

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO DẦU BẢO QUẢN THÂN THIỆN MÔI TRƯỜNG TỪ MỠ CÁ DA TRƠN

NGUYỄN TRỌNG DÂN, VÕ THỊ HOÀI THU,
ĐỖ THỊ THÚY, ĐINH THỊ THU TRANG

1. MỞ ĐẦU

Việt Nam là nước có khí hậu nhiệt đới nóng ẩm, là điều kiện thuận lợi cho quá trình ăn mòn kim loại, phá hủy vật liệu, gây tổn thất cho nền kinh tế. Hiện nay có rất nhiều cách để hạn chế quá trình ăn mòn kim loại, một trong số đó là sử dụng dầu bảo quản. Dầu bảo quản hiện sử dụng đã bảo vệ tốt kim loại, song có nguồn gốc từ dầu khoáng, khó phân hủy sinh học khi phát tán vào trong môi trường. Trên thế giới có nhiều nghiên cứu về dầu mỡ có nguồn gốc tự nhiên, có khả năng bị phân hủy sinh học, thân thiện môi trường [3, 4, 5, 6]. Nước ta có nguồn mỡ cá da trơn (cá Basa vùng Đồng Bằng Sông Cửu Long) phong phú, giá thành rẻ, nhiều công trình chứng minh sản phẩm dầu tạo ra từ mỡ cá Basa phân hủy sinh học [1, 2]. Do đó việc nghiên cứu chế tạo thành công dầu bảo quản từ nguồn nguyên liệu mỡ cá Basa sẽ giải quyết được một phần nguồn nguyên liệu thải, sản phẩm bảo quản thân thiện môi trường.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Dụng cụ, hóa chất

- Máy đo phổ IR Impact 410 của Nicolet Mỹ; Tủ thử nghiệm khí hậu WK 11600 của Đức.
- Sử dụng mỡ cá Basa của công ty Agifish; CH₃OH, NaOH của Merk; etanol 96⁰, oleat cyclohexylamoni của Việt Nam; diphenyl amin, n-hexan của Trung Quốc; sử dụng dầu súng VN.BO của Xí nghiệp Sản xuất vật liệu, Viện Độ bền nhiệt đới, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga để đối chứng.

2.2. Phương pháp nghiên cứu tính chất chống ăn mòn của dầu mỡ bảo quản

2.2.1. Phương pháp thử nghiệm gia tốc theo GOST 9054-75

- Các tấm mẫu: Thép CT3, thép CT3 được nhuộm đen có kích thước 50 x 50 mm.
- Trước khi thử nghiệm, mẫu kim loại được xử lý bề mặt theo GOST 2789-73.
- Mẫu thép được nhuộm đen bề mặt theo Patent US 3899367.
- Mẫu kim loại được nhúng vào các mẫu dầu ở nhiệt độ 20 ÷ 25°C trong 1 phút, sau đó treo mẫu ở ngoài khoảng 1 giờ.
- Các mẫu thử được đưa vào tủ khí hậu. Duy trì liên tục chế độ nhiệt độ (40 ± 2)°C và độ ẩm 95 ÷ 100%. Một chu kỳ thử nghiệm được tính là 24 giờ. Thử nghiệm đến khi xuất hiện vết ăn mòn đầu tiên trên mẫu thử trên bề mặt mẫu ở dạng điểm, vết, rãnh.
- Khả năng bảo vệ của dầu được đánh giá theo thời gian xuất hiện vết ăn mòn đầu tiên.

