

## KARAKTERIZIMI SIPËRFAQËSOR I BIMËVE MJEKËSORE PAS EKSTRAKTIMIT ME CO<sub>2</sub> NËNKRITIK

TARAJ K., ANDONI A., DAMA A.

Universiteti i Tiranës, Fakulteti i Shkencave të Natyrës, Departamenti i Kimisë  
Albanian University, Fakulteti i Shkencave Mjekësore, Departamenti i Farmacisë

e-mail: [krenaida.taraj@fshn.edu.al](mailto:krenaida.taraj@fshn.edu.al)

### Përmbledhje

Bimët aromatike mjekësore dhe ekstraktet e tyre janë mjaft të kërkuara në tregun Europian dhe Botëror. Ato janë burim esencash me një përbërje të larmishme të substancave kimike, që lidhen ngushtë me aplikimin e tyre në shumë fusha të industrisë, farmacisë dhe kozmetikës. Përveç kësaj, bimët mjekësore konsiderohen trupat të ngurtë porozë me një interes të veçantë në studimin shkencor të fenomeneve sipërfaqësore që ndodhin në to. Karakterizimi sipërfaqësor i materialeve porozë nënkupton përcaktimin e sipërfaqes specifike, vëllimit të përgjithshëm të poreve, shpërndarjes së poreve sipas rrezes ose madhësisë të tjera kryesisht me natyrë fizike. Një nga metodat e karakterizimit të sipërfaqes është adsorbimi i gazit N<sub>2</sub> në sipërfaqen e tyre në 77 K. Dioksidi i karbonit i lëngshëm përdoret për ekstraktimin e substancave aromatike nga bimët. Në gjendjen nënkritike, CO<sub>2</sub> i lëngshëm sillet si një tretës jo polar dhe selektiv. Në këtë studim me anë të ekstraktimit me CO<sub>2</sub> nënkritik (31 °C dhe 65 bar) u arrit formimi i hapësirave të reja (poreve) tek bima aromatike mjekësore Lule Balsami (*Hypericum perforatum*) e marrë në studim. Nëpërmjet metodës së adsorbimit të azotit në 77 K u arrit në konkluzionin se kemi rritje të sipërfaqes specifike dhe vëllimit të përgjithshëm të poreve pas ekstraktimit me CO<sub>2</sub> të lëngët.

### Abstract

Aromatic medicinal plants and their extracts are widely spread all over European and World Trade. They are sources of essential oil extracts. The latter consist of different chemical substances with high interest in different fields of industry, pharmacology and cosmetic. In addition, medical plants are considered as solid porous materials with high interest also in the science of surface phenomena. Surface characterization of porous materials deals with the determination of specific surface, accumulative volume of pores, and the distribution of pores according to their range or other physical measurements. The characterization method used in this study is the nitrogen gas adsorption on the plant surface in 77 K. Liquid CO<sub>2</sub> is used for the extraction of aromatic substances from different kind of plants. In subcritical conditions, liquid CO<sub>2</sub> is a non polar and selective solvent. In this study, subcritical CO<sub>2</sub> extraction (31 °C and 50 – 70 bar) gave rise to the formation of new pores of aromatic medicinal plant Balsami (*Hypericum perforatum*). N<sub>2</sub> gas adsorption method in 77 K concluded that specific surface and accumulative volume is increased after the CO<sub>2</sub> liquid extraction of this plant.

**Fjalëkyçe:** Karakterizim sipërfaqësor, ekstraktim me CO<sub>2</sub> të lëngët nënkritik, adsorbim i gazit N<sub>2</sub> mbi sipërfaqen e bimëve në 77 K.

## Hyrje

Ekstraktimi me tretës i bimëve është teknika më e përdorur dhe ekonomikisht më e rëndësishme për ekstraktimin e komponimeve natyrore nga materialet bimore të vlefshme në aplikimet komerciale si në industrinë ushqimore, farmaceutike dhe kozmetike (Wang & Weller, 2006). Ekstraktimi me tretës është konsideruar si një proces difuzioni në gjendje të lëngët, i lëndës së tretur që transferohet nga sipërfaqja dhe madje edhe nga brenda grimcave të ngurta. Mekanizmi kryesor i transportit brenda grimcave të materialeve bimore është difuzioni molekular, i cili ndodh brenda kapilarëve të vegjël të saj dhe poreve. Transferimi i lëndës së tretur nga brenda grimcave të ngurta do të varet nga vetitë e tretësit të përdorur dhe ndoshta do të ndryshojnë porozitetin e materialit bimor të ngurtë.

