

Piotr SZYMAŃSKI, Marta WOŹNIAK-BUDYCH, Krystyna PROCHASKA

e-mail: piotr.j.szymanski@student.put.poznan.pl

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Poznań

## Zastosowanie elektrodializy w procesach separacji kwasów dikarboksylowych z brzeczek pofermentacyjnych

### Wstęp

Wzrost światowej produkcji surowego glicerolu, będącego frakcją odpadową w procesie otrzymywania biodiesla, spowodował wzmożone zainteresowanie możliwością jego zagospodarowania. Glicerol obok użycia w wielu gałęziach przemysłu może być z powodzeniem stosowany jako źródło węgla w biochemicznych procesach konwersji do małowymiarowych związków organicznych, przede wszystkim do kwasów karboksylowych oraz polioli.

**Biokonwersja glicerolu**, wykorzystująca mikroorganizmy prowadzi do otrzymania brzeczek zawierającej mieszaninę produktów przemiany materii mikroobów, w tym oczekiwanego produktu biokonwersji, pozostałości mikroorganizmów oraz nieprzereagowanych substratów [da Silva i in., 2009; Clomburg i Gonzales, 2013]. W celu uzyskania końcowego produktu o odpowiedniej czystości niezbędnym jest zatem przeprowadzenie operacji technologicznych, mających na celu wydzielenie produktu z brzeczek oraz jego zateżnienie. Wśród technik separacji zastosowanie znajdują m.in. krystalizacja, techniki ekstrakcyjne, czy techniki membranowe, takie jak, np. nanofiltracja oraz elektrodializa.

**Kwas fumarowy** jest jednym z produktów możliwych do otrzymania drogą biokonwersji glicerolu. Ten nienasycony kwas dikarboksylowy znajduje zastosowanie w wielu sferach przemysłu i rolnictwa. Najpopularniejsza metoda produkcji kwasu fumarowego odbywa się drogą petrochemiczną i polega na katalizacyjnej izomeryzacji kwasu maleinowego. Niemniej jednak, wobec rosnących cen ropy naftowej, coraz większą popularność zyskuje metoda biochemicznej syntezy kwasu fumarowego za pomocą mikroorganizmów [Roa Engel i in., 2008; Xu i in., 2012; Kordowska-Wiater i in., 2012].

Niniejsza praca poświęcona jest sprawdzeniu użyteczności techniki elektrodializy bipolarnej EDBM (*ElectroDialysis with Bipolar Membranes*) w separacji i zateżnieniu kwasu fumarowego z modelowych brzeczek pofermentacyjnych zawierających obok głównego produktu biokonwersji: kwas bursztynowy, kwas octowy, kwas cytrynowy, a także glicerol i 1,3-propanadiol oraz dodatek soli nieorganicznych.

### Badania doświadczalne

#### Materiały

W badaniach stosowano wodne roztwory modelowych brzeczek fermentacyjnych o  $pH$  6 oraz  $pH$  8, złożonych z fumaranu sodu o stężeniu  $2,9 \text{ g/dm}^3$  oraz bursztynianu sodu, octanu sodu, cytrynianu sodu, glicerolu i 1,3-propanadiolu o stężeniach  $1 \text{ g/dm}^3$ , z dodatkiem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$  i  $\text{NaCl}$  o stężeniu  $0,5 \text{ g/dm}^3$ . Jako roztwór przyelektrodowy stosowano  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  o stężeniu  $0,3 \text{ mol/dm}^3$ .

Wszystkie odczynniki zakupione zostały w firmie *Sigma Aldrich*.

