

BIẾN ĐỔI CẤU TRÚC MỠ CÁ TRA, CÁ BASA VÀ DẦU ĂN ĐÃ QUA SỬ DỤNG, ỨNG DỤNG TRONG TỔNG HỢP MỠ BÔI TRƠN SINH HỌC

Luu Thị Kiều Oanh¹, Trần Thanh Thảo¹ và Bùi Thị Bửu Huệ¹

ABSTRACT

Through a base induced *transesterification* between catfish fat triglycerides with 2-ethylhexanol and subsequent epoxidation using HCOOH/H₂O₂ system, a type of lubricating oil component has been prepared. In addition, acid catalyzed hydroxyphenylation of the C=C bonds of catfish fatty acid side chains has led to the formation of the phenolated fatty acid methyl esters. Introduction of the phenol moiety into fatty acid side chains was anticipated to help improve thermal and oxidative stabilities of the produced lubricating base stock. These two lubricating oils were then formulated with lithium soaps of catfish or KFC waste cooking oil fatty acids to afford lubricating greases. These kinds of greases proved to have low corrosive property and high resistance to heat (dropping point up to 156°C).

Keywords: biolubricants, greases, biodegradability, fatty acid, vegetable oils

Title: Structural modification of catfish fat for the synthesis of biolubricating greases

TÓM TẮT

Bằng phản ứng trao đổi ester giữa triglyceride có trong mỡ cá tra, cá basa với 2-ethylhexanol và phản ứng epoxy hóa sử dụng hệ HCOOH/H₂O₂, một loại dầu bôi trơn gốc đã được tổng hợp. Thêm vào đó, bằng phản ứng alkyl hóa xúc tác acid, các vị trí C=C trên khung sườn của các acid béo có trong mỡ cá đã được hydroxyphenyl hóa thành công tạo ra một loại dầu bôi trơn gốc. Sự hiện diện của các gốc phenol trong cấu trúc của các acid béo được tiên đoán giúp cải thiện độ bền nhiệt và bền oxy hóa của sản phẩm dầu bôi trơn gốc. Phối trộn hai loại dầu bôi trơn gốc tổng hợp được với muối lithium của các acid béo tổng hợp từ mỡ cá tra, cá basa và dầu phế thải KFC thu được các sản phẩm mỡ bôi trơn tương ứng. Các sản phẩm mỡ bôi trơn này có tính ăn mòn thấp và độ chịu nhiệt cao (nhiệt độ chảy giọt đạt đến 156°C).

Từ khóa: chất bôi trơn sinh học, sáp bôi trơn, tính phân hủy sinh học, acid béo, dầu thực vật

1 ĐẶT VẤN ĐỀ

Hiện nay con người đang phải đối mặt với tình trạng cạn kiệt nguồn nguyên liệu hóa thạch và thảm họa ô nhiễm môi trường liên quan đến việc sử dụng nguồn nguyên liệu này. Để giải quyết những vấn đề này, các nhà khoa học đã đưa ra rất nhiều giải pháp khác nhau, trong đó giải pháp sử dụng nguồn nguyên liệu có khả năng tái tạo như dầu thực vật, mỡ động vật để tổng hợp các sản phẩm có khả năng phân hủy sinh học là một trong những giải pháp khả thi và có triển vọng nhất.

Mỡ bôi trơn (sáp bôi trơn, chất bôi trơn, lubricating greases) cũng như các vật liệu bôi trơn khác có ý nghĩa rất quan trọng trong đời sống. Chúng có tác dụng nâng

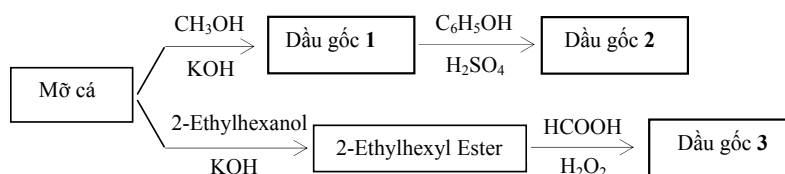
¹ Bộ môn Hóa học, Khoa Khoa Học Tự Nhiên, Trường Đại học Cần Thơ

cao hiệu quả sử dụng, độ tin cậy và tuổi thọ của các máy móc, động cơ... Thành phần chính của các loại mỡ bôi trơn thông thường bao gồm dầu khoáng và một chất làm đặc, thường là muối của các acid béo. Ngoài ra, một số loại phụ gia thích hợp có thể được thêm vào để cải thiện các đặc tính vốn có hoặc để làm cho mỡ bôi trơn có thêm các đặc tính mới cần thiết (C.Kajdas, 1993). Tuy nhiên, do khả năng tự phân hủy của dầu khoáng rất thấp nên ngày càng có khuynh hướng sử dụng các loại ester tổng hợp, dầu thực vật hoặc mỡ động vật có khả năng phân hủy tốt hơn để tổng hợp mỡ bôi trơn (Ortansa Florea *et al.*, 2000).

