

بهینه‌سازی شرایط رنگبری ملانوئیدین‌ها با پودر کربن فعال و تعیین توزیع وزن مولکولی آن‌ها با استفاده از کروماتوگرافی ژل‌تراوایی

سعدی غریب بی بالان^{۱*}، جواد کرامت^۲، ناصر همدی^۲ و محمد حجت الاسلامی^۳

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۲/۱۶

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۱۰/۱۲

^۱ دانشجوی دکتری علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان

^۲ دانشیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان

^۳ عضو هیات مدیره موسسه تحقیقات قند اصفهان و دانشیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد

شهرکرد

* مسئول مکاتبه: Email: s.gharib@ag.iut.ac.ir

چکیده

ملانوئیدین‌های سنتز شده در سیستم مدل گلوکز و گالایسین (به عنوان یک مدل از ترکیبات رنگی موجود در شربت غلیظ چغندر قند) با استفاده از پودر کربن فعال رنگبری شده و به منظور دستیابی به شرایط بهینه رنگبری، از روش آماری سطح پاسخ (RSM) استفاده شد. نتایج به دست آمده نشان داد که شرایط بهینه رنگبری در حداکثر غلظت ملانوئیدین‌ها (۷۵۰ میلی گرم بر لیتر) عبارت بود از: $pH=7$ و زمان تماس ۳۰ دقیقه. در این شرایط، کارایی رنگبری در سیستم‌های مدل ملانوئیدین‌ها و شربت غلیظ چغندر قند با افزودن ۰/۱ گرم پودر کربن فعال، به ترتیب ۷۳/۰۷ و ۹۳ درصد به دست آمد. خصوصیات سطحی ملانوئیدین‌ها و پودر کربن فعال (قبل و پس از جذب سطحی) با استفاده از طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) ارزیابی گردید. بررسی سینتیک رنگبری، نشان دهنده پیروی جذب ملانوئیدین‌ها از مدل سینتیکی شبه مرتبه اول بود. نتایج ایزوترم‌های جذب نشان داد که جذب ملانوئیدین‌ها با مدل ایزوترم در حال تعادل لانگمویر مطابقت خوبی داشت. در ادامه، به منظور بررسی اثر فرآیند رنگبری بر توزیع وزن مولکولی ملانوئیدین‌ها از روش کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC) استفاده گردید که نشان دهنده توزیع وزن مولکولی این ترکیبات از ۰/۷ تا ۴۰۰۰ کیلو دالتون بود. در طی رنگبری سیستم‌های مدل ملانوئیدین‌ها، ترکیباتی با وزن مولکولی ۴۰۰۰ کیلو دالتون، کاملاً برطرف شده در حالی که ترکیباتی با وزن مولکولی بیشتر از ۲۳۰، ۷ و ۰/۷ کیلو دالتون، تمایل کمتری به جذب بر روی کربن فعال نشان دادند. نتایج این بررسی نشان دهنده قابلیت مناسب پودر کربن فعال جهت حذف ناخالصی‌های رنگی با وزن مولکولی بالا در شربت غلیظ چغندر قند بود.

واژگان کلیدی: ملانوئیدین، پودر کربن فعال، شربت غلیظ چغندر قند، کارایی رنگبری، کروماتوگرافی ژل تراوایی

مقدمه

بزرگترین دغدغه در صنعت قند و شکر از دیدگاه اقتصادی و کیفیت محصول، کاهش هر چه بیشتر ناخالصی‌ها از جمله ترکیبات رنگی جهت افزایش درجه خلوص شربت چغندر قند، قبل از ورود به مرحله کریستالیزاسیون است. با توجه به اهمیت بالای کیفی تولید شکر به عنوان یکی از شاخص‌ترین مواد اولیه مصرفی در فرمولاسیون محصولات غذایی، لزوم کنترل و توجه بیشتر کارخانجات به روند بهینه‌سازی فرآیند خط تولید و کاربرد مناسب انواع روش‌های رنگبری و نهایتاً "بهره‌مندی از محصول نهایی در مرحله کریستالیزاسیون با کمیت و کیفیت مطلوب، حائز اهمیت می‌باشد. ترکیبات رنگی موجود در فرآیند شربت چغندر قند با دو منشأ متفاوت، شامل پیش سازهای رنگی حاصل از ریشه چغندر قند و ترکیبات رنگی حاصل از فرآیند شربت آن است که کاهش ورود، تشکیل و تغلیظ این ترکیبات در طی فرآیند شربت چغندر قند از بعد تجاری، تکنولوژیکی و علمی مهم می‌باشد (بانسگارد ۲۰۰۰ و غریب بی بالان و همکاران ۲۰۱۶). ناخالصی‌های رنگی تشکیل شده در طی تغلیظ شربت رقیق چغندر قند به سه ترکیب حاصل از واکنش‌های غیر آنزیمی (ملانوئیدین‌ها، محصولات حاصل از تجزیه قلیایی هگزوزها و به میزان خیلی کمتر از کارامل‌ها) تقسیم می‌شوند (کاکا و همکاران ۲۰۰۸). از میان این ترکیبات، حذف ملانوئیدین‌ها از نظر صنعتی دارای اهمیت بیشتر و برای صنعت قند در دسرساز است. ملانوئیدین‌ها محصولات حاصل از واکنش مایلارد، ترکیباتی پلیمری با ساختمانی پیچیده هستند. ناخالصی‌های رنگی حاصل از تجزیه قلیایی هگزوزها و ملانوئیدین‌ها، بیش از ۸۰ درصد ترکیبات رنگی موجود در شربت غلیظ چغندر قند را تشکیل می‌دهند (کاکا و همکاران ۲۰۰۴). بنابراین، درک فاکتورهای موثر در تشکیل و تغلیظ این ناخالصی‌ها، به منظور توسعه و تلفیق مناسب تکنیک‌های موثر در زمینه رنگبری آن‌ها

مهم بوده به طوری که در کارخانجات قند، شربتی که وارد هر مرحله از سیستم فرآوری می‌شود، باید بیشترین درجه خلوص و کمترین حجم ناخالصی‌های رنگی را دارا باشد. رایج‌ترین سیستم‌های جذب رنگ شربت چغندر قند پس از فرآیند اصلی سولفیتاسیون، سیستم رنگبری با زغال فعال و رزین‌های تعویض یون است (اسدی ۲۰۰۷). بررسی‌های صورت گرفته در زمینه رنگبری سیستم‌های مدل ملانوئیدین‌ها (به عنوان یکی از مهم‌ترین ناخالصی‌های رنگی حاصل از واکنش مایلارد) و شربت غلیظ چغندر قند بسیار کم بوده و در هیچ یک از این مطالعات اثر تداخل و برهم کنش فاکتورهای موثر در تشکیل و حذف این ناخالصی‌ها، بررسی نشده است (مودگا و همکاران ۲۰۰۸ و کاکا و همکاران ۲۰۰۸). استفاده از روش بهینه‌سازی یک فاکتور در یک زمان جهت ارزیابی اثرات متغیرهای مختلف بر روی فرآیند جذب سطحی امری پیچیده و روش‌هایی از این قبیل زمان‌بر و پرهزینه بوده و در جایی که برهم کنش بین اجزای آزمایش وجود دارد، اغلب منجر به سو تعبیر نتایج می‌شوند. به کمک روش سطح پاسخ به عنوان یک طرح آماری، تعداد آزمایشات کاهش یافته و کلیه ضرایب مدل رگرسیون درجه دوم و اثر متقابل فاکتورها، قابل برآورد هستند (مهاجری ۲۰۱۰). نتایج حاصل از یک بررسی صورت گرفته توسط سیماراتانامونگکال و سیراوتیان (۲۰۱۰) در رنگبری ملانوئیدین‌ها با استفاده از خاکستر به دست آمده از باگاس چغندر قند در دماهای مختلف، نشان داد که ظرفیت تعادلی جذب سطحی خاکستر باگاس، به خوبی با مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ مطابقت داشت. در مقیاس صنعتی و به منظور بهینه سازی کارایی واحدهای رنگبری شربت چغندر قند، باید به پتانسیل جذب ترکیبات و ناخالصی‌های رنگی نیز دقت شود، چرا که هر یک از آن‌ها دارای خصوصیات متفاوت مانند وزن مولکولی، دمای شکل‌گیری، pH و پتانسیل جذب خاص خود می‌باشند و تنها اندازه‌گیری رنگ شربت

