Nghiên cứu mô hình động học của quá trình chiết xuất và thành phần hóa học của tinh dầu vỏ Cam (*Citrus sinensis*)

Đào Tấn Phát[1,*], Ngô Thị Cẩm Quyên[1], Trần Thị Kim Ngân[1], Phạm Trí Nhựt[1], Trần Thiện Hiền[1], Nguyễn Thanh Việt[1], Mai Huỳnh Cang[2], Đỗ Đình Nhật[3], Lưu Xuân Cường[3]

[1]Viện Kĩ thuật Công nghệ cao Nguyễn Tất Thành, Đại Học Nguyễn Tất Thành
[2]Bộ môn Công nghệ Kĩ thuật Hóa học, Đại học Nông Lâm Tp. Hồ Chí Minh
[3]Khoa Kĩ thuật Môi trường-Thực phẩm, Đại học Nguyễn Tất Thành
[*]dtphat@ntt.edu.vn

Tóm tắt

Nghiên cứu này nhằm mô hình hóa động lực học của quá trình chưng cất thủy điện của vỏ cam (*Citrus sinensis*) để hiểu và tối ưu hóa quá trình chiết xuất. Ngoài ra, nghiên cứu này, lần đầu tiên, xác định các thành phần hóa học của dầu vỏ cam bằng cách sử dụng cả mô hình động học bậc nhất, mô hình rửa và khuếch tán đồng thời. Kết quả chỉ ra rằng mô hình rửa và khuếch tán đồng thời mô tả tốt hơn cơ chế chưng cất thủy điện của tinh dầu vỏ cam. Thời gian tối ưu, tỉ lệ nước-vật liệu và mức nhiệt để chiết xuất lượng tinh dầu cao nhất được tìm thấy lần lượt là khoảng 80 phút, 3:1ml/g và 60%. Tinh dầu màu vàng với mùi mạnh và năng suất 2,3% (v/w) được chiết xuất bằng thiết bị chưng cất thủy điện. Ngoài ra, tinh dầu vỏ cam thu được trong điều kiện tối ưu tiến hành phân tích thành phần bởi GC-MS. Limonene là thành phần chính của tinh dầu (98,343%). Từ nghiên cứu này, có thể ứng dụng làm tăng giá trị thương mại của tinh dầu tại Việt Nam.

® 2019 Journal of Science and Technology - NTTU

Nhận 08.08.2019
Được duyệt 23.11.2019
Công bố 25.12.2019

Từ khóa
Tinh dầu vỏ cam (Citrus sinensis), tối ưu hóa, mô hình động học, phân tích GC-MS

1 Giới thiệu

Tinh dầu (EO) đã trở nên phổ biến hơn trong cuộc sống của con người do lợi ích của chúng. EO là các hợp chất thơm và dễ bay hơi, được chiết xuất từ hạt, hoa, lá và thân cây[1]. EO đóng một vai trò quan trọng trong các lĩnh vực khác nhau bao gồm mĩ phẩm, dược phẩm, thực phẩm và đồ uống[2]. EO có các đặc tính tự nhiên khác nhau như đặc tính kháng khuẩn, kháng virus, kháng nấm, diệt côn trùng[3-5]…

Cam (*Citrus sinensis*), cùng họ với bưởi, được trồng chủ yếu ở Malaysia, Thái Lan, Lào và Việt Nam. Trái cây họ cam quýt và các sản phẩm phụ của chúng đóng một vai trò quan trọng trong trị liệu và kinh tế do các công dụng khác nhau của chúng bao gồm mĩ phẩm, công nghiệp thực phẩm, y học dân tộc... Những lợi ích sức khỏe này bắt nguồn từ vitamin C, các hợp chất hóa học như synephrine, polyphenol, pectin... Nghiên cứu trước đây chứng minh rằng vỏ cam có tiềm năng chống oxy hóa cao. Tinh dầu từ vỏ cam (*Citrus Sinensis*) có giá trị trị liệu, sát trùng, giảm đau và chống viêm[6]. Để thu được tinh dầu, có nhiều phương pháp chiết khác nhau như chiết chất lỏng siêu tới hạn, chiết bằng dung môi, chưng cất thủy điện và chưng cất hơi nước[7]. Phương pháp chưng cất thủy điện ngày càng trở nên phổ biến để chiết xuất tinh dầu từ nguyên liệu thực vật do sự đơn giản trong lắp đặt và dễ thực hiện. Các nghiên cứu trước đây đã chứng minh rằng, chưng cất hơi nước là một kĩ thuật phù hợp để chiết xuất tinh dầu[8-10].

Quá trình thủy phân đã được cải tiến liên tục thông qua nhiều nghiên cứu liên quan đến các vấn đề về hiệu quả tách thành phần và công dụng của tinh dầu.

Một loại nghiên cứu cải tiến như vậy là nghiên cứu về mô hình chưng cất động học. Động lực học không chỉ được mô hình hóa tốt về kiểm soát chưng cất và cải thiện hiệu suất trích li, mà còn có thể cung cấp một cái nhìn sâu sắc hơn về qui trình, từ đó có thể thực hiện các điều chỉnh trên hệ thống hiện có. Trong nghiên cứu này, động lực học được thực hiện để kiểm tra quá trình chưng cất hơi nước chiết xuất tinh dầu từ vỏ cam (*Citrus Sinensis*) đang phát triển ở tỉnh Bến Tre, Việt Nam. Nghiên cứu này nhằm khám phá mô hình động học, mô tả đúng nhất quá trình chưng cất tinh dầu từ vỏ cam. Mô hình động học bậc nhất và mô hình đồng thời quá trình rửa và khuếch tán (khuếch tán không cố định) đã được nghiên cứu và sau đó được xác nhận bằng dữ liệu thực nghiệm.

