



TRƯỜNG ĐẠI HỌC CÔNG NGHIỆP VIỆT TRÌ

VIET TRI UNIVERSITY OF INDUSTRY

ISSN 0866 – 7772

KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

SCIENTIFIC AND TECHNOLOGICAL REVIEW



Số 01
Năm 2024

Chịu trách nhiệm xuất bản:

PGS.TS. Trần Thị Hằng

Phó Hiệu trưởng

Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì

Chịu trách nhiệm nội dung:

PGS.TS. Trần Thị Hằng

Ban biên tập:

PGS.TS. Trần Thị Hằng	Trưởng ban
GS.TS. Thái Hoàng	Ủy viên
PGS.TS. Nguyễn Hồng Quang	Ủy viên
PGS.TS. Nguyễn Văn Huân	Ủy viên
PGS.TS. Phạm Thành Long	Ủy viên
TS. Đào Tùng	Ủy viên
PGS.TS. Bùi Đình Nhi	Ủy viên
TS. Mạc Đình Thiết	Ủy viên TT
TS. Nguyễn Thị Ngọc Quỳnh	Ủy viên
TS. Nguyễn Mạnh Tiến	Ủy viên
TS. Nguyễn Quốc Khánh	Ủy viên
TS. Vũ Thị Phương Lan	Ủy viên
TS. Vũ Quốc Hiến	Ủy viên
TS. Nguyễn Đắc Nam	Ủy viên
TS. Quán Cẩm Thúy	Ủy viên
TS. Lê Thành Cương	Ủy viên
ThS. Nguyễn Xuân Long	Ủy viên

Thư ký ban biên tập:

TS. Mạc Đình Thiết	Tổ trưởng
TS. Vũ Đức Cường	Ủy viên

Giấy phép xuất bản số 22/GP-XBĐS do Cục báo trí - Bộ Thông tin và Truyền thông cấp ngày 05 tháng 02 năm 2024.

Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì:

- Cơ sở Lâm Thao: Xã Tiên Kiên, huyện Lâm Thao, tỉnh Phú Thọ.

- Cơ sở Việt Trì: Số 9, đường Tiên Sơn, phường Tiên Cát, thành phố Việt Trì, tỉnh Phú Thọ.

Điện thoại: (+84) 210 3829247

Fax: (+84) 210 3827306

Website: <http://www.vui.edu.vn>

Email: dhcnvt@vui.edu.vn

TRONG SỔ NÀY

<i>Nghiên cứu về dịch thống kê theo cụm từ và thử nghiệm với cặp ngôn ngữ Anh – Việt</i>	1
<i>Nghiên cứu SQLite xây dựng chương trình ứng dụng trên các thiết bị di động</i>	7
<i>Nghiên cứu, cải tiến modul thực hành kỹ thuật xung số cho phòng thực hành điện tử - Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì</i>	13
<i>Nghiên cứu thiết kế hệ thống gạt nước tự động trên ô tô, ứng dụng làm modul thực hành ngành Công nghệ kỹ thuật ô tô tại Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì</i>	16
<i>Nghiên cứu hệ xúc tác dị hợp thể hệ mới cho quá trình tổng hợp 2,2',6,6'-tetra-butyl-4,4'-dihydroxybiphenyl</i>	20
<i>Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian lưu thủy lực và nồng độ sinh khối tới quá trình xử lý nước rỉ rác bằng công nghệ AO-MBR</i>	25
<i>Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến chiết tách hợp chất pectin từ củ quả bưởi</i>	29
<i>Nghiên cứu thành phần hóa học và hoạt tính ức chế tế bào ung thư phổi (A549) của tinh dầu kinh giới (Elsholtzia ciliata (Thunb.) Hyland.) trồng tại huyện Lâm Thao, tỉnh Phú Thọ</i>	36
<i>Nghiên cứu thành phần hóa học và hoạt tính chống oxy hóa của tinh dầu tùng (Sabina chinensis) trồng tại huyện Lâm Thao, tỉnh Phú Thọ</i>	43
<i>Nghiên cứu chế tạo hạt nano mangan oxit pha tạp đồng ứng dụng làm vật liệu hấp phụ xử lý thuốc nhuộm trong nước thải</i>	48
<i>Biến tính nhôm oxit bằng (3- aminopropyl) triethoxysilane</i>	54
<i>Nghiên cứu hoàn thiện quy trình sản xuất thử nghiệm nước rửa chén hương chanh thiên nhiên</i>	59
<i>Nghiên cứu biến tính điện cực cảm biến sinh học điện hóa trên cơ sở vật liệu tổ hợp CNTs/Graphene ứng dụng xác định cholesterol tổng số</i>	63
<i>Nghiên cứu xác định hàm lượng selen và một số vi khoáng trong thịt gà trên địa bàn huyện Lâm Thao, tỉnh Phú Thọ</i>	69
<i>Khảo sát thành phần hóa học của củ nghệ trắng (Curcuma Aromatica Salisb.) trồng tại tỉnh Phú Thọ</i>	75
<i>Quan sát tại chỗ phản ứng của carbon và iron carbide Fe₅C₂ trong nano carbon onions dưới tác dụng của chùm điện tử</i>	80
<i>Nghiên cứu áp dụng một số phần mềm kế toán để xây dựng phòng kế toán ảo phục vụ công tác đào tạo ngành Kế toán cho sinh viên Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì</i>	84
<i>Các yếu tố ảnh hưởng đến quyết định tuyển dụng sinh viên nhóm ngành kinh tế của Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì</i>	88
<i>Đo lường giá trị thương hiệu bưởi Đoan Hùng từ cảm nhận của khách hàng khu vực miền Bắc</i>	95

NGHIÊN CỨU VỀ DỊCH THỐNG KÊ THEO CỤM TỪ VÀ THỬ NGHIỆM VỚI CẶP NGÔN NGỮ ANH – VIỆT

Kiều Công Chính^{1*}, Đỗ Thị Bích Ngọc²

¹Phòng Công tác Sinh viên và Tuyển sinh, Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì

²Phòng Tổ chức - Hành chính, Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì

*Email: chinhkc@vui.edu.vn

Tóm tắt:

Ngôn ngữ của máy dịch càng ngày càng gần với ngôn ngữ của người. Ngoài ra cùng với hệ thống dịch máy thống kê, các sản phẩm ứng dụng ngày càng giúp con người trao đổi thông tin dễ dàng hơn, tốc độ nhanh hơn và cùng với nhiều ngôn ngữ hơn. Phương pháp dịch máy thống kê theo với hệ thống Moses gồm đầy đủ các thành phần để tiền xử lý dữ liệu, huấn luyện mô hình ngôn ngữ và mô hình dịch. Nó cũng bao gồm các công cụ tuning cho các mô hình này sử dụng huấn luyện với lỗi tối thiểu và đánh giá kết quả dịch sử dụng điểm BLEU.

Từ khóa: Dịch máy, điểm BLEU, Moses

STUDY ON STATISTICAL TRANSLATION BASED ON PHRASE AND EXPERIMENT WITH ENGLISH - VIETNAMESE LANGUAGE PAIR

Abstract:

The language of machine translation is getting closer and closer to human language. In addition, along with statistical machine translation systems, application products increasingly help people exchange information easier, faster and with more languages. Statistical machine translation method based on cluster model with moses system includes full components for data preprocessing, language model training and translation model. It also includes tuning tools for these models using training with minimal error and evaluating translation results using BLEU scores.

Keywords: Machine translation, BLEU scores, Moses

1. GIỚI THIỆU

Hiện nay trên thế giới có khoảng 5650 ngôn ngữ khác nhau, với một số lượng ngôn ngữ lớn như vậy đã gây ra rất nhiều khó khăn trong việc trao đổi thông tin, trong giao tiếp, đồng thời ngăn cản sự phát triển của thương mại và mậu dịch quốc tế. Với những khó khăn như vậy người ta đã phải dùng đến một đội ngũ phiên dịch khổng lồ, để dịch các văn bản, tài liệu, lời nói từ tiếng nước này sang tiếng nước khác [1]. Những công việc đó mang tính chất thủ công, nặng nhọc trong khi khối lượng văn bản cần dịch ngày càng nhiều. Để khắc phục những nhược điểm trên con người đã nghĩ đến việc thiết kế một mô hình tự động trong công việc dịch, do đó ngay từ khi xuất hiện chiếc máy tính điện tử đầu tiên người ta đã tiến hành nghiên cứu về dịch máy. Công việc đưa ra mô hình tự động cho việc dịch đã và đang được phát triển, mặc dù chưa giải quyết được triệt để lớp ngôn ngữ tự nhiên. Nhưng sự ra đời của chúng đã khẳng định được ích lợi to lớn về mặt chiến

lược và kinh tế, đồng thời các vấn đề liên quan đến dịch máy cũng là những chủ đề quan trọng của ngành khoa học máy tính, bởi chúng liên quan đến vấn đề xử lý ngôn ngữ tự nhiên một trong những vấn đề có ý nghĩa nhất mà trí tuệ nhân tạo có khả năng giải quyết. Người ta tin rằng việc xử lý ngôn ngữ tự nhiên trong đó có dịch máy sẽ là giải pháp cho việc mở rộng cánh cửa đối thoại người-máy, lúc đó con người không phải tiếp xúc với máy qua những dòng lệnh cứng nhắc nữa mà có thể giao tiếp một cách trực tiếp với máy.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Công cụ tiền xử lý cho hệ dịch

2.1.1. Môi trường triển khai

Phần cứng: Bộ xử lý Intel Core i5-8350U 1.7GHz up to 3.6Ghz, RAM 8GB, HDD free 50GB. Phần mềm:

Hệ điều hành Ubuntu 22.04 64 bit.

2.1.2. Chuẩn bị dữ liệu đầu vào cho hệ dịch

Dữ liệu đầu vào là dữ liệu song ngữ Anh – Việt: Sử dụng gần 55.000 cặp câu Anh – Việt.

2.1.3. Huấn luyện mô hình dịch

- Sử dụng bộ công cụ mã nguồn mở Moses: Moses là hệ dịch máy thống kê cho phép người dùng dễ dàng tạo ra mô hình dịch cho bất cứ một cặp ngôn ngữ nào. Moses cung cấp cả hai loại mô hình dịch là dựa trên cụm và dựa trên cây. Bộ công cụ Moses (Moses Toolkit) là một bộ nghiên cứu dịch học thuật đầy đủ. Moses bao gồm đầy đủ các thành phần để tiền xử lý dữ liệu, huấn luyện mô hình ngôn ngữ và mô hình dịch. Ngoài ra Moses cũng bao gồm các công cụ tuning cho các mô hình này sử dụng huấn luyện với lỗi tối thiểu và đánh giá kết quả dịch sử dụng điểm BLEU [2]. Moses sử dụng các chuẩn công cụ ngoài cho một số công việc để tránh sự trùng lặp, như GIZA++ [3] cho giống hàng từ và SRILM cho mô hình hóa ngôn ngữ [4].

Bộ giải mã Moses có khả năng chấp nhận các câu đầu vào đơn giản, các mạng rắc rối hoặc đan xen, tương tự như các bộ giải mã dịch máy thống kê khác như MITLL/AFRL hoặc hệ thống ITC-irst. Bộ giải mã đồng thời cùng tạo ra các loại output khác nhau, phân loại từ 1-best tới n-best trong danh sách và từ điển từ.

Moses sử dụng các chuẩn công cụ ngoài với một số công việc để tránh sự trùng lặp, như GIZA++ cho giống hàng từ và SRILM cho mô hình hóa ngôn ngữ. Đồng thời, bởi các tác vụ thường tốn CPU, bộ công cụ được thiết kế để làm việc với Sun Grid Engine trong môi trường song song để tăng hiệu quả đầu ra.

Để thống nhất các giai đoạn thử nghiệm, một tiện ích được phát triển để chạy các thử nghiệm lặp lại. Giải pháp này sử dụng các công cụ bao gồm trong Moses và yêu cầu các thay đổi tối thiểu để cài đặt.

Bộ công cụ được lưu trữ và phát triển trên sourceforge.net từ khi tạo ra. Moses có một cộng đồng nghiên cứu đang hoạt động. (Tải về tại: <http://sourceforge.net/projects/mosesdecoder/>)

Nơi có thể tìm được rất nhiều thông tin về project này. Moses là chủ đề của năm của Johns Hopkin University Workshop về dịch máy [5]. Bộ giải mã là thành phần quan trọng nhất trong Moses. Để làm giảm thiểu các sai sót khi học cho các nhà nghiên cứu, bộ giải mã được phát triển

thay thế cho Pharaoh – một bộ giải mã dựa trên cụm rất thông dụng.

BLEU: Độ đo được sử dụng phổ biến để đánh giá tự động chất lượng của dịch máy là BiLingual Evaluation Understudy Score, viết tắt là BLEU, do Papineni đề xuất năm 2002. Ý tưởng chính là so sánh bản dịch tự động với bản dịch chuẩn do người dịch, được xác định dựa trên số lượng n-gram giống nhau giữa bản dịch của câu nguồn với các câu tham chiếu tương ứng, có xét tới yếu tố độ dài của câu.

$$\text{BLEUScore} = \text{BP} \cdot e^{(\sum_{i=1}^n w_i \log p_i)}$$

Trong đó:

p_i : Giá trị trung bình của độ chính xác n-gram được thay đổi.

w_i : Trọng số tích cực.

BP (Brevity Penalty): Phạt ngắn dùng để phạt các bản dịch quá vắn tắt. Phạt ngắn được tính toán trên toàn bộ kho ngữ liệu.

$$\text{BP} = \begin{cases} 1 & \text{if } c > r \\ e^{1-\frac{r}{c}} & \text{if } c < r \end{cases}$$

Trong đó:

c : độ dài của bản dịch.

r : độ dài của kho ngữ liệu tham chiếu.

Điểm BLEU nhận giá trị trong khoảng [0,1] để đo mức độ tương tự của văn bản được dịch bằng máy với tập dữ liệu chất lượng cao do chuyên gia dịch.

Các hệ thống sớm có như Thư viện đóng hàng (ATS) và Pharaoh [6] được sử dụng trong nghiên cứu rất rộng rãi. ATS là một hệ thống đan xen khi các lớp từ được dịch như các phrase nhưng thực tế thì là dịch từ sang từ. Pharaoh thay thế các lớp từ bằng các lớp từ ngoài (surface word) do vậy loại bỏ được các lớp từ trong giải mã. Cũng có nhiều các hệ giải mã cho mô hình dịch dựa trên cụm từ khác đã sử dụng transducer trọng số hữu hạn trạng thái nhưng lại gặp vấn đề lớn trong việc mô hình việc sắp xếp lại. Mặt khác, có rất nhiều các hệ thống này lại đi kèm với bản quyền sử dụng. ATS chưa hề cho ra bản mã nguồn mở, còn với Pharaoh được đưa ra năm 2003 thì cũng là một bản dịch nhị phân cùng tài liệu. Những hạn chế đã được khắc phục phần nào trong hệ thống Moses. Mục đích chính của hệ thống Moses là tạo ra bộ giải mã mở rộng, có thời gian chạy chấp

nhận được so với các hệ thống tương tự, dễ sử dụng và là sự lựa chọn tốt hơn cho các nhà nghiên cứu trong lĩnh vực bộ giải mã của dịch máy thống kê.

- Sử dụng mô hình ngôn ngữ SRILM: Các mô hình ngôn ngữ chuẩn, không mất mát được xây dựng sử dụng SRI Language Modelling Toolkit (SRILM). SRILM là một dự án mã nguồn mở bao gồm nhiều chương trình, thư viện C++ và script hỗ trợ trong việc xây dựng và thử nghiệm các mô hình ngôn ngữ cho nhận dạng tiếng nói hoặc các ứng dụng khác. Nó hỗ trợ nhiều kiểu mô hình ngôn ngữ khác nhau dựa trên thống kê về n-gram. SRILM đã được phát triển từ năm 1995 ở Phòng nghiên cứu công nghệ tiếng nói SRI, và vẫn còn

đang được tiếp tục sửa chữa, mở rộng bởi nhiều nhà nghiên cứu trong cộng đồng NLP.

Ta sử dụng script ngram-count trong SRILM để xây dựng mô hình ngôn ngữ, mô hình ngôn ngữ chỉ được xây dựng trên ngôn ngữ đích.

- GIZA++ là chương trình dùng để giống hàng từ và trình tự của các từ trong corpus song ngữ nhằm mục đích liên kết các mô hình phụ thuộc vào lớp từ. GIZA++ thực thi mô hình đóng hàng HMM: Baum Welch training, thuật toán Forward-Backward...; GIZA++ là biến thể của mô hình IBM 3 và 4. GIZA được thiết kế và viết bởi Franz Josef Och.

2.2. Thực nghiệm
2.2.1. Dữ liệu đầu vào

Bảng 2.1: Bảng dữ liệu huấn luyện đầu vào

Tiêu chí	Huấn luyện		điều chỉnh tham số		đánh giá	
Ngôn ngữ	Tiếng Anh	Tiếng Việt	Tiếng Anh	Tiếng Việt	Tiếng Anh	Tiếng Việt
Số câu	58542	58542	203	203	500	500
Số từ	514545	538441	2095	1952	4921	4657
Tên tệp tin thực nghiệm	5k1b_tn.en	5k1b_tn.vn	5k1_de.en	5k1_dv.en	5k1_ts.en	5k1_ts.vn

2.2.2. Quá trình chuẩn bị dữ liệu và huấn luyện

Chuẩn bị dữ liệu

Tách từ cho các file dữ liệu đầu vào

scripts/tokenizer/tokenizer.perl -l en < corpus/5k1b_tn.en > corpus/euoparl.tok.en

scripts/tokenizer/tokenizer.perl -l en < corpus/5k1b_tn.vn > corpus/euoparl.tok.vn

scripts/tokenizer/tokenizer.perl -l en < corpus/5k1_de.en > corpus/dev.tok.vn

scripts/tokenizer/tokenizer.perl -l en < corpus/5k1_dv.en > corpus/dev.tok.en

scripts/tokenizer/tokenizer.perl -l en < corpus/5k1_ts.en > corpus/test.tok.en

scripts/tokenizer/tokenizer.perl -l en < corpus/5k1_ts.vn > corpus/test.tok.vn

- Cắt các câu dài cho 2 tệp dữ liệu huấn luyện

scripts/training/clean-corpus-n.perl corpus/euoparl.tok vn en corpus/euoparl.clean 1 40

- Chuyển về chữ thường

scripts/tokenizer/lowercase.perl corpus/euoparl.clean.en >

corpus/euoparl.lowercased.en

scripts/tokenizer/lowercase.perl corpus/euoparl.clean.vn >

corpus/euoparl.lowercased.vn

Xây dựng mô hình ngôn ngữ

Ta xây dựng mô hình ngôn ngữ trên ngôn ngữ đích – tiếng Việt với độ dài là 3-gram

opt/srilm/bin/i686/ngram-count -order 3 -interpolate -kndiscount -text corpus/euoparl.lowercased.vn -lm corpus/euoparl.lm.vn

Huấn luyện mô hình dịch

```
scripts/training/train-model.perl -bin-dir bin -
external-bin-dir bin -scripts-root-dir bin -root-dir.
-corpora corpus/europarl.lowercased -f en -e vn -
alignment grow-diag-final-and -reordering msd-
bidirectional-fe -lm
0:3:/home/tudn/corpus/europarl.lm.vn:0
```

Tối ưu tham số

```
scripts/training/mert-moses.pl
corpus/tuning/input corpus/tuning/reference
bin/moses model/moses.ini --working-dir
/home/tudn/tuning/ --rootdir /home/tudn/scripts/
scripts/ems/support/reuse-weights.perl
tuning/moses.ini < model/moses.ini >
moses.weight-reused.ini
```

2.2.3. Chạy thử và đánh giá kết quả dịch của hệ thống

Chạy thử

```
sources/mosesdecoder/moses-
cmd/src/bin/moses-config moses.weight-
reused.ini-input-file corpus/test.tok.en >
corpus/output
```

Đánh giá kết quả dịch của hệ thống

```
101012/wrap-xml.perl
corpus/50001_test.vn.sgm en < corpus/output >
corpus/output.sgm

101012/wrap-xml.perl
corpus/50001_test.vn.sgm en < corpus/test.tok.en
> corpus/input.sgm

101012/mteval-v11b.pl -r
corpus/50001_test.vn.sgm -t corpus/output.sgm -
s corpus/input.sgm
```

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Thực hiện dịch với câu đơn giản

Bảng 3.1: Thực hiện dịch câu đơn giản

Tiêu chí	Dung lượng	Thời gian tải vào bộ nhớ	Thời gian dịch câu
Bảng cụm	325.0 Mb	50.213s	0.102s

Thực nghiệm câu đơn giản tệp tin đầu vào với dung lượng bảng cụm 325Mb đầu vào với thời gian tải dữ liệu vào bộ nhớ theo cấu hình máy tính

hiện tại là 50.213s sau khi tải lên hoàn tất thực hiện dịch toàn bộ các câu đơn giản trong bảng cụm thời gian dịch 172.554s. Với số lượng và thời gian trên được đánh giá khá tốt.

3.2. Thực hiện dịch một đoạn văn bản

Thực nghiệm với một đoạn văn bản dung lượng 6.5kb/line đầu. Thời gian tải vào bộ nhớ 43.522s hoàn tất sau đó thực hiện dịch ho ra kết quả 172.544s.

Bảng 3.2: Thực hiện dịch câu đơn giản

Tiêu chí	Dung lượng file/line	Thời gian tải vào bộ nhớ	Thời gian dịch câu
Bảng cụm	6.5kb/line	43.522s	172.554s

3.3. Đánh giá và phân tích kết quả theo cỡ dữ liệu huấn luyện

Ta lần lượt thực hiện huấn luyện với các cỡ dữ liệu khác nhau từ 10.000, 20.000, ..., 50.000 cặp câu, sau đó thực hiện đánh giá chất lượng dịch các cặp câu trên dựa vào cách chấm điểm Bleu. Điểm BLEU sẽ thay đổi khi thực hiện đưa dữ liệu huấn luyện khác nhau. Các cặp câu đầu vào càng tăng lên thì điểm Bleu cũng đồng thời tăng theo chất lượng dịch sẽ tốt hơn.

Bảng 3.3: Kết quả đánh giá chất lượng dịch theo cỡ dữ liệu

Bleu/câu	10.00	20.00	30.00	40.00	50.00
	0	0	0	0	0
Điểm Bleu	19.6	24.79	27.38	29.6	31.64

Với dữ liệu đầu vào tăng dần, dữ liệu càng lớn thì cho chúng ta chất lượng dịch càng tốt. Với 10.000 cặp câu của ngữ liệu đầu vào chỉ cho ta điểm BLEU 19.6, đây là số điểm tương đối thấp, nhưng với số lượng 50.000 cặp câu số điểm BLEU là 31.64, với số điểm 31.64 có thể thấy đây là điểm khá tốt đối với một hệ dịch máy. Chất lượng của hệ dịch máy phụ thuộc khá nhiều vào kích cỡ dữ liệu được huấn luyện.

3.4. Đánh giá và phân tích kết quả theo chiều tăng của độ dài cụm từ

Thử nghiệm thay đổi độ dài cụm từ lớn nhất (max phrase length) trong bảng phrase-table của

mô hình dịch thống kê, thực nghiệm với độ dài lớn nhất của cụm từ là 7 (mặc định), 6, 5 và 4 cụm.

Bảng 3.4: Kết quả đánh giá chất lượng dịch trên độ dài lớn nhất của cụm từ

Bleu/câu	Max_7	Max_6	Max_5	Max_4
Điểm Bleu	31.64	31.16	30.57	28.54

Kết quả nhận được là nếu độ dài cụm từ càng giảm chất lượng dịch dịch có xu hướng giảm theo độ dài của cụm nhưng kích thước của bảng phrase-table giảm theo do độ dài cụm từ lớn nhất giảm.

3.4. Một số kết quả sau khi dịch từ tiếng Anh sang tiếng Việt

Câu tiếng Anh	Câu tiếng Việt
i'd like to open a savings account.	tôi muốn mở một tài _ khoản tiết _ kiệm.
anyway, it 's too long.	dù _ sao, đó là một thời _ gian quá dài.
my sons wants to be a policeman when he grows up.	con _ trai của tôi muốn là một cảnh _ sát khi anh _ ấy lớn _ lên.
i've heard so much about San Francisco.	tôi đã nghe _ nói rất nhiều về San Francisco.
do you enjoy swimming?	bạn có thích bơi không?
they are considering each of the following methods of allocating profits and losses.	họ đang xem _ xét mỗi phương _ pháp sau _ đây của phân _ chia lãi lỗ.
the liquefied petroleum gas (LPG) is the combination mainly including propane (C3H8) and butane (C4H10) got from the gas during the exploitation of crude oil from the natural gas after it has	hoá _ lỏng (LPG) là sự kết _ hợp chủ _ yếu bao _ gồm propane (C3H8) và butane (C4H10) từ _ khí đồng _ hành trong sự khai _ thác dầu _ thô từ _ khí thiên _ nhiên sau khi đã _ qua nhà _ máy

Câu tiếng Anh	Câu tiếng Việt
been processed in the gas separating plant or during the process of refining at the refinery.	tách khí hay trong quá _ trình tinh _ luyện ở _ nhà _ máy lọc _ dầu.
these projects will be decided by the government in the near future.	các dự _ án này sẽ được chính _ phủ quyết _ định trong tương _ lai gần.
what happened?	chuyện gì đã xảy _ ra?
then she gave me a picture and asked me to describe it.	sau _ đó cô _ ấy đưa _ cho tôi một bức _ tranh và yêu _ cầu tôi miêu _ tả nó.
potential translators must have a high level of aptitude for the creative use of language, or they are not likely to be outstanding in their profession.	người phiên _ dịch giỏi phải có trình _ độ cao về việc sử _ dụng ngôn _ ngữ một _ cách sáng _ tạo, hoặc họ không _ thể nổi _ bật trong nghề được

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã tiến hành thực hiện cải thiện được chất lượng dịch và thời gian dịch bằng cách cập nhật các ngữ liệu đầu vào đủ lớn, giảm kích thước của bảng cụm từ, thay đổi các tham số để quá trình huấn luyện các mô hình được tốt hơn, cải tiến một số mô hình đảo cụm. Từ kết quả trên chúng tôi đã thực hiện xây dựng mô hình dịch theo cụm sử dụng song song với các mô hình dịch ngôn ngữ khác. Ngoài ra việc tiến hành cải tiến mô hình dịch mang tính chất bảo mật so với việc dịch các loại văn bản mật mang tính chất quan trọng, bí mật, chính trị tránh việc lộ thông tin khi thực hiện dịch trực tuyến.

Tài liệu tham khảo

- Nguyễn Văn Vinh (2005), “Xây dựng chương trình dịch tự động Anh-Việt bằng phương pháp dịch thống kê”, *Luận văn Thạc sĩ*, Đại học Công nghệ, ĐHQGHN, trang 5-20.
- Papineni, Kishore, Salim Roukos, Todd Ward and Wei-Jing Zhu. (2002), “BLEU: a method for automatic evaluation of machine translation”, *In*

Proceedings of the 40th Annual Meeting of the ACL, Philadelphia, PA, 311-318.

3. Philipp Koehn, Franz J. Och, and Daniel Marcu. (2003) "Statistical Phrase-Based Translation", In *Proceedings of the 2003 Human Language Technology Conference of the North American Chapter of the Association for Computational Linguistics*, 127–133.

4. Stolcke, A. (2002), "Srlm - an extensible language modeling toolkit", In *Proceedings of INTER SPEECH 2002*, Colorado, USA, 901-904.

5. Koehn, P, H. Hoang, A. Birch, C. Callison-Burch, M. Federico, N. Bertoldi, B. Cowan, W. Shen, C. Moran, R. Zens, C. Dyer, O. Bojar, A. Constantin, E. Herbst (2007), "Moses: Open Source Toolkit for Statistical Machine Translation. ACL 2007", *Demonstration Session*, Prague, Czech Republic, 177-180.

6. Philipp Koen (2004), "Pharaoh: a beam search decoder for phrase-based statistical machine translation models", In *Proceedings of the 6th Conference of the Association for Machine Translation in the Americas: Technical Papers*, Washington, USA, 115-124.

NGHIÊN CỨU SQLITE XÂY DỰNG CHƯƠNG TRÌNH ỨNG DỤNG TRÊN CÁC THIẾT BỊ DI ĐỘNG

Vũ Thị Khánh Vân*, Đỗ Thị Hồng

Khoa Công nghệ Thông tin, Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì

*Email: vanvk128@gmail.com

Tóm tắt:

Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu hệ quản trị cơ sở dữ liệu SQLite cho nền tảng mobile, tìm hiểu quy trình để xây dựng ứng dụng trên thiết bị di động, môi trường lập trình Android Studio. Vận dụng để phân tích, thiết kế và xây dựng chương trình thử nghiệm quản lý chi tiêu cá nhân. Sử dụng cơ sở dữ liệu SQLite, nhóm tác giả đã xây dựng được chương trình quản lý chi tiêu cá nhân với 5 nhóm chức năng chính. Chương trình đã cài và chạy thử nghiệm trên thiết bị di động Android thật một cách tương đối đầy đủ và chính xác các hoạt động nghiệp vụ.

Từ khóa: SQLite, Android studio, máy ảo Android, chương trình quản lý chi tiêu cá nhân

RESEARCH ON SQLITE FOR DEVELOPING APPLICATIONS ON MOBILE DEVICES

Abstract:

The article presents the research results on the SQLite database management system for the mobile platform, exploring the process of building applications on mobile devices and the Android Studio programming environment. It is applied to analyze, design, and develop a personal expense management experimental program. Using the SQLite database, the research team developed a personal expense management program with five main functional groups. The program has been installed and tested on real Android mobile devices, accurately and comprehensively covering business operations.

Keywords: SQLite, Android studio, Android virtual machine, Personal expense management program

1. GIỚI THIỆU

Trong thời điểm hiện nay, trên thế giới cũng như tại Việt Nam thị trường dành cho điện thoại di động đang trở nên sôi động hơn bao giờ hết. Do thu nhập của người dân càng ngày càng được cải thiện cũng như nhu cầu trao đổi thông tin càng ngày càng ra tăng. Và theo điều tra của các nhà nghiên cứu thì Smartphone gần như là một vật dụng không thể thiếu và được sử dụng nhiều nhất đối với mỗi người sở hữu nó. Hơn thế nữa ứng dụng di động ngày càng đa dạng, thoát ra khỏi phạm vi truyền thông và giải trí, hỗ trợ một cách hiệu quả trong mọi lĩnh vực (Quản lý, kinh doanh, y tế...) [1]. Theo tôn chỉ của Andy Rubin, người đã sáng lập ra hệ điều hành Android cho rằng “Các thiết bị di động thông minh hơn có thể biết được vị trí và sở thích của người dùng” [2]. Do đó xu hướng phát triển lập trình trên thiết bị di động là điều tất yếu mà còn là nhu cầu cho sự phát triển các lĩnh vực kỹ thuật, công nghệ khác đáp ứng nhu cầu ngày càng cao trong đời sống xã hội. Nắm bắt được xu thế phát triển của lập trình ứng dụng

trên thiết bị di động nhóm tác giả với mục đích xây dựng ứng dụng truy xuất cơ sở dữ liệu SQLite [1], tìm hiểu về hệ điều hành Android và lập trình trên thiết bị di động [3]. Chương trình quản lý chi tiêu cá nhân sử dụng cơ sở dữ liệu SQLite sẽ giúp chủ nhân ghi lại những thông tin mình đã chi tiêu trong tháng, hết bao nhiêu tiền... Đặc biệt, không còn phải tính toán khi thấy thiếu tiền mà không nhớ rõ mình đã chi cho mục đích nào.

2. NỘI DUNG NGHIÊN CỨU

2.1. SQLite

SQLite được biết đến như là một hệ quản trị cơ sở dữ liệu (DBMS) thu nhỏ, khác với các hệ quản trị khác như MySQL, SQL Server, Oracle, PostgreSQL... SQLite là một thư viện phần mềm mà triển khai một SQL Database Engine truyền thống, không cần mô hình client-server nên rất nhỏ gọn, đơn giản. SQLite được nhúng vào các trình duyệt, vào các hệ thống nhúng, hệ điều hành như Android, IOS ... được sử dụng vào rất nhiều

chương trình từ desktop đến mobile hay là Website.

Truy cập trang:

<http://www.sqlite.org/download.html> để thực hiện các bước cài đặt SQLite trên môi trường Windows



Các nhóm lệnh tương tác với cơ sở dữ liệu (CSDL) trong SQLite

+ Nhóm lệnh định nghĩa dữ liệu (DDL - Data Definition Language)

CREATE: Tạo mới table, view, hoặc các đối tượng khác trong cơ sở dữ liệu (CSDL)

ALTER: Hiệu chỉnh các đối tượng đã tồn tại trong CSDL (như table)

DROP: Xóa table, view hoặc các đối tượng khác đã tồn tại trong (CSDL)

+ Nhóm lệnh thao tác dữ liệu (DML- Data Manipulation Language)

INSERT: Thêm mới dòng (record) vào table

UPDATE: Hiệu chỉnh dữ liệu của các records

DELETE: Xóa records

+ Nhóm lệnh truy vấn dữ liệu (DQL - Data Query Language)

SELECT: Lấy dữ liệu từ một hoặc nhiều table
Một số lưu ý:

Case Sensitivity: SQLite có phân biệt chữ hoa/thường(case insensitive).

Sử dụng ghi chú trong SQLite:

- Ghi chú theo dòng: trong SQLite bắt đầu bằng hai ký tự (-) liên tiếp

- Ghi chú theo đoạn (Theo phong cách ngôn ngữ C): các ghi chú được đặt trong cặp ký hiệu /* và */.

SQLite Statements (Phát biểu):

- Tất cả các phát biểu trong SQLite đều bắt đầu với một từ khóa như: SELECT, INSERT, CREATE, UPDATE, DELETE, ALTER, DROP,... và đều phải kết thúc bằng dấu (;)

- Mỗi phát biểu có thể được trình bày trên nhiều dòng.

2.2. Môi trường lập trình Android Studio

Google cung cấp một công cụ phát triển ứng dụng Android trên Website chính thức dựa trên nền tảng IntelliJ IDEA gọi là Android Studio [4]. Android studio dựa vào IntelliJ IDEA, là một IDE tốt cho nhất Java hiện nay. Do đó Android Studio sẽ là môi trường phát triển ứng dụng tốt nhất cho Android.



Để download bản mới nhất và tiến hành cài đặt, vào đường dẫn:

<http://developer.android.com/sdk/index.html>

Yêu cầu phần cứng máy tính

- Microsoft Windows 10 (32 or 64-bit)

- Tốt nhất từ 8 GB RAM

- 400 MB hard disk space + ít nhất 1 GB cho Android SDK, emulator system images và caches

- Độ phân giải tối thiểu 1280 x 800

- Java Development Kit ()

2.3. Thiết bị ảo trong Android Studio

Máy ảo Android là một phần không thể thiếu khi lập trình ứng dụng cho hệ điều hành Android, nó giúp chúng ta chạy thử ứng dụng ngay trên máy tính. Công cụ máy ảo tiện dụng hiện giờ là Genymotion [5].

Để cài đặt máy ảo Genymotion ta truy cập vào đường dẫn:

<https://www.genymotion.com/download/>

2.4. Xây dựng chương trình ứng dụng quản lý chi tiêu cá nhân

2.4.1. Mục tiêu của chương trình

Nghiên cứu và nắm bắt được nền tảng hệ điều hành Android và lập trình trên thiết bị di động

Sử dụng thành thạo một số công cụ hỗ trợ trong môi trường làm việc

Xây dựng ứng dụng truy xuất CSDL đến SQLite, tạo ra một ứng dụng quản lý chi tiêu cá nhân trên thiết bị di động sử dụng hệ điều hành

Android với giao diện trực quan, phục vụ nhu cầu quản lý tài chính cá nhân

Đóng gói file *.apk cho phép cài và chạy trên thiết bị di động Android thật

2.4.2. Phân tích và thiết kế

Để xây dựng và thực hiện chương trình quản lý chi tiêu cá nhân trên thiết bị Android chúng ta cần sử dụng:

Môi trường lập trình Android Studio

Xây dựng chương trình quản lý chi tiêu với các chức năng và giao diện gồm có: Xem các khoản chi, thêm khoản chi, sửa khoản chi, tìm kiếm khoản chi, xóa khoản chi

Sử dụng cơ sở dữ liệu (CSDL): SQLite

Sử dụng các lệnh cơ bản của SQLite để thực hiện trong chương trình:

- Tạo CSDL
- Tạo bảng trong CSDL
- Lấy dữ liệu trong bảng (SELECT)
- Nhập dữ liệu vào bảng (INSERT)
- Cập nhật thông tin cho bảng (UPDATE)
- Xóa dữ liệu trong bảng (DELETE)

Tối ưu chương trình bằng chức năng bảo mật

Chức năng bảo mật giúp người sử dụng có thể giữ được thông tin các khoản chi của mình mà không sợ người khác xem được.

Chức năng gồm có:

- Đăng nhập
- Tạo tài khoản(account) bao gồm mật khẩu (password)
- Thay đổi mật khẩu
- Xóa tài khoản

2.4.3. Quy trình thiết kế ứng dụng trên Android

Bước 1: Tạo Project mới trên môi trường Android Studio

Bước 2: Thiết kế cơ sở dữ liệu trên SQLite

Bước 3: Thiết kế giao diện ứng dụng

Bước 4: Lập trình chức năng

Bước 5: Chạy thử nghiệm ứng dụng

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Cài đặt ứng dụng

Kết quả nghiên cứu và xây dựng chương trình ứng dụng được trình bày trên các Hình 1, Hình 2, Hình 3, Hình 4, Hình 5 và Hình 6.

Bắt đầu sử dụng chương trình, để sử dụng được các chức năng đã thiết kế người dùng sẽ phải đăng nhập sử dụng chương trình, trường hợp chưa có tài khoản đăng nhập người dùng sẽ vào chức năng tạo tài khoản mới để thực hiện các bước tạo một tài khoản mới và tiến hành đăng nhập chương trình.

Giao diện đăng nhập chương trình:



Hình 1: Giao diện đăng nhập hệ thống

Sau khi đăng nhập thành công, ta sẽ vào được giao diện chính của chương trình:

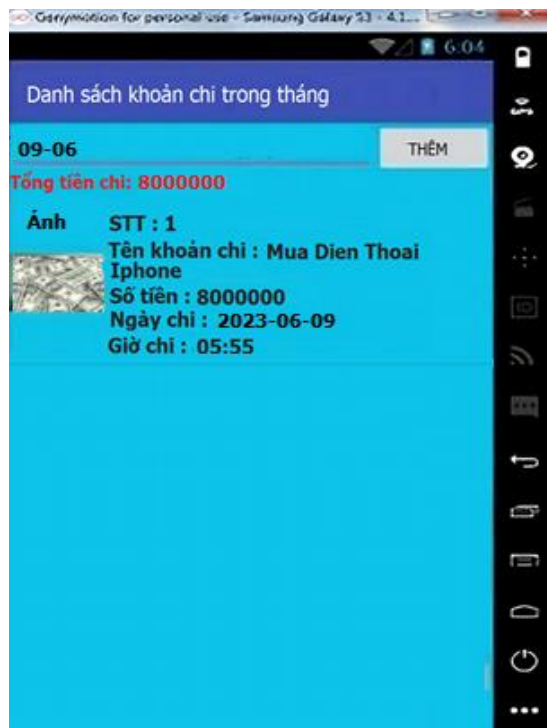


Hình 2: Giao diện làm việc chính

Trên giao diện chính có thể thấy các chức năng của chương trình: Hiển thị các khoản chi trên

ListView ngay màn hình chính ứng dụng, tìm kiếm, thêm, sửa, xóa khoản chi.

Giao diện tìm kiếm khoản chi (Search):



Hình 3: Giao diện tìm kiếm khoản chi

Giao diện thêm khoản chi mới:



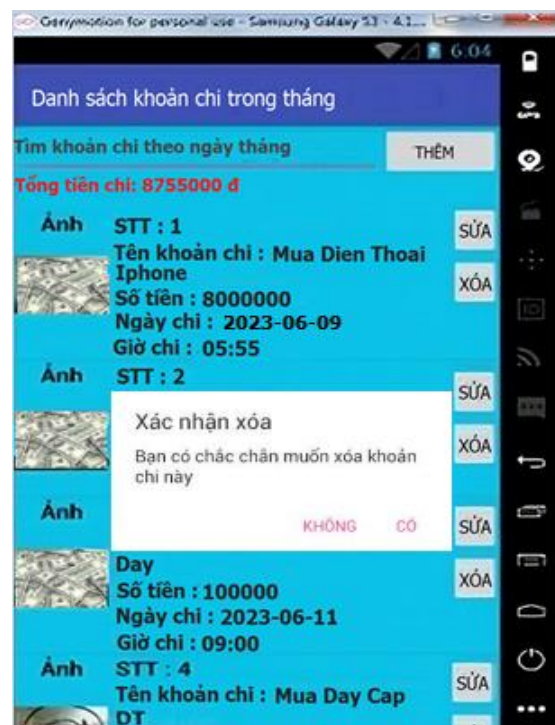
Hình 4: Giao diện thêm khoản chi

Giao diện sửa khoản chi:



Hình 5: Giao diện sửa khoản chi

Giao diện xóa khoản chi:



Hình 6: Giao diện xóa khoản chi

3.2. Đánh giá mô hình triển khai

Giao diện được thiết kế đáp ứng sử dụng một cách thuận tiện và thân thiện với người dùng.

Ngôn ngữ thể hiện trên thiết kế không quá phức tạp, đảm bảo được sự thích ứng cao của người sử dụng. Độ sâu các bước xử lý của mỗi một chức năng không quá lớn (không quá nhiều

màn hình) nhằm hạn chế khả năng nhầm lẫn của người dùng.

Lợi ích khi sử dụng SQLite

- SQLite không đòi hỏi bất kỳ quy trình phức tạp nào để triển khai. Không cần máy chủ riêng và không cần cấu hình phức tạp, giúp việc triển khai rất dễ dàng.

- SQLite là một cơ sở dữ liệu mã nguồn mở, được chú thích rõ ràng, không yêu cầu giấy phép sử dụng sau khi cài đặt, giúp giảm bớt rắc rối về vấn đề pháp lý và chi phí cho doanh nghiệp.

- SQLite có thể nhúng trực tiếp vào ứng dụng. Thực hiện các thao tác đơn giản nhanh hơn các hệ thống cơ sở dữ liệu khách/chủ khác. Vậy nên SQLite đã trở thành một lựa chọn phù hợp cho các ứng dụng di động và máy tính cá nhân.

- SQLite tuân theo chuẩn SQL92, hỗ trợ nhiều kiểu dữ liệu phổ biến và có khả năng tương thích với các ngôn ngữ lập trình phổ biến như C/C++, Python, Java, và nhiều ngôn ngữ khác.

- SQLite làm việc trực tiếp với các tệp cơ sở dữ liệu và không yêu cầu một quy trình hoặc hệ thống máy chủ riêng biệt. Do đó, nó tiết kiệm tài nguyên hệ thống so với các hệ thống cơ sở dữ liệu truyền thống.

- SQLite cung cấp hiệu suất cao với tốc độ truy xuất dữ liệu nhanh và tiêu thụ tài nguyên thấp, làm cho nó trở thành lựa chọn phù hợp cho các ứng dụng yêu cầu hiệu suất cao và tài nguyên ít.

Một số hạn chế so với các hệ quản trị khác

- Trong cùng một thời điểm SQLite có thể hỗ trợ nhiều người đọc dữ liệu, nhưng chỉ có 1 người có thể ghi dữ liệu.

- SQLite không hỗ trợ lệnh ALTER TABLE, do đó không thể thực hiện chỉnh sửa hoặc xóa cột trong bảng.

- SQLite không hỗ trợ ràng buộc khóa ngoại, các transactions lồng nhau, phép kết RIGHT OUTER JOIN.

- SQLite không phải là lựa chọn hoàn hảo để đáp ứng các nhu cầu xử lý trên một khối lượng dữ liệu lớn, phát sinh liên tục và cần có quyền truy cập mạng. Trang web SQLite khuyến nghị rằng bất kỳ database nào đạt đến 1TB nên được lưu trữ trên database client - server tập trung, vì database

SQLite có kích thước đó hoặc lớn hơn sẽ khó quản lý.

Các công cụ phát triển thay thế cho SQLite

Hiện nay có khá nhiều cơ sở dữ liệu khác cũng cung cấp nhiều tính năng như SQLite. Trong đó, một số cơ sở dữ liệu nhẹ có thể thay thế cho SQLite đó là: Couchbase Lite, LevelDB, ObjectBox và LiteDB.

Couchbase Lite: là cơ sở dữ liệu NoSQL chuyên cho ứng dụng di động và PC, dùng trong các ứng dụng có tính đồng bộ dữ liệu, offline và mở rộng linh hoạt.

LevelDB: là hệ thống cơ sở dữ liệu key-value, tối ưu với dữ liệu nhỏ.

ObjectBox: Là cơ sở dữ liệu NoSQL cung cấp hiệu suất cao và tích hợp với ngôn ngữ lập trình như Java và Kotlin.

LiteDB: Là một cơ sở dữ liệu NoSQL chuyên dành cho các ứng dụng .NET, ứng dụng desktop và ứng dụng nhỏ gọn, không đòi hỏi cơ sở dữ liệu máy chủ.

Mặc dù vậy nhưng SQLite vẫn có các ưu điểm so với các công cụ thay thế của nó đó là tính ổn định và tuổi thọ. Cơ sở dữ liệu này đã được sử dụng những 20 năm và nó cũng không ngừng cải tiến và được ứng dụng rộng rãi. Qua đó có thể thấy SQLite vẫn là lựa chọn tối ưu cho các ứng dụng có lưu lượng truy cập nhỏ và vừa, có thể sử dụng để học tập, đào tạo hoặc dùng để phân tích dữ liệu hiệu quả.

4. KẾT LUẬN

Trên cơ sở nghiên cứu các tài liệu và tham khảo thực tế một số chương trình ứng dụng chạy trên thiết bị di động Android, chúng tôi đã tiến hành thiết kế và xây dựng thành công chương trình ứng dụng Android có thể thao tác được trên CSDL SQLite như: Hiển thị, thêm mới, sửa, xóa, tìm kiếm thông tin.

Chương trình ứng dụng quản lý chi tiêu cá nhân gồm 5 chức năng chính. Ứng dụng chạy thử nghiệm trên môi trường Android có giao diện thân thiện, nội dung rõ ràng, các chức năng nghiệp vụ dễ hiểu và dễ sử dụng. Từ nghiên cứu trên có thể định hướng, xây dựng mở rộng các ứng dụng khác nâng cao khả năng tư duy, sáng tạo cho sinh viên góp phần nâng cao chất lượng trong giảng dạy và học tập.

Tài liệu tham khảo

1. Ngô Bá Hùng, Đoàn Hòa Minh (2016), *Giáo trình lập trình cho thiết bị di động*, NXB Đại học Cần Thơ, TP. Cần Thơ.
2. Ngô Thị Lan, Ngô Thị Vinh, Nguyễn Thị Thanh Nhà, Hà Mạnh Hùng, Nguyễn Tuấn Anh, Nguyễn Hải Minh (2017), *Lập trình ứng dụng Android*, NXB Đại học Thái Nguyên, TP. Thái Nguyên.
3. <https://duythanhcse.wordpress.com/lap-trinh-di-dong/android/>
4. <https://developer.android.com/index.html>
5. <https://www.genymotion.com/>
6. Ian F.Darwin (2017), *Android Cookbook: Problems and Solutions for Android Developers*, O'Reilly Media.
7. Paul Deitel, Harvey Deitel, Abbey Deitel (2016), *Android How to Program*, Pearson.

NGHIÊN CỨU, CẢI TIẾN MODUL THỰC HÀNH KỸ THUẬT XUNG SỐ CHO PHÒNG THỰC HÀNH ĐIỆN TỬ - TRƯỜNG ĐẠI HỌC CÔNG NGHIỆP VIỆT TRÌ**Vũ Doãn Vượng*, Nguyễn Đắc Nam, Bùi Thị Thanh Thủy, Nguyễn Thị Ngân, Phạm Thị Tươi***Khoa Điện, Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì***Email: doanvuong1982@gmail.com***Tóm tắt:**

Trên cơ sở nội dung chương trình chi tiết của học phần Thực hành điện, điện tử 1, nhóm nghiên cứu tiến hành thiết kế, chế tạo bàn thực hành kỹ thuật xung số cho phòng thực hành điện tử, bàn thực hành để thực hiện nội dung các bài thực hành về các cổng logic cơ bản, các mạch Flip Flop, các mạch đếm nhị phân, mạch đếm BCD, mạch đếm không đồng bộ và đồng bộ, mạch cộng đầy đủ và bộ trừ, mạch so sánh và mạch dòn kênh.

Từ khóa: Các cổng logic, flip – flop, mạch đếm, mạch so sánh, mạch cộng

RESEARCH AND IMPROVEMENT OF DIGITAL PULSE TECHNICAL PRACTICE MODULE FOR ELECTRONICS PRACTICE ROOM - VIET TRI UNIVERSITY OF INDUSTRY**Abstract:**

Based on the detailed program content of the Electrical and Electronics Practice module, a research group designed and manufactured a digital pulse technique practice table for the electronics practice room, a practice table to implement the content. Use practical exercises on basic logic gates, Flip Flop circuits, binary counters, BCD counters, asynchronous and synchronous counters, full adder and subtractor circuits, comparator circuits and accumulator circuits channel.

Keywords: Logic gates, flip-flops, counter circuits, comparison circuits, adder circuits

1. GIỚI THIỆU

Bố trí trang thiết bị thí nghiệm thực hành là công việc hết sức quan trọng, quyết định tới chất lượng dạy và học của giảng viên, sinh viên Bộ môn Công nghệ kỹ thuật điện - điện tử nói riêng và các ngành đào tạo CNKT nói chung của nhà trường.

Trong chương trình đào tạo ngành CNKT điện tử năm 2023, học phần Thực hành điện - điện tử 1 là một học phần mới được xây dựng chỉnh sửa, không chỉ mới về tên gọi, mà còn có những thay đổi nội dung và tiêu chí cho phù hợp hơn [1].

Thực hiện chủ trương đổi mới chương trình, nội dung giảng dạy của Nhà trường là giảm thời lượng, kiến thức lý thuyết thuần túy, hàn lâm; tăng cường kiến thức thực hành, thực tế cho sinh viên. Bài toán đặt ra là giải quyết vấn đề thực hành, thí nghiệm mà cụ thể là cơ sở vật chất cho công tác thực hành các học phần.

Xuất phát từ tình hình thực tế trong giảng dạy hầu hết các module thực hành kỹ thuật xung số là

sử dụng các bàn thực hành khung sắt, mặt gỗ, không có ngăn chứa; Thiết bị rời được lắp vào bàn bằng các vít bắt gỗ, thường bị tháo ra lắp vào để phù hợp với nội dung của từng module; Giáo viên phải gom dụng cụ, thiết bị vào các tủ cá nhân để quản lý và phát cho từng nhóm học sinh khi thực hiện các bài tập, chính vì vậy nên các thiết bị thường thất thoát các chi tiết nhỏ, nhanh hỏng và không thuận tiện [2-4].

Bên cạnh đó, các dụng cụ thiết bị thực hành, cần có cho các nội dung thực hành đang áp dụng hiện nay là quá cũ, chấp vá, các bài thực hành còn thiếu cả về số lượng và chất lượng không đáp ứng được nhu cầu thực hành của sinh viên trong tình hình mới.

Trong khi đó các module thực hành này nếu được thiết kế dưới dạng các module tinh gọn hơn là một xu thế tất yếu của ngành đào tạo.

Để giải quyết được những bất cập nói trên, nhóm nghiên cứu đã đưa ra giải pháp “Nghiên cứu, cải tiến các module thực hành xung số tại Khoa Điện, trường Đại học Công nghiệp Việt

Trì”. Hướng nghiên cứu đưa ra có tính cấp thiết, xuất phát từ nhu cầu thực tế dạy và học.

2. NỘI DUNG VÀ KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

2.1. Các bước thực hiện

Bước 1: Khảo sát các module hiện có

Bước 2: Thiết kế và mô phỏng sơ đồ nguyên lý làm việc

Bước 3: Lựa chọn linh kiện, thiết bị

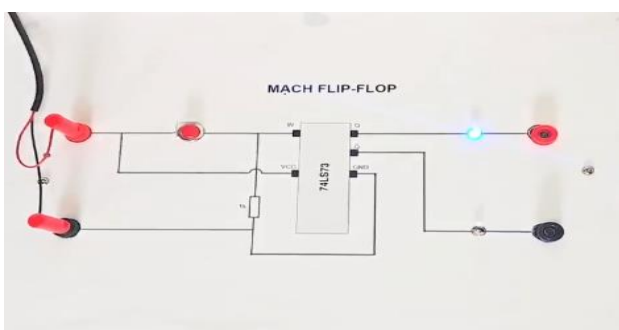
Bước 4: Đấu nối, lắp ráp và hàn mạch

Bước 5: Chạy thử nghiệm và chỉnh sửa

2.2. Kết quả nghiên cứu

2.2.1. Module mạch FLIP FLOP JK

Sơ đồ nguyên lý mạch flip flop JK như hình 1

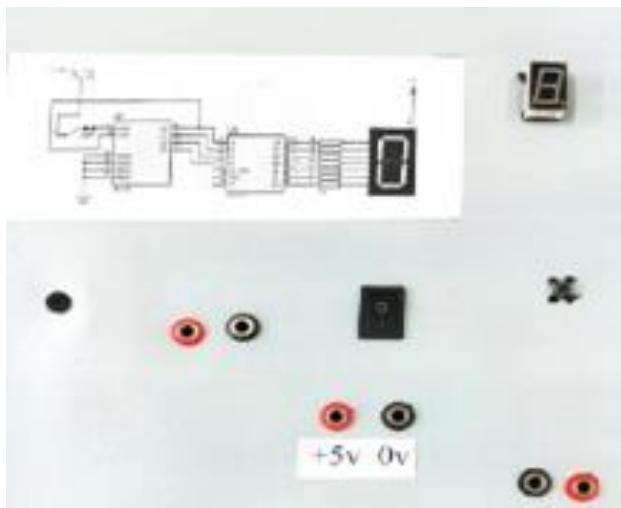


Hình 1: Sơ đồ nguyên lý mạch Flip - Flop JK sử dụng IC74LS76

Linh kiện sử dụng gồm: IC74LS73; nguồn 12VDC; đèn led và các zắc cắm

2.2.2. Module mạch đếm nhị phân

Sơ đồ nguyên lý mạch đếm nhị phân như hình 2

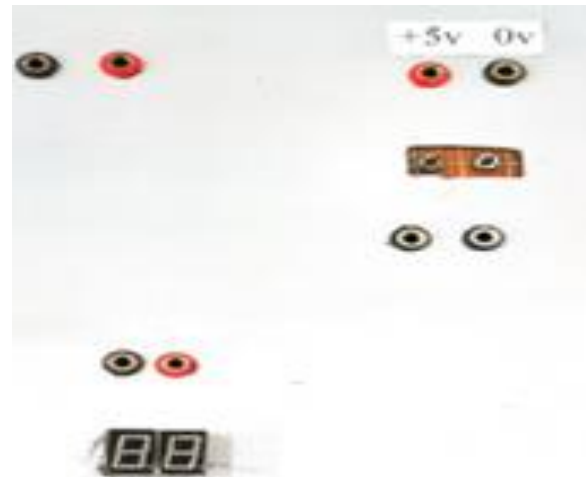


Hình 2: Sơ đồ nguyên lý mạch đếm nhị phân kết nối IC 74LS93

Linh kiện sử dụng gồm: IC74LS93; IC74LS47; nguồn 12VDC; LED 7 thanh; công tắc, nút ấn và zắc cắm

2.2.3. Module mạch đếm BCD

Sơ đồ nguyên lý mạch đếm BCD như hình 3

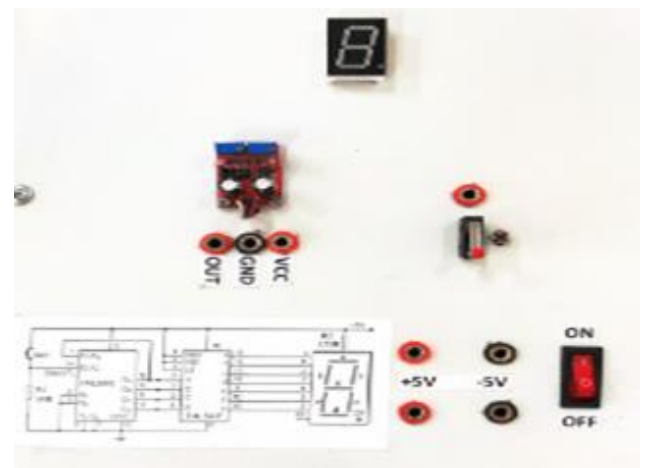


Hình 3: Sơ đồ nguyên lý mạch đếm BCD

Linh kiện sử dụng gồm: IC74LS190; IC74LS47; nguồn 12VDC; LED 7 thanh; công tắc, nút ấn và zắc cắm

2.2.4. Module mạch đếm đồng bộ

Sơ đồ nguyên lý mạch đếm không đồng bộ như hình 4



Hình 4: Sơ đồ nguyên lý mạch đếm đồng bộ

Linh kiện sử dụng gồm: STM8S003F3P6; LD117AG; LED 7 thanh; nguồn 5VDC; công tắc, nút ấn và zắc cắm.