چغندر قند با استفاده از مقیاس جهانی آیکومزا، تفاوت میان انواع ترکیبات رنگی و اثر فرآیند رنگبری بر حذف آن‌ها را به خوبی نشان نمی‌دهد (کاکا و همکاران ۲۰۰۸). تکنیک مورد استفاده به منظور تشخیص وزن مولکولی ملانوئیدین‌ها در این مطالعه، کروماتوگرافی ژل تراوایی است. با مقایسه طیف ترکیبات رنگی شربت چغندر قند با ترکیبات رنگی مشابه سنتز شده در سیستم‌های مدل، شناسایی این ناخالصی‌های رنگی ممکن خواهد شد. در این بررسی، ابتدا مقادیر بهینه متغیرهای موثر در فرآیند رنگبری ملانوئیدین‌ها در سیستم‌های مدل با استفاده از روش آماری سطح پاسخ تعیین شد. پس از بررسی سینتیک و ایزوترم‌های جذب در حال تعادل، به منظور ارزیابی مقدار ماده رنگزای جذب شده بر روی جاذب، تاثیر پارامترهای بهینه به دست آمده بر تغییرات رنگ و توزیع وزن مولکولی ملانوئیدین‌ها در شربت غلیظ چغندر قند نیز مطابق با شرایط صنعتی بررسی گردید. این مطالعه به منظور طراحی دقیق سیستم‌های جذب سطحی، جهت رنگبری ترکیبات حاصل از واکنش مایلارد و ترکیب آن با سایر روش‌های رنگبری در صنایع قند و شکر مفید خواهد بود.

مواد و روش‌ها

گلوکز، فروکتوز، گلیسین و دکستران دارای درجه خلوص HPLC بودند. کلیه حلال‌ها و مواد مصرفی محصول شرکت مرک آلمان و دارای درجه خلوص آزمایشگاهی بودند. شربت غلیظ از واحد تغلیظ کارخانه شکر نقش جهان اصفهان نمونه برداری گردید.

آماده سازی ملانوئیدین‌ها

ملانوئیدین‌ها در سیستم‌های مدل گلوکز و گلیسین و مطابق با روش ایبارز و همکاران (۲۰۰۹) به صورت زیر تهیه شدند:

در یک بشر آزمایشگاهی، ۴/۵ گرم گلوکز (۰/۲۵ مولار)، ۱/۸۸ گرم گلیسین (۰/۲۵ مولار) و ۰/۴۲ گرم

بی‌کربنات سدیم (۰/۰۵ مولار) را در ۱۰۰ میلی لیتر آب حل کرده و در دمای 85°C به مدت ۶۰ دقیقه حرارت داده تا محلول تقریباً خشک شود. در طی حرارت دهی، pH محلول با استفاده از سود به حدود ۱۰/۹ رسید (در این شرایط قلیایی، عمدتاً گلوکز به فروکتوز و مانوز تبدیل شده و این قندها نیز در واکنش مایلارد و تشکیل ملانوئیدین‌ها شرکت می‌کنند. این نکته قابل ذکر است که تجزیه شدید قندهای شش کربنه (محصولات حاصل از تجزیه قلیایی هگزوزها) به گلیسرید آلدهید و لاکتیک اسید معمولاً در pH بیشتر از ۱۱/۸ اتفاق می‌افتد). pH نهایی محلول حرارت دیده نباید به کمتر از ۸/۵ برسد (کاکا و همکاران ۲۰۰۴). پس از یک ساعت حرارت دهی، به بشر حاوی محلول خشک شده آب مقطر اضافه کرده (به میزان ۱۰۰ میلی لیتر) و pH محلول با استفاده از اسید کلریدریک به ۷ رسید. به منظور استخراج ملانوئیدین‌ها، از یک ستون شیشه‌ای با قطر ۱۰ سانتی متر و حجم تقریبی ۱۰۰۰ میلی لیتر که انتهای آن با فایبر گلاس پوشیده شده، استفاده شد. ۱۵ گرم پودر کربن فعال به صورت لایه‌ای نازک در انتهای ستون ریخته و سپس محلول رقیق شده ملانوئیدین‌ها را از میان ستون عبور می‌دهیم. ملانوئیدین‌ها جذب کربن فعال شدند. ستون را با آب مقطر بیشتری شستشو داده تا محلول خروجی از آن نسبت به قندهای احیاکننده هیچ واکنش مثبتی نشان ندهد (با استفاده از روش اسپکتروفتومتری و معرف دی نیترو سالیسیلیک اسید (میلر ۱۹۵۹)). ملانوئیدین‌ها با استفاده از عبور محلول ۲۵٪ پیریدین از ستون استخراج شدند. محلول استخراج شده ممکن است هنوز دارای ذرات ریز کربن فعال باشد، بنابراین آن را از میان توری پارچه‌ای و سپس کاغذ صافی عبور می‌دهیم. حلال باقیمانده را با استفاده از تبخیرکننده تحت خلأ حذف کرده، نمونه‌ها فیلتر شده و سپس به منظور تهیه محلول‌هایی از ماده رنگزا در غلظت‌های مختلف، محلول را با استفاده از خشک‌کن انجمادی به شکل پودر درمی‌آوریم. رسم منحنی

شدند. از آب دو بار تقطیر و یون‌زدایی شده به عنوان فاز متحرک با سرعت جریان ۱ میلی لیتر بر دقیقه، حجم تزریق ۲۰ میکرولیتر و دمای ستون 30°C استفاده شد (کاکا و همکاران ۲۰۰۴). جداسازی با استفاده از آشکارساز ضریب شکست انجام پذیرفت. دامنه جداسازی بین ۱ تا ۴۰۰۰ کیلو دالتون بوده و از دکستران به عنوان استاندارد استفاده گردید.

بررسی سینتیک و ایزوترم جذب ملانوییدین‌ها

به منظور بررسی سینتیک و ایزوترم جذب ملانوییدین‌ها، نحوه محاسبه مقدار ملانوییدین جذب شده بر سطح جاذب (q_e)، از رابطه ۲ به دست آمد:

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{W} \quad (2)$$

که بر اساس این رابطه، q_e میلی‌گرم ملانوییدین جذب شده بر سطح جاذب (mgg^{-1})، C_0 و C_e غلظت اولیه و تعادلی محلول ملانوییدین (mgL^{-1}) و W میزان جاذب مورد استفاده در فرآیند رنگبری است. معادلات سینتیکی شبه مرتبه اول، دوم و مدل‌های جذب ایزوترمی شامل فروندلیچ، لانگمیر و تمکین بر داده‌های بهینه حاصل از سیستم مدل ملانوییدین برآزش داده شد. برای برآزش مدل‌های تعادلی بر داده‌های حاصل از آزمایش، از شکل غیر خطی معادلات استفاده شد.

تجزیه و تحلیل آماری

انتخاب عوامل موثر بر فرآیند، محدوده و سطوح آنها عوامل موثر بر فرآیند جذب ناخالصی‌های رنگی بر روی جاذب، با توجه به تحقیقات قبلی انجام شده در مقالات علمی و فرآیند صنعتی شربت چغندر قند، انتخاب و محدوده آنها تعیین شد (سیمارانا مونگکال و سیراوتیان ۲۰۱۰؛ مودگا ۲۰۰۸). تاثیر عواملی چون pH، غلظت ماده رنگزا و زمان تماس هر کدام در سه سطح مورد بررسی قرار گرفت (جدول ۱). به منظور بررسی اثر عوامل اصلی و بهینه سازی فرآیند جذب سطحی با استفاده از پودر کربن فعال، از روش سطح پاسخ و از طرح مرکب مرکزی به منظور تعیین الگوی پاسخ و مدل‌ها استفاده شد. طراحی آزمایش‌ها، آنالیز

استاندارد ملانوییدین‌ها در طول موج ۴۲۰ نانومتر مطابق با روش آیکومزا صورت گرفت (آیکومزا ۲۰۰۰).

