

CHẾ TẠO BÊ TÔNG TỰ HỒI PHỤC TỪ NẤM

Nhiều phương pháp biến đổi vật liệu đã được các nhà khoa học nghiên cứu nhằm tạo ra một loại bê tông mới có khả năng tự hồi phục, trong đó các kỹ thuật vi sinh được ưa chuộng nhất nhờ tính an toàn, tự nhiên, bền vững và không gây ô nhiễm môi trường. Tuy nhiên, việc sử dụng và đưa vi khuẩn vào bên trong bê tông vẫn còn nhiều hạn chế vì sự phức tạp của môi trường nuôi cấy, chi phí cao cũng như nguy cơ thải ra một lượng nitơ vào môi trường. Gần đây, nhóm nghiên cứu thuộc Chương trình khoa học và kỹ thuật vật liệu (Đại học Binghamton, New York, Hoa Kỳ) do GS Congrui Jin đứng đầu đã thực hiện khảo sát tác động khoáng hóa của nhiều loại nấm khác nhau trong bê tông, từ đó đề nghị sử dụng nấm *Trichoderma reesei* như một giải pháp hữu hiệu và đơn giản trong việc chế tạo vật liệu bê tông tự hồi phục.

Bê tông tự hồi phục

Trong các công trình hạ tầng cơ bản, bê tông thường xuyên phải chịu tải lớn, vì vậy dễ sinh ra nứt, từ đó dẫn đến tình trạng suy thoái nghiêm trọng tính chất cơ lý theo thời gian [1]. Để khắc phục vấn đề này, nhiều nhà khoa học đã tập trung nghiên cứu các loại bê tông có khả năng tự hồi phục những vết nứt nội tại với giá thành thấp và ít tốn công lao động. Cho đến thời điểm hiện tại, khả năng tự hồi phục của bê tông được ghi nhận có thể đạt được thông qua ba con đường [2, 3]: Hồi phục tự sinh, sử dụng vật liệu polymer đóng gói và sản xuất vi sinh học CaCO_3 .

Đối với con đường hồi phục tự sinh, các vết nứt sẽ được làm đầy một cách tự nhiên thông qua quá trình hydrat hóa các hạt xi măng và quá trình carbon hóa $\text{Ca}(\text{OH})_2$ hòa tan nhờ khí quyển chứa CO_2 [2]. Tuy nhiên phương pháp này chỉ có thể ứng dụng hiệu quả đối với các vết nứt nhỏ (đường kính dưới 0,2 mm) và cần sự hiện diện của nước hoặc phải bổ sung nước trong quá trình hồi phục [4]. Ở phương pháp thứ hai, tác nhân hồi phục sẽ được đóng gói bởi vật liệu polymer và được đưa vào thành phần phối liệu của bê tông ngay trước thời điểm hình thành bê tông. Khi bê tông bị nứt, dưới ứng suất của hệ, vật liệu polymer sẽ được kích hoạt, vỡ ra và giải phóng tác nhân hồi phục dưới dạng bột xốp. Mặc dù vậy, hóa chất tiết ra từ các viên thể bao đóng gói có thể biểu hiện rất khác nhau trong những môi trường thành phần bê tông khác nhau. Thậm chí trong vài trường hợp, việc giải phóng các tác nhân phục hồi này còn mở rộng và lan truyền các vết nứt trong cấu

trúc bê tông [5].

Do những giới hạn trên, các nhà khoa học đang dần hướng sự quan tâm tới giải pháp thứ ba, sử dụng vi sinh để sản xuất CaCO_3 nhằm phục hồi bê tông bị thương tổn. Đây là giải pháp vừa an toàn, tự nhiên, vừa bền vững và không gây ô nhiễm môi trường [4, 6]. Kỹ thuật sửa chữa này dựa trên các quá trình khoáng hóa sinh học, có khả năng chuyển hóa một nguồn canxi nào đó hiện hữu thành CaCO_3 , chất làm đầy phù hợp nhất đối với bê tông nhờ khả năng tương hợp rất cao của CaCO_3 đối với các thành phần xi măng của bê tông. Đặc biệt, phương pháp vi sinh học này còn tỏ ra vượt trội so với hai giải pháp trước đó nhờ khả năng làm đầy hữu hiệu những vết nứt vi mô, cho phép tạo ra liên kết bền vững giữa chất làm đầy và vết nứt, đồng thời tạo thuận lợi cho quá trình giảm nở nhiệt của vật liệu [7].

