

جایگزینی فرآیند بیوکاتالیستی جهت تولید مونوگلیسیریدهای صنعتی خلوص بالا

رضا ثقفی*^(۱)، سعید ایرانپور*^(۱)، اردشیر رینه^(۲)
(۱) دانشگاه تهران - دانشکده فنی - جهاددانشگاهی - گروه پژوهشی فرآیندهای شیمیایی
تلفن: ۶۱۱۱۲۲۲۲، فاکس: ۶۴۹۵۲۱۶، Email: farayandjt@yahoo.com
(۲) دانشگاه گیلان - دانشکده علوم - گروه شیمی

چکیده:

مونوگلیسیریدها از جمله ترکیبات استر اسیدچرب بوده که در صنایع دارویی، غذایی، بهداشتی و شوینده کاربرد وسیعی دارند. در این مقاله روشهای معمول تولید این مواد در بخش صنعت، معرفی شده و با تاکید بر روش آنزیمی که از بیوکاتالیست لیپاز در دمای مناسب استفاده شده، مزایای روش اخیر در مقایسه با سایر روشهای شیمیایی ذکر شده است. انجام واکنش انتخابی، عدم وجود ترکیبات نامطلوب، دمای مناسب واکنش، زمان کوتاه فرآیند، هزینه پایینتر، رنگ و بوی مطلوب و خلوص بیشتر محصول و سازگاری آن با محیط زیست، پاره ای از مزایای روش ذکر شده می باشد که در جهت حرکت به سمت «فرآیندهای سبز» قرار خواهد داشت.
کلمات کلیدی: بیوکاتالیست، مونوگلیسیرید، فرآیند

مقدمه:

استرهای اسیدچرب از اجزاء مهم در فرآورده های بهداشتی، دارویی، غذایی و شوینده می باشند. این ترکیبات به عنوان نرم کننده (emollient)، امولسیفایر (emulsifier) و غلظت دهنده (thickening agent)، چرب کننده (refatting agent) و انحلال دهنده (solubiliser) مورد استفاده قرار می گیرند. با توجه به کاربرد مونوگلیسیریدها در صنایع غذایی و بهداشتی درصد خلوص این ترکیبات از اهمیت بالایی برخوردار است.

۱- روشهای تهیه مونوگلیسیریدها:

برای تهیه مونوگلیسیریدها روشهای گوناگون ذکر شده است و بطور کلی می توان روش تولید را به دو دسته شیمیایی و آنزیمی تقسیم بندی نمود.

۱-۱- تولید مونوگلیسیریدها به روش شیمیایی:

روش شیمیایی تولید مونوگلیسیرید یکی از معمولترین روشها جهت تهیه این ترکیبات است در این روش از اسیدچرب و گلیسرین به عنوان مواد اولیه و کاتالیستهای مختلف از جمله اسیدها، قلیاها و صابونهای فلزی استفاده می گردد. از معمولترین کاتالیستهای مورد استفاده در این واکنش می توان به پاراتولون سولفونیک اسید، پتاس، کربنات سدیم، $Ca(OH)_2$ ، استنارات روی، ZnO ، تری سدیم فسفات اشاره نمود.
این واکنش در دمای ۲۵۰-۱۸۰ درجه سانتیگراد در مدت ۴ الی ۸ ساعت و تحت اثر گاز ازت و یا خلاء صورت می پذیرد. پس از پایان واکنش عمل خنثی سازی کاتالیستها صورت می گیرد و مراحل خالص سازی و حذف بو و رنگبری نیز انجام پذیر است. در بعضی از روشها به دلیل کاهش اثرات نامطلوب دما، استفاده از حلالهای شیمیایی نظیر فنل، کرزول، ۱ و ۴ دی اکسان و پیریدین مورد استفاده قرار گرفته است که تاثیر مناسبی بر روی میزان حلالیت و اختلاط گلیسرین و اسیدچرب در یکدیگر داشته منجر به کاهش دمای واکنش شده است. اما آنچه که باعث می شود استفاده از این حلالها مورد توجه قرار نگیرد نمودار (۱) اثر دما را بر روی میزان اختلاط گلیسرین و روغن نشان می دهد. مسئله مهم و اصلی در عدم استفاده از این روش در این است که حتی مقدار جزئی از حلالهای ذکر شده، در محصول نهایی برای صنایع غذایی، دارویی، بهداشتی و شوینده قابل قبول نمی باشد.
از روشهای دیگر می توان به استفاده از CO_2 فوق بحرانی اشاره نمود که در مدت ۴ ساعت و در فشار ۲۰ pa و نسبت مولی ۲۵ به ۱ برای گلیسرین به اسیدچرب و دمای ۲۰۰ تا ۲۵۰ درجه سانتیگراد اشاره نمود همانگونه که مشاهده می شود فشار بالا و تفاوت نسبت مولی بالا باعث می شود تا هزینه های تولید افزایش یافته ضمن اینکه مراحل خالص سازی، رنگبری و پی بو کردن نیز در ادامه کار نیاز می باشد.

