

بررسی عامل‌های مؤثر بر سامانه دو فاز دارای پلی اتیلن گلیکول ۴۰۰۰ گرم بر مول و نمک‌های فسفات در استخراج مالیک اسید

حدیثه معصومی، طاهره جنگجوی شالدهی، حسین قنادزاده گیلانی*

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

چکیده: از آن جایی که نیاز به روش‌های نوین جداسازی برای خالص‌سازی زیست‌مولکولها در صنایع زیست فناوری رو به افزایش است، روش‌های به کار گرفته بایستی سریع و انتخاب پذیر بوده و قابلیت کارکرد در مقیاس صنعتی را نیز داشته باشند. سامانه‌های دو فاز آبی روش ارزشمندی برای جداسازی و خالص‌سازی به شمار می‌روند. هدف از این پژوهش، بررسی اثر دما، pH، غلظت و نوع نمک در سامانه‌های دو فاز آبی پلیمر/نمک می‌باشد در این پژوهش سامانه‌های دو فاز آبی گوناگون شامل پلی اتیلن گلیکول با جرم مولکولی ۴۰۰۰ گرم بر مول و نمک‌های دی پتاسیم هیدروژن فسفات، دی آمونیوم هیدروژن فسفات و سدیم دی هیدروژن فسفات در PH گوناگون در دمای ۲۵، ۳۰، ۳۵ و ۴۰ درجه سلسیوس برای استخراج مالیک اسید مورد استفاده قرار گرفتند. پس از بررسی پارامترهای تأثیرگذار بر سامانه، بهترین شرایط عملیاتی برای استخراج مالیک اسید شامل پلی اتیلن گلیکول ۴۰۰۰ و ۲۵ درصد وزنی سدیم دی هیدروژن فسفات در pH=۵ در دمای ۲۵ درجه سلسیوس تعیین شد. در این شرایط ضریب جداسازی ۰/۸۵ و درصد استخراج ۸۰ به دست آمد.

کلمات کلیدی: مالیک اسید؛ درصد استخراج؛ سامانه‌ی دو فاز آبی؛ پلی اتیلن گلیکول؛ نمک‌های فسفات.

KEYWORDS: Malic acid; Percentage of extraction; Aqueous two-phase system; Polyethylene glycol; Phosphate salts.

مقدمه

و هیدروکسی سوکسینیک اسید نیز شناخته شده و یک مولکول متقارن است. ایزومر فضایی طبیعی آن، به شکل L بوده که از نظر زیستی فعال است. این ماده برای اولین بار در سال ۱۷۸۵ میلادی از آب سیب تهیه شد و همان چیزی است که به برخی غذاها و نوشیدنی‌ها مزه ترش می‌دهد. فرمول شیمیایی آن $C_4H_6O_5$ و وزن مولکولی آن ۱۳۴ گرم بر مول می‌باشد. مالیک اسید دارای ویژگی‌های زیر است:

مالیک اسید (سرکه سیب) یک اسید آلی آلفا - هیدروکسی دو ظرفیتی به شکل گردی متبلور یا دانه ای سفید رنگ است که گاهی با عنوان اسید میوه نیز به آن اشاره می‌شود که به دلیل وجود این اسید در سیب و سایر میوه‌ها است. مالیک اسید از زبان لاتینی مالوم (Malum) که به معنای سیب است گرفته شده است. مالیک اسید با عنوان‌های اسید سیب، هیدروکسی بوتان دیویک اسید

*عجده دار مکاتبات

+E-mail: hggilani@gmail.com

از واکنش های شیمیایی به ویژه واکنش های مربوط به شیمی آلی، فرآورده های تولید شده، آمیزه ها چند ترکیبی بوده که جداسازی و خالص سازی ترکیب های موجود در بیش تر موارد ضروری می باشد. بدین منظور، روش های گوناگونی به کار می روند که از جمله می توان به تقطیر، تبخیر، تبلور، استخراج و... اشاره نمود.

افزون بر این، هدف اصلی در بسیاری از عملیات واحدهای صنعتی که در ارتباط با مهندسی شیمی می باشند، بهینه سازی متغیرهای قابل کنترل در فرایند مربوطه است [۴]. تغییر دادن غلظت اجزای موجود در محلول ها و مخلوط های گوناگون و به دست آوردن فرآورده های نوین می تواند به عنوان یک فرایند باشد. این تغییرها در این فرایند، الزاماً توسط واکنش های شیمیایی صورت نمی پذیرد. این عملیات بیش تر به جداسازی مخلوط ها به سازنده های آنها مربوط می شوند. اهمیت این عملیات به طور کامل روشن بوده و به ندرت می توان یک فرایند شیمیایی را یافت که نیاز به خالص سازی اولیه مواد خام و یا جداسازی نهایی فرآورده ها از فرآورده های جانبی به دست آمده از واکنش، نداشته باشد. بیش تر قسمت بیش تر هزینه های مربوط به یک فرایند نیز صرف انجام جداسازی های وابسته می شود، پس انتخاب روش مناسب برای جداسازی، بسیار دارای اهمیت می باشد [۵].

چنین سامانه هایی نخستین بار توسط بیجرینیک در سال ۱۸۹۸ میلادی بررسی شد. او دید در صورتی که محلول های آبی ژلاتین، آگار و نشاسته با یکدیگر مخلوط شوند، یک مخلوط کدر تولید و ایجاد دو فاز می نماید [۶]. پنجاه سال بعد توسط دوبوری و بویر - کاونوکی مطالعه های منظمی بر روی زوج های متفاوتی از پلیمرها در محلول های آبی و غیر آبی شامل آن ها صورت گرفت. نتیجه های این آزمایش ها به روشنی نشان داد که امتزاج ناپذیری بین پلیمرها و در نتیجه تشکیل دو فاز با حلال یکسان در این سامانه ها یک پدیده کلی است [۷]. پس از مدتی آلبرتسون، این سامانه ها را برای جداسازی سلول های گیاهی به کار برد. کشف آلبرتسون، زمینه توسعه این روش را فراهم آورد به طوری که از آن پس، این سامانه ها را برای جداسازی مواد گوناگون گیاهی، جانوری، سلول ها، ویروس ها و میکروارگانیسم ها به کار برده اند [۸،۹].

استفاده از سامانه های دو فاز آبی روشی قوی و کارآمد برای استخراج یون های فلزی [۱۰] و هم چنین مولکول های زیستی مانند پروتئین ها، آنزیم ها، اسید های آلی و آنتی اکسیدان ها محسوب می شوند. سامانه های دو فاز آبی از مخلوط دو پلیمر محلول در آب یا یک پلیمر و نمک محلول در آب در درجه گرما و

۱-حلالیت بالا

۲- نقطه ذوب پایین

۳- ویژگی های جذب پایین رطوبت

۴- ترشی ملایم و پایدار

۵- قابلیت کی لیت شدن با یون های فلزی

مالیک اسید کاربردهای گسترده ای دارد، که عبارت اند از:

۱- مالیک اسید در شکل آنیونی مالات، به عنوان یک واسطه در چرخه اصلی تولید انرژی بیوشیمیایی سلول ها یعنی چرخه کربس یا چرخه سیتریک اسید که در میتوکندری سلول ها انجام می شود، نقش کلیدی دارد.

۲- مالیک اسید در ترکیب با منیزیم می تواند در برخی افراد مبتلا به فیبرومیالژیا مؤثر باشد.

۳- مالیک اسید در بسیاری از فرآورده های مراقبتی پوست و مو یافت می شود.

۴- مالیک اسید موجود در سرکه سیب طبیعی ویژگی های آنتی بیوتیکی دارد که در درمان و تسکین گلودرد و کشتن میکروب های بیماری زا مناسب است.

روش های گوناگونی برای استخراج مالیک اسید از محیط آبی وجود دارد، که شامل استخراج مایع - مایع، تبادل یونی و جذب می باشد [۱-۳].

مالماری و همکاران در سال ۱۹۹۳ میلادی بر روی بازیافت مالیک اسید که در خروجی های صنایع وجود داشتند، مطالعه نمودند. آنها از روش استخراج مایع - مایع با کمک حلال های تری ایزواکتیل آمین + تری بوتیل فسفات + دو دکان در دمای ۲۹۸ کلوین استفاده کردند و بیش ترین درصد استخراج مالیک اسید معادل ۹۲٪ دیده شد [۱].

گا و همکاران در سال ۲۰۱۲ میلادی بر ویژگی های جذب مالیک اسید با استفاده از روش کروماتوگرافی تبادل یونی پرداختند. مقدار بهینه جذب مالیک اسید در پژوهش آنها در دمای ۳۰°C معادل با ۰/۳۴۵ گرم بر گرم به دست آمد [۲].

گوک و همکاران در سال ۲۰۱۲ میلادی بر ویژگی های تعادلی، سینتیکی و ترمودینامیکی خالص سازی مالیک اسید با استفاده از جاذب LDH (Layered Double Hydroxide) پرداختند. در این پژوهش، درصد حذف مالیک اسید در دمای ۲۵°C به میزان ۹۶/۷۳٪ گزارش شده است [۳].

بررسی فرایند های جداسازی، از مهم ترین موضوع های مطرح شده در صنایع شیمیایی، مهندسی شیمی و نیز صنایعی مانند زیست فناوری، داروسازی، صنایع غذایی و ... می باشد. در بسیاری

برای خشک نمودن ظرف ها و نمک ها ، انکوباتور ساخت شرکت Binder برای گرمخانه گذاری سامانه‌های دوفازی آبی و pH متر ساخت شرکت Jenway استفاده شد.

روش انجام آزمایش‌ها

محلول‌های پلیمری با غلظت ۳۰ درصد وزنی و محلول‌های نمکی با غلظت ۲۵، ۳۰، ۳۵ و ۴۰ درصد وزنی ساخته شد. حجم‌هایی مساوی از محلول‌های پلیمر و نمک به میزان ۴ میلی لیتر برای سامانه‌های دوفازی انتخاب شد. به منظور جداسازی مالیک اسید در سامانه‌های دوفازی آبی، ۰/۲ گرم اسید به سامانه‌ی دوفازی افزوده شد. پس از اختلاط کامل، مخلوط برای جداسازی فازها و برقراری تعادل به طور ساکن در دمای موردنظر قرار گرفت. پس از به تعادل رسیدن فازها ، حجم‌های تعادلی اندازه گیری شد. هم چنین، نمونه برداری از فاز بالا و پایین به دقت توسط سرنگ صورت گرفت. پس از نمونه گیری از هر فاز ، آنالیز مالیک اسید به کمک سود ۰/۰۵ نرمال و شناساگر فنول فتالین انجام گرفت.

روش‌های آنالیز

جداسازی و خالص سازی مالیک اسید در سامانه‌های دوفازی آبی توسط پارامترهای بسیاری مانند نسبت حجمی فازها و ضریب تفکیک مالیک اسید مورد ارزیابی قرار گرفت. این پارامترها به صورت زیر تعریف شدند [۱۴].

نسبت حجمی فازها : نشان دهنده نسبت حجم تعادلی فاز بالا V_t به حجم تعادلی فاز پایین V_b است. و با V_r نشان داده می‌شود (معادله (۱)).

$$V_r = \frac{V_t}{V_b} \quad (1)$$

ضریب تفکیک مالیک اسید : نشان دهنده نسبت غلظت اسید در فاز بالا C_t به غلظت اسید در فاز پایین C_b می‌باشد. غلظت اسید در فاز بالا و پایین از معادله (۲) محاسبه می‌شود.

$$D = \frac{C_t}{C_b} \quad (2)$$

هم چنین، غلظت‌ها در فاز بالا و پایین به ترتیب از معادله‌های (۳) و (۴) محاسبه می‌شوند (ضریب ۲ به علت دوظرفیتی بودن مالیک اسید می‌باشد):

$$C_t = \frac{N_{NaOH} \times M_{malic\ acid} \times V_t \times 2}{V_t'} \quad (3)$$

غلظت مناسب به دست می‌آید. به طور معمول در این سامانه‌ها از پلی اتیلن گلیکول که پلیمری غیر سمی، غیر قابل اشتعال و غیر فرار است و به سادگی در محلول‌های نمکی آبی تولید سامانه‌های دوفازی آبی می‌نماید و با محیط زیست نیز سازگار است، استفاده می‌شود. انتخاب سامانه‌های دوفازی آبی بستگی به نوع ماده و شرایط اقتصادی دارد و به دلیل قیمت و گرانبوی بالای سامانه‌های پلیمر- پلیمر، سامانه‌های پلیمر- نمک، برتری داده می‌شود. استخراج با استفاده از سامانه‌های دوفازی آبی جایگزین بسیار مناسبی برای مرحله‌های بسیار فرایندهای پایین دستی مانند تصفیه ، تغلیظ و ... می‌باشد. به افزون انتقال جرم تعادلی به سادگی به دست می‌آید و جداسازی به سرعت انجام می‌شود. سامانه‌ی دوفازی آبی قابلیت استفاده در مقیاس صنعتی بزرگ و در فرایندهای پیوسته را دارد. سامانه‌های دوفازی آبی پلیمر- پلیمر و سامانه‌های پلیمر- نمک نسبت به روش‌های متداول استخراج با حلال‌های آلی برتری دارند [۱۱].

توزیع پذیری مولکول‌ها در سامانه‌های دوفازی آبی متأثر از عامل‌هایی مانند دما ، pH، ویژگی‌های سطحی، نوع پلیمر و نمک است [۱۲]. انتخاب غلظت مناسب نمک از مهم‌ترین عامل‌های جداسازی در سامانه‌های دوفازی آبی است. افزایش غلظت نمک تا حدی موجب کاهش حجم آزاد موجود در فاز نمکی شده و باعث حرکت مولکول‌ها به فاز پلیمری شود. در غلظت‌های بالای نمک خاصیت Salting-Out آن موجب ترسیب مولکول‌ها در فصل مشترک دوفاز می‌شود، در نتیجه ضریب جداسازی و درصد استخراج مولکول‌های هدف کاهش می‌یابد. بنابراین، انتخاب درصد مناسب غلظت نمک از اهمیت بالایی برخوردار می‌باشد [۱۳]. در این پژوهش، پارامترهای گوناگون مانند دما ، pH، غلظت و نوع نمک مورد بررسی قرار گرفت.

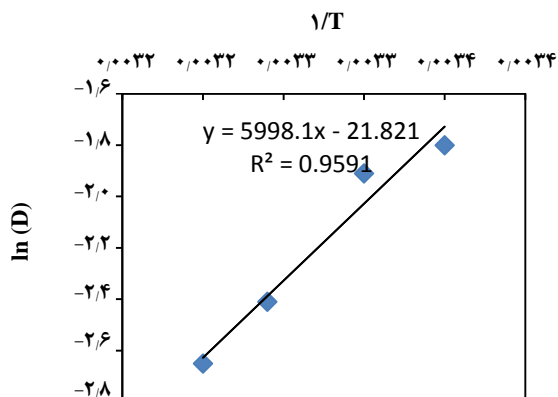
بخش تجربی

مواد شیمیایی

PEG4000 ، نمک‌های دی پتاسیم هیدروژن فسفات، دی آمونیوم هیدروژن فسفات و سدیم دی هیدروژن فسفات و محلول ۰/۰۵ نرمال سدیم هیدروکسید از شرکت مرک آلمان تهیه شد. همه مواد شیمیایی مورد استفاده با بالاترین درجه خلوص تهیه شده‌اند. هم چنین، برای محلول سازی از آب مقطر دوبار تقطیر استفاده شد.

دستگاه‌ها

در این پژوهش، از ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۱ ساخت شرکت AND برای توزین مواد، آون ساخت شرکت Earth Group One



شکل ۱- تغییرهای Ln(D) بر حسب 1/T برای در سامانه‌های دو فاز آبی PEG4000 + نمک سدیم دی هیدروژن فسفات

توجه دیگر برای اثر دما بر ضریب توزیع پذیری و درصد استخراج این است که، در دمای بالا ممکن است به علت تغییر ساختمان پلی اتیلن گلیکول و کاهش برهم کنش‌های ویژه پلی اتیلن گلیکول با اسید، منجر به کاهش ضریب جداسازی مالیک اسید شود. همچنین دمای پایین ممکن است به علت افزایش تأثیرهای آب‌پوشی نمک‌های موجود منجر به افزایش ضریب جداسازی مالیک اسید شود.

اثر غلظت نمک بر استخراج مالیک اسید

برای بررسی اثر غلظت نمک بر استخراج مالیک اسید، در سامانه‌ی دوفازی آبی دارای نمک سدیم دی هیدروژن فسفات و PEG4000، غلظت محلول نمکی از ۲۵ درصد وزنی به وزنی تا ۴۰ درصد وزنی به وزنی افزایش یافت. شکل‌های ۳ و ۴ نشان داد که با افزایش غلظت نمک، ضریب توزیع‌پذیری و درصد استخراج اسید به طور محسوسی کاهش پیدا می‌کند. در سامانه‌های دوفازی نمک‌ها تمایل متفاوت به فاز بالا و پایین دارند. تقسیم شدن غیر متقارن نمک در این سامانه‌ها در دوفاز، موجب تقسیم شدن مالیک اسید در دوفاز می‌شود در نتیجه روی ضریب توزیع‌پذیری اثر می‌گذارد [۱۷]. در واقع، افزایش غلظت نمک تا حدی می‌تواند موجب کاهش حجم آزاد در فاز نمکی شده و باعث حرکت اسید به فاز پلیمری شود، ولی در غلظت‌های بالای نمک خاصیت Salting-Out آن موجب ترسیب اسید در فصل مشترک دو فاز و موجب کاهش ضریب جداسازی و به تبع آن کاهش درصد استخراج می‌شود [۱۳]. با توجه به شکل‌های ۳ و ۴، بیش‌ترین مقدار ضریب توزیع‌پذیری و درصد استخراج مربوط به غلظت ۲۵ درصدوزنی می‌باشد، که به ترتیب ۰/۷ و ۶۵٪ است.

$$C_b = \frac{N_{\text{NaOH}} \times M_{\text{malic acid}} \times V_b \times 2}{V'_b} \quad (4)$$

درصد استخراج: برای تعیین این پارامتر، نیاز به دانستن حجم کاهیده و ضریب توزیع پذیری داریم. این پارامتر در معادله (۵) آورده شده است.

$$Y(\%) = \frac{K \times V_r}{(1 + K \times V_r)} \times 100 \quad (5)$$

نتیجه‌ها و بحث

در پژوهش حاضر، برای جداسازی مالیک اسید از سامانه‌ی دو فاز آبی پلیمر(پلی اتیلن گلیکول) - نمک به دلیل برتری‌هایی مانند: گر انرژی پایین (در مقایسه با سامانه‌های پلیمر - پلیمر) و هزینه ناچیز (در مقایسه با پلیمرهایی مانند پلی پروپیلن گلیکول و دکستران) استفاده شد. پلیمرهایی با گر انرژی بالا باعث کاهش شدید فعالیت مالیک اسید در فاز غنی از پلیمر می‌شود [۱۵].

اثر دما بر میزان استخراج مالیک اسید

برای تعیین اثر دما بر جداسازی اسید، سامانه‌ی دو فاز آبی دارای نمک سدیم دی هیدروژن فسفات و PEG4000 در دماهای گوناگون ۲۵، ۳۰، ۳۵ و ۴۰ درجه سلسیوس مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به شکل‌های ۱ و ۲، دیده می‌شود که با افزایش دما، ضریب توزیع پذیری و درصد استخراج کاهش می‌یابد. برای توجیه، از معادله (۶) که به معادله وانت هوف معروف است، استفاده می‌شود.

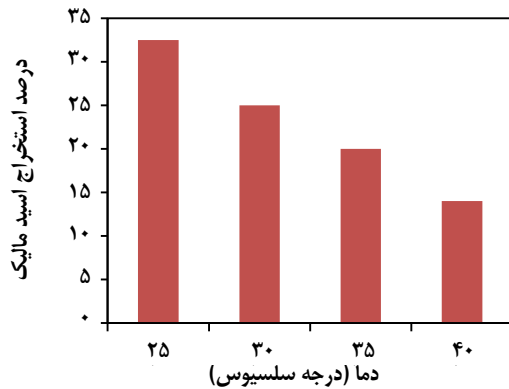
$$\ln(D) = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{-\Delta S^\circ}{R} \quad (6)$$

$$\Delta G = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (7)$$

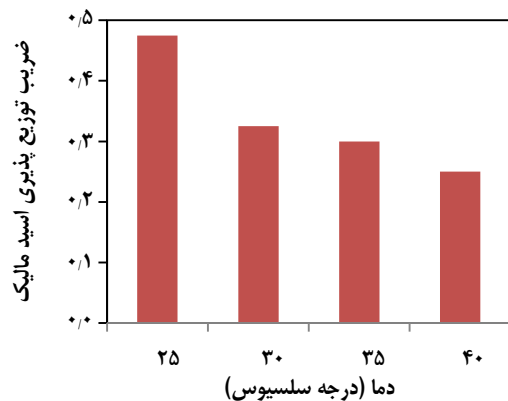
طبق معادله (۶)، هرگاه نمودار لگاریتم ضریب توزیع برحسب وارون دما رسم شود، شیب نمودار تغییرهای آنتالپی و عرض از مبدأ نمودار تغییرهای آنتروپی را به دست می‌دهد. در نتیجه با داشتن تغییرهای آنتالپی و آنتروپی که بیانگر ویژگی‌های ترمودینامیکی سامانه‌اند و نیز به کمک معادله (۷) تغییرهای انرژی آزاد گیبس به دست می‌آید، که می‌توان در مورد اثر دما بحث کرد. نتیجه‌ها در جدول ۱ آمده است. با توجه به جدول ۱ دیده می‌شود، هر چه دما بیش‌تر شود، تغییرهای انرژی آزاد گیبس مثبت‌تر می‌شود که نشان دهنده پیشروی به سمت فرایند غیر خودبه‌خودی می‌باشد. بنابراین، دمای بهینه طبق جدول، دمای ۲۵ درجه سلسیوس می‌باشد [۱۶].

جدول ۱- سامانه‌ی دو فازي آبی داراي PEG4000 و نمک سدیم دی هیدروژن فسفات ۳۰٪ درصد وزنی.

درصد استخراج	ΔG (KJ/mol)	ΔS° (KJ/mol)	ΔH° (KJ/mol)	T(K)	سامانه‌ی دو فازي آبی
۳۳/۵	۱/۲۲			۲۹۸	NaH ₂ PO ₄ 30% + PEG 30% 4000
۲۵	۲/۱۴			۳۰۳	
۲۰	۳/۰۶	-۰/۱۸	-۵۳/۵۴	۳۰۸	
۱۴	۳/۹۸			۳۱۳	



شکل ۳- اثر دما بر درصد استخراج مالیک اسید در سامانه‌های دو فازي آبی PEG4000 + نمک سدیم دی هیدروژن فسفات.



شکل ۲- اثر دما بر ضریب توزیع پذیری مالیک اسید در سامانه‌های دو فازي آبی PEG4000 + نمک سدیم دی هیدروژن فسفات.

اثر pH بر میزان استخراج مالیک اسید

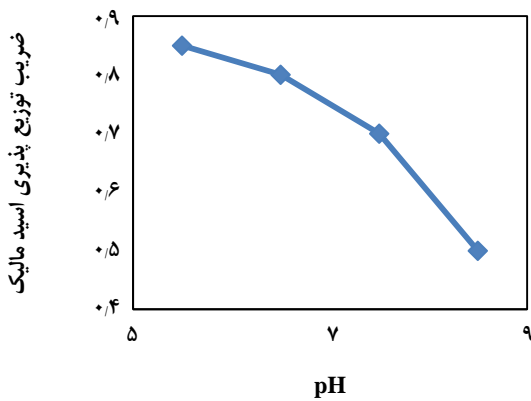
برای مطالعه تأثیر pH بر میزان استخراج مالیک اسید، pH سامانه‌ی دو فازي PEG4000 و نمک سدیم دی هیدروژن فسفات در بازه‌ی ۵ تا ۸ تنظیم شد. شکل‌های ۶ و ۷ نشان داد که با افزایش pH از ۵ تا ۸ ضریب جداسازی و درصد استخراج کاهش یافت. در واقع، با افزایش pH تمایل اسید به فاز غنی از پلیمر کاهش می‌یابد. با افزایش pH جاذبه بین پلیمر و آب کاهش می‌یابد و آب به سمت فاز غنی از نمک تمایل پیدا می‌کند [۱۹]. در نتیجه حجم فاز بالا کاهش می‌یابد و حجم فاز پایین افزایش می‌یابد و در نتیجه حجم کاهیده کاهش می‌یابد که باعث کاهش درصد استخراج می‌شود. بررسی pH در دمای ۲۵ درجه سلسیوس انجام شده است. با توجه به شکل‌های ۶ و ۷، در pH=۵ بیش‌ترین میزان ضریب توزیع‌پذیری و درصد استخراج به ترتیب ۰/۸۵ و ۸۰٪ به دست آمد. در نتیجه این pH برای سامانه دو فازي استخراج مالیک اسید مناسب تشخیص داده شد.

نتیجه گیری

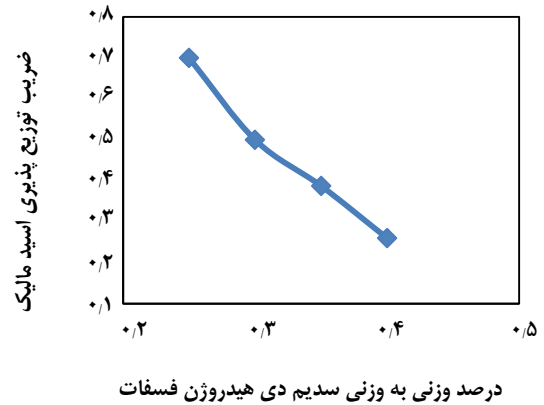
سامانه دو فازي آبی پلي اتيلن گليکول - نمک‌های معدنی فسفات برای استخراج مالیک اسید مورد بررسی قرار گرفت.

اثر نوع نمک بر میزان استخراج مالیک اسید

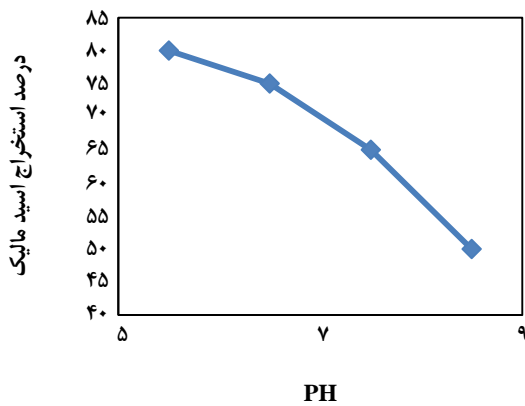
شکل ۵ تأثیر نوع نمک مورد استفاده در تشکیل سامانه‌های دو فازي آبی را در دمای ۲۵ درجه سلسیوس نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود، نمک NaH₂PO₄، سامانه‌ی دو فازي آبی کارآمدتری نسبت به سامانه‌ی متشکل از K₂HPO₄ بود. تفاوت دیده‌شده در ضریب توزیع و درصد استخراج مالیک اسید را به عنوان تابعی از نوع فازهای تشکیل دهنده سامانه‌ی، می‌توان به ویژگی‌های گوناگون سامانه‌های دو فازي آبی تشکیل شده نسبت داد. یکی از این ویژگی‌ها، اثر Salting-Out نمک بر PEG می‌باشد. NaH₂PO₄ اثر Salting-Out قوی‌تری نسبت به K₂HPO₄ در سامانه‌ی دو فازي آبی داشت. در واقع زمانی که یون‌های یک نمک مقدار انرژی آزاد گیبس هیدراسیون بالاتری (منفی‌تری) دارند، می‌توانند مولکول‌های آب بیش‌تری را هیدراته کنند و توانایی Salting-Out بیش‌تری از خود نشان می‌دهند. در نتیجه تعداد مولکول‌های آب کم‌تری برای هیدراته کردن مولکول‌های مالیک اسید باقی می‌ماند و سبب تجمع و راهیابی مولکول‌های مالیک اسید به فاز بالا که غنی از پلیمر است، می‌شود. به عبارت دیگر انرژی آزاد گیبس آب‌پوشی یون سدیم نسبت به پتاسیم بیش‌تر است [۱۸].



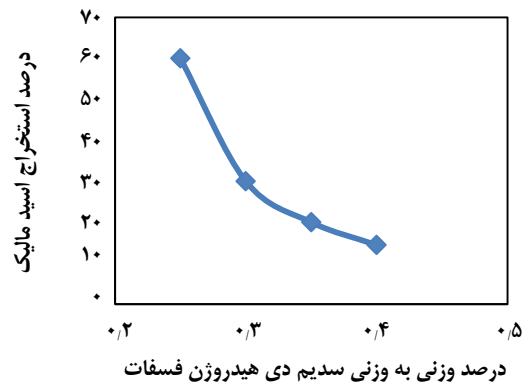
شکل ۷- اثر pH بر ضریب توزیع پذیری مالیک اسید.



شکل ۴- بررسی اثر غلظت نمک سدیم دی هیدروژن فسفات بر ضریب توزیع پذیری مالیک اسید در سامانه‌ی PEG4000 + سدیم دی هیدروژن فسفات.

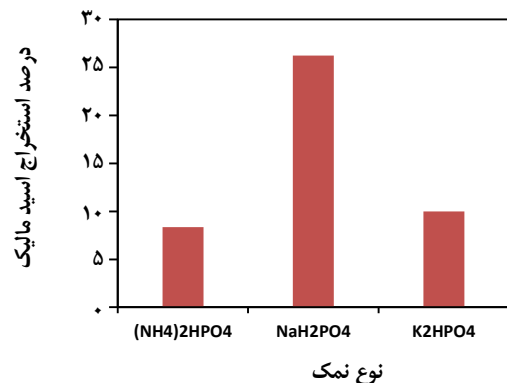


شکل ۸- اثر pH بر درصد استخراج مالیک اسید.



شکل ۵- بررسی اثر غلظت نمک سدیم دی هیدروژن فسفات بر درصد استخراج مالیک اسید در سامانه‌ی PEG4000 + سدیم دی هیدروژن فسفات.

استفاده از سامانه های دو فازي آبي از نظر زيست محيطي ايمن، در زمان يکسان مؤثرتر و از نظر اقتصادي مناسبتر از روش سنتي استخراج با حلال است. در اين پژوهش از سامانه‌های دوفازي گوناگون شامل نمک‌های دی پتاسیم هیدروژن فسفات، دی آمونیوم هیدروژن فسفات و سدیم دی هیدروژن فسفات به همراه پلی اتیلن گلیکول با جرم مولکولی ۴۰۰۰ گرم بر مول برای استخراج مالیک اسید از محلول‌های رقیق آبی مورد مطالعه قرار گرفت و اثر پارامترهای گوناگون شامل دما، غلظت نمک، نوع نمک و pH مورد بررسی قرار گرفت. دیده شد که در هر دو سامانه، با افزایش دما، غلظت نمک و pH سامانه، ضریب توزیع‌پذیری و درصد استخراج کاهش می‌یابد. همچنین، درصد استخراج برای دو سامانه دارای سه نمک موردنظر به صورت



شکل ۶- بررسی اثر نوع نمک بر درصد استخراج مالیک اسید در سامانه‌های دو فازي آبي PEG4000 + پتاسیم دی هیدروژن فسفات.

جدول ۲- مقایسه درصد استخراج مالیک اسید به روش سامانه‌های دو فاز آبی با سایر روش‌های جداسازی در شرایط بهینه.

نام پژوهشگر	سال پژوهش	روش جداسازی	درصد جذب (%)
مالماری و همکاران [۱]	۱۹۹۳	استخراج مایع - مایع	۹۳
گا و همکاران [۲]	۲۰۱۲	کروماتوگرافی تبادل یونی	۹۴٫۷۸
گوک و همکاران [۳]	۲۰۱۲	جذب	۹۶٫۷۳
کار حاضر	۲۰۱۸-۲۰۱۷	سامانه دو فاز آبی	۸۰

در جدول ۲، درصد استخراج مالیک اسید با استفاده از سامانه‌های $\text{NaH}_2\text{PO}_4 > (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 > \text{K}_2\text{HPO}_4$ می‌باشد. افزون بر این، دو فاز آبی با روش‌های جذب، استخراج مایع - مایع و کروماتوگرافی تبادل یونی مقایسه شده است.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۰/۲۶ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۳/۲۰

