

# امکان سنجی صمغ گیری و خنثی سازی روغن خام ذرت با استفاده از غشای پلی وینیلیدین فلئوئوراید

مریم رشیدیان<sup>a</sup>، مریم قراچورلو<sup>\*b</sup>، منوچهر بهمنی<sup>c</sup>، مهرداد قوامی<sup>b</sup>، حسین میرسعید قاضی<sup>d</sup>

<sup>a</sup> دانشجوی دکتری علوم و صنایع غذایی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

<sup>b</sup> استاد گروه علوم و صنایع غذایی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

<sup>c</sup> دانشیار گروه شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

<sup>d</sup> دانشیار گروه فناوری صنایع غذایی، دانشکده ابوریحان، دانشگاه تهران، تهران، ایران

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۴۰۳/۰۶/۰۹

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۰۱/۲۷

## چکیده

**مقدمه:** روش‌های مرسوم روغن کشی از دانه‌های روغنی در سراسر جهان، منجر به مصرف بالای انرژی، بازیابی حلال، مصرف زیاد آب و مواد شیمیایی می‌گردد و علاوه بر کاهش کیفیت روغن استحصال شده، هزینه فرآیند را نیز بالا می‌برد. در این پژوهش استفاده از غشای پلی وینیلیدین فلئوئوراید (PVDF) در فرآیندهای صمغ زدایی و خنثی سازی روغن خام ذرت حین تصفیه مورد ارزیابی قرار گرفت.

**مواد و روش‌ها:** میسلای روغن خام ذرت با استفاده از حلال هگزان به نسبت‌های ۲۰:۸۰ و ۳۰:۷۰ تهیه و تحت شرایط مختلف عملیاتی از درون غشا عبور داده شد. متغیرهای این تحقیق: اختلاف فشار در سطوح ۲، ۳ و ۴ بار، دما در سطوح ۳۰، ۴۰ و ۵۰ درجه سانتی‌گراد و سرعت جریان در سطوح ۰/۵ و ۱ متر بر ثانیه بود. تیمارها در ۳ تکرار انجام شد. پارامترهای کارایی فرآیند غشای دو مرحله‌ای، شامل شار جریان تراوه و مکانیسم‌های گرفتگی غشایی بررسی شدند.

**یافته‌ها:** نتایج نشان داد برای هر دو میسلای با گذشت زمان، شار تراوه به تدریج کاهش یافته و به حالت پایا رسید. بررسی اثر توام دما و فشار بر میزان شار تراوه در مرحله خنثی سازی نشان داد که در میسلای با نسبت ۲۰:۸۰، بیشترین شار مربوط به دمای ۵۰ °C، فشار ۲ bar و سرعت جریان ۱/۰ m/s بود همچنین در میسلای با نسبت ۳۰:۷۰ نیز بیشترین شار عبوری تراوه در مرحله خنثی سازی مربوط به دمای ۴۰ °C، فشار ۲ bar و سرعت جریان ۱/۰ m/s بود.

**نتیجه گیری:** نتایج آزمون‌های فیزیکوشیمیایی نشان داد روش تصفیه روغن ذرت با استفاده از غشای (PVDF) قادر است فسفولیپیدها را تا ۹۹/۹۸٪، اسیدهای چرب آزاد را تا ۹۸/۸۸٪، اندیس پراکسید را تا ۶۴٪، شاخص قرمزی را تا ۵۵/۵۵٪ و شاخص رنگ زرد روغن را تا ۱۴٪ کاهش دهد که کاملاً قابل رقابت با روش تصفیه کلاسیک روغن می‌باشد؛ این امر، مزایایی همچون کارایی بالاتر، مصرف انرژی و مواد شیمیایی کمتر و حفاظت بیشتر از محیط زیست را در پی دارد.

**واژه‌های کلیدی:** تراوه، تصفیه، روغن ذرت، عدد اسیدی، غشاء

## مقدمه

روغن‌های خوراکی حاصل از دانه‌های روغنی، معمولاً به واسطه یک فرآیند پیش-پرس و سپس استفاده از حلال استخراج می‌شوند (Almeida *et al.*, 2010) که منجر به تشکیل مخلوطی از روغن و حلال می‌گردد که معروف به میسلا می‌باشد و تقریباً حاوی ۲۵ الی ۳۰٪ (وزنی) روغن می‌باشد (Li *et al.*, 2017). در نهایت حلال (که عموماً هگزان می‌باشد) حذف می‌شود (Kong *et al.*, 2018). اما این روش معایبی از جمله مصرف بالای انرژی، آب و ترکیبات شیمیایی، آفت روغن و آلودگی محیطی به همراه دارد (Doshi *et al.*, 2019). به همین دلیل تحقیقات نشان دادند که فرآیندهای غشایی به دلیل ماهیت غیرآلاینده برای محیط زیست و همچنین صرفه جویی در مصرف انرژی، می‌تواند به عنوان یک جایگزین مناسب برای تصفیه روغن‌های خوراکی به کار رود (Rangaswamy *et al.*, 2021).

غشاء به صورت فازی که اجزای جدا شونده خوراک با سرعت‌های متفاوت از آن عبور می‌کنند، عمل می‌کند. در این روش، معمولاً تغییر فاز صورت نمی‌گیرد و محصولات نیز قابل تمایز هستند (Srikanth *et al.*, 2023). فرآیندهای غشایی با داشتن مزایایی همچون کاهش مصرف انرژی، عدم نیاز به فضای زیاد، بالا بودن راندمان جداسازی برای محلول‌های رقیق، نیاز کم به مواد افزودنی و حلال‌ها و سهولت کاربرد آنها در مقیاس‌های صنعتی و همچنین به دلیل اینکه دوست دار محیط زیست هستند، از سایر روش‌های جداسازی متمایز شده‌اند (Aghaei *et al.*, 2017). امروزه، تصفیه غشایی به عنوان راه‌حلی برای حذف یا کاهش مضرات روش متداول تصفیه روغن‌های گیاهی مطرح است. ناخالصی‌های مختلف روغن خام طی این فرآیند بر حسب عواملی نظیر وزن مولکولی، اندازه و فشار عملیاتی جدا می‌شوند. مهمترین مزیت فرآیند تصفیه غشایی روغن، اجرای عملیات در شرایط ملایم حرارتی است. از این رو، انتظار می‌رود این فرآیند بتواند از بروز اکسایش روغن و تغییرات نامطلوب آن تا حد ممکن بکاهد (Gosh, 2007).

از جمله این غشاهای، می‌توان به غشای پلی‌وینیلیدین

فلوروئراید<sup>۱</sup> اشاره نمود؛ غشای مذکور، بخشی از خانواده فلوروپلیمرها است و یک پلیمر شبه کریستالی<sup>۲</sup> محسوب می‌گردد که از واحدهای تکرار شونده  $-(CH_2CF_2)_n-$  تشکیل شده است (Kang and Cao, 2014). به دلیل پیکربندی‌های خاص گروه‌های  $CH_2$  و  $CF_2$  پلیمر PVDF فازهای مختلف قطبی بتا و غیر قطبی آلفا و ترکیباتی از آن‌ها دارد که منجر به بروز خواص مکانیکی، شیمیایی و حرارتی قابل توجه می‌شود (Khansanami *et al.*, 2021). از جمله ویژگی‌های این غشا می‌توان به دمای خمش آن اشاره نمود که تحت حرارت و فشار مقداری بیشینه است که سبب بالا بردن استحکام مکانیکی آن می‌گردد. همچنین تنش سطحی وینیلیدین فلوروئراید باعث می‌شود تا میزان نفوذ پذیری آن (نسبت به ناخالصی‌ها) در مقایسه با سایر انواع فلوروپلیمرها خیلی کمتر باشد؛ بی‌اثری شیمیایی این غشا نیز از جمله ویژگی‌های مهم دیگر آن می‌باشد و دارای مقاومت خوبی در برابر مواد معدنی و اسیدهای ارگانیک، لیفاتیک‌ها و هیدروکربن‌های آروماتیک، الکل‌ها و حلال‌های آلی می‌باشد؛ همچنین از دیگر ویژگی‌های مهم این غشا نیز می‌توان به "مقاومت بالادرد برابر اکسیداسیون" اشاره نمود (Manjula & Subramanian, 2006; Vaisali *et al.*, 2015) که سبب شده از جمله غشاهای کاربردی در صنایع مختلف محسوب گردد.

نکته قابل توجه، منافذ در غشا می‌باشد؛ غشای مذکور، دارای تنوع در اندازه منافذ در محدوده ۰/۱ تا ۰/۴۷ میکرومتر می‌باشد که کاربرد آن را تحت تأثیر قرار می‌دهد؛ زیرا میزان عبور تراوه از غشا، به شدت تحت تأثیر منافذ غشا می‌باشد؛ به گونه‌ای که هر چه منافذ غشای PVDF بزرگ باشد، از یک سو، شار تراوه افزایش می‌یابد و گرفتگی غشا کمتر می‌شود؛ اما به همین میزان، انتخابی بودن غشا نیز تحت تأثیر قرار گرفته و کاهش می‌یابد (Drobny, 2009). در این میان، غشای PVDF با اندازه منافذ ۰/۲۲ میکرومتر، دارای مناسب‌ترین اندازه منافذ جهت کاربرد در صنعت روغن می‌باشد؛ زیرا ناخالصی‌ها (که از جمله مهم‌ترین آن اسیدهای چرب آزاد می‌باشند)، دارای وزن مولکولی کمتر از ۲۰ کیلوالتون می‌باشند و

<sup>1</sup> Polyvinylidene fluoride (PVDF)

<sup>2</sup> Semicrystalline

تحقیقات نشان داده که غشای PVDF با اندازه منافذ ۰/۲۲، برای جداسازی اجزای مذکور بسیار مناسب و کارا می‌باشد (Liu et al., 2023). تا کنون مطالعات زیادی در زمینه کاربرد فناوری غشایی در فرآیندهای مختلف تصفیه روغنی انجام شده است که در ادامه به برخی از این تحقیقات پرداخته شده است.

Wibisonoa و همکاران (۲۰۱۹) ضمن صمغ‌زدایی روغن ذرت با استفاده از یک غشای سرامیکی لوله‌ای گزارش نمودند که با افزایش دما، ویسکوزیته روغن کاهش یافته که این امر سبب افزایش شار تراوه گردید. همچنین مشخص گردید که با افزایش سرعت جریان متقاطع<sup>۱</sup>، منجر به کاهش ضخامت لایه کیک تشکیل شده بر سطح غشا و افزایش عملکرد غشا در جذب فسفولیپیدها از روغن ذرت گردید. De Souza و همکاران (۲۰۰۸)، به بررسی صمغ‌گیری میسلای روغن ذرت به کمک غشای سرامیکی پرداختند. در این تحقیق شار تراوه و سرعت حذف فسفولیپیدها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آشکار ساخت که فرآیند غشایی مذکور، قادر است تا ۹۵٪ مقدار فسفولیپیدها را در روغن ذرت کاهش دهد. Rashidian و همکاران (۲۰۲۳)، ضمن صمغ‌گیری و خنثی سازی روغن کانولا با استفاده از غشای PVDF نشان دادند که روش تصفیه غشایی، در مقایسه با روش سنتی، محتوای فسفولیپیدها را تا ۵۰٪، اسیدهای چرب آزاد را نیز تا ۹۹٪ و موم ها را نیز تا ۷۲٪ کاهش داد. همچنین مشخص گردید که شار تراوه با افزایش فشار، سرعت خوراک و دما، افزایش یافت. گرفتگی غشا نیز بیشتر از نوع گرفتگی استاندارد و تشکیل کیک بود. تحقیقات Doshi و همکاران (۲۰۱۹) ضمن صمغ‌گیری از روغن خام بادام زمینی با استفاده از غشای PVDF، گزارش دادند که غشای مذکور، در وهله اول، به میزان ۱۰٪ شار تراوه را می‌کاهد اما قادر است تا حدود ۹۵٪ از فسفولیپیدهای موجود در روغن خام بادام زمینی را بکاهد. Azmi و همکاران (۲۰۱۵) به بررسی اسید زدایی روغن پالم خام با استفاده از غشای PVDF پرداختند و نتایج به‌دست‌آمده نشان داد که غشای PVDF قادر است پس از ۳ ساعت کار، مقدار اسیدهای چرب آزاد را تا ۹۵٪ در روغن پالم کاهش دهد. علاوه بر این، غشای مذکور در

کاهش محتوای فسفر و کاهش نسبی شدت رنگ قرمز و زرد در تراوه نیز عملکرد مطلوبی از خود برجای گذاشت. مرور ادبیات پژوهش حاضر نشان داد که تکنولوژی غشایی، پتانسیل بالایی در زمینه فرآوری و تصفیه روغن‌های خوراکی دارد. اما اکثر پژوهش‌های صورت گرفته، تنها به بررسی تأثیر شرایط مختلف کارکردی غشا بر "شار تراوه"، "گرفتگی" و "ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی" روغن پرداخته‌اند، حال آن که جای خالی مقایسه همزمان ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی روغن حاصل از فرآیند غشایی با روغن حاصل از فرآیند تصفیه کلاسیک کاملاً مشهود می‌باشد؛ همچنین جستجویی در ادبیات پژوهش نشان داد که روغن ذرت، از جمله روغن‌هایی است که در زمینه تصفیه به کمک فناوری غشایی مورد غفلت واقع شده است؛ لذا پژوهش حاضر از این جهات دارای نوآوری می‌باشد. لذا با عنایت به روند رو به رشد کاربرد این فناوری نوین در زمینه روغنکشی، و همچنین با توجه به آنچه که ذکر گردید، در پژوهش حاضر به بررسی میزان اثربخشی غشای مذکور در فرآیندهای صمغ‌گیری و خنثی سازی روغن خام ذرت و مقایسه آن با روش تصفیه کلاسیک پرداخته شده است.

