

**CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM**

**Độc lập – Tự do – Hạnh phúc**

---

**Đơn vị chủ trì: Trường Đại học Nguyễn Tất Thành**

**BÁO CÁO TỔNG KẾT ĐỀ TÀI NCKH  
DÀNH CHO CÁN BỘ - GIẢNG VIÊN 2020**

**Tên đề tài: NGHIÊN CỨU MÔ HÌNH ĐỘNG HỌC CỦA QUÁ  
TRÌNH CHIẾT SUẤT TINH DẦU TỪ VỎ QUÝT VÀ ĐÁNH  
GIÁ THÀNH PHẦN HÓA HỌC.**

Số hợp đồng: 2020.01.114 /HĐ-KHCN

Chủ nhiệm đề tài: KS. Ngô Thị Cẩm Quyên

Đơn vị công tác: Viện Kỹ Thuật Công nghệ cao NTT

Thời gian thực hiện: 06 tháng (Từ tháng 03/2020 đến tháng 09/2020)

*TP. Hồ Chí Minh, ngày 15 tháng 07 năm 2020*

**CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM**

**Độc lập – Tự do – Hạnh phúc**

**Đơn vị chủ trì: Trường Đại học Nguyễn Tất Thành**

**BÁO CÁO TỔNG KẾT ĐỀ TÀI NCKH  
DÀNH CHO CÁN BỘ - GIẢNG VIÊN 2020**

Tên đề tài: **NGHIÊN CỨU MÔ HÌNH ĐỘNG HỌC CỦA QUÁ TRÌNH CHIẾT SUẤT TINH DẦU TỪ VỎ QUÝT VÀ ĐÁNH GIÁ THÀNH PHẦN HÓA HỌC.**

Số hợp đồng: 2020.01.114 /HĐ-KHCN

Chủ nhiệm đề tài: KS. Ngô Thị Cẩm Quyên

Đơn vị công tác: Viện Kỹ Thuật Công nghệ cao NTT

Thời gian thực hiện: 06 tháng (Từ tháng 03/2020 đến tháng 09/2020)

Các thành viên phối hợp và cộng tác:

STT	Họ và tên	Chuyên ngành	Cơ quan công tác	Ký tên
1	K.S Ngô Thị Cẩm Quyên	Hóa học	ĐH NTT	
2	K.S Trần Thiện Hiền	Hóa học	ĐH NTT	
3	K.S Đào Tấn Phát	Hóa học	ĐH NTT	
4	K.S Trần Thị Kim Ngân	Hóa học	ĐH NTT	

# MỤC LỤC

<b>MỤC LỤC</b> .....	<b>i</b>
<b>DANH MỤC BẢNG</b> .....	<b>iii</b>
<b>DANH MỤC HÌNH</b> .....	<b>iv</b>
<b>TÓM TẮT KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU</b> .....	<b>v</b>
<b>MỞ ĐẦU</b> .....	<b>vi</b>
<b>CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN</b> .....	<b>1</b>
1.1 GIỚI THIỆU VỀ CÂY QUÝT .....	1
1.2 TỔNG QUAN VỀ TINH DẦU QUÝT .....	1
1.3 TÍNH CHẤT VẬT LÝ VÀ HÓA HỌC CỦA TINH DẦU.....	2
1.3.1 Tính chất vật lý .....	2
1.3.2 Tính chất hóa học.....	3
1.4 NGHIÊN CỨU TRONG VÀ NGOÀI NƯỚC.....	3
1.4.1 Nghiên cứu trong nước .....	3
1.4.2 Nghiên cứu ngoài nước.....	4
<b>CHƯƠNG 2: NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU</b> .....	<b>7</b>
2.1 NỘI DUNG NGHIÊN CỨU .....	7
2.2 PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU.....	7
2.2.1 Phương pháp bố trí thí nghiệm .....	7
2.2.2 Phương pháp xác định hiệu suất trích ly tinh vỏ quýt .....	9
2.2.3 Quy trình chiết tách tinh dầu vỏ quýt .....	9
2.2.4 Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình chiết tách tinh dầu vỏ quýt .....	10
2.3 ĐỘNG HỌC CỦA QUÁ TRÌNH .....	11
2.4 PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH .....	12
2.5 ĐỊA ĐIỂM THỰC HIỆN.....	12
<b>CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN</b> .....	<b>14</b>
3.1 CÁC THÔNG SỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN QUÁ TRÌNH CHUNG CẤT TINH DẦU .....	14
3.1.1 Ảnh hưởng của công suất gia nhiệt .....	14
3.1.2 Ảnh hưởng của tỷ lệ nước và nguyên liệu.....	15

3.1.3 Ảnh hưởng của thời gian chiết tách .....	16
3.2 MÔ HÌNH ĐỘNG HỌC .....	16
3.3 KẾT QUẢ CỦA GC-MS .....	20
<b>CHƯƠNG 4: KẾT LUẬN VÀ KHUYẾN NGHỊ .....</b>	<b>23</b>
4.1 KẾT LUẬN .....	23
4.2 KHUYẾN NGHỊ .....	23

## DANH MỤC BẢNG

Bảng 2.1 Danh mục hóa chất sử dụng .....	7
Bảng 2.2 Danh mục dụng cụ thí nghiệm .....	7
Bảng 2.3 Danh mục các thiết bị thí nghiệm.....	8
Bảng 2.4 Tỷ lệ nguyên liệu với nước trong các khảo sát (mL/g) .....	11
Bảng 2.5 Công suất gia nhiệt của bếp đun để chiết tách tinh dầu trong các khảo sát (°C)...	11
Bảng 3.1 Giá trị của thông số động học đối với các công suất khác nhau .....	20
Bảng 3.2 Giá trị của thông số động học đối với tỷ lệ của nước: nguyên liệu khác nhau .....	20
Bảng 3.3 Bảng thành phần hóa học của tinh dầu vỏ quýt.....	21

## DANH MỤC HÌNH

Hình 2.1 Nguyên liệu quýt a) trước khi xử lý, b) sau khi xử lý .....	9
Hình 2.2 Quy trình chiết tách tinh dầu cây ăn trái có múi họ citrus .....	10
Hình 3.1 Hiệu suất tinh dầu thu được sau quá trình chưng cất ở các công suất khảo sát khác nhau (tỷ lệ nước và nguyên liệu không đổi là 3:1 mL/g) .....	15
Hình 3.2 Hiệu suất tinh dầu thu được sau quá trình chưng cất ở các tỷ lệ nước và nguyên liệu khác nhau (Công suất gia nhiệt không thay đổi 204W) .....	16
Hình 3.3 Mô hình động học của quá trình chiết xuất tinh dầu vỏ quýt ở các công suất gia nhiệt khác nhau .....	17
Hình 3.4 Mô hình động học của quá trình chiết xuất tinh dầu vỏ quýt ở các tỉ lệ nước: nguyên liệu khác nhau .....	18
Hình 3.5 Mô hình động học rửa và khuếch tán đồng thời quá trình chiết tách tinh dầu vỏ quýt ở các công suất gia nhiệt khác nhau .....	19
Hình 3.6 Mô hình động học rửa và khuếch tán đồng thời quá trình chiết tách tinh dầu vỏ quýt ở các tỉ lệ nước: nguyên liệu khác nhau .....	19
Hình 3.7 Biểu đồ GC-MS của tinh dầu vỏ quýt .....	22

## TÓM TẮT KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

### Sản phẩm thực đạt được

- + Các thông số tối ưu hóa của quá trình trích ly tinh dầu.
- + Mô hình động học phù hợp cho quá trình trích ly tinh dầu.
- + Báo cáo Nghiên cứu ảnh hưởng điều kiện và phương pháp chiết tách lên hiệu suất của tinh dầu họ Citrus
- + Bài báo hoặc các báo cáo khoa học

### Sản phẩm đăng ký tại thuyết minh

- + Các thông số tối ưu hóa của quá trình trích ly tinh dầu.
- + Mô hình động học phù hợp cho quá trình trích ly tinh dầu.
- + Báo cáo Nghiên cứu ảnh hưởng điều kiện và phương pháp chiết tách lên hiệu suất của tinh dầu họ Citrus
- + Bài báo hoặc các báo cáo khoa học

**Thời gian đăng ký:** từ ngày /2020 đến ngày /2020

**Thời gian nộp báo cáo:**

## MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây, những thực vật có chứa những hợp chất thơm hay những chiết xuất của chúng đã được chú ý và quan tâm của nhiều nhà nghiên cứu cũng như người sử dụng bởi vì chúng có tác dụng sinh học liên quan đến an toàn sức khỏe và sự phát triển về thể chất cho người sử dụng. Những tính chất đó có được là do thành phần tinh dầu và thành phần chuyển hóa thứ cấp có trong thực vật. Tinh dầu được chiết xuất từ nhiều loại thực vật khác nhau không chỉ có riêng trong hoa mà còn cả các loại thảo dược, cây cối và cả một số loại nguyên liệu thực vật khác. Trong công nghiệp, tinh dầu thường được chiết xuất từ lá cây tươi hoặc làm khô một phần bằng phương pháp chưng cất thủy phân là cách phổ biến nhất.

Tinh dầu của cây ăn trái có mùi họ Citrus có thành phần chính là limonene và các chất chống oxy hóa. Nhóm các loại tinh dầu này có thể cung cấp các chất chống khuẩn tự nhiên mà ngành công nghiệp thực phẩm yêu cầu phải đáp ứng cả các yêu cầu của nó và của người tiêu dùng. Việt Nam với điều kiện thiên nhiên nhiệt đới rất thuận lợi cho việc hình thành và phát triển các loại thực vật, các loại cây có chứa tinh dầu đang được khẳng định là dồi dào và độc đáo. Trong đó, giống cây có họ Citrus nói chung và cây quýt nói riêng có tiềm năng lớn song chưa được khai thác, tận dụng, hầu như chỉ mới sử dụng mùi, chưa chế biến và tận dụng tinh dầu từ vỏ và lá của các loại cây ăn trái họ Citrus (cam, chanh, bưởi, quýt, tắc). Vì lý do đó chúng em tiến hành nghiên cứu đề tài nhằm mục đích tìm ra điều kiện tối ưu trong việc ly trích tinh dầu, lựa chọn mô hình động học phù hợp. Do vậy, đề tài “Nghiên cứu mô hình động học của quá trình chiết suất tinh dầu từ vỏ quýt và đánh giá thành phần hóa học.” Việc sử dụng mô hình động học trong quá trình để chiết tách tinh dầu sẽ mở ra nhiều tiềm năng hơn trong việc nâng cao hiệu quả chiết tách tinh dầu cũng như chi phí sản xuất kinh doanh từ đó giúp hạ giá thành sản phẩm, thúc đẩy phát triển ngành trồng cây ăn trái có mùi họ Citrus nói chung và cây quýt nói riêng khu vực trong nước hiện nay.



# CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN

## 1.1 GIỚI THIỆU VỀ CÂY QUÝT

Ở nước ta, quýt được trồng phổ biến ở các vùng thuộc đồng bằng sông Cửu Long. Đây là loài rất đa dạng về giống do sự lai tạo giữa chúng với các loài khác trong chi Citrus. Sự khác nhau giữa các giống không chỉ ở đặc điểm hình thái, kích thước quả mà còn ở cả chất lượng và màu sắc thịt quả. Bộ phận cho tinh dầu chủ yếu là vỏ trái, ngoài ra trong lá và hoa của cây quýt cũng có tinh dầu nhưng hàm lượng rất ít.

- Tên khoa học: Citrus reticulata Bico
- Giới (regnum): Plantae
- Bộ (ordo): Sapindales
- Họ (familia): Rutaceae
- Chi (genus): Citrus
- Loài (species): C. Microcarpa

Thành phần hóa học có trong tinh dầu quýt:  $\beta$ -micren (3%); octanal (0,2%); D-limonen (93%); linanol (0,4%);  $\alpha$ -terpineol (0,1%); decanal (0,2%); ...

## 1.2 TỔNG QUAN VỀ TINH DẦU QUÝT

Tinh dầu gồm nhiều hợp chất dễ bay hơi (chủ yếu là các tecpen và các tritecpenonit), có mùi đặc trưng tùy thuộc vào nguồn gốc cung cấp nguyên liệu tinh dầu. Hệ thực vật có tinh dầu khoảng 3000 loài, trong đó có 150- 200 loài có ý nghĩa công nghiệp. Tinh dầu là hỗn hợp các chất hữu cơ tan lẫn vào nhau, có mùi đặc trưng. Ở nhiệt độ thường hầu hết tinh dầu ở thể lỏng, có khối lượng riêng bé hơn 1 (trừ một vài tinh dầu như quế, đinh hương...), không tan trong nước hoặc tan rất ít, nhưng lại hòa tan tốt trong dung môi hữu cơ như ancol, ete, chất béo... Tinh dầu bay hơi với hơi nước, có vị cay và ngọt, nóng bỏng và có tính sát trùng mạnh.

Tinh dầu có hai loại: Nguyên chất và tinh dầu hỗn hợp

- Tinh dầu nguyên chất: Hoàn toàn không có độc tố không có chất bảo quản hóa học nên rất an toàn cho người sử dụng và mang lại kết quả nhanh khi điều trị. Tinh dầu xuất phát từ nhiều quốc gia. Một trong các nhà cung cấp tinh dầu tại Việt Nam là công ty Tinh Dầu Thiên Nhiên.
- Tinh dầu không nguyên chất: Được pha trộn với các loại tinh dầu khác Thành phần hóa học của tinh dầu gồm tecpen và những dẫn xuất chứa oxi của tecpen (như ancol, andehit, xeton, ete...). Mặc dù có nhiều cấu tử như vậy nhưng thường một vài cấu tử chính có giá trị và có mùi đặc trưng cho tinh dầu đó. Phương pháp phổ biến để tách tinh dầu từ cây cỏ là chưng cất bằng lôi cuốn hơi nước. Nếu các chất trong tinh dầu bị phân hủy bằng chưng cất lôi cuốn hơi nước thì người ta sử dụng phương pháp chiết

bằng dung môi hữu cơ (ví dụ như ete dầu hỏa, benzen...). Về mặt thực hành tinh dầu có thể xem như “một hỗn hợp thiên nhiên có mùi, phần lớn có nguồn gốc từ thực vật”, chỉ có một số ít nguồn gốc từ động vật. Tinh dầu được phân bố rộng trong hệ thực vật, đặc biệt tập trung một số họ như họ hoa tán, họ cúc, họ hoa môi, họ long não, họ sim, họ cam, họ gừng... Tinh dầu được chiết từ mọi bộ phận của cây như cánh hoa, lá, cành, rễ, vỏ trái, hạt, vỏ cây...

Tinh dầu chứa trong thực vật có thành phần không ổn định. Hàm lượng tinh dầu phụ thuộc vào nhiều yếu tố như giống, di truyền, đất trồng, phân bón, thời tiết, ánh sáng, thời điểm thu hoạch. Trong các bộ phận của cây hàm lượng tinh dầu cũng khác nhau. Cần phải hiểu biết như vậy để xác định thời gian thu hái cho hàm lượng tinh dầu nhiều nhất và chất lượng tốt nhất. Tinh dầu là sản phẩm cuối cùng của quá trình trao đổi chất và không được sử dụng trở lại cho hoạt động sống của cây.

Thành phần chính trong tinh dầu quýt là nhóm terpene, cùng với một số hợp chất khác của nhóm Sesquiterpene, có một số hợp chất chứa oxy (alcohyd, aldehyd, este).

### **1.3 TÍNH CHẤT VẬT LÝ VÀ HÓA HỌC CỦA TINH DẦU**

#### **1.3.1 Tính chất vật lý**

Ở nhiệt độ thường, tinh dầu ở thể lỏng, trừ một số trường hợp đặc biệt như menthol, camphor... là ở thể rắn. Tinh dầu gần như không tan trong nước và dễ bay hơi, do vậy có thể tách thu tinh dầu bằng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước. Tinh dầu rất ít tan trong nước, tan tốt trong cồn và các dung môi hữu cơ, các loại dầu mỡ, có thể tan một phần trong dung dịch kiềm,... Đa số tinh dầu không có màu hoặc màu vàng nhạt, một số tinh dầu có màu, như tinh dầu quế có màu nâu sẫm, tinh dầu thymus có màu đỏ. Tinh dầu thường có vị cay và hắc. Tỷ trọng của tinh dầu thường khoảng 0,80 - 0,95, có một số tinh dầu nặng hơn nước như tinh dầu đinh hương, tinh dầu quế. Tỷ trọng thay đổi theo thành phần hóa học. Nếu tinh dầu có thành phần chủ yếu là hydrocarbon terepenic thì tỷ trọng thấp, tinh dầu có hợp chất chứa oxi hoặc nhân thơm thì tỷ trọng cao hơn.

Tinh dầu thường có chỉ số khúc xạ vào khoảng 1,45 - 1,56. Chỉ số khúc xạ cao hay thấp tùy theo thành phần các chất chứa trong tinh dầu là no, không no hoặc nhân thơm. Nếu trong tinh dầu có nhiều thành phần có nhiều nối đôi thì có chỉ số khúc xạ cao. Chỉ số khúc xạ bị ảnh hưởng bởi yếu tố nhiệt độ. Khi đo chỉ số khúc xạ ở những nhiệt độ khác nhau thì cho kết quả khác nhau, nhiệt độ càng lớn thì chỉ số khúc xạ biến thiên theo hướng giảm và ngược lại. Góc quay cực ( $\alpha$ )<sub>D</sub> của tinh dầu thể hiện khả năng hòa tan của tinh dầu trong các loại dung môi, nếu ( $\alpha$ )<sub>D</sub> càng lớn thì có thể hòa tan tốt trong dung môi phân cực, ngược lại ( $\alpha$ )<sub>D</sub> càng bé thì có thể hòa tan tốt trong dung môi không phân cực. Nhiệt độ ảnh hưởng tới góc quay cực, nhiệt độ khi đo góc quay cực tăng thì góc quay cực cũng tăng theo và ngược lại. Vì tinh dầu là hỗn hợp nên không có nhiệt độ sôi nhất định.

Điểm sôi của tinh dầu thay đổi tùy theo thành phần hợp chất. Ví dụ, hợp chất terpen có điểm sôi là 150-160°C, hợp chất sesquiterpen có điểm sôi cao hơn khoảng 250-280°C, còn các hợp chất polyterpen có điểm sôi trên 300°C. Từ đó, ta có thể tách riêng các thành phần khác nhau trong tinh dầu bằng phương pháp chưng cất phân đoạn. Khi hạ nhiệt độ một số tinh dầu có thể kết tinh như tinh dầu hồi, tinh dầu bạc hà, tinh dầu xá xị...

### **1.3.2 Tính chất hóa học**

Dưới ảnh hưởng của nhiệt độ, ánh sáng, không khí, nước, tinh dầu dễ bị oxy hóa và có thể bị nhựa hóa một phần. Ancol trong tinh dầu bị oxy hóa biến thành anđehit, anđehit biến thành axit. Các hợp chất có nối đôi dễ bị oxy hóa hoặc tham gia vào phản ứng cộng hợp. Các hợp chất xeton và anđehit dễ bị ancol hóa tạo nhựa khi có mặt của kiềm. Nhiều thành phần có các nhóm chức khác nhau có thể tham gia các phản ứng hóa học, làm thay đổi tính chất của tinh dầu.

## **1.4 NGHIÊN CỨU TRONG VÀ NGOÀI NƯỚC**

### **1.4.1 Nghiên cứu trong nước**

Trong những năm gần đây, những thực vật có chứa những hợp chất thơm hay những chiết xuất của chúng đã được chú ý và quan tâm của nhiều nhà nghiên cứu cũng như người sử dụng bởi vì chúng có tác dụng sinh học liên quan đến an toàn sức khỏe và sự phát triển về thể chất cho người sử dụng [1-4]. Những tính chất đó có được là do thành phần tinh dầu và thành phần chuyển hóa thứ cấp có trong thực vật [4-5]. Tinh dầu được chiết xuất từ nhiều loại thực vật khác nhau không chỉ có riêng trong hoa mà còn cả các loại thảo dược, cây cối và cả một số loại nguyên liệu thực vật khác. Ước tính trên thế giới có khoảng 300 000 loài thực vật và 10% trong số đó có thể chiết xuất thành tinh dầu và được sử dụng như là một nguồn nguyên liệu cho việc tạo ra sản phẩm. Trong công nghiệp, tinh dầu thường được chiết xuất từ lá cây tươi hoặc làm khô một phần bằng phương pháp chưng cất thủy phân là cách phổ biến nhất. Sử dụng các chiết xuất từ những thực vật thảo mộc là một phần trong thị trường cạnh tranh và chúng ảnh hưởng không nhỏ đến thị trường thuốc, thức ăn, mỹ phẩm và nước hoa. Châu Á là nơi cực kì thuận lợi cho việc phát triển tinh dầu. Đứng đầu là Trung Quốc và Ấn Độ, sau đó là Indonesia, Sri Lanka và Việt Nam.

Tinh dầu của cây ăn trái có mùi họ Citrus có thành phần chính là limonene và các chất chống oxy hóa [5-6]. Các đặc tính kháng khuẩn của tinh dầu đã được công nhận trong nhiều thế kỷ, với nhu cầu ngày càng tăng từ những thay đổi trong xu hướng tiêu dùng và tăng sự phân lập mầm bệnh kháng kháng sinh, cần phải tìm ra các chất diệt khuẩn dựa trên hóa chất. Tinh dầu từ các loại ăn trái có mùi họ Citrus không chỉ để sử dụng trong thực phẩm mà còn được công nhận là an toàn và có tác dụng ức chế cả ở dạng dầu và hơi trực tiếp chống lại một loạt vi khuẩn Gram dương và Gram âm. Nhóm các loại dầu này có thể cung cấp các chất chống khuẩn tự nhiên mà ngành công nghiệp thực phẩm yêu cầu phải

đáp ứng cả các yêu cầu của nó và của người tiêu dùng[7]. Hợp chất D-lemonene có hoạt tính hóa học tốt chống lại nhiều loại bệnh ung thư như ung thư vú và ung thư đại trực tràng.

Phương pháp phổ biến được dùng để trích ly tinh dầu từ thực vật đó chính là thủy phân bằng chưng cất (Hydrodistillation), chưng cất lôi cuốn hơi nước (steam distillation), chưng cất trực tiếp với nước và hơi nước (steam and water distillation), ngâm dầm (maceration), phương pháp ép nén (expression) [8-9]. Nó được chứng minh thông qua một số nghiên cứu, rằng chất lượng của tinh dầu chủ yếu phụ thuộc vào các thành phần của nó mà chủ yếu chịu ảnh hưởng bởi các quy trình chiết xuất. Những phương pháp này dễ thực hiện ở qui mô phòng thí nghiệm lẫn qui mô công nghiệp. Chi phí cho sản xuất thấp, giá thành sản phẩm không cao ví dụ phương pháp thủy phân bằng chưng cất được thực hiện trong nghiên cứu này.

#### **1.4.2 Nghiên cứu ngoài nước**

Trong công nghiệp, tinh dầu thường được chiết xuất từ vỏ quả tươi hoặc làm khô một phần bằng phương pháp chưng cất thủy phân là cách phổ biến nhất. Mặc dù công nghệ chưng cất để chiết xuất tinh dầu đã được phát triển đầy đủ từ đầu thế kỉ XIII, nhưng nhu cầu về tinh dầu ngày càng tăng trong những 50 năm gần đây nhờ các đặc tính kháng khuẩn và kháng oxy hóa của nó [7, 8]. Cảnh đó, vấn đề an toàn thực phẩm đã khiến người sử dụng có xu hướng đến các sản phẩm từ tự nhiên trong đó tinh dầu quýt đang được chú ý đến về cả chất lượng lẫn hàm lượng của nó.