2.2.5. Module mạch so sánh

Sơ đồ nguyên lý mạch so sánh như hình 5



Hình 5: Sơ đồ nguyên lý mạch so sánh

Linh kiện sử dụng gồm: IC LM393; tụ, diot; tranzistor; nguồn 12VDC; công tắc, nút ấn và zắc cắm

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Sau khi hoàn thành và chạy thử nghiệm các mạch thì thấy rằng các mạch này đã chạy đúng theo yêu cầu bài toán, qua đó chúng tôi rút ra được một số đánh giá sau:

-Ưu điểm

Đầu nối các linh kiện trong mạch nhỏ gọn, đơn giản.

Có thể hàn hoặc dán trên mạch in PCB

Mạch sử dụng các linh kiện dễ thay thế

-Nhược điểm

Các linh kiện, thiết bị điện tử hoạt động phụ thuộc vào nhiệt độ, độ ẩm môi trường xung quanh

4. KẾT LUẬN

Nhóm tác giả đã thực hiện được mục tiêu đề ra là nghiên cứu cải tiến modul thực hành kỹ thuật xung số đáp ứng chuẩn đầu ra của học phần Thực hành điện, điện tử 1 của chương trình đào tạo ngành Công nghệ Kỹ thuật điện, điện tử.

Bao gồm các module thực hành: Các cổng logic cơ bản, mạch Flip Flop, mạch đếm nhị phân, mạch đếm BCD, mạch đếm không đồng bộ và đồng bộ, mạch cộng, mạch so sánh.

Kết quả thực nghiệm cho thấy các sơ đồ hoạt động chính xác, ổn định, an toàn làm cơ sở để phát triển, xây dựng mở rộng các bài thực hành nâng cao khả năng tư duy, sáng tạo cho sinh viên góp phần nâng cao chất lượng trong giảng dạy và học tập.

Lời cảm ơn

Nhóm tác giả xin gửi lời cảm ơn đến Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì đã tạo điều kiện để thực hiện nghiên cứu này.

Tài liệu tham khảo

1. *Chương trình đào tạo ngành CN Kỹ thuật điện, điện tử (2023)*, Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì.
2. Lương Ngọc Hải (2004), *Giáo trình Kỹ thuật xung - số*, NXBGD.
3. PGS. Phạm Văn Quyết (2009), *Giáo trình Kỹ thuật xung - số*, NXBGD.
4. TS. Nguyễn Nam Quân (2014), *Giáo trình Kỹ thuật xung*, NXB KHKT.

NGHIÊN CỨU THIẾT KẾ HỆ THỐNG GẠT NƯỚC TỰ ĐỘNG TRÊN Ô TÔ, ỨNG DỤNG LÀM MODUL THỰC HÀNH NGÀNH CÔNG NGHỆ KỸ THUẬT Ô TÔ TẠI TRƯỜNG ĐẠI HỌC CÔNG NGHIỆP VIỆT TRÌ

Nguyễn Thanh Hải

Khoa Điện, Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì

Email: nthaichc@gmail.com

Tóm tắt:

Trên cơ sở những nghiên cứu chuyên sâu về hệ thống gạt nước trên ô tô, về board Arduino, về phần mềm Arduino IDE, về ứng dụng các tính năng cơ bản của vi điều khiển Atmega 8. Tác giả đưa ra các phân tích và giải pháp để thiết kế một hệ thống gạt nước mưa tự động. Kết quả đã thiết kế, chế tạo thành công mô hình gạt nước tự động trên ô tô phục vụ công tác đào tạo sinh viên ngành Công nghệ kỹ thuật ô tô ở Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì.

Từ khóa: Đào tạo, gạt nước, nghiên cứu

RESEARCH AND DESIGN OF AUTOMATIC WIPER SYSTEM IN CARS, APPLICATION AS A PRACTICAL MODULE IN AUTOMOTIVE ENGINEERING TECHNOLOGY INDUSTRY AT VIET TRI INDUSTRIAL UNIVERSITY

Abstract:

Based on in-depth research on car wiper systems, the Arduino board, the Arduino IDE software, and the application of basic features of the Atmega 8 microcontroller. The author provides analysis and Solution to design an automatic rain wiper system. As a result, we have successfully designed and manufactured an automatic windshield wiper model to serve the training of students majoring in Automotive Engineering Technology at Viet Tri University of Industry.

Keywords: Training, wiper, study

1. GIỚI THIỆU

Bộ điều khiển gạt nước tự động đã được nghiên cứu và phát triển khá thành công trên thế giới. Các hãng sản xuất xe cũng đưa hệ thống này vào các dòng xe cao cấp hiện nay [1].

Hệ thống điều khiển gạt nước tự động là một giải pháp giúp tài xế chủ động điều khiển phương tiện trong mọi tình huống, vừa đảm bảo an toàn cho người tham gia giao thông [2]. Từ những ưu điểm rõ rệt như vậy đã có những nghiên cứu thiết kế hệ thống này để có thể ứng dụng cải tiến trực tiếp trên các dòng xe chưa được trang bị. Bên cạnh đó là các mô hình được xây dựng để phục vụ công tác đào tạo ngành CNKT ô tô ở các cơ sở đào tạo [3], [4]. Đó là các công trình: Đề tài “Nghiên cứu đặc điểm của hệ thống gạt mưa - rửa kính, thiết lập các bài tập thực hành và thí nghiệm trên mô hình hệ thống gạt mưa - rửa kính”, của tác giả Phạm Ngọc Dương trường Đại học Sư phạm kỹ thuật Hưng Yên. Đề tài: “Nghiên cứu chế tạo hệ thống gạt mưa tự động trên ô tô” của

các tác giả Bùi Quốc Việt, Trương Anh Tuấn, Đinh Thế Linh, Ngô Văn Hiệp, Bùi Văn Chính trường Đại học Công nghiệp Hà Nội...

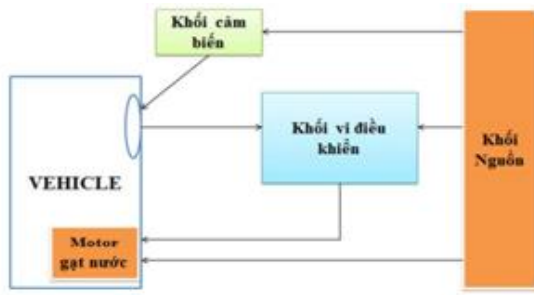
Căn cứ vào tình hình thực tế hiện tại của Nhà trường, tại khoa Cơ khí - Ô tô chưa có mô hình riêng của hệ thống điều khiển gạt nước tự động. Mục tiêu của đề tài nhằm nghiên cứu xây dựng thành công mô hình hệ thống gạt mưa - rửa kính ô tô, phục vụ nhu cầu thực hành thực tập của sinh viên ngành CNKT ô tô.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Xây dựng sơ đồ khối của hệ thống thử nghiệm

- Nghiên cứu phương án sử dụng bộ xử lý Arduino: Khi trời có mưa thì cảm biến nước mưa được trang bị trên kính chắn gió của xe sẽ gửi tín hiệu về cho bộ xử lý (Arduino). Khi đó thì Arduino sẽ gửi tín hiệu đến motor gạt mưa và vận hành theo từng mức độ mưa nhiều hay ít.

- Kết quả xây dựng được sơ đồ khối của hệ thống [4]



Hình 1. Sơ đồ khối của hệ thống gạt nước

- Nhiệm vụ - chức năng các khối chức năng của hệ thống:

Khối nguồn (Power): Cung cấp điện áp ổn định cho tất cả các khối trong hệ thống, khối nguồn được sử dụng để ổn định và cấp điện áp 5V DC cho khối điều khiển (arduino) và động cơ Servo DC cũng như cấp nguồn cho mạch hoạt động.

Khối cảm biến (Cảm biến mưa): Khối này có nhiệm vụ lấy mẫu tín hiệu mưa và chuyển thành giá trị điện áp để đưa đến vi điều khiển để xử lý. Ở đề tài này chúng tôi sử dụng cảm biến mưa để phát hiện khi trời có mưa và lưu lượng nước mưa. Sensor được cố định trong kính xe. Khi có mưa rơi trên board cảm biến sẽ tạo ra môi trường dẫn điện và tạo ra tín hiệu đưa đến bộ điều khiển. Cảm biến sẽ cảm nhận lượng mưa và cho ra tín hiệu điều khiển tới bộ điều khiển. Bộ phận điều khiển sẽ tự động kích hoạt động cơ gạt nước hoạt động cũng như hoạt động ở tốc độ cao hoặc tốc độ thấp dựa trên lượng mưa được phát hiện từ khối cảm biến.

Khối điều khiển: Khối này làm nhiệm vụ giao tiếp, nhận và xử lý dữ liệu từ cảm biến, điều khiển các thiết bị ngoại vi. Ở đây khối điều khiển đóng vai trò rất quan trọng, nhận tín hiệu từ khối cảm biến (cảm biến mưa) và xử lý thông tin để từ đó đưa tín hiệu đến khối chấp hành (để tác động điều khiển động cơ gạt nước hoạt động theo yêu cầu).

Động cơ gạt nước: Ở đây sử dụng động cơ Servo DC, động cơ này được nối với hệ thống cần gạt nước để gạt nước khi có mưa. Động cơ nhận tín hiệu điều khiển từ bộ điều khiển để từ đó hoạt động theo yêu cầu.

2.2. Nguyên lý hoạt động chung của hệ thống gạt nước tự động

Ban đầu khi cấp nguồn cho mạch, vi điều khiển sẽ cấu hình các tham số và khởi động hệ thống.

Vi điều khiển sẽ đọc tín hiệu cảm biến tại chân A0 (lượng mưa theo thang ADC 10 bit) so sánh với các ngưỡng nếu lượng mưa nhỏ < 200 thì động cơ không quay, nếu lượng mưa > 200 và nhỏ hơn 500 thì bật động cơ gạt nước hoạt động ở tốc độ 1, nếu lượng mưa lớn hơn 500 thì bật động cơ gạt nước ở tốc độ 2. Đồng thời để khắc phục hiện tượng mưa sương hoặc sương mù mà lượng nước trên cảm biến quá nhỏ (< 200) thì chúng tôi đã thêm một nút nhấn để khi trời mưa quá nhỏ thì ta có thể sử dụng nút nhấn để khi trời mưa quá nhỏ thì ta có thể sử dụng nút nhấn để bật động cơ gạt nước lúc này động cơ gạt nước chỉ gạt 2 lần là dừng lại.

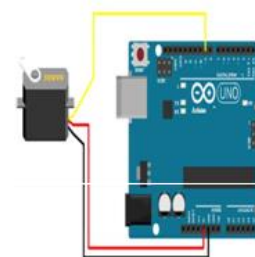
2.3. Kết nối các khối chức năng trong hệ thống

- Kết nối động cơ Servo với Arduino [4]

Động cơ Servo được sử dụng trong đề tài này là loại Tower Pro MG90S. Động cơ này quay được 180° (trái 90° và phải 90°).

Dựa theo nguyên lý đã trình bày ở trên, ta lắp đặt động cơ theo sơ đồ sau:

- Dây vàng nối với PIN 9 hay các PIN PWM
- Dây đỏ nối với nguồn 5V
- Dây đen nối vào chân âm



Hình 2. Sơ đồ kết nối giữa động cơ và Arduino

- Kết nối cảm biến mưa với Arduino:



Hình 3. Kết nối cảm biến với adruino

Để xác định được độ lớn của nước cũng như là giá trị của cảm biến ta sử dụng chức năng chân Analog để đưa tín hiệu vào chân I/O của VDK. Chân AO dùng để xác định độ lớn của giọt nước, bằng cách đưa vào ADC (A0) của VDK.

Dựa vào chức năng sử dụng ta có sơ đồ kết nối giữa cảm biến mưa và Arduino như sau:

Cảm biến mưa	→	Arduino
VCC		5V
GND		GND
A0		Analog (A0)

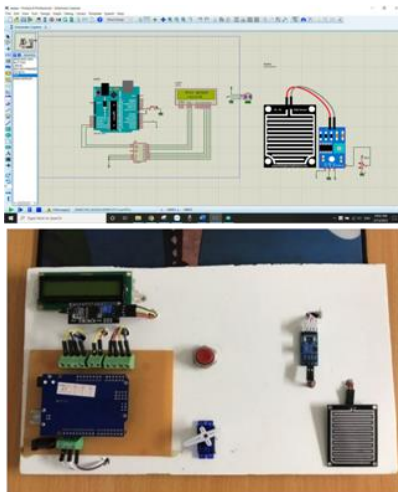
+) Chân VCC của cảm biến mưa kết nối với nguồn 5V của Arduino để cấp nguồn cho cảm biến.

+) AO của cảm biến mưa nối với chân A0 của Arduino để xác định độ lớn của giọt nước, bằng cách đưa vào ADC của VĐK.

+) Ta có thể điều chỉnh độ nhạy bằng biến trở.

2.3. Quy trình thử nghiệm

Các thiết bị chính được sử dụng trong quá trình thử nghiệm như bộ đổi nguồn, cảm biến đếm số người trên xe, màn hình hiển thị, bộ xử lý, rơ le cảnh báo, khoá cửa và khoá điện, nút reset khởi động lại mạch. Các trang thiết bị thử nghiệm được lắp đặt như thể hiện trên hình 4, sơ đồ mạch điện bố trí các cơ cấu trên hệ thống kết nối với bộ xử lý và cơ cấu chấp hành.



Hình 4. Sơ đồ trang thiết bị thử nghiệm trên ô tô

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả chế tạo mô hình và thử nghiệm

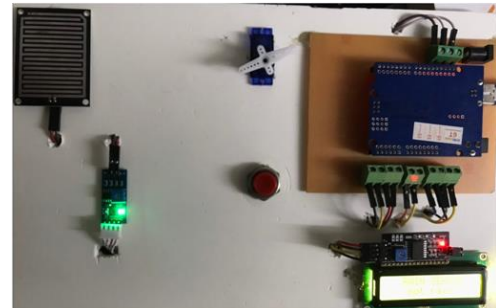
Kết quả chế tạo mô hình:

Thiết kế được mạch điều khiển động cơ quay khi có mưa và dừng lại khi không có mưa, thay đổi tốc độ theo lượng mưa. Khi mưa lượng mưa ít thì động cơ quay chậm và ngược lại. Đó là mô hình kết nối giữa cảm biến mưa, Arduino và động

cơ Servo và được nạp code thông qua cổng USB kết nối với máy tính.

Kết quả thử nghiệm:

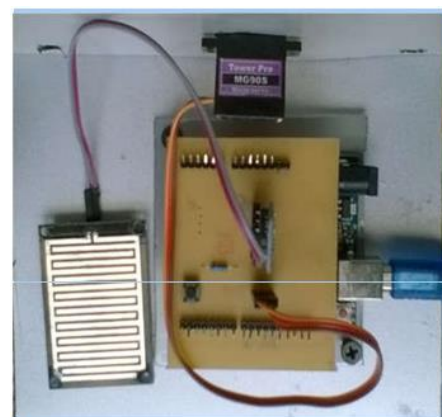
- Khi cấp nguồn điện vào mạch thì đèn sáng ở cụm nguồn, trên Arduino và trên cảm biến. Trên màn hình hiển thị “RAIN SENSOR” và sẽ hiển thị “not rain” hoặc “raining”



Hình 5. Mạch khi cấp nguồn

Khi có một lượng nước mưa nhất định xuất hiện trên cảm biến mưa, trên màn hình LCD sẽ hiển thị cho chúng ta thấy “raining”.

Ngược lại khi không có lượng nước mưa nào xuất hiện trên cảm biến, trên màn hình LCD sẽ hiển thị cho chúng ta thấy “not raining”.



Hình 6. Mạch kết nối sau khi hoàn chỉnh.

- Kết quả kết nối mạch và mô hình sản phẩm:

Thử nghiệm mạch điều khiển động cơ quay khi có mưa và dừng lại khi không có mưa, thay đổi tốc độ theo lượng mưa. Khi mưa lượng mưa ít thì động cơ quay chậm và ngược lại. Đó là mô hình kết nối giữa cảm biến mưa, Arduino và động cơ Servo và được nạp code thông qua cổng USB kết nối với máy tính.

3.2. Đánh giá thực nghiệm

Sau khi hoàn thành mạch thì mạch đã chạy đúng theo yêu cầu bài toán, qua đó chúng tôi rút ra được một số đánh giá sau:

Ưu điểm:

- Kết nối giữa các khối đơn giản.
- Do sử dụng Arduino làm vi điều khiển chính nên ngôn ngữ lập trình khá đơn giản và dễ hiểu.
- Nạp chương trình cho Arduino rất đơn giản chỉ cần kết nối với máy tính thông qua cổng USB có sẵn trên board Arduino, đồng thời ta cũng có thể hiển thị giá trị của cảm biến mưa trên máy tính để tiện theo dõi.
- Tiết kiệm năng lượng.

Nhược điểm:

- Do sử dụng loại cảm biến mưa thông thường nên không phù hợp trên ô tô thực tế vì loại cảm biến này cần phải tiếp xúc trực tiếp với nước mưa nên điều này tồn tại nhiều dẫn đến độ chính xác giảm và độ bền cũng giảm. Vì thế để ứng dụng mô hình này trên ô tô thực tế ta cần sử dụng cảm biến phản xạ quang để phát hiện mưa rơi mà không cần tiếp xúc trực tiếp với nước mưa.
- Khi mà lắp đặt hệ thống mới trên ô tô thì chi phí lắp đặt sẽ cao nên chúng tôi đưa ra hướng phát triển là trên ô tô cũ ta sẽ tận dụng kết cấu cơ khí, động cơ hiện có để giảm chi phí lắp đặt.

3.3. Sản phẩm đề tài sau khi hoàn thiện**Giới thiệu mô hình:**

Để có thể thiết lập lên các bài tập thực hành trong hệ thống gạt mưa - rửa kính nhằm đáp ứng mục tiêu đã đặt ra của đề tài như: Giúp người học hiểu được cấu tạo chung của hệ thống gạt mưa - rửa kính, hiểu được nguyên lý hoạt động, cách xác định các chân giắc của các cụm chi tiết từ đó có thể nhận biết được các triệu chứng hư hỏng và phương pháp kiểm tra sửa chữa. Sau quá trình tìm hiểu, nghiên cứu chúng tôi đã thiết kế mô hình hệ thống gạt mưa - rửa kính có thể đáp ứng được yêu cầu đó

Ưu điểm:

Hệ thống có thể tự động điều khiển cơ cấu chấp hành motor gạt mưa mà không cần tới tác động của người lái;

Có thể sử dụng nguồn độc lập hoặc sử dụng nguồn ắc quy của xe ô tô;

Nhỏ gọn và dễ lắp đặt nếu mang đi lắp đặt thực tế trên xe.

Các cụm chi tiết được bố trí trên mô hình bao gồm:

- Cụm chi tiết hệ thống gạt nước trước
- Cụm chi tiết của hệ thống gạt nước sau
- Tổng thể mô hình đã hoàn thiện

3.4. Hướng phát triển của đề tài:

Đề tài tuy đã hoàn thành xong, nhưng vẫn còn một số điểm hạn chế và chưa tối ưu. Vì vậy hướng phát triển của chúng tôi trong tương lai đó là đưa ra các phương án làm tối ưu hệ thống.

4. KẾT LUẬN

Trên cơ sở nghiên cứu tổng quan đã vận dụng trong việc lựa chọn thiết bị, xây dựng mô hình, thiết kế sản phẩm, cách thức kết nối. Thiết kế hoàn thiện giao diện điều khiển hệ thống gạt mưa tự động trên ô tô. Đảm bảo tính kinh tế, phù hợp nhu cầu và hiệu quả an toàn.

Mô hình đảm bảo yêu cầu phục vụ giảng viên và sinh viên trong quá trình thực hành các học phần chuyên ngành CNKT ô tô - Module “Gạt nước tự động” hoạt động song song với mạch điều khiển hệ thống gạt nước bình thường.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được thực hiện bởi sự hỗ trợ kinh phí từ đề tài cấp Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì.

Tài liệu tham khảo

1. Đỗ Văn Dũng (2021), *Hệ thống điện và điện tử trên ô tô hiện đại - hệ thống điện động cơ*, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia TP. Hồ Chí Minh.
2. Châu Ngọc Thạch, Nguyễn Thành Trí (2009), *Kỹ thuật sửa chữa hệ thống điện trên xe ô tô*, Nhà xuất bản Trẻ.
3. Phạm Ngọc Dương (2013), *Nghiên cứu đặc điểm của hệ thống gạt mưa - rửa kính, thiết lập các bài tập thực hành và thí nghiệm trên mô hình hệ thống gạt mưa - rửa kính*, Luận văn tốt nghiệp, Trường Đại học Sư phạm kỹ thuật Hưng Yên.
4. Bùi Quốc Việt, Trương Anh Tuấn, Đinh Thế Linh, Ngô Văn Hiệp, Bùi Văn Chinh (2022), “Nghiên cứu chế tạo hệ thống gạt mưa tự động trên ô tô”, *Tập san sinh viên nghiên cứu khoa học*, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội, 12, 156 - 159.
5. <http://www.freepdfmanual.com/>.

NGHIÊN CỨU HỆ XÚC TÁC DỊ HỢP THỂ HỆ MỚI CHO QUÁ TRÌNH TỔNG HỢP
2,2',6,6'-TETRA-BUTYL-4,4'-DIHYDROXYBIPHENYL

Bùi Đình Nhi*, Minh Thị Thảo

Khoa Công nghệ Hoá học và Môi trường, Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì

*Email: nhibd@vui.edu.vn

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, một hệ xúc tác dị hợp thể hệ mới đã được chế tạo ứng dụng vào trong quá trình tổng hợp 2,2',6,6'-tetra-tert-butyl-4,4'-dihydroxybiphenyl. Quá trình hình thành và tính chất của hệ xúc tác đã được chứng minh bằng thực nghiệm và phương pháp SEM-EDS. Lớp phenolat kỵ nước và lớp màng phủ phenolat-titan đối với AHC và AHCTi đã được hình thành giúp tăng độ bền của hệ xúc tác. Kết quả cũng đã chứng minh hệ xúc tác dị hợp mới không bị thay đổi hoạt tính trong quá trình tổng hợp 2,2',6,6'-tetra-tert-butyl-4,4'-dihydroxybiphenyl.

Từ khóa: xúc tác, dị hợp, AHCTi, BP-264

RESEARCH ON A NEW HETEROGENEOUS CATALYST FOR THE SYNTHESIS
OF 2,2',6,6'-TETRA-BUTYL-4,4'-DIHYDROXYBIPHENYL

Abstract:

In this study, a new heterogeneous catalytic system was created for application in the synthesis of 2,2',6,6'-tetra-tert-butyl-4,4'-dihydroxybiphenyl. The formation process and properties of the catalytic system have been proven by experiments and SEM-EDS method. A hydrophobic phenolate layer and a phenolate-titanium coating layer for AHC and AHCTi have been formed to help increase the durability of the catalytic system. The results also demonstrated that the new heterogeneous catalytic system had no change in activity during the synthesis of 2,2',6,6'-tetra-tert-butyl-4,4'-dihydroxybiphenyl.

Keywords: catalyst, heterogeneous, AHCTi, BP-264

1. MỞ ĐẦU

2,2',6,6'-tetra-tert-butyl-4,4'-dihydroxybiphenyl (BP-264) là một chất chống oxy hóa đã được nghiên cứu trong mô hình phòng thí nghiệm để tăng cường tính chất của nhiều loại cao su tổng hợp (isoprene SKI-3, cao su butyl, cao su butadiene), polyme (polyetylen, polypropylen), trong nhiên liệu diesel và trong cả y học [1-5].

Hiện nay theo kết quả của các công trình đã nghiên cứu và công bố, để tổng hợp nên BP-264 có hai phương pháp: quá trình một giai đoạn và quá trình hai giai đoạn. Tổng quan về các phương pháp tổng hợp BP-264 một giai đoạn [6-9] có thể đưa đến kết luận là các phương pháp này khó đạt đến hiệu suất cao, đi kèm theo đó là tạo ra sản phẩm phụ và phản ứng thường kéo dài. Trong khi đó, quá trình tổng hợp BP-264 hai giai đoạn [10-12] có hiệu suất tổng hợp cao, đồng thời cũng ít tốn năng lượng hơn so với quá trình một giai đoạn. Tuy nhiên có nhược điểm là thời gian phản

ứng vẫn còn dài và xúc tác khó tách hoàn toàn ra khỏi sản phẩm.

Theo kết quả từ nhiều nghiên cứu đã chỉ ra rằng, các chất xúc tác có hoạt tính kiềm có hiệu quả hơn hẳn trong quá trình tổng hợp các BP-264, cho phép tăng hiệu suất thu hồi sản phẩm có thể lên đến 98% [13]. Tuy nhiên nhược điểm khi sử dụng các chất xúc tác có hoạt tính kiềm ở dạng rắn trong quá trình tổng hợp BP-264 là chúng sẽ bị phân rã dần dần và bị hấp thu bởi dung dịch phản ứng, tức là chúng dần dần chuyển trạng thái từ xúc tác dị hợp sang xúc tác đồng hợp dẫn đến làm giảm hoạt tính xúc tác và khó loại bỏ ra khỏi sản phẩm thu hồi. Phương pháp tối ưu được đưa ra là tạo ra một lớp bảo vệ kỵ nước trên bề mặt của các hạt xúc tác kiềm rắn, ngăn chặn sự tiếp xúc của chúng với dung dịch phản ứng [14].

Mục tiêu của nghiên cứu này là tổng hợp được chất xúc tác dị hợp mới có được độ bền cao, có khả năng tăng cường hiệu suất cũng như độ tinh sạch sản phẩm của quá trình tổng hợp.

2. THỰC NGHIỆM

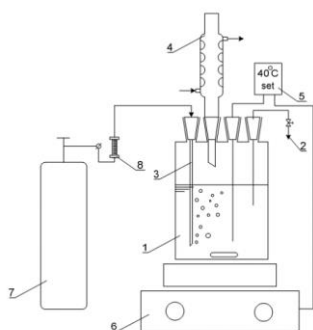
2.1. Nguyên liệu và hóa chất

Các hóa chất 2,6-di-tert-butylphenol, hydroquinone, diphenolquinone, 1,4-benzoquinone, dimethyl sulfoxide, dimethyl sulfone được cung cấp từ hãng Sigma-Aldrich. Các hóa chất còn lại như decan, toluen, NaOH, KOH, TiO₂, O₂ kỹ thuật, Ar kỹ thuật... là các hóa chất tinh khiết (Trung Quốc) được sử dụng không cần qua tinh chế lại.

2.2. Hệ thống phản ứng theo chu kỳ với áp suất khí quyển

Hệ thống oxy theo chu kỳ với áp suất khí quyển được cấu tạo theo sơ đồ Hình 1. Trong đó bình phản ứng là bình thủy tinh hình trụ (1) thể tích 250 ml được trang bị một bộ lấy mẫu (2), một ống cấp khí (3), hệ thống sinh hàn (4), hệ thống điều khiển nhiệt độ EKT Hei-Con (5). Việc gia nhiệt và khuấy hỗn hợp phản ứng trong bình phản ứng được thực hiện bởi máy khuấy từ MR Hei-Standard từ Heildolf (6).

Khí được cung cấp cho bình phản ứng từ một bình chứa (7), tốc độ dòng khí được điều chỉnh bởi van và thiết bị đo lưu lượng (8).



Hình 1: Hệ thống phản ứng với áp suất khí quyển

2.3. Tổng hợp chất xúc tác AHC (Alkaline heterogeneous catalyst)

Việc tổng hợp chất xúc tác AHC được thực hiện trong bình phản ứng Hình 1: đưa vào 50 ml Decan, 10 g NaOH rắn. Hỗn hợp phản ứng được khuấy trộn trên máy khuấy từ, tăng nhiệt độ dung dịch đến giá trị ~ 100°C. Khi đạt được nhiệt độ cần thiết, thêm vào bình phản ứng 5 g monophenol (đây là thời điểm được xem là bắt đầu). Phản ứng diễn ra với nhiệt độ cần thiết, thời gian > 30 phút. Nước thoát ra trong quá trình phản ứng được đưa ra ngoài, kết thúc quá trình ngừng khuấy trộn và gia nhiệt. Hoạt tính của chất xúc tác được xác định trong phản ứng tổng hợp BP-264.

2.4. Tổng hợp chất xúc tác AHCMe (Alkaline heterogeneous catalyst of Metal)

Với việc tổng hợp chất xúc tác AHCMe được thực hiện trong bình phản ứng Hình 1: đưa vào 50 ml Decan, 10 g NaOH rắn, 1 g TiO₂. Hỗn hợp phản ứng được khuấy trộn trên máy khuấy từ, tăng nhiệt độ dung dịch đến giá trị ~100°C. Khi đạt được nhiệt độ cần thiết, thêm vào bình phản ứng 5 g monophenol (đây là thời điểm được xem là bắt đầu). Phản ứng diễn ra với nhiệt độ cần thiết, thời gian >30 phút. Nước thoát ra trong quá trình phản ứng được đưa ra ngoài, kết thúc quá trình ngừng khuấy trộn và gia nhiệt. Hoạt tính của chất xúc tác được xác định trong phản ứng tổng hợp BP-264.

2.5. Đánh giá hoạt tính xúc tác

Hoạt tính của chất xúc tác được xác định trong phản ứng tổng hợp BP-264. Cho vào bình phản ứng (Hình 1) 50 ml Toluene và 0,25 g xúc tác. Thổi khí Argon từ bình, bật khuấy từ với vận tốc 1400 vòng/phút. Khi đạt được nhiệt độ cần thiết (~170°C) thêm vào bình 7,5 g monophenol và 5,0 g diphenolquinone, đây được xem là thời điểm đầu phản ứng. Thời gian phản ứng >120 phút. Kết thúc thí nghiệm giảm nhiệt độ đến 70°C, sản phẩm được tách ra khỏi chất xúc tác, được kết tinh và lọc và sấy khô. Chất xúc tác đã sử dụng được rửa sạch bằng toluene và sấy khô trước khi bắt đầu thí nghiệm tiếp theo.

2.6. Phương pháp phân tích thành phần xúc tác

Phân tích chất xúc tác bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) kết hợp với đầu thu phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) được thực hiện trên hệ thống JSM-IT200-AZtecOne.

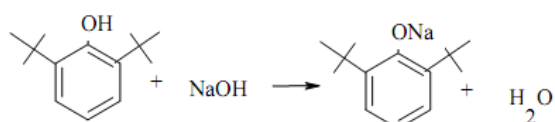
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng của chất xúc tác AHC

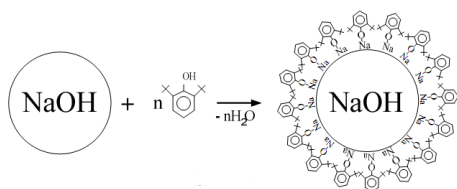
Như đã nói ở trên hydroxit của các kim loại kiềm ở dạng rắn có hiệu quả cao trong việc tổng hợp BP-264. Tuy nhiên nhược điểm của chúng là bị phân rã dần dần và bị hấp thu bởi dung dịch phản ứng, tức là chúng dần dần chuyển trạng thái từ xúc tác dị hợp sang xúc tác đồng hợp dẫn đến làm giảm hoạt tính xúc tác và khó loại bỏ ra khỏi sản phẩm thu hồi. Do đó hướng nghiên cứu được các nhà khoa học quan tâm đó là phương pháp để làm tăng độ bền của xúc tác kiềm, làm cho chúng không bị phân rã bởi dung dịch phản ứng, bảo vệ

trạng thái xúc tác dị hợp và có thể tách hoàn toàn ra khỏi sản phẩm. Phương pháp được đưa ra là tạo ra một lớp bảo vệ kỵ nước trên bề mặt của các hạt xúc tác kiềm rắn, ngăn chặn sự tiếp xúc của chúng với dung dịch phản ứng.

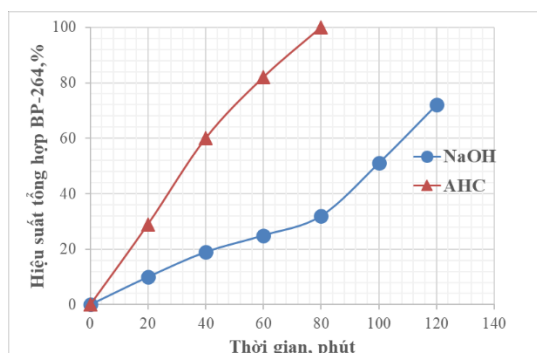
Quá trình tạo lớp bảo vệ kỵ nước được diễn ra khi cho hydroxit kim loại kiềm vào trong môi trường hydrocacbon khan với nhiệt độ cao hơn nhiệt độ sôi của nước ($>100^{\circ}\text{C}$) với sự khuấy trộn mạnh mẽ cùng với monophenol. Khi đó monophenol sẽ phản ứng với phân tử hydroxit kim loại theo phản ứng sau:



Phenolat kim loại kiềm tạo thành sở hữu tính chất bề mặt và định hướng không gian khi quay các nhóm kỵ nước hướng về phía dung môi, do đó ngăn chặn sự tiếp cận của các phân tử nước với các phân tử chất kiềm nằm bên trong. Nước được giải phóng trong quá trình hình thành phenolat dễ dàng được cho bay hơi từ dung môi khi nhiệt độ phản ứng $>100^{\circ}\text{C}$. Quá trình hình thành lớp phenolat kỵ nước của chất xúc tác AHC như sau:



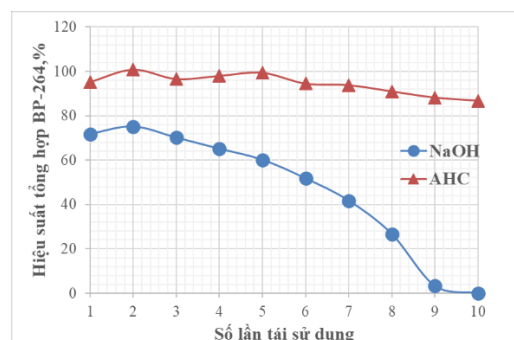
Bằng thực nghiệm đã chứng minh được rằng chất xúc tác AHC hình thành theo phương pháp trên sở hữu hoạt tính cao hơn trong phản ứng tổng hợp BP-264 khi so sánh với natri hydroxit rắn (Hình 2).



Hình 2: Hiệu suất tổng hợp BP-264 với sự có mặt của AHC và NaOH rắn

Kết quả thực nghiệm cho thấy xúc tác bởi AHC giúp tăng tốc quá trình tổng hợp BP-264, chỉ sau

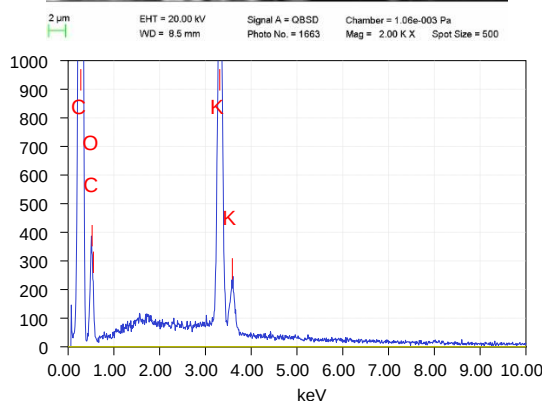
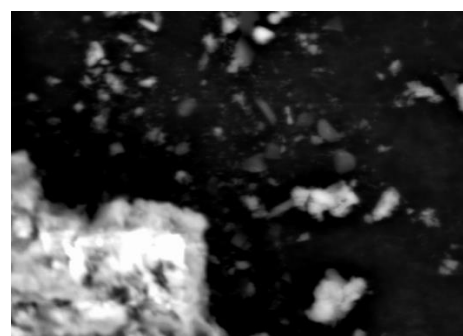
60 phút hiệu suất tổng hợp gần như đã đạt 100%. Còn khi có mặt của hạt NaOH rắn thì sau 120 phút hiệu suất tổng hợp mới chỉ đạt khoảng 75%.



Hình 3: So sánh độ ổn định xúc tác của NaOH rắn và AHC

Nghiên cứu so sánh độ bền làm việc của NaOH rắn và chất xúc tác AHC trong quá trình tổng hợp BP-264 cho thấy rằng NaOH rắn sẽ dần dần bị hòa tan và nhanh chóng giảm hoạt tính xúc tác khi được tái sử dụng. Kết quả nhận được đã chứng thực rằng lớp phenolat natri hình thành trong xúc tác AHC, giúp chúng ổn định sau 10 lần tái sử dụng, hoạt tính xúc tác của AHC chỉ giảm khoảng 10% (Hình 3).

Để khẳng định rõ hơn về sự có mặt của lớp vỏ hữu cơ kỵ nước bao phủ xung quanh bề mặt của hạt hydroxit kiềm rắn thì phương pháp SEM-EDX được tiến hành để xác định thành phần các nguyên tố trên bề mặt chất xúc tác AHC (Hình 4).

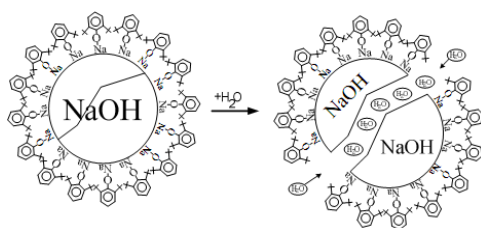


Hình 4: Kết quả SEM-EDX của chất xúc tác AHC

Kết quả SEM-EDX bề mặt của AHC cho thấy chất xúc tác được bao phủ bởi một màng mỏng. Thành phần của màng mỏng này như sau: C 64,08%, K 13,21%, O 22,36% và tạp chất 0,35% theo khối lượng nguyên tử. Sự xuất hiện của một lượng đáng kể cacbon trên bề mặt AHC chứng minh sự hiện diện của lớp hydrocarbon bao phủ xung quanh hạt hydroxit kiềm rắn.

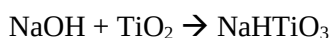
3.2. Đặc trưng của chất xúc tác AHCTi

Mặc dù chất xúc tác AHC bảo vệ hoạt tính của mình khá lâu, có thể sử dụng lặp đi lặp lại (trong 10 chu kỳ), tuy nhiên theo thời gian khả năng kết tủa của nó lại bị giảm dần do kích thước các hạt xúc tác bị suy giảm, dẫn đến khó khăn cho việc loại bỏ ra khỏi sản phẩm. Điều này có thể được giải thích bằng sự phá hủy cơ học của chất xúc tác AHC thành các hạt nhỏ hơn theo sơ đồ sau:

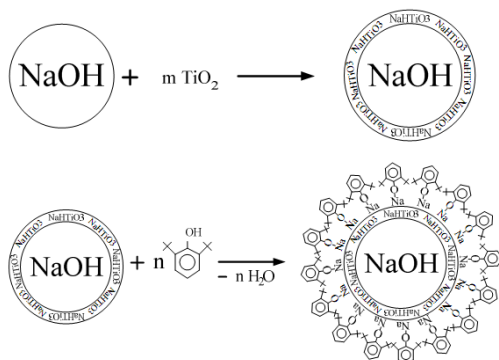


Khi chất xúc tác AHC bị phá vỡ thì hoạt tính xúc tác của chúng nhanh chóng bị suy giảm do nó không còn được bảo vệ hoàn toàn bởi lớp phenolat kỵ nước.

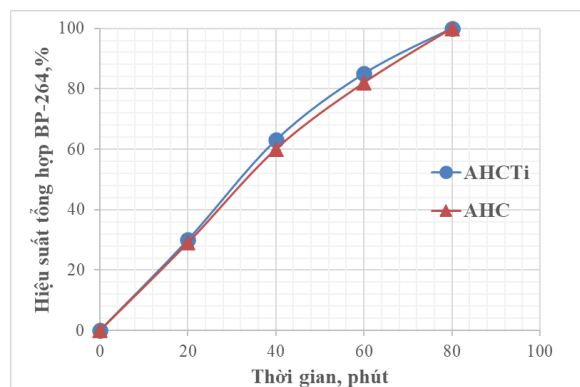
Titan oxide có khả năng phản ứng với kiềm để tạo thành lớp màng bền vững không tan vào trong nước và dung môi hữu cơ:



Do đó có thể giả định rằng tiền xử lý hạt kiềm rắn với TiO_2 có thể làm tăng độ bền của xúc tác AHC. Quá trình hình thành xúc tác AHCTi như sau:



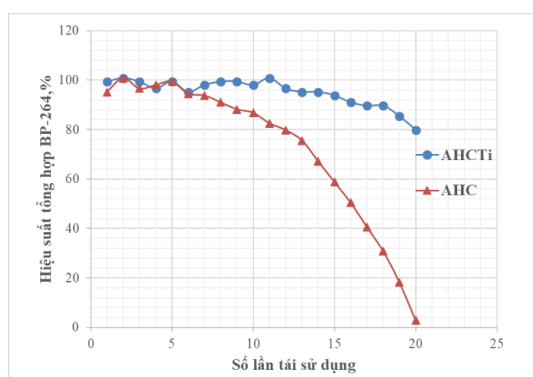
So sánh hoạt tính xúc tác của AHC với AHCTi chỉ ra rằng biến tính bằng TiO_2 không ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác của AHC (Hình 5).



Hình 5: Hoạt tính xúc tác của AHC và AHCTi

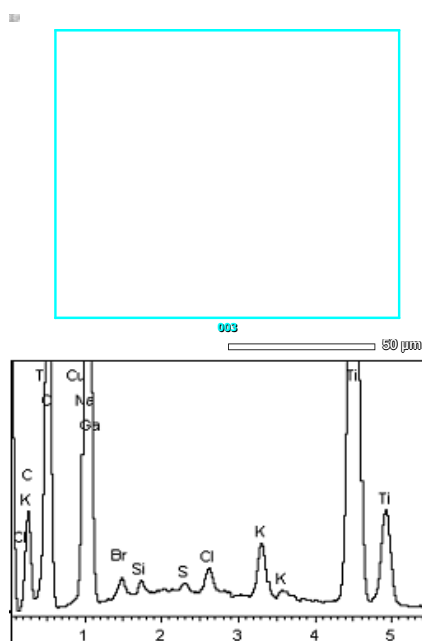
Mặc dù không có sự thay đổi nhiều trong hoạt tính xúc tác của AHC và AHCTi nhưng chất xúc tác khi được tiền xử lý bằng TiO_2 cho độ bền vững cao hơn khi nó khó bị phá hủy hơn do đó có thể giữ ổn định hoạt tính xúc tác được lâu hơn và dễ dàng tách ra khỏi sản phẩm hơn so với AHC (Hình 6).

Dựa vào kết quả Hình 6 có thể thấy rằng ban đầu hoạt tính xúc tác của AHC và AHCTi không có nhiều thay đổi, tuy nhiên khi được tái sử dụng nhiều lần đến chu kỳ thứ 8 thì chất xúc tác AHC bắt đầu bị phá hủy dẫn đến hoạt tính xúc tác sau đó giảm mạnh ở các chu kỳ tiếp theo. Tuy nhiên, chất xúc tác AHCTi vẫn còn duy trì sự ổn định hoạt tính xúc tác đến chu kỳ thứ 18, khi đó vận tốc phản ứng mới bắt đầu bị suy giảm. Kết quả trên cũng chứng minh là TiO_2 không tham gia làm tăng hoạt tính của xúc tác mà chỉ có nhiệm vụ tạo bộ xương giúp cho lớp màng phenolat kỵ nước bao phủ bên ngoài hạt kiềm rắn được thêm bền vững.



Hình 6: Độ ổn định xúc tác của AHC và AHCTi

Phân tích thành phần các nguyên tố trên bề mặt chất xúc tác AHCTi cho kết quả là C 55,56%, O 30,25%, Na 11,96%, Ti 2,12%, tạp chất 0,11% (Hình 7). Như vậy sự có mặt của Ti và C đã chứng minh sự hình lớp màng bảo vệ phenolat-titan cho chất xúc tác AHCTi.



Hình 7. Kết quả SEM-EDX bề mặt chất xúc tác AHCTi

4. KẾT LUẬN

Hệ xúc tác mới AHC và AHCTi đã được tổng hợp thành công. Các kết quả nghiên cứu đã chứng minh sự hình thành lớp phenolat kỵ nước và lớp màng phủ bảo vệ phenolat-titan đối với AHC và AHCTi. Các chất xúc tác được tổng hợp có độ bền cao, đồng thời hiệu quả trong quá trình tổng hợp BP-264.

Lời cảm ơn

Nhóm tác giả xin gửi lời cảm ơn đến Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì đã tạo điều kiện để thực hiện nghiên cứu này.

Tài liệu tham khảo

1. F. Siedenbiedel and J. C. Tiller (2012), "Antimicrobial polymers in solution and on surfaces: overview and functional principles," *Polymers*, 4(1), 46–71.
2. A. Telcian, M. D. Hussien, M. C. Chifiriuc et al (2017), "Assessment of the anti-biofilm activity and biocompatibility of novel PE and PVC polymers," *Romanian Biotechnological Letters*, 22(5), 12997–13004.
3. K.-S. Huang, C.-H. Yang, S.-L. Huang, C.-Y. Chen, Y.-Y. Lu, and Y.-S. Lin (2016), "Recent advances in antimicrobial polymers: a mini-review," *International Journal of Molecular Sciences*, 17 (9), Article ID 1578.
4. M. R. E. Santos, A. C. Fonseca, P. V. Mendonça et al (2016), "Recent developments in

- antimicrobial polymers: a review," *Materials*, 9(7), Article ID 599.
5. Y.-T. Hung, L. A. McLandsborough, J. M. Goddard, and L. J. Bastarrachea (2018), "Antimicrobial polymer coatings with efficacy against pathogenic and spoilage microorganisms," *LWT*, 97, 546–554.
6. P. Pham, S. Oliver, and C. Boyer (2023), "Design of antimicrobial polymers," *Macromolecular Chemistry and Physics*, 224(3), Article ID 2200226.
7. J. M. Zuniga and A. Cortes (2020), "The role of additive manufacturing and antimicrobial polymers in the COVID-19 pandemic," *Expert Review of Medical Devices*, 17(6), 477–481.
8. F. Pietsch, A. J. O'Neill, A. Ivask et al (2020), "Selection of resistance by antimicrobial coatings in the healthcare setting," *Journal of Hospital Infection*, 106(1), 115–125.
9. D. Aslanidou and I. Karapanagiotis (2018), "Superhydrophobic, superoleophobic and antimicrobial coatings for the protection of silk textiles," *Coatings*, 8(3), Article ID 101.
10. S. Gupta and Y. Malgar Puttaiahgowda (2022), "N-vinylpyrrolidone antimicrobial polymers: current trends and emerging perspectives," *European Polymer Journal*, 180, Article ID 111590.
11. M. M. Thandu, G. Rossi, D. Goi et al., (2021), "Synthesis, characterization, and photodynamic activity of new antimicrobial PVC based composite materials," *European Polymer Journal*, 160, Article ID 110805.
12. M. E. Villanueva, J. A. González, E. Rodríguez-Castellón, S. Teves, and G. J. Copello (2016), "Antimicrobial surface functionalization of PVC by a guanidine based antimicrobial polymer," *Materials Science and Engineering: C*, 67, 214–220.
13. M. Palencia, T. A. Lerma, and N. Afanasjeva (2019), "Antibacterial cationic poly(vinyl chloride) as an approach for in situ pathogen-inactivation by surface contact with biomedical materials," *European Polymer Journal*, 115, 212–220.
14. C. G. Feit, M. K. Chug, and E. J. Brisbois (2019), "Development of S-nitroso-N-acetylpenicillamine impregnated medical grade polyvinyl chloride for antimicrobial medical device interfaces," *ACS Applied Bio Materials*, 2(10), 4335–4345.

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA THỜI GIAN LƯU THỦY LỰC VÀ NỒNG ĐỘ SINH KHỐI TỚI QUÁ TRÌNH XỬ LÝ NƯỚC RỈ RÁC BẰNG CÔNG NGHỆ AO-MBR

Đỗ Huyền Trang, Trần Thị Thanh Thảo, Nguyễn Thị Hiền*

Khoa Công nghệ Hóa học và Môi trường, Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì

*Email: hienhcvui@gmail.com

Tóm tắt:

Nghiên cứu này được thực hiện để đánh giá những ảnh hưởng của các yếu tố như HRT, MLSS và nồng độ DO tới hoạt động của bể sinh học màng (MBR) trong quá trình xử lý nước rỉ rác. Nước rỉ rác sau quá trình tiền xử lý có nồng độ COD từ 1112 - 1456 mg/l, tỷ lệ BOD₅/COD: 0,52 - 0,45, nồng độ NH₄⁺: 600 - 750 mg/l. Nồng độ các chất hữu cơ, nitơ trong dòng thấm được sử dụng để đánh giá hiệu quả xử lý. Khi HRT tăng từ 4 tới 24 giờ, hiệu quả xử lý COD, NH₃-N và BOD₅ tăng. Các kết quả nghiên cứu cho thấy giá trị các thông số HRT từ 16 - 24 giờ và nồng độ MLSS từ 8000 - 9000 mg/l là tối ưu cho quá trình xử lý nước rỉ rác bằng MBR.

Từ khóa: MBR, nước rỉ rác, xử lý nước rỉ rác

RESEARCH EFFECTS OF HYDRAULIC RETENTION TIME AND BIOMASS CONCENTRATION ON TREATMENT OF LANDFILL LEACHATE BY AO-MBR TECHNOLOGY

Abstract:

This study was conducted to investigate the effects of factors include HRT, MLSS concentration on the performance of membrane bioreactor (MBR) for landfill leachate treatment. The leachate was pretreated by physiochemical processes before coming to AO-MBR. The composition of pretreated leachate was characterized: COD concentration of 1112 - 1456 mg/l, BOD₅/COD ratio of 0.52 - 0.45 and NH₄⁺ of 600 - 750 mg/l, TP of 26.2 - 35.1 mg/l. The concentrations of organic and nitrogen in permeate flow was studied to investigate the treatment efficiency. The increase of HRT from 4h to 24h has led to the increase of treatment efficiencies of COD, NH₃-N and BOD₅. From the research results, it was included that the optimum operational parameters for treatment of leachate by MBR was as follows HRT:16 - 24 h, MLSS: 8000-9000 mg/l.

Keywords: MBR, landfill leachate, treatment of landfill leachate

1. GIỚI THIỆU

Nước rỉ rác là nước thải phức tạp với những thay đổi đáng chú ý cả về chất và lượng. Nhìn chung, nước rỉ rác thường chứa các chất ô nhiễm hữu cơ cao, được thể hiện qua các thông số như nhu cầu oxy hóa học (COD) và nhu cầu oxy sinh hóa (BOD), và nồng độ amoni cao. Nhiều phương pháp xử lý sinh học đã được ứng dụng trong xử lý nước rỉ rác. Các quá trình xử lý sinh học riêng lẻ đều không đạt được hiệu quả xử lý cao [1,2].

Một hệ thống MBR có thể được xem như một hệ thống bùn hoạt tính thông thường với quá trình lọc màng hiệu quả có kích thước lỗ rất nhỏ (< 0.1µm) [3]. Nó thay thế bậc thứ hai trong quy trình xử lý nước thải thông thường (lắng trọng lực), nước đầu ra có chất lượng tốt hơn, trong khi có thể giảm thể tích bể phản ứng và diện tích mặt bằng, với khả năng hoạt động tại mức chất rắn lơ

lửng bay hơi trong hỗn hợp (MLVSS) trong khoảng từ 8000 và 12000 mg/l so với 2000 - 3000 mg/l trong hệ thống bùn hoạt tính thông thường [4].

Mục đích của nghiên cứu này là đánh giá ảnh hưởng của các thông số động học như HRT, MLSS tới hoạt động của hệ thống AO-MBR, từ đó lựa chọn các điều kiện hoạt động tối ưu cho hệ thống trong quá trình xử lý nước rỉ rác.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu và hóa chất

Hóa chất: NaOH 20N, H₃PO₄ 85%, MgCl₂.6H₂O (500g/l), PAC (100 g/l), PAA (10 mg/ml), H₂SO₄ 98%, Ure (NH₂)₂CO (110 g/l), K₂HPO₄ (54 g/l) hoặc KH₂PO₄ (30 g/l), sắt citrat (0,25 g/l) và MgSO₄ (110 g/l).

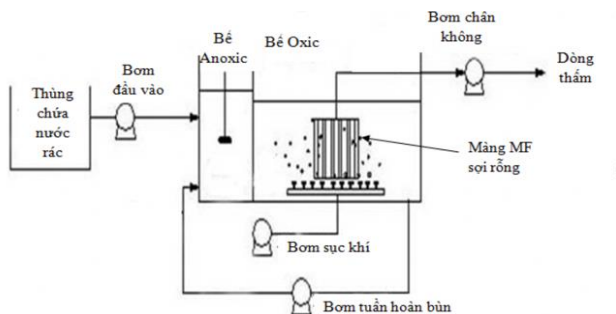
Nước rỉ rác được lấy từ bãi chôn lấp chất thải rắn Kiều Ky, nằm tại xã Kiều Ky, huyện Gia Lâm, Hà Nội.

2.2. Thiết bị và phương pháp phân tích

Oxy hòa tan (DO), giá trị pH, nhiệt độ nước đầu vào, dòng thấm (nước ra) được đo hàng ngày bằng các thiết bị đo di động. Nước cũng được lấy mẫu từ 2 đến 3 lần mỗi tuần và được phân tích những thông số: nhu cầu oxy hóa học (COD), nito dạng amoni ($\text{NH}_4\text{-N}$), BOD_5 , oxy hòa tan, nhiệt độ và pH. Các thông số COD, $\text{NH}_4\text{-N}$, BOD_5 , MLSS tương ứng được phân tích theo TCVN 6491:1999, TCVN 6302-97, TCVN 6001-1: 2008 và TCVN 6625: 2000.

2.3. Hệ thống A/O – MBR

Hình 1 chỉ ra sơ đồ cấu tạo của bể phản ứng A/O – MBR. Bể lọc sinh học màng nhúng chìm (iMBR) có thể tích làm việc 45 lít, gồm 3 bộ phận chính: ngăn thiếu khí (Anoxic) có thể tích 15 lít, ngăn hiếu khí (Oxic) có thể tích 30 lít.



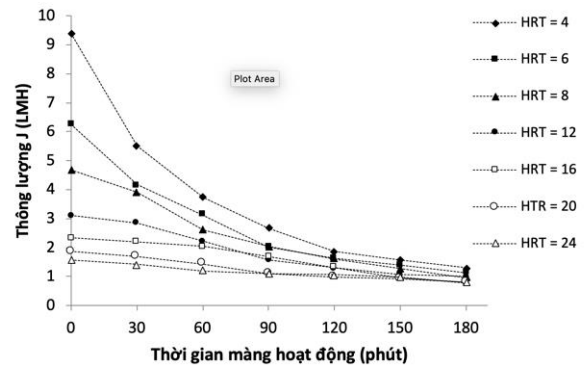
Hình 1: Sơ đồ cấu tạo của hệ thống bể phản ứng sinh học AO – MBR

Thí nghiệm đánh giá ảnh hưởng của thời gian lưu thủy lực được tiến hành với hàm lượng bùn, tuần hoàn bùn tối ưu cố định, thay đổi thời gian lưu nước HRT: 4; 6; 8; 12; 16; 20 và 24h. Tiến hành khảo sát tìm ra hàm lượng bùn tối ưu trong ngăn oxic bằng cách chạy hệ thống với thời gian lưu 8h, tuần hoàn bùn 100% và thay đổi hàm lượng bùn: 6500; 7500; 8500; 9500; 10500 và 11500 mg/l.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

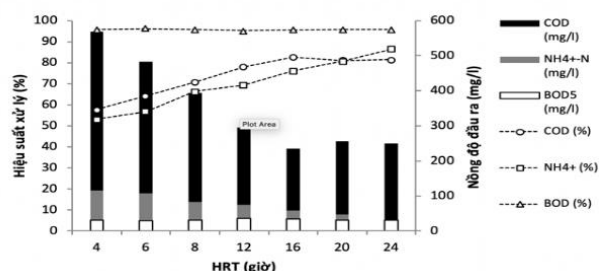
3.1. Ảnh hưởng của HRT tới hiệu quả xử lý của hệ thống

Thông lượng là một trong những yếu tố quan trọng để kiểm soát sự tắc màng, vì vậy lựa chọn thông lượng dòng thấm thích hợp là một bước cần thiết để tăng hiệu quả hoạt động của màng.



Hình 2: Sự thay đổi thông lượng theo thời gian tại các HRT khác nhau

Hình 2 thể hiện sự thay đổi của thông lượng dòng thấm qua màng tại các HRT khác nhau. Thông lượng hoạt động ban đầu tại các HRT từ 4-6 giờ khá cao, đạt 9,37 LMH tại HRT = 4 giờ và 6,25 LMH tại HRT = 6 giờ. Tuy nhiên, các giá trị này giảm mạnh trong suốt 180 phút hoạt động liên tục. Trong khi đó tại các HRT cao, từ 12 giờ tới 24 giờ, thông lượng hoạt động ban đầu khá thấp, chỉ từ 1,87 tới 3,12 LMH, tuy nhiên sau 180 phút hoạt động, các giá trị thông lượng không giảm mạnh như tại các HRT thấp, giảm dần xuống khoảng 0,8 - 1,1 LMH. Các kết quả chỉ ra rằng, tại các thông lượng dòng thấm càng lớn khả năng gây tắc màng càng lớn. Johir và nnk. (2012) cũng ghi nhận rằng thông lượng dòng thấp hơn (20 LMH), sinh ra lượng nước lớn hơn 75 - 90 lần so với tại thông lượng cao (40 LMH) ở tốc độ sục khí như nhau [1].



