

TỐI ƯU ĐA MỤC TIÊU QUÁ TRÌNH TINH SẠCH FRUCTOOLIGOSACCHARIDES (FOS) BẰNG MEMBRANE G5

LÊ THỊ HỒNG ÁNH, LÊ XUÂN HẢI, NGUYỄN ĐÌNH THỊ NHƯ NGUYỄN

1. GIỚI THIỆU

Fructooligosaccharides (FOS) là các oligomer fructose trong đó các nhóm fructosyl được gắn với saccharose ở vị trí β -2,1, thường được mô tả bằng công thức GF_n , trong đó G chỉ nhóm glucosyl và F chỉ nhóm fructosyl, n là số nhóm fructosyl [6]. Phổ biến nhất là 1-kestose (GF_2), nystose (GF_3) và 1^F-fructofuranosyl nystose (GF_4) [4].

FOS phổ thông thu được từ việc chuyển hóa saccharose dưới tác dụng của enzyme fructosyltransferase thường chỉ đạt nồng độ 50 – 60%, còn lại hơn 40 – 45% là saccharose, fructose và glucose, trong đó glucose chiếm khoảng 25 – 30%. Nguyên nhân là glucose, sản phẩm phụ của phản ứng, ức chế hoạt tính của enzyme, làm giảm độ tinh khiết của FOS. Vì thế muốn thu được FOS có độ tinh khiết cao (FOS cao độ) hoặc FOS tinh khiết, cần phải tách bỏ hoặc chuyển hóa lượng glucose, fructose và saccharose bằng các phương pháp khác nhau như phương pháp enzyme, lên men, sắc ký lọc gel, phương pháp membrane (lọc nano) [2]. Trong số đó lọc nano là một phương pháp có nhiều tiềm năng trong tinh sạch và cô đặc hỗn hợp oligosaccharides ở quy mô công nghiệp [5].

Các tiêu chí thể hiện khả năng hoạt động của membrane là độ phân riêng chất tan R (%) và tốc độ dòng permeate J (lít/m².giờ) chịu ảnh hưởng của lưu lượng nhập liệu F (lít/phút) và áp suất P (bar). Quá trình tinh sạch FOS bằng membrane G5 (Osmonic, Mỹ) được đánh giá là hiệu quả khi độ phân riêng monosaccharides, saccharose thấp; độ phân riêng FOS và tốc độ dòng permeate cao [2]. Để xác định lưu lượng nhập liệu, áp suất vận hành thích hợp, cần xác lập và giải bài toán tối ưu (BTTU) đa mục tiêu bằng phương pháp vùng cấm với chuẩn tối ưu tổ hợp R(Z).

2. NGUYÊN LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nguyên liệu – Hóa chất – Thiết bị

- FOS: gồm GF_2 , GF_3 và GF_4 (55–65%), glucose, fructose và saccharose.
- Nước: sử dụng nước đã qua xử lý lọc thẩm thấu ngược.
- Hóa chất: FOS chuẩn (GF_2 , GF_3 và GF_4) (Wako, Nhật); saccharose, glucose, fructose, acetonitrile và nước để phân tích HPLC (Merck, Đức).
- Hệ thống lọc nano sử dụng membrane dạng cuộn xoắn G5 (hãng GE Osmonics, Mỹ).

2.2. Phương pháp nghiên cứu

- Phương pháp xác định tốc độ dòng permeate [2]

Tốc độ dòng permeate được xác định là thể tích permeate chảy qua một đơn vị diện tích membrane trong một đơn vị thời gian.

$$J = \frac{V}{A \times t}$$

với: J là tốc độ dòng permeate, tính bằng lít/m².giờ; t là thời gian, tính bằng giờ; V là thể tích permeate thu được trong thời gian t, tính bằng lít; A là diện tích lọc của membrane, tính bằng m².

- Phương pháp phân tích hóa lí: xác định thành phần fructose, glucose, saccharose, FOS (GF₂, GF₃, GF₄) của mẫu nhập liệu và permeate bằng phương pháp sắc ký lỏng cao áp trên máy HPLC Shimadzu, với cột phân tích NH₂ và đầu dò khúc xạ RID (Reflective index detector), chạy ở nhiệt độ 40°C, pha động là hỗn hợp acetonitrile : nước (75 : 25) với vận tốc 0,6 ml/phút.

