

بررسی کاربرد تکنیک های نوین غشایی در فرآوری و پالایش روغن های خوراکی

سید محمد علی رضوی^۱، علی رافع و محمد^۱ حسین حدادخداپرست^۱

چکیده

صنایع روغن ها و چربی های خوراکی یکی از مهمترین شاخه های وابسته به صنعت غذا است که نقش مهمی را در اقتصاد صنعتی و کشاورزی و به خصوص سلامت و تغذیه جامعه ایفا می کند. علیرغم پیشرفت های چند دهه گذشته در زمینه مهندسی و طراحی فرآیند، روشهای فرآوری و تولید، و کنترل کیفیت؛ متأسفانه اصول روغن کشی و فرآوری روغن های خوراکی در طول ۴۰ سال گذشته ایران ثابت مانده و کماکان مشکلات مرسوم استخراج و فرآوری از جمله مصرف بالای انرژی، هزینه های بالای بازیابی حلال، مصرف زیاد آب و مواد شیمیایی در مراحل مختلف فرآیند، تغییر کیفیت محصول، افت مواد مغذی و آنتی اکسیدان های طبیعی، باقی مانده های فلزات سنگین، هزینه های بالای تصفیه و مشکلات زیست محیطی وجود دارند. بنابراین استفاده از تکنیک های مدرن به منظور جایگزینی و یا تلفیق با روشهای موجود کاملاً ضروری به نظر می رسد. فرآیندهای غشایی از جمله تکنیک های گسترده و نوینی است که در دو دهه اخیر بسیار مورد توجه محققین و متخصصین صنعت روغن در کشورهای صنعتی قرار گرفته و براساس نتایج بدست آمده پتانسیل قابل توجهی را در تمامی زمینه های صنعت روغن (بازیافت حلال، صمغ گیری، خنثی سازی، رنگبری، موم زدایی، حذف باقیمانده های فلزی، اصلاح آنزیمی چربی ها و روغن ها، استفاده مجدد روغن های سرخ کردنی، بازیافت مواد مغذی و تصفیه پساب کارخانه) نشان داده است. در این مقاله با توجه به یافته های جدید در دهه اخیر، ضمن بررسی پتانسیل کاربرد انواع روشهای غشایی در بخش های مختلف صنعت روغن، مزیت ها و معایب این تکنیک های نوین در مقایسه با روشهای مرسوم مورد بحث و بررسی کارشناسانه قرار گرفته است.

کلمات کلیدی

صنایع روغن و چربی‌ها؛ فرآیند های غشایی؛ رنگبری؛ صمغ گیری؛ بازیافت؛ تصفیه.

مقدمه

تولید کل روغنهای خوراکی در جهان در سال ۱۹۹۰، ۸۰ میلیون تن محاسبه شده است که تقریباً ۶۰ میلیون تن آن روغنهای نباتی، ۱۸/۶ میلیون تن روغنهای حیوانی و ۱/۴ میلیون تن روغن ماهی بوده است. براساس این الگو، انتظار میرود که تولید روغنهای خوراکی تا سال ۲۰۰۰ به بیش از ۱۰۵ میلیون تن افزایش یافته باشد.

از نظر حجم تولید، روغنهای سویا، پالم، کلزا و آفتابگردان، مهمترین روغنهای خوراکی می باشند. تقریباً ۸۰٪ کل روغنهای غذایی برای پخت و پز، سالاد، مایونز، مارگارین و شکلات مصرف می شوند. ۲۰٪ باقیمانده در مصارف صنعتی مانند؛ شوینده‌ها، صابونها، مواد آرایشی، روان کننده‌ها، حامل افشره‌های کشاورزی، رنگ‌ها، روغن جلا و پلاستیک‌ها بکار می‌روند.

