

پیش‌بینی خواص ترمودینامیکی محلول‌های قندی توسط یک مدل ترمودینامیکی توسعه یافته

مژده باغبانباشی^a، غلامرضا پازوکی^{b*}

^a دانش‌آموخته کارشناسی ارشد دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)، دانشکده مهندسی شیمی، تهران، ایران
^b استادیار دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)، دانشکده مهندسی شیمی، تهران، ایران

۳۹

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۲/۸/۱۳

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۲/۷/۲۱

چکیده

مقدمه: خواص ترمودینامیکی محلول‌های آبی حاوی ترکیبات قندی در صنایع مختلفی همچون تهیه مواد غذایی، صنایع نگه‌داری مواد غذایی و غیره کاربردهای مهمی دارد. به همین دلیل ارائه روشی مناسب برای پیش‌بینی و محاسبه این خواص از اهمیت بالایی برخوردار می‌باشد.

مواد و روش‌ها: در این پژوهش خواص ترمودینامیکی محلول‌های حاوی قندهایی که دارای کاربردهای مهمی در صنایع غذایی هستند نظیر گلوکز، ساکاروز، فروکتوز، مالتوز، مانوز، مالتوتریوز، زایلوز و گالاکتوز به کمک یک مدل ترمودینامیکی توسعه یافته بر پایه انرژی آزاد گیبس بررسی شده است.

یافته‌ها: خواصی نظیر فعالیت آب در محلول‌های قندی، حلالیت قند در محلول‌های آبی، دانسیته، فشار بخار و همچنین دمای جوش محلول‌های آبی حاوی قند به کمک مدل ترمودینامیکی که توسط پازوکی و همکاران پیشنهاد شده بود در کار حاضر محاسبه گردید.

نتیجه‌گیری: با توجه به تعداد داده‌های تجربی مورد استفاده در این تحقیق برای تطبیق و پیش‌بینی خواص ترموفیزیکی محلول‌های قندی می‌توان نتیجه گرفت مدل حاضر دارای دقت بسیار بالایی برای پیش‌بینی حلالیت مواد قندی در آب و دانسیته محلول‌های قندی می‌باشد. با مقایسه نتایج به دست آمده برای مدل پیشنهاد شده و مدل UNIQUAC می‌توان دریافت دقت مدل ارائه شده بیشتر از مدل UNIQUAC می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: خواص ترمودینامیکی، قند، محلول، مدل ترمودینامیکی

مقدمه

محلول‌های قندی نقش مهمی در صنایع غذایی به عنوان خوراک در فرآیندهای غذایی، تهیه انواع مختلف مواد غذایی، عملیات کریستالیزاسیون و همچنین به عنوان عامل نگه دارنده مواد غذایی دارند. به عنوان مثال افزودن قندها فعالیت و pH آب را تنظیم نموده و از رشد میکروارگانیسم‌های آلوده‌کننده جلوگیری می‌کنند. همچنین، فشار اسمزی ایجاد شده توسط محلول‌های قندی در غلظت‌های بالا، از رشد و تکثیر باکتری‌ها در مواد غذایی جلوگیری می‌کند. از این رو جهت طراحی دقیق تجهیزات و مشخصات دقیق فرآیندهای غذایی، نیازمند اطلاعات دقیق از خواص ترمودینامیکی محلول‌های قندی می‌باشیم. هرچند به دلیل محدودیت مقادیر تجربی خواص ترمودینامیکی، همواره روش‌هایی برای پیش‌بینی این خواص مورد نیاز بوده است.

تاکنون کارهای مختلفی برای محاسبه خواص ترمودینامیکی محلول‌های قندی انجام شده است. اکثر مدل‌های به کار رفته بر مبنای انرژی گیبس و معادلات حالت می‌باشند. به عنوان مثال برای سیستم‌های حاوی زایلوز، گلوکز، فروکتوز، مانوز و ساکاروز، مدلی بر مبنای UNIFAC (Fredenslund *et al.*, 1975) توسعه داده شده است (Gabas & Laguerie, 1993). خواص ترمودینامیکی مخلوط‌های دوتایی شامل آب و کربوهیدرات‌هایی مانند لاکتوز، گلوکز، فروکتوز، ساکاروز، گالاکتوز، مالتوز و مانوز با استفاده از یک مدل شیمی فیزیکی محاسبه شده است (Catté *et al.*, 1995). از طرفی خواص ترمودینامیکی مختلف محلول‌های حاوی قندهای گلوکز، فروکتوز و ساکاروز شامل فعالیت آب، ضریب اسمزی، دمای جوش، نقطه انجماد، فشار بخار و حلالیت با استفاده از مدل‌های اصلاح شده UNIFAC و UNQUAC (Peres & Macedo, 1996) پیش‌بینی شده است (Peres & Macedo, 1997; Peres & Macedo, 1999). همچنین فعالیت آب در محلول‌های قندی توسط مدل‌های UNIFAC (Correa *et al.*, 1994)، ASOG (Peng-Robinson (PR) و حالتی همچون (Peng-Robinson (PR) و (Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV) محاسبه شده است (Velezmo *et al.*, 2000).