طراحی آزمایشات جذب

جذب ملانوییدین‌ها با افزودن وزن معینی از کربن فعال (۰/۱ گرم) به حجم مشخصی از محلول (۱۰۰ میلی لیتر) در دمای 80°C (دمای متداول در مرحله تغلیظ شربت چغندر قند)، در مدت زمان معین برای رسیدن به شرایط تعادل انجام شد. میزان و محدوده سطوح متغیرهای آزمایش، در جدول ۱ خلاصه شده است. در فواصل زمانی مشخص نمونه‌ها جمع‌آوری، صاف شده و غلظت رنگزا در محلول با استفاده از اسپکتروفتومتر تعیین گردید. ویژگی کیفی شربت غلیظ، با استفاده از روش آیکومزا (۲۰۰۰) تعیین شدند (رنگ: $0/2 \pm 2810$ ، $0/1 \pm$ pH: ۸/۶ و درجه خلوص: $0/1 \pm 92/5$). درصد حذف ملانوییدین‌ها از رابطه ۱ به دست آمد:

$$R (\%) = \left(\frac{A_i - A_f}{A_i} \right) \times 100 \quad (1)$$

که A_i غلظت اولیه ملانوییدین‌ها و A_f غلظت آنها پس از رنگبری با پودر کربن فعال است.

آنالیز FTIR

گروه‌های عامل درگیر در فرآیند جذب سطحی پودر جاذب، پیوندهای تشکیل شده و محدوده آن‌ها در قبل و پس از جذب ملانوییدین‌ها، با استفاده از تست FTIR بررسی و تعیین شدند. نمونه‌ها با استفاده از برمید پتاسیم به صورت قرص درآمده و اندازه‌گیری در دامنه موج (cm^{-1}) ۴۰۰۰ - ۵۰۰ انجام گرفت.

آنالیز کروماتوگرافی ژل تراوایی

توزیع وزن مولکولی ملانوییدین‌ها در سیستم‌های مدل (گلوکز + گلیاسین) و شربت غلیظ چغندر قند با استفاده از کروماتوگرافی ژل تراوایی مشابه با روش کاکا و همکاران (۲۰۰۴) با کمی تغییر، تخمین زده شد. قبل از آنالیز، pH نمونه‌ها به ۷ رسانده شده و با آب مقطر به نسبت ۱:۵۰ (حجمی/حجمی) رقیق شده و قبل از تزریق به دستگاه با استفاده از فیلتر (۰/۲۲ میکرومتر) صاف

شد. معنی دار بودن هر یک از جملات در معادله رگرسیونی مورد بررسی قرار گرفته و عبارات معنی دار در مدل توسط آنالیز واریانس (ANOVA) برای پاسخ مشخص شد. در نهایت برای مشخص کردن میزان کارایی رنگبری، اثر نقاط بهینه به دست آمده در سیستم مدل ملانوئیدین، بر میزان رنگبری شربت غلیظ چغندر قند نیز مورد بررسی قرار گرفت.

آماري و بهينه‌سازی عددی با نرم افزار آماری Design Expert (نسخه ۷) انجام شده و شکل‌های سه بعدی جهت بررسی روند تغییرات رسم شدند. طرح آماری شامل ۲۸ آزمایش و دارای ۶ نقطه مرکزی بود. نقاط مرکزی روشی برای تخمین و ارزیابی خطای آزمایشات و اندازه گیری ضعف برازش بودند. نقاط محوری برای ارزیابی رفتار غیر خطی مدل به طرح فاکتوریل اضافه شده‌اند. طرح آزمایش به صورت کاملاً تصادفی انجام

جدول ۱- دامنه و سطح متغیرهای مستقل به کار رفته در آزمایشات جذب سطحی

متغیر	واحد	محدوده	و	سطوح
		۱	۰	-۱
pH (A)	-	۸	۷/۵	۷
غلظت ملانوئیدین (B)	میلی گرم بر لیتر	۷۵۰	۵۰۰	۲۵۰
زمان تماس (C)	دقیقه	۳۰	۲۰	۱۰

مورد بررسی به صورت واحدهای کدگذاری شده پیشنهاد گردید:

$$Y = 74.93 - 9.66 A - 2.53 B + 7.11 C + 0.29 AB - 1.38 AC - 1.34 BC + 3.18 A^2 + 0.68 B^2 - 5.37 C^2 \quad (۴)$$

در معادله (۴)، علامت مثبت، نشان دهنده بهبود درصد رنگبری در صورت افزایش سطح آن و علامت منفی نشان دهنده کاهش درصد رنگبری در صورت افزایش سطح متغیر مربوط می‌باشد. با توجه به غیر معنی دار بودن برخی از فاکتورها فرم ساده شده مدل به شکل معادله ۵، نشان داده شد.

$$Y = 74.93 - 9.66 A - 2.53 B + 7.11 C - 1.38 AC - 1.34 BC - 5.37 C^2 \quad (۵)$$

آنالیز رگرسیون و نتایج آنالیز آماری به منظور برازش مدل و همچنین معنادار بودن متغیرها و شرایط آزمایش مورد استفاده قرار گرفت. کلیه متغیرهای مستقل و برخی از عبارتهای مربوط به تداخل پارامترها (A, B, C, AC, BC, C²) با در نظر گرفتن سطح اطمینان ۹۵ درصد، برای پاسخ، با اهمیت و از لحاظ آماری معنادار بودند. مقدار عددی فاکتور F (۴۸/۶۹) نشان دهنده

توسعه معادله رگرسیون مدل

فرمول چند جمله‌ای درجه دوم برای حذف ملانوئیدین‌ها با استفاده از پارامترهای کد گذاری شده از رابطه ۳ تعیین گردید:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_{X_i} X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{X_{ii}} X_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1, j \neq i}^k \beta_{X_i X_j} X_i X_j + \varepsilon \quad (۳)$$

که در این رابطه Y میزان جذب ماده رنگزا، β_0 ضریب ثابت، β_i اثر خطی، β_{ii} ضرایب مرتبه دوم، β_{ij} ضرایب مرتبه دوم، ε خطای تصادفی داده‌ها هستند.

نتایج و بحث

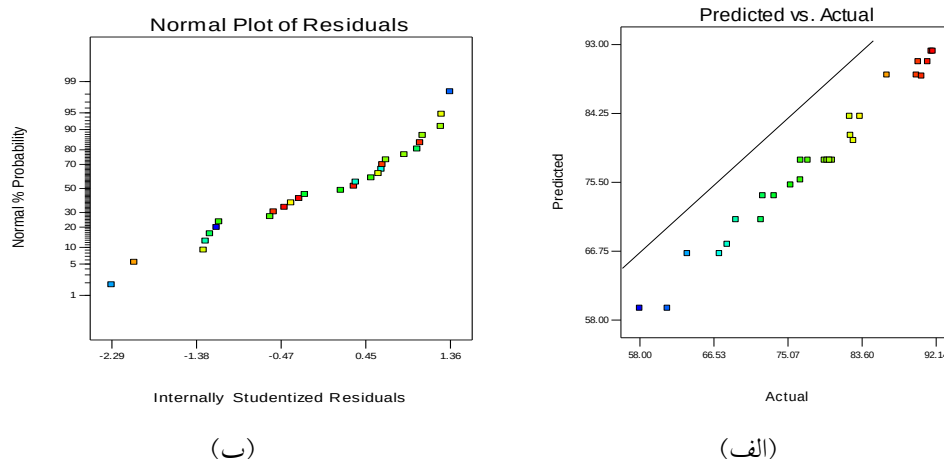
بررسی اعتبار مدل، آنالیز واریانس و نمودارهای مانده

نتایج آنالیز آماری رنگبری ملانوئیدین‌ها در جدول ۲ نشان داده شده است. در این مطالعه، بر هم کنش دو-فاکتوری (2FI)، به عنوان مدلی بهینه توسط نرم‌افزار تعیین شد و معادله رگرسیونی زیر به عنوان یک رابطه تجربی بین درصد رنگبری ملانوئیدین‌ها و متغیرهای

در شکل ۱- الف مقادیر پیش‌بینی شده بر حسب مقادیر واقعی رسم شده است. این نمودار تایید می‌کند که مدل انتخاب شده مقادیر تجربی را نسبتاً خوب تشریح می‌کند. زیرا نقاط، حول خطی با شیب واحد قرار دارند و این خط نشان دهنده برازش کامل خطای باقیمانده است. درستی تطبیق مدل توسط نمودار مانده‌ها در مقابل مقادیر تطبیق یافته در شکل ۱- ب نشان داده شده است. نمودار شبیه یک خط مستقیم بود. بنابراین فرض نرمال بودن برای مدل نیز رضایت بخش بوده و بر پایه این نتایج، مناسب بودن مدل برای تخمین پاسخ‌های مربوطه ثابت شد. در ادامه، به منظور بررسی و تفسیر اثر برهم کنش بین متغیرها و پاسخ، از منحنی‌های سه بعدی ترسیم شده استفاده گردید (شکل ۲).

