بررسي پارامترهاي مؤثر در جذب اسید لاکتیك توسط رزین امبرلایت IRA-400

سهرابعلی قربانیان*[۱]، حسین ابوالقاسمی[۲]، محمد علی موسویان[۳] و سعیدرضا رادپور[۴]

[۱] عضو هیات علمی دانشکده مهندسی شیمی - پردیس دانشکده های دانشکده فنی - دانشگاه تهران

[۲] استادیار دانشکده مهندسی شیمی - پردیس دانشکده های دانشکده فنی - دانشگاه تهران

[۳] استاد دانشکده مهندسی شیمی - پردیس دانشکده های دانشکده فنی - دانشگاه تهران

[۴] دانش آموخته کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی شیمی - دانشگاه صنعتی شریف

(تاریخ دریافت ۸۵/۳/۱۳ ، تاریخ دریافت روایت اصلاح شده ۸۵/۱۰/۲۲ ، تاریخ تصویب ۸۵/۱۱/۲۱)

چکیده

هدف این مطالعه بررسی میزان جذب اسید لاکتیک به کمک فرآیند جذب سطحی اسید های آلی توسط رزین‌های آنیونی قوی در دماهای ۲۵ الی ۵۰ درجه سلسیوس و بررسی پارامتر های مؤثر در جذب سطحی می باشد. رزین های متداول تبادل یونی که بطور مصنوعی ساخته می‌شوند بر پایه قالب غیر محلول از یک پلیمر بزرگ، معمولاً پلی استایرن استوار هستند ولی بعضی از این رزین ها متکی بر پایه متا آکریلیک اسید هستند. از بین رزین های تبادل یونی آزمایش شده نتایج نشان داده است که نوع بازی ضعیف آن، امبرلایت IRA-92 جهت بازیابی اسید لاکتیک مطلوب است و از میان رزین های نوع بازی قوی ، امبرلایت IRA-400 جهت بازیابی اسید لاکتیک مناسب میباشد. در کار تجربی حاضر با استفاده از امبرلایت IRA-400 جذب ایزوترم تجربی اسید لاکتیک در دماهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت و بهترین جذب در دمای ۴۵ درجه سلسیوس بدست آمد. همچنین بهترین حجم شستشوی رزین توسط آب مقطر و اسید سولفوریک یک نرمال درجریان حجمی ۰/۲۵ میلی‌لیتر در دقیقه بدست آمد در نهایت تاثیر جریان حجمی بر روی راندمان جدا سازی اسید در یک ستون کروماتوگرافی با قطر ۱۲ میلی‌متر و طول ۵۰ سانتی‌متر مورد بررسی قرار گرفت. بطور کلی درشرایط بهینه عملیاتی راندمان بازیافت اسیدلاکتیک ۹۶ درصد و میزان بهره‌وری در حدود ۱/۱ گرم اسید لاکتیک در هر گرم رزین حاصل شده است.

واژه هاي كليدي: ستون جذب سطحي - رزين تبادل يوني - اسيد لاكتيك - امبرلايت IRA-400 - بهينه سازي

مقدمه

اسید لاکتیک (۲-هیدروکسی پروپیونیک اسید) یک اسید آلی است که از سنتز شیمیایی و سوخت و ساز موجودات زنده بوجود می‌آید و اکنون به صورت یک کالای مهم در صنایع غذایی، شیمیایی و دارویی و با تقاضای جهانی یکصد هزار تن در سال مورد استفاده است. خالص سازی اسیدهای آلی مخصوصاً زمانی که از آنها به عنوان مواد اولیه برای افزودنی‌های خوراکی، داروها و پلاستیک-های قابل تجزیه زیست محیطی مورد استفاده قرار می‌گیرد از اهمیت بیشتری برخوردار است. در تخمیر آب گوشت حدود ده نوع اسید ارگانیک از قبیل سیتریک، پیرویبک، مالییک، ساکسنیک، لاکتیک، فرمیک، استیک، پروپیونیک و بیشترین اسید موجود در آن اسیدلاکتیک می‌باشد که روش استخراج آن در اکثر مواقع توسط ته نشینی که فرایندی دشوار و مصرف انرژی بالایی را می‌طلبد. به هرحال در تولید تجارتی اسید لاکتیک مشکلات عمده‌ای همچون هزینه بالای تولید و طبیعت پیچیده فرآیند بیولوژیکی آن موجود می‌باشد. جهت اقتصادی تر کردن تولید آن باید تکنیک های جدا سازی نظیر استخراج شیمیایی، جدا سازی غشایی[۱]، الکترودیالیز، اسمز معکوس و مبادله یونی با اصلاحات و دقت فراوان انجام پذیرد [۱-۳]. در دهه اخیر تکنیک مبادله یونی در سطح وسیعی در جدا سازی بیولوژیکی از تخمیر غذاهای آبدار(گوشت، ماهی و ....) همراه با ضایعات کاغذی به عنوان منبع غذایی سلولزدار و با استفاده از رزین‌های مبادله کننده یونی بررسی و مطالعه گردیده اند.