۲-۱- تولید مونوگلیسیرید به روش آنزیمی:

امروزه با استفاده از فرآیند آنزیمی، استرهای اسیدچرب به صورت صنعتی در برخی از کشورها جهت فرآورده های بهداشتی تولید می شوند. هیدرولیز آنزیمی، واکنشی تعادلی است که در مقادیر اضافی آب حاصل شده، سبب شکستن پیوندهای استری روغن و یا چربی می گردد. واکنش هیدرولیز برگشتی، به راحتی می تواند بر اساس تغییر شرایط تعادل بوجود آید.

طیف وسیعی از استرهای اسیدچرب را می توان بوسیله واکنش استریفیکاسیون و ترانس استریفیکاسیون با کاتالیست لیپاز در سیستم غیر آبی سنتز نمود. با استفاده از کاتالیست لیپاز می توان، تری گلیسیریدها را به بسیاری از ترکیباتی که از لحاظ تجاری دارای اهمیت می باشند تبدیل نمود. آنزیم لیپاز می تواند بدون اینکه ترکیبات ناخواسته غیرگلیسرولی را داشته باشد محصول را ایجاد نماید. استرهای امولینت که در صنعت مواد بهداشتی کاربرد دارند، تحت یک واکنش ملایم بوسیله این آنزیم تولید می گردند.

بر اساس فرآیند آنزیمی، تولید مونوگلیسیرید از چربی یا روغن بوسیله واکنش با گلیسرین با استفاده از آنزیم لیپاز به عنوان کاتالیست انجام می شود. مواد درون واکنش به حالت امولسیون (مایع / مایع) قرار داشته که در نهایت به صورت دوغاب یا حالت جامد در خواهند آمد. کاتالیست مذکور همانگونه که به خوبی بر ترکیبات طبیعی اثر می نماید،

می تواند به صورت کاملاً انتخابی (selective) و فعال بر روی ترکیبات سنتزی به صورت فضاگزین (sterioselective) و ناحیه گزین (regioselective) در محیط غیر مانی عمل نماید.

علاوه بر گلیسرول، بسیاری از الکلهای دیگر نیز مانند الکلهای نرمال و یا چند عاملی (polyhydroxy) همچون کربوهیدراتها می توانند جزء مورد عمل (substrate) برای لیپاز باشند.

واکنش می تواند در طیف وسیعی از اسیدهای کربوکسیلیک، از اسید استیک تا اسیدهای چرب ۲۰ کربنه انجام پذیرد. تشکیل حد واسط «اسیل - آنزیم» روی یک باقیمانده سرین در سایت فعال، یک مرحله کلیدی قلمداد می شود. یک اسید آمینه سه عاملی بر اساس مکانیزم واکنش SN_2 عمل می نماید. لپیز ترجیحاً در فیمابین سطوح فازهای (interface) روغن / آب عمل نموده و قطرات روغن را به صورت امولسیون شده در می آورد (شکل ۱). در فرآیند گلیسرولیز چربی و روغن که به عنوان روش اکسیژن یا هوازی (oxygen method) شناخته شده است، می توان به محصول با کیفیت بالا دست یافت.