منبع	درجه آزادی	مجموع مربعات	میانگین مربعات	ارزش F	ضرایب	P-value, Prob>F
مدل	۹	۲۸۵۴/۸۱	۳۱۷/۲	۴۸/۶۹	۷۴/۹۳	<۰/۰۰۱* معنادار*
A	۱	۱۶۸۰/۰۷	۱۶۸۰/۰۷	۲۵۷/۸۷	-۹/۶۶	<۰/۰۰۱
B	۱	۱۱۵/۰۱	۱۱۵/۰۱	۱۷/۶۵	-۲/۵۳	۰/۰۰۰۵
C	۱	۹۱۰/۲۲	۹۱۰/۲۲	۱۳۹/۷۱	۱۱/۷	<۰/۰۰۱
AB	۱	۱/۳۸	۱/۳۸	۰/۲۱	۰/۲۹	۰/۶۵۰۸
AC	۱	۳۰/۵۳	۳۰/۵۳	۴/۶۹	-۱/۳۸	۰/۰۴۴۱
BC	۱	۲۸/۸۹	۲۸/۸۹	۴/۴۳	-۱/۳۴	۰/۰۴۹۵
A ²	۱	۲۸/۵۶	۲۸/۵۶	۴/۳۸	۳/۱۸	۰/۰۵۰۷ ^{ns}
B ²	۱	۱/۳۲	۱/۳۲	۰/۲۰	۰/۶۸	۰/۶۵۸۰ ^{ns}
C ²	۱	۸۱/۰۶	۸۱/۰۶	۱۲/۴۴	-۵/۳۷	۰/۰۰۲۴
باقیمانده	۱۸	۱۱۷/۲۷	۶/۵۲			
عدم برازش	۵	۵/۲۸	۱/۰۶	۰/۱۲		۰/۹۸۴۹ ^{ns}
خطای خالص	۱۳	۱۱۲/۰۰	۸/۶۲			
کل	۲۷	۲۹۷۲/۰۸				
*پاسخ مدل	R ²	R ² _{adjusted}	R ² _{predicted}	AP	SD	CV %
Y	۰/۹۶۰۵	۰/۹۴۰۸	۰/۹۰۹۰	۲۵/۳۰۵	۲/۵۵	۳/۴۵
						۲۷۰/۳۲

* مقادیر "Prob > F" کمتر از ۰/۰۵ نشان دهنده معنادار بودن اختلاف آماری در سطح ۵ درصد می باشد. NS (Not significant): معنی دار نیست.



شکل ۱- نمودار احتمال نرمال و مانده‌ها در مقابل مقادیر تطبیق یافته برای حذف ملانوئیدین‌ها. شکل‌ها برگرفته از نرم‌افزار Design Expert (نسخه ۷)

اثر زمان تماس

اثر زمان تماس بر میزان رنگبری ملانوئیدین‌ها در ارتباط با pH محلول و غلظت ملانوئیدین‌ها در شکل ۲-ب و ج نشان داده شده است. ظرفیت جذب و کارایی حذف رنگزا، با زمان تماس رابطه مستقیم داشت. کاهش رنگ از شروع زمان تماس تا مدت زمان ۳۰ دقیقه در محدوده pH خنثی سیر صعودی داشت (شکل ۲-ب). این مطلب حاکی از این است که ذرات پودر کربن فعال شروع به جذب ترکیبات رنگی از طریق تاثیر متقابل بارها کرده و در طی فرآیند، سطح جاذب توسط مولکول‌های ماده جذب شده مسدود و پس از مدت زمانی پوشانیده می‌شود. در این زمان، جاذب نمی‌تواند مولکول‌های ملانوئیدین بیشتری را جذب نماید. از آن-جایی که هر ذره جاذب حجم مشخصی از محلول ملانوئیدین‌ها را رنگبری می‌کند، افزایش مقدار جاذب، رسیدن به حالت تعادل بین جاذب و جذب شونده را تسریع می‌کند. در این زمان، مقدار ملانوئیدین جذب شده با مقدار ملانوئیدین واجذب شده در حالت تعادل دینامیکی قرار دارد. جذب ملانوئیدین‌ها در مراحل اولیه رنگبری سریع و در نزدیکی حالت تعادل، آهسته می‌گردد. واضح است که در مراحل اولیه، تعداد زیادی از مکان‌های سطحی خالی برای جذب سطحی در دسترس

اثر pH

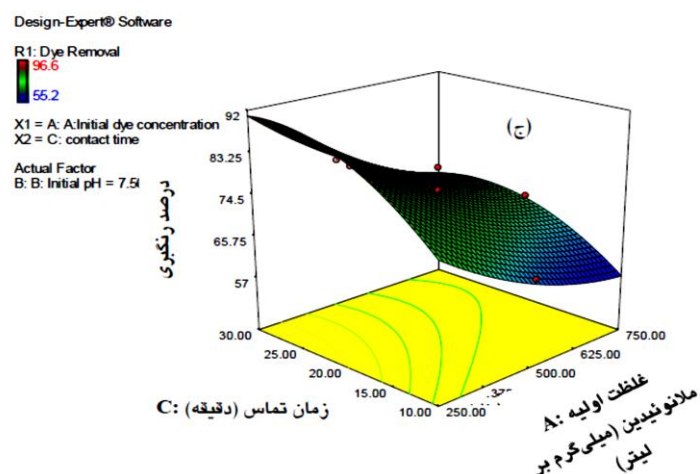
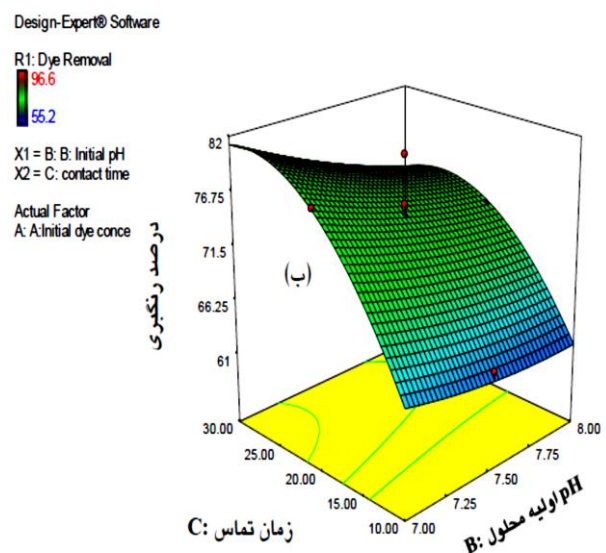
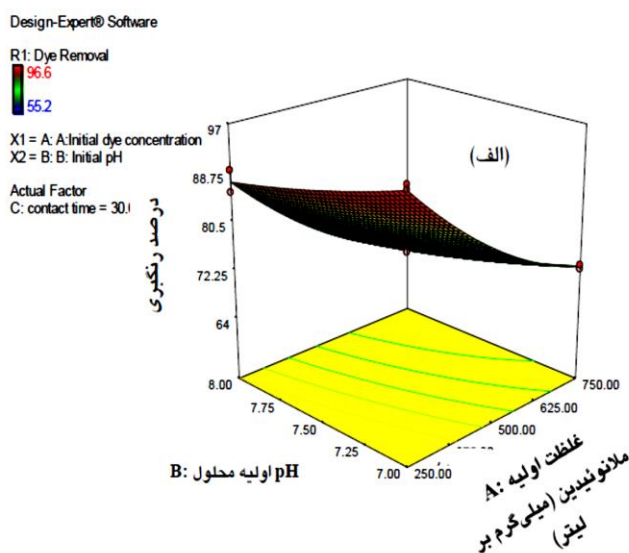
pH محلول نه تنها بار سطحی جاذب، بلکه درجه یونیزاسیون محلول و گروه‌های عاملی موجود در نقاط فعال جاذب را تحت تاثیر قرار می‌دهد (ناصحی و همکاران ۲۰۱۲). به منظور بررسی اثر pH در رنگبری ملانوئیدین‌ها، کلیه آزمایشات جذب در محدوده pH ۷ تا ۸، تقریباً "مشابه با شرایط موجود در مرحله تغلیظ شربت چغندر قند انجام شد. pH محلول در تغییر بار الکتریکی سطح ماده جذب شونده و ویژگی‌های سطحی ماده جاذب موثر می‌باشد. سرعت کمتر جذب در شرایط قلیایی نسبت به شرایط خنثی، ممکن است به دلیل وجود میزان بیشتری از یون‌های هیدروکسیل محلول در شرایط قلیایی باشد که سطح پودر کربن فعال را اشغال نموده و مانع از جذب موثر ملانوئیدین‌ها به عنوان یک پلیمر اسیدی می‌شود (آکاریا و همکاران ۲۰۰۹). شکل ۲-الف و ب نشان می‌دهد که می‌توان با کاهش pH محلول از شرایط قلیایی به شرایط خنثی، با افزایش مدت زمان تماس پودر جاذب، در کمترین غلظت محلول ملانوئیدین (۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر)، بیشترین درصد رنگبری ملانوئیدین‌ها را به دست آورد.