Đồng bằng sông Cửu Long (ĐBSCL) là khu vực sản xuất cá tra, cá basa lớn nhất nước. Lượng cá tra, cá basa hằng năm tiêu thụ khoảng 400.000 tấn với lượng mỡ thừa khoảng 60.000 tấn. Bên cạnh đó, một lượng rất lớn dầu ăn đã qua sử dụng trong công nghệ chế biến thực phẩm, đặc biệt từ hệ thống KFC, cũng là một mối quan ngại không nhỏ cho môi trường hiện nay. Các loại dầu mỡ phế phẩm này có thể tận dụng làm nguồn nguyên liệu để tổng hợp mỡ bôi trơn có khả năng tự phân hủy sinh học cao, không gây tác động xấu đến môi trường. Và đây cũng chính là hướng nghiên cứu đầy triển vọng của Việt Nam nói chung và của ĐBSCL nói riêng. Bài báo này trình bày những kết quả nghiên cứu nhằm biến đổi cấu trúc của thành phần acid béo có trong mỡ cá tra, cá basa và dầu ăn phế thải KFC ứng dụng trong tổng hợp mỡ bôi trơn sinh học.

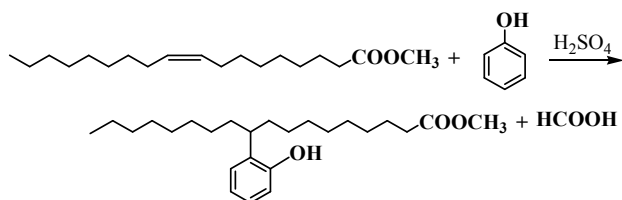
2 PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Mỡ bôi trơn được tạo thành từ 3 hợp phần chính là dầu bôi trơn gốc, chất làm đặc và phụ gia. Trong nghiên cứu này, ba loại dầu bôi trơn gốc đã được tổng hợp từ mỡ cá tra, cá basa như được trình bày trong Sơ đồ 1.



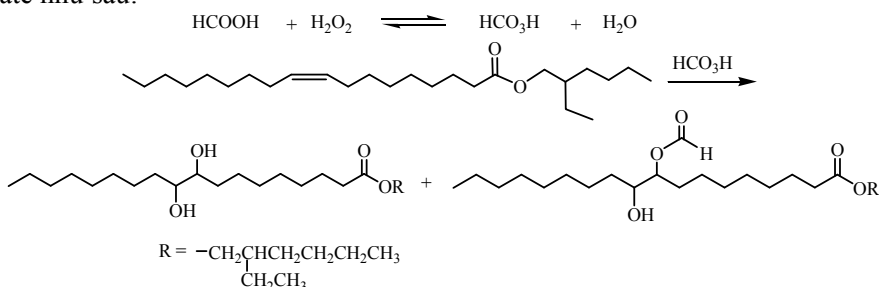
Sơ đồ 1: Tổng hợp dầu bôi trơn gốc từ mỡ cá tra, cá basa

Dầu gốc 1 được tổng hợp bằng phản ứng transester hóa triglyceride có trong mỡ cá với methanol xúc tác KOH (Trần Kiều Oanh, 2008). Nhằm cải thiện độ bền nhiệt cũng như độ bền oxy hóa của sản phẩm mỡ bôi trơn (C.Kajdas, 1993), Dầu gốc 1 tiếp tục được thực hiện phản ứng alkyl hóa Friedel-Crafts với phenol sử dụng xúc tác H_2SO_4 đậm đặc thu được Dầu gốc 2. Các yếu tố như tỉ lệ mol giữa methyl ester và phenol, lượng xúc tác H_2SO_4 sử dụng, thời gian phản ứng và nhiệt độ phản ứng đều có ảnh hưởng đến hiệu suất của phản ứng nên được tập trung nghiên cứu. Phương trình phản ứng phenol hóa khung sườn carbon được minh họa trên khung sườn methyl ester của acid oleic, một trong những loại acid béo chủ yếu có trong mỡ cá, được trình bày trong Sơ đồ 2.