### مواد و روش‌ها

برای انجام آزمایشات، روغن خام ذرت با ویژگی‌های درج شده در جدول (۱) از مجتمع کشت و صنعت ماهیدشت کرمانشاه (روغن خوراکی نازگل) فراهم شد. غشاء مورد استفاده یک غشاء ریزپالایش از جنس PVDF ساخت ایالات متحده آمریکا با اندازه منفذ ۰/۲۲ میکرومتر و مساحت فعال ۱۰۹ سانتی متر مربع در حالت جریان غیر مداوم بود. سیستم مورد استفاده شامل یک تانک تغذیه، پمپ سانتریفوژی، فشارسنج، مبدل حرارتی، غشا، اینورتر و شیر کنترل جریان بود. همچنین سپراتور ( eppendorf, Germany) جهت جداسازی صابون از میسلا استفاده گردید. در تمام مراحل تصفیه غشایی روغن ذرت از حلال n-هگزان (۹۵٪ (سالار شیمی، ایران) استفاده شد که به صورت میسلا (۸۰٪ روغن + ۲۰٪ هگزان) و (۷۰٪ روغن + ۳۰٪ هگزان) بود. سایر مواد شیمیایی بکار رفته در

<sup>1</sup> Cross-Flow

امکان‌سنجی صمغ‌گیری و خنثی‌سازی روغن خام ذرت با استفاده از غشای پلی‌وینیلیدین فلوراید

جدیدی مورد استفاده قرار گرفت البته سیکل شست و شو غشاء را نیز می‌توان جهت پایین آمدن هزینه به کار برد. شایان ذکر است که محدوده فشار، سرعت جریان و دماهای بکار رفته در پژوهش، بر مبنای مرور ادبیات و مطالعات پیشین انتخاب گردید و پس از انجام پیش تیمارهای مختلف، مقادیر دقیق مذکور انتخاب شدند؛ معیار اصلی در انتخاب شرایط دما، فشار و سرعت جریان نیز حداقل دما و ویسکوزیته، حداکثر شار تراوه و کمترین گرفتگی بود.

#### – سامانه غشایی مورد استفاده

در این تحقیق یک سیستم غشایی ریزپالایش MF مورد استفاده قرار گرفت. این سیستم شامل یک تانک تغذیه، پمپ، فشارسنج، مبدل حرارتی، ماژول غشایی، اینورتر و شیر کنترل جریان بود. شکل (۱) به صورت شماتیک سامانه جریان عرضی و غیر مداوم<sup>۱</sup> استفاده شده در فرآیند ریزپالایش را نشان می‌دهد. در این سیستم ابتدا در مخزن آب ریخته و دبی بصورت دستی و فشار با استفاده از اینورتر و ترانس‌میتور تنظیم شد. روغن ریخته شده در مخزن، توسط پمپ کشیده شده و به ورودی ماژول غشایی تحویل داده شد. جریان تغذیه<sup>۲</sup> بعد از عبور از روی غشاء به دو قسمت تراوه<sup>۳</sup> و ناتراوه<sup>۴</sup> تقسیم و از طریق دو خروجی تعبیه شده بر روی ماژول به ترتیب به ظرف جمع‌آوری و مخزن اولیه انتقال داده شد. غشاء صفحه‌ای استفاده شده در داخل ماژول صفحه‌ای قرار گرفته و ماژول در مقابل نشت سیال آب‌بندی شد.

دو عدد فشارسنج در طرفین ماژول برای نشان دادن فشار ورودی و خروجی سیستم قرار داده شد. همچنین یک عدد تنظیم کننده دور موتور پمپ یا اینورتر<sup>۵</sup> به همراه یک عدد شیر تنظیم دبی که در مسیر برگشت ناتراوه به تانک قرار دارد، به ترتیب وظیفه‌ی تنظیم فشار و دبی خروجی را در مسیر برگشت ناتراوه به مخزن بر عهده داشتند. برای اندازه‌گیری وزن روغن بخش تراوه از یک ترازوی دیجیتالی با دقت ۰/۱ گرم که در زیر ظرف جمع‌آوری تراوه قرار داده شده استفاده گردید.

این پژوهش نیز شامل، اسید فسفریک ۸۵٪ (Merck, Germany)، سدیم هیدروکسید ۱۰٪ و ۳۰٪ (Merck, Germany)، خاک رنگبر (Merck, Germany) حاوی سیلیکون (SiO<sub>2</sub>)، اکسید آلومینیوم (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) و اکسید آهن (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)، اسیداستیک گلاسیال (Merck, Germany)، ایزواکتان (Merck, Germany) بدون گاز شده در یک حمام فراصوت و در شرایط خلأ، پتاسیم یدید (Merck, Germany) اشباع شده و عاری شده از ید و یدات، محلول استاندارد سدیم تیوسولفات (Merck, Germany) با غلظت ۰/۱ مول بر لیتر و فنل فتالین (Merck, Germany) بود.

#### – روش عملیات غشایی در صمغ‌گیری و خنثی‌سازی

برای انجام عملیات ریزپالایش، ابتدا میسلای روغن ذرت خام با نسبت‌های حلال ۲۰٪ و ۳۰٪ (وزنی/وزنی) تهیه شد. حلال مورد استفاده برای ساختن میسلا، هگزان بود. سپس به میسلای تشکیل شده ۰/۳٪ (نسبت وزنی به وزن) اسید فسفریک ۸۵٪ در دمای اتاق اضافه شد و با سرعت زیاد، عملیات هم‌زدن به مدت ۳۰ دقیقه انجام شد، به دنبال آن میسلای تشکیل شده جهت فرآیند صمغ‌گیری، به مدت شصت دقیقه از غشاء عبور داده شد. پس از صمغ‌گیری از میسلا در مرحله دوم به میسلای مورد نظر محلول آبی سود NaOH در دو غلظت اضافه شد، غلظت محلول‌های آبی سود مورد نظر به ترتیب ۱۰٪ و ۳۰٪ (وزنی/حجمی) بود که این دو غلظت بر مبنای مرور ادبیات پیشین انتخاب شده و مورد استفاده قرار گرفت. این عملیات در دمای اتاق و با استفاده از یک پیپت بر اساس میزان اسیدهای چرب موجود در روغن و بطور خیلی آهسته انجام شد و محتویات میسلا با استفاده از یک همزن مغناطیسی در دور ۱۰۰ rpm مخلوط شده و در نهایت میسلای حاوی سود به تانک تغذیه وارد شد. در مرحله صمغ‌گیری، از سه فشار ۲، ۳ و ۴ بار و دو سرعت جریان ۰/۵ و ۱/۰ متر بر ثانیه و در مرحله خنثی‌سازی نیز علاوه بر فشار و سرعت جریان مذکور، از سه دمای ۳۰، ۴۰ و ۵۰ درجه سانتی‌گراد، جهت بررسی عملکرد جداسازی هم‌زمان صمغ‌ها و خنثی‌سازی میسلا استفاده شد. در پایان هر عملیات، غشای

<sup>1</sup> Batch

<sup>2</sup> Feed

<sup>3</sup> Permeate

<sup>4</sup> Retentate

<sup>5</sup> Inverter

جدول ۱- خصوصیات فیزیکوشیمیایی روغن ذرت خام

Table 1- Physicochemical characteristics of crude corn oil

Characteristics	Palmitic Acid (%)	Linoleic Acid (%)	Oleic Acid (%)	Iodine value (gr I <sub>2</sub> / 100 gr oil)	saponification value (mg KOH/ 1gr oil)	Smoke point (C <sup>o</sup> )	Vitamin E (mg/ 100 gr oil)
Content	10.5	59.2	29.3	118	191	228	72

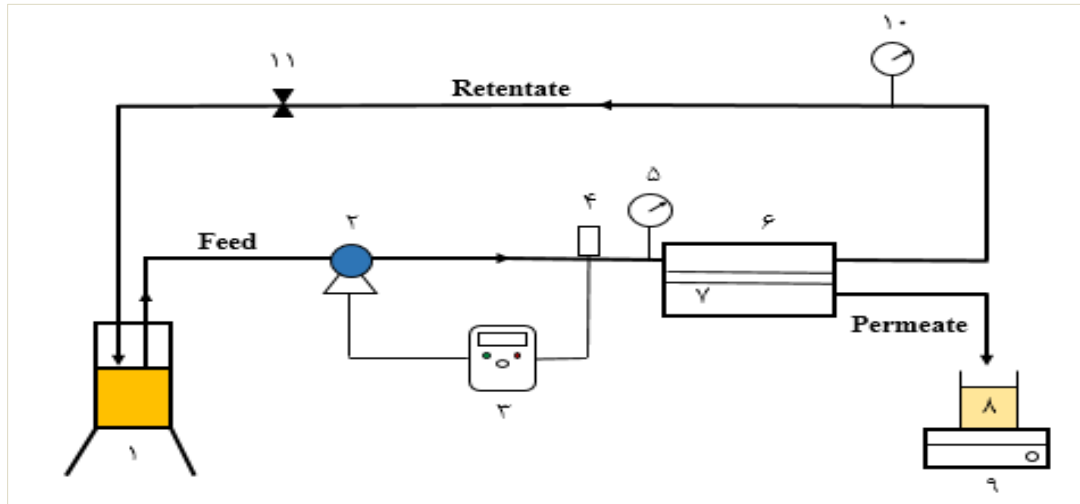


Figure 1- Schematic of the micro-refining system (1- feed tank 2- pump 3- inverter 4- transmitter 5- input pressure gauge 6- membrane module 7- membrane 8- permeate collection tank 9- weighing scale 10- output pressure gauge 11- flow control valve)

شکل ۱- شماتیکی از سامانه ریزبالایش (۱- مخزن تغذیه ۲- پمپ ۳- اینورتر ۴- ترانسسمیتر ۵- فشارسنج ورودی ۶- ماژول غشایی ۷- غشاء ۸- مخزن جمع‌آوری تراوه ۹- ترازو ۱۰- فشارسنج خروجی ۱۱- شیر تنظیم دبی جریان)

$$\frac{d^2t}{dv^2} = k \left(\frac{dt}{dv}\right)^i \quad (2)$$

که در آن:  $k$  ضریب گرفتگی و  $i$  اندیس بلوکه شدن است. مقدار  $i$  نشان دهنده مکانیسم یا شاخص بلوکه شدن است بدین صورت که:

الف) اگر  $i = 0$  باشد مکانیسم غالب، تشکیل کیک است.

ب) اگر  $i = 1$  باشد مکانیسم غالب، بلوکه شدن میانی است.

ج) در صورتی که  $i = 1.5$  باشد، بلوکه شدن استاندارد مکانیسم غالب است.

د) زمانی که  $i = 2$  باشد، مکانیسم غالب بلوکه شدن کامل است.

#### حذف حلال از روغن

پس از عبور میسلا از غشا و به منظور حذف حلال از روغن، به مخلوط هگزان و روغن، بخار تزریق شد. هگزان

#### محاسبه شار نفوذی جریان تراوه

شار تراوه ( $J_p, \frac{kg}{m^2s}$ ) به میزان تراوه‌ی حاصل از واحد سطح غشاء در واحد زمان گفته می‌شود که از رابطه (۱) محاسبه شد (Ribeiro et al., 2008, Basso et al., 2009):

$$\frac{\Delta m}{A \times t} J_p = \quad (1)$$

که در آن،  $\Delta m$ (kg) مقدار وزن تراوه‌ی حاصل در زمان  $t$  (s) در سطح  $A$  (m<sup>2</sup>) غشاء است. در بعضی مواقع شار به جای وزن بر حسب حجم سنجیده می‌شود که در آن به جای  $\Delta m$  از  $\Delta v$  (m<sup>3</sup>) (حجم تراوه حاصل) استفاده می‌شود.

#### مطالعه مکانیسم‌های مختلف گرفتگی غشاء

به طور کلی، چهار مکانیسم اصلی برای گرفتگی غشاء وجود دارد که شامل بلوکه شدن کامل، بلوکه شدن میانی، تشکیل کیک و بلوکه شدن استاندارد می‌باشند. مکانیسم غالب گرفتگی، با استفاده از رابطه‌ی (۲) محاسبه شد:

امکان‌سنجی صمغ‌گیری و خنثی‌سازی روغن خام ذرت با استفاده از غشای پلی وینیلیدین فلوراید

(مطابق با استاندارد AOCS ca 12-55) اندازه‌گیری شد. مقدار فسفولیپیدها، از روی مقدار فسفر با ضرب در فاکتور ۳۰/۱ بدست آمد. درصد نگهداشت فسفرها از روی رابطه (۳) (Niazmand *et al.*, 2011) بدست آمد:

$$\%R = \frac{1-Cp}{Cf} \times 100 \quad (3)$$

Cp: غلظت فسفر در تراوه، Cf: غلظت فسفر در خوراک ورودی به سیستم است.

#### - اندازه‌گیری عدد پراکسید

مقدار پراکسید موجود در روغن بر حسب میلی‌اکی والان گرم اکسیژن فعال برای یک کیلوگرم روغن بیان شد و بر اساس استاندارد ملی ایران به شماره ۴۱۷۹ تعیین شد (INSO, 2017). نمونه مورد آزمون در اسیداستیک و ایزواکتان با پتاسیم یدید واکنش داد و ید آزاد شده با محلول استاندارد حجمی سدیم تیوسولفات عیارسنجی شد. ابتدا ۵ گرم نمونه وزن شد و در زیر هود، مقدار ۲۰ میلی لیتر ایزواکتان به آن اضافه شد و سپس فوراً مقدار ۳۰ میلی لیتر اسیداستیک به مخلوط اضافه گردید. سپس ۰/۵ میلی‌لیتر پتاسیم یدید به مخلوط مذکور اضافه گردید و مخلوط به مدت یک دقیقه در یک محیط تاریک قرار داده شد؛ سپس ۳۰ میلی لیتر آب مقطر و چند قطره چسب نشاسته اضافه شد و تا شفاف شدن فاز بالایی روغن پس از هم زدن شدید با تیوسولفات سدیم ۰/۰۱ نرمال تیترا شد.

$$W / \times N \times 1000) ((Vs- VB) \quad (4)$$

که در آن: Vs حجم تیوسولفات سدیم مصرفی برای نمونه، VB حجم تیوسولفات سدیم مصرفی برای نمونه شاهد و N نرمالیت تیوسولفات سدیم و W وزن نمونه می‌باشد.

#### - اندازه‌گیری عدد اسیدی

اندازه‌گیری عدد اسیدی مطابق با استاندارد ملی ایران به شماره ۴۱۷۸، با عنوان "اندازه‌گیری عدد اسیدی و اسیدیته در روغن‌ها و چربی‌های خوراکی" انجام گرفت (INSO, 2021). ابتدا ۲۰ گرم روغن در ارلن ریخته و به آن ۱۰ میلی لیتر اتانول و ۵ قطره فنل فتالین افزوده و با سود ۰/۱ نرمال تا ظهور رنگ صورتی که ۱۳ ثانیه پایدار است تیترا

که یک حلال فرار است به راحتی از روغن جدا شد و با بخار، به بخش خنک کننده انتقال یافت و دوباره به صورت مایع استفاده شد. علاوه بر روش بالا، در ادامه برای حذف کارآمد و ملایم حلال از نمونه‌ها از دستگاه تبخیر کننده روتاری نیز استفاده شد. از دستگاه روتاری به این دلیل استفاده شد که آب و حلال در فشار کاهش یافته، دارای نقطه جوش کمتری بودند؛ لذا هگزان در دمای ۴۰ درجه سلسیوس تبخیر شده و خارج شد تا مقدار روغن موجود در تراوه مشخص گردد و بدنبال آن جهت بررسی کیفیت روغن تصفیه شده آزمون‌های شیمیایی زیر بر روی آنها انجام شد.