2.2.2. Phương pháp thử nghiệm tự nhiên

- Địa điểm thử nghiệm: Trạm Thử nghiệm khí hậu Hòa Lạc.
- Chuẩn bị mẫu giống như mục 2.2.1.
- Mẫu kim loại được nhúng vào các mẫu dầu ở nhiệt độ $20 \div 25^{\circ}\text{C}$ trong 1 phút, sau đó treo các mẫu trên giá được đặt trong sân thử nghiệm có mái che.
- Định kỳ 1 tháng tiến hành tẩy dầu bằng n-hexan, sau đó quan sát tình trạng bề mặt mẫu ghi kết quả, chụp ảnh.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tinh chế mỡ cá lỏng

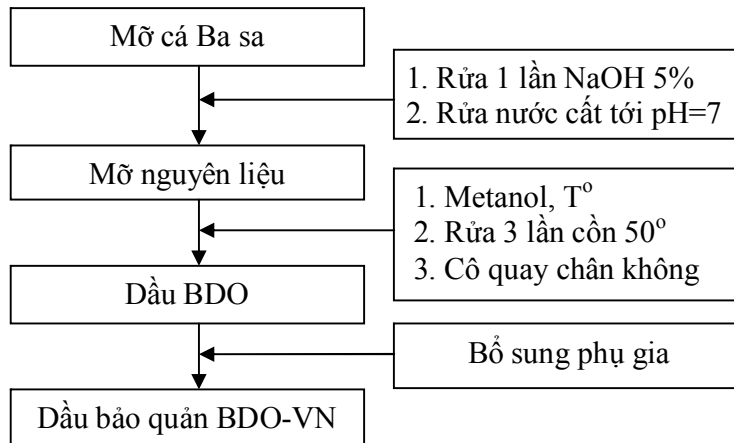
Mỡ cá Basa của công ty Agifish được tinh chế bằng cách rửa với dung dịch NaOH 5%, sau đó bằng nước cất tới pH = 7, thu được mỡ nguyên liệu dùng cho nghiên cứu có các chỉ số axit là 0,24, chỉ số xà phòng hóa là 131,89. Việc rửa bằng NaOH 5% là để loại protein, các axit béo trong mỡ cá lỏng, tránh hiện tượng tạo nhũ cho giai đoạn metyl hóa mỡ cá và tránh sản phẩm dầu thu được bị thối do protein.

3.2. Điều chế dầu bảo quản

Lấy 250 ml mỡ cá Ba sa nguyên liệu cho vào cốc thủy tinh 500 ml, đặt hệ phản ứng vào bình ổn nhiệt, bật máy khuấy cơ và duy trì nhiệt độ cho hệ phản ứng ở 50°C . Hòa tan 1g natri hydroxyt trong 50 ml metanol, sau đó đổ nhanh vào hỗn hợp phản ứng, khuấy và duy trì phản ứng trong thời gian 30 phút. Sau đó dừng khuấy, dừng nhiệt và rót dung dịch phản ứng vào phễu chiết 500 ml, để yên khoảng 1 giờ tách lớp glycerin ở phía dưới. Rửa lớp dung dịch phía trên bằng cồn 50° , 3 lần x 200 ml, tách bỏ dung dịch phía dưới, phần phía trên được cất cô quay cách thủy ở nhiệt độ 90°C trong thời gian 1 giờ, sản phẩm được lọc trên phễu để loại bỏ tạp cặn cơ học. Kết quả thu được 220 ml sản phẩm dầu, ký hiệu là BDO. Hiệu suất tính theo thể tích mỡ cá khoảng 88%. Phổ IR(ν , cm^{-1}) có các pic đặc trưng 2866-2930 (C-H bão hòa); 1738(C=O); 1243(C-O-C).

Lấy 1000 ml dầu BDO cho vào cốc thủy tinh 2000 ml, đặt cốc lên bếp khuấy từ, bật bếp, bật khuấy từ và điều chỉnh nhiệt độ của cốc dầu trong khoảng $60 \div 70^{\circ}\text{C}$. Sau đó cho vào cốc dầu 1g diphenyl amin, 1g oleat cyclohexylamoni và khuấy cho phụ gia tan hoàn toàn (khoảng 30 phút). Để nguội hỗn hợp tới nhiệt độ phòng rồi cho vào bình chứa. Ký hiệu dầu bảo quản thu được là BDO-VN.

Quy trình chế tạo dầu bảo quản (BDO-VN) được mô tả bởi sơ đồ dưới đây:



Hình 1. Sơ đồ điều chế BDO-VN

Thành phần chính của dầu bảo quản BDO-VN gồm: BDO, diphenyl amin, oleat cyclohexylamoni. Sản phẩm là chất lỏng có màu vàng sáng; diphenyl amin là phụ gia chống oxy hóa, chống phá hủy sinh học. Oleat cyclohexylamoni là phụ gia chống ăn mòn kim loại.