Bimët aromatike mjekësore janë pjesë e rëndësishme përbërëse e biodiversitetit të vendit tonë (Paparisto & Qosja, 1976). Një ndër drejtimet studimore shkencore është dhe përfitimi i esencave nga bimët mjekësore duke përdorur metodën me efektivitet të ekstraktimit me CO<sub>2</sub> të lëngët (Jenings, 1980). Qëllimi i këtij studimi është karakterizimi sipërfaqësor i bimëve para dhe pas ekstraktimit me CO<sub>2</sub> të lëngët nënkritik me metodën e adsorbimit të gazit azot në sipërfaqen e bimëve në 77 K. Në kushtet normale të punës (temperaturë 31°C, presion 65 bar) CO<sub>2</sub> është një tretës selektiv që tret kryesisht komponentët jo polar dhe pak polar me peshë molekulare mbi 400. Karakterizimi i sipërfaqes së bimëve me anë të adsorbimit me gazin azot përcaktohet nëpërmjet izotermës së adsorbimit dhe desorbimit duke përdorur azotin në temperaturën e vlimit të azotit të lëngët (-196 °C ose 77 K) dhe në presione 0 deri në 1 atm (Brunauer., *et.al*, 1938). Për përcaktimin e sipërfaqes specifike bëhet përpunimi i matjeve të izotermës së adsorbimit të Brunauer, Emmett, dhe Teller (BET) (Brunauer., *et.al*, 1938).

## Materiali dhe metodat

Lulja e Balsamit është një bimë barishtore, shumëvjeçare. Lulet që dalin në trajtë tufash në majë të kërcëjve, kanë ngjyrë të verdhë në të artë dhe me pika të zeza në të murrme nga ana e jashtme. Vaji mjekësor i saj përdoret kundër ulçerës të stomakut dhe të duodenit, si dhe për përdorim të jashtëm si anti-inflamator dhe qetësues për mjekimin e djegieve të shkaktuara nga dielli. Bima thahet për 24 orë në termostat në temperaturën 20 °C deri në peshë konstante. Më pas bëhet bluarja dhe sitja në një sitë me diametër 560µm ose 0.56mm.

**Figurë 1.** Pamje e lules së Balsamit

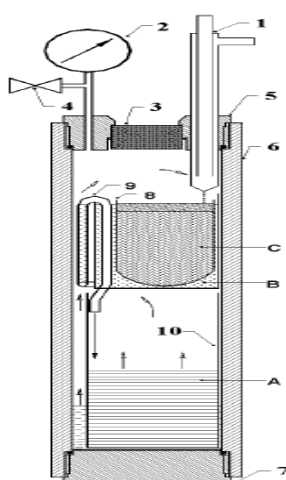


### Ekstraktimi me CO<sub>2</sub> të lëngët

Ekstraktim me CO<sub>2</sub> të lëngët është bërë në një autoklave të tipit Jennings (Jenings, 1980), e treguar në mënyrë skematike në figurën 2. Disa modifikime në ndërtimin e autoklavës së përdorur në këtë studim të kryera nga Lentz (Lentz,1988), konsistojnë në mundësimin e kontrollit vizual të aparatit Soxhlet brenda tij, nëpërmjet një dritare të vogël qelqi në pjesën e sipërme e saj. Autoklavë e njëjtë ose shumë e ngjashme me të është përdorur edhe në botime të tjera (Cho, 2001; Naik, *et.al*, 1989). Ekstraktimi me CO<sub>2</sub> të lëngët është kryer në kushtet e ekuilibrit lëng-avull, ku presioni është 63-65 bar. Aparati Soxhlet brenda autoklavës është ndërtuar nga dy pjesë qelqi: pjesa e sipërme përdoret për të mbajtur materialin bimor dhe është e pajisur me një sifon për të hequr periodikisht CO<sub>2</sub> e lëngshëm nga bima dhe pjesa e dytë është një beker, që përdoret si rezervuar për mbledhjen e ekstraktit dhe avullimit të CO<sub>2</sub> të lëngshëm. Proçesi i ekstraktimit supozohet të ndodhë në pesë stadi:

- 1-difuzioni i lëndës ekstraktuese drejt sipërfaqes së grimcave të materialit bimor,
- 2- absorbimi i lëndës ekstraktuese nga grimcat e materialit bimor,
- 3- tretja e esencës vajore (lënda që ekstraktohet), në tretës (lënda ekstraktuese),
- 4- difuzioni i tretësirës të formuar, nga brendësia në sipërfaqe të grimcave,
- 5- largimi me difuzion i tretësirës nga sipërfaqja e grimcave në brendësi të tretësit.

Pjesët e autoklavës tregohen në figurën 2 dhe shpjegohen me numra dhe shkronja.



**Figurë 2.** Paraqitja skematike e autoklavës për ekstraktim

1. Ftohës, 2. Manometër, 3. Dritare, 4. Rubinet, 5. O-ring, 6. Trupi i autoklavës, 7. Kapaku i poshtëm, 8. Gëzhoja, 9. Gota me sifon, 10. Gota për mbledhjen e ekstraktit, A. Lëngu- Gazi ekstraktues CO<sub>2</sub>, B. Ekstrakti, C. Tretësira e ekstraktit, D. Materiali për ekstraktim

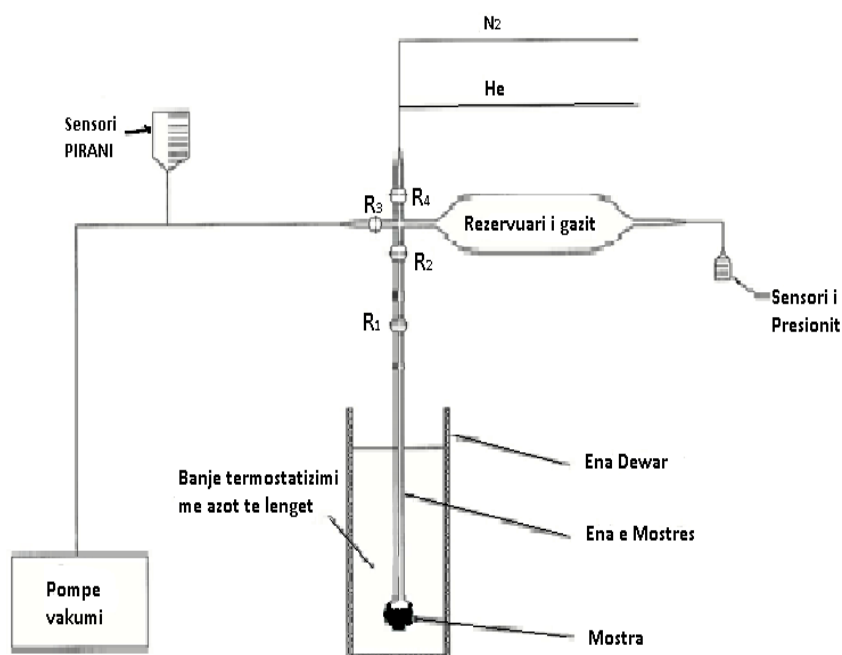
CO<sub>2</sub> është afër gjendjes së tij kritike ( $T_{\text{kritike}} = 31.1 \text{ }^{\circ}\text{C}$  dhe  $P_{\text{kritik}} = 65 \text{ bar}$ ), por ende në kushtet e ekuilibrit lëng-avull dhe për këtë arsye është i mundur një ekstraktim sipas parimit Soxhlet. Në mënyrë që brenda të krijohet një gradient temperature, pjesa e poshtme e autoklavës zhytet në një banjë me ujë në  $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$  dhe gishti ftohës lidhet me një banjë ftohëse me etilen glikol në  $15 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Rrjedhimisht, CO<sub>2</sub> i lëngshëm avullohet nga thellësia e autoklavës dhe kondensohet në gishtin ftohës, duke rënë më pas në materialin bimor. Ekstraktimi kryhet për katër orë. Në fund, pasi CO<sub>2</sub> lirohet ngadalë jashtë autoklavës, rezervuari i peshuar më parë bosh peshohet edhe me ekstrakt, kështu që llogaritet sasia e ekstraktit dhe rendimentit pas ekstraktimit.