Hầu hết các loại quýt đều có chứa tinh dầu trong vỏ, trong lá và hoa. Hàm lượng trong vỏ trái thường rất cao, trong lá và hoa cũng chứa tinh dầu. Thành phần chủ yếu trong tinh dầu vỏ trái hầu hết là các hợp chất thuộc nhóm terpene, alcohol, ester tạo nên mùi thơm đặc trưng của tinh dầu. Tinh dầu từ vỏ quýt chứa chủ yếu là Limonene,  $\beta$ -Myrcene,  $\beta$ -Pinene [9, 10]. Tinh dầu trong lá cũng là nguồn nguyên liệu quan trọng trong công nghệ chế biến thực phẩm. Hàm lượng tinh dầu trong vỏ rất cao từ 1.5-2.5%, thành phần hóa học chủ yếu là Limonene. Trong lá chứa khoảng 0.2-0.3%, tinh dầu với thành phần chính là Linalool [11]. Ngoài các hợp chất chính nhóm Terpen, cùng một số hợp chất khác thuộc nhóm sesquiterpen, trong tinh dầu còn có một số chất chức oxthen (alcol, aldehyde, ester). Những thành phần này làm cho tinh dầu có hoạt tính kháng khuẩn, kháng oxy hóa và được ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực mỹ phẩm, dược phẩm và y tế.

Tinh dầu từ họ Citrus thường thu bằng phương pháp thủy phân [12 – 15]. Ưu điểm phương pháp này đơn giản, an toàn khi vận hành, thân thiện với môi trường và sản xuất tinh dầu cây họ Citrus chất lượng cao, phương pháp này thường được sử dụng nhất ở cả phòng thí nghiệm và quy mô công nghiệp. Trong thập kỷ qua, chưng cất lôi cuốn hơi nước cổ điển đã được cải thiện bằng cách chiếu xạ vi sóng làm nóng hệ thống nước chưng của nguyên liệu thực vật. Phương pháp này dựa trên khả năng của các hợp chất dễ hấp thụ năng lượng vi sóng khi tiếp xúc với chiếu xạ vi sóng. Thủy phân hỗ trợ bằng vi sóng đã được sử

dụng rộng rãi để cô lập tinh dầu từ các nguyên liệu thực vật khác nhau [16–22]. Động học quá trình và tầm quan trọng của nó không chỉ đối với sự hiểu biết cơ bản mà còn cho thấy khả năng tối ưu hóa, điều khiển và thiết kế các quá trình thủy phân công nghiệp. Các mô hình động học cùng với hiệu suất và thành phần tinh dầu rất quan trọng đối với các quá trình thủy phân từ góc độ công nghệ và cả kinh tế.

Động học của phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước đã được nghiên cứu rộng rãi và tài liệu về đề tài này gần đây đã được xem xét, năm 2008 S. Ž. Milojevi và cộng sự nghiên cứu động học của quá trình chưng cất tinh dầu cây bách xù bằng phương pháp HD bằng mô hình hai tham số khuếch tán trạng thái không ổn định qua thực vật, Mô hình được đề xuất theo phương trình 1 [23].

$$\ln\left(\frac{a_0 - q}{a_0}\right) = \ln(1 - b)kt \quad (1)$$

Các tác giả báo cáo rằng tốc độ thủy phân và tỉ lệ quả mọng-nước ảnh hưởng đến tốc độ chưng cất, thời gian, Hiệu suất của cây bách xù. Cả tốc độ chưng cất nhanh và hiệu suất của tinh dầu đều tăng theo tốc độ thủy phân. Tốc độ chưng cất tinh dầu nhanh tăng và hiệu suất tinh dầu giảm đi một phần với tỷ lệ quả mọng-nước tăng. Phương trình này cũng được báo cáo trong nghiên cứu của L.T. Stanisaljevic và cộng sự năm 2010 [24] trong quá trình chiết xuất tinh dầu lá Cherry Laurel và nghiên cứu của J. Pornpunyapat và cộng sự năm 2011 [25] về tinh dầu trầm hương, động học quá trình chiết xuất dựa vào cơ chế quá trình thủy phân 2 giai đoạn: giai đoạn rửa và giai đoạn khuếch tán.

Năm 2012 H. H. Muhammad và cộng sự [26] báo cáo việc tối ưu hóa và mô hình hóa quá trình chưng cất tinh dầu sả với phương pháp thủy phân nóng ohmic, một phương pháp cải tiến cho việc khai thác tinh dầu từ thực vật được giả định và xác minh trên cơ chế bậc hai theo phương trình 2:

$$C_t = t / [(1/h) + (t/C_s)] \quad (2)$$

Kết quả thể hiện động học và cơ chế quá trình chưng cất thủy phân nóng ohmic của dầu sả được chứng theo mô hình bậc hai. Tốc độ chiết xuất ban đầu (h) là  $0.125 \text{ g.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ , công suất khai thác ( $C_s$ ) là  $5.787 \text{ g.L}^{-1}$ , hằng số trích xuất bậc hai (k) là  $0.004 \text{ L.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$  và hệ số xác định ( $R^2$ ) là 0.976.

Năm 2014 M. A. Desai và cộng sự [27] thực hiện việc mô hình hóa cũng như nghiên cứu tối ưu hóa để khai thác dầu thiết yếu từ lá sả bằng HD. Các mô hình dựa trên phân vùng nhiệt động học và giải hấp động học. Tác giả sử dụng mô hình động học giải hấp 1 giai đoạn (phương trình 3) và động học giải hấp 2 giai đoạn (phương trình 4)

$$\frac{S_t}{S_0} = 1 - e^{-kt} \quad (3)$$

$$\frac{S_t}{S_0} = 1 - [F e^{-k_1 t}] - [(1 - F) e^{-k_2 t}] \quad (4)$$

Kết quả chỉ ra rằng mô hình giải hấp hai giai đoạn dùng để mô tả trạng thái khai thác, hằng số tốc độ trong phạm vi  $0.1724-0.2623 \text{ min}^{-1}$  trong trường hợp phần chiết xuất nhanh và  $0.007-0.0577 \text{ min}^{-1}$  cho phần trích xuất chậm hơn. Sự phù hợp dữ liệu cũng chỉ ra rằng việc trích xuất được kiểm soát bằng khuếch tán nội bào.

Năm 2016 M. Samadi và cộng sự [28] nghiên cứu mô hình hóa học học của quá trình chưng cất HD của tinh dầu trầm hương bằng cách đánh giá mô hình động học bậc nhất (phương trình 5) và mô hình rửa và khuếch tán đồng thời (phương trình 6). Kết quả chỉ ra rằng mô hình rửa đồng thời và khuếch tán mô tả tốt hơn cơ chế thủy phân của tinh dầu từ lá cây trầm hơn. Cảnh đó thời gian tối ưu, tỉ lệ rắn lỏng và công suất gian nhiệt để chiết xuất tinh dầu cao nhất được tìm thấy trong khoảng 3 giờ, 1:10 (gr/ml) và 300 W. Tinh dầu màu vàng, mùi mạnh và hiệu suất 0.05 v/w.

$$\frac{q}{q_0} = 1 - e^{-kt} \quad (5)$$

$$\frac{q_0 - q}{q_0} = (1 - b). e^{-kt} \quad (6)$$

Một mô hình động học cải tiến từ tiền đề nghiên cứu 2008 của tác giả. Năm 2013 S. Z. Milojevi và cộng sự [29] đề cập đến mô hình động học của chiết xuất tinh dầu từ nguyên liệu thực vật bằng phương pháp chưng cất nước và hơi nước.

Trong số các mô hình động học, mô hình được áp dụng nhiều nhất là mô hình liên quan đến rửa đồng thời và khuếch tán. Đối với kỹ thuật thủy phân này, mô hình bậc nhất được chứng minh là tốt nhất. Cho đến nay, mô hình giả định rửa tức thời và khuếch tán là cơ sở sử dụng để mô tả sự thay đổi thời gian của hiệu suất tinh dầu. Để mô tả động học của chiết xuất tinh dầu, các nhà nghiên cứu chủ yếu sử dụng các mô hình dựa trên các quy luật vật lý. Các mô hình thực nghiệm cũng có thể được sử dụng để mô hình hóa động học của chiết xuất từ các nguyên liệu thực vật khác nhau. Chúng như một quy tắc, đơn giản hơn các mô hình dựa theo các quy luật vật lý, với độ chính xác tương đối cao và có thể được sử dụng trong kỹ thuật. Các mô hình thực nghiệm dựa vào sự sắp xếp các giá trị đầu vào thành các giá trị đầu ra mà không mô tả rõ ràng chính quá trình. Trong đề tài này, sử dụng các mô hình toán học dựa trên dữ liệu thực nghiệm trên cơ sở nghiên cứu của M. Samadi và cộng sự [28] năm 2016, các mô hình tối ưu được hình thành và các giá trị sai số liên quan đến dữ liệu phải tối thiểu. Phân tích hồi quy là một trong những kỹ thuật được sử dụng để thể hiện mối quan hệ giữa các biến và để đánh giá tác động của một hoặc nhiều biến đối với biến khác. Điều này đạt được bằng cách chọn phương trình hồi quy thích hợp. Trong đề tài này, mô hình tuyến tính được trình bày. Nó mô tả việc chiết xuất các loại tinh dầu từ các loại quýt Việt Nam. Độ phù hợp của mô hình được so sánh với các mô hình có liên quan được sử dụng phổ biến nhất để mô hình hóa động học của quá trình chiết xuất tinh dầu bằng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước. Ngoài ra, thành phần hóa học của tinh dầu từ vỏ quýt thu được bằng kỹ thuật chưng cất lôi cuốn hơi nước được phân tích.

## CHƯƠNG 2: NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1 NỘI DUNG NGHIÊN CỨU

Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình chiết xuất tinh dầu từ vỏ quýt như kích thước nguyên liệu, tỉ lệ nước và nguyên liệu, nhiệt độ và thời gian

Khảo sát và tính toán các thông số động học theo thời gian ảnh hưởng lên hiệu suất tinh dầu 10 phút/1 lần đọc thể tích tinh dầu và sẽ kết thúc quá trình khi lượng tinh dầu gần như không tăng.

Các tham số của mô hình:  $k$ ,  $b$ ,  $R^2$  được xác định bằng phương pháp hồi quy tuyến tính dựa vào các giá trị thực nghiệm dựa vào đồ thị tương quan  $q$  và  $t$ . Xử lý dữ liệu bằng phần mềm OriginPro 9.

Đánh giá và lựa chọn mô hình động học, xác định mô hình động học áp dụng trên tinh dầu dựa theo hai cơ chế (rửa: tinh dầu thu được từ các bề mặt của nguyên liệu, khuếch tán: tinh dầu đi từ bên trong nguyên liệu ra bề mặt của nguyên liệu).

Xác định thành phần hóa học của tinh dầu bằng phương pháp sắc ký khí phối phổ GC-MS.

### 2.2 PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

#### 2.2.1 Phương pháp bố trí thí nghiệm

##### 2.2.1.1 Hóa chất thí nghiệm

Các hóa chất sử dụng trong đề tài này được liệt kê theo bảng 2.1 dưới đây.

**Bảng 2.1** Danh mục hóa chất sử dụng

STT	Tên hóa chất	Số CAS	Nhà sản xuất	Độ tinh khiết
1	Sodium sulfate anhydrous $\text{Na}_2\text{SO}_4$	7757 – 82 - 6	Xilong	99 (%)
2	Nước cất $\text{H}_2\text{O}$	7732 – 18 – 5	Việt Nam	-

##### 2.2.1.2 Dụng cụ thí nghiệm

Dụng cụ thí nghiệm được sử dụng trong đề tài này theo bảng 2.2 sau đây.




**Bảng 2.2** Danh mục dụng cụ thí nghiệm

STT	Tên dụng cụ	Loại	Nhà sản xuất
1	Bình cầu đáy tròn	1000 ml, Ø29-32	Đức
2	Thiết bị sinh hàn	Ø29-32	Đức
3	Nhánh chiết	Ø29-32	Đức

4	Bercher	250ml	Ấn Độ
5	Ống đong thủy tinh	10 ml	Ấn Độ
6	Giá đỡ	25 x 16cm	Trung Quốc
7	Kẹp sắt	17cm	Trung Quốc
8	Dây dẫn nhựa		Việt Nam

### 2.2.1.2 Thiết bị thí nghiệm

**Bảng 2.3** Danh mục các thiết bị thí nghiệm

STT	Tên thiết bị	Hãng	Hình ảnh
1	Cân phân tích	Ohaus	
2	Máy xay sinh tố	Sunhouse	
3	Bếp đun bình cầu		

### 2.2.1.3 Xử lý nguyên liệu

Nguyên liệu được thu thập từ chợ đầu mối nhập từ các tỉnh đồng bằng sông Cửu Long. Nguyên liệu được rửa sạch nhiều lần với nước để loại bỏ tạp chất bẩn và bỏ những nguyên liệu bị hư. Nguyên liệu sẽ được để theo từng phần riêng về kích thước và thời gian phù hợp với từng khảo sát. Với kích thước xay nhuyễn ta bỏ vào máy xay Sunhouse 100g nguyên liệu vỏ quýt tươi bột ở mức 2 trong vòng 1 phút.





a)



b)

**Hình 2.1** Nguyên liệu quýt a) trước khi xử lý, b) sau khi xử lý

#### 2.2.1.4 Phần mềm xử lý OriginPro 9

Các tham số của mô hình: k, b, R<sup>2</sup> được xác định bằng phương pháp hồi quy tuyến tính dựa vào các giá trị thực nghiệm dựa vào đồ thị tương quan q và t. Xử lý dữ liệu bằng phần mềm OriginPro 9.

#### 2.2.2 Phương pháp xác định hiệu suất trích ly tinh vỏ quýt

Hiệu suất trích ly tinh dầu (mL/g) tính theo nguyên liệu tươi:

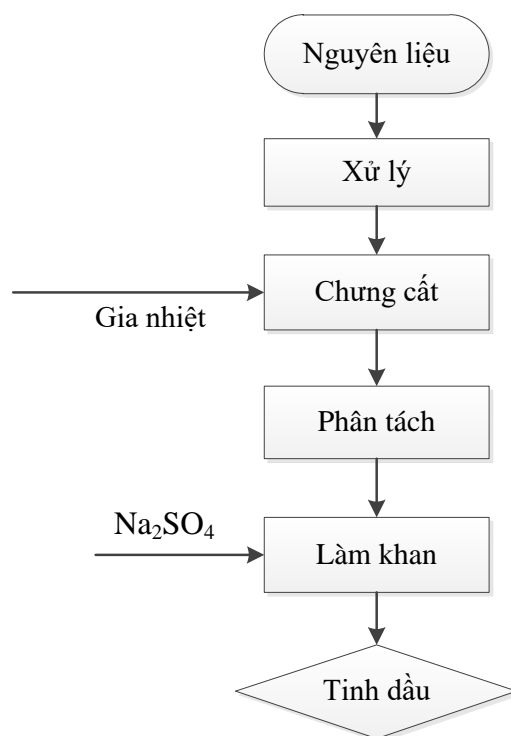
$$Y \text{ (mL/g)} = \left( \frac{V}{m} \right)$$

Trong đó: V: thể tích tinh dầu thu được (mL)

m: khối lượng nguyên liệu (g)

#### 2.2.3 Quy trình chiết tách tinh dầu vỏ quýt

Quy trình chiết tách tinh dầu vỏ quýt được thể hiện theo sơ đồ hình 2.2 bên dưới



**Hình 2.2** Quy trình chiết tách tinh dầu vỏ quýt

❖ **Thuyết minh quy trình:**

Nguyên liệu được thu thập từ chợ đầu mối ta tiến hành xử lý thô như rửa sạch và loại bỏ các nguyên liệu hư. Sau đó, ta xử lý nguyên liệu theo tỉ lệ kích thước để đem đi khảo sát. Tiếp theo, cho nguyên liệu vào hệ thống chưng cất. Sau khi quá trình chiết tách tinh dầu hoàn tất ta tiến hành phân tách nước và tinh dầu. Tuy nhiên, trong tinh dầu vẫn còn chứa nước do đó ta phải dùng muối  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  để loại bỏ phần nước trong tinh dầu. Sau quá trình loại bỏ nước đó ta thu được tinh dầu vỏ quýt tinh khiết.

**2.2.4 Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình chiết tách tinh dầu vỏ quýt**

Quá trình khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình chiết tách tinh dầu được thực hiện theo phương pháp khảo sát luân phiên từng phần.

*2.2.4.1 Khảo sát sự ảnh hưởng của kích thước nguyên liệu*

Bước đầu tiên để khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình chiết tách tinh dầu vỏ quýt là khảo sát kích thước nguyên liệu. Các kích thước được khảo sát gồm: xay nhuyễn, để nguyên và kích thước khác. Ta tiến hành cân 100g nguyên liệu tươi với từng kích thước như khảo sát. Sau đó, ta đem chiết tách với tỉ lệ nguyên liệu và nước.

*2.2.4.2 Khảo sát sự ảnh hưởng của tỉ lệ nguyên liệu với nước*

Khảo sát sự ảnh hưởng của tỉ lệ nguyên liệu với nước được thực hiện theo các bước như sau: Đầu tiên ta cân 100g nguyên liệu tươi theo kích thước đã được khảo sát tại thí

nghiệm trên. Sau đó ta tiến hành chiết tách với từng phương pháp trong thời gian, công suất, nhiệt độ của từng nguyên liệu khảo sát theo tỉ lệ nguyên liệu với nước lần lượt như bảng 2.4 dưới đây.

**Bảng 2.4** Tỉ lệ nguyên liệu với nước trong các khảo sát (mL/g)

STT	1	2	3
Tỉ lệ (mL/g)	2:1	3:1	4:1

#### 2.2.4.3 Khảo sát sự ảnh hưởng thời gian chiết tách

Yếu tố tiếp theo ảnh hưởng đến quá trình chiết tách tinh dầu là thời gian chiết tách. Quá trình khảo sát thời gian chiết tách được thực hiện như sau: Ta cân 100g nguyên liệu tươi theo kích thước đã được khảo sát tại thí nghiệm trên. Tiếp theo ta dùng kết quả tỉ lệ nguyên liệu với nước như thí nghiệm trên đã khảo sát. Sau đó đem chiết tách trong thời gian theo bảng 2.5 tại công suất và nhiệt độ theo từng nguyên liệu.

#### 2.2.4.4 Khảo sát sự ảnh hưởng của công suất gia nhiệt của bếp đun

Nhiệt độ của bếp đun bình cầu cũng là yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến hiệu suất của quá trình chiết tách tinh dầu. Các nhiệt độ được khảo sát trong những thí nghiệm theo bảng 2.6 bên dưới. Quy trình thực hiện như sau: ta cân 100g nguyên liệu tươi sau đó sử dụng kết quả khảo sát về kích thước nguyên liệu, tỉ lệ nguyên liệu với nước, thời gian chiết xuất tinh dầu như các khảo sát trên.

**Bảng 2.5** Công suất gia nhiệt của bếp đun để chiết tách tinh dầu trong các khảo sát (°C)

STT	1	2	3
Công suất gia nhiệt (W)	170	204	238

Mức nhiệt của phương pháp chưng cất thông thường được hiểu như lượng nhiệt của thiết bị gia nhiệt (bếp lưới) truyền đến bình chưng cất với công suất tối đa của thiết bị là 340W, tương ứng ở mức 50% nhiệt là 170W của bếp lưới, 60% là 204W và 70% nhiệt là 238W. Có thể hiểu cách khác ở mức nhiệt 50, 60, 70% này, lượng nhiệt theo thời gian truyền đến thiết bị được hiểu như là lượng nhiệt truyền để nguyên liệu đạt đến trạng thái sôi của nước (nước là dung môi của quá trình chưng cất), chúng tôi tiến hành thử nghiệm tốc độ bay hơi nước của thiết bị, nhận thấy quá trình bay hơi nước ổn định theo thời gian, ở mỗi mức nhiệt thu được tốc độ bay hơi nước cố định ( thử nghiệm 3 lần mỗi lần cách nhau 10 phút). Chúng tôi thấy được mối liên hệ giữa mức nhiệt của thiết bị và tốc độ bay hơi nước, cụ thể ở mức 50% có tốc độ bay hơi 2.1 mL/phút, mức 60% là 2.5 mL/phút và 70% là 3.7 mL/phút, các thông số này được hiểu như là mức nhiệt có thể dùng thông số để hiệu chỉnh thí nghiệm phù hợp với các thiết bị gia nhiệt khác nhau.

## 2.3 MÔ HÌNH ĐỘNG HỌC

Bằng cách tính đến mô hình giải hấp động học bậc nhất không bao gồm giai đoạn giặt, nó phù hợp để mô tả các quá trình, được điều khiển bởi sự khuếch tán trong hạt [30], [31]. Vì vậy, các giả định cho mô hình này như sau:

- Chất phân tích được phân bố đồng đều trong ma trận;
- Nồng độ của hợp chất tại các bề mặt ma trận bằng không, ngay khi bắt đầu chiết (tương ứng với không giới hạn độ hòa tan);
- Các nguyên liệu là đẳng hướng, đồng nhất về kích thước và hình dạng.

Do đó, mô hình cho ma trận hình cầu có kích thước đồng đều là phương trình.

$$\frac{q}{q_0} = 1 - e^{-kt} \quad (3)$$

Trong đó:

$q$  là khối lượng phân tích được chiết xuất sau thời gian  $t$  (mL/ g);

$q_0$  là tổng khối lượng ban đầu của phân tích trong ma trận (mL/ g);

$k$  là hằng số tốc độ thứ tự đầu tiên mô tả hiệu suất trích xuất ( $\text{min}^{-1}$ ).

## 2.4 PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH

Xác định thành phần hóa học của sản phẩm tinh dầu vỏ quýt bằng phương pháp sắc ký khí khối phổ GC-MS.

Sắc ký khí ghép khối phổ (GC/MS\_Gas Chromatography Mass Spectrometry) là một trong những phương pháp sắc ký hiện đại nhất hiện nay với độ nhạy và độ đặc hiệu cao và được sử dụng trong các nghiên cứu và phân tích kết hợp. Thiết bị GC/MS được cấu tạo thành 2 phần: phần sắc ký khí (GC) dùng để phân tích hỗn hợp các chất và tìm ra chất cần phân tích, phần khối phổ (MS) mô tả các hợp phần riêng lẻ bằng cách mô tả số khối. Bằng sự kết hợp 2 kỹ thuật này có thể đánh giá, phân tích định tính và định lượng và có cách giải quyết đối với một số hóa chất. Tinh dầu sau khi chưng cất ở các điều kiện tối ưu được phân tích thành phần hoá học bằng máy sắc ký ghép khối phổ GC-MS tại Viện Khoa học Nguyên liệu Ứng dụng. Thành phần tinh dầu được xác định như sau: Xác định thời gian lưu của các chất trên GC giống thời gian lưu của những chất đã biết trước đối chiếu phổ khối lượng thu được với phổ gốc trong thư viện NIST, từ đó định danh các cấu tử có trong tinh dầu.