Nghiên cứu gần đây cho thấy, một số vi khuẩn loại ureolytic như *Bacillus sphaericus* và *B. pasteurii* có khả năng gây kết tủa CaCO_3 thông qua quá trình thủy giải urea, vì vậy có thể được sử dụng như một công cụ hiệu quả để phục hồi vết nứt [8, 9]. Tuy nhiên, để mỗi ion carbonate được tạo ra, 2 ion ammonium phải được hình thành, dẫn đến nguy cơ thải ra một lượng thừa nitơ vào môi trường. Để khắc phục hạn chế này, Jonkers và các đồng nghiệp đã đề nghị sử dụng quá trình trao đổi chất để chuyển hóa hợp chất hữu cơ thành CaCO_3 [10]. Cụ thể, các thành phần acid hữu cơ trong vi khuẩn có thể bị oxy hóa trong không khí để hình thành CO_2 . Khí CO_2 trong môi trường kiềm sẽ dễ dàng chuyển hóa thành ion carbonate. Khi đó, với sự hiện diện của

một nguồn canxi, ion carbonat sẽ tạo thành CaCO_3 kết tủa. Vấn đề của cách thức này là phải sử dụng một lượng lớn nguồn canxi, vốn có nguy cơ tạo ra rất nhiều muối trong thành phần bê tông [11], vì vậy vẫn chưa tỏ ra phù hợp với nhu cầu thực tế.

Ứng dụng nấm trong chế tạo bê tông tự hồi phục

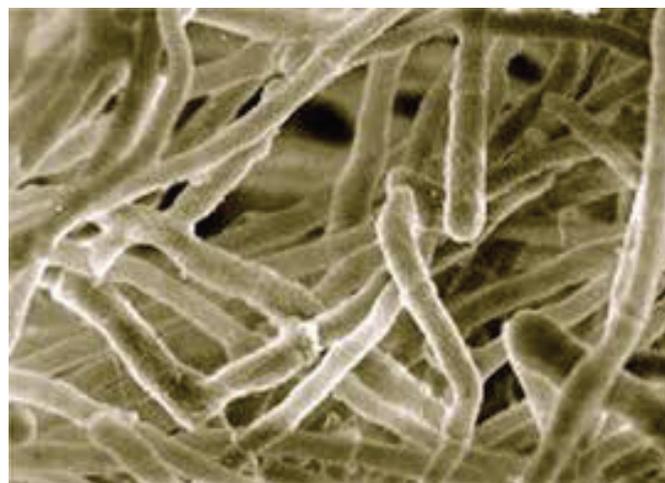
Trong khi khái niệm "vi sinh vật" đề cập đến một phạm trù rộng lớn các cá thể sinh học, hầu hết các nghiên cứu trên bê tông tự hồi phục chỉ tập trung vào vi khuẩn [7]. Dĩ nhiên, việc sử dụng vi khuẩn đem lại khá nhiều ưu điểm, chẳng hạn dễ dàng nuôi cấy và thao tác trong phòng thí nghiệm, một số loại vi khuẩn tỏ ra vô hại với con người. Hơn nữa, việc thu thập và cô lập vi khuẩn không quá phức tạp. Tuy nhiên, vi khuẩn thường không đủ sức đề kháng để tồn tại trong những môi trường có hại như bê tông với pH cao, nhiệt độ thay đổi và độ ẩm thấp. Chính vì vậy, cho đến thời điểm hiện tại, có rất ít thành công được báo cáo đối với việc sử dụng vi khuẩn để tạo ra bê tông có khả năng hồi phục trong thời gian dài. Ngoài ra, đứng dưới quan điểm kinh tế, việc sản xuất bê tông tự hồi phục nhờ vi khuẩn thường đẩy giá thành lên cao do những yêu cầu khắt khe về điều kiện vô trùng trong quá trình nuôi cấy, khiến cho giải pháp này vẫn chưa được áp dụng rộng rãi [12].

