



## ТЕРМОДИНАМИЧНИ ПАРАМЕТРИ НА ВОДНИ ЕКСТРАКТИ ОТ ШИПКА

Ира Танева

**Резюме:** Изчислени са термодинамичните параметри – енергия на Гибс, ентропия и енталпия на процеса екстракция, при получаване на водна екстракти от шипка при различен хидромодул. Въз основа на направените изчисления са построени графични зависимости отразяващи изменението на термодинамичните параметри при различните технологични режими.

**Ключови думи:** термодинамичните параметри, екстракция, енергия на Гибс, ентропия и енталпия

### 1. Въведение

Обикновената шипка (*Rosa canina*) е вид диворастваща роза, многогодишен бодлив храст, който достига до височина 2-5 метра. Плодовете на шипката са богати на биологично-активни вещества (БАВ), като: витамини (С, В, Р, РР, Е, К), флавоноиди, каротени, въглехидрати (моно- и олигозахариди), липиди, органични киселини (винена, лимонена), микро- и макроелементи и др.

Заместването на плодове от шипка с техни обогатени екстракти при производството на храни има редица предимства. Екстрактите са богати на биологично активни вещества; лесно се стандартизират, съхраняват, транспортират, дозират и са по-икономични при влагането им в хранителни продукти.

За изучаване на процеса екстракция

## THERMODYNAMIC PARAMETERS OF AQUEOUS EXTRACTS FROM BRIAR

Ira Taneva

**Abstract:** The thermodynamic parameters Gibbs energy, entropy and enthalpy were calculated for the process of extraction – preparation of aqueous extracts from briar at different hydromodulus. Based on these calculations, the graphical dependencies showing the change of the thermodynamic parameters at the different technological regimes were drawn.

**Keywords:** thermodynamic parameters, extraction, Gibbs energy, entropy, enthalpy

### 1. Introduction

Common briar (*Rosa canina*) is wild rose species, deciduous thorny shrub reaching 2-5 m height. Briar fruits are rich in biologically active substances (BAS), e.g. vitamins (C, P, B, PP, E, K), flavonoids, carotenes, carbohydrates (mono- and oligo saccharides), lipids, organic acids (tartaric, citric), micro- and macroelements, etc.

Substitution of briar fruits with their enriched extracts by the production of foods has a number of advantages. The extracts are rich in biologically active substances, they can be easily standardized, stored, transported, dosed and all this makes them more lucrative when used in nutritious products.

при получаване на водни екстракти от плодове на шипка, са определени термодинамичните параметри (енергия на Гибс, ентропия и енталпия).

Енергията на Гибс е критерий за определяне посоката на процесите, тяхното равновесие, както и свойството което показва максималната работа, която може да се извърши от една система [1, 3].

Ентропия съгласно молекуло-кинетичната теория е мярка за неподредеността на телата и системите. За да се изследва дали един процес е възможен или не, е необходим математичен израз на втория закон на термодинамиката, който се дава с параметъра ентропия [2, 4].

Изследванията за протичане на подобни процеси при екстракция на растителни суровини са доста оскъдни и трудно могат да се приложат за етеричномаслените и лечебни растения [6,7,8, 10, 11, 12,13].

За течните екстракти от шипка липсва информация относно спецификата на процеса, но е ясно, че изборът на подходящи технологични параметри влияе върху съдържанието на биологично-активните вещества в получаваните екстракти, което определя и насоките на приложението им.

**Цел** на настоящата работа е да се определят термодинамичните параметри на водни екстракти от плодове на шипка, получени при различни хидромодули и температура.

## 2. Материал и методи

За провеждане на изследванията са използвани плодовете от диворастяща шипка (*Rosa canina*) от района на гр. Кюстендил, реколта 2012 год.

For the examination of the process of extraction to obtain aqueous extracts of briar fruits, the thermodynamic parameters (Gibbs energy, entropy, and enthalpy) were determined.

Gibbs energy is a criterion used to determine the direction of the processes, their equilibrium, as well as the property showing the maximum amount of non-expansion work which can be done by a thermodynamically isolated system [1, 3].

According to the kinetic molecular theory, entropy is the measure of the disorder of systems. To study whether a process is possible or not, the mathematical expression of the second law of thermodynamics which defines the entropy will be necessary. [2, 4].

Studies on the course of such processes of extraction from plants are quite scarce and can hardly be applied for essential oil plants and herbs [6, 7, 8, 10, 11, 12,13].

No information about the specifics of the process of briar extraction was found in the available literature but, obviously, the choice of proper technological parameters has certain effect on the content of biologically active substances in the extracts obtained which determines the fields of its application..

**The aim** of the present work is to determine the thermodynamic parameters of aqueous extracts from briar fruit obtained at different hydromoduli and temperature.

## 2. Materials and methods

Fruits of wild briar (*Rosa canina*) picked in the region of the town of Kyustendil in 2012 were used for the

Течните екстракти са получени след смилане на плодовете и екстрахиране с вода при различна температура - 20, 40, 60°C и два хидромодула -1:12 и 1:20.

Получените екстракти са окачествени по съдържание на дъбилни вещества и за тях са изчислени коефициентите на молекулна дифузия [5].

Коефициентът на молекулна дифузия на дъбилните вещества е определен при следните параметри на екстракцията: съотношение суровина: разтворител = 1:12 и 1:20, продължителност 1 h, като през интервал от 10 min полученият екстракт се отделя чрез филтруване, а суровината се екстрахира с нова порция чист разтворител.

Въз основа на коефициентите на молекулна дифузия са направени изчисленията за термодинамичните параметри: енергия на Гибс, ентропия и енталпия на получените течни екстракти [9].

\* Свободната енергия на

$$\Delta G = -R.T. \ln K, J / mol$$

\* Ентропия

$$\Delta S = \frac{(E_{акт.} + \Delta G)}{T}, J/mol.K$$

\* Ентропия

$$\Delta H = \Delta G + T.\Delta S, J/mol$$

където:  $\Delta G$  - свободна енергия на Гибс, J/mol;

R – универсална газова константа, J/K.mol;

T – абсолютна температура, K;

K – равновесна константа на процеса

Данните, представени на фигурите, са обработени с програма Microcal Origin на Micro Soft.

experiments.

The aqueous extracts were obtained by grinding the fruits and extraction with water at different temperatures – 20, 40, 60°C and at two hydromoduli – 1:12 и 1:20.

The extracts obtained were characterized by the content of tannic substances and the coefficients of molecular diffusion were calculated for them. [5].

The coefficients of molecular diffusion of the tannic substances was determined under the following extraction parameters: ratio raw material to solvent = 1:12 and 1:20, duration 1 h while the extract was filtered of at 10 min intervals and the raw material was extracted with a fresh portion of pure solvent.

On the basis of the coefficients of molecular diffusion obtained, the thermodynamic properties Gibbs energy, entropy and enthalpy of the aqueous extracts prepared were calculated [9].

\* Gibbs free energy

\* Entropy

\* Entropy

(5)

where:  $\Delta G$  – free energy of Gibbs, J/mol;

R – universal gas constant, J/K.mol;

T – absolute temperature, K;

K – equilibrium constant of the process.

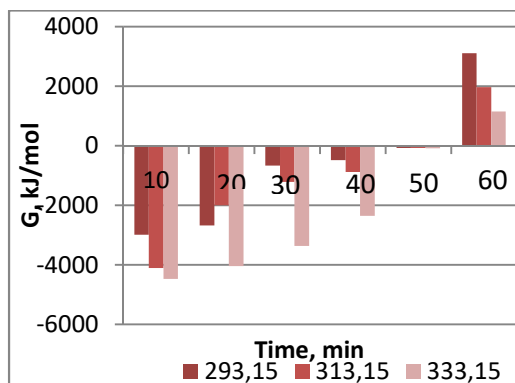
The data illustrated in the figures were processed using Microcal Origin software.

### 3. Резултати и обсъждане

На фигури 1 и 2 са представени стойностите на енергията на Гибс на водни екстракти от шипка при два хидромодула 1:12 и 1:20. Данните показват, че при постоянно налягане и температура провеждането на процеса е термодинамично възможно. За температури 20, 40 и 60°C и продължителност на 10 min стойността на енергията на Гибс е най-ниска, т.е. процесът протича спонтанно и е най-ефективен.

При анализа на получените резултати се отчита, че при хидромодул 1:20 (фиг. 2) стойностите на Гибс са по-ниски и в по-голяма степен отрицателни, отколкото при хидромодул 1:12 (фиг.1) за температури – 20 и 40°C (изключение има при продължителност 60 min). Това се обяснява с влиянието на хидромодула и вида на разтворителя върху процеса екстракция.

Получените отрицателни стойности на енергията на Гибс потвърждават, че процесът е термодинамично възможен и протича спонтанно.



**Фиг. 1. Стойности енергията на Гибс (G) на водни екстракти от шипка при хидромодул 1 : 12**

*Fig.1. Values of Gibbs energy (G) of briar aqueous extracts at hydromodule 1:12*

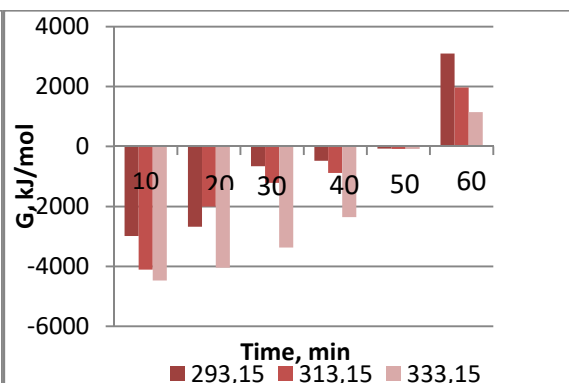
Стойностите за ентропията при различните технологични параметри са представени на фигури 3 и 4. От данните

### 3. Results and discussion

Figs.1 and 2 show the values of Gibbs energy of briar aqueous extracts at two hydromoduli: 1:12 and 1:20. The data indicated that the process is thermodynamically possible at constant pressure and temperature. At temperatures 20, 40 and 60°C and duration of 10 min, the value of Gibbs energy was the lowest so the process was spontaneous and most effective.

The analysis of the results obtained showed that the values of Gibbs energy at hydromodule 1:20 (Fig.2) were lower and more negative than these for hydromodule 1:12 (Fig.1) at temperatures of 20 and 40 oC (the only exception was observed at duration of 60 min). This is explained with the influence of the hydromodule and the solvent type on the process of extraction.

The negative values of the Gibbs energy obtained confirmed that the process is possible and occurs spontaneously.



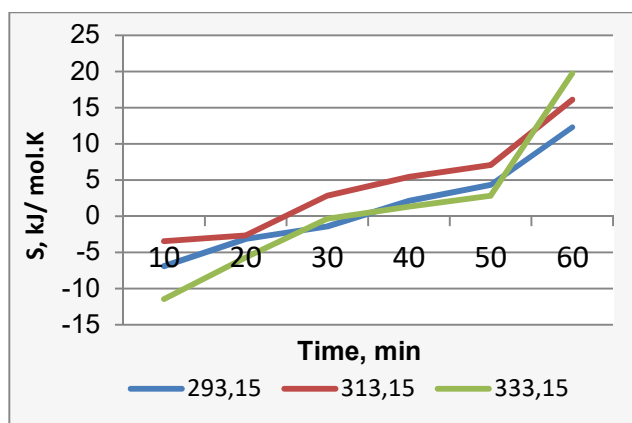
**Fig. 2. Стойности енергията на Гибс (G) на водни екстракти от шипка при хидромодул 1 : 20**

*Fig.2. Values of Gibbs energy (G) of briar aqueous extracts at hydromodule 1:20*

The values of the entropy obtained at different technological parameters are presented in Figs.3 and 4. It can

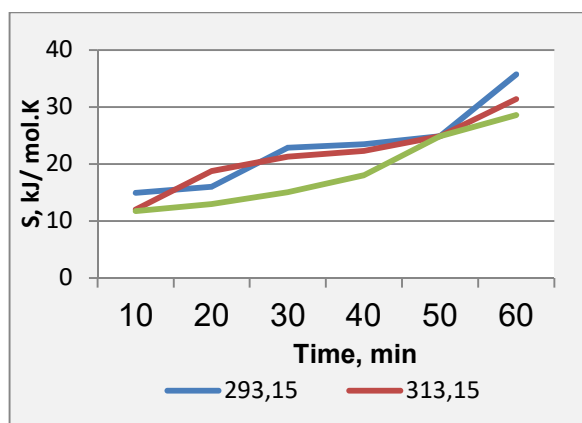
е видно, че с увеличаване на хидромодула на водните екстракти, стойностите на ентропията нарастват. Това се обяснява с връзката между енергията на Гибс и ентропията. В една система енергията на Гибс се отъждествява с работата извършвана от нея. От втория закон на термодинамиката е известно, че когато работата извършвана от една система е най-висока, ентропията се стреми към максимум. Получените данни не се различават от зависимостта, установена при други етеричномаслени суровини [9].

be seen from the data that entropy increased with the increase of the hydromodule. This is explained with the relationship between the Gibbs energy and entropy. In an isolated system, the Gibbs energy is identified by the work done by the system. The second law of thermodynamics states that when the work done by a system has the greatest value then the entropy approaches to a maximum. The data obtained do not diverge from the relationships established for other essential oil materials. [9].



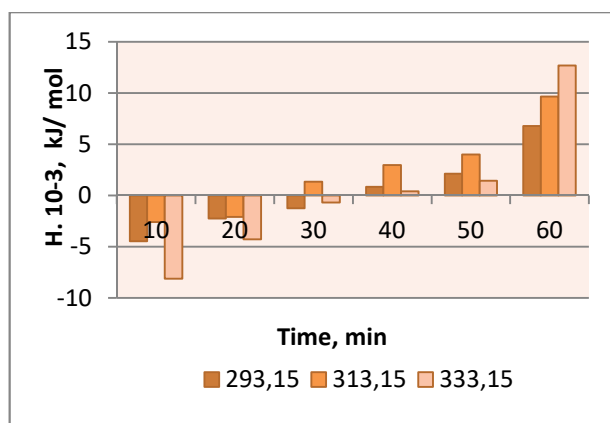
**Фиг. 3.** Стойности на ентропия (S) на водни екстракти от шипка при хидромодул 1 : 12

*Fig.3 values of the entropy (S) of briar aqueous extracts at hydromodule 1:12*



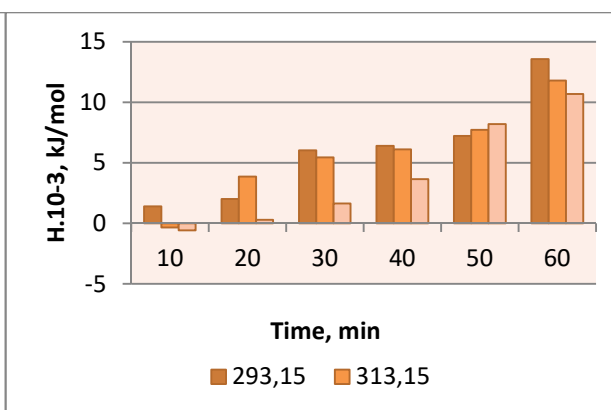
**Фиг. 4.** Стойности на ентропия (S) на водни екстракти от шипка при хидромодул 1 : 20

*Fig.4 values of the entropy (S) of briar aqueous extracts at hydromodule 1:20*



**Фиг. 5.** Стойности на енталпия (H) на водни екстракти от шипка при хидромодул 1 : 12

*Fig.5 values of the enthalpy (H) of briar aqueous extracts at hydromodule 1:12*



**Фиг. 6.** Стойности на енталпия (H) на водни екстракти от шипка при хидромодул 1 : 20

*Fig.6 values of the enthalpy (H) of briar aqueous extracts at hydromodule 1:20*

Стойностите на енталпията при различните технологични параметри на процеса екстракция показват, че при хидромодул 1:12, стойностите за енталпията са отрицателни. Това се дължи на междумолекулни взаимодействия настъпващи между суровината и разтворителя, които зависят и от вида на хидромодула (1:12, 1:20). При ниски стойности на енергията на Гибс, стойностите на енталпията нарастват. Това е видно от данните представени на фигури 5 и 6.

#### 4. Изводи

При сравняване стойностите на Гибс на течни екстракти, получени при различен хидромодул, с увеличаването на хидромодула стойностите за енергията на Гибс са отрицателни. Това се потвърждава от намерените данни в литературата [3], че ниските стойности са индикация за термодинамично възможен и спонтанно протичащ процес. Независимо от хидромодула и използвания разтворител, най-благоприятна за протичане на процеса екстракция е ниската температура (20<sup>0</sup>C). Получените отрицателни стойности и за двата хидромодула(1:12, 1:20) при екстракция с вода (за температура 20 и 60<sup>0</sup>C) , показват че настъпват взаимодействия, които се дължат на вида на разтворителя, използвания хидромодула, а също и от температурата.

#### Благодарности

Изказвам искрените си благодарности към доц. дтн инж. Станислава Ташева за неогренимата помощ при обработката на опитните данни.