نشان داده شده است. با افزایش غلظت اولیه ملانوییدین‌ها، میزان جذب کاهش یافت. این موضوع را می‌توان به دافعه ایجاد شده از سوی ملانوییدین‌های جذب شده بر روی جاذب نسبت داد که در اثر افزایش غلظت، باعث جلوگیری از جذب بیشتر این ترکیب بر روی فضاهای خالی کربن فعال می‌شوند (لوئیزا و همکاران ۲۰۰۸ و سیماراتانامونگکال و سیراوتیان ۲۰۱۰).

می‌باشند و با گذشت زمان، اشغال مکان‌های سطحی خالی باقیمانده، مشکل است. زیرا ممکن است بین مولکول‌های ملانوییدین جذب شده بر سطح جاذب و ملانوییدین‌هایی که در فاز محلول قرار دارند، دافعه به وجود آید (امین ۲۰۰۹ و ناصحی ۲۰۱۲).

اثر غلظت اولیه ملانوییدین‌ها

اثر غلظت اولیه ماده رنگزا (۲۵۰-۷۵۰ میلی گرم بر لیتر) بر میزان رنگبری در زمان‌های مختلف در شکل ۲-ج



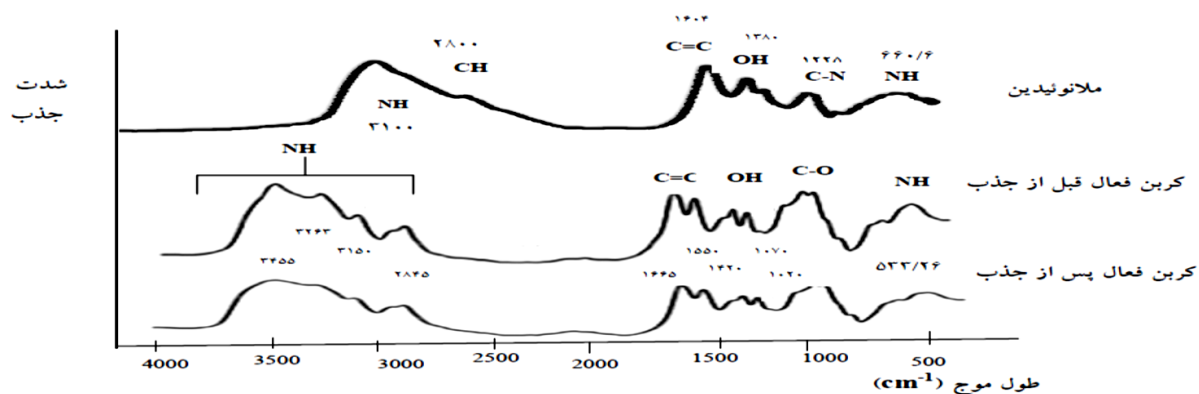
شکل ۲- تأثیر هم زمان pH محلول، غلظت ملانوییدین‌ها و زمان تماس بر رنگبری ملانوییدین‌ها با استفاده از پودر کربن فعال

بهینه‌سازی عددی

روش بهینه‌سازی عددی برای پیش‌بینی مقادیر بهینه متغیرهای مستقل به منظور به حداکثر رساندن درصد رنگبری در حداکثر غلظت ملانوئیدین‌ها (750 mgL^{-1}) استفاده شد. درجه اهمیت برای متغیر پاسخ (درصد رنگبری ملانوئیدین‌ها) ۵ انتخاب گردید. در شرایط بهینه ($\text{pH}: 7$ و زمان تماس ۳۰ دقیقه)، میزان رنگبری ملانوئیدین $73/07$ درصد با ضریب مطلوبیت $0/741$ به دست آمد. مقدار آزمایشی این متغیرها $72/2$ درصد اندازه گیری شد که انطباق خوبی با مقدار پیش‌بینی شده داشته که این امر نشان دهنده قابل اعتماد و مناسب بودن مدل در پیش‌بینی متغیر پاسخ بود.

برهم‌کنش جاذب و جذب شونده

به منظور بررسی خواص سطحی جاذب و ماده جذب شونده، از آن طیف FTIR گرفته شد. شکل ۳، طیف FTIR مربوط به ملانوئیدین‌ها، کربن فعال قبل و پس از رنگبری را نشان می‌دهد. پیک‌های قابل تفکیک مربوط به طول موج‌های مختلف، بیان‌گر گروه‌های عاملی مختلف و کشش نامتقارن این گروه‌ها تحت تاثیر pH محیط است. عدم جابجایی گروه‌های عاملی کربن فعال در قبل و پس از رنگبری ملانوئیدین‌ها نشان از خاصیت فیزیکی جذب پودر کربن فعال داشت (سیماراتانامونگال و سیراوتیان ۲۰۱۰).



شکل ۳- طیف تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) ملانوئیدین‌های سنتزی در سیستم مدل، پودر کربن فعال قبل و پس از جذب ملانوئیدین‌ها.

بررسی سینتیک جذب

از عوامل مهم به منظور طراحی یک سیستم جذب سطحی، پیش‌بینی سرعت جذب می‌باشد. سینتیک جذب، به خواص شیمیایی و فیزیکی ماده جاذب بستگی دارد که ساز و کار جذب را تحت تاثیر قرار می‌دهد. ثابت‌های جذب ملانوئیدین‌ها را می‌توان با استفاده از معادله لاگرگین (شبه مرتبه اول) و معادله هو (شبه مرتبه دوم)، اندازه‌گیری نمود (هو و همکاران ۲۰۰۰، لاگرگین ۱۹۹۸).

