

TỐI ƯU HÓA QUÁ TRÌNH TRÍCH LY DẦU MÙ U BẰNG KỸ THUẬT LƯU CHẤT SIÊU TỚI HẠN

Nguyễn Hữu Hiếu*, Nguyễn Trọng Huy, Trần Thị Minh Thùy

Khoa Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách khoa - Đại học Quốc gia Tp. Hồ Chí Minh

Đến Tòa soạn 30-8-2015; Chấp nhận đăng 19-02-2016

Abstract

In this research, tamanu oil was extracted from seeds using supercritical fluid CO₂ (SCF-CO₂). Rotatable experimental design method (Box and Hunter) was applied to optimize the operating conditions of the SCF-CO₂ technique as pressure, flow rate, and time. Optimization results show that the highest oil yield was obtained of 37.28% at 280 bar, 18 g CO₂/min, and 180 minutes. This oil yield extracted by the SCF-CO₂ method was 1.4 times higher than that of conventional Soxhlet extraction using petroleum ether. The analysis results of gas chromatography–mass spectrometry (GC-MS) and physicochemical properties (oxidation value, iodine value) indicate that the quality of tamanu oil extracted with SCF-CO₂ was better than that of products obtained by organic solvent and cold-pressed extraction methods.

Keywords. Optimization, extraction, supercritical CO₂, tamanu oil.

1. MỞ ĐẦU

Cây mù u có tên khoa học là *Calophyllum inophyllum* L. thuộc họ Clusiaceae và tên tiếng Anh là Tamanu [1, 2]. Ngoài ra, cây mù u còn có một số tên gọi khác như: alexandrian laurel, beach mahogany, beauty leaf, poon,... Hiện nay, cây mù u có thể tìm thấy ở nhiều quốc gia như: Thái Lan, Myanmar, Malaysia, Nam Ấn Độ, Sri Lanka và ở nhiều đảo của Melanesia và Polynesia,...[2]. Ở Việt Nam, cây mù u được trồng từ vùng ven biển Hải Phòng đến vùng bờ biển Bà Rịa-Vũng Tàu và Đồng bằng Sông Cửu Long.

Dầu mù u có màu xanh nhẹ, sánh và dễ hấp thu vào da [3]. Dầu có thể thu được từ các bộ phận của cây mù u nhưng chủ yếu là từ nhân hạt của quả mù u. Hàm lượng dầu mù u trong nhân hạt chiếm khoảng 50,3÷73 %. Dầu mù u thu được từ nhân hạt có các hoạt chất chính là axit calophyllic và lactone, có đặc tính kháng sinh, kháng khuẩn và làm liền sẹo. Điều này được phát hiện bởi một nhà nghiên cứu người Pháp-Giáo sư Lederer [4].

Các bộ phận của cây mù u đều có công dụng về mặt dược lý. Dầu mù u có nhiều ứng dụng trong y học, mỹ phẩm, năng lượng và các ngành công nghiệp khác... [5-8]. Dầu mù u chứa các hợp chất có giá trị cao như: calophyllolide, axit calophyllic, inophylloids, axit béo tự do, terpenoid và steroid [6]. Các thành phần này có tính kháng viêm, kháng khuẩn, trị nấm, tái tạo tế bào, tái sinh mô.... Vì vậy, nhiều mỹ phẩm và dược phẩm đã được bổ sung các

hợp chất trích từ dầu mù u dùng để trị: ghẻ, nấm tóc, các bệnh về da, các vết thương, thấp khớp, làm săn da,... [9]. Ngoài ra, dầu mù u còn được dùng làm dầu massage và dưỡng ẩm da, xử lý các vết thương như vết bỏng, xây xước da, côn trùng cắn, lở loét, chàm, nấm, trị bệnh HIV....

