175 | II200 | II85 | II175 | II200 | II85 | II175 | II200 | II85 | II175 | II200 |
| Khả năng hòa tan, % | 70 | 65 | 60 | 80 | 75 | 75 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Độ nhớt hệ keo, cP | - | - | - | - | - | - | 150 | 3500 | 15000 | 80 | 2500 | 10000 |

Kết quả cho thấy rằng modun hòa tan của các mức PIB và xăng phù hợp là $M= 1/(10-12)$ thu được hệ keo bảo đảm PIB tan hết trong xăng và có độ nhớt phù hợp cho phối trộn với các cấu tử bột khác. Điều này cho phép thuốc bám dính tốt lên các sợi polyester khi gia công sau này cũng như độ

bám dính của hỗn hợp cháy pyrogel lên bề mặt vật liệu. Ở modun hòa tan thấp ($M= 1/6$ và $1/8$), khả năng hòa tan PIB trong xăng kém và khó tiến hành phối trộn được với cấu tử dạng bột do vẫn còn một phần PIB chưa tan (trương nở) tồn tại thành những mảng lớn.



Hình 5. Độ nhớt của keo thu được với modul 1/12 (A: Π200; B: Π185)

Quá trình khảo sát cũng cho thấy rằng với mỗi loại PIB có KLPT khác nhau thì thời gian trương nở, hòa tan cũng khác nhau. Điều này ảnh hưởng lớn đến thời gian chế tạo và khảo sát mẫu. Kết quả xác định thời gian trương nở của hệ keo (với modum $M=1/10$) được trình bày ở Bảng 2.

Bảng 3: Kết quả khảo sát thời gian trương nở của PIB có KLPT khác nhau trong xăng

| Mác PIB | KLPT, đ.v.C | Tần suất khuấy | Thời gian trương nở và hòa tan tạo hỗn hợp đồng nhất |
|---------|-----------------|----------------|--|
| Π185 | 70.000-100.000 | 2 giờ/lần | khoảng 16 giờ |
| Π155 | 135.000-175.000 | 2 giờ/lần | khoảng 20 giờ |
| Π155 | 135.000-175.000 | 6 giờ/lần | khoảng 30 giờ |
| Π200 | 175.000-225.000 | 2 giờ/lần | khoảng 30 giờ |
| Π200 | 175.000-225.000 | 6 giờ/lần | khoảng 48 giờ |

Như vậy, thời gian làm đặc (trương nở, hòa tan) tạo hỗn hợp đồng nhất của PIB và xăng phụ thuộc vào KLPT của PIB, cũng như khả năng khuếch tán polymer vào môi trường phân tán (xăng) thông qua khuấy trộn. Đối với polymer có KLPT lớn, năng lượng tương tác giữa các đại phân tử lớn, quá trình ngâm cần thời gian lâu hơn và tần suất khuấy cao hơn; ngược lại với các polymer có KLPT trung bình và thấp thì cần thời gian ngắn và tần suất khuấy thấp hơn. Việc sử dụng loại polymer có KLPT lớn đòi hỏi thời gian ngâm và khuấy kéo dài, khuấy liên tục và đảm bảo độ kín để tránh thất thoát lượng dung môi, làm khô keo, ảnh hưởng chất lượng của hỗn hợp Pyrogel.

3. Ảnh hưởng của hàm lượng PIB tới độ bám dính vật liệu của chất cháy pyrogel

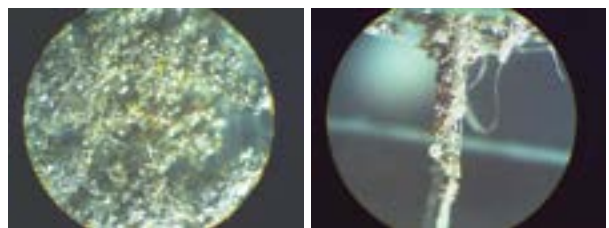
Từ kết quả khảo sát mục 3.2, đánh giá được ảnh hưởng của PIB đến hệ keo và công nghệ chế tạo chất cháy dạng pyrogel. Ngoài ra, độ bám dính vật liệu của chất cháy ngoài chịu ảnh hưởng của khối lượng phân tử của PIB còn cũng phụ thuộc vào hàm lượng của nó trong thành phần. Để tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng PIB tới độ bám dính vật liệu, nhóm tác giả sử dụng thành phần PIB (ΠI-200) ở các hàm lượng khác nhau, xăng A95 chiếm 40%, bột kim loại Mg, bột hợp kim Al_3Mg_4 , $NaNO_3$ (15%),

bột PF (8%) và sợi polyester (cho ngoài 1,5%). Kết quả khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng PIB đến độ bám dính được thể hiện ở Bảng 3.

Bảng 4: Ảnh hưởng của hàm lượng PIB tới độ bám dính vật liệu

| STT | Mẫu | Độ bám dính (g/cm^2) | Nhận xét về quá trình tạo mẫu |
|-----|---|-------------------------------------|--|
| M1 | PIB (ΠI-200): 2% Xăng A95: 40% Còn lại: 58% | 15,9 (thấp hơn sản phẩm nước ngoài) | - Cấu tử chất rắn được đưa vào hỗn hợp keo phân tán không đều (cấu tử có khối lượng riêng lớn hơn bị chìm xuống dưới). - An định bằng sợi polyester kém |
| M2 | PIB (ΠI-200): 4% Xăng A95: 40% Còn lại: 56% | 22,4 | - Thuốc bám dính tốt - Khu vực tâm bó mật độ thuốc đồng đều |
| M3 | PIB (ΠI-200): 7% Xăng A95: 40% Còn lại: 53% | 14,7 (thấp hơn sản phẩm nước ngoài) | - Thuốc bị khô, vón cục, khó trộn ướt (do hỗn hợp keo đặc) - Khó đưa sợi polyester vào thành phần thuốc |

Như vậy, quá trình nghiên cứu mục 3.2 và 3.3 cho thấy cao su polyisobutylene có phân tử khối cao $M=170.000 \div 225.000$ (ΠI-200), tỷ lệ modul khối lượng PIB/xăng 1/(10-12) dùng để làm hệ keo thu được hỗn hợp có độ nhớt, độ dẻo phù hợp để làm chất nền đưa các thành phần hạt chất rắn vào tạo hỗn hợp chất cháy dạng pyrogel. Sản phẩm dựa trên chất nền này có độ bám dính tốt, độ bao phủ keo tốt giúp chống sa lãng, tách chất cũng như an định tốt khi thuốc bám lên sợi polyester.



Hình 6. Khả năng an định tốt của các cấu tử rắn lên sợi polyester (mẫu M2)

4. Ảnh hưởng của hàm lượng chất oxy hóa tới đặc trưng của hỗn hợp cháy pyrogel

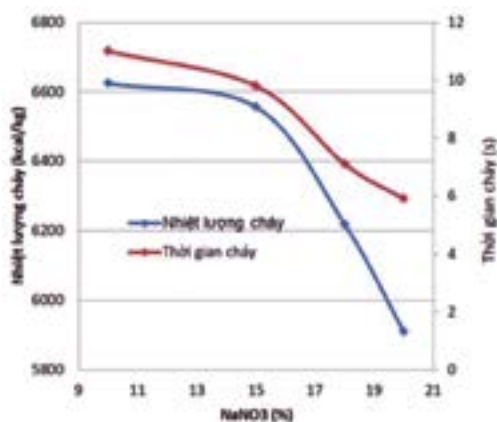
Chất oxy hóa đóng vai trò cung cấp oxy hoặc các nguyên tố oxy hóa khác giải phóng trong quá trình phân hủy nhiệt của chúng và cho phép các thành phần của hỗn hợp cháy bùng cháy mà không cần đến oxy trong khí quyển. Do đó, hàm lượng của chất oxy hóa sẽ có sự ảnh hưởng lớn đến các đặc trưng của hỗn hợp cháy pyrogel. Tiến hành nghiên cứu sự ảnh hưởng của hàm lượng chất

oxy hóa tới các đặc tính kỹ thuật của hỗn hợp cháy pyrogel với các mẫu có hàm lượng xăng (được làm đặc bằng PIB) chiếm 41% (mức II-200 và modul 1/10), Mg 10%, Al₃Mg₄ 26%, gia cố với 1,5% sợi polyester (tính ngoài) (các hàm lượng này được lấy tham khảo từ tài liệu[5]). Muối NaNO₃ được sấy khô và tạo hạt nhỏ hơn 50μm. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng chất oxy hóa được trình bày trong Bảng 4.

Bảng 5: Ảnh hưởng hàm lượng chất oxy hóa tới đặc trưng của hỗn hợp cháy pyrogel

| Mẫu Hàm lượng | M4 | M5 | M6 | M7 | M8 (KNO ₃) |
|--------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------------------|
| NaNO ₃ (%) | 10 | 15 | 18 | 20 | 15 |
| PF (%) | 13 | 8 | 5 | 3 | 8 |
| Q _w (kcal/kg) | 6624 | 6556 | 6218 | 5909 | 6248 |
| Thời gian cháy, s | 11,0 | 9,8 | 7,1 | 5,9 | 8,7 |
| Chiều cao ngọn lửa, m | 0,5- 0,9* | 0,8 - 1,1 | 0,8 - 1,2 | 0,8 - 1,2 | 0,8 - 1,0 |

Ghi chú: * thấp hơn sản phẩm nước ngoài



Hình 7. Đồ thị nhiệt lượng và thời gian cháy theo hàm lượng NaNO₃

Từ kết quả trên cho thấy, khi giữ nguyên hàm lượng thành phần các chất cháy, thay đổi tỷ lệ khối lượng chất oxy hóa và PF, nhiệt lượng cháy giảm khi tăng hàm lượng chất oxy hóa; nguyên nhân do khi đo trong môi trường oxy dư, quá trình phân hủy NaNO₃ là quá trình thu nhiệt. Đồng thời, khi tăng hàm lượng muối oxy hóa thì tốc độ cháy và chiều cao ngọn lửa tăng. Việc tăng hàm lượng chất oxy hóa giúp việc hình thành các hệ thống lỗ bằng việc đốt cháy sợi polyester diễn ra nhanh hơn. Việc lấp đầy các lỗ rỗng bằng các sản phẩm dạng khí của quá trình phân hủy chất oxy hóa và oxy không khí đẩy nhanh quá trình nhiệt phân xảy ra trong toàn bộ thể tích của hỗn hợp hóa thuật cung cấp mức độ chuyển hóa cao của nhiên liệu chất cháy thành các sản phẩm cháy.

Ở mẫu thử M8, nhóm tác giả đã thế NaNO₃ trong mẫu M5 bằng muối KNO₃. Mẫu M8 có nhiệt lượng cháy và cường độ cháy thấp hơn mẫu M5- đây là hạn chế của việc sử dụng KNO₃ so với NaNO₃ trong chế tạo hỗn hợp chất cháy dạng Pyrogel.

Nhận xét: Qua nghiên cứu ảnh hưởng hàm lượng chất oxy hóa/PF tới đặc tính của sản phẩm, để phù hợp với các đặc tính kỹ thuật của chất cháy dạng pyrogel về nhiệt lượng cháy, cường độ cháy và thời gian cháy, nhóm tác giả lựa chọn hàm lượng NaNO₃ chiếm khoảng 15% để đảm bảo hàm lượng chất cháy và phụ gia PE phù hợp, cho ra nhiệt lượng cháy cao đồng thời cường độ cháy lớn.

IV. KẾT LUẬN

Trên cơ sở nghiên cứu, khảo sát ảnh hưởng của một số yếu tố như: phân tử khối PIB, modul hòa tan, độ nhớt hệ keo, hàm lượng chất oxy hóa và PF đến các đặc tính kỹ thuật của hỗn hợp gây cháy dạng Pyrogel; so sánh với mẫu của nước ngoài cho thấy: Độ nhớt của hệ keo phụ thuộc vào khối lượng phân tử của polymer và modul hòa tan. Các nghiên cứu chỉ ra rằng modul PIB (mức II-200 có M=175.000 - 225.000) hòa tan trong xăng (tỷ lệ khối lượng PIB/xăng = 1/10-12) thu được hệ keo có độ nhớt phù hợp để làm chất nền đưa các thành phần hạt chất rắn vào tạo hỗn hợp chất cháy. Sản phẩm dựa trên chất nền này có độ bám dính vật liệu tốt, độ bao phủ keo tốt giúp chống sa lắng, tách chất cũng như an định tốt khi thuốc bám lên sợi polyester. Hàm lượng chất oxy hóa ảnh hưởng tới nhiệt lượng và cường độ cháy. Khi tăng hàm lượng chất oxy hóa, nhiệt lượng cháy và thời gian cháy giảm; cường độ cháy (chiều cao ngọn lửa tăng).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Ардашев, АН (2009), “Зажигательное и огнеметное оружие”, М.: Яуза, р. 288.
- [2]. Юрьев, ПГ (1968), “Зажигательные вещества и средства их применения”, Журнал Всероссийского химического общества им. ДИ Менделеева. 13(6), р. 648.
- [3]. Batson, Davis M. (1999), “Incendiary compositions” United States Patent office. 45, pp. 61-63.
- [4]. Redding, David R and Tracy, Gene V (2013), “Composition of matter for an incendiary device and method of manufacture”, Google Patents, pp. 78-81.
- [5]. Мельников, ВЭ (2014), “Современная пиротехника”, Москва, р. 228.❖

Phản biện: TS ĐỖ THANH HƯNG

TỔNG HỢP PHỐI TỬ 3-ETHOXY-4-HYDROXYBENZALDEHYDE THIOSEMICARBAZONE VÀ PHỨC CHẤT CỦA NÓ VỚI Zn(II)

LÊ THỊ THANH VÂN

Trường Đại học Công thương Tp. Hồ Chí Minh

SUMMARY:

SURVEY OF ARSENIC METAL IN SOME MOLLUSK AT THE SEA AREA OF HCM CITY

Complex chemistry has developed very strongly in recent years, because they are widely applied in many fields, especially medicine. Zinc is an essential element for the maintenance of human and animal life. The entire human body contains about grams of iron and 10 times as much copper.

Zinc also plays an important role in the functioning of the pituitary gland, pancreas and male gonads.

Keywords: Complex chemistry, zinc.

I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Các hợp chất thiosemicarbazone có thể tổng hợp theo phương pháp chủ yếu là thực hiện phản ứng ngưng tụ giữa hợp chất cacbonyl và hợp chất thiosemicarbazit. Phản ứng xảy ra giữa nhóm C=O của carbonyl và nhóm NH₂ của thiosemicarbazid trong dung môi hữu cơ với xúc tác acid hoặc kiềm. Dung môi có ảnh hưởng quan trọng đối với phản ứng. Ngoài ra xúc tác và nhiệt độ cũng là những yếu tố quan trọng chi phối tốc độ phản ứng.