بطور کلی فرآوری دانه‌های روغنی شامل مراحل روغن کشی و پالایش می‌باشد. روغن‌های نباتی معمولاً به یکی از دو روش استخراج با حلال یا پرس و یا تلفیقی از این دو شیوه استخراج می‌گردند. روغن حاصله عمدتاً حاوی TG و مقادیر اندکی از اسیدهای چرب آزاد (FFA)، مونو و دی‌گلیسریدها، فسفاتیدها (لسیتین)، رنگدانه‌ها (کلروفیل و کاروتنوئیدها)، استرول‌ها و توکوفرول‌ها (بویژه ویتامین E) می‌باشد. مقادیر اندکی از فلزات، فلاونوئیدها، تانن‌ها و گلیکولیپیدها نیز ممکن است حضور داشته باشند.

در فرآیند پالایش روغنهای خوراکی، تا حد ممکن بخش‌های غیر گلیسریدی و ناخالصی‌های روغن را خارج می‌کنند تا کیفیت و پایداری روغن بهبود یابد. برخی از فراکسیونهای روغن مانند: اسیدهای چرب، لسیتین و ویتامین E به تنهایی ارزشمند می‌باشند. به استثنای روغن زیتون و برخی از روغنهای خاص، عملیات تصفیه بر روی سایر روغنهای نباتی انجام می‌گیرد تا ترکیبات نامطلوب از آنها حذف شده و بتوان روغن با خلوص رضایت بخش و پایدار (اسیدیته، رنگ، اکسیداتیو و خواص حسی) بدست آورد.

فرآیند تصفیه روغن به شکل کلاسیک شامل؛ صمغ‌گیری، خنثی‌سازی (حذف اسیدهای چرب آزاد)، رنگبری و بوگیری است. این سری عملیات‌ها اساساً به حذف FFA، PL، رنگدانه‌ها، هیدروپراکسیدها و واکس‌ها کمک میکنند. خنثی‌سازی یا تصفیه به دو شکل فیزیکی یا شیمیایی انجام می‌گیرد. عملیات واحدهای متداول در صنعت روغن در شکل (۱) آورده شده است، اما تکنولوژی مرسوم دارای معایب جدی می‌باشد که مهمترین آنها عبارتند از:

مصرف بالای انرژی فرآیند

مقادیر زیادی انرژی به شکل‌های الکتریسیته، گاز طبیعی یا سوخت برای گرم کردن و سرد کردن روغن در مراحل مختلف و ایجاد خلاء بکار می‌رود. به عنوان مثال، بعد از استخراج روغن با حلال (معمولاً هگزان)، میسلای روغن - حلال تبخیر شده تا روغن و هگزان از هم جدا شوند. این فرآیند (بازیابی حلال) به مقادیر قابل توجهی انرژی (در حدود 350 kJ به ازای هر کیلوگرم روغن) نیاز دارد. بعلاوه خطر اشتعال بخارهای حلالها در کارخانه های روغن نباتی مشکلات ایمنی ایجاد می‌کنند. بسته به نوع دانه روغنی، مصرف بخار برای تولید روغن خام بین $2000-4000 \text{ Btu/lb}$ می‌باشد. در آمریکا برای فرآوری پنبه دانه، سویا، ذرت و بادام زمینی به ازای تولید $109\% * 15/1$ پوند روغن خام تقریباً $64/7 \text{ Btu/lb}$ انرژی نیاز می‌باشد. مصرف برق برای یک فرآیند تصفیه بین $160000-120000 \text{ kWh/yr}$ می‌باشد (شایان ذکر است برای فرآوری 22000 پوند روغن خام به $1800-1400 \text{ kWh/yr}$ نیروی برق نیاز است) (جدول ۱).

افت‌های روغن

در مرحله تصفیه، افزودن سود منجر به صابونی شدن FFA می‌شود و صابون حاصله می‌تواند بخشی از روغن را (که بالغ بر 50% مقدار FFA می‌باشد) به دام اندازد. در حالی که افت کل تصفیه معمولاً برابر مقدار اسیدهای چرب آزاد در روغن می‌باشد.