اما تحقیقات سیستماتیک اندکی روی اثر شرایط بهره‌وری و بازده[۲] جداسازی اسید لاکتیک به خصوص روی عملیات خالص‌سازی آن انجام شده است. از بین چندین مبادله کننده یونی مانند IRA-92 ، IRA-400 ، PVP-24 ، IRA-420، DOWEX-50W مبادله کننده IRA-400 که از نوع رزین های آنیونی قوی[۳] است در یک محدوده وسیع PH مناسب می‌باشد[۴] و همچنین رزینIRA-92

* نویسنده مسئول : تلفن : ۶۱۱۱۲۱۸۷ – ۰۲۱ , فاکس : ۶۶۹۵۷۷۸۴ – ۰۲۱ , Email: ghorban@ut.ac.ir

Archive of SID
www.SID.ir

نیز که از نوع رزین‌های آنیونی ضعیف[۴] است برای این منظور مناسب می‌باشد. بررسی ها نشان داده‌است که استفاده از این نوع رزین ها صرفه جویی قابل توجهی در مصرف مواد شیمیایی مورد نیاز برای احیاء آن حاصل می کند. بطور کلی، کروماتوگرافی تبادل یونی در ستون‌ها تقریباً بطور انحصاری به کاربرد رزین های تبادل یونی محدود می‌شود. زیرا این مواد بطور عمده خواص مطلوبی مانند پایداری مکانیکی، شیمیایی و یکنواختی اندازه دانه های رزین را داراست [۵]. همچنین با توجه به اینکه بستر متحرک شبیه سازی شده[۵] یک فرایند پیوسته کروماتوگرافی می‌باشد بنا براین نیازمند آگاهی از پارامترهایی نظیر خواص رزین های تبادل یونی، تعادل جذب و ویژگی های عملکردی بستردر کروماتوگرافی می‌باشد[۶]. مطالعات زیادی تاکنون بر روی تولید تخمیری اسید لاکتیک انجام شده است. خلوص و راندمان بهره‌وری اسید به عنوان انتخاب اصلی روش جدا سازی حایز اهمیت می‌باشد[۷-۹]. وانگ-یوتانگ و همکاران[۱۰] درخالص‌سازی اسید لاکتیک بوسیله رزین امبرلایت IRA-92 راندمان و بهره‌وری را بر حسب گرم اسید لاکتیک در هر گرم رزین اعلام کرده‌اند.

آزمایش‌هاي انجام شده

به منظور ارزیابی قابلیت و انتخاب رزین مناسب در پالایش اسید لاکتیک با استفاده از محلولی از اسید استاندارد، آزمایش‌هایی در دماهای ۲۵، ۳۰، ۳۵، ۴۰، ۴۵و ۵۰ درجه سلسیوس در یک ستون شیشه ای با قطر داخلی ۱۲ میلیمتر و طول ۵۰ سانتیمتر و گنجایش حدود ۲۴ میلی‌لیتر انجام شد. شوینده‌های بستر جاذب به ترتیب آب مقطر و اسید سولفوریک یک نرمال می‌باشند. آزمایش‌هایی در سه جریان حجمی شوینده ها ۰/۲۵، ۰/۵ و ۱/۰ میلی‌لیتر در دقیقه انتخاب گردید و عمل شویندگی تا آنجا ادامه یافت که غلظت اسید لاکتیک در محلول خروجی به مقدار ثابتی برسد. با توجه به مطالعات و آزمایش‌های انجام شده از بین رزین های پیشنهاد شده، رزین امبرلایت IRA-400 به عنوان رزین آنیونی قوی مناسب جهت انجام آزمایش‌ها انتخاب گردید. این رزین در مقایسه با رزین های آنیونی قوی دیگر بهترین میزان جذب و راندمان را دارد. بطور کلی سه مجموعه آزمایش انجام شد.