Để đặc trưng các chất tổng hợp được, chúng tôi sử dụng các phương pháp phổ hiện đại như phổ hồng ngoại IR, phổ MS và phổ NMR[1].

II. THỰC NGHIỆM

1. Hóa chất, dụng cụ và máy móc

1.1. Hóa chất

Các hóa chất sử dụng trong luận văn đều thuộc loại tinh khiết phân tích:

- Thiosemicarbazide
- 3 - ethoxy 4 - hydroxy benzaldehyd
- CuSO₄.5H₂O; - ZnSO₄.7H₂O
- NH₄OH; - CH₃COOH
- EDTA; - Murexit
- Eriocrom đen T; - NH₄Cl

1.2. Dụng cụ và máy móc

- Các dụng cụ: bình định mức, pipet, buret, cốc thủy tinh và các dụng cụ khác của phòng thí nghiệm đủ tiêu chuẩn cho nghiên cứu.

- Máy móc:
- + Cân phân tích Sartorius của Đức, độ chính xác 10⁻⁴ g
- + Thiết bị ghi phổ hồng ngoại Vertex 70- Bruker vùng 500-4.000cm⁻¹
- + Thiết bị đo phổ khối LC - MSD - Trap SL (Viện Hóa học)
- + Thiết bị đo phổ cộng hưởng từ hạt nhân Bruker 500MHz (Viện Hóa học).
- + Máy khuấy từ, máy hút ẩm, tủ sấy.
- + Ống sinh hàn hồi lưu.
- + Giấy lọc.
- + Bộ sắc ký TLC.

1.3. Các phép đo

- Sắc ký lớp mỏng sử dụng loại tráng sẵn silicagel F245 (Merck), hiện hình bằng đèn UV và hơi iot. Hệ dung môi dùng trong sắc ký bản mỏng được lựa chọn là C:M=30:1.
- Phổ cộng hưởng từ hạt nhân ¹H-NMR đo trên máy Bruker 500MHz, phổ ¹³C-NMR được đo trên máy Bruker 125MHz - Viện Hóa học, Viện Hàn lâm KH-CN Việt Nam.
- Phổ hồng ngoại IR đo trên Bruker 270-30 - Trường ĐH KHTN, ĐHQG thành phố Hồ Chí Minh.
- Phổ MS đo trên máy micrOTOF-Q II 10187 - Trường ĐH KHTN, ĐHQG thành phố Hồ Chí Minh.

2.2. Phương pháp tổng hợp phối tử

Phối tử được tổng hợp bằng phản ứng ngưng tụ giữa thiosemicarbazide (0,02mol) với 3 - ethoxy 4 - hydroxy benzaldehyd (0,02mol) trong dung môi methanol, xúc tác acid acetic.

Cách tiến hành.

Lấy 15ml methanol đã hòa tan 0,08mol thiosemicarbazit trộn với 15ml methanol đã hòa tan 0,08mol 3-ethoxy-4-hydroxybenzaldehyde được acid hóa bằng vài giọt HAC. Khuấy đều dung dịch hỗn hợp trong 5 phút. Lắp ống sinh hàn đun hồi lưu cách thủy trong 1h ở nhiệt độ 60 - 70°C. Sau đó cô cạn dung dịch còn 1/5 thể tích và để nguội để kết tinh sản phẩm. Tiến hành tách và làm sạch phối tử bằng cách lọc, rửa và kết tinh lại trong methanol. Phối tử kết tinh màu trắng, độ tinh khiết của sản phẩm tinh thể đã được kiểm tra bằng sắc ký bản mỏng trong hệ dung môi C:M = 30:1[2].

2.3. Phương pháp tổng hợp phức chất Tổng hợp phức chất của kim loại Zn

Cách tiến hành:

Lấy 20ml dd chứa 0,0004mol $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ trong methanol trộn với 20ml dd chứa 0,0008mol phối tử L trong dung môi methanol. Phản ứng được thực hiện trong bình cầu, lắp ống sinh hàn đun hồi lưu cách thủy trong 1h ở nhiệt độ 60 - 70°C. Cô đuổi dung môi. Lọc và làm khô thu được phức kim loại ZnL_2 (trong đó L là kí hiệu phối tử đã được tổng hợp).

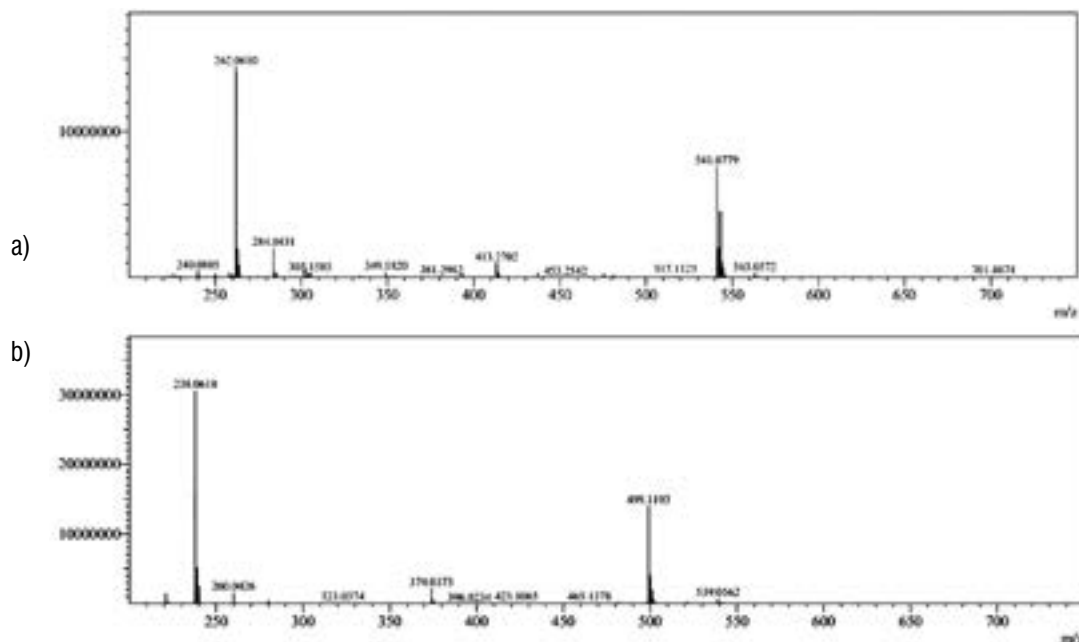
Tiến hành kết tinh lại trong methanol để thu được phức tinh khiết màu trắng.

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Phối tử 3-ethoxy-4-hydroxybenzaldehyd thiosemicarbazone

Phối tử tổng hợp được từ phản ứng của thiosemicarbazit với 3-ethoxy-4-hydroxy benzaldehyd trong môi trường acid

với dung môi methanol là chất tinh thể màu trắng. Phổ khối lượng phân giải cao HR-ESI-MS của phối tử được trình bày trong Hình 3.1 như sau.

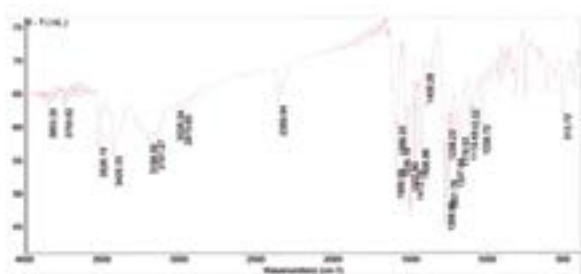


Hình 1. Phổ HR-ESI-MS của phối tử HL

Phổ khối cho thấy các pic ion phân tử $[HL+Na]^+$ có giá trị $m/z=262,0610$ trong phổ +MS, pic ion L^- với $m/z=238,0618$ và ion phân tử dime do liên hợp $[2L+Na]^-$ xuất hiện ở $m/z=499,1193$. Các số liệu này đều phù hợp rất tốt với các giá trị m/z tính toán từ số khối chính xác của đồng vị bền của các nguyên tố (Bảng 3.1), xác nhận rằng phối tử tạo thành có công thức phân tử $C_{10}H_{13}O_2N_3S$, phù hợp với công thức của hợp chất 3-ethoxy-4-hydroxy benzaldehyd thiosemicarbazone mong muốn.

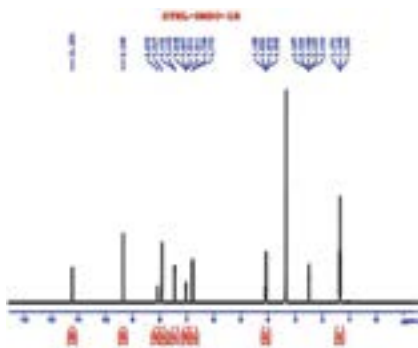
Bảng 3.1: Số liệu phổ HR-ESI-MS của phối tử

| Mảnh cấu trúc | Công thức | Giá trị m/z chính xác | |
|---------------|----------------------------------|-------------------------|-------------|
| | | Lý thuyết | Thực nghiệm |
| HL | $C_{10}H_{13}O_2N_3S$ | 239,0728 | |
| L^- | $[C_{10}H_{12}O_2N_3S]^-$ | 238,065 | 238,0618 |
| $[2L+Na]^-$ | $[(C_{10}H_{12}O_2N_3S)_2+Na]^-$ | 499,1198 | 499,1193 |
| $[HL+Na]^+$ | $[C_{10}H_{13}O_2N_3S+Na]^+$ | 262,0626 | 262,061 |



Hình 2. Phổ IR của phối tử HL

Trên phổ IR của phối tử xuất hiện tín hiệu tại bước sóng 1.110,52cm⁻¹ là dao động của liên kết >C=S. Ba dải hấp thụ 1.473,76cm⁻¹, 1.507,83cm⁻¹, 1.436,86cm⁻¹ là dao động C=C của vòng thơm, dao động của nhóm -OH gắn với vòng thơm tại bước sóng 3.198,0cm⁻¹. Và cuối cùng tại vị trí bước sóng 1.599,58cm⁻¹ là dao động của liên kết >C=N- của nhóm imine chứng tỏ phản ứng ngưng tụ phối tử đã xảy ra.



Hình 3. Phổ ¹H-NMR của phối tử HL

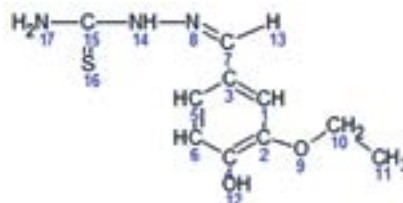
Trên phổ ¹H-NMR của phối tử tín hiệu proton của nhóm methyl xuất hiện ở δ = 1,34 (3H), còn tín hiệu cộng hưởng tại δ = 4,01 (2H) ứng với nhóm CH₂ của nhóm ethoxy. Tín hiệu cộng hưởng ở δ = 11,22ppm ứng với H nhóm NH, chứng tỏ phối tử tồn tại dạng có proton gắn vào nguyên tử N.

Các số liệu NMR và quy gán các tín hiệu cộng hưởng proton của phối tử được trình bày chi tiết trong Bảng 3.2.

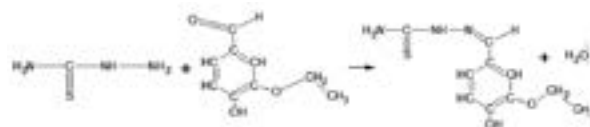
Bảng 3.2: Số liệu phổ ¹H-NMR của phối tử HL

| Proton ở nguyên tử C | Độ dịch chuyển (ppm) | | Ghi chú |
|------------------------|------------------------------|--|-------------------------------|
| | δ _H (thực nghiệm) | δ _H [*] (mô phỏng) | |
| -NH (N14) | 11,22 (1H) | 9-11 | C-NH-N |
| OH | 9,35 (1H) | | |
| =CH (C7) | 8,08 (1H) | 2,2 | N=CH |
| -NH ₂ (N17) | 7,91 (2H) | 8-8,1 | C-NH ₂ |
| -CH ₂ (C10) | 4,1 (2H) | 3,5-3,9 | Nhóm -O-CH ₂ |
| =CH (C1,C5,C6) | 6,7-7,45 (3H) | 7,27 | =CH vòng benzen |
| -CH ₃ (C11) | 1,3-1,4(3H) | <2 | nhóm methyl - CH ₃ |

Từ các kết quả phổ MS, IR, ¹H-NMR ta có thể xác định công thức phối tử như sau:



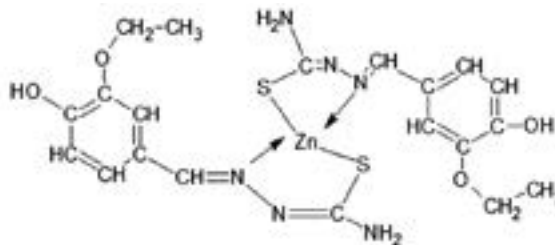
Hình 4. Công thức cấu tạo của phối tử



Hình 5. Phản ứng tổng hợp phối tử 3-ethoxy-4-hydroxybenzaldehyde thiosemicarbazone

Trong phổ ¹H-NMR của phức chất Zn(II) ta thấy tín hiệu phổ tại vị trí δ = 11,23ppm giảm và mở rộng mạnh, là do proton gắn với N linh động và bị tách ra khỏi trong quá trình tạo phức, chứng tỏ quá trình tạo phức đã xảy ra.

Trên cơ sở các số liệu đã phân tích ở trên, chúng tôi đưa ra cấu trúc của các phức chất như sau:



Hình 6. Cấu trúc của phức chất ZnL₂

IV. KẾT LUẬN

- Phản ứng ngưng tụ giữa 3-ethoxy-4-hydroxybenzaldehyde với thiosemicarbazide trong methanol ở môi trường acid tạo thành 3-ethoxy-4-hydroxybenzaldehyde thiosemicarbazone (HL), phối tử tồn tại dạng thion.

