

PHÂN TÍCH ĐỘNG HỌC QUÁ TRÌNH TRÍCH LY DẦU TỪ HẠT JATROPHA CÓ SỰ HỖ TRỢ CỦA CÔNG NGHỆ DIC

Nguyễn Văn Cường¹

ABSTRACT

Classic solvent extraction processes were defined and have recently been improved through physical concepts such as supercritical CO₂ extraction (SCE), supercritical fluid extraction (SFE), ultrasound-assisted extraction (UAE), microwave-assisted extraction (MAE) processes, etc. All these processes usually need a pretreatment, a stage of grinding, in order to reduce the size of treated particles. A new solvent extraction process using grain expansion under the impact of DIC technology (Détente Instantanée Contrôlée) has recently been applied to intensify the extraction kinetics and reduce thermal degradation reactions. In this work, we carried out the first approach based on the mathematical model and data validation of the solvent extraction kinetics of the expanded jatropa granules using DIC technology. The results show that grinding granules into fine particles and the swelling thanks to the application of DIC improve significantly the solvent extraction kinetics. The specific mathematical model of solvent extraction was established and used for validation. The results also indicate that there exist a higher exchange in surface and a greater internal diffusion of the experimental DIC group compared to the control group.

Keywords: Instant controlled pressure drop - DIC, expanded granule powder, oil, extraction kinetics, extraction kinetic mathematical modeling

Title: Analysis of kinetics of solvent extraction process for expanded jatropa granules by impact of DIC technology

TÓM TẮT

Quá trình trích chiết cổ điển bằng dung môi đã có từ lâu và gần đây được cải thiện thông qua các phương pháp hỗ trợ vật lý như trích ly bằng dòng CO₂ (CO₂ SFE), trích ly có sự trợ giúp bằng vi sóng, trích ly có sự trợ giúp bằng siêu âm,... Thông thường, tất cả các quá trình trích ly này cần có một giai đoạn tiền xử lý hạt, như nghiền hạt, để làm giảm kích thước của hạt, tăng hiệu suất quá trình trích ly. Gần đây, một phương pháp trích ly mới bằng dung môi được áp dụng với hạt giãn nở (mở rộng) dưới sự tác động của công nghệ giảm áp suất đột ngột DIC (Détente Instantanée Contrôlée), nhằm mục đích tăng cường động học của quá trình trích ly và giảm các phản ứng suy thoái do nhiệt. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã thực hiện phương pháp nghiên cứu và tiếp cận ban đầu việc mô hình hóa toán học quá trình động học của trích ly bằng dung môi đối với hạt jatropa được giãn nở (mở rộng) bằng sự tác động của công nghệ DIC. Kết quả cho thấy tầm quan trọng của quá trình nghiền hạt, và sự phồng của hạt do ảnh hưởng của công nghệ DIC đối với quá trình tăng cường động học quá trình trích ly. Một mô hình toán học của động học quá trình trích ly được xác định. Kết quả cũng thể hiện quá trình trao đổi chất tốt hơn ở bề mặt của nguyên liệu và quá trình khuếch tán bên trong hạt mạnh hơn đối với những mẫu hạt jatropa được xử lý bởi công nghệ DIC so với hạt không được xử lý.

Từ khóa: DIC, hạt giãn nở, dầu, trích ly, động học quá trình trích ly, mô hình hóa toán học quá trình trích ly

