

بررسی پارامترهای مؤثر بر استخراج والرئیک اسید به کمک سامانه‌های دوفازی آبی

حسین قنادزاده گیلانی⁺، طاهره جنگجوی شالدهی

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

چکیده: در این مطالعه، استخراج والرئیک اسید در سامانه‌های دوفازی آبی پلی اتیلن گلیکول با وزن مولکولی ۴۰۰۰ گرم بر مول و نمک‌های سدیم دی هیدروژن فسفات ((NaH_2PO_4))، دی پتاسیم هیدروژن فسفات ((K_2HPO_4)) و دی آمونیوم هیدروژن فسفات ($(NH_4)_2HPO_4$) در دماهای ۳۵ و ۲۵ درجه سلسیوس بررسی شده است. اثر نوع نمک و غلظت آن، دما و pH بر روی تشکیل سامانه دوفازی آبی مورد مطالعه قرار گرفت. دیده شد که با افزایش غلظت نمک، ضریب توزیع پذیری و درصد استخراج والرئیک اسید کاهش می‌یابند. نوع نمک در استخراج والرئیک اسید تأثیر مهمی دارد به گونه‌ای که نمک سدیم دی هیدروژن فسفات نسبت به دو نمک دیگر، ضریب توزیع پذیری و درصد استخراج بالاتری (۴۴٪) از خود نشان داده است. همچنین استخراج والرئیک اسید در محیط با دمای کم‌تر (دمای ۲۵ درجه سلسیوس)، نتیجه بهتری داشت. در این مطالعه، pH های ۵، ۶، ۷، ۸، ۹ مورد بررسی قرار گرفت و دیده شد ضریب توزیع پذیری والرئیک اسید در pH کم‌تر (pH=5)، بیش‌تر خواهد بود و بیشینه درصد استخراج والرئیک اسید برای بهترین نمک (سدیم دی هیدروژن فسفات) تا ۵۰٪ به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: سامانه‌های دوفازی آبی؛ پلی اتیلن گلیکول؛ والرئیک اسید؛ ضریب توزیع پذیری؛ درصد استخراج.

KEYWORDS: Aqueous two-phase systems; Polyethylene glycol; Valeric acid; Distribution Coefficient; Extraction percentage.

مقدمه

به کار گرفته بایستی سریع و انتخاب پذیر بوده و قابلیت کارکرد در مقیاس صنعتی را نیز داشته باشند. سامانه‌های دوفازی آبی روش ارزشمندی برای جداسازی و خالص‌سازی بیومولکول‌ها به شمار می‌روند. جداسازی بیومولکول‌ها توسط این روش بسیار انتخاب‌پذیر بوده، تغلیظ و خالص‌سازی نسبی را در یک مرحله انجام می‌دهد. آلبرتسون که پیشرو در جداسازی سلول‌های میکروبی و ویروس‌ها بود، کارهای اولیه را بر روی سامانه‌های دوفازی آبی انجام داد. در سال‌های اخیر رویکرد کاربرد این سامانه‌ها، در مقیاس تجاری

والرئیک اسید یا پنتانوئیک اسید یک آلکیل کربوکسیلیک اسید راست زنجیر پر کاربرد در صنعت با فرمول شیمیایی $C_5H_{10}O_2$ ، دارای وزن مولکولی ۱۰۲.۱۳ گرم بر مول است. والرئیک اسید همانند سایر کربوکسیلیک اسیدهای سبک، دارای بوی نامطبوع بسیار نافذی می‌باشد. ریشه نام‌گذاری این اسید به گیاهی به اسم والرین برمی‌شود که این اسید به صورت طبیعی از گل این گیاه به‌دست می‌آید و دارای رنگ زرد روشن می‌باشد [۱]. از آن جایی که نیاز به روش‌های نوین جداسازی برای خالص‌سازی بیومولکول‌ها در صنایع زیست‌فناوری رو به افزایش است، روش‌های

⁺ E-mail: hggilani@guilan.ac.ir

* عهده دار مکاتبات

خاک اره اصلاح شده با استفاده از مدل لانگمویر به ترتیب ۰/۷۸/۱۹۶، ۲۶/۹۵۴ و ۶۴/۹۳۵ میلی گرم بر گرم به دست آمد [۸]. برتری روش سامانه های دوفازی آبی نسبت به جذب سطحی به این دلیل است که در روش جذب سطحی زمان بیش تری برای یافتن بهترین جاذب برای اسید یادشده مصرف می شود ولی در روش سامانه دوفازی آبی با ساده ترین امکانات، زمان و هزینه کم تر می توان والریک اسید را استخراج کرد. همچنین سامانه دوفازی آبی اثرهای مخرب زیست محیطی کم تری دارد. برای افزایش مقیاس سامانه های دو فازی آبی بایستی عامل های اقتصادی و زیست محیطی را نیز در نظر گرفت. سامانه های دو فازی آبی که با استفاده از ترکیب دو پلیمر ناسازگار یا یک پلیمر و نمک در آب، تشکیل می شوند، به دلیل وجود درصد زیاد آب در هر دو فاز (۹۰-۷۰ درصد وزنی به وزنی)، محیطی ملایم برای زیست مولکول ها به شمار می آیند [۹]. استفاده از سامانه های دو فازی آبی روشی قوی و کارآمد برای استخراج یون های فلزی و همچنین بیومولکول هایی مانند پروتئین ها، آنزیم ها، اسیدهای آلی و آنتی اکسیدان ها محسوب می شوند [۱۰]. درک درست مکانیسم مولکولی رفتار اجزاء در سامانه های دو فازی آبی، کلید موفقیت به کارگیری این سامانه ها می باشد. با درک این مکانیسم، امکان طراحی و پیش بینی عملکرد این سامانه ها فراهم شده و زمان لازم برای طراحی آن ها به کم ترین مقدار ممکن کاهش می یابد. داده های تعادل فازی و ترکیب فاز بالا و پایین و ویژگی های فیزیکی تشکیل فاز، برای طراحی، بهینه سازی و افزایش مقیاس سامانه های دو فازی آبی ضروری می باشد [۱۱]. سامانه های دو فازی آبی برتری های زیادی نسبت به سایر روش های متداول استخراج دارند. سامانه های دو فازی آبی در بیش تر موردها به عنوان یک مرحله عملیاتی اولیه در طراحی فرایند بازیابی زیست مولکول ها در نظر گرفته می شوند. اساس جداسازی در سامانه های دوفازی آبی توزیع انتخابی اجزاء بین دو فاز است. به طور عموم مولکول های کوچک تر بهتر بین دو فاز توزیع شده، ولی توزیع ماکرومولکول ها کاملاً متفاوت بوده و در برخی مواقع جداسازی آن ها کاملاً یک طرفه می باشد. این توزیع تحت تأثیر خواص فازها و اجزاء و برهم کنش بین آن ها قرار دارد و به همین دلیل پیش بینی جداسازی مولکول ها به ویژه مولکول های بزرگ کاری دشوار است [۱۲]. می توان با تغییر خواص سامانه کاری کرد که نوع ویژه ای از برهم کنش بین اجزای غالب شده و توزیع مورد نظر به دست آید [۱۳]. از سوی دیگر تعدد پارامترهای مؤثر در جداسازی اجزا باعث برتری و توانمندی این سامانه ها در مقایسه با سایر روش های شناخته شده جداسازی مانند سانتریفیوژ و الکتروفورز می شود و اجازه جداسازی ساده مولکول ها و اجزای مورد نظر از یکدیگر را می دهد [۱۴]. سامانه های دوفازی آبی نسبت به

برای جدایش پروتئین ها (والتر و همکاران)، جدایش یون های خیلی ریز (راجرز و همکاران)، ذره های خیلی ریز (آنانتا پادمانا بهاند و گودارد) و مواد آلی (چایکو و همکاران) گسترش داده شده است. همچنین چایکو و همکاران، سامانه استخراج دو فازی آبی را برای حذف پسماندهای رادیو اکتیو Pu (پلوتونیوم) از خاک، به کار بردند [۲]. سندلر و لی پژوهش هایی را در زمینه جداسازی آنتی بیوتیک ها در سامانه های پلی اتیلن گلیکول - دکستران و پلی اتیلن گلیکول - فسفات انجام دادند. مطالعه هایی نیز در مورد خالص سازی آنتی بیوتیک توسط پیکسین و همکاران در سامانه های دو فازی آبی پلی اتیلن گلیکول و سدیم فسفات صورت گرفت [۳]. شانک توزیع پذیری ۴ آمینو اسید در ۱۵ سامانه دو فازی آبی با جرم مولکولی های گوناگون از PEG را مورد مطالعه قرار داده و نمودارهای فازی سامانه ها نسبت به اثر pH و جرم مولکولی پلیمر در محلول های متفاوت مقایسه شده اند. ترکیب این سامانه ها و پارامترهای مانند دانسیته و ضریب اکتیویته هم تعیین شده و نیز تأثیر عامل های گوناگون روی نسبت های توزیع آمینو اسیدها مورد بررسی قرار گرفت [۴]. ساروانان و همکاران از سامانه دو فازی آبی پلی اتیلن گلیکول و منیزیم سولفات برای جداسازی پروتئین های حل شده در پساب استفاده کردند. آن ها اثر وزن مولکولی پلیمر، افزایش سدیم کلرید و pH را بر روی بازده استخراج در دمای اتاق بررسی کردند [۵]. // خلاف جداسازی پروتئین بووین سرم آلومین را با استفاده از سامانه های دو فازی PEG-Dex و PEG - Na₂SO₄ بررسی کرد. او اثر عامل های زیادی هم چون وزن مولکولی پلیمر و غلظت آن، غلظت بیومولکول هدف و pH سامانه را بر روی ضریب توزیع پذیری بررسی کرد و نشان داد که ضریب توزیع پذیری مربوط به سامانه PEG - Na₂SO₄ بزرگ تر از سامانه دو فازی PEG-Dex می باشد [۶].

در سال ۲۰۱۶ میلادی، حسین قنادزاده گیلانی و هلن حسین پور اثر نمک های سولفات در استخراج اسید آسکوربیک با استفاده از سامانه های دو فازی آبی را مورد بررسی قرار دادند. در این پژوهش اثر پارامترهای گوناگون مثل وزن مولکولی PEG، غلظت نمک های MnSO₄، Na₂SO₄، MgSO₄ و هم چنین دما مورد مطالعه قرار گرفت که نتیجه ها نشان داد با افزایش وزن مولکولی پلیمر راندمان استخراج کاهش می یابد و افزایش غلظت نمک و دما سبب کاهش راندمان استخراج می شود [۷].