#### - صمغ‌گیری و خنثی‌سازی کلاسیک (در مقیاس صنعتی)

ابتدا به روغن خام در مرحله صمغ‌گیری و خنثی‌سازی به ترتیب اسید فسفریک و سود با درجه بومه ۱۴، برحسب میزان اسید چرب آزاد اضافه گردید و در دمای ۷۰ تا ۸۰ درجه سانتیگراد مخلوط شد. پس از آن توسط سپراتور I و II، جداسازی صابون انجام شد. سپس روغن شسته شد تا صابون باقیمانده در روغن حذف گردد و تحت خلا روغن خشک گردید. روغن پس از این، وارد مرحله بی‌رنگ‌سازی شد و در دمای ۸۵ درجه سانتیگراد تحت خلا از فیلتر پرس رد شد. در این مرحله خاک به روغن اضافه شد پس از آن روغن وارد مرحله بی‌بو سازی شد تا اسیدهای چرب آزاد و مواد ایجاد کننده طعم و بو از آن جدا شود. در همه مراحل از روغن خام تا بی‌بو سازی نمونه برداری شده و آزمایشات فیزیکوشیمیایی انجام شد. سپس نتایج با روش غشایی مقایسه گردید.

#### - آنالیزهای فیزیکوشیمیایی

جهت مقایسه روش فیلتراسیون غشایی با روش کلاسیک، شاخص‌های فیزیکوشیمیایی (روغن تصفیه شده در هر دو روش)، از جمله فسفولیپیدها، عدد پراکسید، عدد اسیدی و رنگ پس از هر مرحله تصفیه اندازه‌گیری شدند؛ در ادامه روش اندازه‌گیری هر یک از این معیارها ارائه شده است:

#### - محاسبه میزان فسفولیپیدها

محتوای فسفرها بوسیله روش استاندارد مولبدین آبی

## یافته‌ها

در این بخش، به بررسی اثر سرعت، فشار و دما بر راندمان حصول تراوه در مراحل صمغ‌گیری و خنثی‌سازی برای هر یک از دو میسلا (با نسبت‌های ۲۰:۸۰ و ۳۰:۷۰) پرداخته شد و سپس مکانیسم غالب گرفتگی در هر تیمار مشخص گردید. سپس با بررسی اثر توام "دما"، "فشار" و "نرخ جریان" بر میزان "شار تراوه"، تیمار بهینه انتخاب شد. در نهایت نیز به مقایسه ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی روغن تصفیه شده به روش کلاسیک با روغن تصفیه شده به روش فیلتراسیون غشایی پرداخته شده است.

### - اثر فشار<sup>۱</sup> بر شار تراوه میسلای ذرت ۲۰:۸۰ در مرحله صمغ‌گیری

در شکل (۲) اثر فشار بر فرآیند صمغ‌گیری میسلای روغن ذرت (۲۰:۸۰) در سرعت ثابت ۰/۵ و ۱ متر بر ثانیه آورده شده است. نتایج نشان داد که به طور کلی، با افزایش زمان فرآیند، شار تراوه کاهش می‌یابد و پس از مدتی به حالت پایا رسیده و با گذشت زمان تغییر نمی‌کند یا تغییرات آن بسیار جزئی است. شکل (۲)، شار تراوه در مدت زمان یک ساعت را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود با گذشت زمان شار تراوه به تدریج کاهش یافته و پس از گذشت حدود ۱۵ دقیقه به حالت پایا رسیده است. همچنین نتایج نشان داد که در سرعت جریان‌های ۰/۵ متر بر ثانیه، با افزایش فشار از ۲ به ۴ بار، میزان شار عبوری، افزایش محسوسی نداشته است، اما در سرعت جریان ۱/۰ متر بر ثانیه در زمان ۱۵ دقیقه پس از شروع فرآیند با افزایش فشار از ۲ به ۴ بار، میزان شار تراوه حدود ۱/۳ برابر افزایش یافته است که اندکی محسوس و معنی دار می‌باشد.

### - اثر سرعت جریان بر شار تراوه میسلای روغن ذرت

اثر سرعت جریان ۰/۵ و ۱ متر بر ثانیه در فشارهای ثابت ۲، ۳ و ۴ بار شکل (۳) آورده شده است. همان گونه که مشاهده می‌شود، به طور کلی، در فشار ثابت، سرعت جریان، تأثیر محسوسی بر شار تراوه عبوری ندارد؛ به گونه ای که در فشار ثابت ۲ بار و در زمان تعادلی ۱۵ دقیقه، با افزایش

شد. در نهایت عدد اسیدی بصورت مقدار پتاسیم هیدروکسید مورد نیاز بر حسب میلی گرم برای خنثی سازی اسیدهای چرب آزاد موجود در یک گرم چربی اندازه‌گیری شد و مطابق استاندارد ملی شماره ۴۱۷۸، با استفاده از معادله (۵) محاسبه شد.

$$\text{Acid Value} = \frac{56.1 * N * V}{M} \quad (5)$$

که در آن: M: وزن روغن، V: حجم سود مصرفی و N: نرمالیت سود است.

### - اندازه‌گیری رنگ

رنگ نمونه‌ها، مطابق روش AOCS Cc 13e\_02 و با استفاده از دستگاه رنگ سنج لایویناند دارای شیشه‌های رنگی شماره‌دار (با سایزهای یک اینچ و پنج اینچ) استاندارد محاسبه گردید. این شاخص، برای رنگ قرمز بین ۰ تا ۹ است و آنرا با R نشان می‌دهند و برای رنگ زرد نیز بین ۰ تا ۷۰ است که آنرا با Y نشان می‌دهند. نتایج در این پژوهش بصورت Y و R نشان داده شد (AOCS, 2009).

### - تجزیه و تحلیل آماری

بررسی روند تصفیه روغن با روش عبور از غشاء، بر پایه طرح فاکتوریل کاملاً تصادفی با ۴۸ تیمار و در دو مرحله انجام شد. در مرحله اول پس از افزودن اسید فسفریک به هر یک از میسلای ۲۰:۸۰ و ۳۰:۸۰، فرآیند صمغ‌گیری در دو سرعت جریان و سه سطح فشار (مجموعاً ۱۲ تیمار) و در گام بعدی با افزودن سود به میسلای صمغ‌گیری شده، فرآیند خنثی سازی در دو سرعت جریان، سه سطح فشار و سه سطح دمایی (مجموعاً ۳۶ تیمار) روند تصفیه تکمیل شد و در نهایت، شرایط بهینه به لحاظ حداکثر شار تراوه و کمترین میزان گرفتگی غشا، برای تصفیه انتخاب شد. سپس ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی روغن‌های تصفیه شده غشایی و روغنتصفیه شده به روش کلاسیک، با هم مقایسه شدند. تمام محاسبات آماری و تجزیه و تحلیل داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار SAS (Ver 9.1) انجام شد. برای مقایسه میانگین‌ها از آزمون دانکن استفاده شد و نمودارها با نرم افزار Excel رسم گردید.

<sup>1</sup> Trancemembrane pressure

امکان‌سنجی صمغ‌گیری و خنثی‌سازی روغن خام ذرت با استفاده از غشای پلی وینیلیدین فلوراید

یافت؛ به گونه ای که در این دو فشار، با افزایش سرعت جریان از ۰/۵ به ۱/۰ متر بر ثانیه، شار تراوه به ۱/۵ برابر افزایش یافت.

سرعت عبور جریان از ۰/۵ به ۱/۰ متر بر ثانیه، میزان شار تراوه ۱/۲ برابر گردید؛ اما با این حال، در فشارهای ۳ و ۴ بار، با افزایش سرعت جریان، شار تراوه اندکی افزایش

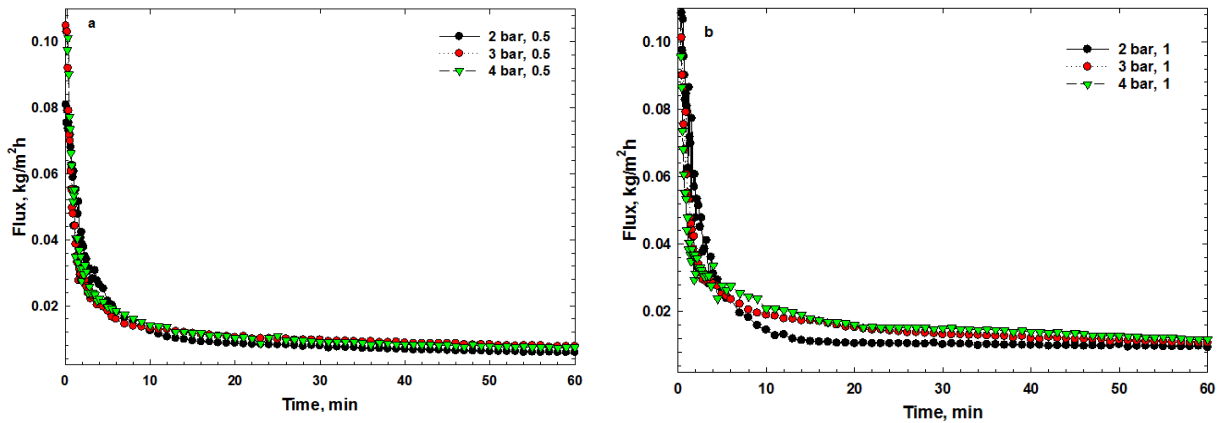


Figure 2- The effect of pressure on the flux of the degumming of corn oil micella (20:80) at flow rate of 0.5 and 1 m/s. شکل ۲- اثر فشار بر شار تراوه مرحله صمغ‌گیری میسلای روغن ذرت (۲۰:۸۰) در سرعت‌های ثابت ۰/۵ و ۱ متر بر ثانیه

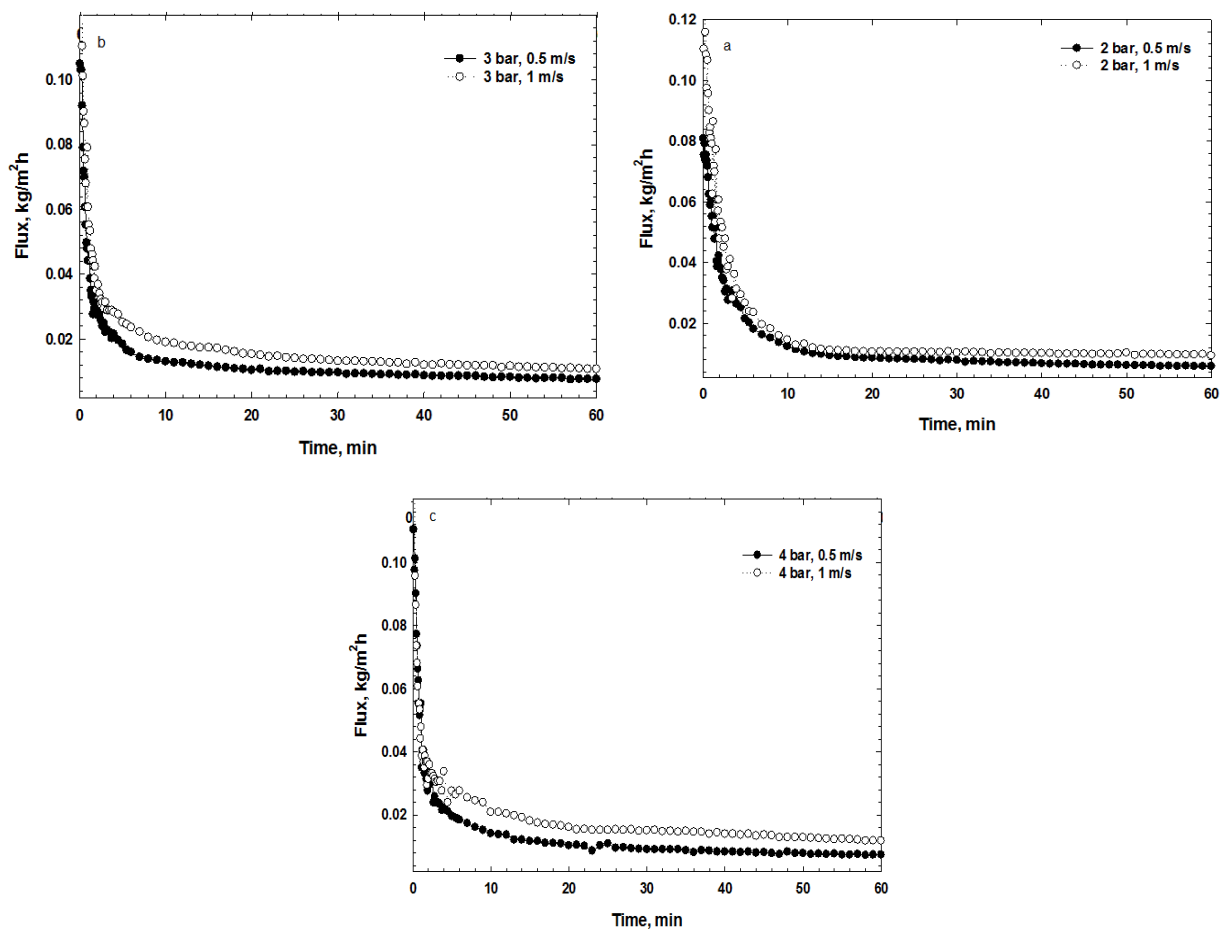


Figure 3- The effect of flow rate on the flux of the degumming of corn oil micella (20:80) at constant pressures شکل ۳- اثر سرعت جریان بر شار تراوه در مرحله صمغ‌گیری میسلای روغن ذرت (۲۰:۸۰) در فشارهای ثابت



– فرآیند خنثی‌سازی میسلای ذرت ۲۰:۸۰  
 میسلای روغن ذرت حاوی ۲۰٪ هگزان در فرآیند  
 خنثی‌سازی در فشارهای ۲ و ۳ و ۴ بار، در سرعت‌های ۰/۵  
 و ۱ متر بر ثانیه و در دماهای ۳۰ و ۴۰ و ۵۰ درجه

سانتی‌گراد مورد ارزیابی قرار گرفت. با توجه به شکل (۴) در  
 دمای ثابت ۳۰ درجه سانتیگراد و سرعت ثابت ۰/۵ متر بر  
 ثانیه با افزایش فشار، شار تراوه کاهش یافت و همین نتیجه  
 در سرعت ثابت ۱ متر بر ثانیه بدست آمد اما مقدار شار