¹ Khoa Công Nghệ, Trường Đại học Cần Thơ

1 GIỚI THIỆU

Quá trình trích ly (tách chiết) bằng dung môi đã được nghiên cứu và ứng dụng từ lâu, gần đây quá trình trích ly này được cải tiến bằng cách áp dụng các phương pháp vật lý để hỗ trợ như: quá trình trích ly bằng dòng lưu chất CO_2 (SCE), trích ly bằng dòng lưu chất ở điểm tới hạn (SFE), quá trình trích ly trợ giúp bằng siêu âm (MAE), trích ly với sự trợ giúp của vi sóng (MAE), etc. Tất cả các quá trình này thường cần có một quá trình nghiền hạt như một giai đoạn tiền xử lý, nhằm để làm giảm kích thước của hạt và tăng hiệu suất trích ly. Việc sử dụng mô hình toán học để nghiên cứu quá trình trích ly dầu từ quả hạnh bằng phương pháp SCE được nghiên cứu với hiệu suất truyền khối bên trong hạt là $7.5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ (Marron C. *et al.*, 1998). Kết quả trích ly dầu từ hạt hướng dương bằng phương pháp SCE cho hiệu suất khuếch tán là $3 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ (Lucas Fiori, 2009). Hiệu suất khuếch tán trong quá trình trích ly cà phê là $3.2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ (Espinoza-Pérez *et al.*, 2007).

Những năm gần đây, một phương pháp trích ly mới bằng dung môi liên quan đến việc quá trình giãn nở hạt bởi tác động của công nghệ giảm áp suất đột ngột (DIC) đã được ứng dụng ở phòng thí nghiệm Kỹ thuật quá trình công nông nghiệp (LMTAI) – trường Đại học La Rochelle (Pháp), đã cho những kết quả khả quan trong lĩnh vực trích ly dầu và tinh dầu từ các loại hạt khác nhau (Ben-Amor B., 2008; Besombes C., 2008; Cuong NV. *et al.*, 2009). Việc ứng dụng công nghệ DIC nhằm mục đích phá vỡ các liên kết tế bào của hạt, tạo ra các lỗ rỗng bên trong, nhờ đó tăng cường quá trình động học trích ly và giảm các phản ứng suy thoái bởi nhiệt.

Báo cáo này trình bày một phương pháp nghiên cứu và tiếp cận ban đầu về mô hình toán học động học quá trình trích ly bằng dung môi đối với hạt *jatropha* giãn nở bởi tác động của công nghệ DIC, bao gồm quá trình trao đổi chất ở bề mặt hạt và quá trình khuếch tán của chất tan (dầu) vào dung môi bên trong hạt.

2 VẬT LIỆU - PHƯƠNG PHÁP

2.1 Vật liệu thí nghiệm

Vật liệu dùng cho các thí nghiệm trích ly là hạt *jatropha* được mua từ các tỉnh phía vùng Đông Nam bộ, có độ ẩm ban đầu trước khi trích ly là 6% (cơ sở ướt), tỷ lệ dầu từ 25 ÷ 35% (theo tổng khối lượng).

2.2 Phương pháp

2.2.1 Xử lý hạt bằng công nghệ giảm áp suất đột ngột (DIC)

Hạt *jatropha* trước khi trích ly được xử lý bằng công nghệ DIC ở các chế độ nhiệt độ, áp suất nhiệt và thời gian xử lý khác nhau. Tác động của công nghệ DIC nhằm mục đích thay đổi cấu trúc bên trong của hạt, tạo ra lỗ xốp bằng việc làm giãn nở hạt, phá vỡ màng vách tế bào, tăng cường động học quá trình trích ly.

2.2.2 Trích ly

Quá trình trích ly được thực hiện với dung môi là hexane, ở nhiệt độ $(69 \pm 1)^\circ\text{C}$, hạt được nghiền nhỏ đến kích thước đường kính hạt đem vào trích ly là 0.4 mm.

Đường cong động học của quá trình trích ly được thực hiện bằng cách thu mẫu ở từng thời điểm khác nhau để xác định lượng chất tan (dầu) thu được.

2.2.3 Mô hình toán học

Việc xây dựng mô hình toán học động học của quá trình trích ly dựa vào việc phân tích cơ chế quá trình trích ly. Ứng dụng phương pháp toán học và các phương trình khuếch tán của Fick và giải pháp của Crank.