## 2.5 ĐỊA ĐIỂM THỰC HIỆN

Đề tài “Nghiên cứu mô hình động học của quá trình chiết suất tinh dầu từ vỏ quýt và đánh giá thành phần hóa học.” được thực hiện chính tại Phòng Thí Nghiệm Viện Kỹ thuật

Công nghệ cao – Trường Đại Học Nguyễn Tất Thành (Số 331 Quốc lộ 1, phường An Phú Đông, quận 12, TP.HCM).

## CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

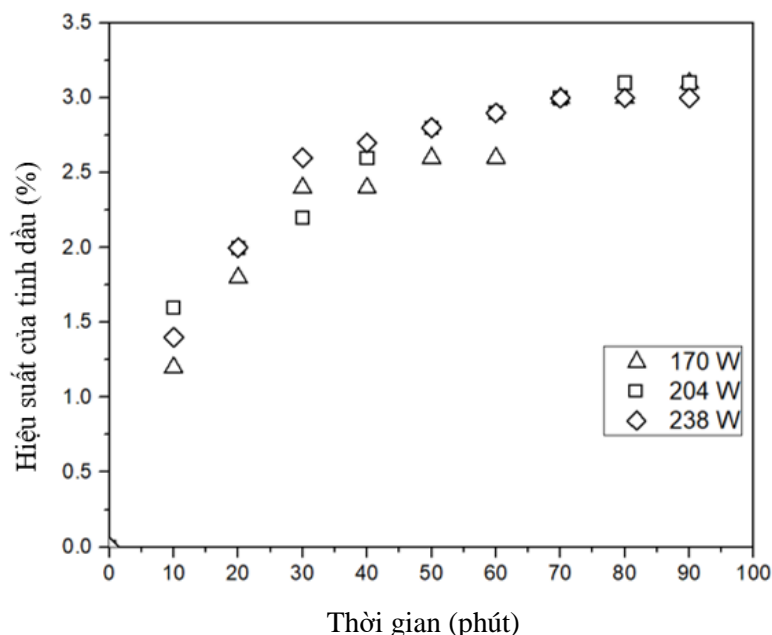
### 3.1 CÁC THÔNG SỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN QUÁ TRÌNH CHUNG CÁT TINH DẦU

#### 3.1.1 Ảnh hưởng của công suất gia nhiệt

Trong số các thông số ảnh hưởng đến quá trình chung cát tinh dầu, nhiệt độ được coi là một trong những yếu tố ảnh hưởng chính. Công suất gia nhiệt tối thiểu cho các thí nghiệm là công suất thấp nhất, trong đó nước có thể đạt đến điểm sôi (tức là 170W). Mặt khác, công suất cao nhất cho các thí nghiệm là công suất tối đa không có bất kỳ ảnh hưởng bất lợi nào đến hiệu suất và chất lượng tinh dầu chiết xuất (tức là 238 W). Do đó, sự thay đổi hiệu suất của tinh dầu vỏ quýt trong 90 phút chiết xuất được quan sát ở các công suất khác nhau (170, 204 và 238 W), trong khi tỷ lệ nước-nguyên liệu không đổi ở mức 3: 1 mL/g (được nghiên cứu trước đây về tinh dầu vỏ cây ăn trái có múi [32], [33])

Kết quả cho thấy ở các công suất gia nhiệt cao hơn, tốc độ chiết xuất nhanh hơn so với các công suất gia nhiệt thấp hơn, mặc dù tổng lượng tinh dầu vỏ quýt gần như không đổi (Hiệu suất thấp nhất đạt được ở công suất tối đa và hiệu suất cao nhất đạt được ở công suất tối thiểu và trung bình; Hình 3.1). Ngoài ra, công suất gia nhiệt tối thiểu của hiệu suất tinh dầu theo thời gian luôn thấp hơn ở mức 204W và 238W, do sự truyền nhiệt giữa bề mặt và lõi của bình chứa mẫu và nước 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 dẫn đến việc chiết xuất không hoàn toàn và hiệu suất thấp hơn.

Kết quả cũng cung cấp bằng chứng cho thấy hiệu suất chiết trong 170 W, 204 W gần như tương đương với 238 W ở 70 phút. Tuy nhiên, sau 70 phút, hiệu suất không tăng và có xu hướng giảm trong quá trình chiết xuất ở 238 W. Tinh dầu thu được ở 238 W sau 70 phút có thể được giải thích bằng cách phân hủy mẫu do kết quả của quá trình gia nhiệt nhanh và trong một thời gian dài.

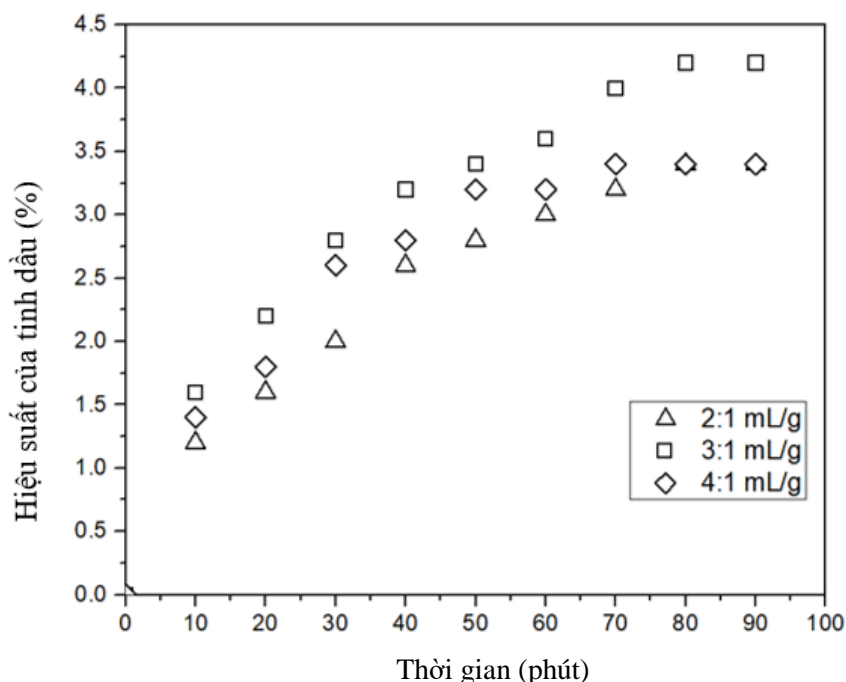


**Hình 3.1** Hiệu suất tinh dầu thu được sau quá trình chưng cất ở các công suất khảo sát khác nhau (tỷ lệ nước và nguyên liệu không đổi là 3:1 mL/g)

### 3.1.2 Ảnh hưởng của tỷ lệ nước và nguyên liệu

Một thông số quan trọng khác ảnh hưởng đến quá trình chưng cất lôi cuốn hơi nước là tỷ lệ nước và nguyên liệu, đó là lượng nước trên một lượng vỏ quýt (g). Dựa trên các nghiên cứu trước đây về tinh dầu của vỏ trái cây [31], tỷ lệ nước và nguyên liệu tốt nhất thường là 3: 1 mL / g, khoảng tỷ lệ nước- nguyên liệu cho các thí nghiệm được xác định theo cách bao gồm tỷ lệ đã đề cập ở trên. Mặt khác, tỷ lệ giới hạn dưới và trên của thí nghiệm (2: 1 và 4: 1 mL/ g) đã được chọn để nước bao phủ mẫu để bảo vệ nó khỏi bị cháy nhưng không làm tràn bình. Do kết quả của nghiên cứu hiện tại cho thấy 204W là công suất làm nóng tối ưu. Do đó, ảnh hưởng của tỷ lệ nước đến nguyên liệu được nghiên cứu ở công suất gia nhiệt không đổi 204 W trong 90 phút.

Kết quả cho thấy, giới hạn tỷ lệ trên và dưới của tỷ lệ (nghĩa là 2: 1 mL/ g và 4: 1 mL/ g) dẫn đến hiệu suất tinh dầu thấp hơn so với tỷ lệ giữa nước và nguyên liệu (tức là 3: 1 mL/ g; Hình 3.2). Hiệu suất thấp hơn của tinh dầu trong nước và nguyên liệu có tỷ lệ thấp hơn (2: 1 mL/ g) có thể được giải thích bởi thực tế là không có đủ nước để bảo vệ vỏ quýt khỏi bị cháy và quá nóng. Đối với nước cao hơn (tức là 4: 1 mL/ g). Hiệu suất thấp hơn có thể được giải thích bởi nhiệt bị lãng phí khi đun nóng nước thay vì đun nóng mẫu. Ngoài ra, hiệu suất thấp hơn cũng có thể được giải thích bằng hiệu ứng thủy phân [34].



**Hình 3.2** Hiệu suất tinh dầu thu được sau quá trình chưng cất ở các tỷ lệ nước và nguyên liệu khác nhau (Công suất gia nhiệt không thay đổi 204W)

Các phát hiện cho thấy lượng nước phải đủ để bao phủ toàn bộ mẫu thực vật để bảo vệ nó khỏi sự xuống cấp do nhiệt độ cao. Theo kết quả, tỷ lệ tốt nhất của nước và nguyên liệu là 3: 1 mL/ g, vì nước bao phủ hoàn toàn mẫu và bảo vệ mẫu không bị thoái hóa.

### 3.1.3 Ảnh hưởng của thời gian chiết tách

Một thông số quan trọng khác trong quy trình chưng cất lôi cuốn hơi nước là thời gian chiết. 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 nguyên liệu và thiết bị chiết suất khác nhau. Để tìm ra thời gian chiết xuất thích hợp để chiết xuất tinh dầu vỏ quýt, hiệu suất của tinh dầu trong thời gian chiết xuất được sàng lọc và đo từ khi bắt đầu đến khi kết thúc quá trình, khi không thấy sự gia tăng hiệu suất tinh dầu (hình 3.1, 3.2). Hiệu suất của tinh dầu vỏ quýt tăng từ không có gì (lúc đầu), lên khoảng 3 (mL/ g) sau khoảng 70-80 phút. Vì, hiệu 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 được chọn trong hình 3.1, hiệu suất cao nhất của tinh dầu vỏ quýt được chiết xuất sau khoảng 80 phút, khi lượng tinh dầu đạt đến giai đoạn ổn định.

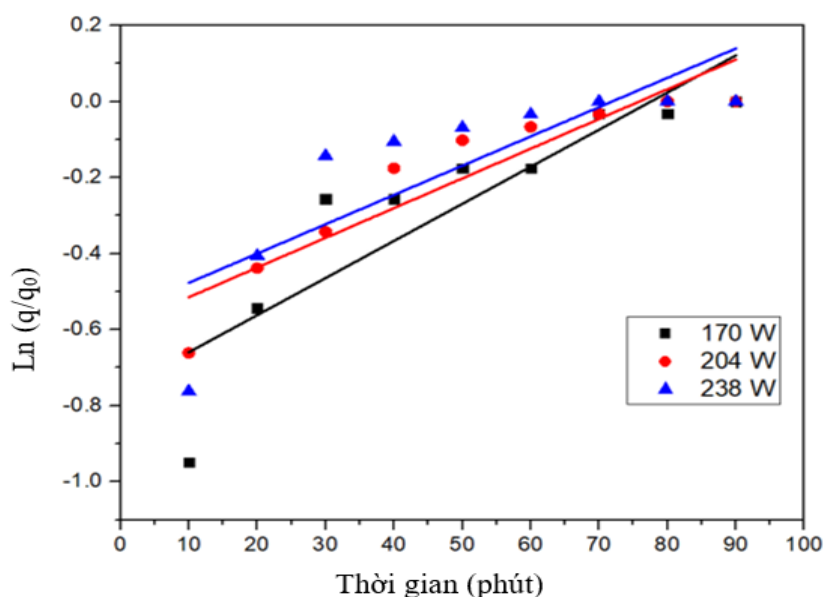
## 3.2 MÔ HÌNH ĐỘNG HỌC CỦA QUÁ TRÌNH CHIẾT SUẤT TINH DẦU

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

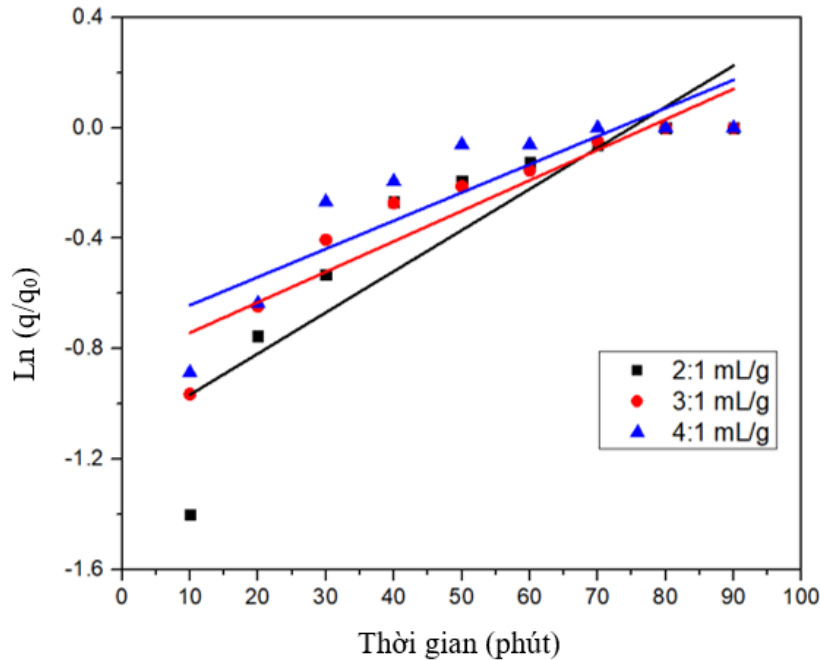


Hiệu suất của tinh dầu vỏ quýt trong giai đoạn chiết xuất được quan sát ở các công suất khác nhau (ví dụ 170, 204 và 238 W; hình 3.1) và tỷ lệ nước với nguyên liệu (nghĩa là 2: 1, 3: 1 và 4: 1 mL / g; hình 3.2). Như mô tả trong hình 3.1 và 3.2, hiệu suất tinh dầu tăng theo thời gian. Dạng tuyến tính 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 chiết suất tinh dầu (Hình 3.3-3.6). Các tham số của các mô hình động học được tính toán bằng phương pháp hồi quy tuyến tính (Bảng 3.1 và 3.2).

Kết quả cho thấy so với mô hình động học bậc 1 (Hình 3.3 và 3.4), mô hình khuếch tán không cố định (Hình 3.5 và 3.6) mô tả tốt hơn cho quá trình trích ly vì nó tương quan mạnh với kết quả thí nghiệm ( $R^2$  cao hơn Bảng 3.1 và 3.2). Do mô hình khuếch tán không cố định (cho thấy phù hợp hơn với kết quả thí nghiệm, hai kết luận có thể được đưa ra. Đầu tiên, động học của tinh dầu được chiết xuất từ vỏ quýt được mô tả bằng mô hình hai tham số của khuếch tán trạng thái không ổn định thông qua nguyên liệu. Thứ hai, mô hình động học để chiết xuất tinh dầu bằng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước bao gồm hai giai đoạn rửa và khuếch tán.



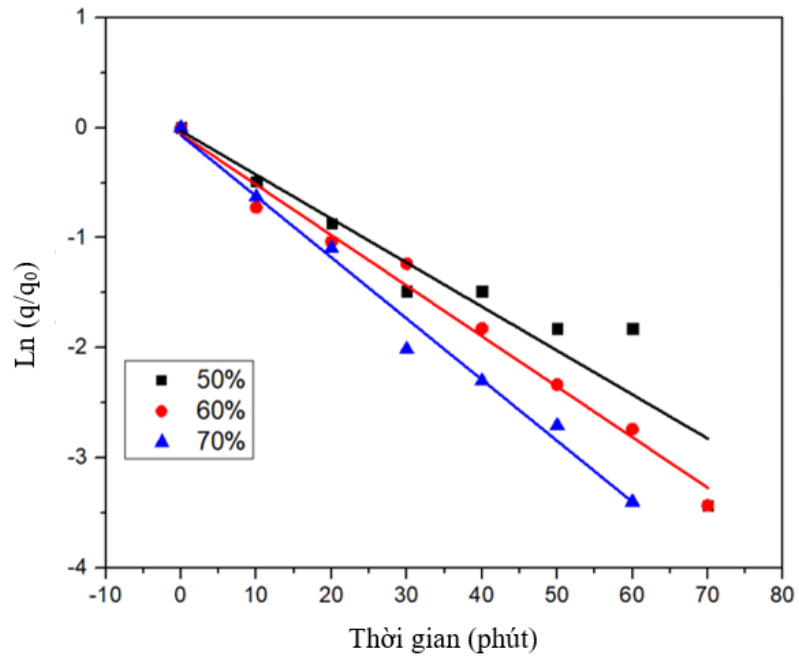
**Hình 3.3** Mô hình động học của quá trình chiết xuất tinh dầu vỏ quýt ở các công suất gia nhiệt khác nhau.



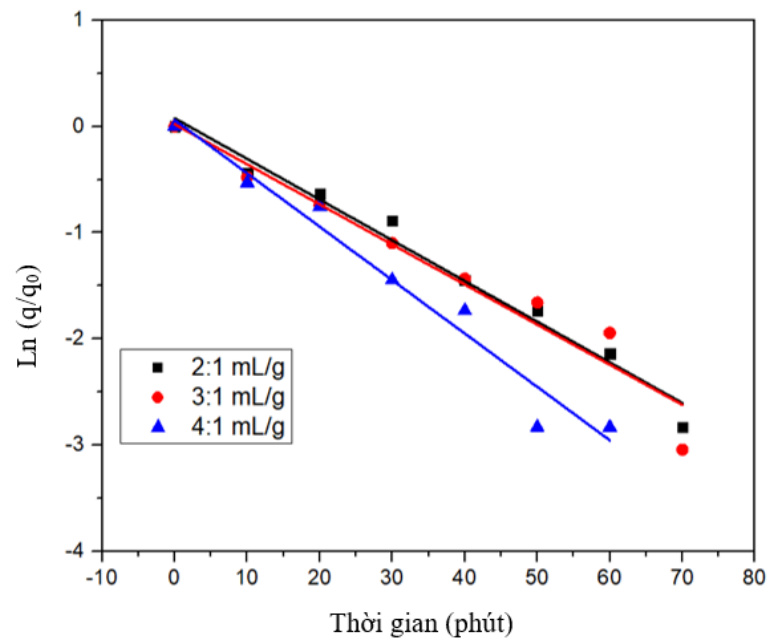
**Hình 3.4** Mô hình động học của quá trình chiết xuất tinh dầu vỏ quýt ở các tỉ lệ nước: nguyên liệu khác nhau.

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 nguyên liệu. Giai đoạn rửa được đặc trưng bởi sự gia tăng nhanh chóng hiệu suất của tinh dầu vào lúc bắt đầu quá trình chiết xuất. Khuếch tán đề cập đến việc chưng cất tinh dầu chậm. Trong giai đoạn khuếch tán, tinh dầu được khuếch tán từ các bộ phận bên trong của các nguyên liệu ra các bề mặt bên ngoài và sau đó nó được theo sau bởi quá trình chưng cất. Giai đoạn khuếch tán được đặc trưng bởi sự gia tăng theo cấp số nhân của hiệu suất tinh dầu trong quá trình chưng cất [35]. Lúc đầu, hiệu suất của tinh dầu vỏ quýt tăng nhanh (tức là giai đoạn chưng cất tinh dầu nhanh) và sau đó, tốc độ chưng cất tinh dầu chậm lại cho đến khi đạt được hiệu suất tinh dầu gần như không đổi (nghĩa là giai đoạn chưng cất tinh dầu chậm).

Như có thể thấy trong bảng 3.1 và 3.2, với sự gia tăng công suất chiết (từ 170 đến 204 W) và tỷ lệ nước và nguyên liệu (từ 2: 1 đến 4: 1 mL / g), cả hai đều chuyển các hệ số động học (tức là b và k) của mô hình không cố định tăng. Kết quả đã cung cấp bằng chứng rằng với công suất chiết cao hơn và tỷ lệ cao hơn, tinh dầu được rửa và khuếch tán từ tinh dầu vỏ quýt 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).



**Hình 3.5** Mô hình động học rửa và khuếch tán không cố định quá trình chiết tách tinh dầu vỏ quýt ở các công suất gia nhiệt khác nhau



**Hình 3.6** Mô hình động học rửa và khuếch tán đồng thời quá trình chiết tách tinh dầu vỏ quýt ở các tỉ lệ nước: nguyên liệu khác nhau

**Bảng 3.1** Giá trị của thông số động học đối với các công suất khác nhau

Công suất gia nhiệt (%)	Mô hình khuếch tán không cố định					Mô hình động học bậc nhất			
	k(min <sup>-1</sup> )	b	R <sup>2*</sup>	RSS <sup>a*</sup>	SES <sup>b*</sup>	k(min <sup>-1</sup> )	R <sup>2*</sup>	RSS <sup>a*</sup>	SES <sup>b*</sup>
50	0.040	0.028	0.86663	0.86632	0.00586	0.010	0.7401	0.16821	0.0020
60	0.046	0.0568	0.98358	0.12663	0.00224	0.008	0.8406	0.05942	0.0012
70	0.056	0.0662	0.98511	0.10875	0.00279	0.008	0.6304	0.17021	0.0020

**Bảng 3.2** Giá trị của thông số động học đối với tỷ lệ của nước: nguyên liệu khác nhau

Tỷ lệ (mL/g)	Mô hình khuếch tán không cố định					Mô hình động học bậc nhất			
	k(min <sup>-1</sup> )	b	R <sup>2*</sup>	RSS <sup>a*</sup>	SES <sup>b*</sup>	k(min <sup>-1</sup> )	R <sup>2*</sup>	RSS <sup>a*</sup>	SES <sup>b*</sup>
2:1	0.038	0.081	0.97606	0.12939	0.00227	0.014	0.75066	0.37260	0.00298
3:1	0.038	0.001	0.93912	0.3299	0.00362	0.011	0.84600	0.11373	0.09260
4:1	0.05	0.064	0.95846	0.25411	0.00426	0.010	0.73401	0.18982	0.00213

Do các hệ số chung cất chậm và nhanh (k và b) bị ảnh hưởng bởi cả tỷ lệ công suất và tỷ lệ, nên nó cho thấy mô hình không cố định giải thích quá trình trích ly. Ngoài ra, cơ chế chung cất tinh dầu từ vỏ quýt có thể được coi là bao gồm hai phần: thứ nhất, chung cất nhanh các thành phần tinh dầu dễ bay hơi trên hoặc gần vỏ bề mặt và thứ hai, chung cất chậm hoặc khuếch tán qua vỏ sau đó chung cất tinh dầu từ bề mặt bên ngoài của chúng [36]. Dựa trên cơ chế này, việc chung cất tinh dầu trong quá trình chung cất lõi cuộn hơi nước có thể được mô tả thành công về mặt toán học bằng cách sử dụng mô hình khuếch tán trạng thái không ổn định qua nguyên liệu thực vật. Tỷ lệ nước chung cất lõi cuộn hơi nước đến nguyên liệu cải thiện sự khuếch tán của các thành phần tinh dầu qua vỏ nhiều hơn so với chung cất tinh dầu nhanh. Nhiệt bên ngoài là yếu tố quyết định ảnh hưởng đến người chung cất ban đầu, quá trình gia công. Cả tốc độ chung cất ban đầu và hiệu suất của tinh dầu vỏ quýt đều tăng với tốc độ chung cất. Tốc độ chung cất tinh dầu nhanh tăng và hiệu suất tinh dầu giảm đi phần nào với các yếu tố ngày càng tăng. Do đó, tỷ lệ chung cất lõi cuộn hơi nước tối ưu và tỷ lệ nước và nguyên liệu cho một đơn vị chung cất lõi cuộn hơi nước được xác định bằng phân tích kinh tế kỹ thuật.