#### Aparatura

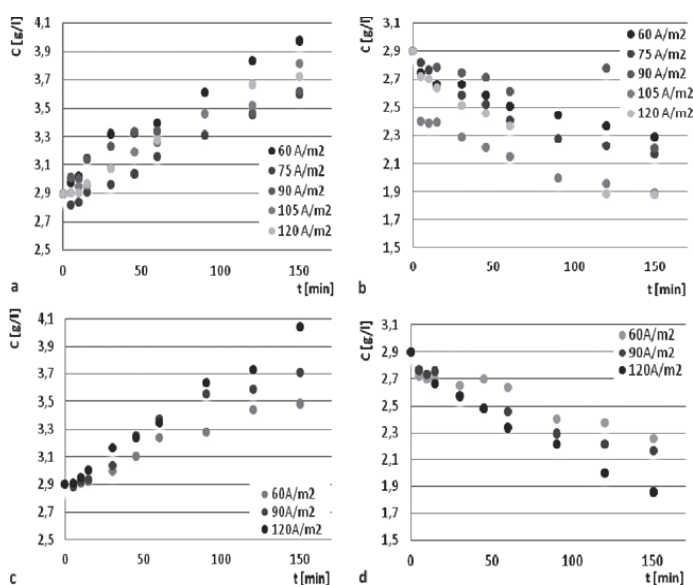
W badaniach zastosowano elektrodializer wyposażony w trzykomorowy stos o łącznej powierzchni aktywnej membran wynoszącej  $64 \text{ cm}^2$ , o konfiguracji: membrana anionoselektywna *PC 200D* (*PCCell*) oraz bipolarna *PC 200bip* (*PCCell*). Ponadto zastosowano następującą aparaturę: trójgłowicową pompę perystaltyczną firmy *Verder*, zasilacz *NDN DF1760SL10A*, miernik *Multifunction Meter CX-501* z elektrodą do pomiaru  $pH$  oraz przewodnictwa.

#### Metodyka

Stężenie kwasów w roztworach zarówno koncentratów, jak i dializatów oznaczono metodą HPLC (*High-Performance Liquid Chromatography*) za pomocą aparatu *Agilent 1100 Series HPLC Value System* wyposażonego w kolumnę *Rezex ROA-Organic acid H+ (8%) 300 × 7,8 mm* firmy *Phenomenex* oraz detektor *1047A RID* firmy *Hewlett-Packard*.

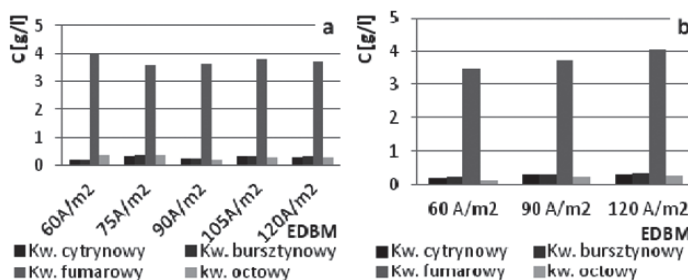
### Wyniki i ich analiza

Procesy elektrodializy bipolarnej przeprowadzone zostały dla roztworów modelowych o  $pH$  8 oraz  $pH$  6 przy stałych gęstościach prądu. Określono zmianę stężenia kwasu fumarowego w komorach dializatu oraz koncentratu (Rys. 1).



Rys. 1. Zmiany stężeń kwasu fumarowego w koncentracie o początkowym  $pH$  8 (a) i początkowym  $pH$  6 (c) oraz dializacie o początkowym  $pH$  8 (b) i początkowym  $pH$  6 (d) w czasie trwania procesów EDBM

Określono także stężenia pozostałych składników modelowych brzeczek fermentacyjnych w dializacie i koncentracie (Rys. 2)

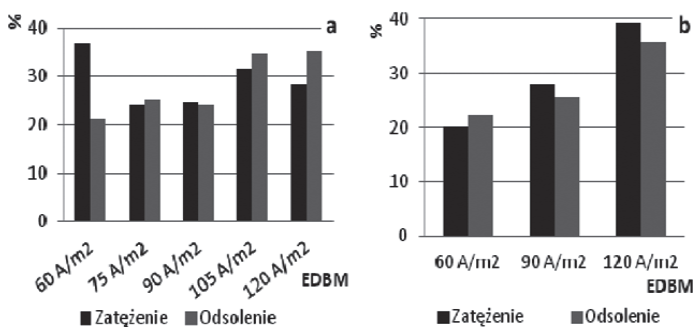


Rys. 2. Końcowe stężenie składników w koncentracie o  $pH$  8 (a) i o  $pH$  6 (b) w przeprowadzonych procesach EDBM

Uzyskane wyniki pozwalają określić w jakim stopniu zastosowana gęstość prądu wpływa na przeniesienie jonów fumaranowych przez

membranę anionoselektywną. Otrzymane dane wskazują, że w przypadku roztworów o  $pH$  8 w procesie EDBM, przy gęstości prądu w przedziale od  $60 \text{ A/m}^2$  do  $120 \text{ A/m}^2$  największe stężenie kwasu fumarowego uzyskano przy najmniejszej zastosowanej gęstości prądu. Niemniej jednak wpływ zmiany gęstości prądu na ilość transportowanych jonów jest niewielki.