3 KẾT QUẢ THẢO LUẬN

3.1 Cơ chế quá trình trích ly

Quá trình trích ly bằng dung môi được biết đến như là một quá trình bao gồm 4 cơ chế vật lý của các quá trình sau đây:

- ✓ Sự tương tác của dung môi với quá trình trao đổi chất trên bề mặt vật liệu trích ly.
- ✓ Quá trình truyền dung môi bên trong sản phẩm được thực hiện ở thể lỏng bởi những quá trình khác nhau như: sự mao dẫn, khuếch tán phân tử và gradient của nồng độ dung môi là động lực cho quá trình này.
- ✓ Quá trình truyền chất tan (dầu) vào dung môi xảy ra ở bên trong sản phẩm, nó được thực hiện bằng quá trình khuếch tán bên trong vật liệu. Gradient của nồng độ chất tan là động lực của quá trình này.
- ✓ Quá trình vận chuyển chất tan từ bề mặt vật liệu ra ngoài môi trường dung môi, quá trình này được thực hiện bằng quá trình khuếch tán đối lưu.

Sự lựa chọn dung môi và nhiệt độ trích ly thích hợp có thể cho phép giả định rằng sự tương tác giữa dung môi và sản phẩm làm các chất tan (dầu) tan trong dung dịch ngay lập tức. Quá trình khuấy trộn môi trường dung môi bên ngoài cho phép một phần chất tan m_A ở bề mặt trao đổi được trích ly ra dễ dàng và nhanh chóng, và được chuyển từ bề mặt vật liệu trích ly (hạt) vào môi trường dung môi bởi sự đối lưu. Một phần của chất tan (ở bên trong vật liệu) được chuyển vào dung môi bằng quá trình khuếch tán xảy ra ngay bên trong vật liệu (hạt) và dung môi được xem là $(m_S - m_A)$. Một phần chất tan còn lại m_r trong hạt có thể không dễ dàng chiết tách (trích ly), bởi vì nó nằm ở bên trong các tế bào mà thành vách của tế bào này làm cản trở sự khuếch tán của nó.

Độ tan (g chất tan/g theo cơ sở khô) có thể tính như sau:

- X_A – lượng chất tan tương ứng với m_A ban đầu nằm ở bề mặt vật liệu, được tách ra nhanh chóng bằng sự đối lưu nhờ quá trình khuấy động dung môi.
- $(X_S - X_A)$ - tương ứng với lượng chất tan ban đầu $(m_S - m_A)$ khi được giả định rằng được phân bố đồng đều với mật độ đồng nhất trong thể tích vật liệu (dung môi). Lượng chất tan này tăng dần theo thời gian trích ly với các quá trình khuếch tán khác nhau. Tại thời điểm t , được xác định bằng X .
- X_∞ - là lượng chất tan m_r trong hạt khó để trích ly.

Để tăng cường các hoạt động của quá trình trích ly bằng dung môi, có thể sử dụng:

1. Một quá trình nghiền, thường cho phép tăng quá trình trao đổi trên bề mặt cũng như việc hòa tan chất tan trên bề mặt dễ thực hiện hơn. Hạt thường được xem có dạng hình cầu và rắn.
2. Một quá trình thay đổi cấu trúc bên trong của hạt để làm hạt giãn nở ra, có cấu trúc xốp hơn. Thật vậy, cấu trúc tự nhiên của rau quả và đặc biệt màng tế bào chất và vách tế bào sẽ cản trở quá trình truyền khối chất lỏng, hay quá trình khuếch tán. Sự cản trở khuếch tán bởi cấu trúc bên trong hạt thường được xem là yếu tố chủ yếu hạn chế động học của quá trình trích ly.
3. Một biện pháp nào đó nhằm gia tăng độ xốp của vật liệu (hạt) để cải thiện quá trình truyền chất tan vào trong dung môi (khuếch tán chất tan vào dung môi) ở bên trong vật liệu.
4. Một quá trình khuấy trộn cho phép tăng quá trình truyền chất tan từ các bề mặt vật liệu vào môi trường dung môi bên ngoài bằng quá trình đối lưu.