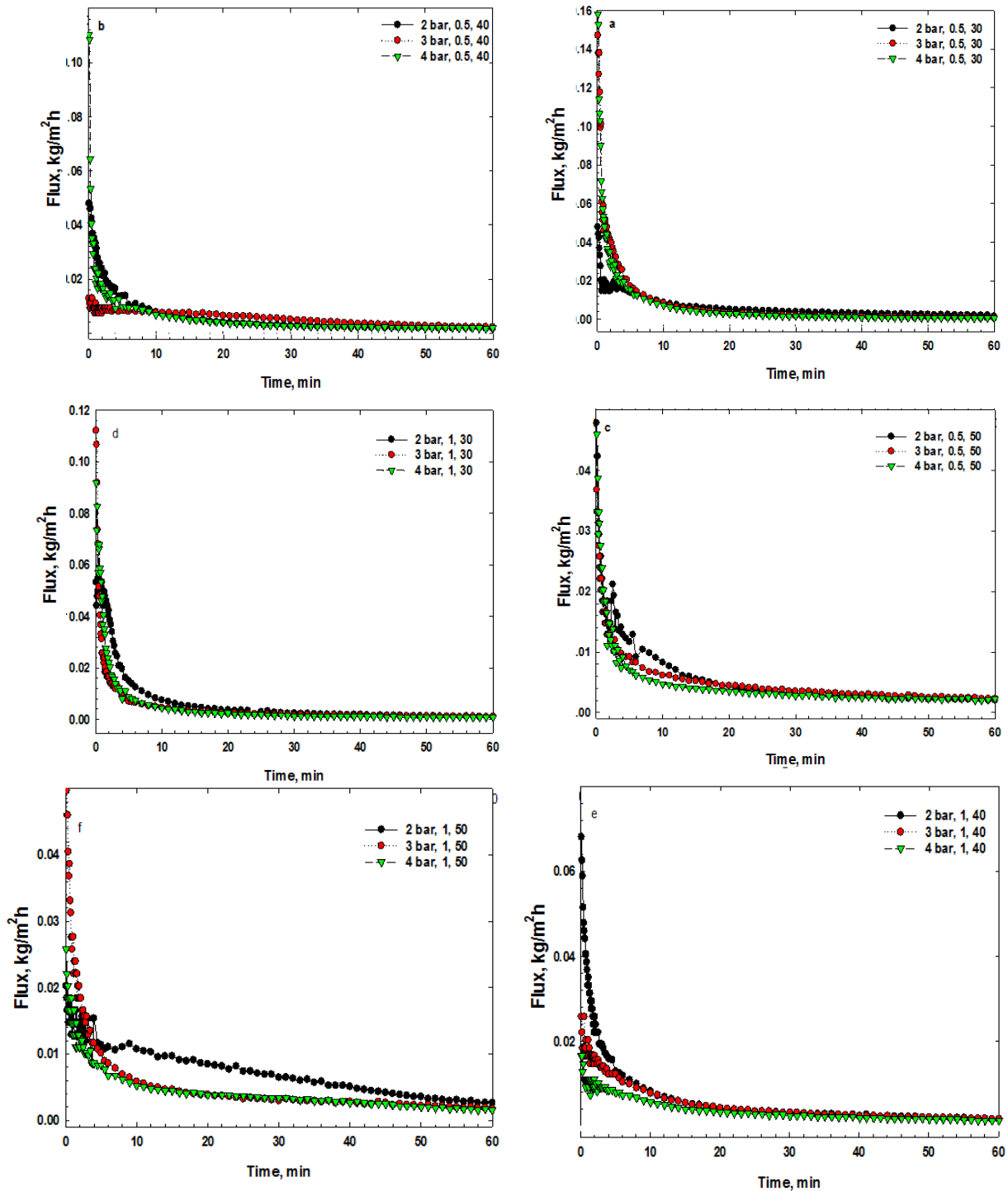


Figure 4- The effect of pressure on the neutralization process of corn oil (20:80) at a flow rate of 0.5 m/s and temperatures of 30 (a), 40 (b) and 50 °C (c) and a flow rate of 1 m/s and temperatures of 30 (d), 40 (e) and 50 °C (f).  
 شکل ۴- اثر فشار بر فرآیند خنثی‌سازی میسلای روغن ذرت (۲۰:۸۰) در سرعت ثابت ۰/۵ متر بر ثانیه و دماهای ۳۰ (a)، ۴۰ (b) و ۵۰ (c) درجه سانتیگراد و سرعت ثابت ۱ متر بر ثانیه و دماهای ۳۰ (d)، ۴۰ (e) و ۵۰ (f) درجه سانتیگراد.

میسلاهی روغن ذرت شامل، دمای ۴۰ درجه سانتیگراد، فشار ۳ بار و سرعت جریان ۰/۵ متر بر ثانیه می‌باشد.

#### – بررسی مکانیسم گرفتگی غشاء در میسلاهی ذرت ۲۰:۸۰

چنان‌چه پیشتر نیز عنوان شد، بطور کلی، چهار مکانیسم اصلی برای گرفتگی غشاء وجود دارد که شامل بلوکه شدن کامل، بلوکه شدن میانی، تشکیل کیک و بلوکه شدن استاندارد می‌باشند؛ هر میا در سال ۱۹۸۲ قانونی را ایجاد نمود که با استفاده از آن می‌توان تشخیص داد که کدامیک از مکانیسم‌های گرفتگی مذکور غالب است. بر طبق این قانون از روی منحنی تغییرات حجم تراوه (v) نسبت به زمان (t) می‌توان به مکانیسم گرفتگی غالب در فرآیند پی برد. بدین صورت که:

(الف) در صورتی که منحنی  $t/v$  نسبت به v خطی باشد مکانیسم تشکیل کیک مکانیسم غالب است.

(ب) در صورتی که منحنی  $t/v$  نسبت به t خطی باشد مکانیسم بلوکه شدن استاندارد غالب است.

(ج) زمانی که بلوکه شدن میانی مکانیسم غالب است منحنی  $Ln(t)$  نسبت به v خطی خواهد بود.

با توجه به قانون هر میا و همچنین نتایج ذکر شده در جدول (۲)، مکانیسم گرفتگی در مرحله صمغ‌گیری، از نوع تشکیل کیک بود اما در مرحله خنثی‌سازی، در فشارهای پایین، غالباً از نوع استاندارد بود و با افزایش فشار، مکانیسم گرفتگی کیک نیز نمایان شد.

اختلاف چندانی نداشت. می‌توان نتیجه گرفت که افزایش فشار جریان در مرحله خنثی‌سازی در ابتدا باعث افزایش شار تراوه و سپس بعد از گذشت چند دقیقه روند شار تراوه تغییر پیدا کرد و کاهش پیدا کرد و سپس به حالت پایا رسید؛ در فشارهای پایین با افزایش سرعت جریان میزان شار تراوه کاهش یافت. اما با مقایسه سرعت، بین فشار ۲ و ۳ بار در دمای ثابت می‌توان نتیجه گرفت که افزایش سرعت جریان در دمای ثابت ۳۰ درجه سانتیگراد و فشار ثابت ۲ بار باعث کاهش شار تراوه شد. همچنین افزایش سرعت جریان در دمای ثابت ۳۰ درجه سانتیگراد و فشار ۳ بار تأثیر قابل توجهی نسبت به فشار ۲ بار نداشته است. افزایش سرعت در فشار ۲ بار در دماهای ۴۰ و ۵۰ درجه سانتیگراد باعث افزایش شار تراوه شد این در حالی است که افزایش سرعت در فشار ۲ بار در دمای ۳۰ درجه سانتیگراد باعث کاهش شار تراوه گردید.

#### – بررسی اثر توام دما و فشار بر میزان شار تراوه در زمان ۱۵ دقیقه پس از شروع فرآیند (میسلاهی ذرت ۲۰:۸۰)

در شکل (۵) اثر توام دما و فشار بر میزان شار تراوه در شرایط تعادلی آورده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، افزایش فشار از ۳ به ۴ بار منجر به افزایش شار شده است ولی از فشار ۲ به ۳ بار شار کاهش یافته است. از سوی دیگر افزایش دما تقریباً در تمامی فشارها منجر به افزایش شار شده است و سرعت جریان نیز تا حدود شار تراوه را کاهش داده است. در نتیجه شرایط مناسب برای فرآیند غشایی

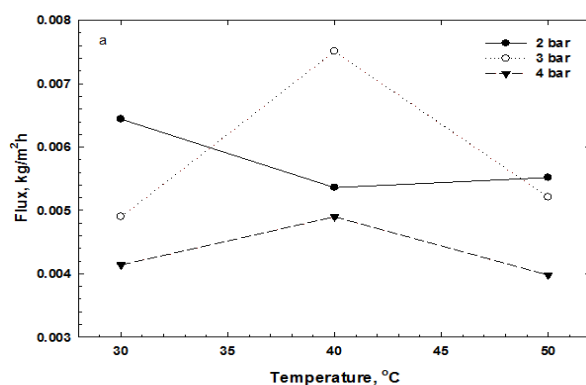
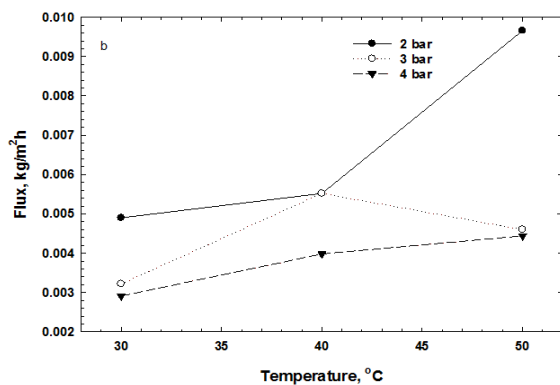


Figure 5- Examining the effect of temperature and pressure on the amount of flux in 15 minutes after the start of the process (a = 0.5 m/s and b = 0.1 m/s)

شکل ۵- بررسی اثر توام دما و فشار بر میزان شار تراوه در زمان ۱۵ دقیقه پس از شروع فرآیند  
(b = ۱/۰ m/s و a = ۰/۵ m/s)

جدول ۲- مکانیسم غالب گرفتگی غشا در مراحل صمغ‌گیری و خنثی‌سازی میسلای حاوی ۸۰٪ روغن

Table 2- Predominant mechanisms of membrane fouling in degumming and neutralization steps for micella containing 80% oil

Blocking type	R			T(C <sup>0</sup> )	V(m/s)	P(bar)	Experiment type	Row	
	Ln(t)/v	t/(t/v)	(t/v)/v						
Cake formation	0.9239	0.9689	<u>0.9885</u>	-	0.5	2	degumming	1	
	0.9137	0.9537	<u>0.9828</u>	-	1			2	
	0.8761	0.9263	<u>0.9821</u>	-	0.5	3		3	
	0.8723	0.9234	<u>0.9816</u>	-	1			4	
	0.8918	0.9437	<u>0.9945</u>	-	0.5	4		5	
	0.8571	0.9056	0.9655	-	1			6	
Standard	0.9171	<u>0.9825</u>	0.9740	30	0.5	2	7		
	0.9583	<u>0.9936</u>	0.9267	40			8		
	0.9291	<u>0.9858</u>	0.9700	50	9				
	0.9810	<u>0.9981</u>	0.8282	30	10				
	0.9561	<u>0.9899</u>	0.9455	40	1		11		
	0.8655	<u>0.9836</u>	0.9759	50			12		
	0.9878	0.9992	0.7800	30	0.5		13		
	0.8514	<u>0.9749</u>	0.9447	40			14		
	Cake formation	0.9007	0.9620	<u>0.9997</u>	50		3	neutralization	15
	Standard	0.9800	<u>0.9906</u>	0.9196	30				16
0.9221		<u>0.9952</u>	0.9545	40	1	17			
Cake formation	0.9575	0.9783	<u>0.9836</u>	50		0.5	18		
Standard	0.9902	<u>0.9987</u>	0.7969	30	19				
	0.9425	<u>0.9821</u>	0.9726	40	4	20			
Cake formation	0.9152	0.9621	<u>0.9967</u>	50		1	21		
Standard	0.9942	<u>0.9966</u>	0.8344	30	22				
	0.9042	<u>0.9907</u>	0.9728	40	1	23			
Cake formation	0.8976	0.9692	<u>0.9979</u>	50		24			

– اثر سرعت جریان بر شار تراوه میسلای روغن ذرت ۳۰:۷۰ در مرحله صمغ‌گیری

میسلای روغن ذرت در فرآیند صمغ‌گیری در فشارهای ۲ و ۳ و ۴ بار، در سرعت‌های ۰/۵ و ۱ متر بر ثانیه مورد ارزیابی قرار گرفت با توجه به شکل (۷) می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش سرعت میزان شار تراوه نیز افزایش پیدا کرده است و این اختلاف در فشارهای بالاتر قابل توجه است.

– فرآیند خنثی‌سازی میسلای ذرت ۳۰:۷۰

میسلای روغن ذرت حاوی ۳۰٪ هگزان در فرآیند صمغ‌گیری در فشارهای ۲ و ۳ و ۴ بار، در سرعت‌های ۰/۵ و ۱ متر بر ثانیه و در دماهای ۳۰ و ۴۰ و ۵۰ درجه سانتیگراد مورد ارزیابی قرار گرفت؛ با توجه به شکل (۸) می‌توان نتیجه گرفت که افزایش فشار در مرحله خنثی‌سازی اثر مثبتی ندارد و گاهی باعث کاهش میزان شار تراوه نیز می‌شود. این نتیجه مشابه نتایج مرحله خنثی‌سازی روغن ذرت ۲۰٪ هگزان بود.

– اثر فشار بر شار تراوه میسلای ذرت ۳۰:۷۰ در مرحله صمغ‌گیری

در شکل (۶) اثر فشار بر فرآیند صمغ‌گیری میسلای روغن ذرت (۳۰:۷۰) در سرعت ثابت ۰/۵ و ۱ متر بر ثانیه آورده شده است. نتایج حاصل شده مشابه با میسلای ۲۰:۸۰ بود؛ به گونه ای که با افزایش زمان فرآیند، شار تراوه کاهش می‌یابد و پس از مدتی به حالت پایا رسیده و با گذشت زمان تغییر نمی‌کند همچنین، شار تراوه در مدت زمان یک ساعت نیز اندازه‌گیری شد و مشخص گردید که در این جا نیز مانند میسلای ۲۰:۸۰، زمان رسیدن به تعادل، ۱۵ دقیقه بود. همچنین نتایج نشان داد که برخلاف میسلای ۲۰:۸۰، در سرعت جریان‌های ۰/۵ متر بر ثانیه، با افزایش فشار از ۲ به ۴ بار، میزان شار عبوری، افزایش محسوسی داشته و بیش از ۳ برابر شده است؛ اما در سرعت جریان ۱/۰ متر بر ثانیه در زمان ۱۵ دقیقه پس از شروع فرآیند با افزایش فشار از ۲ به ۴ بار، میزان شار تراوه حدود ۱/۹ برابر افزایش یافته است و لذا در این مرحله، سرعت جریان پایین تر، نقش موثرتری در شار تراوه در فشارهای بالاتر دارد.