به طوری که q_e میزان ملانوئیدین جذب شده در حالت تعادل (mg.g^{-1})، q_t مقدار ماده رنگزای جذب شده در زمان t (mg.g^{-1})، k_1 ثابت تعادلی سرعت سینتیکی مرتبه اول (min^{-1}) می‌باشد. مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم بر مبنای جذب فاز جامد می‌باشد که در آن سرعت اشغال مکان‌های جذب، متناسب با مجذور تعداد مکان‌های اشغال نشده است. شکل خطی مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم به صورت رابطه ۷ می‌باشد:

$$= \frac{1}{k_2 q_e^2} 1 + (1/q) \frac{t}{q} \quad (7)$$

که q_e میزان ملانوئیدین‌های جذب شده در حالت تعادل q_t میزان ملانوئیدین‌های جذب شده در زمان t (mg.g^{-1})

$$\text{Log } (q_e - q_t) = \text{log } (q_e) - \left(\frac{k_1}{2.303} \right) t \quad (8)$$

جذب پودر کربن فعال برای جذب ملانوییدین‌ها به کمک رابطه ۹ (معادله لانگمویر) محاسبه شد. این معادله برای توصیف رابطه بین مقادیر آنالیت جذب شونده و غلظت تعادلی آن در محلول استفاده می‌شود.

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{K_L Q_0} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (9)$$

به طوری که q_e مقدار ملانوییدین جذب شده در حالت تعادل، C_e غلظت تعادلی محلول ملانوییدین‌ها، K_L ثابت تعادل و Q_0 حداکثر ظرفیت جذب می‌باشد. مشخصه اساسی ایزوترم، یک ثابت بدون بعد به نام پارامتر تعادلی (R_L) می‌باشد که از رابطه ۱۰ به دست می‌آید:

$$R_L = 1 / (1 + K_L C_0) \quad (10)$$

ضرایب ایزوترم‌های جذب در جدول ۳ نشان داده شده است. به طوری که K_L ثابت لانگمویر و C_0 غلظت اولیه ماده رنگزا می‌باشد. R_L نشان دهنده نوع ایزوترم می‌باشد و اگر $R_L = 0$ ، $0 < R_L < 1$ و $R_L > 1$ باشد، فرآیند به ترتیب برگشت ناپذیر، مطلوب و نامطلوب است (لانگمویر ۱۹۱۸). جدول ۴ ظرفیت جذب دو پودر جاذب (کربن فعال به دست آمده از باگاس چغندر قند و نانوفیبرهای کیتینی) را به عنوان نمونه‌ای از تحقیقات مرتبط با فرآیند جذب سطحی نشان می‌دهد (سیماراتانامونگکال و سیراوتیان ۲۰۱۰ و دلفن و سیراوتیان ۲۰۱۱).

آنالیز کروماتوگرافی ژل تراوایی ملانوییدین‌ها

کروماتوگرام (۱) در شکل ۴، توزیع وزن مولکولی ملانوییدین‌های تهیه شده در سیستم مدل مربوطه را نشان می‌دهد. ملانوییدین‌ها به پیک‌های مختلفی با توجه به وزن مولکولی‌شان تقسیم شدند. اولین پیک در زمان ماند ۴/۵ دقیقه ظاهر شد که مربوط به ترکیبی با وزن مولکولی بیشتر از ۴۰۰۰ کیلو دالتون بود. دومین پیک با زمان ماند ۷/۷۱۳ دقیقه، مربوط به ترکیباتی با وزن مولکولی بیشتر از ۲۳۰ کیلو دالتون می‌باشد. دو ترکیب باقیمانده مربوط به دقایق ۸/۵۵۳ و ۹/۵۱۱ بوده که به

k_2 (mg.g^{-1}) ثابت تعادلی سرعت سینتیکی مرتبه دوم ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) می‌باشد. محققین سرعت نفوذ درون ذره‌ای را به صورت رابطه ۸ بیان کردند:

$$Q_t = k_p t^{0.5} \quad (8)$$

که در آن Q_t میزان ملانوییدین جذب شده (mg.g^{-1}) در زمان t و k_p ثابت سرعت برای نفوذ درون ذره‌ای است. نمودار Q_t بر حسب $t^{0.5}$ یک رابطه چند خطی می‌باشد و بیانگر اینست که دو یا چند مرحله در فرآیند جذب سطحی اتفاق می‌افتد (سیماراتانامونگکال و سیراوتیان ۲۰۱۰). مقادیر q_e ، K_1 ، K_2 و R^2 در مقادیر مختلف غلظت ملانوییدین‌ها ($250-750 \text{ mgL}^{-1}$) در جدول ۳ نشان داده شده است. با مقایسه ضرایب همبستگی معادلات بالا مشخص می‌شود که فرآیند جذب سطحی ملانوییدین‌ها بر روی جاذب کربن فعال با مدل سینتیکی شبه مرتبه اول مطابقت بهتری داشته و مقدار q_e محاسبه شده به داده‌های آزمایشگاهی نزدیک‌تر بود.

بررسی ایزوترم جذب

ویژگی‌های جذب و داده‌های تعادلی، معمولاً به صورت یک ایزوترم جذب ارائه می‌شوند که بیانگر چگونگی برهم‌کنش رنگزا با جاذب بوده و در بهینه‌سازی مصرف جاذب نقش اساسی دارد. نوع ایزوترم اغلب می‌تواند اطلاعات مفیدی را در مورد ویژگی‌های سطحی ماده جاذب و طبیعت جذب شونده ارائه بدهد. به علاوه، ایزوترم‌های جذب جهت توصیف ظرفیت جذب به کار می‌روند که برای تجزیه و تحلیل و طراحی سیستم‌های جذب سطحی مفید می‌باشند (سرپن و همکاران ۲۰۰۷). توصیف دقیق ریاضی از ظرفیت تعادلی جذب، به منظور پیش‌بینی دقیق متغیرهای موثر و مقایسه کمی رفتار جذبی ترکیبات رنگی مختلف در صنعت قند ضروری می‌باشد. در این تحقیق، مدل‌های ایزوترمی لانگمویر، فروندلیچ و تمکین بررسی شدند که به منظور بیان روابط کمی موجود بین مقدار یک ماده جذب شده بر سطح جاذب در یک دمای مشخص به کار رفتند. ظرفیت

پلیمرهای پیچیده می‌انجامد. ترکیبات حاصل از تجزیه قندها، اسیدهای آمینه و ترکیبات آمادوری می‌توانند در ادامه این واکنش‌ها به شکل ترکیبات پلیمری درآیند. ترکیباتی با وزن مولکولی کم، ممکن است که مربوط به تشکیل این دسته از ناخالصی‌ها باشند (کاکا و همکاران ۲۰۰۴). کروماتوگرام (۲) مربوط به ملانوئیدین رنگبری شده نیز در شکل ۴، بیانگر کاهش ترکیباتی با وزن مولکولی ۲۳۰، ۷ و ۰/۷ کیلو دالتون و حذف کامل ترکیباتی با وزن ۴۰۰۰ کیلو دالتون بود.

ترتیب مربوط به ترکیباتی با وزن مولکولی ۷ و ۰/۷ کیلو دالتون بودند. وزن مولکولی محاسبه شده تقریباً مشابه با یافته‌های بنتو و همکاران (b ۱۹۹۸) و کاکا و همکاران (۲۰۰۴) بود. تفاوت جزئی محاسبه شده ممکن است تا حدی مربوط به روش تهیه ملانوئیدین‌ها و شرایط سیستم کروماتوگرافی مورد استفاده باشد. ملانوئیدین‌ها پلیمرهایی با وزن مولکولی بالا هستند. طی واکنش مایلارد، آمینو اسیدها و قندها متحمل واکنش مایلارد شده که به تولید انواعی از محصولات و

جدول ۳- ثابت‌های مدل سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم برای ملانوئیدین‌های جذب‌شده بر روی پودر کربن فعال (pH = ۷، دما: ۷۰°C، مقدار جاذب: ۰/۱ گرم)