در روش مذکور، منبع چربی و روغن می تواند از انواع حیوانی، گیاهی و یا میکروبی باشد. بیشترین کاربردها مربوط به استفاده از روغنهای پالم، پالم اولئین، پالم استئارین، تالو، چربی شیر و روغن نارگیل می باشد. نسبت بین چربی یا روغن و گلیسرین به عنوان مواد اولیه بین یک به یک تا یک به پنج می باشد. مقادیر زیاد گلیسرین باعث ایجاد مونوگلیسرید با کیفیت بالا می شود. استفاده از آنزیم لپیز سبب تبدیل روغن و چربی به مونوگلیسرید با درصد خلوص بالا می گردد. از میان گونه های متنوع لپیز می توان به *pseudomonas cepacia*، *pseudomonas fragi*، *pseudomonas fluorescens*، *chromobacterium viscosum* اشاره نمود که می توانند بعنوان لپیز آزاد مورد استفاده قرار گیرند.

دمای بهینه لازم برای رسیدن به درصدهای بالای خلوص برای مونوگلیسرید، بر اساس نوع چربی و روغن متفاوت بوده و معمولاً نزدیک به نقطه ذوب آنها می باشد.

واکنش در دمای بهینه به همراه عمل اختلاط صورت می پذیرد و همزدن می بایست بطور مداوم صورت پذیرد. در پایان مواد واکنش به صورت دوغاب یا جامد تبدیل شده ادامه همزدن غیرممکن می گردد اما اجازه داده می شود تا واکنش ادامه یابد. بر اساس این روش، چنانچه حتی دمای بهینه از نقطه ذوب چربی پایینتر باشد، آنزیم بکار رفته قادر است که مواد را به محصول مونوگلیسرید با درصد خلوص حداقل ۷۰٪ تبدیل نماید.

نمودارهای ۲، ۳ و ۴ اثر دمای واکنش را بر میزان تبدیل به گلیسرید نشان می دهند. توسعه و بهینه نمودن ساخت آنزیمها با عنوان بیوکاتالیست که دارای فعالیت و پایداری مناسب جهت استفاده در فرآیندهای صنعتی باشند از اهمیت ویژه ای برخوردار می باشد.

جهت تولید استرها اسیدچرب مورد مصرف در صنایع بهداشتی و شوینده راکتور مورد استفاده از نوع بستر پر شده آنزیمی (enzyme packed bed reactor) می باشد. سیستم این فرآیند دارای یک مخزن اختلاط و یک جریان گردش، جهت برگشت مخلوط واکنش (شامل واکنشگرها در یک شرایط ایتیم شده) به راکتور بستر پر شده می باشد (شکل ۲). در طی این فرآیند آب حاصل از استریفیکاسیون و یا الکل حاصل از ترانس استریفیکاسیون توسط اعمال خلاء خارج می گردد. تحت این شرایط به محصولاتی با خلوص مناسب نائل می گردیم که نیاز به انجام عملیات تخلیص ندارد. محصولات تولیدی از فرآیند آنزیمی در رقابت با فرآیندهای غیر آنزیمی می بایست دارای توجیه اقتصادی و فنی باشند. به عبارتی قیمت تمام شده آنها پایینتر از روشهای دیگر بدست آید. از آنجا که در حال حاضر بیوکاتالیستها نسبت به کاتالیستهای شیمیایی نظیر کربنات سدیم، $(OH)_2$ ، Ca ، پاراتولون سولفونیک اسید، اسیدسولفوریک، KOH و ... دارای ارزش بسیار بالاتری می باشند، احیاء مجدد آنان در فرآیند عامل بسیار مهمی از نظر اقتصادی در تولیدات صنعتی و نیمه صنعتی می باشد. وجود راکتور بستر پر شده در فرآیند مذکور باعث می شود تا استفاده مجدد از بیوکاتالیست بکار رفته امکان پذیر گردد. از استرهای تجاری که فرآیند آن از لحاظ اقتصادی و سازگاری با محیط زیست مناسب هستند می توان به دسیل اولئات، سنتیل رسینولات، میریستیل میریستات، دسیل کوکرات و گلیسرولهای اولئات، استنارات و لائورات اشاره نمود. البته شایان ذکر است، در مواردی که قیمت تمام شده برای فرآیند آنزیمی بیش از فرآیند شیمیایی باشد، «افزایش کیفیت محصول» جهت استفاده در «موارد خاص»، توجیه مناسبی برای آن خواهد بود.