- در مجموعه اول آزمایش‌ها، در شش دمای مختلف ۲۵، ۳۰، ۳۵، ۴۰، ۴۵ و ۵۰ درجه سلسیوس میزان جذب ایزوترم اسید لاکتیک توسط رزین امبرلایت IRA-400 مورد مطالعه قرار گرفت. در این مجموعه آزمایش‌ها، جریان حجمی سیال خوراک ۰/۲میلی‌لیتر در دقیقه و حجم بستر رزین حدود۲۴ میلی لیتر و طول بستر رزین ۲۱ سانتیمتر بوده است. غلظت اسید لاکتیک در محلول اسید به عنوان جزء حل شونده در حلال تعیین گردید که با C نشان داده می‌شود و پس از عملیات جذب اسید لاکتیک موجود در حلال بر روی جاذب رزین تبادل یونی این غلظت با *C نشان داده شده است که با شستشوی آن از روی جاذب، غلظت اسید با کمک دستگاه UV انجام می‌پذیرد. جهت اندازه گیری غلظت از دستگاه UV با طول موج ۲۲۰ نانومتر استفاده شده است.
- در مجموعه دوم آزمایش‌ها، تاثیر جریان های حجمی مختلف شوینده (۰/۲۵ ۰/۵۰ و ۱ میلی لیتر در دقیقه) بر میزان بازیافت اسید لاکتیک از رزین مورد بررسی قرار گرفته شد. در این مجموعه از آزمایش‌ها دمای آزمایشگاه حدوداً برابر ۲۵ درجه سلسیوس بوده است.
- در مجموعه سوم آزمایش‌ها، تغییرات بازیابی اسید لاکتیک از رزین توسط شوینده های آب مقطر و اسید سولفوریک یک نرمال در جریان حجمی ۰/۲۵ میلی لیتر در دقیقه ودر دمای آزمایشگاه حدوداً ۲۵ درجه سلسیوس مورد مطالعه قرار گرفت.

لازم به توضیح است که برای انجام این آزمایش‌ها از دستگاه Cary 1E / Cary 3E, UV-Vis Spectrophotometers ساخت شرکت Varian استفاده گردیده است.

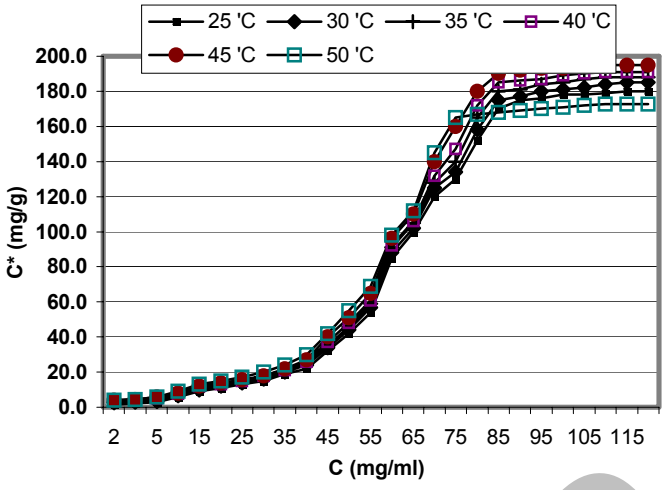
بحث و نتیجه‌گیري

بطور کلی بر طبق آزمایش‌ها انجام شده نتایج زیر بدست آمده است.