سینتیک مرتبه دوم				سینتیک مرتبه اول				غلظت ملانوئیدین‌ها (میلی گرم بر لیتر)
R ²	Q (تجربی) (میلی گرم بر گرم)	Q (محاسباتی) (میلی گرم بر گرم)	K ₂ (min ⁻¹)	R ²	Q (تجربی) (میلی گرم بر گرم)	Q (محاسباتی) (میلی گرم بر گرم)	K ₁ (min ⁻¹)	
۰/۹۷	۲۴۸	۳۸۴/۱۶	۰/۰۰۲	۰/۹۸	۲۴۸	۲۸۱/۱۶	۰/۱۱۳	۲۵۰
۰/۹۲	۴۵۰	۶۲۵	۰/۰۰۰۱۲۸	۰/۹۷	۴۵۰	۴۴۶/۶۸	۰/۰۶	۵۰۰
۰/۹۸	۶۳۰	۹۰۹/۰۹	۰/۰۰۰۰۶	۰/۹۵	۶۳۰	۷۷۴/۴۶۱	۰/۰۹۷	۷۵۰

ضرایب ایزوترم خطی جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین در حذف ملانوئیدین‌ها

تمکین			فروندلیچ			لانگمویر				
R ²	k _t	B	R ²	K _f	1/n	Q _(Model)	Q _(exp)	R ²	R _L	K _L
۰/۹۵	۱/۰۲۵	۱۷۴/۸	۰/۹۱	۲۵۱/۵۷	۰/۲	۰/۰۳۱	۰/۰۲۹۵	۰/۹۹	۰/۰۰۱	۲۱/۷۴

جدول ۴- نمونه‌ای از نتایج پژوهش‌های انجام شده برای جذب ملانوئیدین‌ها بر جاذب‌های مختلف

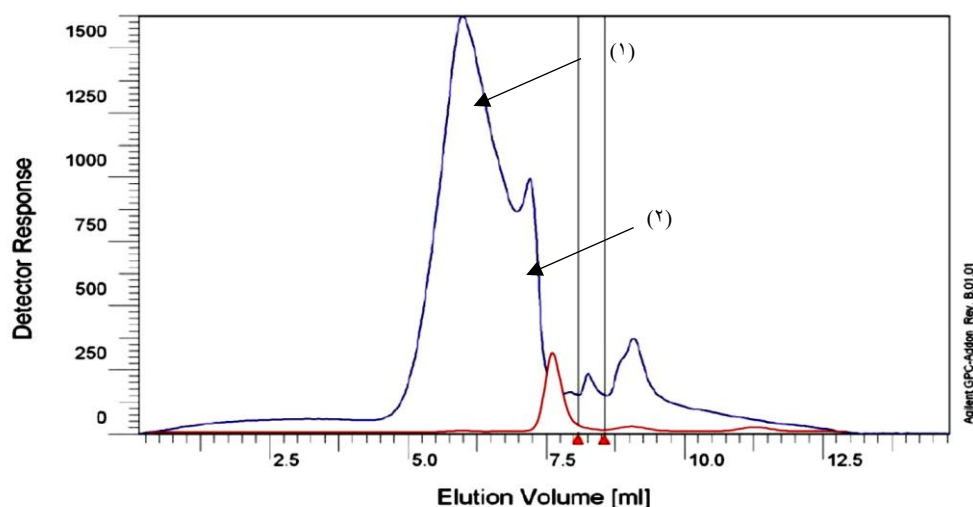
جاذب	ظرفیت جذب (میلی گرم بر گرم)	نوع ایزوترم	سینتیک	دما (سانتیگراد)	منابع
کربن فعال (باگاس چغندر قند)	۲۳۲۲/۵۶ ± ۰/۹	لانگمویر	شبه مرتبه دوم	۶۰	[سیماراتانامونگکال و سیراوتیان ۲۰۱۰]
نانو فیبرهای کیتینی	۳۵۳ ± ۲/۹	لانگمویر	شبه مرتبه دوم	۶۰	[دلفن و سیراوتیان ۲۰۱۱]

آمد. در بررسی لیندمن و همکاران (۲۰۰۴)، درصد رنگبری لیکور استاندارد شربت نیشکر با کربن فعال گرانولی در حدود ۸۰ درصد به دست آمد. نمونه‌ای از

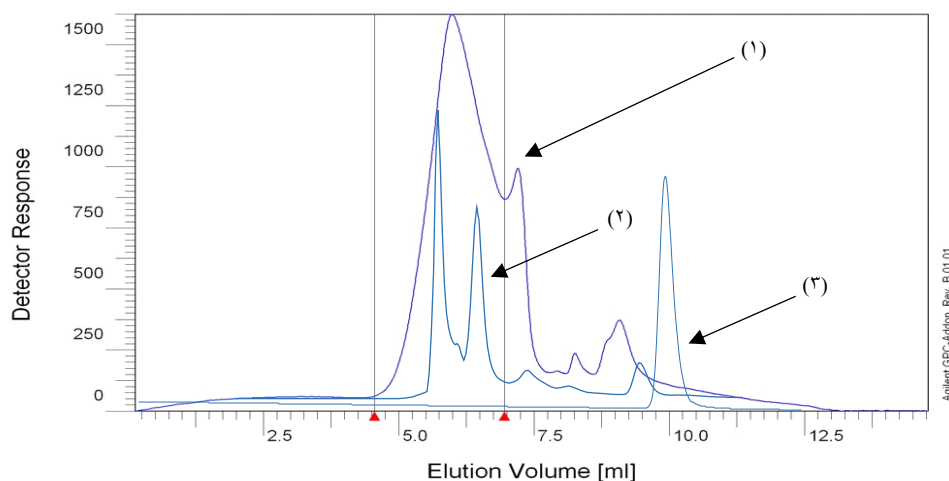
آنالیز کروماتوگرافی ژل تراوایی شربت چغندر قند تحت شرایط بهینه، کارآیی رنگبری شربت غلیظ چغندر قند با افزودن ۰/۱ گرم پودر جاذب، ۹۳ درصد به دست

دهنده‌ها (انواع مختلف قندها و اسیدهای آمینه موجود در شربت غلیظ)) باشد. در این بررسی، از اسید آمینه گلیسین و قند گلوکز در طراحی سیستم‌های مدل ملانوئیدین استفاده نمودیم، در حالی که در شربت غلیظ چغندر قند طیف مختلفی از قندها (گلوکز و فروکتوز) و اسیدهای آمینه (مثل آسپارژین و گلوتامین و غیره) وجود دارند. به علاوه، شربت چغندر قند، سیستمی پیچیده متشکل از ترکیبات مختلف و محصولات حاصل از واکنش آن‌هاست. کروماتوگرام ۳ در شکل ۵ بیانگر حذف کامل ترکیباتی با وزن مولکولی بالا (۴۰۰۰ کیلودالتون) و کاهش ۶۰ درصدی ترکیباتی با وزن مولکولی پایین‌تر می‌باشد.

شربت غلیظ چغندر قند در طول فرآیند اوپراسیون به منظور بررسی اثر شرایط رنگبری (قبل و پس از استفاده از پودر کربن فعال) بر حذف ملانوئیدین‌ها انتخاب شد. با توجه به کروماتوگرام‌های شکل ۵، آنالیز GPC، وجود سه نوع ترکیب با وزن مولکولی بیشتر از ۴۰۰۰، ۷ و ۰/۷ کیلودالتون را در شربت غلیظ نشان داد. از مقایسه و انطباق کروماتوگرام شربت غلیظ چغندر قند (کروماتوگرام ۲) با کروماتوگرام مرتبط با ملانوئیدین‌های سنتزی (کروماتوگرام ۱)، می‌توان به این نتیجه رسید که این دو ترکیب مربوط به ملانوئیدین‌های شربت غلیظ چغندر قند می‌باشند. تفاوت اندک بین کروماتوگرام شربت غلیظ و سیستم‌های مدل، ممکن است که ناشی از ویژگی‌های جذبی متفاوت ملانوئیدین‌ها در شرایط این دو سیستم مدل (مثلاً "نوع واکنش



شکل ۴- (۱) کروماتوگرام به دست آمده از ملانوئیدین‌های سنتزی در سیستم مدل (گلوکز + گلیسین) و (۲) ملانوئیدین رنگبری شده با پودر کربن فعال



شکل ۵- (۱) کروماتوگرام به دست آمده از ملانوییدین‌های سنتزی در سیستم مدل (گلوکز + گلیسین) و کروماتوگرام ۲ و ۳ مربوط به شربت غلیظ چغندر قند قبل و پس از رنگبری با پودر کربن فعال

نتیجه گیری

رنگبری شربت چغندر قند، به منظور طراحی مناسب سیستم‌های رنگبری، افزایش راندمان و تلفیق مناسب آن‌ها (استفاده از رزین‌ها یا سایر فرایندهای جذب سطحی (مثل استفاده از بنتونیت) جهت برطرف کردن ترکیبات رنگی با وزن مولکولی کم) به منظور کاهش هزینه‌های تصفیه و رنگبری در صنایع قند و شکر، ضروری می‌باشد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله بر خود لازم می‌دانند از کلیه پرسنل آزمایشگاه شیمی و تجزیه گروه علوم و صنایع غذایی دانشگاه صنعتی اصفهان، مدیریت و کارکنان کارخانه شکر نقش جهان اصفهان، تشکر و قدردانی نمایند.