### 3.3 THÀNH PHẦN HÓA HỌC CỦA TINH DẦU

Thành phần hóa học của tinh dầu vỏ quýt được xác định bằng cách đo sắc kí khí phổ (GC-MS).

Tổng cộng có 15 thành phần dễ bay hơi trong tinh dầu vỏ quýt và tỷ lệ tương đối của chúng trong tinh dầu chiết xuất được xác định như được liệt kê trong bảng 3.3. Các hợp

chất được liệt kê được xác định bằng cách so sánh phổ khối lượng và thời gian lưu của GC với thư viện phổ chuẩn. Hầu hết các thành phần được tìm thấy là terpen, đặc biệt là monoterpen và sesquiterpen. Đỉnh phổ biến nhất trong biểu đồ sắc độ của tinh dầu vỏ quýt là số lượng tối đa 11.862 phút, chiếm nồng độ cao nhất của limonene (88,637%), tiếp theo là Germacrene D (4,451%),  $\beta$ -Eudesmol (1,034%). Theo bảng 3.3, các thành phần chính của tinh dầu vỏ quýt là hydrocarbon monoterpenes, bao gồm limonene (88,637%),  $\beta$ -Myrcene (0,779%), Pinene (0,38%), 1R- $\alpha$ -Pinene (0,222%) chiếm 90,088% tổng lượng tinh dầu. Hàm lượng sesquiterpene được quan sát là 5,262% trong tổng số tinh dầu, chủ yếu là với Germacrene D (4,451%).

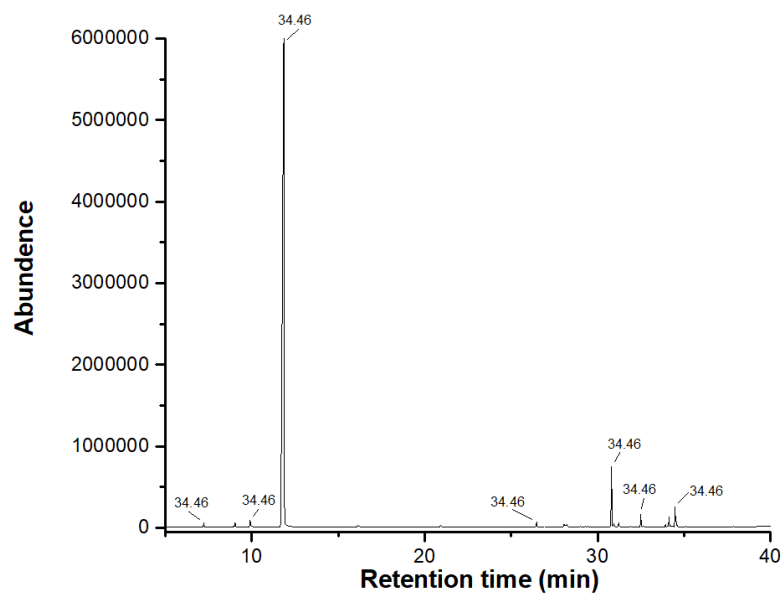
Limonene (hợp chất chính) đã được báo cáo là một loại thuốc trừ sâu, nó độc hại với bọ chét mèo và có thể đóng vai trò trong việc chống lại thực vật chống lại sự tấn công của côn trùng. Về ứng dụng Limonene phổ biến như là một chất bổ sung chế độ ăn uống và như một thành phần hương liệu cho các sản phẩm mỹ phẩm, như một thành phần hương liệu cho các sản phẩm mỹ phẩm, và trong sản xuất các polyme và chất kết dính [37], [38]. Một hợp chất khác,  $\beta$ -Myrcene là một hydrocarbon hữu cơ tự nhiên olefinic. Theo Arno Behr & Leif Johnen [39] Myrcene là một hóa chất tự nhiên trong hóa học bền vững. Hơn nữa, Myrcene là một chất trung gian quan trọng được sử dụng trong ngành công nghiệp nước hoa. Ngoài ra,  $\alpha$ -Pinene là một chất chống viêm và dường như là một chất chống vi trùng [40]. Bên cạnh đó, thành phần nổi bật trong dầu, este terpene (geranyl acetate) có thể truyền đạt các nốt hương tươi, trái cây và màu xanh lá cây. So với các nghiên cứu trước đây về tinh dầu vỏ caligonin, Manuel G. Moshonas và Philip E. Shaw [41] đã chỉ ra rằng thành phần chính của tinh dầu vỏ quýt là limonene và thành phần chính thứ hai là-Pinene. L. Cuevas-Glory et al [42] đã xác định rằng thành phần chính của tinh dầu vỏ quýt được chiết xuất với hexane là limonene và các hợp chất chính thứ hai là-Myrcene và linalool. Ngoài ra, Cheong và cộng sự [43] đã xác định rằng các thành phần chính của tinh dầu vỏ caligonin được phân lập với hexane là limonene và các hợp chất chính thứ hai là -myrcene, -pinene, linalool và  $\alpha$ -pinene.

Thành phần của các hợp chất dễ bay hơi trong tinh dầu có thể bị ảnh hưởng bởi các yếu tố môi trường, thời gian và quá trình chiết xuất và tùy thuộc vào đặc điểm địa lý của khu vực. Đây là nguyên nhân của các thành phần khác nhau của tinh dầu, nhưng đặc tính của tinh dầu vỏ quýt vẫn không thay đổi.

**Bảng 3.3** Bảng thành phần hóa học của tinh dầu vỏ quýt

Mũi	R. T	Thành phần	Công thức	Phần trăm (%)
1	7.230	1R- $\alpha$ -Pinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.292
2	9.039	$\beta$ -Pinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.38
3	9.907	$\beta$ -Myrcene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.779
4	11.862	D-Limonene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	88.637
5	26.481	Delta-Elementene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.435

6	28.06	Geranyl acetate	$C_{12}H_{20}O_2$	0.347
7	28.217	$\beta$ -Elemen	$C_{15}H_{24}$	0.265
8	30.800	Germacrene D	$C_{15}H_{24}$	4.451
9	30.936	$\beta$ -Selinene	$C_{15}H_{24}$	0.352
10	31.218	Bicyclogermacren	$C_{15}H_{24}$	0.394
11	32.494	Elemol	$C_{15}H_{26}O$	0.834
12	33.926	undetermined		0.122
13	34.136	$\gamma$ -Eudesmol	$C_{15}H_{26}O$	0.842
14	34.460	$\beta$ -Edudesmol	$C_{15}H_{26}O$	1.034
15	34.512	$\alpha$ -Eudesmol	$C_{15}H_{26}O$	0.835



**Hình 3.7** Biểu đồ GC-MS của tinh dầu vỏ quýt

## CHƯƠNG 4: KẾT LUẬN VÀ KHUYẾN NGHỊ

### 4.1 KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, mô hình động học của chiết xuất tinh dầu từ vỏ quýt sử dụng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước đã được nghiên cứu để hiểu cơ chế chiết xuất và để xác định điều kiện tối ưu. 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 quýt. Với hằng số tốc độ là  $0.038 \text{ phút}^{-1}$  với hệ số xác định ( $R^2$ ) 0.93912. Cả tốc độ chưng cất lôi cuốn hơi nước và tỷ lệ nước với nguyên liệu được xác định là các yếu tố ảnh hưởng ảnh hưởng đến thời gian chiết suất và hiệu suất. Hiệu suất cao nhất của tinh dầu vỏ quýt được chiết xuất ở công suất 204 W, tỷ lệ 3: 1 mL/g và khoảng 80 phút. Ngoài ra, lần đầu tiên sử dụng GC-MS, 15 thành phần hóa học của tinh dầu lột cam chanh đã được xác định. Trong số các thành phần này, limonene là thành phần chiếm ưu thế cao nhất.

Phương trình động học được sử dụng cho quá trình chiết tinh dầu vỏ quýt theo mô hình khuếch tán không cố định như sau:

$$\frac{q_0 - q}{q_0} = (1 - 0.001) \cdot e^{-0.038 \cdot t} \quad (7)$$

Thành phần hóa học của chất bay hơi có trong tinh dầu vỏ quýt: Limonene (88,637%), Germacrene D (4,451%), Edudesmol (1,034%) là những thành phần chính được tìm thấy.

### 4.2 KHUYẾN NGHỊ

Để kết quả nghiên cứu được phát triển sâu rộng có thể ứng dụng rộng rãi, đề tài cần tiếp tục nghiên cứu trên quy mô công nghiệp. Cần kết hợp với các công ty, nhà máy sản xuất áp dụng kết quả nghiên cứu này trong quá trình chiết tách tinh dầu vỏ quýt trên quy mô lớn.

**Chủ nhiệm đề tài**

**Ngô Thị Cẩm Quyên**

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Ngo T C Q, Dao T P, Tran T H, Le T H N, Pham M Q, Nguyen N H and Tran Q T 2020 Application of Response Surface Methodology in the Process of extracting essential oil from the Calamondin (*Citrus microcarpa*) Peels, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 736 022062
- [2] Tran T H , Ngo T C Q and Cang M H 2020 Optimizatoin of Microwave-assisted extraction and compositional determination of essential oil from leaves of *Eucalyptus globulus* *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 736 022040
- [3] Tran T H, Ngo T C Q, Dao T P, Nguyen P T N and Linh H T K 2020 Effect of microwaves energy on volatile compounds in Pepper (*Piper nigrum* L.) leaves essential oil *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 736 032013
- [4] Quyen N T C, Ngan T T K, Dao T P and Phuong L T B 2019 Essential Oil Hydrodistillation Process from Vietnamese Calamondin (*Citrus microcarpa*) Peels and GC/MS Analysis of Essential Oils Components *Asian J. Chem.* 31 2585-2588
- [5] Ngan T T K, Huong N C, Le X T and Trieu T A 2019 Physico-Chemical Characteristics of *Rosmarinus officinalis* L. Essential Oils Grown in Lam Dong Province, Vietnam *Asian J. Chem.* 31 2759-2762.
- [6] Dao TP, Nguyen DC, Tran TH and Bach LG 2019 Extraction Process of Essential Oil from *Plectranthus amboinicus* Using Microwave-Assisted Hydrodistillation and Evaluation of It's Antibacterial Activity *Asian J. Chem.* 31 977-981
- [7] Dao T P, Tran T H, Nguyen P T N, Linh H T K 2020 Optimization of microwave assisted hydrodistillation of essential oil from lemon (*Citrus aurantifolia*) leaves: Response surface methodology studies *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 736 022038
- [8] Tran T H, Ha L K, Nguyen D C, Dao T P, Nhan L T H, Nguyen D H, Nguyen T D, Vo D-V N, Tran Q T and Bach L G (2019) The Study on Extraction Process and Analysis of Components in Essential Oils of Black Pepper (*Piper nigrum* L.) Seeds Harvested in Gia Lai Province, Vietnam *Processes* 7 56
- [9] Hien T T, Nhan N P T, Trinh N D, Ho V T T and Bach L G (2018) Optimizing the Pomelo Oils Extraction Process by Microwave-Assisted Hydro-Distillation Using Soft Computing Approaches *Solid State Phenom.* 279 217–21
- [10] S. M. Njoroge, H. N. Mungai, H. Koaze, N. T. L. Phi, and M. Sawamura, "Volatile Constituents of Mandarin (*Citrus reticulata* Blanco) Peel Oil from Burundi," *J. Essent. Oil Res.*, vol. 18, no. 6, pp. 659–662, 2006.



- [11] H. S. Sultana, M. Ali, and B. P. Panda, "Influence of volatile constituents of fruit peels of *Citrus reticulata* Blanco on clinically isolated pathogenic microorganisms under In-vitro," *Asian Pac. J. Trop. Biomed.*, vol. 2, no. 3, pp. S1299–S1302, Jan. 2012.
- [12] N. Bousbia, M. Abert, M. A. Ferhat, B. Y. Meklati, and F. Chemat, "A new process for extraction of essential oil from Citrus peels : Microwave hydrodiffusion and gravity," vol. 90, pp. 409–413, 2009.
- [13] M. A. Ferhat, B. Y. Meklati, and F. Chemat, "Comparison of different isolation methods of essential oil from Citrus fruits : cold pressing , hydrodistillation and microwave ' dry ' distillation," pp. 494–504, 2007.
- [14] B. Uysal, F. Sozmen, O. Aktas, B. S. Oksal, and E. O. Kose, "Original article Essential oil composition and antibacterial activity of the grapefruit ( *Citrus Paradisi* . L ) peel essential oils obtained by solvent-free microwave extraction : comparison with hydrodistillation," pp. 1455–1461, 2011.
- [15] A. C. Atti-santos, M. Rossato, L. A. Serafini, E. Cassel, and P. Moyna, "Extraction of Essential Oils from Lime ( *Citrus latifolia* Tanaka ) by Hydrodistillation and Supercritical Carbon Dioxide," vol. 48, no. January, pp. 155–160, 2005.
- [16] P. T. Quan, T. Van Hang, N. H. Ha, N. X. De, and T. N. Tuyen, "Microwave-assisted extraction of polyphenols from fresh tea shoot," *Sci. Technol. Dev.*, vol. 9, no. 8, pp. 69–75, 2006.
- [17] S. REZVANPANAHI, K. REZAEI, S. H. RAZAVI, and S. MOINI, "Use of Microwave-assisted Hydrodistillation to Extract the Essential Oils from *Satureja hortensis* and *Satureja montana*," *Food Sci. Technol. Res.*, vol. 14, no. 3, pp. 311–314, 2008.
- [18] 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.
- [19] H. S. Kusuma and M. Mahfud, "Microwave-assisted hydrodistillation for extraction of essential oil from patchouli (*Pogostemon cablin*) leaves," *Period. Polytech. Chem. Eng.*, vol. 61, no. 2, pp. 82–92, 2017.
- [20] 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.
- [21] M. Moradalizadeh, N. Samadi, and P. Rajaei, "Comparison of Hydrodistillation, Microwave Hydrodistillation and Solvent Free Microwave Methods in analysis of the

essential oils from aerial parts of *Haplophyllum robustum* Bge. By GC/MS method.," *Int. J. Adv. Biol. Biomed. Res.*, vol. 1, no. 9, pp. 1058–1067, 2013.

[22] C. Zhao, "A Microwave-Assisted Simultaneous Distillation and Extraction Method for the Separation of Polysaccharides and Essential Oil from the Leaves of *Taxus chinensis* Var. *mairei*," *Appl. Sci.*, vol. 6, no. 2, p. 19, 2016.

[23] 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.

[24] I. T. Stanisavljević, M. L. Lazić, V. B. Veljkovic, S. S. Stojičević, D. T. Veličković, and M. S. Ristić, "Kinetics of hydrodistillation and chemical composition of essential oil from cherry laurel (*Prunus laurocerasus* L. var. *Serbica pančić*) leaves," *J. Essent. Oil Res.*, vol. 22, no. 6, pp. 564–567, 2010.

[25] J. Pornpunyapat, P. Chetpattananondh, and C. Tongurai, "Mathematical modeling for extraction of essential oil from *Aquilaria Crassna* by hydrodistillation and quality of agarwood oil," *Bangladesh J. Pharmacol.*, vol. 6, no. 1, pp. 18–24, 2011.

[26] H. H. Muhammad, C. M. Hasfalina, J. Hishamuddin, and Z. A. Zurina, "Optimization and Kinetics of Essential Oil Extraction from Citronella Grass by Ohmic Heated Hydro Distillation," *Int. J. Chem. Eng. Appl.*, vol. 3, no. 3, pp. 173–177, 2012.

[27] 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.

[28] M. Samadi, Z. Z. Abidin, R. Yunus, D. R. Awang Biak, H. Yoshida, and E. H. Lok, "Assessing the kinetic model of hydro-distillation and chemical composition of *Aquilaria malaccensis* leaves essential oil," *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 25, no. 2, pp. 216–222, 2017.

[29] S. Z. Milojevi, D. B. Radosavljevi, V. P. Pavi, and V. B. Veljkovi, "Modeling the kinetics of essential oil hydrodistillation from plant materials," pp. 843–859.

[30] S. Z. Milojevi, D. B. Radosavljevi, V. P. Pavi, and V. B. Veljkovi, "Modeling the kinetics of essential oil hydrodistillation from plant materials," *Hemijaska Industrija.*, pp. 843–859.

[31] 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.

[32] 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.

- [33] 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.
- [34] 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.
- [35] T. D. Stojanovi and V. B. Veljkovi, R. Palic, M. L. Lazic, V. B. Veljkovic "Kinetics of distillation of essential oil from comminuted ripe juniper (*Juniperus communis* L.) berries," *Biochemical Engineering Journal.*, vol. 39, pp. 547–553, 2008.
- [36] Samadi, M. *et al.* Assessing the kinetic model of hydro-distillation and chemical composition of *Aquilaria malaccensis* leaves essential oil. *Chinese J. Chem. Eng.* **25**, 216–222 (2017)
- [37] A. F. Thomas, Y. Bessiere, R. Reactions, and M. Reactions, "I i 8," no. 4.
- [38] 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.
- [39] 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.
- [40] 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.
- [42] P. Taylor and J. A. Pino, "Volatile Constituents of Peel and Leaf Oils from Calamondin," *Journal of Essential Oil Research.*, vol 12, pp. 656-660, 2013.
- [42] M. G. Moshonas and P. E. Shaw, "Volatile Components of Calamondin Peel Oil," *J. Agric. Food Chem.*, pp. 1105–1107, 1996.
- [42] M. Wai, Z. Soon, S. Quan, W. Zhou, P. Curran, and B. Yu, "Characterisation of calamansi (*Citrus microcarpa*). Part I : Volatiles , aromatic profiles and phenolic acids in the peel," *Food Chem.*, vol. 134, no. 2, pp. 686–695, 2012.

## **PHỤ LỤC 1**

Thuyết minh + hợp đồng của đề tài:

THUYẾT MINH  
ĐỀ TÀI NGHIÊN CỨU KHOA HỌC CẤP CƠ SỞ NĂM 2020  
MÃ SỐ ĐỀ TÀI:

I. THÔNG TIN CHUNG VỀ ĐỀ TÀI

1. Tên đề tài (Tiếng Việt và Tiếng Anh)

- Nghiên cứu mô hình động học của quá trình chiết suất tinh dầu từ vỏ quýt và đánh giá thành phần hóa học.
- The study of the kinematic model process on extraction of essential oil from Calamondin (Citrus microcarpa) and assessing chemical composition

2. Lĩnh vực nghiên cứu:

- Kỹ thuật và công nghệ;  Khoa học Xã hội nhân văn  
 Khoa học sức khỏe  Kinh tế Tài chính

3. Thời gian thực hiện: 6 tháng (Từ tháng 03/2020 đến tháng 08/2020)

4. Kinh phí thực hiện (kinh phí Nhà trường): 35.000.000 VNĐ

5. Chủ nhiệm đề tài: KS. Ngô Thị Cẩm Quyên

Ngày, tháng, năm sinh: 02/04/1996

Giới tính: Nữ

Đơn vị công tác: Viện Kỹ thuật Công nghệ cao NTT

Chức vụ: Nhân viên Nghiên cứu Khoa học

Địa chỉ liên lạc: 63A Nguyễn Thị Triệu, khu phố 2, TT Củ Chi, huyện Củ Chi, TpHCM

Điện thoại: 0964.240.067

Email: ntcquyen@ntt.edu.vn

5. Các tổ chức và thành viên chính tham gia thực hiện đề tài (nếu có)

5.1. Tên cơ quan :

Họ và tên thủ trưởng tổ chức:

Địa chỉ:

Điện thoại:

5.2. Cán bộ giảng viên

TT	Họ và tên	Chuyên ngành	Đơn vị	Nội dung chính tham gia
1	K.S Ngô Thị Cẩm Quyên	Hóa học	ĐH NTT	Chủ nhiệm đề tài, phân tích và xây dựng quy trình công nghệ, viết

				thuyết minh, báo cáo tổng kết
2	K.S Trần Thiện Hiền	Hóa học	ĐH NTT	Phối hợp thực hiện đề tài
3	K.S Đào Tấn Phát	Hóa học	ĐH NTT	Phối hợp thực hiện đề tài
4	K.S Trần Thị Kim Ngân	Hóa học	ĐH NTT	Phối hợp thực hiện đề tài

## II. MỤC TIÊU, NỘI DUNG NGHIÊN CỨU VÀ PHƯƠNG ÁN THỰC HIỆN ĐỀ TÀI

### 6. Mục tiêu của đề tài (Bám sát và cụ thể hoá định hướng mục tiêu theo đặt hàng)

Nghiên cứu mô hình động học của quá trình chiết suất tinh dầu từ vỏ quýt và đánh giá thành phần hóa học.

- Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình chiết xuất
- Khảo sát và tính toán các thông số động học
- Đánh giá và lựa chọn mô hình động học
- Đánh giá hiệu suất, thành phần của tinh dầu

### 7. Tình trạng đề tài

- Mới
- Kế tiếp hướng nghiên cứu của chính nhóm tác giả
- Kế tiếp nghiên cứu của người khác

### 8. Tổng quan tình hình nghiên cứu, luận giải mục tiêu và nội dung nghiên cứu

**8.1. Ngoài nước** (Phân tích đánh giá được những công trình nghiên cứu có liên quan với những kết quả nghiên cứu mới nhất trong lĩnh vực nghiên cứu của đề tài; nêu được những bước tiến về trình độ KH&CN của những kết quả nghiên cứu đó)

Trong những năm gần đây, những thực vật có chứa hợp chất thơm và chiết xuất của chúng đã được kiểm chứng về hiệu quả của chúng đối với các ứng dụng bảo quản và an toàn thực phẩm [1]–[3]. Bên cạnh đó chúng được mở rộng và phát triển trong lĩnh vực sức khỏe. Hầu hết các tính chất của chúng là do các loại tinh dầu và các thành phần chuyển hóa thực vật thứ cấp khác [4]. Các chất hóa học từ thực vật, như tinh dầu, là chất chống vi trùng tự nhiên được tìm thấy trong nhiều loại thực vật, nó được chứng minh là có tính ứng dụng rất hiệu quả như là làm giảm sự tăng trưởng và sự sống của vi sinh vật. Ngoài ra, tinh dầu có tính chất kháng khuẩn, có thể thay thế phù hợp cho kháng sinh [5]. Tinh dầu được chiết xuất từ nhiều loại thực vật khác nhau không chỉ có riêng trong hoa mà còn cả các loại thảo dược, cây cối và cả một số loại nguyên liệu thực vật khác. Ước tính trên thế giới có khoảng 300 000 loài thực vật và 10% trong số đó có thể chiết xuất thành tinh dầu và được sử dụng như là một nguồn nguyên liệu cho việc tạo ra sản phẩm [6]. Những chiết xuất của nó được hình thành bởi một sự pha trộn của những hợp chất hóa học dễ bay hơi từ đơn giản đến phức tạp và sẽ có mùi đặc trưng riêng của từng loại nguyên liệu. Trong công nghiệp, tinh dầu thường được chiết xuất từ lá cây tươi hoặc làm khô một phần bằng phương pháp chưng cất thủy phân là cách phổ biến nhất. Mặc dù công nghệ chưng cất để chiết xuất tinh dầu đã được phát triển đầy đủ từ đầu thế kỉ 13, nhưng nhu cầu về tinh dầu

ngày càng tăng trong những 50 năm gần đây nhờ các đặc tính kháng khuẩn và kháng oxy hóa của nó [7, 8]. Cảnh đó, vấn đề an toàn thực phẩm đã khiến người sử dụng có xu hướng đến các sản phẩm từ tự nhiên trong đó tinh dầu quýt đang được chú ý đến về cả chất lượng lẫn hàm lượng của nó.

Quýt có tên khoa học: *Citrus microcarpa*; giới (regnum): Plantae; bộ (ordo): Sapindales; họ (familia): Rutaceae; chi (genus): Citrus; loài (species): *C. microcarpa*

Ở nước ta, quýt được trồng phổ biến ở các vùng thuộc đồng bằng sông Cửu Long. Đây là loài rất đa dạng về giống do sự lai tạo giữa chúng với các loài khác trong chi Citrus. Sự khác nhau giữa các giống không chỉ ở đặc điểm hình thái, kích thước quả mà còn ở cả chất lượng và màu sắc thịt quả.

Hầu hết các loại quýt đều có chứa tinh dầu trong vỏ, trong lá và hoa. Hàm lượng trong vỏ trái thường rất cao, trong lá và hoa cũng chứa tinh dầu. Thành phần chủ yếu trong tinh dầu vỏ trái hầu hết là các hợp chất thuộc nhóm terpene, alcohol, ester tạo nên mùi thơm đặc trưng của tinh dầu. Tinh dầu từ vỏ quýt chứa chủ yếu là Limonene,  $\beta$ -Myrcene,  $\beta$ -Pinene [9, 10]. Tinh dầu trong lá cũng là nguồn nguyên liệu quan trọng trong công nghệ chế biến thực phẩm. Hàm lượng tinh dầu trong vỏ rất cao từ 1.5-2.5%, thành phần hóa học chủ yếu là Limonene. Trong lá chứa khoảng 0.2-0.3%, tinh dầu với thành phần chính là Linalool [11]. Ngoài các hợp chất chính nhóm Terpen, cùng một số hợp chất khác thuộc nhóm sesquiterpen, trong tinh dầu còn có một số chất chức oxthen (alcol, aldehyde, ester).

Những thành phần này làm cho tinh dầu có hoạt tính kháng khuẩn, kháng oxy hóa và được ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực mỹ phẩm, dược phẩm và y tế.

Tinh dầu từ họ Citrus thường thu bằng phương pháp thủy phân [12]–[15]. Ưu điểm phương pháp này đơn giản, an toàn khi vận hành, thân thiện với môi trường và sản xuất tinh dầu cây họ Citrus chất lượng cao, phương pháp này thường được sử dụng nhất ở cả phòng thí nghiệm và quy mô công nghiệp. Trong thập kỷ qua, chung cất lôi cuốn hơi nước cổ điển đã được cải thiện bằng cách chiếu xạ vi sóng làm nóng hệ thống nước chung của nguyên liệu thực vật. Phương pháp này dựa trên khả năng của các hợp chất dễ hấp thụ năng lượng vi sóng khi tiếp xúc với chiếu xạ vi sóng. Thủy phân hỗ trợ bằng vi sóng đã được sử dụng rộng rãi để cô lập tinh dầu từ các nguyên liệu thực vật khác nhau [16]–[22]. Động học quá trình và tầm quan trọng của nó không chỉ đối với sự hiểu biết cơ bản mà còn cho thấy khả năng tối ưu hóa, điều khiển và thiết kế các quá trình thủy phân công nghiệp. Các mô hình động học cùng với hiệu suất và thành phần tinh dầu rất quan trọng đối với các quá trình thủy phân từ góc độ công nghệ và cả kinh tế.

Động lực học của phương pháp HD đã được nghiên cứu rộng rãi và tài liệu về đề tài này gần đây đã được xem xét, năm 2008 S. Ž. Milojevi và cộng sự [27] nghiên cứu động học của quá trình chung cất tinh dầu cây bách xù bằng phương pháp HD bằng mô hình hai tham số khuếch tán trạng thái không ổn định qua thực vật, Mô hình được đề xuất theo phương trình 1.

$$\ln \left( \frac{q_0 - q}{q_0} \right) = \ln(1 - b) - kt \quad (1)$$

Các tác giả báo cáo rằng tốc độ thủy phân và tỉ lệ quả mọng-nước ảnh hưởng đến tốc độ chưng cất, thời gian, năng suất của cây bách xù. Cả tốc độ chưng cất nhanh và hiệu suất của tinh dầu đều tăng theo tốc độ thủy phân. Tốc độ chưng cất tinh dầu nhanh tăng và hiệu suất tinh dầu giảm đi một phần với tỷ lệ quả mọng-nước tăng. Phương trình này cũng được báo cáo trong nghiên cứu của L.T. Stanisljevic và cộng sự năm 2010 [28] trong quá trình chiết xuất tinh dầu lá Cherry Laurel và nghiên cứu của J. Pornpunyapat và cộng sự năm 2011 [29] về tinh dầu trầm hương, động học quá trình chiết xuất dựa vào cơ chế quá trình thủy phân 2 giai đoạn: giai đoạn rửa và giai đoạn khuếch tán.

Năm 2012 H. H. Muhammad và cộng sự [30] báo cáo việc tối ưu hóa và mô hình hóa quá trình chưng cất tinh dầu sả với phương pháp thủy phân nóng ohmic, một phương pháp cải tiến cho việc khai thác tinh dầu từ thực vật được giả định và xác minh trên cơ chế bậc hai theo phương trình 2:

$$C_t = t / [(1/h) + (t/C_s)] \quad (2)$$

Kết quả thể hiện động học và cơ chế quá trình chưng cất thủy phân nóng ohmic của dầu sả được chứng theo mô hình bậc hai. Tốc độ chiết xuất ban đầu (h) là  $0.125 \text{ g.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ , công suất khai thác ( $C_s$ ) là  $5.787 \text{ g.L}^{-1}$ , hằng số trích xuất bậc hai (k) là  $0.004 \text{ L.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$  và hệ số xác định ( $R^2$ ) là 0.976.

Năm 2014 M. A. Desai và cộng sự [31] thực hiện việc mô hình hóa cũng như nghiên cứu tối ưu hóa để khai thác dầu thiết yếu từ lá sả bằng HD. Các mô hình dựa trên phân vùng nhiệt động học và giải hấp động học. Tác giả sử dụng mô hình động học giải hấp 1 giai đoạn (phương trình 3) và động học giải hấp 2 giai đoạn (phương trình 4)

$$\frac{S_t}{S_0} = 1 - e^{-kt} \quad (3)$$

$$\frac{S_t}{S_0} = 1 - [F e^{-k_1 t}] - [(1 - F) e^{-k_2 t}] \quad (4)$$

Kết quả chỉ ra rằng mô hình giải hấp hai giai đoạn dùng để mô tả trạng thái khai thác, hằng số tốc độ trong phạm vi  $0.1724\text{-}0.2623 \text{ min}^{-1}$  trong trường hợp phân chiết xuất nhanh và  $0.007\text{-}0.0577 \text{ min}^{-1}$  cho phần trích xuất chậm hơn. Sự phù hợp dữ liệu cũng chỉ ra rằng việc trích xuất được kiểm soát bằng khuếch tán nội bào.

Năm 2016 M. Samadi và cộng sự [32] nghiên cứu mô hình hóa học học của quá trình chưng cất HD của tinh dầu trầm hương bằng cách đánh giá mô hình động học bậc nhất (phương trình 5) và mô hình rửa và khuếch tán đồng thời (phương trình 6). Kết quả chỉ ra rằng mô hình rửa đồng thời và khuếch tán mô tả tốt hơn cơ chế thủy phân của tinh dầu từ lá cây trầm hơn. Cận đó thời gian tối ưu, tỉ lệ rắn lỏng và công suất gian nhiệt để chiết xuất tinh dầu cao nhất được tìm thấy trong khoảng 3 giờ, 1:10 (gr/ml) và 300 W. Tinh dầu màu vàng, mùi mạnh và hiệu suất 0.05 v/w.



$$\frac{q}{q_0} = 1 - e^{-kt} \quad (5)$$

$$\frac{q_0 - q}{q_0} = (1 - b) \cdot e^{-kt} \quad (6)$$

Một mô hình động học cải tiến từ tiền đề nghiên cứu 2008 của tác giả. Năm 2013 S. Ž. Milojevi và cộng sự [33] đề cập đến mô hình động học của chiết xuất tinh dầu từ nguyên liệu thực vật bằng phương pháp chưng cất nước và hơi nước.

Trong số các mô hình động học, mô hình được áp dụng nhiều nhất là mô hình liên quan đến nửa đồng thời và khuếch tán. Đối với kỹ thuật thủy phân này, mô hình bậc nhất được chứng minh là tốt nhất. Cho đến nay, mô hình giả định nửa tức thời và khuếch tán là cơ sở sử dụng để mô tả sự thay đổi thời gian của hiệu suất tinh dầu. Để mô tả động học của chiết xuất tinh dầu, các nhà nghiên cứu chủ yếu sử dụng các mô hình dựa trên các quy luật vật lý. Các mô hình thực nghiệm cũng có thể được sử dụng để mô hình hóa động học của chiết xuất từ các nguyên liệu thực vật khác nhau. Chúng như một quy tắc, đơn giản hơn các mô hình dựa theo các quy luật vật lý, với độ chính xác tương đối cao và có thể được sử dụng trong kỹ thuật. Các mô hình thực nghiệm dựa vào sự sắp xếp các giá trị đầu vào thành các giá trị đầu ra mà không mô tả rõ ràng chính quá trình. Trong đề tài này, sử dụng các mô hình toán học dựa trên dữ liệu thực nghiệm trên cơ sở nghiên cứu của M. Samadi và cộng sự [32] năm 2016, các mô hình tối ưu được hình thành và các giá trị sai số liên quan đến dữ liệu phải tối thiểu. Phân tích hồi quy là một trong những kỹ thuật được sử dụng để thể hiện mối quan hệ giữa các biến và để đánh giá tác động của một hoặc nhiều biến đối với biến khác. Điều này đạt được bằng cách chọn phương trình hồi quy thích hợp. Trong đề tài này, mô hình tuyến tính được trình bày. Nó mô tả việc chiết xuất các loại tinh dầu từ các loại quýt Việt Nam. Độ phù hợp của mô hình được so sánh với các mô hình có liên quan được sử dụng phổ biến nhất để mô hình hóa động học của quá trình chiết xuất tinh dầu bằng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước. Ngoài ra, thành phần hóa học của tinh dầu từ vỏ quýt thu được bằng kỹ thuật chưng cất lôi cuốn hơi nước được phân tích.

**8.2. Trong nước** (Phân tích, đánh giá tình hình nghiên cứu trong nước thuộc lĩnh vực nghiên cứu của đề tài, đặc biệt phải nêu cụ thể được những kết quả KH&CN liên quan đến đề tài mà các cán bộ tham gia đề tài đã thực hiện. Nếu có các đề tài cùng bản chất đã và đang được thực hiện ở cấp khác, nơi khác thì phải giải trình rõ các nội dung kỹ thuật liên quan đến đề tài này; Nếu phát hiện có đề tài đang tiến hành mà đề tài này có thể phối hợp nghiên cứu được thì cần ghi rõ Tên đề tài, Tên Chủ nhiệm đề tài và cơ quan chủ trì đề tài đó)

Ở Việt Nam, khi xã hội càng phát triển và nhu cầu sử dụng tinh dầu vào lĩnh vực làm đẹp và thực phẩm của người tiêu dùng ngày càng gia tăng, tuy nhiên hướng nghiên cứu về chiết xuất tinh dầu của các doanh nghiệp hay các nghiên cứu cấp cơ sở chỉ dừng lại ở phương pháp chưng cất với dung môi và chưng cất với nước là chủ yếu. Phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước là công nghệ xanh, nó không đòi hỏi nhiều về chi phí khai thác, phân tách dung môi như những phương pháp khác và có khả năng ứng dụng qui mô

công nghiệp.

Cho đến nay, theo tìm hiểu của nhóm nghiên cứu, tình hình nghiên cứu trong nước về các loại quýt khá phổ biến, nhưng các tác giả tập trung nghiên cứu về phương pháp thủy phân, thành phần tinh dầu, chưa tìm thấy nghiên cứu về động học của quá trình chiết xuất. Xuất phát từ những thực tế nêu trên, chúng tôi đã đề xuất và thực hiện đề tài: “Nghiên cứu mô hình động học của quá trình chiết suất tinh dầu từ vỏ quýt và đánh giá thành phần hóa học” sẽ mở ra nhiều tiềm năng hơn trong việc nâng cao hiệu quả chiết tách tinh dầu cũng như chi phí sản xuất kinh doanh từ đó giúp hạ giá thành sản phẩm, thúc đẩy phát triển ngành trồng cây có múi và sẽ là tiền đề nghiên cứu động học quá trình của nhiều loại nguyên liệu khác.

### **8.3. Luận giải về việc đặt ra mục tiêu và những nội dung, phạm vi/đối tượng cần nghiên cứu của đề tài**

(Trên cơ sở đánh giá tình hình nghiên cứu trong và ngoài nước, phân tích những công trình nghiên cứu có liên quan, những kết quả mới nhất trong lĩnh vực nghiên cứu đề tài, đánh giá những khác biệt về trình độ KH&CN trong nước và thế giới, những vấn đề đã được giải quyết, cần nêu rõ những vấn đề còn tồn tại, chỉ ra những hạn chế cụ thể, từ đó nêu được hướng giải quyết mới - luận giải và cụ thể hoá mục tiêu đặt ra của đề tài và những nội dung cần thực hiện trong đề tài để đạt được mục tiêu)

Trong những năm gần đây, thị trường cho các sản phẩm tự nhiên và hữu cơ đã mở rộng đáng kể. Số lượng lớn các sản phẩm tự nhiên ngày nay [34-37] được sử dụng cho mục đích diệt khuẩn, diệt nấm, mỹ phẩm và dược liệu, có chứa tinh dầu chiết xuất từ cây thơm. Tinh dầu cam quýt có mùi thơm dễ chịu, hàm lượng Limonene cao (chiếm hơn 90% tổng lượng tinh dầu) được sử dụng rộng rãi trong thực phẩm, dược phẩm và mỹ phẩm. Kết quả khoa học gần đây cho thấy Limonene chống lại ung thư tuyến tụy và ung thư vú [38]. Ở Việt Nam, đặc biệt là ở đồng bằng sông Cửu Long, cây quýt là một loài thuộc họ Citrus, họ hàng tiêu biểu của cây họ đậu, được trồng ở khắp mọi nơi. Để thu được tinh dầu, có nhiều phương pháp chiết xuất khác nhau như chiết chất lỏng siêu tới hạn, chiết dung môi, chưng cất thủy điện, chiết xuất vi sóng [39] Phương pháp chưng cất hydro hydro ngày càng trở nên phổ biến để chiết xuất tinh dầu từ thực vật vật liệu đơn giản trong cài đặt, dễ thực hiện và hiệu quả thu hồi dầu tương đối cao [40]. Trong phương pháp này, hơi bốc ra khi đun nóng từ hỗn hợp nguyên liệu thực vật và dung môi được hóa lỏng trong thiết bị ngưng tụ. Phương pháp chưng cất thủy điện đóng một vai trò quan trọng trong việc thu nhận các hợp chất quan trọng được sử dụng trong các ngành công nghiệp thực phẩm. Ngoài ra, phương pháp này cũng rất quan trọng trong việc bảo vệ thực vật do tính tất yếu của nó trong sản xuất thuốc chống nấm, chống virus và thuốc trừ sâu [41]. Vì vậy, do tầm quan trọng của quýt và thực tế là không có nghiên cứu nào được thực hiện cả về phân tích tinh dầu của vỏ calipsein cũng như tối ưu hóa hoặc mô hình hóa động lực của quá trình chiết xuất, nghiên cứu này cố gắng lấp đầy khoảng trống này theo hai cách. Đầu tiên, bằng cách phân tích tinh dầu của vỏ caligonin, nghiên cứu này cố gắng xác định các thành phần hóa học của nó để cung cấp nền tảng cho các nghiên cứu tiếp theo, Thứ hai, bằng mô hình động học của việc chiết xuất tinh dầu, nghiên cứu này cố gắng hiểu rõ hơn về cơ chế của quá trình chưng cất thủy điện, và do đó, để xác định điều kiện tối ưu, trong đó thu được

sản lượng tinh dầu cao hơn.

### 9. Tài liệu tham khảo

(Tên công trình, tác giả, nơi và năm công bố, chỉ nêu những danh mục đã được trích dẫn để luận giải cho sự cần thiết nghiên cứu đề tài, liệt kê danh mục các công trình nghiên cứu, tài liệu có liên quan đến đề tài đã trích dẫn khi đánh giá tổng quan)

- [1] K. Fisher and C. Phillips, "Potential antimicrobial uses of essential oils in food : is citrus the answer?," vol. 19, pp. 156–164, 2008.
- [2] R. Gyawali and S. A. Ibrahim, "Natural products as antimicrobial agents," *Food Control*, 2014.
- [3] B. Prakash, A. Kedia, P. K. Mishra, and N. K. Dubey, "Plant essential oils as food preservatives to control moulds , mycotoxin contamination and oxidative deterioration of agri-food commodities e Potentials and challenges," *Food Control*, vol. 47, pp. 381–391, 2015.
- [4] A. Brenes and E. Roura, "Essential oils in poultry nutrition : Main effects and modes of action," *Anim. Feed Sci. Technol.*, vol. 158, no. 1–2, pp. 1–14, 2010.
- [5] A. V Chaves, M. L. He, W. Z. Yang, A. N. Hristov, and T. A. Mcallister, "Effects of essential oils on proteolytic , deaminative and methanogenic activities of mixed ruminal bacteria," 2008.
- [6] M. Ranitha, A. H. Nour, Z. A. Sulaiman, A. H. Nour, and T. R. S, "A Comparative Study of Lemongrass ( Cymbopogon Citratus ) Essential Oil Extracted by Microwave-Assisted Hydrodistillation ( MAHD ) and Conventional Hydrodistillation ( HD ) Method," vol. 5, no. 2, 2014.
- [7] F. Bakkali, S. Averbeck, D. Averbeck, and M. Idaomar, "Biological effects of essential oils - A review," *Food Chem. Toxicol.*, vol. 46, no. 2, pp. 446–475, 2008.
- [8] P. Tongnuanchan and S. Benjakul, "Essential Oils: Extraction, Bioactivities, and Their Uses for Food Preservation," *J. Food Sci.*, vol. 79, no. 7, pp. 1–19, 2014.
- [9] H. Boughendjioua and Z. Boughendjioua, "Chemical Composition and Biological Activity of Essential Oil of Mandarin ( Citrus reticulata) Cultivated in Algeria.," *Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res.*, vol. 44, no. 40, pp. 179–184, 2017.
- [10] S. M. Njoroge, H. N. Mungai, H. Koaze, N. T. L. Phi, and M. Sawamura, "Volatile Constituents of Mandarin (Citrus reticulata Blanco) Peel Oil from Burundi," *J. Essent. Oil Res.*, vol. 18, no. 6, pp. 659–662, 2006.
- [11] H. S. Sultana, M. Ali, and B. P. Panda, "Influence of volatile constituents of fruit peels of Citrus reticulata Blanco on clinically isolated pathogenic microorganisms under In-vitro," *Asian Pac. J. Trop. Biomed.*, vol. 2, no. 3, pp. S1299–S1302, Jan. 2012.
- [12] N. Bousbia, M. Abert, M. A. Ferhat, B. Y. Meklati, and F. Chemat, "A new process for extraction of essential oil from Citrus peels : Microwave hydrodiffusion and gravity," vol. 90, pp. 409–413, 2009.
- [13] M. A. Ferhat, B. Y. Meklati, and F. Chemat, "Comparison of different isolation

methods of essential oil from Citrus fruits: cold pressing , hydrodistillation and microwave ' dry ' distillation," pp. 494–504, 2007.

[14] B. Uysal, F. Sozmen, O. Aktas, B. S. Oksal, and E. O. Kose, "Original article Essential oil composition and antibacterial activity of the grapefruit ( Citrus Paradisi . L ) peel essential oils obtained by solvent-free microwave extraction : comparison with hydrodistillation," pp. 1455–1461, 2011.

[15] A. C. Atti-santos, M. Rossato, L. A. Serafini, E. Cassel, and P. Moyna, "Extraction of Essential Oils from Lime ( Citrus latifolia Tanaka ) by Hydrodistillation and Supercritical Carbon Dioxide," vol. 48, no. January, pp. 155–160, 2005.

[16] P. T. Quan, T. Van Hang, N. H. Ha, N. X. De, and T. N. Tuyen, "Microwave-assisted extraction of polyphenols from fresh tea shoot," *Sci. Technol. Dev.*, vol. 9, no. 8, pp. 69–75, 2006.

[17] S. REZVANPANAHI, K. REZAEI, S. H. RAZAVI, and S. MOINI, "Use of Microwave-assisted Hydrodistillation to Extract the Essential Oils from Satureja hortensis and Satureja montana," *Food Sci. Technol. Res.*, vol. 14, no. 3, pp. 311–314, 2008.

[18] 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.

[19] H. S. Kusuma and M. Mahfud, "Microwave-assisted hydrodistillation for extraction of essential oil from patchouli (Pogostemon cablin) leaves," *Period. Polytech. Chem. Eng.*, vol. 61, no. 2, pp. 82–92, 2017.

[20] 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.

[21] M. Moradalizadeh, N. Samadi, and P. Rajaei, "Comparison of Hydrodistillation, Microwave Hydrodistillation and Solvent Free Microwave Methods in analysis of the essential oils from aerial parts of Haplophyllum robustum Bge. By GC/MS method.," *Int. J. Adv. Biol. Biomed. Res.*, vol. 1, no. 9, pp. 1058–1067, 2013.

[22] C. Zhao, "A Microwave-Assisted Simultaneous Distillation and Extraction Method for the Separation of Polysaccharides and Essential Oil from the Leaves of Taxus chinensis Var. mairei," *Appl. Sci.*, vol. 6, no. 2, p. 19, 2016.

[23] S. Chanthaphon, S. Chanthachum, and T. Hongpattarakere, "Antimicrobial activities of essential oils and crude extracts from tropical Citrus spp. Against food-related microorganisms," *Songklanakarinn J. Sci. Technol.*, vol. 30, no. SUPPL. 1, pp. 125–131, 2008.

[24] J. Nishad, "Scientia Horticulturae Bioactive compounds and antioxidant activity of selected Indian pummelo (Citrus grandis L. Osbeck) germplasm," *Sci. Hort. (Amsterdam)*, no. September 2017, pp. 0–1, 2018.

[25] 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.

[26] M. W. Cheong, S. Q. Liu, W. Zhou, P. Curran, and B. Yu, "Chemical composition and sensory profile of pomelo (*Citrus grandis* (L.) Osbeck) juice," *Food Chem.*, vol. 135, no. 4, pp. 2505–2513, 2012.

[27] 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.

[28] I. T. Stanisavljević, M. L. Lazić, V. B. Veljkovic, S. S. Stojičević, D. T. Veličković, and M. S. Ristić, "Kinetics of hydrodistillation and chemical composition of essential oil from cherry laurel (*Prunus laurocerasus* L. var. *Serbica pančić*) leaves," *J. Essent. Oil Res.*, vol. 22, no. 6, pp. 564–567, 2010.

[29] J. Pornpunyapat, P. Chetpattananondh, and C. Tongurai, "Mathematical modeling for extraction of essential oil from *Aquilaria Crassna* by hydrodistillation and quality of agarwood oil," *Bangladesh J. Pharmacol.*, vol. 6, no. 1, pp. 18–24, 2011.

[30] H. H. Muhammad, C. M. Hasfalina, J. Hishamuddin, and Z. A. Zurina, "Optimization and Kinetics of Essential Oil Extraction from Citronella Grass by Ohmic Heated Hydro Distillation," *Int. J. Chem. Eng. Appl.*, vol. 3, no. 3, pp. 173–177, 2012.

[31] 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.

[32] M. Samadi, Z. Z. Abidin, R. Yunus, D. R. Awang Biak, H. Yoshida, and E. H. Lok, "Assessing the kinetic model of hydro-distillation and chemical composition of *Aquilaria malaccensis* leaves essential oil," *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 25, no. 2, pp. 216–222, 2017.

[33] 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.

[34] P. T. N. Nguyen, T. H. Tran, T. H. N. Le, N. Q. A. Phan, T. H. Le, T. C. T. Nguyen, T. D. Nguyen, L. G. Bach, "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.

[35] M. K. Swamy, M. S. Akhtar, and U. R. Sinniah, "Antimicrobial Properties of Plant Essential Oils against Human Pathogens and Their Mode of Action: An Updated Review," vol. 2016, 2016.

[36] A. Sarkic and I. Stappen, "Essential Oils and Their Single Compounds in Cosmetics — A Critical Review," *cosmetics.*, pp. 1–21, 2018.

[37] A. Marchese, I. Orhan, M. Daglia, R. Barbieri, A. D. Lorenzo, S. Nabavi, O. Gortzi, M. Lzadi, S. Nabavi, "Antibacterial and antifungal activities of thymol: a brief review of the literature," *FOOD Chem.*, 2016.

[38] M. V. Sobral, A. L. Xavier, T. C. Lima, and D. P. De Sousa, "Antitumor Activity of Monoterpenes Found in Essential Oils," *Scientific World Journal*, vol. 2014, 2014.

[39] 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, no. 1, pp. 0–6, 2019.

[40] T. P. Dao, D. C. Nguyen, D. T. Nguyen, T. H. Tran, P. T. N. Nguyen, N. T. H. Le, X. T. Le, D. H. Nguyen, D. V. N. Vo, L. G. Bach, "Extraction Process of Essential Oil from *Plectranthus amboinicus* Using Micro-assisted Hydrodistillation and Evaluation of It's Antibacterial Activity" *Asian J. Chem.*, vol. 31, no. 5, pp. 977–981, 2019.

[41] S. Kordali, A. Cakir, H. Ozer, R. Cakmakci, M. Kesdek, and E. Mete, "Bioresource Technology Antifungal, phytotoxic and insecticidal properties of essential oil isolated from Turkish *Origanum acutidens* and its three components , carvacrol , thymol and p - cymene," vol. 99, pp. 8788–8795, 2008.

## 10. Nội dung nghiên cứu khoa học, triển khai thực nghiệm và phương án thực hiện

### Đối tượng nghiên cứu

Quýt ở vùng đồng bằng sông Cửu Long.

Mẫu được thu mua từ các chợ đầu mối sử dụng để nghiên cứu tối ưu hóa điều kiện trích ly và động học quá trình.

### Nội dung nghiên cứu:

#### Phần A: Tổng quan, thuyết minh đề tài

#### Phần B: Nội dung nghiên cứu

**Nội dung 1:** Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình chiết xuất tinh dầu từ vỏ quýt

- **Nội dung 1.1:** Đánh giá ảnh hưởng của kích thước nguyên liệu lên hiệu suất tinh dầu: thay đổi 4 mức kích thước để  $2 \times 2 \text{ cm}^2$ ,  $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$ ,  $1 \times 1 \text{ cm}^2$ , xay nhuyễn.
- **Nội dung 1.2:** Đánh giá ảnh hưởng của tỉ lệ nước - nguyên liệu lên hiệu suất tinh dầu: thay đổi 4 mức độ từ 1:2-1:5 mL/g
- **Nội dung 1.3:** Đánh giá ảnh hưởng của nhiệt độ lên hiệu suất tinh dầu: thay đổi 3 mức độ: 170W, 204 W, và 238 W (theo công suất máy gia nhiệt, tương ứng 50, 60, 70% của 340 W)
- **Nội dung 1.4:** Đánh giá ảnh hưởng của thời gian lên hiệu suất tinh dầu: thay đổi theo sự không tăng của tinh dầu, tính từ lúc gia nhiệt đến khi lượng tinh dầu gần như không tăng.

#### Nội dung 2: Khảo sát và tính toán các thông số động học

Khảo sát theo thời gian ảnh hưởng lên hiệu suất tinh dầu: 10 phút/1 lần đọc thể tích tinh dầu và sẽ kết thúc quá trình khi lượng tinh dầu gần như không tăng.

Các tham số của mô hình: k, b,  $R^2$  được xác định bằng phương pháp hồi quy tuyến tính dựa vào các giá trị thực nghiệm dựa vào đồ thị tương quan q và t. Xử lý dữ liệu bằng phần mềm OriginPro 9.

Các chỉ tiêu khảo sát:

- Hiệu suất tinh dầu vỏ quýt (Y).
- Các giá trị thống kê được xác định như sau:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (q_{o,exp} - q_{o,cal})^2}{\sum_{i=1}^N (q_{o,exp} - q_{o,mean})^2 + \sum_{i=1}^N (q_{o,cal} - q_{o,mean})^2 + \sum_{i=1}^N (q_{o,cal} - q_{o,exp})^2}$$

Trong đó,

$q_{o,exp}$  (%): là lượng tinh dầu thu được ở thực nghiệm

$q_{o,cal}$  (%): là lượng tinh dầu đạt được từ mô hình bằng cách sử dụng phần mềm Origin

9

$q_{o,mean}$  (%): là giá trị trung bình của  $q_o$

N: là hệ số quan trắc

**Nội dung 3:** Đánh giá và lựa chọn mô hình động học

Xác định mô hình động học áp dụng trên tinh dầu dựa theo hai cơ chế:

- Rửa: tinh dầu thu được từ các bề mặt của nguyên liệu
- Khuếch tán: tinh dầu đi từ bên trong nguyên liệu ra bề mặt của nguyên liệu

➡ Hai cơ chế này là cơ sở mô hình động học của quá trình chiết xuất tinh dầu

- Mô hình rửa và khuếch tán đồng thời:

$$\frac{q_0 - q}{q_0} = (1 - b). e^{-kt}$$

- Mô hình khuếch tán không rửa (động học bậc nhất)

$$\frac{q}{q_0} = 1 - e^{-kt}$$

Trong đó:

- +  $q$ : lượng tinh dầu vỏ quýt thu được tại thời điểm  $t$  (ml/g)
- +  $q_0$ : nồng độ trung bình ban đầu của tinh dầu trong nguyên liệu (ml/g)
- +  $e$ : hằng số
- +  $k$ : hệ số khuếch tán chậm (phút<sup>-1</sup>)
- +  $b$ : hệ số khuếch tán nhanh

**Nội dung 4:** Đánh giá hiệu suất, thành phần của tinh dầu của vỏ quýt.

**Phần C: Báo cáo tổng kết đề tài**

### 11. Cách tiếp cận, phương pháp nghiên cứu, kỹ thuật sử dụng

(Luận cứ tiếp cận vấn đề nghiên cứu, thiết kế nghiên cứu, phương pháp nghiên cứu, kỹ thuật sẽ sử dụng gắn với từng nội dung chính của đề tài; so sánh với các phương pháp giải quyết tương tự khác và phân tích để làm rõ được tính mới, tính độc đáo, tính sáng tạo của

đề tài)

**Cách tiếp cận:**

– Thu thập tài liệu, khảo sát, đánh giá các thông tin về cây quýt Việt Nam; tổng quan các quy trình công nghệ chiết tách tinh dầu trên thế giới và Việt Nam (qua tài liệu, internet, hội nghị khoa học và các tạp chí trong nước và quốc tế).

Nghiên cứu quy trình công nghệ chiết tách tinh dầu bằng HD bằng thí nghiệm độc lập; tiến hành nghiên cứu và thí nghiệm xác định các điều kiện, chế độ tối ưu nhằm xây dựng quy trình công nghệ mới phù hợp với điều kiện thực tiễn, tạo ra tinh dầu có hiệu suất cao và chất

– lượng. Trên cơ sở các kết quả thực nghiệm, nghiên cứu động học quá trình, tìm ra mô hình động học phù hợp nhất để mô tả dữ liệu thực nghiệm.

– Các kết quả của thí nghiệm/nghiên cứu trước sẽ là cơ sở cho việc khảo sát và phát triển các thí nghiệm tiếp theo.

**Quy trình chiết xuất tinh dầu:**

Quy trình chưng cất tinh dầu vỏ quýt được thể hiện trong hình 1. Quýt sau khi thu hoạch tiến hành xử lý sơ bộ, loại bỏ bụi bẩn và tiến hành xử lý kích thước cho vào bình cầu, lượng nước được thêm vào phù hợp với từng thí nghiệm. Thiết bị chưng cất sau đó được gia nhiệt bằng bếp lưới với mức nhiệt khảo sát. Thời gian chưng cất được tính từ thời điểm giọt chất lỏng đầu tiên xuất hiện. Hỗn hợp tinh dầu và nước sau khi đi qua thiết bị ngưng tụ được mang đi để thu hồi tinh dầu. Tinh dầu thu được với một ít nước nên được làm khan bằng muối  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , thu được tinh dầu tinh khiết.

**Phương pháp nghiên cứu, kỹ thuật sử dụng:**

– Phương pháp kế thừa: Thu nhận thông tin, dữ liệu, các kết quả nghiên cứu đã được công bố, làm cơ sở để điều chỉnh, ứng dụng vào quá trình nghiên cứu thực nghiệm.

– Phương pháp thực nghiệm: Tiến hành triển khai các thí nghiệm thực tế theo từng nội dung, đánh giá và điều chỉnh lại kết quả.

– Phương pháp phân tích đánh giá tính chất nguyên liệu:

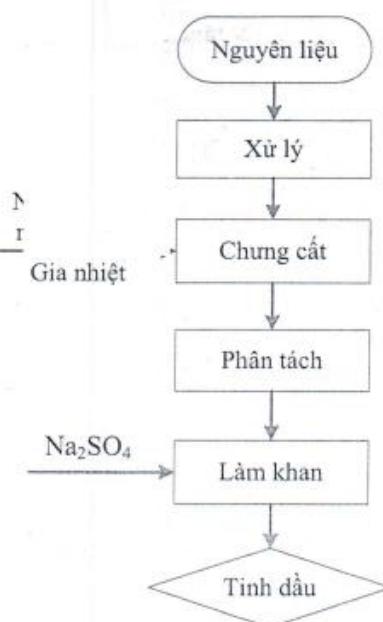
+ Đánh giá cảm quan tinh dầu theo TCVN 8460:2010

+ Xác định thành phần hoá học bằng phương pháp phân tích bằng sắc ký khí phổ khối (GC-MS)

– Phương pháp đo đạc các chỉ tiêu: Sử dụng các dụng cụ, thiết bị tiên tiến, hiện đại, có độ chính xác, phù hợp với từng thông số.

– Phương pháp thu thập số liệu và xử lý thống kê: Tất cả các số liệu thu thập dựa trên kết quả lặp lại ít nhất 3 lần cho mỗi đơn vị thí nghiệm.





**Hình 1.** Sơ đồ chưng cất tinh dầu

**Tính mới, tính độc đáo, tính sáng tạo:**

Tinh dầu từ vỏ quýt có nhiều công dụng cho sức khỏe của con người và được ứng dụng vào nhiều lĩnh vực khác nhau, nhưng hiện nay tinh dầu vỏ quýt được chiết tách bằng các phương pháp thông thường dẫn đến hiệu suất không cao dẫn đến chi phí bán ra thị trường cao. Trong nghiên cứu này, nhóm đã sử dụng mô hình động học vào quy trình trích ly HD. Động học quá trình và tầm quan trọng của mô hình không chỉ đối với sự hiểu biết cơ bản mà còn cho thấy khả năng tối ưu hóa, điều khiển và thiết kế các quá trình thủy phân công nghiệp. Các mô hình động học cùng với hiệu suất và thành phần tinh dầu rất quan trọng đối với các quá trình thủy phân từ góc độ công nghệ và cả kinh tế.

**12. Tiến độ thực hiện đề tài**

TT	Nội dung, công việc chủ yếu	Kết quả phải đạt	Thời gian
1	<b>Nội dung 1:</b> Tổng quan, thuyết minh đề tài	Báo cáo tổng quan tài liệu	03/2020
2	<b>Nội dung 2:</b> Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình chiết xuất tinh dầu từ vỏ quýt	Các thông số ảnh hưởng đến quá trình chiết xuất tinh dầu từ vỏ quýt	04/2020
3	<b>Nội dung 3:</b> Khảo sát và tính toán các thông số động học	Các thông số động học quá trình	05/2020
4	<b>Nội dung 4:</b> Đánh giá và lựa chọn mô hình động học	Chọn mô hình động học phù hợp	06/2020
5	<b>Nội dung 5:</b> Đánh giá hiệu suất, thành	Báo cáo kết quả hiệu suất và bảng thành phần	07/2020

	phần của tinh dầu của vỏ quýt.	của tinh dầu thu được	
<b>6</b>	<b>Nội dung 6:</b> Báo cáo tổng kết đề tài	Hồ sơ hoàn thiện	08/2020

### III. SẢN PHẨM KHOA HỌC CÔNG NGHỆ, HIỆU QUẢ CỦA ĐỀ TÀI

#### 13. Sản phẩm khoa học công nghệ của đề tài

TT	Tên sản phẩm	Đơn vị đo	Chất lượng sản phẩm	Số lượng/quy mô
<b>1</b>	Bộ cơ sở dữ liệu về mô hình động học của quá trình chiết suất tinh dầu từ vỏ quýt và đánh giá thành phần hóa học	Báo cáo	Cơ sở dữ liệu đầy đủ chi tiết	01
<b>2</b>	Báo cáo tổng kết đề tài	Báo cáo	Cơ sở dữ liệu đầy đủ chi tiết	01
<b>3</b>	Bài báo khoa học	Bài báo	Tạp chí thuộc danh mục SCOPUS	01

#### 14. Phạm vi và địa chỉ (dự kiến) ứng dụng các kết quả của đề tài

Đề tài có thể được chuyển giao cho các Viện/Trung tâm/Doanh nghiệp về động học quá trình khi có nhu cầu.

#### 15 Tác động và lợi ích mang lại của kết quả nghiên cứu

##### 15.1 Đối với lĩnh vực KH&CN có liên quan

*(Nêu những dự kiến đóng góp vào các lĩnh vực khoa học công nghệ ở trong nước và quốc tế)*

Xây dựng được quy trình công nghệ chiết tách, động học quá trình của tinh dầu quýt bằng Hydrodistillation. Là cơ sở thúc đẩy phát triển của ngành nông nghiệp trồng quýt và tạo ra nhiều sản phẩm ứng dụng đến tinh dầu quýt và là tiền đề để nghiên cứu động học của các công trình nghiên cứu khoa học khác.

##### 15.2 Đối với tổ chức chủ trì và các cơ sở ứng dụng kết quả nghiên cứu

Đề tài giúp giảng viên của đơn vị chủ trì và các thành viên của cơ sở triển khai ứng dụng thực hiện kết hợp với lý thuyết để đưa sản phẩm vào thực tế, giúp cho việc giảng dạy đạt hiệu quả cao hơn và thực tiễn hơn. Giúp cho sinh viên có kinh nghiệm trong định hướng thí nghiệm, thực nghiệm trong phòng thí nghiệm và cơ hội tham gia vào nghiên cứu khoa học.

Thành phố Hồ Chí Minh, ngày 01 tháng 03 năm 2020

KHOA/VIỆN/PHÒNG/TRUNG TÂM

CHỦ NHIỆM ĐỀ TÀI

*Cc*

*Ngô Thị Cẩm Quyên*

HIỆU TRƯỞNG  
TRƯỜNG ĐH NGUYỄN TẤT THÀNH

TRƯỞNG PHÒNG  
KHOA HỌC CÔNG NGHỆ



PGS.TS. *Trần Chí Hồng*

*Nguyen Giang*

PGS.TS. *Nguyễn Long Giang*



**HỢP ĐỒNG THỰC HIỆN ĐỀ TÀI NGHIÊN CỨU KHOA HỌC CẤP CƠ SỞ**  
Số: 2020.01.114 /HĐ-KHCN

Căn cứ Quyết định số 196/QĐ-NTT ngày 22/6/2015 về việc ban hành Quy định quản lý đề tài nghiên cứu khoa học và phát triển công nghệ Cấp cơ sở Trường Đại học Nguyễn Tất Thành;

**CHÚNG TÔI GỒM:**

**1. Bên đặt hàng (Bên A): Trường ĐH Nguyễn Tất Thành**

Đại diện là : PGS.TS. Nguyễn Mạnh Hùng Chức vụ: Hiệu trưởng  
Địa chỉ : 300A Nguyễn Tất Thành, P13, Quận 4, TP.Hồ Chí Minh  
Điện thoại : (028) 39411189 Fax: (028) 39404759

**2. Bên nhận đặt hàng (bên B):**

Đại diện là : Ngô Thị Cẩm Quyên  
Đơn vị công tác : Viện Kỹ thuật Công nghệ Cao  
Địa chỉ : 63A Nguyễn Thị Triệu, thị trấn Củ Chi, huyện Củ Chi, HCM  
Điện thoại : 0964240067  
Số tài khoản : 6150205448882 Tên ngân hàng: Agribank Chi nhánh Xuyên Á  
CMND : 0964240067 MST:

Cùng thoả thuận và thống nhất ký kết Hợp đồng thực hiện Đề tài khoa học và công nghệ cấp cơ sở (sau đây gọi tắt là Hợp đồng) với các điều khoản sau:

**Điều 1. Đặt hàng và nhận đặt hàng thực hiện đề tài.**

Bên A đặt hàng và Bên B nhận đặt hàng thực hiện đề tài “**Nghiên cứu mô hình động học của quá trình chiết suất tinh dầu từ vỏ quýt và đánh giá thành phần hóa học**” theo các nội dung trong Thuyết minh đề tài đã được Hội đồng phê duyệt (sau đây gọi tắt là Thuyết minh).

Thuyết minh là bộ phận không tách rời của Hợp đồng.

**Điều 2. Thời gian thực hiện Hợp đồng**

Thời gian thực hiện đề tài là 09 tháng, từ tháng 03 năm 2019 đến tháng 11 năm 2020

**Điều 3. Kinh phí thực hiện đề tài**

1. Tổng kinh phí thực hiện đề tài là: **35.000.000 (bằng chữ: Ba mươi lăm triệu đồng).**

2. Tiến độ cấp kinh phí: Kinh phí được cấp làm 02 đợt:

Đợt 1: 50% tổng kinh phí, sau khi ký kết hợp đồng.

Đợt 2: 50% tổng kinh phí, sau khi báo cáo tổng kết của bên B được Hội đồng nghiệm thu đề tài thông qua.

Trong trường hợp bên B không thực hiện đầy đủ các công việc để nghiệm thu đề tài theo đúng thời hạn quy định; hoặc không thực hiện việc quyết toán theo yêu cầu của bên A thì bên A không có nghĩa vụ thanh toán kinh phí đợt 2 cho bên B.

3. Trong trường hợp kết quả nghiệm thu đề tài "Không đạt" thì bên B không được nhận khoản kinh phí đợt 2; và bên A được quyền yêu cầu bên B chuyển giao toàn bộ kết quả nhiệm vụ.

#### **Điều 4. Gia hạn**

1. Đề tài được phép gia hạn 1 lần và tối đa là 6 tháng. Bên B gửi đề nghị gia hạn cho Bên A trước 1 tháng so với thời gian kết thúc đề tài.

2. Nếu sau khi gia hạn, đề tài vẫn không thể nghiệm thu thì Bên A sẽ thành lập Hội đồng để thanh lý đề tài.

#### **Điều 5. Quyền sở hữu trí tuệ và sở hữu tài sản, thiết bị**

1. Quyền sở hữu trí tuệ của sản phẩm, tài sản hình thành từ việc thực hiện đề tài này sẽ tuân theo quy định tại Luật Sở hữu trí tuệ số 50/2005/QH11 đã được sửa đổi bổ sung theo luật 36/2009/QH12 và luật số 42/2019/QH14. Chủ nhiệm đề tài muốn phổ biến, sử dụng kết quả nghiên cứu phải có sự thoả thuận bằng văn bản giữa hai Bên.

2. Các tài sản, thiết bị phục vụ cho việc thực hiện đề tài, được mua sắm bằng kinh phí do Bên A cấp, đều thuộc quyền sở hữu của Bên A.

3. Khi công bố bài báo/báo cáo, Ghi nhận sự tài trợ của Bên A trong các kết quả nghiên cứu của Đề tài được công bố, đăng tải cũng như trong các hoạt động khác liên quan đến Đề tài như sau:

+ Đối với các tài liệu tiếng Anh: "This research is funded by Nguyen Tat Thanh University, Ho Chi Minh city, Vietnam".

+ Đối với các tài liệu tiếng Việt: "Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Nguyễn Tất Thành, Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam".

#### **Điều 6. Điều khoản chung**

1. Trong quá trình thực hiện Hợp đồng, nếu một trong hai bên có yêu cầu sửa đổi, bổ sung nội dung hoặc có căn cứ để chấm dứt thực hiện Hợp đồng thì phải thông báo cho bên kia ít nhất là 15 ngày làm việc.

2. Hai bên cam kết thực hiện đúng các quy định của Hợp đồng và có trách nhiệm hợp tác giải quyết các vướng mắc phát sinh trong quá trình thực hiện theo quy định pháp luật.

3. Luật áp dụng: Hợp đồng này được điều chỉnh và giải thích theo các quy định pháp luật của nước Cộng hòa Xã hội chủ nghĩa Việt Nam.