Ép cơ học là phương pháp truyền thống và phổ biến được dùng để trích ly dầu mù u. Theo đó, hạt mù u được phơi hoặc sấy để đạt độ ẩm thích hợp, sau đó dùng máy ép thủy lực để ép hạt lấy dầu. Phương pháp này tuy đơn giản nhưng cho sản phẩm dầu thô có độ tinh khiết và hàm lượng dầu thấp. Ngoài ra, dầu mù u còn được trích bằng phương pháp Soxhlet dùng dung môi hữu cơ. Theo đó, hạt mù u được ngâm và chiết trong các dung môi như: etanol, *n*-hexan, ete dầu hỏa (petroleum ether),... Nhược điểm của phương pháp này là dùng dung môi nhiều, độc hại, thời gian trích ly dài và dầu thu được vẫn còn lẫn dung môi [10]. Ngày nay, kỹ thuật trích ly dùng SCF-CO₂ đã được áp dụng thành công trên thế giới cũng như ở Việt Nam trong việc sản xuất tinh dầu và hương liệu từ các sản phẩm tự nhiên. Theo kỹ thuật này, SCF-CO₂ mang đặc tính của cả chất khí và chất lỏng nên có khả năng hòa tan tốt các chất quý cần tách ra khỏi mẫu ở dạng rắn, lỏng hoặc khí. Kỹ thuật này có ưu điểm là: dung môi không độc hại, hiệu quả trích ly cao và không cháy nổ [11].

Đã có nhiều công trình nghiên cứu ứng dụng kỹ thuật trích ly bằng SCF-CO₂ để chiết tách tinh dầu như tiêu, quế, trầm, trầm, gấc [12-14]. Nhưng cho

đến nay, chưa có công bố nào ở Việt Nam cũng như trên thế giới đề cập đến việc áp dụng kỹ thuật này để trích ly dầu mù u. Do đó, nghiên cứu trích ly dầu mù u từ hạt bằng kỹ thuật SCF-CO₂ được thực hiện trong nghiên cứu này. Sự ảnh hưởng của các điều kiện vận hành như: áp suất, lưu lượng CO₂ và thời gian trích ly đến hiệu suất trích ly dầu mù u được khảo sát bằng quy hoạch thực nghiệm. Tối ưu hóa các điều kiện vận hành quá trình trích ly để đạt hiệu suất cao nhất dựa trên các kết quả thu được theo quy hoạch thực nghiệm. Ngoài ra, tiến hành phân tích GC-MS và đặc tính hóa lý để so sánh chất lượng dầu thu được với sản phẩm dầu trích bằng phương pháp Soxhlet với ete dầu hỏa và dầu thương mại (ép cơ học).

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu

Hạt và dầu mù u được cung cấp từ cơ sở sản xuất số 25/21 Hậu Giang, Phường 4, Quận Tân Bình, Thành phố Hồ Chí Minh với nguồn thu gom từ Đồng bằng Sông Cửu Long.

Hóa chất: dung dịch ICL, dung dịch Na₂S₂O₃, dung dịch KI, axit axetic, chloroform và chất chỉ thị tinh bột. Hóa chất dùng trong phân tích có xuất xứ từ Merck (Đức).

2.2. Trích ly dầu mù u

2.2.1. Bằng ete dầu hỏa

Hạt mù u được sấy ở nhiệt độ 40 °C và nghiền đến kích thước 1÷2 mm. Sau đó, hạt được cho vào bộ dụng cụ trích ly Soxhlet. Tiến hành trích ly ở 20 °C trong vòng 6 giờ. Hỗn hợp sau trích ly được cô quay chân không với thiết bị Buchi R-215 để loại bỏ dung môi ở nhiệt độ 37 °C.

2.2.2. Bằng SCF-CO₂

Hạt mù u sau khi phơi khô và nghiền (khoảng 1÷2 mm) được cho vào bình trích của thiết bị trích ly siêu tới hạn SFC S.N11419 tại Phòng thí nghiệm Trọng điểm Công nghệ Hóa học và Dầu khí, Trường Đại học Bách khoa, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh. Tiến hành trích ly với các điều kiện vận hành được trình bày ở bảng 1.

Tiến hành 20 thí nghiệm, với số thí nghiệm tại tâm là $n_0 = 6$, cánh tay đòn $\alpha = 1,682$.