Đứng trước thách thức trên, một vài nghiên cứu đã thử đề nghị sử dụng các loại vi sinh vật khác có khả năng xúc tác cho phản ứng kết tủa khoáng canxi nhằm tạo ra tính chất tự hồi phục cho bê tông. Trong những nghiên cứu này, vi khuẩn được thay thế bằng nấm để thúc đẩy quá trình kết tủa khoáng canxi trên các vết nứt bên trong cấu trúc bê tông. Nấm được xem là nhóm sinh vật nhân thực phổ biến trên trái đất (chỉ sau côn trùng), với mức độ đa dạng ước tính lên đến 3 triệu loài [13]. Trước đây, nấm là đối tượng nghiên cứu chủ yếu cho các quá trình phân hủy vật chất hữu cơ. Mối quan hệ giữa chúng đối với các vật chất vô cơ thường liên quan đến quá trình cộng sinh của nấm mốc, vốn có thể tạo ra các loại khoáng chất dinh dưỡng. Đối với đối tượng bê tông tự hồi phục, việc sử dụng nấm dựa trên 3 giả thuyết. *Thứ nhất*, một số nấm có thể thích nghi rất tốt trong môi trường khắc nghiệt của bê tông như độ kiềm cao, độ ẩm thấp, hạn chế oxy và dinh dưỡng [14]. *Thứ hai*, một số loài nấm đã được chứng minh có thể thúc đẩy quá trình khoáng hóa canxi trong môi trường khắc nghiệt của bê tông [15]. *Cuối cùng*,

đối với việc vá các vết nứt sinh học, nấm thậm chí còn tỏ ra hiệu quả hơn vi khuẩn [16]. Chính vì vậy, gần đây, nhóm nghiên cứu thuộc Chương trình khoa học và kỹ thuật vật liệu (Đại học Binghamton, New York, Hoa Kỳ) do GS Congrui Jin đứng đầu, đã thực hiện khảo sát việc ứng dụng các loại nấm khác nhau để chế tạo vật liệu bê tông tự hồi phục [17]. Thực tế, một số loại nấm đã được nghiên cứu về khả năng thúc đẩy quá trình khoáng hóa canxi, nhưng chưa có loại nấm nào được khảo sát cụ thể trong vật liệu bê tông. Do đó, nghiên cứu của GS Congrui Jin có thể được xem là nghiên cứu đầu tiên về lĩnh vực này.

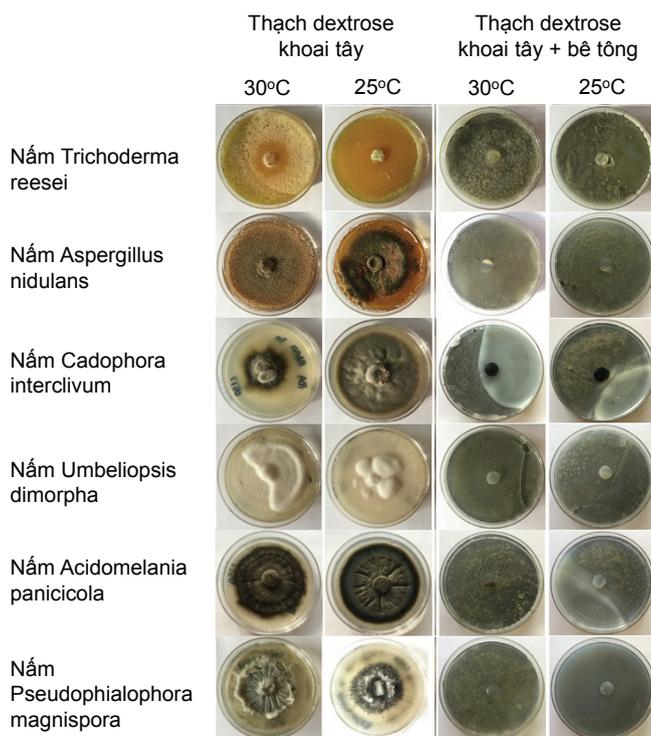
Cơ chế thúc đẩy quá trình khoáng hóa canxi của nấm

