

Efectul presiunii asupra compoziției uleiului esențial de cimbru obținut prin extracție cu dioxid de carbon supercritic

MANUELA ZORCA, IOAN GĂINAR*, DANIELA BALA

Universitatea București, Facultatea de Chimie, Bdul Regina Elisabeta, Nr. 4-12, 030018, București, Romania

Savory essential oil was isolated by a supercritical fluid extraction using CO₂ in which the extraction was followed by a two-stage fractional separation. The effect of the extraction pressure in the range of 80 to 120 bar was analyzed in a series of experiments at 40°C. The collected extracts were analyzed by GC-MS and the relative composition of the savory essential oil was determined. The composition of supercritical extracts was compared with those obtained by hydrodistillation method. The process yield was measured at various extraction pressures.

Keywords: supercritical fluid extraction, essential oil, hydrodistillation

Între aplicațiile practice ale fluidelor supercritice o atenție deosebită este acordată extracției uleiurilor esențiale conținute în plante. Față de metodele tradiționale de extracție cu ajutorul solvenților organici sau prin antrenare cu vapori de apă, extracția cu fluide supercritice nu implică operații suplimentare pentru îndepărtarea urmelor de solvent ce pot afecta calitatea produsului.

Importanța practică a uleiurilor esențiale este dată de utilizarea lor în formularea unui număr mare de rețete de tratare a unor boli [1, 2].

În cazul extracției cu fluide supercritice și nu numai, proprietățile caracteristice ale extractului obținut din materiale vegetale vor diferi, într-o măsură importantă, de condițiile de extracție și separare alese în operarea instalației experimentale; astfel, odată cu creșterea presiunii crește densitatea CO₂ supercritic, fapt ce duce la creșterea solubilității componentelor mai puțin volatili din materialul preparat. Prin urmare, prin alegerea unor combinații potrivite ale temperaturii și presiunii de extracție, ca de altfel și a condițiilor de separare, este posibil să se optimizeze atât selectivitatea cât și viteza de extracție [3, 4].

Sunt cunoscute studii de extracție a uleiurilor esențiale cu fluide supercritice pentru un număr mare de materii vegetale (plante, legume și fructe). Câteva dintre acestea pot fi enumerate: ceapa, lămâia, Zataria multiflora, țelina, piper negru, coriandru, măceșe, busuioc, condimente, trandafir, pelin, coaji de portocală, ghimbir, oregano, cimbru, rozmarin, mentă, anason etc [5-25].

În lucrarea de față se raportează extracții din frunze și flori de cimbru (*Satureja Hortensis*), folosind atât metoda clasică (hidrodistilarea), cât și extracția cu dioxid de carbon supercritic. Obiectivul lucrării a fost evidențierea efectului presiunii folosite la extracție asupra compoziției uleiurilor obținute, precum și calculul randamentelor de extracție.

Partea experimentală

Extracția cu dioxid de carbon supercritic a uleiului esențial de cimbru (din flori și frunze) s-a efectuat într-o instalație experimentală a cărei descriere a fost prezentată în detaliu într-un alt studiu [25]. Extractorul, componenta de bază a instalației, este echipat cu două separatoare care operează în serie. Pentru fiecare operație de extracție s-au folosit 300 g de flori și frunze de cimbru, uscate și mărunțite.

Temperatura de lucru în toate determinările experimentale a fost 40°C. Debitul de dioxid de carbon folosit a fost de 1,5 kg/h, iar perioada de extracție a fost de 120 min. Extracțiile (notate SFE-1, SFE-2 și SFE-3) s-au efectuat la trei presiuni diferite: 80, 100 și 120 bar, corespunzând unui domeniu al densității CO₂ de 290-662 Kg/m³. Separarea fracționată, efectuată în două etape, s-a realizat fixând următoarele condiții: 100 bar și -5°C în primul separator și respectiv 15 bar și 0°C în al doilea separator. Aceste condiții au permis o fracționare eficientă a componentelor extrase. În primul separator au fost precipitate doar ceruri cuticulare, iar în al doilea s-a obținut un lichid limpede de culoare gălbuie. Analiza chimică a compușilor extrași s-a efectuat prin cromatografia de gaze asociată cu spectrometria de masă (GC-MS). Metoda de analiză GC-MS prezintă avantajul separării și identificării unui număr mare de compuși chimici chiar și în cazul când aceștia se găsesc în urme. Procedura analitică a fost descrisă într-o lucrare anterioară [25].