Sơ đồ 2: Phenol hóa methyl oleate

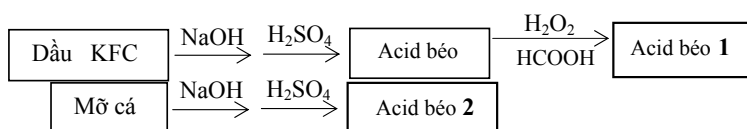
Để tổng hợp Dầu gốc **3**, acid béo tự do thu được từ mỡ cá được ester hóa với 2-ethylhexanol sử dụng H₂SO₄ làm xúc tác. Hỗn hợp sản phẩm ester thu được tiếp tục được biến đổi cấu trúc bằng phản ứng epoxy hóa–mở vòng epoxy (HCOOH/H₂O₂) các vị trí C=C trên khung sườn hydrocarbon của các acid béo chưa no (Ngô Thị Ngọc Hân, 2009). Sự gia tăng nhóm phân cực trong cấu trúc sẽ giúp làm tăng độ nhớt của dầu bôi trơn. Các phương trình phản ứng diễn ra trong quá trình epoxy hóa–mở vòng epoxy được minh họa trên khung sườn 2-ethylhexyl oleate như sau:



Sơ đồ 3: Phương trình phản ứng epoxy hóa–mở vòng epoxy của 2-ethylhexyl oleate

Tiến trình thực hiện các phản ứng được theo dõi bằng sắc ký bản mỏng (TLC). Sản phẩm được tinh chế bằng sắc ký cột silica gel. Cấu trúc sản phẩm được xác định bằng các phương pháp phổ nghiệm hiện đại như IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, DEPT.

Để tổng hợp chất làm đặc, mỡ cá và dầu phế thải KFC được xà phòng hóa bởi dung dịch NaOH (Sơ đồ 4) (Ngô Thị Ngọc Hân, 2009). Để cải thiện độ bền nhiệt, độ bền oxy hóa cũng như tăng tính phân cực của thành phần làm đặc, acid béo tự do được tiếp tục biến đổi cấu trúc bằng phương pháp epoxy hóa sử dụng hỗn hợp HCOOH/H₂O₂.



Sơ đồ 4: Tổng hợp acid béo tự do

Ba mẫu mỡ bôi trơn được tổng hợp bằng cách phối trộn 3 loại Dầu gốc **1**, **2** và **3** với các acid béo tổng hợp được như sau:

- Mẫu mỡ bôi trơn **M1**: Phối trộn giữa Dầu gốc **1** với Acid béo **2** và dung dịch LiOH 10%.

- Mẫu mỡ bôi trơn **M2**: Phối trộn giữa Dầu gốc **3** với Acid béo **2** và dung dịch LiOH 10%.
- Mẫu mỡ bôi trơn **M3**: Phối trộn giữa Dầu gốc **2** với Acid béo **1** và dung dịch LiOH 10%.

Sự tạo thành hỗn hợp gel đồng nhất và bền vững từ hỗn hợp dầu gốc và chất làm đặc là yếu tố vô cùng quan trọng quyết định chất lượng của sản phẩm mỡ bôi trơn. Điều này không chỉ phụ thuộc vào bản chất và lượng của thành phần dầu bôi trơn gốc, chất làm đặc và phụ gia mà còn phụ thuộc vào kỹ thuật phối trộn như thời gian, nhiệt độ và tốc độ khuấy trộn. Trong giới hạn nghiên cứu này chúng tôi chỉ bước đầu khảo sát tỉ lệ giữa lượng dầu gốc và chất làm đặc (gồm lượng acid béo tự do và lượng kiềm sử dụng). Các yếu tố như thời gian, nhiệt độ và tốc độ khuấy trộn được giữ cố định. Chất lượng các sản phẩm mỡ bôi trơn tổng hợp được đánh giá qua một số chỉ tiêu hóa, lý như hàm lượng nước, độ chịu nhiệt, nhiệt độ nhỏ giọt, ăn mòn tấm đồng, hàm lượng acid béo tự do và tỉ trọng.

3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Dầu ăn đã qua sử dụng thu mua ở nhà hàng KFC, siêu thị VINATEX, Đại lộ Hòa Bình, thành phố Cần Thơ. Mỡ cá tra, cá basa thu mua ở khu Công nghiệp Trà Nóc, quận Ô Môn, thành phố Cần Thơ. Chất lượng của sản phẩm mỡ bôi trơn được xác định tại Trung tâm Kỹ thuật Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng 3, thành phố Hồ Chí Minh. Các dữ liệu phổ $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ được ghi trên máy Bruker Advance 500 MHz (Viện Công Nghệ, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội). Độ dịch chuyển hóa học (δ) được tính bằng ppm, hằng số ghép cặp J tính bằng Hz. Silica gel 60 F254 (0.04-0.06), bản mỏng TLC, acid oleic, phenol, 2-ethylhexanol, HCOOH, H_2O_2 tinh khiết xuất xứ Merk, Đức. Các hóa chất tinh khiết khác có xuất xứ Trung Quốc.

3.1 Tổng hợp dầu gốc từ mỡ cá tra, cá basa

Dầu gốc **1**: Mỡ cá tra, cá basa được thực hiện phản ứng transester hóa với CH_3OH xúc tác KOH (Trần Kiều Oanh, 2008).