- Phương pháp xác định độ phân riêng [2].

Độ phân riêng của cấu tử được tính bằng công thức sau:

$$R = (1 - C_p/C_f) \times 100\%$$

trong đó: R là độ phân riêng của cấu tử, tính bằng %; C_p là nồng độ cấu tử trong dòng permeate, tính bằng mg/ml; C_f là nồng độ cấu tử trong dòng nhập liệu, tính bằng mg/ml.

- Phương pháp quy hoạch toàn phần bậc 1 (2 mức) để xây dựng mô tả toán học biểu diễn các hàm mục tiêu thành phần.

- Phương pháp vùng cấm để xác lập và giải bài toán tối ưu 4 mục tiêu [3, 7, 8].

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Thiết lập các hàm mục tiêu thành phần dưới dạng các phương trình hồi quy

Quá trình nâng cao độ tinh khiết của FOS bằng phương pháp lọc nano phụ thuộc vào các yếu tố: lưu lượng nhập liệu (Z₁), áp suất vận hành (Z₂). Từ các thí nghiệm khảo sát sơ bộ đã xác định được các điều kiện thí nghiệm (bảng 1), xây dựng ma trận thực nghiệm toàn phần với k = 2, tiến hành 4 thí nghiệm, lặp 3 lần và kết quả được biểu diễn ở bảng 2. Các biến x₁, x₂ là các biến mã hóa tương ứng của Z₁, Z₂. Hàm mục tiêu thành phần là I₁(x₁, x₂) – tốc độ dòng permeate; I₂(x₁, x₂) – độ phân riêng của FOS; I₃(x₁, x₂) – độ phân riêng của disaccharides; I₄(x₁, x₂) – độ phân riêng của monosaccharides.

Bảng 1. Mức và khoảng biến thiên của các yếu tố

Yếu tố	Các mức			Khoảng biến thiên
	Mức trên, +1	Mức cơ sở, 0	Mức dưới, -1	
Z ₁ , lít/phút	6	4,5	3	1,5
Z ₂ , bar	20	12,5	5	7,5

Sau khi tính toán các hệ số hồi quy, kiểm định sự có nghĩa của các hệ số hồi quy theo chuẩn Student, kiểm tra sự tương thích của phương trình hồi quy với thực nghiệm theo chuẩn Fisher đã thu được các phương trình hồi quy I₁(x₁, x₂), I₂(x₁, x₂), I₃(x₁, x₂), I₄(x₁, x₂) mô tả ảnh hưởng của lưu lượng nhập liệu và áp suất đến tốc độ dòng permeate, độ phân riêng FOS, độ phân riêng saccharose và độ phân riêng monosaccharides như sau:

$$I_1(x_1, x_2) = 36,73 + 1,02x_1 + 18,60x_2 + 0,65x_1x_2 \quad (10)$$

$$I_2(x_1, x_2) = 78,62 + 0,45x_1 + 3,53x_2 - 0,23x_1x_2 \quad (11)$$

$$I_3(x_1, x_2) = 48,56 + 0,96x_1 + 3,03x_2 - 0,74x_1x_2 \quad (12)$$

$$I_4(x_1, x_2) = 21,33 + 1,74x_1 + 1,81x_2 - 0,71x_1x_2 \quad (13)$$

Đổi về biến thực, ta được:

$$J(Z_1, Z_2) = 5,92 - 0,0422Z_1 + 2,22Z_2 + 0,05778Z_1Z_2 \quad (14)$$

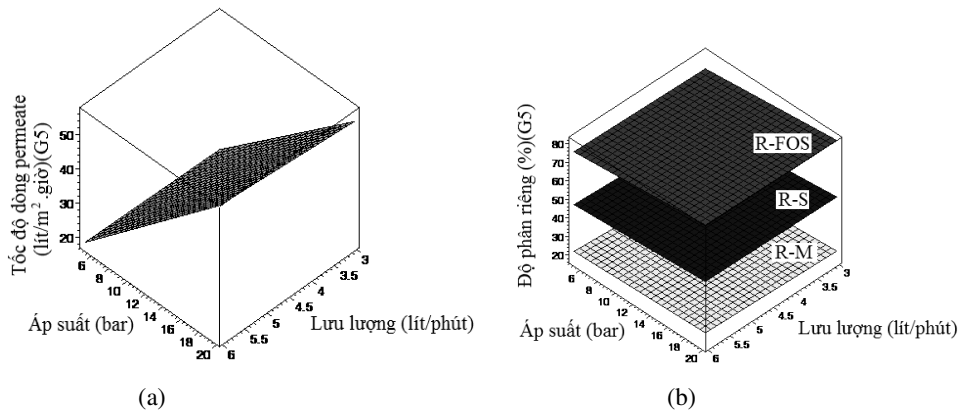
$$R-FOS(Z_1, Z_2) = 70,23667 + 0,5556Z_1 + 0,562667Z_2 - 0,02044Z_1Z_2 \quad (15)$$

$$R-S(Z_1, Z_2) = 36,93 + 1,46222Z_1 + 0,7Z_2 - 0,065778Z_1Z_2 \quad (16)$$

$$R-M(Z_1, Z_2) = 9,5433 + 1,94889Z_1 + 0,52533Z_2 - 0,06311Z_1Z_2 \quad (17)$$

Bảng 2. Ma trận thực nghiệm toàn phần, k = 2 và kết quả

<i>Thí nghiệm</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
x_1	-1	+1	-1	+1
x_2	-1	-1	+1	+1
$I_{1,1}$	17,67	18,52	53,78	56,91
$I_{1,2}$	17,88	18,52	53,55	56,85
$I_{1,3}$	17,73	18,46	53,65	57,24
$I_{1,TB}$	17,76	18,50	53,66	57,00
$I_{2,1}$	74,40	75,48	81,45	82,67
$I_{2,2}$	74,26	75,80	81,78	82,11
$I_{2,3}$	74,51	76,06	82,56	82,36
$I_{2,TB}$	74,39	75,78	81,93	82,38
$I_{3,1}$	44,01	47,47	51,11	51,80
$I_{3,2}$	43,88	47,19	51,60	52,23
$I_{3,3}$	43,63	47,03	51,34	51,40
$I_{3,TB}$	43,84	47,23	51,35	51,81
$I_{4,1}$	17,00	22,14	22,35	24,01
$I_{4,2}$	17,25	22,08	22,15	24,15
$I_{4,3}$	16,93	21,78	21,83	24,38
$I_{4,TB}$	17,06	22,00	22,11	24,18



Hình 1. Ảnh hưởng của lưu lượng nhập liệu, áp suất đến tốc độ dòng permeate (a) và độ phân riêng FOS, độ phân riêng saccharose, độ phân riêng monosaccharides (b)

3.2. Giải các bài toán tối ưu một mục tiêu

Các BTTU một mục tiêu : $I_1^{\max} = \max I_1(x_1, x_2)$; $I_2^{\max} = \max I_2(x_1, x_2)$; $I_3^{\min} = \min I_3(x_1, x_2)$; $I_4^{\min} = \min I_4(x_1, x_2)$ với miền giới hạn $\Omega_x = (-1 \leq x_1, x_2 \leq 1)$ được giải nhờ sự hỗ trợ của phần mềm Excel-Solver. Kết quả tính toán cho phép xác định được các thông số tối ưu cho từng BTTU một mục tiêu trong vùng nghiên cứu thực nghiệm:

$$I_1^{\max} = 57 \quad \text{với} \quad x_{1,1}^{\text{opt}} = 1; x_{2,1}^{\text{opt}} = 1;$$

$$I_2^{\max} = 82,37 \quad \text{với} \quad x_{1,2}^{\text{opt}} = 1; x_{2,2}^{\text{opt}} = 1;$$

$$I_3^{\min} = 43,83 \quad \text{với} \quad x_{1,3}^{\text{opt}} = -1; x_{2,3}^{\text{opt}} = -1;$$

$$I_4^{\min} = 17,07 \quad \text{với} \quad x_{1,4}^{\text{opt}} = -1; x_{2,4}^{\text{opt}} = -1.$$

