

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 اصلاح شده ۸۵/۱۰/۲۲، تاریخ تصویب ۸۵/۱۱/۲۱)

هدف این مطالعه بررسی میزان جذب اسید لاکتیک به کمک فرآیند جذب سطحی اسید های آلی توسط رزین های 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 می شوند 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 می باشد. 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 در جریان حجمی ۰/۲۵ میلی لیتر در دقیقه بدست آمد در نهایت تاثیر جریان حجمی بر روی راندمان جدا سازی اسید در یک ستون کروماتوگرافی با قطر ۱۲ میلی متر و طول ۵۰ سانتی متر مورد بررسی قرار گرفت. بطور کلی در شرایط بهینه عملیاتی راندمان بازیافت اسید لاکتیک ۹۶ درصد و میزان بهره وری در حدود ۱/۱ گرم اسید لاکتیک در هر گرم رزین حاصل شده است.

- IRA-400

پیچیده فرآیند بیولوژیکی آن موجود می باشد. جهت اقتصادی تر کردن تولید آن باید تکنیک های جدا سازی نظیر استخراج شیمیایی، جدا سازی غشایی^۱، الکترو دیالیز، اسمز معکوس و مبادله یونی با اصلاحات و دقت فراوان انجام پذیرد [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 رزین های مبادله کننده یونی بررسی و مطالعه گردیده اند.

اما تحقیقات سیستماتیک اندکی روی اثر شرایط بهره وری و بازده^۲ جداسازی اسید لاکتیک به خصوص روی عملیات خالص سازی 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 می باشد [۴] و همچنین رزین IRA-92

اسید لاکتیک (۲-هیدروکسی پروپیونیک اسید) یک اسید آلی است که از سنتز شیمیایی و سوخت و ساز موجودات زنده بوجود می آید 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 افزودنی های خوراکی، داروها و پلاستیک های قابل تجزیه زیست محیطی مورد استفاده قرار می گیرد از اهمیت بیشتری برخوردار است. در تخمیر آب گوشت حدود ده نوع اسید ارگانیک از قبیل سیتریک، پیروویک، مالیک، ساکسنیک، لاکتیک، فرمیک، استیک، پروپیونیک و بیشترین اسید موجود در آن اسید لاکتیک می باشد که روش استخراج آن در اکثر مواقع توسط ته نشینی که فرایندی دشوار و مصرف انرژی بالایی را می طلبد. به هر حال در تولید تجارتي اسید لاکتیک مشکلات عمده ای همچون هزینه بالای تولید و طبیعت

نیز که از نوع رزین‌های آنیونی ضعیف^۴ است برای این منظور مناسب می‌باشد. بررسی‌ها نشان داده‌است که استفاده از این نوع رزین‌ها صرفه جویی قابل توجهی در مصرف مواد شیمیایی مورد نیاز برای احیاء آن حاصل می‌کند. بطور کلی، کروماتوگرافی تبادل یونی در ستون‌ها تقریباً بطور انحصاری به کاربرد رزین‌های تبادل یونی محدود می‌شود. زیرا این مواد بطور عمده خواص مطلوبی مانند پایداری مکانیکی، شیمیایی و یکنواختی اندازه دانه‌های 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 رزین‌های تبادل یونی، تعادل جذب و ویژگی‌های عملکردی بستر در 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] در خالص سازی اسید لاکتیک بوسیله رزین امبرلایت IRA-92 راندمان و بهره‌وری را بر حسب گرم اسید لاکتیک در هر گرم رزین اعلام کرده‌اند.

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، ۴۵ و ۵۰ درجه سلسیوس در یک ستون شیشه‌ای 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 شوینده‌ها 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 رزین‌های پیشنهاد شده، رزین امبرلایت IRA-400 به عنوان رزین آنیونی قوی مناسب جهت انجام آزمایش‌ها انتخاب گردید. این رزین در مقایسه با رزین‌های 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 خوراکی ۰/۲ میلی‌لیتر در دقیقه و حجم بستر رزین حدود ۲۴ میلی‌لیتر 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.