Dầu gốc **2**: Được tổng hợp dựa trên phản ứng alkyl hóa Friedel-Crafts giữa methyl ester của các acid béo chưa no với phenol, sử dụng H_2SO_4 làm xúc tác. Do thành phần mỡ cá tra, cá basa chứa nhiều loại acid béo khác nhau nên để xác định cấu trúc của sản phẩm tạo thành sau quá trình phenol hóa chúng tôi bước đầu thực hiện phản ứng trên tác chất là methyl ester của acid oleic, một trong những loại acid béo không no hiện diện nhiều nhất trong thành phần của mỡ cá tra, cá basa. Phản ứng được thực hiện đối với 1.48 g methyl oleate. Các yếu tố khảo sát như sau:

- Tỷ lệ mol giữa methyl oleate:phenol lần lượt là 1:1 ; 1:2 ; 1:2.5 và 1:3
- Số mol H_2SO_4 sử dụng là: 10%, 20%, 30% và 40% so với methyl oleate
- Thời gian phản ứng: 30 phút, 60 phút, 120 phút và 180 phút
- Nhiệt độ phản ứng: 100°C, 110°C, 120°C, 130°C, 140°C, 150°C và 160°C.

Mức độ chuyển hóa của phản ứng được đánh giá dựa trên sắc ký bản mỏng với hệ dung môi giải ly là petroleum ether:ethyl acetate (PE:EtOAc) = 3:1. Kết quả tìm được điều kiện của phản ứng alkyl hóa như sau:

- Tỷ lệ mol methyl oleate:phenol = 1:2
- Số mol H₂SO₄ sử dụng là 40% so với số mol của methyl oleate
- Thời gian phản ứng: 30 phút
- Nhiệt độ phản ứng: 130°C.

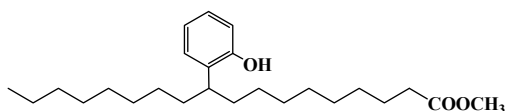
Hỗn hợp sau phản ứng được rửa với dung dịch NaOH 10%. Pha nước thu được sau khi rửa được chiết với PE. Pha hữu cơ tiếp tục được rửa với nước cất, dung dịch NaCl bão hòa, làm khan bằng Na₂SO₄ và cô đuổi dung môi thu được sản phẩm thô. Kết quả sắc ký bản mỏng cho thấy sản phẩm là hỗn hợp của hai chất có R_f lần lượt bằng 0.53 và 0.395 (PE:EtOAc=3:1). Tiến hành sắc ký cột sử dụng hệ dung môi giải ly là PE:EtOAc=10:1 thu được chất có R_f= 0.53 với hiệu suất đạt 58.5%. Sản phẩm là chất lỏng dạng sệt màu vàng hơi sậm. Cấu trúc của sản phẩm này được xác định bằng phổ NMR. Kết quả cho thấy sự hiện diện của nhân thơm được xác nhận bởi 4 tín hiệu cộng hưởng trong khoảng 7.09-6.73 ppm đặc trưng trong phổ ¹H và tín hiệu trong khoảng 132.03-115.30 ppm trong phổ ¹³C, DEPT 90 và DEPT 135. Bên cạnh đó phổ DEPT 90 và DEPT 135 còn xác nhận sự hiện diện của 15 nhóm CH₂; 2 nhóm CH₃; 1 nhóm carbonyl đặc trưng; 4 nhóm CH; 1 nhóm C-OH; 1 C tứ cấp của vòng benzene và 1 nhóm CH trên dây carbon của acid oleic.

Các dữ liệu phổ nghiệm cụ thể như sau:

¹H-NMR (500MHz, DMSO): δ 7.09-7.08 (m, 1H, CH(Ar)); 7.02 (td, J=7.25Hz, J=1Hz, 1H, CH(Ar)); 6.87 (td, J=7.25Hz, J=1Hz, 1H, CH(Ar)); 6.75-6.73 (m, 1H, CH(Ar)); 5.32-5.22 (m, 1H, OH); 3.66 (s, 3H, OCH₃); 2.94-2.90 (m, 1H, CH-Ar); 2.30 (t, J=7.5Hz, 2H, RCH₂C(O)OCH₃); 1.60-1.15 (m, 26H, 14CH₂); 0.88 (t, J=7Hz, 3H, RCH₂CH₃).

¹³C-MNR (500MHz, DMSO): δ 174.5 (C=O); 153.7 (-CH-OH); 132.0 (-CH-C(Ar)); 127.9 (-CH(Ar)); 126.4 (-CH(Ar)); 120.7 (-CH(Ar)); 115.3 (-CH(Ar)); 51.4 (-OCH₃); 38.1 (-CH-Ar); 34.1 (CH₂C(O)OCH₃); 14.0 (-CH₂-CH₃); 37.1 (CH₂); 35.8 (CH₂); 31.9 (CH₂); 29.3 (CH₂); 27.6 (CH₂); 24.9 (CH₂); 22.6 (CH₂).

Từ những dữ liệu phổ nghiệm nêu trên cho thấy sau phản ứng nhóm hydroxyphenyl đã được gắn vào mạch hydrocarbon của methyl oleate tại vị trí C-9 (hoặc C-10). Sự alkyl hóa xảy ra ở vị trí ortho so với nhóm OH của phenol. Cấu trúc của sản phẩm như sau:



Methyl 2-hydroxyphenyloctadecanoate

Chất còn lại thu được sau khi qua cột (PE:EtOAc=10:1, R_f=0.395) cũng được sơ bộ xác định cấu trúc bằng phổ ¹H-NMR. Kết quả cho thấy rất nhiều khả năng đây là hỗn hợp gồm phenol dư và các đồng phân khác nhau của sản phẩm phenol hóa (sự phenol hóa xảy ra ở vị trí C-9 hoặc C-10, xảy ra ở vị trí *ortho* hoặc *para* so với nhóm OH của phenol).

Kết quả này xác nhận trong trường hợp sử dụng nguyên liệu đầu là mỡ cá tra, cá basa, sản phẩm thu được sẽ là hỗn hợp methyl ester trong đó các vị trí bất bão hòa trên khung sườn carbon của các acid béo chưa no sẽ được phenol hóa. Khi áp dụng điều kiện phản ứng tìm được cho 74 g methyl ester của các acid béo có trong mỡ cá (Dầu gốc 1), 60 g Dầu gốc 2 đã được tổng hợp. Sản phẩm là chất lỏng dạng sệt có màu nâu sáng.

Dầu gốc 3: Được tổng hợp dựa trên phản ứng ester hóa acid béo tự do thu được từ mỡ cá với 2-ethylhexanol, xúc tác là H_2SO_4 đậm đặc. Các yếu tố được khảo sát bao gồm lượng tác chất sử dụng, lượng xúc tác H_2SO_4 , thời gian phản ứng, nhiệt độ và tốc độ khuấy trộn hỗn hợp phản ứng. Kết quả khảo sát cho thấy điều kiện tốt nhất để thực hiện phản ứng này như sau:

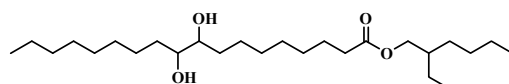
- Lượng H_2SO_4 đậm đặc sử dụng: 2.3% so với methyl oleate
- Tỷ lệ mol methyl oleate:2-ethylhexanol = 1:3
- Thời gian phản ứng: 4 giờ
- Tốc độ khuấy: 600 vòng/phút
- Nhiệt độ phản ứng: 80°C

Sản phẩm sau phản ứng được rửa với dung dịch $NaHCO_3$ bão hòa, nước cất, dung dịch $NaCl$ bão hòa, làm khan với Na_2SO_4 và cô đuổi dung môi thu được sản phẩm ester sạch (đánh giá qua sắc kí lớp mỏng, hệ giải ly PE:EtOAc= 3:1, R_f = 0.85). Sản phẩm có màu vàng sáng với hiệu suất đạt được là 68.5% (hiệu suất sau khi tinh chế bằng sắc ký cột).

Sản phẩm 2-ethylhexyl ester được tiếp tục thực hiện phản ứng epoxy hóa với hệ $HCOOH/H_2O_2$ để tổng hợp **Dầu gốc 3**. Tương tự như khi tổng hợp **Dầu gốc 2**, để xác định cấu trúc của sản phẩm tạo thành, 2-ethylhexyl oleate cũng được chọn làm tác chất ban đầu để khảo sát. Phản ứng được thực hiện với 10 g 2-ethylhexyl oleate. Điều kiện thực hiện phản ứng như sau (Ngô Thị Ngọc Hân, 2009):

- Lượng H_2O_2 : 70% so với lượng ester.
- Thời gian: 7 giờ.
- Nhiệt độ phản ứng: 80°C.
- Tốc độ khuấy 700 vòng/phút.