3.2 Xây dựng mô hình toán học quá trình trích ly

Sau khi giai đoạn tách chất tan (dầu) trên bề mặt vật liệu nhanh chóng được thực hiện bởi quá trình đối lưu, chúng ta có thể giả định rằng sự truyền khối bên trong sản phẩm phải được thực hiện với hiệu quả cao nhất. Trong điều kiện đó, người ta có thể nghiên cứu động học trích ly bằng cách kiểm soát việc truyền khối bên trong các hạt nhỏ đã được giãn nở bằng tác động của công nghệ DIC. Quá trình này được xác định bởi nghiên cứu của ALLAF K. về khuếch tán, cũng tương tự như phương trình Fick (Allaf K., 1982):

$$\frac{X}{\rho_m} (\vec{v}_s - \vec{v}_m) = -D_{eff} \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{X}{\rho_m} \right) \quad (1)$$

Trong đó:

- X : biểu diễn lượng chất tan có trong vật liệu (kg m^{-3}),
- ρ_m : là khối lượng riêng của vật liệu hoàn toàn khô (kg m^{-3}),
- \vec{v}_s : vận tốc tuyệt đối của dòng chất tan trong môi trường chất lỏng (m s^{-1}).
- \vec{v}_m : vận tốc tuyệt đối của môi trường chất rắn (m s^{-1}).
- D_{eff} : hệ số (hiệu quả) khuếch tán (effective diffusion) của dung môi trong môi trường rắn ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$).

Nếu bỏ qua quá trình co rút (hoặc phồng ra) của vật liệu, giả định rằng $\rho_m = \text{hằng số}$ và $\vec{v}_m = \vec{0}$, phương trình trên có thể viết thành:

$$X \vec{v}_s = -D_{eff} \cdot \vec{\nabla} X \quad (2)$$

Dùng phương pháp cân bằng khối lượng, có thể thu được:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (D_{eff} \vec{\nabla} X) \quad (3)$$

Với t là thời gian trích ly.

Mặc dù hệ số khuếch tán D_{eff} có biến đổi đáng kể theo nhiệt độ và độ xốp, nhưng nó có thể được xem là hằng số khi giả thuyết rằng quá trình trích ly có sự đồng nhất về nhiệt độ và cấu trúc vật liệu. Bằng cách đánh giá các quá trình vật lý và thực hiện các thí nghiệm phù hợp, chúng ta có thể khẳng định giả thuyết này cho phép biểu diễn phương trình (3) theo định luật hai của Fick:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D_{\text{eff}} \nabla^2 X \quad (4)$$

Đối với một phương bán kính r bất kỳ nào đó, phương trình (4) trở thành:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{d^2 X}{dr^2} \quad (5)$$

Các lời giải của phương trình khuếch tán này phụ thuộc vào các điều kiện ban đầu và điều kiện biên. Trong đó, giải pháp của Crank (Crank J., 1975) dựa theo hình dạng hình học của các hạt hình cầu có thể được chấp nhận.

$$\frac{X - X_{\infty}}{X_0 - X_A - X_{\infty}} = \sum_1^{\infty} A_i e^{-q_i^2 \tau} \quad (6)$$

Trong đó:

- A_i và q_i là các hệ số Crank được xác định tùy thuộc vào hình dạng hình học của vật liệu trích ly.
- $\tau = D_{\text{eff}} \cdot t / dp^2$ là số Fick.
- dp là đường kính của hạt hình cầu (m).
- X , X_{∞} và X_A là lượng chất tan (dầu) trong khối hạt rắn (theo cơ sở khô) lần lượt ở các thời điểm t , $t \rightarrow \infty$ (chất tan không lấy ra được) và ở thời điểm bắt đầu quá trình khuếch tán.

Nếu sử dụng lượng chất tan (dầu) được trích ly, phương trình (6) có thể viết:

$$\frac{Y_{\infty} - Y}{Y_{\infty} - Y_A} = \sum_1^{\infty} A_i e^{-q_i^2 \tau} \quad (7)$$

Trong đó: Y , Y_{∞} và Y_A lần lượt là lượng chất tan trích ra được ở thời điểm t , $t \rightarrow \infty$ (sản lượng toàn bộ), và $t = 0$.