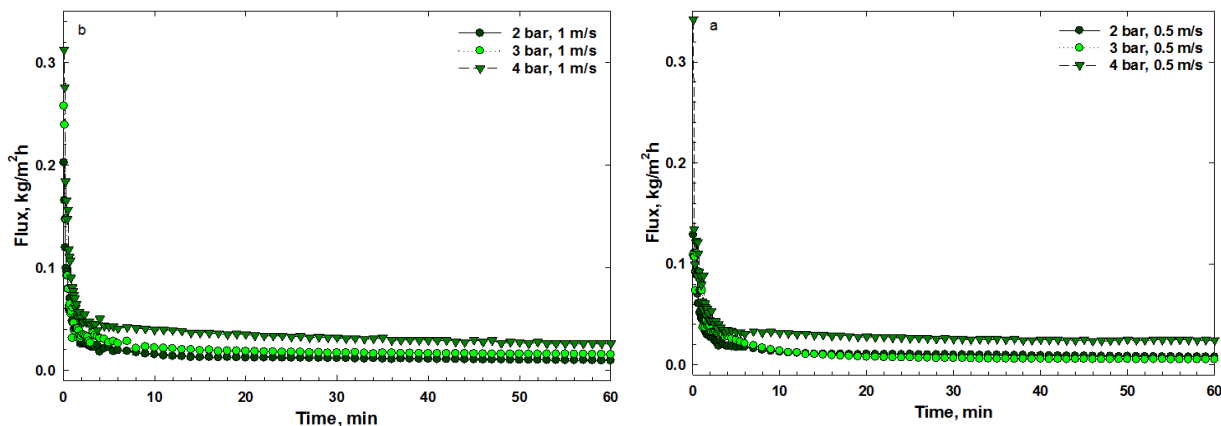


Figure 6- The effect of pressure on flux during the degumming of corn micella oil with 30% hexane  
 شکل ۶- اثر فشار بر شار تراوه در مرحله صمغ‌گیری میسلاروغن ذرت حاوی ۳۰ درصد هگزان

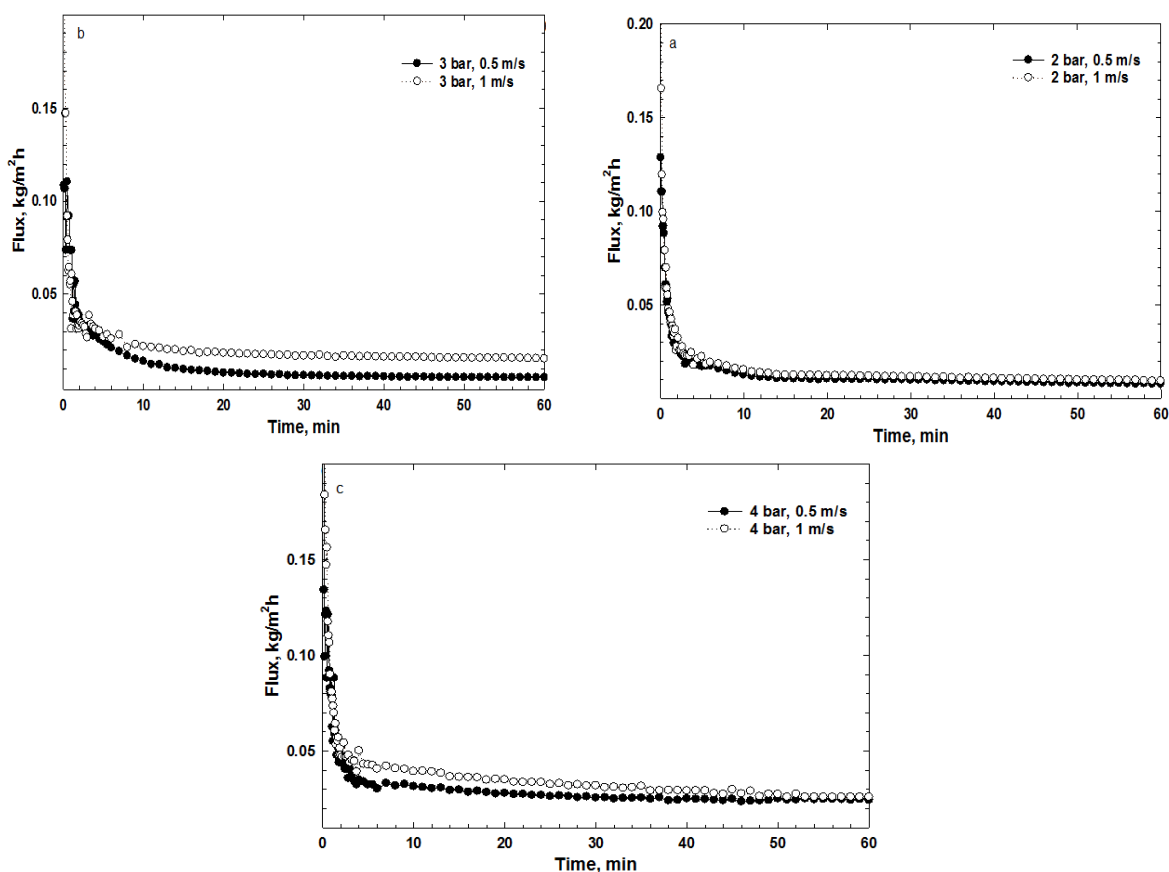


Figure 7- The effect of flow rate on flux during the degumming of corn micella oil with 30% hexane  
 شکل ۷- اثر سرعت بر شار تراوه در مرحله صمغ‌گیری میسلاروغن ذرت حاوی ۳۰٪ هگزان.

است. در واقع می‌توان به این نتیجه رسید که دمای ۴۰ درجه سلسیوس نسبت به دماهای دیگر نتیجه بهتری نشان داد. همچنین می‌توان نتیجه گرفت که شار تراوه در دمای ۴۰ درجه سلسیوس بالاتر از شار تراوه با دمای ۳۰ و ۵۰ درجه سلسیوس می‌باشد و این اختلاف در فشار ۳ بار بیشتر مشهود است.

می‌توان نتیجه گرفت که مشابه نتایج قبلی افزایش سرعت در افزایش میزان شار تراوه در فشار ۲ بار اثر مثبتی داشته است ولی در فشارهای ۳ و ۴ بار اثر قابل توجهی نداشت. شکل (۸) اثر دما و فشار عملیاتی را بر میانگین شار تراوه نشان می‌دهد. با توجه به شکل می‌توان نتیجه گرفت که افزایش دما باعث افزایش شار تراوه شده

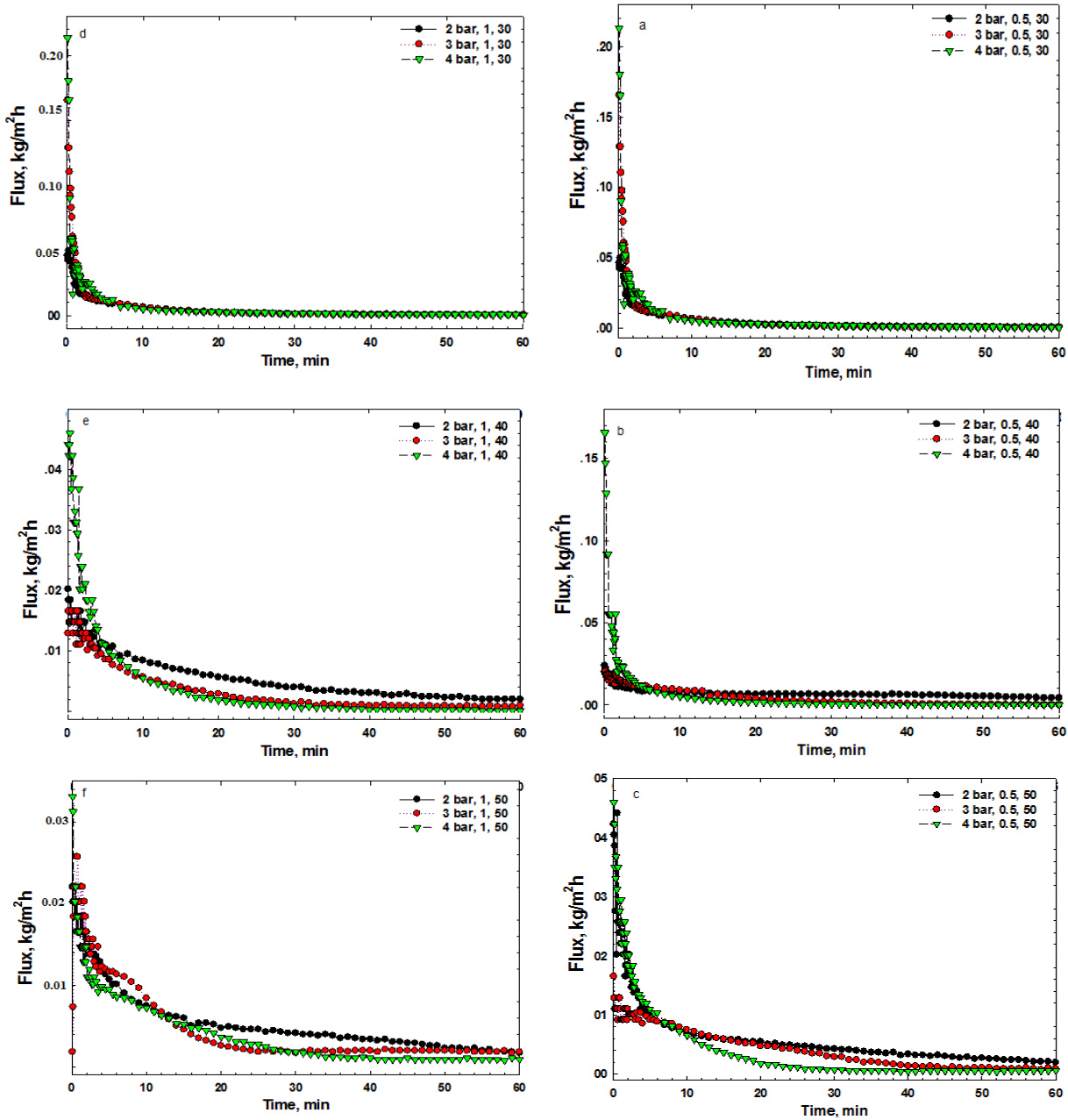


Figure 8- The effect of pressure on the neutralization process of corn oil (30:70) at a flow rate of 0.5 m/s and temperatures of 30 (a), 40 (b) and 50 °C (c) and a constant flow rate of 1 m/s and temperatures of 30 (d), 40 (e) and 50 °C (f)

شکل ۸- اثر فشار بر فرآیند خنثی‌سازی میسلای روغن ذرت (۳۰:۷۰) در سرعت ثابت ۰/۵ متر بر ثانیه و دماهای ۳۰ (a)، ۴۰ (b) و ۵۰ (c) درجه سانتیگراد و سرعت ثابت ۱ متر بر ثانیه و دماهای ۳۰ (d)، ۴۰ (e) و ۵۰ (f) درجه سانتیگراد

ال برای فرآیند غشایی میسلای روغن ذرت ۳۰٪ شامل دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد، فشار ۲ بار و سرعت جریان ۱ متر بر ثانیه می‌باشد.

– بررسی مکانیسم گرفتگی غشاء (میسلای ذرت (۳۰:۷۰

مکانیسم گرفتگی میسلای روغن ذرت حاوی ۳۰٪ هگزان

– بررسی اثر توام دما و فشار بر میزان شار تراوه در زمان ۱۵ دقیقه پس از شروع فرآیند (میسلای ذرت (۳۰:۷۰

در شکل (۹) مشاهده می‌شود که افزایش فشار منجر به کاهش شار شده است. افزایش دما نیز در تمامی فشارها منجر به افزایش شار تراوه شده است و با افزایش سرعت جریان شار تراوه افزایش داشته است. بنابراین، شرایط ایده

امکان‌سنجی صمغ‌گیری و خنثی‌سازی روغن خام ذرت با استفاده از غشای پلی‌وینیلیدین‌فلوئوراید

مرحله خنثی‌سازی در فشار ۲ بار از هر دو نوع استاندارد و تشکیل کیک بود و با افزایش فشار مکانیسم به نوع استاندارد تغییر پیدا کرد. در مرحله خنثی‌سازی محدوده گرفتگی از نوع استاندارد شروع شدند و در نهایت به کیک رسیدند.

در فرآیند صمغ‌گیری در فشارهای ۲ و ۳ و ۴ بار، در سرعت‌های ۰/۵ و ۱ متر بر ثانیه و در دماهای ۳۰ و ۴۰ و ۵۰ درجه سانتیگراد مورد ارزیابی قرار گرفت. با توجه به جدول (۳) می‌توان نتیجه گرفت که در مرحله صمغ‌گیری مکانیسم گرفتگی غالب اکثراً از نوع تشکیل کیک بود و در

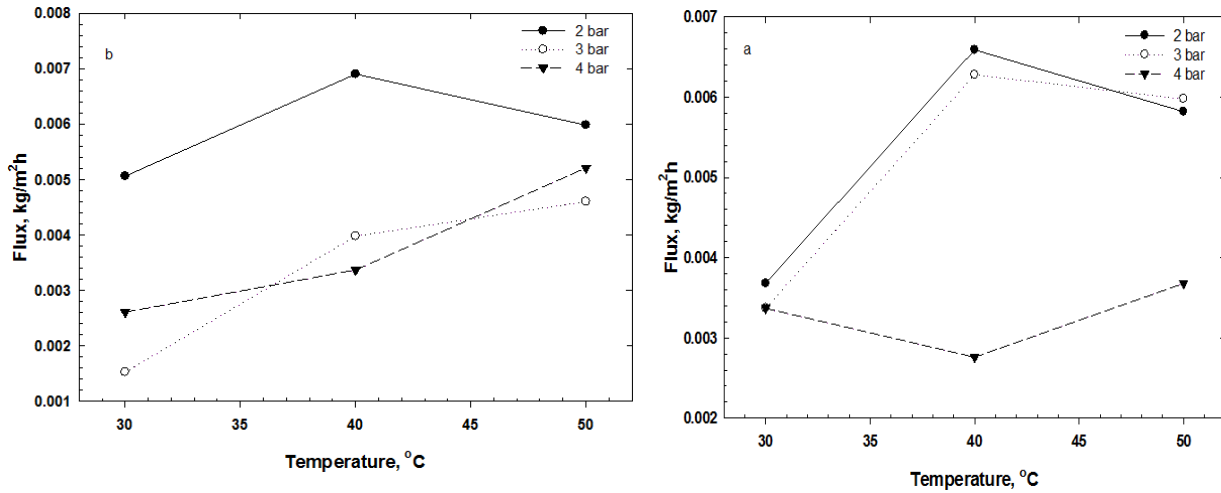


Figure 9- Investigating the effect of temperature and pressure on the amount of flux in 15 minutes after the start of the process (a = 0.5 m/s and b = 0.1 m/s)