- Đã tổng hợp được phức chất của HL với Zn(II). Các phức nhạy và có thể có cấu trúc vuông phẳng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Marisa Belicchi Ferrai, Franco Bisceglie, Giorgio Pelori, Peralberto Tarasconi, Roberto Albertini, Silvana Pinelli (2001), "New methyl pyruvate thiosemicarbazone and their copper and zinc complexes: Synthesis, characterization, X-ray structures and biological activity", Journal of Biochemistry 87, 137-147.
- [2] Quin-xi Li, Hui-an Tang, Yi-zhi Li, et al, (2000), "Synthesis, characterization and antibacterial activity of novel Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes with vitamin K₃-thiosemicarbazone", Journal of Inorganic Biochemistry 78, 167-174. ❖

Phản biện: TS NGUYỄN THỊ PHƯƠNG

ANTIOXIDANT ACTIVITY AND FLAVONOID GLYCOSIDE FROM *ALLIUM SCHOENOPRASUM* L. BULBS

TRAN VAN DAT, VU THI KHANH HUYEN, NGUYEN THANH TRAM, NGUYEN NGOC THANH VY,
PHAM KIM CHI, TRAN THI PHUONG NGA, LE QUOC THANG
Department of Chemistry, Hue University of Education, Hue University

SUMMARY:

From *Allium schoenoprasum* L. (*A. schoenoprasum*) bulbs cultivated in Quang Tri province, a flavonoid glycoside: quercetin 3-O- β -D-glucopyranoside (**1**) was isolated. The structure of this compound was characterized on the basis of IR, NMR spectroscopic techniques. Furthermore, the *in vitro* assay such as DPPH (2,2-diphenyl-1-picryl-hydrazylhydrate) radical scavenging were employed for determination of antioxidant activities of the extracts, the results showed that ethyl acetate and methanol extracts from *A. schoenoprasum* had antioxidant activity with IC₅₀ 119.66 and 473.35 μ g/ml, respectively.

Keywords: *Allium schoenoprasum* L., quercetin 3-O- β -D-glucopyranoside, antioxidant activity.

I. INTRODUCTION

The *Allium* L. genus belongs to the *Liliaceae* family, and includes approximately 700 species that are widespread around the world. These plants have been valued for many centuries for their use in seasoning food, medicinal properties[1]. *A. schoenoprasum* (chive) is an herbaceous perennial plant that is easily grown. It is cultivated for its leaves, which have both culinary and medicinal uses. In food chives are used as a condiment that provides a milder flavor than other *Allium* species. Chives are used to lower blood pressure, relieve sunburn and sore throat pain, and as antimicrobial and antifungal agents[2]. One mechanism by

which *A. schoenoprasum* produces these effects depends upon their antioxidant activity[3]. Phytochemical studies revealed the presence of sulphur and phenolic compounds, flavonoids, saponin and steroidal glycosides[4].

This research describes the isolation and structural elucidation of (**1**), which was isolated from ethyl acetate extract of *A. schoenoprasum*. Furthermore, the antioxidant activities of the extracts from *A. schoenoprasum* were reported.

II. EXPERIMENTAL

1. General

FTIR: IRPrestige 21 spectrometer (Shimadzu). NMR: Bruker Avance 500, 499.84MHz (¹H-NMR) and 125MHz (¹³C-NMR); TMS ($\delta = 0.0$, ¹H) and CDOD₃ ($\delta = 49.0$, ¹³C) were references. Column chromatography: silica gel 60, 0.06-0.2mm (Merck) for the first column and silica gel 60, 40-63 μ m (Merck), for the following columns. TLC: silica gel 60 F₂₅₄ (Merck); the spots on the plates were observed under UV light and by spraying with solution of vanillin/sulfuric acid and heating for 5 minutes.

2. Plant material

The bulbs of *A. schoenoprasum* was collected in Quang Tri province, in April, 2022. A voucher specimen (AS04/2022) was deposited at the Laboratory of Natural Products, Department of Chemistry, Hue University of Education.

3. Extraction and isolation

The dried power of bulbs of *A. schoenoprasum* (1.2kg) was extracted with *n*-hexane followed by ethyl acetate and methanol to afford 1.4; 5.7 and 12.5 gam extracts, respectively (ASH, ASE and ASM). The ethyl acetate was chromatographed over silica gel with gradient chloroform/methanol (10:0 \rightarrow 0:10, v/v) to give 10 fractions (ASE1 - ASE7).

Quercetin 3-O- β -D-glucopyranoside (1): The compound **1** (7mg) was isolated from ASE2 fraction (150mg) and further purified by CC on silica gel (chloroform/methanol 95/5, v/v). IR (KBr) ν_{\max} , cm⁻¹: 3445 (O-H), 1653 (conj. C=O), 1504 (C=C aromatic ring) and 1205 (C-O). ¹³C-NMR (125MHz, CD₃OD) and ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) spectroscopic data, see Table 1.

4. DPPH scavenging assay

Free radical-scavenging activity was investigated according to the method described by Bui Van Trung et al. Prepared samples at different concentrations were

examined by their reactivity with a methanolic DPPH solution. The decrease in the absorbance was measured at 517nm. The calibration curve of % DPPH scavenging activity versus concentration was plotted to calculate IC50 values[5].

III. RESULTS AND DISCUSSION

1. Quercetin 3-O-β-D-glucopyranoside (1)

Compound **1** (7mg) was obtained as yellow amorphous powder. $R_f = 0.5$ (chloroform/methanol 8/2, v/v). The IR spectrum of **1** showed the characteristic absorption frequencies at 345 and 1653 cm^{-1} typical of -O-H and conjugated C=O bond vibration, respectively.

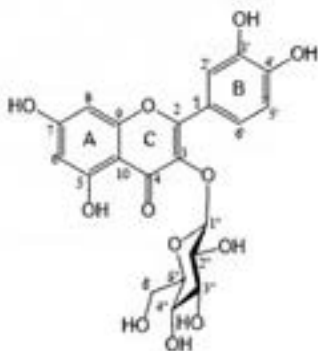


Figure 1. Quercetin 3-O-β-D-glucopyranoside (1)

^1H - and ^{13}C -NMR showed **1** (figure 1) is a derivative of quercetin (see Table 1). The typical signals of the quercetin nucleus precense, the ^1H NMR spectrum showed five aromatic proton signals at 7.73ppm (1H, *d*, 2.0Hz, H-2'), 7.60 (1H, *dd*, 8.5, 2.5Hz, H-6'), 6.88 (1H, *d*, 8.5Hz, H-5'), 6.42 (1H, *d*, 2.0Hz, H-8), 6.23 (1H, *d*, 2.0Hz, H-6). One set of meta-coupled aromatic protons appeared at 7.73ppm (*d*, 2.0Hz) and 7.60 ppm (*dd*, 2.5Hz), in other than proton at 7.60ppm (*dd*) also had ortho coupling with proton at 6.88ppm (*d*) with coupling constant of $J = 8.5\text{Hz}$. We confirmed the presence of three substitutions in B ring at C-1', C-3' and C-4'. Remaining two meta-coupled aromatic protons at 6.41 and 6.23ppm (2.0Hz) indicated dihydroxy substitutions in A ring of flavone skeleton. In the upfield, the presence of an β-D-glucopyranosyl moiety in compound **1**, including: anomeric proton signal of **1** appeared at δ_{H} 5.26 (1H, *d*, $J = 7.5\text{Hz}$, H-1''), and the resonances at δ_{H} 3.71 (1H, *dd*, $J = 2.5, 12.0\text{Hz}$, H-6b''), 3.57 (1H, *dd*, $J = 4.0, 12.0\text{Hz}$, H-6a''), 3.48 (1H, *t*, $J = 9.2\text{Hz}$, H-2''), 3.45 (1H, *t*, $J = 8.8\text{Hz}$, H-3''), 3.42 (1H, *m*, H-4''), 3.37 (1H, *m*, H-5'').

The ^{13}C NMR and HSQC spectra showed 21 signals, among these 15 signals were belong to flavone skeleton and 6 glucosyl carbon signals (104.4, C-6'', 78.4,

C-2'', , 78.1, C-3'', 75.7, C-4'', 71.2, C-5'', and 62.6, C-6''). The signal of carbonyl group resonance at δ_{H} 179.5ppm. The glucopyranosyl moiety attached to C-3 of aglycon was determined by interaction on of H-1''/C-3 in HMBC spectrum.

Comparing the spectral data of the isolated compound with previously related literature[6] (Table 1), compound **1** was determined as quercetin 3-O-β-D-glucopyranoside.

Table 1: ^1H -, ^{13}C -NMR of **1 and quercetin 3-O-β-D-glucopyranoside (125/500MHz, CD_3OD)**

| C | δ_{C} (ppm) 1 | δ_{C} (ppm) Quercetin 3-O-β-D-glucopyranoside[6] | δ_{H} (ppm) 1 | δ_{H} (ppm) Quercetin 3-O-β-D-glucopyranoside[6] |
|-----|---------------------------------------|---|---|---|
| 2 | 145.92 | 147.34 | - | - |
| 3 | 135.64 | 137.42 | - | - |
| 4 | 179.51 | 177.36 | - | - |
| 5 | 163.06 | 162.46 | - | - |
| 6 | 99.92 | 99.42 | 6.23 (<i>d</i> , 2.0Hz) | 6.19 (<i>d</i> , 2.0Hz) |
| 7 | 166.06 | 165.88 | | |
| 8 | 94.73 | 94.67 | 6.42 (<i>d</i> , 2.0Hz) | 6.45 (<i>d</i> , 2.0Hz) |
| 9 | 158.49 | 158.26 | | |
| 10 | 105.70 | 104.50 | | |
| 1' | 123.20 | 125.08 | | |
| 2' | 116.02 | 117.17 | 7.73 (<i>d</i> , 2.0Hz) | 7.95 (<i>d</i> , 2.0Hz), |
| 3' | 145.92 | 146.70 | - | - |
| 4' | 149.85 | 150.41 | | |
| 5' | 117.58 | 118.13 | 6.88 (<i>d</i> , 8.5Hz) | 6.98 (<i>d</i> , 8.5Hz), |
| 6' | 123.10 | 124.35 | 7.60 (<i>dd</i> , 8.5, 2.5 Hz) | 7.88 (<i>dd</i> , 2.0 Hz, 8.5 Hz) |
| 1'' | 104.36 | 104.36 | 5.26 (<i>d</i> , 7.5Hz) | 4.89 (<i>d</i> , 7.0Hz) |
| 2'' | 75.73 | 75.85 | 3.37 - 3.48 (<i>m</i>) | 3.49 - 3.51 (<i>m</i>), |
| 3'' | 78.13 | 77.63 | | |
| 4'' | 71.25 | 71.24 | | |
| 5'' | 78.39 | 78.40 | | |
| 6'' | 62.59 | 62.43 | 3.71 (<i>dd</i> , 12.0Hz) 3.57 (<i>dd</i> , 4.0, 12.0Hz) | 3.98 (<i>d</i> , 12.0Hz) 3.82 (<i>dd</i> , 3.5, 12.0Hz,) |

Quercetin 3-*O*- β -D-glucopyranoside possesses promising antioxidant, anticancer, and anti-inflammatory properties. It alleviates ethanol-induced hepatotoxicity, oxidative stress, as well as inflammatory responses, substantially reduces ethanol-induced cytotoxicity, and protects hepatic cells against ethanol-induced liver injury[7-8]. This compound has been shown to differentially suppress epidermal growth factor-induced migration and inhibit the infiltration of pancreatic cancer cells in a dose-dependent manner. Furthermore, it exerts an anti-migratory effect at a relatively low dose compared to other forms of quercetin[9-10].

2. Antioxidant activities of extracts from *A. schoenoprasum*

The n-hexane (ASH), ethyl acetate (ASE) and methanol (ASM) extracts from *Allium schoenoprasum* were evaluated *in vitro* for their antioxidant activities, which was examined by 2,2-diphenyl-1-picryl-hydrazyl-hydrate assay (DPPH) radical scavenging. The results of their antioxidant activity are shown in Table 2.

Table 2: Antioxidant activities of the extracts in DPPH Assay

| Concentration ($\mu\text{g/ml}$) | ASE's percentage neutralization of the DPPH | | Concentration ($\mu\text{g/ml}$) | ASM's percentage neutralization of the DPPH | |
|------------------------------------|---|------|------------------------------------|---|------|
| | TB | SD | | TB | SD |
| 500 | 81.84 | 1.40 | 500 | 51.54 | 1.83 |
| 100 | 46.19 | 1.89 | 100 | 22.56 | 2.06 |
| 20 | 23.12 | 0.62 | 20 | 12.89 | 1.01 |
| 4 | 5.41 | 0.20 | 4 | 5.49 | 0.24 |
| IC_{50} | 119.66 \pm 8.73 | | IC_{50} | 473.35 \pm 36.54 | |
| Concentration ($\mu\text{g/ml}$) | ASH's percentage neutralization of the DPPH | | Concentration ($\mu\text{g/ml}$) | L-Ascorbic acid's percentage neutralization of the DPPH | |
| | TB | SD | | TB | SD |
| 500 | 21.20 | 1.37 | 100 | 91.20 | 2.89 |
| 100 | 10.63 | 1.09 | 20 | 72.67 | 2.51 |
| 20 | 5.72 | 0.64 | 4 | 35.09 | 1.75 |
| 4 | 1.64 | 0.18 | 0.8 | 14.55 | 1.02 |
| IC_{50} | > 500 | | IC_{50} | 7.47 \pm 0.50 | |

The results in table 2 showed that ethyl acetate (ASE) and methanol extracts (ASM) from *A. schoenoprasum* had antioxidant activity with IC_{50} 119.66 and 473.35 $\mu\text{g/ml}$, respectively. The ASH sample did not show activity at the studied concentration. The reference control ascorbic acid performed stably on the experiment.

III. CONCLUSION

Flavonoid glycoside: Quercetin 3-*O*- β -D-glucopyranoside (1) was isolated *Allium schoenoprasum* L. bulbs cultivated in Quang Tri province, and its structure was identified. The ethyl acetate (ASE) and methanol

extracts (ASM) from this species exhibited antioxidant activity through DPPH radical scavenging assay with IC_{50} values ranging from 119.66 - 473.35 $\mu\text{g/ml}$. Further research is needed to assess the feasibility of using them in antioxidant products.