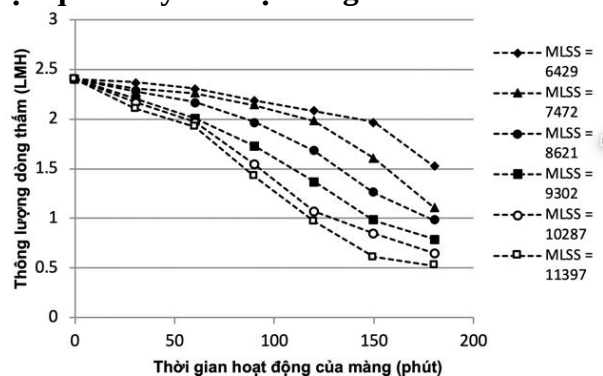
Hình 3: Hiệu suất xử lý các thông số ô nhiễm tại các HRT khác nhau

Từ hình 3 có thể thấy rằng khi HRT thay đổi từ 4 tới 24 giờ, nồng độ COD và NH_4^+ trong dòng thấm giảm rõ rệt, tương ứng 569 - 235 mg/l và 115,2 - 33,7 mg/l. Hiệu suất xử lý COD tăng dần, đạt cao nhất tại 82,5% tại HRT = 16 giờ và không tiếp tục tăng tại các HRT >16 giờ. Sau 16 giờ, hiệu quả loại bỏ COD giảm nhẹ và ổn định mức khoảng 81%. Nồng độ COD tương đối cao tại các HRT dưới 8 giờ, kết quả có thể là bởi sự có mặt của các hợp chất khó phân hủy sinh học trong

nước rác, những hợp chất này không thể được loại bỏ chỉ bằng hệ thống MBR trong thời gian ngắn.

Trong một số nghiên cứu đã chỉ ra rằng hiệu quả xử lý COD với thời gian lưu 16 và 24 giờ lần lượt đạt từ 60 - 66% và 72 - 76% [6]. Aloiu và nkk đã sử dụng MBR để xử lý nước rỉ rác già ($BOD/COD < 0,2$) với nồng độ amoni cao (100 - 2800 mg/l), nồng độ amoni trong nước đầu ra giảm còn khoảng 100 mg/l với HRT từ 2 tới 3 ngày [3]. Kết quả khảo sát cho thấy HRT = 16 - 24 giờ là tối ưu cho quá trình xử lý.

3.2. Ảnh hưởng của nồng độ bùn (MLSS) tới hiệu quả xử lý của hệ thống



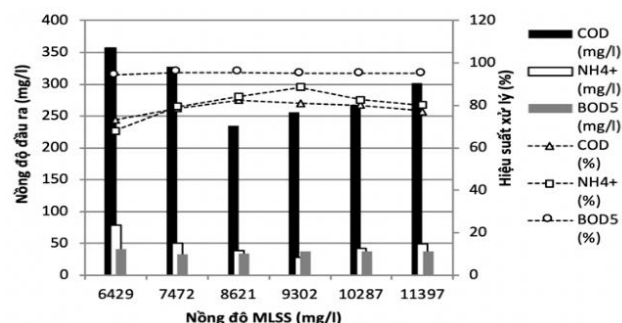
Hình 4: Sự thay đổi thông lượng theo thời gian tại các MLSS khác nhau.

Hình 4 thể hiện sự thay đổi thông lượng theo thời gian tại các nồng độ MLSS khác nhau. Thông lượng dòng thấm giảm nhanh khi hàm lượng MLSS từ 9302 - 11379 mg/l, từ 2,4 LML xuống chỉ còn khoảng 0,5 - 0,7 LMH. Với hàm lượng bùn từ 6429 - 11397 mg/l, thông lượng dòng thấm giảm dần tới các giá trị trong khoảng từ 1,0 - 1,5 LMH. Hàm lượng bùn càng cao thì thông lượng dòng thấm càng giảm nhanh theo thời gian. Trong cùng một điều kiện sục khí, khi MLSS tăng, các bông bùn bị giữ lại trên bề mặt màng cũng tăng lên bởi lực hút dòng thấm, đồng thời độ nhớt của dòng lỏng hỗn hợp tăng [4]. Chính vì vậy, dòng thấm qua màng bị chậm lại, thông lượng dòng giảm.

Hình 5 thể hiện hiệu suất xử lý các thông số ô nhiễm chính khi thay đổi hàm lượng MLSS. COD trong dòng ra dao động trong khoảng 235-357 mg/l. Khi tăng hàm lượng bùn từ 6.429-11397 mg/l thì hiệu suất xử lý COD cũng tăng từ 73,4 - 82,5%. Hiệu suất xử lý đạt ổn định trong khoảng 80,1 - 82,5% với MLSS = 8621 - 10287 mg/l. Tuy nhiên, hiệu suất xử lý COD lại suy giảm khi hàm lượng bùn tăng lên đến 11397 mg/l. Tính theo COD, tỷ số F/M đối với các mức hàm lượng bùn 6424; 7472; 8621; 9302; 10287 và 11397 mg/l lần

lượt là 0,31; 0,27; 0,23; 0,21; 0,19 và 0,17 mgCOD/mgMLSS.ngày.

Có thể thấy, khi hàm lượng bùn tăng cao, lượng vi sinh vật lớn, nước thải không cung cấp đủ cho vi sinh, dẫn đến cạnh tranh về dinh dưỡng. Mặt khác, trong quá trình vận hành, tốc độ sục khí được duy trì tương đối ổn định, dẫn đến sự cạnh tranh về năng lượng, ảnh hưởng đến quá trình xử lý COD.



Hình 5: Hiệu suất xử lý các thông số ô nhiễm chính tại các MLSS khác nhau

Hiệu quả loại bỏ BOD₅ rất cao trong hệ thống MBR, khoảng 94±1%, chứng tỏ rằng hệ vi sinh có khả năng phân giải gần như hoàn các chất hữu cơ dễ phân hủy và màng MF có hiệu quả loại bỏ các chất rắn lơ lửng cao.

Nồng độ NH₄⁺ dòng ra giảm từ 78,2 tới 28,5 mg/l. Hiệu suất xử lý NH₄⁺ tăng từ 68,2% đến 88,4% khi tăng hàm lượng bùn từ 6429 mg/l đến 9302 mg/l. Tuy nhiên, khi hàm lượng bùn tiếp tục tăng, hiệu suất xử lý NH₄⁺ giảm nhẹ xuống 80% tại hàm lượng bùn 11397 mg/l. Hiệu suất xử lý amoni chỉ tăng đến một giá trị nhất định có thể là do sự phân bố nồng độ oxy hòa tan không đều trong quá trình xử lý [6]. Sự phân bố nồng độ DO không đều ở các hàm lượng bùn cao hơn hình thành các vùng thiếu khí nhiều hơn ở trong bể hiếu khí, do đó hiệu quả quá trình nitrat hóa không tăng lên khi hàm lượng bùn tăng. Từ các kết quả khảo sát, lựa chọn được hàm lượng MLSS từ 8000 - 9000 là tối ưu cho hoạt động của hệ thống.

4. KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu cho thấy việc duy trì thời gian lưu thủy lực của nước rỉ rác trong bể phản ứng sao cho phù hợp có ý nghĩa rất quan trọng. Nó ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu suất xử lý cũng như hiệu quả kinh tế. Duy trì HRT quá ngắn sẽ làm cho vi sinh vật không đủ thời gian để oxy hóa các chất hữu cơ có trong nước thải. Duy trì HRT quá dài làm cho môi trường trở nên nghèo dinh

duỡng, ảnh hưởng đến sinh trưởng và hoạt tính của vi sinh vật. Hệ vi sinh vật trong bể phản ứng đóng vai trò quan trọng trong quá trình phân giải các chất ô nhiễm hữu cơ và nito. Từ kết quả chạy khảo sát ảnh hưởng của HRT tới hiệu suất xử lý của hệ thống AO-MBR, có thể kết luận rằng HRT = 16 - 24 giờ, nồng độ bùn MLSS từ 8000 - 9000 là là tối ưu để xử lý hiệu quả các chất ô nhiễm hữu cơ và nito trong nước rỉ rác.

Tài liệu tham khảo

1. Bui Xuan Thanh, Nguyen Phuoc Dan, Chettiyappan Visvanathan (2013), “Low flux submerged membrane bioreactor treating high strength leachate from a solid waste transfer station”, *Bioresource Technology*, 141, 25–28.
2. S. Renoua, J.G. Givaudan, S. Poulain, F. Dirassouyan, P. Moulin (2008), “Landfill leachate treatment: Review and opportunity”, *Journal of Hazardous Materials*, 150, 468–493.
3. Farah Naz Ahmed, Christopher Q. Lan (2012), “Treatment of landfill leachate using membrane bioreactors: A review”, *Desalination*, 287, 41–54.
4. S. Subagjo, N. Prasetya, I.G. Wenten (2015), “Hollow Fiber Membrane Bioreactor for COD Biodegradation of Tapioca Wastewater”, *Journal of Membrane Science and Research*, 1, 79-84.
5. R. Shane, Trussel Rion P., Merlo Slawomir W., Hermanowicz David Jenkins (2007), “Influence of Mixed Liquor Properties and Aeration Intensity on Membrane Fouling in a Submerged Membrane Bioreactor at High Mixed Liquor Suspended Solids Concentrations”, *Water Reseach* (5), University of California, Berkeley. Mitigation Strategy, University of Hongkong, 947-958.
6. Murat Sarioglu, Güçlü Insel, Nazik Artan, Derin Orhon (2009), “Effect of biomass concentration on the performance”, *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 44, 733–740.

NGHIÊN CỨU CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN CHIẾT TÁCH HỢP CHẤT PECTIN TỪ CÙI QUẢ BƯỞI

Quách Thị Thanh Vân^{1*}, Lê Hương Thảo¹, Nguyễn Thị Minh Hải¹, Vũ Đức Cường¹,
Trần Thị Hằng¹, Bùi Thị Phương Thảo²

¹Khoa Công nghệ Hóa học và Môi trường, Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì

²Khoa Kỹ thuật Phân tích, Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì

*Email: thanhvan3110@mail.com

Tóm tắt:

Bưởi là loại cây được trồng và tiêu thụ phổ biến ở Việt Nam vì nó có thành phần dinh dưỡng và vitamin. Trong quá trình tiêu thụ đã thải ra một lượng lớn vỏ quả (chiếm đến 30% trọng lượng quả bưởi). Mục đích của nghiên cứu này nhằm khảo sát các điều kiện chiết xuất và tinh chế pectin từ cùi quả bưởi. Kết quả cho thấy trong điều kiện chiết tách là nồng độ axit citric 5%, tỉ lệ nguyên liệu/ acid là 1/20 (g/ml), thời gian 2,5 giờ ở nhiệt độ 100 °C, tinh chế pectin bằng ethanol 70⁰. Pectin từ cùi quả bưởi thu được có độ tinh khiết khoảng 92,18% với độ ester là 59,60%. Hàm lượng pectin thu được so với nguyên liệu khô cao nhất đạt 29,45%. Sản phẩm pectin có thể ứng dụng trong chế biến thực phẩm.

Từ khóa: Pectin, cùi quả bưởi, độ tinh khiết, pectin thực phẩm, hiệu suất

STUDY ON FACTORS INFLUENCING PECTIN EXTRACTION FROM POMELO PEELS**Abstract:**

Pomelo is a widely cultivated and consumed plant in Vietnam due to its nutritional and vitamin ingredients. During consumption, a substantial amount of pomelo peel is discarded, accounting for up to 30% of the fruit's weight. The objective of this study is to investigate optimal conditions for the pectin extraction process from pomelo peels. Results indicate that under extraction conditions of 5% citric acid concentration, a material-to-acid ratio of 1/20 (g/ml), a duration of 2.5 hours at 100°C, purify pectin with ethanol 70⁰. The obtained pectin from pomelo peels exhibits a purity of approximately 92.18%, with an ester degree of 59.60%. The pectin yield, compared to the highest dry material, reaches 29.45%. Pectin obtained products can be used in food processing.

Keywords: Pectin, peels of pomelo, purity, food pectin, efficiency

1. MỞ ĐẦU

Bưởi (tên khoa học là *Citrus Maxima* (Burm) Merrill) là một loại quả thuộc họ cam Rutaceae. Bưởi được trồng rộng rãi ở Việt Nam với nhiều giống khác nhau. Một lượng lớn vỏ bưởi đã bị thải bỏ trong quá trình sản xuất và tiêu thụ gây lãng phí và ô nhiễm môi trường. Theo một số nghiên cứu, vỏ bưởi (đặc biệt là lớp cùi trắng) là một nguồn nguyên liệu tiềm năng để tách chiết pectin [1]. Pectin được tìm thấy trong hầu hết các loại thực vật, đặc biệt tập trung nhiều nhất trong các loại trái cây họ cam quýt (chanh, cam, bưởi, quýt) và táo. Tính theo hàm lượng chất khô, pectin tồn tại trong quả với những hàm lượng khác nhau: vỏ cam và quýt chứa 20 - 30%, bã táo chứa 10 - 15% [2]. Pectin là chất phụ gia quý được sử dụng nhiều trong công nghiệp thực phẩm như làm chất ổn

định, chất tạo đặc, tạo cấu trúc...pectin tự nhiên không độc hại [2]. Tác dụng trong y học là chất chống tiêu chảy, giải độc giúp cơ thể tăng cường bài tiết các kim loại nặng, giảm hấp thu các chất dinh dưỡng và giảm đường huyết [3]. Pectin là một polysaccharide mạch thẳng, được ester hóa một phần với các nhóm methyl hoặc acetyl hóa và acid D-galacturonic phân nhánh, liên kết với nhau bằng liên kết α -1,4 glucoside [4]. Chiều dài của chuỗi acid polygalacturonic có thể biến đổi từ vài đơn vị đến hàng trăm đơn vị acid galacturonic. Phân tử lượng của các loại pectin được trích ly từ các nguồn khác nhau sẽ thay đổi theo một giới hạn nhất định tùy vào số lượng phân tử acid galacturonic và thường thay đổi trong khoảng từ 10.000 - 100.000 [5]. Chỉ số DE là phần trăm số gốc acid galacturonic được ester hóa trên tổng số acid galacturonic trong phân tử pectin. Mức độ

ester hóa quyết định khả năng tạo bột, tạo gel của pectin. Trong quá trình tạo gel, mối liên kết giữa nhiệt độ và thời gian bị ảnh hưởng bởi mức độ ester hóa. Pectin cũng được phân loại thành hai loại bao gồm pectin đông tụ nhanh ($DE > 68\%$) và pectin đông tụ chậm ($DE \leq 60\%$) [6]. Quá trình trích ly pectin ở quy mô công nghiệp có thể trích ly theo phương pháp thông thường với nước acid hóa có pH 1,5 - 3,6; nhiệt độ trích ly 70 - 90°C; hoặc bằng một số phương pháp mới có hỗ trợ như hỗ trợ enzyme, vi sóng và siêu âm; dịch chiết sẽ được tiến hành kết tủa với cồn và sau đó đem sấy. Bưởi Năm Roi được xem là nguồn trích ly pectin có tiềm năng, phần vỏ trắng chiếm gần khoảng 30% trọng lượng quả bưởi, cũng có thể xem đây là nguồn cung cấp pectin chủ yếu. Pectin được trích ly từ vỏ bưởi có thể thực hiện theo nhiều quy trình khác nhau [7]. Pectin khi được trích ly từ vỏ bưởi bằng HCl 0,1 N, pH 1 và 2 với tỷ lệ rắn/lỏng là 1/30 có hiệu suất thu hồi lần lượt là 16,07 - 16,74% và chỉ số DE là 61,19 - 70,79% [8].

Bài báo này trình bày về các điều kiện tối ưu chiết tách và tinh chế pectin từ cùi quả bưởi, đánh giá chất lượng của sản phẩm pectin ứng dụng trong chế biến thực phẩm.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu, hóa chất

Nguyên liệu cùi bưởi của các loại bưởi diên. Sau khi tách lấy phần cùi bưởi trắng sẽ được cắt nhỏ và sấy lạnh ở 50°C đến độ ẩm còn 5%, đem nghiền nhỏ và bảo quản trong lọ kín.

Hóa chất: NaOH (Tung Quốc), CH_3COOH (Trung Quốc), CaCl_2 (Trung Quốc), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Việt Nam), HCl (Trung Quốc) và citric acid (Trung Quốc).

2.2. Thiết bị

Bể ổn nhiệt Memmert WNB22 - Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì.

- Máy cô quay chân không STRIKE 300 (Trung Quốc) – Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì.

- Cân phân tích TE214S (Đức) – Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì.

- Thiết bị FT-IR trên máy Cary 630 hãng Agilent(Mỹ), Khoa Kỹ thuật phân tích – Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì.

2.3. Phương pháp nghiên cứu

2.3.1. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả chiết xuất

Quy trình chiết tách pectin từ cùi quả bưởi:
Quy trình tách chiết được dựa theo quy trình [9,12]. 20g bột vỏ bưởi thêm vào dung dịch acid citric, gia nhiệt sau khoảng thời gian chiết đem lọc dịch, cô đặc dung dịch còn khoảng 10% chất khô hòa tan. Cho kết tủa với ethanol 90%, để kết tủa trong ngăn mát tủ lạnh 12 giờ. Lọc thu tủa, rửa lại tủa với ethanol 70°. Sấy tủa thu được ở 60°C trong 10 giờ thu được pectin.

Khảo sát các yếu tố là: tỉ lệ nguyên liệu/ dung môi, nhiệt độ chiết; Thời gian chiết; Nồng độ acid citric; tỉ lệ ethanol 90%/dịch chiết. Sau khi đã chọn được giá trị thích hợp của các yếu tố đã nghiên cứu, giá trị này được cố định trong các thí nghiệm tiếp theo để khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố còn lại.

Các điều kiện khảo sát: tỷ lệ nguyên liệu/ dung môi là: 1/10; 1/15; 1/20 1/25 (g/ml); nhiệt độ chiết: 60, 70, 80 và 90°C và 100°C; thời gian chưng cất 1, 1,5, 2, 2,5 và 3 giờ; Nồng độ dung dịch acid citric: 3, 4, 5, 6, 7, 9%; tỉ lệ ethanol 90%/dịch chiết: 1/1, 2/1, 3/1.

2.3.2. Xác định độ tinh khiết của pectin

Độ tinh khiết của pectin được xác định theo phương pháp kết tủa canxi pectat [5]. Cân 0,15 g pectin thô thêm vào 100ml dung dịch NaOH 0,1 N. Đun cách thủy hỗn hợp đó trong 7 giờ để pectin bị xà phòng hóa hoàn toàn. Thêm 50ml dung dịch axit axetic 1 N và sau 5 phút bổ sung 50ml CaCl_2 1 N, để yên khoảng 1 giờ. Sau đó, đun sôi 5 phút và lọc qua giấy lọc. Rửa kết tủa canxi pectat bằng nước cất nóng cho tới khi không còn ion clo nữa (thử nước rửa với dung dịch bạc nitrat 1%). Sau khi rửa xong, đặt giấy lọc có kết tủa vào chén và sấy ở 55°C cho tới trọng lượng không đổi. Độ tinh khiết của pectin (P) được tính theo công thức sau:

$$P = m * 0,92 * 100/M (\%)$$

Trong đó: m (g): Khối lượng của kết tủa canxi pectat (g);

M (g): Khối lượng pectin thô (g);

0,92: Pectin chiếm 92% trong canxi pectat.

Hiệu quả chiết xuất pectin được xác định là hàm lượng pectin được tách ra khỏi nguyên liệu bột vỏ bưởi khô (gọi tắt là Hiệu suất pectin (H)) được tính như sau: $H = a_0/a * 100$ với a_0 (g): Khối

lượng pectin khô ($a_0 = P \cdot M$); a (g): Khối lượng cùi quả bưởi sấy khô [9].

Xác định độ este:

Xác định độ ester (DE) của pectin từ cùi bưởi: Độ ester của pectin được xác định theo [11]. Cho 0,5g pectin vào 5ml etanol, 1g NaCl, 1-2 giọt phenolphthalein và thêm 100 ml nước cất ấm. Hỗn hợp được chuẩn độ với dung dịch NaOH 0,1 N thu được thể tích V_1 (ml). Sau đó thêm 25ml dung dịch NaOH 0,25 N vào và khuấy ở nhiệt độ phòng trong 30 phút. Tiếp đó cho thêm 25ml dung dịch HCl 0,25 N và lắc cho đến khi mất màu hồng. Hỗn hợp được chuẩn độ với dung dịch NaOH 0,1 N và thu được thể tích V_2 (ml). Độ ester được tính theo công thức:

$$DE = \frac{V_2 \times 100}{V_1 + V_2}$$

Phân tích cấu trúc của pectin:

Cấu trúc của pectin được định tính sơ bộ bằng thi phổ FT-IR tại Khoa Kỹ thuật Phân tích - Trường ĐH Công nghiệp Việt Trì và được so sánh với tài liệu tham khảo về hình ảnh phổ.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của các yếu tố đến quá trình chiết xuất

Các yếu tố ảnh hưởng khảo sát quan tâm trước hết là hiệu suất chiết và độ tinh khiết vì công thức tính độ tinh khiết có liên quan đến hiệu quả chiết xuất tiếp đến mới xét đến độ este. Do vậy, hiệu suất chiết là được quan tâm hơn ở nghiên cứu này.

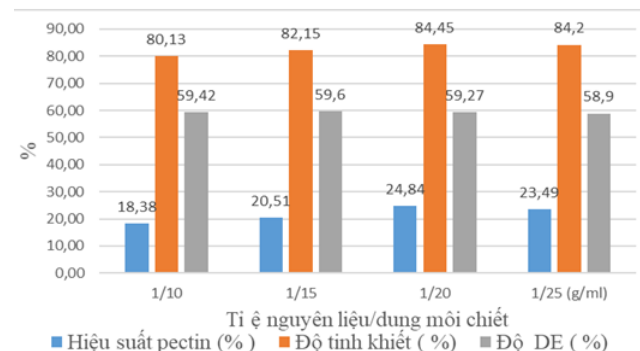
3.1.1. Ảnh hưởng của tỉ lệ nguyên liệu/dung môi

Điều kiện chiết: Bột cùi bưởi: 20g

Khảo sát sự thay đổi của tỉ lệ nguyên liệu/dung môi là 1/10, 1/15, 1/20, 1/25 (g/ml), nồng độ acid citric dùng trong khảo sát là 4%, nhiệt độ chiết: 90°C, thời gian chiết 2 giờ, lọc thu dịch, cô đến nồng độ chất tan khoảng 10%, rửa với 300ml etanol, để trong ngăn mát tủ lạnh 12 giờ Lọc thu rửa, rửa lại rửa với ethanol 70°. Sấy rửa thu được ở 60°C trong 10 giờ thu được pectin thô.

Hình 1 cho thấy ảnh hưởng của tỉ lệ nguyên liệu/ dung môi khi dung môi chiết tăng thì hiệu suất chiết tăng. Việc tăng dung môi chiết làm tăng cường khả năng tiếp xúc giữa bột vỏ bưởi và dung môi chiết, giảm độ nhớt của dung dịch, quá trình

chiết pectin có hiệu quả hơn. Nhưng khi đến mức ngưỡng nào đó thì hiệu quả sẽ bị giảm xuống do sự biến đổi của pectin và các chất khác đồng thời được chiết theo gây ảnh hưởng đến tinh chế. Tỉ lệ nguyên liệu/dung môi nghiên cứu 1/20 g/ml thu được hiệu suất cao nhất là 24,84%. Năm 2014, theo nghiên cứu của Xin Wang và cộng sự [2] tỉ lệ này cũng tương tự là 1/20 g/ml khi nghiên cứu trích ly pectin từ bã táo. Vậy tỉ lệ nguyên liệu/dung môi chiết tối ưu lựa chọn là 1/20 g/ml để tiến hành các thí nghiệm tiếp theo.

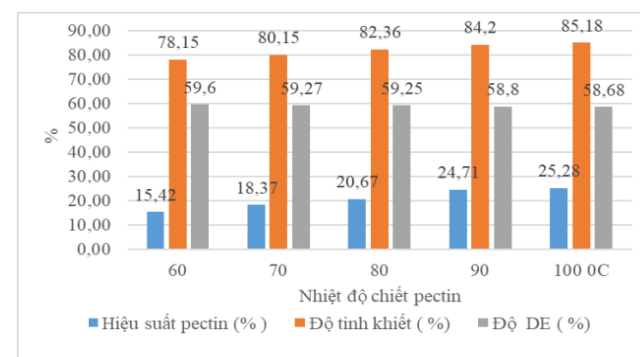


Hình 1. Ảnh hưởng của tỉ lệ nguyên liệu/dung môi

3.1.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ chiết

Điều kiện chiết: Bột cùi bưởi: 20g

Khảo sát sự thay đổi của nhiệt độ chiết: 60, 70, 80, 90 và 100°C, nồng độ acid citric dùng trong khảo sát là 4%, tỉ lệ nguyên liệu /dung môi 1/20 g/ml, thời gian chiết 2 giờ, lọc thu dịch, cô đến nồng độ chất tan khoảng 10%, rửa với 300ml etanol, để trong ngăn mát tủ lạnh 12 giờ. Lọc thu rửa, rửa lại rửa với ethanol 70°. Sấy rửa thu được ở 60°C trong 10 giờ thu được pectin thô.



Hình 2. Ảnh hưởng của nhiệt độ chiết

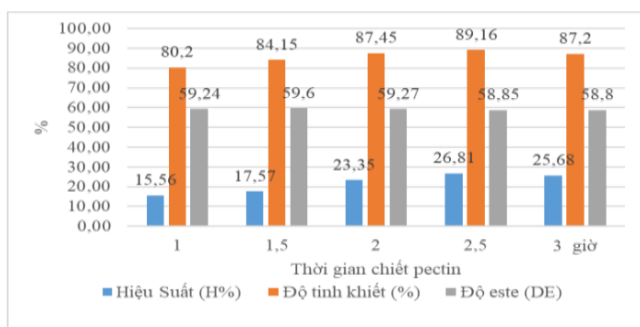
Hình 2 cho thấy ảnh hưởng của nhiệt độ chiết xuất đến hiệu suất chiết tách, độ tinh khiết và độ este của pectin. Hiệu suất chiết tách pectin thấp nhất ở 60°C. Ở nhiệt độ 90°C là 24,71% và 100°C hiệu suất thu pectin cao nhất 25,28% độ tinh khiết cũng đạt giá trị cao nhất là 85,18%. Tuy nhiên độ

este có giảm nhẹ một chút và thấp nhất đạt 58,68% nhưng vẫn có thể chấp nhận được. Do đó, chọn điều kiện nhiệt độ là 100°C để tiến hành thí nghiệm tiếp theo.

3.1.3. Ảnh hưởng của thời gian chiết

Điều kiện chiết: Bột cùi bưởi: 20g

Khảo sát sự thay đổi của thời gian chiết: 1, 1,5, 2, 2,5 và 3 giờ, nồng độ acid citric dùng trong khảo sát là 4%, tỉ lệ nguyên liệu/dung môi 1/20 g/ml, nhiệt độ chiết là 100°C, lọc thu dịch, cô đến nồng độ chất tan khoảng 10%, rửa với 300ml ethanol, để trong ngăn mát tủ lạnh 12 giờ. Lọc thu rửa, rửa lại rửa với ethanol 70⁰. Sấy rửa thu được ở 60 °C trong 10 giờ thu được pectin thô.



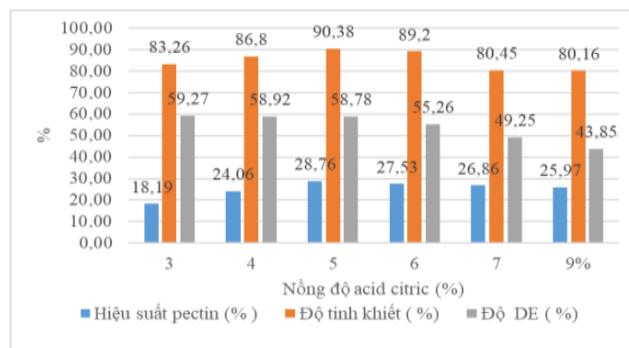
Hình 3. Ảnh hưởng của thời gian chiết

Hình 3 cho thấy ảnh hưởng của thời gian chiết xuất đến hiệu suất chiết tách, độ tinh khiết và độ este của pectin từ cùi quả bưởi. Hiệu suất thu pectin thấp nhất ở 1 giờ là 15,56%. Hiệu suất thu pectin tăng theo thời gian và khi thời gian 2,5 giờ thì hiệu suất chiết pectin đạt giá trị cao nhất là 26,81% còn sau đó lại giảm nhẹ khi thời gian là 3 giờ. Độ tinh khiết của pectin cũng đạt giá trị cao nhất ở 2,5 giờ và thấp nhất khi ở nhiệt độ thấp. Có thể nhận thấy giá trị chiết đạt cao nhất là 2,5 giờ có thể là do đến đủ thời gian giải phóng được pectin ra khỏi cấu trúc tế bào vào dung dịch còn thời gian ít chưa đủ để thủy phân hết các chất ra khỏi tế bào và giải phóng pectin, thời gian kéo dài thì có thể gây ra biến đổi chất và làm giảm lượng pectin. Với thời gian thay đổi độ este khảo sát ít thay đổi trong môi trường acid citric nồng độ thấp khi ở thời gian 1 giờ có độ este là 59,24%, đến thời gian 3 giờ độ este giảm nhẹ chút còn 58,8%. Do vậy, chọn thời gian để chiết tách pectin từ cùi quả bưởi là 2,5 giờ để tiến hành cho các thí nghiệm tiếp theo.

3.1.4. Ảnh hưởng của nồng độ acid citric

Điều kiện chiết: Bột cùi bưởi: 20g

Khảo sát sự thay đổi nồng độ dung dịch acid citric: 3, 4, 5, 6, 7, 9%, thời gian chiết 2,5, tỉ lệ nguyên liệu /dung môi 1/20 g/ml, nhiệt độ chiết là 100 °C, lọc thu dịch, cô đến nồng độ chất tan khoảng 10%, rửa với 300ml ethanol, để trong ngăn mát tủ lạnh 12 giờ. Lọc thu rửa, rửa lại rửa với ethanol 70⁰. Sấy rửa thu được ở 60 °C trong 10 giờ thu được pectin thô.



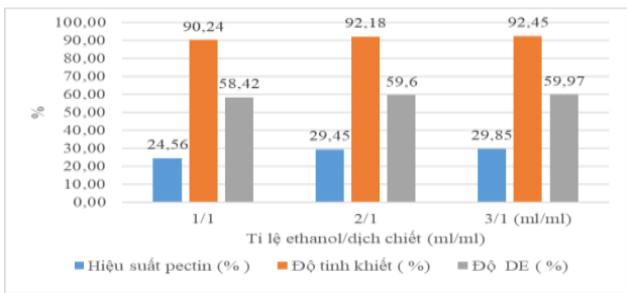
Hình 4. Ảnh hưởng của nồng độ acid

Hình 4 cho thấy ảnh hưởng của nồng độ acid citric đến hiệu suất chiết tách, độ tinh khiết và độ este của pectin từ cùi quả bưởi. Với nồng độ acid citric 3% thì hiệu suất đạt thấp nhất 18,21%. Khi nồng độ acid citric tăng lên 5% thì hiệu suất đạt được cao nhất là 28,86% và độ tinh khiết đạt cao nhất là 90,38 còn tăng nồng độ acid citric lên 7 và 9% thì hiệu suất lại giảm đi và có giá trị là 26,94% và 25,98% đồng thời dung dịch màu bị đậm lên có thể do là khi nồng độ acid cao một số hợp chất tạp chất và bị thủy phân các chất tăng lên. Khi nồng độ acid tăng lên 7% và 9% cũng làm giảm mạnh độ este xuống 49,25% và 43,85 như vậy sẽ không đảm bảo độ este. Do vậy, chọn nồng độ acid citric chiết xuất pectin từ cùi bưởi là 5% cho thí nghiệm khảo sát tiếp theo.

3.1.5. Ảnh hưởng của tỉ lệ ethanol/dịch chiết

Điều kiện chiết: Bột cùi bưởi: 20g

Khảo sát sự thay đổi tỉ lệ ethanol 90⁰/dịch chiết: 1/1, 2/1 và 3/1, thời gian chiết 2,5, tỉ lệ nguyên liệu/dung môi 1/20 g/ml, nhiệt độ chiết là 100 °C, lọc thu dịch, cô đến nồng độ chất tan khoảng 10% chất khô thì sử dụng ethanol để rửa pectin bằng cách chuẩn bị dung môi ethanol 90⁰ theo các tỉ lệ 1/1, 2/1 và 3/1 (ml/ml) so với dịch chiết và nhỏ từ từ dịch chiết vào dung môi ethanol 90⁰ khuấy đều. Sau đó để trong ngăn mát tủ lạnh 12 giờ lọc thu rửa, rửa lại rửa với ethanol 70⁰. Sấy rửa thu được ở 60°C trong 10 giờ thu được pectin thô.



Hình 5. Ảnh hưởng của tỉ lệ ethanol/dịch chiết

Hình 5 cho thấy ảnh hưởng của tỉ lệ ethanol/dịch chiết đến hiệu suất chiết tách, độ tinh khiết và độ este của pectin. Nhận thấy với tỉ lệ ethanol 90⁰/dịch chiết là 1/1 (ml/ml) thì hiệu suất thu pectin là thấp đạt 24,56%. Tỉ lệ này tăng là 2/1 thì hiệu suất tăng lên là 29,45%, và cao hơn chút khi tỉ lệ 3/1 là 29,85%. Như vậy, khi lượng ethanol tăng thì khả năng rửa tốt hơn nhưng khi dùng lượng ethanol với tỉ lệ 2/1 đã đủ để kết tủa pectin khỏi dịch chiết. Khi dùng lượng ethanol nhiều hơn thì không rửa thêm được nhiều nữa và sẽ gây lãng phí ethanol. Vì vậy, chọn tỉ lệ ethanol 90⁰/ dịch chiết là 2/1 là thích hợp.

Sau khi khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình chưng cất và kết quả đánh giá được tóm tắt trong bảng sau:

Bảng 1. Các thông số tối ưu chiết tách pectin

Nhiệt độ chiết xuất (°C)	Thời gian chiết xuất (giờ)	Tỉ lệ nguyên liệu/dung dịch chiết (g/ml)	Nồng độ acid citric (%)	Tỉ lệ ethanol 90 ⁰ /dịch chiết (ml/ml)
100	2,5	1/20	5	2/1

Nghiên cứu của Norziah và cộng sự (2000) sử dụng acid HCl và nghiên cứu của Pawadee và cộng sự (2014) sử dụng axit nitric là một loại axit mạnh, dễ gây nguy hiểm sử dụng axit mạnh dễ gây độc hại hơn so với axit citric. Trong nghiên cứu của chúng tôi, khi dùng axit citric 5% theo điều kiện thời gian tách chiết là 2,5 giờ và nhiệt độ tách chiết là 100°C thì hiệu suất đạt được là 29,45% cao hơn so với khi sử dụng ethanol-HCl chỉ đạt 19% khi ngâm chiết trong thời gian 60 phút và nhiệt độ 75°C và khi sử dụng acetone-HCl chỉ đạt 20,8% khi được ngâm chiết trong điều kiện thời gian là 60 phút và nhiệt độ là 75°C [14]. Pawadee và cộng sự (2014), tác giả dùng axit nitric là một loại axit mạnh, dễ gây nguy hiểm khi sử dụng hay pha chế và thời gian tách chiết cao

nhất là 200 phút tại nhiệt độ 80°C và nồng độ axit nitric 12,5mM đạt được hiệu suất thu pectin là 23,64% [1].

Theo nghiên cứu của Ngô Đại Hùng sử dụng acid citric chiết tách pectin từ cùi bưởi trong điều kiện tách chiết là nồng độ axit citric 9%, 85 phút ở 90°C pectin thu được từ cùi quả bưởi với hiệu suất cao nhất là 16,46%. Kết quả chúng tôi đã nghiên cứu hiệu suất đạt được là 29,45% ở nồng độ acid citric là 5% và nhiệt độ chiết 100°C, thời gian chiết 2,5 giờ.

3.2. Đánh giá chất lượng pectin thu được

3.2.1. Độ ẩm và độ tro của pectin

Độ ẩm và độ tro không hòa tan trong acid của pecti được trình bày trong Bảng 2

Bảng 2. Độ ẩm và độ tro không hòa tan trong acid của pectin

Chỉ tiêu	lần 1	lần 2	lần 3	TB	Phương pháp
Độ ẩm	5,8	5,3	5,6	5,57 ±0,25	TCVN 8900 – 2:2012
Độ tro	0,3	0,5	0,5	0,43 ±0,11	TCVN 8900 – 2:2012

Kết quả trong Bảng 2 cho thấy, độ ẩm trung bình của 3 lần đo thực nghiệm là 5,56 phù hợp với tiêu chuẩn của phụ gia thực phẩm pectin theo 4.2 TCVN 12100: 2017 thì hao hụt khối lượng sau khi sấy, % khối lượng không lớn hơn 12%. Trong nghiên cứu này, pectin khô được sản xuất bằng phương pháp sấy thông thường ở nhiệt độ thấp, nghiền nhỏ. Sản phẩm dễ hút ẩm, do đó cần phải chú ý trong quá trình bảo quản.

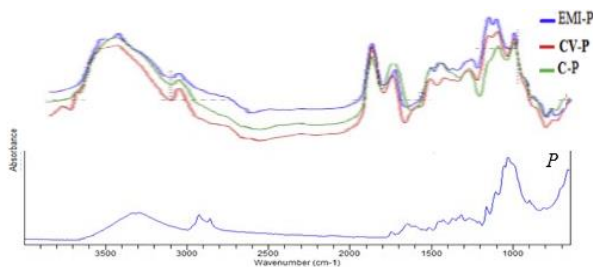
Kết quả về độ tro không tan trong acid là 0,43. Theo 4.2 TCVN 12100: 2017 hàm lượng tro không tan trong axit, % khối lượng không lớn hơn 1%. Do vậy sản phẩm đạt tiêu chuẩn về độ ẩm và độ tro không hòa tan trong acid theo TCVN 12100: 2017 - Phụ gia thực phẩm Pectin.

3.2.2. Đặc điểm pectin tách chiết thể hiện trên phổ FTIR

Ngoài việc xác định độ tinh khiết theo phương pháp hóa học của các mẫu pectin trong phân khảo sát. Thì khảo sát độ tinh khiết của mẫu pectin ứng

với quy trình tối ưu và cho mẫu thương mại của thị trường được so sánh trên hình phổ FTIR. Đồng thời so sánh với tài liệu tham khảo.

Trên Hình 6 cho thấy đối với vùng dao động hóa trị của pyranose nhận thấy các phần phổ gần như giống hệt nhau với các dải đặc trưng 1150-1010 cm^{-1} . Dao động hóa trị của các chất peptit. Dải ở 1750 cm^{-1} dao động hóa trị của nhóm C=O cacboxyl bị methyl hóa hoặc proton hóa không bị ion hóa. Sự ion hóa, tức là sự hình thành muối, dẫn đến sự biến mất của nó và hai dải mới xuất hiện do sự bất đối xứng và các chế độ kéo dài đối xứng của COO ở 1650–1600 và 1450–1400 cm^{-1} , tương ứng. Dải hấp thụ trong khoảng từ 1200 đến 1100 cm^{-1} là của ether (R-O-R) và liên kết vòng C–C trong phân tử pectin. Vùng từ 1120 đến 990 cm^{-1} là dao động hóa trị của axit galacturonic trong các polysaccharide peptic. Phân tích so sánh FTIR các phổ nhóm thực hiện có sự tương thích với các tài liệu tham khảo. Do đó sơ bộ xác định đó là hợp chất pectin.



Hình 6. Hình ảnh phổ FFTIR của pectin từ quả bưởi chiết xuất và các tài liệu tham khảo

Trong đó: P- là hình ảnh phổ pectin của quả bưởi; C.P là phổ của pectin tách từ Citrus thường [13]; CV.P là phổ pectin chiết tách từ citrus có hệ thống tưới; EMI.P là phổ pectin chiết xuất sử dụng cảm ứng điện từ [13].

3.2.3. Kiểm tra hàm lượng kim loại nặng

Xác định các kim loại nặng Chì (TCVN 7602:2007), Cadimi (AOAC999.11:20121), Asen (AOAC999.11:20121), kết quả thể hiện trong Bảng 3.

Theo Theo TCVN 12100: 2017 - Phụ gia pectin thì hàm lượng kim loại nặng dưới 2mg/Kg.

Trên Bảng 3 kết quả không phát hiện các kim loại nặng Chì, Cadimi và Asen trong pectin. Pectin tách được từ cùi bưởi đều đảm bảo an toàn thực phẩm liên quan đến chỉ tiêu ion kim loại nặng.

Bảng 3. Kết quả phân tích chỉ số kim loại nặng trong pectin

STT	Tên mẫu	Chỉ tiêu phân tích	Kết quả	Ghi chú
1	Pectin chiết xuất từ cùi bưởi	Chì(Pb)	KPH (LOD 0,02 mg/kg)	
		Cadimi (Cd)	KPH (LOD 0,02 mg/kg)	
		Asen (As)	KPH (LOD 0,02 mg/kg)	

4. KẾT LUẬN

Hàm lượng pectin thu được từ cùi quả bưởi so với nguyên liệu khô cao nhất đạt 29,45%, pectin từ cùi quả bưởi có độ tinh khiết khoảng 92,18% với độ ester là 59,60%. Điều kiện tối ưu chiết tách pectin là nồng độ axit citric 5%, tỉ lệ nguyên liệu/dung dịch chiết là 1/20 (g/ml), thời gian 2,5 giờ ở nhiệt độ 100°C, cô dịch đặc đến khoảng 10% chất tan, rửa pectin bằng ethanol 90⁰ với tỉ lệ ethanol/dịch chiết là 2/1 (ml/ml). Pectin tách chiết từ cùi quả bưởi có tiềm năng ứng dụng trong thực phẩm.

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về kinh phí của đề tài cấp Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì.

Tài liệu tham khảo

1. Pawadee, M., Jaruwan K., Chaiwut G. (2014), “Pomelo (Citrus maxima) pectin: Effect of extraction parameters and its properties”, *Food Hydrocolloids*, 35, 383-391.

2. Xin Wang, Quanru Chen, Xin Lü (2014), “Pectin extracted from apple pomace and citrus peel by subcritical water”, *Food Hydrocolloids*, 38, 129-137.

3. Behall K. and Reiser S (1986), “Effects of pectin on human metabolism, chemistry and function of pectins”, *American Chemical Society, Washington*, 248-265.

4. DeMan, J. M., Finley, J. W., Hurst, W. J., & Lee, C. Y. (1999). *Principles of food chemistry* Gaithersburg: Aspen Publishers, 1, 23-30.
5. Tú, L. N., Chử, L. V., Thu, Đ. T., Thịnh, N. T. Lợi, B. Đ., & Diên L. D. (2002), *Hóa sinh công nghiệp*, Nhà Xuất bản Khoa học và Kỹ thuật Hà Nội: 440.
6. El-Nawawi, S. A., & Heikel, Y. A. (1997), "Factors affecting gelation of high-ester citrus pectin", *Process Biochemistry*, 32(5), 381-385.
7. Methacanon, P., Krongsin, J., & Gamonpilas, C. (2014), "Pomelo (*Citrus maxima*) pectin: Effects of extraction parameters and its properties", *Food Hydrocolloids*, 35, 383-391.
8. Roy, M. C., Alam, M., Saeid, A., Das, B. C., Mia, M. B., Rahman, M. A., ... & Ahmed, M. (2018), "Extraction and characterization of pectin from pomelo peel and its impact on nutritional properties of carrot jam during storage", *Journal of Food Processing and Preservation*, 42(1), e13411.
9. Ngô Đại Hùng, Nguyễn Thị Liên Thương, Lê Nguyễn Hoàng Kiên, Ngô Đại Nghiệp, Võ Thanh Sang (2000), "Nghiên cứu thu nhận pectin từ cùi quả bưởi", *Tạp chí Khoa học Đại học Thủ Dầu Một*, số 3(46), trang 65-71.
10. Nguyễn Văn Mùi (2007), *Thực hành hóa sinh học*, Nhà xuất bản đại học Quốc gia Hà Nội, trang 60-61.
11. Pinheiro, E. R., Silva, I. M. D. A. , Gonzaga. L. V., Amante, E. R., Reinaldo. F. T., Ferreira. M. M. C., Amboni. R. D. M. C., (2008), "Optimization of extraction of highest pectin from passion fruit peel (*Passiflora edulis flavicarpa*) with citric acid by using response surface methodology", *Journal of Bioresource Technology*, 99(13), 5561-5566.
12. Brigida Maria V. da Gama, Carlos Eduardo de F. Silva, Livia Manuela O. da Silva, Ana Karla de S. Abud (2015), "Extraction and Characterization of Pectin from Citric Waste", *Chemical Engineering Transactions*, 44, 259-264.
13. Yamina Zouambia *, Khadidja Youcef Ettoumi, Mohamed Krea, Nadji Moulay Mostefa (2014), "A new approach for pectin extraction: Electromagnetic induction heating", *Arabian Journal of Chemistry*, 1-8.
14. Norziah, M. H., Fang, E. O., Abd Karim A. (2000), "Extraction and characteria of pectin from pomelo fruit peels", *Gums and Stabilisers for the Food Industry*, 10, 28-37.

NGHIÊN CỨU THÀNH PHẦN HÓA HỌC VÀ HOẠT TÍNH ỨC CHẾ TẾ BÀO UNG THƯ PHỔI (A549) CỦA TINH DẦU KINH GIỚI (*ELSHOLTZIA CILIATA* (THUNB.) HYLAND.) TRỒNG TẠI HUYỆN LÂM THAO TỈNH PHÚ THỌ

Nguyễn Thị Kim Dung¹, Hoàng Thị Kim Vân^{1*}, Mạc Đình Thiết², Nguyễn Thị Thanh Huyền¹, Phan Minh Tân¹, Nguyễn Thị Hiền¹, Đỗ Thị Mai Thanh³, Lê Thị Thu Trang¹

¹ Khoa Công nghệ Hóa học và Môi trường, Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì

² Phòng KHCN&ĐBCLGD, Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì

³ Trung tâm Thông tin Thư viện, Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì

*Email: hoangvan8868@gmail.com

Tóm tắt:

Tinh dầu kinh giới thu thập tại Huyện Lâm Thao Tỉnh Phú Thọ được chiết xuất bằng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước và được kiểm tra bằng phương pháp GC/MS cho thấy thành phần hóa học chính của tinh dầu gồm 32 hợp chất đã được phát hiện chiếm đến 99,10 % thành phần chất bay hơi, các thành phần chính gồm có (E)- β -Ocimene (27,24%), Geranial (13,04%), Neral (10,11%), Limonene (9,41%), (Z)- β -farnesene (9,89%), (E)- β -Caryophyllene (7,07%) và 1-Octen-3-ol (4,55 %). Tinh dầu kinh giới huyện Lâm Thao, tỉnh Phú Thọ không biểu hiện hoạt tính ức chế tế bào ung thư phổi (A549) tại nồng độ thử nghiệm 128 μ g/mL.

Từ khóa: Kinh giới, GC-MS, Citral

STUDY ON THE CHEMICAL COMPOSITION AND LUNG CANCER INHIBITIOUS ACTIVITY (A549) OF (*ELSHOLTZIA CILIATA* (THUNB.) HYLAND.) GROWN IN LAM THAO DISTRICT, PHU THO PROVINCE

Abstract:

In this study, the *Elsholtzia ciliata* (Thunb.) Hyland. essential oil collected in Lam Thao district, Phu Tho province was extracted by steam distillation. The essential oil was analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Total of 32 components were identified in essential oil, accounting for 99.10% of the total essential oil. The main components of the essential oil are (E)- β -ocimene (27.24%), (Z)- β -farnesene (9.89%), geranial (13.04%), limonene (9.41%), neral (10.11%), *Elsholtzia ciliata* Ecaryophyllene (7.07%), 1-octen-3-ol (4.55%). The *E. ciliata* essential oil has no inhibitory activity on lung cancer cells (A549) at the tested concentration of 128 μ g/mL.

Keywords: *Elsholtzia ciliata* (Thunb.) Hyland, GC-MS, Citral

1. GIỚI THIỆU

Kinh giới có tên khoa học là (*Elsholtzia ciliata* (Thunb.) Hyland.) thuộc chi Kinh giới (*Elsoltzia*), họ Bạc hà hay Hoa môi (*Lamiaceae*) [1], là một loại rau thơm phổ biến ở Việt Nam, có vị cay, mùi thơm, tính ấm. Trong Y học cổ truyền, kinh giới được sử dụng như một loại thuốc phòng và chữa bệnh [2]. Trong rau kinh giới có chứa hợp chất thymol và carvacrol có khả năng tiêu diệt vi khuẩn cúm. Vì thế đây là loại thực phẩm giúp hỗ trợ điều trị hiệu quả các triệu chứng cúm như sốt, cảm lạnh, đau nhức cơ thể [2,3].

Tinh dầu Kinh giới đã được nghiên cứu là có tác dụng kháng khuẩn, kháng nấm và kháng viêm [4-8]. Nghiên cứu về thành phần hóa học tinh dầu

Kinh giới đã được công bố, thành phần chủ yếu trong tinh dầu được xác định là geranial, β -cis-ocimen, neral, α -pinen, limonen, β -caryophyllen, elsholtzia ketone [4,5]. Các hợp chất Citral, limonen, β -cis-ocimen, β -caryophyllen có tác dụng kháng khuẩn, kháng nấm, chống viêm hiệu quả. Một số nghiên cứu về hoạt tính sinh học của tinh dầu kinh giới cho thấy tinh dầu kinh giới thể hiện hoạt tính ức chế tốt *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus* và *Candida albicans* với giá trị MIC là 200 μ g/mL; thể hiện hoạt tính gây độc tế bào yếu trên dòng PC-3 (IC₅₀ 66,34 μ g/mL) và dòng A549 (IC₅₀ 93,11 μ g/mL). Các loại tinh dầu trong mùa mưa thể hiện hoạt tính ức chế tốt đối với *E.*

coli, *B. subtilis* và *S. cerevisiae* với giá trị MIC là 200 µg/mL và nấm *C. albicans* với giá trị MIC là 100 µg/mL; thể hiện hoạt tính gây độc tế bào tốt trên dòng PC-3 (IC₅₀ 30,62 µg/mL) và dòng Hep-G2 (IC₅₀ 22,78 µg/mL), tuy nhiên hoạt tính gây độc tế bào yếu trên dòng A549 (IC₅₀ 85,35 µg/mL) [9]. Tác giả Lê Thị Thanh Hương và cs đã nghiên cứu cao chiết từ *Elsholtzia ciliata* là thảo dược tiềm năng chống lại tế bào ung thư gan. Kinh giới là một trong các cây dược liệu có hoạt tính sinh học cao trong đó khả năng kháng vi sinh vật kiểm định rất tốt [10].

Hiện nay, tồn tại nhiều hình thức khác nhau để giải tỏa căng thẳng, một trong số đó là thư giãn bằng nên thơm. Trên thị trường các nên thơm được sản xuất bằng quy mô công nghiệp đi từ nguồn nguyên liệu dầu mỏ, tiêu biểu là các paraffin làm sáp nên và đồng đẳng của benzen nhằm tạo mùi thơm điều này rất có hại đối với sức khỏe con người. Vì vậy, để khắc phục tình trạng về các tác hại của nên thơm công nghiệp, thì cần phải sản xuất nên thơm từ nguồn nguyên liệu thiên nhiên – như dầu đậu nành, cùng tinh dầu chiết xuất để đem lại những lợi ích thiết thực nhất cho người sử dụng.

Vì vậy nghiên cứu này sẽ tập trung vào xác định thành phần hóa học, khảo sát hoạt tính ức chế tế bào ung thư phổi (A549) định của tinh dầu kinh giới trồng tại Huyện Lâm Thao Tỉnh Phú Thọ.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên vật liệu

Nguyên liệu lá cây kinh giới trồng tại huyện Lâm Thao, tỉnh Phú Thọ.



Hình 1: Nguyên liệu lá cây kinh giới

- Thiết bị chưng cất tinh dầu dạng thiết bị quy mô vừa và nhỏ: Nồi chưng cất tinh dầu có kích thước: 660x660x1300, nặng 95kg có dung tích

nước 125lit. Kết cấu: 3 lớp inox 304 dùng điện, truyền nhiệt gián tiếp. Điện áp 380V- 9KW.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Chưng cất lôi cuốn hơi nước

Mẫu lá kinh giới được cắt nhỏ cỡ 1 - 2 cm, Mỗi lần tiến hành chưng cất với 10 kg cho vào thiết bị chưng cất lôi cuốn hơi nước, đun sôi đều, vừa phải, chưng cất trong 3h. Sau đó, tinh dầu được tách nước và làm khô bởi muối Na₂SO₄ khan. Tinh dầu sau đó được lưu giữ ở 0 - 5°C cho đến khi sử dụng.

2.2.2. Xác định thành phần hóa học của tinh dầu

Thành phần hóa học của tinh dầu kinh giới được xác định bằng phương pháp sắc ký ghép nối khối phổ được thực hiện trên thiết bị Agilent GC7890A kết nối với khối phổ Agilent 5976C. Quá trình phân tích được thực hiện tại Viện Hóa học các hợp chất tự nhiên, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Cột phân tích sử dụng là cột mao dẫn HP-5MS (60 m × 0,25 mm id. × 0,25 µm film thickness). Khí mang Heli được thiết lập với tốc độ 1,0 mL/phút. Nhiệt độ lò được thiết lập tăng từ 60°C đến 220°C tốc độ 4°C/phút, sau đó 20°C/phút cho đến khi đạt 240°C. Nhiệt độ buồng MS thiết lập ở 270°C, MSs mode, E.I. detector thiết lập ở 1300 V. Các hợp chất được nhận dạng dựa trên chỉ số lưu giữ (RI) kết hợp với phổ khối định danh sử dụng hai thư viện NIST08, Wiley09.

2.2.3. Hoạt tính gây độc tế bào

MTT[3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide] được Viện nghiên cứu ung thư quốc gia Mỹ (NCI) đánh giá là phương pháp quy chuẩn và hiệu quả cho sàng lọc nhanh các chất có hoạt tính gây độc hoặc ức chế sự tăng sinh tế bào. Nguyên tắc của phương pháp là gián tiếp xác định hoạt tính của chất thử qua khả năng ức chế enzyme oxidoreductase phụ thuộc NAD(P)H của tế bào. Enzyme trong ty thể này xúc tác phản ứng khử thuốc nhuộm tetrazolium MTT thành dạng formazan không hoà tan, có màu tím, qua đó có thể phản ánh tương quan số lượng các tế bào đang phát triển khi đo ở bước sóng λ = 540/720 nm.

Dòng tế bào:

Các dòng tế bào cung cấp bởi ATCC (American Type Culture Collection, USA; và

CLS (Cell Lines Service GmbH, CHLB Đức được lưu giữ tại Phòng Sinh học thực nghiệm, Viện Hóa học các hợp chất thiên nhiên (Viện Hàn lâm KHCNVN): A549 (Human lung adenocarcinoma epithelial cells - TB ung thư phổi).

Tế bào được nuôi cấy ở 37 °C, CO₂ 5 % trong môi trường phù hợp: DMEM (Dulbecco's Modified Eagle Medium), EMEM (Eagle's Minimum Essential Medium, Sigma-Aldrich, USA) hoặc RPMI 1640 (ThermoFisher, Waltham, CHLB Đức) có bổ sung L-glutamine 2 mM, kháng sinh (Penicillin + Streptomycin sulfate) và huyết thanh bê 5-10 %. Dịch tế bào sau đó được nhỏ lên phiến vi lượng 96 giếng (1.5 x 10⁵ tế bào/giếng), ủ với các mẫu thử ở dải nồng độ từ 100 → 6,25 µg/mL đối với mẫu cao chiết hoặc 50 → 1 µg/mL (µM) đối với chất tinh sạch, mỗi nồng độ lặp lại 3 lần. Ellipticine hoặc Paclitaxel (Taxol) trong DMSO được dùng làm chất chuẩn dương tính (+). Sản phẩm chuyển hóa dạng tinh thể formazan được hòa tan trong dimethyl sulfoxide (DMSO, Sigma-Aldrich) và đo mật độ quang ở λ = 540/720 nm trên thiết bị Infinite F50 (Tecan, Männedorf, Thụy Sĩ).

Khả năng ức chế sự tăng sinh tế bào ung thư ở nồng độ nhất định của chất thử tính theo % so với đối chứng theo công thức:

Tỷ lệ ức chế tế bào (%) = [1-(OD_[mẫu]/OD_[đối chứng (-)])] x 100%

Mẫu đối chứng: sử dụng NaCl 0,9% tương ứng với thể tích mẫu là mẫu chứng âm tính (-) và chứng dương tính (+) là các kháng sinh chuẩn.