Bảng 1: Điều kiện thí nghiệm

Các mức	Các yếu tố ảnh hưởng		
	Áp suất (Z ₁) (bar)	Lưu lượng (Z ₂) (g/phút)	Thời gian (Z ₃) (phút)
Mức trên (+1)	280	18	180
Mức cơ sở (0)	265	14	150
Mức dưới (-1)	250	10	120

Bảng 2: Quy hoạch thực nghiệm

STT	Áp suất (bar)	Lưu lượng CO ₂ (g/phút)	Thời gian (phút)
1	250	10	120
2	280	10	120
3	250	18	120
4	280	18	120
5	250	10	180
6	280	10	180
7	250	18	180
8	280	18	180
9	290,23	14	150
10	239,77	14	150
11	265	20,73	150
12	265	7,27	150
13	265	14	200,45
14	265	14	99,55
15	265	14	150
16	265	14	150
17	265	14	150
18	265	14	150
19	265	14	150
20	265	14	150

Hàm mục tiêu của quá trình là hiệu suất trích ly dầu mù u, là tỉ số giữa khối lượng dầu trích ly được (m_1) với khối lượng hạt khô ban đầu (m).

$$Y = \frac{m_1}{m} \times 100\% \rightarrow \max (1)$$

2.3. Phân tích thành phần dầu

Thành phần và hàm lượng axit béo trong dầu mù u được phân tích bằng máy GC-MS Agilent 6090

GC/5973 MS, cột DB23 60 m × 0,25 mm × 0,15 μm tại Công ty TNHH Một thành viên khoa Học công nghệ Hoàn Vũ.

Chỉ số oxi hóa và chỉ số iot của các sản phẩm dầu được phân tích theo TCVN 6122-2010 [15] về dầu mỡ động vật và thực vật tại Phòng thí nghiệm thuộc Bộ môn Công nghệ Thực phẩm, Khoa Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách khoa, Đại học Quốc Gia Thành phố Hồ Chí Minh.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Phương trình hồi quy mô tả hàm mục tiêu

Bảng 3: Kết quả thí nghiệm

STT	Áp suất (bar)	Lưu lượng CO ₂ (g/phút)	Thời gian (phút)	Hiệu suất (%)
1	250	10	120	32,24
2	280	10	120	32,56
3	250	18	120	35,47
4	280	18	120	34,16
5	250	10	180	33,00
6	280	10	180	36,50
7	250	18	180	35,47
8	280	18	180	37,28
9	290,23	14	150	36,65
10	239,77	14	150	36,14
11	265	20,73	150	35,15
12	265	7,27	150	32,64
13	265	14	200,45	35,32
14	265	14	99,55	34,48
15	265	14	150	35,15
16	265	14	150	34,83
17	265	14	150	34,48
18	265	14	150	35,15
19	265	14	150	33,17
20	265	14	150	34,45

Sử dụng phần mềm Design – Expert với phương án quay bậc hai của Box và Hunter để giải bài toán tối ưu thu được phương trình hồi quy có dạng như sau:

$$Y = 34,32 + 0,79x_1x_3 + 0,58x_1^2 \quad (2)$$

với x_1, x_3 là các biến mã hóa tương ứng của các yếu tố khảo sát Z_1 (áp suất), Z_3 (thời gian).

Sự tương thích của phương trình hồi quy (2) được kiểm định theo tiêu chuẩn Fisher:

$$F = \frac{s_{tt}^2}{s_{th}^2} = 3,98 < F_{1-0,05}(12, 5) = 4,68$$

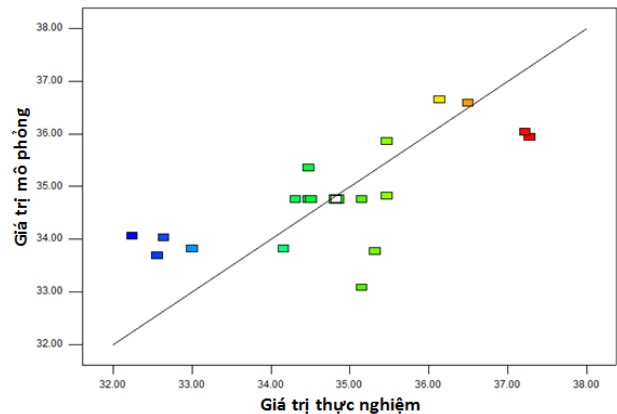
với: s_{tt} là phương sai tương thích; s_{th} là phương sai tái hiện; $F_{1-0,05}(12, 5)$ là giá trị được tra từ bảng phân bố Fisher với mức ý nghĩa $p = 0,05$.