#### **Điều 7. Hiệu lực của Hợp đồng**

Hợp đồng này có hiệu lực từ ngày ký Hợp đồng này được lập thành 3 bản và có giá trị như nhau, Bên A giữ 2 bản, bên B giữ 1 bản./

**Đại diện Bên A**  
**HIỆU TRƯỞNG** H



**PGS.TS. Nguyễn Mạnh Hùng**

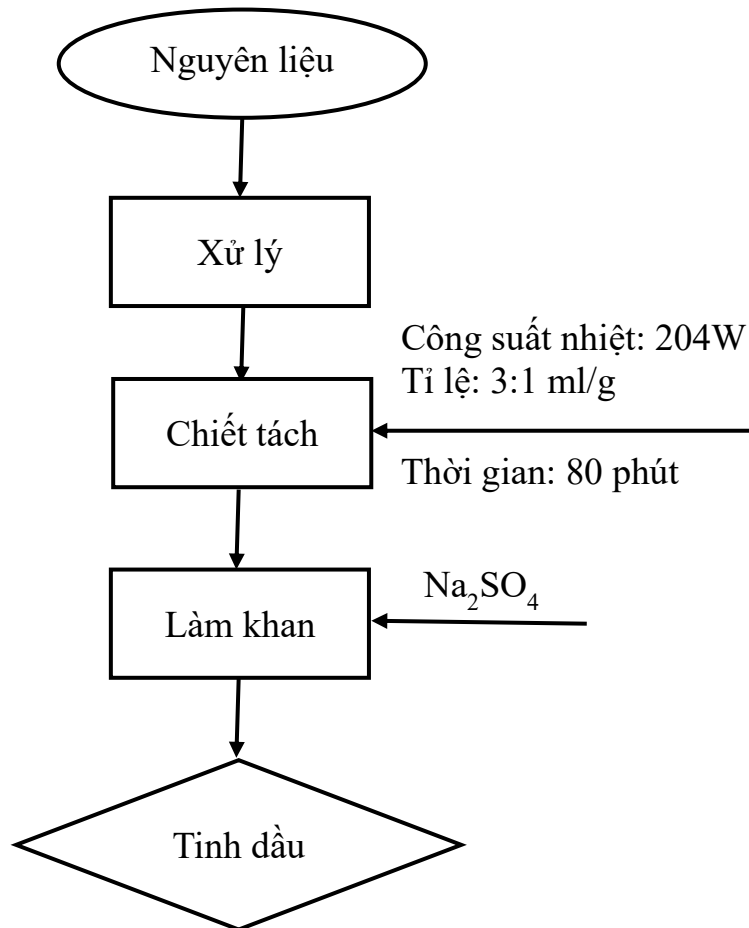
**Đại diện Bên B**  
**CHỦ NHIỆM ĐỀ TÀI**

**Ngô Thị Cẩm Quyên**

## PHỤ LỤC 2:

### SẢN PHẨM CỦA ĐỀ TÀI:

#### 1. Các thông số tối ưu của quá trình trích ly tinh dầu từ vỏ quýt



#### 2. Mô hình động học của quá trình trích ly tinh dầu từ vỏ quýt

Phương trình động học được sử dụng cho quá trình chiết tinh dầu vỏ quýt theo mô hình khuếch tán không cố định như sau:

$$\frac{q_0 - q}{q_0} = (1 - 0.001) \cdot e^{-0.038 \cdot t}$$

Trong đó:

$q$  là khối lượng phân tích được chiết xuất sau thời gian  $t$  (mL/ g);

$q_0$  là tổng khối lượng ban đầu của phân tích trong ma trận (mL/ g);

### 3. Bài báo khoa học nộp tạp chí thuộc danh mục Scopus

#### **Kinetic studies on extraction of essential oil from Calamondin (*Citrus microcarpa*) by hydro-distillation**

**Thi Cam Quyen Ngo<sup>1,2</sup>, Tan Phat Dao<sup>1,2</sup>, Thien Hien Tran<sup>1,2</sup>, Thi Kim Ngan Tran<sup>1,2</sup>, Long Giang Bach**

<sup>1</sup>*Center of Excellence for Biochemistry and Natural Products, Nguyen Tat Thanh University, Ho Chi Minh City, Vietnam*

<sup>2</sup>*NTT Hi-Tech Institute, Nguyen Tat Thanh University, Ho Chi Minh City, Vietnam*

#### **Abstract**

The present work deals with the modeling of the kinetics of essential oils from plant materials by hydro-distillation. The experimental data were obtained by studying the distillation kinetics of the essential oil from calamondin peels. The literature data on the kinetics of essential oil hydro-distillation from different plant materials were also included not the modeling. A model based on simultaneous washing and diffusion of essential oil from plant material were developed to describe the kinetic of essential oil hydro-distillation, and two models were derived from either instantaneous washing followed by non-stationary diffusion or diffusion with no washing (i.e, first-order kinetics). The main goal was to compare these models and suggest the optimum ones for extraction process. The result indicated that the model of non-stationary diffusion better describes the hydro-distillation mechanism of the essential oil from calamondin peels. The optimum time, water-to-material ratio, and the heating power for extracting the highest amount of essential oil were found to be around 60min, 3:1 mL/g, and 204 W respectively, with a yield of 4.2% was extracted by hydro-distillation Clevenger apparatus. Further, the chemical composition of volatiles present in calamondin peels oil was evaluated for the sample extracted in the optimum conditions by using GC-MS. Limonene (88.637%), Germacrene D (4.451%),  $\beta$ -Eudesmol (1.034%) were the major constituents found.

**Keywords:** *Citrus microcarpa*, essential oil, kinetics modeling, hydro-distillation, GC-MS

#### **1. Introduction**

In the recent years, the market for natural and organic products has expanded significantly. Tremendous numbers of today's natural products [1]–[5] used for anti-parasitical, bactericidal, fungicidal, cosmetic, and medicinal purposes, contain essential oils extracted from aromatic plants. Essential oils (EOs, also called volatile) are aromatic oily liquids characterized by a strong odour and produced by different plant material (flowers, buds, seeds, leaves, twigs, bark, herbs, wood, fruits and roots [6]–[10]) as secondary metabolites. EOs are liquid, volatile, limpid and rarely coloured, soluble in organic solvents generally with a lower density than water, are very complex natural mixtures of lipophilic substances, which can contain about 20-60 [11] different components. EOs are characterized by two or three major components (limonene, carvacol, citral,..) at fairly high concentrations (20-90%) compared to others components present in trace amounts. Generally, those major components determine the properties of the EOs.

Citrus bark such as orange, lemon, mandarin, pomelo, calamondin has long been used to produce essential oils in many industrialized countries around the world. Citrus essential oil has a pleasant aroma, high content of Limonene (for over 90% of the total essential oil content) is widely used

sprayed in food, pharmaceuticals and cosmetics [12]. Recent scientific results show that Limonene against pancreatic cancer and breast cancer [13].

In Vietnam, especially in Mekong Delta, calamondin trees are a species of Citrus species, the typical family of Rutaceae, is grown everywhere. Calamondin (*Citrus microcarpa* Lour) is a member of the Rutaceae family. It is widely cultivated in tropical and subtropical areas including Philipnes, Japan, China, Vietnam and Malaysia [12], [14]. The fruit is quite small, approximately 25-35mm in diameter and has thin peels. Calamondin is harvested all year round, the bark can be dry, fresh or frozen in order to extract essential oils, which is a great advantage in research and mass production of Citrus essential oils.

To obtain essential oils, there are various methods of extraction such as supercritical fluid extraction, solvent extraction, hydro-distillation, microwave extraction [15]–[19] ...Hydro-distillation methods are becoming more and more popular to extract essential oils from plant materials due to its simplicity in installation, ease of implementation, and relatively high oil recovery efficiency [20]. In this method, vapours emitted by heating from the mixture of plant materials and solvent were liquefied in a condenser. Hydro-distillation method plays a vital role in the acquisition of important compounds used in food industries. In addition, the method also crucial in plant protection owing to its indispensability in manufacturing of antifungals, anti-virals, and insecticides [21]. So, given the importance of calamondin and the fact that no study has been conducted neither on analysis of the essential oil of calamondin peels nor on the optimization or kinetic modeling of the extraction, this study attempts to fill this gap in two ways. First, by analyzing the essential oil of calamondin peels, this study attempts to identify its chemical compositions in order to provide a foundation for further investigations, Secondly, by kinetic modeling of the extraction of essential oil, this study tries to get fuller understanding of the mechanism of hydro-distillation process, and consequently, to identify the optimum condition, in which higher yield of essential oil is obtained.

## **EXPERIMENTAL**

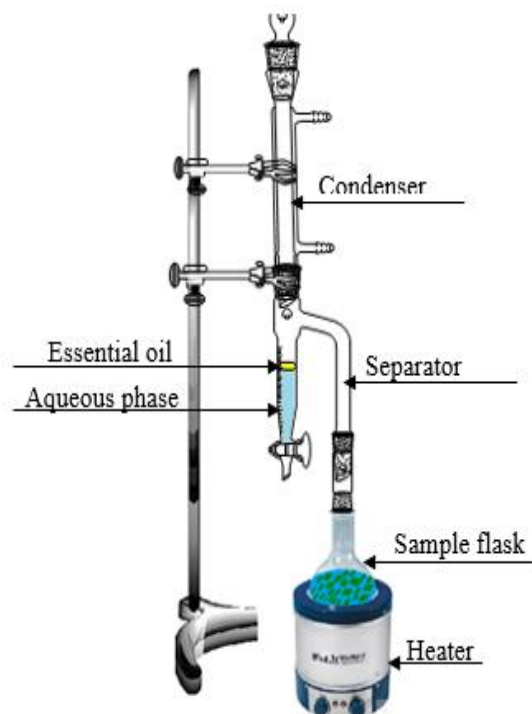
### **Sample preparation**

Fresh calamondin (*Citrus microcarpa*) used in this research was obtained from Ben Tre province (latitude 10°14'54"N and Vietnamese longitude 106°22'34"E) in June of 2019, was washed to remove all dust dirty. The samples are carefully peeled with the help of a sharp razor blade. Samples were tested to ensure that no white flesh under the shell was included in the sample because white meat contained little or no limonene. Samples were stored in a cool room at 4°C for subsequent experiments

### **Extraction of Essential oil**

Calamondin peels were grinded right before the extraction process. In order to protect the materials from overheating or charring by direct steam burning, grinded peels were immersed in distilled water in a round bottom flask on a heater. Calamondin oil of the peels was extracted by hydro-distillation Clevenger apparatus method. The extraction process was optimized with, heating power (170W, 204W, 238W) and water to materials ratio (1:2, 1:3, 1:4 mL/g)





**Figure 1.** Hydro-distillation Clevenger apparatus system

After extraction process, the obtained calamondin oil was carefully collected, dehydrated with  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and stored in sealed vials at  $0^\circ\text{C}$  prior to Gas Chromatography-Mass Spectrometry analysis. Each experiment was performed in triplicate with the best values reported as the final results.

Yield of essential oil from calamondin peels was calculated by the following equation:

$$Y = \frac{V \times 100}{W} \quad (1)$$

Where Y is the yield of Calamondin oil was obtained (% , v/w), V is the volume of collected essential oil (mL), and W is the weight of the plant material used (g)

### **Analytical procedures**

A Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS) is used to analyze the composition of the essential oils of all samples. 25  $\mu\text{L}$  sample of essential oil in 1.0 mL n-hexane. Name of the equipment: GC Agilent 6890N, MS 5973 inert with HP5-MS column, head column pressure 9.3psi. GC-MS system was performed hold under the following conditions: carrier gas He; flow rate 1.0 mL/min; split 1:100; injection volume 1.0  $\mu\text{L}$ ; injection temperature  $250^\circ\text{C}$ ; oven temperature progress included an initial hold at  $50^\circ\text{C}$  for 2 minutes, then increased by  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  to  $80^\circ\text{C}$ , and increased by  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  to  $150^\circ\text{C}$ , continue rising to  $200^\circ\text{C}$  at  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  and rise to  $300^\circ\text{C}$  at  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  for 5 minutes.

### **Kinetic model**

Modeling the extraction process is used to assess the changing conditions affecting the extraction process. It is also considered as a fundamental step for devising an efficient process. In this study, two of the most widely used models for hydro-distillation from plant materials (i.e. non-stationary model and first-order kinetic model) were compared to one another in order to find the best kinetic model to describe the process of extracting Calamondin peels oil.

### ***Non-stationary diffusion model***

The mass transport of essential oil through plant particles during the hydro-distillation process occurs as unsteady-state diffusion. Milojevic et al. [22] contended that a batch hydro-distillation with no chemical reaction can be described by model of non-stationary diffusion model, which is based on the unsteady-state essential oil diffusion through plant material (Eq. 2). This model comprises two successive stages: washing and diffusion.

$$\frac{q_0 - q}{q_0} = (1 - b) \cdot e^{-kt} \quad (2)$$

, where  $q_0$  is the yield of Calamondin leaves essential oil at time  $t$ ,  $q_0$  is the initial average concentration of essential oil in the materials, and  $e$  is a constant. In Equation 2,  $b$ , characterizes the fast oil distillation (washing) stage and,  $k$ , characterizes the slow oil distillation (diffusion) stage.

The assumptions for this model are as follows:

- (a) The plant particles are isotropic and equal in shape, size, and initial oil content. The shape and size of plant particles do not change during the hydro-distillation;
- (b) The essential oil is considered as a pseudo-component;
- (c) A fraction of the essential oil is located at the external surfaces of the broken peels of calamondin and the rest is uniformly distributed in the plant particles;
- (d) The effective diffusion coefficient is constant;
- (e) The concentration of essential oil on the external surfaces of the plant particles at any moment during the hydro-distillation is zero because of its instantaneous “washing” from the surfaces;
- (f) There is no resistance to the mass transport of essential oil from the external surfaces of the plant particles

### ***Model of pseudo-first order kinetics***

By taking into account that first order kinetic desorption model doesn't encompass the washing stage, it is appropriate for describing the processes, which are controlled by the intra-particle diffusion [23], [24]. So, the assumptions for this model were as follows:

- a) the analyte is uniformly distributed within the matrix
- b) the concentration of compound at the matrix surfaces is zero, as soon as extraction begins (corresponding to no solubility limitation);
- c) The plant particles are isotropic, uniform in size and shape.

Thus, the model for spherical matrix of uniform size is equation.

$$\frac{q}{q_0} = 1 - e^{-kt} \quad (3)$$

, where  $q$  is the mass of analyze extracted after time  $t$  (mL/g),  $q_0$  is the initial total mass of the analyze in the matrix (mL/g) and  $k$  is the first order rate constant describing the extraction efficiency ( $\text{min}^{-1}$ ).

## **RESULTS AND DISCUSSION**

In this study, essential oil of calamondin peels was extracted by hydro-distillation Clevenger apparatus, which is a common method for extracting essential oils from plants. Since the extraction process varies significantly in terms of different water and material ratio, power, and extraction time, therefor, these parameters were studied to determine the effect of each factor and find the

optimal conditions to obtain the best performance during extraction. In addition, two common kinetic models were evaluated to find the most suitable model to explain the process of extracting calamondin peels oil. Furthermore, the chemical composition of the essential oil from calamondin peels were determined using GC-MS.

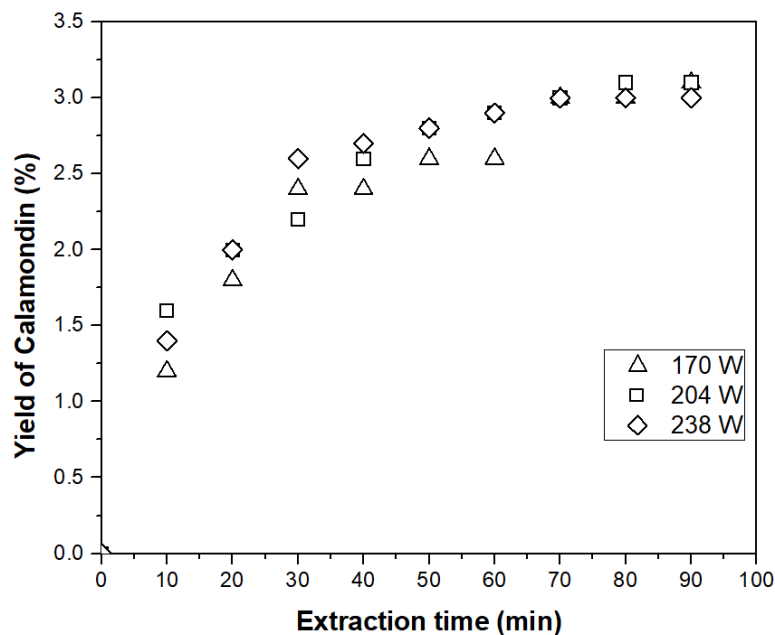
### Effect of extraction conditions

#### Power

Among the parameters affecting the hydro-distillation process, power was considered one of the main influencing factors. The minimum power for the experiments was the lowest power, in which water could reach the boiling point (i.e. 170W). On the other hand, the highest power for the experiments was the maximum power that has not have any adverse effects on the extraction oil yield and quality of the extracted essential oil (i.e. 238 W). Therefore, the yield change of calamondin peels oil in 90 min of extraction was observed at different powers (170, 204, and 238W), while water-to-material ratio remained constant at 3:1 mL/g (recommended by previous research on Citrus oil [25] [26])

The result shown that at higher powers the rate of extraction was faster compared to lower powers, although the total amount calamondin peels oil remained nearly constant (the lowest yield was achieved at the maximum power and the highest yield was achieved at minimum and medium power; Figure 2). In addition, the minimum power of the essential oil yield over time is always lower at 204W and 238W, due to the heat transfer between the surface and the core of the flask containing the sample and water was slower in comparison to other powers. On the other hand, the slower heat-transfer might have affected the process of vapor formation (i.e. process essential of or diffusion of oil from the cells) resulting in incomplete extraction and lower yield.

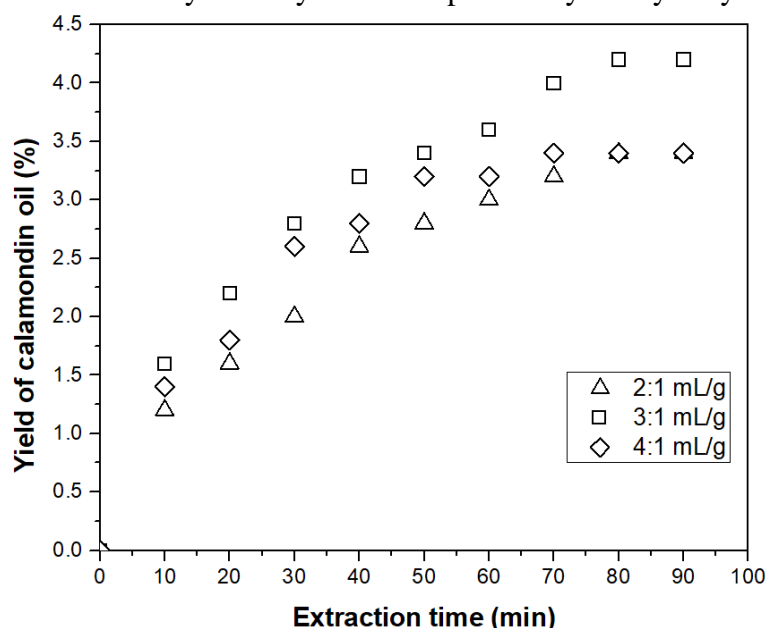
The result also provided evidence that the yield of extraction in 170 W, 204 W was almost equivalent to that in 238 W at 70 min. However, after 70 min the yield did not increase and tended to decrease during the extraction process at 238 W. Essential oil of 238 W after 70 min may be accounted for by the charging or decomposition of the sample as the result of rapid and fast heating for a long period of time.



**Figure 2.** The amount of extracted calamondin peels oil at different heating powers (constant ratio water and materials of 3:1 mL/g)

### Water and material ratio

Another important parameter affecting hydro-distillation is water and materials ratio, which is the amount of water per amount of calamondin peels (g). Based on previous studies on essential oils of fruit peels [26] the best ratio of water and raw material is usually 3:1 mL/g, the range of water-to-material ratio for the experiments was determined in a way that it includes the above mentioned ratio. On the other hand, lower and upper limits of ratio for experiment (2:1 and 4:1 mL/g) were chosen so that the water covers the sample to protect it from burning but did not overflow the flask. Since the results of the present study provided evidence that 204W was the optimal heating power, so, the effect of water to material ratio was studied at constant heating power of 204 W for 90 min. The result shown that, as expected, upper and lower range limits of ratio (i.e. 2:1 mL/g and 4:1 mL/g) resulted in lower yield of essential oil in comparison to the middle water and material ratio (i.e. 3:1 mL/g; Figure 3). The lower yield of essential oil in lower ratio water and material (2:1 mL/g) may be explained by the fact that there was not enough water to protect the calamondin peels from charring and overheating. For higher water (i.e. 4:1 mL/g) the lower yield may be accounted for by the fact that the heat was wasted on heating water rather than the sample itself. Additionally, the lower essential yield may also be explained by the hydrolytic effect [27].



**Figure 3.** The amount of extraction calamondin peels oil different water to material ratio (constant heating power of 204 W)

Findings suggest that the amount of water should be sufficient for covering the entire plant sample in order to protect it from degradation caused by high temperature. According to the result, the best ratio of water and material was 3:1 mL/g, because water covers the sample completely and bonds with compounds of the sample while protecting it from degradation.

### Extraction time

Another important parameter in the hydro-distillation process is extraction time. Clearly, the extraction time must be long enough to extract all the existing essential oil from the raw material plant. The timing of the extraction process varies depending on the type of plants and extraction equipment. In order to find the appropriate extraction time for extracting of calamondin peels oil, the yield of essential oil during the extraction time was screened and measured from the start to the end of extraction, when no increase in amount of essential oil was observed (figure 2, 3). The yield

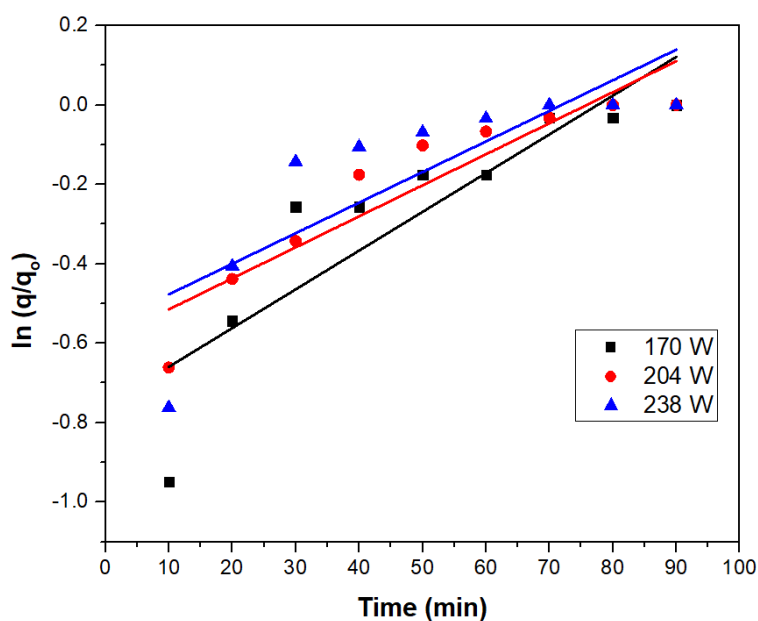
of calamondin oil increased from nothing (at the beginning), to around 3 (v/w) after about 70-80 min. Since, the yield of essential oil did not increase after the 90 min, extraction process was considered to be carried out after 90 min. Therefore, as it was selected in figure 2, the highest yield of calamondin peels oil was extracted after about 80 min, when the amount of essential oil reaches the steady stage.

