

Μέτρηση και Θερμοδυναμική Μοντελοποίηση της Διαλυτότητας Σακχάρων σε Οργανικούς Διαλύτες

Υ.Δ. Τσάβας Παναγιώτης

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

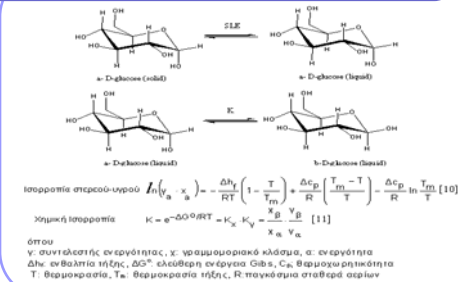
Τα σακχάρια είναι σχετικά πολυπλοκά μόρια που παρουσιάζουν ιδιαίτερη αμφοπρωχρή κατά την διαλυτοποίησή τους. Σε κορεσμένα διαλύματα αναγωγικών σακχάρων (π.χ. φρουκτόζη, γλυκόζη) παράλληλα με την φυσική ισορροπία στερεού-υγρού αποκαθίσταται και χημική ισορροπία μεταξύ των ισομερών διαμορφώσεων τους.

Αντικείμενο του έργου ήταν η πειραματική και θεωρητική μελέτη της διαλυτοποίησης και ανομερείωσης των σακχάρων σε οργανικούς κίτριους διαλύτες ή μίγματα αυτών. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε, πειραματικά και θεωρητικά, η ισορροπία φάσεων καθώς και η χημική ισορροπία ανάμεσα στις ισομερείς διαμορφώσεις των μορίων των σακχάρων σε οργανικούς διαλύτες (αλκοόλες).

Το τελικό αποτέλεσμα του έργου είναι:

- Νέες πειραματικές μετρήσεις διαλυτότητας σακχάρων, καθώς και νέα δεδομένα ισορροπίας διαμορφώσεων τους σε οργανικούς διαλύτες.
- Ένα θερμοδυναμικό μοντέλο (mS-UNIFAC) που είναι ικανό να περιγράψει την ισορροπία φάσεων και τη χημική ισορροπία (ισορροπία διαμορφώσεων) των σακχάρων σε διάφορους διαλύτες.

Ανομερείωση σακχάρων



ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Πειραματική Διάταξη
Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε παρουσιάζεται στο Σχήμα 1 περιλαμβανόμενα:



Πειραματική Διαδικασία
Η α- και β- γλυκόζη πριν τη χρωματοποίησή τους έχουν υποστεί ξήρανση στους 80 °C και υπό κενό 500-700 mbar κατά τη διάρκεια της προηγούμενης νύχτας. Οι οργανικοί διαλύτες έχουν τοποθετηθεί σε μοριακά κόσκινα (molecular sieves) για ελάχιστο διάστημα μία εβδομάδα πριν από τη χρήση τους, ώστε να αφαιρεθούν.
Το αντιδραστήριο TMS εκλύεται σε θερμοκρασία 4 °C, ενώ το κ-επέναντο, η πυριδίνη και η αιθανόλη χρησιμοποιήθηκαν ως παρελθόμενα.

Διαδικασία Διαλυτοποίησης
• Προσθήκη περιόσας α-D-γλυκόζης στο δοχείο και ερμητικό κλείσιμο αυτού.
• Προσθήκη 150 mL διαλύτη από το ειδικό στόμφο του δοχείου και ερμητικό κλείσιμο του πάγκου.
• Ρύθμιση της αντλίας του λουτρού στη μέγιστη κυκλοφορία του ψυκτικού υγρού και της θερμοκρασίας αυτού στην επιθυμητή τιμή.

Διαδικασία Δεγματοληψίας
• Δεγματοληψία με σκρόνιο 1-2 mL. Εισαγωγή σε ποτήρι ζέσεως.
• Φιλτράρισμα του δείγματος με φίλτρο HPLC. (προαιρετικό) *
• Δεγματοληψία 0.5 mL δείγματος και εισαγωγή του σε φιαλίδιο όγκου 10 mL.
• Εισαγωγή του φιαλιδίου στο φούνο κενού, σε αντήρα 80 °C και κενό 500-700 mbar, για ελάχιστο διάστημα 12 h, ώστε να επιτευχθεί πλήρης εξήνωση του διαλύτη (ελεγχώς με ζύγιση).