2.3. Thời gian và địa điểm nghiên cứu

Kinh giới được thu thập tại xã Tiên Kiên, huyện Lâm Thao, tỉnh Phú Thọ vào tháng 3 năm 2023, sau đó được làm sạch, cắt nhỏ và tiến hành chưng cất tại Trung tâm Thực hành thí nghiệm, Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì, xã Tiên

Kiên, huyện Lâm Thao, tỉnh Phú Thọ.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả xác định chỉ số Hóa lý, thành phần hóa học bằng GC/MS

Bảng 1. Phân tích chỉ số hóa lý

TT	Chỉ số hóa lý	Tiêu chuẩn	Nhiệt độ	Giá trị
1	Tỷ trọng tương đối	ISO 279:1998	20°C	0,8607
2	Chỉ số khúc xạ	ISO 280:1998	20°C	1,4792
3	Độ quay cực	ISO 592:1998	20°C	[+] ³ ,78

Sau khi chưng cất tinh dầu kinh giới cho thấy: Hàm lượng tinh dầu tính theo khối lượng lá kinh giới tươi thu hái tại huyện Lâm Thao, tỉnh Phú Thọ đạt 0,37%. Cao hơn nhiều so với nhóm tác giả Nguyễn Đức Duy và cs, có hàm lượng tinh dầu tính theo khối lượng lá kinh giới tươi thu hái tại huyện Phù Ninh, tỉnh Phú Thọ đạt 0,25% [11]. Đánh giá cảm quan về tinh dầu kinh giới nguyên chất cho thấy, tinh dầu là chất lỏng, màu vàng nhạt, có mùi thơm đặc trưng, vị cay nồng, chỉ số vật lý của tinh dầu kinh giới ở bảng 1 cho thấy tỷ trọng tương đối: 0,8607; chỉ số khúc xạ: 1,4792; độ quay cực: [⁺]³,78.

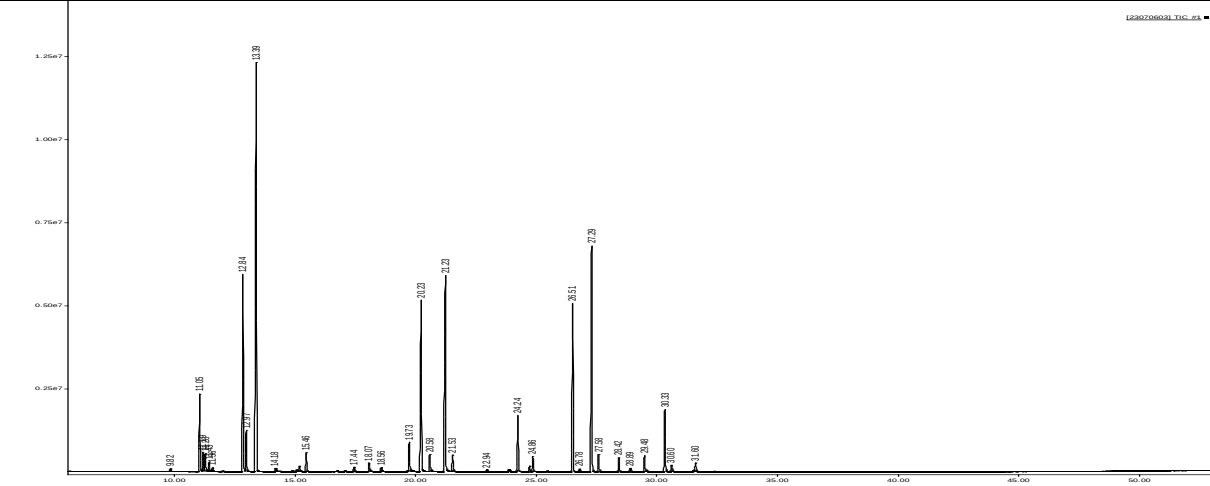
Mẫu tinh dầu kinh giới sạch được đem phân tích thành phần hóa học trên máy ghép khối phổ GC-MS tại Viện Hóa học các hợp chất Thiên nhiên - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, kết quả thu được cho thấy (xem Bảng 2 và Hình 2):

Bảng 2. Thành phần hóa học của tinh dầu kinh giới

T	Thời gian	Chỉ số thời gian lưu	Tên hóa học	Công thức phân tử	Hàm lượng (%)
1	9.82	938	α-Pinene	C ₁₀ H ₁₆	0.12
2	11.05	979	1-Octen-3-ol	C ₈ H ₁₆ O	4.55
3	11.19	983	β –Pinene	C ₁₀ H ₁₆	0.13
4	11.28	986	3-Octanone	C ₈ H ₁₆ O	2.01

T T	Thời gian	Chỉ số thời gian lưu	Tên hóa học	Công thức phân tử	Hàm lượng (%)
5	11.44	992	Myrcene	C ₁₀ H ₁₆	0.47
6	11.56	996	3-Octanol	C ₈ H ₁₈ O	0.21
7	12.84	1034	Limonene	C ₁₀ H ₁₆	9.41
8	12.97	1038	(Z)- β –Ocimene	C ₁₀ H ₁₆	1.66
9	13.39	1050	(E)- β –Ocimene	C ₁₀ H ₁₆	27.24
10	14.18	1073	Acetophenone	C ₈ H ₈ O	0.26
11	15.46	1110	1-Octen-3-yl acetate	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	0.91
12	17.44	1166	Isoneral	C ₁₀ H ₁₆ O	0.29
13	18.07	1184	Isogeranial	C ₁₀ H ₁₆ O	0.48
14	18.56	1198	α-Terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	0.22
15	19.73	1232	Nerol	C ₁₀ H ₁₈ O	1.50
16	20.23	1247	Neral	C ₁₀ H ₁₆ O	10.11
17	20.58	1257	Geraniol	C ₁₀ H ₁₈ O	1.02
18	21.23	1276	Geranial	C ₁₀ H ₁₆ O	13.04
19	21.53	1284	Perilla aldehyde	C ₁₀ H ₁₄ O	0.86
20	22.94	1326	(Z)-dimethoxy citral	C ₁₀ H ₁₆ O	0.11
21	24.24	1365	Neryl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	2.54
22	24.86	1384	Geranyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	0.74
23	26.51	1436	(E)-β-Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	7.07
24	26.79	1444	trans-α-Bergamotene	C ₁₅ H ₂₄	0.13
25	27.29	1461	β-(Z)-Farnesene	C ₁₅ H ₂₄	9.89
26	27.58	1470	α-humulene	C ₁₅ H ₂₄	0.70
27	28.42	1496	Germacrene D	C ₁₅ H ₂₄	0.38
28	28.89	1512	Bicyclogermacrene	C ₁₅ H ₂₄	0.13
29	29.48	1532	Myristicin	C ₁₁ H ₁₂ O ₃	0.53
30	30.33	1560	Elemicin	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	1.71

T T	Thời gian	Chỉ số thời gian lưu	Tên hóa học	Công thức phân tử	Hàm lượng (%)
31	30.60	1569	(E)-nerolidol	C ₁₅ H ₂₆ O	0.34
32	31.60	1603	Caryophyllene oxide	C ₁₅ H ₂₄ O	0.38
Total					99.10



Hình 2: Phổ GC-MS của tinh dầu kinh giới

Kết quả phân tích GC-MS của tinh dầu kinh giới ở bảng 2 cho thấy, tinh dầu kinh giới chứa 32 hợp chất được định danh, chiếm đến 99,10% thành phần chất bay hơi. Thành phần hóa học của tinh dầu chủ yếu là mono tepen gồm 8 hợp chất (chiếm 65,76%), trong đó: (E)- β -Ocimene (27,24%), Geranial (13,04%), Neral (10,11%), Limonene (9,41%), monoterpeneoid như 1-Octen-3-ol Octen-3-yl Acetate, Perilla aldehyde, Neryl acetate, Geranyl acetate chiếm 9,6% và 08 hợp chất sesquiterpene là (Z)- β -farnesene, (E)- β -Caryophyllene, Bergamotene < α -trans->, Humulene < α ->, Germacrene D, Bicyclogermacrene, Nerolidol <E->, Caryophyllene oxide, chiếm 19,02%. Ngoài ra, trong tinh dầu kinh giới còn có 03 hợp chất chứa vòng ben zen như Acetophenone, Myristicin, Elemicin chiếm 2,5%. Hàm lượng một số hoạt chất chính trong tinh dầu kinh giới trồng tại huyện Lâm Thao, tỉnh Phú Thọ cao hơn so với tinh dầu kinh giới của tác giả Trần Thanh Quỳnh Anh & Võ Thị Thu Hằng (2022), và tác giả Ngũ Trường Nhân và cs. (2022) với hàm lượng citral đạt 24,15%. Bên cạnh đó, tinh dầu kinh giới có (E)- β -Caryophyllene) với hàm lượng đạt 7,07% cao hơn so với các nghiên cứu của Đặng Thị Thanh Nhân & Lê Thị Huyền [4].

3.2. Khảo sát hoạt tính gây độc tế bào

MTT [3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide] được Viện nghiên cứu ung thư quốc gia Mỹ (NCI) đánh giá là phương pháp quy chuẩn và hiệu quả cho sàng lọc nhanh các chất có hoạt tính gây độc hoặc ức chế sự tăng sinh tế bào. Nguyên tắc của phương pháp là gián tiếp xác định hoạt tính của chất thử qua khả năng ức chế enzyme oxidoreductase phụ thuộc NAD(P)H của tế bào. Enzyme trong ty thể này xúc tác phản ứng khử thuốc nhuộm tetrazolium MTT thành dạng formazan không hoà tan, có màu tím, qua đó có thể phản ánh tương quan số lượng các tế bào đang phát triển khi đo ở bước sóng $\lambda = 540/720$ nm.

Dòng tế bào: Các dòng tế bào cung cấp bởi ATCC (American Type Culture Collection, USA; và CLS (Cell Lines Service GmbH, CHLB Đức được lưu giữ tại Phòng Sinh học thực nghiệm, Viện Hóa học các hợp chất thiên nhiên (Viện Hàn lâm KH&CNVN): A549 (Human lung adenocarcinoma epithelial cells - TB ung thư phổi).

Tế bào được nuôi cấy ở 37 °C, CO₂ 5 % trong môi trường phù hợp: DMEM (Dulbecco's Modified Eagle Medium), EMEM (Eagle's Minimum Essential Medium, Sigma-Aldrich, USA) hoặc RPMI 1640 (ThermoFisher,

Waltham, CHLB Đức) có bổ sung L-glutamine 2 mM, kháng sinh (Penicillin + Streptomycin sulfate) và huyết thanh bê 5-10%. Dịch tế bào sau đó được nhỏ lên phiến vi lượng 96 giếng (1.5 x 10⁵ tế bào/giếng), ủ với các mẫu thử ở dải nồng độ từ 100 → 6,25 µg/mL đối với mẫu cao chiết hoặc 50 → 1 µg/mL (µM) đối với chất tinh sạch, mỗi nồng độ lặp lại 3 lần. Ellipticine hoặc Paclitaxel (Taxol) trong DMSO được dùng làm chất chuẩn dương tính (+). Sản phẩm chuyển hóa dạng tinh thể formazan được hòa tan trong dimethyl sulfoxide (DMSO, Sigma-Aldrich) và đo mật độ quang ở λ = 540/720 nm trên thiết bị Infinite F50 (Tecan, Männedorf, Thụy Sĩ).

Khả năng ức chế sự tăng sinh tế bào ung thư ở nồng độ nhất định của chất thử tính theo % so với đối chứng theo công thức:

Tỷ lệ ức chế tế bào (%) = [1-(OD_[mẫu]/OD_[đối chứng (-)])] x 100%

Bảng 3: Kết quả hoạt tính kháng vi sinh vật kiểm định

Mẫu	Tế bào A549	
	Tỷ lệ ức chế tế bào (%)	Giá trị IC ₅₀ (µg/mL)
Đối chứng (-) (DMSO)	0	-
Mẫu tham khảo (+) (Ellipticine)	93,04±2,12	0,45
Tinh dầu Kinh giới	10,11±0,10	>128

Nhận xét: Từ bảng 3 ta thấy mẫu tinh dầu kinh giới huyện Lâm Thao, tỉnh Phú Thọ không biểu hiện hoạt tính ức chế tế bào ung thư phổi (A549) tại nồng độ thử nghiệm 128µg/mL.

4. KẾT LUẬN

Đánh giá cảm quan về tinh dầu kinh giới nguyên chất cho thấy tinh dầu là chất lỏng, màu vàng nhạt, có mùi thơm đặc trưng, vị cay nồng; chỉ số vật lý của tinh dầu kinh giới: tỷ trọng tương đối: 0,8607; chỉ số khúc xạ: 1,4792; độ quay cực: [α]_D²⁰ +3,78.

Tinh dầu kinh giới ở huyện Lâm Thao, tỉnh Phú Thọ đã xác định được 32 hợp chất được định

danh, chiếm đến 99,10% thành phần chất bay hơi, trong đó các thành phần chính gồm có Ocimene<(E)-b-> (27,24%), Geranial (13,04%), Neral (10,11%), Limonene (9,41%), Famesene<(Z)-b-> (9,89%), Caryophyllene<E-> (=Caryophyllene<b->)-> (7,07%), và Octen-3-ol<-1> (4,55%).

Tinh dầu kinh giới huyện Lâm Thao, tỉnh Phú Thọ không biểu hiện hoạt tính ức chế tế bào ung thư phổi (A549) tại nồng độ thử nghiệm 128µg/mL.

Tài liệu tham khảo

1. Lã Đình Môi (2002), *Tài nguyên thực vật có tinh dầu ở Việt Nam*, Nhà xuất bản Nông nghiệp, Hà Nội.

2. Đỗ Tất Lợi (2011), *Những cây thuốc và vị thuốc Việt Nam*, Nhà xuất bản Y học.

3. Đỗ Huy Bích, Đặng Quang Chung, Bùi Xuân Chương, Nguyễn Thượng Dong, Đỗ Trung Đàm, Phạm Văn Hiền, Vũ Ngọc Lộ, Phạm Duy Mai, Phạm Kim Mẫn, Đoàn Thị Nhu, Nguyễn Tập, Trần Toàn (2006), *Cây thuốc và động vật làm thuốc ở Việt Nam*, NXB Khoa học và Kỹ Thuật, tập 2, tr. 943-949.

4. Đặng Thị Thanh Nhàn, Lê Thị Huyền (2017), “Nghiên cứu thành phần hóa học và hoạt tính kháng khuẩn kháng nấm của tinh dầu kinh giới *Elsholtzia ciliata* (Thunb.) Hyland”, *Tạp chí Khoa học và Giáo dục, Trường Đại học Sư phạm Huế*, tập 02(42), tr. 85-91.

5. Jun Ma, Rui-Rui Xu, Yao Lu, Di-Feng Ren, Jun Lu (2018), “Composition, antimicrobial and bntioxidant activity of supercritical fluid extract of *Elsholtzia ciliata*”, *Journal of Essential Oil-bearing Plants*, 21(2), 556-562.

6. Yanchun Hu, Fei Liao, Jiahua Weng, Quan Mo, Ruiguang Xu, Yong Zhang, Zhihua Ren, Zhijun Zhong, Zhicai Zuo, Guangneng Peng, Junliang Deng, Cheng Tang (2019), “Composition and acaricidal activity of essential oil from *Elsholtzia densa* Benth against *Sarcoptes scabiei* mites in vitro”, *Veterinarni Medicina*, 64(04), 178-183.

7. Jurga Bernatoniene, Lauryna Pudziuelyte, Mindaugas Liaudanskas, Aiste Jekabsone, Ilona Sadauskiene (2020), “*Elsholtzia ciliata* (Thunb.) Hyl. extracts from different plant parts: Phenolic composition, antioxidant, and anti-inflammatory activities” *Molecules*, 25(5), 1153.

8. Trần Thanh Quỳnh Anh, Võ Thị Thu Hằng (2022), “Nghiên cứu thành phần hóa học và khả năng kháng khuẩn của tinh dầu rau kinh giới (*Elsholtzia ciliata*)”, *Tạp chí Khoa học & Công nghệ Nông nghiệp*, 6(1), 2881-2890.

9. Ngu Truong Nhan, Vu Thi Thu Le, Nguyen Thi Thao, Tran Thi Phuong Hanh (2022), “Chemical composition and biological activities of essential oil of *Elsholtzia ciliata* obtained at Central Highlands of Vietnam’s two seasons”. *Asian Journal of Chemistry*, 34(11), 2849-2853.

10. Lê Thị Thanh Hương, Mai Văn Linh, Phạm Ngô Minh Châu, Cao Quốc Khánh, Phạm Văn Khang,

Nguyễn Phú Hùng (2023), “Hoạt tính ức chế tế bào ung thư gan HEPG2 của cao chiết cây *Elsholtzia ciliata* (Thunb.) Hyland”, *Tạp chí Khoa học & Công nghệ Trường Đại học Thái Nguyên*, tập 288(1), tr. 442-449.

11. Nguyễn Đức Duy, Nguyễn Thị Kim Thúy, Mai Thị Như Trang, Ninh Khắc Bầy, Quách Thị Thanh Vân, Quãn Cẩm Thúy, Bùi Thị Phương Thảo (2022), “Thành phần hóa học của tinh dầu cây kinh giới (*Elsholtzia ciliata* (Thunb.) Hyl.) trồng tại tỉnh Phú Thọ”, *Tạp chí Khoa học & Công nghệ Trường Đại học Hùng Vương*, tập 27(2), tr. 80-84.

NGHIÊN CỨU THÀNH PHẦN HÓA HỌC VÀ HOẠT TÍNH CHỐNG OXY HÓA CỦA TINH DẦU TÙNG (*SABINA CHINENSIS*) TRỒNG TẠI HUYỆN LÂM THAO, TỈNH PHÚ THỌ

Nguyễn Thị Hiền¹, Hoàng Thị Kim Vân^{1*}, Nguyễn Thị Lan Anh², Nguyễn Thị Thanh Huyền¹,
Nguyễn Thị Kim Dung¹, Lương Việt Cường¹, Nguyễn Thị Hiền¹, Đinh Thị Thu Huyền¹

¹Khoa Công nghệ Hóa học và Môi trường, Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì

²Khoa kỹ thuật Phân tích, Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì

*Email: hoangvan8868@gmail.com

Tóm tắt

Trong nghiên cứu này, lá tùng (*Sabina chinensis*) thu thập tại huyện Lâm Thao, tỉnh Phú Thọ được chiết xuất bằng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước. Thành phần hóa học của tinh dầu được phân tích bằng phương pháp GC-MS. Kết quả thu được cho thấy thành phần chính là Sabinene 35,40%; Pinen 18,89%; Myrcene 6,91% và Bornyl axetat 21,66%. Tinh dầu *Sabina chinensis* không thể hiện hoạt tính chống oxy hóa.

Từ khóa: Tùng, GC-MS, Sabinene

RESEARCH ON THE CHEMICAL COMPOSITION AND ANTIOXIDANT ACTIVITY OF *SABINA CHINENSIS* ESSENTIAL OIL GROWN IN LAM THAO DISTRICT, PHU THO PROVINCE

Abstract:

In this study, the *Sabina chinensis* essential oil collected in Lam Thao district, Phu Tho province was extracted by steam distillation. The essential oil was analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Total of 31 components were identified in essential oil, accounting for 99.15% of the total essential oil. The main components of the essential oil are Sabinene (35.40%), Pinene (18.89%), Myrcene 6.91%, Bornyl axetat 21.66%. The *Sabina chinensis* essential oil has does not exhibit antioxidant activity

Keywords: *Sabina chinensis*, GC-MS, Sabinene

1. GIỚI THIỆU

Cây tùng tháp hay còn gọi cây tùng bút hay là cây long bách, tùng xà, tùng kim Có tên khoa học là *Sabina chinensis*, là loài thực vật thuộc dạng thân bụi. Cây có chiều cao khác nhau, trong khoảng từ cây thấp là 3 m, cây cao có thể lên tới 16 đến 20 m. Bao bọc thân là lớp vỏ sần sùi, nhưng giống như các cây tùng khác, thân có nhựa có mùi rất thơm và đặc trưng. Thân cây lúc nhỏ, khi còn non rất dẻo dễ uốn, nhưng khi cây tùng tháp trưởng thành cây rất cứng bởi thân cứng, trên thân có nhiều cành nhỏ, thân màu nâu xám.

Lá: tùng tháp là cây lá kim, có màu xanh, sờ vào chúng ta sẽ có cảm giác xấp xấp tay. Tán lá rộng, lá có màu xanh mọc thẳng, thường mọc theo kiểu khóm, chụm tạo thành khối cây. Lá vẩy, đầu lá hơi nhọn, giữa lá có một đường tuyến bầu dục, mọc đối trên các cành. Lá của cây tùng tháp thường khó rụng. Thường cây mọc tạo thành các

hình chóp, hình tháp [1]. Cây được rất nhiều người lựa chọn trồng làm cây cảnh quan trong vườn nhà, trồng thành hàng trên đường phố hay tạo cảnh quan cho các khu dân cư, khu đô thị, khuôn viên trường học.

Theo y học cổ truyền, Tùng xà Vị đắng cay, tính ấm, có ít độc, có tác dụng khu phong tán hàn, hoạt huyết tiêu thũng, giải độc, lợi niệu. Được dùng trị cảm mạo phong hàn, phong thấp đau nhức khớp xương [2].

Nhóm tác giả Raina [3] đã nghiên cứu thành phần hóa học của tinh dầu loài tùng vùng Đông Bắc Ấn Độ cho thấy, tổng số có 33 chất được định danh chiếm 94,8% trong đó công bố với thành phần chủ yếu của tinh dầu là Sabinene (19,8%), elemol (18,6%), Bornyl axetat (17,5%). Limonene (14,2 %),

Nhóm tác giả Emami [4] đã nghiên cứu thành phần hóa học của tinh dầu loài tùng và hoạt tính chống oxy hóa cũng cho thấy thành phần chủ yếu của tinh dầu là: α - Pinene (12,1 - 15,8%), Sabinene (20,3 - 21,9%), Limonene (7,1 - 9,2 %). Cũng trong năm 2007 nhóm tác giả Suleiman et al [5], đã nghiên cứu thành phần hóa học của tinh dầu loài tùng từ Isfahan cho thấy thành phần chủ yếu của tinh dầu là: Sabinene (18 - 18,3%), α - Pinene (1,3 - 6,4%), Limonene 3,9 - 6,1% Bornyl acetat (12,3 - 26,1%).

Tinh dầu tùng ngoài hoạt tính chống oxy hóa còn có các hoạt tính đuổi muỗi, bọ ve [6].

Các tác giả Soraia et al đã nghiên cứu khả năng kháng nấm của tinh dầu tùng là rất cao [7].

Nhóm tác giả Luis et al đã nghiên cứu khả năng kháng viêm và ức chế tế bào của tinh dầu loài tùng ở Tây Ban Nha [8].

Nghiên cứu về thành phần hóa học tinh dầu loài này ở Việt Nam còn rất ít.

Hiện nay, tỉnh Phú Thọ, cây tùng là một trong các cây được trồng tại các khuôn viên trường học và các sở ban ngành và các doanh nghiệp để làm cây cảnh, trong đó tại Huyện Lâm Thao cũng trồng nhiều loại cây này. Trên thế giới tùng thắp mang lại lợi ích kinh tế lớn do chất lượng của tinh dầu có mùi thơm quyến rũ đã có thương hiệu trên thị trường. Chính vì vậy chúng tôi nghiên cứu thành phần hóa học và hoạt tính kháng vi sinh vật kiểm định của tinh dầu tùng trồng tại huyện Lâm Thao, tỉnh Phú Thọ.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên vật liệu

Lá tùng thu hái tại xã Tiên Kiên, huyện Lâm Thao, tỉnh Phú Thọ được rửa sạch, cắt nhỏ.

Các hóa chất sử dụng như Na_2SO_4 , NaCl (loại PA).

Nguyên liệu lá tùng trồng tại huyện Lâm Thao, tỉnh Phú Thọ.

- Thiết bị chưng cất tinh dầu dạng thiết bị quy mô vừa và nhỏ.

- Thông số thiết bị:

Nồi chưng cất tinh dầu. Kết cấu: 3 lớp inox 304 dùng điện.

Dung tích nước: 125lit, Truyền nhiệt gián tiếp

Điện áp 380V- 9KW. Kích thước: 660 × 660 × 1300. Nặng: 95 kg

Thời gian nấu: 3 - 4h tùy theo nguyên liệu



Hình 1. Lá tùng (Cây tùng thắp)

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Chưng cất lôi cuốn hơi nước

Nguyên liệu lá tùng làm sạch sau đó cắt nhỏ từ 1 - 2 cm được cho vào thiết bị chưng cất lôi cuốn hơi nước, đun sôi đều, vừa phải, chưng cất trong thời gian khoảng 180 phút. Sau đó, tinh dầu được tách nước và làm khô bởi muối Na_2SO_4 khan, lưu giữ ở 0 - 5°C cho đến khi sử dụng.

2.2.2. Xác định thành phần hóa học của tinh dầu

Tinh dầu tùng được xác định thành phần hóa học bằng phương pháp sắc ký khí ghép khối phổ (GC-MS) tại Phòng Phân tích Hóa học, Viện Hóa học các hợp chất thiên nhiên, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.2.3. Hoạt tính chống oxy hóa

2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) có khả năng tạo ra các gốc tự do bền trong dung dịch MeOH. Các chất có khả năng làm trung hòa hoặc bao vây các gốc tự do sẽ làm giảm cường độ hấp thụ ánh sáng của các gốc tự do DPPH. Hoạt tính chống oxy hóa được đánh giá thông qua giá trị hấp thụ ánh sáng của mẫu thí nghiệm so với đối chứng khi đo ở bước sóng 517 nm (Shahat et al, 2003). Theo đó, mẫu pha ở 2 nồng độ 100 $\mu\text{g/ml}$ và 500 $\mu\text{g/ml}$ trong DMSO được cho vào các giếng của phiên 96 giếng chứa dung dịch 150 μM DPPH/MeOH. Sau 30 phút ủ trong bóng tối ở nhiệt độ phòng, độ hấp thụ của các dung dịch phản ứng được đo trên máy ELISA ở bước sóng 517 nm. Kết quả được biểu thị bằng giá trị

scavenging capacity (% SC). Axit ascorbic được sử dụng làm đối chứng dương.

2.3. Thời gian và địa điểm nghiên cứu

Lá tùng được thu thập tại xã Tiên Kiên, huyện Lâm Thao, tỉnh Phú Thọ vào tháng 3 năm 2023, sau đó được làm sạch, cắt nhỏ và tiến hành chưng cất tại Trung tâm Thực hành thí nghiệm, Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả xác định chỉ số Hóa lý, thành phần hóa học bằng GC/MS

Đánh giá cảm quan về tinh dầu tùng nguyên chất cho thấy tinh dầu là chất lỏng, màu vàng nhạt, có mùi thơm đặc trưng, vị cay nồng. Chỉ số vật lý của tinh dầu tùng được ghi ở bảng 1 cho thấy: tỷ trọng tương đối: 0,8747; chỉ số khúc xạ: 1,4658; độ quay cực: [+] $58,31$.

Bảng 1. Phân tích chỉ số hóa lý

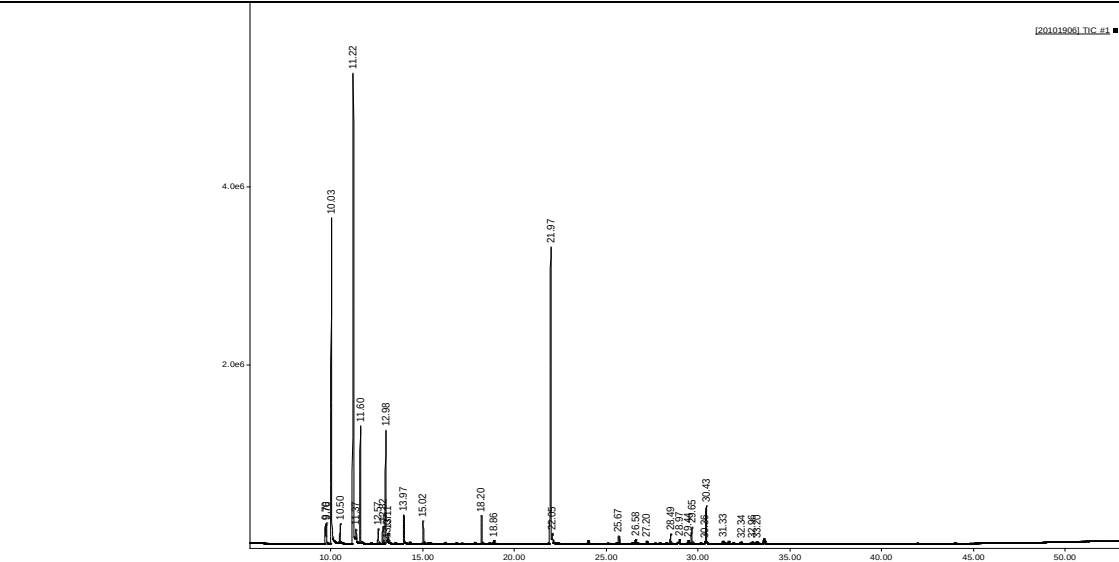
Chỉ số hóa lý	Tiêu chuẩn	Nhiệt độ	Giá trị
Tỷ trọng tương đối	ISO 279:1998	20 °C	0.8747
Chỉ số khúc xạ	ISO 280:1998	20 °C	1.4658
Độ quay cực	ISO 592:1998	20 °C	[+] $58,31$

Bằng phương pháp sắc kí khí khối phổ (GC-MS) đã xác định được thành phần hóa học của tinh dầu lá tùng, kết quả được trình bày ở (Bảng 2, Hình 2).

Bảng 2. Thành phần hóa học của tinh dầu lá tùng

T	Thời gian	Chỉ số thời gian lưu	Tên hóa học	Hàm lượng (%)
1	9.70	928	Tricyclene (C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₈)	0.97
2	9.76	930	Thujene <-α> (C ₁₀ H ₁₆)	0.89
3	10.03	939	Pinene<-α>(C ₁₀ H ₁₆)	18.89
4	10.50	955	Camphene(C ₁₀ H ₁₆)	0.95
5	11.22	979	Sabinene(C ₁₀ H ₁₆)	35.40
6	11.38	984	Pinene<-β>(C ₁₀ H ₁₆)	0.64
7	11.60	991	Myrcene(C ₁₀ H ₁₆)	6.91
8	12.57	1021	Terpinene <a->(C ₁₀ H ₁₆)	0.63
9	12.82	1028	Cymene <o->(C ₁₀ H ₁₄)	0.69
10	12.98	1033	Limonene(C ₁₀ H ₁₆)	6.13
11	13.07	1036	Phellandrene (C ₁₀ H ₁₆)	0.11
12	13.11	1037	Cineole 1,8>(C ₁₀ H ₁₈ O)	0.42
13	13.98	1062	Terpinene <g->(C ₁₀ H ₁₆)	1.30
14	15.03	1093	Terpinolene(C ₁₀ H ₁₆)	1.09
15	18.20	1184	Terpinen-4-ol(C ₁₀ H ₁₈ O)	1.53
16	18.86	1203	Methyl Chavicol (=Estragole) (C ₁₀ H ₁₂ O)	0.23
17	21.97	1294	Bornyl acetate(C ₁₂ H ₂₀ O ₂)	16.66
18	22.05	1296	Isobornyl acetate(C ₁₂ H ₂₀ O ₂)	0.47
19	25.67	1406	Methyleugenol(C ₁₁ H ₁₄ O ₂)	0.47

T T	Thời gian	Chỉ số thời gian lưu	Tên hóa học	Hàm lượng (%)
20	26.58	1435	Caryophyllene <E-> (=Caryophyllene)(C ₁₅ H ₂₄)	0.27
21	27.20	1455	Aromadendrene (C ₁₅ H ₂₄)	0.14
22	28.49	1496	Germacrene D(C ₁₅ H ₂₄)	0.52
23	28.97	1512	Muurolene <a->(C ₁₅ H ₂₄)	0.32
24	29.44	1528	Cadinene <g->(C ₁₅ H ₂₄)	0.27
25	29.65	1535	Cadinene <d->(C ₁₅ H ₂₄)	0.69
26	30.36	1559	Elemicine(C ₁₂ H ₁₆ O ₃)	0.12
27	30.43	1561	Elemol(C ₁₅ H ₂₆ O)	1.83
28	31.33	1591	Scapanol(C ₁₅ H ₂₆ O)	0.14
29	32.34	1626	Oplophenone <b->(C ₁₅ H ₂₆ O ₂)	0.21
30	32.96	1648	Eudesmol <g->(C ₁₅ H ₂₆ O)	0.13
31	33.20	1657	Cadinol <epi-a-> (=Tau-Cadinol) (C ₁₅ H ₂₆ O)	0.14
				99,15



Hình 2. Phổ GC-MS của tinh dầu tùng

Từ bảng 2 cho thấy, trong tinh dầu lá tùng có 31 chất có tổng các chất phát hiện lên đến 99,15% với hàm lượng khác nhau. Trong đó Pinene<-α > 18,89%; Sabinene chiếm 35,40%; Myrcene 6,91%, Limonene 6,13%, Bornyl acetate chiếm 16,66%. Bornyl acetate là chất có giá trị cao trong thực phẩm , đây là este axetat của borneol, được sử dụng làm phụ gia thực phẩm, chất tạo hương vị và chất tạo mùi.

Đặc biệt trong thành phần của tinh dầu lá tùng trồng tại xã Tiên Kiên, huyện Lâm Thao, tỉnh Phú

Thọ cho thấy, trong thành phần xuất hiện Sabinene chiếm 35,40%; Bornyl acetate chiếm 16,66%, cao hơn so với tinh dầu tùng đã được tác giả Floresha et al nghiên cứu [9].: thành phần các chất chính trong tinh dầu tùng ở Maroco: Pinene<-α > 18,25%; Bornyl acetate 4,35%, Limonene 3,56%.

Nghiên cứu gần đây có nhóm tác giả Trung Quốc cho thấy, thành phần các chất chính trong tinh dầu tùng tại Trung Quốc gồm: terpinen-4-ol (6,53 - 11,89%), Bornyl acetate (6,13 - 10,53%),

Phellandrene (26,64 - 39,26%) [10]., trong đó thành phần Bornyl acetate chiếm tỷ lệ % ít hơn nhiều so với tinh dầu lá Tùng trồng tại xã Tiên Kiên, huyện Lâm Thao, tỉnh Phú Thọ.

3.2. Khảo sát hoạt tính chống oxy hóa

Kết quả thử sàng lọc hoạt động quét gốc tự do ở bảng 3.

Bảng 3. Kết quả khảo sát hiệu quả quét gốc tự do DPPH của tinh dầu tùng

Tên mẫu	Khả năng trung hòa gốc tự do SC, %	SC50 (µg/mL)
Chứng(+)[Axit ascorbic]	91,32 ±0,21	12,6
Chứng(-) [DPPH/ EtOH + DMSO]	0,0± 0,0	-
Tinh dầu tùng	1,52± 0,23	>500

Nhận xét: Từ bảng 3 cho thấy mẫu tinh dầu Tùng không biểu hiện hoạt tính chống oxy hóa.

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu và tách chiết tinh dầu Tùng từ nguyên liệu lá Tùng trồng ở xã Tiên Kiên, huyện Lâm Thao, tỉnh Phú Thọ thu được thành phần hóa học chính của tinh dầu là đó Pinene<-α > 18,89%; Sabinene chiếm 35,40%; Myrcene 6,91%, Limonene 6,13%, Bornyl acetate chiếm 16,66%. Tinh dầu tùng không có biểu hiện hoạt tính chống oxy hóa

Tài liệu tham khảo

1. Phạm Hoàng Hộ (1999), *Cây cỏ Việt Nam*, Nhà xuất bản Trẻ, tập 1, tr. 222-224.

2. Đỗ Huy Bích, Đặng Quang Chung, Bùi Xuân Chương, Nguyễn Thượng Dong, Đỗ Trung Đàm, Phạm Văn Hiền, Vũ Ngọc Lộ, Phạm Duy Mai, Phạm Kim Mẫn, Đoàn Thị Nhu, Nguyễn Tập, Trần Toàn (2006), *Cây thuốc và động vật làm thuốc ở Việt Nam*, NXB Khoa học và Kỹ Thuật, tập 1, tr. 124-125.

3. Raina V.K., Srivastava S.K., Syamsudar K.V., (2005), “Essential oil composition of *Juniperus chinensis* from the plains of Northern India, *Flavour and Fragrance Journal*, 20(1), 57-59.

4. Emami S.A., B. Javadi & M.K. Hassanzadeh, (2007), “Antioxidant Activity of the Essential oils of differenttp of *Juniperus communis*. subsp. *hemisphaerica*. and *Juniperus oblonga*”, *Journal Pharmaceutical Biology*, 45(10), 177-180.

5. Suleiman Afsharypuora,Mohammadreza Rahiminezhadb, Leili Ghaemmaghamib, Majid Soleimanic, Mohammadreza Khanmohammadic, Neda Afsharipour (2007), “Essential Oil Constituents of Leaves of the Male and Female Shrubs of *Juniperus chinensis* L. from Isfahan”, *Iranian Journal of Pharmaceutical*, 3(3), 177-180.

6. Derwich E., Z. Benziane, and R. Chabir, (2011), “Aromatic and medicinal plants of morocco: chemical composition of essential oils of *Rosmarinus officinalis* and *Juniperus phoenicea*”, *International Journal of Applied Biology and Pharmaceutical Technology*, 2(1), 145-153.

7. Soraia Falcão, Isabel Bacém, Getúlio Igrejas, Pedro J. Rodrigues, Miguel Vilas-Boas, Joana S. Amaral (2018), “Chemical composition and antimicrobial activity of hydrodistilled oil from juniper berries”, *Industrial Crops and Products*, 124(15), 878-884.

8. Luis Saúl Esteban, Irene Mediavilla, Virginie Xavier, Joana S. Amaral, Tânia C.S. P. Pires, Ricardo C. Calhelha, César López, Lillian Barros, (2023), “Yield, chemical composition and bioactivity of essential oils from Common juniper (*Juniperus communis* L.) from different spanish origins”, *Molecules*, 28(11), 4448.

9. Floresha Sela, Marija Karapandzova, Gjoshe Stefkov, Svetlana Kulevanova (2011), “Chemical composition of berry essentiae oils from *Juniperus communis* L. (Cupressaceae) growing wild in Republic of Macedonia and assessment of the chemical composition in accordance to European Pharmacopoeia”, *Macedonian pharmaceutical bulletin*, 57(1, 2), 43-51.

10. Jianyun Zhang, Ziyi Zhao, Wenyu Liang, Jingyi Bi, Yuguang, Zheng, Xian Gu , Huiyong Fang (2022), “Essential oil from *Sabina chinensis* leaves: A promising green control agent against *Fusarium* sp”, *Frontiers in Plant Science*, 13, DOI: 10.3389/fpls.2022.1006303.

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO HẠT NANO MANGAN OXIT PHA TẠP ĐỒNG ỨNG DỤNG LÀM VẬT LIỆU HẤP PHỤ XỬ LÝ THUỐC NHUỘM TRONG NƯỚC THẢI

Đỗ Huyền Trang

Khoa Công nghệ Hóa học và Môi trường, Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì

Email: huyentranngpt49@gmail.com

Tóm tắt:

Mục tiêu của nghiên cứu này là sử dụng các hạt nano mangan oxit pha tạp đồng (Cu/MnO₂NPs) làm chất hấp phụ để xử lý nước thải dệt nhuộm. Cu/MnO₂NPs được tạo ra bằng phương pháp đồng kết tủa hóa học và các đặc tính của chúng được kiểm tra bằng các phương pháp XRD, SEM, EDS và FTIR. Hiệu suất hấp phụ tối đa đạt 94,14%. Các kết quả động học phù hợp với phương trình động học bậc hai và dữ liệu cân bằng phù hợp với đường đẳng nhiệt Langmuir (khả năng hấp thụ tối đa $q_{\max} = 250$ mg/g).

Từ khóa: hạt nano, mangan oxit, đồng, thuốc nhuộm.

FABRICATION OF COPPER-DOPED MANGANESE OXIDE NANOPARTICLES FOR THE REMOVAL OF DYES IN WASTEWATER

Abstract:

The goal of this research was to employ copper-doped manganese oxide nanoparticles (Cu/MnO₂NPs) as an adsorbent to remove dyes in wastewater. The Cu/MnO₂NPs were made using a chemical coprecipitation method, and their characteristics were examined using XRD, SEM, EDS, and FTIR methods. Maximum adsorption efficiency is 94.14%. The kinetic findings fit the pseudo-second-order kinetic equation, and the equilibrium data agreed with the Langmuir isotherm (maximum uptake capacity $q_{\max} = 250$ mg/g).

Keywords: nanoparticles, manganese oxide, copper, dyes.

1. MỞ ĐẦU

Thuốc nhuộm được sử dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như dệt may, giấy, in ấn, thực phẩm, nhựa và da [1, 2]. Hầu hết các thuốc nhuộm gây ô nhiễm, dị tật bẩm sinh và ung thư, có thể dẫn đến các vấn đề về thận, hệ sinh sản, gan, não và hệ thần kinh trung ương ngay cả với lượng nhỏ [3]. Thuốc nhuộm khó bị phân hủy tự nhiên nên việc tìm cách loại bỏ nó hiệu quả và không tốn kém là rất quan trọng. Hấp phụ, phân hủy quang học, oxy hóa hóa học, xử lý vi sinh và đông tụ là một số cách phổ biến nhất để tách thuốc nhuộm khỏi nước thải [4]. Tổng quan các nghiên cứu liên quan cho thấy rằng hấp phụ là một trong những phương pháp được nghiên cứu nhiều nhất để loại bỏ thuốc nhuộm bởi vì nó đơn giản, rẻ tiền và hoạt động hiệu quả. Có nhiều nghiên cứu đã chế tạo nhiều loại chất hấp phụ khác nhau, cả tự nhiên và nhân tạo, để xem liệu chúng có thể loại bỏ thuốc nhuộm và các chất gây ô nhiễm khác khỏi nước thải hay không [5].

Các nhà nghiên cứu trên toàn thế giới quan tâm đến vật liệu nano vì các hạt của chúng rất nhỏ,

chúng có diện tích bề mặt riêng rất lớn và các tâm hoạt động trên bề mặt của chúng có thể dễ dàng tiếp cận... Mangan oxit (MnO₂) là chất bán dẫn tốt có thể được sử dụng theo nhiều cách khác nhau, chẳng hạn như trong pin mặt trời, lớp phủ quang học, chất xúc tác quang và thiết bị quang điện tử nano [6]. Chất hấp phụ nano làm từ mangan oxit có rất nhiều tiềm năng để xử lý nước thải vì chúng an toàn, có hiệu suất hấp thụ cao, sản xuất rẻ và có thể tái chế. Cấu trúc nano pha tạp kim loại chuyển tiếp là một phương pháp hiệu quả để tăng hiệu quả hấp phụ của MnO₂. Có thể tùy chỉnh bằng cách thêm các kim loại chuyển tiếp như Fe, Zn, Co, Ni và Cu vào cấu trúc nano MnO₂ biến tính. Cu là kim loại pha tạp tuyệt vời vì nó là kim loại chuyển tiếp có độ dẫn điện cao và bán kính ion tương tự MnO₂. Các nhà nghiên cứu phát hiện ra rằng việc thêm Cu vào ma trận MnO₂ sẽ làm thay đổi cấu trúc vi mô của MnO₂, cải thiện các đặc tính vật lý, hóa học và quang học của nó [7]. Đồng kết tủa hóa học, sol-gel, phân hủy nhiệt, lắng đọng xung laser và các quá trình thủy nhiệt đều có thể được sử dụng để tạo ra các hạt nano

[8]. Phương pháp đồng kết tủa đặc biệt quan trọng và hữu ích vì nó có nhiều lợi ích và ưu điểm như nhiệt độ, chi phí thấp và không cần thiết bị lớn.

Mục đích của nghiên cứu này là đánh giá hiệu quả của các hạt nano mangan oxit pha tạp đồng (Cu/MnO₂NPs) đối với việc xử lý thuốc nhuộm trong nước thải dệt nhuộm.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu và hóa chất

Thuốc nhuộm Congo red (CR) được cung cấp từ hãng Sigma-Aldrich. Các hóa chất khác như MnSO₄.H₂O, CuCl₂.2H₂O, NaOH... là các hóa chất tinh khiết (Trung Quốc) được sử dụng không cần qua tinh chế lại.

2.2. Tổng hợp Cu/MnO₂NPs

Cho 25 ml MnSO₄.H₂O 0,5 M và 25 ml dung dịch CuCl₂.2H₂O 0,5 M vào bình phản ứng và khuấy liên tục cho đến khi quan sát thấy dung dịch xanh trong. Hỗn hợp phản ứng được xử lý bằng NaOH 4 M cho đến khi độ pH đạt 11 và màu chuyển từ xanh nhạt sang xanh đậm. Kết tủa màu xanh xuất hiện sau 2 giờ đun nóng hỗn hợp phản ứng ở 120°C. Kết tủa hình thành được để nguội ở nhiệt độ môi trường. Kết tủa tạo thành được lọc, rửa sạch bằng nước khử ion và sấy khô trong lò không khí nóng ở 80°C. Vật liệu thu được được nung trong 4 giờ trong lò 400°C [9].

2.3. Phân tích đặc trưng của Cu/MnO₂NPs

Nhiều xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét (SEM), quang phổ tán sắc năng lượng (EDS) và quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) được sử dụng để phân tích Cu/MnO₂NPs.

2.4. Thí nghiệm hấp phụ

Các thí nghiệm hấp phụ được thực hiện bằng cách ngâm 0,3 g vật liệu hấp phụ Cu/MnO₂NPs vào trong 1 L nước thải chứa thuốc nhuộm CR với nồng độ 10 mg/L ở pH 7,0 và nhiệt độ 30°C trong 30 phút, không khuấy. Nồng độ thuốc nhuộm được xác định bằng máy quang phổ UV ở bước sóng 496 nm.

Hiệu suất hấp phụ thuốc nhuộm được xác định bằng phương trình sau:

$$H(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_e}$$

Khả năng hấp phụ ở trạng thái cân bằng (q_e , mg/g) được xác định bằng cách sử dụng phương trình cân bằng khối lượng sau:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{w}$$

Trong đó: C_0 và C_e lần lượt là nồng độ thuốc nhuộm ở trạng thái cân bằng và ở thời điểm ban đầu (mg/L) và w là khối lượng của chất hấp phụ được sử dụng (g/L).

2.5. Đường đẳng nhiệt, động học và nhiệt động lực học quá trình hấp phụ

Nghiên cứu cân bằng hấp phụ đưa ra các thông tin liên quan đến khả năng hấp phụ. Đường đẳng nhiệt hấp phụ thuốc nhuộm CR trên Cu/MnO₂NPs được nghiên cứu bằng mô hình hấp phụ Langmuir và Freundlich.

Phương trình mô hình Langmuir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} \cdot k_L} + \frac{C_e}{q_{max}}$$

Trong đó: C_e là nồng độ thuốc nhuộm ở trạng thái cân bằng (mg/L), q_e là khả năng hấp phụ ở trạng thái cân bằng (mg/g), q_{max} là khả năng hấp phụ lớn nhất (mg/g) và k_L là hằng số hấp phụ Langmuir (L/mg).

Phương trình mô hình Freundlich:

$$\log(q_e) = n \cdot \log(C_e) + \log k_F$$

Trong đó: C_e là nồng độ thuốc nhuộm ở trạng thái cân bằng (mg/L), q_e là khả năng hấp phụ ở trạng thái cân bằng (mg/g), n là cường độ Freundlich biểu thị độ lớn của động lực hấp phụ và k_F là hằng số hấp phụ Freundlich (mg/L).

Động học của quá trình hấp phụ đã được nghiên cứu bằng cách sử dụng mô hình giả kiến động học bậc 1 và bậc 2.

Các thông số nhiệt động lực học hấp phụ như năng lượng tự do (ΔG), entanpy (ΔH) và entropy (ΔS) được xác định.

$$\Delta G = -RT \log K_C$$

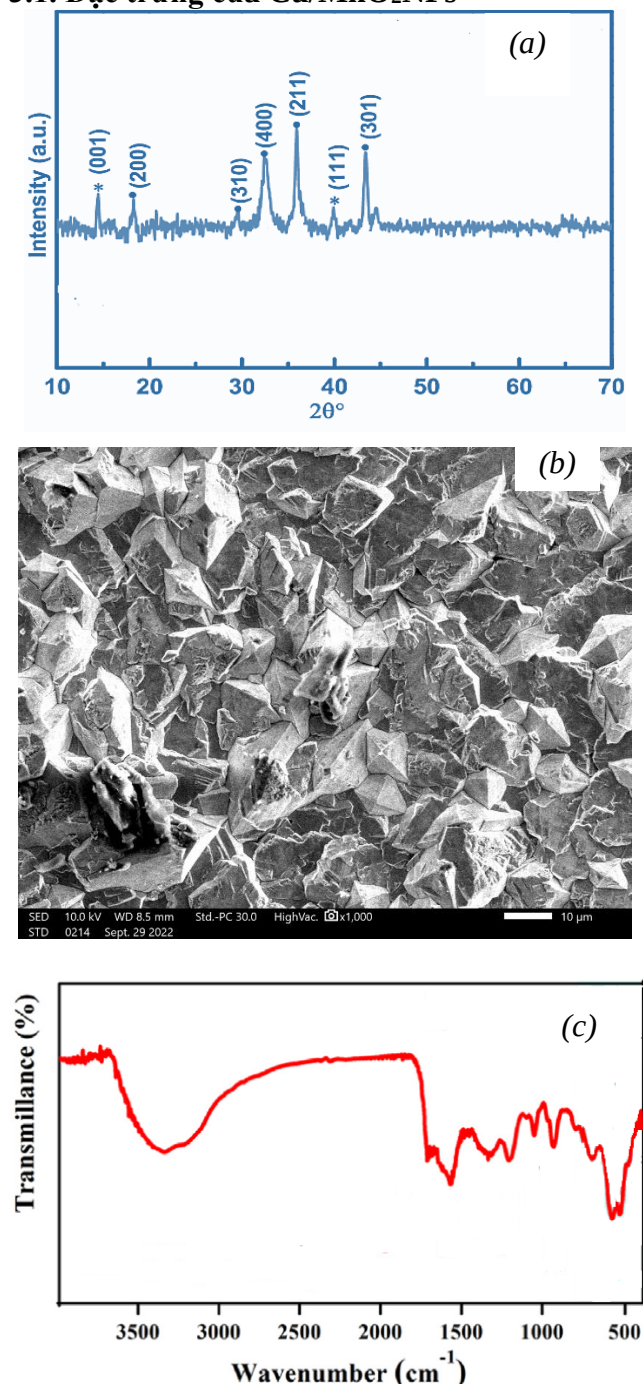
$$K_C = \frac{C_{hp,e}}{C_e}$$

Trong đó: T là nhiệt độ tính bằng Kelvin, R là hằng số khí ($8,314 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), $C_{hp,e}$ (mg/L) là nồng độ thuốc nhuộm trên chất hấp phụ ở trạng thái cân bằng và C_e (mg/L) là nồng độ cân bằng của thuốc nhuộm.

Giá trị ΔH và ΔS được đo bằng giá trị độ dốc và điểm chặn của đồ thị sự tương quan giữa $\ln K_c$ so với $1/T$.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng của Cu/MnO₂NPs



Hình 1. Đặc trưng của Cu/MnO₂NPs

a) Phổ XRD; b) Ảnh SEM; c) Phổ FTIR

Phương pháp XRD được sử dụng để phân tích bản chất tinh thể của các mẫu. Phổ XRD của Cu/MnO₂NPs được thể hiện trong Hình 1(a). Các đỉnh nhiễu xạ của mẫu đều tương quan với cấu trúc lục giác của Cu/MnO₂NPs. Độ sắc nét của

các đỉnh bậc độ kết tinh của vật liệu. Phổ XRD của mẫu tổ hợp cho thấy rõ ràng cấu trúc mạng MnO₂ vẫn nguyên vẹn ngay cả sau khi thêm các ion đồng.

Hình thái bề mặt của Cu/MnO₂NPs được mô tả trong ảnh SEM ở Hình 1(b). Ảnh SEM cho thấy sự phân bố hạt khá đồng nhất bao gồm các hạt có kích thước nano. Hình ảnh cho thấy bề mặt của vật liệu xốp và các hạt đã kết tụ lại. Theo ảnh SEM có thể sơ bộ nhận định Cu/MnO₂NPs có diện tích bề mặt lớn và kích thước các hạt Cu/MnO₂ khoảng 150 nm.

Kết quả phân tích thành phần nguyên tố bằng EDS cho thấy sự hiện diện của C, O, Cu và Mn. Cu/MnO₂NPs bao gồm 74,30% Mn, 15,516% O và 6,80% Cu tính theo trọng lượng. Như vậy có thể khẳng định trên bề mặt MnO₂ phát hiện sự kết dính các hạt Cu.

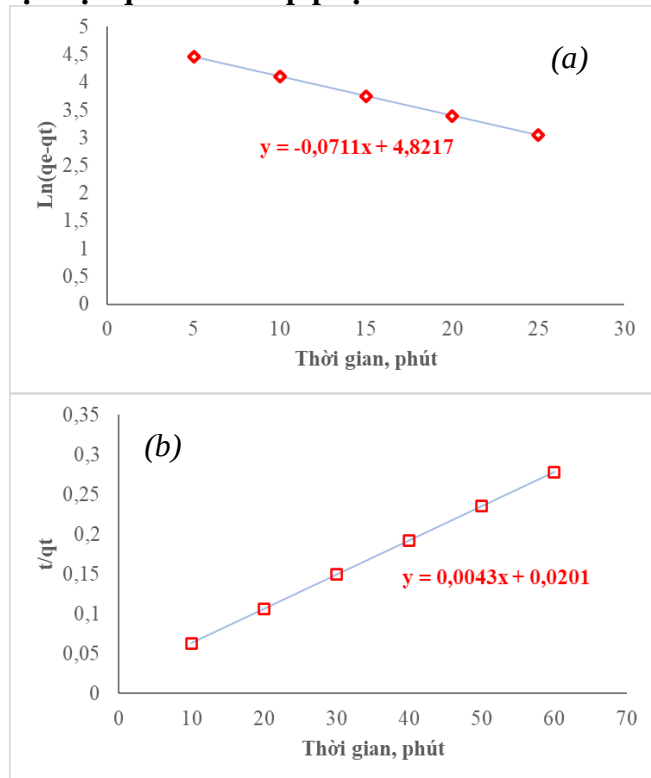
Phân tích FTIR được sử dụng để nghiên cứu các nhóm chức tồn tại trong vật liệu Cu/MnO₂NPs được thể hiện ở Hình 1(c). Các dải nằm trong khoảng từ 3420 đến 3800 cm⁻¹ biểu thị dao động kéo dài của nhóm -OH, dải ở khoảng 1638 cm⁻¹ và 1423 cm⁻¹ chủ yếu là do dao động của nhóm C=O. Dải 511 cm⁻¹ là đỉnh hấp thụ điển hình của Mn-O.

3.2. Khả năng hấp phụ của Cu/MnO₂NPs

Các thí nghiệm được thực hiện theo phương pháp tối ưu hóa từng yếu tố một. Quá trình hấp phụ CR được thực hiện ở các khoảng thời gian khác nhau (5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 và 60 phút), trong khi giữ tất cả các biến khác không đổi, chẳng hạn như liều lượng chất hấp phụ 0,3 g/L, pH 7, nhiệt độ 303 K. Ban đầu tốc độ hấp phụ rất nhanh, tuy nhiên sau 30 phút tốc độ hấp phụ đạt bão hòa và không đổi. Tác động của lượng chất hấp phụ đến khả năng hấp phụ thuốc nhuộm CR được nghiên cứu trong khoảng từ 0,1 đến 0,8 g/L, với tất cả các thông số khác như thời gian hấp phụ 30 phút, pH 7 và nhiệt độ 303 K được giữ không đổi. Khả năng loại bỏ CR tối đa là 76,1% khi lượng chất hấp phụ là 0,3 g/L. Tác động của pH đến việc loại bỏ thuốc nhuộm CR bằng Cu/MnO₂NPs được nghiên cứu bằng cách thay đổi độ pH từ 4,0 lên 9,0. Độ pH tối ưu được coi là 7,0 cho sự hấp phụ CR. Ảnh hưởng của nồng độ thuốc nhuộm CR ban đầu đến khả năng hấp phụ được nghiên cứu trong khoảng nồng độ từ 10 đến 100 mg/L, giữ nguyên tất cả các thông số còn lại như thời gian hấp phụ 30 phút, pH 7 và nhiệt độ

303 K. Ở mức 90 mg/L, mức loại bỏ CR tối đa được ghi nhận là 94,14%.

3.3. Đường đẳng nhiệt, động học và nhiệt động lực học quá trình hấp phụ



Hình 2. Động học quá trình hấp phụ

a) Mô hình giả kiến bậc 1; b) Mô hình giả kiến bậc 2

Để cung cấp thêm một số hiểu biết sâu sắc về quá trình hấp phụ, điều cần thiết là chọn một mô hình thích hợp để phân tích dữ liệu. Động học quá trình hấp phụ của thuốc nhuộm CR lên Cu/MnO₂NPs được nghiên cứu thông qua mô hình giả kiến động học bậc 1 và bậc 2. Đồ thị phù hợp của các mô hình động học hấp phụ này được thể hiện trong Hình 2(a) và 2(b) và các thông số động học này được tóm tắt trong Bảng 1.

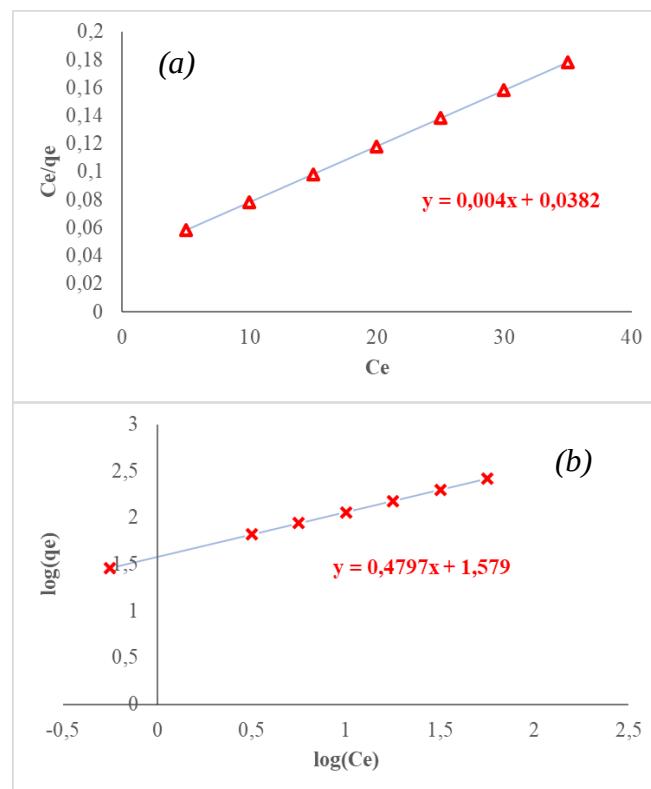
Bảng 1. Các thông số động học quá trình hấp phụ

Động học hấp phụ	q_e (mg/g)	R^2
Giả kiến bậc 1	124,08	0,987
Giả kiến bậc 2	250	0,996

Tính hợp lệ của từng mô hình được kiểm tra bằng các hệ số tương quan tương ứng (R^2). So sánh các hệ số tương quan của mô hình động học giả kiến bậc nhất ($R^2 = 0,987$) và giả kiến bậc hai ($R^2 = 0,996$) cho thấy mô hình động học giả kiến

bậc hai mô tả tốt nhất cơ chế và tốc độ hấp phụ thuốc nhuộm CR trên Cu/MnO₂NPs.

Đường đẳng nhiệt hấp phụ hỗ trợ việc xác định cơ chế quá trình và đặc tính hấp phụ. Do đó, dữ liệu mối tương quan cân bằng là rất quan trọng. Hình 3(a) và 3(b) minh họa biểu đồ cho mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich.



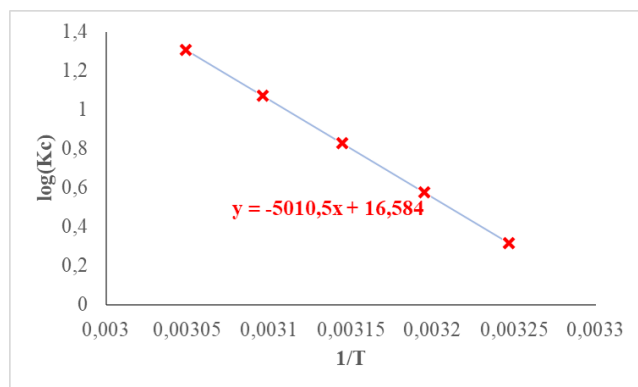
Hình 3. Đường đẳng nhiệt quá trình hấp phụ

a) Mô hình Langmuir; b) Mô hình Freundlich

Mô hình Langmuir giả định số lượng vị trí hấp phụ là cố định, bề mặt đơn lớp, không có sự tương tác giữa các phân tử chất bị hấp phụ và bề mặt chất hấp phụ là đồng nhất. Mô hình Langmuir được sử dụng để tính toán khả năng hấp phụ đơn lớp trên bề mặt đồng nhất là 250 mg/g đối với thuốc nhuộm CR. Ước tính này phù hợp chặt chẽ với khả năng hấp phụ bằng thực nghiệm. Hằng số Langmuir K_L được xác định là 0,104712 L/mg.

Đường đẳng nhiệt Freundlich, ngụ ý sự hấp phụ đa lớp với các tương tác giữa các phân tử, dự đoán rằng giới hạn thuốc nhuộm trên bề mặt chất hấp phụ tăng lên khi nồng độ thuốc nhuộm trong dung dịch tăng lên. Giá trị cường độ Freundlich n bằng 0,4797 cho thấy sự hấp phụ thuận lợi.

Kết quả thu được từ Hình 4 có thể được sử dụng để tính toán các thông số nhiệt động. Các thông số nhiệt động đo được trình bày trong Bảng 2.



Hình 4. Động nhiệt học quá trình hấp phụ

Bảng 2. Các thông số nhiệt động lực hấp phụ thuốc nhuộm CR bằng Cu/MnO₂NPs ở các nhiệt độ khác nhau.

T (K)	ΔG (J/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J·mol/K)
308	-629.143		
313	-1660.73		
318	-2227.1	41.653	137.84
323	-3065.02		
328	-3354.92		

Các giá trị âm của ΔG ở các nhiệt độ khác nhau cho thấy quá trình hấp phụ là tự phát và khả thi về mặt nhiệt động [10]. Giá trị ΔG giảm nhẹ khi nhiệt độ tăng, ngụ ý rằng nhiều thuốc nhuộm được hấp phụ trên bề mặt chất hấp phụ ở nhiệt độ cao hơn. Các giá trị dương của ΔH và ΔS tương ứng biểu thị bản chất thu nhiệt và sự gia tăng mức độ ngẫu nhiên ở bề mặt phân cách dung dịch rắn trong quá trình hấp phụ.

4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, phương pháp kết tủa hóa học được sử dụng để tổng hợp các hạt nano oxit mangan pha tạp đồng, sau đó được kiểm tra bằng các phân tích XRD, SEM và FTIR. Kiểm tra XRD cho thấy các hạt Cu/MnO₂NPs có kích thước đồng nhất và có dạng hình cầu như được thấy trên ảnh SEM. Cu/MnO₂NPs được sử dụng để loại bỏ thuốc nhuộm CR trong nước thải. Với thời gian xử lý là 30 phút, liều lượng Cu/MnO₂NPs là 0,3 g/L, pH dung dịch là 7 và nồng độ CR ban đầu là 90 mg/L dẫn đến khả năng hấp phụ CR tối đa là 94,14%. Khả năng hấp phụ cao nhất được xác định bằng đường đẳng nhiệt Langmuir là 250 mg/g. Động học hấp phụ được

đặc trưng tốt nhất bằng mô hình giả kiến bậc 2. Theo các nghiên cứu nhiệt động lực học, quá trình hấp phụ là quá trình thu nhiệt và tự phát. Như vậy, Cu/MnO₂NPs là chất hấp phụ tiềm năng để loại bỏ thuốc nhuộm độc hại từ nước thải.

Lời cảm ơn

Nhóm tác giả xin gửi lời cảm ơn đến Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì đã tạo điều kiện để thực hiện nghiên cứu này.

Tài liệu tham khảo

1. P. P. Rath, S. S. Behera, B. Priyadarshini et al. (2019), "Influence of Mg doping on ZnO NPs for enhanced adsorption activity of Congo Red dye," *Applied Surface Science*, 491, 256–266.
2. S. Supriya and S. Sathish (2019), "Enhanced photocatalytic decolorization of Congo red dye with surface-modified zinc oxide using copper(II)-amino acid complex," *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 50(3), 100–109.
3. M. M. Ba-Abbad, S. Mohd, Takriff, and Abdelbaki Benamor (2016), "Synthesis and characterisation of Co²⁺-incorporated ZnO nanoparticles prepared through a sol-gel method," *Advanced Powder Technology*, 27, 2439–2443.
4. G. Hitkari, P. Chowdhary, V. Kumar, S. Singh, and A. Motghare (2022), "Potential of Copper-Zinc Oxide nanocomposite for photocatalytic degradation of Congo red dye," *Cleaner Chemical Engineering*, 1, Article ID 100003.
5. B. Sowjanya, U. Sirisha, A. Suhasini Juttuka, S. Matla, P. King, and M. Vangalapati (2022), "Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles: its application for the removal of alizarin red S dye," *Materials Today: Proceedings*, 62(6), 3968–3972.
6. A. K. Chauhan, N. Kataria, and V. Garg (2020), "Green fabrication of ZnO nanoparticles using Eucalyptus spp. leaves extract and their application in wastewater remediation," *Chemosphere*, 247, Article ID 125803.
7. P. Raju, D. Deivatamil, J. Martin Mark, and J. P. Jesuraj (2022), "Antibacterial and catalytic activity of Cu doped ZnO nanoparticles: structural, optical, and morphological study," *Journal of the Iranian Chemical Society*, 19(3), 861–872.
8. K. V. Karthik, A. V. Raghu, K. R. Reddy et al. (2022), "Green synthesis of Cu-doped ZnO

nanoparticles and its application for the photocatalytic degradation of hazardous organic pollutants,” *Chemosphere*, 287, Article ID 132081.

9. K. salehi, HiuaDaraei, P. Teymouri, B. Shahmoradi, and A. Maleki (2015), “Cu-doped ZnO nanoparticle for removal of reactive black 5: application of artificial neural networks and multiple linear regression for modelling and

optimization,” *J. Desalination and water treatment*, 57, 1–7.

10. D. Kurumilla, M. Vangalapati, and M. Venkata Ratnam (2022), “Extraction of catechins from aegle marmelos fruit pulp: statistical optimization using response surface methodology and artificial neural networks,” *International Journal of Chemical Engineering*, 2022, Article ID 4933015.

BIẾN TÍNH NHÔM OXIT BẰNG (3- AMINOPROPYL) TRIETHOXYLSILANE

Hoàng Thị Vân An^{1*}, Nguyễn Vũ Giang², Nguyễn Thanh Quân^{1,3}¹ Khoa Công nghệ Hóa học và Môi trường, Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì² Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam³ Công ty TNHH một thành viên Cơ khí hóa chất 13

*Email: hoangan.vui@mail.com

Tóm tắt:

Nhôm oxit được biến tính bằng (3-aminopropyl) triethoxysilane (APTES). Hỗn hợp gồm Al_2O_3 và C_2H_5OH (hỗn hợp 1) được khuấy khoảng 30 phút trên máy khuấy từ. Nhỏ từ từ silan APTES đã được thủy phân bằng dung dịch ethanol: nước = 1: 9, vào hỗn hợp (1). Phản ứng được thực hiện trong dung dịch NH_3 . Hệ phản ứng được thực hiện trong 6 giờ ở $50^{\circ}C$ trong bình kín trên bếp khuấy từ. Kết thúc phản ứng đổ dung dịch ra đĩa petri và để bay hơi tự nhiên. Hỗn hợp được rửa với axeton và ly tâm 3 lần (6000 vòng trong 6 phút mỗi lần) cho đến pH trung tính để loại bỏ hết phần silan còn dư sau phản ứng. Chất rắn thu được sấy trong tủ chân không ở $40^{\circ}C$ đến khối lượng không đổi, nghiền mịn bằng cối mã não thu được hạt nano Al_2O_3 biến tính, kí hiệu Al-APTES. Các hạt n- Al_2O_3 sau khi biến tính bề mặt có khả năng phân tán tốt hơn và sự phân bố kích thước hạt được cải thiện đáng kể.

Từ khóa: Nhôm oxit, (3-aminopropyl) triethoxysilane (APTES), biến tính

MODIFICATION OF ALUMINUM OXIDE WITH (3- AMINOPROPYL) TRIETHOXYLSILANE

Abstract:

Aluminum oxide was modified with (3-aminopropyl) triethoxysilane (APTES). The mixture of Al_2O_3 and C_2H_5OH (mixture 1) was stirred for about 30 minutes on a magnetic stirrer. Then slowly added APTES silane that has been hydrolyzed with ethanol: water = 1:9 into the (mixture 1). The reaction is carried out in NH_3 solution. The reaction system was carried out for 6 hours at $50^{\circ}C$ in a closed vessel on a magnetic stirring stove. At the end of the reaction, solution was poured into a petri dish and let it evaporate naturally. The mixture was washed with acetone and centrifuged 3 times (6000 cycles for 6 minutes each time) until the pH was neutral to remove all residual silane after the reaction. The solid obtained was dried in a vacuum cabinet at $40^{\circ}C$ to a constant weight, finely ground with an agate mortar to obtain modified Al_2O_3 nanoparticles, symbol Al-APTES. The n- Al_2O_3 particles after surface modification have better dispersibility and the particle size distribution is significantly improved.

Keywords: Aluminum oxide, (3-aminopropyl) triethoxysilane (APTES), modified

1. GIỚI THIỆU

Hạt nano nhôm oxit (n- Al_2O_3) là những hạt hình cầu có kích thước nano từ một khối alumin. Các hạt nano nhôm có thể thu được bằng một số phương pháp: Nhiệt phân, phóng xạ, sol gel và kỹ thuật phổ biến nhất được ưa chuộng là cắt đốt bằng laser.

Các hạt nano đang được sử dụng ngày càng thường xuyên hơn trong nghiên cứu và trong công nghiệp, do các đặc tính nâng cao của chúng so với vật liệu dạng khối. Hạt nano được chế tạo từ các hạt siêu mịn có đường kính nhỏ hơn 100 nm.

Các nghiên cứu ban đầu về Al_2O_3 trong nhựa nền PVC cho thấy, các hạt Al_2O_3 có ảnh hưởng đến tính chất điện môi của vật liệu đồng thời có thể cải thiện khả năng cách điện của nhựa nền. Tuy nhiên, ảnh hưởng của độ phân tán của hạt nano trong nhựa nền để tìm ra tỉ lệ thích hợp giúp cải thiện khả năng cách điện, độ bền cơ học và khả năng chống già hóa trong điều kiện thực còn chưa được đề cập chi tiết [1, 2, 3].

Về cơ bản, sự cải thiện các tính chất của vật liệu composit phụ thuộc vào mức độ phân tán của các hạt nano, nếu không giải quyết được vấn đề này sẽ gây ra sự co cụm của các hạt Al_2O_3 trong nhựa nền PVC, làm suy giảm tính chất trong đó

có khả năng cách điện của vật liệu. Do đó, ngăn chặn sự kết tụ của các hạt oxit kim loại là chìa khóa để đạt được hiệu suất tốt nhất của bất kỳ vật liệu composit nào.

Bài báo này trình bày phương pháp biến tính nhôm oxit bằng (3-aminopropyl) triethoxysilane (APTES) nhằm tạo được các hạt n-Al₂O₃ có khả năng phân tán tốt hơn và sự phân bố kích thước hạt được cải thiện đáng kể so với hạt nhôm oxit ban đầu.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Hạt nano nhôm oxit có tinh thể dạng γ với diện tích bề mặt riêng 150 m²/g, độ tinh khiết 98,5% được cung cấp bởi công ty Sigma, Aldrich (Mỹ).

(3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES) với độ tinh khiết $\geq 98\%$ được cung cấp bởi công ty hóa chất Sigma-Aldrich (Đức).

Dung dịch amoniac (28%), cồn (99,7%), axeton (99,7%) là các hóa chất và dung môi được cung cấp bởi Công ty Hóa chất Công ty hóa chất Đức Giang.

2.2. Thiết bị và phương pháp phân tích

2.2.1. Biến tính nhôm oxit bằng APTES

Hỗn hợp gồm Al₂O₃ và C₂H₅OH (hỗn hợp 1) được khuấy khoảng 30 phút trên máy khuấy từ. Nhỏ từ từ silan APTES đã được thủy phân bằng dung dịch ethanol: nước = 1: 9, vào hỗn hợp (1). Phản ứng được thực hiện trong môi trường pH trong khoảng 8-9 bằng NH₃. Hệ phản ứng được thực hiện trong 6 giờ ở 50⁰C trong bình kín trên bếp khuấy từ. Kết thúc phản ứng đổ dung dịch ra đĩa petri và để bay hơi tự nhiên. Hỗn hợp được rửa với axeton và ly tâm 3 lần (6000 vòng trong 6 phút mỗi lần) cho đến pH trung tính để loại bỏ hết

phần silan còn dư sau phản ứng. Chất rắn thu được sấy trong tủ chân không ở 40 °C đến khối lượng không đổi, nghiền mịn bằng cối mã não thu được hạt nano Al₂O₃ biến tính, kí hiệu Al-APTES.

2.2.2. Phân tích phổ hồng ngoại

Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) của mẫu được ghi trên máy quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier Nexus 670 (Mỹ) ở nhiệt độ phòng, trong khoảng 4000-400cm⁻¹ với độ phân giải 4cm⁻¹ và quét trung bình 32 lần, sử dụng phương pháp viên KBr hoặc phản xạ.

2.2.3. Phương pháp đo kích thước và sự phân bố các hạt (DLS)

Sự phân bố kích thước hạt nhôm oxit ban đầu và biến tính được thực hiện trên thiết bị LA-300 (Horiba, Nhật Bản) với dải đo từ 0,1 đến 600 μ m với tốc độ đối lưu là 0-5500 mm/phút ở nhiệt độ phòng. Các mẫu được chuẩn bị bằng cách pha loãng dung dịch 2% trọng lượng trong isopropanol và rung siêu âm 3 lần trong 15 phút/lần trước khi tiến hành đo. Các thí nghiệm được thực hiện tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học Công nghệ Việt Nam.

2.2.4. Phương pháp kính hiển vi điện tử quét (FESEM)

Hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) để quan sát và phân tích kích thước hạt nano oxit nhôm cũng như sự phân tán của nó lên trên nền PVC. Phương pháp này được thực hiện trên thiết bị FESEM S4500 hãng Hitachi, tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học Công nghệ Việt Nam.

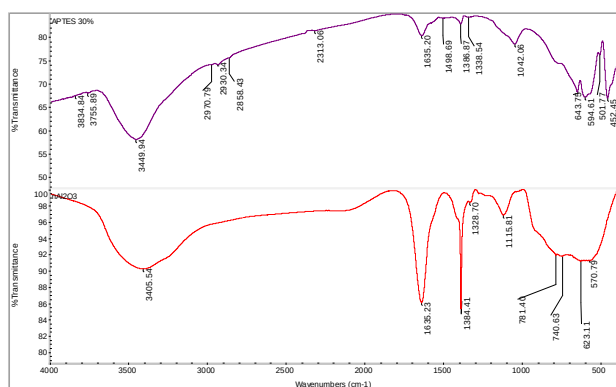
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Bảng 1. Bảng thành phần hàm lượng biến tính Al₂O₃ bằng phương pháp dung dịch

Kí hiệu mẫu	Nhôm oxit (g)	Silan		Dung môi	
		APTES (g)	C ₂ H ₅ OH/H ₂ O (1/9) (g)	C ₂ H ₅ OH (g)	NH ₃
Al-APTES 5%	5	0,25	1	83,3	pH = 8-9
Al- APTES 10%	5	0,5			
Al- APTES 15%	5	0,75			
Al- APTES 30%	5	1,5			

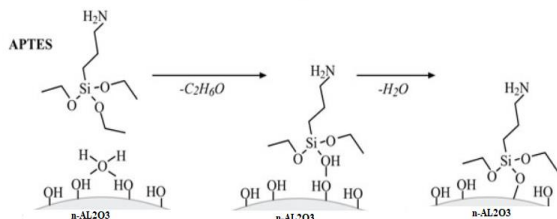
3.1. Phân tích cấu trúc bằng phổ hồng ngoại

Hình 3.1 trình bày phổ hồng ngoại của $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ và mẫu biến tính Al-APTES với nồng độ 30%. Trên phổ Al_2O_3 ban đầu, xuất hiện pic tại 3405 cm^{-1} và 1635 cm^{-1} do dao động hóa trị và biến dạng của nhóm HOH tại bề mặt của hạt nano oxit nhôm gây ra. Trong khi dao động tại vị trí 740 cm^{-1} và 570 cm^{-1} được cho liên quan đến dao động hóa trị của Al-O. Ngoài ra dao động tại 1115 cm^{-1} là do dao động hóa trị của C=O, liên kết có thể do sự hình thành của ammonia với tiền chất có trong quá trình tổng hợp hạt $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ gây ra [1-6]. Các đặc trưng trong phổ hồng ngoại của mẫu $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ chỉ ra rằng vật liệu có cấu trúc tinh thể γ . Trên phổ hồng ngoại của mẫu Al-APTES, xuất hiện pic tại 2970 đến 2858 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm CH_3 , CH_2 trong APTES. Một pic yếu được cho là của N-H xuất hiện tại 1598 cm^{-1} . Đặc biệt sự xuất hiện của pic 1042 cm^{-1} được cho liên quan đến sự tạo thành liên kết Al-O-Si. Điều đó chứng tỏ rằng APTES đã được ghép lên trên bề mặt của hạt Al_2O_3 .



Hình 3.1. Phổ F-TIR của các mẫu $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ và Al-APTES

Kết quả trên chứng tỏ các nhóm chức hữu cơ đã gắn vào các hạt $n\text{-Al}_2\text{O}_3$. Điều này có thể được giải thích bằng các sơ đồ phản ứng sau:

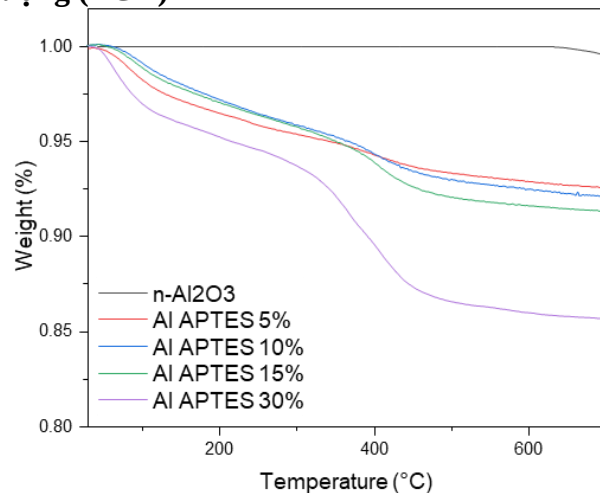


Hình 3.2. Phản ứng của $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ với APTES

Khi thực hiện quá trình biến tính, phân tử APTES thủy phân thành các nhóm Si-OH, một

trong các nhóm này phản ứng ngưng tụ với nhóm OH trên bề mặt của hạt $n\text{-Al}_2\text{O}_3$, kết quả là phân tử APTES sau thủy phân đã gắn vào các hạt $n\text{-Al}_2\text{O}_3$, chúng không bị rửa trôi trong quá trình loại bỏ APTES dư bởi quá trình ly tâm bằng dung môi axeton.

3.2. Xác định hàm lượng silan ghép vào hạt $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ bằng phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng (TGA)



Hình 3.3. Giảm đồ TGA của $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ và Al-APTES ở các nồng độ 5%, 10%, 15%, 30%

Từ giảm đồ TGA trên hình 3.3 có thể thấy, mẫu $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ ban đầu không có sự thay đổi khối lượng trong khoảng từ nhiệt độ phòng đến $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Sau khoảng nhiệt độ này, sự mất khối lượng mới bắt đầu xảy ra chủ yếu do sự chuyển pha của $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ có cấu trúc γ sang cấu trúc tinh thể dạng α . Đối với mẫu biến tính, hai giai đoạn mất khối lượng đã được quan sát rõ nét trên giảm đồ. Trong giai đoạn mất khối lượng đầu tiên từ $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ đến $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ liên quan chủ yếu đến hơi nước có trong mẫu (xảy ra sau quá trình biến tính). Giai đoạn mất khối lượng tiếp theo từ $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ đến $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ chủ yếu do sự phân mạch hydrocacbon. Ở giai đoạn này, các mẫu biến tính tiếp tục mất khối lượng do dehydroxylation của silan và một phần sự chuyển pha của $n\text{-Al}_2\text{O}_3$. Đối với mẫu biến tính silan, sự mất khối lượng xảy ra chủ yếu liên quan đến sự phân hủy của lớp silan APTES trên bề mặt hạt $n\text{-Al}_2\text{O}_3$, từ sự mất khối lượng này có thể tính toán được hiệu suất ghép.

Từ sự mất khối lượng của silan có thể tính toán ra hiệu suất ghép theo phương trình 1 ở trên. Bảng 2 trình bày hiệu suất ghép của các mẫu có và không có biến tính. Mẫu Al-APTES 10% có hiệu

suất ghép lớn nhất (66,01%). Hiệu suất ghép của mẫu Al-APTES 15% bé nhất (30,59 %).

Bảng 2. Kết quả phân tích nhiệt của $n\text{-Al}_2\text{O}_3$, $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ biến tính

Kí hiệu mẫu	Khối lượng mất đi (%)	Hiệu suất ghép silane (%)
$n\text{-Al}_2\text{O}_3$	-	-
Al-APTES 5%	3,01	60,29%
Al-APTES 10%	6,6	66,01%
Al-APTES 15%	8,75	30,59%
Al-APTES 30%	14,67	40,64%

Khối lượng mất đi và hiệu suất ghép của mẫu biến tính Al-APTES với hàm lượng biến tính khác nhau. Rõ ràng, sự mất khối lượng của các mẫu trong khoảng từ 150 °C đến 600 °C tăng tương ứng với hàm lượng silan APTES ghép tăng. Tuy nhiên, khi tính toán hàm lượng ghép cho thấy, hiệu suất ghép tăng từ 60,29 % lên 66,01 % trong khoảng silan thay đổi từ 5-10 %kl, trước khi giảm mạnh xuống còn xấp xỉ 30 % khi hàm lượng silan tăng lên 30 %. Điều này có nghĩa rằng các hàm lượng silan ghép lên trên bề mặt Al_2O_3 có thể đạt trạng thái liên kết bão hòa để hình thành lên đơn lớp bao phủ bề mặt Al_2O_3 .

3.3. Nghiên cứu tán xạ ánh sáng động DLS xác định kích thước và sự phân bố các hạt

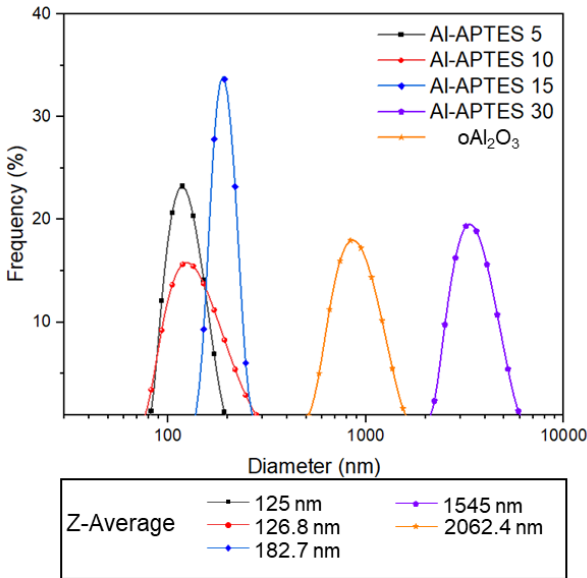
Từ kết quả giản đồ trên hình 3.4 có thể tính toán được đường kính trung bình của các hạt nano oxit nhôm ban đầu và sau biến tính. Kết quả được thể hiện dưới bảng 2.

Bảng 2. Đường kính trung bình của $n\text{-Al}_2\text{O}_3$, Al-APTES

Tên mẫu	Kích thước hạt (nm)	PI
$n\text{-Al}_2\text{O}_3$	2062,4	0,41
Al-MPTS 5%	125	0,345

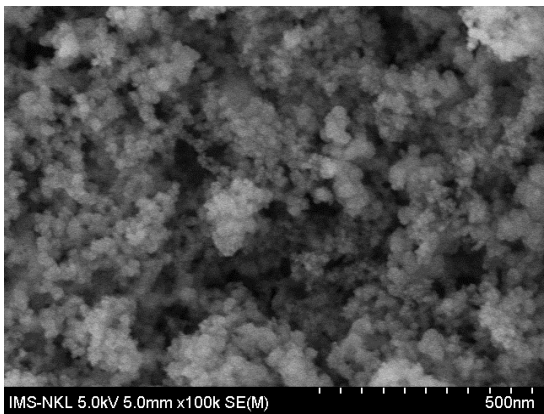
Al-MPTS 10%	126,8	0,005
Al-MPTS 15%	182,7	0,408
Al-MPTS 30%	1545	1,31

Có thể thấy các hạt nhôm oxit sau khi biến tính bề mặt có kích thước nhỏ hơn, phân bố trong dải từ 125 nm đến 1545 nm. Có thể giải thích rằng APTES bám trên bề mặt của các hạt nhôm oxit ban đầu có tác dụng ngăn chặn sự kết tụ khi phân tán trong dung môi. Do đó, kích thước của các hạt nhôm biến tính bề mặt trở nên nhỏ hơn. Điều này giúp cải thiện khả năng phân tán trong nền hữu cơ và cần thiết trong quá trình chế tạo vật liệu composit.

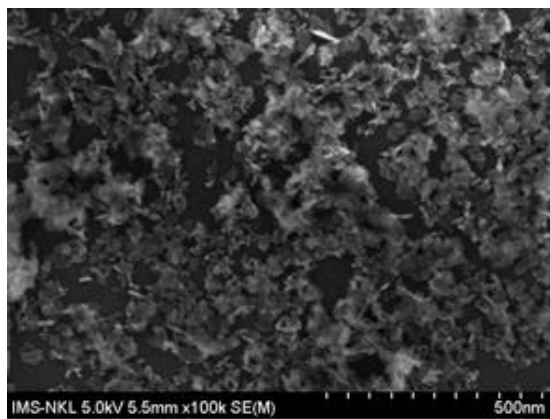


Hình 3.4. Kích thước và sự phân bố của hạt $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ và $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ biến tính

3.4. Ảnh FE-SEM của hạt oxit nhôm có và không có biến tính



a) $n\text{-Al}_2\text{O}_3$



b) Al-APTES

Hình 3.5. Ảnh FE-SEM của $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ và Al-APTES

Hình 3.5 ảnh FE-SEM của $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ và Al-APTES cho thấy các hạt oxit nhôm ban đầu không thể hiện rõ biên giới hạt, do có diện tích bề mặt và năng lượng bề mặt lớn nên độ kết tụ cao hơn. Các hạt Al-APTES sau biến tính có kích thước hạt cơ bản nhỏ hơn so với nano $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ ban đầu, điều này giúp cải thiện độ phân tán và ngăn chặn hiện tượng kết tụ.

4. KẾT LUẬN

Từ kết quả nghiên cứu biến tính của các hạt nano nhôm oxit (kích thước nhỏ hơn 50 nm) với silan (3-aminopropyl) triethoxysilane (APTES) đã cho phép đưa ra một số kết luận như sau:

1. Bằng phương pháp đo phổ hồng ngoại (FTIR) cho thấy có sự xuất hiện của các dao động đặc trưng C-H, Si-O-C, C=O mà hạt $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ ban đầu chưa có. Điều này chứng tỏ APTES được gắn thành công lên bề mặt của $n\text{-Al}_2\text{O}_3$.
2. Phương pháp đo nhiệt trọng lượng (TGA) tính toán ra hiệu suất ghép của $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ với APTES. Mẫu Al-APTES 10% có hiệu suất ghép lớn nhất (66,01%).
3. Phương pháp đo kích thước và sự phân bố (DLS) đã chỉ ra các hạt $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ sau khi biến tính với APTES bề mặt có khả năng phân tán tốt hơn và sự phân bố kích thước hạt được cải thiện đáng kể.
4. Phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM) cho thấy các cụm hạt $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ sau khi biến tính có

kích thước nhỏ hơn. Biên giới pha giữa hạt với nền không xuất hiện, chứng tỏ có sự kết dính khá tốt giữa các thành phần.

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về điều kiện thực nghiệm, và các kết quả đo mẫu của Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Hàn lâm KH & CN Việt Nam.

Tài liệu tham khảo

1. Qiu Long Ji, Ming Qiu Zhang, Min Zhi Rong, B. Wetzel, K. Friedrich, Tribological (2004), "Properties of surface modified nano-alumina/epoxy composites", *Journal Of Materials Science*, 39, 6487 – 6493.
2. R. Borgani, L. K. Pallon, M. S. Hedenqvist, U. W. Gedde, and D. B. Haviland (2016), "Local charge injection and extraction on surface-modified Al_2O_3 nanoparticles in LDPE", *Nano Lett*, 16, (9), 5934–5937.
3. Tang B, Ge J, Zhuo L, Wang G, Niu J, et al. (2005), "A facile and controllable synthesis of alumina nanostructure without a surfactant", *Eur J Inorg Chem*, 21, 4366-4369.
4. Siengchin S, Karger-Kocsis J, Thomann R (2007), "Alumina-filled polystyrene micro- and nanocomposites prepared by melt mixing with and without latex precompounding: Structure and properties", *J Appl Polym Sci*, 105, 2963-2972.
5. Wählander, Martin; Nilsson, Fritjof; Larsson, Emma; Tsai, Wen-Chung; Hillborg, Henrik; Carlmark, Anna; Gedde, Ulf W.; Malmström, Eva (2014), "Polymer-grafted Al_2O_3 -nanoparticles for controlled dispersion in poly(ethylene-co-butyl acrylate) nanocomposites", *Polymer*, 55(9), 2125–2138.
6. Shuisheng Sun; Chunzhong Li; Ling Zhang; H.L. Du; J.S. Burnell-Gray (2006), "Effects of surface modification of fumed silica on interfacial structures and mechanical properties of poly(vinyl chloride) composites", *European Polymer Journal*, 42(7), 1643–1652.

NGHIÊN CỨU HOÀN THIỆN QUY TRÌNH SẢN XUẤT THỬ NGHIỆM NƯỚC RỬA CHÉN HƯƠNG CHANH THIÊN NHIÊN

Lê Ngọc Thanh^{1*}, Bùi Thị Thoir¹, Trần Phúc Nghĩa²

¹ Khoa Kỹ thuật Phân tích, Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì

² Phòng Quản lý Đào tạo, Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì

*Email: lengocthanh.dhcn@gmail.com

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, chúng tôi khảo sát và xây dựng quy trình thử nghiệm sản xuất nước rửa chén hương chanh thiên nhiên. Kết quả là sử dụng 240 g LAS, 300g SLES, 36 g CAPB, 3 g DMDM Hydantoin, 4,5 g MgSO₄, 5 ml tinh dầu vỏ chanh, còn lại là nước để thu được 3 lít dung dịch sản phẩm, duy trì pH khoảng 6,0 ÷ 6,5 và khuấy tốc độ 70 vòng/phút. Nước rửa chén dạng lỏng, sánh, có màu xanh lá, mùi thơm nhẹ, dễ chịu. Các kết quả phân tích sản phẩm nước rửa chén cho thấy đạt pH = 6,1; hàm lượng chất hoạt động bề mặt là 13,7485%, không phát hiện có ion kim loại nặng (asen, chì), đều đáp ứng tốt theo tiêu chuẩn TCVN 6971:2001.

Từ khóa: nước rửa chén, tinh dầu vỏ chanh.

STUDY OF COMPLATE THE PRODCTION PROCESS FOR TESTING NATURAL LEMON SCENTED DISDWASHER

Abstract:

In this study, we investigated and developed a testing process for producing natural lemon-flavored dishwashing liquid. As a result, use 240 g LAS, 300 g SLES, 36 g CAPB, 3 g DMDM Hydantoin, 4.5 g MgSO₄, 5 ml lemon peel essential oil, and the remaining water to obtain 3 liters of product solution, maintaining pH about 6.0 ÷ 6.5 and stir at 70 rpm. The dishwashing liquid product is liquid, viscous, green in color, with a light, pleasant scent. The analysis results of dishwashing products show that it reaches pH = 6.1; surfactant content is 13.7485%, without any heavy metal ions (arsenic, lead) detected, all meeting TCVN 6971:2001 standards.

Keywords: dishwashing liquid, lemon peel essential oil.

1. GIỚI THIỆU

Ngày nay, việc sử dụng nước rửa chén có nhiều tiện dụng và rất phổ biến trong sinh hoạt của con người. Nước rửa chén là chất tẩy rửa dùng để hỗ trợ rửa chén, bát, đĩa...sau khi sử dụng. Nó thường là hỗn hợp các chất hoạt động bề mặt có khả năng tạo bọt cao, ít gây kích ứng da và chủ yếu được sử dụng để rửa chén, bát, ly, đĩa, dao kéo và dụng cụ nấu ăn trong bồn rửa hoặc bát. Cơ chế chung của nước rửa chén là dùng một số hóa chất giúp tách vết bẩn ra khỏi bề mặt các vật dụng. Từ đó làm sạch dầu mỡ, mùi hôi bám trên chén đĩa...[1, 2].

Với thực tế hiện nay, nước rửa chén dùng trong sinh hoạt hằng ngày có thể nói là một sản phẩm không thể thiếu trong cuộc sống của chúng ta. Tuy nhiên, phần lớn các sản phẩm này đều được sản xuất theo phương pháp công nghiệp với thành

phần là các chất hóa học tổng hợp. Một số loại nước tẩy rửa có nguồn gốc hữu cơ được nhập khẩu từ nước ngoài hay sản xuất trong nước cũng có giá thành khá cao nên ít được người dân lựa chọn. Vì thế, việc nghiên cứu sản xuất nước rửa chén đáp ứng được yêu cầu sử dụng là rất cần thiết [1- 4]. Trong bài báo này chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu hoàn thiện quy trình sản xuất thử nghiệm nước rửa chén hương chanh thiên nhiên.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất, dụng cụ và thiết bị

Hóa chất: Một số hóa chất chính sử dụng cho nghiên cứu gồm LAS (Sodium Linear Alkyl Benzene Sulphonate), SLES (Sodium lauryl ether sulfate), DMDM Hydantoin (1,3-bis(hydroxymethyl)-5,5-dimethylimidazolidine-2,4-dione), CAPB (Cocamido propyl betaine), acid

citric, NaOH, MgSO₄, chất màu và tinh dầu vỏ chanh.

Dụng cụ và thiết bị: Cốc thủy tinh, ống đong, thùng khuấy trộn, cân phân tích, máy đo pH, thiết bị phổ hấp thụ nguyên tử,...

2.2. Sản xuất thử nghiệm nước rửa chén hương chanh thiên nhiên

Từ một số khảo sát và tham khảo tài liệu [1, 2], chúng tôi sản xuất nước rửa chén hương chanh thiên nhiên có thành phần như Bảng 1.

Bảng 1: Thành phần các chất sản xuất nước rửa chén hương chanh thiên nhiên

TT	Thành phần	Khối lượng	Vai trò
1	LAS	220 ÷ 260 g	Chất hoạt động bề mặt, làm sạch, tẩy dầu mỡ
2	SLES	280 ÷ 320 g	Chất hoạt động bề mặt, làm sạch, tạo bọt
3	CAPB	34 ÷ 38 g	Làm sạch, sát khuẩn, làm mềm da tay
4	DMDM Hydantoin	1 ÷ 5 g	Chất bảo quản
5	Chất màu	1 g	Điều màu
6	Tinh dầu hương chanh	5 ml	Điều hương, sát khuẩn
7	Acid citric	6,0 ÷ 6,5	Điều chỉnh pH, tăng hiệu quả làm sạch
8	NaOH		Điều chỉnh pH, trung hòa LAS
9	MgSO ₄	4,3 ÷ 4,7 g	Ổn định độ nhớt, tăng hiệu quả của các chất hoạt động bề mặt
10	Nước		
	Tổng	3 lít	

Một số yếu tố ảnh hưởng đến độ đồng nhất của nước rửa chén hương chanh được khảo sát bao gồm: pH, hàm lượng thành phần của các chất như LAS, SLES, CAPB, DMDM Hydantoin, MgSO₄ và tốc độ khuấy.

2.3. Phân tích một số chỉ tiêu của nước rửa chén hương chanh

Một số chỉ tiêu của nước rửa chén hương chanh được phân tích như ngoại quan, pH, chất hoạt động bề mặt, ion kim loại nặng (asen, chì). Các chỉ tiêu được phân tích theo TCVN6971:2001 [5] và trên thiết bị phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) của Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Các yếu tố ảnh hưởng đến thử nghiệm sản xuất nước rửa chén hương chanh thiên nhiên

3.1.1. Khảo sát pH

pH là thông số quan trọng đối với sản phẩm nước rửa chén bởi nó ảnh hưởng đến chất lượng sản phẩm tác động đến sức khỏe người tiêu dùng. Kết quả xác định pH của sản phẩm nước rửa chén hương chanh thiên nhiên được trình bày ở Bảng 2.

Bảng 2: Kết quả khảo sát pH

Mẫu	1	2	3	4	5
pH	5,0 ÷ 5,5	5,5 ÷ 6,0	6,0 ÷ 6,5	6,5 ÷ 7,0	7,0 ÷ 7,5
Mức độ đồng nhất	-	-	+	-	-

(dấu +: đồng nhất tốt; dấu -: kém đồng nhất)

Khi điều chỉnh pH từ 6,0 ÷ 6,5 thì sản phẩm có mức độ đồng nhất tốt nhất và đạt yêu cầu.

3.1.2. Khảo sát hóa chất LAS

Bảng 3: Kết quả khảo sát hóa chất LAS

Mẫu	1	2	3	4	5
LAS (g)	220	230	240	250	260
Mức độ đồng nhất	-	-	+	-	-

(dấu +: đồng nhất tốt; dấu -: kém đồng nhất)

Khi sử dụng 240 g LAS và trung hòa bằng NaOH, thì thấy sản phẩm có độ đồng nhất tốt.

3.1.3. Khảo sát chất hoạt động bề mặt SLES

Bảng 4: Kết quả khảo sát chất hoạt động bề mặt SLES

Mẫu	1	2	3	4	5
SLES (g)	280	290	300	310	320
Mức độ đồng nhất	-	-	+	-	-

(dấu +: đồng nhất tốt; dấu -: kém đồng nhất)

Khi dùng 300 g SLES thì sản phẩm có độ đồng nhất tốt.

3.1.4. Khảo sát hóa chất CAPB

Bảng 5: Kết quả khảo sát hóa chất CAPB

Mẫu	1	2	3	4	5
CAPB (g)	34	35	36	37	38
Mức độ đồng nhất	-	-	+	-	-

(dấu +: đồng nhất tốt; dấu -: kém đồng nhất)

Khi cho 36 g CAPB vào và tiếp tục khuấy thì sản phẩm có độ đồng nhất tốt.

3.1.5. Khảo sát hóa chất DMDM Hydantoin

Bảng 6: Kết quả khảo sát DMDM Hydantoin

Mẫu	1	2	3	4	5
DMDM Hydantoin (g)	1	2	3	4	5

Mức độ đồng nhất

- - + - -

(dấu +: đồng nhất tốt; dấu -: kém đồng nhất)

Sau khi cho màu, hương và 3 g DMDM Hydantoin vào và tiếp tục khuấy thì sản phẩm có độ đồng nhất tốt.

3.1.6. Khảo sát muối MgSO₄

Bảng 7: Kết quả khảo sát muối MgSO₄

Mẫu	1	2	3	4	5
MgSO ₄ (g)	4,3	4,4	4,5	4,6	4,7
Mức độ đồng nhất	-	-	+	-	-

(dấu +: đồng nhất tốt; dấu -: kém đồng nhất)

Khi chỉnh độ nhớt bằng MgSO₄, khuấy tiếp khoảng 10 phút thì ta được sản phẩm. Từ đó cho thấy khi cho 4,5 g MgSO₄ thì kết quả thu được là tốt nhất.

3.1.7. Khảo sát tốc độ khuấy

Bảng 8: Khảo sát tốc độ khuấy

Mẫu	1	2	3	4	5
Vòng/phút	60	65	70	75	80
Mức độ đồng nhất	-	-	+	-	-

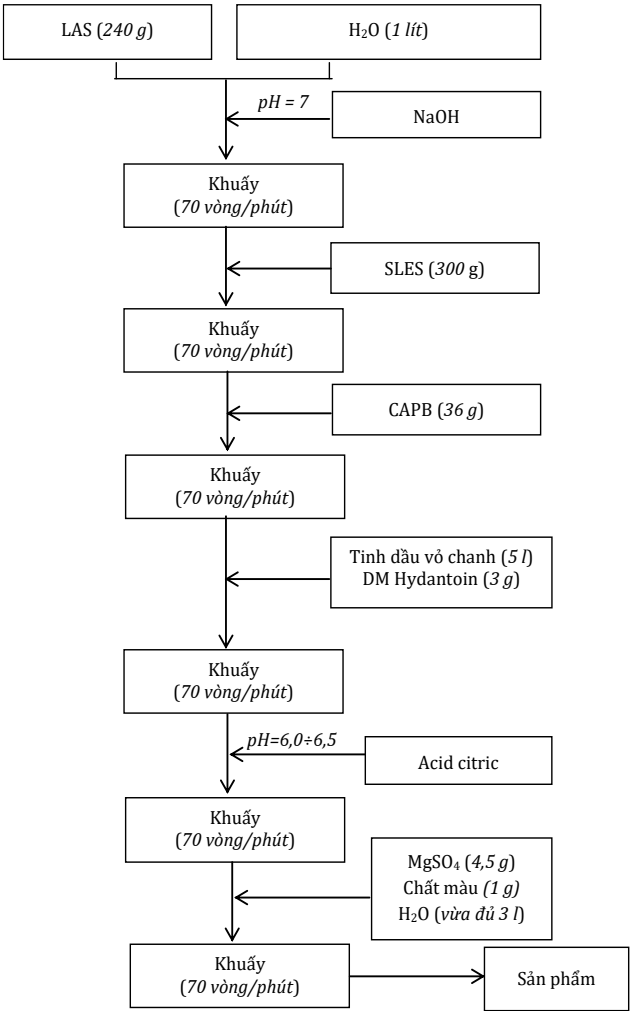
(dấu +: đồng nhất tốt; dấu -: kém đồng nhất)

Khi khuấy 70 vòng/phút thì sản phẩm có độ đồng nhất tốt và đạt yêu cầu.

3.2. Quy trình sản xuất thử nghiệm nước rửa chén hương chanh thiên nhiên

Quy trình sản xuất nước rửa chén hương chanh thiên nhiên được trình bày ở Hình 1.

Thuyết minh quy trình: Cho 240 g LAS vào khoảng 1 lít nước, khuấy và trung hòa bằng NaOH. Cho 300 g SLES và 36 g CAPB vào hỗn hợp trên và tiếp tục khuấy. Thêm 5 ml tinh dầu vỏ chanh và 3 g DMDM Hydantoin vào, điều chỉnh pH về khoảng 6,0 ÷ 6,5 bằng acid citric. Cho 4,5g MgSO₄; 1 g chất tạo màu và phần nước còn lại (để vừa đủ 3 lít), khuấy tiếp khoảng 10 ÷ 15 phút và ta có được sản phẩm.



Hình 1: Quy trình sản xuất nước rửa chén hương chanh thiên nhiên

3.3. Phân tích một số chỉ tiêu của nước rửa chén hương chanh thiên nhiên

3.3.1. Chỉ tiêu về ngoại quan

Nước rửa chén hương chanh thiên nhiên là hỗn hợp dạng lỏng, màu xanh lá, sánh đồng nhất, không phân lớp, mùi thơm dễ chịu, đặc trưng, đạt yêu cầu về chất lượng theo TCVN 6971:2001.

3.3.2. Xác định pH

Kết quả đo độ pH của sản phẩm nước rửa chén hương chanh thiên nhiên là 6,1. Theo TCVN 6971:2001 thì độ pH của sản phẩm trong khoảng 5,5 ÷ 8,5. Vậy pH của sản phẩm nằm trong khoảng cho phép và đạt chỉ tiêu.

3.3.3. Xác định hàm lượng chất hoạt động bề mặt và ion kim loại nặng

Từ kết quả Bảng 9 cho thấy tổng hàm lượng chất hoạt động bề mặt là 13,7510; đồng thời không phát hiện có ion kim loại nặng (asen, chì)

chứng tỏ sản phẩm đạt yêu cầu theo TCVN 6971:2001 và sử dụng tốt khi làm nước rửa chén.

Bảng 9: Kết quả phân tích hàm lượng chất hoạt động bề mặt và ion kim loại nặng trong nước rửa chén hương chanh thiên nhiên

TT	Chỉ tiêu	Kết quả
1	Tổng chất tan trong ethanol	13,9979%
2	Tổng natri cacbonat tan trong ethanol	0,1325%
3	Tổng muối clorua tan trong ethanol	0,1169%
4	Tổng chất hoạt động bề mặt	13,7485%
5	Asen	KPH
6	Chì	KPH

(KPH: không phát hiện, tức là dưới ngưỡng phát hiện của phương pháp thử)

4. KẾT LUẬN

Đã khảo sát và xây dựng được quy trình sản xuất nước rửa chén hương chanh thiên nhiên. Sản phẩm là hỗn hợp dung dịch dạng lỏng, sánh, có màu xanh lá, mùi thơm nhẹ, dễ chịu.

Các kết quả phân tích sản phẩm nước rửa chén cho thấy đạt pH = 6,1; hàm lượng chất hoạt động bề mặt là 13,7485%, không phát hiện có ion kim loại nặng (asen, chì), đều đáp ứng tốt theo tiêu chuẩn TCVN 6971:2001.

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về kinh phí của đề tài NCKH cấp Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì .

Tài liệu tham khảo

1. <https://hoachatvancao.vn/chat-tay-rua-va-cong-thuc-nuoc-rua-chen-bat/>
2. <https://123docz.net/doc-search-title/2887715-che-tao-nuoc-rua-chen-bat-sinh-hoc-tu-qua-bo-ket-va-vo-buoi-vo-quyt-vo-chanh.htm>
3. <https://vinaomec.com/tinh-dau-chanh.html>.
4. Văn Ngọc Hương (2003), *Hương liệu và ứng dụng*, NXB KHKT Hà Nội.
5. TCVN 6971:2001.

NGHIÊN CỨU BIẾN TÍNH ĐIỆN CỰC CẢM BIẾN SINH HỌC ĐIỆN HÓA TRÊN CƠ SỞ VẬT LIỆU TỔ HỢP CNTs/GRAPHENE ỨNG DỤNG XÁC ĐỊNH CHOLESTEROL TỔNG SỐ

Bùi Thị Phương Thảo^{1*}, Quấn Cẩm Thúy¹, Quách Thị Thanh Vân²

¹ Khoa Kỹ thuật Phân tích, Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì

² Khoa Công nghệ Hóa học và Môi trường, Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì

*Email: buiphuongthao84@gmail.com

Tóm tắt:

Điện cực cảm biến sinh học điện hóa được biến tính trên cơ sở vật liệu tổ hợp CNTs/Graphene ứng dụng xác định hàm lượng cholesterol tổng số. Màng tổng hợp của vật liệu CNTs/Graphene được chế tạo bằng phương pháp lắng đọng pha hơi nhiệt hóa học (CVD). Hình thái học bề mặt và các tính chất điện, điện hóa của vật liệu tổ hợp được khảo sát thông qua kính hiển vi quét điện tử (SEM), kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), kỹ thuật quét thế vòng (CV). Ảnh hưởng của pH và acid L - ascorbic đến cholesterol được nghiên cứu. Nghiên cứu thử nghiệm xác định hàm lượng cholesterol trong dung dịch bằng cảm biến điện hóa trên cơ sở màng Gr và CNTs/Gr từ đó xây dựng đường chuẩn với hệ số tương quan là 0,99827, giới hạn phát hiện LOD là 0,6459 (mM) và giới hạn định lượng là 2,1509 (mM), hệ số biến thiên 1,252%.

Từ khóa: cholesterol, vật liệu tổ hợp, điện cực cảm biến sinh học điện hóa.

STUDY ON ELECTRODE MODIFICATION OF ELECTROCHEMICAL BIOLOGICAL SENSORS BASED ON CNTs/GRAPHENE COMPOSITE MATERIALS APPLICATION TO DETERMINATE TOTAL CHOLESTEROL

Abstract:

The electrochemical biosensor electrode is modified on the basis of CNTs/Graphene composite material for application in determining total cholesterol content. The composite film of CNTs/Graphene material was fabricated using the thermochemical vapor deposition (CVD) method. The surface morphology and electrical and electrochemical properties of the composite materials were investigated through scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), and circular potential scanning technique (CV). The effects of pH and L - ascorbic acid on cholesterol were studied. Experimental research to determine cholesterol content in solution using electrochemical sensors based on Gr and CNTs/Gr membranes, thereby building a standard curve with a correlation coefficient of 0.99827, LOD detection limit of 0, 6459 (mM) and limit of quantitation 2.1509 (mM), coefficient of variation 1.252%.

Keywords: cholesterol, composite materials, electrochemical biosensor.

1. GIỚI THIỆU

Cholesterol là chất béo dính giống như sáp được tạo từ gan để phục vụ nhiều chức năng trong cơ thể. Cơ thể chúng ta cần cholesterol duy trì thành của tế bào được khỏe mạnh, tạo vitamin D cần thiết cho cơ thể qua ánh sáng mặt trời... Hàm lượng cholesterol trong máu cao gây ra nhiều ảnh hưởng xấu về sức khỏe như các bệnh tim mạch xơ động mạch, huyết áp cao, thiếu năng mạch vành, nhồi máu cơ tim, tai biến mạch máu não... và là nguyên nhân gây tử vong hàng đầu ở nhiều nước.

Chính vì những nguy hại của nó mà việc xác định cholesterol trong cơ thể người là rất cần thiết

góp phần nhận biết và xác định phương pháp điều trị đúng đắn.

Hiện nay có rất nhiều phương pháp xác định cholesterol như sắc ký lỏng hiệu năng cao [1], phương pháp quang phổ [2,3], phương pháp phổ khối [4], phương pháp tách [5,6],...

Vật liệu ống nano cacbon (CNTs) có những tính chất cơ học đặc biệt quý như độ cứng lớn, độ bền và độ đàn hồi cao, đây là những đặc tính ưu việt hơn hẳn so với một số vật liệu khác. Ngoài ra, CNTs còn được biết tới là vật liệu có độ dẫn điện, nhiệt cao và đặc biệt là khả năng phát xạ trường ở điện thế thấp. Nhờ các tính chất đặc trên,

CNTs đã được sử dụng trong một dải rộng các ứng dụng.

Graphene (Gr), một vật liệu hai chiều (2D) với chiều dày bằng một lớp nguyên tử của các nguyên tử cacbon, đã thu hút được sự quan tâm mạnh mẽ của các nhà khoa học cả về nghiên cứu thực nghiệm và lý thuyết trong những năm gần đây. Với những tính chất nổi trội như diện tích bề mặt lớn ($2630 \text{ m}^2/\text{g}$), độ linh động điện tử ở nhiệt độ phòng cao ($200000 \text{ cm}^2 (\text{V.s})^{-1}$) và độ dẫn nhiệt lớn ($>5000 \text{ W}/(\text{mK})$), vật liệu graphene hứa hẹn cho nhiều ứng dụng trong tổng hợp vật liệu composite và chế tạo nhiều vi điện cực như cảm biến điện hóa xác định các kim loại nặng cảm biến sinh học điện hóa xác định nồng độ glucose, cholesterol v.v. Trong các hướng nghiên cứu, hướng chế tạo vật liệu lai hóa graphene với polymer dẫn điện đã nhận được sự quan tâm đặc biệt của nhiều nhóm nghiên cứu.

Cảm biến điện hóa chế tạo trên cơ sở vật liệu nano cacbon cụ thể là việc gắn thêm lớp màng graphene lên bề mặt điện cực và phủ thêm CNTs đang là một hướng nghiên cứu mới và đầy hứa hẹn, dựa vào tính dẫn rất tốt của graphen, CNTs có thể giúp tăng độ nhạy và giới hạn đo của cảm biến sinh học rút ngắn thời gian phân tích, định lượng mẫu.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã chế tạo vật liệu tổ hợp CNTs/Graphene bằng phương pháp lắng đọng pha hơi nhiệt hóa học (CVD). Hình thái học bề mặt và các tính chất điện, điện hóa của vật liệu tổ hợp được khảo sát thông qua kính hiển vi quét điện tử (SEM), kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), kỹ thuật quét thế vòng (CV). Khảo sát ảnh hưởng của pH và acid L - ascorbic đến cholesterol. Nghiên cứu thử nghiệm xác định hàm lượng cholesterol trong dung dịch bằng cảm biến điện hóa trên cơ sở màng Gr và CNTs/Gr từ đó xây dựng đường chuẩn.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

- Cholesterol ($\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}$, Đức);
- Triton X - 100 ($\text{C}_{34}\text{H}_{62}\text{O}_{11}$), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2SO_4 98%, HNO_3 68%, NaOH, HCl, acid L- ascorbic (Trung Quốc).
- Glutaraldehyde (GA) (Sigma-Aldrich), Enzyme cholesterol oxidase (EC 1.1.3.6), Enzyme cholesterol esterase (EC 3.1.1.13).

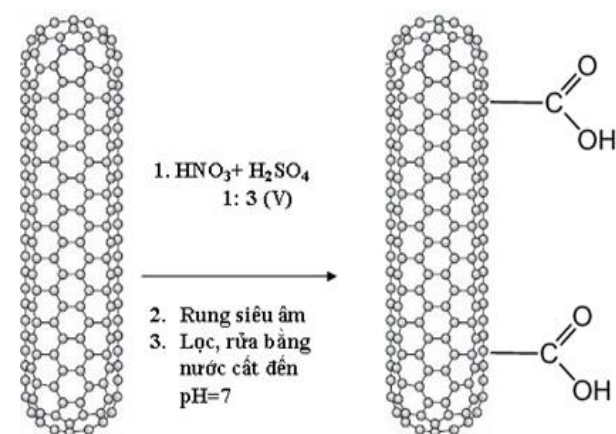
2.2. Thiết bị - dụng cụ

- Thiết bị điện hóa đa năng Minipotentostat DY2013 (Digi-Ivy Inc, USA).
 - Hệ lắng đọng pha hơi hóa học (CVD).
 - Máy khuấy từ Nahita (Tây Ban Nha).
 - Kính hiển vi quét điện tử (SEM), COXEM (Hàn Quốc).
 - Kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) Spectra 300, Thermo Scientific (Hàn Quốc).
 - Cân phân tích XB320M, Precisa (Thụy Sĩ).
 - Tủ sấy chân không (Mỹ), hệ lọc hút chân không.
 - Dụng cụ thủy tinh: bình định mức, khay kính, ống đong, pipet, cốc, bình hình nón... (Merck).
- Tất cả đều được xử lý sạch.