۲- مزایای استریفیکاسیون به روش آنزیمی و مقایسه با روش شیمیایی:

فرآیند بیوکاتالیستی استریفیکاسیون در دمای پایین در مقایسه با روش شیمیایی از مزایای بسیار برخوردار می باشد. واکنش شیمیایی که در دمای ۱۸۰ تا ۲۵۰ درجه سانتیگراد و تحت کاتالیست شیمیایی انجام می شود، واکنشهای جانبی و تشکیل مواد ناخواسته را باعث می گردد.

عدم انتخاب پذیری در واکنش سبب تولید استرهای گوناگون می گردد. گروههای عاملی، نظیر پیوندهای دوگانه، در فرآیندهای شیمیایی می تواند در سوق دادن واکنش به سمت محصولات ناخواسته یک عامل تسریع کننده باشد. به عنوان مثال استرهای اسید اولئیک که در فرمولاسیون ترکیبات بهداشتی از اهمیت بالایی برخوردار هستند از آن جمله می باشند.

باقیمانده کاتالیست به همراه ناخالصیهای ذکر شده و همچنین تیرگی رنگ محصول ناشی از دمای بالای فرآیند، باعث می شود تا پس از اتمام واکنش، مراحل خالص سازی، خنثی سازی و رنگبری با صرف هزینه بالا صورت پذیرد، تا به این ترتیب بتوان محصولی شفاف و مناسب برای استفاده در فرآورده های بهداشتی بدست آورد. گاهی حتی با انجام مراحل ذکر شده نیز ممکن است بوی نامطلوب در فرآورده باقی بماند. عموماً در رنگبری، خاک رنگبر و پراکسید هیدروژن بکار می رود. استفاده از این ترکیبات نیز می تواند بر روی گروههای عاملی اثر گذار باشد. از آنجا که فرآیند رنگبری تا حدودی ناشناخته می باشد، با انجام آن هم ممکن است، محصول شفاف بدست نیاید. علاوه بر تمام موارد ذکر شده بیش از ۵ درصد از محصول، در طی فرآیند خالص سازی از دست خواهد رفت. همچنین پساب حاصل از ضایعات نیز مسئله ای است که اینگونه صنایع با آن مواجهند. شمای کلی تجهیزات برای واکنشهای شیمیایی استر در شکل (۳) آمده که می توان آنرا با تجهیزات مربوط به فرآیند آنزیمی شکل (۲) مقایسه نمود.

استفاده از روش آنزیمی باعث می شود تا ضمن داشتن یک واکنش انتخابی در دمای پایین، محصولی با درصد خلوص مناسب، عدم وجود ترکیبات ناخواسته و مضر، وجود رنگ و بوی مطلوب، کاهش زمان تولید بدلیل حذف مراحل تخلیص، رنگبری و بازیابی حلال و همچنین کاهش مصرف انرژی، تولید محصولات سازگار با محیط و کاهش ضایعات را داشته باشیم.