Separarea uleiurilor esențiale din cimbru (frunze și flori) prin hidrodistilare (HD) s-a efectuat cu aparatul Neo Clevenger conform normelor prevăzute de STAS 1631-79 și oficializate în Farmacopeea Română [26]. În acest caz s-au folosit 50 g cimbru și 750 cm³ apă, durata de extracție a fost de 180 minute, s-au extras 1,1702 g ulei.

Rezultate și discuții

Din punct de vedere chimic, uleiurile esențiale conțin: hidrocarburi (în special terpene), compuși oxigenați (alcooli, aldehide, cetone, acizi, eteri, esteri), compuși sulfurici (sulfoxizi, sulfizi) și respectiv compuși azotați (antraniat de metil) sau aromatici.

Compoziția procentuală a componentelor uleiurilor esențiale obținute atât prin hidrodistilare (HD) cât și folosind dioxid de carbon supercritic la diverse presiuni (SFE-1, SFE-2 și SFE-3) este prezentată în tabelul 1.

Procentele sunt evaluate din aria picurilor cromatogramelor obținute pentru probe din fiecare extract. Ca primă observație se constată că, în principiu, componenții extrași prin cele două metode sunt aceiași. Pentru componenții aflași în extract într-o cantitate mică, diferențele în compoziția procentuală sunt nesemnificative. Se remarcă totuși diferențe apreciable pentru componenții majoritari, care definesc de fapt calitatea extractului. De

* email: ioan_gainar@yahoo.com; Tel.: (+40) 0721067472

Tabelul 1
COMPOZIȚIA PROCENTUALĂ A ULEIULUI DE CIMBRU EXTRAS PRIN HIDRODISTILARE (HD) ^a I
EXTRACȚIE CU DIOXID DE CARBON SUPERCRITIC LA DIVERSE PRESIUNI (SFE-1, SFE-2 ^a I SFE-3)

Compus chimic	R _t ^a (min)	HD	SFE-1	SFE-2	SFE-3
Triciolen	4,39	0,17	0,15	ur ^b	0,29
α-Tuien	4,44	0,29	0,15	0,17	0,45
α-Pinen	4,51	9,87	9,06	8,25	8,65
Camfen	4,85	0,25	0,32	0,12	0,52
Δ ³ -Caren	5,15	0,06	-	0,09	0,18
Sabinen	5,25	0,58	0,40	0,31	0,73
β-Pinen	5,40	3,17	3,02	1,73	3,79
β-Mircen	5,63	2,35	2,45	1,83	2,60
α-Fellandren	5,85	0,21	0,13	0,13	0,68
p-Cimen	6,21	17,32	15,18	18,05	16,27
Limonen	6,40	4,05	3,81	3,12	4,09
1,8-Cineol	6,53	0,78	0,95	1,38	1,94
γ-Terpinen	6,88	1,71	1,70	0,23	2,82
cis-Linalol-oxid	7,00	0,29	0,13	0,09	0,10
trans-Linalol-oxid	7,25	0,08	ur	0,08	-
α-Terpinolen	7,31	0,10	-	ur	0,31
Linalol	7,83	2,27	3,93	3,54	2,15
Fencon	8,20	1,08	0,85	0,94	1,69
α-Tuion	8,40	0,75	0,52	0,50	0,36
Borneol	8,97	1,06	1,04	1,19	0,98
4-Terpineol	0,07	0,27	0,29	0,16	0,09
α-Terpineol	9,10	0,13	0,68	0,58	0,22
Nerol	9,70	0,92	1,05	1,15	0,84
Geraniol	10,01	1,23	1,18	1,08	1,05
Carvonă	10,12	2,59	3,88	4,45	3,68
Piperiton	10,28	0,73	0,31	0,42	0,30
Acetat de Linalil	10,33	1,87	1,89	1,15	1,30
Acetat de Bornil	10,51	0,75	0,30	0,28	0,34
Estragol	10,71	0,94	1,02	0,85	0,91
Carvacrol	10,99	34,07	36,51	40,12	31,88
Timol	11,13	3,64	2,77	3,05	3,26
α-Cubeben	11,47	0,78	0,26	0,26	0,06
Eugenol	11,77	1,05	1,25	0,88	1,29
α-Copaen	11,83	0,16	0,15	0,11	0,29
Acetat de Geranil	11,95	0,92	0,84	0,53	0,67
β-Bourbonen	12,11	0,38	0,37	0,28	0,20
β-Cariofilen	12,57	0,73	0,79	0,53	0,74
Aromadendren	12,64	0,71	0,70	0,52	0,93
α-Humulen	13,09	1,09	1,12	0,79	1,26
β-Bisabolen	13,74	-	ur	0,11	0,27
γ-Cadinen	13,82	0,05	ur	0,08	0,15
Calamenen	13,98	ur	0,13	0,09	0,18
Nerolidol	14,42	-	0,08	0,10	0,59
Cariofilen-oxid	14,70	0,34	0,29	0,31	0,74
Farnesol	15,04	0,21	0,35	0,37	0,16