The values of the enthalpy observed at different technological parameters of the process of extraction showed that the enthalpy was negative at hydromodule 1:12. This is due to intermolecular interaction taking place between the raw material and the solvent which depend on the type of the hydromodule (1:12, 1:20). At low values of Gibbs energy, the values of the enthalpy increased. This can be seen from the data shown in Figs.5 and 6. При ниски стойности на енергията на Гибс, стойностите на енталпията нарастват. Това е видно от данните представени на фигури 5 и 6.

#### 4. Conclusions

Comparing the values of Gibbs energy of aqueous extracts obtained at different hydromodules. It was observed that the Gibbs energy became negative with the increase of the hydromodule. This is confirmed by data published in the literature [3] where the low values indicate for thermodynamically possible and spontaneous process. Regardless of the hydromodule and the solvent used, the most favorable temperature for the extraction process was found to be the low temperature (20<sup>0</sup>C). The negative values obtained at both hydromodules (1:12, 1:20) by the water extraction (for temperatures 20 and 60<sup>0</sup>C) , indicated that interactions occur due to the type of solvent, hydromodule used, as well as temperature..

#### Acknowledgements

I wish to express my gratitude to Assoc.prof Dr. eng. Stanislava Tasheva for the Изказвам искрените си благодарности към доц. дтн инж. Станислава Ташева за valuable help with the processing of the experimental

data obtained.

## 5. Литература

## 5. References

- [1] Angelov, B. (2009). Physicochemistry. part I and II, Plovdiv, Academic publ.house of the Univ. of food technology.
- [2] Vulkovich, M.P., I.I.Novikov. (1986). Technical thermodynamics. Energia, Moscow.
- [3] Damyanov, D. (1994). Physicochemistry. Publ.house of the Union of scientists in Bulgaria, branch Bourgas, v. 1 and 2.
- [4] Kimenov, G. (1989). Thermodynamics. Technika, Sofia.
- [5] Taneva, I., K.Dobreva, K.Krastev. (2013). Determination of the coefficient of diffusion by the extraction of briar fruits. Ann. Univ. of Russe, v.52, ser. 10.2, 169 -173.
- [6] Tasheva, Y., P.Petkov, D. Yordanov. (2004). Estimation of the efficiency of selective solvents used in processes of extraction of mid-distillate fractions. Annual of Univ. "prof.Dr. Asen Zlatarov" Bourgas, v. 33, № 1, 129 – 133.
- [7] Tasheva, Y. (2005). Methods of preparation of ecological mid-distillate fuels. PhD thesis, BAS, Sofia.
- [8] Tasheva, Y. I.Lazarov, P.Petkov, S.Ivanov. (2007). Study of the effect of different extragents on the reduction of arene and sulfur compounds concentration diesel fuels. Oxidation Communications, v. 30, № 3, 650.
- [9] Tasheva, S. (2014). Mass exchange processes by the cohobation of distillate waters and extraction of essential oil plants. PhD thesis, Univ. Food techn. Plovdiv.
- [10] Milonjic, S. (2007). A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption. Journal of the Serbian Chemical Society, v. 72, № 12, 1363 – 1367.
- [11] Nwabanne, J. (2012). Kinetics and thermodynamics study of oil extraction from fluted pumpkin seed. International Journal of Multidisciplinary Sciences and Engineering, v. 3, № 6, 11 – 15.
- [12] Souza, T., L. Cardozo-Filho, F. Wolff, R. Guirardello. (2006). Application of interval analysis for Gibbs and Helmholtz free energy global minimization in phase stability analysis. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 23, № 1, 117 – 124.
- [13] Zlatev, Z., S. Baycheva. (2017). Application of educational technical tools for analysis the color of essential oils from white oregano. Proceedings of the 12<sup>th</sup> International Conference On Virtual Learning, ISSN 1844-8933, pp.141-144.

### Контакти:

**гл. ас. д-р инж. Ира Танева**

Тракийский университет - Стара Загора  
Факултет „Техника и Технологии“  
8600 гр. Ямбол  
ул. „Граф Игнатиев“ № 38  
e-mail: [ira\\_64@abv.bg](mailto:ira_64@abv.bg)

### Contacts:

**Assist.prof. Dr.eng. Ira Taneva**

Trakia University – Stara Zagora  
Faculty of Technics and technology  
8600 гр.Ямбол  
ул.Граф Игнатиев № 38  
e-mail: [ira\\_64@abv.bg](mailto:ira_64@abv.bg)