Kết quả phân tích một số chỉ tiêu tại Trung tâm Hóa nghiệm Xăng dầu, Cục Xăng dầu cho loại dầu BDO-VN được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1. Kết quả phân tích các chỉ tiêu của dầu BDO-VN

STT	Các chỉ tiêu phân tích	Phương pháp phân tích	Kết quả
1	Khối lượng riêng ở 20°C, g/cm ³	GOST 3900-85	0,8871
2	Trị số axit, mgKOH/g	GOST 5985-79	0,028
3	Trị số iôt, gI ₂ /100g	GOST 2070-82	11,34
4	Nhiệt độ đông đặc, °C	ASTM D97-08	-3
5	Thí nghiệm ăn mòn thép	GOST 2917-76	Hợp cách
6	Thí nghiệm ăn mòn đồng	GOST 2917-76	Hợp cách
7	Hàm lượng tạp chất cơ học	GOST 6370-83	0,22
8	Hàm lượng nước	GOST 2477-65	Không có
9	Độ nhớt động học ở 50°C, cSt	TCVN 3171-2007	5,1

Bảng kết quả cho thấy hai chỉ tiêu quan trọng của dầu BDO-VN là ăn mòn tấm đồng, ăn mòn tấm thép đều hợp cách. Đây là điều kiện cần để tiếp tục nghiên cứu tính chất bảo quản của dầu BDO-VN bằng các phương pháp thử nghiệm tự nhiên, gia tốc, đòi hỏi thời gian thử nghiệm dài hơn.

Trong bài báo này chúng tôi nghiên cứu khả năng bảo quản của dầu BDO-VN trên cơ sở so sánh với dầu súng VN.BO. Các chỉ tiêu kỹ thuật chính của dầu VN.BO theo 06 TCN 819:2000 được trình bày dưới bảng 2.

Bảng 2. Các chỉ tiêu kỹ thuật chính của dầu súng VN.BO

STT	Tên chỉ tiêu	Yêu cầu kỹ thuật
1	Dạng bên ngoài	Đồng nhất, màu từ nâu sáng đến nâu sẫm
2	Ăn mòn tấm thép ở 100°C trong 3 giờ	Chịu được
3	Khả năng giữ trên bề mặt kim loại một lớp liên tục ở 20°C trong 24 giờ, mg/cm ² , không nhỏ hơn	1,5
4	Hàm lượng tạp chất cơ học, % khối lượng, không lớn hơn	0,05
5	Hàm lượng nước, %	Không có
6	Độ nhớt động học ở 50°C, cSt, không nhỏ hơn	60

3.3. Kết quả thử nghiệm gia tốc

Độ ẩm, nhiệt độ cao khi thử nghiệm gia tốc thúc đẩy quá trình ăn mòn và cho kết quả nhanh về khả năng bảo vệ của các loại dầu trong cùng điều kiện.

Kết quả thử nghiệm gia tốc được trình bày dưới bảng 3.

Bảng 3. Kết quả thử nghiệm gia tốc dưới tác dụng của độ ẩm, nhiệt độ cao

STT	Mẫu	Lớp phủ	Số chu kỳ thử nghiệm
1	CT3	Không	0
2	CT3 nhuộm đen	Không	2
3	CT3	Dầu BDO	3
4	CT3 nhuộm đen	Dầu BDO	8
5	CT3	Dầu bảo quản BDO-VN	6
6	CT3 nhuộm đen	Dầu bảo quản BDO-VN	12
7	CT3	Dầu súng VN.BO	10
8	CT3 nhuộm đen	Dầu súng VN.BO	17
Một chu kỳ thử nghiệm được tính là 24 giờ			

Kết quả thử nghiệm cho thấy:

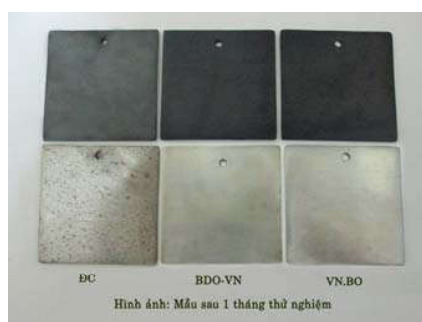
Khả năng bảo vệ thép CT3, CT3 nhuộm đen của các loại dầu tăng theo thứ tự BDO < BDO-VN < VN.BO. Điều này được lý giải như sau: BDO, BDO-VN có thành phần là metyl este có độ nhớt thấp (độ nhớt động học ở 50°C là 5,1 cSt), khả năng bám dính trên bề mặt kim loại thấp, do đó lớp màng tạo thành mỏng, cách ly kém bề mặt kim loại với môi trường ăn mòn, dẫn đến khả năng bảo vệ thấp. Dầu BDO-VN ngoài việc tạo thành lớp màng mỏng giống như BDO còn có thêm chất ức chế ăn mòn oleat cyclohexylamoni, diphenyl amin nên có khả năng bảo vệ tốt hơn BDO. Các dầu BDO và BDO-VN có độ nhớt thấp nhưng có khả năng bám dính và tạo màng khá tốt, có thể là nhờ có các nhóm este phân cực.

3.4. Kết quả thử nghiệm tự nhiên

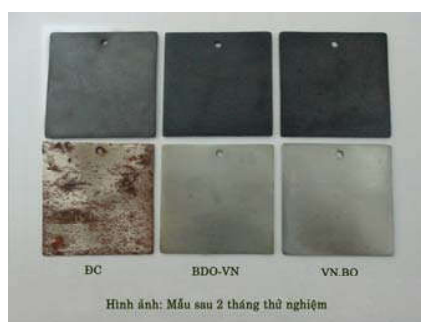
Kết quả thử nghiệm tự nhiên cũng khá tương đồng với thử nghiệm gia tốc (hình 2 và bảng 4).

Bảng 4. Kết quả thử nghiệm tự nhiên

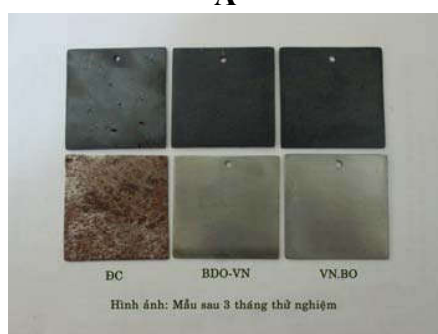
STT	Mẫu	Lớp phủ	Tình trạng mẫu		
			Sau 1 tháng thử nghiệm	Sau 2 tháng thử nghiệm	Sau 3 tháng thử nghiệm
1	CT3	Không	Mẫu bị ăn mòn	Mẫu bị ăn mòn	Mẫu bị ăn mòn
2	CT3 nhuộm đen	Không	Mẫu không bị ăn mòn	Mẫu bị ăn mòn	Mẫu bị ăn mòn
3	CT3	Dầu BDO-VN	Mẫu sáng, không bị ăn mòn	Mẫu sáng, không bị ăn mòn	Mẫu sáng, không bị ăn mòn, mép dưới hơi biến màu sẫm
4	CT3 nhuộm đen	Dầu BDO-VN	Mẫu đen bóng, không bị ăn mòn	Mẫu đen bóng, không bị ăn mòn	Mẫu đen bóng, không bị ăn mòn
5	CT3	Dầu súng VN.BO	Mẫu sáng, không bị ăn mòn	Mẫu sáng, không bị ăn mòn	Mẫu sáng, không bị ăn mòn
6	CT3 nhuộm đen	Dầu súng VN. BO	Mẫu đen bóng, không bị ăn mòn	Mẫu đen bóng, không bị ăn mòn	Mẫu đen bóng, không bị ăn mòn