REFERENCES

- [1]. Tepe, B.; Sokmen, M.; Akpulat, H.; Sokmen, A., *In vitro antioxidant activities of the methanol extracts of five species from Turkey*. Food Chem. **2005**, 92, 89-92.
- [2]. Rattanachaikunsopon P., Phumkhachorn P., *Diallyl sulfide content and antimicrobial activity against food-borne pathogenic bacteria of chives (*Allium schoenoprasum*)*. Biosci. Biotechnol. Biochem. **2008**; 72, 2987-2991.
- [3]. Stajner D., Popovic B.M., Calic-Dragosavac D., Malencic D., Zdravkovic-Korac S., *Comparative study on *Allium schoenoprasum* cultivated plant and *Allium schoenoprasum* tissue culture organs antioxidant status*. Phytother. Res. **2011**; 25, 1618-1622.
- [4]. Varinder S., Gargi C., Pawan K., *Allium schoenoprasum* L.: a review of phytochemistry, pharmacology and future directions, Nat. Prod. Res. **2018**, 32(18), 2202–2216.
- [5]. Trung B.V., Thao D.T., Anh D.H., Kiem P.V., *Antioxidant and hepatoprotective activity of phenyl glycosides isolated from *Heliciopsis lobata**. Nat. Prod. Com. **2020**; 15(8), 12-17.
- [6]. Vân, N.T. H., Ính C.T., Bách P.X, Tuyền T.T., Thanh N.T., Quỳnh N.H, Long P.Q, *Các hợp chất flavonoid glycoside phân lập từ hoa cây Trà hoa vàng (*Camellia chrysantha*)*, Tạp chí Hóa học. **2018**, **56(3)**, 335-340.
- [7]. Tan, C.; Meng, F.; Reece, E.A.; Zhao, Z., *Modulation of nuclear factor- κ B signaling and reduction of neural tube defects by quercetin-3-glucoside in embryos of diabetic mice*. Am. J. Obstet. Gynecol. **2018**, 219, 197.e1–197.e8.
- [8]. Lee, S.; Lee, J.; Lee, H.; Sung, J. *Relative protective activities of quercetin, quercetin-3-glucoside, and rutin in alcohol-induced liver injury*. J. Food Biochem. **2019**, 43, e13002.
- [9]. Lee, J.; Lee, J.; Kim, S.J.; Kim, J.H. *Quercetin-3-*O*-glucoside suppresses pancreatic cancer cell migration induced by tumor-deteriorated growth factors in vitro*. Oncol. Rep. **2016**, 35, 2473–2479.
- [10]. Lee, J.; Han, S.I.; Yun, J.H.; Kim, J.H. *Quercetin 3-*O*-glucoside suppresses epidermal growth factor-induced migration by inhibiting EGFR signaling in pancreatic cancer cells*. Tumour Biol. **2015**, 36, 9385–9393.❖

This research was funded by University of Education, Hue University under grant number T.22-TN.SV-02.

Reviewer: Ph. D LÊ TRUNG HIẾU

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU XÚC TÁC TỪ Bùn THẢI CỦA QUÁ TRÌNH FENTON, ỨNG DỤNG XỬ LÝ CHẤT Ô NHIỄM KHÓ PHÂN HỦY SINH HỌC

NGUYỄN XUÂN SANG

Viện Môi trường, Trường Đại học Hàng hải Việt Nam

SUMMARY:

STUDY ON MANUFACTURE OF CATALYST USING WASTE SLUDGE FROM FENTON REACTION, APPLICATION IN NON-BIODEGRADABLE POLLUTANT REMOVAL

In this study, catalysts has manufactured successsefully using waste sludge from the Fenton reaction process. Waste sludge recovered from the Fenton process was filtered with H_2SO_4 and denatured in a microwave oven. The morphology and crystal structure of the obtained catalyst were characterized by X-ray diffraction (XRD) and electron microscopy (SEM). The prepared material will be used as a heterogeneous catalyst to treat Rhodamine B (RhB) and color in water in the presence of H_2O_2 . Research results show that, in the RhB treatment reaction after a period of 120 minutes, at a concentration of 20mgRhB/L, the treatment efficiency reached over 98% with 15mM H_2O_2 , 0.4g of catalyst/L at initial pH 4.0. Experimental results show the ability to recover and manufacture catalytic materials from wastewater sludge during application in textile wastewater treatment.

Keywords: Iron sludge, Fenton process, RhB.

I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Hiện nay, sự phát triển của sản xuất công nghiệp đã dẫn đến sự phát thải vào môi trường một lượng lớn các chất thải nguy hại ở dạng bền vững sinh học như chất màu hữu cơ, dư lượng kháng sinh, các chất hữu cơ vòng thơm[1]. Rhodamine B (RhB) là chất màu hữu cơ có công thức hóa học $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ thuộc nhóm thuốc nhuộm Xanthene và được sử dụng rộng rãi, phổ biến trong công nghiệp dệt nhuộm. Khi RhB xâm nhập và tích tụ vào trong cơ thể sẽ gây nhiều tác động độc hại đến hệ tiêu hóa hô hấp và thần kinh, thậm chí gây ung thư. Với cấu tạo phức tạp, bền vững RhB rất khó bị phân hủy sinh học và có nguy cơ ô nhiễm môi trường nghiêm trọng. Có nhiều phương pháp như hấp phụ, sử dụng tác nhân oxy hóa clo, ozon, oxi hóa điện hóa, hóa lý, sinh học đã được nghiên cứu và áp dụng để xử lý các chất thải ô nhiễm dạng này[2]. Tuy nhiên kết quả nghiên cứu cho thấy hiệu quả xử lý chưa cao và rất tốn kém. Quá trình Fenton lần đầu được phát hiện năm 1894 bởi H.J.H Fenton với báo cáo rằng H_2O_2 có thể được hoạt hóa bằng muối Fe^{2+} để oxy hóa axit tartaric. Quá trình này tạo ra các gốc oxi hóa có hoạt tính rất mạnh, đặc biệt là gốc hydroxyl OH^* [3]. Thế oxi hóa của gốc hydroxyl OH^* là khoảng 2,8V cao nhất trong các tác nhân oxi hóa thường gặp, gấp 2,1 lần so với thế oxi hóa của clo, gấp 1,5 lần so với thế oxi hóa của ozon. Hơn nữa, khi có mặt của tác nhân oxi hóa OH^* thông thường hiệu quả xử lý rất cao, không chọn lọc, có khả năng phân hủy hầu hết các chất hữu cơ bền vững... Ví dụ như tốc độ phản ứng phân hủy hợp chất vòng thơm, khi có mặt của gốc hydroxyl là 10^{10} và khi có mặt của O_3 chỉ là $10^{-3}M^{-1}s^{-1}$. Những năm gần

đây, các quá trình Fenton đồng thể và các dạng Fenton cải tiến đã được nghiên cứu và ứng dụng trong thực tế để xử lý nước thải nhằm loại bỏ nhiều chất ô nhiễm hữu cơ độc hại khó phân hủy sinh học. Tuy nhiên nhược điểm của quá trình Fenton là phụ thuộc rất lớn vào độ pH của phản ứng. Trong môi trường pH thấp, quá trình hình thành gốc OH^* rất thuận lợi, nhưng ở môi trường có độ pH cao, quá trình kết tủa Fe^{3+} xảy ra nhanh hơn quá trình khử dẫn đến giảm nồng độ Fe^{3+} và tạo ra một lượng bùn lớn. Sử dụng chất thải như nguyên liệu đầu để chế tạo vật liệu và sử dụng các phương pháp tổng hợp đơn giản, hiệu quả thân thiện với môi trường đang là xu hướng hiện nay.

Gần đây nhiều nghiên cứu cho thấy, phương pháp điều chế vật liệu bằng phương pháp vi sóng đem lại nhiều ưu điểm so với các phương pháp khác như xử lý nhanh, đơn giản, hiệu quả cao. Với phương pháp tổng hợp nhờ hỗ trợ của lò vi sóng, nhiều vật liệu với các cấu trúc mới lạ đã được điều chế[4].

Trong nghiên cứu này, bùn thải từ phản ứng Fenton đồng thể được tận dụng để chế tạo thành vật liệu bằng phương pháp vi sóng, sử dụng như xúc tác dị thể cho quá trình xử lý RhB với sự có mặt của H_2O_2 . Bùn thải thu hồi sẽ được rửa, lọc và biến tính bằng vi sóng, vật liệu này được sử dụng để thay thế cho sắt trong phản ứng Fenton. Ngoài ra một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình đến hiệu quả xử lý như là công suất vi sóng, nung bùn, pH dung dịch ban đầu, hàm lượng xúc tác và nồng độ H_2O_2 cũng được nghiên cứu.

II. THỰC NGHIỆM

1. Chế tạo vật liệu

Trong nghiên cứu này, bùn thải từ quá trình Fenton đồng thể sẽ được thu hồi để chế tạo vật liệu. Bùn thải sau khi thu gom sẽ được sấy ở nhiệt độ 100°C trong vòng 1 giờ. Tiếp theo, 50g bùn được cân và cho vào bình thủy nhiệt dung tích với 200ml. Sau đó, hỗn hợp được đặt vào lò vi sóng tự động và xử lý ở 150°C với nguồn bức xạ là 300W và 500W trong 15 phút. Sau khi làm nguội tự nhiên đến nhiệt độ phòng, vật liệu tổng hợp được lọc rửa và sấy khô ở 100°C trong vòng 1 giờ trước khi sử dụng. Vật liệu xúc tác chế tạo với các nguồn bức xạ 300W và 500W được kí hiệu là $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-300}$ và $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-500}$.

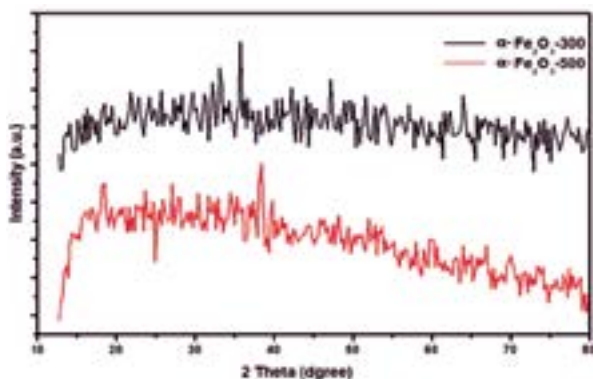
2. Đánh giá hoạt tính của xúc tác

Dung dịch nước thải với RhB nồng độ 20mg/l được chuẩn bị trong phòng thí nghiệm bằng cách cân chính xác 40mg RhB cho vào bình định mức 2.000ml, định mức đến vạch bằng nước cất. Trong một thí nghiệm điển hình, một lượng vật liệu bùn nhất định được sử dụng như vật liệu xúc tác được cho vào cốc thủy tinh chứa 100ml RhB 20mg/l, pH của dung dịch được điều chỉnh bằng dung dịch H_2SO_4 1N và KOH 1N, H_2O_2 được sử dụng như chất oxy hóa. Sau đó hỗn hợp được khuấy bằng máy khuấy từ. Sau mỗi một khoảng thời gian phản ứng, một lượng dung dịch được lấy ra, lọc qua giấy lọc để loại bỏ vật liệu xúc tác và mang đi phân tích nồng độ RhB. Nồng độ RhB và độ màu sau xử lý được đo bằng cách xác định độ hấp thụ quang phổ ở bước sóng $\lambda = 553\text{nm}$.

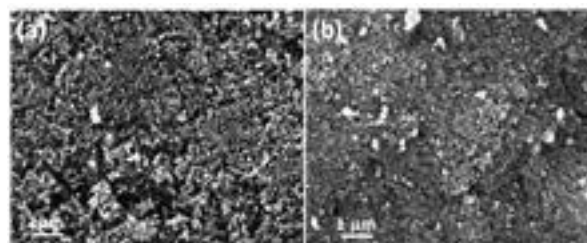
III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Đặc trưng của vật liệu

Để xác định cấu trúc tinh thể của vật liệu, các vật liệu đã chế tạo được đặc trưng bằng phổ nhiễu xạ tia X. Các kết quả như được chỉ trong Hình 1. Kết quả cho thấy giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu vật liệu đều thể hiện các đỉnh nhiễu xạ tại các góc $2\theta = 24.1^{\circ}, 33.1^{\circ}, 35.6^{\circ}, 40.9^{\circ}, 49.5^{\circ}, 54.0^{\circ}, 57.2^{\circ}, 62.4^{\circ}$ và 64.0° đặc trưng cho cấu trúc pha của $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [5]. Dựa vào phương trình Debye-Scherrer có thể tính được kích thước trung bình các hạt tinh thể của $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-300}$ là khoảng 50nm và $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-500}$ khoảng 40nm. Kết quả này tương đối tương quan với hình thái vật liệu quan sát được từ kết quả ảnh SEM (Hình 2). Hình ảnh SEM cho thấy vật liệu chế tạo được có cấu trúc tương đối xốp, có dạng hạt phân tán khá đồng đều. Kết quả cũng cho thấy vật liệu chế tạo bằng phương pháp vi sóng ở mức năng lượng 300W và mức năng lượng 500W không có sự khác biệt rõ rệt về mặt hình thái của vật liệu.



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu xử lý vi sóng ở 150°C với mức năng lượng 300W và 500W

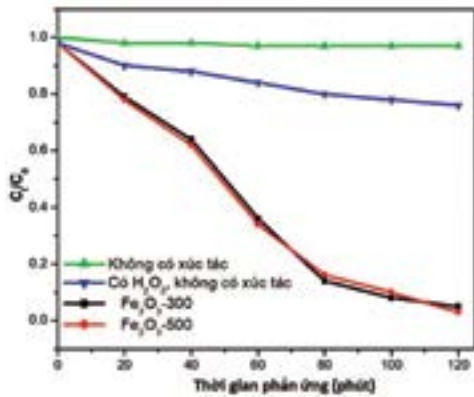


Hình 2. Hình ảnh SEM của mẫu xử lý vi sóng ở nhiệt độ 150°C với mức năng lượng 300W (a) và 500W (b)

2. Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình xử lý RhB

a. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung bùn đến hiệu suất xử lý ô nhiễm

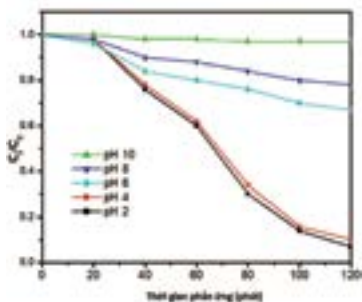
Trong thí nghiệm này, các vật liệu được tổng hợp ở các mức năng lượng khác nhau được sử dụng để đánh giá hiệu quả xử lý RhB trong nước. Trong thí nghiệm này, các điều kiện ban đầu như sau nồng độ $[\text{RhB}]_0$ là 20mg/l; lượng vật liệu xúc tác là 0,4g/l; nồng độ $[\text{H}_2\text{O}_2]$ là 15mM; pH=4. Kết quả thể hiện trong Hình 3 cho thấy, với các điều kiện thí nghiệm trên các vật liệu biến tính ở mức năng lượng khác nhau (300-500W) cho hiệu quả loại bỏ RhB khác nhau. Khi chỉ có chiếu sáng mà không có xúc tác, hoặc chỉ có H_2O_2 hiệu quả xử lý RhB rất thấp chỉ khoảng 10.4% và 22.5%. Khi sử dụng xúc tác hiệu quả loại bỏ RhB tăng rất nhanh, trên 95%. Tuy nhiên, khi sử dụng vật liệu xúc tác biến tính ở mức năng lượng 300W và 500W, sự chênh lệch này là không đáng kể, điều này có thể là do vật liệu có cấu trúc và hình thái tương tự nhau. Dựa trên hiệu quả xử lý RhB, vật liệu thu được khi biến tính ở mức năng lượng 300W sẽ được lựa chọn làm vật liệu cho các thí nghiệm tiếp theo.