Tập hợp các giá trị tối ưu của tất cả các hàm mục tiêu $(I_1^{\max}, I_2^{\max}, I_3^{\min}, I_4^{\min}) = (57; 82,37; 43,83; 17,07)$ được gọi là hiệu quả không tương (hay còn gọi là điểm không tương I^{UT}) [3]. Rõ ràng rằng trong nghiên cứu thực nghiệm này đã chứng tỏ rằng $x_{i,j}^{\text{opt}} \neq x_{i,k}^{\text{opt}}$ ($j \neq k$) nên không có lời giải chung cho cả bốn hàm mục tiêu đang xét. Trong trường hợp này việc tìm nghiệm tối ưu cho bốn bài toán tối ưu nói trên được giải quyết bằng cách sử dụng phương pháp vùng cấm để xác định nghiệm pareto-tối ưu cho một bài toán tối ưu đa mục tiêu trong đó bốn hàm mục tiêu đang xét được thay thế bằng một mục tiêu tổ hợp $R(x_1, x_2)$ [3, 7, 8].

3.3. Giải bài toán tối ưu đa mục tiêu theo phương pháp vùng cấm

Bài toán tối ưu bốn mục tiêu được đặt ra là tìm nghiệm pareto-tối ưu để hiệu quả pareto-tối ưu $I^P (I_1^P, I_2^P, I_3^P, I_4^P)$ cách xa vùng cấm nhất.

Từ thực tế về yêu cầu công nghệ thấy rằng nếu tốc độ dòng permeate < 50 lít/m².giờ thì thời gian lọc tuần hoàn để tinh sạch sẽ rất dài, dẫn đến vừa tốn thời gian, vừa giảm hiệu suất thu hồi FOS. Mặt khác nếu độ phân riêng của FOS $< 75\%$ thì FOS bị tổn thất nhiều qua dòng permeate, do đó hiệu suất thu hồi FOS thấp. Ngược lại, nếu độ phân riêng của saccharose $> 52\%$ và độ phân riêng của monosaccharides $> 25\%$ thì hiệu quả phân riêng saccharose và monosaccharides theo dòng permeate không cao, khi đó độ tinh khiết của FOS thu được sau quá trình lọc nano bị hạn chế. Đặc biệt membrane G5 có khả năng cho cả FOS, saccharose và monosaccharides thấm qua nên cần thiết phải nghiên cứu bài toán tối ưu 4 mục tiêu này.

Từ phân tích trên, xác định được vùng cấm:

$$C = \{ I_j : I_1 > C_1 = 50; I_2 > C_2 = 75; I_3 < C_3 = 52; I_4 < C_4 = 25 \}. \quad (18)$$

Xây dựng hàm mục tiêu tổ hợp [3,7,8]

$$R(x_1, x_2) = [r_1(x_1, x_2).r_2(x_1, x_2).r_3(x_1, x_2).r_4(x_1, x_2)]^{1/4}$$

trong đó

- với bài toán $I_j \rightarrow \min$

$$r_j = [(I_j(x_1, x_2) - C_j) / (I_j^{\min} - C_j)] \quad \text{khi } I_j(x_1, x_2) < C_j$$

$$r_j(x_1, x_2) = 0 \quad \text{khi } I_j(x_1, x_2) > C_j$$

- với bài toán $I_j \rightarrow \max$

$$r_j = [(I_j(x_1, x_2) - C_j) / (I_j^{\max} - C_j)] \quad \text{khi } I_j(x_1, x_2) > C_j$$

$$r_j(x_1, x_2) = 0 \quad \text{khi } I_j(x_1, x_2) < C_j$$

Như vậy hàm mục tiêu tổ hợp R đặc trưng cho khoảng cách từ hiệu quả $I(x_1, x_2)$ tới vùng cấm C. Hàm là hàm không âm. $R = 1$ ứng với hiệu quả không tương I^{UP} và $R = 0$ khi có ít nhất một trong các hàm mục tiêu $I_j(x_1, x_2)$ vi phạm điều kiện cấm (18).