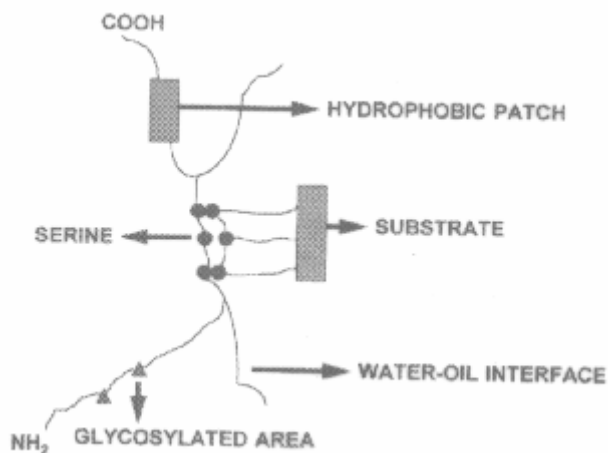
نتیجه گیری :

برای تولید استرها ی اسیدچرب جهت مصرف در فرمولاسیون ترکیبات بهداشتی که خلوص، رنگ و بو و سازگاری با پوست حائز اهمیت می باشد، بیوکاتالیستها نقش مهمی در توسعه این فرآیند در آینده نزدیک ایفاء خواهند نمود. با بهینه نمودن فرآیندهای تولید استر به روش آنزیمی از نظر اقتصادی، شاهد استفاده و جایگزینی بیشتر اینگونه روشها خواهیم بود به این ترتیب با کاهش مصرف انرژی، کم شدن ضایعات و تولید محصولات سازگار با انسان و محیط زیست به سمت «فرآیندهای سبز» که مطلوب و مورد نظر هم می باشد، رهنمون خواهیم شد.

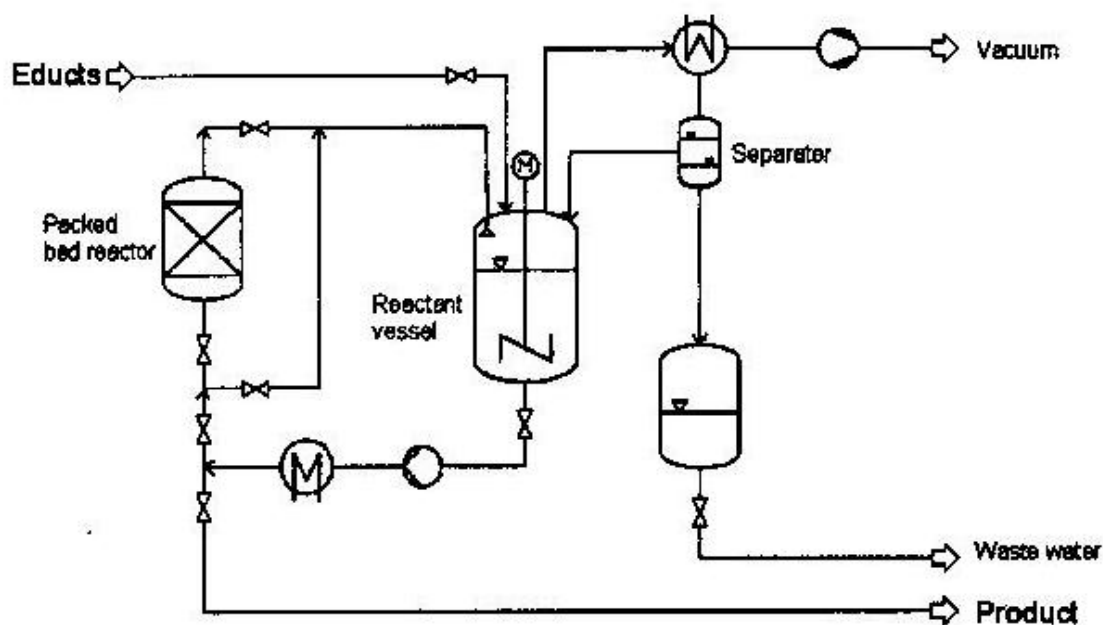
مراجع:

- ۱) اسماعیلی، محمد، بررسی تولید مونوگلیسرید، دانشگاه تهران. دانشکده فنی ۸۱-۱۳۸۰.
- ۲) تقفی، رضا، تولید گلیسرولکس در مقیاس آزمایشگاهی و Bench، گروه پژوهشی طراحی فرآیندهای شیمیایی، جهاددانشگاهی تهران، ۱۳۸۴.
- ۳) حاج علی عسگری، علی، طرح تولید گلیسرول مونو استنارات، (GMS)، معاونت پژوهشی جهاددانشگاهی واحد تهران، ۱۳۷۸.
- 4) C.Miller,H.Austin,L.Posorske,J.Gonzelez., Characteristics of an immobilized lipase for the Commercial Synthesis of Esters.J.Am.Oil Chem.Soc.65(1988) 927-931
- 5) EP 0445692 ,Mcneill Gerald P, A Method of Producing Monoglyceride.
- 6) EP 0191217 ,Process for Producing Glycerides in the Presence of Lipases.
- 7) Geoffery Hill, Industrial Use of Lipase to produce fatty acid, Eur.j.Lipid Sci.Technol 105(2003) 601-607
- 8) JP 2002027995,Rokusana Irimesuka,Method for Producing Glyceride with Lipase.
- 9) N.N.Gandi, Application of Lipases.J.Am.Oil Chem. Soc.74(1997) 621-634
- 10) US.Pat. 2001004462,Sugiura Masakatsu, Preparation Process of Diglyceride.
- 11) US.Pat. 2003180417, Soe Jorn B ,Solid Phase Glycerolysis.
- 12) WO.Pat. 9004033 ,Production of Monoglycerides by Enzymatic Transesterification.