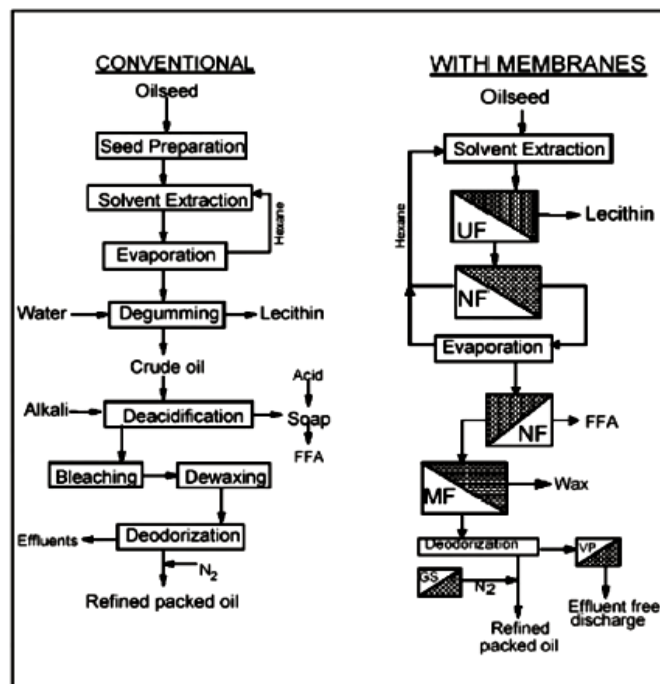
مصرف بالای آب و مواد شیمیایی.

تولید فاضلاب‌ها و پسابهای با آلودگی بسیار بالا.

علیرغم پیشرفتهایی که در نیم قرن گذشته در زمینه مهندسی و طراحی تجهیزات فرآوری و تصفیه روغن بر مبنای کاهش افت روغن، مصرف انرژی و بهبود کیفیت روغنهای خوراکی صورت گرفته، اصول فرآوری و تصفیه روغن‌ها همچنان ثابت مانده و با توجه مشکلات ذکر شده، جایگزین کردن یا تلفیق روشهای موجود با تکنیک‌های نوین ضروری به نظر می‌رسد. فرآوری غشایی به دلایل متعدد از جمله مصرف پایین انرژی، ایمنی بالا، عدم استفاده از آلاینده‌های شیمیایی، بهبود کیفیت محصول، حفظ مواد مغذی و سایر ترکیبات مطلوب روغن، کاهش حجم فاضلاب یا حذف فرآیند تصفیه فاضلاب، سهولت عملیات و انجام فرآیند در دماهای پایین و معمولی به صورت یک روش جایگزین بسیار مورد توجه قرار گرفته است.

غشاء‌ها در بسیاری از بخش‌های فرآیند تولید صنعت روغن نباتی می‌توانند بکار گرفته شوند. بطور کلی قابلیت‌های بکارگیری فناوری‌های غشایی در صنعت روغن شامل؛ بازیابی حلال با RO یا NF، حذف اسید

های چرب با NF، موم گیری با MF، بازیابی کاتالیزور هیدروژناسیون با MF، تولید گاز N₂ برای مصارف بسته بندی بوسیله جدا سازی گاز GS و تصفیه فاضلاب با MF، NF و RO می باشند (شکل ۱). برخی از این کاربردها از جمله استخراج، موم گیری و صمغ گیری روغنهای نباتی در مقیاس صنعتی موفقیت آمیز بوده اند، اما در سایر زمینه ها تحقیقات در مقیاس آزمایشگاهی یا نیمه صنعتی در حال انجام است.



شکل ۱- فرآوری روغنهای نباتی به روش مرسوم (سمت چپ) و با استفاده از غشاء (سمت راست).