### Kinetic model

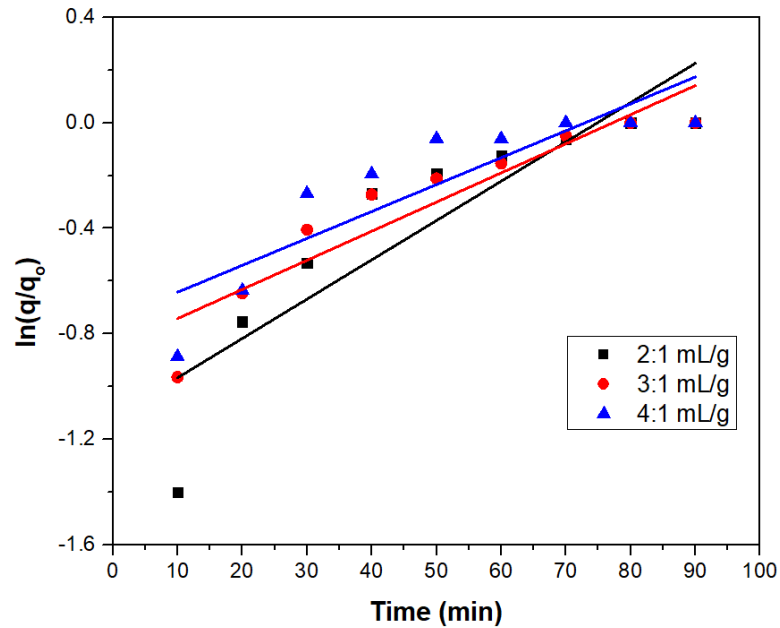
As mentioned earlier, until now, there have been no research on the kinetic models and optimization of the extraction of essential oil from calamondin peels by hydro-distillation. Therefore, this study tried to assess the kinetic extraction of essential oil from calamondin peels using the model of simultaneous washing and diffusion, and first order kinetic model.

The yield of calamondin oil during the extraction period was observed at different powers (i.e. 170, 204 and 238 W; figure 2) and ratio of water to material (i.e. 2:1, 3:1, and 4:1 mL/g; figure 3). As depicted in figure 2 and 3, the yield of essential oil increased with time. The linearized form of equation 2 and 3 versus time was used in order to verify the proposed kinetic models and the essential oil isolation mechanism (Figure 4-7). The parameters of the kinetic models were calculated using the linear regression method (Table 1 and 2).

The result shown that compared to first-order kinetic model (Figure 4 and 5), the model of simultaneous washing and diffusion or non-stationary diffusion model (Figure 6 and 7) better described the extraction process as it was strongly correlated with the experiment results (the higher  $R^2$  Tables 1 and 2). Since the model of simultaneous washing and diffusion showed better fit with the result of the experiment, two conclusions can be made. First, the kinetics for the extracted oil from calamondin peels was described using a two-parameter model of unsteady-state diffusion through the plant particles. Second, the kinetic model for extracting the essential oil by hydro-distillation consisted of two stages of washing and diffusion (i.e. dominant stage).



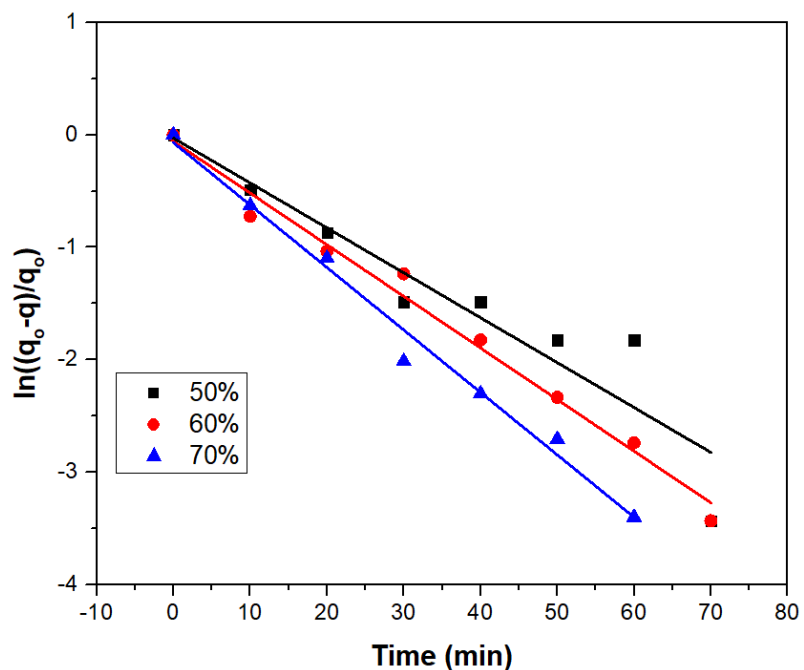
**Figure 4.** One site kinetic model of extraction calamondin peels oil by hydro-distillation at various heating power



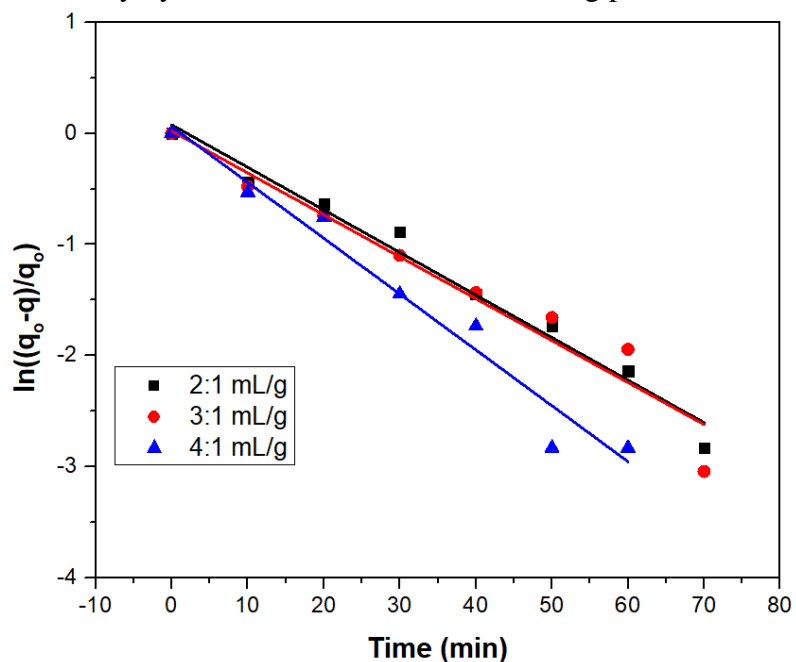
**Figure 5.** One site kinetic model of extraction calamondin peels oil by hydro-distillation at various water to material ratio

Washing (i.e. fast-oil distillation process) refers to the stage, in which the essential oil is washed from the outside and near the outside surface of the plant. The washing stage is characterized by a rapid increase in the yield of essential oil at the very beginning of the extraction process. Diffusion refers to slow oil distillation. In the diffusion stage, essential oil is diffused from the interior parts of the plant particles towards external surfaces and then it is followed by its distillation. The diffusion stage is characterized by a slow exponential increase in the yield of essential oil during distillation [22]. As it can be observed from figure 2 and 3, at the beginning, the yield of calamondin peels oil increased rapidly (i.e. fast oil distillation stage) and then, the rate of oil distillation slowed down until a nearly constant oil yield was reached (i.e. slow oil distillation stage).

As it can be seen in table 1 and 2, with the increase of extraction power (from 170 to 204 W) and ratio of water and material (from 2:1 to 4:1 mL/g), both mass transfers kinetic coefficients (i.e.  $b$  and  $k$ ) of non-stationary model increased. The result provided evidence that at higher extraction power and higher ratio, the essential oil was washed and diffused from the calamondin peels oil faster and easier. The higher level of essential oil extraction at that condition may be accounted for the increase of diffusivities and driving forces of solute (essential oil) and water (solvent).



**Figure 6.** Simultaneous washing and diffusion kinetic model of extraction calamondin peels oil by hydro-distillation at various heating powers



**Figure 7.** Simultaneous washing and diffusion kinetic model of extraction calamondin peels oil by hydro-distillation at various water to material ratio

**Table 1.** Values of kinetic parameter for different power

Power (%)	Non-stationary diffusion model					First-order model			
	$k(\text{min}^{-1})$	$b$	$R^{2*}$	$\text{RSS}^{\text{a}*}$	$\text{SES}^{\text{b}*}$	$k(\text{min}^{-1})$	$R^{2*}$	$\text{RSS}^{\text{a}*}$	$\text{SES}^{\text{b}*}$
50	0.040	0.028	0.86663	0.86632	0.00586	0.010	0.7401	0.16821	0.0020
60	0.046	0.0568	0.98358	0.12663	0.00224	0.008	0.8406	0.05942	0.0012

70 0.056 0.0662 0.98511 0.10875 0.00279 0.008 0.6304 0.17021 0.0020

**Table 2.** Values of the kinetic parameter for different ratio of water and material

Ratio (mL/g)	Non-stationary diffusion model					Frits order model			
	k(min <sup>-1</sup> )	B	R <sup>2*</sup>	RSS <sup>a*</sup>	SES <sup>b*</sup>	k(min <sup>-1</sup> )	R <sup>2*</sup>	RSS <sup>a*</sup>	SES <sup>b*</sup>
2:1	0.038	-0.081	0.97606	0.12939	0.00227	0.014	0.75066	0.37260	0.00298
3:1	0.038	0	0.93912	0.3299	0.00362	0.011	0.84600	0.11373	0.09260
4:1	0.05	-0.064	0.95846	0.25411	0.00426	0.010	0.73401	0.18982	0.00213

Since the slow and fast distillation coefficients (k and b) were affected by both power and water to material ratio, it suggests that the non-stationary model explains the extraction process. Besides, the mechanism of distillation of essential oils from calamondin peels can be considered to consist of two parts: first, the fast distillation of the volatile oil components on or near the peels Surface and second, the slow distillation or diffusion through the peels followed by essential oil distillation from their external surfaces. Based on this mechanism, distillation of essential oils during hydro-distillation can be described mathematically successfully using the model of unsteady-state diffusion through the plant material. The hydro-distillation water to material ratio improves the diffusion of essential oil constituents through the peels more than the fast oil distillation. External heat were decisive factors affecting the initial distillation rater, process duaration. Both the initial distillation rate and the yield of calamondin peel oil increase exponentially with increasing hydro-distillation rate. The fast essential oil distillation rate increases and the oil yield decreases somewhat with increasing factors. Thus, the optimum hydro-distillation rate and water to material ratio for a certain hydro-distillation unit should be determined by a techno-economic analysis.

### The result of GC-MS

Calamondin peel oil is extracted under optimum condition (power of 204 W, ratio of 3:1 mL/g and time of 80 min with 4.2% yield (v/w) and the chemical composition were characterized by GC-MS.

A total of 15 volatile components in calamondin peels oil and their relative proportions in extracted oil were determined as listed in Table 3. The compounds listed were identified by comparison of mass spectra and GC retention time with standard spectrum library. Most of the ingredients are found to be terpen, especially monoterpen and seequiterpen. The most common peak in the chrmatogram of the calamondin peels oil is the maximum number of 11.862 min (Figure 8), which accounts for the highest concentration of limonene (88.637%), followed by Germacrene D (4.451%),  $\beta$ -Edudesmol (1.034%). As revealed by Table 3, the principal components of the calamondin peel oil were monoterpenes hydrocarbons, including limonene (88.637%),  $\beta$ -Myrcene (0.779%),  $\beta$ -Pinene (0.38%), 1R- $\alpha$ -Pinene (0.292%) which represented 90.088% of the total essential oil. The sesquiterpene contents were observed to be 5.462% of the total essential oil, mainly with Germacrene D (4.451%).

Limonene (the main compound) has been reported as an insecticide, it is toxic to cat fleas and may play a role in resisting plants against insect attacks. About the popular Limonene application as a dietary supplement and as a flavoring ingredient for cosmetic products, as a flavoring ingredient for cosmetic products, and in the manufacture of polymers and adhesives [28],[29] .Another compound,  $\beta$ -Myrcene is an olefinic natural organic hydrocarbon. According to Arno Behr & Leif Johnen [30] Myrcene is a natural chemical in sustainable chemistry. Moreover, Myrcene is an important intermediate used in the perfume industry. In addition,  $\alpha$ -Pinene is an anti-inflammatory

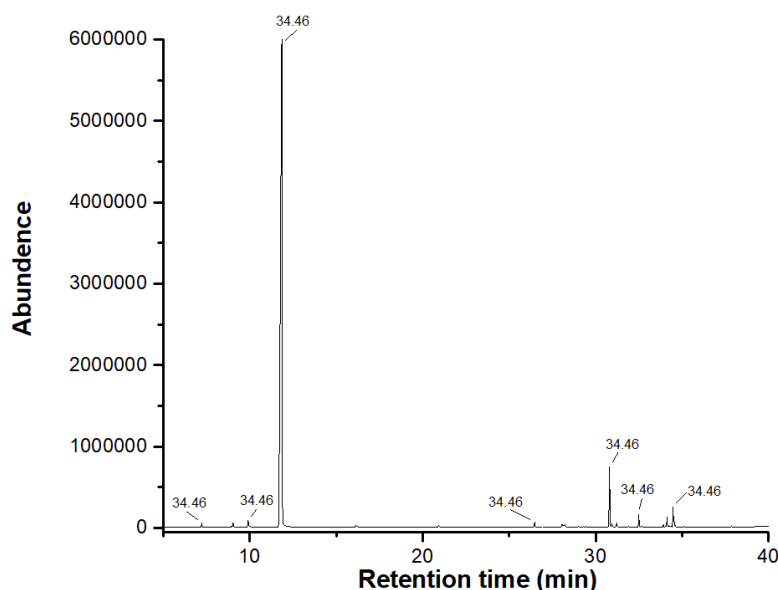


and appears to be an antimicrobial agent [31]. Besides, the component stand out in oil, terpene esters (geranyl acetate) could impart to fresh, fruity and green notes. Compared to previous studies in calamondin peel oil, Manuel G. Moshonas and Philip E. Shaw [14] shown that the major component of calamondin peel oil is limonene and the second major component is  $\beta$ -Pinene. L. Cuevas-Glory et al [32] identified that the major component of calamondin peel oil extracted with hexane is limone and the second major compounds were  $\beta$ -Myrcene and linalool. In addition, Cheong et al [33] determined that the major constituents of calamondin peel oil isolated with hexane are limonene and the second major compounds are  $\beta$ -myrcene,  $\beta$ -pinene, linalool, and  $\alpha$ -pinene.

The composition of volatile compounds in essential oils can be affected by environmental factors, time, and extraction process and depending on the geographical characteristics of the area. This is the cause of the different components of essential oil, but the characteristic of citrus remains unchanged.

**Table 3.** Chemical composition of essential oil from calamondin peels

Peak	R.T	Compound	Formula	Percent
1	7.230	1R- $\alpha$ -Pinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.292
2	9.039	$\beta$ -Pinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.38
3	9.907	$\beta$ -Myrcene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.779
4	11.862	D-Limonene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	88.637
5	26.481	Delta-Elemene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.435
6	28.06	Geranyl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	0.347
7	28.217	$\beta$ -Elemen	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.265
8	30.800	Germacrene D	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	4.451
9	30.936	$\beta$ -Selinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.352
10	31.218	Bicyclogermacren	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.394
11	32.494	Elemol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	0.834
12	33.926	undetermined		0.122
13	34.136	$\gamma$ -Eudesmol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	0.842
14	34.460	$\beta$ -Edudesmol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	1.034
15	34.512	$\alpha$ -Eudesmol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	0.835



**Figure 8.** GC-MS of the essential oil of calamondin peels by hydro-distillation

## CONCLUSION

In this study, the kinetic model of essential oil extraction from the calamondin peels using the hydro-distillation was investigated understand the extraction mechanism and to identify the optimum condition, in which the maximum extracted yield and the minimum of water consumption and extraction time can be achieved. The result showed that non-stationary diffusion model comprising two stages of washing and diffusion better describes the extraction of essential oil from calamondin peels. Both the hydro-distillation rate and the ratio of water to material were identified as influential factors affecting the extraction period and extraction yield. The highest yield of calamondin oil was extracted at power of 204 W, ratio of 3:1 mL/g, and around 80 min of extraction. In addition, using GC-MS, 15 chemical components of calamondin peels essential oil were identified for the first time. Among these components, limonene germacrene D,  $\beta$ -Eudesmol were the most concentrated components.

### Acknowledgements

This research was funded by the Nguyen Tat Thanh University Foundation for Science and Technology Development

### References

- [1] P. T. N. Nguyen, T. H. Tran, T. H. N. Le, N. Q. A. Phan, T. H. Le, T. C. T. Nguyen, T. D. Nguyen, L. G. Bach, "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.
- [2] M. K. Swamy, M. S. Akhtar, and U. R. Sinniah, "Antimicrobial Properties of Plant Essential Oils against Human Pathogens and Their Mode of Action : An Updated Review," vol. 2016, 2016.
- [3] A. Sarkic and I. Stappen, "Essential Oils and Their Single Compounds in Cosmetics — A Critical Review," *cosmetics.*, pp. 1–21, 2018.
- [4] A. Marchese, I Orhan, M Daglia, R Barbieri, A. D. Lorenzo, S. Nabavi, O. Gortzi, M. Lzadi, S. Nabavi, "Antibacterial and antifungal activities of thymol: a brief review of the literature," *FOOD Chem.*, 2016.
- [5] S. Chouhan, K. Sharma, and S. Guleria, "Antimicrobial Activity of Some Essential Oils — Present Status and Future Perspectives," *Medicines.*, pp. 1–21, 2017.
- [6] T. H. Tran, K. H. Le, D. C. Nguyen, T. P. Dao, T. H. N. Le, D. H. Nguyen, T. D. Nguyen. D. V. N. Vo, Q. T. Tran, L. G. Bach, "The Study on Extraction Process and Analysis of Components in Essential Oils of Black Pepper (*Piper nigrum* L.) Seeds Harvested in Gia Lai Province, Vietnam," *Processes*, vol. 7, no. 2, p. 56, 2019.
- [7] T. P Dao, T. H. Tran, D. T. Nguyen, D. C. Nguyen, D. H. Nguyen, N. T. H. Le, D. T. Sy, T. T. H. Nguyen, L. M. Bui, "Application of Reponse Surface Methodology for the Optimization of Essential Oils from Pomelo Leaves using Microwave-Assisted Hydro-distillation Method," *Asian J. Chem.*, vol. 31, no. 8, pp. 1639–1642, 2019.
- [8] T. H. Tran, T. P. Dao, D. C. Nguyen, T. D. Lam, and S. T. Do, T. Q. Toan, N. T. T. Huong, D. V. N. Vo, L. G. Bach, T. D. Nguyen, "Application of Box – Behnken design with Response Surface Methodology for Modeling and Optimizing Microwave-assisted Hydro-distillation of Essential Oil from *Citrus reticulata* Blanco Peel," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 542, pp. 012043, 2019.
- [9] T. H. Tran, N. V. P. Nguyen, T. N. Pham, D. C. Nguyen, P. D. Tan, T. D. Nguyen, "Green

- technology to optimize the extraction process of turmeric (*Curcuma longa* L.) oils,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 479, pp. 012002, 2019.
- [10] Y. Ho, H. A. Harouna-oumarou, H. Fauduet, and C. Porte, “Kinetics and model building of leaching of water-soluble compounds of *Tilia sapwood*,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 45, pp. 169–173, 2005.
- [11] E. Palazzolo, V. A. Laudicina, and M. A. Germanà, “Current and Potential Use of Citrus Essential Oils,” *Curr. Org. Chem.*, no. 17, pp. 3042-3049, 2013.
- [12] N. T. C. Quyen, T. T. K. Ngan, T. P. Dao, P. N. Q. Anh, N. Q. Anh, N. T. N. Thi, T. T. L. Ngoc, L. T. H. Nhan, T. T. Truc, L. T. B. Phuong, “Essential Oil Hydrodistillation Process from Vietnamese Calamondin (*Citrus microcarpa*) Peels and GC/MS Analysis of Essential Oils Components,” *Asian J. Chem.*, vol. 31, no. 11, pp. 2585–2588, 2019.
- [13] M. V. Sobral, A. L. Xavier, T. C. Lima, and D. P. De Sousa, “Antitumor Activity of Monoterpenes Found in Essential Oils,” *Scientific World Journal*, vol. 2014, 2014.
- [14] M. G. Moshonas and P. E. Shaw, “Volatile Components of Calamondin Peel Oil,” *J. Agric. Food Chem.*, pp. 1105–1107, 1996.
- [15] 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, no. 1, pp. 0–6, 2019.
- [16] T. P. Dao, D. C. Nguyen, T. H. Tran, P. V. Thinh, V. Q. Hieu, D. V. V. Nguyen, T. D. Nguyen, L. G. Bach, “Modeling and optimization of the orange leaves oil extraction process by microwave-assisted hydro-distillation: The response surface method based on the central composite approach (RSM-CCD Model),” *Rasayan J. Chem.*, vol. 12, no. 2, pp. 666–676, 2019.
- [17] D. Pingret, A. S. F. Tixier, F. Chemat, “An Improved Ultrasound Clevenger for Extraction of Essential Oils” *Food Anal. Methods.*, col 7, pp. 9-12, 2014
- [18] T. H. Tran, V. T. Nguyen, T. P. Dao, T. D. Lam, and T. Q. Toan, T. D. Nguyen, D. V. N. Vo, T. A. Vy, M. B. Le, “New direction in research on extraction of *Citrus aurantifolia* (Lemon fruit) essential oil grown in Mekong Delta - Vietnam via microwave- assisted hydrodistillation,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 542, pp. 012038, 2019.
- [19] 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.
- [20] T. P. Dao, D. C. Nguyen, D. T. Nguyen, T. H. Tran, P. T. N. Nguyen, N. T. H. Le, X. T. Le, D. H. Nguyen, D. V. N. Vo, L. G. Bach, “Extraction Process of Essential Oil from *Plectranthus amboinicus* Using Micro-assisted Hydrodistillation and Evaluation of Its Antibacterial Activity” *Asian J. Chem.*, vol. 31, no. 5, pp. 977–981, 2019.
- [21] S. Kordali, A. Cakir, H. Ozer, R. Cakmakci, M. Kesdek, and E. Mete, “Bioresource Technology Antifungal, phytotoxic and insecticidal properties of essential oil isolated from Turkish *Origanum acutidens* and its three components , carvacrol , thymol and p -cymene,” vol. 99, pp. 8788–8795, 2008.
- [22] T. D. Stojanovi and V. B. Veljkovi, R. Palic, M. L. Lazic, V. B. Veljkovic “Kinetics of distillation of essential oil from comminuted ripe juniper (*Juniperus communis* L.) berries,” *Biochemical Engineering Journal.*, vol. 39, pp. 547–553, 2008.
- [23] S. Ž. Milojevi, D. B. Radosavljevi, V. P. Pavi, and V. B. Veljkovi, “Modeling the kinetics of essential oil hydrodistillation from plant materials,” *Hemijska Industrija.*, pp. 843–859.
- [24] 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.
- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] A. F. Thomas, Y. Bessiere, R. Reactions, and M. Reactions, “I i 8,” no. 4.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] 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.
- [32] P. Taylor and J. A. Pino, “Volatile Constituents of Peel and Leaf Oils from Calamondin,” *Journal of Essential Oil Research.*, vol 12, pp. 656-660, 2013.
- [33] M. Wai, Z. Soon, S. Quan, W. Zhou, P. Curran, and B. Yu, “Characterisation of calamansi (*Citrus microcarpa*). Part I: Volatiles , aromatic profiles and phenolic acids in the peel,” *Food Chem.*, vol. 134, no. 2, pp. 686–695, 2012.