Từ kết quả kiểm định này, theo tiêu chuẩn Fisher thì phương trình hồi quy (2) tương thích với thực nghiệm.

Công thức chuyển đổi giữa giá trị mã hóa x_j và giá trị thực Z_j [15]:

$$x_j = \frac{2(Z_j - Z_j^0)}{Z_{jmax} - Z_{jmin}} \quad (3)$$

Sự tương thích của phương trình hồi quy (2) với số liệu thực nghiệm cũng được thể hiện ở hình 1. Theo đó, cho thấy các điểm sai lệch tập trung xung quanh đường 45°. Điều này thể hiện sự tương thích giữa các giá trị hiệu suất được tính từ phương trình hồi quy (2) và từ thực nghiệm. Kết quả so sánh này khẳng định thêm độ tin cậy của phương trình hồi quy (2).



Hình 1: So sánh giá trị của hiệu suất trích ly theo thực nghiệm và theo mô hình

3.2. Tối ưu hóa quá trình trích ly

Kết quả tối ưu hiệu suất trích ly dựa trên số liệu thí nghiệm thu được trình bày ở bảng 4.

Bảng 4: Kết quả tối ưu hóa hiệu suất trích ly

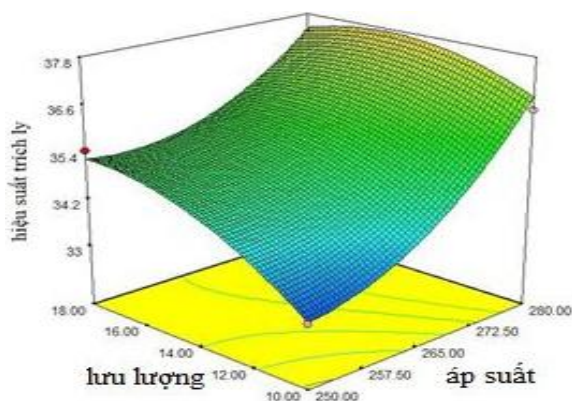
Áp suất, (bar)	Lưu lượng CO ₂ (g/phút)	Thời gian, (phút)	Hiệu suất trích ly (%)
280	18	180	37,28

Bảng 5: So sánh hiệu suất trích ly

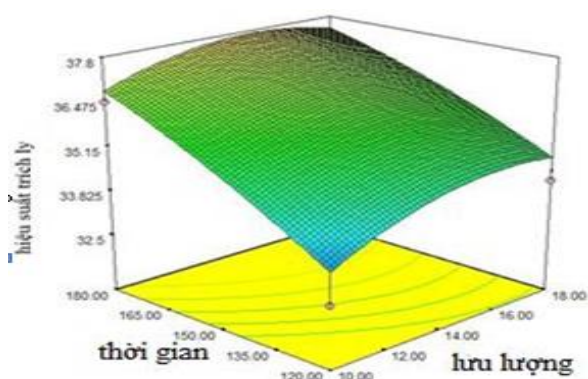
Dung môi trích ly	SCF-CO ₂	Ete dầu hòa
Hiệu suất, %	37,28	26,60

Bảng 5 cho thấy hiệu suất trích ly bằng SCF-CO₂ cao gấp 1,4 lần trích ly bằng ete dầu hỏa. Kết quả so sánh này khẳng định hiệu quả của việc áp dụng kỹ thuật lưu chất siêu tới hạn để trích ly dầu mù u.