Trong bài báo này các r_j có dạng:

$$\begin{cases} r_1(x_1, x_2) = (I_1(x_1, x_2) - 50)/(57 - 50) & \text{khi } I_1(x_1, x_2) \geq 50; \\ r_1(x_1, x_2) = 0 & \text{khi } I_1(x_1, x_2) < 50 \end{cases}$$

$$\begin{cases} r_2(x_1, x_2) = (I_2(x_1, x_2) - 75)/(82,37 - 75) & \text{khi } I_2(x_1, x_2) \geq 75; \\ r_2(x_1, x_2) = 0 & \text{khi } I_2(x_1, x_2) < 75 \end{cases}$$

$$\begin{cases} r_3(x_1, x_2) = (I_3(x_1, x_2) - 52)/(43,83 - 52) & \text{khi } I_3(x_1, x_2) \leq 52; \\ r_3(x_1, x_2) = 0 & \text{khi } I_3(x_1, x_2) > 52 \end{cases}$$

$$\begin{cases} r_4(x_1, x_2) = (I_4(x_1, x_2) - 25)/(17,07 - 25) & \text{khi } I_4(x_1, x_2) \leq 25; \\ r_4(x_1, x_2) = 0 & \text{khi } I_4(x_1, x_2) > 25 \end{cases}$$

Bài toán tối ưu đa mục tiêu được phát biểu như sau:

Hãy xác định lưu lượng nhập liệu Z_1 , áp suất vận hành Z_2 (đã được mã hóa thành các biến x_1, x_2 tương ứng) sao cho hàm mục tiêu tổ hợp R đạt cực đại.

$$R_{\max} = R(Z^R) = R(X^R) = R(x_1^R, x_2^R) = \max [r_1(x_1, x_2).r_2(x_1, x_2).r_3(x_1, x_2).r_4(x_1, x_2)]^{1/4} \quad (19)$$

$$-1 \leq x_1, x_2 \leq 1$$

Trong [7, 8] đã chứng minh được rằng Z^R thu được từ bài toán tối ưu (19) là một nghiệm pareto-tối ưu. Lưu ý rằng nghiệm pareto-tối ưu là nghiệm không thể bị vượt trội bởi bất kỳ một nghiệm nào khác, nghĩa là không thể tồn tại một nghiệm Z^T nào đó mà tất cả các giá trị $I_j(Z^T)$ đều vượt trội các giá trị $I_j(Z^R)$ tương ứng (xét theo nội dung tối ưu của từng hàm mục tiêu).

Giải bài toán tối ưu (19) đã xác định được:

$$x_1^R = -1; x_2^R = 0,98$$

$$R_{\max} = 0,344.$$

thay x_1^R, x_2^R vào phương trình (10), (11), (12), (13) xác định được:

$$I_1^R = 53,30; I_2^R = 81,85; I_3^R = 51,29; I_4^R = 22,06.$$

Đổi sang biến thực:

$$Z_1^R = 3\text{lít/phút}; Z_2^R = 19,9\text{bar}.$$

Như vậy theo tính toán từ các mô hình thống kê thực nghiệm điều kiện lọc nano đảm bảo cho chuẩn tối ưu tổ hợp **R** đạt cực đại ứng với lưu lượng nhập liệu 3 lít/phút, áp suất vận hành 19,9 bar. Khi đó tốc độ dòng permeate đạt 53,3 lít/m².giờ, độ phân riêng của FOS đạt 81,85%, độ phân riêng của saccharose đạt 51,29% và độ phân riêng monosaccharides đạt 22,06%. Căn cứ vào các kết quả nghiên cứu thực nghiệm đã tiến hành có thể thấy rằng các kết quả tính toán tối ưu là phù hợp và đáp ứng tốt các mục tiêu thành phần. Như đã chỉ ra trong [7] nghiệm pareto-tối ưu thu được Z^R cho hiệu quả pareto-tối ưu $I^R = I(Z^R)$ đứng xa vùng cấm C nhất.

Để khẳng định kết luận này đã tiến hành các thí nghiệm kiểm chứng tại lưu lượng nhập liệu 3 lít/phút, áp suất 19,9 bar, và thu được kết quả tốc độ dòng permeate 53,6 lít/m².giờ, độ phân riêng của FOS là 81,8%, độ phân riêng của saccharose đạt 51,3% và độ phân riêng của monosaccharides là 22,1%. Có thể thấy kết quả tối ưu điều kiện lọc nano (membrane G5) bằng phương pháp vùng cấm hoàn toàn phù hợp với thực nghiệm.

4. KẾT LUẬN

Phương pháp vùng cấm với chuẩn tối ưu tổ hợp **R** là một phương pháp hiệu quả và thích hợp để giải các bài toán tối ưu đa mục tiêu.

Đã xác định được điều kiện công nghệ tối ưu của quá trình lọc nano sử dụng membrane G5 để nâng cao độ tinh khiết của FOS là lưu lượng nhập liệu 3lít/phút, áp suất vận hành 19,9bar. Với chế độ đó, tốc độ dòng permeate đạt 53,3lít/m².giờ, độ phân riêng của FOS đạt 81,85%, độ phân riêng của saccharose đạt 51,29% và độ phân riêng monosaccharides đạt 22,06%.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Akhnadarova X. L., Kapharov V. V. - Tối ưu hóa thực nghiệm trong hóa học và kỹ thuật hóa học, Nguyễn Cảnh, Nguyễn Đình Soa (dịch) Nhà xuất bản Trường Đại học Kỹ thuật TP. Hồ Chí Minh, 1994.
2. Lê Thị Hồng Ánh, Nguyễn Đình Thị Như Nguyễn, Đồng Thị Anh Đào - Nghiên cứu ảnh hưởng của các thông số kỹ thuật trong quá trình tinh sạch fructooligosaccharides (FOS) bằng phương pháp lọc nano, Tạp chí Hóa học và ứng dụng (7) (2009).
3. Lê Xuân Hải, Nguyễn Thị Lan - Tối ưu đa mục tiêu với các chuẩn tối ưu tổ hợp S và R ứng dụng trong quá trình chiết tách chất màu Anthocyanin, Tạp chí Phát triển Khoa học và Công nghệ **11** (9) (2008) 69-76.
4. Dimitriu S. - Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility, Marcel Dekker, 2005.
5. Goosen M. S. S., Sablani S. S., Al-Maskari S. S., Al-Belushi R. H., Wilf M. - Effect of feed temperature and flow rate on permeate flux in spiral wound reverse osmosis systems, Second LACCEI International Latin American and Caribbean Conference for Engineering and Technology (LACCEI'2004) "Challenges and Opportunities for Engineering Education, Research and Development", Miami, 2004.
6. Korakli M., Hinrichs C., Ehrmann M.A., Vogel R. F. - Enzymatic determination of inulin and fructooligosaccharides in food, European Food Research and Technology **B 217** (2003) 530-534.

7. Академик В. В. Кафаров, И. Н. Дорохов, Динь Суан Ба, Ле Суан Хай - Задача оптимизации с векторным критерием в химической технологии при наличии запретной области для отдельных критериев оптимальности, Доклады АН СССР **270** (4) (1983).
8. И. Н. Дорохов, Ле Суан Хай, Динь Суан Ба - Нахождение компромиссных решений в задачах многокритериальной оптимизации, Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева – **140** (1986) 75-83.

SUMMARY

MULTIOBJECTIVE OPTIMIZATION OF FRUCTOOLIGOSACCHARIDES' PURIFICATION BY MEMBRANE G5

This article presented result of study of optimization of fructooligosaccharides' purification by membrane technology, using membrane G5 (GE Osmonics, USA) with combination optimal criteria R in restrictive area method. After experimental study to establish objective functions for determination effects of two parameters (feed flow rate and pressure) to FOS's purification, by restrictive area method, optimized conditions for FOS's purification were determined as follow: feed flow rate of 3 l/min, pressure of 19.9 bar. At these conditions, permeate flux was 53.3 l/m².h, rejection of FOS, sucrose and monosaccharides were 81.85%, 51.29% and 22.06%.

Địa chỉ:

Lê Thị Hồng Ánh,
Trường Đại học Công nghiệp thực phẩm TP. HCM.
Lê Xuân Hải,
Trường Đại học Bách khoa TP. HCM.
Nguyễn Đình Thị Như Nguyệt,
AgroParisTech UMR GENIAL.

Nhận bài ngày 5 tháng 11 năm 2009