Hình 3. Ảnh hưởng của các xúc tác đến hiệu quả xử lý RhB

b. Ảnh hưởng của pH

pH là một trong những yếu tố quan trọng trong phản ứng Fenton do nó ảnh hưởng đến dạng tồn tại của các ion sắt trong môi trường nước. Kết quả thí nghiệm ảnh hưởng của pH đến hiệu quả phản ứng được thể hiện trong Hình 4. Như quan sát trong Hình 4, có thể thấy hiệu quả xử lý RhB tăng khi pH 2,4,6. Trong khi đó, hiệu quả xử lý RhB sẽ giảm mạnh với pH 8,10. Kết quả cũng tương tự với nhiều nghiên cứu đã công bố[6]. Điều này có thể giải thích là do khi môi trường phản ứng có pH thấp, ion H⁺ sẽ phân hủy gốc hydroxyl dự d thừa để tạo thành H₂O theo phương trình: H⁺ + OH[•] + e⁻ → H₂O, dẫn đến quá trình tạo phức Fe và làm giảm nồng độ Fe²⁺ tự do trong dung dịch. Khi pH môi trường cao, sự thủy phân và kết tủa của ion Fe³⁺ diễn ra với mạnh mẽ làm giảm nồng độ Fe³⁺ trong dung dịch, dẫn đến hiệu suất loại bỏ chất ô nhiễm thấp. Đồng thời khi thực hiện phản ứng với các mức pH cao, H₂O₂ sẽ bị phân hủy tạo ra oxy và nước, dẫn đến nồng độ gốc OH[•] trong dung dịch giảm mạnh và do đó hiệu quả chung của cả quá trình xử lý bị giảm. Trong thí nghiệm này, hiệu quả xử lý RhB đạt hiệu quả khoảng 95-98% với pH=4 và pH=2. Tuy nhiên để đảm bảo về mặt kinh tế thì pH=4 được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

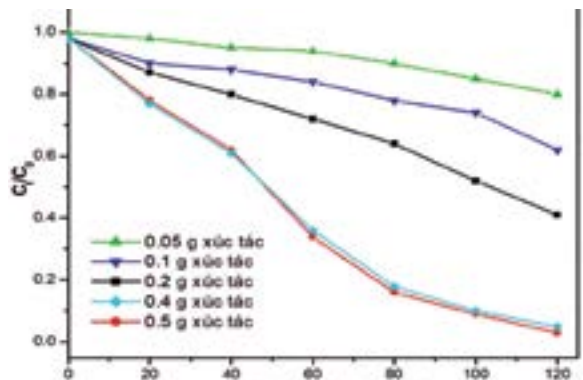


Hình 4. Ảnh hưởng của pH ban đầu đến hiệu suất xử lý RhB

c. Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác

Trong thí nghiệm này, vật liệu được sử dụng với các khối lượng khác nhau từ 0.05 -0.5g/l để khảo sát hiệu quả xử lý RhB trong nước. Kết quả cho thấy, hiệu quả loại bỏ

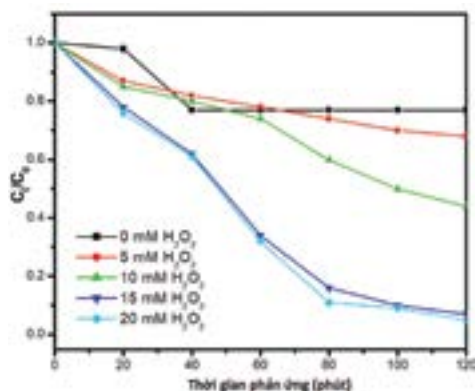
RhB phụ thuộc rất lớn vào lượng vật liệu sử dụng. Khi liệu tăng từ 0.05-0.5g/l, hiệu quả xử lý RhB tăng rất nhanh, đạt đến hiệu suất 95% ở lượng vật liệu 0.4g/l và 98% ở nồng độ lượng vật liệu 0.5g/l. Điều này có thể là do vật liệu đóng vai trò là tác nhân chính tạo ra các gốc OH[•] trong phản ứng Fenton. Khi lượng vật liệu sử dụng tăng sẽ dẫn tới xuất hiện nhiều miễn hoạt hóa trên bề mặt xúc tác vì vậy thúc đẩy tốc độ quá trình tạo thành gốc OH[•]. Thông thường, khi tăng nồng độ Fe trong phản ứng Fenton, hiệu quả loại chất ô nhiễm hữu cơ càng tăng lên[7]. Tuy nhiên, trong một số trường hợp, lượng vật liệu sử dụng lớn sẽ hình thành các phản ứng phụ gây ra bởi trạng thái các ion sắt có trong bùn, làm đến giảm hiệu quả xử lý tổng thể. Hơn nữa, trong quá trình áp dụng ở qui mô lớn cũng cần xem xét đến khía cạnh kinh tế và khối lượng bùn thải từ chính quá trình Fenton để xác định khối lượng vật liệu phù hợp. Chính vì vậy, lượng vật liệu tối ưu sử dụng cho phản ứng là 0,4g/l được lựa chọn cho các phản ứng tiếp theo.



Hình 5. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến hiệu suất xử lý RhB

d. Ảnh hưởng của nồng độ H₂O₂

Ảnh hưởng của nồng độ H₂O₂ đến hoạt tính xúc tác của vật liệu cho quá trình loại bỏ RhB được tiến hành với nồng độ từ 0-20mM/L. Kết quả thí nghiệm được mô tả trong hình 5. Kết quả cho thấy nồng độ H₂O₂ ảnh hưởng rất lớn đến hiệu quả xử lý chất ô nhiễm. Khi không có mặt của H₂O₂, hiệu quả xử lý chất ô nhiễm là không đáng kể, chỉ đạt 20,5% sau 40 phút phản ứng và dường như thay đổi không đáng kể theo thời gian xử lý vì trong trường hợp này chỉ xảy ra quá trình hấp phụ chất ô nhiễm trên bề mặt vật liệu bùn. Khi nồng độ H₂O₂ tăng từ 5- 20mM, hiệu quả loại bỏ RhB tăng rất mạnh. Khi nồng độ H₂O₂ là 20mM, hiệu suất xử lý RhB đạt cao nhất là 98% sau 120 phút. Sự có mặt của H₂O₂ với một lượng lớn có thể là tác nhân tăng cường tốc độ hình thành các gốc OH[•] từ H₂O₂. Tuy nhiên khi tăng từ lượng H₂O₂ từ 15-20mM/l, hiệu quả xử lý chất ô nhiễm tăng không đáng kể. Điều này có thể giải thích là với nồng độ H₂O₂ cao sẽ là tác nhân thu hút gốc OH[•] để tạo ra các gốc tự do kém linh hoạt hơn như OOH[•] dẫn tới giảm tốc độ phản ứng của quá trình Fenton. Vì vậy xác định lượng H₂O₂ sử dụng phù hợp là rất quan trọng trong việc nâng cao hiệu quả xúc tác và hiệu quả kinh tế. Trong trường hợp này, nồng độ H₂O₂ là 15mM/l được lựa chọn cho các phản ứng tiếp theo.



Hình 5. Ảnh hưởng của hàm lượng H₂O₂ đến hiệu quả xử lý RhB

IV. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, xúc tác đã được chế tạo thành công từ bùn thải thu hồi của quá trình Fenton đồng thể thông qua phương pháp vi sóng. Xúc tác đã được chế tạo có khả năng loại bỏ RhB đạt hiệu suất cao với sự có mặt của H₂O₂. Khả năng xử lý RhB có thể đạt tới 98% sau 120 phút phản ứng. Kết quả của nghiên cứu này đã đưa ra một giải pháp có triển vọng trong giảm thiểu lượng bùn thải từ quá trình Fenton đồng thể, khắc phục nhược điểm tạo bùn của quá trình này, tăng cường tuần hoàn tái sử dụng chất thải.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. A.D. Bokare, W.Y. Choi, *Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes*, J. Hazard. Mater., 275 (2014) 121-135.
- [2]. S. Giannakis, S.T. Liu, A. Carratalà, S. Rtimi, M. Bensimon, C. Pulgarin, *Effect*

of Fe (II)/Fe (III) species, pH, irradiance and bacterial presence on viral inactivation in wastewater by the photo-Fenton process: Kinetic modeling and mechanistic interpretation, Appl. Catal. B: Environ., 204 (2017) 156-166.

- [3]. Zhongwei Zhao, *hydroxyl radical generations form the physiologically relevant Fenton-like reactions*, Free Radical Biology and Medicine, 208, 2023, 510-515.
- [4]. Yuanhong Zhong, Lin Yu, Zhi-Feng Chen, Hongping He, Fei Ye, Gao Cheng, Qianxin Zhang, *Microwave-Assisted Synthesis of Fe₃O₄ Nanocrystals with Predominantly Exposed Facets and Their Heterogeneous UVA/Fenton Catalytic Activity*, ACS Appl. Mater. Interfaces 2017, 9, 29203-29212.
- [5]. M. Wu, Z Yang, T. B. Jiang, W. Zhang, Z. W. Wang, Q. X. Hou, *Enhancing sludge methanogenesis with changed micro-environment of anaerobic microorganisms by Fenton iron mud*, Chemosphere, 341, 2023, 139884.
- [6]. S. Mu, X. Chen, G. Jiang, W. Chen, *Fenton oxidation system for treating petroleum-contaminated solid waste: Advances and prospects*, Science of The Total Environment, 2023, 164793.
- [7]. H. Zeng, W. Zhao, S. Sun, X. Sun, Y. Zeng, R. Hao, J. Zhang, D. Li, *Facile preparation of maghemite based on iron sludge for arsenic removal from water*, Science of The Total Environment, 2023, 167575. ❖

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Hàng hải Việt Nam trong đề tài mã số: DT23-24.129

Phản biện: TS PHẠM TIẾN DŨNG

HOAN NGHÊNH BẠN ĐỌC PHÊ BÌNH BÁO!

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VÀ BIẾN TÍNH COPOLYMER KHỐI STYRENE-ISOPRENE-STYRENE (SIS) THEO CƠ CHẾ ION

PHẠM THỊ THANH THỦY

Trường Đại học Kinh tế- Kỹ thuật Công nghiệp

SUMMARY:

RESEARCH ON SYNTHESIS AND MODIFICATION OF STYRENE-ISOPRENE-STYRENE BLOCK COPOLYMER (SIS) BY IONIC MECHANISM

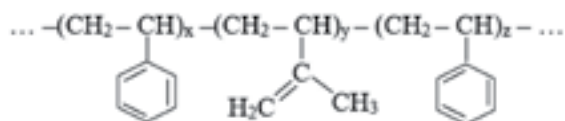
In this study, we synthesized SIS block copolymers from Styrene and Isoprene based on ionic polymerization with sec-Butyllithium initiator, and then modified SIS block copolymer by epoxidation reaction in the fractions. The isoprene molecule uses performic acid which is produced from the reaction of formic acid and hydrogen peroxide. SIS and E-SIS block copolymers have been characterized by different physicochemical methods such as infrared spectroscopy (FT-IR), ¹H-NMR nuclear magnetic resonance spectroscopy, phase transition temperature. The hydrolysis of the SIS block copolymer was determined by DSC differential thermal scanning method, the molecular weight of the polymer block by GPC gel permeation chromatography. The results show that in the reaction conditions, the average yield of SIS copolymer product (raw form) is 64.57%, the epoxidation reaction efficiency is 52.54%.

Keywords: SIS, ESIS, epoxy, copolymer.

I. ĐẶT VẤN ĐỀ

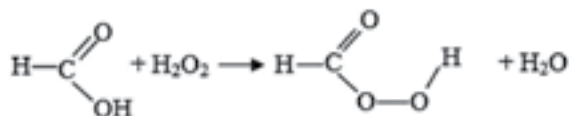
Polymer khối được biết đến như là một loại chất nhiệt dẻo và được ứng dụng nhiều trong các ngành khoa học vật liệu hiện đại cũng như công nghệ pha trộn đang ngày càng phát triển. Copolymer khối là polymer được tổng hợp từ hai hay nhiều monome trở lên. Các copolymer khối thể hiện các tính chất đặc biệt nhờ vào sự kết hợp của các khối làm thay đổi cấu trúc hình học polymer.

Copolymer Styrene - Isoprene - Styrene (SIS) được tạo bởi hai monome chính là Styrene và Isoprene được tổng hợp tạo thành ba khối polymer liên kết chặt chẽ và bền vững với nhau có cấu trúc:



SIS ít đàn hồi hơn so với cao su lưu hóa, không phục hồi hiệu quả do biến dạng, chúng được hòa tan hoàn toàn bằng các chất lỏng thích hợp. Tuy nhiên, sau khi biến tính trong các điều kiện phù hợp sẽ tạo ra các sản phẩm được

ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực khác nhau. Nghiên cứu tiến hành tổng hợp copolymer khối SIS từ Styrene và Isoprene với chất khơi mào sec-Butyllithium, sau đó biến tính copolymer khối SIS bằng phản ứng epoxy hóa nối đôi trong phân tử isoprene sử dụng acid performic được tạo ra từ phản ứng của acid formic và hydro peroxide.



Copolymer SIS sau khi biến tính có những tính chất hóa lý phù hợp có thể pha chế làm phụ gia cải thiện chỉ số độ nhớt cho dầu động cơ nói riêng và các loại phụ gia khác như phụ gia phân tán, phụ gia tẩy rửa nói chung.

Bài báo nghiên cứu tổng hợp và biến tính copolymer khối styren isoprene styrene SIS theo cơ chế ion. Kết quả nghiên cứu sẽ là cơ sở khoa học cho việc áp dụng vào thực tiễn các quá trình công nghệ sản xuất, mở ra một hướng mới tự chủ được nguồn nguyên vật liệu trong nước.