Μέθοδος Αέρας Χρωματογραφίας (GC)
Θερμοκρασιακό πρόγραμμα:
120 °C για 5 min
120 °C – 135 °C με ρυθμό 2 °C/min
135 °C για 1 min
135 °C – 180 °C με ρυθμό 10 °C/min
180 °C – 325 °C με ρυθμό 40 °C/min
30 kPa

Ροή φέροντος αερίου (He):
Θερμοκρασίες εισαγωγής και ανιχνευτή: T_{injection}: 270 °C and T_{detector}: 350 °C
Όγκος ένεσης που εισάγεται για ανάλυση: 10 μL (Splitless injection)

Βαρυμετρική μέθοδος (gravitational method)
Η δεγματοληψία γίνεται με τον ίδιο ακριβώς τρόπο που περιγράφεται παραπάνω με μόνη διαφορά τον όγκο του δείγματος, που εδώ είναι πολύ μεγαλύτερος, από 20 mL έως 30 mL και τοποθετείται σε ποτήρι ζέσεως. Η παρόμοια διαδικασία έχει ως εξής:
• Εισαγωγή του δείγματος σε κρύο ποτήρι ζέσεως και ταυτόχρονη ζύγιση αυτού.
• Εξήνωση του διαλύτη σε θερμοκρασία 80 °C και κενό 500-700 mbar μέχρι να επιτευχθεί πλήρης εξήνωση του διαλύτη.
• Ο ελεγχώς γίνεται με ζύγιση μέρη σταθεροποίησης του βάρους (η διαφορά βάρους μεταξύ διαδοχικών ζυγίσεων να είναι < 1%). Η ζύγιση του τελικού βάρους πρέπει να γίνεται αφού τα ποτήρια ζέσεως, με την ετήρη γλυκόζη, έχουν κρυώσει μέσα σε θρυπτήρα.

Η διαλυτότητα (% κ. β.) ορίζεται ως το βάρος της ετήρης γλυκόζης ως προς το καθαρό αρχικό βάρος του διαλύματος επί 100.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Αποτελέσματα Χρωματογραφικής ανάλυσης

Θερμοκρασία (°C)	ολική διαλυτότητα (g/L)		λόγος ανομερείωσης	
	40	60	40	60
τ-πεντανόλη	1,08 ± 2,23%	2,40 ± 0,74%	0,85 ± 1,88%	0,86 ± 0,50
τ-βουτανόλη	1,24 ± 4,86%	3,51 ± 4,08%	0,88 ± 2,80%	0,89 ± 1,63%
κ-προπανόλη		3,72 ± 4,47%		0,93 ± 1,24%
ισο-προπανόλη		3,78 ± 5,38%		0,91 ± 1,39%
αιθανόλη	3,81 ± 5,09%	9,02 ± 1,33%	0,91 ± 3,47%	1,00 ± 0,52%
αιθανόλη / νερό (90/10 % κ. β.)		42,09 ± 2,99%		0,98 ± 0,91%

Αποτελέσματα βαρυμετρικής ανάλυσης

Θερμοκρασία (°C)	ολική διαλυτότητα (g/L)	
	40	60
ισο-προπανόλη	1,74 ± 2,16%	
αιθανόλη	3,95 ± 1,02%	7,98 ± 0,47%
αιθανόλη / νερό (90/10 % κ. β.)		38,23 ± 0,36%

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ: mS-UNIFAC model

Ομάδες Ομάδων

Μία μόνο νέα κύρια ομάδα UNIFAC, CHOH, αρκεί να οριστεί ώστε να περιγραφεί κάθε μονοσακχαρίτης. Τυπότερα, πάντως, η θέση και ο προσανατολισμός των υδροξυλίων πάνω στον δακτύλιο παίζει:

Ένα υδρόξυλιο μπορεί να είναι:

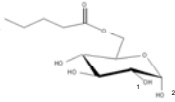
- υποκαταστήτης άνθρακα που δεν ανήκει στον δακτύλιο,
- υποκαταστήτης άνθρακα που ανήκει στον δακτύλιο με εδρικό προσανατολισμό και
- υποκαταστήτης άνθρακα που ανήκει στον δακτύλιο με ισημερινό προσανατολισμό.