- نتایج مجموعه اول آزمایش‌ها در شکل(۱) آورده شده است که تاثیر دما را بر میزان جذب ایزوترم اسید لاکتیک نشان می‌دهد. مطابق شکل ، هرچه دما افزایش می یابد میزان جذب اسید افزایش یافته و این روند تا

Archive of SID

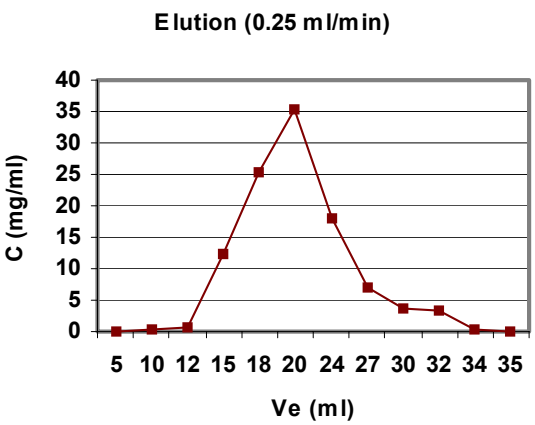
www.SID.ir



شکل ۱: منحنی ایزوترم جذب اسید لاکتیک استاندارد توسط رزین IRA-400 .

دمای ۴۵ درجه سلسیوس ادامه داشته ولی در دمای ۵۰ درجه سلسیوس میزان جذب اسید بطور ناگهانی کاهش چشمگیری را نشان می دهد. لازم به ذکر است که هر رزین تبادل یونی بر اساس Selectivity یونی، قادر است یون‌های مورد نظر را انتخاب و جذب کند. بطور کلی افزایش دما در پیشبرد این روند نقش مثبت دارد ولی فراتر از دمایی معین، افزایش دما اثر منفی دارد. این تغییر روند در اکثر رزین‌های تبادل یونی مشاهده می‌شود که از دلایل آن می‌توان به تخریب رزین در دمای بالاتر از دمای عملیاتی بهینه اشاره نمود. بنابراین با توجه به نتایج به دست آمده، بهترین دمای جذب اسید لاکتیک دمای حدودا ۴۵ درجه سلسیوس می‌باشد. به طوریکه در این دما میزان جذب اسید لاکتیک ماکزیمم می‌باشد. بنابراین میزان جذب با افزایش دما افزایش یافته و بعد از یک دمای خاص کاهش می‌یابد.

- نتایج مجموعه دوم آزمایش‌ها در شکل های(۲) و (۳) و جدول(۱) آورده شده است. شکل‌های (۲) و (۳) منحنی تغییرات بازیابی اسید لاکتیک را توسط آب مقطر و اسید سولفوریک در جریان حجمی ۰/۲۵ میلی لیتر در دقیقه را نشان می‌دهد. مطابق شکل (۲) در این جریان حجمی، مقدار آب مقطر مورد نیاز برای بازیابی اسید حدوداً ۳۴ میلی لیتر می باشد و بعد از این حجم، آب مقطر کارایی ندارد و نیازمند استفاده از اسید سولفوریک می‌باشد. شکل(۳) نشان می‌دهد که مقدار حدوداً ۷۱ میلی لیتر اسید سولفوریک برای بازیابی بقیه اسید لاکتیک مورد نیاز است. همچنین منحنی این شکل نشان می‌دهد که کل اسید لاکتیک از رزین قابل بازیابی نمی‌باشد.



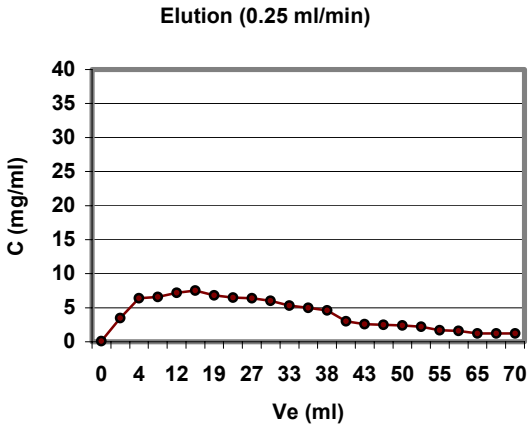
شکل ۲: منحنی شویندگی اسید لاکتیک استاندارد از رزین IRA-400 **توسط آب مقطر.**