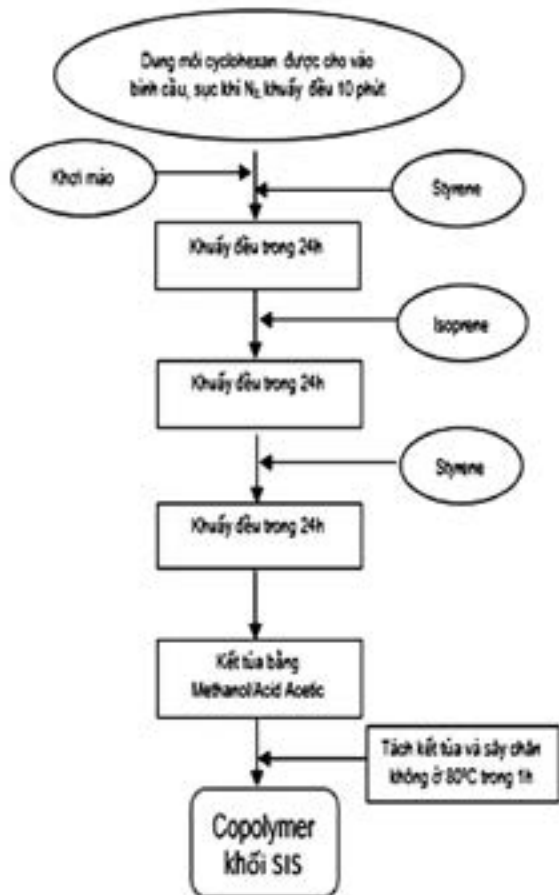
II. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Hóa chất được sử dụng trong nghiên cứu bao gồm: Styrene, isoprene, chất khơi mào Sec-Butyllithium, Cyclohexan, Methanol, Acetic acid, Hydro peroxide, Formic acid, nước cất hai lần. Tất cả các hóa chất có nguồn gốc từ Sigma-Aldrich và có độ tinh khiết cao.

Các bước tiến hành như sau:

Phương pháp tổng hợp copolymer khối styrene - isoprene (SIS) dựa trên phản ứng tổng hợp polymer theo cơ chế ion có sử dụng tác nhân khơi mào sec-Butyllithium.

Quy trình tổng hợp: Quá trình tổng hợp copolymer khối được thực hiện trong khí quyển trơ N_2 , nhiệt độ duy trì ở $30^\circ C$ và khuấy liên tục trong 72h được thể hiện trên Hình 1.



Hình 1. Sơ đồ khối quy trình tổng hợp copolymer khối SIS

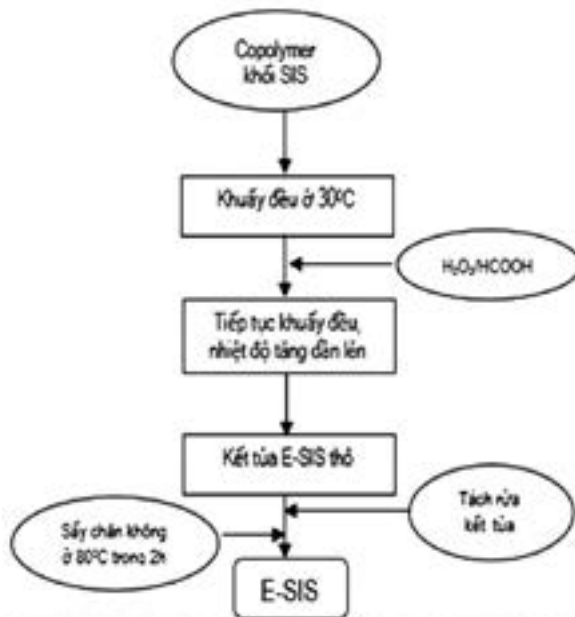
Biến tính copolymer khối Styrene -Isoprene: Copolymer khối SIS được epoxy hóa bằng H_2O_2 và $HCOOH$. Quá trình phản ứng diễn ra trong 1h. Sản phẩm thu được có màu trắng đục và kết tinh dạng rắn tách hoàn toàn khỏi dung dịch. Sơ đồ quy trình được thể hiện trên Hình 2.

Các phương pháp phân tích hóa lý

+ Sử dụng phương pháp phân tích phổ hồng ngoại để xác định sự có mặt của các peak đặc trưng cho liên kết trong copolymer (SIS).

Các mẫu copolymer được phân tích tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới -Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

+ Sử dụng phương pháp quét nhiệt vi sai DSC để xác định nhiệt độ chuyển pha thủy tinh của copolymer SIS. Mẫu copolymer được quét nhiệt vi sai trên máy NETZSCH DSC 204F1 Phoenix 240-12-0416-L, Viện Kỹ thuật Nhiệt đới -Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.



+ Phân tích phổ cộng hưởng từ hạt nhân H^1 -NMR đối với cấu trúc copolymer Styrene -Isoprene, phân tích phổ proton sẽ xác định được các proton ở phân tử Styrene và phân tử Isoprene. Từ đó, xác định được vị trí, số lượng các khối polyme có mặt trong cấu trúc của copolymer.

+ Phân tích sắc ký gel thẩm thấu GPC để xác định được hai thông số quan trọng nhất của polymer là mức độ phân tán và khối lượng phân tử trung bình (M_n).

+ Phương pháp Wijs để xác định chỉ số iod và xác định số liên kết không no trong mẫu trước và sau phản ứng epoxy hóa.

Cách tiến hành xác định chỉ số iod đối với SIS và E-SIS như sau:

+ Cho 0,6 gam mẫu thử (đối với cả SIS và ESIS) cho vào bình trụ nút nhám 500ml. Thêm 10ml CCl_4 và hút chính xác 25ml dung dịch Wijs, đậy nắp lắc mạnh, đặt trong bóng tối 45 phút. Tiến hành đồng thời với 1 mẫu trắng.

+ Thêm vào dung dịch 15ml KI 10% và 100ml nước cất cho mỗi bình. Chuẩn độ bằng dung dịch $Na_2S_2O_3$ 0,1N đến khi xuất hiện màu vàng nhạt. Thêm vài giọt hồ tinh bột, dung dịch xuất hiện màu tím xanh, tiếp tục chuẩn độ cho đến khi dung dịch mất màu.

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Khảo sát hàm lượng chất khơi mào của quá trình tổng hợp SIS

Chất khơi mào sec-Butyllithium được khảo sát với các hàm lượng khác nhau được thể hiện trên Bảng 1.

Bảng 1: Khảo sát hàm lượng chất khơi mào trong phản ứng tổng hợp copolymer SIS

| | Mẫu 1 | Mẫu 2 | Mẫu 3 | Mẫu 4 | Mẫu 5 |
|------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Hàm lượng chất khơi mào (ml) | 0,6 | 0,8 | 1,0 | 1,2 | 1,4 |
| Khối lượng SIS (g) | 13,0083 | 13,0508 | 13,1025 | 13,2063 | 12,8405 |
| Hiệu suất (%) | 61,875 | 61,9 | 62,45 | 63,2 | 61,13 |

Kết quả nghiên cứu cho thấy: Khi tăng thêm hàm lượng chất khơi mào thì hiệu suất của phản ứng cũng tăng theo, nhưng đến một hàm lượng nhất định thì hiệu suất giảm dần. Hiệu suất của phản ứng đạt giá trị cực đại 63,2% khi hàm lượng chất khơi mào là 1,2ml.

Do đó lựa chọn hàm lượng chất khơi mào phản ứng 1,2 ml là điều kiện tối ưu để tổng hợp copolymer SIS.

2. Khảo sát thời gian tổng hợp khối SIS

Tổng hợp khối SIS với nồng độ chất khơi mào 1,2ml ở các khoảng thời gian thời gian khác nhau. Quy trình tổng hợp, cách tiến hành và hàm lượng các chất tương tự như tổng hợp ở khoảng thời gian 72h. Sau quá trình tinh chế thu được thể hiện trên Bảng 2.

Bảng 2: Khảo sát thời gian tổng hợp copolymer khối SIS

| Thời gian (h) | 48 h | 60 h | 72 h | 84 h | 93 h |
|--------------------|--------|--------|---------|---------|-------|
| Khối lượng SIS (g) | 4,2217 | 9,9325 | 13,2063 | 13,4321 | 12,53 |
| Hiệu suất (%) | 16,54 | 34,67 | 63,2 | 63,05 | 61,79 |

Kết quả khảo sát cho thấy: Trong khoảng thời gian từ 48 đến 72h, thời gian càng dài thì hiệu suất của phản ứng tổng hợp copolymer khối SIS càng tăng và đạt giá trị hiệu suất cực đại 63,2%. Trong khoảng 72h đến 93h thì hiệu suất gần như nhau. Vì vậy hiệu suất tối ưu nhất cho cả quá trình là 63,2% và tiết kiệm được thời gian tổng hợp so với các mẫu trên.

3. Khảo sát nhiệt độ trong quá trình tổng hợp

Khảo sát tổng hợp khối copolymer SIS trong khoảng nhiệt độ từ 20 -35°C theo quy trình như trên thu được kết quả thể hiện trên Bảng 3.

Bảng 3: Khảo sát nhiệt độ tổng hợp copolymer khối SIS

| Nhiệt độ (°C) | 20°C | 25°C | 30°C | 35°C |
|--------------------|------|-------|-------|-------|
| Khối lượng SIS (g) | 6,45 | 10,36 | 13,19 | 13,75 |
| Hiệu suất (%) | 43,9 | 58,45 | 67,3 | 65,38 |

Kết quả khảo sát cho thấy, lựa chọn nhiệt độ 30°C là nhiệt độ tối ưu nhất để tổng hợp copolymer khối SIS.

Quá trình khảo sát cho thấy: Lựa chọn điều kiện tối ưu cho quá trình tổng hợp SIS như sau: Hàm lượng chất khơi mào 1,2ml; thời gian tiến hành phản ứng 24h/giai đoạn, tức là tổng thời gian của quá trình là 72h; Duy trì nhiệt

độ phản ứng ở 30°C. Hiệu suất trung bình của sản phẩm copolymer SIS tạo thành là 64,57 %.

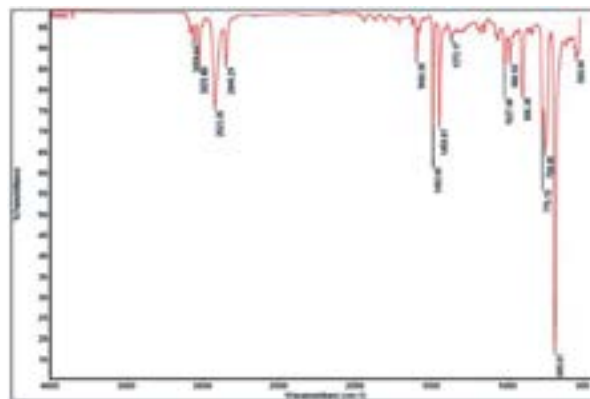
4. Các phương pháp phân tích hóa lý

+ Phân tích bằng phổ hồng ngoại FTIR được thể hiện trên Hình 1 cho thấy:

Các bước sóng 3.059,64cm⁻¹ và 3.025,49cm⁻¹ là dao động hóa trị đặc trưng cho liên kết = C -H của vòng thơm Styrene.

Hai bước sóng 2.923,35cm⁻¹ và 2.849,25cm⁻¹ là dao động hóa trị đặc trưng của nhóm CH₃ và CH₂.

Bốn peak nhỏ trong khoảng 1.750 -2.000cm⁻¹ là dao động tổ hợp đặc trưng của nhóm thế mono trong vòng thơm. Bước sóng ở 1.600,55cm⁻¹ đặc trưng cho liên kết C = C có mặt trong phân tử isoprene.



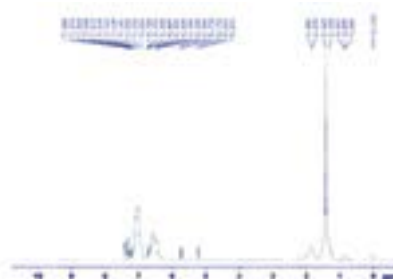
Hình 1. Phổ FTIR copolymer SIS

Hai bước sóng 1.492,65cm⁻¹ và 1.450,81cm⁻¹ là dao động hóa trị của liên kết C = C của vòng thơm trong phân tử Styrene.

Như vậy, việc tăng hàm lượng chất khơi mào không ảnh hưởng đến sự hình thành các liên kết đặc trưng của copolymer SIS, nhưng làm tăng hiệu suất của quá trình phản ứng.

Kết quả phân tích bằng phổ hồng ngoại FTIR chỉ biết được các nhóm chức đặc trưng, nhưng chưa thể xác định được cấu trúc liên kết của mẫu chất, cần sử dụng phương pháp phân tích cộng hưởng từ hạt nhân ¹H -NMR để xác định cấu trúc chính xác của mẫu chất.

+ Phân tích bằng phổ cộng hưởng từ hạt nhân ¹H -NMR được thể hiện trên Hình 2 cho thấy:



Các peak lớn với độ chuyển dịch hóa học ở 6.369 -7.389ppm thể hiện liên kết H -C có mặt trong vòng thơm của Styrene.

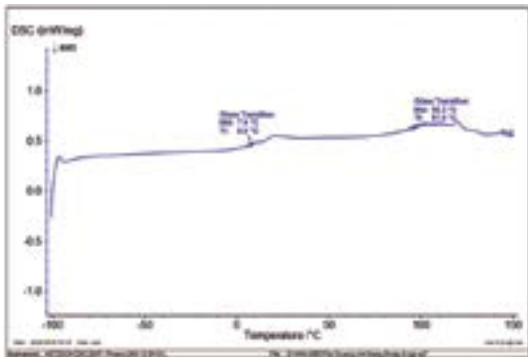
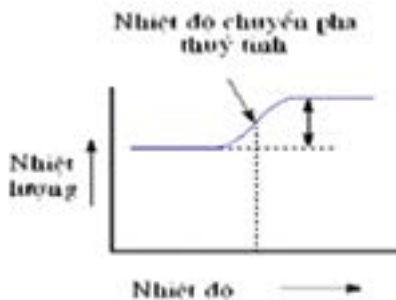
Các peak nhỏ với độ chuyển dịch hóa học ở 0.842 -1.840ppm tương ứng với độ chuyển dịch hóa học của liên kết H -C ngoài vòng thơm của Styrene.

Các peak ở 5.703 và 5.738ppm là 2 pick đặc trưng cho liên kết H -C = trong phân tử isoprene với kiểu cộng hợp 1,2.

Peak nhỏ có độ chuyển dịch 5.200 -5.221 ppm đặc trưng cho liên kết H -C = trong phân tử isoprene với kiểu cộng hợp 1,4.

Như vậy, trong cấu trúc phân tử SIS chỉ có hai dạng cấu trúc polyisoprene 1,2 và polyisoprene 1,4.

Phân tích quét nhiệt vi sai DSC: Kết quả quét DSC thu được đường cong ứng với chuyển pha thủy tinh của mẫu được thể hiện trên Hình 3 và Bảng 4 cho thấy:



Hình 3. Đồ thị phân tích nhiệt DSC của copolymer SIS

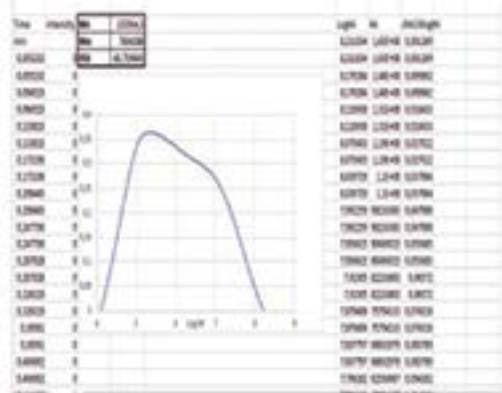
Quá trình chuyển pha thủy tinh không xảy ra một cách đột ngột mà nó xảy ra trong một dải nhiệt độ. Vì thế thông thường hay chọn điểm chính giữa của đoạn dốc để làm nhiệt độ chuyển pha thủy tinh.

