

Zbigniew Garncarek, Barbara Garncarek

Uniwersytet Ekonomiczny we Wrocławiu
zbigniew.garncarek@ue.wroc.pl

OCENA PRZYDATNOŚCI WIELKOCZĄSTECZKOWYCH AMIN ALIFATYCZNYCH DO EKSTRAKЦИИ KWASÓW JABŁKOWEGO I FUMAROWEGO

Streszczenie: Ekstrahowano kwasy jabłkowy i fumarowy przy użyciu wielkocząsteczkowych amin (trójoktyloaminy, Amberlite LA-1 i LA-2) rozpuszczonych w ksylenie oraz nitrobenzenie. Wykazano znaczący wpływ rodzaju rozcieńczalnika na wartości stałych równowagi utworzonych kompleksów kwas-amina. Ustalono występowanie kompleksów kwas-amina w szerokim zakresie proporcji od 1:1 do 3:2. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że najbardziej odpowiednim układem do selektywnej ekstrakcji kwasu jabłkowego jest anionit Amberlite LA-2 rozpuszczony w nitrobenzenie.

Słowa kluczowe: ekstrakcja, kwas jabłkowy, kwas fumarowy, aminy.

1. Wstęp

Otrzymywanie kwasów organicznych metodami biotechnologicznymi wymaga wydzielenia kwasów z mieszaniny poreakcyjnej. Stwarza to wiele problemów, głównie ze względu na duże powinowactwo kwasów do wody. Jednym ze sposobów wydzielenia kwasów organicznych z mieszaniny poreakcyjnej jest zastosowanie ekstrakcji w układzie ciec-ciecz. Kwasy mogą być ekstrahowane z roztworów wodnych przy użyciu wielkocząsteczkowych amin alifatycznych. Silne interakcje między kwasem oraz aminą powodują powstawanie kompleksów kwas-amina [Uslu, Kirbaslar 2010]. Reakcja taka jest odwracalna, co umożliwia nie tylko odzyskanie kwasu, ale także ponowne użycie aminy oraz rozpuszczalnika.

Większość badań nad ekstrakcją kwasów organicznych przez aminy, w tym także z użyciem ciekłych membran, dotyczy kwasu mlekowego [Yankov i in. 2004; Marinova i in. 2004; Schlosser i in. 2005; Matsumoto i in. 2004]. Z punktu widzenia przemysłu spożywczego oraz farmaceutycznego nie mniej ważne są kwasy jabłkowy i fumarowy, które także można otrzymywać metodami biotechnologicznymi [Battat i in. 1991; Bressler i in. 2002; Presecki i in. 2007]. Jedną z nich jest enzymatyczna konwersja fumaranu do jabłczanu [Takata i in. 1980; Presecki i in. 2007], której efektywność zależy m.in. od sprawnego usuwania ze środowiska reakcji jej

produktu. Zatem stosowany do tego celu system powinien selektywnie ekstrahować jabłczan ze środowiska zawierającego fumaran.

Celem niniejszej pracy było zbadanie zdolności ciekłych alifatycznych amin do ekstrakcji kwasów jabłkowego i fumarowego oraz określenie na tej podstawie potencjalnego systemu do selektywnej ekstrakcji jabłczanu.

2. Materiały i metody badań

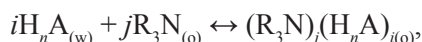
W badaniach stosowano następujące ciekłe aminy alifatyczne:

- trioktyloaminę (TOA) firmy FLUKA AG Chemische Fabryk,
- Amberlite LA-2 – słabo zasadową aminę drugorzędową firmy BDH Chemicals,
- Amberlite LA-1 – drugorzędową aminę, słabiej zasadową niż LA-2, firmy BDH Chemicals.

Jako rozpuszczalniki ciekłych amin alifatycznych zastosowano ksylen oraz nitrobenzen.

Do interpretacji otrzymanych wyników zastosowano zasadę tworzenia kompleksów niezdisocjowanych kwasów organicznych z aminami. W zależności od kwasu organicznego i polarności rozpuszczalnika, do fazy organicznej przechodzi kwas w ilości przekraczającej stechiometryczne zapotrzebowanie do neutralizacji zasadowej aminy.

Równanie obrazujące tworzenie się takich kompleksów można przedstawić następująco:



gdzie: indeksy (w) i (o) odnoszą się do formy wodnej i organicznej składników,

H_nA – kwas niezdisocjowany.

Sumaryczną stałą tworzenia kompleksu kwasu i aminy można przedstawić wzorem:

$$K_{ij} = \frac{[(R_3N)_j(H_nA)_{i(o)}]}{[H_nA_{(w)}]^i [R_3N_{(o)}]^j}.$$

Równania opisujące stężenia kwasu i aminy w fazie organicznej systemu ekstrakcyjnego są następujące:

$$c_{R_3N(o)} = c_{R_3N(o)}^0 - \sum_{i=1}^{i=n} \sum_{j=1}^{j=m} jK_{ij} c_{HA(w)}^i c_{R_3N(o)}^j,$$

$$c_{HA(o)} = \sum_{i=1}^{i=n} \sum_{j=1}^{j=m} iK_{ij} c_{HA(w)}^i c_{R_3N(o)}^j,$$

gdzie: c_{HA} – stężenie niezdisocjowanego kwasu,
 $c_{R_3N(o)}$ – stężenie wolnej aminy w fazie organicznej,
 $c_{R_3N(o)}^0$ – początkowe stężenie aminy.

Do ustalenia stałych tworzenia powstających kompleksów zastosowano procedurę regresji nieliniowej, przy czym wartość wariancji dla błędu minimalizowano algorytmem Marquarta z programu Scientist[®] firmy MicroMath[®] Scientific Software oraz pakietu Optimization programu MATLAB.

Proces ekstrakcji kwasów prowadzono w kolbach stożkowych, do których dodawano 10 cm³ fazy organicznej i 10 cm³ fazy wodnej. Faza wodna zawierała kwas fumarowy lub jabłkowy w stężeniach od 0,01 do 0,75 mol dm⁻³. Kolby zamykano korkiem i ustawiano na wstrząsarce na 12 godzin, w temp. 25 °C. Po rozdzieleniu się faz oznaczano stężenie kwasu pozostałego w fazie wodnej. Zawartość kwasu w fazie organicznej wyliczano z różnicy stężeń kwasu w fazie wodnej przed i po reakcji. Stężenie kwasu jabłkowego oznaczano kolorymetrycznie w reakcji z 2,7 naftalenodiolem, metodą Goodbana i Starka [Goodban, Stark 1957], a kwasu fumarowego metodą miareczkowania alkacymetrycznego [National Food... 2011].

3. Wyniki i ich omówienie

W tabeli 1 zamieszczono wartości współczynników podziału oznaczane dla kwasu fumarowego i jabłkowego w układzie amina alifatyczna-ksylen oraz amina alifatyczna-nitrobenzen.

Tabela 1. Współczynniki podziału kwasów jabłkowego i fumarowego w układach woda-wielkocząsteczkowa amina rozpuszczona w ksylenie lub nitrobenzenie

Kwas	Rozpuszczalnik	Współczynnik podziału		
		TOA	LA1	LA2
Jabłkowy	ksylen	0,98	2,96	5,85
	nitrobenzen	14,00	6,61	12,06
Fumarowy	ksylen	1,84	0,22	2,45
	nitrobenzen	2,64	4,57	1,42

LA1 – Amberlite La-1, LA2 – Amberlite La-2, TOA – trioktyloamina.

Źródło: opracowanie własne.

Kwas jabłkowy był najlepiej ekstrahowany przez ciekłą drugorzędową aminę Amberlite LA-2 wówczas, gdy anionit był rozpuszczony w nitrobenzenie. Również trioktyloamina (TOA) dobrze ekstrahowała kwas jabłkowy z roztworu wodnego, jeżeli do jej rozpuszczenia zastosowano nitrobenzen. W ekstrakcji kwasu fumarowego zamiana rozpuszczalnika z ksylenu na nitrobenzen powodowała znaczny wzrost stopnia wydzielenia tego kwasu przez ciekły anionit LA-1. Taki system amina Amberlite LA1 rozpuszczona w nitrobenzenie najlepiej ekstrahował kwas fumarowy spośród wszystkich układów przebadanych w pracy.

Rezultaty ekstrakcji kwasu jabłkowego i fumarowego przez aminy rozpuszczone w ksylenie i nitrobenzenie przedstawiono na rys. 1–6. W tabeli 2 zamieszczono zestawienie obliczonych stałych tworzenia kompleksów kwas-amina.

Na podstawie przeprowadzonych badań i wykonanych obliczeń stwierdzono, że aminy alifatyczne Amberlite LA-1 i LA-2, rozpuszczone w ksylenie, tworzą z kwasem jabłkowym kompleksy kwas-amina typu (1:1) i (1:2), natomiast trioktyloamina daje kompleksy typu (2:2) oraz (3:2) (rys. 1–3, tab. 2). Z kwasem fumarowym aminy Amberlite LA-1 i LA-2 oraz trioktyloamina, rozpuszczone w ksylenie, tworzą kompleksy typu (3:1) i (3:2) (rys. 4, 5).

Uzyskane wyniki trudno porównać z rezultatami opublikowanymi przez innych autorów, gdyż stosowali oni inne układy kwas-amina-rozpuszczalnik. Na przykład kwasy jednokarboksylowe oraz dwukarboksylowe, w tym także jabłkowy i fumarowy, tworzyły jedynie kompleksy typu (1:1), gdy do ekstrakcji autorzy stosowali tri-*n*-oktyloaminę i tri-*n*-butylofosforan, rozpuszczone w heksanie [Matsumoto i in. (2001)]. W przypadku ekstrakcji kwasu mlekowego przy użyciu tri-*n*-oktyloaminy rozpuszczonej w dodekanie Yankov i in. [2004] stwierdzili powstawanie (1:1), (2:1) i (1:2) kompleksów kwas-amina. Stwierdzili także, że stosowanie alkoholi sprzyja powstawaniu wieloaminowych kompleksów.

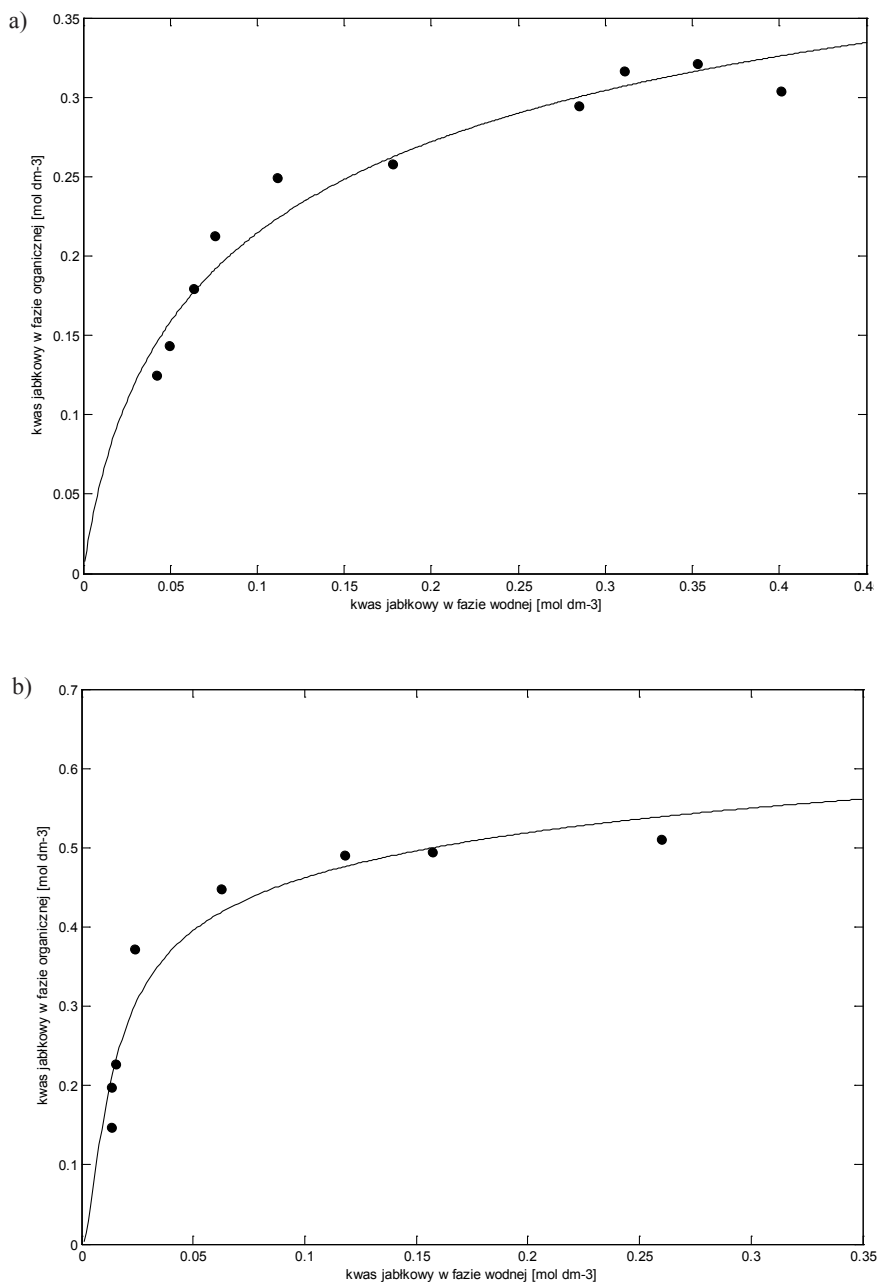
Tabela 2. Zestawienie obliczonych stałych tworzenia kompleksów kwas-amina

Amina	Rozpuszczalnik	lg K_{ij}					
		(1:1)	(1:2)	(2:1)	(2:2)	(3:1)	(3:2)
kwas jabłkowy							
LA1	ksylen	0,92	1,28	–	–	–	–
LA1	nitrobenzen	–	–	–	3,92	–	4,37
LA2	ksylen	1,29	1,35	–	–	–	–
LA2	nitrobenzen	–	–	–	5,09	–	5,66
TOA	ksylen	–	–	–	1,73	–	1,90
TOA	nitrobenzen	1,79	–	–	–	–	6,22
kwas fumarowy							
LA1	ksylen	–	–	–	–	3,68	1,80
LA1	nitrobenzen	1,72	3,06	–	–	–	–
LA2	ksylen	–	–	–	–	4,70	6,82
LA2	nitrobenzen	2,80	–	4,21	–	–	7,70
TOA	ksylen	–	–	–	–	4,70	5,73
TOA	nitrobenzen	2,73	–	4,43	4,470	–	5,30

LA1 – Amberlite La-1, LA2 – Amberlite La-2, TOA – trioktyloamina; (1:1), (1:2), (2:1), (2:2), (3:1), (3:2) – rodzaje kompleksów: kwas-amina.

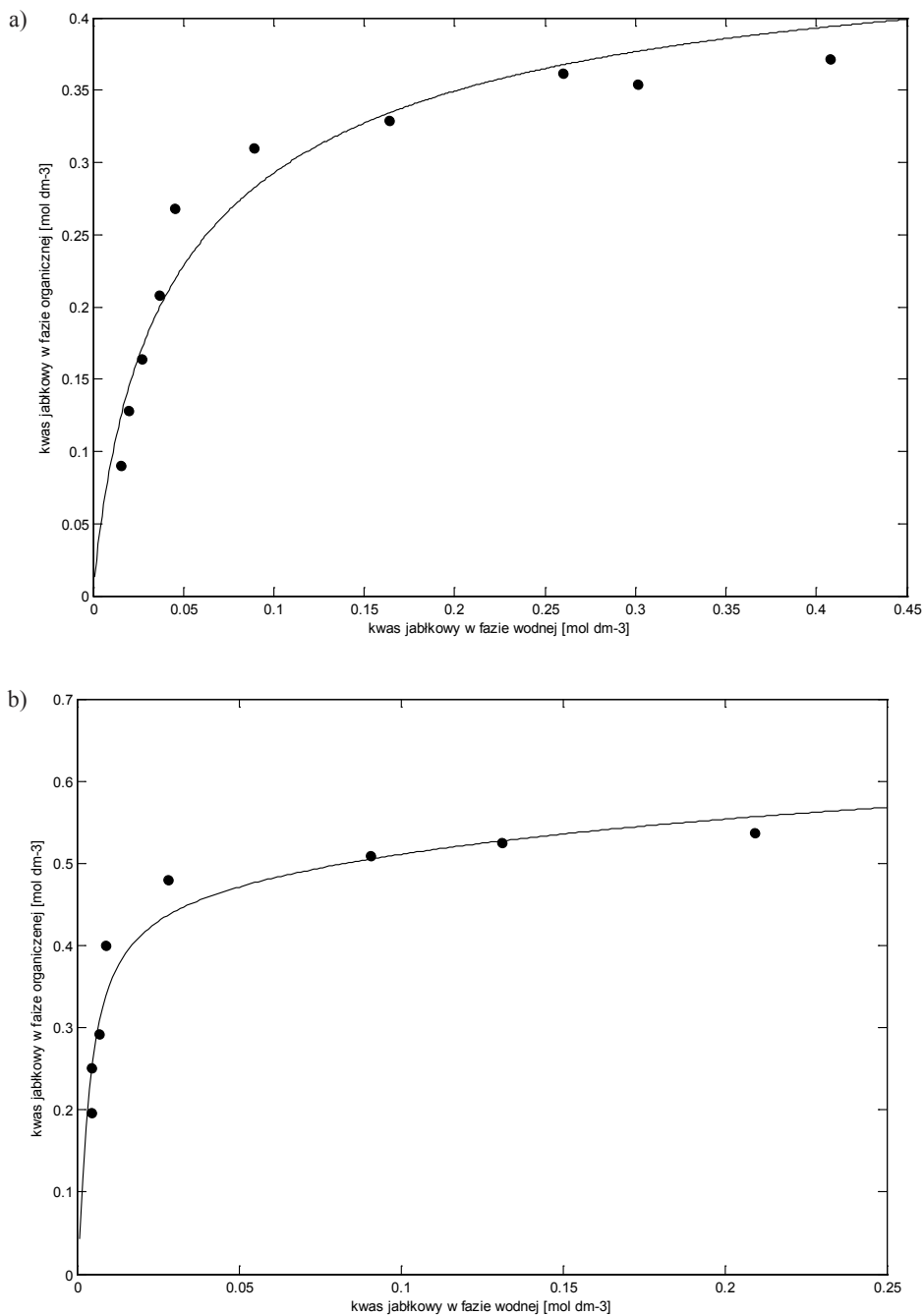
Źródło: opracowanie własne.

Stosowanie w przeprowadzonych badaniach bardziej polarnych rozpuszczalników, tzn. ksylenu i nitrobenzenu, zamiast heksanu mogło spowodować powstawanie złożonych kompleksów kwasów jabłkowego i fumarowego z aminami.



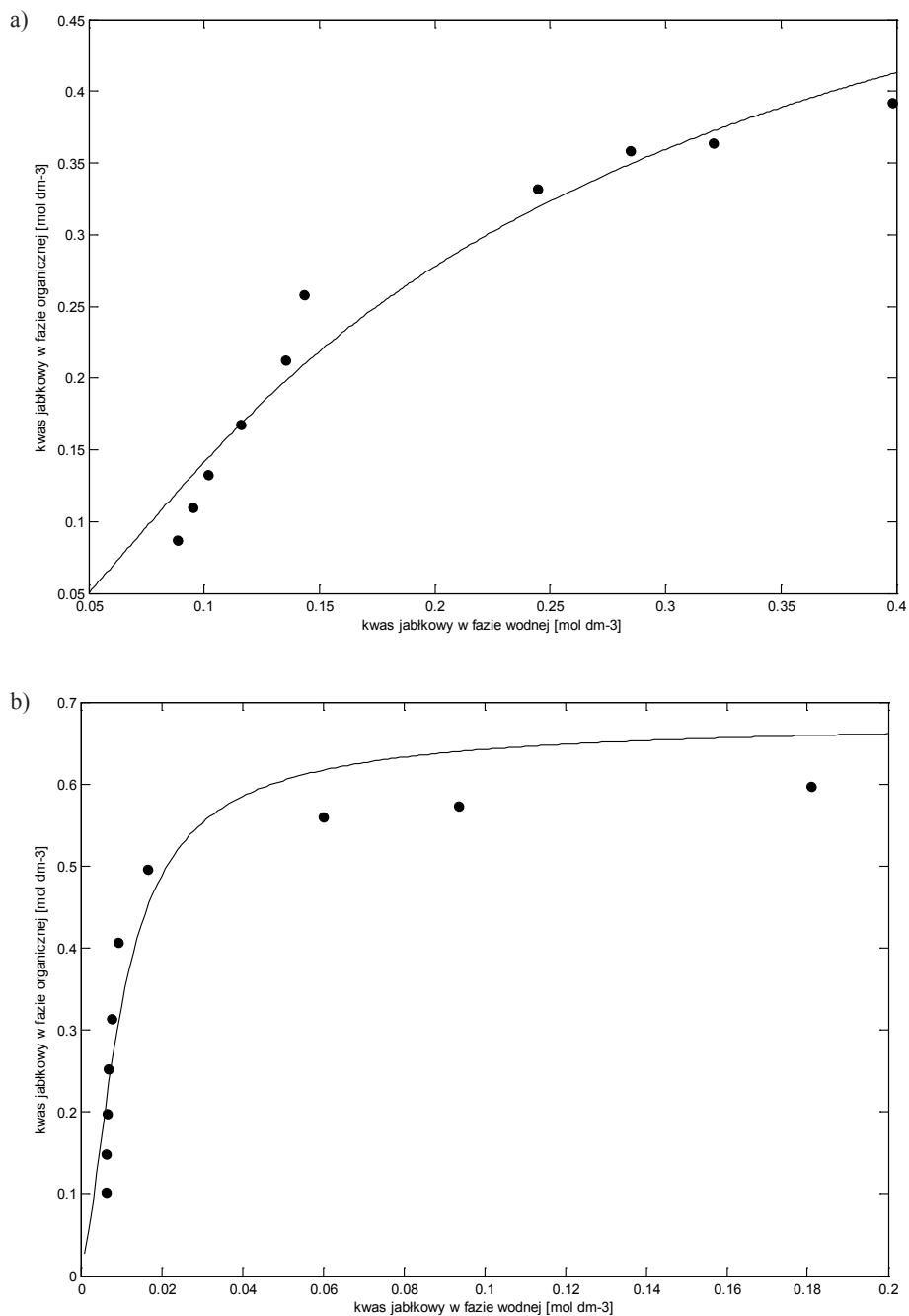
Rys. 1. Rozkład stężeń kwasu fumarowego w fazie wodnej i organicznej. Ekstrahent Amberlite LA-1 rozpuszczony w: a) ksylenie, b) nitrobenzenie

Źródło: opracowanie własne.



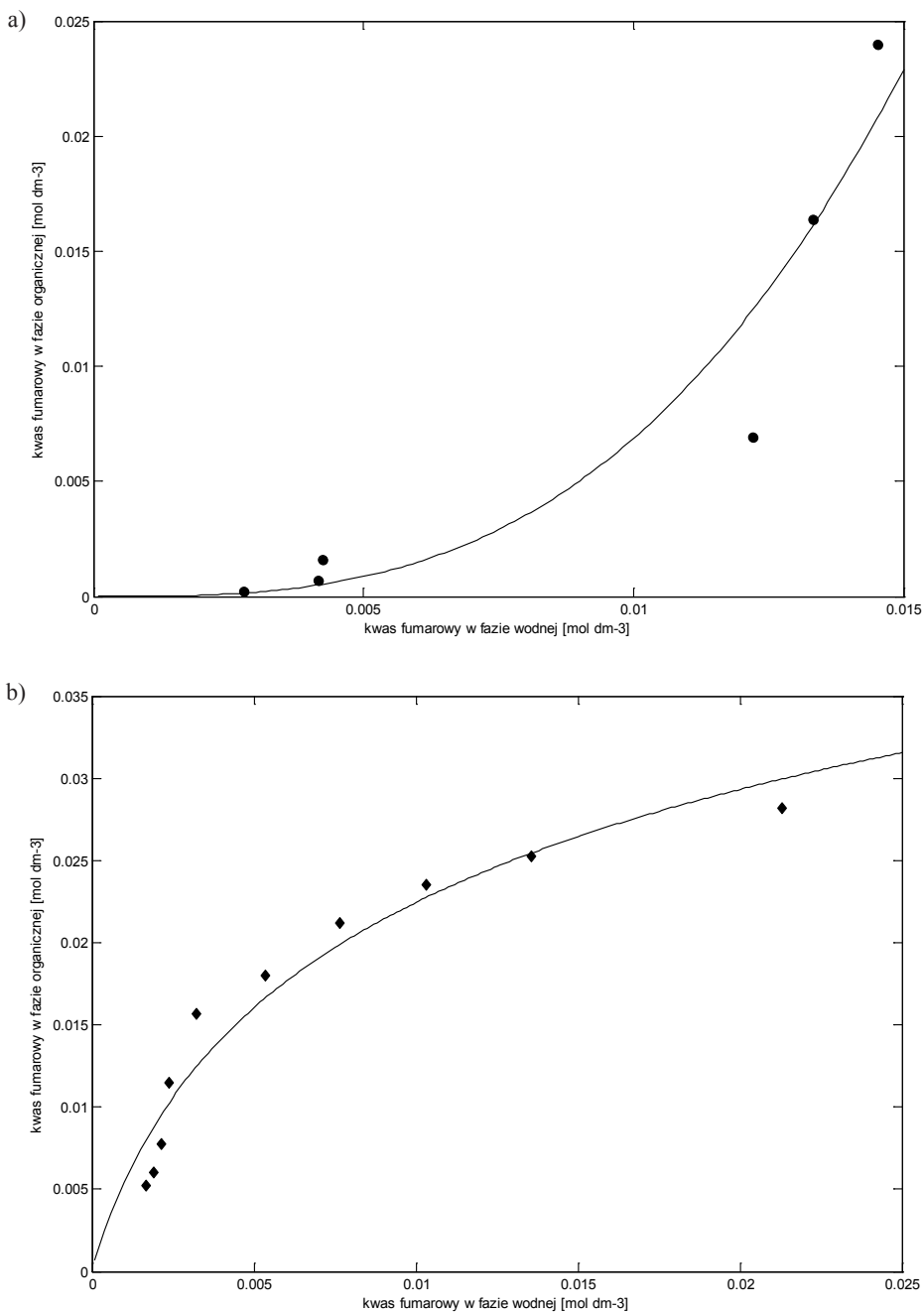
Rys. 2. Rozkład stężeń kwasu fumarowego w fazie wodnej i organicznej. Ekstrahent Amberlite LA-2 rozpuszczony w: a) ksylenie, b) nitrobenzenie

Źródło: opracowanie własne.



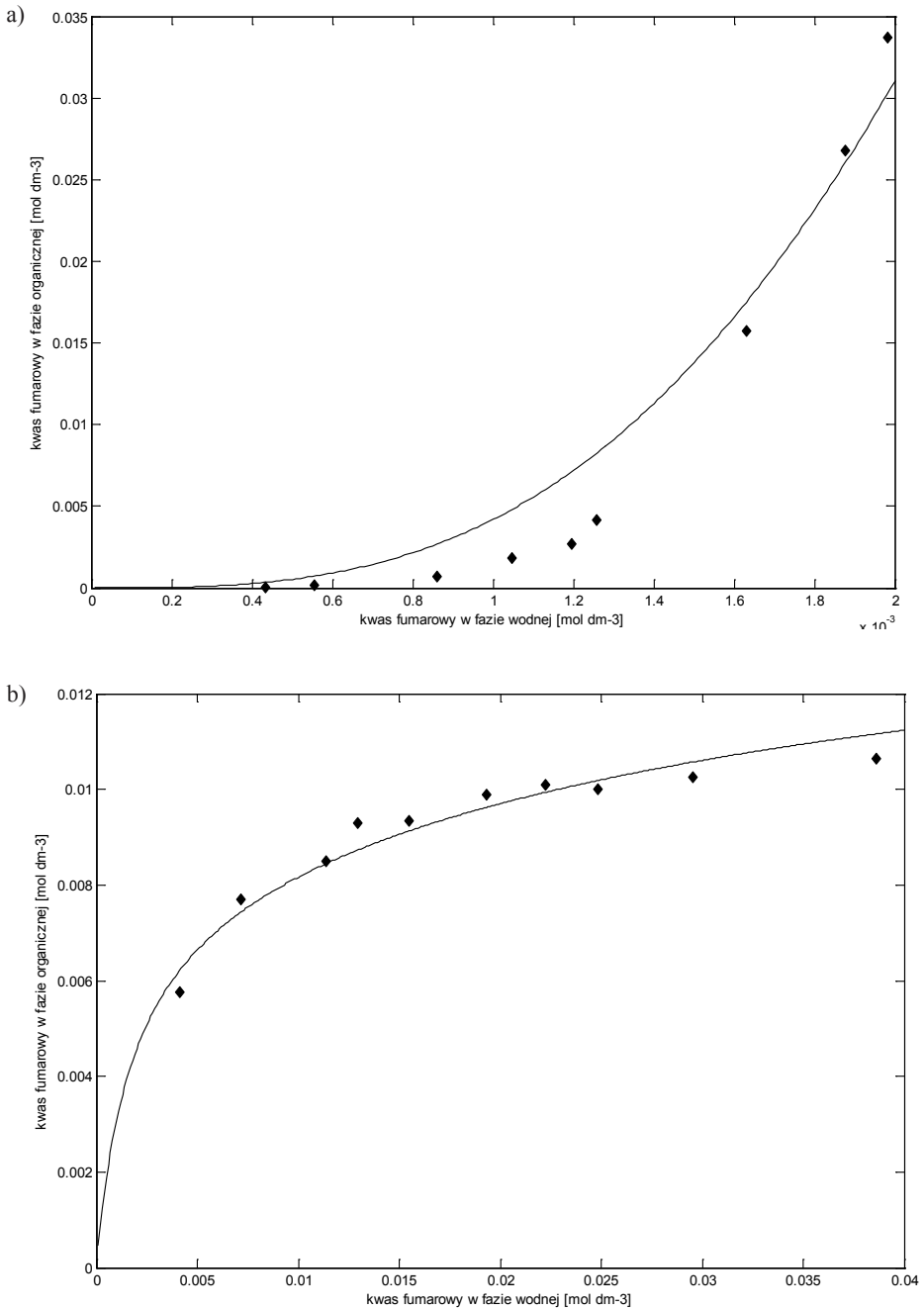
Rys. 3. Rozkład stężeń kwasu jabłkowego w fazie wodnej i organicznej. Ekstrahent trioktyloamina rozpuszczony w: a) ksylenie, b) nitrobenzenie

Źródło: opracowanie własne.



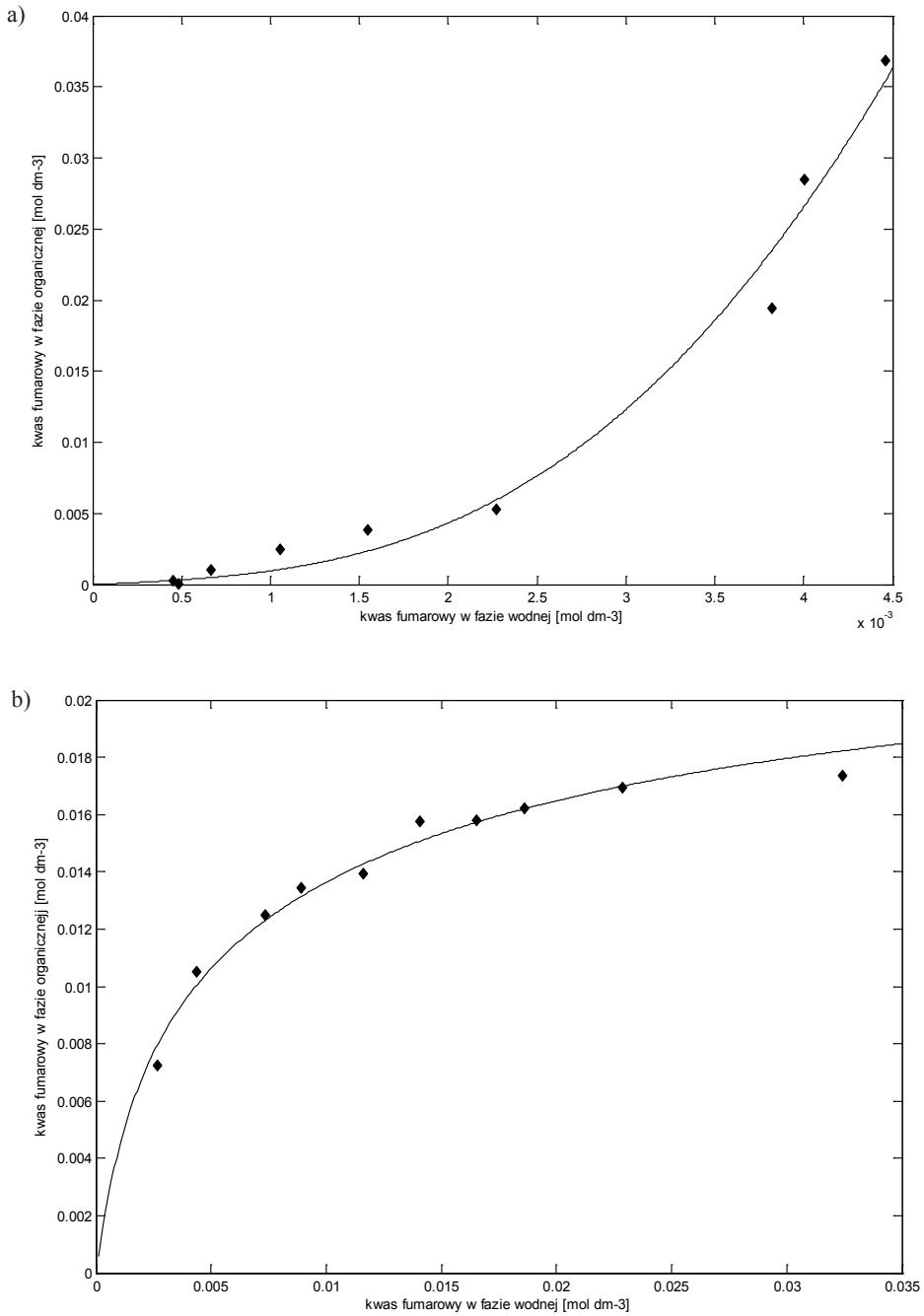
Rys. 4. Rozkład stężeń kwasu fumarowego w fazie wodnej i organicznej. Ekstrahent Amberlite LA-1 rozpuszczony w: a) ksylenie, b) nitrobenzenie

Źródło: opracowanie własne.



Rys. 5. Rozkład stężeń kwasu fumarowego w fazie wodnej i organicznej. Ekstrahent Amberlite LA-2 rozpuszczony w: a) ksylenie, b) nitrobenzenie

Źródło: opracowanie własne.



Rys. 6. Rozkład stężeń kwasu fumarowego w fazie wodnej i organicznej. Ekstrahent trioktyloamina rozpuszczony w: a) ksylenie, b) nitrobenzenie

Źródło: opracowanie własne.

Aniony Amberlite LA-1 i LA-2, rozpuszczone w nitrobenzenie, tworzą z kolei z kwasem jabłkowym kompleksy typu (2:2) i (3:2), a trioktyloamina podobne, nieco mniej zagregowane kompleksy (1:1) i (3,2) (tab. 2).

Kwas fumarowy z anionem Amberlite LA-2 oraz trioktyloaminą, rozpuszczonymi w nitrobenzenie, tworzy kompleksy typu (1:1), (2:1) i (3:2) oraz (2:2), a z Amberlite LA-1 mniej złożone kompleksy (1:1) i (1:2) (rys. 4b–6b, tab. 2).

Rozpuszczenie ciekłych anionitów LA-1 i LA-2 w nitrobenzenie powoduje wzrost agregacji powstających kompleksów kwasu jabłkowego i aminy oraz zwiększenie stopnia ekstrakcji tego kwasu w porównaniu do układu z udziałem ksylenu. Również układ trójoktylamina-nitrobenzen powoduje wzrost ekstrakcji kwasu jabłkowego w porównaniu z układem, w którym występuje ksylen jako rozpuszczalnik aminy.

Uslu i Kirbaslar [2010] stosowali do ekstrakcji kwasu jabłkowego alifatyczną aminę Amberlite LA-2 rozpuszczoną w różnych estrach, alkoholach i ketonach. Najwyższą efektywność ekstrakcji kwasu jabłkowego uzyskali, stosując alkohol izoamylowy do przygotowania fazy organicznej zawierającej aminę Amberlite LA-2. Sugerowali także, opierając się na modelu LSER, że w tych warunkach mogą powstawać kompleksy kwas-amina typu (1:1), (2:1) oraz (3:1).

W procesie ekstrakcji kwasu fumarowego przez aminy alifatyczne użycie bardziej polarnego rozpuszczalnika nitrobenzenu w miejsce ksylenu powodowało zmniejszenie stopnia złożoności kompleksów kwas-amina, co najwyraźniej widać dla anionitu Amberlite LA-1 (tab. 2), i przyczyniało się do zmniejszenia stopnia ekstrakcji tego kwasu.

Układ składający się z anionitu Amberlite LA-2 rozpuszczonego w nitrobenzenie dobrze ekstrahował kwas jabłkowy (rys. 2b) i tworzył kompleksy typu (2:2) i (3:2) (tab. 2), a jednocześnie słabo ekstrahował kwas fumarowy (rys. 5b), tworząc kompleksy typu (1:1), (1:2) oraz (3:2).