عامل اصلی استفاده از غشاها، امکان جداسازی مولکولهای با خواص معین می باشد. از دیگر عوامل کاربرد غشاء می توان به حداقل صدمه حرارتی، امکان بازیابی حلال ها، انتقال کمتر آلودگی، مصرف پایین تر انرژی، کاهش افتهای روغن و مصرف خاک رنگبر اشاره نمود.

MF در فشارهای کمتر از ۰/۲ MPa برای جداسازی ذرات با اندازه بین ۰/۲ تا ۱۰ μm بکار می رود. UF در فشارهای بالاتر از ۰/۲ MPa تا ۱ MPa کاربرد داشته و ذرات با وزن مولکولی بین ۱-۳۰۰ kD را جدا می کند. در NF، از فشارهای بین ۱ تا ۴ MPa استفاده شده و ذرات با وزن مولکولی بین ۳۵۰ تا ۱۰۰۰ دالتون جدا می شوند. در حالی که برای RO فشارهای بین ۴ و ۱۰ MPa بکار می برد و برای تغلیظ ذرات با وزن مولکولی کمتر از ۳۵۰ کاربرد دارد.

جدول ۱- مصرف بخار به ازای هر تن دانه فرآوری شده

Processing step	lb/ton
Seed preparation-preheating (20-60°C)	90
Extractor heating	20
Desolventizer-toaster (75°C dome-vapor-temperature)	80
Distillation	50
Meal drying according to various systems	80 to 160
Hexane recovery according to various systems	30 to 60
Estimate of losses by radiation (varies with plant size)	20 to 50
Total	570-710a
Electric energy consumption b: 26-32KWh/metric ton of processed seed	

a: شامل مصرف بخار جهت صمغ‌گیری و خشک کردن لسیتین در فرایند تولید روغن خام نبوده و تنها تصفیه را شامل می‌شود.

b: عملیات های اصلی که انرژی الکتریکی مصرف می‌کنند، شامل: انتقال مواد، آسیاب ها، پرس های ماریچی مکانیکی و اکستراکتور های حلال.

جدول ۲- نمونه های مصرف انرژی در تولید روغنهای خام

Processing steps	Trillion Btu/Yr				
	Cotton	Soy	Vegetable	Shortening	Total
Seed preparation	0.6	4.2	0.3	1.9	7.0
Extractor heating	0.1	0.9	0.1	0.4	1.5
Desolventizer-toaster	1.8	13.3	0.8	5.9	21.8
Distillation	0.3	2.4	0.1	1.1	3.9
Meal drying	0.8	5.7	0.3	2.6	9.4
Hexane recovery	0.3	2.1	0.1	0.9	3.4
Radiation losses	0.2	30.2	1.8	13.5	45.7

صمغ گیری

صمغ گیری (حذف فسفولیپیدها، PL) از روغنهای نباتی، نخستین مرحله تصفیه و پالایش روغن می باشد که بعد از مرحله استخراج روغن از دانه های روغنی انجام می شود. صمغ ها در سیستمهای غیر آب مانند روغنها محلول بوده، اما با اضافه شدن آب به روغن به شکل لجن در ته مخازن نگهداری، لوله ها و سایر تجهیزات فرآوری رسوب کرده و مشکلاتی را به همراه دارند. بعلاوه صمغ ها بدلیل داشتن خواص دو گانه آبدوستی و آبگریزی، عملیاتهای بعدی را دچار مشکل می کنند. بطوری که بخشی از روغن TG در میسل صمغ به دام افتاده و بدین ترتیب افت روغن خنثی افزایش می یابد. افزون بر این موارد، بدلیل استفاده از دما های بالا در فرآیند بو گیری روغنها، امکان تشکیل رنگ سیاه در روغن وجود دارد.