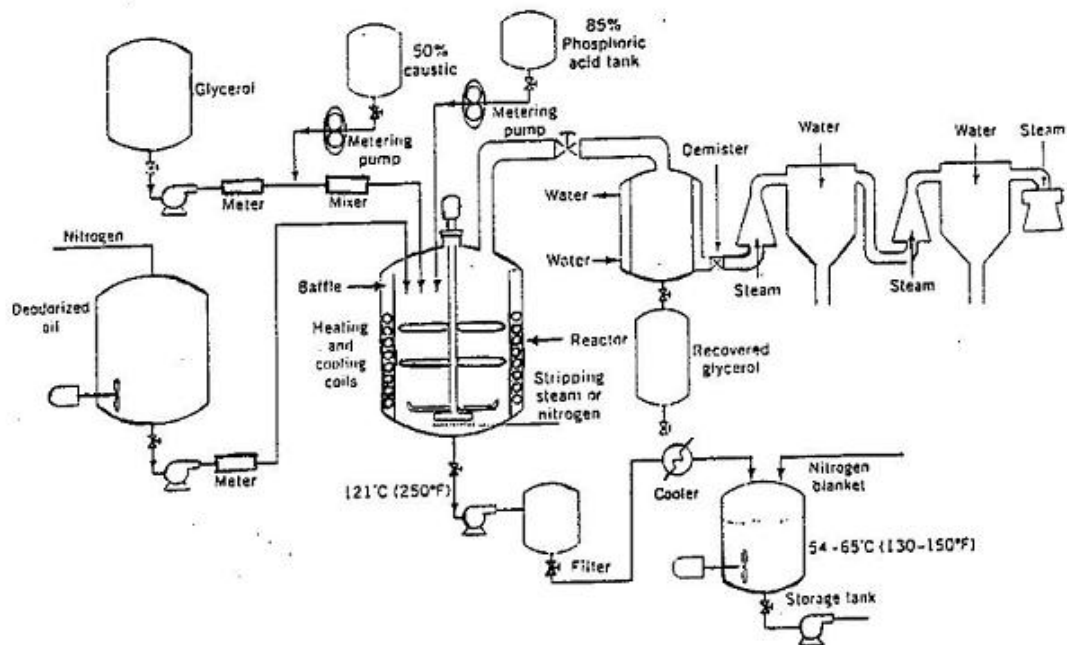
مقاله/مقاله ۲



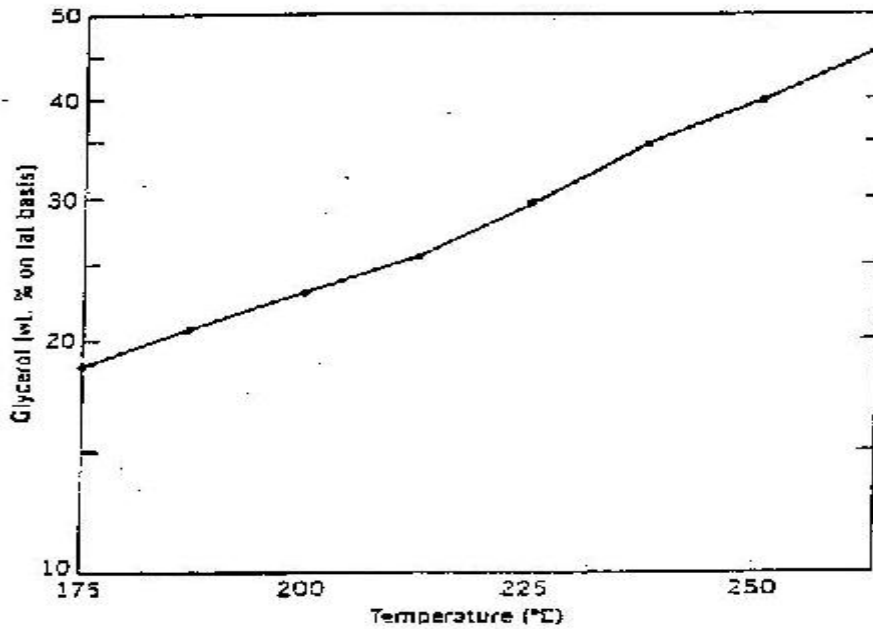
شکل (۱) - طرحی از گلیسرولیز توسط آنزیم لیپاز



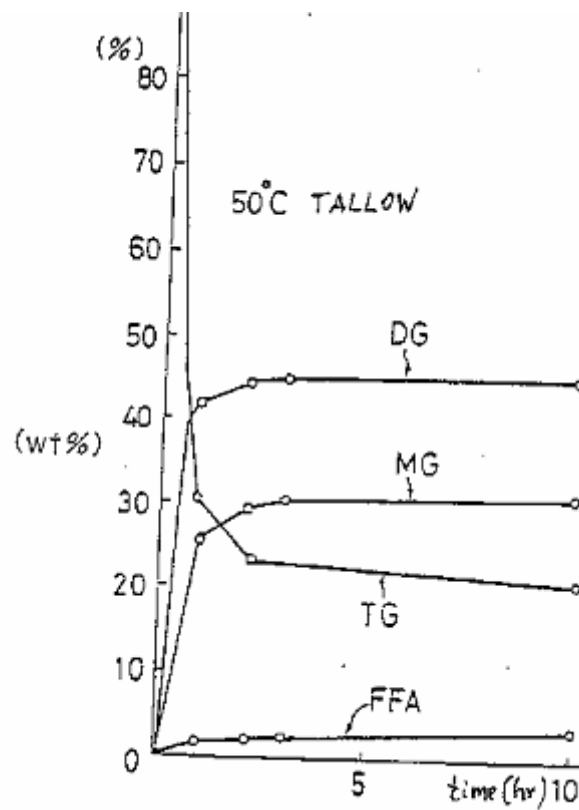
شکل (۲) - شمای تجهیزات فرآیند تولید مونوگلیسیرید به روش آنزیمی