W literaturze nie ma zgodności co do stechiometrii kompleksów kwas-amina. Niektórzy autorzy podają istnienie kompleksów z więcej niż jednym kwasem typu (2:1) i (3:1) [Wasewar i in. 2002; San-Martin i in. 1996], inni także kompleksów z więcej niż jedną cząsteczką aminy (np. (2:2) i (1:2)) [Prochazka i in. 1994; Juang, Huang 1997]. Wyniki przeprowadzonych w niniejszej pracy badań dowodzą istnienia złożonych kompleksów kwas-amina i potwierdzają, że rodzaj użytego rozcieńczalnika ma istotny wpływ na powstawanie kompleksów kwas-amina.

4. Podsumowanie

Na powstawanie kompleksów kwas-amina wpływa nie tylko rodzaj kwasu i aminy, ale także właściwości rozcieńczalnika użytego do rozpuszczenia wielkocząsteczkowej aminy.

Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że anionit Amberlite LA-2 rozpuszczony w nitrobenzenie, może być wykorzystany do otrzymania ciekłej membrany, którą można zastosować do wydzielenia kwasu jabłkowego z mieszaniny reakcyjnej w procesie enzymatycznej konwersji fumaranu do jabłczanu.

Literatura

- Battat E., Peleg Y., Bercovitz A., Rokem J.S., Goldberg I., *Optimization of L-malic acid production by Aspergillus flavus in a stirred fermentor*, „Biotechnology and Bioengineering” 1991, vol. 37, s. 1108–1116.
- Bressler E., Pines O., Goldberg I., Braun S., *Conversion of fumaric acid to L-malic by sol-gel immobilized Saccharomyces cerevisiae in supported liquid membrane bioreactor*, „Biotechnology Progress” 2002, vol. 18, s. 445–450.
- Goodban A.E., Stark J.B., *Rapid method for determination of malic acid*, „Analytical Chemistry” 1957, vol. 29, s. 283–287.
- Juang R.Sh., Huang R.H., *Equilibrium studies on reactive extraction of lactic acid with an amine extractants*, „Chemical Engineering Journal” 1997, vol. 65, s. 47–53.
- Marinova M., Kyuchoukov G., Albet J., Molinier J., Malmary G., *Separation of tartaric and lactic acids by means of solvent extraction*, „Separation and Purification Technology” 2004, vol. 37, s. 199–207.
- Matsumoto M., Mochduki K., Fukunishi K., Kondo K., *Extraction of organic acids using imidazolium-based ionic liquids and their toxicity to Lactobacillus rhamnosus*, „Separation and Purification Technology” 2004, vol. 40, s. 97–101.
- Matsumoto M., Otono T., Kondo K., *Synergistic extraction of organic AIDS with tri-n-octylamine and tri-butylphosphate*, „Separation and Purification Technology” 2001, vol. 24, s. 337–342.
- National Food Additive Standard – Fumaric Acid*, FAIRS Subject Report, GAIN No CH10027, 2011.
- Presecki A.V., Zelic B., Vasic-Racki D., *Comparison of the L-malic acid production by isolated fumarase and fumarase in permeabilized baker's yeast cells*, „Enzyme and Microbial Technology” 2007, vol. 41, s. 605–612.
- Prochazka J., Heyberger A., Bizek V., Kousova M., Volaufova E., *Amine extraction of hydrocarboxylic acids. 2. Comparison of equilibria for lactic, malic and citric acids*, „Industrial and Engineering Chemistry Research” 1994, vol. 33, s. 1565–1573.
- San-Martin M., Pazos C., Coca J., *Liquid-liquid extraction of lactic acid with Alamine 336*, „Journal of Chemical Technology and Biotechnology” 1996, vol. 65, s. 281–285.
- Schlosser S., Kertesz R., Martak J., *Recovery of organic acids by membrane-based solvent extraction and pertraction: An overview with a case study on recovery of MPCA*, „Separation and Purification Technology” 2005, vol. 24, s. 237–266.
- Takata I., Yamamoto K., Tosa T., Chibata I., *Immobilization of Brevibacterium flavum with carrageenan and its application for continuous production of L-malic acid*, „Enzyme and Microbial Technology” 1980, vol. 2, s. 30–36.
- Uslu H., Kirbaslar S.I., *Solvent effects on the extraction of malic acid from aqueous solution by secondary amine extractant*, „Separation and Purification Technology” 2010, vol. 71, s. 22–29.
- Wasewar K.L., Heesink A.B.M., Versteeg G.F., Pangarkar V.G., *Reactive extraction of lactic acid using alamine 336 in MIBK: Equilibria and kinetics*, „Journal of Biotechnology” 2002, vol. 97, s. 59–68.
- Yankov D., Molinier J., Albet J., Malmary G., Kyuchoukov G., *Lactic acid extraction from aqueous solution with tri-n-octylamine dissolved in decanol and dodecane*, „Biochemical Engineering Journal” 2004, vol. 21, s. 63–71.

EXTRACTION OF MALIC AND FUMARIC ACIDS WITH HIGH MOLECULAR AMINE EXTRACTANTS

Summary: The paper deals with the malic and fumaric acid extraction by trioctylamine, Amberlite LA-1 and LA-2 dissolved in xylene and nitrobenzene. The strong influence of diluents on the mathematically determined equilibrium constants is shown. The equilibrium complexation constants for ratios from 1:1 to 3:2 have been estimated. Taking into account the extraction result, it is concluded that the most appropriate system of selective extraction, which permits to separate successfully malic from fumaric acid, corresponds to Amberlite LA-2 dissolved in nitrobenzene.

Keywords: extraction, malic acid, fumaric acid, amine.