### **Teknika e matjes vëllimetrike të adsorbimit të gazit N<sub>2</sub> mbi sipërfaqe në 77 K**

Në figurën 3 është paraqitur në mënyrë skematike aparatura e përdorur për matjen e adsorbimit të gazeve. Përcaktimi i sipërfaqes specifike, vëllimit të përgjithshëm të poreve dhe shpërndarjes së poreve sipas madhësisë u krye nëpërmjet matjes së adsorbimit dhe desorbimit të N<sub>2</sub> në 77 K, në një aparat të prodhuesit Carlo Erba, Model Sorptomatic 1900. Përcaktimi i sipërfaqes specifike u krye duke u bazuar në matjet e adsorbimit të azotit në intervalin  $0.05 < P/P_0 < 0.3$  dhe duke përdorur ekuacionin e linearizuar BET (Brunauer., *et.al*, 1938). Përcaktimi i vëllimit të përgjithshëm të poreve u bë duke marrë si të tillë vëllimin maksimal të azotit të lëngët në 77 K që është adsorbuar mbi mostër.

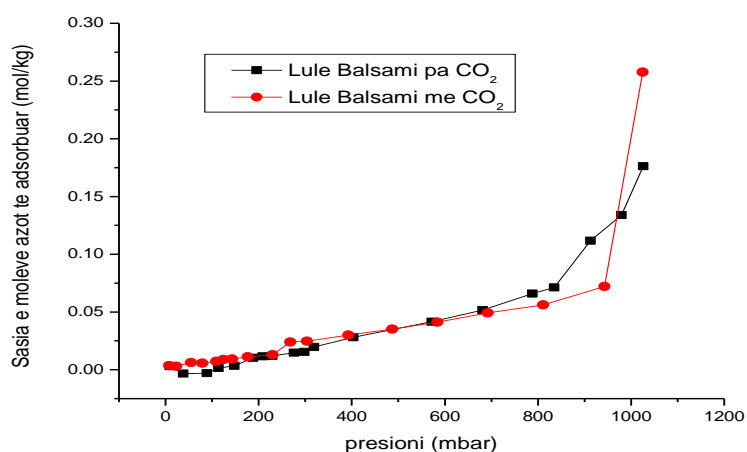
Shpërndarja e poreve sipas madhësisë u përcaktua nga kurba e desorbimit të N<sub>2</sub>, duke përdorur ekuacionin e Kelvinit. Presioni matet nëpërmjet një sensori diferencial i firmës „Greisinger“ me saktësi 100 Pa. Rubineti i qelqit R<sub>1</sub> shërben për mbylljen e enës së mostrës gjatë peshimit të saj nën vakum. Nëpërmjet rubinetit R<sub>4</sub> komandohet hyrja e azotit ose e heliumit në rastin e përcaktimit të vëllimit të mostrës, ndërsa nëpërmjet rubinetit R<sub>3</sub> kryhet evakuimi i aparaturës. Evakuimi i aparaturës kryhet me një pompë vakumi i firmës „Edwards“. Vakumi që arrihet nga pompa matet me një sensor të llojit PIRANI me interval të matjes 0,1 – 1000 Pa (Sing, 1970).



Figurë 3. Paraqitja skematike e aparaturës së adsorbimit të gazeve

### Rezultatet dhe përfundime

Në grafikun 1 jepet varësia e numrit të moleve të azotit të adsorbuar (mol/kg) nga presioni (mbar) i ushtruar mbi sipërfaqen e bimës, para dhe pas ekstraktimit me  $\text{CO}_2$  të lëngët. Nga grafiku vihet re se sasia më e madhe e azotit të adsorbuar mbi sipërfaqen e bimës në 77 K, arrihet në rastin e lules së Balsamit të ekstraktuar me  $\text{CO}_2$  të lëngët.