پازوکی و همکاران (Pazuki *et al.*, 2007) با توسعه آنتالپی آزاد اضافی یک محلول چند جزئی مدل

ویلسون را اصلاح نمودند. به طوری که مدل اصلاح شده بر خلاف مدل ویلسون اولیه، قابلیت استفاده در سیستم‌های مایع مایع را دارد. آن‌ها با توسعه این مدل رفتار فازی محلول‌های حاوی آمینواسیدها و پپتیدهای ساده (Pazuki *et al.*, 2007)، محلول‌های آبی الکترولیتی (Khederlou *et al.*, 2009)، سیستم‌های دو فازی آبی مایع مایع حاوی پلیمر - پلیمر و پلیمر- نمک (Pazuki *et al.*, 2009c) و توزیع‌پذیری مواد بیولوژیکی (Pazuki *et al.*, 2009a); Pazuki *et al.*, 2009b) را با استفاده از این مدل با دقت بالا پیش‌بینی نموده‌اند.

در این تحقیق با استفاده از مدل پیشنهادی توسط پازوکی و همکاران (Pazuki *et al.*, 2007) خواص ترمودینامیکی (فعالیت آب، دانسیته، حلالیت قند، دمای جوش و فشار بخار) محلول‌های حاوی قندهای گلوکز، ساکاروز، فروکتوز، مالتوز، مانوز، مالتوتریوز، زایلوز و گالاکتوز در آب محاسبه شده است.

مواد و روش‌ها

- مدل ترمودینامیکی:

انرژی آزاد گیبس اضافی برای مخلوط‌ها طبق رابطه زیر می‌باشد:

$$\frac{g^E}{RT} = \left(\frac{g^E}{RT} \right)^{comb.} + \left(\frac{g^E}{RT} \right)^{res.} \quad (1)$$

که بالانویس 'comb' و 'res' به ترتیب نشان دهنده بخش ترکیبی و باقی‌مانده می‌باشند. R ثابت جهانی گازها و T دما می‌باشد. در نتیجه ضریب فعالیت برای جزء *i* به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\ln(\gamma_i) = (\ln \gamma_i)^{comb.} + (\ln \gamma_i)^{res.} \quad (2)$$

برای محاسبه بخش ترکیبی از مدل فلوری-هاگینز استفاده شده است. در نتیجه ضریب اکتیویته برای جزء *i* به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\ln(\gamma_i^{comb.}) = \ln \left(\frac{\phi_i}{x_i} \right) + 1 - \left(\frac{\phi_i}{x_i} \right) \quad (3)$$

در رابطه (۳) ϕ_i و x_i به ترتیب کسر مولی و کسر حجمی جزء *i* می‌باشند. کسر حجمی طبق رابطه زیر محاسبه می‌گردد:

به صورت زیر تعریف کرد که در آن T_0 برابر با K می‌باشد: ۲۹۸/۱۵

$$E_{ij} = E_{ij}^I + E_{ij}^{II} (T - T_0) \quad (۸)$$

$$E_{ji} = E_{ji}^I + E_{ji}^{II} (T - T_0) \quad (۹)$$

در کار حاضر خواص ترمودینامیکی ترکیبات قندی توسط مدل معرفی شده محاسبه گردیده است. محاسبات با استفاده از دستور بهینه سازی fminsearch با استفاده از نرم افزار MATLAB صورت گرفته است.

یافته ها

در کار حاضر با استفاده از مدل پیشنهاد شده توسط پازوکی و همکاران (Pazuki et al., 2007) خواص ترمودینامیکی محلول‌های قندی محاسبه شده است. پارامترهای اثرات متقابل E_{ij}^I ، E_{ij}^{II} ، E_{ji}^I و E_{ji}^{II} توسط حداقل سازی تابع هدف زیر به دست آمده است:

$$\Omega_{activity} = \frac{100}{n} \sum_i \left| \frac{a_i^{expt.} - a_i^{calc.}}{a_i^{expt.}} \right| \quad (۱۰)$$

در این رابطه $a_i^{calc.}$ و $a_i^{expt.}$ مقادیر تجربی و محاسبه شده فعالیت آب در محلول و n تعداد نقاط محاسبه شده می‌باشند. اثرات متقابل قندهای بررسی شده در جدول ۱ آمده است. مقادیر پارامترهای حجمی و سطحی به کار رفته برای هر یک از محلول‌های قندی بررسی شده در جدول ۲ آورده شده است.

$$\varphi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (۴)$$

که در آن r پارامتر حجمی مولکول i می‌باشد. بخش باقیمانده انرژی آزاد گیبس طبق مدل پیشنهاد شده توسط پازوکی و همکاران (Pazuki et al., 2007) به صورت زیر به دست آمده است:

$$\frac{1}{Z} \ln \gamma_i^{res} = -\ln \left(\sum_j \theta_j H_{ji} \right) + 1 - \sum_j \frac{\theta_j H_{ij}}{\sum_k \theta_k H_{kj}} \quad (۵)$$

$$\sum_j \theta_j \left(\sum_k \theta_k \ln H_{kj} - \ln H_{ij} H_{ji} \right)$$

در رابطه فوق Z عدد کئوردیناسیون بوده و برابر با ۱۰ می‌باشد. θ_j و H_{ij} به ترتیب کسر سطحی و ثابت بولتزمن جزء i بوده و به صورت زیر تعریف می‌گردند:

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (۶)$$

$$H_{ij} = \exp \left(-\frac{E_{ij}}{Z \times RT} \right) \quad (۷)$$

که در آن q_i پارامتر سطحی مولکول i و E_{ij} اثر متقابل انرژی بین دو جزء i و j می‌باشد. اثرات متقابل انرژی را می‌توان به فرم تابعی خطی از دما فرض کرده و

جدول ۱- پارامترهای اثرات متقابل قندهای مختلف در محلول‌های آبی به دست آمده از فعالیت آب

محلول	E_{12}^I	E_{12}^{II}	E_{21}^I	E_{21}^{II}	خطا	مرجع
گلوکز / آب	۹/۱۵۳	-۱/۲۴۵	۱۳۲/۷۸۲	-۳/۸۸۲	۰/۲۹۳	(Velezmoro et al., 2000)
ساکاروز / آب	۰/۰۵۴	-۰/۰۱۰	۲۱۴/۷۶۰	-۲/۶۱۴	۰/۸۴۹	(Velezmoro et al., 2000)
فروکتوز / آب	۱۲۵۱۵/۵۶	۴۹/۴۱۹	۴۱۹/۵۲۷	۱/۰۳۹	۰/۸۹۰	(Velezmoro et al., 2000)
مالتوز / آب	۱/۵۴۱	-۰/۱۴۶	۱۰۹/۸۷۹	-۱/۵۴۵	۰/۲۲۵	(Velezmoro et al., 2000)
مالتوتریوز / آب	-۰/۰۰۲	.	۳۵۱/۷۱۴	.	۰/۹۶۵	(Miyajima et al., 1983b)
مانوز / آب	۱۸۴۱۳/۸۴۸	.	۶۴۴/۱۰۳	.	۱/۰۶۱	(Miyajima et al., 1983a)
زایلوز / آب	۰/۰۰۰۳۲	.	۷۰/۲۸۳	.	۰/۲۰۳	(Uedaira and Uedaira, 1969)
گالاکتوز / آب	۰/۰۰۰۲۲	.	۹۱/۸۲۱	.	۰/۲۸۲	(Miyajima et al., 1983a)
میانگین					۰/۵۹۶	

پیش‌بینی خواص ترمودینامیکی محلول‌های قندی

برای محاسبه حجم مولی اضافی طبق رابطه (۱۲) نیاز به دو پارامتر E_{ij}^v می‌باشد که با تنظیم کردن نتایج تجربی دانسیته محلول به‌دست می‌آید. بدین منظور، تابع هدف به صورت زیر تعریف می‌گردد.

$$\Omega_{density} = \frac{100}{n} \sum_i \left| \frac{\rho_i^{expt.} - \rho_i^{calc.}}{\rho_i^{expt.}} \right| \quad (13)$$

$\rho_i^{expt.}$ و $\rho_i^{calc.}$ مقادیر دانسیته تجربی و محاسبه شده محلول‌های قندی می‌باشد. در جدول ۳ مقادیر پارامترهای دانسیته و خطای به‌دست آمده برای محلول‌های قندی مختلف گزارش شده‌است.

در شکل ۱ تغییرات فعالیت آب با میزان قند محلول در آن برای گالاکتوز و زایلوز که توسط مدل مورد نظر محاسبه شده، آمده است و نتایج با مقادیر تجربی آن مقایسه شده‌اند. با استفاده از مدل گفته شده می‌توان دانسیته محلول‌ها را نیز محاسبه کرد که طبق رابطه (۱۱) به‌دست می‌آید که در آن V_i و V^{ex} حجم مولی اضافی و حجم مولی جزء i می‌باشد.

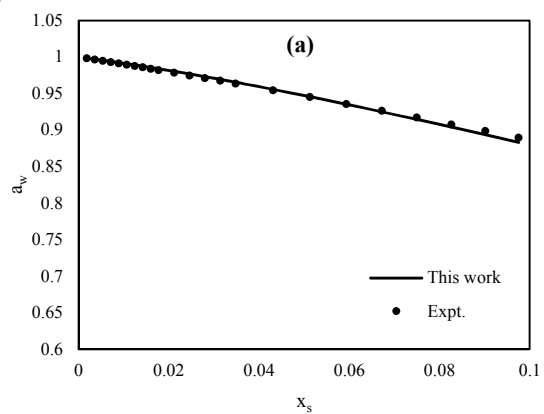
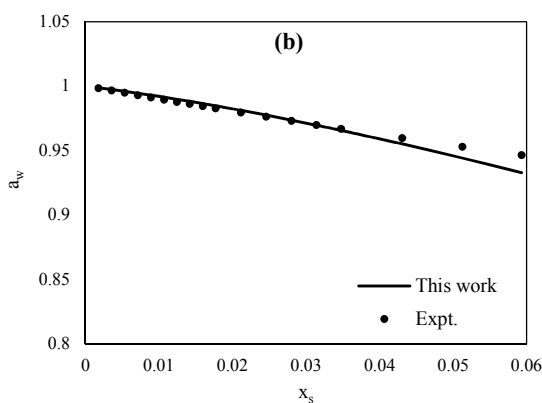
$$\rho = \frac{\sum_i x_i M_{w,i}}{\sum_i x_i V_i + V^{ex}} \quad (11)$$

که در آن:

$$V^{ex} = \sum_i x_i \left(\frac{\sum_j \theta_j H_{ji} E_{ji}^v}{\sum_k \theta_k H_{ki}} - \sum_j \theta_j E_{ji}^v \right) \quad (12)$$

جدول ۲- پارامترهای سطحی و حجمی قندها

ماده	q	r	جرم مولکولی
گلوکز	۴/۸۴۰۰	۵/۸۰۲۸	۱۸۰/۱۶
ساکاروز	۱۳/۷۶۴	۱۴/۵۴۹۶	۳۴۲/۳۰
فروکتوز	۸/۰۰۴	۸/۱۵۲۹	۱۸۰/۱۶
مالتوز	۸/۷۵۲	۱۰/۷۹۸۵	۳۴۲/۳۰
مالتوتریوز	۱۲/۶۶۴	۱۵/۷۷۶۲	۳۰۴/۴۴
مانوز	۸/۲۴۰	۸/۱۵۲۰	۱۸۰/۱۶
زایلوز	۴/۸۲۵۹	۴/۰۲۸۰	۱۵۰/۱۳
گالاکتوز	۵/۸۰۲۸	۴/۸۴۰۰	۱۸۰/۱۶



شکل ۱ - تغییرات فعالیت آب با غلظت در محلول حاوی قند (a) زایلوز (b) گالاکتوز

جدول ۳ - خطا و پارامترهای محاسبه شده توسط مقادیر تجربی دانسیته

مرجع	AAD%	E_{21}^v	E_{12}^v	نوع محلول
(Fucaloro et al., 2007)	۰/۰۱۱۶	۰/۰۰۰۲۷	-۰/۰۰۴۹۲	گلوکز / آب
(Fucaloro et al., 2007)	۰/۰۰۹۴	۰/۰۰۰۰۶	۲/۰۸۷۴۸	ساکاروز / آب
(Fucaloro et al., 2007)	۰/۰۳۸۱	-۰/۰۰۰۰۳	-۰/۰۰۰۰۴	فروکتوز / آب
(Uedaira and Uedaira, 1969)	۰/۰۰۶۲	۰/۰۰۰۴۷	-۰/۱۲۶۴۵	مالتوز / آب
(Fucaloro et al., 2007)	۰/۰۱۷۸	۰/۰۰۰۰۴	۰/۰۰۰۰۳	مانوز / آب
(Uedaira and Uedaira, 1969)	۰/۰۰۵۳	۰/۰۰۰۳۷	-۲۱۶/۹۹۰۰	زایلوز / آب
(Ali et al., 2010)	۰/۰۲۴۲	-۰/۰۰۰۳۹	۱/۱۵۶۶۲	گالاکتوز / آب
	۰/۰۱۶۰			میانگین

که در آن $x_{si}^{calc.}$ و $x_{si}^{expt.}$ مقادیر کسر مولی تجربی و محاسبه شده می‌باشند. نتایج آنتالپی، آنتروپی و خطای به‌دست آمده برای حلالیت در جدول ۴ آورده شده‌است. در شکل ۳ مقادیر محاسبه شده برای حلالیت ترکیبات قندی در آب با استفاده از مدل و مقادیر تجربی آن‌ها آورده شده است.

فشار بخار محلول‌ها نیز یکی از خواص کاربردی در صنعت می‌باشد. برای محاسبه فشار بخار داریم:

$$P_s = a_{\text{solvent}} \cdot P_{\text{solvent}}^{\text{sat.}} \quad (16)$$

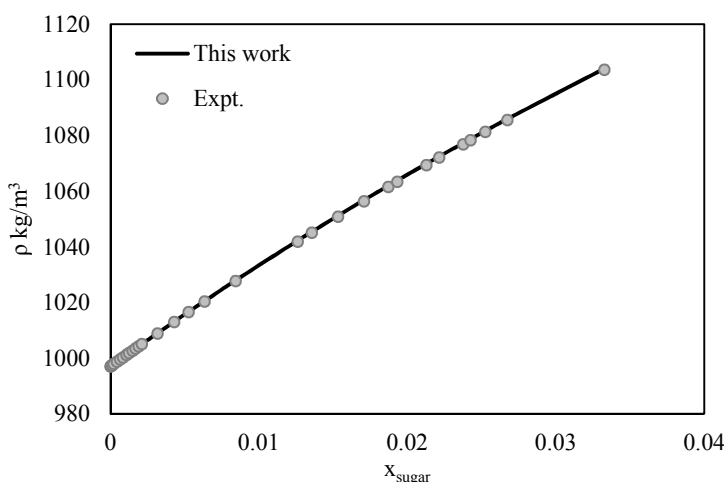
که در آن $P_{\text{solvent}}^{\text{sat.}}$ فشاربخار حلال خالص در دمای ۲۹۸/۱۵K می‌باشد.

در شکل ۲ مقادیر تجربی و محاسبه شده دانسیته محلول آبی حاوی مانوز در دمای ۲۹۸/۱۵K آورده شده است. حلالیت قندها در آب یکی از مهم‌ترین خواص ترمودینامیکی محلول‌های قندی در صنایع غذایی می‌باشد. حلالیت یک قند در آب را می‌توان با استفاده از رابطه (۱۴) به‌دست آورد.

$$x_i \gamma_i = \exp\left(\frac{\Delta s}{R} - \frac{\Delta h}{RT}\right) \quad (14)$$

در رابطه فوق Δs و Δh به ترتیب آنتروپی و آنتالپی محلول و x_i کسر مولی قند در محلول می‌باشد. مقادیر آنتالپی و آنتروپی با حداقل کردن تابع هدف زیر به‌دست می‌آید.

$$\Omega_{\text{solubility}} = \frac{100}{n} \sum_i \left| \frac{x_{si}^{\text{expt.}} - x_{si}^{\text{calc.}}}{x_{si}^{\text{expt.}}} \right| \quad (15)$$

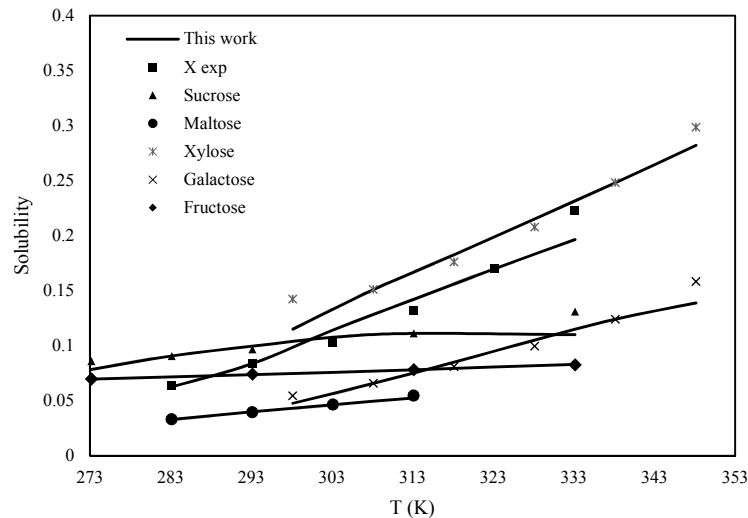


شکل ۲- دانسیته محلول آبی مانوز در ۲۹۸/۱۵K

جدول ۴- آنتالپی، آنتروپی و میزان خطای محاسبه شده برای حلالیت

مرجع	AAD%	$\Delta s \frac{J}{mol \cdot K}$	$\Delta h \frac{J}{mol}$	نوع محلول
(Alves et al., 2007)	۵/۳۳۱۳	۹۴/۶	۳۸۳۶۵/۴	گلوکز / آب
(Mullin, 2001)	۵/۳۱۴۷	۲۲/۰	۲۰۸۹۶/۷	ساکاروز / آب
(Mullin, 2001)	-۰/۲۸۷۱	۲۰/۹	۳۱۶۲/۱	فروکتوز / آب
(Mullin, 2001)	۱/۴۴۵۸	۶۲/۲	۳۸۵۹۰/۳	مالتوز / آب
(Jónsdóttir et al., 2002)	۵/۳۱۷۴	۵۳/۹	۲۳۶۰۱/۱	زایلوز / آب
(Jónsdóttir et al., 2002)	۵/۸۸۲۸	۸۱/۴	۳۷۴۹۷/۹	گالاکتوز / آب
	۳/۹۲۹۸			میانگین

پیش‌بینی خواص ترمودینامیکی محلول‌های قندی



شکل ۳- تغییرات حلالیت قندهای مختلف با دما با استفاده از مدل

جدول ۵ - خطای فشار بخار پیش‌بینی شده

فشاربخار	خطا	نوع محلول
مرجع		
(Taylor and Rowlinson, 1955)	۵/۷۰۹۷	گلوکز/ آب
(Cooke et al., 2002b)	۶/۷۵۶۷	ساکاروز/ آب
(Cooke et al., 2002b)	۰/۸۴۵۴	فروکتوز/ آب
(Cooke et al., 2002a)	۹/۳۵۹۴	مالتوز/ آب
(Cooke et al., 2002a)	۱/۲۱۵۹	مالتوتریوز/ آب
-	-	مانوز/ آب
-	-	زایلوز/ آب
(Apelblat and Korin, 1998)	۵/۹۵۶۸	گالاکتوز/ آب
	۴/۹۷۳۹	میانگین

جدول ۶ - میزان خطای حاصل از پیش‌بینی دمای جوش

AAD%	$\Omega_T \times 10^{-4}$	نوع محلول
۰/۵۷۵۹	۶/۳۸۱۴	گلوکز/ آب
۰/۸۶۰۷	۴/۵۳۶۵	ساکاروز/ آب
۰/۹۴۲۸	۰/۱۴۴۸	فروکتوز/ آب

درصد خطای نتایج به دست آمده از مدل پیشنهاد شده و نتایج حاصل از مدل UNIQUAC در جدول ۷ - مقایسه شده است. جدول ۷ نشان می‌دهد مقادیر به دست آمده از مدل پیشنهاد شده برای تعداد بسیار زیاد داده‌ها از دقت بالایی برخوردار است و بدون در نظر گرفتن این

دمای جوش نیز یکی دیگر از خواص کاربردی محلول‌های قندی می‌باشد. برای محاسبه دمای جوش محلول‌های حاوی گلوکز، ساکاروز و فروکتوز از محاسبات دمای حباب استفاده شده است. تابع هدف در محاسبات دمای حباب به صورت زیر می‌باشد.

$$\Omega_T = \sum_i x_i \gamma_i P_i^{sat} - P \quad (18)$$

در رابطه فوق P_i^{sat} و P به ترتیب فشاربخار جزء i و فشار کل سیستم می‌باشند.

دانسیته، فشار بخار و دمای جوش) محلول‌های آبی حاوی قندهایی نظیر گلوکز، ساکاروز، فروکتوز، مالتوز، مانوز، مالتوتریوز، گالاکتوز و زایلوز استفاده شده است. با توجه به تعداد داده‌های تجربی مورد استفاده در این تحقیق برای تطبیق و پیش‌بینی خواص ترموفیزیکی محلول‌های قندی، می‌توان نتیجه گرفت مدل حاضر دارای دقت بسیار بالایی برای پیش‌بینی فعالیت آب در محلول‌های قندی، حلالیت مواد قندی در آب و دانسیته محلول‌های قندی می‌باشد. از طرفی دقت مدل مدل به کار رفته در مقایسه با نتایج به دست آمده از مدل UNIQUAC بالاتر می‌باشد.

منابع

Ali, A., Patel, R. & Ansari, N. (2010). Physicochemical behavior of some amino acids/glycylglycine in aqueous d-galactose solutions at different temperatures. *International Journal of Thermophysics*, 31, 572-584.

Alves, L. A., Almeida E Silva, J .B. & Giulietti, M. (2007). Solubility of d-glucose in water and ethanol/water mixtures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 52, 2166-2170.

Apelblat, A. & Korin, E. (1998). The vapour pressure of saturated aqueous solutions of D-glucose, D-galactose, and β -lactose at temperatures from T=278 k to T=318 k. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 30, 1263-1269.

Catté, M., Dussap, C. G. & Gros, J. B. (1995). A physical chemical unifac model for aqueous solutions of sugars. *Fluid Phase Equilibria*, 105, 1-25.

Cooke, S. A., Jónsdóttir, S. Ó. & Westh, P. (2002a). A thermodynamic study of glucose and related oligomers in aqueous solution: Vapor pressures and enthalpies of mixing. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 47, 1185-1192.

Cooke, S. A., Jónsdóttir, S. Ó. & Westh, P. (2002b). The vapour pressure of water as a function of solute concentration above aqueous solutions of fructose, sucrose, raffinose, erythritol, xylitol, and sorbitol. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 34, 1545-1555.

Correa, A., Comesaña, J. F. & Sereno, A. M. (1994). Measurement of water activity in water-urea-"sugar" and water-urea-"polyol" systems, and its prediction by the asog group contribution method. *Fluid Phase Equilibria*, 98, 189-199.

خاصیت مدل پیشنهادی دقت بالاتری نسبت به مدل UNIQUAC دارد.

جدول ۷ - مقایسه نتایج به دست آمده از مدل با نتایج مدل

UNIQUAC			
محلول	مدل پیشنهاد شده	مدل UNIQUAC	تعداد داده‌ها
فعالیت	۰/۵۹۶۰	۰/۰۹۶۵	۲۲۲
چگالی	۰/۰۱۶۰	۰/۰۱۵۸	۵۶۳
حلالیت	۳/۹۲۹۸	۵/۹۳۹۱	۳۴
فشاربخار	۴/۹۷۳۹	۲/۷۷۹۱	۱۱۸
دمای جوش	۰/۷۹۳۱	۵/۰۷۳۰	۲۷
میانگین	۱/۹۵۴۴	۲/۷۸۰۸	۹۶۴

بحث

نتایج به دست آمده از محاسبات فعالیت آب در محلول‌های قندی دارای دقت بسیار بالایی می‌باشند و میزان خطای به دست آمده پایین می‌باشد. این تطابق میان نتایج مدل و داده‌های تجربی را می‌توان در شکل ۱ نیز مشاهده کرد. بنابراین پارامترهای اثرات متقابل به دست آمده از محاسبات این خاصیت قادر به پیش‌بینی و محاسبه خواص ترمودینامیکی این ترکیبات با دقت بالایی می‌باشند.

همان طوری که گفته شد مدل ارائه شده را می‌توان برای محاسبه دانسیته محلول‌های قندی نیز به کار برد. مقادیر خطای گزارش شده در جدول ۳ و همچنین تطابق میان دانسیته‌های محاسبه شده و تجربی نشان داده شده در شکل ۲

شکل ۲ برای محلول آبی مانوز گویای این مطلب می‌باشد که مدل در محاسبه این خاصیت دارای قابلیت بالایی می‌باشد. محاسبات حلالیت ترکیبات قندی در آب نیز با استفاده از مدل مذکور صورت گرفت که نتایج آن در جدول ۴، دارای دقت مطلوبی می‌باشد و شکل ۳ نشان می‌دهد با استفاده از این مدل می‌توان حلالیت انواع مختلف قندها در آب را به خوبی محاسبه نمود.