در شویندگی توسط آب مقطر تمامی کارآرایی جداسازی آب مقطر بسیار سریعتر نسبت به اسید سولفوریک دیده می‌شود لذا این سرعت در جداسازی ماکزیممی را در محدوده حجمی ۲۰ الی ۲۴ میلی لیتر از آب مقطر استفاده شده را نشان می‌دهد و در صد بازیافت ۶۰٪ حاصل می‌شود و بیش از این جدایش از سطح جاذب جامد توسط آب مقطر مقدور نمی‌باشد و در مورد شستشوی باقیمانده اسید لاکتیک روی جاذب توسط اسید سولفوریک حجم بیشتری از اسید سولفوریک جهت جدایش لازم می‌گردد. نحوه تغییرات منحنی‌های شکل‌های (۲) و (۳) قبل از نقطه ماکزیمم به دلیل توانایی بالای اسید در جدایش مقدار باقیمانده اسیدلاکتیک موجود در رزین می‌باشد. لازم به ذکر است که با استفاده از

Archive of SID
www.SID.ir

آب مقطر مقدار جدایش از یک حد معین فراتر نخواهد رفت و برای جدایش بیشتر نیازمند به استفاده از اسید سولفوریک می‌باشد. استفاده از آب مقطر در مرحله مقدماتی شستشو به دلیل صرفه اقتصادی فرآیند است. نحوه تغییرات منحنی‌های شکل‌های (۲) و (۳) قبل از نقطه ماکزیمم نیز تابع خواص فیزیکی-شیمیایی سیال شوینده است که روی شکل منحنی اثر گذاشته است.

- همچنین در جریان‌های حجمی ۰/۵ و ۱ میلی‌لیتر در دقیقه نیز آزمایش‌ها انجام شد که بطور کلی، جدول(۱) تاثیر افزایش میزان جریان حجمی شوینده را در مقایسه با حجم آب مقطر و اسید سولفوریک مصرفی نشان می‌دهد. این جدول بیان می‌کند که با افزایش جریان حجمی شوینده، میزان حجم مصرفی آب مقطر و اسید سولفوریک افزایش می‌یابد. بنابراین بهتر است از جریان حجمی پایین جهت شویندگی استفاده کرد که مطابق جدول(۱) و شکل‌های (۲) و (۳) بهترین جریان حجمی شوینده در ۰/۲۵ میلی‌لیتر در دقیقه به دست آمده است.

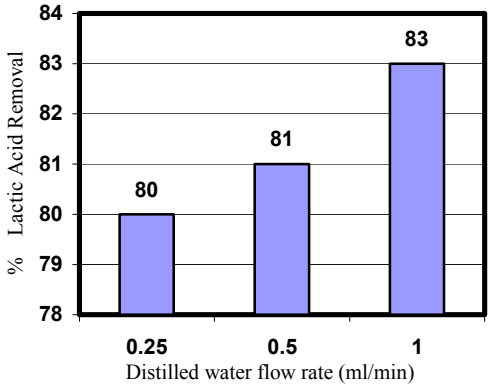


شکل ۳: منحنی شویندگی اسید لاکتیک استاندارد از رزین IRA-400 توسط اسید سولفوریک.

جدول۱: میزان آب مقطر و اسید سولفوریک مصرفی در مقایسه با اثر افزایش جریان حجمی در بازیافت اسید لاکتیک .

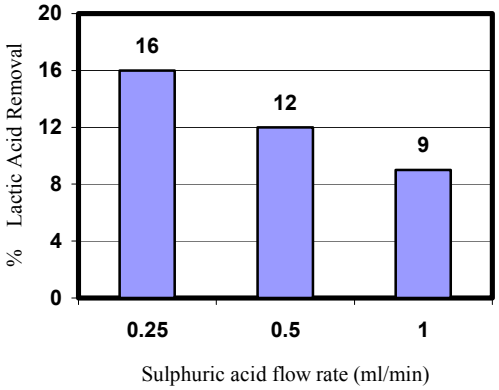
جریان حجمی (ml / min)	آب مقطر (ml)	اسید سولفوریک (ml)	مجموع (ml)
۰/۲۵	۳٤	۷۱	۱۰۵
۰/۵	۳۸	۷۳	۱۱۱
۱/۰	٤۰	۷۵	۱۱۵

- نتایج مجموعه سوم آزمایش‌ها در شکل‌های (۴)، (۵) و (۶) آورده شده است. شکل(۴) اثر افزایش جریان حجمی شوینده آب مقطر بر میزان بازیافت اسید لاکتیک را نشان می دهد. مطابق این شکل، با افزایش جریان حجمی آب مقطر، درصد اسید لاکتیک جداشده (بازیافت شده) افزایش می یابد ولی از طرفی مطابق جدول(۱) میزان آب مقطر مصرفی افزایش می‌یابد.