شکل ۹- بررسی اثر توأم دما و فشار بر میزان شار تراوه در زمان ۱۵ دقیقه پس از شروع فرآیند  
( $b = ۱/۰$  m/s و  $a = ۰/۵$  m/s)

جدول ۳- مکانیسم غالب گرفتگی غشا در مراحل صمغ‌گیری و خنثی‌سازی میسلای حاوی ۷۰٪ روغن

Table 3- Predominant mechanisms of membrane fouling in degumming and neutralization steps for micella containing 70% oil

Blocking type	R			T(C <sup>0</sup> )	V(m/s)	P(bar)	Experiment type	Row
	Ln(t)/v	t/(t/v)	(t/v)/v					
Cake formation	0.8727	0.9198	<u>0.9751</u>	-	0.5	2	degumming	1
	0.8653	0.9122	0.9695	-	1			2
Standard	0.9452	<u>0.9806</u>	0.9726	-	0.5	3	degumming	3
	0.8430	0.8828	<u>0.9393</u>	-	1			4
Cake formation	0.8225	0.8398	<u>0.8881</u>	-	0.5	4	degumming	5
	0.8274	0.8473	<u>0.8994</u>	-	1			6
Standard	0.9761	<u>0.9988</u>	0.8335	30				7
Cake formation	0.8256	0.8765	<u>0.9238</u>	40	0.5	2	degumming	8
	0.9101	0.9693	<u>0.9963</u>	50				9
Standard	0.9757	<u>0.9908</u>	0.9215	30		2	degumming	10
	0.8992	<u>0.9950</u>	0.9699	40	1			11
Cake formation	0.9013	0.9859	<u>0.9980</u>	50		3	neutralization	12
	0.9925	<u>0.9993</u>	0.7492	30				13
Standard	0.9358	<u>0.9948</u>	0.7893	40	0.5	3	neutralization	14
	0.9044	<u>0.9903</u>	0.8702	50				15
Standard	0.9805	<u>0.9995</u>	0.6670	30		3	neutralization	16
	0.9454	<u>0.9994</u>	0.8591	40	1			17
Standard	0.9675	<u>0.9840</u>	0.8726	50		4	neutralization	18
	0.9907	<u>0.9980</u>	0.8144	30				19
Standard	0.9835	<u>0.9998</u>	0.6868	40	0.5	4	neutralization	20
	0.9717	<u>0.9997</u>	0.7777	50				21
Standard	0.9925	<u>0.9986</u>	0.7931	30		4	neutralization	22
	0.9772	<u>0.9999</u>	0.7387	40	1			23
Standard	0.9359	<u>0.9952</u>	0.8958	50		4	24	

می‌باشد و نشانگر کاهش ۶۳٪ اندیس پراکسید بود و مویید عملکرد مناسب غشا می‌باشد. این نتایج بیانگر آن است که در هر دو روش تصفیه شیمیایی و غشایی میزان اندیس پراکسید در بازه قابل قبولی می‌باشد.

#### فسفر و فسفاتیدها روغن ذرت

با توجه جدول (۴)، مقدار فسفر و فسفاتیدها در مورد هر دو روغن ذرت ۲۰٪ و ۳۰٪ پس از فیلتراسیون دوم و همچنین روش تصفیه شیمیایی، به یک میزان کاهش یافته است؛ به گونه ای که میزان فسفر در هر سه تیمار، mg/kg ۰/۰۳ و میزان فسفاتیدها نیز ۰/۰۰۰۰۹٪ بود که به لحاظ آماری با هم اختلاف معناداری ندارند ( $p > 0.01$ ).

#### رنگ سنجی

با توجه به جدول (۴) میزان شاخص قرمزی رنگ در روش غشایی به شکل معناداری پس از فیلتراسیون دوم کاهش یافته است؛ به گونه ای که این شاخص برای روغن ۲۰:۸۰ به میزان ۲/۸ و برای روغن ۳۰:۷۰ به ۲/۴ رسیده است؛ همچنین این شاخص پس از طی مرحله رنگبری در روش کلاسیک، به ۲/۱ رسیده که اختلاف معنی‌داری با روش غشایی ندارد ( $p < 0.01$ ) و نیز که نشان دهنده ظرفیت مناسب سیستم غشایی جهت کاهش رنگ می‌باشد. در ارتباط با شاخص زردی رنگ روغن نیز روغن خام و

نتایج پارامترهای فیزیکوشیمیایی روغن ذرت ۲۰٪ و ۳۰٪ طی تصفیه کلاسیک و تصفیه غشایی طی عبور از مرحله اول و مرحله دوم فیلتراسیون غشایی نتایج پارامترهای فیزیکوشیمیایی روغن ذرت و مقایسه روش غشایی و روش کلاسیک به شرح جدول (۴) می‌باشد.

#### اندازه گیری عدد اسیدی روغن ذرت

با توجه به نتایج موجود در جدول (۴)، مقدار عدد اسیدی در روش غشایی به شکل معناداری در فیلتراسیون دوم در هر دو روغن ذرت ۲۰٪ و ۳۰٪ نسبت به روغن خنثی شده و حتی رنگبری شده کاهش یافته است ( $p < 0.01$ ) به گونه ای که میزان عدد اسیدی برای روغن رنگبری شده به روش کلاسیک، ۰/۱٪ اما برای هر دو میسلای روغن تصفیه شده به روش غشایی ۰/۰۵٪ بود.

#### اندازه گیری اندیس پراکسید

مقایسه عدد پراکسید تراوه دو میسلای مورد مطالعه با روغن تصفیه شده به روش متداول، نشان می‌دهد اندیس پراکسید روغن حاصل از تصفیه غشایی بیشتر از روغن تصفیه شده به روش متداول است. به گونه ای که میزان اندیس پراکسید در روش تصفیه متداول به صفر رسیده است؛ اما در روش غشایی به ۱/۱۱ meq/kg رسیده که البته در محدوده قابل قبول (یعنی کمتر از ۱۰ meq/kg)

جدول ۴- نتایج پارامترهای فیزیکوشیمیایی روغن ذرت ۲۰٪ و ۳۰٪ طی تصفیه کلاسیک و عبور مرحله اول و دوم فیلتراسیون غشایی

Table 4- The results of the physicochemical parameters of corn oil with 20% and 30% hexane during classical refining and passing the first and second stages of membrane filtration

Oil type	Refining phase	Acid value (mgKOH/g)	peroxide (meq/kg)	phosphorus (mg/kg)	phosphatide (%)	Redness index (R)	Yellowness index (Y)
Chemical method (classical)	Crude oil	4.5 <sup>a</sup>	3.08 <sup>a</sup>	230 <sup>c</sup>	0.69 <sup>c</sup>	5.4 <sup>a</sup>	70 <sup>a</sup>
	Degumming	4.8 <sup>a</sup>	3 <sup>a</sup>	265 <sup>b</sup>	0.79 <sup>b</sup>	5.5 <sup>a</sup>	70 <sup>a</sup>
	Neutralization	0.08 <sup>c</sup>	2.7 <sup>b</sup>	0.03 <sup>d</sup>	0.00009 <sup>d</sup>	3.9 <sup>b</sup>	70 <sup>a</sup>
	Bleaching	0.1 <sup>c</sup>	0 <sup>f</sup>	0.03 <sup>d</sup>	0.00009 <sup>d</sup>	2.1 <sup>c</sup>	57 <sup>c</sup>
Corn 20%	Filteration1	3.4 <sup>b</sup>	1.66 <sup>c</sup>	297 <sup>a</sup>	0.89 <sup>a</sup>	4.2 <sup>b</sup>	65 <sup>b</sup>
	Filteration2	0.05 <sup>d</sup>	1.11 <sup>cd</sup>	0.03 <sup>d</sup>	0.00009 <sup>d</sup>	2.8 <sup>c</sup>	60 <sup>c</sup>
Corn 30%	Filteration1	3.45 <sup>b</sup>	1.59 <sup>c</sup>	296 <sup>a</sup>	0.89 <sup>a</sup>	4.2 <sup>b</sup>	65 <sup>b</sup>
	Filteration2	0.05 <sup>d</sup>	1.11 <sup>cd</sup>	0.03 <sup>d</sup>	0.00009 <sup>d</sup>	2.4 <sup>c</sup>	60 <sup>c</sup>

میانگین ± انحراف معیار استاندارد گزارش شده است. حروف لاتین غیر مشابه نشان دهنده معناداری در سطح احتمال کوچک‌تر از ۱٪ می‌باشد ( $P < 0.01$ ).

The mean ± standard deviation is reported. Non-similar Latin letters indicate significance at a probability level smaller than 1% ( $P < 0.01$ ).

امکان‌سنجی صمغ‌گیری و خنثی‌سازی روغن خام ذرت با استفاده از غشای پلی‌وینیلیدین فلوراید

همچنین روغن‌های عبور کرده از مرحله صمغ‌گیری و خنثی‌سازی بالاترین میزان رنگ زرد را داشته‌اند. کمترین میزان رنگ زرد در روغنی است که پس از مرحله بی‌رنگ کردن بدست آمده است اما اختلاف معناداری در زمینه این شاخص بین این روغن و روغن‌های ذرت ۲۰٪ و ۳۰٪ که از مرحله فیلتراسیون دوم عبور کرده‌اند وجود ندارد ( $p > 0.01$ ). یافته‌های مذکور، منطبق با استاندارد ملی ایران به شماره ۵۱۱۰ با عنوان "اندازه‌گیری رنگ در روغن‌ها و چربی‌های خوراکی" می‌باشد؛ به گونه‌ای که مطابق استاندارد مذکور، بیشینه رنگ زرد و قرمز، به ترتیب نباید از اعداد ۷۰ و ۹ تجاوز کند (INSO, 1999).

### بحث

#### - تأثیر فشار و سرعت جریان بر فرآیند صمغ‌گیری

همانگونه که در بخش نتایج نیز ذکر گردید، پس از گذشت مدن زمان ۱۵ دقیقه، شار تراوه به حالت پایا رسیده و با گذشت زمان تغییر نمی‌کند که این یافته، همسو با نتایج Salehi و همکاران (۲۰۱۰)، Rafe و همکاران (۲۰۱۲) و Subramanian و همکاران (۲۰۰۱) می‌باشد؛ زمان لازم برای رسیدن به این حالت پایا به خصوصیات خوراک، نوع غشاء و شرایط حاکم بر عملیات (دما، فشار و سرعت جریان) بستگی دارد. علت رسیدن به شرایط پایا احتمالاً به تعادل رسیدن ضریب نفوذ برگشتی و سرعت انتقال همرفتی مواد به سطح غشاء با یکدیگر است (Subramanian et al., 2001; Rafe et al, 2012).

همچنین مطابق نتایج، برای میسلای ذرت ۲۰:۸۰، با افزایش فشار و سرعت جریان خوراک، شار تراوه نیز افزایش یافت و Akdemir و Ozer (۲۰۰۸) و García و همکاران (۲۰۰۶) نیز در پژوهش‌های خود چنین نتایجی را گزارش کردند. علت این امر را می‌توان به افزایش نیروی محرکه<sup>۱</sup> جریان همرفتی به سطح غشاء مرتبط دانست که مطابق با قانون داری می‌باشد. به عبارتی، افزایش فشار در محدوده معینی منجر به افزایش شار تراوه می‌شود و در فشارهای بالاتر، شار تراوه تحت کنترل فرآیند انتقال جرم است. فشاری که در آن شار تراوه به حد ثابت می‌رسد را می‌توان فشار بهینه تلقی نمود. در این فشار، شار تراوه

به بیشترین حد خود می‌رسد و تمایل اندکی به تشکیل لایه کیکی در سطح غشاء دارد (Akdemir and Ozer, 2008; Tres et al., 2009; García et al., 2008). اما در میسلای ذرت ۳۰:۷۰، مشخص گردید که با افزایش فشار، مقدار شار تراوه بر خلاف میسلای ۲۰:۸۰، در سرعت جریان پایین‌تر، بیشتر بود که منطبق با یافته‌های (2002) Alicieo بود اما با نتایج Tress و همکاران (۲۰۰۹) مغایرت داشت. احتمالاً دلیل این امر را می‌توان به ویسکوزیته کمتر میسلا و همچنین گرفتگی کمتر غشا (ناشی از مقدار روغن کمتر و مقدار بیشتر هگزان) نسبت داد که سبب می‌گردد در سرعت جریان پایین‌تر، حجم شار تراوه نیز افزایش یابد (Alicieo et al., 2002).

#### - تأثیر فشار، دما و سرعت جریان، بر فرآیند خنثی‌سازی

نتایج نشان داد که با افزایش دما مقدار شار تراوه افزایش می‌یابد که ناشی از کاهش ویسکوزیته میسلا و روان تر شدن آن می‌باشد؛ همچنین مشخص گردید که افزایش نرخ جریان در فشار کم نیز باعث افزایش شار تراوه می‌شود که این نتایج با یافته‌های Wibisonoa و همکاران (۲۰۱۹) همسویی داشت. به طور کلی می‌توان نتیجه گرفت که افزایش دما در حالت کلی اثر قابل توجهی بر روی افزایش شار تراوه داشته است ولی با توجه به شکل (۴) می‌توان به این نتیجه رسید که دمای ۴۰ درجه سانتیگراد نسبت به دماهای دیگر شار تراوه بیشتری را به همراه داشت. صرفنظر از دمای مورد استفاده، مشخص گردید که با افزایش فشار، شار تراوه در هر دو میسلای ۲۰:۸۰ و ۳۰:۷۰ کاهش یافت که این نتایج با یافته‌های Salehi و همکاران (۲۰۰۷) و Rafe و همکاران (۲۰۱۲) همسویی داشت. در توضیح این پدیده، Rafe و همکاران (۲۰۱۲) گزارش کردند که با افزایش دما از ۳۰ تا ۴۰ درجه سانتی‌گراد، مقدار شار تراوه افزایش یافته اما با رسیدن به دمای ۵۰ درجه سانتیگراد، این مقدار کاهش یافته است. همچنین آن‌ها گزارش نمودند که با افزایش زمان و فشار نیز شار تراوه کاهش یافت که دلیل احتمالی آن را به دام افتادن بیشتر اسیدهای چرب در میسل‌های فسفولیپیدی

<sup>1</sup> Driving force



ذکر کردند. همچنین Kumar و Roy (۲۰۰۸) نیز در این زمینه گزارش نمودند که عموماً پارامترهای عملیاتی نقش بسزایی را در کاهش شار تراوه ایفا می‌کنند، به طور خاص، افزایش در فشار عملیاتی باعث تشکیل لایه کیک با دانسیته بالاتر روی سطح غشا می‌گردد که در نهایت منجر به گرفتگی کامل حفرات شده و حجم شار تراوه کاهش می‌یابد.