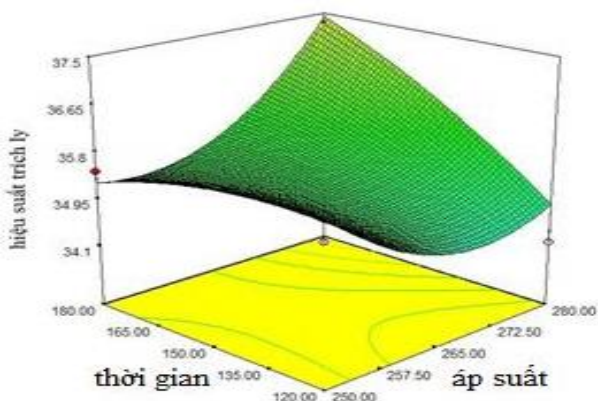
3.3. Ảnh hưởng của các điều kiện vận hành đến hiệu suất trích ly dầu mù u



Hình 2: Ảnh hưởng của áp suất và lưu lượng CO₂ đến hiệu suất khi thời gian trích là 180 phút



Hình 3: Ảnh hưởng của thời gian trích và lưu lượng CO₂ đến hiệu suất khi áp suất là 280 bar



Hình 4: Ảnh hưởng của áp suất và thời gian trích đến hiệu suất khi lưu lượng CO₂ là 18 g/phút

Các kết quả trên cho thấy hiệu suất tăng theo áp suất, lưu lượng dung môi và thời gian trích. Nguyên nhân là do khi tăng áp suất thì khối lượng riêng của dung môi tăng làm tăng khả năng khuếch tán cũng như tăng tính hòa tan của dung môi CO₂. Do đó, độ hòa tan của các thành phần cần trích trong pha rắn (hạt mù u) sẽ tăng theo. Mặt khác, lưu lượng dòng lưu chất tăng thì làm tăng khả năng tiếp xúc giữa dung môi và pha rắn dẫn đến khả năng truyền khối giữa hai pha tăng lên. Ngoài ra, khi tăng thời gian trích thì làm tăng thời gian tiếp xúc pha dẫn đến hiệu quả của quá trình trích cũng tăng theo. Các kết quả này phù hợp với bản chất của quá trình trích ly bằng dung môi siêu tới hạn [16].

3.4. Chất lượng dầu

3.4.1. Hàm lượng axit béo

Bảng 6 trình bày kết quả phân tích GC-MS về hàm lượng axit béo của các sản phẩm dầu mù u được trích bằng: SCF-CO₂, ete dầu hỏa và ép cơ học (dầu thương mại). Qua đó cho thấy thành phần dầu mù u trích ly bằng SCF-CO₂ có hàm lượng axit béo không no cao hơn hai sản phẩm dầu còn lại. Cụ thể, hàm lượng axit (9Z,12Z)-9,12-octadeca-dienoic (omega-6) là 26,61 %, axit (9Z)-9-octadecenoic (omega-9) là 30,05 %. Omega-6 và omega-9 là hai hợp chất lipid tham gia cấu tạo màng tế bào, có tác dụng tái tạo mô, biểu bì và làm lành vết thương [9, 10].

Bảng 6: Hàm lượng axit béo của sản phẩm dầu

Thành phần axit béo	Phương pháp trích ly		
	SCF-CO ₂	Ete dầu hỏa	Ép cơ học
Axit dodecanoic	0,04	0,22	0,03
Axit tetradecanoic	0,11	0,38	0,14
Axit hecadenanoic	33,22	36,49	36,86
Axit (9Z)-9-hexadecenoic	0,42	0,45	0,45
Axit octadecanoic	8,38	8,58	7,88
Axit (9Z)-9-octadecenoic	31,05	29,36	31,08
Axit (9Z,12Z)-9,12-octadecadienoic	26,61	24,26	23,31
Axit (9Z,12Z,15Z)-9,12,15-octadecatrienoic	0,17	0,15	0,13
Axit eicosanoic	0,10	0,13	0,12

Mặt khác, dầu trích bằng kỹ thuật lưu chất siêu tới hạn có tổng hàm lượng axit béo thiết yếu (omega-6 và omega-9) là 57,66 % cao hơn so với hai sản phẩm dầu còn lại; và các thành phần axit béo khác có hàm lượng là tương đương. Kết quả phân tích này thể hiện tính năng ưu việt của kỹ thuật lưu chất siêu tới hạn để trích những hợp chất quý từ các sản phẩm thiên nhiên [17, 18].

3.4.2. Chỉ số oxy hóa và chỉ số iot

Chỉ số oxy hóa và chỉ số iot được sử dụng để đánh giá khả năng oxy hóa và chất lượng dầu. Kết quả ở bảng 7 cho thấy sản phẩm dầu mù u được trích ly bằng dung môi ete dầu hỏa có chỉ số oxy hóa thấp nhất (0,98 meq/kg). Điều này là do nhiệt độ trích ly ở 20 °C và dầu được cô quay chân không ở nhiệt độ 37 °C đã làm giảm khả năng oxy hóa dầu mù u. Mẫu dầu trích bằng SCF-CO₂ có chỉ số oxy hóa trung bình (11,5 meq/kg) do thời gian trích ly kéo dài (180 phút) nên dầu dễ bị oxy hóa ở nhiệt độ trích là 40 °C. Trong khi đó, sản phẩm dầu thương mại có chỉ số oxy hóa cao nhất (14,40 meq/kg) là do đặc trưng của quá trình ép cơ học bị ma sát nhiều nên sản phẩm dầu dễ bị oxy hóa hơn.

Bảng 7: Chỉ số oxy hóa và chỉ số iot của các sản phẩm dầu mù u

Chỉ số	Phương pháp trích ly		
	SCF-CO ₂	Ete dầu hỏa	Ép cơ học
Chỉ số oxy hóa (meq/kg)	11,50	0,98	14,40
Chỉ số iot (g iot/100 g)	103,9	76,7	96,4

Kết quả phân tích chỉ số iot cũng cho thấy dầu mù u trích ly bằng SCF-CO₂ có chỉ số iot cao nhất. Điều này thể hiện mức độ không no cao của sản phẩm dầu trích bằng SCF-CO₂. Do đó, sản phẩm dầu của quá trình này sẽ dễ bảo quản hơn vì dầu có chỉ số iot cao sẽ khó bị oxy hóa hơn.

4. KẾT LUẬN

Bảng quy hoạch thực nghiệm theo phương án quay bậc hai của Box và Hunter đã thu được phương trình hồi quy mô tả sự phụ thuộc của hiệu suất quá trình trích ly dùng SCF-CO₂ vào các điều kiện vận hành như: áp suất và thời gian trích ly. Sự tương tích của phương trình hồi quy với thực nghiệm đã được kiểm định theo tiêu chuẩn Fisher.

Kết quả tối ưu hóa quá trình trích ly dầu mù u bằng SCF-CO₂ đạt hiệu suất thu hồi dầu cao nhất là 37,28 % ở áp suất 280 bar, lưu lượng 18 g/phút và thời gian 180 phút. Giá trị hiệu suất này cao hơn 1,4 lần so với trích ly bằng phương pháp Soxhlet dùng dung môi ete dầu hỏa.