^a R_t = timp de retenție (min)

^b ur = urme (<0.05%)

exemplu, carvacrolul obținut prin hidrodistilare reprezintă circa 85% din cantitatea obținută prin extracția cu CO₂ supercritic la 100 bar (SFE-2), carvona obținută prin HD reprezintă 58,2 % din cantitatea obținută prin SFE-2, iar conținutul de linalol obținut prin HD este 64,12% din cel obținut prin SFE-2. Observația de mai sus se impune întrucât compușii caracteristici ai uleiului esențial de cimbru sunt: p-cimenul, carvacrolul și timolul. Uleiul extras la 40°C și 100 bar (SFE-2) are un conținut mai mare de p-cimen și carvacrol comparativ cu cel obținut la 80 și 120 bar (SFE-1 and SFE-3) și un conținut mai scăzut de timol (fig. 1).

În ce privește monoterpenele oxigenate, considerate constituenții principali ai aromei celor mai multe uleiuri esențiale, în uleiul de cimbru obținut în condițiile de

extracție SFE-2, conținutul lor este de 15,56% în comparație cu 14,81% (în condițiile SFE-1) și respectiv 13,40% (în condițiile SFE-3). În ce privește conținutul de terpene hidrocarbonate (monoterpene și sesquiterpene) acesta a fost de 18,75% pentru SFE-2, comparativ cu 24,71% pentru SFE-1 și 29,19% pentru SFE-3 (fig. 2).

Comparând uleiurile extrase prin procesele SFE cu cel extras prin hidrodistilare se observă că uleiul HD este inferior din punct de vedere calitativ față de uleiurile obținute în urma extracției SFE, deoarece monoterpenele și sesquiterpenele oxigenate sunt extrase în concentrații minime (12,18% și respectiv 0,55%).

Eficacitatea procesului de extracție a uleiului esențial se exprimă în procente masice caracterizând raportul între masa uleiului extras (g) și masa materiei vegetale supusă