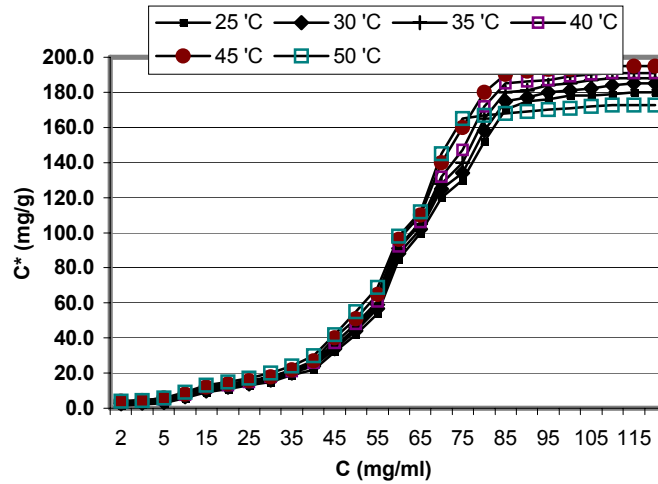
- در مجموعه دوم آزمایش‌ها، تاثیر جریان‌های حجمی مختلف شوینده (۰/۲۵، ۰/۵۰ و ۱ میلی‌لیتر در دقیقه) بر میزان بازیافت اسید لاکتیک از رزین مورد بررسی قرار گرفته شد. در این مجموعه از آزمایش‌ها دمای آزمایشگاه حدوداً برابر ۲۵ درجه سلسیوس بوده است.

- در مجموعه سوم آزمایش‌ها، تغییرات بازیابی اسید لاکتیک از رزین توسط شوینده‌های آب مقطر و اسید سولفوریک یک نرمال در جریان حجمی ۰/۲۵ میلی‌لیتر در دقیقه و در 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.

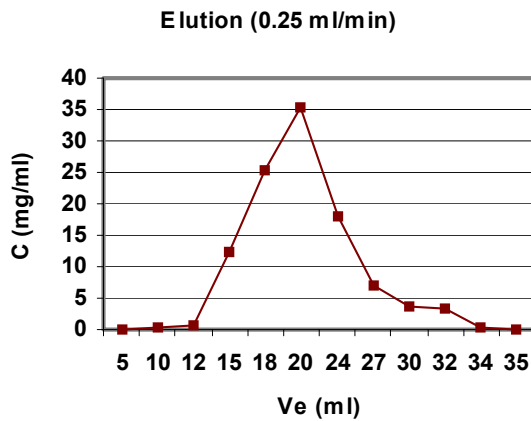
بطور کلی بر طبق آزمایش‌ها انجام شده نتایج زیر بدست آمده است.

- 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 می‌یابد میزان جذب اسید افزایش یافته و این روند تا



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

کل اسید لاکتیک از رزین قابل بازیابی نمی‌باشد.



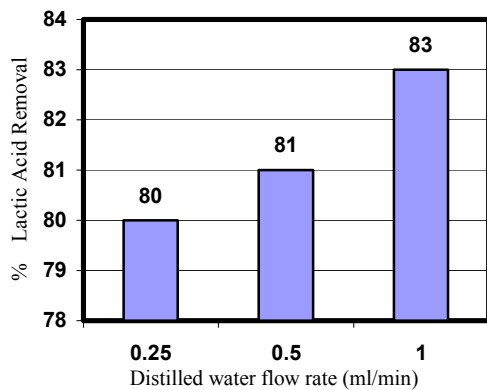
شکل ۲: منحنی شویندگی اسید لاکتیک استاندارد از رزین IRA-400 توسط آب مقطر.

در شویندگی توسط آب مقطر تمامی کارآرایی جداسازی آب مقطر بسیار سریعتر نسبت به اسید سولفوریک دیده می‌شود لذا این سرعت در جداسازی ماکزیمی 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 اسید لاکتیک موجود در رزین می‌باشد. لازم به ذکر است که با استفاده از

دمای ۴۵ درجه سلسیوس ادامه داشته ولی در دمای ۵۰ درجه سلسیوس میزان جذب اسید بطور ناگهانی کاهش چشمگیری را نشان می‌دهد. 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 حدوداً 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.

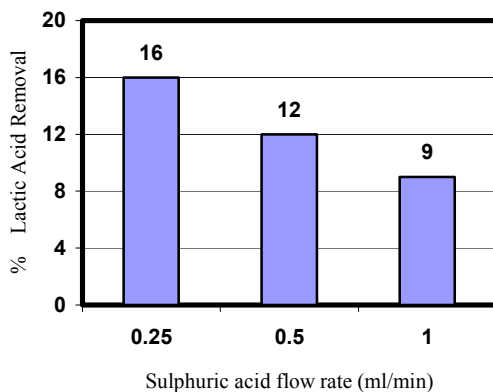
• نتایج مجموعه دوم آزمایش‌ها در شکل‌های (۲) و (۳) و جدول (۱) آورده شده است. شکل‌های (۲) و (۳) منحنی تغییرات بازیابی اسید لاکتیک را توسط آب مقطر و اسید سولفوریک در جریان حجمی ۰/۲۵ میلی لیتر در دقیقه را نشان می‌دهد. مطابق شکل (۲) در این جریان حجمی، مقدار آب مقطر مورد نیاز برای بازیابی اسید حدوداً ۳۴ میلی لیتر می‌باشد 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

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 جدا شده (بازیافت شده) افزایش می یابد ولی از طرفی مطابق جدول (۱) میزان آب مقطر مصرفی افزایش می یابد.