W przypadku EDBM roztworów o  $pH$  6 wraz ze wzrostem gęstości prądu rosła ilość transportowanych jonów. Dane pokazują także wzrost stężenia pozostałych kwasów w koncentracji po przeprowadzonej EDBM, wraz ze wzrostem stosowanej gęstości prądu. Uzyskane wyniki pozwoliły na określenie stopnia zateżenia koncentratu oraz odsolenia dializatu w prowadzonych procesach EDBM (Rys. 3).

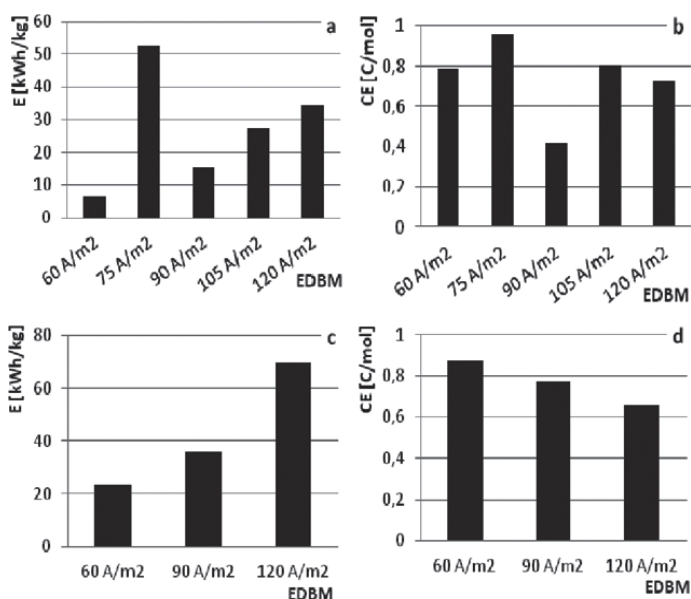


Rys. 3. Stopień odsolenia i zagęszczenia kwasu fumarowego w brzezcach modelowych o  $pH$  8 (a) oraz  $pH$  6 (b) podczas prowadzonych procesów EDBM

Stwierdzono, że w przypadku bardziej alkalicznego roztworu brzezciki ( $pH$  8) większy stopień zateżenia obserwuje się przy użyciu mniejszych gęstości prądu. Natomiast dla roztworów modelowych o  $pH$  6 stopień zateżenia koncentratu oraz odsolenia dializatu rośnie wraz z zastosowaną gęstością prądu.

Ponadto stwierdzono, że wraz ze wzrostem gęstości prądu rośnie zużycie energii (Rys. 4). Podczas EDBM roztworów o  $pH$  8, przy gęstości prądu  $60 \text{ A/m}^2$  zużycie energii było drastycznie większe i wynosiło  $52,6 \text{ kWh/kg}$  kwasu fumarowego, podczas gdy przy gęstości prądu  $120 \text{ A/m}^2$  wynosiło  $34,3 \text{ kWh/kg}$  kwasu fumarowego.

W następnym etapie badań określono średnią wydajność prądową przeprowadzonych procesów EDBM (Rys. 4).



Rys. 4. Średnie zużycie energii  $E$  oraz średnia wydajność prądowa  $CE$  w przeprowadzonych procesach EDBM dla roztworów modelowych o początkowym  $pH$  8 (a, b) i  $pH$  6 (c, d)

Uzyskane dane pozwalają stwierdzić wysoką średnią wydajność prądową  $CE = 0,96 \text{ C/mol}$  kwasu fumarowego w przypadku procesu EDBM roztworu modelowego o  $pH$  8 prowadzonego przy gęstości prądu  $75 \text{ A/m}^2$ . Niemniej jednak w tym układzie ma miejsce wysokie średnie zużycie energii elektrycznej.