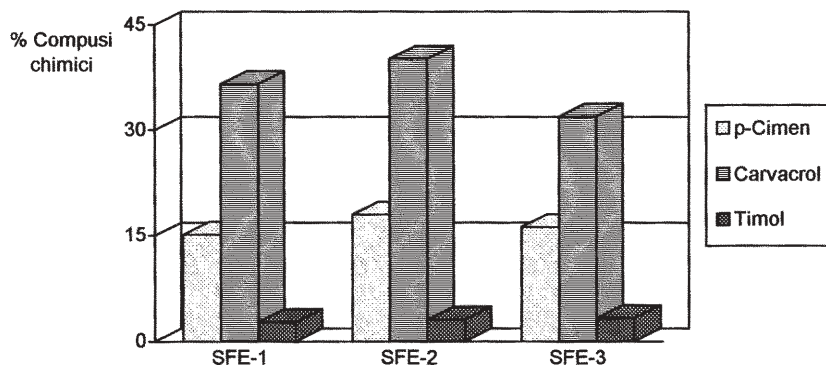


Fig. 1. Compuții caracteristici uleiului esențial de cimbru

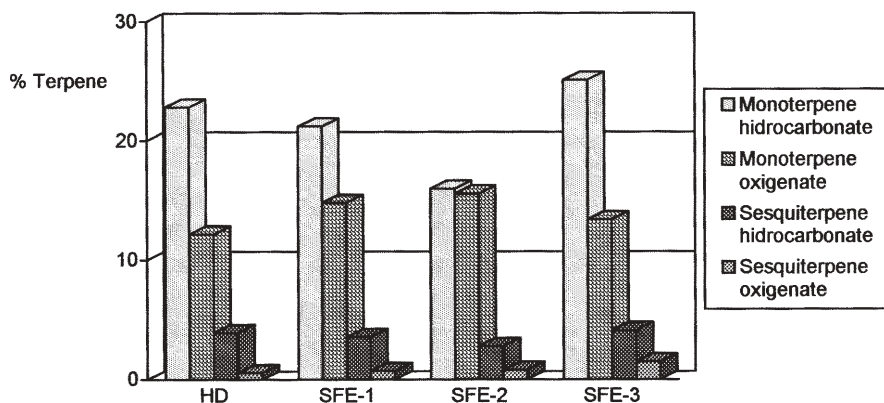


Fig. 2. Compoziția procentuală a terpenelor obținute prin hidrodistilare (HD) și extracție cu dioxid de carbon supercritic la diverse presiuni (SFE-1, SFE-2 și SFE-3)

Tabelul 2

MASA ULEIULUI EXTRAS ȘI RENDAMENTUL DE EXTRACȚIE LA DIVERSE PRESIUNI (SFE-1, SFE-2 și SFE-3)

Timp (min)	Masa ulei extras (g)			η (%)		
	SFE-1	SFE-2	SFE-3	SFE-1	SFE-2	SFE-3
15	1,9512	2,2473	2,2512	0,65	0,75	0,75
30	3,2334	2,9370	3,3864	1,07	0,98	1,13
60	4,3593	4,7418	5,1594	1,45	1,58	1,72
90	4,5537	5,0706	5,4060	1,52	1,69	1,80
120	4,6805	5,1762	5,5536	1,56	1,72	1,85

extracției (g). În urma procesului de extracție prin hidrodistilare s-a obținut randamentul 2,34%.

Pentru a urmări evoluția proceselor SFE din punct de vedere cantitativ s-a prelevat uleiul extras la intervale de timp prestabilite (15, 30, 60, 90 și 120 min) de la începerea extracțiilor. Cantitățile de ulei extras și eficacitățile corespunzătoare sunt prezentate în tabelul 2.

Eficacitățile obținute (1,56%, 1,72% și 1,85% în condițiile de extracție corespunzătoare SFE-1, SFE-2 și respectiv SFE-3) sunt influențate de variația presiunii de extracție. Se observă creșterea randamentului cu creșterea presiunii de extracție.

Concluzii

Principalul component al uleiului esențial de cimbru este carvacrolul. La 40°C și 100 bar (SFE-2) conținutul de carvacrol în extract este mai mare de 40%, mai mare decât cel obținut prin metoda tradițională de hidrodistilare (34,07%).

Modificarea presiunii de extracție influențează valoarea randamentului în uleiul extras, constatându-se că la operare izotermă (temperatură constantă de 40°C) acesta crește cu creșterea presiunii (80-120 bar). Valorile randamentelor procesului de extracție a uleiului esențial de cimbru sunt în concordanță cu randamentele maxime de proces (1-2%) raportate în literatură [1, 27-29].

Figurile 1 și 2 arată că și compoziția uleiului extras este influențată de presiunea de lucru a dioxidului de carbon supercritic.

Comparând rezultatele obținute se observă că procesul HD a decurs cu eficacitate mai mare (2,34%) decât

procesele SFE (1,56%, 1,72% și 1,85%), dar calitatea uleiului obținut prin hidrodistilare este inferioară, deoarece acesta conține un procent mai mic de compuși oxigenați (monoterpene și sesquiterpene oxigenate).