شکل۴: تاثیر جریان حجمی شوینده بر میزان بازیافت اسید لاکتیک.

شکل (۵) نشان دهنده اثر افزایش جریان حجمی شوینده اسید سولفوریک بر میزان باز یافت اسید لاکتیک را نشان می دهد. مطابق این شکل، با افزایش جریان حجمی اسید سولفوریک در صد اسید لاکتیک جدا شده کاهش می یابد. لازم به ذکر است که اسید سولفوریک اسید لاکتیک باقی مانده بعد از شستشو با آب مقطر را جداسازی می‌کند.



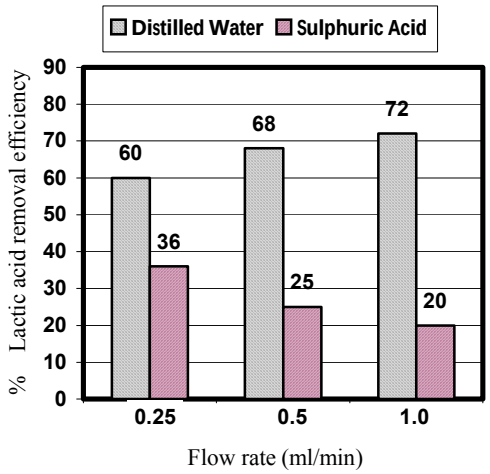
شکل۵: تاثیرجریان حجمی شوینده بر میزان بازیافت اسید لاکتیک.

همچنین با توجه به جدول(۱) با افزایش جریان حجمی اسید سولفوریک، میزان اسید سولفوریک مصرفی نیز افزایش می‌یابد. در عین حال این جریان حجمی درصد اسید لاکتیک کمتری را از سطح جاذب جدا می‌کند که در

Archive of SID

www.SID.ir

جدول(۱) ارایه شده است. استفاده از مقدار بیشتر شوینده در بالا بردن بازیافت حدود ۱ تا ۳ درصد بیشتر اسید لاکتیک بر اساس توجیه اقتصادی تعیین خواهد شد.



شکل۶: میزان بازیافت اسید لاکتیک توسط شوینده‌ها.

شکل (۶) نشان دهنده میزان راندمان بازیافت اسید لاکتیک توسط شوینده های آب مقطر و اسید سولفوریک می‌باشد. مطابق این شکل با افزایششدت جریان حجمی شوینده ها راندمان جداسازی کل (مجموع راندمان‌های شستشو توسط آب مقطر و اسید سولفوریک دو آزمایش) کاهش می‌یابد. بنابراین مطابق شکل(۶)، بالاترین راندمان (۹۶ درصد) در جریان حجمی ۰/۲۵ میلی‌لیتر در دقیقه برای شوینده‌ها حاصل شده است. بطور کلی، نتایج حاصله نشان داده است که افزایش جریان حجمی آب مقطر بر میزان جداسازی اسید لاکتیک تاثیر مثبت داشته ولی افزایش جریان حجمی اسید سولفوریک بر میزان جداسازی اسید لاکتیک باقیمانده تاثیر منفی داشته است. بنابراین، نتیجه نهایی (شکل۶) نشان داده است که افزایش جریان حجمی در نهایت اثر منفی بر میزان جداسازی اسید لاکتیک دارد و باید سعی شود که در جریان‌های حجمی پایین شوینده‌ها عمل بازیافت انجام شود.