#### – بررسی مکانیسم گرفتگی غشا

عامل اصلی محدود کننده به کارگیری فرآیندهای غشایی تحت فشار، گرفتگی است که به دلیل تجمع، رسوب و جذب ذرات کوچک روی سطح غشاء و رسوب مواد محلول ریزتر در میان منافذ غشاء است (Guo, 2012 and Ngo). در هر دو میسلای مورد بررسی، در مرحله صمغ گیری، گرفتگی عمدتاً از نوع تشکیل کیک بود که مهم ترین دلیل آن برهمکنش میان ترکیبات قطبی با میسل‌های فسفولیپیدی می‌باشد که به منجر به افزایش سایز ناخالصی‌ها شده که خود منجر به انسداد دهانه منافذ غشا شده (Niazmand et al., 2013) و با گذشت زمان، یک لایه کیک در سطح غشا تشکیل می‌دهد و حتی منجر به گرادیان منفی در سطح غشا می‌گردد؛ شایان ذکر است که این امر سبب می‌گردد علاوه بر مقاومت ذاتی غشا، مقاومت مربوط به لایه کیک نیز بر کاهش شار تراوه اثر مضاعف گذارد و شار تراوه را به صفر برساند (Amiri, Rigi and Kazemi Moghadam, 2017).

در مرحله خنثی سازی نیز، در میسلای ۲۰:۸۰ فشارهای پایین، گرفتگی از نوع استاندارد بود اما در فشار، شدت جریان و دمای بالا، گرفتگی به سمت تشکیل کیک رفت که این نتایج با یافته‌های Rashidian و همکاران (۲۰۲۳) مطابقت دارد؛ علت این امر را می‌توان به تشکیل مقادیر بالای ترکیبات صابونی در سطح غشاء و گرفتگی شدید غشا نسبت داد (Hafidi, 2005)؛ اما در میسلای ۳۰:۷۰، گرفتگی در مرحله خنثی سازی، کاملاً از نوع استاندارد بود که احتمالاً به دلیل نسبت بالاتر حلال به روغن می‌باشد که سبب کاهش ویسکوزیته و عبور راحت تر صابون از سطح منافذ غشا و گیر افتادن آن در لایه داخلی غشا و تشکیل گرفتگی از نوع استاندارد گردید.

#### – مقایسه پارامترهای فیزیکوشیمیایی روغن ذرت تصفیه شده با نسبت هگزان: روغن ۲۰:۸۰ و ۳۰:۷۰ با روغن تصفیه شده به روش کلاسیک

یکی از پارامترهای مهم در فرآیند تصفیه روغن‌های خوراکی، مقدار % اسیدهای چرب آزاد آن می‌باشد؛ به گونه‌ای که هر چه % اسیدهای چرب بیشتر باشد افت روغن در طی فرآیند بیشتر می‌گردد؛ لذا حتماً باید از روغن حذف شوند (Rafe et al., 2012). بیشترین میزان عدد اسیدی نیز در روغن خام ذرت مشاهده شده است؛ زیرا در روغن‌های خام، هیدرولیز تری گلیسریدها، موجب تشکیل اسیدهای چرب آزاد در روغن می‌شود و این به نوبه خود سبب تسریع هیدرولیز تری گلیسریدهای دیگر خواهد شد و در نتیجه عدد اسیدی افزایش می‌یابد (Rafe et al., 2007). مطابق نتایج، روش تصفیه غشایی، نسبت به روش تصفیه کلاسیک، کارایی بیشتری در زمینه کاهش عدد اسیدی داشت؛ این نتایج، با یافته‌های Rashidian و همکاران (۲۰۲۳) مطابقت داشت؛ آن‌ها گزارش دادند که تصفیه روغن ذرت به کمک غشای سرمایی، در مقایسه با روش سنتی، اسیدهای چرب آزاد را تا % ۹۹ کاهش داد. این موضوع دلالت بر آن دارد که فیلتراسیون غشایی قابلیت اجرایی لازم جهت کاهش میزان اسیدهای چرب آزاد را داشته است؛ در توضیح چرایی این موضوع، باید عنوان نمود که عمده اسید چرب تشکیل دهنده روغن ذرت، اسید پالمیتیک، اسید اولئیک و اسید لینولئیک می‌باشد که روی هم بیش از % ۸۰ ترکیب اسید چرب‌های این روغن را تشکیل می‌دهند (Dupont et al., 1990) و به ترتیب دارای وزن مولکولی ۰/۲۵۴، ۰/۲۸۲ و ۰/۲۸۰ کیلودالتون می‌باشند (Hynes, 2016) و از آن جایی که غشای PVDF با اندازه منافذ ۰/۲۲ میکرومتر، مناسب برای جداسازی اجزای با وزن مولکولی کمتر از ۲۰ کیلودالتون می‌باشد (Liu et al., 2023)، به خوبی قادر است از عبور این اسیدهای چرب به همراه تراوه جلوگیری کرده و سبب کاهش عدد اسیدی روغن می‌گردد. همچنین مشخص گردید که در هر دو نوع میسلای روغن ذرت حاوی ۲۰% و ۳۰% هگزان در مرحله فیلتراسیون اول، مقدار عدد اسیدی نسبت به روغن خام کاهش یافته است اما همچنان اندکی بالاتر از عدد اسیدی مرحله دوم فیلتراسیون غشایی می‌باشد

امکان‌سنجی صمغ‌گیری و خنثی‌سازی روغن خام ذرت با استفاده از غشای پلی وینیلیدین فلوراید

که می‌تواند به دلیل شرایط اسیدی ایجاد شده بوسیله فسفریک اسید اضافه شده در این مرحله باشد.

نتایج مربوط به اندیس پراکسید نیز آشکار ساخت که روش غشایی توانایی قابل قبولی در کاهش اندیس مربوطه داشته است اما کمترین میزان اندیس پراکسید مربوط به روغن تصفیه شده در روش شیمیایی پس از بیرنگ کردن روغن است که صفر شده است و دلیل آن هم کاهش میزان ترکیبات اکسایش یافته به همراه رنگ در مرحله رنگبری است. از سوی دیگر، حذف آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی مانند ترکیبات فنلی، و مجاورت با هوا طی اولترافیلتراسیون ممکن است از جمله عوامل بالاتر بودن عدد پراکسید در فیلتراسیون غشایی محسوب شوند (Niazmand et al., 2013).

نتایج مربوط به فرآیند صمغ‌گیری نشان داد، در روغن صمغ‌گیری شده با روش تصفیه کلاسیک، میزان فسفر، نسبت به روغن خام بیشتر می‌باشد؛ Hafidi و همکاران (۲۰۰۵) در این زمینه گزارش نمودند که استفاده از پیش تیمار اسید فسفریک، منجر به نفوذ نمک‌های اسید فسفریک در تراوه شده و محتوای فسفر میسلا را افزایش می‌دهد. اما در مرحله خنثی‌سازی، فسفولیپیدها؛ ضمن برهمکنش با صابون از میسلا خارج شده و این امر منجر به کاهش بیش از ۹۹٪ فسفر در روغن خنثی شده گردید. همچنین نتایج نشان داد که محتوای فسفر تراوه در مرحله صمغ‌گیری (فیلتراسیون اول) نیز نسبت به محتوای فسفر روغن خام بیشتر می‌باشد. این نتایج با یافته‌های Wibisonoa و همکاران (۲۰۱۹) مطابق داشت؛ آن‌ها گزارش نمودند که استفاده از غشای سرامیکی، قادر است میزان فسفولیپیدها در روغن ذرت را تا ۹۲٪ کاهش دهد؛ همچنین Abdallah و همکاران (۲۰۱۹) نیز گزارش کردند که کاربرد غشای پلی‌اکریلونیتریل<sup>۱</sup> قادر است تا ۹۵٪ فسفولیپیدها را از روغن کلزا حذف نماید که همسو با نتایج پژوهش حاضر می‌باشد. در توضیح این پدیده می‌توان گفت، افزودن اسید فسفریک به روغن خام در طی فرآیند صمغ‌گیری، سبب هیدراته شدن فسفولیپیدها شده و این به نوبه خود زمینه آزادسازی فسفولیپیدهای غیر قابل هیدراته<sup>۲</sup> را فراهم می‌نماید. چنین فرآیندی سبب برهمکنش فیزیکی بین این دو نوع فسفولیپید و تشکیل میسل‌های

فسفولیپیدی می‌گردد. به عبارت دیگر، فسفولیپیدهای قابل هیدراتاسیون، انواع غیر قابل هیدراتاسیون را محصور کرده (Subramanian et al., 2001) و سبب پراکنده شدن حداکثری فسفر در میسلا می‌گردد که ممکن است در مرحله فیلتراسیون اول، به دلیل اندازه مولکولی پایین به میزان لازم کاهش پیدا نکند و به همراه تراوه از فیلتر عبور نماید که این امر می‌تواند سبب افزایش محتوای فسفر تراوه پس از فیلتراسیون اول گردد؛ اما در مرحله بعد، افزودن محلول آبی هیدروکسید سدیم، علاوه بر کاهش ویسکوزیته (Hafidi et al., 2005)، که عبور میسلا از غشا را تسهیل و احتمال گرفتگی را کمتر می‌کند، منجر به تشکیل صابون می‌گردد که این امر خود سبب اتصال میان صابون و فسفولیپیدها شده و از این طریق با بزرگ تر کردن ساختار میسل‌های فسفولیپید (متصل به صابون)، کمک بیشتری به عدم عبور آن از منافذ غشا نموده و در نتیجه محتوای فسفر پس از فیلتراسیون دوم، به میزان روش تصفیه کلاسیک کاهش یافت؛ از این رو مشخص گردید که استفاده از فناوری غشایی با صرف انرژی و هزینه پایین تر قابلیت مناسبی در زمینه کاهش صمغ‌ها دارد.

نتایج مربوط به کاهش رنگ روغن نیز نشان داد، روغن ذرت خام به دلیل داشتن کاروتنوئیدها، دارای رنگ قرمز تیره مایل به زرد می‌باشد و معمولاً به یک روغن با رنگ روشن فراوری می‌شود (Sedaghat Borujeni et al., 2021). لذا در ارتباط با شاخص‌های رنگ سنجی روغن‌ها با دستگاه لایویناند، دو شاخص زردی و قرمزی از اهمیت بالایی برخوردارند که در این میان قرمزی نسبت به زردی مهمتر است. کمترین میزان شاخص قرمزی رنگ، مربوط به روغن رنگبری شده در تصفیه کلاسیک است چرا که هدف این مرحله، جداسازی رنگدانه‌ها از میسلا می‌باشد. اما لازم است خاطر نشان گردد که روغن‌های تصفیه شده در روش غشایی نیز از نظر شاخص قرمزی رنگ به روغن رنگبری شده به روش شیمیایی نزدیک هستند که نشان از ظرفیت قابل قبول رنگبری در سیستم‌های غشایی دارد؛ به گونه ای که به لحاظ آماری، از نظر شاخص قرمزی، بین روغن رنگبری شده با روش شیمیایی و روغن حاصل از فیلتراسیون مرحله دوم اختلاف معناداری وجود ندارد (  $p < 0.01$ ). در رابطه با رنگ زرد نیز مشخص گردید که روش

<sup>1</sup> Polyacrylonitrile

<sup>2</sup> Nonhydratable

شرایط بهینه عملکرد غشا، دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد، فشار ۲ بار و سرعت جریان ۱ متر بر ثانیه بود. همچنین نتایج آزمون‌های فیزیکی‌وشیمیایی نیز آشکار ساخت که در مورد عدد اسیدی، تفاوت معنی داری میان دو روش وجود داشت و روش تصفیه غشایی در کاهش عدد اسیدی، عملکرد بهتری نسبت به روش کلاسیک داشت؛ اما در کاهش اندیس پراکسید، روش کلاسیک، به‌طور معنی‌داری عملکرد بهتری از خود به نمایش گذاشت؛ در فرآیند صمغ‌گیری نیز تفاوت معنی‌داری میان دو روش وجود نداشت و میزان باقیمانده فسفر و فسفاتید در هر دو روش به یک اندازه بود و در نهایت این که نتایج آزمون رنگ سنجی نیز نشان داد که تفاوت معنی‌داری میان شاخص زردی و قرمزی در دو روش وجود نداشت اما روش کلاسیک، نسبت به روش غشایی، اندکی عملکرد بهتری در کاهش شاخص‌های مذکور داشت. لذا با همه این تفاسیر، می‌توان نتیجه گرفت که با استفاده از فرآیندهای غشایی در صنایع تصفیه روغن، می‌توان به واسطه استفاده از دماهای پایین‌تر، حذف خاک رنگر و در نتیجه، مصرف کمتر انرژی (نسبت به فرآیندهای نصفیه کلاسیک)، به نتایج مطلوب دست یافت.

### منابع

Abdellah, M. H., Liu, L., Scholes, C. A., Freeman, B. D. & Kentish, S. E. (2019). Organic solvent nanofiltration of binary vegetable oil/terpene mixtures: Experiments and modelling. *Journal of Membrane Science*, 573, 694–703. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.12.026>.

Aghaei, A., Mirsaedghazi, H. & Ramezan, Y. (2017). Simulation of the Effect of Centrifugation on Membrane Efficiency by Using Computational Fluid Dynamics During the Clarification of Pomegranate Juice. *Nutrition and Food Sciences Research*, 4 (4), 25-30. <http://dx.doi.org/10.29252/nfsr.4.4.4>. [In Persian].

Akdemir, E. O. & Ozer, A. (2008). Application of a statistical technique for olive oil mill wastewater treatment using ultrafiltration process. *Separation and Purification Technology*, 62, 222-227. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.01.006>.

Alicieo, T.V.R., Mendes, E.S., Pereira, N.C. & Lima, O.C.M. (2002). Membrane ultrafiltration of crude soybean oil.