Kết quả sắc kí lớp mỏng cho thấy có 2 sản phẩm được tạo thành sau phản ứng. Sau khi tiến hành sắc cột chúng tôi thu được hai chất tinh khiết có giá trị R_f lần lượt bằng 0.59 và 0.35 (PE:EtOAc=4:1). Cấu trúc của cả hai sản phẩm đã được xác định bằng phổ NMR. Kết quả cho thấy, ứng với chất có R_f =0.35, tín hiệu cộng hưởng ở trong khoảng 5.39-5.33 ppm (dưới dạng mũi đa) của phổ 1H và 2 tín hiệu ở 129.9 và 129.7 ppm trong phổ ^{13}C đặc trưng của hệ $CH=CH$ đã biến mất, thay vào đó là tín hiệu cộng hưởng ở 3.41–3.39 ppm trong phổ 1H (mũi đa) và 2 tín hiệu cộng hưởng ở 74.52 và 74.47 ppm trong phổ ^{13}C , DEPT 90 và DEPT 135. Bên cạnh đó phổ DEPT 90 và DEPT 135 còn xác nhận sự hiện diện của 1 nhóm CH (38.78 ppm), 3 nhóm CH_3 (14.06; 14.00; 10.97 ppm) và 1 nhóm carbonyl đặc trưng (174.10 ppm). Kết quả này xác nhận vị trí $CH=CH$ trên sườn carbon của 2-ethylhexyl oleate đã được chuyển hóa thành nhóm $CH(OH)-CH(OH)$. Cấu trúc của sản phẩm này như sau:



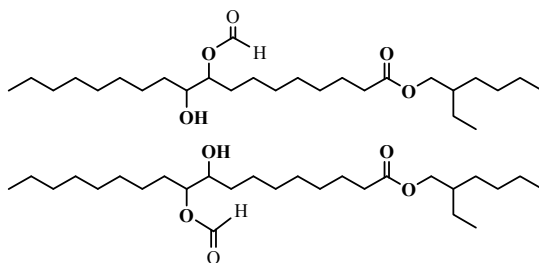
2-Ethylhexyl 9,10-dihydroxyoleate

Dữ liệu phổ của 2-ethylhexyl 9,10-dihydroxyoleate ($R_f=0.35$, PE:EtOAc=4:1) như sau:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 3.98 (dd, $J=2.5$ Hz, $J=6$ Hz, 2H, $-\text{COOCH}_2\text{CH}-$), 3.55 (d, $J=5$ Hz, 1H, **OH**), 3.41-3.39 (m, 2H, **CH(OH)-CH(OH)**), 2.29 (t, $J=7.5$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{COO}-$), 2.12 (br, 1H, $-\text{COOCH}_2\text{CH}-$), 1.63-1.24 (m, 34H, 17**CH**₂), 0.91-0.83 (m, 9H, 3**CH**₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 174.1 (**C=O**), 74.5 (**CH(OH)-CH(OH)**), 74.5 (**CH(OH)-CH(OH)**), 66.7 ($-\text{COOCH}_2\text{CH}-$), 38.8 ($-\text{COOCH}_2\text{CH}-$), 34.4 (**CH**₂), 33.65 (**CH**₂), 33.6 (**CH**₂), 31.8 (**CH**₂), 30.4 (**CH**₂), 29.7 (**CH**₂), 29.5 (**CH**₂), 29.2 (**CH**₂), 29.1 (**CH**₂), 29.1 (**CH**₂), 28.9 (**CH**₂), 25.7 (**CH**₂), 25.6 (**CH**₂), 24.9 (**CH**₂), 23.8 (**CH**₂), 23.1 (**CH**₂), 22.9 (**CH**₂), 22.6 (**CH**₂), 14.2 (**CH**₃), 14.1 (**CH**₃), 10.9 (**CH**₃).

Khác với trường hợp trên, đối với hợp chất có $R_f=0.59$, kết quả phổ nghiệm lại cho thấy có sự hiện diện của hai mũi đơn ở 8.15 và 8.07 ppm đặc trưng cho 2 nhóm formate $-\text{COOH}$. Thêm vào đó có sự hiện diện của một mũi đa ở khoảng 4.12-4.08 ppm tương ứng với 2 proton của 2 nhóm ($-\text{CH(OH)-CH(OCOH)}$) và một mũi đôi tương ứng với 2 proton của 2 nhóm (**CH(OH)-CH(OCOH)**). Sự hiện diện của 2 nhóm formate tại các vị trí C vôn mang nối đôi của oleate càng được thể hiện rõ trong phổ ^{13}C , DEPT 90 và DEPT 135 với sự xuất hiện của hai tín hiệu ở 161.29 và 160.86 ppm bên cạnh tín hiệu ở 174.02 ppm đặc trưng của nhóm C=O của ester 2-ethylhexyl. Từ các kết quả phổ nghiệm nêu trên có thể dự đoán sản phẩm có $R_f=0.59$ là hỗn hợp 2 đồng phân vị trí (tỉ lệ = 1:0.7) có cấu trúc tương ứng như sau:



Các dữ liệu phổ chính được tóm tắt như sau:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 8.15 (s, 1H, **CHOCOH**), 8.07 (s, 1H, **CHOCOH**), 4.93-4.92 (m, 1H, **OH**), 4.12-4.08 (m, 2H, 2**CH(OH)-CH(OCOH)**), 3.99 (dd, $J=2.5$ Hz, $J=6$ Hz, 4H, 2**COOCH**₂CH), 3.55 (d, $J=5$ Hz, 2H, 2**CH(OH)-CH(OCOH)**), 2.29 (t, $J=7.5$ Hz, 4H, 2**CH**₂COO-), 1.68-1.15 (m, **CH**₂), 0.91-0.82 (m, **CH**₃).

¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 174.0 (C=O), 161.3 (HC=O), 160.9 (HC=O), 76.6 (CH(OH)-CH(OCOH)), 72.3 (CH(OH)-CH(OCOH)), 38.8 (-COOCH₂CH-), 38.7 (COOCH₂CH-), 14.0 (CH₃), 13.9 (CH₃), 10.9 (CH₃).

3.2 Tổng hợp acid béo tự do từ dầu phế thải KFC và mỡ cá

Chất làm đặc sử dụng trong nghiên cứu này là muối lithium của các acid béo có trong mỡ cá tra, cá basa và dầu ăn phế thải KFC. Để tăng tính phân cực, tăng tính bền nhiệt cũng như tính bền oxy hóa, các vị trí C=C trên mạch carbon của các acid béo chưa no cũng được biến đổi bằng phương pháp epoxy hóa (H₂O₂/HCOOH). Từ nguyên liệu dầu phế thải KFC (IA = 24.4, chỉ số iod = 9.5), **Acid béo 1** được tổng hợp bằng phản ứng xà phòng hóa sử dụng dung dịch NaOH 40% và sau đó tiếp tục được epoxy hóa bởi hệ H₂O₂/HCOOH (Ngô Thị Ngọc Hân, 2009). **Acid béo 2** cũng được tổng hợp từ mỡ cá tra, cá basa bằng phương pháp tương tự.

3.3 Phối trộn

Với 3 loại dầu gốc tổng hợp được chúng tôi thực hiện phối trộn với hỗn hợp acid béo tự do và dung dịch LiOH 10%. Quy trình phối trộn áp dụng chung cho cả 3 mẫu mỡ bôi trơn **M1**, **M2** và **M3** như sau: hỗn hợp dầu gốc và acid béo tự do được cho vào cốc thủy tinh 250 mL có lắp hệ thống khuấy trực. Gia nhiệt hỗn hợp đến 100°C và tiếp tục cho dung dịch kiềm vào. Hỗn hợp được khuấy trộn ở tốc độ 700-750 vòng/phút ở nhiệt độ từ 110°C- 125°C trong 2 giờ và ở 150-165°C trong 20 phút thu được hỗn hợp gel đồng nhất.

Thành phần phối trộn của 3 mẫu mỡ bôi trơn **M1**, **M2** và **M3** được tóm tắt trong Bảng 1.

Bảng 1: Thành phần phối trộn các sản phẩm mỡ bôi trơn

Thành phần (Tỉ lệ % Khối lượng)	Mẫu mỡ bôi trơn		
	M1	M2	M3
Acid béo /Dầu gốc	(Acid béo 2/Dầu gốc 1) 69.23	(Acid béo 2/Dầu gốc 3) 69.23	(Acid béo 1/Dầu gốc 2) 66.67
LiOH /Dầu gốc	84.61	73.00	52.50

Từ kết quả phối trộn cho thấy cấu trúc của cả dầu gốc, acid béo tự do và lượng LiOH đều ảnh hưởng đến khả năng tạo hỗn hợp gel đồng nhất và bền vững. Trong trường hợp mẫu **M1** và **M2**, cùng tỉ lệ phối trộn với Acid béo 2 nhưng Dầu gốc 3 cần lượng kiềm ít hơn (73%) so với trường hợp dùng Dầu gốc 1 (84.61%). Kết quả này có thể được giải thích là do tính phân cực hơn của Dầu gốc 3 so với Dầu gốc 1. Sự gia tăng tính phân cực này là kết quả của việc đưa thêm vào khung sườn carbon của các acid béo các nhóm phân cực (-OH và -OCHO) thông qua quá trình epoxy hóa. Điều này càng thể hiện rõ trong thành phần phối trộn của mẫu **M3**. Ở đây, cả dầu gốc và acid béo tự do đều được biến đổi cấu trúc dẫn đến làm tăng số nhóm phân cực (nhóm hydroxyphenyl và nhóm OH) nên lượng kiềm sử dụng càng giảm (52.5%). Các sản phẩm mỡ bôi trơn được đánh giá chất lượng qua một số chỉ tiêu hóa, lý. Kết quả được trình bày ở Bảng 2.

Bảng 2: Kết quả đánh giá chất lượng các mẫu mỡ bôi trơn

Tên chỉ tiêu	Phương pháp thử nghiệm	Kết quả		
		M1	M2	M3
Hàm lượng nước (% thể tích/khối lượng)	ASTM D 95-05	-	1.6	0.6
Độ chịu nhiệt	BS 3223:1960	KTD	KTD	KTD
Nhiệt độ nhỏ giọt, °C	ASTM D 566-02	156	124	134
Ăn mòn lá đồng (100°C, 24 giờ)	ASTM D 4048-02	1a	1a	1a
Tỷ trọng ở nhiệt độ phòng	ASTM D 70-08	-	0.9094	0.9400
Hàm lượng acid tự do (tính theo acid oleic, %)	ASTM D 128-98 (2008)	4.8	20.2	13.9

KTD: Không tách dầu.

Kết quả thử nghiệm cho thấy:

Hàm lượng nước của các mẫu mỡ bôi trơn phù hợp với giới hạn cho phép (Vũ Tam Huệ, 2000) và điều đó cần thiết cho việc tạo thành cấu thể của mỡ bôi trơn, giúp sản phẩm có tính ổn định tốt về mặt cơ học.

Độ chịu nhiệt của cả 3 mẫu đều được đánh giá là không tách dầu, chứng tỏ cả 3 mẫu mỡ bôi trơn có tính ổn định cấu thể tốt, có khả năng chống lại sự thay đổi của nhiệt độ và áp lực. Vì lẽ đó các sản phẩm mỡ bôi trơn tổng hợp được có thể dùng bôi trơn các chi tiết máy móc làm việc ở nhiệt độ và tải trọng cao.

Nhiệt độ chảy nhỏ giọt của 3 sản phẩm mỡ bôi trơn **M1, M2 và M3** khá cao, lần lượt là 156°C, 124°C và 134°C, khá phù hợp với khoảng nhiệt độ mà mỡ bôi trơn gốc xà phòng lithium thường được sử dụng (từ -60°C đến 140°C), (Trần Văn Triệu, 2005). Chính vì vậy, các sản phẩm mỡ bôi trơn này có thể được sử dụng để bôi trơn các chi tiết máy có nhiệt độ làm việc khá cao, trên 100°C.

Mức độ ăn mòn của cả 3 sản phẩm mỡ bôi trơn là thấp nhất (mức 1a trong bảng so màu ăn mòn tấm đồng), do đó có thể sử dụng để bôi trơn các chi tiết, máy móc bằng kim loại.

4 KẾT LUẬN

Bằng các phương pháp tổng hợp hóa học như transester hóa, epoxy hóa và alkyl hóa Friedel-Crafts, cấu trúc mạch carbon của các acid béo có trong mỡ cá tra, cá basa và dầu phế thải KFC đã được biến đổi thành công, tạo ra 3 loại dầu gốc và 2 loại acid béo tự do có tính phân cực được cải thiện rõ rệt. Kết quả phối trộn các loại dầu gốc và acid béo tự do tổng hợp được với dung dịch LiOH đã tạo ra 3 loại mỡ bôi trơn có tính ăn mòn thấp (mức 1a), độ bền nhiệt khá cao (không tách dầu và nhiệt độ chảy giọt đạt đến 156°C), có thể sử dụng để bôi trơn các chi tiết máy móc vận hành ở nhiệt độ trên 100°C.

Nghiên cứu nhằm hoàn chỉnh quy trình tổng hợp cũng như đánh giá các chỉ tiêu chất lượng khác, đặc biệt là khả năng phân hủy sinh học, độ bền oxy hóa,... của các mẫu mỡ bôi trơn này đang được tiếp tục tại phòng thí nghiệm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- A. Ravve and C. Fitko (1969), "A Study on Alkylation of Phenol with Isano Oil", Journal of the American Oil Chemists' Society, vol. 46, pp. 315-319.
- C. Kajdas (1993), *Dầu mỡ bôi trơn*, NXB Khoa học và Kỹ thuật Hà Nội, tr. 95-135, 254-258.
- Ngô Thị Ngọc Hân (2009), *Nghiên cứu tổng hợp chất bôi trơn (lubricating greases) từ dầu, mỡ động thực vật phế thải*, LVTN, Trường Đại học Cần Thơ.
- Ortansa Florea, Marcel Luca, Anca Constantinescu, Danilian Florescu (2000), *Biodegradable lubricating greases*, 12th Romanian International Conference on chemistry and chemical Engineering.
- Trần Kiều Oanh và Bùi Thị Bửu Huệ (2008), "Nghiên cứu tổng hợp diesel sinh học từ mỡ cá tra, cá basa", Tạp chí Khoa Học Trường Đại học Cần Thơ, (10), tr. 1-5.
- Trần Văn Triệu và Nguyễn Đài Lê (2005), *Giáo Trình nhiên liệu dầu mỡ*, NXB Hà Nội, tr. 109-135.
- Vũ Tam Huệ và Nguyễn Phương Tùng (2000), *Hướng dẫn sử dụng nhiên liệu-dầu mỡ*, NXB Khoa học và Kỹ thuật, tr. 264-294.