Για τον παραπάνω λόγο η κύρια ομάδα που εισάγεται, CHOH, περιέχει τρεις διαφορετικές υποομάδες: CH₂OH, CHOH_{ax} και CHOH_{eq} και αντιστοίχως να την προμηθεύει διαμόρφωση των δακτυλίων των σακχάρων.

Για να αναπαράσταν οι διασακχαρίτες και οι πολυσακχαρίτες είναι αναγκαία η εισαγωγή μιας επιπλέον νέας κύριας ομάδας UNIFAC, CH-O-CH, η οποία αντιστοιχεί στον ομοικό (γλυκοσικό) δεσμό. Συγκεκριμένα η υποομάδα CH-O-C εισάγεται για να αναπαράσταν τη σακχαρόζη.

Αναπαράσταση διαφόρων σακχάρων με τις ομάδες του μοντέλου mS-UNIFAC model (ακ. αξία, εσ. ερωτήσεων).

	CHOH	CHOH _{ax}	CHOH _{eq}	CHOH _{ax}	CHOH _{eq}	CH-O-C	CH ₂ -O	CH ₂ -O
Fructose	2	1	0	1	0	0	0	1
Ryano-Fructose	1	1	1	2	0	0	1	0
Fructose	1,25	1	0,75	1,75	0,25	0	0,75	0,25
Glucose	1	0	0	4	0	0	0	1
Xylose	0	0	0	4	0	0	0	1
Mannose	1	2	0	2	0	0	0	1
Galactose	1	1	0	3	0	0	0	1
Sucrose	3	1	0	4	0	1	0	2



Φυσικές ιδιότητες σακχάρων που χρησιμοποιούνται στο μοντέλο mS-UNIFAC

Σάκχαρο	ΔH _v (J/mol)	T _m (K)	Κυρίαρχα Διμορφώση
φρουκτόζη	26030	378.15	0.25 β-φρουρανόζη* 0.75 β-πυρανόζη
Γλυκόζη	32428	423.15	β-πυρανόζη
Ευλόδη	31650	430.15	β-πυρανόζη
Μαννόζη	25700	406.15	α-πυρανόζη
Σουκρόζη	40356	459.15	μη αναγωγικό σάκχαρο

* Υπολογίστηκε στην παρούσα εργασία

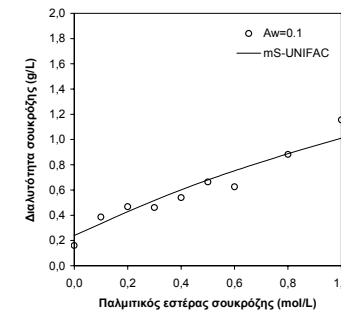
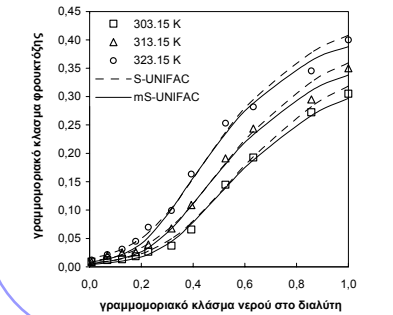
Παράμετροι αλληλεπίδρασης (Aij) του μοντέλου mS-UNIFAC για συστήματα σακχάρου / νερού / αλκοόλης / οξέως / εστέρας.

i \ j	H ₂ O	CH ₃	OH	CH ₂ -O	CH ₂ -OH	CH ₂ -OH	COOH	COOC
0	0	0	a	a	a	309.83	3000	a
i ₁	a	a	a	-105.23	-743.67	a	a	a
i ₂	a	a	0	-180.81	3000	a	a	a
i ₃ -O	a	a	a	0	3000	-426.37	a	a
i-OH	480.03	788.46	914.60	-377.54	0	-386.90	3000	3000
i-O	3000	3000	-568.22	3000	-151.86	0	-2000	-2000
iOH	a	a	a	a	318.17	-686.00	0	a
iO	a	a	a	a	1545.9	3000	a	0

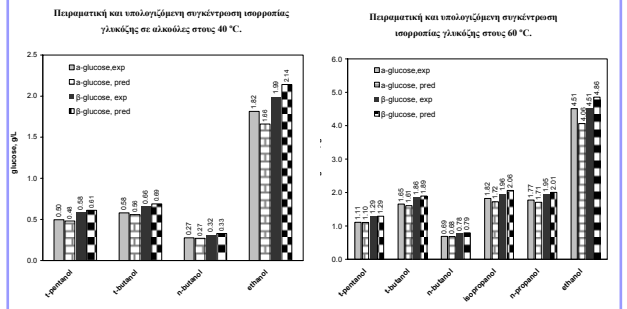
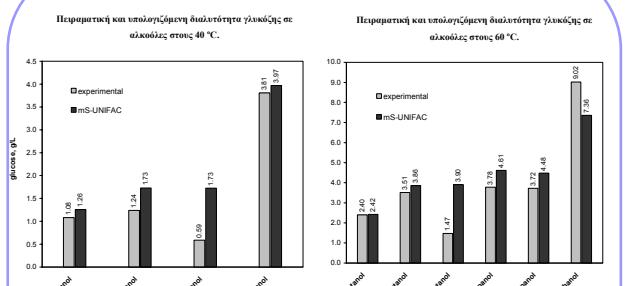
a Από τον πίνακα της UNIFAC* μετ' ελαφρώς τροποποίηση
* Aij = -1000, για λιπαρά οξέα (NC28), NC, Αρωματ. ατόμων άνθρακα

Πειραματικές και υπολογιζόμενες τιμές διαλυτότητας σακχαρόζης σε μίγμα εστέρας της σακχαρόζης με παλιμτικό οξύ + παλιμτικό οξύ (0.5M)+ τ-πεντανόλη + νερό στους 333K.

Πειραματικές και υπολογιζόμενες τιμές διαλυτότητας φρουκτόζης σε μίγμα αιθανόλης / νερό.



ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ



Συμπεράσματα

Νέες πειραματικές μετρήσεις διαλυτότητας σακχάρων, καθώς και λόγω ανομερείωσης σε κορεσμένα διαλύματα σακχάρων πραγματοποιήθηκαν.

Ένα νέο θερμοδυναμικό μοντέλο συνεισφορών ομάδων, το μοντέλο mS-UNIFAC, αναπτύχθηκε στην παρούσα εργασία για τον υπολογισμό ισορροπίας φάσεων σε συστήματα που περιέχουν σακχάρους και παράγωγα τους με νερό, αλκοόλες, οξέα και εστέρες. Το μοντέλο mS-UNIFAC είναι αρκετά καλά αποτελέσματα πρόβλεψης στα πολυπλοκά και πολυμορφικά συστήματα που συναντώνται κατά την ενδμική παραγωγή εστέρων των σακχάρων με λιπαρά οξέα, ενώ τα αποτελέσματα με το μοντέλο S-UNIFAC είναι ανεπαρκή.

Αρκετά καλά αποτελέσματα προκύπτουν επίσης και κατά τον υπολογισμό της χημικής ισορροπίας των ανομερών μορφών των σακχάρων σε διαλύματα τους σε νερό και αλκοόλες.

Το νέο μοντέλο, επομένως μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη θερμοδυναμική μοντελοποίηση διαφόρων ερωτημάτων, από το σχεδιασμό και τη βελτιστοποίηση βιοπαραστηρίων έως το σχεδιασμό διεργασιών διαχωρισμού, σε συστήματα που περιλαμβάνουν σακχάρους και παράγωγα σακχάρων.

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

- Georgios Leonardakis, Panagiotis Tsavas, Eraminondas Voutsas, Kostas Magoulas, Dimitrios Tassios, Experimental and Predicted Results of Azeotropic Equilibrium of Glucose in Alcohols, J. Chem. Eng. Data, submitted.
- Panagiotis Tsavas, Eraminondas Voutsas, Kostas Magoulas, and Dimitrios Tassios, Phase Equilibrium Calculations in Aqueous and Nonaqueous Mixtures of Sugars and Sugar Derivatives with a Group-Contribution Model, Ind. Eng. Chem. Res., 2004, 43, 8391-8399.