Sự chuyển pha sắp xếp lại trật tự của các sợi polymer, trật tự của chúng sẽ giảm đi. Lúc này một số tính chất vật lý của polymer cũng bị thay đổi như chuyển từ trạng thái giòn như kính sang trạng thái mềm dẻo, có tính đàn hồi. Từ việc xác định, ta có thể đưa ra dải nhiệt độ mà polymer có thể sử dụng được.

Bảng 4: Nhiệt độ chuyển pha thủy tinh của copolymer SIS

| Polyme | Nhiệt độ khối cấp nhiệt Tf (°C) | Nhiệt độ chuyển pha thủy tinh (°C) |
|-------------------|---------------------------------|------------------------------------|
| Polyisoprene (PI) | 7,6 | 8,0 |
| Polystyrene (PS) | 96,3 | 97,9 |

+ Phân tích sắc ký gel thẩm thấu GPC để xác định khối lượng phân tử của khối polymer đã tổng hợp được. Kết quả đo được được thể hiện trên Hình 4 cho thấy:



Hình 4. Phổ sắc ký gel thẩm thấu GPC của copolymer SIS

Khối lượng phân tử trung bình số M_n của khối copolymer SIS là 155.954,5 g/mol ~ 156 kg/mol;

Khối lượng phân tử trung bình khối M_w của khối copolymer SIS là 7.604.286 g/mol ~ 7.604 kg/mol;

Độ đa phân tán PDI của khối copolymer là:

$$PDI = \frac{M_w}{M_n} = 48,759643$$

Khối lượng phân tử của chất cải thiện chỉ số độ nhớt cần nằm trong khoảng 10.000 -500.000 đvC, nhưng tốt nhất nằm trong khoảng 50.000 -150.000 đvC. Nếu khối lượng phân tử thấp quá thì không đủ đặc, còn khối lượng phân tử lớn quá thì kém bền nhiệt, kém bền cơ học. Kết quả nghiên cứu làm cơ sở để nghiên cứu chất cải thiện chỉ số độ nhớt cho các loại dầu động cơ.

Phân tích kết quả xác định chỉ số iod của copolymer SIS và E-SIS.

Chỉ số iod được tính theo công thức:

$$\text{Chỉ số iod} = \frac{K(b-a) \times 100}{m}$$

Trong đó: K -Số gam iod tương ứng với 1ml dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N với K = 0,01269; 100 -Hệ số quy chuyển theo 100 gam mẫu; a -Số ml dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N đã dùng trong mẫu; b -Số ml dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N đã dùng trong mẫu trắng; m -Lượng mẫu thử tính bằng gam.

Từ thực nghiệm và công thức trên, ta có bảng số liệu như sau:

Bảng 5: Chỉ số iod của copolymer SIS

| | Thể tích V của Na ₂ S ₂ O ₃ 0,1N (ml) | | | Chỉ số iod (gam I ₂ /100 gam SIS) |
|-----------|--|-------|------|--|
| | Lần 2 | Lần 2 | TB | |
| Mẫu trắng | 40,0 | 41,0 | 40,5 | |
| Mẫu SIS | 3,6 | 3,9 | 3,75 | 78,0 |

Bảng 6: Chỉ số iod của copolymer E-SIS

| | Thể tích V của Na ₂ S ₂ O ₃ 0,1N (ml) | | | Chỉ số iod (gam I ₂ /100 gam SIS) |
|-----------|--|-------|--------|--|
| | Lần 2 | Lần 2 | TB | |
| Mẫu trắng | 34,76 | 35,23 | 34,995 | |
| Mẫu E-SIS | 17,12 | 17,86 | 17,49 | 37,02 |

Hiệu suất phản ứng epoxy hóa được tính theo công thức:

$$H = \left(1 - \frac{\text{Chỉ số iod ESIS}}{\text{Chỉ số iod SIS}}\right) \times 100\%$$

$$= \left(1 - \frac{37,02}{78,0}\right) \times 100\% = 52,54\%$$

Nhận xét: Phản ứng epoxy hóa liên kết đôi của phân tử polyisopren 1,2 và 1,4 trong copolymer SIS thành liên kết epoxy (được tạo thành bởi việc thay thế một liên kết π của hai nguyên tử C bằng 2 liên kết σ với 1 nguyên tử O đạt hiệu suất chuyển hóa là 52,54%.

IV. KẾT LUẬN

Đã xác định được điều kiện tối ưu tổng hợp copolymer khối Styrene-Isoprene-Styrene (SIS) từ Styrene và Isoprene dựa trên phản ứng trùng hợp polymer theo cơ chế ion với chất khơi mào sec-Butyllithium: Hàm lượng chất khơi mào là 1,2ml; Thời gian phản ứng là 24h/giai đoạn trên tổng thời gian là 72h; Nhiệt độ phản ứng là 30°C; Hiệu suất sản phẩm copolymer SIS trung bình đạt 64,57%.

Biến tính copolymer khối SIS bằng phản ứng epoxy hóa dựa trên tác nhân acid Fomic/Hydroperoxide. Sản phẩm thu được có màu trắng đục, kết tinh dạng rắn tách hoàn toàn khỏi dung dịch. Hiệu suất phản ứng epoxy hóa đạt 52,54% thông qua chỉ số iod của SIS và E-SIS.

Bằng các phương pháp phân tích hoá lý đã xác định được cấu trúc phân tử của copolymer SIS; xác định nhiệt độ chuyển pha thủy tinh của PS và PI lần lượt là 97,9°C và 8°C; Khối lượng phân tử trung bình số của khối copolymer SIS $M_n = 155.954,5$ g/mol ~ 156 kg/mol và $M_w = 7.604.286$ g/mol ~ 7.604 kg/mol; Độ đa phân tán PDI = 48,759643.

V. TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Phan Thị Minh Ngọc -Bùi Chương, “Cơ sở hóa học Polyme, Phần 1 + 2”, NXB Bách Khoa Hà Nội, **2011**.
- [2]. PGS.TS. Thái Doãn Tĩnh, “Hóa học các hợp chất cao phân tử”, NXB KHKT, **2005**.
- [3]. Porter, L.M., “Process for Preparing Block Copolymer Utilizing Organolithium Catalyst”, US Patent 3149182, **1984**.
- [4]. P. Georgopoulos, et al., “Influence of block sequence and molecular weight on morphological, rheological and dielectric properties of weakly and strongly segregated styrene-isoprene triblock copolymers”, Polymer, **2016**.
- [5]. Donald L. Pavia, Gary M. Lampman, George S. Kriz, James A. Vyvyan, Introduction to Spectroscopy, 31 -73, **2001**.
- [6]. Klamann, D., Lubricant and Related Product -Synthesis, Property, Applications, International Standards, Verlag Chemie, Florida, **1984**. ❖

Phản biện: TS LÊ VĂN HUỖNH

HOAN NGHÊNH BẠN ĐỌC PHÊ BÌNH BÁO!

KHẢO SÁT MỘT SỐ HOẠT TÍNH SINH HỌC CỦA CAO CHIẾT TỪ HOA CÂY ĐẬU BIẾC (*CLITORIA TERNATEA*)

VÕ THỊ XUYẾN^{1*}, NGUYỄN THỊ THANH TÚ¹, TRẦN NGUYỄN THỊ THU TUYẾT¹,
NGUYỄN CAO HỒNG NHẬT¹, NGUYỄN HỒ HỒNG NGỌC¹, NGUYỄN NGỌC THÀNH TÂN¹
1. Khoa Công nghệ Ứng dụng, Trường Đại học Văn Lang

SUMMARY:

INVESTIGATION INTO BIOLOGICAL ACTIVITIES OF EXTRACT FROM BUTTERFLY PEA FLOWER (*CLITORIA TERNATEA*)

This study concentrated on determining some of those activities in order that the findings can be utilized in health security. The antioxidant, α -glucosidase inhibitory and antibacterial properties in these extracts were analyzed. As a result, the EtOH 96% extract exhibited the highest DPPH free radical scavenging capacity with an IC₅₀ value of 256.99 μ g/ml; while the EtOH 50% extract showed the highest ABTS free radical scavenging capacity with IC₅₀ of 598.78 μ g/ml. All three extracts exhibited low levels of α -glucosidase inhibition. The determination of antibacterial ability indicated that EtOH 50% extract at a concentration of 500 μ g/ml showed the high antibacterial ability with the inhibited zone of *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 25922 reaching 19.3mm in diameter, and this of *Bacillus cereus* ATCC 11778 was 15mm in diameter. These results would pave the way for further studies of applying butterfly pea flowers to health care.

Keywords: Antioxidant, antibacterial activity, α -glucosidase inhibitor, butterfly pea flower, extract.

I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Cây đậu biếc *Clitoria ternatea* (*C. ternatea*), thuộc họ Đậu (Fabaceae), còn được gọi là đậu hoa tím. Nghiên cứu cho thấy, cao chiết từ hoa đậu biếc (HĐB) giúp tăng cường hệ miễn dịch, ngăn chặn ung thư, tốt cho tim mạch,... [1]. Khoa học cũng đã chứng minh HĐB có chứa nhiều hợp chất như phenolic, flavonoid, alkaloid và saponin. Các thành phần này đã được sử dụng trong điều trị các bệnh truyền nhiễm[2]. Ngoài ra, HĐB còn chứa anthocyanin, thể

hiện hoạt tính kháng oxy hóa và kháng viêm; và cliotide có khả năng kháng khuẩn *in vitro* [2, 3].

Ở Việt Nam, các nghiên cứu về hoạt tính của cao chiết từ HĐB vẫn còn hạn chế, do đó việc nghiên cứu về hoạt tính sinh học của cao chiết từ loài hoa này là cần thiết. Kết quả đạt được làm cơ sở cho các nghiên cứu hướng tới ứng dụng các cao chiết thu được vào việc chăm sóc sức khỏe.

II. THỰC NGHIỆM

1. Vật liệu

Hoa đậu biếc khô được cung cấp từ cơ sở Minh Tâm, Cù Lao Dung, Sóc Trăng. Bốn chủng vi khuẩn: *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Bacillus cereus* ATCC 11778, *Escherichia coli* ATCC 25922 và *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 25922 được cung cấp bởi PTN Công nghệ vi Sinh, Trường ĐH Công Nghiệp TPHCM.

Hóa chất: ABTS• (2,2-azinobis-(3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonate)) ($\geq 98\%$ - Merck), DPPH (2,2-diphenyl-

1-picrylhydrazyl) (95% - Merck), α -glucosidase và p-nitrophenyl- α -D-glucopyranoside ($\geq 99\%$ - Merck), Penicillin, Ethanol (Merck), Quercetin (95%- Merck), NaNO₂ ($\geq 99\%$ -Merck), AlCl₃ ($\geq 99.999\%$ -Merck), NaOH ($\geq 99\%$ - Merck).

Thiết bị: Máy cô quay chân không Stuart, máy đo quang Spectro UV-Vis RS Spectrophotometer, nhiệt kế thủy ngân,...

2. Phương pháp chiết cao

Thực hiện theo Nguyễn Kim Phi Phụng (2007), là phương pháp chiết dùng dung môi chảy chậm qua nguyên liệu đã xay nhỏ. Hoạt chất sẽ tiếp xúc và hòa tan vào dung môi, sau đó dung môi sẽ được chiết ra ngoài[5].

3. Định lượng flavonoid tổng (TFC)

Hàm lượng flavonoid toàn phần được xác định bằng phương pháp tạo màu với $AlCl_3$ trong môi trường kiềm đã được mô tả bởi Marinova *et al.* (2005). Thí nghiệm được lặp lại 3 lần[5].

4. Định lượng anthocyanin và epigallocatechin gallate (EGCG)

Định lượng anthocyanin và EGCG bằng sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) tại phòng Phân tích Sắc ký, Trường ĐH Khoa Học Tự Nhiên TP.HCM.

5. Hoạt tính kháng oxy hóa (KOH)

Khả năng bắt gốc DPPH: Các chất KOH có khả năng trung hòa DPPH tự do tạo thành sản phẩm khử DPPH-H, dung dịch chuyển từ màu tím sang màu vàng cam, đo độ

hấp thu quang ở bước sóng 517nm. Mỗi thí nghiệm lặp lại 3 lần[6].

Khả năng bắt gốc ABTS: Các hợp chất có tính KOH tác dụng với dung dịch chứa ABTS, ABTS sẽ bị khử thành dạng không màu ABTS - R+ làm giảm giá trị hấp thu tại bước sóng 734nm. Mỗi thí nghiệm lặp lại 3 lần[11].

6. Hoạt tính ức chế α -glucosidase

Được thực hiện theo Vũ Thị Bạch Phượng và cộng sự[12]. Dựa vào độ hấp thu của p-nitrophenol (p-NP) ở bước sóng 405nm ta có thể xác định lượng α -D-glucose sinh ra, thí nghiệm được lặp lại 3 lần.

7. Hoạt tính kháng khuẩn

Hoạt tính này được xác định dựa trên nguyên tắc khi cao chiết được cho vào trong các lỗ thạch sẽ khuếch tán vào môi trường thạch chứa vi khuẩn thử nghiệm, khả năng kháng khuẩn của cao chiết được thể hiện bằng đường kính vòng vô khuẩn quanh lỗ thạch (mm)[6].

8. Xử lý số liệu

Số liệu thí nghiệm được phân tích và xử lý bằng phần mềm Microsoft Excel và SPSS.

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Hàm lượng cao chiết

Sau khi chiết xuất và cô dịch chiết, thu được 3 mẫu cao với hàm lượng được thể hiện trong Bảng 1.

Bảng 1: Hàm lượng của các mẫu cao chiết

| Mẫu | Hàm lượng cao chiết (%) |
|--------------|-------------------------|
| Cao EtOH 96% | 8,82 |
| Cao EtOH 50% | 7,93 |
| Cao nước | 7,42 |

Bảng 1 cho thấy, hàm lượng cao EtOH 96% thu được là cao nhất (8,82%), kế tiếp là cao EtOH 50% (7,93%) và thấp nhất là cao nước (7,42%). Qua đó có thể thấy HDB có chứa nhiều hợp chất hữu cơ tan trong EtOH 96% hơn là trong EtOH 50% và nước. Điều này có thể do EtOH 96% là dung môi vạn năng, có thể thấm xuyên qua màng tế bào, hòa tan tất cả các hợp chất không phân cực và các nhóm phân cực khác. Qua đó, có thể tách chiết được cả các hợp chất có độ phân cực mạnh, vừa và yếu[5].