2 Thực nghiệm

2.1 Chuẩn bị mẫu

Cam tươi (*Citrus sinensis*) thu được từ tỉnh Bến Tre (vĩ độ 10°14'54"B và kinh độ 106°22'34"Đ) của Việt Nam vào tháng 5 năm 2019, đã được rửa sạch để loại bỏ tất cả bụi bẩn. Các mẫu được bóc vỏ cẩn thận bằng lưỡi dao cạo sắc bén. Các mẫu được kiểm tra để đảm bảo rằng không có phần thịt trắng nào dưới vỏ được đưa vào mẫu vì thịt trắng chứa ít hoặc không có limonene. Các mẫu được lưu trữ trong phòng mát 4°C cho các thí nghiệm tiếp theo.

2.2 Phương pháp trích li

100g vỏ cam tươi được xay ngay trước quá trình chiết xuất. Để bảo vệ các vật liệu thực vật khỏi quá nóng hoặc đốt cháy bằng hơi nước trực tiếp, vỏ nghiền được ngâm nước cất trong bình đáy tròn trên bếp lưới. Tinh dầu của vỏ cam đã được chưng cất bằng nước với thiết bị kiểu Clevenger ở phạm vi sôi của nước và áp suất khí quyển. Quá trình chiết xuất được tối ưu hóa theo thời gian, công suất gia nhiệt và tỉ lệ nước-vật liệu.

Với lượng ít và nhạy cảm với ánh sáng, dầu vỏ cam được thu thập cẩn thận, khử nước bằng natri sulfat khan và được bảo quản trong lọ kín đặt ở nơi mát trước khi phân tích bằng phương pháp sắc kí khí khối phổ. Mỗi thí nghiệm được thực hiện ba lần với các giá trị tốt nhất được báo cáo là kết quả cuối cùng.

Hiệu suất của dầu vỏ cam được tính theo phương trình dưới đây:

$$Y=(V\times100)/W \quad (1)$$

Trong đó, Y là sản lượng tinh dầu thu được (%, v/w), V là thể tích tinh dầu thu được (ml) và W là lượng nguyên liệu tiến hành trích li (g)

2.3 Phân tích tinh dầu

Phương pháp sắc kí khí khối phổ (GC-MS) được sử dụng để phân tích thành phần các loại tinh dầu của tất cả các mẫu. 25ml tinh dầu trong 1,0ml n-hexane. Tên của thiết bị: GC Agilent 6890N, MS 5973 trơ với cột HP5-MS, áp lực cột đầu 9,3psi. Hệ thống GC-MS được thực hiện trong các điều kiện sau: khí mang He; tốc độ dòng chảy 1,0ml/phút; chia 1:100; thể tích 1,0 lít; nhiệt độ 250°C; tiến độ nhiệt độ lò bao gồm giữ ban đầu ở 50°C trong 2 phút, sau đó tăng 2°C/phút lên 80°C và tăng 5°C/phút lên 150°C, tiếp tục tăng lên 200°C ở 10°C/phút và tăng lên 300°C ở 20°C/phút trong 5 phút.

2.4 Mô hình động học

Mô hình hóa quá trình trích xuất được sử dụng để đánh giá các điều kiện ảnh hưởng đến quá trình trích li. Nó cũng được coi là bước cơ bản để đưa ra một qui trình hiệu quả. Trong nghiên cứu này, hai trong số các mô hình được sử dụng rộng rãi nhất để khai thác chưng cất thủy điện từ nguyên liệu thực vật (ví dụ mô hình không cố định, mô hình động học bậc nhất) được so sánh với nhau để tìm ra mô hình động học tốt nhất nhằm mô tả chiết xuất dầu vỏ cam.

a. Mô hình khuếch tán không cố định

Sự vận chuyển khối lượng lớn tinh dầu qua các hạt thực vật trong quá trình chưng cất thủy điện xảy ra dưới dạng khuếch tán trạng thái không ổn định. Milojevic et al.[11] cho rằng một quá trình chưng cất thủy điện hàng loạt không có phản ứng hóa học có thể được mô tả bằng mô hình của mô hình khuếch tán không cố định, dựa trên sự khuếch tán tinh dầu trạng thái không ổn định qua vật liệu thực vật. Mô hình này bao gồm hai giai đoạn kế tiếp: rửa và khuếch tán

$$\frac{q_o - q}{q_o} = (1 - b).e^{-kt} \quad (2)$$

Trong đó q_o là hàm lượng tinh dầu ban đầu (bằng tổng sản lượng dầu vỏ cam khi kết thúc quá trình chưng cất thủy điện), q là sản lượng tinh dầu tại bất kì thời điểm nào của quá trình chiết xuất, b là hệ số chưng cất nhanh (rửa) và k là tốc độ chưng cất không đổi (khuếch tán).

b Mô hình động học bậc nhất

Bằng cách tính đến mô hình giải hấp động học bậc nhất không bao gồm giai đoạn rửa, nó phù hợp để mô tả các quá trình, được điều khiển bởi sự khuếch tán trong hạt[12,13].

$$\frac{q}{q_o} = 1 - e^{-kt} \quad (3)$$

trong đó q là khối lượng phân tích được chiết xuất sau thời gian t (ml/g), q_o là tổng khối lượng ban đầu của phân tích trong ma trận (ml/g) và k là hằng số tốc độ mô tả hiệu suất trích xuất (min-1).