فیلتراسیون غشایی، توانایی کمتری در کاهش این رنگدانه داشت و روش کلاسیک کارایی و عملکرد بهتری از خود به نمایش گذاشت؛ اما همچنان به لحاظ آماری، تفاوت معنی‌داری میان شاخص زردی روغن رنگبری شده با روش شیمیایی و روغن حاصل از فیلتراسیون مرحله دوم وجود نداشت ( $p < 0.01$ ). مهم‌ترین دلیل کمتر بودن شاخص رنگ زرد و قرمز، در روغن تصفیه شده به روش کلاسیک نسبت به روش فیلتراسیون غشایی، حذف بخشی از آن توسط فرآیند خنثی‌سازی می‌باشد که به فرآیند رنگبری توسط خاک رنگبر کمک بیشتری نموده و سبب کاهش بیشتر رنگ زرد و قرمز در روغن تصفیه شده به روش کلاسیک داشت (Patel *et al.*, 2016)؛ اما با این وجود، نتایج نشان داد که فرآیند غشایی قادر است میزان هر دو رنگ قرمز و زرد را تا حدود پایین‌تر از مقدار تعریف شده در استاندارد و حدود قابل قبول، کاهش دهد که این به معنای عملکرد مناسب و کارایی بالای فرآیند غشایی در زمینه رنگبری روغن ذرت می‌باشد؛ Subramanian و همکاران (۲۰۰۱) در توضیح این پدیده عنوان نمودند که عدم عبور ترکیبات رنگی به همراه تراوه، به دلیل به دام افتادن آن‌ها در میسل‌های فسفولیپیدی موجود در روغن خام می‌باشد که این امر مانع از عبور این ترکیبات رنگی به همراه تراوه شده و در نتیجه محتوای رنگ تراوه کاهش می‌یابد. این نتایج با یافته‌های Rafe و همکاران (۲۰۱۲) مطابقت داشت اما همسو با یافته‌های Subramanian و همکاران (۲۰۰۱) نبود؛ آن‌ها گزارش کردند که علیرغم وجود تفاوت در اندازه‌های مولکولی بین تری‌آسیل گلیسرول‌ها، کاروتنوئیدها و کلروفیل II، فرآیند فیلتراسیون غشایی، چندان کارایی لازم برای جداسازی رنگدانه‌ها را ندارد.

### نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، به بررسی و مقایسه کارایی دو روش "فیلتراسیون غشایی (به کمک غشای PVDF)" و "تصفیه کلاسیک" در صمغ‌گیری، خنثی‌سازی و رنگبری روغن خام ذرت پرداخته شد و شرایط بهینه عملکرد غشا (دما، فشار و نرخ جریان) از منظر "حداکثر شار تراوه" مشخص گردید؛ نتایج نشان داد که برای میسلای ۲۰:۸۰، شرایط بهینه عملکرد غشا، دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد، فشار ۳ بار و سرعت جریان ۰/۵ متر بر ثانیه و برای میسلای ۳۰:۷۰ نیز

- Desalination, 148 (1-3), 99-102. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00660-4](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00660-4).
- Almeida, R.L., Ravagnani, M. & Modenes, A.N. (2010). Soybean oil extraction in belt extractors with miscella recirculation, *Chem. Eng. Process. Process Intensif*, 49, 996–1005. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2010.07.002>.
- Anon. (1999). Measurement of the color of vegetable and animal oils. Method of test. Iran national standard, No. 5110, 1<sup>st</sup> ed.
- Anon. (2009). Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemist's Society, fifth ed. AOCS Press, Illinois.
- Anon. (2021). Vegetable and animal oils and fats - measurement of acid number and acidity. Method of test, Iran national standard, No. 4178, 2<sup>nd</sup> ed.
- Anon. (2017). Vegetable and animal oils and fats - measurement of peroxide amount by iodometric method - determination of end point by visual method. Method of test. Iran national standard, No. 4179, 2<sup>nd</sup> ed.
- Amiri-Rigi, Z. & Kazemimoghaddam, M. (2017). Modeling of membrane fouling in ultrafiltration of skim milk. *Journal of Food and Science*, 72(14), 231-241. [in Persian]
- Azmi, A.R., Gog, P., Ismail, A.F., Lau, W.J., Othman, N.H. Noor, A.M. & Yusoff, M.S.A. (2015). Deacidification of crude palm oil using PVA-crosslinked PVDF membrane, *Journal of Food Engineering*, 166, 165-173. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2015.06.001>
- Basso, R. C., Gonçalves, L. A. G., Grimaldi, R. & Viotto, L. A. (2009). Degumming and production of soy lecithin, and the cleaning of a ceramic membrane used in the ultrafiltration and diafiltration of crude soybean oil. *Journal of Membrane Science*, 330, 127-134. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.12.052>.
- de Souza., Pereira, M., Cunha Petrus, J.C., Guaraldo Goncalves, L.A. & Viotto, L.A. (2008). Degumming of corn oil/hexane miscella using a ceramic membrane. *Journal of Food Engineering*, 86, 557–564. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2007.11.006>
- Drobny, J.G., (2009). *Technology of Fluoropolymers*, 2nd Edition, CR Press
- Doshi, K., Trivedi, Y., Ray, PP. & Singh, S. (2019). Degumming of crude vegetable oil by membrane separation: probing structure-performance and stability of PVDF membranes, *Separation Science and Technology*, 54, 360–369. <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1488867>
- Dupont J., White, P.J., Carpenter, M.P., Schaefer, E.J., Meydani, S.N., Elson, C.E., Woods, M. & Gorbach, S.L. (1990). Food uses and health effects of corn oil. *J Am Coll Nutr*. 9(5):438-70. <https://doi.org/10.1080/07315724.1990.10720403>. PMID: 2258533.
- García, A., Álvarez, S., Riera, F., Álvarez, R. & Coca, J. (2006). Sunflower oil miscella degumming with polyethersulfone membranes: effect of process conditions and MWCO on fluxes and rejections. *Journal of Food Engineering*, 74, 516–522. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.03.038>.
- Ghosh, M. (2007). Review on Recent Trends in Rice Bran Oil Processing. *Journal of American Oil Chemist Society*, 84, 315-324. <https://doi.org/10.1007/s11746-007-1047-3>
- Guo, W., Ngo, H. H. & Li, J. (2012). "A mini-review on membrane fouling", *Bioresource Technology*, 122, 27– 34. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.04.089>
- Hafidi, A., Pioch, D. & Ajana, H. (2005). Membrane-based simultaneous degumming and deacidification of vegetable oils. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 6, 203-212. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2004.12.001>.
- Haynes, W.M. (2016). *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (97th ed.). Boca Raton: CRC Press. pp. 3–338. ISBN 978-1-4987-5429-3.
- Kang, G. & Cao, Y. (2014). Application and modification of poly (vinylidene fluoride) (PVDF) membranes – A review. *Journal of Membrane Science*, 463, 145-165. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.03.055>
- Khansanami., M., Esfandiar., A. & Ghanbari, H.R. (2021). Studying absorbption of Cathionic pigments through PVDF nano-composite membrain- Griffin Oxide sheets. *Journal of Iran physics research*, 21(2), 283-291. <https://doi.org/10.47176/ijpr.21.2.61070> [in Persian]
- Kumar, S.M. & Roy, S. (2008). Recovery of water from sewage effluents using alumina ceramic microfiltration membranes. *Separation Science and Technology*, 43(5), 1034-1064. <https://doi.org/10.1080/01496390801910187>
- Kong, W., Baeyens, J., Qin, P., Zhang, H. & Tan, T. (2018). Towards an energy-friendly and cleaner solvent-extraction of vegetable oil.

Journal of Environmental Management, 217, 196–206.

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.03.061>.

Li, X., Cai, W., Wang, T., Wu, Z., Wang, J., He, X. & Li, J. (2017). AF2400/PTFE composite membrane for hexane recovery during vegetable oil production. *Separation and Purification Technology*, 181, 223–229. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.02.051>.

Liu, D., Wu, H., Cui, S. & Zhao, Q. (2023). Comprehensive Optimization of Western Blotting. *Gels*, 9(8), 652. <https://doi.org/10.3390/gels9080652>.

Manjula, S. & Subramanian, R. (2006). Membrane technology in degumming, dewaxing, deacidifying, and decolorising edible oils. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 46, 569–592. <https://doi.org/10.1080/10408390500357746>.

Niazmand, R., Farhoosh, R. & Razavi, S.M.A. (2011). Micelle-enhanced Ultrafiltration of chemical pretreated crude canola oil miscella. *Journal of Food Engineering*, 2, 1-16. <https://doi.org/10.1515/1556-3758.2680>. [In Persian]

Niazmand, R., Farhoosh, R., Razavi, S.M.A. & Mousavi, S.M. (2013). Investigation of Effect Membrane Refining Process On Oxidative Indexes of Canola Oil. *Iranian Journal of Food Science and Technology*, 10(40), 81-91. <http://fsct.modares.ac.ir/article-7-9678-en.html> [in Persian]

Patel, V. R., Dumancas, G. G., Kasi, Viswanath L. C., Maples, R. & Subong, B. J. (2016). Castor oil: properties, uses, and optimization of processing parameters in commercial production. *Lipid Insights*, 9, 1–12. <https://doi.org/10.4137/LPI.S40233>.

Rafe, A., Razavi, S. M. A. & Khodaparast, M. H. (2012). Refining of crude canola oil using PSA ultrafiltration membrane. *International Journal of Food Engineering*, 8(2), <https://doi.org/10.1515/1556-3758.1931>. [In Persian].

Rafe, A., Razavi, S. M. A. & Khodaparast, M. H. (2007). Feasibility of UF method for degumming, bleaching, and refining crude canola oil. *Proceedings of the second scientific-applied seminar of Iranian vegetable oil industry*, 383-394. [In Persian].

Rangaswamy, S., Kumar, G. S. & Kuppasamy, C. (2021). Membrane technology for vegetable oil processing—Current status

and future prospects. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 20(5), 5015-5042. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12825>.

Maryam Rashidian, M., Gharachorloo, M., Bahmaei, M., Ghavami, M. & Mirsaedghazi, H. (2023). Effects of Solvent Concentration on Refining (Degumming, Dewaxing, and Deacidification) of Canola Oil Using Membrane Filtration. *Iranian journal of chemistry and chemical engineering*, 42(4), 126, 1257-1272. <https://doi.org/10.30492/IJCCE.2022.546920.5123>. [in Persian]

Ribeiro, A. P. B., Bei, N., Gonçalves, L. A. G., Petrus, J. C. C. & Viotto, L. A. (2008). The optimization of soybean oil degumming on a pilot plant scale using ceramic membrane. *Journal of Food Engineering*, 87, 514- 521. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2008.01.003>.

Salehi, F. & Razavi, M. (2010). Solvent recovery from rapeseed oil-hexane miscella using nanofiltration membrane process: *Electronical Journal of Food Processing and Preservation*, 2(4), 107-121. <https://doi.org/20.1001.1.24233544.1389.2.4.7.0> [In Persian].

Sedaghat Borujeni, L., Nghshbandi, B. & Habibi Najafi, B. (2021). Optimizing the simultaneous effect of change in bleaching parameters on oxidative stability, bleaching efficiency and bioactive compounds of corn oil using response surface methodology. *Journal of Food Science and Technology (Iran)*, 130 (19), 245-257. <https://doi.org/10.22034/FSCT.19.130.245> [In Persian].

Srikanth, S., Reddema, K.H., Riyaz, S.k., Siva Reddy, G., Chakradhar, C.H. & Vishnu, P. (2023). Removal of Fluorides Using a Low-Cost Adsorbent. *International Journal of Innovative Research in Engineering & Management (IJIREM)*, 10(1), 126-133. <https://doi.org/10.55524/ijirem.2023.10.1.23>.

Subramanian, R., Raghavarao, K. S. M. S., Nabetani, H., Nakajima, M., Kimura, T. & Maekawa, T. (2001). Differential permeation of oil constituents in nonporous denser polymeric membranes. *Journal of Membrane Science*, 187, 57–69. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00673-6](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00673-6).

Tress, M. V., Mohr, S., Corazza, M. L., Luccio, M. D. & Oliveira, J. V. (2009). Separation of n-butane from soybean oil mixtures using membrane processes. *Journal of*

Membrane Science, 333, 141-146.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.02.008>.

Vaisali, C., Charanyaa, S., Belur, P. D. & Regupathi, I. (2015). Refining of edible oils: a critical appraisal of current and potential technologies. International Journal of Food Science & Technology, 50, 13-23.  
<https://doi.org/10.1111/ijfs.12657>.

Wibisonoa, Y., Nugrohoa, W.A. & Chung, T.W. (2014). Dry degumming of corn-oil for biodiesel using a tubular ceramic membrane. International Conference and Workshop on Chemical Engineering UNPAR 2013, ICCE UNPAR, Procedia Chemistry, 9, 210 – 219.  
<https://doi.org/10.1016/j.proche.2014.05.025>

# Feasibility of Degumming and Neutralization of Crude Corn Oil using Polyvinylidene Fluoride Membrane

M. Rashidian <sup>a</sup>, M. Gharachorloo <sup>b\*</sup>, M. Bahmaei <sup>c</sup>, M. Ghavami <sup>b</sup>, H. Mirsaeid Ghazi <sup>d</sup>

<sup>a</sup> PhD Student of the Department of Food Science and Technology, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

<sup>b</sup> Professor of the Department of Food Science and Technology, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

<sup>c</sup> Associate Professor of the Department of Chemistry, Tehran North Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

<sup>d</sup> Associate Professor of the Department of Food Technology, College of Abouraihan, University of Tehran, Tehran, Iran.

Received: 15 April 2024

Accepted: 30 August 2024

## Abstract

**Introduction:** Conventional methods for extracting oil from oil seeds all over the world lead to high energy consumption, solvent recovery, high consumption of water and chemicals, etc., which in addition to reducing the quality of the extracted oil, also increases the cost of the process. Therefore, current research, has evaluated the efficiency of the microfiltration system made of polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane in degumming and neutralization of crude corn oil.

**Materials and Methods:** Crude corn oil miscellas were prepared using hexane solvent with 20:80 and 30:70 ratios and passed through the membrane under different operating conditions. The variables include three levels of pressure (2, 3 and 4 bar), three levels of temperature (30, 40, and 50 degrees of centigrade) and two levels of flow rate: (0.5 and 1.0 m/s). All treatments were carried out in triplicate order. Then, the performance parameters of the two-stage membrane process (MF), including permeate flux and fouling mechanisms were investigated.

**Results:** The results showed that for both micella, the flux decreased gradually and reached a stable state. Surveying the simultaneous effect of temperature, pressure and flow rate through the neutralization process for 20:80 micella, revealed that the highest flux attributed to 50 °C, 2 bar, 1.0 m/s. Also for 30:70 micella, the highest flux attributed to 40 °C, 3 bar, and 1.0 m/s.

**Conclusion:** The results of the physicochemical tests showed that refining corn oil using PVDF membrane, could remove phospholipids up to 99.98%, free fatty acids up to 98.88%, peroxide index up to 64%, redness index up to 55.55% and yellowness index up to 14%, which is completely competitive with the classic oil purification method and possesses advantages such as higher efficiency, lower energy and less use of chemicals and more protection of the environment.

**Keywords:** Acid Value, Corn oil, Membrane, Refining, Permeate Flux.

\* Corresponding Author: m\_gharachorlo@srbiau.ac.ir