نتیجه گیري نهايي

- بطور کلی از بین رزین‌های آنیونی قوی، رزین امبرلایت IRA-400 میزان جذب بالایی را جهت بازیابی اسید لاکتیک را دارد.
- نتایج نشان داده است که بهترین دمای جذب ایزوترم اسید لاکتیک توسط امبرلایت IRA-400 دمای ۴۵ درجه سلسیوس می‌باشد.
- همچنین بهترین جریان حجمی شوینده‌ها جهت بازیافت اسید لاکتیک ۰/۲۵ میلی‌لیتر بر دقیقه به دست آمده است. در این شدت جریان حجمی، راندمان بازیافت اسید لاکتیک در حدود ۹۶ درصد تعیین شده است. با توجه به مقادیر حجمی شویندگی پائین تر که از لحاظ اقتصادی معتبر است بالاترین میزان بازیافت اسید لاکتیک حاصل می‌گردد.

فهرست علایم

C: غلظت اسید لاکتیک در فاز محلول mg/ml

C^*: غلظت اسید لاکتیک در فاز جاذب رزین mg/g

V_e: حجم شوینده ml

مراجع

1 - Kwon, S., Yoo, I. K., Lee, W. G. H. N. and Chang, Y. K. (2001). "High-rate continuous production of lactic acid by Lactobacillus rhamnosus in a two-stage membrane cell-recycle bioreactor." *Biotechnol. Bioeng.,* Vol. 73, PP. 25-34.

2 - Nancib, N., Nancib, A., Boudjelal, A., Benslimane, C., Blanchard, F. and Boudrant, J. (2001). "The effect of supplementation by different nitrogen sources on the production of lactic acid from date juice by Lactobacillus casei subsp. Rhamnosus." *Bioresour. Technol*., Vol. 78, PP.149-153.

3 - Hujanen, M., Linko, S., Linko, Y. and Leisola, M. (2001). "Optimisation of media and cultivation conditions for L(+)(S)-lactic acid production by Lactobacllus casei NRRL B-441." *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, Vol 56, PP. 126-130.

Archive of SID
www.SID.ir

4 - Schepers, A. W., Thibault, J. and Lacroix, C. (2002). "Lactobacillus helveticus growth and lactic acid production during pH-controlled batch cultures in whey permeate/yeast extract medium. Part I. Multiple factor kinetic analysis." *Enzyme Microbiol. Technol*., Vol. 30, PP. 176-186.

5 - Wolborska, A. (1999). "External film control of the fixed bed adsorption." *Chem. Eng. J.,* Vol. 73, PP. 85-92.

6 - Fitzpatrick, J. and Keeffe, U. (2001). "Influence of whey protein hydrolysate addition to whey permeate batch fermentations for producing lactic acid." *Process Biochem.*, Vol. 37, PP. 183-186.

7 - Kwon, S., Lee, P. C., Lee, E. G., Chang, Y. K. and Chang, N. (2000). "Production of lactic acid by Lactobacillus rhamnosus with vitamin-supplemented soybean hydrolysate." *Enzyme Microbiol. Technol*., Vol. 26, PP. 209-215.

8 - Houwing, J., Billiet, H. A. H. and Van Der Wielen, L. A. M. (2002). "Optimization of azeotropic protein separations in gradient and isocratic ion-exchange simulated moving bed chromatography." *J. Chromatogr.,* Vol. 944, PP. 189-201.

9 - Yu Tong, W., Yao, S. J. and Zhu, Z. Q. (2001). "Separation characteristics of human epidermal growth factor in ion exchange chromatography with Streamline Deae resin." *Chem. Eng. Sci*., Vol. 56, PP. 6959-6965.

10- Yu Tong, W., Yang Fu, X., Mok Lee, S., Yu, J., Wen Liu, J., Zhi Wei, D. and Mo Koo, Y. (2004). "Purification of Lactic Acid from fermentation broth with paper sludge as a cellulosic feedstock using weak anion exchanger." *Amberlite IRA-92, Bio. Eng. J.,* Vol. 18, PP. 89-96.

واژه هاي انگليسي به ترتيب استفاده در متن

1 - Membrane Separation
2 - Yield
3 - Strong Basic Anion Resin (SBAR)
4 - Weak Basic Anion Resin (WBAR)
5 - Simulated Moving Bed

Archive of SID

www.SID.ir