

**ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN**

TRẦN VĂN PHƯƠNG

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO HỆ XÚC TÁC La, Zn, P/TiO_2 ĐỂ
ETYLESTER HÓA MỘT SỐ MỠ CÁ Ở VIỆT NAM VÀ ĐÁNH GIÁ
THÀNH PHẦN OMEGA 3, OMEGA 6 BẰNG GC-MS**

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC

Hà Nội – Năm 2012

**ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN**

TRẦN VĂN PHƯƠNG

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO HỆ XÚC TÁC La, Zn, P/TiO_2 ĐỂ
ETYLESTER HÓA MỘT SỐ MỠ CÁ Ở VIỆT NAM VÀ ĐÁNH GIÁ
THÀNH PHẦN OMEGA 3, OMEGA 6 BẰNG GC-MS**

Chuyên ngành: Hóa hữu cơ
Mã số: 60 44 27

**LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC
NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC: TRẦN THỊ NHƯ MAI**

Hà Nội – Năm 2012

MỞ ĐẦU

Các axit béo đa nối đôi omega 3, omega 6 với các thành phần quan trọng như axit linoleic, axit linolenic, EPA, DHA có trong nhiều loại cá, tôm, mỡ động vật và dầu thực vật được biết đến như là các chất có ích cho con người.

Nhiều nghiên cứu đã chỉ ra dạng giàu omega 3, omega 6 có nhiều tác dụng trong phòng ngừa, chữa trị các bệnh xơ vữa động mạch và ung thư [5, 12, 36].

Tuy nhiên trong quá trình trích li, làm giàu và chế biến thực phẩm, các sản phẩm này gặp nhiều khó khăn do do sự quay cấu hình, chuyển vị trí nối đôi và chuyển hóa thành các sản phẩm khác như thơm hóa, phân nhánh hóa [33].

Trên thế giới có nhiều phương pháp để cô lập và làm giàu các omega 3, omega 6 như làm giàu bằng thủy phân chọn lọc bởi enzym, tạo kết tủa với ure, tạo phức với các hợp chất thơm trong chất lỏng ion, kết tinh phân đoạn ở nhiệt độ thấp, chiết CO₂ lỏng siêu tới hạn [16, 17, 30]. Trong đó các phương pháp thủy phân chọn lọc enzym, tạo kết tủa với ure, tạo phức với hợp chất thơm trong chất lỏng ion...cần phải có điều kiện nghiêm ngặt.

Việc sử dụng phản ứng este hóa chéo mỡ cá với etanol có xúc tác rồi kết tinh phân đoạn được xem là phương pháp đơn giản, hiệu quả để tách và đánh giá các axit này.

Đã có nhiều nghiên cứu về xúc tác axit, bazơ liên quan đến phản ứng este hóa chéo, đặc biệt là phản ứng este hóa chéo giữa methanol với các sản phẩm phi thực phẩm như transfat. Tuy nhiên với các xúc tác bazơ kiềm như NaOH, KOH, Ca(OH)₂ không thể sử dụng cho quá trình chuyển hóa trao đổi este trong thực phẩm vì chúng dễ gây chuyển vị nối đôi[33]. Xúc tác axit mạnh đồng thể như H₂SO₄ cũng có hạn chế với những chuyển hóa phụ không mong muốn như đảo cấu hình nối đôi, phân nhánh hóa và có thể là thơm hóa trong điều kiện phản ứng. Khuynh hướng trên thế giới hiện nay là sử dụng các xúc tác dị thể để thuận lợi trong việc tách sản phẩm ra khỏi hỗn hợp

phản ứng. Nhiều thể dị hệ xúc tác mới dựa trên vật liệu mao quản trung bình Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , lực axit bazơ có thể biến đổi được nhờ sự biến tính [31, 34, 35].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi chế tạo hệ xúc tác dị thể La,Zn,P/TiO_2 với mong muốn có mao quản phù hợp với các phân tử triglyxerit, lực axit-bazơ phù hợp cho phản ứng etyl este hóa chéo mà không bị chuyển vị trí nối đôi, đảo cấu hình, phân nhánh trong quá trình chuyển hóa để cô lập và đánh giá thành phần các axit béo không thay thế trong mỡ cá rô phi, Trắm Đen, Diêu Hồng bằng GC-MS.

PHẦN 1: TỔNG QUAN

1.1. Giới thiệu về axit béo không thay thế

1.1.1. Định nghĩa, phân loại, nguồn gốc

1.1.2. Tác dụng chung của các axit béo không thay thế với cơ thể con người

1.1.3. Giới thiệu một số axit béo không thay thế thường gặp.

1.2. Phản ứng este hóa chéo

1.2.1 Các khía cạnh chung của este chéo hóa

1.2.2. Xúc tác cho phản ứng este hóa dầu mỡ động thực vật

1.2.3. Một số thể hệ xúc tác axit rắn

1.2.4. Xúc tác đa oxit kim loại trên cơ sở TiO_2

PHẦN II. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp xúc tác

2.1.1. Tổng hợp TiO_2 anatase

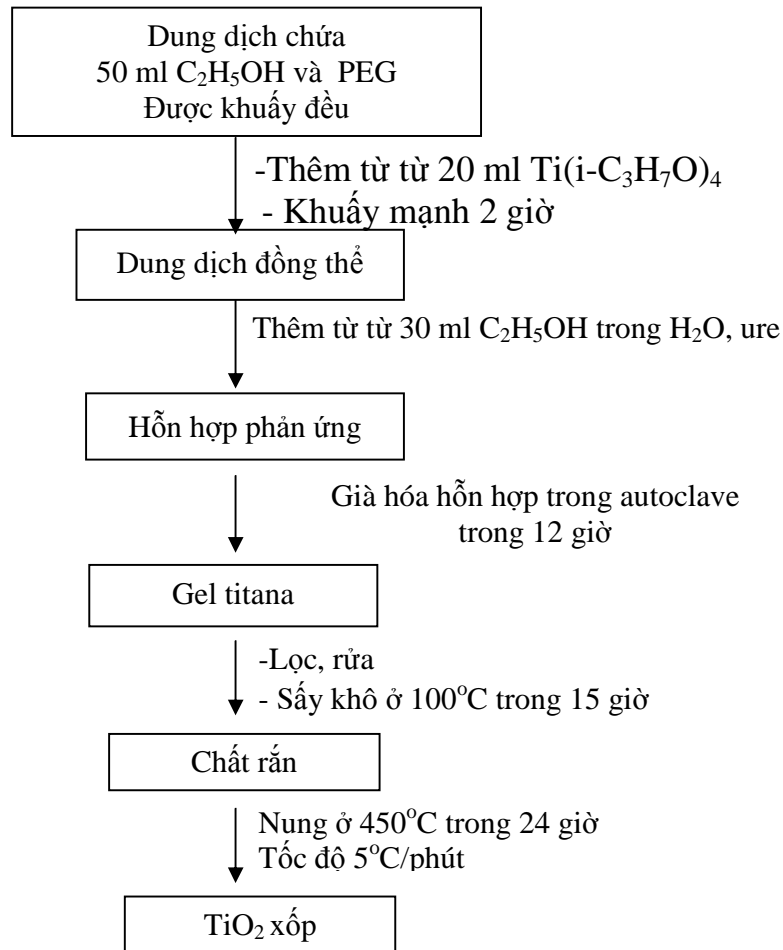
Hóa chất:

PEG (Merk),

C_2H_5OH tuyệt đối (Merk),

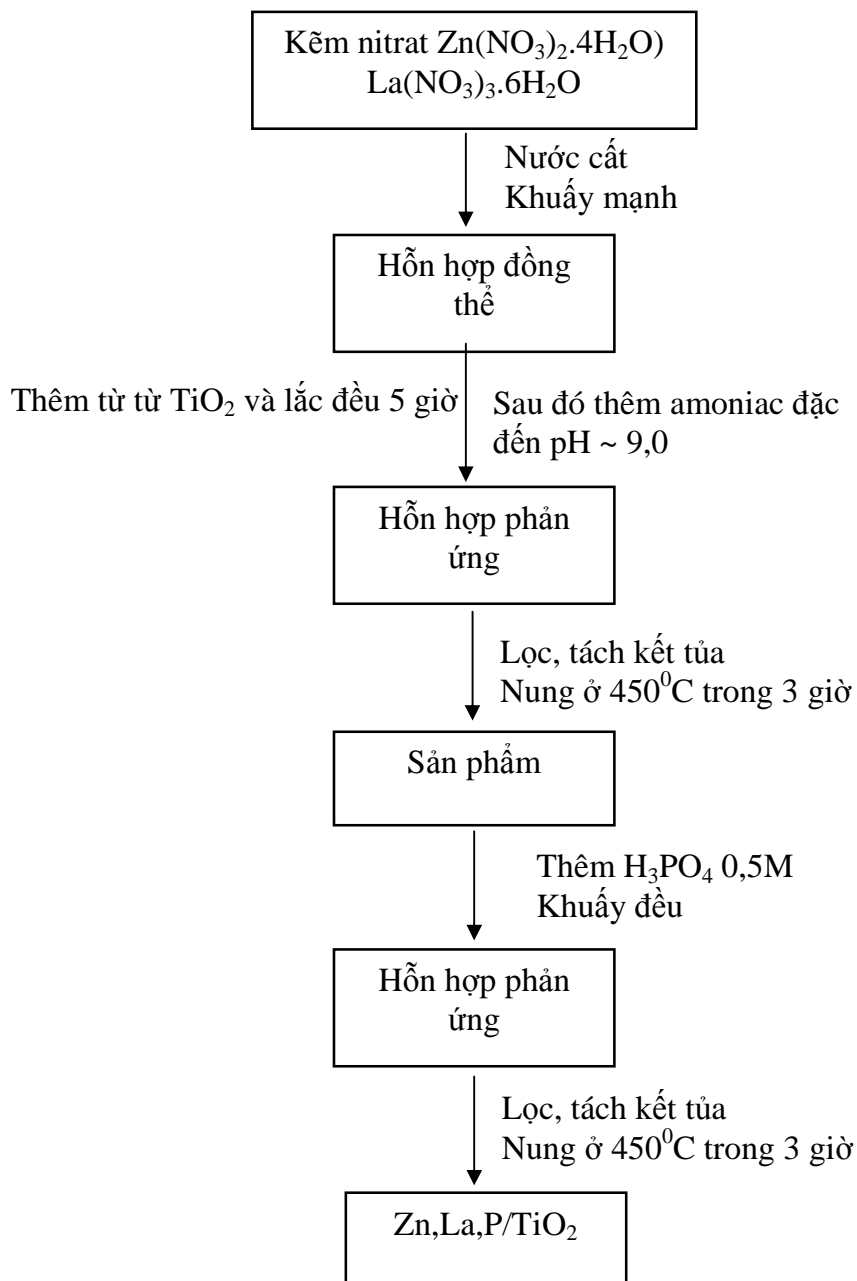
$Ti(i-C_3H_7O)_4$ (Merk),

NaOH (Merk)



Hình 2.1. Quy trình điều chế vật liệu TiO_2

2.1.2. Tổng hợp xúc tác đa oxit kim loại



Hình 2.2. Quy trình điều chế xúc tác Zn,La,P/TiO₂

2.2. Đặc trưng tính chất vật liệu

2.2.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X

Phổ nhiễu xạ tia X của các vật liệu tổng hợp được ghi bằng thước đo nhiễu xạ bột tia X Bruker D4 sử dụng bức xạ Cu-K α , tại khoa Hóa học, trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

2.2.2. Phương pháp phổ hồng ngoại

Phổ IR của vật liệu được ghi trên máy GX-PerkinElmer-USA tại khoa Hóa học, trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

2.2.3. Phương pháp hấp phụ và giải hấp đẳng nhiệt N₂

2.2.4. Phương pháp tán sắc năng lượng tia X

Phổ tán sắc năng lượng tia X của các vật liệu được ghi lại bởi máy phân tích JEOL JED-2300 Analysis Station tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học - Công nghệ Việt Nam.

2.2.5. Phương pháp giải hấp NH₃ theo chương trình nhiệt độ

Đường giải hấp NH₃ theo chương trình nhiệt độ của mẫu được ghi đo bởi máy phân tích Micromeritics Instrument Corporation - AutoChem II 2920 tại trường Đại học Sư Phạm Hà Nội.

2.3. Phản ứng este chéo hóa

2.3.1. Chuẩn bị mẫu

Nguyên liệu cho phản ứng este chéo hóa là mỡ cá (mè trắng, mè đen, rô phi, Diêu Hồng) thu được bằng phương pháp ép tươi, lọc, sau đó sấy trong 3 giờ. Sau đó được cho vào lọ và để vào tủ lạnh để bảo quản mẫu.

2.3.2. Thực hiện phản ứng este chéo hóa

Lọc và hút ẩm bằng silica gel. Lắp hệ thống thiết bị phản ứng este chéo hóa. Cho xúc tác và etanol vào bình cầu, khuấy đều trong khoảng 15 phút. Cho từ từ mỡ cá vào, khuấy đều hỗn hợp phản ứng và duy trì nhiệt độ trong khoảng 78 °C. Sau khi quay ly tâm

để loại xúc tác, hỗn hợp sau phản ứng được chuyển sang phễu chiết, để lắng trong 12 giờ. Sau khi hỗn hợp phản ứng đã tách lớp thì rửa bằng nước nóng nhiều lần để tách etyl este. Sản phẩm sau khi rửa được cho vào cốc thủy tinh và sấy ở khoảng 100 °C để loại nước. Sau cùng, đem hấp phụ bằng silica gel để loại hết phần nước dư còn lại. Kí hiệu các mẫu mỡ được liệt kê trong bảng sau:

Bảng 2.1. Kí hiệu các mẫu mỡ thực hiện phản ứng este chéo hóa

STT	Tên mỡ	Kí hiệu
1	Mè Hoa 1	MH1
2	Rô Phi	RP1
3	Diêu Hồng	DH1

2.4. Đánh giá thành phần sản phẩm

Sản phẩm của phản ứng được thực hiện trong điều kiện tối ưu được đặt trưng bằng phương pháp Sắc kí - Khối phổ GC - MS. Mẫu được phân tích trên máy GC-MS System - Hewlett HP 6800, Mass selective detector Hewlett HP 5973. Cột tách HP - 5 MS crosslinked PH 5 % PE Siloxane, 30m × 0,32µm. Tại Trung tâm Hoá dầu, Khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự Nhiên, Đại học Quốc Gia Hà Nội.

PHẦN 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Kết quả tổng hợp và đặc trưng vật liệu TiO_2 và xúc tác

3.1.1 Tổng hợp vật liệu TiO_2

Để làm xúc tác cho phản ứng este chéo hóa các phân tử triglycerit trong mỡ cá chất xúc tác bên cạnh có bề mặt lớn đòi hỏi phải có kích thước mao quản phù hợp để thực hiện biến tính và có không gian cho các phân tử chất béo đi vào. Do đó trong nghiên cứu này chúng tôi đã chọn phương pháp điều chế vật liệu TiO_2 bằng phương pháp sol-gel từ $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$ với chất hoạt động bề mặt tạo templet là PEG và các điều kiện khác được khảo sát như tỉ lệ mol Ti:ure và tỉ lệ PEG thêm vào.

3.1.1.1. Khảo sát tỉ lệ của số mol Ti/ure

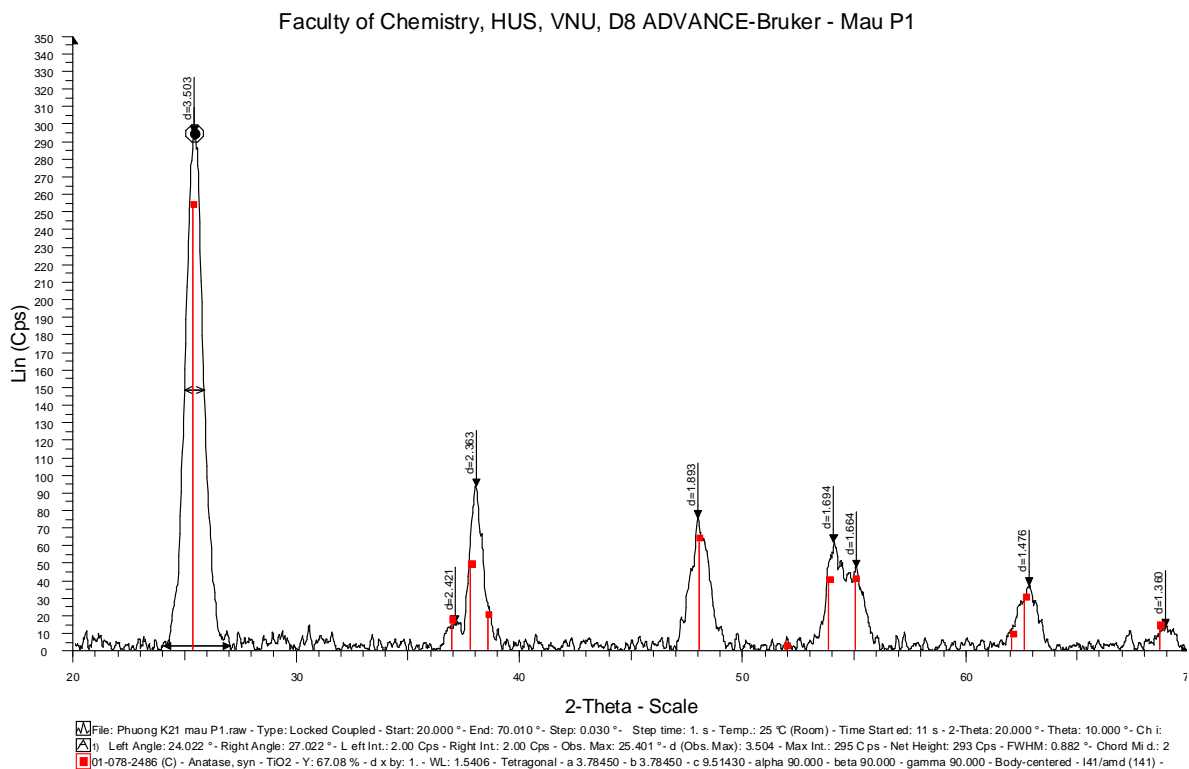
Để tìm ra một tỉ lệ hợp lí cho quá trình điều chế titan oxit được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel với tác nhân thủy phân ure chúng tôi đã thực hiện 3 thí nghiệm, ure được cho từ từ vào dung dịch $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$ với tỷ lệ mol Ti/ure ở mỗi thí nghiệm lần lượt là 1:5; 1:6 và 1:7, đều sử dụng lượng PEG là 3% khối lượng của $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$, kí hiệu các mẫu tương ứng là PH1, PH2 và PH3.

Từ kết quả thấy tỉ lệ Ti/ure=1:5, sự kết tủa tạo gel titana không hoàn toàn. Khi tăng tỉ lệ Ti/ure lên 1:6, sự tạo gel nhiều lên còn khi tăng lên 1:7 thì sự tạo kết tủa trắng xảy ra ngay khi cho dung dịch $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ trong H_2O có ure chúng tôi kích thước hạt lớn, làm giảm diện tích bề mặt của vật liệu TiO_2 do đó chúng tôi chọn tỉ lệ Ti/ure là 1:6.

3.1.1.2. Khảo sát tỉ lệ PEG

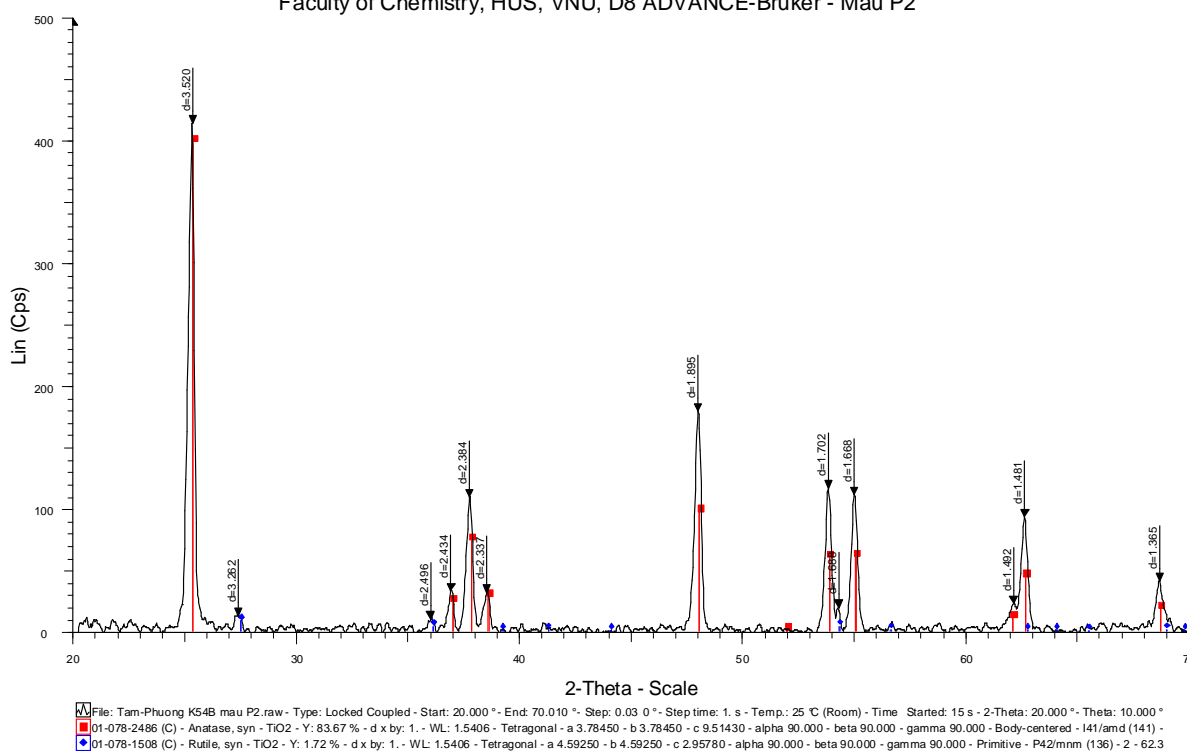
Với mong muốn tìm được tỉ lệ Ti/ure thích hợp, chúng tôi thực hiện điều chế TiO_2 ở tỉ lệ Ti/ure 1:6 và thêm tỉ lệ PEG lần lượt là 3%, 2% (so với $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$). Ta lấy gel để thực hiện các bước tiếp theo. Hai mẫu này được làm khô, nung từ nhiệt độ phòng lên tới khoảng 450°C (tốc độ gia nhiệt $5^\circ\text{C}/\text{phút}$) và giữ trong 12 giờ thì thu

được bột xốp màu trắng ứng với P1, P2. Phổ nhiễu xạ tia X góc rộng ($2\theta = 20 \div 80^\circ$) của hai mẫu P1 và P2 sau khi nung được đưa ra ở hình 3.1, 3.2. (phụ lục 1, phụ lục 2).



Hình 3.1. Giải đồ nhiễu xạ tia X góc rộng của mẫu P1

Cả ba mẫu, P1 và P2 sau khi nung đều thu được titan đioxit có cấu trúc anatase, tương ứng với các tín hiệu nhiễu xạ tại $2\theta \sim 25,4^\circ, 37,8^\circ, 48,05^\circ$ và $53,91^\circ$; đặc trưng cho các mặt nhiễu xạ tương ứng [101], [004], [200] và [105]. Từ giản đồ XRD, ta thấy sự tăng bề rộng của pic nhiễu xạ khi tăng tỉ lệ PEG.

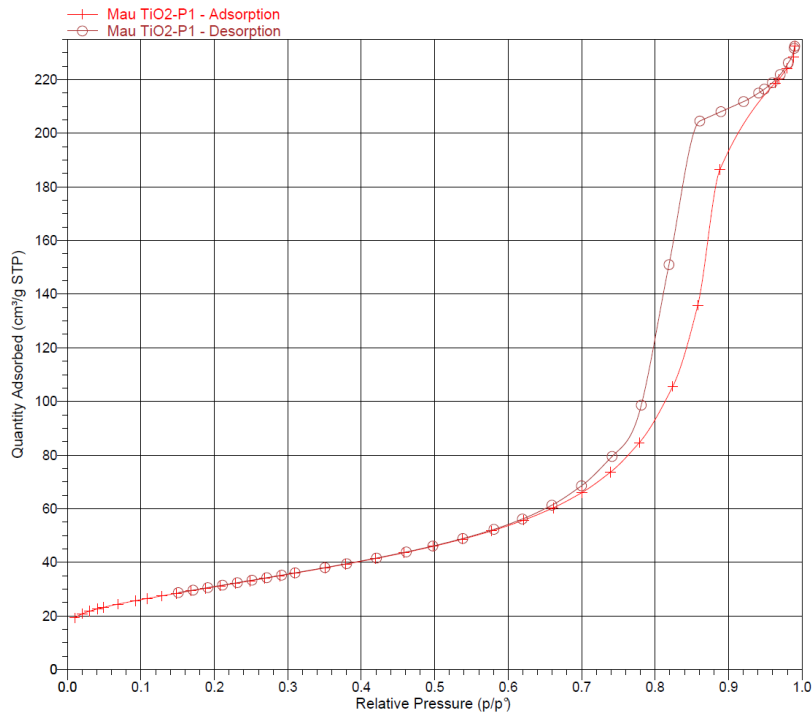


Hình 3.2. Giải đồ nhiễu xạ tia X góc rộng của mẫu P2

Theo công thức tính kích thước của hạt trung bình (công thức Scherrer): $t = 0,9 \lambda / \beta \cos \theta$ ta có kích thước hạt trung bình giảm của các mẫu TiO_2 khi tăng tỉ lệ PEG. Mẫu P2 (ứng với 2% PEG với pic nhọn và bề rộng bé) chứng tỏ hạt lớn, diện tích bề mặt bé. Ở tỉ lệ PEG 2%, bề rộng pic tăng đáng kể, sự tăng PEG từ 3%. Do đó chúng tôi chọn mẫu P₁ với điều kiện tiến hành ở tỉ lệ PEG 3% (theo khối lượng Ti(*i*-OC₃H₇)₄), tỉ lệ Ti/ure=1:6 để tiếp tục đặc trưng BET.

3.1.2 Diện tích bề mặt, đường kính mao quản trung bình và phân bố mao quản của các vật liệu

Ở đây chúng tôi sử dụng phương pháp đo BET cho mẫu vật liệu P1



Hình 3.3. Các đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ nitơ của hai mẫu P1

Hình 3.3 (Phụ lục 3) thể hiện các đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ nitơ của các mẫu P1. Đường hấp phụ và giải hấp đẳng nhiệt N₂ của mẫu P1 có xuất hiện vòng trễ thuộc kiểu V trong 6 kiểu đường hấp phụ đẳng nhiệt (phân loại của IUPAC, 1985). Đây là kiểu đặc trưng cho loại vật liệu nền được tạo thành từ sự ngưng tụ mao dẫn có pha nền yếu, trong cấu trúc có tồn tại ba loại mao quản với kích thước khác nhau: vi mao quản (micro), mao quản trung bình (meso) và đại mao quản (macro). Các thông số của mẫu được đưa ra trong bảng 3.3.

Bảng 3.2. Các thông số từ kết quả phương pháp hấp phụ-giải hấp phụ nitơ của mẫu P1

Mẫu	P1
Các thông số	
Diện tích bề mặt BET (m ² /g)	111,22
V _m (cm ³ /g)	0.35

Đường kính mao quản trung bình (Å)	108,9
------------------------------------	-------

Với những so sánh trên, có thể thấy mẫu xúc tác P1 phù hợp cho phản ứng este chéo hóa mỡ động vật. Hàm lượng của các kim loại biến tính trong mẫu M1 được đánh giá bằng phổ EDX.

3.1.3 Kết quả chụp EDX

Kết quả phân tích định lượng được đưa ra ở bảng 2.4. (Phụ lục 4)

Bảng 3.3. Thành phần nguyên tố mẫu La,Zn,P/TiO₂

M1	O	P	Ti	Zn	La	Total(Mass%)
001	36.98	0.47	52.07	0.11	10.38	100.00
002	39.03	0.61	51.09	0.15	9.12	100.00
003	38.75	0.50	51.30	0.18	9.27	100.00

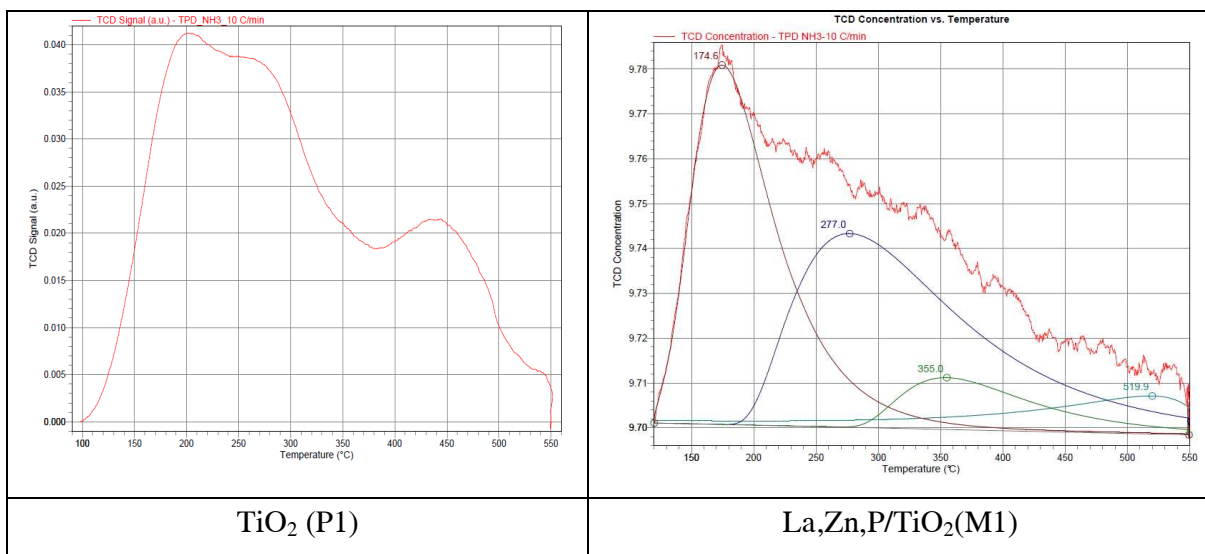
Từ bảng 3.3 ta thấy trong cả ba lần phân tích định lượng bằng phương pháp EDX đều cho kết quả về hàm lượng Zn, La, P trong mẫu M1 khá giống nhau, chứng tỏ rằng các nguyên tố này được phân tán trong cấu trúc titan đối đồng nhất tương đối đồng nhất.

3.1.4 Kết quả giải hấp NH₃ (TPD)

Gián đồ giải hấp phụ NH₃ theo nhiệt độ và thời gian của mẫu TiO₂ P₁ và mẫu TiO₂ được biến tính M1 được đưa ra ở hình 14. Các thông số TPD-NH₃ được đưa ra trong bảng 3.5. Kết quả cho thấy ở cả hai mẫu đều xuất hiện ba loại tâm axit là yếu, trung bình, và mạnh. Khi biến tính thêm Zn, và P vào chất nền TiO₂ thì số lượng tâm axit trung bình tăng lên, và có sự xuất hiện của tâm axit mạnh. Như vậy việc biến tính có làm lực axit của vật liệu biến tính mạnh hơn của vật liệu nền.

Bảng 3.4. Các thông số TPD-NH₃ của hai mẫu TiO₂ (P1) và La,Zn,P/TiO₂ (M1)

Mẫu	t_{\max}^0 (°C)	Lực axit
TiO ₂	182.9	Yếu
	262.1	Trung bình
	446.6	Trung bình
La,Zn,P/TiO ₂	174.6	Yếu
	277.0	Trung bình
	355.0	Trung bình
	519.9	Mạnh



Hình 3.5. Đường giải hấp NH₃ theo nhiệt độ và thời gian của: TiO₂ (P1) và La,Zn,P/TiO₂(M1)

Như vậy xúc tác sẽ có tính axit mạnh ở nhiệt độ thấp, có khả năng làm xúc tác cho những quá trình chuyển hóa các phân tử hữu cơ trong điều kiện êm dịu, ví dụ như quá trình este chéo hóa dầu, mỡ động, thực vật. Chưa thể kết luận được ba loại tâm axit trong xúc tác là tâm Lewis hay tâm Brønsted bởi tới thời điểm hiện nay thì các

nghiên cứu vẫn chưa đưa ra được phương pháp chính xác để xác định hai loại tâm axit này.

Cả Zn, La và P đều có ảnh hưởng đến sự hình thành thêm các tâm axit trên xúc tác.

3.2 Nghiên cứu phản ứng este chéo hóa một số mỡ động vật với xúc tác Zn,La,P/TiO₂

Phản ứng este chéo hóa là một phản ứng thuận nghịch. Hiệu suất và các phản ứng phụ của phản ứng phụ thuộc rất nhiều vào xúc tác sử dụng. Khi sử dụng xúc tác sẽ làm tăng hiệu suất phản ứng. Nhưng tùy thuộc vào bản chất của xúc tác có thể gây ra các phản ứng phụ khác nhau

3.2.1 Ảnh hưởng của tỉ lệ etanol:dầu

Tỉ lệ etanol:dầu ảnh hưởng rất nhiều đến sự hình thành các sản phẩm este hóa. Trong luận văn này, nghiên cứu các tỉ lệ etanol:mỡ là 12:1, 16:1 và 18:1 ở điều kiện 78°C, hỗn hợp sản phẩm được lấy ra ở các thời gian khác nhau. Kết quả được thể hiện trong bảng 3.6 sau:

Bảng 3.5. Khả năng chuyển hóa thành etyleste của mỡ cá theo tỉ lệ etanol:mỡ

STT	Tỉ lệ etanol:mỡ	Hiện tượng tạo nhũ sau khi rửa
1	12:1	Tạo nhũ nhiều
2	16:1	Tạo nhũ ít
3	18:1	Không xuất hiện nhũ

Từ bảng so sánh trên ta có thể thấy khi tỉ lệ etanol:dầu thấp thì các axit béo chưa được este hóa chéo hoàn toàn tạo ra các sản phẩm trung gian điglyxerit và monoglyxerit là các chất hoạt động bề mặt không ion.

Do đó sau khi rửa còn ở dạng nhũ tương, không đạt tiêu chuẩn để đưa vào phân tích GC-MS. Khi tăng tỉ lệ etanol:dầu lên sẽ làm hiện tượng tạo nhũ giảm đi, các axit được

chuyển sang dạng este một cách triệt để hơn. Và đến tỉ lệ etanol:dầu là 18:1 thì không còn thấy xuất hiện nhũ sau khi rửa, sản phẩm có thể tiếp tục được phân tích bằng GC-MS.

3.2.3 Ảnh hưởng của thời gian phản ứng tới phản ứng este hóa chéo

Phản ứng este hóa chéo là một phản ứng thuận nghịch, thời gian phản ứng thường lâu, ảnh hưởng nhiều tới thành phần sản phẩm có thể đánh giá được bằng GC-MS. Ở đây chúng tôi nghiên cứu phản ứng ở các thời gian là 6 giờ, 10 giờ, 14 giờ và 16 giờ với mỷ cá rô phi giữ nguyên tỉ lệ etanol:dầu là 18:1, nhiệt độ phản ứng là 78⁰C. Kết quả được thể hiện ở bảng 3.6.

Bảng 3.6. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng tới phản ứng este hóa

STT	Thời gian phản ứng (giờ)	Hiện tượng
1	6	Chủ yếu là nhũ tương
2	10	Nhũ tương ít
3	14	Gần như không còn nhũ
4	16	không còn nhũ

. Ở các thời gian 16 giờ không thấy hiện tượng tạo nhũ nữa, nên chúng tôi mang mẫu này đi thực hiện phân tích GC-MS và kí hiệu mẫu tương ứng là RP1

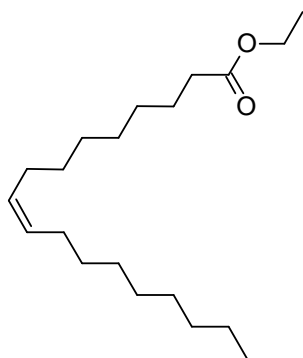
Kết quả thành phần % các etyleste trong sản phẩm được thể hiện trong bảng 3.7.

Bảng 3.7. Thành phần % sản phẩm trong phản ứng este hóa chéo mẫu RP1

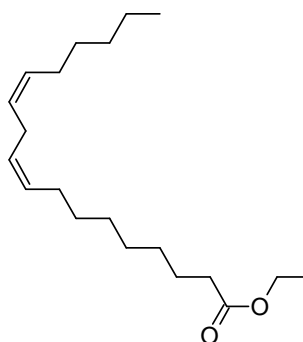
STT	Sản phẩm	Mẫu RP1	
		Thời gian lưu	Thành phần %
1	Etyl dodecanoat	10,794	2.93
2	Etyl tetradecanoat	12.826	4.865
3	Etyl hexadecanoat	15.094	24.376

4	Etyl linoleat	17.350	10.357
5	Etyl oleat	17.442	37.033
6	Etyl octadecanoat	17.772	6.88

Nhìn vào bảng kết quả etyleste trong sản phẩm ta thấy có sự xuất hiện của etyl oleat và etyl linoleat



etyl oleat



etyl linoleat

Kết quả chỉ ra sự chuyển hóa tạo các sản phẩm este đều giữ được cấu hình Z của các nối đôi. Thêm vào đó việc giữ vị trí của các nối đôi vẫn được đảm bảo, các sản phẩm etyl este trong bảng đều có vị trí nối đôi thứ 6 từ nhóm CH₃ đặc trưng cho các axit béo omega 6, các nối đôi được cách nhau bởi một nhóm CH₂ như thường lệ của loại axit này. Như vậy trong điều kiện nhiệt độ khảo, sát xúc tác đảm bảo được việc giữ vị trí và cấu hình của nối đôi trong quá trình chuyển hóa. Do đó điều kiện này được dùng để thực hiện phản ứng este hoá chéo và đánh giá thành phần omega 3, omega 6 trong các mẫu mỡ cá trong nghiên cứu này.

3.2.3. Đánh giá thành phần omega 3, omega 6 trong mỡ cá Mè Hoa và mỡ cá Diêu Hồng

Thực hiện phản ứng este chéo hóa trong điều kiện tỉ lệ etanol:dầu là 16:1, nhiệt độ phản ứng là 78⁰C với các mẫu cá Mè Hoa và cá Diêu Hồng tách sản phẩm được mẫu

MH1, DH1 rồi chạy GC-MS ta thu được kết quả thành phần etyleste trong bảng 3.8 (Phụ lục 6).

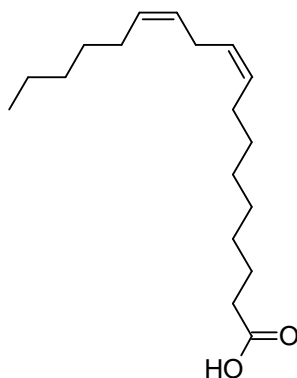
Bảng 3.8. Thành phần các etyleste của mẫu MH₁

STT	Sản phẩm	Mẫu MH1	
		Thời gian lưu	Thành phần %
1	Etyl tetradecanoat	12.82	3.776
2	Etyl (Z)-9-hexadecenoat	14.85	8.538
3	Etyl linoleat	15.10	18.122
4	Etyl oleat	17.46	35.525
5	Etyl (9Z,12Z,15Z)-otadeca-9, 12, 15-trienoat	17.48	
6	Etyl octadecanoat	17.77	3.516

Bảng 3.9. Thành phần các etyl este trong mẫu DH₁

STT	Sản phẩm	Mẫu DH1	
		Thời gian lưu	Thành phần %
1	Etyl tetradecanoat	12.823	3.058
2	Axit hexadecanoat	14,775	1.229
3	Etyl 9-hexadecenoat	14.854	5.16
4	Etyl hexadecanoat	15.118	21.976
5	Etyl linoleat	17.387	1.568
6	Etyl oleat	17.545	49.797
7	Etyl octadecanoat	17.809	6.649
8	Etyl (5Z,8Z,11Z,14Z)-eicosa-5,8,11,14-tetraenoat	19.669	0.693

Từ bảng 3.10, 3.11 ta thấy cả 2 loại cá Mè Hoa và cá Diêu Hồng đều có các thành phần omega 6 là axit linoleic, là axit béo omega 6 đặc biệt trong dãy axit omega 6, vì cơ thể con người không thể tổng hợp được chúng và cơ thể đòi hỏi axit linoleic cho quá trình trao đổi chất của cơ thể. Chính vì thế mà loại axit béo này cần phải được cung cấp qua nguồn thực phẩm cho cả người lớn lẫn trẻ em.



Axit linoleic

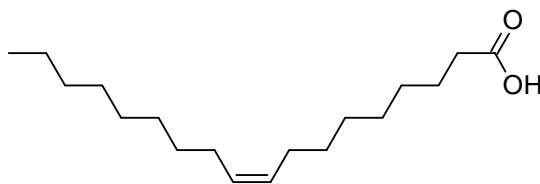
Nhiều nghiên cứu đã chỉ ra axit này được xem như là một loại chất béo tích cực vì giúp ngăn ngừa các bệnh về tim mạch. Từ các loại axit béo thiết yếu đó, cơ thể có thể sản xuất ra một loạt các chất dẫn xuất omega 3 (DHA), và omega 6 (axit arachidonic), mà một trong số đó rất cần thiết cho sự phát triển của trẻ, cũng như yểm trợ đặc lực cho hệ thần kinh. Ngoài ra người ta còn tìm thấy sự hiện diện của chúng với một số lượng lớn ở trong não và võng mạc. Khi thiếu axit linoleic và các axit omega 6 béo khác trong chế độ ăn uống sẽ sinh ra những nguyên nhân như tóc khô, rụng tóc và làm lâu khỏi các vết thương.

Với mỡ cá Diêu Hồng tuy không có nhiều axit linoleic như mỡ cá Mè Hoa nhưng ngoài linoleic còn có thêm một thành phần omega 6 khác là axit (5Z,8Z,11Z,14Z)-eicosa-5,8,11,14-tetraenoic biết như là axit arachidonic (AA).

Bảng chỉ ra thành phần mỡ cá Mè Hoa còn có axit axit Etyl (9Z,12Z,15Z)-otadeca-9, 12, 15-trienoat được biết như là axit là một thành phần omega 3 quan trọng trong dãy omega 3. Các nghiên cứu đã chỉ ra Cả ALA và AA đều được sử dụng

làm tiền chất để tổng hợp DHA và EPA trong cơ thể, ảnh hưởng đến sức khỏe và sự tăng trưởng của cơ thể.

Bên cạnh các axit omega 3, omega 6. Cả hai loại mỡ cá Diêu Hồng và cá Mè Hoa còn có một lượng lớn axit oleic. Đây là một trong những thành phần axit béo không no quan trọng cho cơ thể.



axit oleic

Axit oleic được biết như axit oleic là một mono axit béo không bão hòa omega 9 cung cấp cho cơ thể con người với nhiều loại lợi ích sức khỏe. Nó thực sự là một axit béo omega 9 và nó có thể được tìm thấy ở dạng tự nhiên của nó trong nhiều mặt hàng thực phẩm khác nhau như sản phẩm động vật và các nguồn thực vật.

Lợi ích chính của nó, khả năng làm giảm huyết áp, giảm mức độ cholesterol xấu trong máu và làm tăng lượng cholesterol tốt trong máu. Các phân tử của axit oleic là lớn hơn so với hầu hết các phân tử khác để chúng không liên kết với nhau dễ dàng có nghĩa là axit oleic có thể đến trong rất tiện dụng khi nói đến cải thiện lưu lượng máu và ngăn ngừa sự hình thành các mảng bám trong động mạch.

Trong thành phần mỡ hai loại cá còn có sự có mặt của một loại axit không no khác không thuộc dãy omega 3, omega 6 là axit (Z)-9-hexadecenonát chiếm tỉ lệ phần trăm khá lớn. (Z)-9-hexadecenonát được biết với tên thông thường là axit panmitoleic là một loại omega 7 có tác dụng làm tăng hoạt tính của insulin cũng như ngăn chặn cũng như ngăn chặn sự phá hủy tế bào beta tuyến tụy tiết insulin.

Như vậy thành phần axit béo không no có một lượng lớn trong mỡ cá đã khảo sát điều này khuyến cáo rằng sử dụng các loại mỡ cá ở một lượng hợp lí có thể cải thiện được sức khỏe cho con người và đẩy lùi được nhiều mối đe dọa về bệnh tật.

KẾT LUẬN

1. Tìm được điều kiện phù hợp cho tổng hợp vật liệu TiO_2 từ $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$ bằng phương pháp sol-gel ở tỉ lệ Ti/ure là 1:6 và PEG 3% khối lượng của $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$. Bằng nhiễu xạ tia X cho thấy chứng minh sản phẩm thu được có cấu trúc anatase. Vật liệu TiO_2 được đặc trưng bằng phương pháp BET cho thấy vật liệu có diện tích bề mặt lớn ($\sim 111.22 \text{ m}^2/\text{g}$), đường kính mao quản tập trung ở khoảng 150-180 Å, phù hợp với các phân tử triglyxerit có kích thước lớn.
2. Biến tính vật liệu nền thu được được xúc tác Zn,La,P/TiO_2 với thành phần Zn là 0,15%, thành phần La 10,38%, thành phần P là 0,47%. Đặc trưng xúc tác bằng phương pháp hóa lý hiện đại như TPD- NH_3 cho thấy xúc tác thu được có lực axit tăng so với vật liệu nền TiO_2 .
3. Nghiên cứu được điều kiện phản ứng thích hợp cho phản ứng este hóa chéo mỡ cá trên xúc tác đã điều chế là tỉ lệ etanol:mỡ là 18:1, nhiệt độ phản ứng là 78°C và thời gian phản ứng 16 giờ.
4. Thực hiện thành công phản ứng etyl este hóa chéo sử dụng xúc tác tổng hợp được ở trên với ba loại mỡ là mỡ cá rô phi, mỡ cá diêu hồng và mỡ cá mè hoa.
5. Trong những điều kiện này đã phát hiện được mỡ cá chứa đều chứa các omega 3,6, tất cả đều không bị chuyển dịch vị trí nối đôi và giữ nguyên cấu hình Z sau quá trình phản ứng. Trong các loại mỡ cá được khảo sát thấy được mỡ cá diêu hồng có axit arachidonic cần thiết cho tăng trưởng và phát triển, giảm cholesterol trong máu đồng thời cũng tham gia xây dựng màng tế bào.