Trong nghiên cứu của GS Congrui Jin, 6 loại nấm khác nhau lần lượt được thử nghiệm, bao gồm *Trichoderma reesei* (ATCC13631, hình 1), *Aspergillus nidulans* (ATCC38163), *Cadophora interclivum* (BAG4), *Umbeliopsis dimorpha* (PP16-P60), *Acidomelania panicicola* (8D) và *Pseudophialophora magnispora* (CM14-RG38). Các loại nấm này được nuôi cấy trong thạch dextrose khoai tây, vốn là môi trường dinh dưỡng giàu carbohydrate có thể kích thích sự tăng trưởng của hầu hết mọi loại nấm. Sau đó, môi trường bê tông được chuẩn bị bằng cách sử dụng xi măng Portland hòa trộn với cát đã được chuẩn hóa và nước theo tỷ lệ khối lượng nước/xi măng là 0,5 và cát/xi măng là 3. Hỗn hợp hồ xi măng này sẽ được rót vào các đĩa Petri 9 ml chứa nấm nuôi cấy ở điều kiện độ ẩm 100% và nhiệt độ 30°C rồi được ủ trong 7 ngày để nấm phát triển.



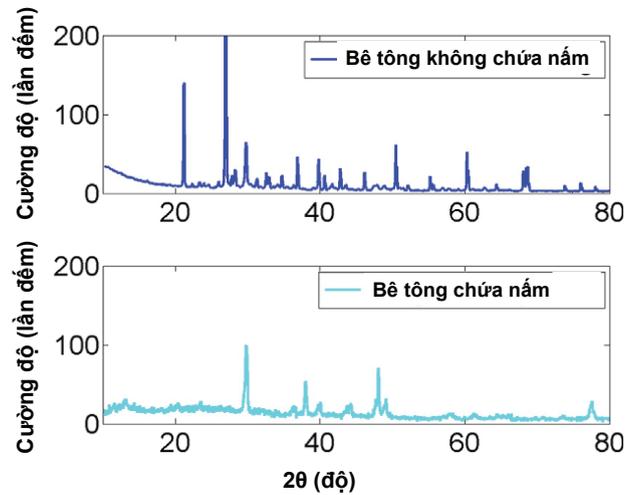
Hình 1. Ảnh kính hiển vi của nấm *Trichoderma reesei*.

Hình 2 thể hiện khả năng tăng trưởng của các loại nấm khác nhau trong môi trường nuôi cấy và trong môi trường bê tông. Cả 6 chủng nấm đều có sự tăng trưởng nhất định trong thạch dextrose khoai tây, tuy nhiên, duy nhất nấm *T. reesei* có thể phát triển trong môi trường bê tông, với tốc độ tăng trưởng đạt 2,6 mm/ngày. Một điểm cũng cần lưu ý là sự phát triển này chỉ diễn ra ở 30°C. Khi nhiệt độ ủ giảm xuống còn 25°C, nấm *T. reesei* gần như không phát triển. Như vậy trong 6 loại nấm, chỉ có *T. reesei* tỏ ra phù hợp cho mục đích chế tạo bê tông tự hồi phục.



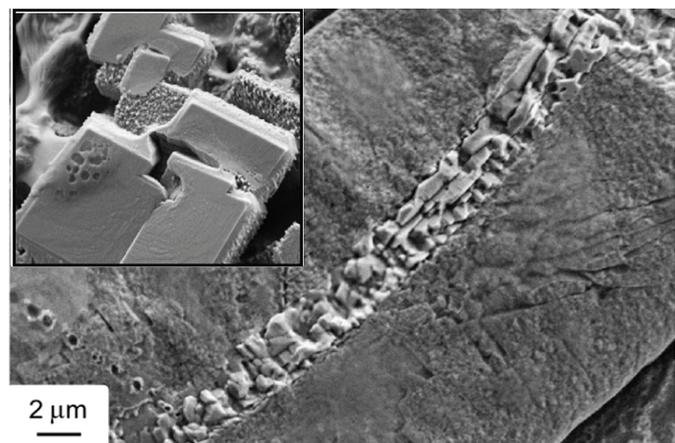
Hình 2. Quá trình nảy mầm và phát triển của các loại nấm trong thạch dextrose khoai tây không có/có bê tông ở những nhiệt độ khác nhau.

Hình 3 so sánh giản đồ nhiễu xạ tia X của hai mẫu bê tông có và không có nấm *T. reesei*. Mẫu bê tông không chứa nấm cho thấy hai pha tồn tại chủ yếu là quartz và calcite, trong đó quartz chiếm hàm lượng nhiều hơn. Ngược lại, mẫu bê tông chứa *T. reesei* gần như chỉ thể hiện pha calcite (pha khoáng chất của CaCO_3) với một peak có cường độ cao rất rõ ràng ở khoảng $2\theta = 30^\circ$ cho thấy mức độ tinh thể hóa cao của calcite trong mẫu. Kết quả này nhiều khả năng chứng tỏ *T. reesei* thật sự đã thúc đẩy quá trình kết tủa carbonate hóa canxi trong bê tông.

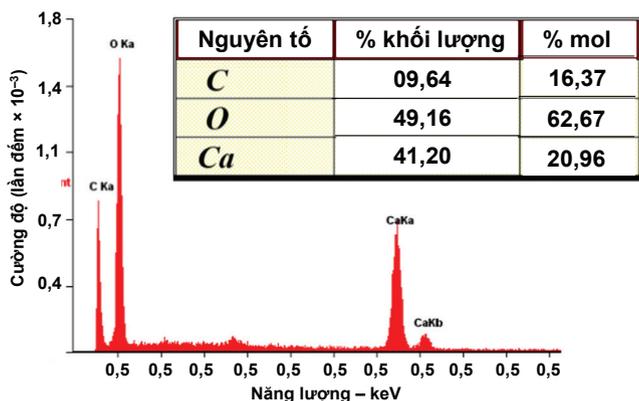


Hình 3. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu bê tông không có/có nấm *T. reesei*.

Ảnh kính hiển vi điện tử quét (hình 4) tiếp tục đưa ra bằng chứng về khả năng tự hồi phục của bê tông trong môi trường nấm *T. reesei*. Có thể nhận thấy rõ ràng sự hiện diện của các tinh thể khoáng chất dạng hình khối nhỏ đang phát triển tại các khe nứt với bề rộng 2-3 μm của khối bê tông. Ngoài ra, bề mặt các khoáng tinh thể này (hình 4, ảnh góc trên) vẫn còn chứa các vết mầm tinh thể hình dây màu trắng, được giả định nằm ngay tại các vị trí mà bào tử nấm đã chiếm trước đó. Điều này cho thấy nấm *T. reesei* có vai trò như những trung tâm tạo mầm trong suốt quá trình khoáng hóa kết tủa. Kỹ thuật phổ tán sắc năng lượng tia X (hình 5) cũng chứng tỏ các tinh thể khoáng chất mới hình thành này được cấu tạo bởi Ca, C và O với tỷ lệ nguyên tử phù hợp với CaCO_3 .



Hình 4. Ảnh kính hiển vi điện tử quét của khối bê tông có chứa nấm *T. reesei*.



Hình 5. Phổ tán sắc năng lượng tia X của các tinh thể khoáng chất được hình thành trong vết nứt của khối bê tông.

Những kết quả trên còn cho thấy, khi được đặt vào khối bê tông cùng với chất dinh dưỡng phù hợp, nấm *T. reesei* không chỉ chống lại được ứng suất bên trong cấu trúc vật liệu xây dựng mà còn chịu được môi trường khắc nghiệt có độ pH cao. Vào thời điểm các vết nứt xuất hiện, hơi nước và khí oxy sẽ xâm nhập vào bên trong. Lúc này, những bào tử nấm ngủ yên sẽ nảy mầm, phát triển và kết tủa CaCO_3 nhằm làm đầy các vết nứt. Đến khi các vết nứt đã được vá hoàn toàn, oxy và nước không thể xâm nhập vào, các cá thể nấm sẽ quay trở lại dạng bào tử, chờ đến khi vết nứt quay trở lại, chúng sẽ tiếp tục đóng vai trò là tác nhân hồi phục bê tông.

Như vậy, việc sử dụng nấm *T. reesei* cho bê tông tự hồi phục cho thấy nhiều ưu điểm nổi bật so với các phương pháp trước đó, khi vừa có khả năng khoáng hóa hữu hiệu bên trong bê tông, vừa tỏ ra an toàn trong quá trình sử dụng, không gây độc hại đối với môi trường, không cần bổ sung canxi... Thông qua nghiên cứu trên, GS Congrui Jin và các cộng sự đã mở ra một hướng nghiên cứu mới về vật liệu xây dựng tự hồi phục, hứa hẹn có thể ứng dụng hiệu quả trong tương lai.

Lê Tiến Khoa (tổng hợp)

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] A.M. Neville (1996), *Properties of concrete*, Pearson Higher Education, New Jersey.
 [2] C. Edvardsen (1999), "Water permeability and autogenous healing of cracks in concrete", *ACI Mater. J.*, **96**, pp.448-454.
 [3] S. Sangadji, E. Schlangen (2013), "Mimicking bone healing process to self-repair concrete structure novel approach using porous network concrete", *Procedia Eng.*, **54**, pp.315-326.
 [4] K. Van Tittelboom, N. De Belie, W. De Muynck, W. Verstraete

(2010), "Use of bacteria to repair cracks in concrete", *Cem. Concr. Res.*, **40**, pp.157-166.

[5] C. Dry (1994), "Matrix cracking repair and filling using active and passive modes for smart timed release of chemicals from fibers into cement matrices", *Smart Mater. Struct.*, **3**, pp.118-123.

[6] W. De Muynck, N. De Belie, W. Verstraete (2010), "Microbial carbonate precipitation improves the durability of cementitious materials: a review", *Ecol. Eng.*, **36**, pp.118-136.

[7] M. Seifan, A. Samani, A. Berenjian (2016), "Bioconcrete: next generation of selfhealing concrete", *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **100**, pp.2591-2602.

[8] S. Stocks-Fischer, J.K. Galinat, S.S. Bang (1999), "Microbiological precipitation of CaCO_3 ", *Soil Biol. Biochem.*, **31**, pp.1563-1571 .

[9] J. Dick, W. De Windt, B. De Graef, H. Saveyn, P. Van der Meer, N. De Belie, W. Verstraete (2006), "Bio-deposition of a calcium carbonate layer on degraded limestone by *Bacillus* species", *Biodegradation*, **17**, pp.357-367.

[10] H.M. Jonkers (2011), "Bacteria-based self-healing concrete", *Heron*, **56**, pp.1-12.

[11] M.B. Burbank, T.J. Weaver, T.L. Green, B. Williams, R.L. Crawford (2011), "Precipitation of calcite by indigenous microorganisms to strengthen liquefiable soils", *Geomicrobiol. J.*, **28**, pp.301-312.

[12] F. Silva, N. Boon, N. De Belie, W. Verstraete (2015), "Industrial application of biological self-healing concrete: challenges and economical feasibility", *J. Commer. Biotechnol.*, **21**, pp.31-38.

[13] D.L. Hawksworth (2012), "Global species numbers of fungi: are tropical studies and molecular approaches contributing to a more robust approach?", *Biodivers. Conserv.*, **21**, pp.2245-2433.

[14] K. Sterflinger, D. Tesei, K. Zakharova (2012), "Fungi in hot and cold deserts with particular reference to microcolonial fungi", *Fungal Ecol.*, **5**, pp.453-462.

[15] E.P. Burford, S. Hillier, G.M. Gadd (2006), "Biomining of fungal hyphae with calcite (CaCO_3) and calcium oxalate mono- and dihydrate in carboniferous limestone microcosms", *Geomicrobiol. J.*, **23**, pp.599-611.

[16] C. Roncero (2002), "The genetic complexity of chitin synthesis in fungi", *Curr. Genet.*, **41**, pp.367-378.

[17] J. Luo, X. Chen, J. Crump, H. Zhou, D.G. Davies, G. Zhou, N. Zhang, C. Jin (2018), "Interactions of fungi with concrete: significant importance for bio-based self-healing concrete", *Constr. Build. Mater.*, **164**, pp.275-285.