در سال ۲۰۱۶ حسین قنادزاده گیلانی و رضا جمشیدیان جذب سطحی والریک اسید از محیط آبی توسط کربن فعال و جاذب های طبیعی را مورد بررسی قرار دادند. بیشینه ظرفیت جذب برای کربن فعال، خاک اره خام و

۳۵ درجه سلسیوس به مدت ۳ ساعت در دستگاه انکوباتور قرار گرفت. بعد از به تعادل رسیدن فازها، به لوله‌های مدرج ساتیریفیوژ منتقل گردید و حجم‌های تعادلی فاز بالا و پایین اندازه‌گیری شد. همچنین نمونه‌برداری به میزان ۱ میلی‌لیتر از فاز بالا و فاز پایین به دقت توسط پیپت انجام گرفت و به کمک سود ۰/۰۵ نرمال و شناساگر فنول فتالین آنالیز والریک اسید با روش تیتراسیون برای هر دوفاز صورت گرفت. همچنین برای بررسی اثر pH، طبق مرحله‌های پیشین، نمونه در بشر مخلوط شد و به کمک دستگاه pH سنج مقدار pH آن به کمک والریک اسید و سود جامد برای pH های ۷/۸، ۵/۶ تنظیم گردید. در نهایت در انکوباتور در دمای ۲۵ درجه سلسیوس به طور ساکن به مدت ۳ ساعت قرار گرفت تا به تعادل برسد. در ادامه مانند قبل، تیتراسیون انجام گرفت.

پ) روش آنالیز

جداسازی و خالص‌سازی والریک اسید در سامانه‌های دوفازی آبی توسط عامل‌های گوناگونی مانند حجم کاهیده (کاهیده V)، ضریب توزیع‌پذیری والریک اسید (k) و درصد استخراج والریک اسید (Y%) مورد ارزیابی قرار گرفت [۱۷]. این پارامترها به صورت زیر تعریف شده‌اند:

$$K = \frac{C_{\text{فاز بالا}}}{C_{\text{فاز پایین}}} \quad (۱)$$

$$V_{\text{کاهیده}} = \frac{V_{\text{فاز بالا}}}{V_{\text{فاز پایین}}} \quad (۲)$$

$$\%Y = \frac{K \times V_{\text{کاهیده}}}{1 + K \times V_{\text{کاهیده}}} \times 100 \quad (۳)$$

که فاز بالا C و فاز پایین C به ترتیب غلظت اسید در فاز بالا (غنی از پلیمر) و غلظت اسید در فاز پایین (غنی از نمک) می‌باشند. همچنین فاز بالا V و فاز پایین V به ترتیب حجم فاز بالا و حجم فاز پایین هستند.

ت) طراحی آزمایش (DOE)

پژوهشگران برای شناخت پدیده‌ها، آزمایش‌هایی را انجام می‌دهند تا حقیقتی را در مورد سامانه یا فرایندی کشف کنند. انجام آزمایش همواره همراه با هزینه و زمان است. از این رو انجام آزمایش‌های مؤثر که با صرف کم‌ترین هزینه و زمان بیش‌ترین اطلاعات را به دست بدهد آرمان هر مهندس یا پژوهشگر است و این هزینه و زمان هنگامی که

سامانه‌های استخراج با حلال، سامانه‌های پاک‌تر و اقتصادی‌تر می‌باشند [۱۵]. جدایش میان فازها سریع‌تر انجام می‌پذیرد و فصل مشترک میان دوفاز واضح‌تر به نظر می‌رسد [۱۶]. همچنین به دلیل قیمت و گرانبوی بالای سامانه‌های پلیمر - پلیمر، سامانه‌های پلیمر - نمک ترجیح داده می‌شود. در این پژوهش، استخراج والریک اسید در سامانه‌های دوفازی آبی به کمک نمک‌های فسفات با درصدهای وزنی گوناگون و پلیمر پلی اتیلن گلیکول با وزن مولکولی ۴۰۰۰ گرم بر مول در دماهای ۲۵ و ۳۵ درجه سلسیوس بررسی شده است و اثرهای پارامترهای گوناگون بر درصد استخراج والریک اسید و ضریب توزیع‌پذیری آن مورد مطالعه قرار گرفت.

بخش تجربی

الف) مواد و تجهیزات آزمایشگاهی

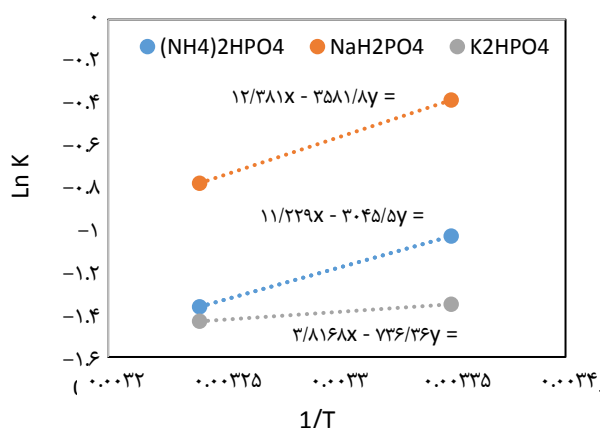
- ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۰۱ ساخت شرکت AND برای توزین مواد
- دستگاه آون ساخت شرکت Earth Group One برای خشک نمودن ظروف و نمک‌ها
- دستگاه انکوباتور ساخت شرکت BINDER برای گرمخانه گذاری سامانه‌های دوفازی آبی تهیه شده
- دستگاه Magnetic Stirrer برای گرم کردن یکنواخت، به همراه هم‌زدن خودکار محلول‌های داخل ظروف آزمایشگاهی
- دستگاه pH متر ساخت شرکت JENWAY
- شیشه آلات متداول آزمایشگاهی
- پلیمر پلی اتیلن گلیکول با وزن مولکولی ۴۰۰۰ گرم بر مول و نمک‌های سدیم دی‌هیدروژن فسفات، دی‌آمونیم هیدروژن فسفات و دی‌پتاسیم هیدروژن فسفات
- آب مقطر دوبار تقطیر از دستگاه تقطیر تجاری
- سود جامد و شناساگر فنول فتالین

ب) روش انجام آزمایش

محلول‌های پلیمری با غلظت ۳۰ درصد وزنی و محلول‌های نمکی با غلظت ۴۰، ۳۵، ۳۰، ۲۵ درصد وزنی به کمک ترازوی دیجیتال و دستگاه همزن مغناطیسی ساخته شد. حجم‌های مساوی از فاز پلیمری و نمکی (۴ میلی‌لیتر) به کمک پیپت انتخاب شد و به میزان ۰/۲ میلی‌لیتر والریک اسید به سامانه افزوده شد. در یک بشر پس از اختلاط کامل، برای جداسازی فازها و برقراری تعادل به طور ساکن در دماهای ۲۵ و

جدول ۱- پارامترهای ترمودینامیکی استخراج والریک اسید در سامانه‌های دوفازی آبی

نوع نمک	T(k)	K	ΔH°	ΔS°	ΔG°
NaH ₂ PO ₄	۲۹۸/۱۵	۰/۶۸۲	-۲۹/۷۷	-۰/۱۰۲	۰/۶۴۱
	۳۰۸/۱۵	۰/۴۶			۱/۶۶۰
(NH ₄) ₂ HPO ₄	۲۹۸/۱۵	۰/۳۵۸	-۲۵/۳۲	-۰/۰۹۳	۲/۴۰۷
	۳۰۸/۱۵	۰/۲۵۶			۳/۳۳۷
K ₂ HPO ₄	۲۹۸/۱۵	۰/۲۵۹	-۶/۱۲۲	-۰/۰۳۱	۳/۱۲۰
	۳۰۸/۱۵	۰/۲۳۹			۳/۴۳۰



شکل ۱- تغییر Ln K بر حسب 1/T برای نمک‌های فسفات ۲۵ درصد وزنی و پلی اتیلن گلیکول ۳۰ درصد وزنی

طبق معادله (۴)، هرگاه نمودار لگاریتم ضریب توزیع پذیری برحسب عکس دما رسم شود، شیب نمودار تغییرهای آنتالپی و عرض از مبدأ نمودار تغییرهای آنتالپی را به دست می‌دهد. در نتیجه با داشتن تغییرهای آنتالپی و آنتروپی که بیانگر ویژگی‌های ترمودینامیکی سامانه‌اند، می‌توان در مورد اثر دما بحث کرد [۱۸].

$$\Delta G_t^0 = \Delta H_t^0 - T\Delta S_t^0 \quad (5)$$

با معادله ۵ تغییرهای انرژی آزاد گیبس به دست می‌آید که نتیجه‌ها در جدول (۱) آمده است. در این جدول واحدها برحسب kJ/mol و دما بر حسب کلون می‌باشد. که دیده می‌شود هر چه دما بیش تر شود تغییرهای انرژی آزاد گیبس مثبت تر می‌شود که نشان دهنده پیشروی به سمت فرایند غیر خود به خودی است.

ب) اثر غلظت نمک

با توجه به شکل ۲ تا شکل ۷، با افزایش غلظت نمک، ضریب توزیع پذیری و درصد استخراج والریک اسید کاهش می‌یابند.

تعداد عامل‌های افزایش پیدا کند به صورت صعودی افزایش پیدا می‌کند. بنابراین به روشی نیاز است که در آن بتوان با صرف کمترین هزینه و زمان، به بیشترین اطلاعات در مورد فرایند دست پیدا کرد، نتیجه‌گیری‌های منطقی ارایه کرد و مدارک مستند در زمینه فرایند به دست آورد. روشی که به بهترین شکل هدف‌های یاد شده را برآورده می‌سازد، طراحی آزمایش‌های صنعتی (Design of Experiment) نام دارد. همچنین استفاده از طراحی آزمایش‌ها به مهندسان کمک می‌کند تا تولید را توسعه و تکامل داده و فرایندهایی را ایجاد کنند که مقابل عامل‌های محیطی و منابع دیگر تغییر مقاوم هستند. از آن جا که پارامترهای گوناگونی بر میزان جداسازی والریک اسید در سامانه‌های دوفازی آبی تأثیر می‌گذارد، بنابراین برای انتخاب بهترین سامانه دوفازی آبی باید همه‌ی پارامترهای جداسازی در نظر گرفته شوند. به این منظور برای محاسبه تأثیر عامل‌های گوناگون و تأثیر متقابل آن‌ها به صورت هم‌زمان در استخراج والریک اسید از محلول‌های رقیق آبی، از فناوری طراحی آزمایش‌ها، روش‌های آماری چند عاملی (Factorial Experiments) استفاده شد. پارامترهای انتخاب شده عبارت‌اند از نوع نمک، غلظت نمک و دما. بر اساس این طرح ۲۴ آزمایش انجام شد. در این پژوهش از نرم افزار Minitab استفاده شده است.

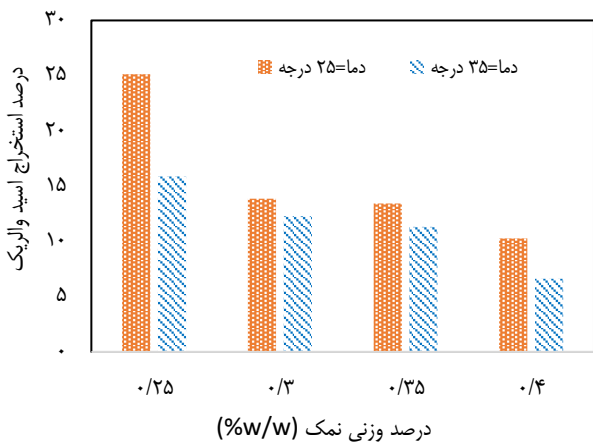
نتیجه‌ها و بحث

الف) اثر دما

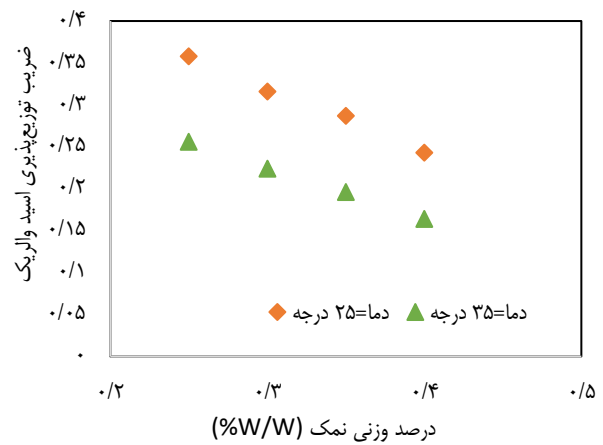
برای بررسی اثر دماهای گوناگون بر استخراج والریک اسید، نمودارهای ضریب توزیع پذیری برای نمک‌های دی آمونیوم هیدروژن فسفات، دی پتاسیم هیدروژن فسفات و سدیم دی هیدروژن فسفات به ترتیب در شکل ۲ تا شکل ۴ آورده شده است. از این نمودارها دیده می‌شود که با کاهش دما، ضریب توزیع‌پذیری والریک اسید افزایش می‌یابد. همچنین نمودارهای درصد استخراج والریک اسید برای نمک‌های دی آمونیوم هیدروژن فسفات، دی پتاسیم هیدروژن فسفات و سدیم دی هیدروژن فسفات به ترتیب در شکل ۵ تا شکل ۷ آورده شده است. از دیدن این نمودارها آنچه به دست می‌آید این است که هر چه دما کمتر باشد درصد استخراج والریک اسید در سامانه‌های دوفازی آبی افزایش می‌یابد که علت این امر، افزایش تأثیرهای آب‌پوشی نمک‌های موجود است. بنابراین باید از دماهای پایین کمک گرفت. در این مطالعه، دیده شد دمای ۲۵ درجه سلسیوس بهتر است.

همچنین به این منظور از معادله وانت هوف می‌توانیم کمک بگیریم:

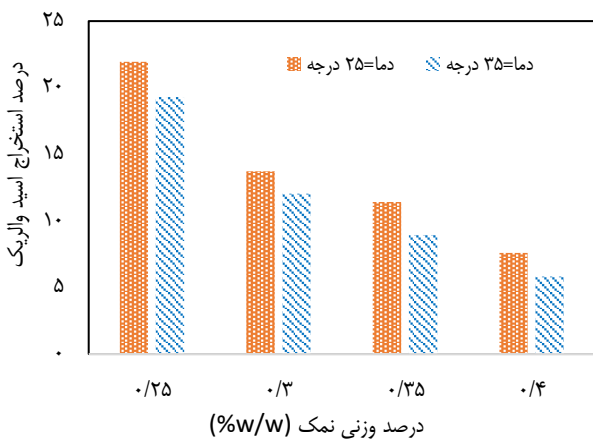
$$\ln(K) = \frac{-\Delta H^0}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (4)$$



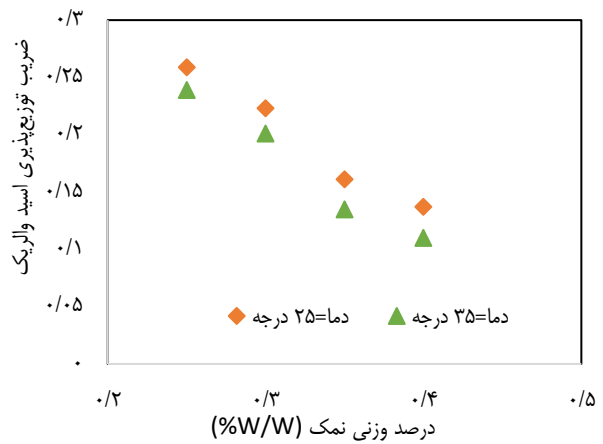
شکل ۵- اثر دما و غلظت نمک دی آمونیوم هیدروژن فسفات بر درصد استخراج والریک اسید در دماهای ۲۵ و ۳۵ درجه سلسیوس



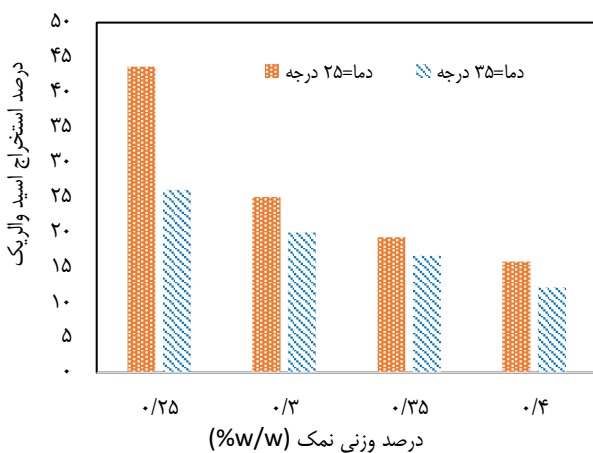
شکل ۲- اثر دما و غلظت نمک دی آمونیوم هیدروژن فسفات بر ضریب توزیع پذیری در دماهای ۲۵ و ۳۵ درجه سلسیوس



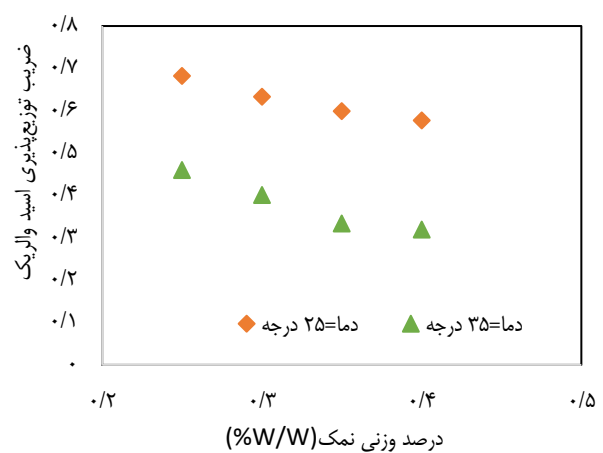
شکل ۶- اثر دما و غلظت نمک دی یتاسیم هیدروژن فسفات بر درصد استخراج والریک اسید در دماهای ۲۵ و ۳۵ درجه سلسیوس



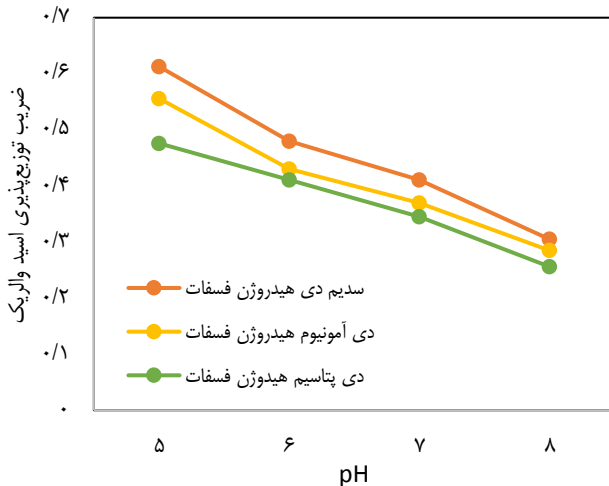
شکل ۳- اثر دما و غلظت نمک دی یتاسیم هیدروژن فسفات بر ضریب توزیع پذیری در دماهای ۲۵ و ۳۵ درجه سلسیوس



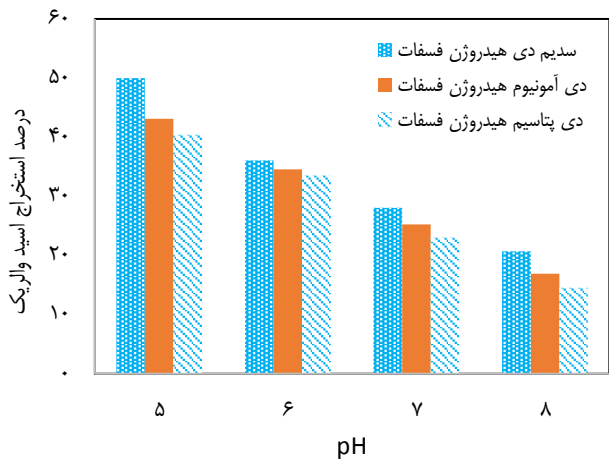
شکل ۷- اثر دما و غلظت نمک سدیم دی هیدروژن فسفات بر درصد استخراج والریک اسید در دماهای ۲۵ و ۳۵ درجه سلسیوس



شکل ۴- اثر دما و غلظت نمک سدیم دی هیدروژن فسفات بر ضریب توزیع پذیری در دماهای ۲۵ و ۳۵ درجه سلسیوس



شکل ۸- اثر pH های گوناگون برای سه نمک فسفات بر ضریب توزیع پذیری والرئیک اسید در دمای ۲۵ درجه سلسیوس



شکل ۹- اثر pH های گوناگون برای سه نمک فسفات بر درصد استخراج والرئیک اسید در دمای ۲۵ درجه سلسیوس

شعاع هیدراسیون و برهم کنش ویژه آن با پلیمر و انرژی آزاد گیبس یون‌ها بستگی دارد. در واقع زمانی که یون‌های یک نمک مقدار انرژی آزاد گیبس هیدراسیون بالاتری دارند، می‌توانند مولکول‌های آب بیش‌تری را هیدراته کنند و توانایی نمک‌زدایی بالاتری از خود نشان دهند. در نتیجه تعداد مولکول‌های آب کم‌تری برای هیدراته کردن مولکول‌های والرئیک اسید باقی می‌ماند و سبب تجمع و راهیابی مولکول‌های والرئیک اسید به فاز بالا که غنی از پلیمر است، می‌شود. با توجه به شکل ۱۰ انرژی گیبس هیدراسیون بیش‌تر نمک سدیم دی هیدروژن فسفات نسبت به دو نمک دیگر استخراج بالاتری برای سامانه دو فاز آبی والرئیک اسید به ارمغان می‌آورد.

وقتی ضریب توزیع‌پذیری در فاز پلیمری بیشینه باشد یعنی توازن خوبی بین آب‌گریزی پلیمر و خاصیت Salting-Out نمک وجود دارد. از آنجا که یون‌های نمک با گروه‌های باردار با بار مخالف اسید برهم‌کنش دارند و با تشکیل لایه‌های دوتایی از گروه‌های یونی موجب دهیدراته شدن (حذف مولکول آب) اسید می‌شود. این ویژگی آب‌پوشی یون‌های نمک و دهیدراته کردن اسید باعث گسترش ناحیه‌های آب‌گریزی اسید می‌شود. 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 نمک‌زدایی (Salting-Out) آن موجب ترسیب اسید در فصل مشترک دو فاز و موجب کاهش ضریب توزیع‌پذیری و در نتیجه آن کاهش درصد استخراج والرئیک اسید شود. در این مطالعه دیده شد غلظت نمک ۲۵ درصد وزنی به وزنی بهتر است.

پ) اثر pH

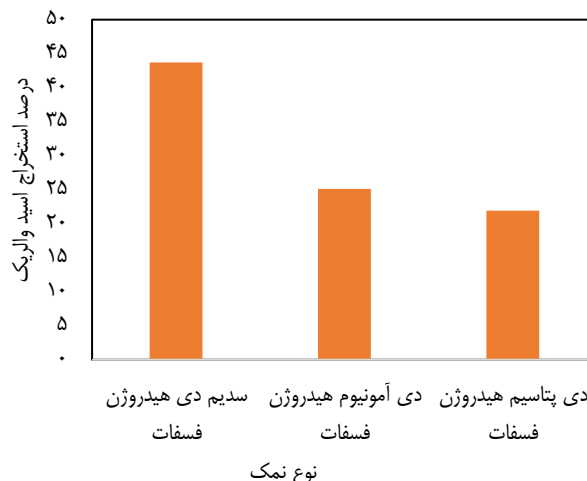
برای بررسی اثر pH بر استخراج والرئیک اسید، نمودارهای ضریب توزیع‌پذیری برای نمک‌های دی آمونیوم هیدروژن فسفات، دی پتاسیم هیدروژن فسفات و سدیم دی هیدروژن فسفات در دمای ۲۵ درجه سلسیوس در شکل ۸ همچنین نمودارهای درصد استخراج والرئیک اسید برای این نمک‌ها در شکل ۹ آورده شده است. با افزایش pH تمایل اسید به فاز 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. در نتیجه حجم فاز بالا کاهش می‌یابد و حجم فاز پایین افزایش می‌یابد و در نتیجه حجم کاهیده کاهش می‌یابد که باعث کاهش ضریب توزیع‌پذیری و درصد استخراج والرئیک اسید می‌شود. بنابراین از این نمودارها دیده می‌شود که محیط با pH کم‌تر مناسب‌تر است. همچنین بین سه نمک فسفات، نمک سدیم دی هیدروژن فسفات بهتر عمل کرده است.

پ) اثر نوع نمک

یون‌های منفی در محلول‌های آبی بر اثر نیروهای جاذبه بین مولکول‌های دوقطبی و یون‌ها یا در صورت امکان بر اثر پیوند هیدروژنی، هیدراته می‌شوند. نیروهای جاذبه بین مولکول‌های آب و اغلب کاتیون‌های فلزی قوی می‌باشد. بیش‌تر کاتیون‌های فلزی با عده‌ای معین از مولکول‌های آب هیدراته می‌شوند. هیدراته شدن (آب‌پوشی)، انحلال‌پذیری ترکیبات یونی را در آب افزایش می‌دهد. توانایی نمک‌زدایی (Salting-Out) یک کاتیون یا آنیون، به شارژ یونی آن،

نتیجه‌گیری

یکی از جذاب‌ترین روش‌های جداسازی، استفاده از سامانه‌های دوفازی آبی است. سامانه‌های دوفازی آبی به دلیل انتخاب‌پذیری در جداسازی زیست‌مولکول، پایداری در محدوده وسیعی از pH، غیرسمی بودن، عدم اشتعال‌پذیری، بازده بالا و انرژی فرایندی کم، اهمیت ویژه‌ای در سال‌های اخیر پیدا کرده‌اند [۱۰]. در این پژوهش دیده شد که با افزایش دما، غلظت نمک و pH سامانه درصد استخراج والریک اسید و ضریب توزیع پذیری کاهش می‌یابند. همچنین درصد استخراج والریک اسید برای سامانه شامل نمک سدیم دی‌هیدروژن فسفات از سایر نمک‌ها بیش‌تر است، به عبارتی بهتر عمل کرده است.



شکل ۱۰- اثر نوع نمک بر درصد استخراج والریک اسید در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و غلظت نمک ۲۵ درصد وزنی به وزنی

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۷/۲۸؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۱/۰۸

مراجع

- [1] Valeric Acid Technical Data Sheet, *The Dow Chemical Company*, Form No. 327: 00048-0812.
- [2] Osseo – Asare, X., Zeng, K., *Partition of Pyrite in Aqueous Biphasic Systems*, *Int. J. Miner Process*, **58**: 319-330. (2000)
- [3] Yixin, G., Lehe, M., Ziqiang, Z., *Recovery of Antibiotics by Aqueous Two-Phase Partitioning Behavior of Pure Acetylspiramycin Solution in Polyethyleneglycol/Potassium Phosphate-Aqueous Two-Phase Systems*, *Biotechnol. Techniques*, **8**: 491-496 (1994)
- [4] Shang, Q.K., Li, W., Jia, Q., D.Q., *Partitioning Behavior of Amino Acids in Aqueous Two-Phase Systems Containing Polyethylene Glycol and Phosphate Buffer*, *Fluid Phase Equilibria*, **219**: 193-201 (2004)
- [5] Saravanan, S., Raghava Rao, J., Murugesan, T., Naira, B.U., Ramasamia, T., *Partition of Tannerywastewater Proteins in Aqueous Two-Phase Polyethylene Glycol-Magnesium Sulfate Systems: Effects of Molecular Weights and pH*, *Chemical Engineering Science*, **62**: 969-978. (2007)
- [6] Abdolwahid, W., Al-Hallaf, A., *Experimental Study of the Partitioning of Bovine Serum Albumin Protein in Polymer-Polymer and Polymer-Salt Systems*, *Journal of Science and Engineering*, **3(1)**: 19-26 (2013)
- [7] قنادزاده گیلانی، حسین؛ حسین پور، هلن؛ “بررسی اثر نمک‌های سولفات در استخراج اسید آسکوربیک با استفاده از سامانه‌های دوفازی آبی”، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه گیلان (۱۳۹۵)
- [8] قنادزاده گیلانی، حسین؛ جمشیدیان، رضا؛ “جذب سطحی والریک اسید از محیط آبی توسط کربن فعال و جذب‌های طبیعی”، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه گیلان (۱۳۹۵)

- [9] Singh. P., R., [Choosing an Appropriate Bioseparation Technique](#), *Trends in Food Science and Technology*, **7(2)**: 49-58 (1996).
- [10] Ghanadzadeh Gilani H., Khayati 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)**: (2016).
- [11] Taboada. M.E., Galleguillos, H.R., Graber. T.A., Bolado. S., [Compositions, Densities, Conductivities, and Refractive Indices of Potassium Chloride or/and Sodium Chloride + PEG 4000 + Water at 298.15 and Liquid – Liquid Equilibrium of Potassium Chloride or Sodium Chloride + PEG 4000 + Water at 333.15 K](#), *Journal of Chemical and Engineering Data*, **50(1)**: 264-269 (2005).
- [12] da Costa, A.R., dos Reis Coimbra, J.S., Ferreira, L.A., Mrcos, J.C., Santoc, I.J.B., Saldana, M.D., J.A.C. Teixeira, [Partitioning of Bovine Lactoferrin in Aqueous Two-Phase System Containing Polyethylene Glycol and Sodium Citrate](#). *Food and Bioproducts Processing*, **95**: 118-124 (2015).
- [13] Rodrigues, G.D., de Lemos, L.R., da Silva, L.H.M., da Silva, M.C.H., [Application of Hydrophobic Extractant in Aqueous Two-Phase Systems for Selective Extraction of Cobalt, Nickel and Cadmium](#). *Journal of Chromatography A*, **1279**: 13-19 (2013).
- [14] Bassani, G., Farrugia, B., Nerli, B., Romanini, D., Pico, G., [Porcine Pancreatic Lipase Partition in Potassium Phosphate –Polyethylene Glycol Aqueous Two-Phase System](#). *Journal of Chromatography B*. **859(2)**: 222-228 (2007).
- [15] Rozen, V.M., Safiulina, A.M., Shkinev, K., [Problems of Phase Formation in the Polyethylene Glycol-Inorganic Salt Water Systems at Metal Extraction: I. Selected Anions Including Phase Separation](#), *Radiochemistry*, **43(6)**: 558-561 (2001).
- [16] Liu, W., Gaob, X., Tang, Y., Wang, R., [On the Extraction and Separation of Iodide Complex of Cadmium\(II\) in Propyl-Alcohol Ammonium Sulfate Aqueous Biphasic System](#), *Separation and Purification Technology*, **50**: 263-266 (2006).
- [17] Raja, S., Murty, V.R., Thivaharan, V., Rajasekar. V., [Aqueous Two Phase Systems for the Recovery of Biomolecules; A Review](#), *Science and Technology*, **1**: 7-16 (2011).

[۱۸] قنادزاده گیلانی، حسین؛ معصومی، حدیثه؛ "بررسی اثر نمک‌های فسفات در استخراج اسید مالیک با استفاده از سامانه‌های دو فاز آبی"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه گیلان (۱۳۹۷)