استفاده از پودر کربن فعال با توجه به متغیرهای بهینه به دست آمده از سیستم مدل ملانوییدین‌ها، باعث کاهش ۹۳ درصدی رنگ شربت غلیظ چغندر قند شد. بررسی با روش کروماتوگرافی ژل تراوایی شربت غلیظ نشان داد که ترکیباتی با وزن مولکولی ۴۰۰۰ کیلو دالتون (ترکیبات با وزن مولکولی بسیار زیاد) کاملاً برطرف شده، در حالی که میزان ترکیباتی با وزن مولکولی پایین‌تر کاهش یافت اما به طور کامل حذف نشدند. با توجه به وجود انواع مختلف ناخالصی‌های رنگی موجود در طی فرآیند شربت چغندر قند (ترکیباتی با ساختارها و وزن مولکولی مختلف)، بررسی‌های بیشتر به منظور درک دقیق تاثیر روش‌های مختلف

منابع مورد استفاده

- Acharya J, Sahu JN, Sahoo BK, Mohanty CR and Meikap BC, 2009. Removal of chromium (VI) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood activated with zinc chloride. Chemical Engineering Journal 150: 25–39.
- Amin NK, 2009. Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: adsorption equilibrium and kinetics. Journal of Hazardous Materials 165: 52–62.
- Asadi M, 2007. Beet Sugar Hand book. pp. 56–65. (ISBN-13: 9780471763475). New Jersey.

- Baunsgaard D, Andersson CA, Arndal A and Munck L, 2000. Multi-way chemometrics for mathematical separation of fluorescent colorants and color precursors from spectrofluorometry of beet sugar and beet sugar thick juice as validated by HPLC analysis. *Food Chemistry* 70: 113-121.
- Bento LSM and Sa S, 1998a. Study of high molecular weight compounds in sugar using gel-permeation chromatography with an evaporative light scattering detector. *Carbohydrate Polymers* 37: 257-261.
- Coca M, Garcia MT, Gonzalez G, Pena M and Garcia JA, 2004. Study of colored components formed in sugar beet processing. *Food Chemistry* 86: 421-433.
- Coca M, Garcia MT, Mato S, Cartón A and González G, 2008. Evolution of colorants in sugarbeet juices during decolorization using styrenic resins. *Food Engineering* 89: 429-434.
- Dolphen R and Thiravetyan P, 2011. Adsorption of melanoidins by chitin nanofibers. *Chemical Engineering Journal* 166: 890-895.
- Gharib-Bibalan S, Keramat J, Hamdami N and Hojjatoleslami M, 2016. Optimization of Fenton Oxidation Process for the Degradation of Color Precursors in Raw Sugar Beet Juice. *Sugar Tech* 18: 273-284.
- Ho Y.S, McKay G, Wase DAJ and Foster CF, 2000. Study of the sorption of divalent metal ions on to peat. *Adsorption Science and Technology* 18: 639- 650.
- Ibarz A, Garvín A, Garza S and Pagán J, 2009. Toxic effect of melanoidins from glucose-asparagine on trypsin activity. *Food and Chemical Toxicology* 47: 2071-2075.
- ICUMSA (2000) *Methods Book, Supplement*. Pub: International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis, Method GS2/3-10.
- Lagergren S, 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar* 24: 1-39.
- Lindeman PF and OShea MG, 2004. Colourant removal during clarification and decolourization processes. *Proc. Aust. Soc. Sugar Cane Technol* 26: 322-329.
- Luisa SM, Moure A, Domínguez H and Parajo JC, 2008. Charcoal adsorption of phenolic compounds present in distilled grape pomace. *Journal of Food Engineering* 84: 156-163.
- Miller GL, 1959. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. *Analytical Chemistry* 31: 426-428.
- Mohajeri, L, Aziz HA, Isa MH and Zahed M.A, 2010. A statistical experiment design approach for optimizing biodegradation of weathered crude oil in coastal sediments. *Bioresource Technology* 101: 893-900.
- Mudoga HL, Yucel H and Kincal NS, 2008. Decolorization of sugar syrups using commercial and sugar beet pulp based activated carbons. *Bioresource Technology* 99: 3528-3533.
- Nasehi MS, Ansari S and Sarshar M, 2012. Removal of dark colored compounds from date syrup using activated carbon: A kinetic study. *Journal of Food Engineering* 111: 490-495.
- Serpen A, Ataç B and Gökmen V, 2007. Adsorption of Maillard reaction products from aqueous solutions and sugar syrups using adsorbent resin. *Journal of Food Engineering* 82: 342-350.
- Simaratanamongkol A and Thiravetyan P, 2010. Decolorization of melanoidin by activated carbon obtained from bagasse bottom ash. *Food Engineering* 96: 14-17.

Optimization of process parameters for decolorization of melanoidins using powdered activated carbon and determination of their molecular weight by Gel Permeation Chromatography

S Gharib-Bibalan^{1*}, J Keramat², N Hamdami² and M Hojjatoleslamy³

Received: May 06, 2014

Accepted: December 06, 2014

¹PhD Student, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

²Associate Professor, Department of Food Science and Technology, College of Agriculture, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

³Board Member of Kavosh Agriculture and Sugar Research Center, Isfahan, Iran

³Associate Professor, Department of Food Science and Technology, College of Agriculture, Islamic Azad University, Shahre kord Branch, Shahre Kord, Iran

*Corresponding author: Email: s.gharib@ag.ac.ir

Abstract

In this study, the aqueous melanoidin solution (as a model for the colorant present during thick beet juice processing) were decolorized by powdered activated carbon. A Response Surface Methodology (RSM) was applied to optimize the operating variables of the decolorization process. The results revealed that the optimal values of the process parameters for concentration of melanoidins equal to 750.0 mgL^{-1} were as follow: pH of 7 and reaction time of 30 min. Under these optimal conditions, the color removal performance was achieved 73.07% and 93.0% for aqueous melanoidin solution and sugar beet syrup, respectively with the addition of 0.1 g of powdered activated carbon. Chemical specifications of synthetic melanoidins and activated carbon, before and after adsorption process were determined using Fourier transform infrared. Decolorization kinetic parameters indicated that the adsorption of melanoidins was followed from pseudo-first order equation. Furthermore, adsorption isotherm studies indicated that melanoidins adsorption was correlated reasonably well by Langmuir isotherm model. In following, molecular size distribution of melanoidins was studied in order to get a better understanding of the evolution distribution molecular weight of melanoidins during decolorization processes. Analysis confirmed the presence of melanoidins with molecular weight distribution between 0.7 kDa to 4000.0 kDa. The colorants with a molecular mass of 4000.0 kDa were completely removed whereas components above 230.0 kDa, 7.0 kDa and 0.7 kDa presented lower removal efficiencies, showing lower affinity on powdered carbon during decolorization process. The results of this study indicated that powdered activated carbon has a good potential for removal of the high molecular weight colored impurities in thick beet juice.

Keywords: Melanoidins, Powdered activated carbon, Thick beet juice, Decolorization efficiency, Gel Permeation Chromatography