Bibliografie

1. TAINTER, D. R., GREINIS, A. T., Spices and Seasonings, VCH Publishers Inc., 1993, p. 24, 119
2. SHEABAR, F. Z., NEEAMAN, I., J. Am. Oil Chem. Soc., **65**, 1988, p. 990
3. LANG, Q., CHIEN, M. WAI, Supercritical fluid extraction in herbal and natural product studies – a practical review, Talanta, **53**, 2001, p. 771
4. GASPAR, F., SANTOS, R., KING, M. B., Ind. Eng. Chem. Res., **39**, 2000, p. 4603
5. SIMANDI, B., KISS, A. S., CZHKOR, B., DEAK, A., PRECHL, A., CSORDAS, A., SAWINSKY, J., J. Food Eng. **46**, 2000, p. 183
6. BENVENUTI, F., GIRONI, F., LAMBERTI, L., J. Supercrit. Fluids, **20**, 2001, p. 29
7. SOVOVA, H., STATEVA, R. P., GALUSHKO, A. A., J. Supercrit. Fluids, **20**, 2001, p. 113
8. EBRAHIMZADEH, H., YAMINI, Y., SEFIDKON, F., CHALOOSI, M., POURMORTAZAVI, S. M., Food Chemistry, In-press
9. PAPAMICHAIL, I., LOULI, V., MAGOULAS, K., J. Supercrit. Fluids, **18**, 2000, p. 213
10. FERREIRA, S. R. S., MEIRELES, M. A. A., J. Food Eng. **54**, 2002, p. 263
11. HOON T. Y., ONG, S. S., Supercritical fluid extraction of black pepper (Piper nigrum L.) oil, research project, 2001, Department of Chemical Engineering, University of Malaya.
12. ILLES, V., DAOUD, H. G., PERNECZKI, S., SZOKONYA, L., THEN, M., J. Supercrit. Fluids, **17**, 2000, p. 177
13. EGGERS, R., AMBROGI, A., VON SCHNITZLER, J., Brazilian J. of Chemical Engineering, **17**, 2000, p. 329

- 14.EHLERS, D., NGUYEN, T., QUIRIN, K.W., GERARD, D. Deutsche Lebensmittel-Rundschau, **97**, 2001, p. 245
 - 15.DIAZ-MAROTO, M.C., PEREZ-COELLO, M.S., CABEZUDO, M.D. J. of Chromatography A, **947**, 2002, p. 23
 - 16.REVERCHON, E., DELLA PORTA, G., J. Supercritical Fluids, **9**, 1996, p. 199
 - 17.SOVOVA, H., JEZ, J., BARTLOVA, M., ST'ASTOVA, J., J. Supercritical Fluids, **8**, 1995, p. 295
 - 18.ROY, B. C., GOTO, M., HIROSE, T., Ind. Eng. Chem. Res., **35**, 1996, p. 607
 - 19.ESQUIVEL, M. M., BERNARDO-GIL, M. G., J. Supercritical Fluids, **6**, 1993, p. 91
 - 20.GASPAR, F., SANTOS, R., KING, M. B., Ind. Eng. Chem. Res., **39**, 2000, p. 4603.
 - 21.REVERCHON, E., DELLA PORTA, G., GORGOLIONE, D., J. Flavour and Fragrance, **12**, 1997, p. 37
 - 22.GĂINAR, I., MOCAN, M., VÎLCU, R., Rev. Chim. (Bucuresti), **53**, nr. 1, 2002, p.78
 - 23.GĂINAR, I., VÎLCU, R., MOCAN, M., Rev. Roum. de Chim., **47**, 1-2, 2002, p. 29
 - 24.VÎLCU, R., MOCAN, M., GĂINAR I., Analele Univ. Bucure^oti-Chimie, XII, **I-II**, 2003, p. 297
 - 25.GĂINAR, I., VÎLCU, R., MOCAN, M., Analele Univ. Bucure^oti-Chimie, XI, **I**, 2002, p. 63
 26. *** Farmacopeea Română, Ediția a X-a, Ed. Medicală, Bucure^oti, 1993
 27. ESQUIVEL, M.M., RIBEIRO, M.A., BERNARDO-GIL, M.G. (1997) Supercritical extraction of savory oil, in Proceedings of the 4th Italian Conference on Supercritical Fluids and their Application, Reverchon, E. (Ed.), Capri, p. 169
 - 28.DEIGHTON, N., GLIDEWELL, S.M., DEANS, G. (1993) J. Sci. Food Agric., 45, p. 1
 - 29.HAWTHORNE, S.B., RIEKKOLA, M.L., SERENIUS, K., HOLM, Y., HILTUNEN, R., HARTONEN, K. (1993) J. Chromatogr., 634, p. 297
-
- Intrat în redacție: 11.12.2006