2.3. Điều chế vật liệu tổ hợp CNTs/Graphene

2.3.1. Chức năng hóa ống nano cacbon đa vách

Tiến hành chức năng hóa bằng hỗn hợp hai axit đặc H_2SO_4 98% ($d=1,84$) và HNO_3 68% ($d=1,51 \text{ g/ml}$) tỷ lệ 3:1, rung siêu âm trong 4 giờ.



Hình 1. Sơ đồ quá trình chức năng hóa MWCNTs

Lọc hút chân không qua màng lọc Nylon 0,22 μm , rửa bằng nước cất nhiều lần đến pH trung tính và sấy trong tủ chân không ở 40°C trong 24 giờ. Sản phẩm thu được là ống cacbon nano chức năng hóa bởi nhóm chức $-\text{COOH}$ trên bề mặt, gọi là MWCNTs- COOH

2.3.2. Cố định enzyme

- Lấy 0,5 μl dung dịch enzyme cholesterol oxidase và cholesterol esterase nhỏ phủ lên bề mặt vi điện cực trần và điện cực có màng Gr/CNTs,

tạo màng enzyme thật mỏng rồi ủ trong hơi glutaraldehyt 25% trong 24 giờ, sau đó làm khô trong không khí ở nhiệt độ thường.

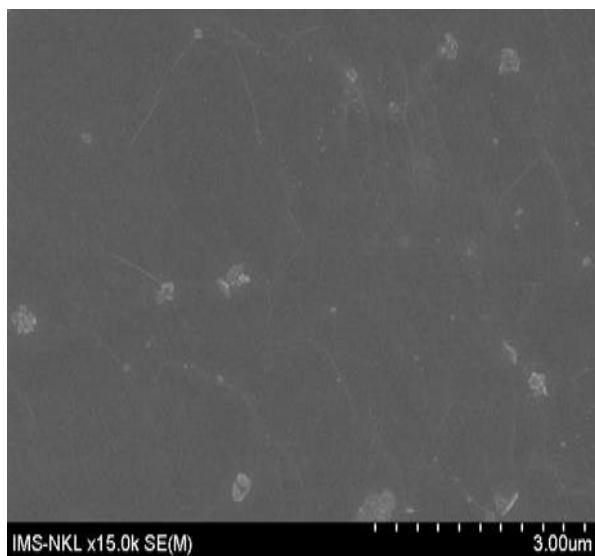
- Điện cực sau khi cố định hỗn hợp enzyme được rửa bằng nước khử ion để loại bỏ glutaraldehyt dư và các đầu dò enzyme không được cố định vào màng.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Hình thái bề mặt của màng Gr trên đế Cu

3.1.1. Ảnh SEM bề mặt màng Gr trên đế Cu.

Bề mặt màng graphene được xác định bằng phương pháp đo SEM được kết quả hình 2.



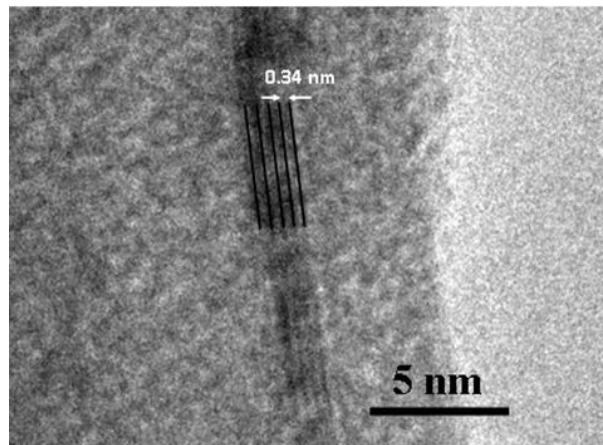
Hình 2. Ảnh SEM bề mặt của màng graphene trên đế đồng được tổng hợp bằng phương pháp CVD nhiệt

Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM, Hình 2) cho thấy trên bề mặt của đế đồng sau quá trình CVD xuất hiện các biên của màng graphene. Sự xuất hiện của các biên này là do sự chênh lệch về hệ số giãn nở nhiệt giữa đế đồng và các lớp graphene [7,8]. Toàn bộ bề mặt của đế đồng đã được phủ bởi lớp màng graphene.

3.1.2. Ảnh TEM bề mặt màng Gr trên đế Cu

Chiều dày của lớp màng graphene được xác định thông qua thiết bị hiển vi điện tử truyền qua (HRTEM). Để xác định chiều dày của lớp màng graphene, các mẫu màng graphene sau khi tổng hợp trên đế đồng bằng phương pháp CVD nhiệt đã được bóc tách và chuyển sang đế lưới TEM. Hình 3 là ảnh HRTEM đặc trưng của lớp màng graphene được tổng hợp trên đế đồng với điều kiện sau: nhiệt độ CVD 1000 °C, tỷ lệ lưu lượng khí phản ứng Ar: H₂: CH₄ = 1000: 300: 30 cm³/phút (sccm) và thời gian CVD là 30 phút.

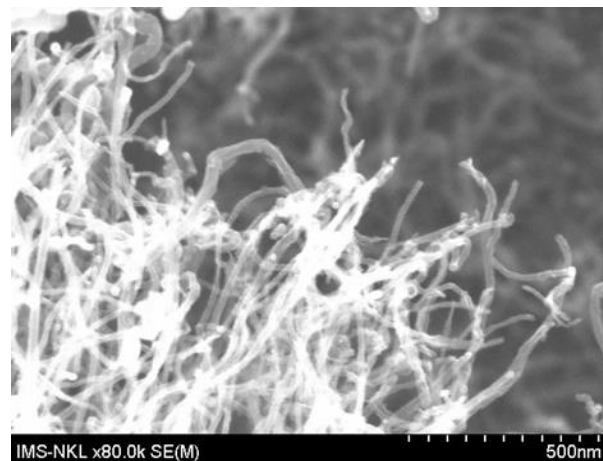
Hình 2 cho thấy màng graphene có số lớp là 4 - 5 lớp với chiều dày của mỗi lớp là 0,34 nm. Như vậy chiều dày của lớp màng graphene dao động từ 1,36 đến 1,7 nm.



Hình 3. Ảnh HRTEM xác định số lớp và chiều dày của màng graphene

3.2. Hình thái bề mặt của các sợi CNTs

Để kiểm tra hình thái học của CNTs cũng như kích thước của CNTs, các mẫu vật liệu đã được đưa đi chụp FE-SEM.

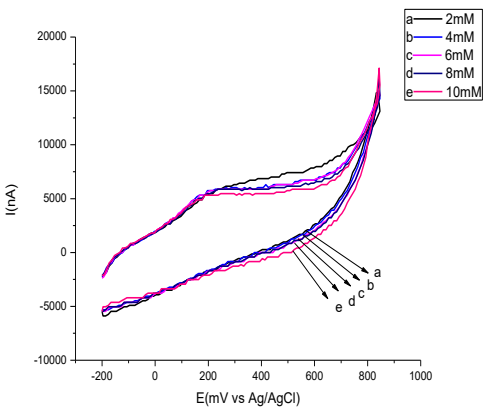


Hình 4. Ảnh FE-SEM của các sợi CNTs

Từ Hình 4 cho thấy các sợi CNTs có kích thước khoảng 15-25 nm.

3.3. Đặc tuyến đáp ứng dòng của điện cực theo nồng độ cơ chất cholesterol của điện cực không có CNTs

Cường độ dòng được đo liên tục theo thời gian, tại các nồng độ khác nhau bằng phương pháp quét thế vòng đa chu kỳ (CV) trong khoảng thế từ -0,2 ~ 0,85 V, tốc độ quét 50 mV/s, bước thế 10 mV.

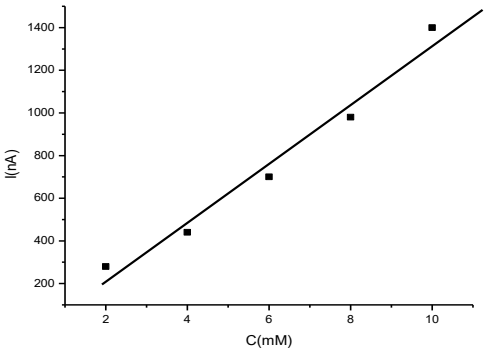


Hình 5. Phổ CV của điện cực chưa có CNTs theo nồng độ cơ chất cholesterol

Peak điện hóa được lấy tại thế $E = 580 \text{ mV}$. Từ đó ta thấy được sự phụ thuộc tuyến tính của cường độ dòng và nồng độ cơ chất cholesterol. Từ phổ CV ta rút ra được bảng biểu diễn sự phụ thuộc của cường độ dòng vào nồng độ cơ chất cholesterol.

Bảng 1. Kết quả đo cường độ dòng thu được của cholesterol ở các nồng độ của điện cực chưa có CNTs

C(mM)	2	4	6	8	10
I(nA)	280	440	700	980	1400

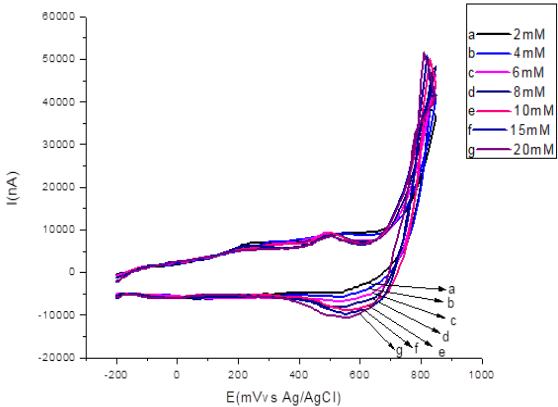


Hình 6. Đường đặc tuyến đáp ứng dòng theo nồng độ cholesterol của điện cực không có CNTs

Từ Hình 6, ta thấy rằng cảm biến sinh học trên cơ sở màng graphene đã có đáp ứng ra tuyến tính với nồng độ cơ chất cholesterol trong khoảng từ 2 – 10 mM. Tuy nhiên, tín hiệu dòng ra còn thấp và không ổn định. Để khắc phục những hạn chế đó, nhằm tăng cường độ nhạy, tín hiệu đáp ứng dòng ra, chúng tôi đã sử dụng phương pháp cảm biến sinh học trên cơ sở vật liệu tổ hợp CNTs/Gr để xác định hàm lượng cholesterol tổng số trong dung dịch.

3.4. Đặc tuyến đáp ứng dòng của điện cực khi có CNTs theo nồng độ cơ chất cholesterol

Cường độ dòng được đo liên tục theo thời gian, tại các nồng độ khác nhau bằng phương pháp quét thế vòng đa chu kỳ (CV) trong khoảng thế từ -0,2 ~ 0,85 V, tốc độ quét 50 mV/s, bước thế 10 mV

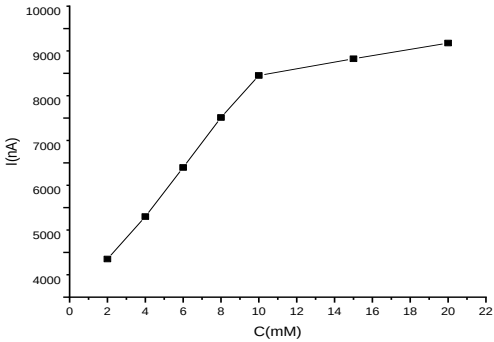


Hình 7. Phổ CV của cơ chất cholesterol khi có CNTs

Peak điện hóa được lấy tại thế $E = 580 \text{ mV}$. Từ đó ta thấy được sự phụ thuộc tuyến tính của cường độ dòng và nồng độ cơ chất cholesterol. Từ phổ CV ta rút ra được bảng biểu diễn sự phụ thuộc của cường độ dòng vào nồng độ cơ chất cholesterol.

Bảng 2. Kết quả cường độ dòng thu được của cholesterol ở các nồng độ của điện cực có CNTs

C(mM)	2	4	6	8	10	15	20
I(nA)	4852	5780	6896	8068	8860	9325	9676



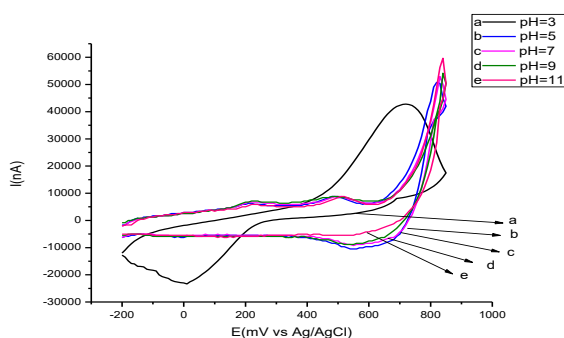
Hình 8. Đường đặc tuyến đáp ứng dòng theo nồng độ cholesterol của điện cực có CNTs

Từ Hình 8 ta thấy với cùng nồng độ đo cholesterol, sử dụng màng tổ hợp CNTs/graphene thì tín hiệu dòng lớn hơn khoảng 8 - 10 lần và tốt hơn so với kết quả khi chỉ có màng graphene mà không có CNTs và nó thể hiện sự phụ thuộc của

cường độ dòng vào nồng độ cơ chất cholesterol. Nồng độ cơ chất cholesterol thay đổi từ 2 mM đến 20 mM. Khi tăng nồng độ cơ chất cholesterol từ 2 đến 10 mM, cường độ dòng cũng tăng. Cường độ dòng tăng chậm khi tiếp tục tăng nồng độ cơ chất cholesterol từ 10 mM đến 20 mM. Từ kết quả thu được, chúng tôi đã lựa chọn nồng độ cơ chất là 10 mM cho các khảo sát tiếp theo.

3.5. Khảo sát ảnh hưởng của pH

Quét CV của dung dịch cholesterol tại nồng độ 10mM ở pH khác nhau, trong khoảng thế từ -0,2 ~ 0,85 V, tốc độ quét 50 mV/s, bước thế 10 mV.



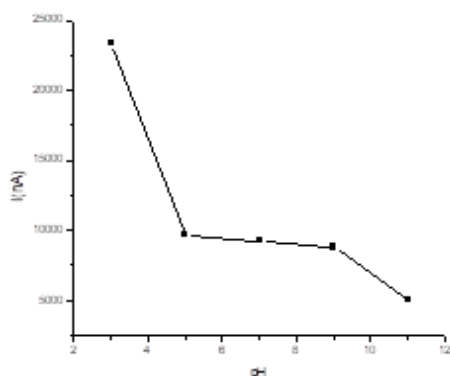
Hình 9. Phổ CV của cholesterol ở các pH khác nhau

Quét CV của dung dịch cholesterol tại nồng độ 10mM ở pH khác nhau, trong khoảng thế từ -0,2 ~ 0,85 V, tốc độ quét 50 mV/s, bước thế 10 mV.

Dựa vào Hình 9 ta thấy được sự thay đổi của cường độ dòng ở các pH khác nhau. Từ phổ CV ta rút ra được bảng biểu diễn sự thay đổi của cường độ dòng ở các pH khác nhau.

Bảng 3. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đến cường độ dòng thu được

pH	3	5	7	9	11
I(nA)	23350	9660	9240	8670	5020

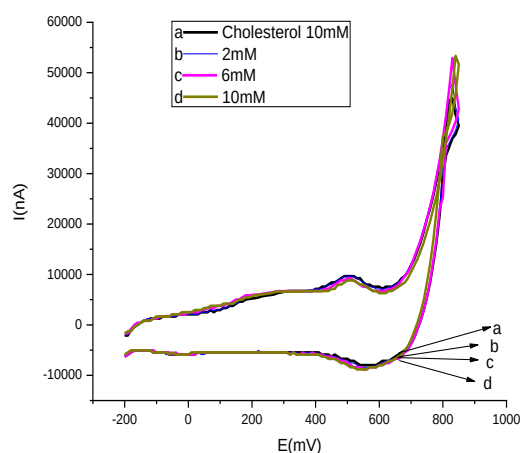


Hình 10. Ảnh hưởng của pH đến cường độ dòng thu được

Từ Hình 10 thể hiện sự ảnh hưởng của pH đến cường độ dòng. Tại pH trung tính (pH = 7) enzyme hoạt động ổn định nhất và pH = 3 gây ảnh hưởng nhất đến cường độ dòng thu được của cholesterol. Từ đó ta lựa chọn pH = 7 cho các khảo sát tiếp theo.

3.6. Khảo sát ảnh hưởng của acid L- ascorbic

Đo CV của dung dịch cholesterol tại nồng độ 10 mM với sự có mặt của ascorbic acid ở các nồng độ khác nhau, trong khoảng thế từ - 0,2 ~ 0,85V, tốc độ quét 50 mV/s, bước thế 10 mV, pH = 7.



Hình 11. Phổ CV của cholesterol khi có mặt acid L- ascorbic

Từ Hình 11 ta thấy cường độ dòng thu được không phụ thuộc vào nồng độ acid L - ascorbic có trong dung dịch cholesterol. Từ đó thấy được tính đặc hiệu của enzyme cholesterol oxidase và cholesterol esterase đối với cơ chất cholesterol.

3.7. Đường chuẩn của cholesterol

Dựa vào mối quan hệ giữa mật độ dòng i - $E(V)$. Trong một khoảng thế E xác định thì i biến đổi tuyến tính với nồng độ từ vị trí của peak đó ta có thể xây dựng được đường chuẩn cholesterol

Bảng 4. Sự phụ thuộc cường độ dòng vào nồng độ cơ chất cholesterol

C (mM)	2	4	6	8	10
I (μA)	4,852	5,780	6,896	8,068	8,860

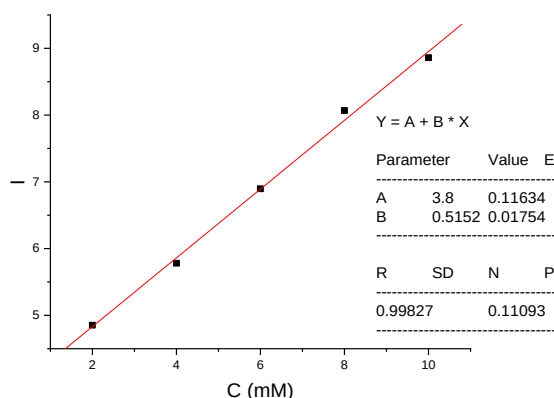
Phương trình hồi quy có dạng:

$$I (\mu A) = 3,8 + 0,5152 \cdot C (mM).$$

Hệ số tương quan của phương trình hồi quy đạt 0,99827

LOD = 0,6459 (mM); LOQ = 2,1509 (mM)

CV = 1,252%; Hiệu suất thu hồi trên 95%.



Hình 12. Đường chuẩn biểu diễn sự phụ thuộc cường độ dòng vào nồng độ cơ chất cholesterol

4. KẾT LUẬN

Biến tính điện cực cảm biến sinh học điện hóa trên cơ sở vật liệu tổ hợp CNTs/Graphene ứng dụng xác định cholesterol tổng số. Màng tổng hợp của vật liệu CNTs/Graphene được chế tạo bằng phương pháp lắng đọng pha hơi nhiệt hóa học (CVD) được phủ lên vi điện cực tích hợp Dropsens. Enzyme cholesterol oxidase và cholesterol esterase được cố định trên điện cực CNTs/Gr, ủ trong hơi glutaraldehyt 25% trong 24 giờ. Bề mặt màng Gr/Cu và các sợi CNTs được khảo sát qua kính hiển vi quét điện tử (SEM), kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), kỹ thuật quét thế vòng (CV) cho thấy toàn bộ bề mặt của đế đồng đã được phủ bởi lớp màng graphene, màng graphene có số lớp là 4 - 5 lớp với chiều dày của mỗi lớp là 0,34 nm. Như vậy chiều dày của lớp màng graphene dao động từ 1,36 đến 1,7 nm. Các sợi CNTs có kích thước khoảng 15-25 nm. Xác định được đáp ứng dòng ra của cảm biến với nồng độ cơ chất khác nhau từ 2 – 10 mM. Tại pH trung tính (pH = 7) enzyme hoạt động ổn định nhất. Nồng độ acid L - ascorbic có trong dung dịch cholesterol không ảnh hưởng đến quá trình xác định cholesterol. Đường chuẩn xác định cholesterol với hệ số tương quan là 0,99827, giới hạn phát hiện LOD là 0,6459 (mM) và giới hạn định lượng là 2,1509 (mM), hệ số biến thiên 1,252%. Ứng dụng trong phân tích mẫu giả định đạt được độ thu hồi trên 95%.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được thực hiện với sự hỗ trợ kinh phí của đề tài nghiên cứu khoa học trường Đại học Công nghiệp Việt Trì.

Tài liệu tham khảo

1. David Christian Essaka (2007), *Reversed-Phase HPLC Determination of Cholesterol in Food Items*, East Tennessee State University.
2. Burke, R.W.; Diamondstone, B.I.; Velapoldi, R.A.; Menis, O. (1974), "Mechanisms of the Liebermann-Burchard and Zak Color Reactions for Cholesterol", *Clin. Chem.* 20(7), 794-801.
3. Lamuel Abraham David (2011), *Synthesis of large-area few layer graphene films by rapid heating and cooling in a modified apcvd furnace*, Kansas State University, Manhattan, Kansas.
4. Ruediger Kock, Bert Delvoux and helmut Greiling (1997), "Determination of total cholesterol in serum by liquid chromatography–isotope dilution mass spectrometry", *Clinical Chemistry*, 43(10), 1896–1903.
5. Fletouris, D.J.; Botsoglou, N.A.; Psomas, I.E.; Mantis, A.I., Rapid (1998), "Determination of Cholesterol in Milk and Milk Products by Direct Saponification and Capillary Gas Chromatography", *J. Dairy Sci*, 81, 2833-2840.
6. Greenspan, M.D.; Lo, C.L.; Hanf, D.P.; Yudkovitz, J.B (1988), "Separation and Identification of triglycerides, cholesterol esters, cholesterols, 7-dehydrocholesterol, dolichol, ubiquinone, α -tocopherol, and retinol by high performance liquid chromatography with a diode array detector", *Journal of Lipids Research*, 29(7), 971-976.
7. Nguyen Van Chuc, Nguyen Hai Binh, Cao Thi Thanh, Nguyen Van Tu, Nguyen Le Huy, Nguyen Tuan Dzung, Phan Ngoc Minh, Vu Thi Thu, Tran Dai Lam (2016), "Electrochemical Immunosensor for Detection of Atrazine Based on Polyaniline/Graphene", *Journal of Materials Science & Technology*, 32(6), 539-544.
8. Nguyen Van Chuc, Cao Thi Thanh, Nguyen Van Tu, Vuong T.Q. Phuong, Pham Viet Thang, Ngo Thi Thanh Tam (2015), "A Simple Approach to the Fabrication of Graphene-Carbon Nanotube Hybrid Films on Copper Substrate by Chemical Vapor Deposition", *Journal of Materials Science & Technology*, 31, 479-483.

NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG SELEN VÀ MỘT SỐ VI KHOÁNG TRONG THỊT GÀ TRÊN ĐỊA BÀN HUYỆN LÂM THAO, TỈNH PHÚ THO

**Nguyễn Thị Kim Thoa*, Nguyễn Thị Lan Anh, Nguyễn Thị Phương Thùy,
Nguyễn Thanh Huyền, Trần Thị Sáu**

Khoa Kỹ thuật Phân tích, Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì

*Email: khanhly8281@gmail.com

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử đã được nghiên cứu để phân tích hàm lượng các kim loại Se, Zn, Fe, Ca trong thịt gà. Giới hạn phát hiện (LOD) của Se (0,878 ppb), Zn (0,0128 ppm), Fe (0,011 ppm), Ca (0,017 ppm) và giới hạn định lượng (LOQ) của Se (2,63 ppb), Zn (0,0384 ppm), Fe (0,033 ppm), Ca (0,074 ppm); độ lặp lại với độ lệch chuẩn tương đối Se (1,74%), Zn (1,6%), Fe (1,3%), Ca (1,2%); hiệu suất thu hồi đạt từ 90 – 108% cho thấy phương pháp có độ chính xác cao. Kết quả xác định được hàm lượng Zn, Fe, Ca ở các mẫu thay đổi không đáng kể, hàm lượng Se trong mẫu M5a và M5b cao hơn các mẫu khác.

Từ khóa: *Thịt gà, selen, kẽm, sắt, canxi, phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử.*

EVALUATION OF THE CONTENT OF SELEN AND SOME MINERALS IN CHICKEN IN LAM THAO, PHU THO DISTRICT AREA**Abstract:**

In this research, the method of atomic absorption spectroscopy was studied to analyze the Se, Zn, Fe, Ca content in chicken. Limits of detection (LOD) của Se (0.878 ppb), Zn (0.0128 ppm), Fe (0.011 ppm), Ca (0.017 ppm) and limits of quantitation (LOQ) were Se (2.63 ppb), Zn (0.0384 ppm), Fe (0.033 ppm), Ca (0.074 ppm), repeatability with relative standard deviation of Se (1.74%), Zn (1.6%), Fe (1.3%), Ca (1.2%), the recovery efficiency from 90 – 108% shows that the method has high accuracy. The results determined that the Zn, Fe, Ca content in the chicken samples were all within the allowable limits, Se content in samples M5a and M5b is higher than other samples.

Keywords: *Chicken, selenium, zinc, iron, calcium, atomic absorption spectroscopy method.*

1. GIỚI THIỆU

Theo đánh giá về dinh dưỡng, thịt gà được xếp vào loại thực phẩm bổ dưỡng, giàu đạm. Thịt gà chứa nhiều vitamin A, E, C, B1, B2, PP và các muối khoáng canxi, photpho, sắt,... Cứ 100 g phần ăn được có chứa khoảng 65,6 g nước; 20,3 g protein; 13,1 g lipid; 12 mg canxi; 29 mg magie; 1,5 mg sắt; 200 mg photpho; 1,5 mg kẽm; 4 mg vitamin C; 0,15 mg vitamin B1; 0,16 mg vitamin B2; 8,1 mg vitamin PP; năng lượng cung cấp 199 kcal [1].

Từ lâu người ta đã quan tâm đến hàm lượng dinh dưỡng của thực phẩm như protein, lipid, glucit... Nhưng ngày nay với sự phát triển của khoa học kỹ thuật người ta đã xác định rằng hàm lượng của Selen và một số vi khoáng trong thực phẩm là vô cùng quan trọng cho sự phát triển của cơ thể. Selen là một nguyên tố vi lượng thiết yếu đóng vai trò quan trọng trong tế bào và liên quan

đến sinh tổng hợp Co-Enzym Q (ubiquinon) là thành phần cấu tạo nên Glutathion peroxydaza chống lại quá trình oxy hóa chất béo và phòng chống lại một số bệnh ung thư, tim mạch và tham gia giải độc gan. Selen và một số nguyên tố khoáng là rất cần thiết cho con người tuy nhiên nếu thừa nó sẽ gây hại. Để xác định được lượng Selen và một số nguyên tố khoáng đưa vào cơ thể đòi hỏi phải có phương pháp có độ chính xác và tin cậy cao từ đó đánh giá được hàm lượng Selen và một số vi khoáng trong thịt gà giúp công tác tuyển chọn giống, trong việc điều chỉnh mức độ chăm sóc, vệ sinh và nuôi dưỡng phù hợp, để đem lại hiệu quả kinh tế cao [2]. Xuất phát từ nhu cầu thực tế, trong bài viết này chúng tôi trình bày một số kết quả nghiên cứu xác định hàm lượng selen và một số vi khoáng trong thịt gà trên địa bàn huyện Lâm Thao, tỉnh Phú Thọ.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Thiết bị

Thiết bị: Lò vi sóng phá mẫu (Qlab pro), máy quang phổ hấp thụ nguyên tử của hãng ICE 3500, bộ hydrua hóa VGA77, cuvet đo mẫu hình chữ T bằng thạch anh, cân phân tích có độ chính xác đến 0,0001 g, cân kỹ thuật có độ chính xác 0,01 g.

2.2. Hóa chất

Các hóa chất chính dùng cho thí nghiệm gồm: HNO₃ 65%; HCl 36%, H₂O₂ 30%, dung dịch

chuẩn Se, Zn, Fe, Ca 1000 ppm, Merck; LaCl₃, NaBH₄ tinh thể...

2.3. Lấy mẫu thịt gà

Mẫu được lấy ở các trang trại tại các khu vực thuộc huyện Lâm Thao tỉnh Phú Thọ ở trạng thái sống, chọn mẫu thịt gà tươi (thịt ở phần lườn và đùi) với khối lượng không quá 1,0 kg. Mẫu thịt gà sau khi lấy được rửa sạch bằng nước cất loại bỏ mỡ, da và xương, mang xay nhỏ và phân tích.

Bảng 1. Bảng kí hiệu mẫu

Vị trí lấy mẫu	Tên mẫu	Kí hiệu mẫu
Trang trại gia đình ông bà Hồng Khoát (khu Trung Chính, xã Phùng Nguyên)	Mẫu gà trắng	M1a
	Mẫu gà đen	M1b
Trang trại gia đình ông bà Hương Thắng (khu Trung Chính, xã Phùng Nguyên)	Mẫu gà trắng	M2a
	Mẫu gà đen	M2b
Trang trại gia đình ông bà Đồng Nhất (khu 10, xã Bản Nguyên)	Mẫu gà trắng	M3a
	Mẫu gà đen	M3b
Trang trại gia đình ông bà Thúy Khải (khu 10, xã Bản Nguyên)	Mẫu gà trắng	M4a
	Mẫu gà đen	M4b
Trang trại gia đình ông bà Tình Hoi (khu Trung Chính, xã Phùng Nguyên).	Mẫu gà trắng	M5a
	Mẫu gà đen	M5b
Trang trại gia đình ông bà Huân Hà (khu 2, xã Bản Nguyên)	Mẫu gà trắng	M6a
	Mẫu gà đen	M6b
Trang trại gia đình ông bà Huệ Sơn (khu 5, xã Tứ Xã)	Mẫu gà trắng	M7a
	Mẫu gà đen	M7b
Trang trại gia đình ông bà Hùng Loan (khu 7, xã Tứ Xã)	Mẫu gà trắng	M8a
	Mẫu gà đen	M8b
Trang trại gia đình ông bà Bình Oanh (khu 2, xã Xuân Lũng).	Mẫu gà trắng	M9a
	Mẫu gà đen	M9b
Trang trại gia đình ông bà Hương Hậu (khu 2, xã Thạch Sơn)	Mẫu gà trắng	M10a
	Mẫu gà đen	M10b

2.4. Qui trình xác định hàm lượng Se, Fe, Zn, Ca trong thịt gà

Qui trình phá mẫu, phân tích Selen và một số vi khoáng trong thịt gà theo sơ đồ Hình 1.

Thuyết minh quy trình:

- Cân chính xác 0,3 gam mẫu thịt gà, thêm 6 ml HNO₃ 65%, 1 ml H₂O₂, gia nhiệt trên bếp khuấy từ cho đến khi không thấy khí NO₂ bay ra. Sau đó đặt chương trình nhiệt độ vô cơ trong lò vi sóng phá mẫu (P = 800 psi; T = 220°C; t = 15 phút) để quá trình vô cơ hóa hoàn toàn.

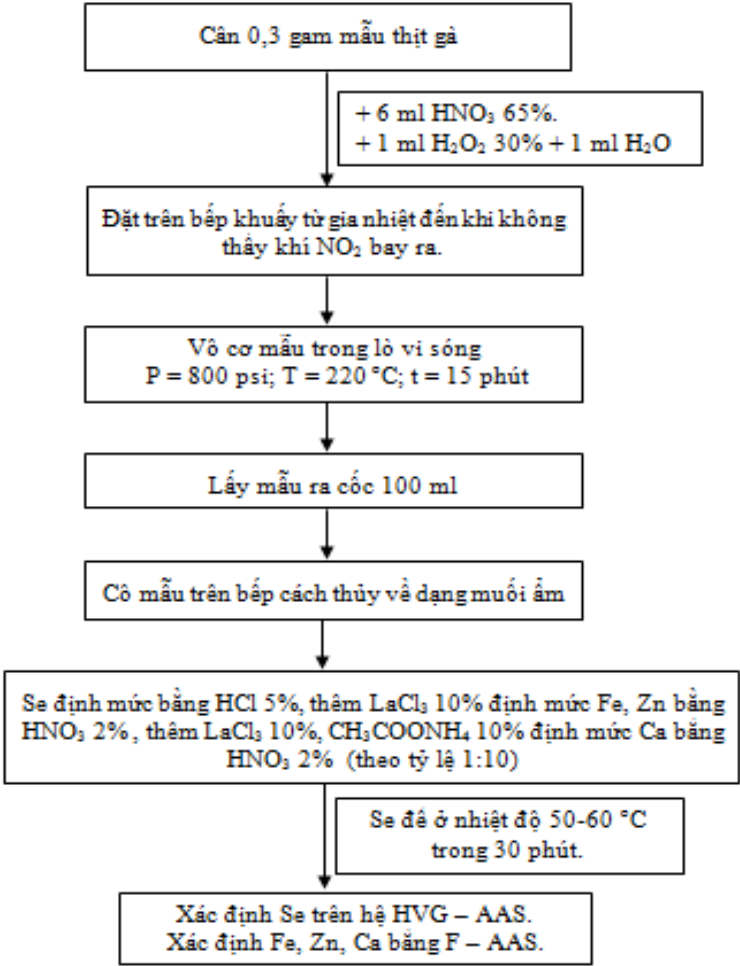
- Mẫu được vô cơ hóa trong lò vi sóng, lấy ra cốc có mỏ dung tích 100 ml và được đun hơi axit trên bếp cách thủy (nhiệt độ 80°C) cô đến muối ẩm.
- Để xác định Se lấy cốc ra hòa tan bằng HCl 5% chuyển vào bình định mức 25 ml định mức tới vạch bằng HCl 5%, để yên 30 phút ở nhiệt độ 50°C – 60°C.
- Để xác định Fe, Zn lấy cốc ra hoà tan bằng dung dịch HNO₃ 2%, thêm nền LaCl₃ 10% vào bình định mức 25 ml chuyển dịch trong cốc vào

bình định mức rồi định mức đến vạch bằng HNO₃ 2% (theo tỉ lệ 1:10).

- Để xác định Ca lấy cốc ra hòa tan bằng HNO₃ 2%, thêm nền LaCl₃ 10% và CH₃COONH₄ 10% vào bình định mức 50 ml chuyển dịch trong cốc vào bình định mức rồi định mức đến vạch bằng HNO₃ 2% (theo tỷ lệ 1:10).

2.5. Các điều kiện đo phổ hấp thụ nguyên tử của Se, Fe, Zn, Ca

Điều kiện chạy máy quang phổ hấp thụ nguyên tử xác định hàm lượng Se trên hệ HVG – AAS, xác định Fe, Zn, Ca bằng F – AAS trong thịt gà theo Bảng 2.



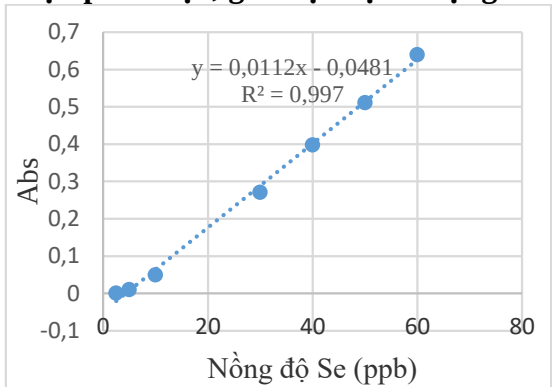
Hình 1. Sơ đồ phân tích hàm lượng Se, Fe, Zn, Ca trong thịt gà

Bảng 2. Các điều kiện tối ưu cho phép đo phổ hấp thụ nguyên tử của Se, Fe, Zn, Ca

Thông số	Fe	Zn	Se	Ca
Vạch phổ (nm)	248,3	213,5	196	422,7
Khe đo (nm)	0,2	1	0,5	0,5
Cường độ dòng đèn (mA)	12	8	9	10
Tốc độ dòng khí (không khí/ axetylen) (lít/phút)	13,5/2,5	13,5/2,5	13,5/2,5	13,5/2,5
Chiều cao burner (mm)	6	7	8,5	7

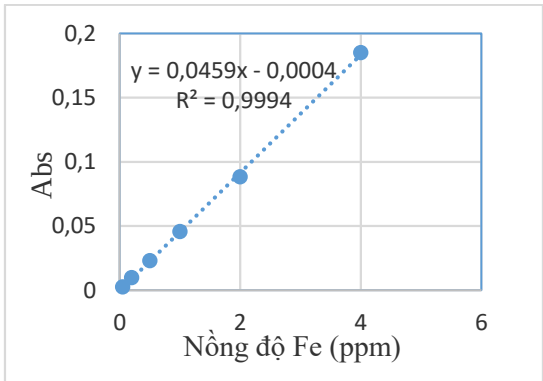
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đường chuẩn xác định Se, Fe, Zn, Ca và giới hạn phát hiện, giới hạn định lượng



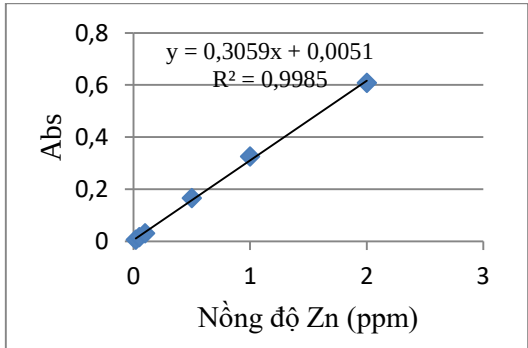
Hình 2. Đường chuẩn xác định hàm lượng Se

Đường chuẩn xác định Se được trình bày ở Hình 2, giới hạn phát hiện (LOD = 0,878 ppb) và giới hạn định lượng (LOQ = 2,63 ppb)



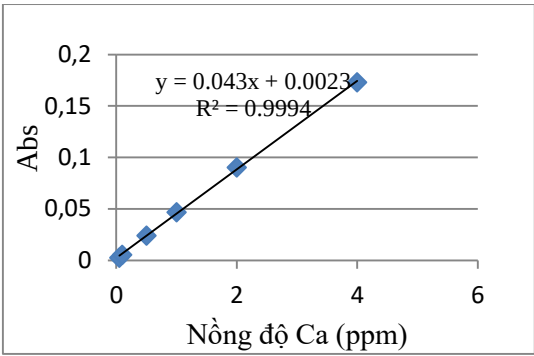
Hình 3. Đường chuẩn xác định hàm lượng Fe

Đường chuẩn xác định Fe được trình bày ở Hình 3, giới hạn phát hiện (LOD = 0,011 ppb) và giới hạn định lượng (LOQ = 0,033 ppb).



Hình 4. Đường chuẩn xác định hàm lượng Zn

Đường chuẩn xác định Zn được trình bày ở Hình 4, giới hạn phát hiện (LOD = 0,0128 ppm) và giới hạn định lượng (LOQ = 0,0384 ppm).



Hình 5. Đường chuẩn xác định hàm lượng Ca

LOD = 0,017 ppm; LOQ = 0,074 ppm

Đường chuẩn xác định Ca được trình bày ở Hình 5, giới hạn phát hiện (LOD = 0,017 ppm) và giới hạn định lượng (LOQ = 0,074 ppm).

Từ giá trị hệ số tương quan của các phương trình đường chuẩn ($R^2 \approx 1$), LOD, LOQ cho thấy nồng độ và độ hấp thụ có mối tương quan tuyến tính rất tốt [3,4], các đường chuẩn được dùng để xác định hàm lượng Se, Fe, Zn, Ca trong thịt gà.

3.2. Đánh giá độ chính xác của phương pháp phân tích

Để đánh giá độ chính xác của phương pháp phân tích, chúng tôi chọn mẫu M1a để nghiên cứu.

3.2.1. Đánh giá độ lặp lại (độ chụm) của phương pháp xử lý mẫu

Độ lặp lại của quy trình xử lý mẫu được thực hiện bằng cách cân cùng một khối lượng mẫu M1a và tiến hành xử lý như quy trình ở Hình 1, kết quả được chỉ ra ở Bảng 3.

Bảng 3. Kết quả đánh giá độ lặp lại của phương pháp phân tích

Lần phân tích	Hàm lượng Se (µg/kg)	Hàm lượng Fe (mg/kg)	Hàm lượng Zn (mg/kg)	Hàm lượng Ca (mg/kg)
1	144,0	15,3	15,0	120
2	147,2	14,9	14,7	121
3	139,9	15,1	15,2	119
4	142,4	14,7	14,8	120
5	141,7	15,0	14,6	118

Lần phân tích	Hàm lượng Se (µg/kg)	Hàm lượng Fe (mg/kg)	Hàm lượng Zn (mg/kg)	Hàm lượng Ca (mg/kg)
6	143,9	15,0	14,5	117
$\bar{x}$	143,2	15	14,86	119,2
SD	2,49	0,2	0,24	1,47
%RSD	1,74	1,3	1,6	1,2

Kết quả từ Bảng 3 cho thấy độ lệch chuẩn và hệ số biến động (độ lệch tương đối %RSD) của phép đo Se, Zn, Fe, Ca đều nhỏ nằm trong giới hạn AOAC cho phép [5]. Qua kết quả trên nhận thấy phương pháp có độ lặp lại tốt và ổn định.

3.2.2. Đánh giá hiệu suất thu hồi của phương pháp

Thực hiện phân tích mẫu Ma1 xác định các kim loại Se, Zn, Fe, Ca và mẫu Ma1 có thêm chuẩn ở 3 mức nồng độ, mỗi mức lặp lại 4 lần. Kết quả được trình bày ở Bảng 4.

Bảng 4. Hiệu suất thu hồi của phương pháp

Kim loại	C ₀	C ₁	C ₂	C _x	H (%)
Se (µg/kg)	2,5	143,5	146,2	2,7	108
	10,0	143,5	153,1	9,6	96
	20,0	143,5	163,5	20	100
Fe (mg/kg)	0,1	15,1	15,2	0,1	100
	2,0	15,1	17,2	2,1	90
	4,0	15,1	19,2	4,1	102,5
Zn (mg/kg)	0,1	15,1	15,2	0,1	100
	1,0	15,1	16,0	0,9	90
	2,0	15,1	17,2	2,1	105
Ca (mg/kg)	0,1	120,1	120,2	0,1	100
	1,0	120,1	121,0	0,9	90
	4,0	120,1	124,0	3,9	97,5

Kết quả Bảng 4 cho thấy độ thu hồi của phương pháp xử lý mẫu tốt, nằm trong giới hạn cho phép 80 - 110% theo AOAC [5].

Từ kết quả đánh giá độ lặp lại và hiệu suất thu hồi cho thấy phương pháp phân tích có độ chính xác cao, được áp dụng để xác định Se, Zn, Fe, Ca trong thịt gà.

3.3. Phân tích mẫu thực

Kết quả phân tích hàm lượng Se, Zn, Fe, Ca trong mẫu thịt gà trên địa bàn huyện Lâm Thao, tỉnh Phú Thọ được trình bày ở Bảng 5.

Bảng 5. Kết quả hàm lượng Se, Zn, Fe, Ca của các mẫu nghiên cứu

STT	Kí hiệu mẫu	Hàm lượng Se (µg/kg)	Hàm lượng Fe (mg/kg)	Hàm lượng Zn (mg/kg)	Hàm lượng Ca (mg/kg)
1	M1a	142	15,2	15,1	119
2	M1b	141	15,4	15,0	121
3	M2a	142	15,6	14,9	118,8
4	M2b	144	14,7	14,7	120,6
5	M3a	140	14,8	14,8	119,5
6	M3b	137	13,5	13,8	119,9
7	M4a	139	14,9	14	119,2
8	M4b	141	15,2	14,7	120,4
9	M5a	157	15,1	14,5	118,7
10	M5b	158	15	13,9	119
11	M6a	138,9	14,8	14,3	120,9
12	M6b	139,2	14,4	14,7	120
13	M7a	140	14,8	14	119
14	M7b	140,5	15,2	15	120,2
15	M8a	141	14,8	14	119,8
16	M8b	140,5	15	15,3	120,2
17	M9a	140	14,8	14,2	119
18	M9b	141,3	15,3	15,1	121
19	M10a	140,6	14,5	14,3	120,5
20	M10b	140,1	15,1	15,3	121

Kết quả từ Bảng 5 cho thấy hàm lượng Se, Zn, Fe, Ca trong hai loại thịt gà ở các trang trại khác nhau không đáng kể. Hàm lượng Se trong mẫu

M5a và M5b cao hơn giới hạn cho phép và theo cung cấp thông tin về thức ăn chăn nuôi của hộ gia đình thì trang trại đã sử dụng tỏi để phòng cúm cho gà nên có do Se trong tỏi cao đã tích tụ trong gà làm tăng hàm lượng Se.

Đối với các trang trại khác thì hàm lượng Se, Zn, Fe, Ca đều nằm trong giới hạn cho phép của Bộ Y tế, do đó có thể sử dụng thịt gà ở các trang trại này làm thực phẩm bổ sung Se, Zn, Fe, Ca trong bữa ăn hàng ngày. Còn trang trại có mẫu M5a và M5b chúng tôi khuyến cáo không nên sử dụng tỏi để phòng cúm cho gà.

4. KẾT LUẬN

Hàm lượng Se, Zn, Fe, Ca trong thịt gà trên địa bàn huyện Lâm Thao tỉnh Phú Thọ được xác định bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử. Giới hạn phát hiện (LOD) của Se (0,878 ppb), Zn (0,0128 ppm), Fe (0,011 ppm), Ca (0,017 ppm) và giới hạn định lượng (LOQ) của Se (2,63 ppb), Zn (0,0384 ppm), Fe (0,033 ppm), Ca (0,074 ppm), độ lệch chuẩn tương đối Se (1,74%), Zn (1,6%), Fe (1,3%), Ca (1,2%). Hiệu suất thu hồi đạt từ 90 – 108% cho thấy phương pháp có độ chính xác

cao. Kết quả xác định được hàm lượng Zn, Fe, Ca ở các mẫu thay đổi không đáng kể, hàm lượng Se trong mẫu M5a và M5b cao hơn các mẫu khác.

Lời cảm ơn

Công trình được thực hiện với sự hỗ trợ về kinh phí của đề tài NCKH cấp Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì .

Tài liệu tham khảo

1. Bộ y tế - Viện dinh dưỡng (2010), *Bảng thành phần thực phẩm Việt Nam*, Nhà xuất bản Y học.
2. Phạm Luận (2002), *Vai trò của muối khoáng, nguyên tố vi lượng và vitamin đối với sự sống con người*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật.
3. Tạ Thị Thảo (2005), *Bài giảng chuyên đề thống kê trong hóa phân tích*, ĐH KHTN – ĐHQGHN.
4. Viện kiểm nghiệm an toàn thực phẩm Quốc gia (2010), *Thẩm định phương pháp trong phân tích hóa học và vi sinh vật*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật.
5. AOAC International (2007), *How to meet ISO 17025 requirements for method verification*, USA.

KHẢO SÁT THÀNH PHẦN HÓA HỌC CỦA CỦ NGHỆ TRẮNG (*CURCUMA AROMATICA* SALISB.) TRỒNG TẠI TỈNH PHÚ THỌ

Nguyễn Thị Lan Anh^{1*}, Nguyễn Thị Thanh Huyền², Nguyễn Thị Hiền², Nguyễn Thị Kim Dung²,
Nguyễn Thị Hiền², Mạc Đình Thiết³

¹ Khoa Kỹ thuật Phân tích, Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì

² Khoa Công nghệ Hóa học và Môi trường, Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì

³ Phòng KHCN&ĐBCLGD, Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì

*Email: anh78chc@gmail.com

Tóm tắt:

Củ nghệ trắng (*Curcuma Aromatica* Salisb) đã được nghiên cứu về thành phần hóa học bằng cách sử dụng các phương pháp phân tích hóa học khác nhau. Kết quả cho thấy dịch chiết methanol của rễ chứa chủ yếu hàm lượng polysaccharide (7,45%) trong khi hàm lượng phenolic tổng số (0,57%) và flavonoid tổng số (0,31%) là hàm lượng nhỏ trong dịch chiết. Từ phần ethyl acetate của rễ cây *C. Aromatica*, hai hợp chất được phân lập bằng phương pháp sắc ký. Bằng cách sử dụng các phương pháp quang phổ khác nhau, cấu trúc của các chủng phân lập được xác định là zederone (1) và procurcumenol (2).

Từ khóa: Củ nghệ trắng, hàm lượng phenolic tổng số, hàm lượng flavonoid tổng số, hàm lượng polysaccharide tổng số, thành phần hóa học.

INVESTIGATION ON THE CHEMICAL COMPOSITIONS OF THE ROOTS OF *CURCUMA AROMATICA* SALISB. GROWN IN PHU THO PROVINCE

Abstract:

The roots of *Curcuma aromatica* Salisb. was investigated for the chemical compositions by using various chemical analysis methods. The results showed that methanol extract of the roots contains mainly polysaccharide content (7.45%) while the total phenolic (0.57%) and total flavonoid (0.31%) were the minor contents of the extract. From the ethyl acetate fraction of the roots of *C. aromatica*, two compounds were isolated by chromatographic methods. By using various spectroscopic methods, the structures of the isolates were elucidated to be zederone (1) and procurcumenol (2).

Keywords: *Curcuma aromatica* Salisb, total phenolic content, total flavonoid content, total polysaccharide content, chemical components.

1. GIỚI THIỆU

Nghệ trắng (*Curcuma aromatica* Salisb.) thuộc họ Gừng (Zingiberaceae) [1]. Cây được trồng rộng rãi ở Ấn Độ, Trung Quốc, Campuchia. Theo y học cổ truyền, nghệ trắng thường được sử dụng để trị tức ngực, trướng bụng, viêm gan dạng xơ, xơ gan, đau nhức, trị thấp khớp. Trong Đông y, nghệ trắng khi sử dụng với các thành phần khác cho hiệu quả kháng viêm và kháng ung thư rất tốt. Trong dân gian, nghệ trắng cũng được sử dụng để tiêu trừ một số loại khối u cho hiệu quả khả quan.

Nghiên cứu về thành phần hóa học của nghệ trắng (*C. aromatica* Salisb.) cho thấy sự có mặt của các tinh dầu [2]. Thành phần chủ yếu trong tinh dầu nghệ trắng (*C. aromatica*) là các mono

và sesquiterpene. Các hợp chất curcuminoid (curcumin, demethoxycurcumin) cũng được phân lập từ rễ củ nghệ trắng. Trong đó, curcumin là thành phần chiếm hàm lượng cao nhất [3,4]. Nghệ trắng có phổ hoạt tính rộng bao gồm kháng viêm, kháng khối u, điều biến miễn dịch, kháng nấm, chống tiểu đường, xua đuổi côn trùng... [5-7]. Tuy nhiên, các nghiên cứu ở Việt Nam với loài này hiện chưa nhiều, chưa tương xứng với tiềm năng ứng dụng của nghệ trắng.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành đánh giá sơ bộ thành phần hóa học của củ nghệ trắng thu được tại Phú Thọ và phân lập một số hợp chất từ loài này.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu

Củ nghệ trắng (*Curcuma aromatic* Salisb.) được thu hái tại Phú Thọ vào tháng 2 năm 2023. Củ nghệ trắng được phơi khô, nghiền thành bột mịn.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Định lượng Phenolic tổng

Hàm lượng phenolic tổng trong mẫu thử được xác định bằng phương pháp sử dụng thuốc thử Folin-Ciocalteu với chất chuẩn axit gallic. Các phenolic tạo phức màu xanh với thuốc thử Folin-Ciocalteu và hấp thụ bước sóng $\lambda = 765$ nm. Từ đường chuẩn của axit gallic và giá trị mật độ quang của mẫu thử ở cùng điều kiện, xác định được nồng độ phenolic trong dung dịch mẫu thử và tính được hàm lượng phenolic tổng tương đương axit gallic (GAE) trong mẫu thử.

Mẫu bột nghệ trắng (5,0 g) được chiết siêu âm với methanol MeOH (15 phút $\times$ 3 lần) rồi chuyển vào bình định mức 50 mL. Định mức đến vạch bằng MeOH. Thêm 700 μ L thuốc thử Folin – Ciocalteu 10 % (Merck, Đức) vào mỗi ống chứa 100 μ L dung dịch axit Galic (Merck, Đức) (nồng độ 0, 40, 80, 120, 160, 200, 320, 400 μ g/mL) hoặc dung dịch mẫu thử vừa chuẩn bị ở trên, sau đó thêm 700 μ L dung dịch Na_2CO_3 6%, trộn đều và ủ 15 phút ở nhiệt độ 40 °C. Dung dịch được đem đo ở bước sóng 765 nm.

Hàm lượng phenolic tổng trong mẫu được tính theo công thức:

$$\text{TPC} = \frac{C_{\text{GAE}} \cdot K \cdot V_{\text{dm}}}{m \cdot 1000}$$

Trong đó: TPC - hàm lượng phenolic tổng tương đương axit gallic trong 1 g mẫu thử, mg GAE/g; C_{GAE} - nồng độ phenolic tương đương axit gallic được suy ra từ đường chuẩn, μ g GAE/mL; K - hệ số pha loãng; V_{dm} - thể tích định mức của dung dịch mẫu thử; 1000: hệ số quy đổi thứ nguyên từ “ μ g GAE/g mẫu” sang “mg GAE/g mẫu”; m - khối lượng mẫu thô.

2.2.2. Định lượng Flavonoid tổng

Các flavonoid trong mẫu thử phản ứng với AlCl_3 với sự có mặt của NaNO_2 tạo ra phức chất có màu đỏ cam. Đo mật độ quang của phức chất màu này ở bước sóng 510 nm, sử dụng chất đối chiếu chuẩn là Quercetin, từ đó xác định được hàm lượng Flavonoid tổng trong mẫu thử.

Mẫu bột (5,0 g) được chiết siêu âm với methanol MeOH (15 phút $\times$ 3 lần) rồi chuyển vào bình định mức 50 mL. Định mức đến vạch bằng MeOH.

Thêm 60 μ L NaNO_2 5% vào 780 μ L dung dịch chuẩn Quercetin (nồng độ 0, 10, 20, 40, 60, 80, 100 μ g/mL) hoặc mẫu thử, trộn rồi ủ ở nhiệt độ phòng (25 °C $\pm$ 3 °C) trong vòng 6 phút, sau đó thêm 60 μ L dung dịch AlCl_3 10%, ủ ở nhiệt độ phòng trong vòng 6 phút, cuối cùng thêm vào 600 μ L NaOH 1M, ủ trong 15 phút ở nhiệt độ phòng và đo mật độ quang ở bước sóng 510 nm.

Hàm lượng Flavonoid tổng được tính theo công thức:

$$\text{TFC} = \frac{C_{\text{Quercetin}} \cdot K \cdot V_{\text{dm}} \cdot H}{m \cdot 1000} \times \frac{V_c}{V_d}$$

Trong đó: TFC - hàm lượng Flavonoid tổng tính theo Quercetin trong 1 g mẫu thử, mg Quercetin/g; $C_{\text{Quercetin}}$ - nồng độ Quercetin được suy ra từ đường chuẩn, μ g Quercetin/mL; K- hệ số pha loãng; V_{dm} - thể tích định mức của dung dịch mẫu thử; H - độ sạch của chuẩn Quercetin, H = 90,87%; V_d - thể tích của mẫu thử trong dung dịch phản ứng; V_c - thể tích tổng của dung dịch phản ứng; 1000 - hệ số quy đổi thứ nguyên từ “ μ g Quercetin/g mẫu” sang “mg Quercetin/g mẫu”; m - khối lượng mẫu thô.

2.2.3. Định lượng Polysaccharide tổng

Cacbohydrate (Polysaccharide) trong mẫu thử được thủy phân thành các monosaccharide trong H_2SO_4 đặc, sau đó phản ứng với phenol tạo thành hợp chất màu. Đo mật độ quang của hợp chất này ở bước sóng 490 nm, sử dụng chất đối chiếu chuẩn là D-Glucose, từ đó xác định được hàm lượng polysaccharide tổng trong mẫu thử.

Mẫu bột (5,0 g) được chiết siêu âm với methanol MeOH (15 phút $\times$ 3 lần) rồi chuyển vào bình định mức 50 mL. Định mức đến vạch bằng MeOH.

Thêm 200 μ L mỗi dung dịch chuẩn Glucose (Merck, Đức) (nồng độ 0, 40, 80, 120, 140, 160, 200, 240 μ g/mL) hoặc mẫu thử vào các ống eppendorf, rồi hút thêm 1000 μ L H_2SO_4 98%, lắc đều, thêm 200 μ L phenol 5%, ủ ở 90 °C trong 5 phút, sau đó làm nguội ở nhiệt độ phòng trong 5 phút. Đo mật độ quang ở 490 nm.

Hàm lượng Polysaccharide tổng tính theo Glucose trong mẫu đo theo công thức:

$$TPS = \frac{C_{Glucose} \cdot K \cdot V_{dm}}{m \cdot 1000}$$

Trong đó: TPS - hàm lượng Polysaccharide tổng tính theo Glucose; mg GluE/g mẫu; C - nồng độ được quy ra từ đường chuẩn (µg/mL); K - hệ số pha loãng của mẫu; V_{dm} - thể tích định mức của dung dịch mẫu thử; 1000 - hệ số quy đổi thứ nguyên từ “µg GluE/g mẫu” sang “mg GluE/g mẫu”; m -: khối lượng mẫu.

2.2.4. Phân lập các hợp chất

Bột nghệ trắng khô (2,8 kg) được ngâm chiết với 2 L methanol ở nhiệt độ thường, sau khi lọc dịch và cô cạn (lặp lại thêm 3 lần) thu được 240,6 g cặn chiết MeOH. Cặn chiết được hòa trong 1 L nước và chiết phân lớp lần lượt với hexane và ethyl acetate sau đó gạn dịch chiết và đem cô cạn (lặp lại thêm hai lần) thu được cặn chiết hexane (84,7 g), cặn ethyl acetate (116,7 g) và dịch chiết nước còn lại. Phân lập phân đoạn ethyl acetate trên cột silica gel với hệ dung môi gradient hexane/acetone thu được 06 phân đoạn ký hiệu từ CaS 1.1 đến CaS1.6. Chọn phân lập phân đoạn CaS 1.2 (11,32 g) trên cột silicagel với hệ dung môi hexane/acetone: 20/1 (v/v) sau đó kết tinh, thu được hợp chất sạch 1 (626,3 mg). Phân đoạn CaS 1.3 sắc ký trên cột silica gel với hệ dung môi hexane/ethyl acetate: 3/1 (v/v) thu được phân đoạn CaS 8.4, sau khi sắc ký phân đoạn này trên cột pha đảo RP18 với hệ dung môi methanol/nước: 1/1 (v/v) thu được hợp chất sạch 2 (7,8 mg).

2.2.5. Xác định cấu trúc các hợp chất

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân một chiều (¹H và ¹³C NMR) được đo trên máy Bruker Advance 500 tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm KHCNVN. Phổ khối lượng thường (MS) được đo trên máy LC/MS Agilent 1260 Series Single Quadrupole tại Viện Hóa sinh biển, Viện Hàn lâm khoa học và công nghệ Việt Nam.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả đánh giá sơ bộ thành phần hóa học củ nghệ trắng

Dựa trên các dung dịch chuẩn với dãy nồng độ khác nhau, chúng tôi đã xây dựng được đường chuẩn định lượng các thành phần phenolic, flavonoid và polysaccharide tổng của củ nghệ trắng.

Kết quả Bảng 1 cho thấy các phương trình đường chuẩn có hệ số R² ≥ 0,99 chứng tỏ đường chuẩn xây dựng có tương quan tuyến tính rõ rệt.

Bảng 1: Kết quả xây dựng đường chuẩn định lượng một số thành phần hóa học rễ nghệ trắng C. aromatica

Phương pháp định lượng	Phương trình đường chuẩn	Hệ số tương quan R ²
Phenolic tổng (Axit gallic)	y = 0,003x + 0,021	0,996
Flavonoid tổng (Quercetin)	y = 0,005x – 0,034	0,994
Polysaccharide tổng (Glucose)	y = 0,007x + 0,018	0,990

Từ phương trình đường chuẩn xây dựng được, tiến hành áp dụng định lượng các thành phần trong củ nghệ trắng, kết quả trình bày ở Bảng 2.

Bảng 2: Kết quả đánh giá sơ bộ thành phần hóa học rễ nghệ trắng C. aromatica

Thành phần hóa học	Hàm lượng tương đương theo chất chuẩn	Hàm lượng, %
TPC (mg GAE/g)	5,70	0,57
TFC (mg Quercetin/g)	3,14	0,31
TPS (mg GluE/g)	74,51	7,45

TPC: Hàm lượng phenolic tổng
TFC: Hàm lượng flavonoid tổng
TPS: Hàm lượng polysaccharide tổng

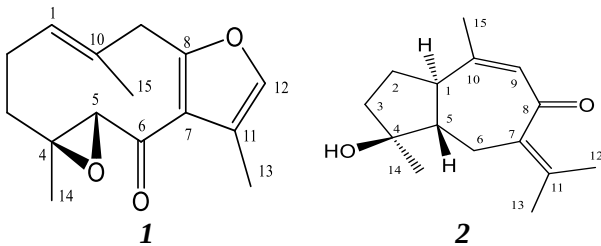
Như vậy có thể thấy các thành phần phenolic và flavonoid chiếm hàm lượng không nhiều trong mẫu nghệ trắng. Ngược lại, các thành phần polysaccharide chiếm ưu thế trong mẫu nghiên cứu này.

3.2. Xác định cấu trúc hóa học các hợp chất

Hợp chất 1 thu được dưới dạng tinh thể hình kim, không màu. Phổ khối lượng phun mù điện tử ESI-MS positive xuất hiện pic tín hiệu m/z 247,0 [M+H]⁺ và 269,0 [M+Na]⁺ gợi ý cho công thức phân tử C₁₅H₂₂O₂. Phổ ¹H NMR vùng trường mạnh xuất hiện tín hiệu của 3 nhóm methyl tại δ_H

1.34 (3H, s, H-14), 1.60 (3H, s, H-15) và 2.11 (3H, d, $J = 1.0$ Hz, H-13), vùng trường trung bình xuất hiện tín hiệu của một nhóm oxygenated methine tại δ_H 3.81 (1H, s, H-5) và một nhóm methylene liên kết trực tiếp với liên kết đôi tại δ_H 3.72 (2H, br d, $J = 16.5$ Hz, H-9). Những tín hiệu còn lại là của các nhóm methylene và nhóm methine. Với những phân tích đặc điểm phổ 1H NMR cho thấy hợp chất có khung sesquiterpene.

Phổ ^{13}C NMR kết hợp phổ DEPT cho biết phân tử chứa 15 nhóm nguyên tử carbon, trong đó bao gồm: 3 nhóm methyl, 3 nhóm methylene, 3 nhóm methine và 6 nhóm carbon không chứa hydro. Trên vùng trường yếu xuất hiện một tín hiệu đặc trưng của nhóm keton tại δ_C 192.2 (C-6), về phía vùng trường mạnh hơn xuất hiện 6 tín hiệu của hai liên kết đôi tại δ_C 131.2 (C-1)/131.0 (C-10), 123.2 (C-7)/157.0 (C-8), và 122.2 (C-11)/138.0 (C-12). Vùng trường trung bình xuất hiện một tín hiệu nhóm oxygenated carbon tại δ_C 63.9 (C-4) và một tín hiệu nhóm oxygenated methine tại δ_C 66.5 (C-5). Ngoài ra còn lại là những tín hiệu của các nhóm methylene, methine và methyl. Hợp chất **1** đã được xác định là zederone dựa trên những phân tích dữ liệu phổ trên và so sánh với tài liệu tham khảo đã công bố [8].



Hình 1: Cấu trúc của hợp chất 1 và 2

Hợp chất **2** thu được dưới dạng dầu màu vàng. Phổ khối lượng APCI-MS positive xuất hiện tín hiệu m/z : 235,0 $[M+H]^+$ cho dự đoán hợp chất có công thức phân tử $C_{15}H_{22}O_2$. Phổ 1H NMR vùng trường mạnh xuất hiện bốn tín hiệu đặc trưng của các nhóm methyl tại δ_H 1.23 (3H, s, H-14), 1.75 (3H, s, H-13), 1.80 (3H, s, H-15) và 1.94 (3H, s, H-12), vùng trường yếu xuất hiện một tín hiệu của proton olefin tại δ_H 5.86 (1H, q, $J = 1.0$ Hz, H-9). Những tín hiệu còn lại là của các nhóm methine, methylene. Phổ ^{13}C NMR kết hợp phổ DEPT cho thấy hợp chất có chứa 15 nhóm nguyên tử carbon, bao gồm: 4 nhóm methyl, 3 nhóm methylene, 3 nhóm methine và 5 nhóm carbon không chứa hidro. Trên vùng trường mạnh xuất hiện tín hiệu

của 4 nhóm methyl tại δ_C 21.2 (C-12), 22.5 (C-13), 23.6 (C-14) và 24.3 (C-15), dịch về phía vùng trường trung bình xuất hiện một tín hiệu của nhóm oxygenated carbon tại 80.8 (C-4), vùng trường yếu xuất hiện 4 tín hiệu của hai liên kết đôi tại δ_C 137.7 (C-7)/159.1 (C-11), 129.5 (C-9)/137.7 (C-10), và một nhóm ketone tại δ_C 201.6 (C-8). Ngoài ra là những tín hiệu của các nhóm methylene và nhóm methine. Với những phân tích dữ liệu phổ trên và so sánh với tài liệu tham khảo xác định được hợp chất **2** là procurcumenol [9].

Bảng 3: Số liệu phổ NMR của hợp chất 1

Vị trí	$\delta_C^{a,b}$	$\delta_C^{b,d}$	DEPT	$\delta_H^{c,d}$ mult (J = Hz)
1	131.2	131.2	CH	5.48 dd (3.5,12.0)
2	24.6	24.6	CH ₂	2.52 dddd (3.5,12.0, 13.0,13.5) 2.23 br d (13.0)
3	37.9	38.0	CH ₂	2.30 d (3.5)1.28 ddd (4.0, 8.5, 13.5)
4	64.0	63.9	C	
5	66.5	66.5	CH	3.81 s
6	192.1	192.2	C	
7	123.2	123.2	C	
8	157.0	157.1	C	
9	41.8	41.8	CH ₂	3.72 br d (16.5)
10	131.0	131.0	C	
11	122.2	122.2	C	
12	138.0	138.0	CH	7.08 s
13	10.2	10.2	CH ₃	2.11d(1.0)
14	15.1	15.1	CH ₃	1.34 s
15	15.7	15.7	CH ₃	1.60 s

*Tham khảo tài liệu [8]

^a đo trong $CDCl_3$, ^b 125MHz, ^c 500MHz, ^d đo trong $CD_3 OD$.

4. KẾT LUẬN

Kết quả đánh giá sơ bộ thành phần hóa học cho thấy củ nghệ trắng có chứa chủ yếu thành phần

polysaccharide (7,45%). Các thành phần phenolic (0,57%) và flavonoid (0,31%) chỉ chiếm hàm lượng nhỏ trong củ. Từ căn chiết ethyl acetate của củ nghệ trắng, đã phân lập được 2 hợp chất là zederone (1) và procucumenol (2).

Tài liệu tham khảo

1. Võ Văn Chi (2012), *Từ điển Cây thuốc Việt Nam*, NXB Y học, tập 2, tr. 302-303.
2. Choudhury S.N., Ghosh A.C., Saikia M. (1996), "Volatile constituents of the aerial and underground parts of *Curcuma aromatica* Salisb. from India", *J Essent Oil Res*, 8, 633-638.
3. Anoop K.. (2015), "*Curcuma aromatica* Salisb: A multifaceted spice", *International Journal of Phytopharmacy Research*, 6(1), 10-15.
4. Kumar A., Chomwal R., Kumar P., Renu S. (2009), "Antiinflammatory and wound healing activity of *Curcuma aromatica* Salisb extract and its formulation", *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 1(1), 304-310.
5. Liu B., Gao Y.Q., Wang X.M., Wang Y.C., Fu L.Q. (2015), "Germacrone inhibits the proliferation of glioma cells by promoting apoptosis and inducing cell cycle arrest", *Mol Med Rep*, 10(2), 1046-1050.
6. Hu B., Shen K.P., An H.M., Wu Y., Du Q. (2011), "Aqueous extract of *Curcuma aromatica* induces apoptosis and G2/M arrest in human colon carcinoma LS-174-T cells independent of p53", *Cancer Biother Radiopharm*, 26(1), 97-104.
7. Rachana S. and Venugopalan P. (2014), "Antioxidant and bactericidal activity of wild turmeric extracts", *Journal of Pharmacognosy and Phytochemistr*, 2(6), 89-94.
8. Rachanaporn C., Prapapan P., Pawinee P., Rattana C., Apichart S. (2014), "Cytotoxic sesquiterpenoids and diarylheptanoids from the rhizomes of *Curcuma elata* Roxb", *Record Nat Prod*, 1, 46-50.
9. Kuroyanagi M., Ueno A., Ujiie K., Sato S. (1987), "Structures of sesquiterpens from *Curcuma aromatica* Salisb", *Chem Pharm Bull*, 35(1), 53-59.

QUAN SÁT TẠI CHỖ PHẢN ỨNG CỦA CARBON VÀ IRON CARBIDE Fe_5C_2 TRONG NANO CARBON ONIONS DƯỚI TÁC DỤNG CỦA CHùm ĐIỆN TỬ

Lê Thành Cương

Khoa Khoa học Cơ bản, Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì

Email: cuonglt@vui.edu.vn

Tóm tắt:

Sử dụng kính hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao HRTEM để quan sát phản ứng giữa carbon và iron carbide Fe_5C_2 để tạo ra iron carbide mới Fe_7C_3 giàu carbon hơn. Các phân tích cấu trúc chi tiết của iron carbide Fe_5C_2 và Fe_7C_3 được thực hiện bởi HRTEM như biến đổi nhanh Fourier (FFT). Cơ chế cho sự phản ứng cũng đã được đề xuất và thảo luận. Kết quả thực nghiệm đóng góp một mức độ thông tin nhất định cho giản đồ pha iron carbide với thành phần carbon cao.

Từ khóa: HRTEM, iron carbide, phản ứng, FFT, phân tích cấu trúc.

IN SITU THE REACTION OF CARBON AND IRON CARBIDE Fe_5C_2 IN THE NANO CARBON ONIONS UNDER ELECTRON BEAM

Abstract:

Use High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) to observe the reaction between carbon and iron carbide Fe_5C_2 to create new iron carbide Fe_7C_3 that is richer in carbon. Detailed structural analyzes of Fe_5C_2 and Fe_7C_3 iron carbide were performed by HRTEM as fast Fourier transform (FFT). The mechanism for the reaction has also been proposed and discussed. The experimental results contribute a certain level of information to the iron carbide phase diagram with high carbon content.

Keywords: HRTEM, iron carbide, reaction, FFT, structural analysis.

1. GIỚI THIỆU

Carbon onions là cấu trúc gồm nhiều lớp graphite giống như trong than chì, nhưng các lớp graphite không phẳng như trong than chì mà chúng cuộn lại giống như các lớp củ hành, với kích thước nano mét [1,2]. Trong mỗi lớp graphite các nguyên tử carbon liên kết theo cấu trúc lục giác là chủ yếu, kết hợp với cấu trúc ngũ giác và thất giác để tạo thành các mặt đa diện hoặc mặt cầu. Carbon onions được tạo ra bằng nhiều phương pháp khác nhau, bao gồm cả các phương pháp sử dụng chiếu xạ điện tử [2]. Dưới sự tác dụng của chùm điện tử năng lượng cao đã truyền động năng cho các nguyên tử carbon làm chúng chuyển dời hoặc bị phún xạ, làm giảm sai hỏng mạng tinh thể ở các lớp graphite để cấu trúc carbon onions trở nên hoàn hảo [3]. Khi đó một sự mất mát các nguyên tử carbon ở các lớp graphite dẫn đến diện tích bề mặt của chúng giảm, do đó bề mặt xuất hiện lực căng. Bên cạnh đó, với cấu trúc liên kết kiểu lưới lục giác của carbon trong mỗi lớp graphite, các ứng suất kéo của mỗi lớp graphite trong cấu trúc carbon onions là rất

lớn, bởi liên kết cộng hóa trị chặt chẽ giữa các nguyên tử carbon trong cấu trúc lục giác [4]. Carbon onions có thể được sử dụng để đóng gói các vật liệu khác bên trong nó, như các kim loại [5-10]. Chiếu xạ điện tử lên các hạt tinh thể kim loại bọc trong các carbon onions đã cho thấy hiệu ứng thú vị, bởi vì áp lực đáng kể đã được tác dụng lên các tinh thể gói gọn trong các lớp graphite. Các phản ứng của kim loại và hợp kim, quá trình biến đổi pha, hiệu ứng biến dạng, hoặc khuếch tán nén gây ra nóng chảy trong carbon onion đã được quan sát và báo cáo [11-13].

Iron carbide là một trong những hợp kim quan trọng nhất trong công nghiệp. Sự khác nhau về thành phần carbon sẽ ảnh hưởng lớn đến các tính chất của thép. Giản đồ pha của hợp kim iron carbide Fe_3C đã được thành lập [14,15]. Tuy nhiên, các báo cáo đầy đủ về giản đồ pha của iron carbide với thành phần nguyên tử carbon cao (>25 at.%) hiếm khi được tìm thấy.

Trong nghiên cứu này cho thấy rằng dưới chiếu xạ điện tử carbon onions bao bọc tinh thể iron carbide gây ra một phản ứng giữa carbon và

iron carbide trong lõi. Các quan sát phản ứng hóa học tại chỗ thực hiện bởi HRTEM rất đáng quan tâm và đã được thực hiện để nghiên cứu sự hình thành của iron carbide [16]. Trong báo cáo này chúng tôi đã theo dõi sự biến đổi hóa học của một tinh thể iron carbide kích thước nano với độ phân giải cao của kính hiển vi điện tử.

2. THỰC NGHIỆM

Hóa chất, thiết bị: Graphite tinh khiết, khí Argon, cối nghiền Wolfram, HRTEM.

Graphite tinh khiết được nghiền trong cối Wolfram cùng với quá trình thổi khí Argon liên tục. Áp suất và nhiệt độ bên trong cối nghiền được duy trì ở 300 kPa và 750 °C. Sau quá trình nghiền, nhiệt độ trong cối được giảm dần đến nhiệt độ phòng trong 15 giờ. Lượng nhỏ sắt từ các viên bi sắt trong cối nghiền hoạt động như nguồn sắt đóng góp trong quá trình nghiền graphite để tạo thành iron carbide.

Hình thái học và tinh thể học cấu trúc của iron carbide được nghiên cứu bằng phương pháp HRTEM mô hình FEI Tecnai GF20 với thế tăng tốc 200kV. Trong giai đoạn phản ứng chuyển pha của vật liệu được chiếu xạ bởi chùm điện tử năng lượng cao liên tục của HRTEM trong thời gian quan sát 36 phút. Các kỹ thuật nhiễu xạ điện tử lựa chọn vùng (SAED) của HRTEM được sử dụng cho phép phân tích cấu trúc tinh thể của vật

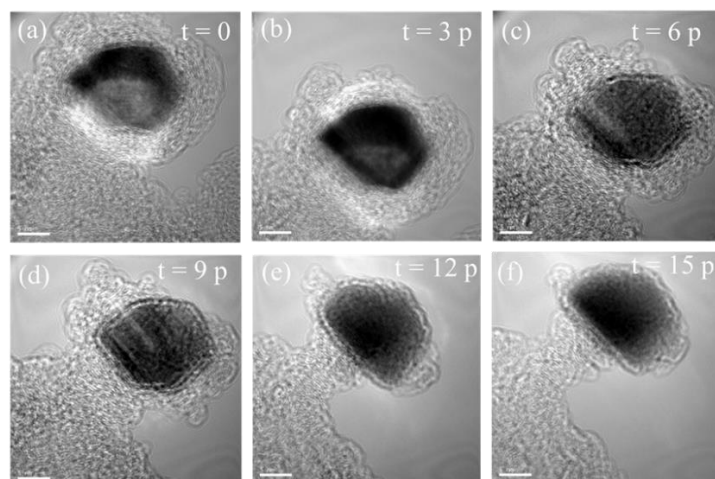
liệu trong không gian nhỏ đến một vài chục nano mét mỗi chiều. Chương trình Gatan DigitalMicrograph đã được sử dụng để phân tích cấu trúc tinh thể thông qua ảnh biến đổi nhanh Fourier (FFT). Thành phần của mẫu được xác định bằng phổ tán sắc năng lượng tia X cho thấy thành phần mẫu chỉ có Fe và Carbon.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Kết quả HRTEM cho thấy sản phẩm thu được sau khi nghiền là một loại cấu trúc xốp và mềm. Loại cấu trúc này trông giống như bông và trong đó có những hạt tinh thể giống như hình 1a. Kết quả phân tích XRD cho thấy thành phần của mẫu bao gồm carbon và sắt.

Khi quan sát một hạt tinh thể bằng HRTEM dưới tác dụng của chùm điện tử thì hình thái và cấu trúc hạt tinh thể có sự biến đổi mạnh mẽ. Hình 1 là quá trình biến đổi hình thái của một tinh thể theo thời gian dưới tác dụng của chùm điện tử trong HRTEM trong khoảng thời gian 15 phút.

Thời điểm ban đầu theo quan sát thấy một tinh thể kích thước khoảng 15 nm được bao bọc bởi lớp vỏ gồm nhiều lớp nguyên tử H.1a. Theo thời gian các lớp nguyên tử ở phần vỏ dần biến mất, đến thời điểm 12 phút lớp vỏ gần như biến mất hoàn toàn, đồng thời hình dáng tinh thể bên trong liên tục thay đổi.



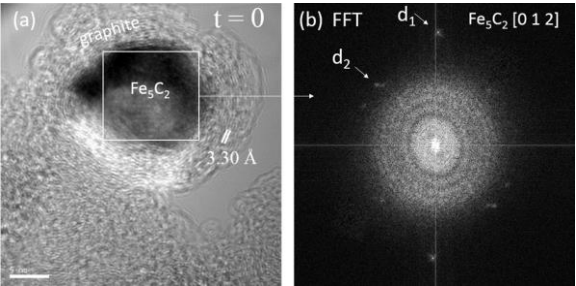
Hình 1. Ảnh HRTEM của hạt tinh thể cho thấy trình biến đổi hình thái của một tinh thể theo thời gian dưới tác dụng của chùm điện tử trong HRTEM trong khoảng thời gian 15 phút. Thời điểm ban đầu tinh thể bao bọc bởi lớp vỏ gồm nhiều lớp nguyên tử (a); sau thời gian 3 phút các lớp vỏ bị tan dần (b); Theo thời gian các lớp nguyên tử ở phần vỏ dần biến mất, đến thời điểm 12 phút lớp vỏ gần như biến mất hoàn toàn, đồng thời hình dáng tinh thể bên trong liên tục thay đổi.

Để nghiên cứu sự biến đổi về cấu trúc tinh thể, các phép phân tích chi tiết được thực hiện tại các thời điểm.

Thời điểm quan sát ban đầu $t_1=0$

Hình ảnh HRTEM trong hình 2 (a) cho thấy hình thái của hạt tinh thể ở thời điểm quan sát ban

đầu. Một tinh thể kích thước khoảng 15 nano được bao bọc bởi các lớp nguyên tử có thể được quan sát thấy rõ ràng. Sử dụng phần mềm Gatan Digital để phân tích và đo đạc, kết quả đo cho thấy khoảng cách trung bình giữa các lớp nguyên tử ở phần vỏ là 3.30 Å, do đó khẳng định đây là các lớp nguyên tử carbon trong cấu trúc graphite [17].



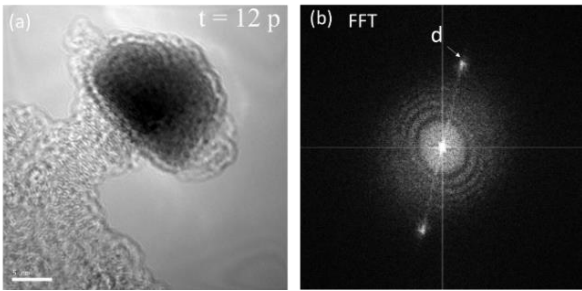
Hình 2: Phân tích cấu trúc của tinh thể tại thời điểm $t = 0$. Hình 2a là ảnh HRTEM của hạt tinh thể, lớp vỏ được bao bọc bởi các lớp nguyên tử carbon. Hình 2b là ảnh FFT của tinh thể cho thấy có 2 cặp vết nhiễu xạ $d_{hkl1} = 1,73 \text{ Å}$ và $d_{hkl2} = 1,91 \text{ Å}$ tương ứng với các mặt $(4\ 2\ -1)$ và $(6\ 0\ 0)$ của tinh thể Fe_5C_2 định hướng $[012]$.

Hình 2b là ảnh biến đổi nhanh Fourier (Fast Fourier Transform (FFT)) của tinh thể. Phân tích ảnh FFT cho thấy có 2 cặp vết nhiễu xạ với khoảng cách giữa các mặt $d_{hkl1} = 1,73 \text{ Å}$ và $d_{hkl2} = 1,91 \text{ Å}$ tương ứng với các mặt $(4\ 2\ -1)$ và $(6\ 0\ 0)$ của tinh thể Fe_5C_2 định hướng theo phương $[0\ 1\ 2]$. Tại các thời điểm tiếp theo $t = 3$ phút, $t = 6$ phút, $t = 9$ phút, $t = 12$ phút hình ảnh HRTEM (hình 1) cho thấy các lớp nguyên tử carbon dần biến mất. Phân tích cấu trúc tinh thể bên trong lõi cho thấy đây vẫn là tinh thể Fe_5C_2 tuy nhiên phương tinh thể có sự thay đổi theo thời gian dưới tác dụng của chùm điện tử.

Tại thời điểm $t = 12$ phút, ảnh HRTEM cho thấy tinh thể không còn các lớp vỏ carbon. Phân tích cấu trúc cho thấy ảnh FFT có một cặp vết nhiễu xạ với khoảng cách giữa các mặt tinh thể là $d_{hkl} = 2.27 \text{ Å}$ giá trị này không xác định một cách chính xác cấu trúc tinh thể, có thể là tinh thể của Fe_5C_2 hoặc Fe_7C_3 . $d_{hkl} = 2.27 \text{ Å}$ có thể tương ứng với mặt (020) của Fe_5C_2 với sai số 0,9 % hoặc có thể tương ứng với mặt (123) của tinh thể Fe_7C_3 với các sai số 0,4 % (Bảng 1). Điều này cho thấy có một sự chuyển dịch pha đang diễn ra. Chỉ có một cặp nhiễu xạ và giá trị $d_{hkl} = 2.27 \text{ Å}$ nằm giữa hai giá trị thuộc về hai pha khác nhau với một sai số nhỏ, điều này chỉ có thể giải thích rằng tinh thể Fe_5C_2 đang có sự biến đổi để chuyển pha sang tinh thể Fe_7C_3 .

Bảng 1: So sánh hằng số mạng thực nghiệm với các cấu trúc tinh thể Fe_5C_2 và Fe_7C_3

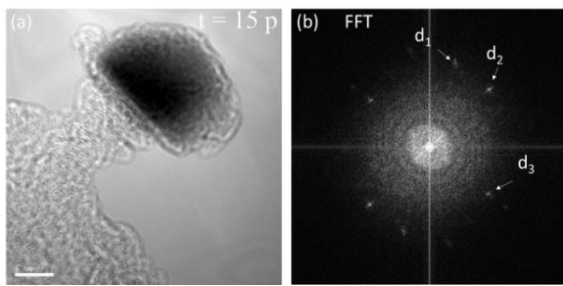
Khoảng cách các mặt tinh thể Fe_5C_2			
	$d_{(hkl)}$ (Å)	$d_{(hkl)}$ (Å)	Sai số
Họ mặt (hkl)	Theo cấu trúc tinh thể [18]	Thực nghiệm	
(020)	2,29	2,27	0,9 %
Khoảng cách các mặt tinh thể Fe_7C_3			
	$d_{(hkl)}$ (Å)	$d_{(hkl)}$ (Å)	
Họ mặt (hkl)	Theo cấu trúc tinh thể [19]	Thực nghiệm	
(123)	2,26	2,27	0,4 %



Hình 3: Phân tích cấu trúc của tinh thể tại thời điểm $t = 12$ phút. Hình 3a là ảnh HRTEM của hạt tinh thể, các lớp nguyên tử carbon đã không còn. Hình 3b là ảnh FFT của tinh thể cho thấy có 1 cặp vết nhiễu xạ với khoảng cách giữa các mặt $d_{hkl} = 2.27 \text{ Å}$ giá trị này có thể tương ứng với mặt (020) của Fe_5C_2 hoặc mặt (123) của tinh thể Fe_7C_3 .

Tại thời điểm $t = 15$ phút, ảnh HRTEM (Hình 4a) cho thấy tinh thể không còn các lớp vỏ carbon. Phân tích cấu trúc ảnh FFT (Hình 4b) cho thấy có hai cặp vết nhiễu xạ với khoảng cách giữa các mặt tinh thể là $d_{hkl1} = 2.12 \text{ Å}$, $d_{hkl2} = 2.27 \text{ Å}$, $d_{hkl3} = 2.49 \text{ Å}$ tương ứng với các mặt (202) , (200) và (104) của tinh thể Fe_7C_3 theo phương $[010]$ [19].

Như vậy sau một thời gian quan sát liên tục $t = 15$ phút, chúng tôi đã quan sát một tinh thể Fe_5C_2 được bao bọc bởi các lớp nguyên tử carbon. Dưới tác dụng của chùm điện tử carbon ở lớp vỏ đã bay hơi và một phần đã phản ứng với Fe_5C_2 . Quá trình chiếu chùm điện tử đã cung cấp năng lượng để kích thích phản ứng giữa carbon với Fe_5C_2 để tạo thành tinh thể Fe_7C_3 giàu carbon hơn. Kết quả là thành phần carbon trong các hợp chất các bua sắt tăng lên. Đây là lần đầu tiên một quan sát phản ứng giữa carbon và Fe_5C_2 để tạo thành Fe_7C_3 được báo cáo.



Hình 4: (a) ảnh HRTEM của tinh thể quan sát tại thời điểm $t_2=15$ phút; (b) Ảnh FFT của tinh thể với những vết nhiễu xạ chỉ ra tương ứng với các mặt (202), (200) và (104) của tinh thể Fe_7C_3 theo phương [010].

4. KẾT LUẬN

Lần đầu tiên, quan sát tại chỗ phản ứng của một tinh thể nano các bua sắt và carbon dưới tác dụng của chùm điện tử năng lượng cao. Kích thước tinh thể nano Fe_5C_2 khoảng 15 nm. Sau thời gian quan sát và phân tích cấu trúc, chúng tôi kết luận rằng carbon dư thừa đã phản ứng với hợp chất nghèo carbon Fe_5C_2 để tạo thành hợp chất Fe_7C_3 giàu carbon hơn. Các kết quả thực nghiệm cung cấp thông tin nhất định cho việc xây dựng giản đồ pha của của hợp kim sắt có nồng độ carbon cao.

Tài liệu tham khảo

1. S. Iijima (1980), "Direct observation of the tetrahedral bonding in graphitized carbon black by high resolution electron microscopy", *J. Cryst. Growth*, 50, 675–683.
2. Ahlawat, J., Asil, S. M., Barroso, G. G., Nurunnabi, M., & Narayan, M. (2021), "Application of carbon nano onions in the biomedical field: Recent advances and challenges", *Biomaterials science*, 9(3), 626–644.
3. F. Banhart and P. M. Ajayan (1996), "Carbon onions as nanoscopic pressure cells for diamond formation", *Nature*, 382, 433–435.
4. R. S. Ruoff, D. C. Lorents, B. Chan, R. Malhotra, and S. Subramoney (1993), "Single Crystal Metals Encapsulated in Carbon Nanoparticles", *Science*, 259, 346–348.
5. Mykhailiv, O., Zubyk, H., & Plonska-Brzezinska, M. E. (2017), "Carbon nano-onions: Unique carbon nanostructures with fascinating properties and their potential applications", *Inorganica Chimica Acta*, 468, 49–66.
6. S. Seraphin, D. Zhou, and J. Jiao (1996), "Filling the carbon nanocages", *J. Appl. Phys.*, 80, 2097–2104.
7. Y. Saito, T. Matsumoto, and K. Nishikubo (1997), "Encapsulation of carbides of chromium, molybdenum and tungsten in carbon nanocapsules by arc discharge", *J. Cryst. Growth*, 172, 163–170.
8. S. C. Tsang, J. Qiu, P. J. . Harris, Q. J. Fu, and N. Zhang (2000), "Synthesis of fullerene nanocapsules from bio-molecule carbonisation", *Chem. Phys. Lett.*, 322, 553–560.
9. S. Tomita, M. Hikita, M. Fujii, S. Hayashi, and K. Yamamoto (2000), "A new and simple method for thin graphitic coating of magnetic-metal nanoparticles", *Chem. Phys. Lett.*, 316, 361–364.
10. F. Banhart, N. Grobert, M. Terrones, J.-C. Charlier, and P. M. Ajayan (2001), "Metal Atoms in Carbon Nanotubes and Related Nanoparticles", *Int. J. Mod. Phys. B*, 15, 4037–4069.
11. F. Banhart, J.-C. Charlier, and P. Ajayan (2000), "Dynamic Behavior of Nickel Atoms in Graphitic Networks", *Phys. Rev. Lett.*, 84, 686–689.
12. M. Terrones (2003), "Extreme Superheating and Supercooling of Encapsulated Metals in Fullerene-like Shells", *Phys. Rev. Lett.*, 90, 1–4.
13. J. Li and F. Banhart, The Deformation of Single (2005), "Nanometer-Sized Metal Crystals in Graphitic Shells", *Adv. Mater.*, 12, 1539–1542.
14. J. Callister, William D. (1990), "Materials Science and Engineering - 2nd edition", *Published by Wiley*, 2004, Pages 824.
15. Fernandes, C. M., & Senos, A. M. R. (2011), "Cemented carbide phase diagrams: A review", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 29(4), 405–418.
16. R. Sinclair, T. Itoh, and R. Chin (2002), "In Situ TEM Studies of Metal – Carbon Reactions", *Microscopy Microanalysis*, 8, 288–304.
17. Y.X. Zhao, I.L. Spain (1989), "X-ray diffraction data for graphite to 20 GPa", *Phys. Rev. B*, 40, 993–997.
18. Y.D. Zhang, J.I. Budnick, F.H. Sanchez, W.A.Hines, D.P. Yang, J.D. Livingston (1987), "NMR studies in orthorhombic $\text{Fe}_3\text{B}_{1-x}\text{C}_x$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$)", *J. Appl. Phys.*, 61, 4358–4360.
19. J. P. Senateur (1967), "Contribution a L'Etude Magnetique et Structurale du Carbure de Hagg", *Annales de Chimie*, 2, 103–122.

NGHIÊN CỨU ÁP DỤNG MỘT SỐ PHẦN MỀM KẾ TOÁN ĐỂ XÂY DỰNG PHÒNG KẾ TOÁN ẢO PHỤC VỤ CÔNG TÁC ĐÀO TẠO NGÀNH KẾ TOÁN CHO SINH VIÊN TRƯỜNG ĐẠI HỌC CÔNG NGHIỆP VIỆT TRI

Vũ Thị Phương Lan*, Tạ Thị Minh Thu, Nguyễn Thị Anh Phương,
Lê Thu Hà, Nguyễn Thị Huyền

Khoa Kinh tế, Trường Đại học Công nghiệp Việt Tri

*Email: phuonglanvu1710@gmail.com

Tóm tắt:

Nghiên cứu được tiến hành nhằm mục đích nâng cao chất lượng đào tạo sinh viên ngành kế toán tại trường đại học Công nghiệp Việt Tri. Bằng phương pháp thu thập số liệu, phỏng vấn, thảo luận nhóm, nhóm tác giả đã xây dựng một phòng kế toán ảo, đưa ra các bước công việc trên ba phần mềm kế toán sau đó tiến hành đào tạo cho 10 sinh viên trên phòng kế toán ảo đã xây dựng. Kết quả cho thấy các sinh viên được đào tạo tại phòng kế toán ảo đã xây dựng vừa cải thiện kiến thức chuyên môn, vừa tăng kỹ năng nghề nghiệp.

Từ khóa: Phần mềm kế toán, phòng kế toán ảo, Trường Đại học Công nghiệp Việt Tri

APPLY SOME ACCOUNTING SOFTWARE AT VIRTUAL ACCOUNTING ROOM VIET TRI INDUSTRIAL UNIVERSITY

Abstract:

The research was conducted with the aim of improving the quality of training students majoring in accounting at Viet Tri University of Industry. Using data collection, interviews, and group discussions, the authors built a virtual accounting room, outlined work steps on three accounting software and then conducted training for 10 students on the above. Virtual accounting room has been built. The results show that students trained in the virtual accounting room have both improved their professional knowledge and increased their professional skills.

Keywords: Accounting software, virtual accounting room, Viet Tri University of Industry

1. GIỚI THIỆU

Sự ra đời của phòng kế toán ảo đã rút ngắn khoảng cách giữa lý thuyết và thực tế công tác kế toán tại các doanh nghiệp đồng thời phát triển kỹ năng thực hành nghề kế toán của sinh viên. Mô hình thực hành kế toán ảo mô phỏng phòng kế toán trên thực tế hiện đang được áp dụng tại nhiều trường đại học nhằm nâng cao chất lượng giảng dạy chi sinh viên ngành kế toán.

Nghiên cứu đã xây dựng một phòng kế toán ảo, đưa ra các bước công việc trên ba phần mềm kế toán sau đó tiến hành đào tạo cho 10 sinh viên trên phòng kế toán ảo đã xây dựng. Tại phòng thực hành kế toán ảo, người học được nhập vai và thực hiện nhiệm vụ của một nhân viên kế toán thực thụ, từ tiếp nhận hoặc lập, kiểm tra, luân chuyển và lưu trữ chứng từ đến hạch toán ghi sổ, luân chuyển, đối chiếu số liệu và lập báo cáo thuế, báo cáo tài chính.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Cơ sở lý thuyết

Phần mềm kế toán là hệ thống các chương trình máy tính dùng để tự động xử lý các thông tin kế toán trên máy vi tính, bắt đầu từ khâu lập chứng từ gốc, phân loại chứng từ, ghi chép sổ sách, xử lý thông tin trên các chứng từ, sổ sách theo quy định của chế độ kế toán đến khâu in ra sổ kế toán và báo cáo tài chính, báo cáo kế toán quản trị và các báo cáo thống kê phân tích tài chính khác.

Phần mềm kế toán đem lại lợi ích giúp doanh nghiệp dễ dàng quản lý các giao dịch, dễ dàng thao tác các nghiệp vụ kế toán, thuế, lương. Ngoài ra, khi sử dụng phần mềm kế toán còn giúp đồng bộ dữ liệu toàn doanh nghiệp, dễ dàng tìm kiếm, tiết kiệm thời gian.

Mô hình kế toán ảo là việc mô phỏng các nghiệp vụ, công việc trình tự thực hiện công việc thực tế của phòng kế toán tại một doanh nghiệp

và từ đó sinh viên có thể thực hành các phần hành, công việc kế toán trên phòng kế toán ảo. Công việc thực hành này giống như nhân viên kế toán thực tại phòng kế toán của doanh nghiệp.

Thực hành trên phòng kế toán ảo sinh viên không những được trang bị đầy đủ về lý thuyết, thực hành chuyên môn mà còn được rèn luyện kỹ năng cần thiết, như: Kỹ năng làm việc theo nhóm, kỹ năng giao tiếp ứng xử, kỹ năng lập kế hoạch, kỹ năng vận dụng chính sách kế toán, thuế,...

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Trong nghiên cứu này nhóm tác giả đã sử dụng các phương pháp sau:

- Phương pháp thu thập số liệu và thông tin: Cho phép thu thập các nghiệp vụ kinh tế phát sinh của doanh nghiệp mẫu tiến hành công tác kế toán phục vụ công tác đào tạo, đánh giá việc áp dụng phần mềm vào phòng kế toán ảo.

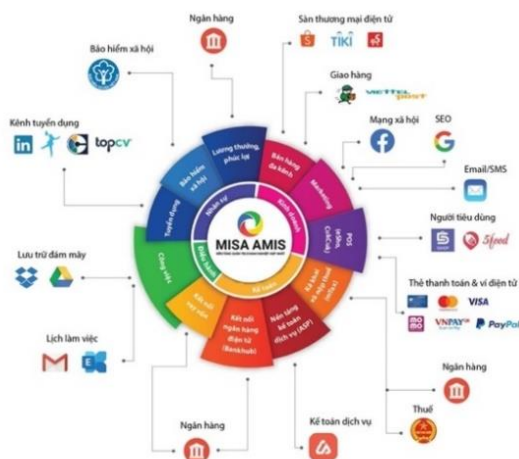
- Phương pháp phỏng vấn: Thu thập thông tin chung về doanh nghiệp phối hợp thực hiện và công tác kế toán tại doanh nghiệp

- Phương pháp trao đổi, thảo luận, tham vấn chuyên gia: Để tìm ra phần mềm kế toán áp dụng và xây dựng phòng kế toán ảo.

- Phương pháp phân tích và xử lý dữ liệu: Được dùng để kiểm tra và xử lý các thông tin thu thập được nhằm đáp ứng mục tiêu nghiên cứu đã đề ra.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Nhóm nghiên cứu đã thực hiện áp dụng thực nghiệm 3 phần mềm kế toán để xây dựng phòng kế toán ảo tại trường đại học công nghiệp Việt Trì gồm: MISA AMIS, FAST ACCOUNTING, MISA Mimosa



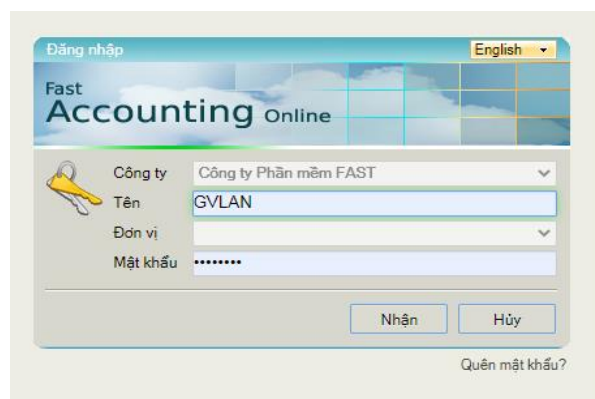
Hình 1. Giao diện phần mềm MISA AMIS

Misa Amis là phần mềm kế toán được thiết kế phù hợp với tất cả các loại hình doanh nghiệp, gồm 15 phân hệ chính liên quan đến các hoạt động kế toán của doanh nghiệp

Misa Amis được vận hành hoàn toàn trên nền tảng web, người dùng có thể truy cập mọi lúc, mọi nơi trên mọi thiết bị mà không cần phải cài đặt, đồng thời tự động nâng cấp lên phiên bản mới.

Nhóm nghiên cứu đã thực hiện 11 bước công việc trên MISA AMIS gồm [1]:

1. Tạo dữ liệu kế toán
2. Thiết lập thông tin ban đầu
3. Kế toán vốn bằng tiền
4. Kế toán bán hàng
5. Kế toán mua hàng
6. Kế toán kho
7. Kế toán giá thành
8. Kế toán tài sản cố định
9. Kế toán công cụ dụng cụ
10. Kế toán tổng hợp
11. Check số liệu và lập báo cáo



Hình 2. Giao diện phần mềm Fast Accounting

Và 9 bước công việc kế toán tiến hành trên phần mềm FAST ACCOUNTING gồm [2]:

1. Khai báo ban đầu
2. Kế toán tiền mặt, tiền gửi và tiền vay
3. Kế toán mua hàng
4. Kế toán bán hàng
5. Kế toán hàng tồn kho
6. Kế toán công cụ dụng cụ
7. Kế toán tài sản cố định

8. Kế toán tổng hợp

9. Check số liệu và lập báo cáo

10 bước công việc kế toán tiến hành trên phần mềm MISA Mimosa online gồm:

1. Khai báo danh mục

2. Kế toán kho bạc

3. Kế toán kho bạc điện tử

4. Kế toán tiền mặt

5. Kế toán tiền gửi

6. Kế tài sản cố định

7. Kế toán kho

8. Kế toán bán hàng

9. Kế toán tổng hợp

10. Check số liệu và lập báo cáo



Hình 3. Giao diện phần mềm MISA Mimosa online

Kết quả đã áp dụng đầy đủ các nghiệp vụ cơ bản trên 3 phần mềm để có các dữ liệu hạch toán tại một doanh nghiệp thương mại và xây dựng, một đơn vị hành chính sự nghiệp là trường học với đầy đủ chứng từ, sổ kế toán và các báo cáo

Bên cạnh đó để đánh giá kết quả áp dụng phần mềm kế toán vào xây dựng phòng kế toán ảo, nhóm đã đào tạo cho 10 sinh viên lớp KT1Đ21 đăng ký tham gia đề tài. Quá trình đào tạo bắt đầu được tiến hành từ đầu tháng 8 đến hết tháng 11 năm 2022. Sau 40 buổi đào tạo trực tiếp, tương ứng với khoảng 160 giờ thực hành trên các phần mềm đã được lựa chọn áp dụng tại phòng kế toán ảo [3].

Sinh viên ban đầu được chia thành 2 nhóm, mỗi nhóm 5 người thực hiện các vị trí khác nhau của công tác kế toán dựa trên các chứng từ và tài liệu kế toán liên quan năm 2023 của 1 doanh

nh nghiệp dưới sự điều hành của kế toán trưởng là giảng viên

Sau khi thực hiện tất cả các vị trí của kế toán viên, các sinh viên sẽ được thực hiện vị trí kế toán trưởng điều hành bộ máy kế toán, kiểm tra và lập các báo cáo kế toán.

Kết thúc đợt đào tạo các sinh viên được đánh giá năng lực đầu ra dựa trên công việc đã thực hiện và phỏng vấn kiến thức chuyên môn về kế toán

Phần đánh giá kiến thức chuyên môn dựa trên các câu hỏi về cách hạch toán các chứng từ và tình huống kế toán phát sinh tại doanh nghiệp tiến hành công tác kế toán

Phần đánh giá kỹ năng được thực hiện dựa trên kết quả công tác kế toán của từng thành viên về doanh nghiệp

Dựa trên cách đánh giá trên có 2/10 sinh viên đạt loại giỏi; 5/10 sinh viên đạt loại khá và 3/10 sinh viên đạt loại trung bình. Không có loại yếu và kém.

4. KẾT LUẬN

Mô hình thực hành kế toán ảo hay còn gọi là kế toán mô phỏng không chỉ giúp phát triển các kỹ năng nghề nghiệp cần thiết cho người học kế toán mà còn mang đến những lợi ích đáng kể cho Nhà trường, doanh nghiệp và xã hội. Do đó, việc thay đổi phương pháp đào tạo với mô hình thực hành kế toán ảo là xu hướng tất yếu của các cơ sở đào tạo nghề kế toán, trong quá trình xây dựng mô hình thực hành kế toán ảo, bên cạnh việc quan tâm đến tính thực tiễn của hệ thống tài liệu, bài giảng, bài tập và dữ liệu thực hành, các cơ sở đào tạo còn phải chú ý đến cách thức triển khai sao cho phù hợp với điều kiện nhân lực, cơ sở vật chất của đơn vị.

Dựa trên kết quả nghiên cứu áp dụng một số phần mềm kế toán để xây dựng phòng kế toán ảo, nhóm tác giả đưa ra một số đề xuất đối với Nhà trường trong quá trình triển khai phòng thực hành kế toán ảo về:

(i). Nội dung giảng dạy: cập nhật các văn bản pháp luật;

(ii). Nhân sự giảng dạy: mời thêm các chuyên gia giảng dạy kết hợp cùng giảng viên của khoa;

(iii). Cơ sở vật chất: cần đầu tư các thiết bị trên để công tác giảng dạy được hiệu quả;

(iv). Cách thức triển khai mô hình thực hành kế toán ảo: cần có cơ chế để triển khai áp dụng có hiệu quả các phần mềm kế toán trên vào việc xây dựng và vận hành mô hình thực hành kế toán ảo thông qua việc giao khoán cho khoa Kinh tế hoặc mở các khoá đào tạo kế toán thực tế

Tài liệu tham khảo

1. Công ty Cổ phần MISA (2015), *Giáo trình Kế toán máy*.
2. Công ty Cổ phần Phần mềm quản lý doanh nghiệp (2023), *Giáo trình Kế toán máy trên phần mềm FAST*.
3. Công ty Cổ phần Tư vấn Đầu tư Xây dựng Sông Lô (2022), *Hệ thống chứng từ, sổ kế toán và báo cáo tài chính năm 2022*.

CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN QUYẾT ĐỊNH TUYỂN DỤNG SINH VIÊN NHÓM
NGÀNH KINH TẾ CỦA TRƯỜNG ĐẠI HỌC CÔNG NGHIỆP VIỆT TRÌ

Đặng Ánh Hồng*, Vũ Thị Phương Lan, Nguyễn Thị Vĩnh Hà

Khoa Kinh tế, Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì

*Email: hongda@vui.edu.vn

Tóm tắt:

Nghiên cứu này phân tích các yếu tố ảnh hưởng đến quyết định tuyển dụng sinh viên nhóm ngành kinh tế của trường Đại học Công nghiệp Việt Trì sau khi ra trường. Các yếu tố ảnh hưởng đến quyết định tuyển dụng được đo lường và xác định thông qua kiểm định hệ số tin cậy Cronbach's alpha, phân tích nhân tố khám phá (EFA) và mô hình hồi quy Binary Logistic. Thông qua kết quả khảo sát 162 doanh nghiệp sinh viên tốt nghiệp khối ngành kinh tế của Nhà trường đã nộp hồ sơ xin việc, cho kết quả như sau: Yếu tố Kỹ năng mềm, Kiến thức về chuyên ngành được đào tạo, Khả năng thích nghi với môi trường làm việc, Thái độ của sinh viên, Độ tin cậy trong những cam kết với doanh nghiệp có tác động dương đến xác suất trúng tuyển vào doanh nghiệp của sinh viên. Căn cứ vào kết quả nghiên cứu, một số giải pháp đã được đề xuất để gia tăng xác suất trúng tuyển vào doanh nghiệp cho sinh viên khối ngành kinh tế của Nhà trường sau khi tốt nghiệp.

Từ khóa: Tuyển dụng, Sinh viên kinh tế, Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì, Hồi quy Binary Logistic.

FACTORS AFFECTING THE DECISION TO RECRUIT STUDENTS IN THE
ECONOMICS GROUP OF VIET TRI INDUSTRIAL UNIVERSITY

Abstract:

This study analyzes the factors affecting the decision to recruit economics students of Viet Tri University of Industry after graduation. Factors affecting recruitment decisions are measured and identified through Cronbach's alpha reliability coefficient testing, exploratory factor analysis (EFA) and Binary Logistic regression model. Through the survey results of 162 businesses, economics graduates of the University have submitted job applications, with the following results: Soft skills, Knowledge of specialized training, adaptability, attitude, reliability impact on the student's probability of being accepted into a business. Based on the research results, a number of solutions have been proposed to increase the probability of admission to a business for the University's economics students after graduation.

Keywords: Recruitment, Economics students, Viet Tri University of Industry, Binary Logistic Regression.

1. GIỚI THIỆU

Các sinh viên sau khi tốt nghiệp ra trường luôn có mong muốn thi tuyển được vào các doanh nghiệp để có được một công việc phù hợp với chuyên môn mình được đào tạo và có mức thu nhập ổn định, đủ để trang trải cuộc sống. Bối cảnh hiện nay, trước những vấn đề mang tính toàn cầu, tình hình hoạt động sản xuất, kinh doanh của các doanh nghiệp gặp nhiều khó khăn, nhu cầu tuyển dụng cũng bị thu hẹp. Yêu cầu về chất lượng tuyển dụng ngày càng cao và nhiều đòi hỏi không chỉ về kiến thức mà còn cả về kỹ năng, thái độ và khả năng hoà nhập với môi trường làm việc. Bên cạnh đó, số lượng các cơ sở đào tạo về lĩnh vực kinh tế ra đời nhiều dẫn đến sinh viên khối ngành

kinh tế tốt nghiệp ngày càng tăng, làm cho cung lao động vượt xa so với cầu lao động. Theo kết quả khảo sát tình hình việc làm năm 2022 của trường Đại học Công nghiệp Việt Trì thì tỷ lệ sinh viên có việc làm hơn 90% nhưng tỷ lệ sinh viên có việc làm đúng chuyên ngành đào tạo chưa cao, việc làm liên quan đến chương trình đào tạo lĩnh vực Kế toán là 53,19%, Quản trị kinh doanh là 82,35%. Cho thấy sinh viên khối ngành kinh tế của Nhà trường sau khi tốt nghiệp vẫn gặp khó khăn khi thi tuyển vào các doanh nghiệp.

Chính vì các lý do trên, nhóm tác giả đã lựa chọn nghiên cứu ***“Các yếu tố ảnh hưởng đến quyết định tuyển dụng sinh viên nhóm ngành kinh tế của Trường Đại học Công nghiệp Việt***

Tri” nhằm xác định và đo lường các yếu tố tác động đến quyết định tuyển dụng của doanh nghiệp đối với sinh viên nhóm ngành Kinh tế, từ đó đề xuất các khuyến nghị nhằm giúp sinh viên nhóm ngành Kinh tế trường Đại học Công nghiệp Việt Trì gia tăng khả năng trúng tuyển, tìm kiếm việc làm phù hợp với chuyên ngành được đào tạo sau khi tốt nghiệp ra trường.

2. CƠ SỞ LÝ THUYẾT VÀ MÔ HÌNH NGHIÊN CỨU

2.1. Cơ sở lý thuyết

Tuyển dụng

Tuyển dụng là một trong những chức năng quan trọng của quản trị nhân lực, doanh nghiệp muốn có nguồn lao động chất lượng thì bắt buộc phải có sự tìm kiếm, lựa chọn các ứng viên theo quy trình nhất định và theo các tiêu chí về năng lực, phẩm chất, động cơ làm việc, sở thích của từng ứng cử viên xem có đáp ứng được yêu cầu và phù hợp với công việc của vị trí ứng tuyển hay không.

Tuyển dụng được hiểu theo nghĩa hẹp và nghĩa rộng như sau:

Theo nghĩa hẹp: “Tuyển dụng là quá trình thu hút những người xin việc có trình độ từ lực lượng lao động xã hội và lực lượng bên trong tổ chức và đánh giá các ứng viên theo nhiều khía cạnh khác nhau dựa vào các yêu cầu của công việc để tìm được những người phù hợp với các yêu cầu đặt ra” [1].

Theo nghĩa rộng: “Tuyển dụng là quá trình tìm kiếm, thu hút, lựa chọn và sử dụng người lao động. Như vậy, có thể hiểu quá trình tuyển dụng bắt đầu từ khi thu hút, ứng viên đến khi chấm dứt hợp đồng lao động” [2].

Do yêu cầu mức độ chuyên sâu nên bài báo tập trung nghiên cứu hoạt động tuyển dụng theo nghĩa hẹp. Tức tuyển dụng là quá trình thu hút và tuyển chọn ứng viên phù hợp với yêu cầu công việc.

Bản chất của tuyển dụng là việc tuyển thêm nhân sự cho vị trí công việc còn trống thông qua quá trình tìm kiếm, tuyển chọn và sàng lọc để chọn ra ứng cử viên ưu tú nhất trong số các ứng viên tham gia dự tuyển vào doanh nghiệp.

Tổng quan nghiên cứu: Nhiều nghiên cứu đã cho thấy rằng, có nhiều yếu tố khác nhau ảnh hưởng đến khả năng tìm được việc làm của sinh viên sau khi ra trường.

Theo nhóm tác giả Lê Phương Lan (2016), nghiên cứu các yếu tố có ảnh hưởng đến khả năng có việc làm của sinh viên trường Đại học Ngoại thương sau khi tốt nghiệp. Nghiên cứu đã chỉ ra yếu tố quan trọng nhất ảnh hưởng đến khả năng có việc làm là kết quả học tập. Bên cạnh đó, các yếu tố ảnh hưởng khác bao gồm: điểm đầu vào, điểm tốt nghiệp, điểm tiếng Anh, tham gia các hoạt động ngoại khóa, làm thêm trước khi tốt nghiệp, tham gia các khóa học kỹ năng mềm và xếp loại bằng tốt nghiệp. Trên cơ sở đó, nghiên cứu cũng đề xuất một số giải pháp nhằm nâng cao khả năng tìm được việc làm cho sinh viên Đại học Ngoại thương [3].

Theo nhóm tác giả Nguyễn Thị Diễm Hằng (2019), nghiên cứu về các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng có việc làm của cựu sinh viên khoa Kinh tế - quản trị kinh doanh, trường Đại học An Giang. Nghiên cứu đã chỉ ra các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng tìm được việc làm của sinh viên ngành Quản trị kinh doanh. Có 5 yếu tố được đưa ra gồm kiến thức chuyên ngành, kỹ năng cơ bản và ứng dụng (tiếng Anh, tin học, kỹ năng mềm), quan hệ xã hội và xếp loại tốt nghiệp. Bài nghiên cứu cho thấy giới tính không ảnh hưởng nhiều [4].

Theo nhóm tác giả Nguyễn Trung Tiến (2020), nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng tìm được việc làm của sinh viên trường Cao đẳng Kinh tế Tài chính Vĩnh Long sau khi ra trường. Kết quả nghiên cứu cho thấy các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng tìm được việc làm là Kỹ năng cứng, Kỹ năng mềm, Khả năng làm việc, Trình độ ngoại ngữ và Kết quả học tập, trong đó yếu tố Kỹ năng cứng tác động mạnh nhất. Để nâng cao khả năng tìm được việc làm của sinh viên sau khi ra trường, cần có những nhóm giải pháp đối với sinh viên, nhà trường và người tuyển dụng [5].

Theo nhóm tác giả Nguyễn Thị Thu Tâm, Nguyễn Tri Khiêm, nghiên cứu đánh giá cơ hội việc làm của sinh viên trường Đại học Nam Cần Thơ sau khi tốt nghiệp. Kết quả nghiên cứu cho thấy 5 nhóm nhân tố chính là Kỹ năng mềm, Khả năng làm việc, Kiến thức chuyên môn, Kết quả học tập, Quan hệ xã hội. Trong đó, kỹ năng mềm là yếu tố ảnh hưởng mạnh nhất, quan hệ xã hội ảnh hưởng yếu nhất. Yếu Hạn chế của đề tài là cỡ mẫu còn nhỏ (270 sinh viên) và mới chỉ đưa ra

được 5 nhân tố và chỉ khảo sát được một số ít sinh viên đã tốt nghiệp của khoa [6].

Yếu tố Kỹ năng cứng như kỹ năng chuyên môn, kỹ năng nghiệp vụ cũng tác động đến khả năng tìm được việc làm của sinh viên. Kantane và cộng sự (2015) đã chỉ ra rằng kỹ năng chuyên môn, kiến thức, khả năng lập kế hoạch cũng là các yếu tố quan trọng trong nhu cầu của nhà tuyển dụng đối với nhân viên [7]. Kiến thức chuyên môn là một trong những yếu tố tác động tích cực đến việc tìm được việc làm của sinh viên sau khi tốt nghiệp.

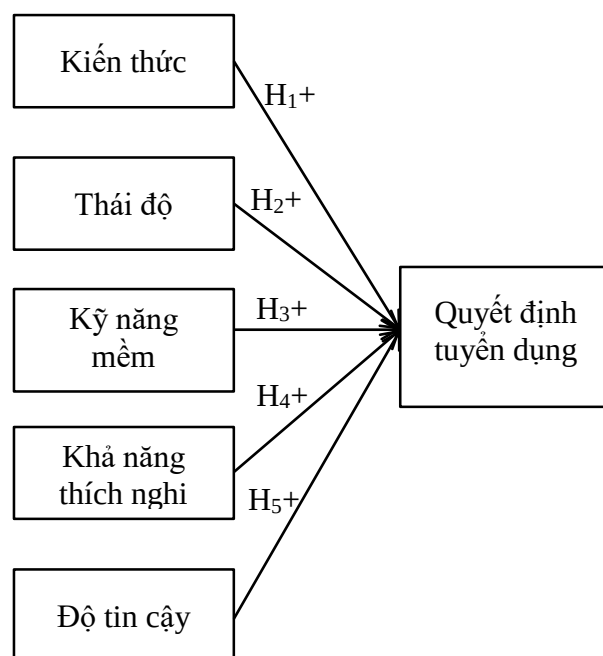
Theo Nguyễn Thị Thanh Vân (2016), yếu tố kỹ năng mềm là một trong những yếu tố tác động tích cực đến khả năng có việc làm của sinh viên mới ra trường [8]. Mặt khác, việc tham gia các khóa học kỹ năng mềm thì xác suất có việc làm sau khi tốt nghiệp sẽ cao hơn những sinh viên khác (Nguyễn Thị Khánh Trinh, 2016). Đồng thời, Majid và cộng sự (2012) đã chỉ ra rằng kỹ năng mềm phù hợp đóng một vai trò quan trọng trong thành công của sự nghiệp cũng như trong các tương tác xã hội trong xã hội, với năm kỹ năng mềm quan trọng hàng đầu là: làm việc nhóm và hợp tác, ra quyết định, giải quyết vấn đề, quản lý thời gian và kỹ năng tư duy phản biện [9]. Bên cạnh đó, Mohammad Imtiaz Hossain và cộng sự (2018) đưa ra ý quan điểm: sinh viên tốt nghiệp cần phải có các kỹ năng mềm khác như lãnh đạo, giao tiếp, tư duy phân tích... để có thể đảm bảo tìm được việc làm [10].

Kết quả nghiên cứu Inara Kantane và cộng sự (2015) cho thấy ý thức trong công việc, đặc biệt là yếu tố trung thực là một trong những yếu tố quan trọng trong nhu cầu của nhà tuyển dụng đối với nhân viên [7]. Song song đó, yếu tố phẩm chất của học sinh sinh viên có tác động đến việc tìm được việc làm của sinh viên sau khi tốt nghiệp [11].

Nghiên cứu Nguyễn Thị Thanh Vân (2016) cũng đã kết luận khả năng đáp ứng công việc là một trong các yếu tố tác động mạnh đến khả năng tìm được việc làm của sinh viên sau khi tốt nghiệp [8].

2.2. Mô hình nghiên cứu đề xuất

Sau khi phân tích các kết quả nghiên cứu của các tác giả trong và ngoài nước về các đề tài liên quan đến quyết định tuyển dụng sinh viên. Nhóm nghiên cứu đề xuất mô hình sau (Sơ đồ 1):



Sơ đồ 1. Mô hình nghiên cứu đề xuất

(1) Kiến thức chuyên môn liên quan đến chương trình đào tạo của sinh viên: Là sự hiểu biết chuyên sâu về các kiến thức đặc thù nghề nghiệp thuộc lĩnh vực kế toán và quản trị kinh doanh của sinh viên sau khi tốt nghiệp.

(2) Thái độ: Thể hiện năng lực nhận thức và cách ứng xử của sinh viên trong môi trường làm việc. Thái độ tốt là một yếu tố được lãnh đạo doanh nghiệp đánh giá khá cao khi tuyển dụng. Vì một người có thái độ tốt sẽ không ngừng tìm tòi học hỏi để giúp công việc đạt kết quả cao hơn.

(3) Kỹ năng mềm: Là những kỹ năng ngoài kiến thức chuyên môn, kỹ năng cứng. Là những kỹ năng mà sinh viên cần phải có để đáp ứng nhu cầu công việc như kỹ năng giao tiếp, kỹ năng quản lý thời gian, kỹ năng làm việc nhóm...

(4) Khả năng đáp ứng: Là khả năng đáp ứng những đòi hỏi, yêu cầu của công việc. Người có khả năng đáp ứng công việc là những người có đủ kiến thức, kỹ năng và thái độ để hoàn thành những yêu cầu, đòi hỏi của công việc về trình độ chuyên môn, ngoại ngữ, tin học...

(5) Độ tin cậy: Thể hiện qua việc thực hiện những cam kết mà sinh viên đã hứa với doanh nghiệp khi thi tuyển.

Giả thuyết nghiên cứu

H1: Kiến thức chuyên môn của sinh viên càng cao thì khả năng đáp ứng yêu cầu tuyển dụng của doanh nghiệp càng cao.

H2: Thái độ của sinh viên càng cao thì khả năng đáp ứng yêu cầu tuyển dụng của doanh nghiệp càng cao.

H3: Kỹ năng mềm của sinh viên càng cao thì khả năng đáp ứng yêu cầu tuyển dụng của doanh nghiệp càng cao.

H4: Khả năng thích nghi của sinh viên với môi trường làm việc càng cao thì khả năng đáp ứng yêu cầu tuyển dụng của doanh nghiệp càng cao.

H5: Độ tin cậy của sinh viên với các cam kết sẽ thực hiện khi làm việc tại doanh nghiệp càng cao thì khả năng đáp ứng yêu cầu tuyển dụng của doanh nghiệp càng cao.

2.3. Phương pháp nghiên cứu

Sau khi xây dựng mô hình nghiên cứu, bảng khảo sát được thiết kế với mục đích thu thập dữ liệu về quyết định tuyển dụng đối với sinh viên nhóm ngành Kinh tế trường Đại học Công nghiệp Việt Trì. Phần chính của bảng hỏi bao gồm 27 biến quan sát, trong đó nhóm 5 nhân tố độc lập có 25 biến quan sát, 01 nhân tố phụ thuộc với 2 biến quan sát dùng để xác định quyết định tuyển hay không tuyển sinh viên. Ngoài ra còn có các yếu tố định tính khác để xác định thông tin của doanh nghiệp. Dữ liệu được thu thập thông qua việc sử dụng phiếu khảo sát online và trực tiếp gửi đến đối tượng khảo sát là các doanh nghiệp có sinh viên khối ngành kinh tế trường Đại học Công nghiệp Việt Trì đã từng nộp hồ sơ dự tuyển sau khi tốt nghiệp. Nghiên cứu này sử dụng phương pháp phân tích dữ liệu là phân tích nhân tố khám phá (EFA), nên kích cỡ mẫu bằng ít nhất 5 lần biến quan sát [12]. Do vậy, với bảng hỏi có 27 biến quan sát thì số lượng mẫu cần thiết là 135 trở lên và thực tế thu thập 162 mẫu đáp ứng yêu cầu.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả nghiên cứu

3.1.1. Mô tả mẫu điều tra

Loại hình doanh nghiệp được khảo sát, bao gồm: Doanh nghiệp có vốn Nhà nước (hoặc tổ chức Nhà nước) có tổng số 22 doanh nghiệp (17,28%). Doanh nghiệp tư nhân có tổng số 140 doanh nghiệp (82,8%).

Lĩnh vực tuyển dụng được khảo sát, bao gồm: Lĩnh vực Quản trị kinh doanh có số lượng là 57 (35,19%), lĩnh vực kế toán có số lượng là 70 (43,21%), lĩnh vực tài chính có số lượng là 20 (12,35%), lĩnh vực khác chiếm 9,25%.

Vị trí nhân viên mong muốn tuyển dụng được khảo sát, bao gồm: Nhân sự 17 vị trí (17,9%), Marketing 23 vị trí (14,2%), Kế toán 70 vị trí (43,21%), Bán hàng 40 vị trí (6,79%), Khác 11 vị trí (6,79%)

Mức lương tháng các doanh nghiệp, tổ chức sẵn sàng trả cho nhân viên mới được khảo sát, bao gồm: Từ 5 triệu trở xuống gồm 12 doanh nghiệp (7%), từ 5 đến dưới 7 triệu gồm 63 doanh nghiệp (39%), từ 7 đến dưới 10 triệu gồm 79 doanh nghiệp (49%), trên 10 triệu gồm 8 doanh nghiệp (5%).

3.1.2. Kết quả phân tích

Kết quả phân tích thống kê mô tả cho thấy, trong tổng số 162 doanh nghiệp từng tiếp nhận hồ sơ xin việc của sinh viên khối ngành kinh tế trường Đại học Công nghiệp Việt Trì có 75 doanh nghiệp không tuyển chiếm 46,3%, 87 doanh nghiệp đồng ý tuyển dụng chiếm 53,7%. Kết quả thống kê cho thấy tỷ lệ không trúng tuyển của sinh viên sau khi tốt nghiệp còn khá cao.

Đánh giá chung về thực trạng đáp ứng nhu cầu của nhà tuyển dụng đối với sinh viên kinh tế sau khi tốt nghiệp chỉ đạt mức trung bình. Đặc biệt là còn hạn chế về một số yếu tố: Kinh nghiệm thực tế khá hạn chế, trình độ ngoại ngữ hạn chế, khả năng thích nghi với môi trường làm việc chưa cao, sự tỉ mỉ và bao quát trong công việc chưa có, khả năng nhìn nhận vấn đề và sáng tạo trong công việc hạn chế đặc biệt

Kết quả phân tích Cronbach's Alpha cho thấy độ tin cậy của các thang đo của 5 nhân tố ban đầu đều lớn hơn 0,6. Cụ thể, hệ số Cronbach's Alpha của nhân tố: Kiến thức là 0,786; Thái độ là 0,898; Kỹ năng mềm là 0,858; Khả năng thích nghi 0,857; Độ tin cậy là 0,851. Như vậy, các thang đo thiết kế trong nghiên cứu có ý nghĩa trong thống kê, đạt hệ số tin cậy cần thiết và được sử dụng trong phân tích nhân tố khám phá EFA.

Kết quả phân tích nhân tố khám phá EFA

Đối với các nhân tố ảnh hưởng (biến độc lập)

KMO = 0,799 > 0,5 phân tích nhân tố thích hợp

Kiểm định Bartlett: sig. = 0.000 < 0,05 đạt yêu cầu. Tổng phương sai trích = 77,769% > 50% cho thấy 4 nhân tố trích ra giải thích được 77,69% sự biến thiên của dữ liệu.

Eigenvalues = 1.197 > 1, dừng lại ở nhân tố thứ 4, giữ nguyên số nhân tố ban đầu.

Kết luận về EFA

Sau khi tiến hành phân tích nhân tố khám phá, cho thấy có 4 nhóm nhân tố độc lập với 21 biến quan sát, các nhóm nhân tố này sẽ được tiếp tục đưa vào nghiên cứu.

Như vậy so với mô hình ban đầu, sau khi tiến hành phân tích nhân tố thì mô hình mới không có sự thay đổi biến độc lập so với ban đầu, chỉ có

thay đổi thứ tự sắp xếp giữa các thang đo và các biến quan sát.

Phân tích hồi quy Binary Logistic

Kiểm định Chi bình phương để đánh giá giả thiết sự phù hợp của mô hình hồi quy có giá trị sig. kiểm định Chi-square của mô hình bằng 0,000 < 0,05; do đó, mô hình hồi quy là phù hợp hay mô hình hồi quy nhóm nghiên cứu đề xuất có ý nghĩa về mặt thống kê.

Bảng 1. Xác suất dự đoán kết quả tuyển dụng

	Quan sát		Dự đoán		
			Quyết định tuyển dụng		Phần trăm dự đoán đúng
			Không tuyển dụng	Tuyển dụng	
Bước 1	Quyết định tuyển dụng	Không tuyển dụng	59	16	78,7%
		Tuyển dụng	15	72	82,8%
	Tỷ lệ % tổng thể				80,9%
a. The cut value is, 500					

Bảng 1 cho biết trong 59+16 = 75 sinh viên không được tuyển dụng thì dự đoán được 59 sinh viên không trúng tuyển, vậy tỷ lệ dự đoán đúng là 59/75 = 78,7%. Trong 15+72 = 87 sinh viên được tuyển dụng thì dự đoán được 72 trường hợp sinh viên trúng tuyển, vậy tỷ lệ dự đoán đúng là 72/87 = 82,8%.

Vậy trung bình dự đoán đúng là =

(59+72)/(59+72+16+15) = 80,9%. Đây là một tỷ lệ tương đối lớn, cho thấy mô hình xây dựng rất có giá trị trong việc dự báo khả năng trúng tuyển vào doanh nghiệp của các sinh viên.

Bảng 2 cho biết Sig. của các hệ số hồi quy đều nhỏ hơn 0,05 do đó hệ số hồi quy của các biến đều có ý nghĩa về mặt thống kê.

Bảng 2. Kiểm định Wald về ý nghĩa của hệ số hồi quy

	B	S.E.	Wald	df	Sig.	Exp(B)
Step 1 ^a	X1	1,230	0,462	7,088	0,018	3,421
	X2	1,100	0,613	3,220	0,045	3,004
	X3	1,818	0,536	11,504	0,012	6,159
	X4	1,271	0,617	4,242	0,039	3,565
	X5	1,037	0,500	4,298	0,038	2,820
	Constant	-12,931	2,141	36,497	0,000	0,000

Hàm hồi quy thu được:

$$\text{Log}_e \left[\frac{P(Y=1)}{P(Y=0)} \right] = -12,931 + 1,23\text{Kiến thức} + 1,100\text{Thái độ} + 1,818\text{Kỹ năng mềm} + 1,271\text{Khả năng thích nghi} + 1,037\text{Độ tin cậy}$$

Qua phương trình hàm hồi quy thu được, cho thấy các yếu tố Kiến thức, Thái độ, Kỹ năng mềm, Khả năng thích nghi, Độ tin cậy đều có tác động dương đến xác suất trúng tuyển vào doanh nghiệp của các sinh viên khối ngành Kinh tế trường Đại học Công nghiệp Việt Trì. Cụ thể:

Với $B1 = 1,23 > 0$ cho biết Kết quả học tập, kiến thức gia tăng sẽ làm tăng xác suất trúng tuyển của sinh viên. Cụ thể, tác động biên của học tập, kiến thức với xác suất ban đầu = 0,5 (vì chỉ có 2 trường hợp là trúng tuyển hoặc không trúng tuyển) thì tác động của yếu tố này bằng $0,5(1-0,5)1,23 = 0,305$. Hay có thể nói, nếu Kết quả học tập, kiến thức chuyên môn tăng thì có thể tăng được 30,5% xác suất trúng tuyển vào doanh nghiệp.

Với $B2 = 1,100 > 0$ cho biết Thái độ gia tăng sẽ làm tăng xác suất trúng tuyển của sinh viên. Cụ thể, tác động biên của Thái độ với xác suất ban đầu = 0,5 thì tác động của yếu tố này bằng $0,5(1-0,5)1,100 = 0,275$. Hay có thể nói, nếu Thái độ tốt thì có thể tăng 27,5% xác suất trúng tuyển vào doanh nghiệp.

Với $B3 = 1,818 > 0$ cho biết Kỹ năng gia tăng sẽ làm tăng xác suất trúng tuyển của sinh viên. Cụ thể, tác động biên của Kỹ năng với xác suất ban đầu = 0,5 thì tác động của yếu tố này bằng $0,5(1-0,5)1,818 = 0,4545$. Hay có thể nói, nếu Kỹ năng tăng thì có thể tăng 45,45% xác suất trúng tuyển vào doanh nghiệp.

Với $B4 = 1,271 > 0$ cho biết Khả năng thích nghi của sinh viên gia tăng sẽ làm tăng xác suất trúng tuyển của sinh viên. Cụ thể, tác động biên của Khả năng thích nghi của sinh viên với xác suất ban đầu = 0,5 thì tác động của yếu tố này bằng $0,5(1-0,5)1,271 = 0,31775$. Hay có thể nói, nếu Khả năng thích nghi tăng có thể tăng 31,775% xác suất trúng tuyển vào doanh nghiệp.

Với $B5 = 1,037 > 0$ cho biết Độ tin cậy gia tăng sẽ làm tăng xác suất trúng tuyển của sinh viên. Cụ thể, tác động biên của Mức độ đáp ứng với xác suất ban đầu = 0,5 thì tác động của yếu tố này bằng $0,5(1-0,5)1,037 = 0,25925$. Hay có thể nói, nếu Độ tin cậy tăng có thể tăng 25,925% xác suất trúng tuyển vào doanh nghiệp.

3.2. Thảo luận

Dựa trên kết quả nghiên cứu, kiểm định các giả thuyết nghiên cứu có kết quả như sau:

H1: Kiến thức của sinh viên có quan hệ thuận chiều với khả năng trúng tuyển vào doanh nghiệp (+) – Chấp nhận.

H2: Thái độ của sinh viên có quan hệ thuận chiều với khả năng trúng tuyển vào doanh nghiệp (+) – Chấp nhận.

H3: Kỹ năng mềm của sinh viên có quan hệ thuận chiều với khả năng trúng tuyển vào doanh nghiệp (+) – Chấp nhận.

H4: Khả năng thích nghi của sinh viên có quan hệ thuận chiều với khả năng trúng tuyển vào doanh nghiệp (+) – Chấp nhận.

H5: Độ tin cậy có quan hệ thuận chiều với khả năng trúng tuyển vào doanh nghiệp (+) – Chấp nhận.

Từ kết quả trên, nhóm tác giả đề xuất một số khuyến nghị nhằm gia tăng khả năng trúng tuyển vào doanh nghiệp cho đối tượng sinh viên khối ngành kinh tế, cụ thể:

Thứ nhất, Nâng cao kỹ năng mềm cho sinh viên bằng cách tạo điều kiện cho sinh viên tham gia các lớp học hoặc các khoá bồi dưỡng ngắn hạn liên quan đến các kỹ năng mềm giúp sinh viên hoà nhập tốt hơn đối với công việc thuộc lĩnh vực chuyên môn mình được đào tạo.

Thứ hai, Nâng cao khả năng đáp ứng công việc cho sinh viên bằng cách tạo điều kiện cho sinh viên được thực hành, thử nghiệm với các công việc liên quan đến chuyên ngành mình được đào tạo ngay khi còn ngồi trên ghế Nhà trường.

Thứ ba, Nâng cao kiến thức và kết quả học tập cho sinh viên bằng cách nâng cao chất lượng dạy và học, thực hiện nghiêm túc các quy chế về đào tạo và nội dung chương trình đào tạo.

Thứ tư, Rèn luyện thái độ tích cực cho sinh viên bằng các bài luyện tập liên quan đến sự thích nghi, sáng tạo, tỉ mỉ và bao quát vấn đề.

Thứ 5, Rèn luyện ý thức kỷ luật và trách nhiệm cho sinh viên trong học tập và thực hiện các công việc.

4. KẾT LUẬN

Dựa vào kết quả nghiên cứu cho thấy xác suất liên quan đến quyết định tuyển dụng của doanh nghiệp được dự đoán đạt 80,9%. Trong đó, có năm yếu tố ảnh hưởng đến quyết định tuyển dụng của doanh nghiệp đối với sinh viên tốt nghiệp khối ngành Kinh tế của trường Đại học Công

ng nghiệp Việt Trì là: Kiến thức, Thái độ, Kỹ năng mềm, Khả năng thích nghi, Độ tin cậy.

Kết quả nghiên cứu cũng cho thấy mức độ ảnh hưởng của từng yếu tố ảnh hưởng đến quyết định tuyển dụng sinh viên tốt nghiệp khối ngành Kinh tế của Nhà trường có giá trị khác nhau và mang giá trị dương. Cụ thể, yếu tố có ảnh hưởng mạnh nhất là Kỹ năng mềm, thứ hai là Kiến thức, Khả năng thích nghi với môi trường làm việc, Thái độ, cuối cùng là Độ tin cậy. Kỹ năng cứng là yếu tố quan trọng nhất để sinh viên tìm được việc làm sau khi ra trường, kỹ năng cứng càng tăng thì khả năng tìm được việc làm của sinh viên càng cao. Các yếu tố này tăng lên thì sẽ làm cho khả năng trúng tuyển của sinh viên tăng. Từ kết quả nghiên cứu này, nhóm tác giả đã đề xuất năm giải pháp nhằm nâng cao khả năng trúng tuyển cho sinh viên khối ngành Kinh tế của Nhà trường sau khi tốt nghiệp.

Tài liệu tham khảo

1. Nguyễn Văn Điềm, Nguyễn Ngọc Quân (2004), *Giáo trình Quản trị Nhân lực*, NXB Lao động Xã hội.
2. Trần Kim Dung (2009), *Quản trị nguồn nhân lực*, NXB thống kê.
3. Lê Phương Lan, Chu Thị Mai Phương, Nguyễn Thị Khánh Trinh (2016), "Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng tới khả năng có việc làm của sinh viên Đại học Ngoại Thương sau khi tốt nghiệp", *Tạp chí Kinh tế đối ngoại- Đại học Ngoại Thương*, số 84(84), tr.81-90.
4. Nguyễn Thị Diễm Hằng, Ngô Mỹ Trân (2019), "Các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng tìm việc làm của cựu sinh viên khoa Kinh tế - Quản trị kinh doanh, Trường Đại học An Giang", *Tạp chí Khoa học Đại học Cần Thơ*, số 55(CĐ Kinh tế), tr. 58-66.
5. Nguyễn Trung Tiến, Đặng Thuỳ Linh, Nguyễn Thị Thuý Liễu, Nguyễn Quốc Bình, Nguyễn Văn Rót (2020), "Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng tìm được việc làm của sinh viên trường cao đẳng kinh tế tài chính Vĩnh Long sau khi ra trường", *Tạp chí Khoa học và Kinh tế Phát triển, Trường Đại học Nam Cần Thơ*, số 08, tr. 65-80.
6. Nguyễn Thị Thu Tâm, Nguyễn Tri Khiêm (2022), "Đánh giá cơ hội việc làm của sinh viên trường Đại học Nam Cần Thơ sau khi tốt nghiệp", *Tạp chí Khoa học và Kinh tế phát triển, Trường Đại học Nam Cần Thơ*, số 18, tr.125-136.
7. Inara Kantane, Slota Biruta, Ginta Tora, Juris Dzelme (2015), "Expectations by Employers on Skills, Knowledge and Attitudes of Employees", *European Intergration Studies*, 9, 224 - 234.
8. Nguyễn Thị Thanh Vân (2016), "Phân tích các yếu tố tác động đến khả năng có việc làm của sinh viên mới ra trường thuộc khoa Kinh tế - Luật - Đại học Mở TP.HCM", *Luận văn thạc sĩ*, Trường Đại học Mở Thành phố Hồ Chí Minh.
9. Shaheen Majid, Zhang Liming, Shen Tong, Siti Raihana (2012), "Importance of Soft Skills for Education and Career Success", *International Journal for Cross-Disciplinary Subjects in Education (IJCDSE)*, Special Issue, 2 (2), 1036-1042.
10. Mohammad Imtiaz Hossain, Md Nasiruzzaman, Nasimuzzaman Limon (2018), "Factors Influencing Unemployment among Fresh Graduates: A Case Study in Klang Valley, Malaysia", *International Journal of Academic Research in Business and Social Sciences*, 8(9), 1494 -150.
11. Nguyễn Quang Thuần (2019), "Các nhân tố ảnh hưởng đến việc làm của học sinh, sinh viên tỉnh Cà Mau sau khi tốt nghiệp", *Báo điện tử Liên hiệp các Hội Khoa học và Kỹ thuật Cà Mau*, truy cập ngày 14 tháng 01 năm 2021, <https://lienhiephoikhkt.camau.gov.vn/wps/portal/trangchitiet>.
12. Hair J.F, Anderson, R.E., Tatham, R.L., & Black, W.C. (1998), "Multivariate data analysis with readings", 5th ed. Prentice-Hall, New Jersey.

ĐO LƯỜNG GIÁ TRỊ THƯƠNG HIỆU BƯỞI ĐOAN HÙNG TỪ CẢM NHẬN CỦA KHÁCH HÀNG KHU VỰC MIỀN BẮC

Nguyễn Thị Kiều Nhung*, Đặng Anh Hồng, Nguyễn Thị Vĩnh Hà, Trần Hoàng Thủy,
Nguyễn Trường An

Khoa Kinh tế, Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì

*Email: nhungntk@vui.edu.vn

Tóm tắt:

Nghiên cứu này xây dựng mô hình và đo lường giá trị thương hiệu bưởi Đoan Hùng từ cảm nhận của khách hàng khu vực miền Bắc. Các yếu tố ảnh hưởng đến giá trị thương hiệu bưởi Đoan Hùng được đo lường và xác định thông qua kiểm định hệ số tin cậy Cronbach's alpha, phân tích nhân tố khám phá (EFA) và phân tích hồi quy. Thông qua kết quả khảo sát 1052 khách hàng, cho thấy các yếu tố tác động đến giá trị thương hiệu bưởi Đoan Hùng bao gồm nhận biết thương hiệu, liên tưởng thương hiệu, chất lượng cảm nhận và lòng trung thành thương hiệu. Trong đó, nhận biết thương hiệu có mức độ ảnh hưởng lớn nhất. Căn cứ vào kết quả nghiên cứu, một số giải pháp đã được đề xuất nhằm nâng cao giá trị thương hiệu bưởi Đoan Hùng.

Từ khóa: *Giá trị thương hiệu, bưởi Đoan Hùng, giá trị thương hiệu từ cảm nhận của khách hàng.*

MEASUREMENT OF THE BRAND VALUE OF DOAN HUNG GRAPEFRUIT FROM THE CUSTOMERS' PERCEPTION IN THE NORTHERN REGION

Abstract:

This study builds a model and measures the brand value of Doan Hung grapefruit from customers' perspective in the Northern region. Factors affecting the brand value of Doan Hung grapefruit are measured and determined through Cronbach's alpha reliability coefficient testing, exploratory factor analysis (EFA) and regression analysis. Through survey results of 1052 customers, it show that factors affecting the brand value of Doan Hung grapefruit include brand awareness, brand association, perceived quality and brand loyalty. Among them, brand awareness has the greatest influence. Based on the research results, a number of solutions have been proposed to improve the brand value of Doan Hung grapefruit.

Keywords: *Brand equity, Doan Hung grapefruit, Brand equity from customers' perspective.*

1. GIỚI THIỆU

Nông sản vốn được coi là một trong những thế mạnh của Việt Nam trong thời kỳ hội nhập kinh tế hiện nay, đặc biệt trong thời gian gần đây khi các mặt hàng về trái cây đặc sản xuất khẩu qua các thị trường khó tính như Mỹ, Nhật, EU đã đánh dấu một sự phát triển về chất lượng trái cây sản xuất tại Việt Nam. Mặc dù có nhiều mặt hàng nông sản của chúng ta xuất ra nước ngoài đứng thứ hai, thứ ba trên thế giới nhưng đến nay chưa có tên tuổi, thậm chí khi xuất đều phải sử dụng thương hiệu nước ngoài. Do vậy, điều mà các doanh nghiệp Việt Nam cần làm là phải có kế hoạch xây dựng và phát triển hình ảnh thương hiệu cho hàng hóa và dịch vụ của doanh nghiệp mình một cách bài bản hơn.

Bưởi là loại trái cây quen thuộc với mỗi gia

đình người Việt. Những thương hiệu bưởi thường được ưa chuộng như: bưởi Da xanh, bưởi Năm roi; bên cạnh đó có bưởi Diễn, bưởi Đoan Hùng, bưởi Phúc Trạch, bưởi Tân Triều, ... Mỗi loại có vị đặc trưng của từng vùng miền. Bưởi Đoan Hùng gồm hai giống bưởi Sửu Chí Đám và Bàng Luân là đặc sản tại huyện Đoan Hùng, tỉnh Phú Thọ đã được Cục Sở hữu trí tuệ (Bộ Khoa học & Công nghệ) cấp văn bằng bảo hộ chỉ dẫn địa lý tại Quyết định số 73/QĐ-SHTT, ngày 8/02/2006. Tên gọi xuất xứ hàng hóa bưởi Đoan Hùng là tài sản quốc gia, được Nhà nước bảo hộ vô thời hạn trên lãnh thổ nước CHXHCN Việt Nam. Tuy đã bước đầu xây dựng được thương hiệu bưởi và thị trường đã mở rộng ra nhiều tỉnh thành trong cả nước, thậm chí thị trường nước ngoài, song việc tiêu thụ bưởi Đoan Hùng vẫn còn gặp nhiều khó khăn cần tháo gỡ. Để đảm bảo đầu ra và có sự

phát triển bền vững trong thị trường này đòi hỏi các nhà quản lý, những người trồng bưởi Đoan Hùng phải đặc biệt quan tâm và chú ý xây dựng một thương hiệu mạnh trong tâm trí khách hàng

Nhận thức được tầm quan trọng của giá trị thương hiệu trong kinh doanh hiện nay, nhóm tác giả đã lựa chọn nghiên cứu **“Đo lường giá trị thương hiệu bưởi Đoan Hùng từ cảm nhận của khách hàng khu vực miền Bắc”** nhằm giúp cho các nhà quản lý có góc nhìn đầy đủ hơn về tầm quan trọng của việc nâng cao giá trị thương hiệu bưởi Đoan Hùng, cũng như xác định các nhân tố, mức độ tác động, từ đó đề xuất chiến lược, phương thức phù hợp để nâng cao giá trị, khả năng cạnh tranh của thương hiệu bưởi Đoan Hùng.

2. CƠ SỞ LÝ THUYẾT VÀ MÔ HÌNH NGHIÊN CỨU

2.1. Cơ sở lý thuyết

Thương hiệu

Khái niệm về thương hiệu có nguồn gốc từ chữ Brand, theo tiếng Aixolen cổ nghĩa là đóng dấu. Xuất phát từ thời xa xưa khi những chủ trại muốn phân biệt đàn cừu của mình với những đàn cừu khác, họ đã dùng một con dấu bằng sắt nung đỏ đóng lên lưng từng con một, thông qua đó khẳng định giá trị hàng hoá và quyền sở hữu của mình. Như vậy, thương hiệu xuất hiện từ nhu cầu tạo sự khác biệt cho sản phẩm của nhà sản xuất.

Theo hiệp hội Marketing Hoa Kỳ: “Thương hiệu là một cái tên, một từ ngữ, một dấu hiệu, một biểu tượng, một hình vẽ hay tổng hợp tất cả các yếu tố trên nhằm xác định các sản phẩm hay dịch vụ của một (hay một nhóm người) và phân biệt các sản phẩm (dịch vụ) đó với các đối thủ cạnh tranh”.

AaKer [9] cho rằng: “Thương hiệu là tên hoặc biểu tượng phân biệt (như logo, nhãn hiệu hoặc thiết kế bao bì) nhằm xác định hàng hoá hoặc dịch vụ của người bán hoặc nhóm người bán và để phân biệt với các đối thủ cạnh tranh”.

“Thương hiệu không chỉ là một cái tên hay biểu tượng mà là một tập hợp các thuộc tính cung cấp cho khách hàng mục tiêu các tài sản mà họ đòi hỏi”, Davis [10].

Tổng hợp lại, nghiên cứu xem xét: Thương hiệu là một khái niệm trong tâm trí khách hàng về một sản phẩm (doanh nghiệp). Thương hiệu là tập

hợp các dấu hiệu để nhận biết và phân biệt sản phẩm (doanh nghiệp), là hình ảnh về sản phẩm (doanh nghiệp) trong tâm trí khách hàng. Các dấu hiệu này có thể hữu hình (tên gọi, logo, khẩu hiệu, nhạc hiệu, kiểu dáng, bao bì, màu sắc, ...) hoặc vô hình (cảm nhận về tính an toàn, tin cậy, khẳng định bản thân, hình ảnh về sự khác biệt, ...).

Chỉ dẫn địa lý

Theo Cục sở hữu trí tuệ Việt Nam, thì chỉ dẫn địa lý là dấu hiệu dùng để chỉ sản phẩm có nguồn gốc từ khu vực, địa phương, vùng lãnh thổ hay quốc gia cụ thể. Danh tiếng của sản phẩm mang chỉ dẫn địa lý được xác định bằng mức độ tín nhiệm của người tiêu dùng đối với sản phẩm đó thông qua mức độ rộng rãi người tiêu dùng biết đến và chọn lựa sản phẩm đó.

Tên gọi xuất xứ hàng hóa

Theo Điều 786 Bộ luật Dân sự nước CHXHCN Việt Nam thì “Tên gọi xuất xứ hàng hóa là tên địa lý của nước, địa phương dùng để chỉ xuất xứ của mặt hàng từ nước, địa phương đó với điều kiện những mặt hàng này có các tính chất, chất lượng đặc thù dựa trên các điều kiện địa lý độc đáo và ưu việt, bao gồm yếu tố tự nhiên, con người, hoặc kết hợp cả hai yếu tố đó”.

Tổng quan nghiên cứu:

Nghiên cứu ở nước ngoài

Nghiên cứu về giá trị thương hiệu phải kể đến một số tác giả tiêu biểu sau:

Theo tác giả của Aaker [9] thì giá trị thương hiệu là một khái niệm mang tính đa chiều. Trong mô hình năm 1991, Aaker đã đề nghị năm thành phần của giá trị thương hiệu là: (1) Nhận biết thương hiệu, (2) Chất lượng cảm nhận, (3) Lòng trung thành thương hiệu, (4) Liên tưởng thương hiệu và (5) Tài sản khác.

Nghiên cứu của Keller [11], đưa ra giá trị thương hiệu gồm 2 phần chính là sự nhận biết về thương hiệu (brand awareness) và hình ảnh thương hiệu (brandimage).

Nghiên cứu của Lassar & ctg [14] đã phát triển và dựa trên mô hình của Aaker để xây dựng mô hình giá trị thương hiệu gồm: (1) Chất lượng cảm nhận, (2) Giá trị cảm nhận, (3) Ấn tượng thương hiệu, (4) Lòng tin về thương hiệu của khách hàng, (5) Cảm tưởng của khách hàng về thương hiệu.

Nghiên cứu của Kim [12] đã chỉ ra 4 yếu tố xác

định giá trị thương hiệu trong ngành thực phẩm, đó là: Trung thành thương hiệu, xuất xứ của thương hiệu, giá trị cảm nhận và rủi ro cảm nhận.

Nghiên cứu ở trong nước

Những năm gần đây có khá nhiều nghiên cứu tìm hiểu về giá trị thương hiệu dưới góc độ người tiêu dùng đối với các sản phẩm hàng hóa, dịch vụ trên thị trường, cụ thể phải kể đến:

Tác giả Nguyễn Đình Thọ và Nguyễn Thị Mai Trang [3] dựa trên các kết quả nghiên cứu từ các mô hình đo lường giá trị thương hiệu trên thế giới, đã xây dựng mô hình đo lường giá trị thương hiệu tại thị trường Việt Nam, gồm: (1) Nhận biết thương hiệu, (2) Lòng ham muốn thương hiệu, (3) Chất lượng cảm nhận, (4) Lòng trung thành thương hiệu.

Tác giả Lê Tấn Bửu và Lê Đăng Lãng [1] nghiên cứu mối quan hệ giữa các thành phần giá trị thương hiệu vàng: Nghiên cứu trường hợp SJC. Kết quả nghiên cứu xây dựng mô hình đo lường giá trị thương hiệu vàng gồm 04 thành phần gồm: Nhận biết thương hiệu, chất lượng cảm nhận, niềm tin thương hiệu và trung thành thương hiệu. Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng, nhận biết thương hiệu tác động tích cực đến các thành phần còn lại, chất lượng cảm nhận tác động tích cực đến niềm tin và trung thành thương hiệu, và niềm tin tác động tích cực đến trung thành thương hiệu.

Về giá trị thương hiệu của trái cây có Nguyễn Văn Sĩ và Nguyễn Việt Bằng [8] về giá trị thương hiệu đối với trái cây tươi tại thị trường Việt Nam cụ thể là về Thanh Long Bình Thuận thì giá trị thương hiệu bị tác động bởi các yếu tố: nhận biết thương hiệu, liên tưởng thương hiệu, chất lượng cảm nhận, lòng trung thành và tính an toàn cảm nhận.

Tác giả Lê Hoàn Tri [6] nghiên cứu các nhân tố tác động đến giá trị thương hiệu Bưởi da xanh hương Miên Tây tỉnh Bến Tre sử dụng mô hình nghiên cứu bao gồm năm nhân tố tác động: (1) nhận biết thương hiệu, (2) chất lượng cảm nhận, (3) hình ảnh thương hiệu, (4) lòng ham muốn thương hiệu và (5) lòng trung thành thương hiệu. Kết quả nghiên cứu cho thấy tất cả các nhân tố đều có tác động tích cực đến giá trị thương hiệu của Bưởi da xanh, trong đó nhân tố chất lượng cảm nhận có tác động lớn nhất.

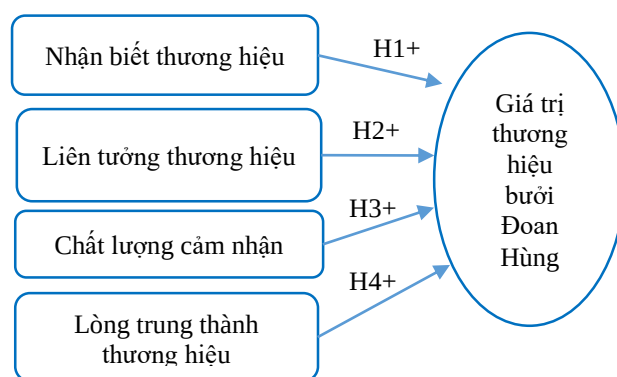
Nghiên cứu về bưởi Đoan Hùng có tác giả Phạm Anh Tuấn [7], nghiên cứu Giải pháp chủ

yếu nhằm nâng cao sản xuất và tiêu thụ bưởi tại huyện Đoan Hùng tỉnh Phú Thọ. Nghiên cứu đã đề xuất 6 giải pháp chủ yếu nhằm nâng cao năng suất và tiêu thụ sản phẩm bưởi đó là: Mở rộng sản xuất; Tăng diện tích và sản lượng bưởi trái vụ; Tăng cường đầu tư; Khuyến nông và hướng dẫn khuyến khích áp dụng kỹ thuật mới vào sản xuất; Xây dựng chuỗi phân phối; Bổ sung và hoàn thiện một số chính sách.

Tác giả Đặng Ánh Hồng [2], nghiên cứu xây dựng và quản lý thương hiệu bưởi Đoan Hùng. Nghiên cứu đã đề xuất một số giải pháp hoàn thiện quy trình xây dựng và quản lý thương hiệu bưởi Đoan Hùng từ tuyên truyền và nâng cao nhận thức của người trồng bưởi, người bán và khách hàng, xây dựng yếu tố nhận biết thương hiệu bưởi Đoan Hùng, xây dựng hệ thống thông tin, đến các giải pháp đẩy mạnh hoạt động truyền thông.

Tác giả Phạm Thái Thủy [4], Nghiên cứu ngành hàng bưởi quả Đoan Hùng ở Phú Thọ. Nghiên cứu đã chỉ ra những đặc điểm chính của ngành hàng bưởi Đoan Hùng như sau: (i) qui mô diện tích sản xuất bưởi của hộ còn nhỏ, diện tích phân tán manh mún và được trồng theo hình thức xen ghép; (ii) nguồn cung ứng bưởi quả trong huyện đáp ứng được khoảng 65% lượng bưởi quả tiêu thụ trên thị trường, lượng bưởi còn lại được thu mua và vận chuyển từ vùng khác về; (iii) các kênh hàng bưởi quả Đoan Hùng là những kênh hàng ngắn, hiện tại thị trường tiêu thụ mới đến Vĩnh Phúc, Hà Nội, Hưng Yên. Đặc biệt, kênh hàng bưởi quả Đoan Hùng loại 1 chỉ tập trung ở thị trường huyện Đoan Hùng, thành phố Việt Trì và một khối lượng nhỏ ở Phú Hộ; (iv) tác nhân hộ trồng bưởi và đại lý/chủ buôn huyện đóng vai trò quan trọng nhất trong sự phát triển của ngành hàng bưởi quả Đoan Hùng.

2.2. Mô hình nghiên cứu đề xuất



Hình 1. Mô hình nghiên cứu đề xuất

Sau khi phân tích các kết quả nghiên cứu của các tác giả trong và ngoài nước về các đề tài liên quan đến giá trị thương hiệu. Nhóm nghiên cứu đề xuất mô hình nghiên cứu sau (Hình 1):

(1) Nhận biết thương hiệu: Là khả năng của khách hàng tiềm năng để công nhận và hồi tưởng lại một thương hiệu với các mức độ khác nhau: Nhớ đến ngay đầu tiên khi nói đến chủng loại sản phẩm; nhận biết không nhắc nhở; nhận biết có nhắc nhở và không nhận biết.

(2) Liên tưởng thương hiệu: là bất cứ điều gì liên kết trong bộ nhớ khách hàng về một thương hiệu. Liên tưởng thương hiệu được cấu thành từ những hình ảnh về một thương hiệu nào đó của khách hàng, hình ảnh thương hiệu được xem như là những cảm nhận về thương hiệu được phản ánh bằng liên tưởng thương hiệu tồn tại trong bộ nhớ của khách hàng.

(3) Chất lượng cảm nhận: Khách hàng cảm nhận chất lượng thương hiệu thông qua sự trải nghiệm trực tiếp với thương hiệu và những thông tin có được từ những yếu tố bên ngoài môi trường.

(4) Lòng trung thành thương hiệu: Là sự cam kết của khách hàng sẽ mua lại sản phẩm, dịch vụ ưa thích và sẽ ưu tiên tìm mua sản phẩm của một thương hiệu nào đó trong tương lai.

Giả thuyết nghiên cứu

H1: Nhận biết thương hiệu và giá trị thương hiệu buổi Đoàn Hùng có quan hệ thuận chiều

H2: Liên tưởng thương hiệu và giá trị thương hiệu buổi Đoàn Hùng có quan hệ thuận chiều

H3: Chất lượng cảm nhận và giá trị thương hiệu buổi Đoàn Hùng có quan hệ thuận chiều

H4: Lòng trung thành thương hiệu và giá trị thương hiệu buổi Đoàn Hùng có quan hệ thuận chiều.

2.3. Phương pháp nghiên cứu

Sau khi xây dựng mô hình nghiên cứu, bảng khảo sát được thiết kế với mục đích thu thập dữ liệu để đưa ra nhận định về các yếu tố ảnh hưởng đến giá trị thương hiệu buổi Đoàn Hùng từ cảm nhận của khách hàng khu vực miền Bắc. Phần chính của bảng khảo sát bao gồm 24 biến quan sát, trong đó nhóm có 4 nhân tố độc lập với 18 biến quan sát và 01 nhân tố phụ thuộc với 6 biến quan sát dùng để xác định giá trị thương hiệu buổi Đoàn Hùng. Ngoài ra còn có các yếu tố định tính

khác để xác định thông tin của khách hàng. Dữ liệu được thu thập thông qua việc sử dụng phiếu khảo sát online và trực tiếp gửi đến đối tượng khảo sát là các khách hàng đã mua và sử dụng buổi Đoàn Hùng. Nghiên cứu này sử dụng phương pháp phân tích nhân tố khám phá (EFA), nên kích cỡ mẫu bằng ít nhất 5 lần biến quan sát, Hair J.F [13]. Do vậy, với bảng hỏi có 24 biến quan sát thì số lượng mẫu cần thiết tối thiểu là 120 trở lên, thực tế thu thập được 1052 mẫu là phù hợp.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả nghiên cứu

3.1.1. Mô tả mẫu điều tra

Khảo sát được thực hiện thông qua phiếu khảo sát online và trực tiếp với 1110 người tiêu dùng buổi, trong đó có 1052 phiếu hợp lệ, 58 phiếu không hợp lệ vì cho một mức điểm duy nhất, mức độ đạt yêu cầu của phiếu khảo sát là 94,77%. Kết quả đặc điểm mẫu được phân loại như sau:

- Giới tính: Trong 1052 người trả lời, có 368 người trả lời là nam giới chiếm 35%, 684 người là nữ giới chiếm 65%.

- Độ tuổi: Trong 1052 phiếu trả lời hợp lệ có 300 người trả lời dưới 25 tuổi (29%); 496 người có độ tuổi từ 25 đến 40 tuổi (47%); và 256 người có độ tuổi trên 40 (24%).

- Thu nhập: Trong 1052 phiếu trả lời hợp lệ có 260 người trả lời có thu nhập trung bình dưới 5 triệu đồng/tháng (25%), 424 người có thu nhập trung bình từ 5 – dưới 10 triệu đồng/tháng (40%), và 368 người có thu nhập trung bình trên 10 triệu đồng/tháng (35%).

3.1.2. Kết quả phân tích

Kết quả nghiên cứu cho thấy các thành phần thang đo đều đạt độ tin cậy và đảm bảo giá trị cho phép, các yếu tố tác động đến giá trị thương hiệu bao gồm: nhận biết thương hiệu, liên tưởng thương hiệu, chất lượng cảm nhận, lòng trung thành thương hiệu vẫn được giữ nguyên so với mô hình đề xuất.

Kết quả phân tích Cronbach's Alpha cho thấy độ tin cậy của các thang đo của 4 nhân tố ban đầu đều lớn hơn 0,6. Cụ thể, hệ số Cronbach's Alpha của nhân tố: Nhận biết thương hiệu là 0,822; Liên tưởng thương hiệu là 0,728; Chất lượng cảm nhận là 0,653; Lòng trung thành thương hiệu là 0,788. Bên cạnh đó, biến phụ thuộc giá trị thương hiệu

với 6 biến quan sát cũng có hệ số Cronbach's Alpha bằng $0,883 > 0,6$. Như vậy, thang đo thiết kế trong nghiên cứu có ý nghĩa trong thống kê, đạt hệ số tin cậy cần thiết và được sử dụng trong phân tích nhân tố khám phá EFA.

Kết quả phân tích nhân tố khám phá EFA

Đối với các nhân tố ảnh hưởng (biến độc lập)

KMO = $0,750 > 0,5$ phân tích nhân tố thích hợp

Kiểm định Barlett: sig. = $0,000 < 0,05$ đạt yêu cầu. Tổng phương sai trích = $66,686\% > 50\%$ cho thấy 4 nhân tố trích ra giải thích được 66,69% sự biến thiên của dữ liệu.

Eigenvalues = $1,197 > 1$, dừng lại ở nhân tố thứ 4, giữ nguyên số nhân tố ban đầu.

Kết luận về EFA

Sau khi tiến hành phân tích nhân tố khám phá, cho thấy có 4 nhóm nhân tố độc lập với 18 biến quan sát, các nhóm nhân tố này sẽ được tiếp tục đưa vào nghiên cứu.

Như vậy so với mô hình ban đầu, sau khi tiến hành phân tích nhân tố thì mô hình mới không có sự thay đổi biến độc lập so với ban đầu, chỉ có thay đổi thứ tự sắp xếp giữa các thang đo và các biến quan sát.

Kết quả phân tích tương quan cho thấy biến phụ thuộc có tương quan dương chặt chẽ với các biến độc lập (đều có $r > 0,1$ và $\text{sig.} < 0,05$). Do đó, 4 biến độc lập đều đủ điều kiện để tiếp tục đưa vào phân tích hồi quy.

Kết quả phân tích hồi quy cho hệ số xác định bội (R square) bằng $0,570$ và hệ số xác định bội hiệu chỉnh (Adjusted R square) bằng $0,558$, như vậy mô hình giải thích được $55,8\%$ ảnh hưởng của các yếu tố đến giá trị thương hiệu bưởi Đoan Hùng từ cảm nhận của khách hàng khu vực miền Bắc. Kết quả này là phù hợp vì hệ số xác định bội hiệu chỉnh lớn hơn $0,5$.

Sau khi phân tích mô hình hồi quy có dạng:
Giá trị thương hiệu = 0,454 Nhận biết thương hiệu + 0,183 Liên tưởng thương hiệu + 0,291 Chất lượng cảm nhận + 0,078 Lòng trung thành

3.2. Thảo luận

Dựa trên kết quả nghiên cứu và kiểm định các giả thuyết nghiên cứu có kết quả như sau:

H1: *Nhận biết thương hiệu và giá trị thương hiệu bưởi Đoan Hùng có quan hệ thuận chiều (+)*

– *Chấp nhận*

H2: *Liên tưởng thương hiệu và giá trị thương hiệu bưởi Đoan Hùng có quan hệ thuận chiều (+)*

– *Chấp nhận.*

H3: *Chất lượng cảm nhận và giá trị thương hiệu bưởi Đoan Hùng có quan hệ thuận chiều (+)*

– *Chấp nhận.*

H4: *Lòng trung thành thương hiệu và giá trị thương hiệu bưởi Đoan Hùng có quan hệ thuận chiều (+) – Chấp nhận.*

Từ kết quả trên, nhóm tác giả đề xuất một số khuyến nghị nhằm gia tăng giá trị thương hiệu bưởi Đoan Hùng, cụ thể:

Thứ nhất, gia tăng mức độ nhận biết thương hiệu bưởi Đoan Hùng thông qua việc dán tem, nhãn bao bì lên sản phẩm, qua các cửa hàng giới thiệu sản phẩm, tham gia hội chợ và các hoạt động cộng đồng, kết hợp giữa các cơ quan ban ngành, hiệp hội, nhà sản xuất để xây dựng các clip, phóng sự chuyên đề nhằm cung cấp thông tin quảng bá thương hiệu trên các phương tiện truyền thông phổ biến hiện nay như đài truyền hình, đài phát thanh, website uy tín trong nước cũng như quốc tế, đặc biệt là sử dụng các công cụ, kênh truyền thông trực tuyến như website bán hàng, Google, facebook, tiktok, ... để mức độ bao phủ của thương hiệu bưởi Đoan Hùng được mở rộng

Thứ hai, Thực hiện kiểm soát chất lượng sản phẩm ngay từ khâu gieo trồng, chăm bón, thu hoạch và bảo quản. Thường xuyên mở các lớp tập huấn cho các hộ trồng bưởi về quy trình sản xuất theo tiêu chuẩn VietGAP, GlobalGAP. Tích cực học hỏi kinh nghiệm của các địa phương, các nước xuất khẩu bưởi hiện nay.

Thứ ba, Đồng bộ hoá chất lượng sản phẩm mang thương hiệu bưởi Đoan Hùng nhằm gia tăng mức độ trung thành của khách hàng. Muốn vậy các sản phẩm đầu ra từ các hộ nông dân, hợp tác xã, doanh nghiệp cần phải được các cơ quan ban ngành liên quan kiểm soát và cấp chứng nhận chất lượng khi đưa ra thị trường

Thứ 4, Cần có sự phối hợp chặt chẽ giữa chính quyền địa phương, các sở ban ngành, các hiệp hội và hộ trồng bưởi trong xây dựng, quảng bá và phát triển thương hiệu bưởi Đoan Hùng.

4. KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu cho thấy có 4 nhóm yếu tố ảnh hưởng đến giá trị thương hiệu bưởi Đoan

Hùng. Cụ thể, Nhận biết thương hiệu là yếu tố có ảnh hưởng mạnh nhất, thứ hai là Chất lượng cảm nhận, thứ ba là Liên tưởng thương hiệu và cuối cùng là Lòng trung thành. Cả 4 nhóm yếu tố trên đều có ảnh hưởng thuận chiều với giá trị cảm nhận của khách hàng về bưởi Đoan Hùng. Để gia tăng giá trị thương hiệu bưởi Đoan Hùng trong tâm trí khách hàng, bên cạnh sự nỗ lực của các hộ trồng bưởi, các hợp tác xã, hội nông dân, rất cần sự chung tay góp sức của chính quyền địa phương, các sở ban ngành chuyên môn và các đoàn thể.

Tài liệu tham khảo

1. Lê Tấn Bửu và Lê Đăng Lãng (2014), “Mối quan hệ giữa các thành phần giá trị thương hiệu vàng: Nghiên cứu trường hợp SJC”, *Tạp chí Kinh tế phát triển*, số 279, tr.108-126.
2. Đặng Ánh Hồng (2012), “Xây dựng và quản lý thương hiệu bưởi Đoan Hùng”, *Luận văn thạc sĩ kinh tế*, trường Đại học Kinh tế và QTKD - ĐH Thái Nguyên.
3. Nguyễn Đình Thọ, Nguyễn Thị Mai Trang (2002), “Nghiên cứu các thành phần của giá trị thương hiệu và đo lường chúng trong thị trường hàng tiêu dùng Việt Nam”, *Đề tài nghiên cứu khoa học cấp Bộ*, B2002-22-33, Trường Đại học Kinh tế TP.HCM.
4. Phạm Thái Thuỷ (2008), “Nghiên cứu ngành hàng bưởi quả Đoan Hùng ở tỉnh Phú Thọ”, *Luận văn thạc sĩ kinh tế*, Trường Đại học Nông nghiệp.
5. Hoàng Trọng và Chu Nguyễn Mộng Ngọc (2008), *Phân tích dữ liệu nghiên cứu với SPSS*, Nhà xuất bản Hồng Đức.
6. Lê Hoàn Tri (2019), “Nghiên cứu các nhân tố tác động đến giá trị thương hiệu Bưởi da xanh hương Miền Tây tỉnh Bến Tre”, *Luận văn thạc sĩ kinh tế*, Trường Đại học Kinh tế Thành phố Hồ Chí Minh.
7. Phạm Anh Tuấn (2014), “Giải pháp chủ yếu nhằm nâng cao hiệu quả sản xuất, tiêu thụ bưởi tại huyện Đoan Hùng tỉnh Phú Thọ”, *Luận văn thạc sĩ kinh tế*, Trường Đại học Lâm Nghiệp.
8. Nguyễn Văn Sĩ và Nguyễn Việt Bằng (2016), “Tài sản thương hiệu Thanh long Bình Thuận: Tiếp cận dưới góc độ người tiêu dùng”, *Tạp chí Phát triển Kinh tế*, tập 27(9), 73-101.
9. Aaker, D. A. (1991), *Managing brand equity, capitalizing on the value of brand name*, Free Press, New York.
10. Davis, S. & D. Douglas (1995), “Holistic Approach to Brand Equity Management”, *Marketing News*, 29(2): 4-5.
11. Keller, Kevin Lane (1993), “Conceptualizing, measuring, and managing customer- based brand equity”, *Journal of Marketing*, 1, 1-22.
12. Kim, Hong-bum, Woo Gon Kim, and Jeong A. An. (2003), “The effect of consumer- based brand equity on firms’ financial performance”, *Journal of consumer marketing*, 20(4), 335-351.
13. Hair J.F., Tatham R.L., Anderson R.E. and Black W. (1998), *Multivariate Data Analysis, 5th Edition*, New Jersey: Prentice-Hall, Inc.
14. Lassar W., Mittal B & Sharma A (1995), “Measuring customer – based brand equity”, *Journal of Consumer Marketing*, 12 (4): 11-9.

Một số hình ảnh hoạt động khoa học & công nghệ



Thẩm định đề án mở ngành Hóa học trình độ thạc sĩ



Chương trình giới thiệu kỳ thực tập tại công ty CP SX&KD Vinfast



Thầy và trò khoa Cơ khí – Ô tô nghiên cứu khoa học



Thầy và trò khoa Điện nghiên cứu khoa học



Giảng viên khoa Kinh tế seminar đề tài khoa học



Trao giải sinh viên nghiên cứu khoa học



Seminar ứng dụng công nghệ thông tin và chuyển đổi số



Trung tâm Thông tin Thư viện – Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì

Một số hình ảnh hoạt động khoa học & công nghệ



Khai mạc bảo vệ luận văn thạc sĩ ngành Kỹ thuật hóa học – Khóa 3



Sinh viên khoa Cơ khí – Ô tô báo cáo đề tài nghiên cứu khoa học năm 2024



Giảng viên khoa Điện seminar đề tài khoa học



Hội thi sáng tạo khoa học kỹ thuật sinh viên năm 2024



Hội nghị khoa học sinh viên năm 2024



Thầy và trò ngành Hóa học nghiên cứu khoa học



Diễn đàn nâng cao năng lực nghiên cứu khoa học cho sinh viên đất tỏ



Trao giải cuộc thi Olympic tin học sinh viên