3 Kết quả và thảo luận

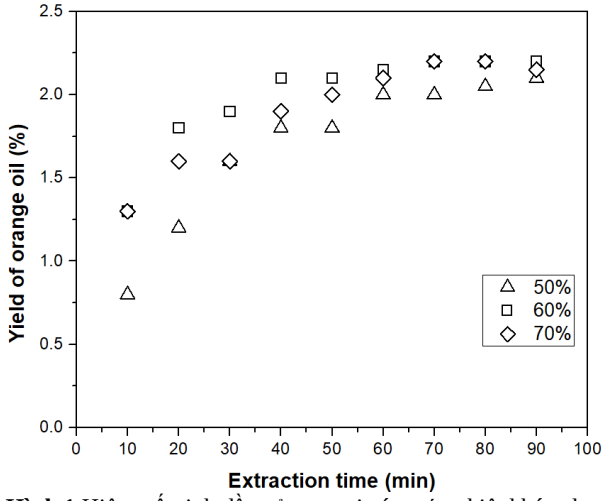
Trong nghiên cứu này, tinh dầu vỏ cam đã được chiết xuất bằng thiết bị chưng cất thủy điện. Đây là một phương pháp phổ biến để chiết xuất tinh dầu từ thực vật. Do qui trình chiết xuất thay đổi đáng kể về tỉ lệ nước-vật liệu khác nhau, công suất (nhiệt) và thời gian, vì vậy, các tham số này đã được nghiên cứu để xác định hiệu quả của chiết xuất và tìm các điều kiện tối ưu để đạt được hiệu suất tốt nhất trong quá trình chiết. Ngoài ra, hai mô hình động học phổ biến đã được đánh giá để tìm ra mô hình phù hợp nhất nhằm giải thích quá trình chiết xuất dầu vỏ cam. Hơn nữa, các thành phần hóa học của dầu vỏ cam đã được xác định bằng cách sử dụng GC-MS.

3.1 Ảnh hưởng của các điều kiện trích li

Mức nhiệt:

Trong số các thông số ảnh hưởng đến quá trình chưng cất thủy điện, lượng nhiệt cung cấp được coi là một trong những yếu tố ảnh hưởng chính. Mức tối thiểu cho các thí nghiệm là lượng nhiệt thấp nhất, tại đó nước có thể đạt đến điểm sôi (tức là 50% lượng nhiệt của bếp lưới). Mặt khác, công suất cao nhất cho các thí nghiệm là nhiệt tối đa mà không có bất kì ảnh hưởng bất lợi nào đến năng suất và chất lượng dầu khai thác (tức là 70%). Do đó, sự thay đổi năng suất của dầu vỏ cam trong 90 phút chiết xuất được quan sát ở các công suất khác nhau (50, 60 và 70%), trong khi tỉ lệ nước-vật liệu không đổi ở mức 3:1ml/g (được khuyến nghị bởi nghiên cứu trước đây về dầu quả có múi[14]).

Kết quả chỉ ra rằng ở công suất cao hơn, tốc độ trích xuất nhanh hơn (50% đến 60%) và có xu hướng giảm khi nhiệt tăng tiếp tục lên 70%. Ngoài ra, tổng lượng dầu vỏ cam trong mỗi thí nghiệm đạt đến giới hạn, tương ứng với mỗi mức. Ở mức nhiệt tối thiểu, nhiệt truyền từ thiết bị sang vật liệu chậm hơn so với các công suất khác. Mặt khác, sự truyền nhiệt chậm hơn có thể đã ảnh hưởng đến quá trình hình thành hơi (tức là quá trình cần thiết để khuếch tán dầu từ các tế bào) dẫn đến việc chiết xuất không hoàn toàn và năng suất thấp hơn. Ngoài ra, việc giảm mức nhiệt tối đa có thể được giải thích bằng sự phân hủy vật liệu do kết quả của việc làm nóng nhanh và trong một thời gian dài.

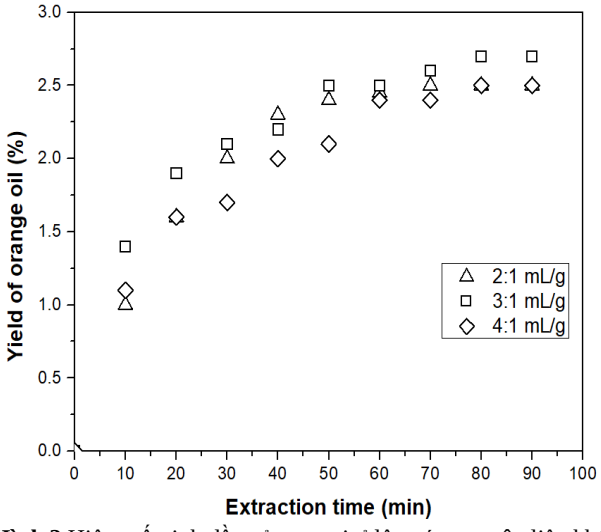


Hình 1 Hiệu suất tinh dầu vỏ cam tại các mức nhiệt khác nhau

Tỉ lệ nước-nguyên liệu:

Một thông số quan trọng khác ảnh hưởng đến quá trình chưng cất thủy điện là tỉ lệ nước-vật liệu, đó là lượng nước dưới dạng dung môi (ml) trên mỗi lượng vật liệu (g). Dựa trên các nghiên cứu trước đây về tinh dầu của vỏ trái cây[8] tỉ lệ nước và nguyên liệu tốt nhất thường là 3:1ml/g, phạm vi tỉ lệ nước-vật liệu cho các thí nghiệm được xác định theo cách bao gồm tỉ lệ đã đề cập ở trên. Mặt khác, tỉ lệ giới hạn dưới và trên của thí nghiệm (2:1 và 4:1ml/g) đã được chọn sao cho tỉ lệ nước và vật liệu được bảo vệ nó khỏi bị cháy nhưng không làm tràn bình. Do kết quả của nghiên cứu hiện tại cung cấp bằng chứng cho thấy 50% là mức nhiệt tối ưu, vì vậy, hiệu quả của tỉ lệ mẫu-dung môi được nghiên cứu ở mức nhiệt không đổi 50% trong 90 phút.