Chất lượng dầu trích được bằng kỹ thuật lưu chất siêu tới hạn là cao hơn so với trích bằng dung môi ete dầu hỏa hay sản phẩm dầu thương mại. Theo đó, tổng hàm lượng hoạt chất omega-6 và omega-9 có trong dầu trích bằng SCF-CO₂ là cao hơn so với hai sản phẩm dầu còn lại. Đồng thời, kỹ thuật này cũng cho sản phẩm dầu có chất lượng tốt với chỉ số oxy hóa và độ không no cao hơn so với dầu thương mại.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. J. B. Friday and Dana Okano. *Calophyllum inophyllum (kamani), Species profiles for Pacific Island Agroforestry*, **ver.2** (April 2006).
2. By James B. Friday and Richard Ogoshi. *Forestry Production and Marketing Profile for Tamanu (Calophyllum inophyllum), Farm and, Specialty crops for Pacific Island Agroforestry* (2011).
3. Tamanu oil Material safety data sheet. *Natural sourcing specialists in Cosmeceutical Ingredient*.
4. Subhash Hathurusingha. *Periodic variation in kernel oil content and fatty acid profiles of Calophyllum inophyllum L.: A medicinal plant in northern Australia*, *Industrial Crops and Products*, **33**, 775-778 (2011).
5. Fredreric Laure and et al. *Screening of anti-HIV-1 inophyllums by HPLC-ĐA of Calophyllum inophyllum leaf extracts from French Polynesia Islands*, *Analytica Chimica Acta*, **624**, 145-153 (2008).
6. A. C. Dweck and T. Meadows. *Tamanu (Calophyllum inophyllum) the African, Asian, Polynesian and Pacific Panacea*, *International Journal of Cosmetic Science*, **24**, 1-8 (2002).
7. B. K. Venkanna, C. Venkatamana Reddy. *Biodiesel production and optimization from Calophyllum inophyllum linn oil (honne oil)–A three stage method*, *Bioresources Technology*, **100**, 512-515 (2009).
8. W. Leitner. *Supercritical carbon dioxide as green reaction for catalysis*, *Accounts of chemical research*, **35**, 746 (2002).
9. Edgar Uquiche, Jose M. del Valle, Jaime Ortiz. *Supercritical carbon dioxide extraction of red pepper (Capsicum annum L.) oleoresin*, *Journal of Food Engineering*, **65**, 55-66 (2004).
10. Andres M. Hurtado, Benavides, Francisco J. Senxorasns, Elena Ibasnez, Guillermo Reglero. *Counter-current packed column supercritical CO₂ extraction of olive oil, Mass transfer evaluation*, *J. Supercritical Fluids*, **28**, 29-35 (2004).

11. O. J. Catchpole, J. B. Grey, K. A. Noermark. *Fractionation of fish oils using supercritical CO₂ and CO₂ + ethanol mixture*, Journal of Supercritical Fluids, **19**, 25-37 (2000).
12. AOCS Official Method Cd, *Peroxide value*, 8-53 (1997).
13. Minh Hien Ha, Van Thi Nguyen, Khac Quynh Cu Nguyen, Emily LC Cheah, Paul WS Heng, *Antimicrobial activity of Calophyllum inophyllum crude extracts obtained by pressurized liquid extraction*, *Antimicrobial activity of Calophyllum inophyllum crude extraction-Asian*, Journal of Traditional Medicine, **4** (2009).
14. Nguyễn Văn Đạt, Lưu Cẩm Lộc, Bùi Thị Bửu Huệ, Dương Kim Hoàng Yến, Trần Phát Đạt, Phạm Văn Thanh, N. V. Nhã và L.V. Thức. *Tổng hợp dầu diesel sinh học từ dầu mù u*, TCKH, **24b**, 108-116 (2012).
15. TCVN 6122:2010 Dầu mỡ động vật và thực vật. *Xác định trị số iot*.
16. Nguyễn Hữu Lộc. *Quy hoạch và phân tích thực nghiệm*, Nxb. Đại học Quốc gia Tp. HCM (2011).
17. Phan Thanh Sơn Nam. *Hóa học xanh trong tổng hợp hữu cơ*, **1** (2008).
18. Nguyễn Khắc Quỳnh Cừ, Đặng Văn Giáp, Võ Thị Bạch Huệ, Nguyễn Thị Hồng Hương, Vĩnh Định và Trần Văn Bé Bảy. *Nghiên cứu hoàn thiện chế phẩm từ dầu mù u: Thuốc mỡ Balsino*, Y học Thành phố Hồ Chí Minh, **6(1)** (2002).

Liên hệ: Nguyễn Hữu Hiếu

Khoa Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách khoa
 Đại học Quốc gia Tp. Hồ Chí Minh
 Số 268 Lý Thường Kiệt, quận 10, Thành phố Hồ Chí Minh
 E-mail: nhieubk@hcmut.edu.vn.