نتایج فشاربخار پیش‌بینی شده توسط مدل برای محلول‌های قندی که در جدول ۵ گزارش شده است نشان می‌دهد مدل قابلیت پیش‌بینی فشاربخار این محلول‌ها را دارد.

نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر از یک مدل ترمودینامیکی اصلاح شده بر پایه انرژی آزاد گیبس محلول برای تطبیق و پیش‌بینی خواص ترموفیزیکی (فعالیت آب، حلالیت،

- Fredenslund, A., Jones, R. L. & Prausnitz, J. M. (1975). Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. *AIChE Journal*, 21, 1086-1099.
- Fucaloro, A. F., Pu, Y., Cha, K., Williams, A. & Conrad, K. (2007). Partial molar volumes and refractions of aqueous solutions of fructose, glucose, mannose, and sucrose at 15.00, 20.00, and 25.00 °C. *Journal of Solution Chemistry*, 36, 61-80.
- Gabas, N. & Laguerie, C. (1993). Modelling of liquid-solid phase equilibria with unifac. Application to sugar systems. *Computers & Chemical Engineering*, 17, Supplement 1, S239-S244.
- Jónsdóttir, S. Ó., Cooke, S. A. & Macedo, E. A. (2002). Modeling and measurements of solid-liquid and vapor-liquid equilibria of polyols and carbohydrates in aqueous solution. *Carbohydrate Research*, 337, 1563-1571.
- Khederlou, K., Pazuki, G. R., Taghikhani, V., Vossoughi, M. & Ghotbi, C. (2009). A new gibbs energy model for obtaining thermophysical properties of aqueous electrolyte solutions. *Journal of Solution Chemistry*, 38, 171-186.
- Miyajima, K., Sawada, M. & Nakagaki, M. (1983a). Studies on aqueous solutions of saccharides. I. Activity coefficients of monosaccharides in aqueous solutions at 25 °C. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 56, 1620-1623.
- Miyajima, K., Sawada, M. & Nakagaki, M. (1983b). Studies on aqueous solutions of saccharides. II. Viscosity b-coefficients, apparent molar volumes, and activity coefficients of d-glucose, maltose, and maltotriose in aqueous solutions. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 56, 1954-1957.
- Mullin, J. W. (2001). *Crystallization*, Oxford ; Boston, Butterworth-Heinemann.
- Pazuki, G. R., Taghikhani, V. & Vossoughi, M. (2007). Correlation and prediction the activity coefficients and solubility of amino acids and simple peptide in aqueous solution using the modified local composition model. *Fluid Phase Equilibria*, 255, 160-166.
- Pazuki, G. R., Taghikhani, V. & Vossoughi, M. (2009a). Modeling of aqueous biomolecules using a new free-volume group contribution model. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 4109-4118.
- Pazuki, G. R., Taghikhani, V. & Vossoughi, M. (2009b). Modeling process partitioning of biomolecules in polymer-polymer and polymer-salt aqueous two-phase systems (atps) using an extended excess gibbs energy model. *Z. Phys. Chem*, 223, 263-278.
- Pazuki, G. R., Taghikhani, V. & Vossoughi, M. (2009c). Study of vle phase behavior and correlating the thermophysical properties of polymer solutions using a local composition-based model. *Journal of Applied polymer science*, 112, 1356-1364.
- Peres, A. M. & Macedo, E. A. (1996). Thermodynamic properties of sugars in aqueous solutions: Correlation and prediction using a modified uniuqac model. *Fluid Phase Equilibria*, 123, 71-95.
- Peres, A. M. & Macedo, E. A. (1997). A modified unifac model for the calculation of thermodynamic properties of aqueous and non-aqueous solutions containing sugars. *Fluid Phase Equilibria*, 139, 47-74.
- Peres, A. M. & Macedo, E. A. (1999). Prediction of thermodynamic properties using a modified unifac model: Application to sugar industrial systems. *Fluid Phase Equilibria*, 158-160, 391-399.
- Taylor, J. B. & Rowlinson, J. S. (1955). The thermodynamic properties of aqueous solutions of glucose. *Transactions of the Faraday Society*, 51, 1183-1192.
- Uedaira, H. & Uedaira, H. (1996). Activity coefficients of aqueous xylose and maltose solutions. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 42, 2137-2140.
- Velezmo, C. E., Oliveira, A. L., Cabral, F. A. & Meirelles, A. J. A. (2000). Prediction of water activity in sugar solutions using models of group contribution and equation of state. *JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN*, 33, 645-65