Bằng việc sử dụng các số liệu thí nghiệm của mô hình khuếch tán, trừ giá trị gần thời điểm bắt đầu quá trình ($t = 0$). Y_A được tính bằng phép nội suy (ở $t = 0$) từ mô hình khuếch tán này. Giá trị Y_A sẽ tương ứng với lượng chất tan có trên bề mặt của vật liệu và được trích ly (lấy ra) trong thời gian rất ngắn. Bằng việc thay đổi cấu trúc của hạt, tăng lỗ rỗng (độ xốp), phá vỡ màng vách tế bào,... những giá trị Y_{∞} và Y_A (starting accessibility) cũng như hệ số khuếch tán D_{eff} được xem là những thông số phản hồi chính của quá trình tác động đến cấu trúc hạt bởi công nghệ DIC.

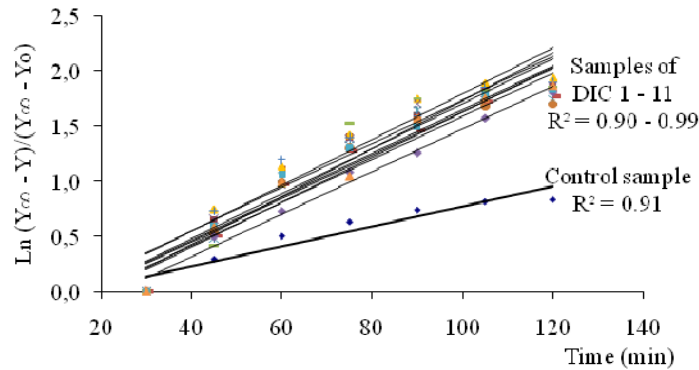
Khai triển phương trình (7), thu được phương trình dưới đây:

$$\frac{Y_{\infty} - Y}{Y_{\infty} - Y_A} = \frac{6}{\pi^2} e^{-\frac{\pi^2 D_{\text{eff}} t}{r^2}} + \frac{6}{4\pi^2} e^{-\frac{4\pi^2 D_{\text{eff}} t}{r^2}} + \frac{6}{9\pi^2} e^{-\frac{9\pi^2 D_{\text{eff}} t}{r^2}} + \dots \quad (8)$$

Với r là bán kính của hạt trích ly (m).

Có thể giới hạn về phải ở đại lượng đầu tiên và bỏ qua các đại lượng kế tiếp, phương trình (8) trở thành:

$$\frac{Y_{\infty}-Y}{Y_{\infty}-Y_A} = Ae^{-kt} \quad (9)$$



Hình 1: Biểu diễn logarit của quá trình trích ly dầu từ jatropha bằng dung môi hexane.

Lấy biểu diễn dạng logarit, phương trình (9) sẽ chuyển thành đường thẳng với độ dốc k (như hình 1), từ đó các thông số D_{eff} được xác định:

$$D_{eff} = \frac{r^2 k}{\pi^2} \quad (10)$$

Bảng 1: Kết quả thí nghiệm trích ly dầu bằng dung môi hexane từ hạt jatropha xử lý bởi công nghệ DIC và không xử lý (control) sau 2 giờ trích ly

Mẫu	Giải pháp Crank R^2	Sản lượng dầu		Hệ số khuếch tán		Lượng dầu ban đầu	
		Y_{∞} (g/g)	$\frac{Y_{\infty}}{Y_{\infty}^{control}}$ (%)	D_{eff} ($10^{-12} m^2 s^{-1}$)	$\frac{D_{eff}}{D_{eff}^{control}}$ (%)	Y_A (g/g)	$\frac{Y_A}{Y_{\infty}}$ (%)
DIC 1	0.915	0.515	112	5.44	225	0.470	91.30
DIC 2	0.908	0.506	110	5.62	232	0.459	90.78
DIC 3	0.919	0.504	110	5.52	228	0.459	91.12
DIC 4	0.903	0.506	110	5.32	220	0.465	92.04
DIC 5	0.908	0.511	111	5.13	212	0.473	92.58
DIC 6	0.900	0.505	110	5.36	221	0.462	91.51
DIC 7	0.939	0.501	109	5.29	218	0.459	91.60
DIC 8	0.901	0.493	107	5.90	244	0.444	90.08
DIC 9	0.986	0.495	108	5.21	215	0.448	90.50
DIC 10	0.935	0.491	107	5.36	221	0.448	91.29
DIC 11	0.952	0.492	107	5.50	227	0.444	90.28
Control	0.905	0.459	100	2.42	100	0.349	75.91