A



B



C

Hình 2. Hình ảnh mẫu sau 1, 2, 3 tháng thử nghiệm

A: Mẫu sau 1 tháng thử nghiệm

B: Mẫu sau 2 tháng thử nghiệm

C: Mẫu sau 3 tháng thử nghiệm

Bảng 4 cho thấy:

- Mẫu đối chứng thép CT3 bị ăn mòn sau 1 tháng thử nghiệm, Mẫu CT3 nhuộm đen bị ăn mòn sau 2 tháng thử nghiệm.
- Mẫu bảo quản bằng dầu súng VN.BO bảo quản tốt thép CT3, CT3 nhuộm đen sau 3 tháng thử nghiệm.
- Mẫu bảo quản bằng BDO-VN bảo quản tốt thép CT3 nhuộm đen sau 3 tháng thử nghiệm và bảo quản tốt thép CT3 sau 2 tháng thử nghiệm. Đến tháng thứ 3 xuất hiện vết biến màu sẫm ở mép dưới tấm thép CT3, có thể do dầu BDO-VN bắt đầu bị phân hủy và xuất hiện các sản phẩm ăn mòn kim loại thép.
- Thời gian bảo vệ của dầu BDO-VN trên thép CT3 nhuộm đen dài hơn của CT3, có thể do lớp nhuộm đen vừa có khả năng bảo vệ, vừa có cấu trúc xốp và giữ dầu tốt hơn trên bề mặt tấm mẫu.

4. KẾT LUẬN

Có thể chế tạo dầu bảo quản thân thiện với môi trường từ mỡ cá Basa trên cơ sở ví dụ dầu điều chế từ hỗn hợp của metyl este thu được từ mỡ cá Basa với diphenyl amin và oleat cyclohexylamoni. Việc thử nghiệm tự nhiên và gia tốc theo GOST 9054-75 cho thấy dầu điều chế được có khả năng bảo vệ khá tốt, song còn kém dầu thông dụng (so với VN.BO), có thể do độ nhớt thấp. Kết quả thu được có thể là tiền đề cho các nghiên cứu tiếp theo nhằm chế tạo dầu bảo quản thân thiện môi trường từ mỡ cá Basa.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Dương Minh Rạng, *Nghiên cứu sản xuất Biodiesel từ mỡ cá Basa*, Luận văn tốt nghiệp kỹ sư Đại học Cần Thơ, 2007.
2. Nguyễn Quang Thịnh, *Nghiên cứu ứng dụng của dung môi sinh học để tẩy sơn và mực in*, Luận văn tốt nghiệp kỹ sư Đại học Bách khoa Hà Nội, 2010.
3. Thornton, P.O. Box, Shell Research and Technology Centre, *The biodegradability and microbial toxicity testing of lubricants some recommendations*, 1999.
4. Boris A. Miksic, Margarita A. Kharshan Alla, Y. Furman, *Vapor corrosion and scale inhibitors formulated from biodegradable and renewable raw materials*, Cortec Corporation 4119 White Bear Parkway St. Paul, MN 55110, 2005.
5. Emmanuel O. Aluyor, Kessington O. Obahiagbin, *Biodegradation of vegetable oils: A review*, Scientific research and Essay, 2009, 4(6):543-548.
6. Woyale A. A., Odubiyi O. A., Eloka-Eboka A. C., *Production and testing of biodegradable grease from black-date oil*, Journal of Innovative Research In Engineering and Sciences, 2011, 2(4):223-233.

SUMMARY

STUDY OF PREPARATION ECO-FRIENDLY PRESERVATIVE OIL FROM CATFISH GREASE

In this paper, a manufacturing process of eco-friendly preservative oil from Basa fish grease of Agifish company was shown (called BDO-VN). The obtained product was examined to protect CT3 steel and blackened CT3 steel by using natural and accelerated test method. The results pointed out that the BDO-VN oil preserved well CT3 steel after testing 2 months, blackened CT3 steel after testing 3 months by natural test method.

Từ khóa: Oil, preservative, biodegradable, eco-friendly.

Nhận bài ngày 12 tháng 8 năm 2014

Hoàn thiện ngày 12 tháng 10 năm 2014

Phân viện Công nghệ sinh học, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga