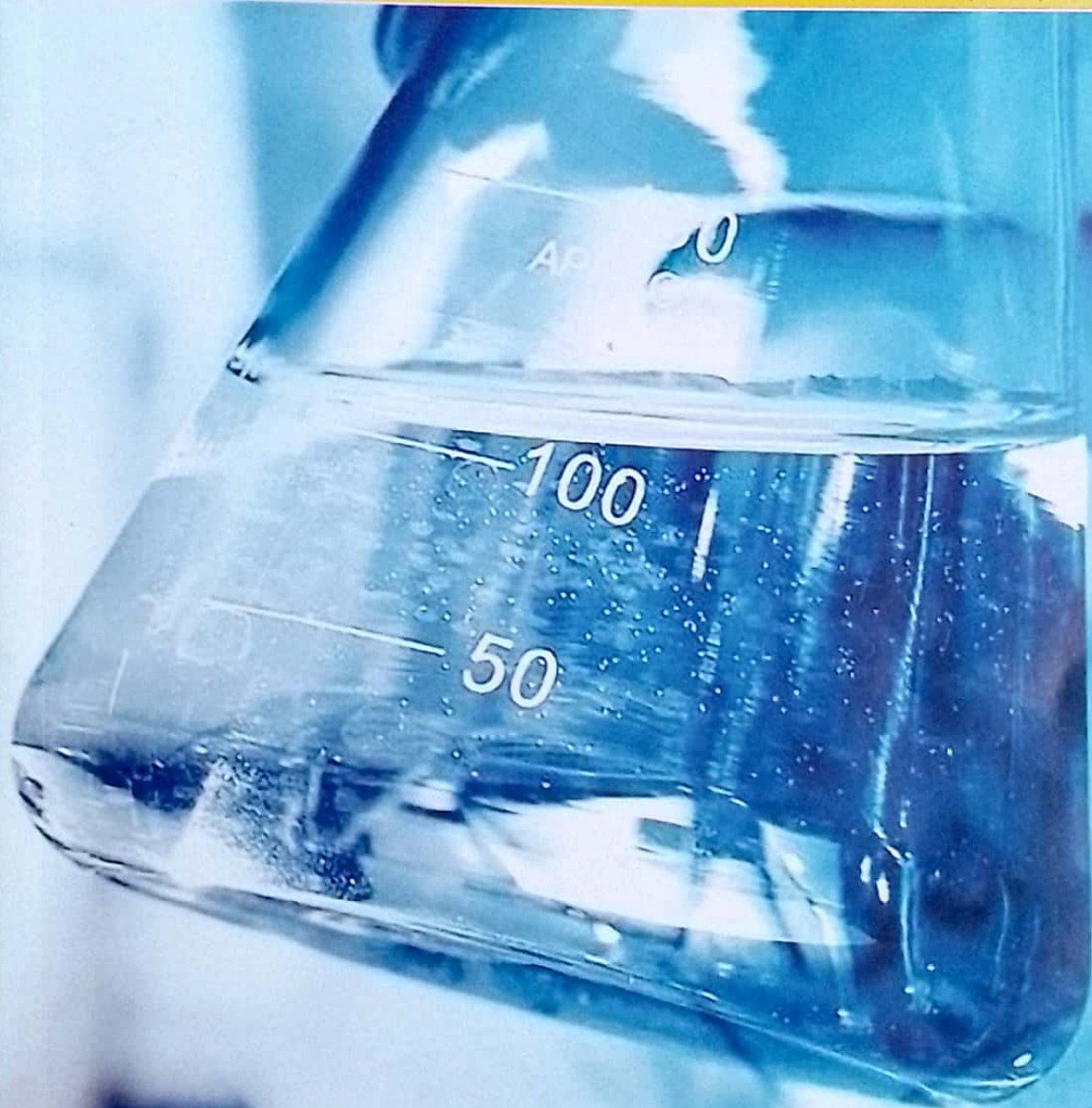


TẠP CHÍ

HÓA HỌC & ỨNG DỤNG

JOURNAL OF CHEMISTRY AND APPLICATION / TẠP CHÍ CỦA HỘI HÓA HỌC VIỆT NAM - ISSN1859-4069

Số 2(61)/6-2022



HỘI ĐỒNG BIÊN TẬP

NGUYỄN CƯỜNG, NGUYỄN ĐỨC CHUY,
TRẦN THÀNH HUẾ, LÊ QUỐC KHÁNH,
CHÂU VĂN MINH, ĐẶNG VŨ MINH, TRẦN TRUNG NINH,
NGUYỄN ĐĂNG QUANG, HỒ VIẾT QUÝ,
CHU PHẠM NGỌC SƠN, TRẦN QUỐC SƠN, HỒ SĨ THOẢNG,
NGÔ THỊ THUẬN, QUÁCH ĐĂNG TRIỀU,
NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG

Tổng Biên tập:

PGS, TS, NGÚT NGUYỄN ĐĂNG QUANG

Phó Tổng Biên tập:

NGUYỄN HỮU ĐỨC

Thư ký tòa soạn:

LƯU THÚY HIỀN

Trình bày:

LÊ THANH HẢI

Tòa soạn:

164 đường Tựu Liệt
xã Tam Hiệp, huyện Thanh Trì, Hà Nội
ĐT: (024) 62885957 - 0983 602 553
Email: tapchihoahocvaungdung@gmail.com
Tài khoản: 002704060000831
Ngân hàng Quốc tế-VIB, số 5, Lê Thánh Tông, Hà Nội.

Giấy phép xuất bản:

Số 319/GP-BTTTT
Bộ Thông tin và Truyền thông
cấp ngày 14/6/2016

In tại Công ty TNHH in ấn Đa Sắc
13 Ngọc Mạch - Xuân Phương
quận Nam Từ Liêm - Hà Nội

* Tạp chí xuất bản hàng quý,
phát hành vào các tháng 3, 6, 9 và 12.

Giá: 50.000 đồng

Trong số này:

02(61)/6-2022

- ◇ Nguyễn Quang Hưng, Thân Thị Hạnh 1
- ◇ Hoàng Văn Đức, Nguyễn Văn Tùng, Vũ Thị Phước, Hoàng Thị Tuyến, Trần Ngọc Hà, Hoàng Nhuận 6
- ◇ Phan Thị Hương Quỳnh, Nguyễn Ngọc Anh, Nguyễn Thị Thu Trang 10
- ◇ Nguyễn Quang Minh, Trần Thị Liên, Nguyễn Minh Đăng, Vũ Thị Thu Hà, Đào Duy Nam, Trần Thị Thúy Hường 13
- ◇ Phạm Quang Hiếu 18
- ◇ Phạm Quang Hiếu 22
- ◇ Phạm Thị Mai Hương, Phan Thị Quyên 25
- ◇ Nguyễn Thị Như, Phạm Tiến Dũng 30
- ◇ Dương Ngọc Cơ, Hoàng Thế Vũ, Vũ Thanh Bình 34
- ◇ Lê Thị Hồng Nhung, Nguyễn Ngọc Thanh, Ngô Thúy Vân, Vũ Minh Tân 39
- ◇ Phạm Thị Hoa 44
- ◇ Võ Văn Tân, Nguyễn Quốc Quang Anh 47
- ◇ Võ Hoàng Tùng, Đặng Thị Phương Anh, Nguyễn Mai Ngọc Hân, Nguyễn Thị Trang, Phạm Đức Thành 53
- ◇ Bùi Thị Lệ Thủy 56
- ◇ Bùi Thị Lệ Thủy, Phạm Tiến Dũng, Phạm Công Ngọc 61
- ◇ Trần Minh Thế, Nguyễn Trung Kiên, Vũ Quang Ninh, Bạch Quỳnh Mai, Vũ Thị Minh Trang 65
- ◇ Vũ Thị Thu Hà, Nguyễn Thị Thu Trang, Đỗ Mạnh Hùng, Phạm Anh Tài, Trần Thị Thanh Hằng 70
- ◇ Võ Văn Tân 76

BẢO QUẢN QUẢ CÀ CHUA SAU THU HOẠCH SỬ DỤNG NGUỒN NGUYÊN LIỆU TỰ NHIÊN

BÙI THỊ LỆ THUY
Đại học Mỏ Địa chất Hà Nội

SUMMARY:

POTATO POSTHARVEST PRESERVATION USING NATURAL RESOURCES

In this work, chitosan/green tea residue preservatives were prepared to preserve tomato. Their influence on preservation quality of tomato was investigated. The present study showed that the excellent film of chitosan based preservative markedly extended shelf life, reduced browning index, retarded weight loss, respiratory intensity and inhibited the decrease of vitamin C, total acid content in fresh longan fruit. The results showed that the chitosan composite coating can extend the shelf life of tomato fruit up to 45 days during storage at room temperature. These data showed the potential of using chitosan composite coating as an attractive alternative to improve preservation quality of fresh tomato during extended storage.

Keywords: Green tea, chitosan, preservation coating, tomato preservation.

I. MỞ ĐẦU

Trái cây và rau quả sau khi thu hoạch vẫn tiếp tục diễn ra các quá trình sinh hóa, nên nếu phương pháp lưu trữ sau thu hoạch không tốt sẽ làm ảnh hưởng đến chất lượng, tuổi thọ và an toàn sinh học của sản phẩm. Do Việt Nam nằm trong vùng khí hậu nhiệt đới, nên trái cây và rau quả có tỷ lệ nước khá cao (80-85%) và thành phần dinh dưỡng phong phú. Đây là điều kiện thuận lợi cho vi sinh vật phát triển nên trái cây dễ bị hư hỏng khi phương pháp lưu trữ không thích hợp. Hiện nay trên thị trường đã xuất hiện nhiều chế phẩm bảo quản không rõ nguồn gốc, có thể giữ quả tươi trong một thời gian dài, nhưng lại ảnh hưởng rất lớn đến sức khỏe người tiêu dùng. Do đó, việc sử dụng phương pháp lưu trữ hiệu quả, an toàn chất lượng đang là vấn đề được quan tâm hiện nay.

Thực vật là một nguồn chứa các chất chống oxy hóa tuyệt vời. Các hợp chất polyphenol là những chất chống oxy hóa tự nhiên, được phát hiện phổ biến trong các loại thực vật ăn được và không ăn được [1-3]. Nhiều nghiên cứu đã

được thực hiện cho thấy trong các phần của thực vật chứa nhiều các chất chống oxy hóa như: Phenolics, flavonoids, tannins, vitamins, quinines, coumarins, lignans, lignin. Vì vậy, thực vật sẽ là một nguồn nguyên liệu tốt để thu nhận và ứng dụng các chất có hoạt tính chống oxy hóa và hoạt tính sinh học. Việt Nam nằm ở vùng khí hậu nhiệt đới thuộc khu vực Đông Nam Á. Hệ thực vật vô cùng phong phú và đa dạng với xấp xỉ 2.500 loài thực vật đã được nhận diện. Nhiều loại thực vật trồng ở Việt Nam đã được sử dụng trong y học, dược liệu từ lâu đời vì những đặc tính sinh học đa dạng của nó. Trong đó, chè xanh là một loại cây được trồng phổ biến ở Việt Nam, có hai đặc tính sinh học tiêu biểu là chống oxy hóa và khả năng kháng khuẩn [4-6]. Bên cạnh đó, chitosan đã được sử dụng để tạo màng bảo quản hiệu quả [nhiều loại quả [7-12]]. Bài báo này trình bày kết quả bảo quản quả cà chua sử dụng nguồn nguyên liệu hoàn toàn tự nhiên an toàn cho sức khỏe người lao động và người tiêu thụ là chitosan và cao chè.

II. THỰC NGHIỆM

1. Hóa chất

Chitosan do công ty TNHH sản xuất kinh doanh Chitosan Việt nam sản xuất có trọng lượng phân tử 100.000 dalton, độ acetyl hóa 96%, lá chè tươi mua tại chợ Long

Phú, Quốc Oai, Hà Nội, NaOH (99,5%), glycerin (99,5%), ethanol (99,5%), acid acetic (98%), Na_2CO_3 (99%), CaCl_2 (99,6%), gelatin, được cung cấp bởi nhà máy hóa chất Guangdong Guanghua, Trung Quốc.

2. Tách các hợp chất có khả năng bảo quản từ thảo mộc

Lá chè được nghiền nhỏ cho vào cốc đồng cùng với dung môi là cồn 90° với tỷ lệ 100g lá tương ứng với 1000ml cồn, hỗn hợp được khuấy trên máy khuấy từ ở nhiệt độ 40-45°C với tốc độ khuấy 400-600 vòng/ phút trong 24h. Dịch thu được đem cất thu hồi cồn và cô thành cao đặc để dùng pha chế chất bảo quản.

3. Quy trình pha chế dung dịch bảo quản

Pha 5 dung dịch chất bảo quản có nồng độ cao chè tăng dần có kí hiệu là (trong đó Chi: là chitosan; Cao: cao chè):

1. ĐC
2. Chi-Cao 25/100,
3. Chi-Cao 50/100,
4. Chi-Cao 75/100,
5. Chi-Cao 100/100

Các dung dịch được đun trên bếp gia nhiệt có khuấy từ ở nhiệt độ 45°C, tốc độ khuấy 400-500 vòng/ phút trong thời gian 30 phút, sau đó được để nguội trước khi dùng để nhúng quả.

4. Phương pháp bố trí thí nghiệm

Quả cà chua được thu hái đúng độ chín kỹ thuật được loại bỏ lá, quả bị sâu thối, dập nát, cắt bớt cuống rồi được

xử lý tiền bảo quản và chia thành các mẫu với khối lượng bằng nhau (5 kg/mẻ), tiến hành nhúng vào các dung dịch bảo quản khác nhau. Theo đó, các quả cà chua được nhúng trong các dung dịch phủ màng, để khô, bao gói trong túi LDPE dày 30 μ m, kích thước 30cm*40cm, đục lỗ 1% với đường kính lỗ là 5mm, mỗi túi đóng 5 kg cà chua. Song song là mẫu đối chứng không nhúng phủ màng.

Tiến hành theo dõi sự thay đổi chất lượng thương phẩm của các mẫu trong thời gian bảo quản theo tần suất 5 ngày/lần (cho đến khi tỷ lệ hư hỏng lớn hơn 10%), từ đó đánh giá được hiệu quả bảo quản của chế phẩm sử dụng.

Các thí nghiệm được bố trí theo khối ngẫu nhiên hoàn toàn (RCBD) với 3 lần nhắc lại.

5. Phương pháp đánh giá chất lượng quả

Xác định hao hụt khối lượng tự nhiên bằng phương pháp cân định kỳ khối lượng quả ban đầu và trong quá trình bảo quản bằng cân có độ chính xác 0,001g. Vitamin C được xác định theo TCVN 6427-2:1998 (ISO 6557/2-1984). Acid hữu cơ toàn phần của dịch quả được xác định theo phương pháp chuẩn độ dựa theo TCVN 5483-91 (ISO 750-1981). Tỷ lệ thối hỏng được biểu thị bằng tỷ lệ khối lượng quả bị hư hỏng trong tổng khối lượng quả của mẫu. Quả được tính là thối hỏng khi trên bề mặt vỏ quả xuất hiện các vết nấm mốc, chớm thối hoặc vỏ quả bị nhũn.

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Hình ảnh bề ngoài của quả cà chua trong quá trình bảo quản

Sau đây là hình ảnh của các mẫu cà chua được ghi lại trong quá trình theo dõi ảnh hưởng của nồng độ cao trong hệ chất bảo quản (Hình 1).



Hình 1. Ảnh hưởng của nồng độ cao sau 15 ngày bảo quản (CTM1: Chitosan)

Dựa trên hình ảnh thu được qua các ngày thử nghiệm, bằng cảm quan ta có thể thấy các mẫu được bảo quản trong dung dịch chất bảo quản ít thối hỏng tốt hơn so với mẫu ĐC - không được ngâm trong dung dịch chất bảo quản. Và mẫu chi-cao 50/100 cho kết quả hình ảnh tốt hơn

so với quả ở mẫu chi-cao 25/100. Mẫu chi-cao 75/100 cho thấy ít hư hỏng nhất. Tuy nhiên, lớp màng bảo quản dày hơn nên có độ đàn hồi kém hơn, dễ bong tróc và gây hỏng ở điểm màng bị tróc, cũng như gây tổn nhiều dung dịch bảo quản hơn dẫn tới giảm hiệu quả kinh tế.

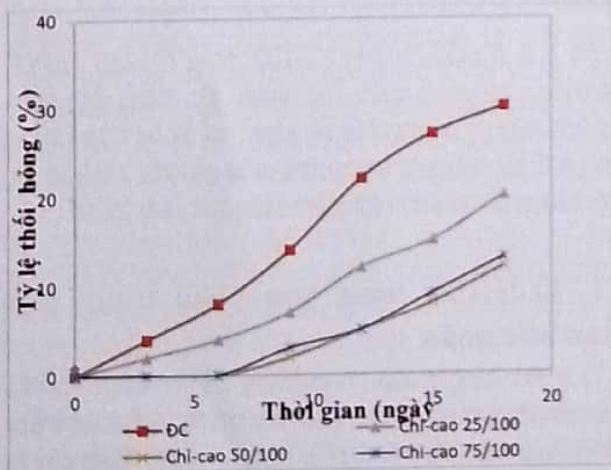
2. Tỷ lệ thối hỏng quả nhãn trong quá trình bảo quản

Tỷ lệ thối hỏng là một trong những chỉ tiêu đánh giá hiệu quả của phương pháp bảo quản nói chung và cụ thể ở đây là hiệu quả của loại màng phủ. Nguyên nhân chính gây ra sự thối hỏng của quả nhãn trong thời gian bảo quản là do hệ vi sinh vật có trên bề mặt vỏ quả trong thời gian bảo quản sau thu hoạch sẽ phát triển gây thối hỏng quả, đặc biệt đối với các quả đã bị hư hỏng do cơ học thì nguy cơ lây nhiễm càng tăng. Ngoài ra, các quá trình sinh lý sinh hoá xảy ra trong quả sẽ làm giảm khả năng đề kháng nên quả dễ bị thối hỏng. Chính vì vậy, để hạn chế tỷ lệ thối hỏng của quả nhãn thì màng phủ cần có tính kháng khuẩn

(để hạn chế hoặc kìm hãm sự sinh trưởng, phát triển của vi sinh vật gây thối hỏng), đồng thời có tác dụng hạn chế quá trình sinh lý sinh hoá của quả.

Dựa vào kết quả thu được, ta có thể thấy được tỷ lệ hao hụt khối lượng quả cà chua ở các mẫu được nhúng vào dung dịch bảo quản có chứa thành phần cao chèn giảm hơn nhiều so với mẫu được nhúng vào dung dịch bảo quản có chứa thành phần dung dịch chitin cấu tạo lõi cuốn hơi nước và mẫu không được nhúng.

Các mẫu được nhúng vào dung dịch chất tạo màng thành phần cao chèn cho tỷ lệ hao hụt khối lượng thấp hơn so với mẫu đối chứng vì dung dịch chitosan tạo trên bề mặt cà chua một lớp màng nên cản trở sự dịch chuyển ẩm từ trong quả ra môi trường ngoài nên hạn chế sự mất nước, hao hụt khối lượng (Hình 3.2). Ngoài ra màng chitosan còn có tính chất bán thấm nên có khả năng thay đổi thành phần không khí trong môi trường bảo quản: làm hạn chế sự cung cấp oxy trên bề mặt của cà chua và hàm lượng CO₂ bên trong màng tăng lên nên quá trình hô hấp của cà chua bị ức chế. Quá trình hô hấp giảm thì giảm tổn hao các chất dinh dưỡng nên làm giảm hao hụt trọng lượng. Kết quả này phù hợp với nghiên cứu của Phạm Văn Chí (2007) đã nghiên cứu dùng chitosan để bảo quản quýt và lựu [11] thấy sau quá trình bảo quản thì tỷ lệ hao hụt khối lượng tăng theo thời gian bảo quản trong đó mẫu đối chứng thì tỷ lệ hao hụt khối lượng lớn hơn so với mẫu có xử lý bằng chất bảo quản. Cụ thể, sau 6 ngày tỷ lệ thối hỏng ở mẫu đối chứng là 8% trong khi ở mẫu có nồng độ thấp Chi-Cao 25/100, tỷ lệ này là 4%, còn ở 2 mẫu Chi-Cao 50/100 và Chi-Cao 75/100 chưa có hiện tượng thối hỏng. Sau 15 ngày thì tỷ lệ thối hỏng ở mẫu Chi-Cao 75/100 là 9% còn ở mẫu đối chứng là 27%.



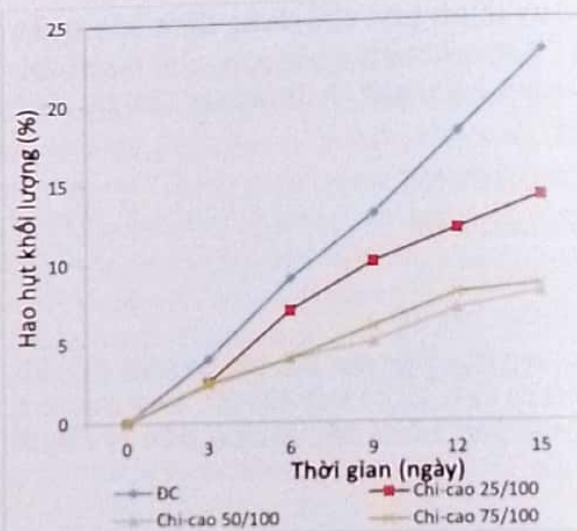
Hình 2. Ảnh hưởng của nồng độ cao tới tỷ lệ thối hỏng trong quả cà chua

3. Ảnh hưởng của nồng độ cao đến độ hao hụt khối lượng

Hao hụt khối lượng tự nhiên là hiện tượng sinh lý không thể tránh khỏi trong quá trình bảo quản rau quả tươi.

Nguyên nhân là do quá trình thoát hơi nước và quá trình hô hấp của quả dẫn đến giảm khối lượng tự nhiên và hàm lượng chất khô dự trữ trong quả.

Một trong những tác dụng của màng phủ là hạn chế quá trình thoát hơi nước của quả tươi nói chung và quả cà chua nói riêng, tức là hạn chế tỷ lệ hao hụt khối lượng tự nhiên của quả trong thời gian bảo quản. Ảnh hưởng của nồng độ cao đến sự hao hụt khối lượng qua thời theo dõi các mẫu được thống kê trong Hình 3.



Hình 3. Ảnh hưởng của nồng độ cao tới độ giảm khối lượng trong quả cà chua

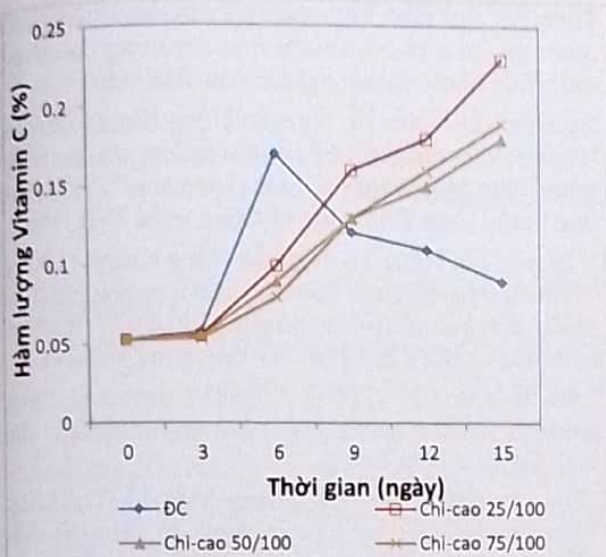
Qua đó thì biểu diễn tỷ lệ hao hụt khối lượng của các mẫu được bảo quản trong các dung dịch có các nồng độ cao khác nhau ta thấy độ hao hụt của mẫu đối chứng là cao nhất. Nguyên nhân do mẫu đối chứng không được nhúng chất bảo quản nên không có lớp màng bảo vệ do đó khả năng thoát hơi nước cao dẫn đến độ hao hụt khối lượng sẽ diễn ra nhanh.

Ở mẫu Chi-Cao 25/100 (1g cao/100ml dd) cho thấy độ giảm khối lượng cao hơn so với mẫu Chi-Cao 50/100 và Chi-Cao 75/100. Điều này có thể lý giải do lượng cao ít nên khả năng bám dính không cao, lớp màng tạo nên sẽ mỏng hơn nên quả sẽ bị thoát hơi nước nhiều hơn so với 2 mẫu còn lại.

Điều này là do khi lượng cao tăng thì độ bám dính của lớp màng tăng nhưng cũng dẫn đến độ dày của lớp màng tăng, độ đàn hồi giảm nên lớp màng dễ nứt, tróc tạo điều kiện để quá trình thoát ẩm của quả diễn ra nhanh hơn làm cho khối lượng bị hụt nhanh hơn.

4. Ảnh hưởng của nồng độ cao tới hàm lượng vitamin C trong quả cà chua

Vitamin C là thành phần dinh dưỡng quan trọng nhưng dễ bị phân hủy trong quá trình bảo quản. Ảnh hưởng của nồng độ cao đến hàm lượng vitamin C qua thời gian theo dõi các mẫu được thống kê trong Hình 4.



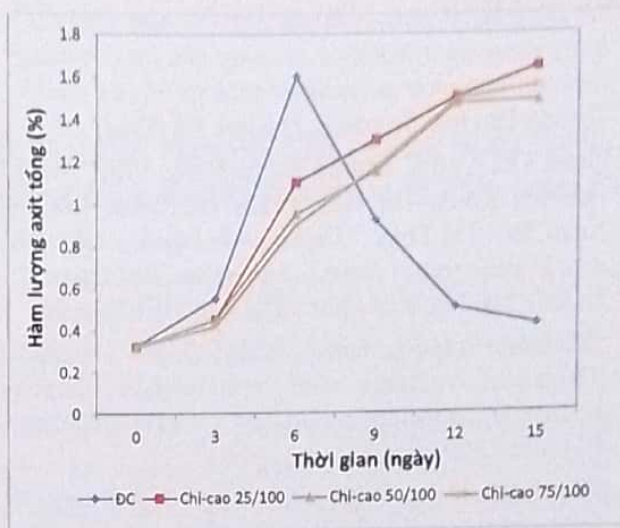
Hình 4. Ảnh hưởng của nồng độ cao tới hàm lượng vitamin C trong quả cà chua

Trong quá trình quả chín hàm lượng vitamin C sẽ tăng lên, khi lên đến cực đại có nghĩa quả cà chua đã chín hoàn toàn sau đó sẽ giảm đi do quá trình phân hủy bắt đầu của hiện tượng thối hỏng. Điều này có thể thấy rõ qua mẫu ĐC trên đồ thị. Nhìn trên số liệu chuẩn độ và đồ thị cũng thấy được ở 3 mẫu được nhúng vào dung dịch có thành phần cao với nồng độ khác nhau thì quá trình chín của cà chua bị ức chế làm cho hàm lượng vitamin C trong quả cũng tăng chậm hơn và tăng chậm nhất trong mẫu được nhúng vào dung dịch Chi-Cao 50/100.

5. Ảnh hưởng của nồng độ cao tới hàm lượng acid tổng trong quả cà chua

Acid tồn tại trong cà chua tạo ra vị chua, các acid này kết hợp với đường làm cho quả có vị chua ngọt. Do đó, hàm lượng acid tổng số cũng có ảnh hưởng trực tiếp đến vị của cà chua và chính thành phần acid có trong quả quyết định đến vị đặc trưng của cà chua. Độ chua này do nhiều acid kết hợp lại với nhau và khi còn xanh, acid ở dạng tự do; khi chín nó có dạng muối acid. Cà chua là loại quả có hô hấp đột biến hàm nên lượng acid tăng lên trong thời gian đầu của quá trình bảo quản và sau đó có chiều hướng giảm xuống nhưng so với hàm lượng acid ban đầu tăng lên (theo quy luật diễn biến cường độ hô hấp trong quá trình phát triển của rau quả).

Ảnh hưởng của nồng độ cao đến nồng độ acid theo thời gian ở các mẫu nghiên cứu được thống kê trong Hình 5.



Hình 5. Ảnh hưởng của nồng độ cao tới hàm lượng acid tổng trong quả cà chua

Cũng giống như hàm lượng vitamin C, trong quá trình chín của quả thì lượng acid tổng cũng tăng lên, và lên tới cực đại khi quả chín hoàn toàn sau đó giảm dần theo thời gian quả bị bước sang giai đoạn thối hỏng. Từ các số liệu tính toán từ quá trình chuẩn độ và đồ thị trên ta thấy hàm lượng acid tổng trong mẫu Chi-Cao 50/100 tăng chậm nhất, cũng đồng nghĩa với việc quả của mẫu Chi-Cao 50/100 chín chậm nhất và dung dịch bảo quản của mẫu Chi-Cao 50/100 có khả năng bảo quản tốt nhất.

IV. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, một loại chất bảo quản tạo màng phủ mới trên cơ sở chitosan/cao chè được chế tạo để bảo quản quả cà chua. Kết quả nghiên cứu thử nghiệm cho thấy màng chitosan/cao chè có khả năng kéo dài thời gian bảo quản rõ rệt, giảm tỉ lệ thối hỏng, làm chậm sự hao hụt khối. Do đó, việc sử dụng phối hợp các phụ gia cho hiệu quả bảo vệ tốt nhất. Lớp phủ tổ hợp trên cơ sở chitosan/cao chè có thể kéo dài thời gian bảo quản của quả cà chua lên đến 15 ngày trong quá trình bảo quản ở nhiệt độ 5°C. Những kết quả này chỉ ra rằng lớp phủ chitosan/cao chè có thể tạo ra một giải pháp hiệu quả để cải thiện chất lượng bảo quản của quả cam chanh và kéo dài thời gian bảo quản.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A.V.S. Perumalla, Navam. S. Hettiarachchy. "Green tea and grape seed extracts - Potential applications in food safety and quality", Department of Food Science, University of Arkansas, 2650 N. Young Avenue, Fayetteville, AR 72704, USA.
2. Mai Tuyền, Vũ Bích Lan, Ngô Đại Quang, "Nghiên cứu chiết xuất và xác định tác dụng kháng oxy hóa của polyphenol từ lá chè xanh Việt Nam". Tạp chí Hóa học và công nghiệp hóa chất, 1999.

3. Lê Tự Hải, “Nghiên cứu ức chế ăn mòn thép CT3 trong dung dịch NaCl và sử dụng làm lớp lót màng sơn của hợp chất polyphenol tách từ vỏ cây dứa”. Trường Đại học Sư phạm, Đại học Đà Nẵng.
4. Phạm Thế Chính, Dương Nghĩa Bang, Phan Thanh Phương, Khiếu Thị Tâm, Phạm Thị Thắm, Lê Thị Xuân, Bùi Thị Thúy, “Thành phần hóa học của tinh dầu lá trầu (*piper betle L.*) trồng tại Hải Dương”. Trường Đại học Khoa học - Đại học Thái Nguyên.
5. Phenolic antioxidants from clonal oregano (*Origanum vulgare*) with antimicrobial activity against *Helicobacter pylori*, *Process Biochemistry* 40 (2005) 809–816.
6. Đặng Ngọc Dung, Phạm Thiện Ngọc, “Chiết xuất và đánh giá sơ bộ thành phần polyphenol lá chè xanh Việt Nam”. Tác giả: TC Nghiên cứu y học, 2002.
7. Potential application of natural phenolic antimicrobials and edible film technology against bacterial plant pathogens, *Food Hydrocolloids* 55 (2016) 1e10.
8. Nguyễn Thị Thu Vân. *Nghiên cứu khả năng bảo quản cà chua của chitosan hòa tan trong các dung môi khác nhau*. Đề tài nghiên cứu sinh viên.
9. Nguyễn Thị Ngọc Tú, Nguyễn Hồng Khánh (2003), “Nghiên cứu dùng vật liệu chitosan làm phụ gia thực phẩm đảm bảo vệ sinh an toàn thực phẩm”. Viện Hóa học thuộc Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.
10. Nguyễn Thị Ngọc Tú, Nguyễn Hồng Khánh (2003), “Nghiên cứu dùng vật liệu chitosan làm phụ gia thực phẩm đảm bảo vệ sinh an toàn thực phẩm”. Viện Hóa học thuộc Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.
11. Phạm Văn Chí (2007), “Nghiên cứu ứng dụng chitosan để bảo quản quýt”. Đồ án tốt nghiệp đại học, Đại học Nha Trang.
12. Nguyễn Đức Tuân, Hà Quang Việt, Tạ Thị Mùa, “Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ chitosan đến chất lượng và thời gian bảo quản trái bưởi Đoan Hùng (*Citrus grandis Osbeck*)”. Tạp chí Nông nghiệp và phát triển nông thôn 2010 tr.80-83. ❖

Phản biện: TS NGUYỄN THỊ LINH

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU NANO KẼM OXIT BẰNG DỊCH CHIẾT THÂN CÂY...

(Tiếp theo trang 55)

Mẫu M2, M3 cho kết quả tốt nhất, rau phát triển tốt, rất ít các lỗ sâu ăn lá xuất hiện, bước đầu chứng minh được tính an toàn và hiệu quả.

Như vậy, hàm lượng hạt nano ZnO từ dịch chiết thân cây thuốc Lào pha chế thuốc trừ sâu ở 0,06g/l và 0,1g/l cho hiệu quả tốt nhất.

IV. KẾT LUẬN

Bằng ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) và phổ nhiễu xạ tia X (XRD) cho thấy cấu trúc hạt nano ZnO khoảng 35nm đã được tổng hợp thành công từ dịch thân cây thuốc Lào. Các mẫu thuốc trừ sâu với hàm lượng nano kẽm oxit tăng dần, hiện tượng sâu ăn lá giảm dần. Nghiên cứu bước đầu chứng minh được sự hiệu quả của việc ngăn cản, ức chế quá trình phát triển của sâu trên thân cây rau của các mẫu thuốc trừ sâu thử nghiệm. Hàm lượng hạt nano ZnO ở mức 0,06g/l và 0,1g/l cho hiệu quả trừ sâu tốt và không có hiện tượng vàng lá như ở các mẫu có hàm lượng ZnO cao hơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. John E. Casida, Kathleen A. Durkin (2017), *Pesticide Chemical Research in Toxicology: Lessons from Nature*. *Chem. Res. Toxicol.* 2017, 30, 1, 94–104.
2. Trần Thị Quỳnh Mai (2020), “Nghiên cứu tổng hợp vật liệu nano ZnO sử dụng dịch chiết lá trầu không và ứng dụng trong chi khâu phẫu thuật”, Luận văn Thạc sĩ, Trường Đại học Công Nghiệp Thành phố Hồ Chí Minh.
3. Bùi Thị Tho (2002), *Nghiên cứu tác dụng của thuốc Lào đối với một số ngoại ký sinh trùng thú y và kết quả điều trị thử nghiệm trên chó*. Tạp chí Dược liệu 6: 176-180.
4. Römbke J, Schmelz RM and Pélosi C (2017) *Effects of Organic Pesticides on Enchytraeids (Oligochaeta) in Agroecosystems: Laboratory and Higher-Tier Tests*. *Front. Environ. Sci.* 5:20.
5. P. Andreo-Martínez, V. M. Ortiz-Martínez, N. García-Martínez et al., “A descriptive bibliometric study on bioavailability of pesticides in vegetables, food or wine research (1976–2018)”, *Environmental Toxicology and Pharmacology*, vol. 77, 2020. ❖

Phản biện: TS PHẠM TIẾN DŨNG

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP MỘT SỐ CHẤT LỎNG ION HỌ PYRIDINIUM VÀ AMMONIUM

BÙI THỊ LỆ THÚY, PHẠM TIẾN DŨNG - Đại học Mở địa chất Hà Nội
PHẠM CÔNG NGỌC - Eartham College, 801 National Rd W, Richmond, IN 47374, United State

SUMMARY:

INVESTIGATION ON SYNTHESIS OF SOME PYRIDINIUM VÀ AMMONIUM BASED IONIC LIQUIDS

In this paper, two ionic liquids *n*-tetradecylpyridinium chloride ($[C14Py]Cl$) and trioctylammonium hydrogen chloride ($[N0888]Cl$) are synthesized and structurally characterized by methods of infrared, 1H -NMR and ^{13}C -NMR nuclear magnetic resonance and mass spectra. The research results show that the cationic structure, reaction conditions such as temperature, time, and molar ratio of the reactants all affect on the synthesis efficiency of ionic liquids. Pyridinium ionic liquids is less bulky structures and therefore, has higher performance than the ammonium ionic liquid.

Keywords: Chất lỏng ion, tổng hợp, pyridinium, ammonium.

I. GIỚI THIỆU

Do các chất lỏng ion có nhiều tính chất đặc biệt như: áp suất hơi bão hòa rất thấp, độ dẫn nhiệt, điện cao, khả năng hòa tan nhiều chất khác nhau, có khả năng điều chỉnh các tính chất như: tính acid, tính tan[1-3] bằng cách thay đổi cấu trúc cation và anion nên ứng dụng của chúng trong các lĩnh vực ngày càng tăng[4-10]. Việc thay đổi cấu trúc hoặc chiều dài của chuỗi carbon của cation hoặc anion đều dẫn đến sự tạo thành các chất lỏng ion mới có tính chất vật lý và hóa học khác nhau. Vì vậy chất lỏng ion được xem như là dung môi hoặc chất xúc tác có thể đáp

ứng yêu cầu cho từng mục đích cụ thể. Một số chất lỏng thuộc họ imidazolium, pyridinium và ammonium đã được sử dụng cho nhiều ứng dụng: dung môi, xúc tác, đồng xúc tác cho nhiều phản ứng và quá trình khác nhau với hiệu suất cao. Tuy nhiên, việc dùng chúng trong công nghiệp còn nhiều hạn chế do chúng có giá thành khá cao nên việc nghiên cứu tổng hợp chúng ở điều kiện đơn giản cần được quan tâm. Nghiên cứu này thực hiện tổng hợp 2 chất lỏng ion dạng pyridinium và ammonium.

II. THỰC NGHIỆM

1. Hóa chất:

Trioctylamine (99%), pyridine (99%), 1-chlorotetradecane (99,5%) mua của hãng Merck, diethyl ether (99%), hydrochloric acid (36-38%) mua của công ty Guangdong.

2. Tổng hợp chất lỏng ion *n*-tetradecylpyridinium chloride

Cho 3,95g (0,05mol) pyridine và 11,620g (0,05mol) 1-chlorotetradecane vào bình cầu 2 cổ, lắp nhiệt kế và sinh hàn hồi lưu. Gia nhiệt hỗn hợp ở 90°C trong nồi cách thủy trong 120 giờ đến khi chất lỏng sệt lại có màu nâu ánh vàng. Rửa sản phẩm bằng diethyl ether nhiều lần, lọc

thu được 14,640g chất rắn màu vàng nâu sản phẩm màu vàng nâu, dạng rắn.

2.1. Tổng hợp chất lỏng ion trioctylammonium hydrogen chloride

Cho 0,707g (0,002 mol) trioctylamine và 2,401g dung dịch acid HCl 36,5% (0,024mol) vào bình cầu, với tỉ lệ mol của trioctylamin: acid HCl 36,5% là 1:1,2. Lắp hệ thống ống sinh hàn như thí nghiệm trên và thực hiện phản ứng ở 50°C với thời gian là 2 giờ. Sản phẩm thu được bằng phương pháp kết tinh lại trong diethyl ether lạnh. Sản phẩm có màu trắng dạng sáp.

2.2. Phương pháp đặc trưng sản phẩm

Phương pháp phổ hồng ngoại sử dụng để xác định các dao động đặc trưng của các chất lỏng ion được thực hiện

trên máy IR Tensor 37 - Bruker - Germany tại Viện Công nghệ Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Cấu trúc của các chất lỏng ion được đặc trưng bởi phổ cộng hưởng từ hạt nhân $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ sử dụng máy Bruker AM0 FT-NMR Spectrometer (ở 500MHz

cho phổ proton và ở 125MHz cho phổ ^{13}C) trong dung môi CDCl_3 và phổ khối với kỹ thuật ion hóa (MS-ESI) trên hệ thống khối phổ phân giải cao 6500 series Q-TOF (Agilent), tại Phòng Phân tích trung tâm Trường Đại học Khoa học Tự nhiên thành phố Hồ Chí Minh.

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Kết quả đặc trưng cấu trúc các chất lỏng ion

Việc xác định cấu trúc của các sản phẩm dựa vào phổ FT-IR, HRMS (ESI) và NMR, các chất lỏng ion được tổng hợp ở các điều kiện tối ưu đã tìm được ở trên và các sản phẩm được đo phổ FT-IR, HRMS (ESI) và $^1\text{H NMR}$, $^{13}\text{C NMR}$, kết quả được trình bày ở Bảng 1 và 2.

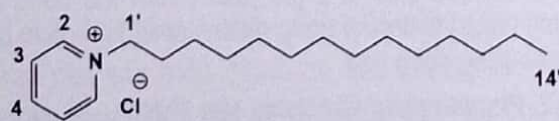
Tiến hành thí nghiệm với điều kiện phù hợp của phản ứng như trên, thu được sản phẩm chất rắn có màu nâu. Kết quả phổ hồng ngoại, phổ HRMS (ESI), $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, được trình bày ở Bảng 1.

Bảng 1: Kết quả đo phổ FT-IR, phổ HRMS, NMR của $[\text{C}_{14}\text{Py}]\text{Cl}$

HRMS (ESI)	Dữ liệu phổ FT-IR $\nu(\text{cm}^{-1})$	Dữ liệu phổ $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $J(\text{Hz})$, CDCl_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3)
m/z: $[\text{M} - \text{Cl}]^+ = 276,2707$ (lý thuyết: 276,2686)	cm^{-1} : 3379, 3145, 2914, 2850, 1640, 1486, 818, 717, 603	$^1\text{H NMR } \delta(\text{ppm})$: $\delta = 0,82$ (t, $J = 6$ Hz, 3H, C^{14}H_3), 1,39 - 1,08 (m, 20H, ($\text{C}^4\text{H}_2 - \text{C}^{13}\text{H}_2$)), 1,98 (t, $J = 6,5$ Hz, 2H, C^3H_2), 3,41 (d, $J = 27$, 2H, C^2H_2), 4,93 (t, $J = 6,5$ Hz, 2H, C^1H_2), 8,14 (t, $J = 6,5$ Hz, 2H, (C^3H , C^5H)), 8,50 (t, $J = 7,5$ Hz, 1H, C^4H), 9,46 (d, $J = 6$ Hz, 2H, (C^2H , C^6H)). $^{13}\text{C NMR } \delta(\text{ppm})$: $\delta = 14,93$ (1C, C^{14}), 22,96 (1C, C^{13}), 29,96 - 26,42 (9C, ($\text{C}^4 - \text{C}^{12}$)), 32,20 (1C, C^3), 32,30 (1C, C^2), 62,41 (1C, C^1), 128,83 (1C, C^4); 145,42 (2C, (C^3 , C^5)), 145,59 (2C, (C^2 , C^6)).

Khối phổ khối HRMS (ESI) peak cho mũi ion phân tử m/z: $[\text{M} - \text{Cl}]^+ = 276,2707$ được so với m/z: $[\text{M} - \text{Cl}]^+ = 276,2686$ (lý thuyết), tương ứng với công thức ion $[\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{N}]^+$ vậy công thức phân tử của mẫu tổng hợp $[\text{C}_{14}\text{Py}]\text{Cl}$ là $\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{NCl}$.

Dựa vào các kết quả phổ thu được và tài liệu tham khảo [11] kết luận rằng mẫu $[\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{NCl}]$ có cấu trúc như sau:



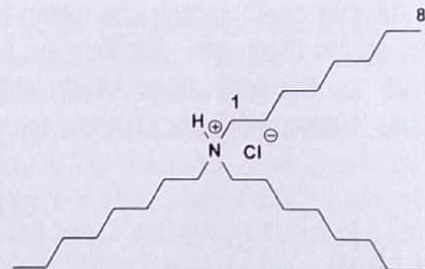
Tetradecylpyridinium chloride

Bảng 2: Kết quả đo phổ FT-IR, HRMS, NMR của $[\text{N0888}]\text{Cl}$

HRMS (ESI)	Dữ liệu phổ FT-IR $\nu(\text{cm}^{-1})$	Dữ liệu phổ $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $J(\text{Hz})$, CDCl_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3)
m/z: $[\text{M} - \text{Cl}]^+ = 354,4108$ (lý thuyết: 354,4094)	cm^{-1} : 3444, 2926, 2855, 2792, 2558, 1594, 1466, 1380, 1050, 724.	$^1\text{H NMR } \delta(\text{ppm})$: $\delta = 0,85$ (m, 9H, (C^8H_3 , C^8H_3 , C^9H_3)), 1,24-1,30 (m, 30H, ($\text{C}^3\text{H}_2 - \text{C}^7\text{H}_2$, $\text{C}^3\text{H}_2 - \text{C}^7\text{H}_2$, $\text{C}^3\text{H}_2 - \text{C}^7\text{H}_2$)), 1,76 (s, 6H, (C^2H_2 , C^2H_2)), 2,94 (m, 6H, (C^1H_2 , C^1H_2)), 11,94 (s, 1H, NH). $^{13}\text{C NMR } \delta(\text{ppm})$: $\delta = 14,10$ (3C, (C^8 , C^8 , C^9)), 22,63 (3 C); 23,24 (3 C), 26,96 (3 C), 29,05 (3 C), 29,11 (3 C), 31,73 (3C, (C^2 , C^2 , C^2)), 52,42 (3C, (C^1 , C^1 , C^1)).

Khối phổ khối HRMS (ESI) peak cho mũi ion phân tử m/z: $[\text{M} - \text{Cl}]^+ = 354,4108$ được so với m/z: $[\text{M} - \text{Cl}]^+ = 354,4094$ (lý thuyết), tương ứng với công thức ion $[\text{C}_{24}\text{H}_{52}\text{N}]^+$ vậy công thức phân tử của mẫu tổng hợp $[\text{N0888}]\text{Cl}$ là $\text{C}_{24}\text{H}_{52}\text{NCl}$.

Từ kết quả phân tích ở trên kết luận rằng $\text{C}_{24}\text{H}_{52}\text{NCl}$ có cấu trúc như sau:



Trioctylammonium hydrogen chloride

2. Khảo sát ảnh hưởng của một số yếu tố đến hiệu suất tổng hợp chất lỏng ion

2.1. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Để nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất tổng hợp hai chất lỏng ion $[\text{C}_{14}\text{Py}]\text{Cl}$ và $[\text{N0888}]\text{Cl}$, các thí nghiệm được thực hiện ở nhiệt độ 100°C và tỉ lệ mol $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{Cl}/\text{Py} = 1,2$ ở các khoảng thời gian khác nhau, kết quả được trình bày trong Bảng 3.

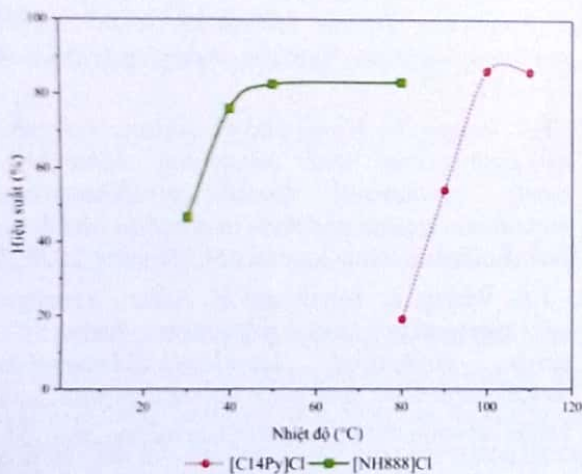
Bảng 3. Ảnh hưởng của thời gian đến phản ứng tổng hợp [C₁₄Py]Cl và [N0888]Cl (tỉ lệ mol = 1,2; 100°C với [C₁₄Py]Cl và 50°C với [N0888]Cl)

IL	n-tetradecylpyridinium chloride				trioctylammonium hydrogen chloride			
	120	132	144	156	1	1.5	2	2.5
Thời gian (giờ)								
Hiệu suất (%)	24.46	56.12	86.29	85.97	72.45	76.42	82.67	82.64

Kết quả cho thấy hiệu suất phản ứng tăng nhanh từ 24,5% đến 86,3% khi thời gian tăng từ 120 giờ đến 144 giờ, nếu tiếp tục kéo dài thời gian phản ứng đến 156 giờ thì hiệu suất thay đổi không đáng kể, do đó, thời gian phản ứng là 144 giờ được chọn cho các thí nghiệm tiếp theo. So với [C₁₄Py]Cl thì phản ứng tổng hợp [N0888]Cl xảy ra khá nhanh, vì đây là phản ứng trung hòa giữa một base hữu cơ (C₈H₁₇)₃N và một acid vô cơ mạnh. Sau 2 giờ, hiệu suất phản ứng đạt 82,7% và giữ ổn định.

2.2. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ

Để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình phản ứng, đây thí nghiệm tổng hợp [C₁₄Py]Cl được thực hiện ở 144 giờ và tỉ lệ mol C₁₄H₂₉Cl/Py = 1 còn đây thí nghiệm tổng hợp [C₁₄Py]Cl được thực hiện ở cùng thời gian là 2 giờ và tỉ lệ mol các chất tham gia phản ứng là HCl/(C₈H₁₇)₃N = 1,2, ở nhiệt độ khác nhau kết quả được trình bày ở Hình 1.



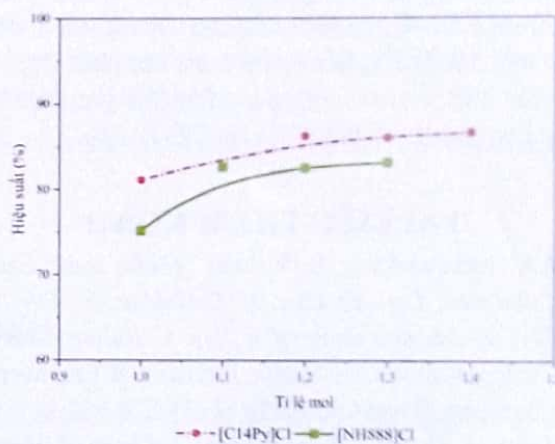
Hình 1. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất tổng hợp [C₁₄Py]Cl (tỉ lệ mol C₁₄H₂₉Cl/Py = 1,2; 144 giờ) và [N0888]Cl (tỉ lệ mol HCl/(C₈H₁₇)₃N = 1,2; 50 °C)

Hiệu suất phản ứng tổng hợp [C₁₄Py]Cl tăng khi tăng nhiệt độ, cụ thể ở nhiệt độ 80°C hiệu suất chỉ đạt khoảng 19% nhưng tăng nhanh đến 86,3% ở 100°C. Như vậy nếu cố định số mol các chất tham gia phản ứng và thời gian thực hiện phản ứng là 132 giờ, kết quả thực nghiệm cho thấy ở nhiệt độ 100°C phản ứng đạt hiệu suất là 86,3% và nếu thực hiện phản ứng ở 110°C, hiệu suất thay đổi không đáng kể vì vậy chọn nhiệt độ 100°C để thực hiện các phản ứng kế tiếp.

Hiệu suất phản ứng tổng hợp [N0888]Cl tăng từ 46,7% đến 82,7% khi nhiệt độ tăng từ 30°C tới 50°C và thay đổi không đáng kể ở nhiệt độ 80°C. So với các chất lỏng ion khác, nhiệt độ thực hiện phản ứng cũng khá thấp do phản ứng trung hòa dễ xảy ra. Như vậy nếu cố định số mol các chất tham gia phản ứng và thời gian thực hiện phản ứng là 2 giờ, kết quả thực nghiệm cho thấy ở nhiệt độ 50°C phản ứng đạt hiệu suất cao nhất.

2.3. Khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ mol chất phản ứng đến hiệu suất tổng hợp

Đây thí nghiệm được thực hiện ở cùng điều kiện thời gian 144 giờ, 100°C với [C₁₄H₂₉Cl] và 2 giờ, 95°C với [N0888]Cl tỉ lệ mol các chất phản ứng khác nhau, kết quả được trình bày ở Hình 2.



Hình 2. Khảo sát ảnh hưởng tỉ lệ mol đến phản ứng tổng hợp các IL (thời gian là 144 giờ, 100°C với [C₁₄H₂₉Cl] và 2 giờ, 95°C với [N0888]Cl)

Các kết quả thu được cho thấy hiệu suất phản ứng tăng từ 81,16% đến 86,29% khi tỉ lệ mol [C₁₄H₂₉Cl]:[Pyridine] tăng từ 1 đến 1,2 và không thay đổi nhiều khi tăng tỉ lệ mol lên 1,3 và 1,4. Như vậy, điều kiện phù hợp của phản ứng là tỉ lệ mol [C₁₄H₂₉Cl]:[Pyridine] = 1,2; thời gian phản ứng 144 giờ và phản ứng thực hiện ở 100°C. Phản ứng thu được sản phẩm với hiệu suất là 86,3%. Với [N0888]Cl, khi tỉ lệ [HCl]/[(C₈H₁₇)₃N] là 1:2 hiệu suất phản ứng là 82,7% và khi tăng tỉ lệ [HCl]/[(C₈H₁₇)₃N] lên 1,3 hay 1,4 thì hiệu suất tăng không đáng kể. Vậy điều kiện tối ưu hóa của phản ứng là tỉ lệ [HCl]/[(C₈H₁₇)₃N] = 1,2, thời gian phản ứng 2 giờ và phản ứng thực hiện ở 50°C, hiệu suất phản ứng là 82,67%.

Từ các kết quả trên, điều kiện phù hợp cho các phản ứng tổng hợp các chất lỏng ion $[C_{14}H_{29}Cl]$ và $[N0888]Cl$ và hiệu suất của từng phản ứng được trình bày ở Bảng 4.

Bảng 4: Điều kiện phù hợp trong vùng khảo sát để tổng hợp 2 chất lỏng ion $[C_{14}H_{29}Cl]$ và $[N0888]Cl$

Điều kiện	Mẫu tổng hợp	
	$[C_{14}Py]Cl$	$[N0888]Cl$
Thời gian (giờ)	144	2
Nhiệt độ (°C)	100	50
Tỉ lệ mol	1,2:1,0	1,2:1,0
Hiệu suất (%)	86,3	82,7

IV. KẾT LUẬN

Hai chất lỏng ion $[C_{14}H_{29}Cl]$ và $[N0888]Cl$ có thể tổng hợp được bằng phương pháp đơn giản với hiệu suất cao. Sản phẩm $[N0888]Cl$ được tổng hợp từ amin bậc ba có tính base với acid HCl, vì vậy phản ứng xảy ra nhanh hơn và thực hiện ở nhiệt độ thấp hơn nhiều so với nhóm imidazolium và pyridinium, Tuy nhiên, do nguyên tử N trung tâm của chất tham gia phản ứng bị ảnh hưởng của 3 nhóm alkyl dài $-C_8H_{17}$, nên phản ứng này kéo dài 2 giờ và hiệu suất đạt 82,7%. Nếu so sánh với các phản ứng tổng hợp các chất lỏng ion còn lại khác thì thời gian thực hiện phản ứng này nhanh gấp nhiều lần (36-72 lần).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A.S. Amarasekara, B. Wiredu, *Acidic Ionic Liquid Catalyzed Liquefaction of Cellulose in Ethylene Glycol; Identification of a New Cellulose Derived Cyclopentenone Derivative*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54 (3), 824-831.
2. Z. Lu, H. Zheng, L. Fan, Y. Liao, D. Zheng, B. Huang, *Direct Liquefaction of Biomass in a 1-(4-Sulfobutyl)-3-Methylimidazolium Hydrosulfate Ionic Liquid/1-Octanol Catalytic System*, Energy Fuels, 2014, 28 (2), 1139-1146.

3. D. Dupont, K. Binnemans, *Recycling of Rare Earths From NdFeB Magnets Using a Combined Leaching/Extraction System Based on the Acidity and Thermomorphism of the Ionic Liquid $[Hbet][Tf2N]$* , Green Chemistry, 2015, 17 (4), 2150-2163.
4. S. Katsuta, M. Okai, Y. Yoshimoto, Y. Kudo, *Extraction of Gallium (III) from Hydrochloric acid Solutions by Trioctylammonium- Based Mixed Ionic Liquids*, Analytical Sciences, 2012, 28 (10), 1009-1012.
5. T. Dong, Y. Hua, Q. Zhang, D. Zhou, *Leaching of Chalcopyrite with Brønsted Acidic Ionic Liquid*, Hydrometallurgy, 2009, 99, 33-38.
6. Z. Lu, Zheng, L. Fan, Y. Liao, B. Ding, B. Huang, *Liquefaction of Sawdust in 1-Octanol Using Acidic Ionic Liquids as Catalyst*. Bioresour. Technology, 2013, 142, 579-584.
7. Z. Man, Y.A. Elsheikh, M.A. Bustam, S. Yusup, M.I.A. Mutalib, N.A. Muhammad, *A Brønsted Ammonium Ionic Liquid-KOH Two-Stage Catalyst for Biodiesel Synthesis From Crude Palm Oil*, Industrial Crops and Products, 2013, 41, 144-149.
8. Y.A. Elsheikh, Z. Man, F.H. Akhtar, *An Acidic Ionic Liquid- Conventional Alkali-Catalyzed Biodiesel Production Process*, Korean Journal of Chemical Engineering, 2014, 31(3), 431-435.
9. Z. Lu, L. Fan, Z. Wu, H. Zhang, Y. Liao, D. Zheng, S. Wang, *Efficient Liquefaction of Woody Biomass in Polyhydric Alcohol with Acidic Ionic Liquid as a Green Catalyst*, Biomass Bioenergy, 2015, 81, 154-161.
10. T.A. Wagay, K. Ismail and H. Askari, *Assessment of aggregation and adsorption behavior of newly synthesized tetradecylpyridinium-based metallosurfactants and their interaction with bovine serum albumin*, New Journal of Chemistry, 2020, 35.
11. T.A. Wagay, K. Ismail and H. Askari, *Assessment of aggregation and adsorption behavior of newly synthesized tetradecylpyridinium-based metallosurfactants and their interaction with bovine serum albumin*, New Journal of Chemistry, 2020, 35. ❖

Phản biện: TS ĐÀO ĐÌNH THUẦN

HOAN NGHÊNH BẠN ĐỌC PHÊ BÌNH BÁO!