مراجع

- [1] Malmary G., Veziar A., Robert A., Molinier J., Mourgues J., Conte T., [Recovery of Tartaric and Malic Acids from Dilute Aqueous Effluents by Solvent Extraction Technique](#), *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental and Clean Technology*, **60(1)**: 67-71 (1994).
- [2] Gao Q., Pan C., Liu F., Lu F., Wang D., Zhang J., Zhu Y., [Adsorption Characteristics of Malic Acid from Aqueous Solutions by Weakly Basic Ion-Exchange Chromatography](#), *Journal of Chromatography A*, **1251**: 148-153 (2012).
- [3] Gök A., Gök M., Aşçı Y., Lalikoglu M., [Equilibrium, Kinetics and Thermodynamic Studies for Separation of Malic Acid on Layered Double Hydroxide \(LDH\)](#), *Fluid Phase Equilibria*, **372**: 15-20 (2014).
- [4] Gilani H.G., Samper K.G., Haghi R.K., "Advanced Process Control and Simulation for Chemical Engineers", Apple Academic Press (2016).
- [5] Treybal R.E., "Mass Transfer Operations". Mc Graw-Hill, New York, (1980).
- [6] Diamond A., Hsu J., "Aqueous Two-Phase Systems for Biomolecule Separation, in [Bioseparation](#)", Springer, p. 89-135 (1992).
- [7] Dobry A., Boyer- Kawenoki F., [Phase Separation in Polymer Solution](#), *Journal of Polymer Science*, **2(1)**: 90-100 (1947).
- [8] Walter H., "Partitioning in Aqueous Two-Phase System: Theory, Methods, Uses, and Applications to Biotechnology", Elsevier (2012).
- [9] Albertsson P.-Å., Cajarville A., Brooks D., Tjerneld F., [Partition of Proteins in Aqueous Polymer Two-Phase Systems and the Effect of Molecular Weight of the Polymer](#). *Biochimica Et Biophysica Acta (BBA)-General Subjects*, **926(1)**: 87-93 (1987).

- [10] Khayati G., Gilani H.G., Safari Keyvani Z., [Extraction of Cu\(II\) Ions from Aqueous Media Using PEG/Sulphate Salt Aqueous Two-Phase System](#), *Separation Science and Technology*, **51(4)**: 601-608 (2016).
- [11] Zaslavsky B.Y., "Aqueous Two-Phase Partitioning: Physical Chemistry and Bioanalytical Applications", CRC Press (1994).
- [12] Khayati G., [Optimization of Propionic Acid Extraction by Aqueous Two-Phase System Using Response Surface Methodology](#), *Chemical Engineering Communications*, **200(5)**: 667-677 (2013).
- [13] Nandini K., Rastogi N., [Liquid-Liquid Extraction of Lipase Using Aqueous Two-Phase System](#), *Food and Bioprocess Technology*, **4(2)**: 295-303 (2011).
- [14] Wongmongkol N., Prichanont S., [Partition of Alkaline Protease in Aqueous Two-Phase Systems of Polyethylene Glycol 1000 and Potassium Phosphate](#), *Korean Journal of Chemical Engineering*, **23(1)**: 71-76 (2006).
- [15] Kordel M., Hofmann B., Schomburg D., Schmid R., [Extracellular Lipase of Pseudomonas Sp. Strain ATCC 21808: Purification, Characterization, Crystallization, and Preliminary X-Ray Diffraction Data](#), *Journal of Bacteriology*, **173(15)**: 4836-4841 (1991).
- [۱۶] قنادزاده گیلانی، ح؛ جنگجوی شالدهی، ط؛ بررسی پارامترهای مؤثر بر استخراج والریک اسید به کمک سامانه‌های دوفازی آبی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۸(۳)**: ۱۵۵ تا ۱۶۲ (۱۳۹۹).
- [۱۷] قنادزاده گیلانی، ح؛ جنگجوی شالدهی، ط؛ معصومی، ح؛ بررسی پارامترهای مؤثر بر استخراج آسکوربیک اسید به کمک نمک‌های سولفات و پلی اتیلن گلیکول در سامانه‌های دوفازی آبی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۹(۳)**: ۱۶۳ تا ۱۷۰ (۱۳۹۹).
- [18] Marcus Y., [Thermodynamics of Solvation of Ions. Part 5.—Gibbs Free Energy of Hydration at 298.15 K](#), *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **87(18)**: 2995-2999 (1991).
- [19] Pirdashti M., Movagharnejad K., Mobalegholeslam P., Curteanu S., Leon F., [Phase Equilibrium and Physical Properties of Aqueous Mixtures of Poly \(Vinyl Pyrrolidone\) with Trisodium Citrate, Obtained Experimentally and by Simulation](#), *Journal of Molecular Liquids*, **223**: 903-920 (2016).