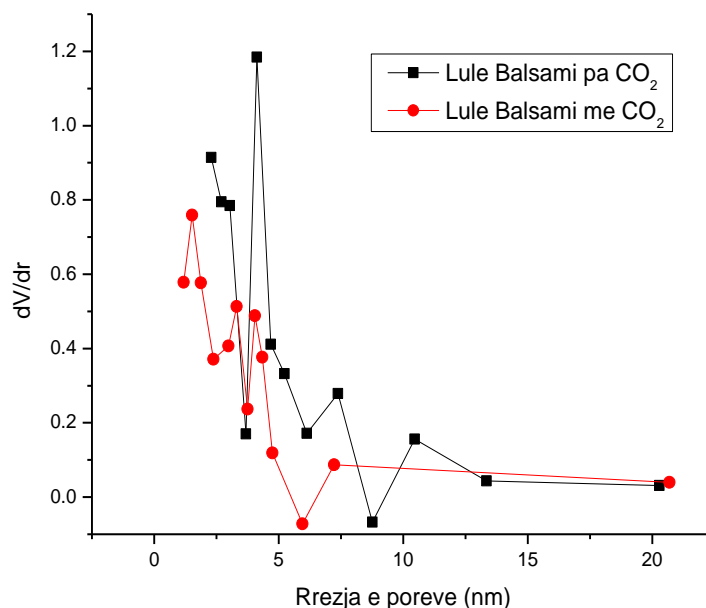


Grafiku 1: Varesia e sasisë së moleve azot të adsorbuar nga presioni për Lulen e Balsamit para dhe pas ekstraktimit me  $\text{CO}_2$

Në zonën e presioneve të ulët nga 0 deri 200 mbar ndodh adsorbimi mbi sipërfaqen e jashtme të grimcave dhe mbi sipërfaqen e mikroporeve (me diametër 0 – 2 nm). Në presione më të larta nga 200 mbar deri 950 mbar ndodh adsorbimi i shtresës së dytë dhe të tretë, i shoqëruar me kondensimin e N<sub>2</sub> në mezopore (4 – 40 nm). Në fund, në presione më të larta se 950 mbar, kryhet kondensimi në makroporet (> 40 nm).

**Sipërfaqja specifike:** Sipërfaqet specifike janë përcaktuar duke përdorur ekuacionin e përdorur në teorinë BET mbi adsorbimin e gazeve (Brunauer *et.al*, 1938). Vlera e sipërfaqes specifike për lulen e Balsamit të pa ekstraktuar është 0.17 m<sup>2</sup>/g. Sipërfaqja specifike e lules së Balsamit rritet pas ekstraktimit me CO<sub>2</sub> të lëngët dhe arrin në vlerën 2.7 m<sup>2</sup>/g.

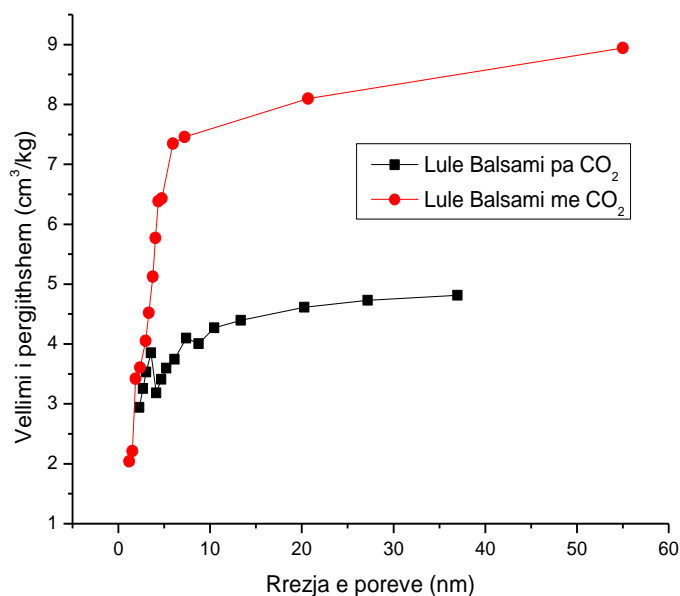
**Shpërndarja diferenciale:** Në grafikun 2 jepet varësia e shpërndarjes diferenciale dV/dr nga rrezja e poreve në (nm) për lulen e Balsamit para dhe pas ekstraktimit me CO<sub>2</sub> të lëngët.