Số liệu thí nghiệm dùng cho mô hình toán học quá trình khuếch tán trên căn cứ qua các điểm thí nghiệm gần thời gian ban đầu $t = 0$. Chính vì thế, phép ngoại suy của mô hình toán thu được cho phép xác định được Y_A không bằng 0. Nghĩa là Y_A

biểu diễn cho lượng chất tan thu được nhanh chóng từ bề mặt vật liệu (hạt) khi tiếp xúc với dung môi, độc lập với quá trình khuếch tán bên trong vật liệu.

4 KẾT LUẬN

Nghiên cứu này đã chứng minh được tầm quan trọng của quá trình nghiền thành hạt nhỏ mịn, sự giãn nở của các hạt nhằm để tăng cường động học quá trình trích ly bằng dung môi. Một mô hình toán học cụ thể của việc trích ly bằng dung môi được xác định, và có thể sử dụng thích hợp cho việc tính toán quá trình trích ly từ hạt bị giãn nở do tác động của phương pháp tác động giảm áp suất tức thời (DIC). Thông thường, các điều kiện ngoại vi có thể cho phép sự đối lưu của dung môi, để đảm bảo quá trình trích chiết nhanh chóng ở thời điểm ban đầu trên bề mặt vật liệu. Ngay sau đó, giả định rằng quá trình trích ly được kiểm soát chỉ bằng quá trình khuếch tán và truyền khối bên trong vật liệu.

Mô hình toán học này có thể dùng để xác định các tác động lên cấu trúc hạt của công nghệ DIC trong nghiên cứu động học của quá trình trích ly, thông qua yếu tố sản lượng chất tan (dầu) thu được Y_{∞} , lượng chất tan thu được ở thời điểm bắt đầu Y_A (bởi sự đối lưu dung môi trên bề mặt vật liệu), và hiệu suất khuếch tán D_{eff} . Các giá trị của Y_{∞} , Y_A , và D_{eff} được xem xét như các kết quả đánh giá chủ yếu đặc trưng cho phương pháp xử lý DIC về mặt khả năng ứng dụng công nghệ này liên quan đến kỹ thuật trích ly bằng dung môi.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Allaf K., 1982. Transfer phenomena and industrial applications. Beirut: Lebanese University.
- Ben-Amor B., 2008. Maîtrise de l'aptitude technologique de la matière végétale dans les opération d'extraction de principes actifs; texturation par détente instantanée contrôlée DIC. PhD. Thesis, Université de La Rochelle, France.
- Besombes, C., 2008. Contribution à l'étude des phénomènes d'extraction hydro-thermo-mécanique d'herbes aromatiques: Applications généralisées. PhD. Thesis, Université de La Rochelle, France.
- Cuong, N.V., B. Colette, Allaf K., 2009. Impact de la texturation par détente instantanée contrôlée (DIC) sur la cinétique d'extraction d'huile de colza et de Jatropha. 1^{er} Colloque International Maîtrise de l'Energie & Applications des Energies Renouvelables (CIE'09), Tozeur-Tunisie.
- Crank, J., 1975. The mathematics of diffusion. Oxford University Press, Oxford.
- Espinoza-Pérez J.D., Vargas A., Robles-Olvera V.J., Rodríguez-Jimenes G.C., García-Alvarado M.A. 2007. Mathematical modeling of caffeine kinetic during solid-liquid extraction of coffee beans. Journal of Food Engineering, Vol. 81, No.1, pp. 72-78.
- Lucas Fiori, 2009. Supercritical extraction of sunflower seed oil: Experimental data and model validation. Journal of Supercritical Fluids, Vol.50, pp. 218-224.
- Marrone C., M. Poletto, E. Reverchon and A. Stassi, 1998. Almond oil extraction by supercritical CO₂: experiments and modelling. Chemical Engineering Science, Vol.53, No.21, pp. 3711-3718.