Kết quả cho thấy, như mong đợi, tỉ lệ nước-vật liệu 2:1ml/g và 4:1ml/g dẫn đến sản lượng dầu vỏ cam thấp hơn so với tỉ lệ giữa nước và vật liệu (ví dụ 3:1ml/g; Hình 2). Trong trường hợp tỉ lệ nước so với vật liệu ở mức 2:1ml/g, nguyên liệu thực vật có thể đã trải qua quá nhiệt hoặc quá nhiệt, vì không đủ nước để bảo vệ, dẫn đến năng suất giảm. Đối với hàm lượng nước cao hơn (tức là 4:1ml/g), nhiệt có thể bị lãng phí khi làm nóng nước có thể làm giảm hiệu quả của quá trình. Ngoài ra, năng suất thiết yếu thấp hơn cũng có thể được giải thích bằng hiệu ứng thủy phân[15].



Hình 2 Hiệu suất tinh dầu vỏ cam tại tỉ lệ nước-nguyên liệu khác nhau (cố định mức nhiệt 60%)

Các phát hiện cho thấy lượng nước phải đủ để bao phủ toàn bộ mẫu thực vật nhằm bảo vệ mẫu khỏi sự xuống cấp do nhiệt độ cao. Theo kết quả, tỉ lệ tốt nhất của nước và vật liệu là 3:1ml/g, vì nước bao phủ hoàn toàn mẫu và liên kết với các hợp chất của mẫu trong khi bảo vệ nếu không bị thoái hóa.

Thời gian trích li:

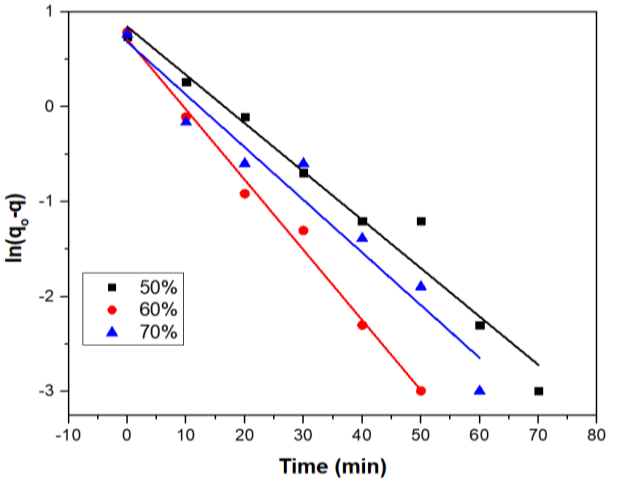
Một thông số quan trọng khác trong quá trình khử nước là thời gian chiết. Rõ ràng, thời gian chiết xuất phải đủ dài để chiết xuất tất cả các loại tinh dầu hiện có từ nguyên liệu. Thời gian của quá trình khai thác khác nhau tùy thuộc vào loại cây và thiết bị khai thác. Để tìm thời gian chiết xuất phù hợp, hiệu suất của tinh dầu trong thời gian chiết xuất được sàng lọc và đo từ khi bắt đầu đến khi khai thác, khi quan sát thấy không tăng lượng tinh dầu (Hình 1, 2). Hiệu suất của dầu vỏ cam tăng từ không có gì (lúc đầu), lên khoảng 2,3% (v/w) sau khoảng 70-80 phút. Vì năng suất của tinh dầu không tăng sau 90 phút, quá trình chiết xuất được coi là được thực hiện sau 90 phút. Do đó, như đã chọn trong Hình 2, sản lượng tinh dầu cao nhất từ vỏ cam được chiết xuất sau khoảng 80 phút, khi lượng tinh dầu đạt đến giai đoạn ổn định. Như đã đề cập trước đó, một khi tỉ lệ nước/vật liệu được tăng lên trong quá trình chiết, thời gian chiết cần phải tăng. Kết quả thí nghiệm cho thấy hiệu suất ở tỉ lệ 4:1ml/g trong 20 phút gần bằng 10 phút ở mức 3:1ml/g.

3.2 Mô hình động học

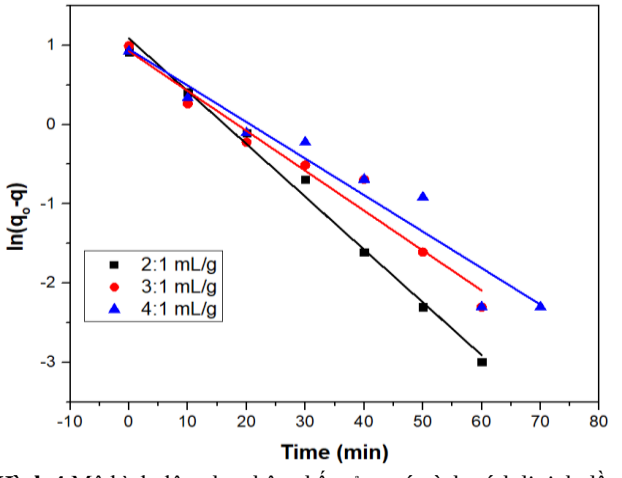
Như đã đề cập trước đó, cho đến nay, chưa có nghiên cứu nào về mô hình động học hoặc tối ưu hóa việc chiết xuất tinh dầu từ vỏ cam bằng phương pháp chưng cất thủy điện. Do đó, nghiên cứu này đã cố gắng đánh giá chiết xuất động học của tinh dầu từ vỏ cam bằng mô hình rửa và khuếch tán đồng thời và mô hình động học bậc nhất.

Năng suất của dầu vỏ cam trong giai đoạn chiết xuất được quan sát ở các mức nhiệt khác nhau (ví dụ 50, 60 và 70%; Hình 1) và tỉ lệ nước với nguyên liệu (tức là 2:1, 3:1 và 4:1ml/g; Hình 2). Như mô tả trong Hình 1 và 2, năng suất khai thác tăng theo thời gian. Dạng tuyến tính của phương trình 2 và 3 so với thời gian đã được sử dụng để xác minh các mô hình động học được đề xuất và cơ chế cô lập tinh dầu (Hình 3-6). Các tham số của các mô hình động học được tính toán bằng phương pháp hồi qui tuyến tính (Bảng 1 và 2).

Kết quả chỉ ra rằng so với mô hình động học bậc 1 (Hình 3 và Hình 4), mô hình rửa đồng thời và khuếch tán hoặc mô hình khuếch tán không cố định (Hình 5 và 6) mô tả tốt hơn quá trình trích li vì tương quan mạnh với kết quả thử nghiệm (R^2 cao hơn và số lượng hàm lỗi thấp hơn, Bảng 1 và 2).

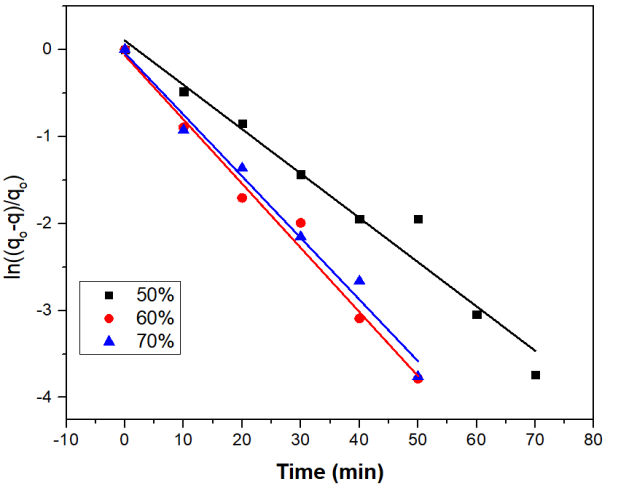


Hình 3 Mô hình động học bậc nhất của quá trình trích li tinh dầu ở mức nhiệt khác nhau

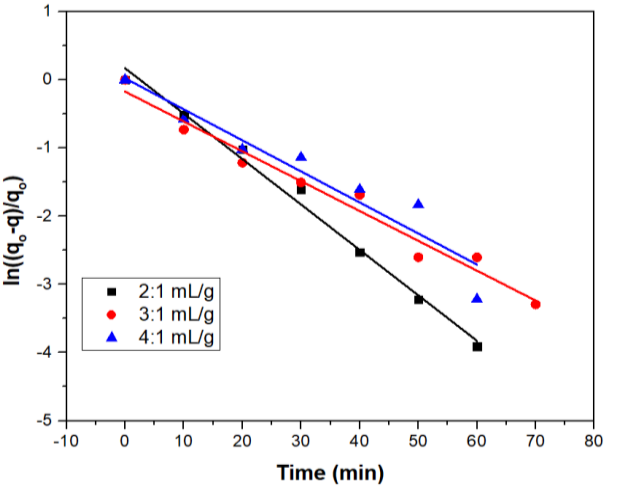


Hình 4 Mô hình động học bậc nhất của quá trình trích li tinh dầu ở tỉ lệ nước-nguyên liệu khác nhau.

Mô hình rửa và khuếch tán đồng thời cho thấy phù hợp hơn với kết quả thí nghiệm, hai kết luận có thể được đưa ra. Đầu tiên, động học của dầu được chiết xuất từ vỏ cam được mô tả bằng mô hình hai tham số của khuếch tán trạng thái không ổn định thông qua các vỏ thực vật. Thứ hai, mô hình động học để chiết xuất tinh dầu bằng phương pháp chưng cất thủy điện bao gồm hai giai đoạn rửa và khuếch tán (tức là giai đoạn thống trị). Rửa (tức là quá trình chưng cất dầu nhanh) đề cập đến giai đoạn, trong đó tinh dầu được rửa từ bên ngoài và gần bề mặt bên ngoài của thiết bị. Giai đoạn rửa được đặc trưng bởi sự gia tăng nhanh chóng năng suất của tinh dầu vào lúc bắt đầu quá trình chiết xuất. Khuếch tán đề cập đến việc chưng cất dầu chậm. Trong giai đoạn khuếch tán, tinh dầu được khuếch tán từ các bộ phận bên trong của vỏ thực vật ra bề mặt bên ngoài. Giai đoạn khuếch tán được đặc trưng bởi sự gia tăng theo cấp số nhân, chậm trong sản lượng tinh dầu trong quá trình chưng cất [11]. Như có thể quan sát được từ Hình 1 và 2, lúc đầu, năng suất của vỏ cam tăng nhanh (tức là giai đoạn chưng cất dầu nhanh) và sau đó, tốc độ chưng cất dầu chậm lại cho đến khi đạt được sản lượng dầu gần như không đổi (tức là chậm giai đoạn chưng cất dầu).



Hình 5 Mô hình động học khuếch tán không cố định của quá trình trích li tinh dầu ở mức nhiệt khác nhau



Hình 6 Mô hình động học khuếch tán không cố định của quá trình trích li tinh dầu ở tỉ lệ nước-nguyên liệu khác nhau

Có thể thấy trong Bảng 1 và 2, với sự gia tăng nhiệt trích li (từ 50% đến 60%) và tỉ lệ nước và vật liệu (từ 3:1 đến 4:1ml/g), cả hai đều chuyển các hệ số động học (tức là b và k) của mô hình không cố định tăng. Kết quả cung cấp bằng chứng rằng, với công suất chiết cao hơn và tỉ lệ cao hơn, tinh dầu được rửa và khuếch tán từ dầu vỏ cam nhanh hơn và dễ dàng hơn. Mức độ chiết xuất tinh dầu cao hơn ở điều kiện đó có thể được tính cho sự gia tăng độ khuếch tán và động lực của chất tan (tinh dầu) và nước (dung môi).

Bảng 1 Thông số động học quá trình trích li tinh dầu vỏ cam với mức nhiệt khác nhau

Mức nhiệt (%)	Mô hình không cố định					Mô hình động học bậc nhất			
	k(min^{-1})	b	R^2*	RSS[a]*	SES[b]*	k(min^{-1})	R^2*	RSS[a]*	SES[b]*
50	0,051	-0,109	0,96342	0,35386	0,00374	0,051	0,96343	0,35277	0,00374
60	0,073	0,067	0,98343	0,12772	0,00427	0,074	0,98985	0,07844	0,00335
70	0,071	0,039	0,98324	0,11941	0,00413	0,056	0,94047	0,4502	0,00567

a, Residual Sum Square; b, Standard Error of Slope *Giá trị thu được từ OriginPro 9,0

Bảng 2 Thông số động học quá trình trích li tinh dầu vỏ cam với tỉ lệ nước và nguyên liệu khác nhau

Tỉ lệ (mL/g)	Mô hình không cố định					Mô hình động học bậc nhất			
	k(min^{-1})	b	R^2*	RSS[a]*	SES[b]*	k(min^{-1})	R^2*	RSS[a]*	SES[b]*
2:1	0,067	-0,186	0,98962	0,10846	0,00278	0,067	0,98962	0,10844	0,00278
3:1	0,044	0,159	0,96765	0,22954	0,00302	0,05	0,95838	0,25514	0,00427
4:1	0,046	0,027	0,89535	0,55468	0,00629	0,046	0,93153	0,55583	0,0047

a, Residual Sum Square; b, Standard Error of Slope *Giá trị thu được từ OriginPro 9,0

Các hệ số chưng cất chậm và nhanh (k và b) bị ảnh hưởng bởi cả nhiệt trích li và tỉ lệ nước so với vật liệu, có thể thấy mô hình bậc nhất giải thích quá trình trích li, mô hình phù hợp hơn với dữ liệu thử nghiệm so với mô hình khác (R^2 = 0,98343 về sức mạnh và 0,96765 về tỉ lệ nước và vật liệu). Ngoài ra, các thông số động học tối ưu thu được của hai mô hình thử nghiệm được hiển thị trong Bảng 1-2.

Bằng cách vẽ biểu đồ $\ln(q_o-q)$, $\ln(q_o-q)/qo$ theo t, mô hình động học bậc nhất và mô hình khuếch tán không cố định của quá trình trích xuất được xác định. Hình 1-4 minh họa tinh dầu của vỏ cam ở dạng tuyến tính của cả hai mô hình. Trực quan, nó được đề xuất rằng các quá trình trích xuất có thể được tuyến tính hóa theo một mô hình bậc nhất và mô hình không tuyến tính. Các kết quả tuyến tính hóa của mô hình để chiết xuất tinh dầu cùng với q_o, k và hệ số xác định (R^2) đã được báo cáo trong Bảng 1 và Bảng 2. Cho thấy R^2 của động học bậc nhất trong khoảng 0,94 – 0,99 tùy thuộc mức nhiệt truyền đến nguyên liệu và 0,93-0,99 đối với tỉ lệ nước-nguyên liệu khác nhau. Với mô hình không cố định R^2 0,96-0,98 với mức nhiệt thay đổi và 0,89-0,99 với tỉ lệ nước-nguyên liệu 2:1, 3:1, 4:1ml/g. Ngoài ra, các thông số động học tối ưu thu được của hai mô hình thử nghiệm được hiển thị trong Bảng 1-2. Các giá trị thu được của hằng số tốc độ chỉ ra rằng nghiên cứu công suất gia nhiệt trong quá trình chưng cất thủy điện cung cấp các giá trị quan trọng hơn so với các giá trị thu được đối với tỉ lệ nước-nguyên liệu, có nghĩa là sự phù hợp của các phương trình tuyến tính tốt hơn ở giai đoạn chưng cất đầu tiên. Qua đó, có thể kết luận rằng quá trình rửa thiết yếu có tác động nhiều hơn đến chưng cất khuếch tán tinh dầu, nên mô hình động học khuếch tán không cố định được lựa chọn để mô tả dữ liệu thực nghiệm của quá trình chưng cất này.

3.4 Kết quả GC-MS

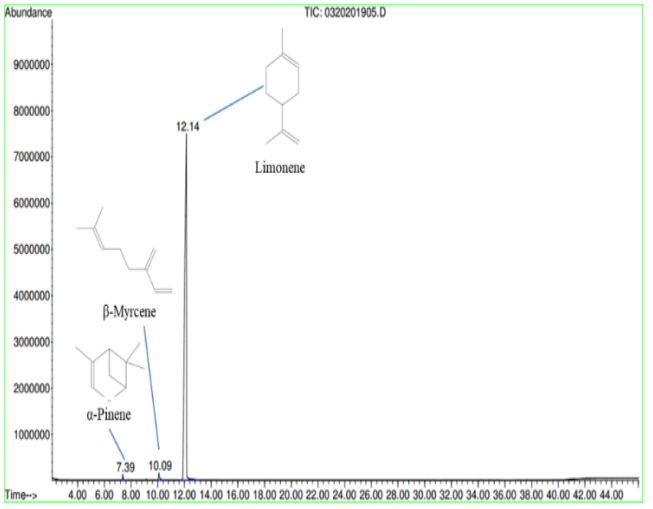
Tinh dầu vỏ cam được chiết xuất trong điều kiện tối ưu (tỉ lệ 3:1ml/g, mức nhiệt 60% và thời gian 60 phút) với năng suất 4% (v/w) và thành phần hóa học được đặc trưng bằng phương pháp sắc kí khí khối phổ (Hình 6).

Phương pháp sắc kí khí khối phổ (GC-MS) đã xác định ba thành phần hóa học (Bảng 3), tạo thành 100% dầu cam, bằng cách sử dụng các chỉ số lưu giữ của chúng so với n-ankan (tiêu chuẩn i.e). Các hợp chất chính được xác định là Limonene (98,343%),-Myrcene (1,137%) và α-Pinene (0,520%).

Limonene (hợp chất chính) đã được báo cáo là thuốc diệt côn trùng, nó độc hại với bọ chét mèo và có thể đóng vai trò trong việc kháng lại cây, chống lại sự tấn công của côn trùng. Về ứng dụng Limonene phổ biến như một chất bổ sung chế độ ăn uống và là thành phần hương liệu cho các sản phẩm mĩ phẩm, là thành phần hương liệu cho các sản phẩm mĩ phẩm, và trong sản xuất polyme và chất kết dính[16,17]. Một hợp chất khác, β-Myrcene là một hydrocarbon hữu cơ tự nhiên olefinic. Theo Arno Behr & Leif Johnen[18] Myrcene như một chất hóa học tự nhiên trong hóa học bền vững. Hơn nữa, Mycrene là chất trung gian quan trọng được sử dụng trong ngành công nghiệp nước hoa. Bên cạnh đó, α-Pinene là chất chống viêm và dường như là một chất chống vi trùng [19]. Nói tóm lại, kết quả GC-MS chỉ ra rằng, tinh dầu vỏ cam có tiềm năng lớn để sử dụng làm thuốc trừ sâu tự nhiên dựa trên hợp chất được xác định. Tính chất thuốc trừ sâu của dầu cam được mong đợi là Laura L. Kate và Joel R. Coats [20] đã được cung cấp bằng chứng cho đặc tính thuốc trừ sâu của tinh dầu cam.

Bảng 3 Thành phần của tinh dầu vỏ cam

STT	Thời gian lưu (min)	Thành phần	Hàm lượng (%)
1	7,387	α-Pinene	0,520
2	10,085	β-Myrcene	1,137
3	12,145	Limonene	98,343



Hình 7 Sơ đồ sắc kí khí phổ của tinh dầu cam

4 Kết luận

Trong nghiên cứu này, mô hình động học của chiết xuất tinh dầu vỏ cam bằng cách chưng cất thủy điện đã được nghiên cứu để hiểu cơ chế chiết xuất và để xác định điều kiện tối ưu, trong đó năng suất chiết tối đa và thời gian chiết và lượng nước tối thiểu có thể được đạt được. Kết quả cho thấy mô hình khuếch tán không cố định bao gồm hai giai đoạn rửa và khuếch tán mô tả rõ hơn việc chiết xuất tinh dầu từ vỏ cam. Cả tốc độ chưng cất thủy điện và tỉ lệ nước với vật liệu được xác định là các yếu tố ảnh hưởng đến thời gian khai thác và năng suất khai thác. Năng suất cao nhất của dầu vỏ cam được chiết xuất ở mức nhiệt 60%, tỉ lệ 3:1ml/g và khoảng 80 phút chiết xuất. Ngoài ra, lần đầu tiên sử dụng GC-MS, 3 thành phần hóa học của tinh dầu vỏ cam đã được xác định. Trong số các thành phần này, Limonene, α-Pinene, β-Myrcene là những thành phần được tìm thấy trên vỏ cam. Kết quả cho thấy vỏ cam ở Việt Nam được chiết xuất bằng phương pháp chưng cất thủy điện với hàm lượng limonene rất cao (98,343%).

Lời cám ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quĩ phát triển Khoa học và Công nghệ NTTU, trong đề tài mã số 2019.01.14.

Tài liệu tham khảo

1. A. M. Ayedoun, P. V. Sossou, M. Mardarowicz, and P. A. Leclercq, “Volatile constituents of the peel and leaf oils of citrus limon L. Burm. f. from Benin,” J. Essent. Oil Res., vol. 8, no. 4, pp. 441–444, 1996.
2. N. P. T. Nhan et al., “Application of Response Surface Methodology to Optimize the Process of Saponification Reaction from Coconut Oil in Ben Tre-Vietnam,” Solid State Phenom., vol. 279, pp. 235–239, 2018.
3. S. Chanthaphon, S. Chanthachum, and T. Hongpattarakere, “Antimicrobial activities of essential oils and crude extracts from tropical Citrus spp. Against food-related microorganisms,” Songklanakarin J. Sci. Technol., vol. 30, no. SUPPL. 1, pp. 125–131, 2008.
4. B. Uysal, F. Sozmen, O. Aktas, B. S. Oksal, and E. O. Kose, “Essential oil composition and antibacterial activity of the grapefruit (Citrus Paradisi. L) peel essential oils obtained by solvent-free microwave extraction: Comparison with hydrodistillation,” Int. J. Food Sci. Technol., vol. 46, no. 7, pp. 1455–1461, 2011.
5. L. Nissen et al., “Characterization and antimicrobial activity of essential oils of industrial hemp varieties (Cannabis sativa L.),” Fitoterapia, vol. 81, no. 5, pp. 413–419, 2010.
6. M. S. Al-Aamri, N. M. Al-Abousi, S. S. Al-Jabri, T. Alam, and S. A. Khan, “Chemical composition and in-vitro antioxidant and antimicrobial activity of the essential oil of Citrus aurantifolia L. leaves grown in Eastern Oman,” J. Taibah Univ. Med. Sci., vol. 13, no. 2, pp. 108–112, 2018.
7. A. Gök, S. Ismail Kirbaşlar, and F. Gülay Kirbaşlar, “Comparison of lemon oil composition after using different extraction methods,” J. Essent. Oil Res., vol. 27, no. 1, pp. 17–22, 2015.
8. T. H. Tran, P. T. N. Nguyen, V. T. T. Ho, T. H. N. Le, L. G. Bach, and T. D. Nguyen, “Using soft computing approaches for orange (Citrus nobilis Lour. var. nobilis) oils extraction process,” IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng., vol. 479, p. 012015, 2019.
9. T. H. Tran et al., “Green technology to optimize the extraction process of turmeric (Curcuma longa L.) oils,” IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng., vol. 479, p. 012002, 2019.