Grafiku 2: Varesia e dV/dr nga rrezja e poreve (nm) per Lulen e Balsamit para dhe pas ekstraktimit me CO<sub>2</sub>

Ky grafik ndërtohet me të dhënat e kurbës së desorbimit. Vihet re se para dhe pas procesit të ekstraktimit me CO<sub>2</sub> të lëngët të lules së Balsamit kemi pothuajse të njëjtat pore. Pjesa më e madhe e poreve janë mikropore me rreze nga 1.5 – 2 nm, por ka edhe mezopore 4.5 – 10 nm.

**Shpërndarja integrale:** Në grafikun 3 jepet varësia e vëllimit të përgjithshëm të poreve ( $\text{cm}^3/\text{kg}$ ) nga rrezja e poreve (nm) të lules së Balsamit para dhe pas ekstraktimit me  $\text{CO}_2$  të lëngët. Ky grafik ndërtohet nga të dhënat e marra nga kurba e adsorbimit. Në lulen e Balsamit të pa ekstraktuar vëllimi i përgjithshëm i poreve është  $4.5 \text{ cm}^3/\text{kg}$ , kurse tek lulja e Balsamit e ekstraktuar me  $\text{CO}_2$  vëllimi i përgjithshëm i poreve rritet dhe arrin në vlerën  $8.9 \text{ cm}^3/\text{kg}$ .



Grafiku 3: Varesia e vëllimit të përgjithshëm nga rrezja e poreve për Lulen e Balsamit para dhe pas ekstraktimit me  $\text{CO}_2$

### Përfundime

Vihet re se pas procesit të ekstraktimit me  $\text{CO}_2$  nën kritik janë krijuar hapësira të reja (mikro dhe mezopore) brenda grimcave të ngurta bimore të lules së Balsamit. Ekstraktimi me tretës ndodh nga brendësia e materialit bimor të ngurtë poroz dhe nga sipërfaqja e grimcave.

Sasia e azotit të adsorbuar e matur sipas metodës së adsorbimit të azotit në 77 K mbi sipërfaqen e lules së Balsamit, është më e madhe në rastin e ekstraktimit me  $\text{CO}_2$  sesa në rastin e lules së Balsamit të pa ekstraktuar.

Sipërfaqja specifike e llogaritur sipas ekuacionit të linarizuar BET rritet pas procesit të ekstraktimit me  $\text{CO}_2$ .

Nga të dhënat e kurbës së desorbimit dhe ndërtimit të shpërndarjes diferenciale të poreve, vihet re se poret më të shpeshta pas ekstraktimit me  $\text{CO}_2$  janë mikro dhe mezoporet.

Gjithashtu nga shpërndarja e kurbës integrale vihet re se edhe vëllimi i përgjithshëm i poreve rritet pas procesit të ekstraktimit të lules së Balsamit me CO<sub>2</sub> të lëngët.

**Literatura**

Wang L., Weller C.L. (2006): Trends Food Sci. Tech., Vol. 17; 300

Paparisto K., Qosja XH. (1976): Bul. Shkencave të Natyrës, Universiteti i Tiranës, Vol. 30 (5, 2); 95

Jenings W.G., (1980): High pressure Soxhlet extractor, US Patent 4265860

S. Brunauer., P.H. Emmett., E. Teller., (1938): J. Amer. Chem Soc. 60, 309-319

Lentz H., (1988): Vorrichtung zur Extraktion durch Flüssigkeiten unter hohen Dampfdrücken, G. Patent, 88108074

Cho I.H., (2001): Dissertation, University of Siegen, Germany

Naik S.N., Lentz H., Maheshwari R.C., (1989): Fluid Phase Equilibria, Vol. 49, 115

Sing K.S.W. In (1970): Surface Area Determination (D.H. Everett and R.H Ottewill, eds) Butterworths London; 15