2. Định lượng flavonoid tổng

Hàm lượng flavonoid trong các mẫu cao được xác định như mô tả ở mục II.3. Kết quả thể hiện qua Bảng 2.

Bảng 2: Hàm lượng TFC trong các mẫu cao

| Mẫu | Hàm lượng flavonoid (mg QE/g mẫu) |
|--------------|-----------------------------------|
| Cao EtOH 96% | 15,694 ± 1,272 ^a |
| Cao EtOH 50% | 10,139 ± 2,097 ^b |
| Cao nước | 7,361 ± 1,273 ^c |

Các mẫu tự khác nhau biểu diễn mức độ sai biệt có ý nghĩa ở độ tin cậy 95%

Kết quả cho thấy, khi HDB được chiết xuất bằng ethanol thì cho hàm lượng TFC cao hơn khi chiết bằng nước, trong đó hàm lượng TFC trong cao EtOH 96% là cao nhất (15,694mg QE/g mẫu) và thấp nhất là cao nước (7,361mg QE/g mẫu). Kết quả đạt được tương đồng với nghiên cứu của Tri Kim Ngọc và cộng sự (2021) khi cũng chỉ ra mẫu cao EtOH 96% từ HDB có hàm lượng TFC cao hơn với mẫu cao nước[9]. Tuy nhiên, hàm lượng TFC trong cao EtOH 96% (19,43mg QE/g mẫu) và cao nước (13,18mg QE/g mẫu) của nhóm tác giả có phần cao hơn so với hàm lượng TFC trong các mẫu cao mà nhóm chúng tôi thu được.

3. Định lượng anthocyanin và EGCG

Kết quả định lượng cho thấy các mẫu cao có chứa anthocyanin và EGCG, thể hiện ở Bảng 3

Bảng 3: Hàm lượng anthocyanin và EGCG trong các mẫu cao

| Mẫu | Chỉ tiêu | Đơn vị | Kết quả |
|--------------|-------------|--------|------------------------------|
| Cao EtOH 96% | Anthocyanin | mg/g | 0,0725 ± 0,0002 ^c |
| | EGCG | mg/g | 0,50 ± 0,02 ^b |
| Cao EtOH 50% | Anthocyanin | mg/g | 0,77 ± 0,03 ^a |
| | EGCG | mg/g | 0,48 ± 0,02 ^c |
| Cao nước | Anthocyanin | mg/g | 0,72 ± 0,02 ^b |
| | EGCG | mg/g | 0,64 ± 0,01 ^a |

Các mẫu tự khác nhau biểu diễn mức độ sai biệt có ý nghĩa ở độ tin cậy 95%

Bảng 3 cho thấy, hàm lượng anthocyanin ở cao EtOH 96%, EtOH 50% và cao nước lần lượt là 0,0725 mg/g, 0,77 mg/g và 0,72 mg/g; Hàm lượng EGCG trong mẫu cao EtOH 96%, cao EtOH 50% và cao nước lần lượt là 0,5 mg/g, 0,48 mg/g và 0,64 mg/g. Khi so với nghiên cứu của Siti Azima AM (2014) về hàm lượng anthocyanin, thì mẫu cao EtOH 96% là cao hơn (16,07 mg/g) nhiều lần so với mẫu cao EtOH 96% mà nhóm chúng tôi thu được[10]. Sự khác biệt này có thể do nguồn nguyên liệu được canh tác trong những điều kiện thổ nhưỡng, khí hậu,... khác nhau; hoặc cũng có thể do một số ảnh hưởng khác trong quá trình chiết xuất[7].

4. Khả năng kháng oxy hóa

Khả năng bắt gốc tự do DPPH và ABTS[•] của các mẫu cao chiết được thể hiện qua Bảng 4.

Bảng 4: Khả bắt gốc tự do DPPH và ABTS[•] của các mẫu cao

| Mẫu | Giá trị IC ₅₀ DPPH (µg/l) | Giá trị IC ₅₀ ABTS (µg/l) |
|-------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Cao EtOH 96% | 256,99 ± 8,59 ^a | 654,94 ± 18,67 ^c |
| Cao EtOH 50% | 472,74 ± 40,33 ^c | 598,78 ± 15,98 ^a |
| Cao nước | 263,08 ± 5,47 ^b | 625,99 ± 11,14 ^b |
| Vitamin C (Chứng dương) | 5,22 ± 0,05 | 53,374 ± 1,67 |
| DMSO 5% (Chứng âm) 1% | 0,18 ± 0,001% | |

Các mẫu tự khác nhau biểu diễn mức độ sai biệt có ý nghĩa (theo cột) ở độ tin cậy 95%

Kết quả cho thấy, cả ba mẫu cao chiết đều có khả năng trung hòa gốc DPPH; trong đó, mẫu cao EtOH 96% thể hiện khả năng bắt gốc DPPH tốt nhất (256,99 µg/ml). Bảng 4 cũng cho thấy mẫu cao nước thể hiện khả năng bắt gốc DPPH tốt hơn mẫu cao EtOH 50%. Kết quả này tương đồng với nghiên cứu của Hoàng Thị Hồng (2021), trong đó mẫu cao nước cũng có giá trị IC₅₀ cao hơn mẫu cao EtOH 96%[13]. Bảng 4 còn chỉ ra cao EtOH 50% thể hiện khả năng bắt gốc tự do ABTS[•] cao nhất với IC₅₀ 598,78 µg/ml, kế đến là cao nước (625,99 µg/ml) và thấp nhất là cao EtOH 96% (654,94 µg/ml). Nhìn chung các cao chiết từ HDB đều có khả năng kháng oxy hóa ở cả hai phương pháp thử nghiệm tuy ở mức độ khác nhau.

5. Hoạt tính ức chế α-glucosidase

Khả năng ức chế α-glucosidase của các mẫu cao chiết được thực hiện ở Bảng 5.

Bảng 5: Khả năng ức chế α - glucosidase của các mẫu cao

| Mẫu | Giá trị IC ₅₀ (µg/l) |
|------------------------|---------------------------------|
| Cao EtOH 96% | 2980,7 ± 2,48 ^a |
| Cao EtOH 50% | 3595,97 ± 10,31 ^b |
| Cao nước | không ức chế |
| Acarbose (Chứng dương) | 184,4 ± 5,59 |
| DMSO 5% (Chứng âm) 1% | 0,221 ± 0,001 |

Các mẫu tự khác nhau biểu diễn mức độ sai biệt có ý nghĩa ở độ tin cậy 95%

Bảng 5 cho thấy, ba mẫu cao chiết từ HDB đều thể hiện khả năng ức chế α-glucosidase ở mức khá thấp. Trong khi nghiên cứu của Adisakwattana S. và cộng sự (2012) đã chỉ ra, cao chiết từ C.ternatea (thu tại Thái Lan) thể hiện khả năng ức chế α-glucosidase với IC₅₀ đạt 4,41 ± 0,15 mg/ml[4]. Qua đó cho thấy, trong ba cao chiết mà nhóm nghiên cứu thu được có thể không chứa các hợp chất có khả năng ức chế α-glucosidase hoặc có thể có chứa các thành phần đó nhưng với hàm lượng thấp. Hơn nữa, trong cao chiết còn có chứa nhiều hợp chất khác ít nhiều có ảnh hưởng đến hoạt tính của các hợp chất có trong cao. Để khẳng định rõ hơn cần có những nghiên cứu sâu hơn.

6. Khả năng kháng khuẩn

Các mẫu cao chiết được khảo sát khả năng kháng khuẩn. Kết quả được trình bày ở Bảng 6.

Bảng 6: Khả năng kháng khuẩn của các mẫu cao chiết

| Mẫu | Đường kính vòng kháng khuẩn (mm) của các mẫu cao | | | | |
|----------------------------|--|-------------|-------------|-------------|------|
| | Nồng độ khảo sát | | | | |
| | 500 µg/ml | 250 µg/ml | 125 µg/ml | Gentamicin | DMSO |
| Chủng: <i>S.aureus</i> | | | | | |
| Cao EtOH 96% | - | - | - | 29,6 ± 0,25 | - |
| Cao EtOH 50% | - | - | - | 28,1 ± 0,20 | - |
| Cao nước | - | - | - | 27,5 ± 0,40 | - |
| Chủng: <i>B.cereus</i> | | | | | |
| Cao EtOH 96% | 10,9 ± 0,36 | 8,5 ± 0,36 | 6,1 ± 0,79 | 31,1 ± 0,26 | - |
| Cao EtOH 50% | 15,0 ± 0,26 | 13,1 ± 0,25 | 13,1 ± 0,45 | 32,7 ± 0,06 | - |
| Cao nước | 14,2 ± 0,11 | 11,8 ± 0,4 | 10,7 ± 0,41 | 30,8 ± 0,6 | - |
| Chủng: <i>E.coli</i> | | | | | |
| Cao EtOH 96% | - | - | - | 29,8 ± 0,30 | - |
| Cao EtOH 50% | - | - | - | 29,6 ± 0,51 | - |
| Cao nước | 6,26 ± 0,32 | 5,8 ± 0,35 | - | 29,9 ± 0,20 | - |
| Chủng: <i>P.aeruginosa</i> | | | | | |
| Cao EtOH 96% | 7,46 ± 0,55 | 6,86 ± 0,25 | - | 24,1 ± 0,30 | - |
| Cao EtOH 50% | 19,3 ± 0,30 | - | - | 21,8 ± 1,07 | - |
| Cao nước | 14,63 ± 0,51 | 8,6 ± 0,20 | - | 21,5 ± 0,50 | - |

Vùng ức chế (-) không được ghi nhận

Bảng 6 cho thấy, cao EtOH 50% có khả năng kháng tốt với *P.aeruginosa* (19,3mm) ở nồng độ 500 µg/ml. Cả ba loại cao chiết đều tạo vòng kháng khuẩn với *B.cereus* ở cả 3 nồng độ tuy ở mức khác nhau. Ngoài ra, cao nước là cao thể hiện khả năng kháng đối với cả 3 chủng *B.cereus*, *E.coli* và *P.aeruginosa* và kháng tốt nhất ở chủng *P.aeruginosa* (14,63 ± 0,51mm) ở nồng độ 500 µg/ml. Cao EtOH 96% chỉ kháng được hai trong bốn chủng vi khuẩn thử nghiệm.

IV. KẾT LUẬN

Đã thu được ba loại cao chiết từ HDB bao gồm cao EtOH 96%, cao EtOH 50% và cao nước; Các mẫu cao có chứa TFC, anthocyanin và EGCG. Cao EtOH 96% có khả năng bắt gốc DPPH cao nhất với IC₅₀ là 256,99 µg/m; trong khi cao EtOH 50% thể hiện khả năng bắt gốc ABTS cao nhất với IC₅₀ đạt 598,78 µg/ml. Cả ba cao chiết đều thể hiện khả năng ức chế α-glucosidase ở mức khá thấp.

Kết quả cũng chỉ ra, ở nồng độ 500 µg/ml mẫu cao EtOH 50% thể hiện khả năng kháng tốt với *P.aeruginosa* ATCC 25922 (19,3mm), kể đến là với *B.cereus* ATCC 11778 (15mm).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Lakshmi D.M., et al. Identification of bioactive compounds by ftir analysis and in vitro antioxidant activity of clitoria ternatea leaf and flower extracts. *Indo American Journal of Pharmaceutical Research*, 2014, **4**:2231-6876.
- [2] Jeyaraj E.J., et al. Extraction methods of butterfly pea (*Clitoria ternatea*) flower and biological activities of its phytochemicals, 2011, **58.6**:2054–2067.
- [3] Koneczak and Zhang. Anthocyanins more than nature's colours. *BioMed Research International*, 2014, **2004.5**:239-240.

- [4] Adisakwattana S., et al. In vitro inhibitory effects of plant foods on intestinal α -glucosidase and pancreatic α -amylase. *BMC Complement Altern Med*, 2012, **12**,110.
- [5] Nguyễn Kim Phi Phụng. Phương pháp cô lập hợp chất hữu cơ. NXB Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh, 2007, 28-33.
- [6] Zheng L.P. et al. Antioxidant activity from extracts of *Tolypocladium* sp. Fungi isolated from wild *Cordyceps sinensis*. *Afr J Biotechnol*, 2008, **7**,17:3004 – 3010.
- [7] Alnaz., et al. In vitro study of anthelmintic effect of butterfly pea (*Clitoria ternatea*) flower aqueous extract on *Tubifex tubifex*, IOP Conf. Ser. *Earth Environ*, 2021, **912**,1, p. 012015.
- [8] Lâm Bảo Như Phương và cộng sự. Khảo sát khả năng ức chế enzyme α -glucosidase từ cao chiết lá sần đầu (*Azadirachta indica* A. JUSS). *Hội nghị Công nghệ sinh học toàn quốc 2020*, 2020.
- [9] Trì Kim Ngọc và cộng sự. Hàm lượng polyphenol, flavonoid và hoạt tính chống oxy hóa của cao chiết hoa đậu biếc (*Clitoria ternatea* L.). *Tạp Chí Nghiên Cứu Khoa Học Và Phát Triển Kinh Tế Trường Đại Học Tây Đô*, 2021, **13**:241-254.
- [10] Siti Azima A.M., et al. Anthocyanin content in relation to the antioxidant activity and colour properties of *Garcinia mangostana* peel, *Syzygium cumini* and *Clitoria ternatea* extracts. *International Food Research Journal*, 2014, **21**,6:2369–2375.
- [11] Mamta P., et al. Phytochemical and antimicrobial activities of Himalayan *Cordyceps sinensis*. *Indian J Exp Biol*, 2015, **53**,1:36-43.
- [12] Vũ Thị Bạch Phượng và cộng sự. Đánh giá hoạt tính ức chế enzyme α -glucosidase của rễ tơ một số loài cây họ Bông (Malvaceae) được cảm ứng từ chủng *Agrobacterium rhizogenes* ATCC15834. *Tạp chí phát triển Khoa Học & Công Nghệ*, 2018, **2**,6:165-173.
- [13] Hoàng Thị Hồng. Nghiên cứu quá trình chiết và đánh giá độ ổn định của anthocyanin trong hoa đậu biếc (*C. ternatea*). *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, 2021, **12**:59-57. ❖

Phản biện: TS LÊ VĂN DŨNG

HOAN NGHÊNH BẠN ĐỌC PHÊ BÌNH BÁO!