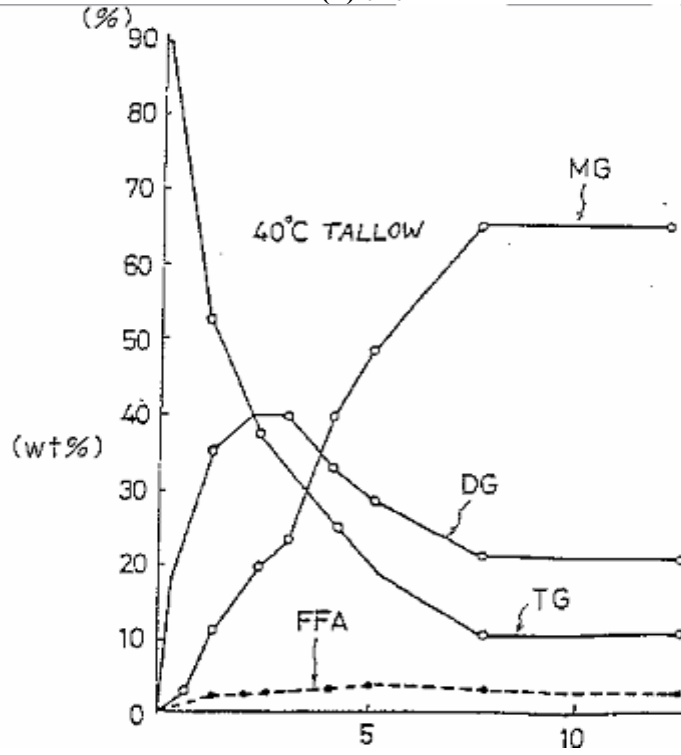
شکل (۳) - شمای تجهیزات تولید مونوگلیسرید به روش غیر آنزیمی



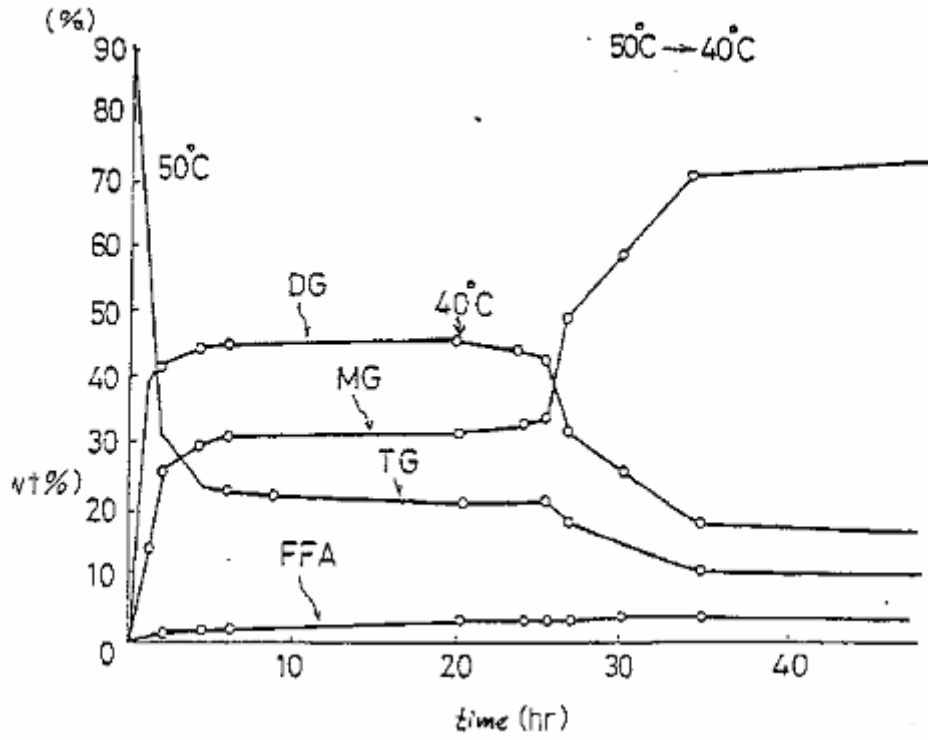
نمودار (۱) - اثر دما به امتزاج گلیسرین و چربی



نمودار (۲)



نمودار (۳)



نمودار (۴)