شکل ۴: تاثیر جریان حجمی شوینده بر میزان بازیافت اسید لاکتیک.

شکل (۵) نشان دهنده اثر افزایش جریان حجمی شوینده اسید سولفوریک بر میزان بازیافت 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 می کند.



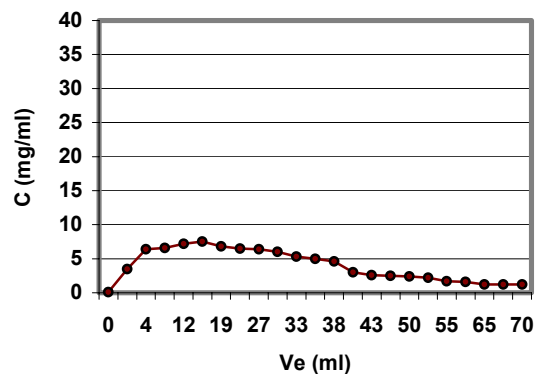
شکل ۵: تاثیر جریان حجمی شوینده بر میزان بازیافت اسید لاکتیک.

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

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

• همچنین در جریان های حجمی ۰/۵ و ۱ میلی لیتر در دقیقه نیز آزمایش ها 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 می دهد. این جدول بیان می کند که با افزایش جریان حجمی شوینده، میزان حجم مصرفی آب مقطر و اسید سولفوریک افزایش می یابد. بنابراین بهتر است از جریان حجمی پایین جهت شویندگی استفاده کرد که مطابق جدول (۱) و شکل های (۲) و (۳) بهترین جریان حجمی شوینده در ۰/۲۵ میلی لیتر در دقیقه به دست آمده است.

Elution (0.25 ml/min)



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

جدول ۱: میزان آب مقطر و اسید سولفوریک مصرفی در مقایسه با اثر افزایش جریان حجمی در بازیافت اسید لاکتیک.

(ml / min)	(ml)	(ml)	(ml)
/			
/			
/			

• نتایج مجموعه سوم آزمایش ها در شکل های (۴)، (۵) و (۶) آورده شده است. شکل (۴) اثر افزایش جریان

جداسازی اسید لاکتیک باقیمانده تاثیر منفی داشته است. بنابراین، نتیجه نهایی (شکل ۶) 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.

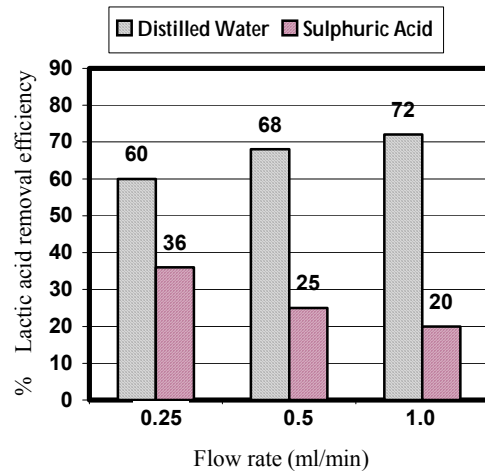
- بطور کلی از بین رزین‌های آنیونی قوی، رزین امبرلایت IRA-400 میزان جذب بالایی را جهت بازیابی اسید لاکتیک را دارد.
- نتایج نشان داده است که بهترین دمای جذب ایزوترم اسید لاکتیک توسط امبرلایت IRA-400 دمای ۴۵ درجه سلسیوس می‌باشد.
- همچنین بهترین جریان حجمی شوینده‌ها جهت بازیافت اسید لاکتیک ۰/۲۵ میلی‌لیتر 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.

$$C: \text{غلظت اسید لاکتیک در فاز محلول } mg/ml$$

$$C^*: \text{غلظت اسید لاکتیک در فاز جاذب رزین } mg/g$$

$$V_e: \text{حجم شوینده } ml$$

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.



شکل ۶: میزان بازیافت اسید لاکتیک توسط شوینده‌ها.

شکل (۶) نشان دهنده میزان راندمان بازیافت اسید لاکتیک توسط شوینده‌های آب مقطر و اسید سولفوریک می‌باشد. مطابق این شکل با افزایش شدت جریان حجمی شوینده‌ها 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

- 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 *Lactobaellus casei* NRRL B-441." *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, Vol 56, PP. 126-130.

-
- 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.

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