Natomiast przy niskich wartościach gęstości prądu  $60 \text{ A/m}^2$  występuje stosunkowo wysoka średnia wartość  $CE$  rzędu  $0,79 \text{ C/mol}$  kwasu fumarowego przy najniższym średnim zużyciu energii.

W przypadku brzezczek modelowych o początkowym  $pH$  6 następuje widoczny wzrost zużycia energii od  $23,6 \text{ kWh/kg}$  kwasu fumarowego przy gęstości prądu  $60 \text{ A/m}^2$  do  $69,7 \text{ kWh/kg}$  kwasu fumarowego przy  $120 \text{ A/m}^2$ . Wrz ze wzrostem stosowanej gęstości prądu następuje obniżenie średniej wydajności prądowej.

Procesy EDBM prowadzone przy gęstości prądu wynoszącej  $60 \text{ A/m}^2$  charakteryzuje wysoka wydajność prądowa. Dodatkowym atutem jest stosunkowo niskie zużycie energii elektrycznej na transport jonów przez membrany. Ponadto niska gęstość prądu zapewnia także transport mniejszej ilości jonów pozostałych kwasów obecnych w brzezcce modelowej. Niemniej jednak wadą jest niski stopień odsolenia dializatu oraz małe zateżenie koncentratu, szczególnie przy początkowym  $pH$  6.

W roztworach koncentratu po przeprowadzonej EDBM nie stwierdzono zawartości 1,3-propanadiolu ani glicerolu.

## Wnioski

Proces elektrodializy bipolarnej może stanowić dobrą metodę separacji składników brzezczek fermentacyjnych po biokonwersji glicerolu do kwasu fumarowego.

Na efektywność procesu ma wpływ gęstość prądu płynącego przez stos oraz  $pH$  roztworu poddawanego EDBM.

Przy alkalicznym  $pH$  roztworu następuje efektywniejszy transport jonów przez membranę anionoselektywną. Jest to prawdopodobnie spowodowane całkowitym zdysocjowaniem składników brzezciki modelowej.

W przypadku niższego  $pH$ , część kwasów występuje w postaci niezdisocjowanej, przez co nie następuje ich transport przez membranę. Fakt ten może być powodem większego zapotrzebowania na energię procesu EDBM prowadzonego dla brzezczek o niższym  $pH$ .

Pomimo różnic w wartościach średniego zużycia energii oraz średniej wydajności prądowej dla procesów prowadzonych przy tych samych gęstościach prądu przy różnych  $pH$ , ilość transportowanych jonów innych kwasów niż fumarowy pozostaje do siebie zbliżona. Proces nie jest całkowicie selektywny dla kwasu fumarowego, tak więc otrzymany produkt, chociaż zateżony, jest nadal zanieczyszczony.

Proces EDBM może zatem zostać użyty jako jeden z kolejnych etapów służących oczyszczeniu i zateżeniu produktu biokonwersji.

## LITERATURA

- Clomburg J.M., Gonzalez R., 2013. Anaerobic fermentation of glycerol: a platform for renewable fuels and chemicals. *Trends in Biotechnology*, **31**, 20-28. DOI: 10.1016/j.tibtech.2012.10.006
- Kordowska-Wiater M., Polak-Berecka M., Waško A., Targoński Z., 2012. Protoplast fusion of *Rhizopus oryzae* and *Rhizopus microsporus* for enhanced fumaric acid production from glycerol. *BioTechnologia*, **93**, 4, 425-430
- Roa Engel C.A., Straathof A.J.J., Zijlman T.W., van Gulik W.M., van der Wielen L.A.M., 2008. Fumaric acid production by fermentation. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **78**, 379-389. DOI: 10.1007/s00253-007-1341-x
- da Silva G.P., Mack M., Contiero J., 2009. Glycerol: A promising and abundant carbon source for industrial microbiology. *Biotechnol. Adv.*, **27**, 30-39. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2008.07.006
- Xu Q., Li S., Huang H., Wen J., 2012. Key technologies for the industrial production of fumaric acid by fermentation, *Biotechnol. Adv.*, **30**, 1685-1696. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2012.08.007