10. D. V. N. V. and L. G. B. Tan Phat Dao, Duy Chinh Nguyen, Duy Trinh Nguyen, Thien Hien Tran, Phu Thuong Nhan Nguyen, Nhan Thi Hong Le, Xuan Tien Le, Dai Hai Nguyen, "Extraction Process of Essential Oil From Pletranthus amboinicus Using Micro-wave-Assisted Hydrodistillation and Evaluation of It's Antibacterial Activity," vol. 31, no. 5, pp. 977–981, 2019.
11. T. D. Stojanovi and V. B. Veljkovi, "Kinetics of distillation of essential oil from comminuted ripe juniper (Juniperus communis L .) berries," vol. 39, pp. 547–553, 2008.
12. S. Ž. Milojevi, D. B. Radosavljevi, V. P. Pavi, and V. B. Veljkovi, "Modeling the kinetics of essential oil hydrodistillation from plant materials," pp. 843–859.
13. M. A. Desai, J. Parikh, and A. K. De, "Modelling and optimization studies on extraction of lemongrass oil from Cymbopogon flexuosus (Steud.) Wats," Chem. Eng. Res. Des., vol. 92, no. 5, pp. 793–803, 2014.
14. T. T. Hien, N. P. T. Nhan, N. D. Trinh, V. T. T. Ho, and L. G. Bach, "Optimizing the Pomelo Oils Extraction Process by Microwave-Assisted Hydro-Distillation Using Soft Computing Approaches," Solid State Phenom., vol. 279, pp. 217–221, 2018.
15. M. Dhobi, V. Mandal, and S. Hemalatha, "Optimization of microwave assisted extraction of bioactive flavonolignan-silybinin.," J. Chem. Metrol., vol. 3, no. 1, pp. 13–23, 2009.
16. A. F. Thomas, Y. Bessiere, R. Reactions, and M. Reactions, "I i 8," no. 4.
17. N. Subedi, A. Neupane, and D. B. Karki, "Hazardous Ingredients in Cosmetics and Personal Care Products and Health Concern: A Review," Kathmandu Univ. Med. J. (KUMJ)., vol. 1, no. 3, pp. 7–15, 2003.
18. M. N. Boukhatem, M. A. Ferhat, A. Kameli, F. Saidi, and H. T. Kebir, "Lemon grass (cymbopogon citratus) essential oil as a potent anti-inflammatory and antifungal drugs," Libyan J. Med., vol. 9, no. December 2017, 2014.
19. J. Nitthiyah, A. H. Nour, R. Kantasamy, and J. O. Akindoyo, "Microwave assisted hydrodistillation – an overview of mechanism and heating properties," Aust. J. Basic Appl. Sci., vol. 11, no. 3, pp. 22–29, 2017.
20. A. A. Kasali, O. A. Lawal, O. T. F. Abanikannda, A. A. Olaniyan, and W. N. Setzer, "Citrus essential oils of Nigeria Part IV: Volatile constituents of leaf oils of mandarins (Citrus reticulata Blanco) from Nigeria," Rec. Nat. Prod., vol. 4, no. 3, pp. 156–162, 2010.

Assessing the kinetic model on exraction of essential oil and chemical composition from orange pells *(Citrus sinensis)*

Tan Phat Dao[1,*], Thi Cam Quyen Ngo[1], Thi Kim Ngan Tran[1], Tri Nhut Pham[1], Thien Hien Tran[1], Nguyen Thanh Viet[1], Mai Huynh Cang[2], Do Dinh Nhat[3], Luu Xuan Cuong[3]

[1]NTT Hi-Tech Institute, Nguyen Tat Thanh University
[2]Department of Chemical Engineering and Processing, Nong Lam University, Ho Chi Minh City
[3]Faculty of Environmental and Food Engineering, Nguyen Tat Thanh University
[*]dtphat@ntt.edu.vn

Abstract This study aims to model the kinetic of the hydro-distillation of orange peels (*Citrus sinensis*) to understand and optimize the extraction process. In addition, this study, for the first time, aims to determine the chemical composition of orange peel oil. By accessing both first-order kinetic model and the model of simultaneous washing and diffusion, the result indicated that the model of simultaneous washing and diffusion better describes the hydro-distillation mechanism of the essential oil from orange peel. The optimum time, the water-to-material ratio and the heat level for extracting the highest amount of essential oil were found to be around 80 minutes, 3:1ml/g and 60%, respectively. Yellow essential oil with strong odor and yield at 2.3% (v/w) was extracted by hydro-distillation Clevenger apparatus. In addition, orange peel oil obtained under optimal conditions got its components analysed by GC-MS. the main component (98.343%) of the essential oil is limonene, which can increase the commercial value of essential oils in Vietnam.

Keywords Orange peel oil (Citrus sinensis), optimized, kinematic model, GC-MS analysis