در فرآیند مرسوم و متداول صمغ گیری، با افزودن آب و اسید فسفریک به روغن خام، صمغ رسوب کرده و با سانتریفوژ کردن از روغن خارج می شود. اگر صمغ ها قابل هیدراته شدن باشند، با آب رسوب می کنند و در صورتیکه غیر قابل هیدراته شدن باشند، با افزودن اسید فسفریک رقیق بجای آب، فسفولیپید های غیر قابل هیدراته شدن هیدرولیز شده و به همراه سایر صمغ ها از روغن جدا می شوند.

معایب اصلی فرآیند صمغ گیری به شکل مرسوم شامل؛ افت قابل توجه روغن، حجم بالای فاضلاب و مصرف نسبتاً بالای انرژی می باشد. تکنولوژی جایگزین جهت صمغ گیری از روغن های نباتی که توجه زیادی را به خود جلب کرده است، استفاده از تکنولوژی غشایی می باشد. با کمک فناوری غشایی، امکان بازیابی آسان لسیتین (که محصول جانبی فرآیند صمغ گیری بوده و در صنعت غذا بصورت گسترده ای بکار می رود)، وجود دارد.

همانگونه که قبلاً اشاره شد، در فرآیند تصفیه شیمیایی، مقادیر قابل توجهی از روغن بدلیل صابونی شدن روغن خام از دست می رود. نتایج تجربی نشان داده که معمولاً مقدار افت در تصفیه روغنهایی نظیر پنبه دانه و سویا، ۱ تا ۴ برابر مقدار FFA است. به عنوان مثال چنانچه FFA، ۰/۹ تا ۲/۸٪ باشد، افت روغن ۳/۶-۱۱/۲٪ خواهد بود. براین اساس در آمریکا برای تولید ۱۵/۱ پوند روغن در سال، افتی معادل ۱/۴ بیلیون پوند در سال خواهیم داشت، در حالیکه افت روغن با بکارگیری فناوری غشایی ۶۰٪ کاهش می یابد. بر اساس محاسبات دادهای موجود مربوط به تصفیه خانه ها و آسیابهای مختلف روغن و داده های انتشار یافته بخش اقتصادی آمریکا (جدول ۳) می توان دریافت که افت های روغن ناشی از به دام افتادن روغن خنثی در طی هیدرولیز روغن خنثی به روش تصفیه قلیایی، در حدود ۱۶۳/۳ میلیون دلار در سال می باشد (Koseoglu, 1990).

جدول ۴- افتهای تصفیه بدلیل به دام افتادن روغن خنثی در خاک رنگبر و سوپ استوک، وهیدرولیز روغن خنثی طی تصفیه و صرفه جویی انرژی مورد انتظار بخاطر استفاده از فرآیند غشایی

Processing	oil losses (lbs)	losses (\$)
Conventional processing		
Bleaching	45,371,100	13,611,330
Caustic refining	544,453,200	163,335,995
Total	583,824,300	176,947,290
Membrane processing and Physical refining		
Bleaching	22,865,550	6,805,655
Physical refining	217,781,280	98,001,576
Total	240,466,830	104,807,241

مصرف خاک رنگبر نیز با استفاده از فرآیند های غشایی کاهش می یابد. در طی فرآیند رنگبری، معمولاً ۰/۷۵٪ خاک رنگبر جهت خارج کردن رنگدانه ها و تجزیه پراکسید ها، با روغن خام مخلوط می شود. هر پوند خاک رنگبر، حداقل ۰/۴ پوند روغن جذب می کند که از لحاظ اقتصادی، بازیابی آن مقرون به صرفه نبوده و ارزش آن معادل ۱۳/۶ میلیون دلار در سال افت روغن خنثی است که به همراه خاک رنگبر از دست می رود. در ضمن دور ریزی خاک رنگبر مصرفی از نظر زیست محیطی نیز مشکلات خاص خود را دارد. از آنجایی که در هر مرحله فرآیند تصفیه فقط یک یا دو ترکیب نا مطلوب را می توان حذف کرد، لذا در عمل هزینه سرمایه گذاری بالایی برای تجهیزات مربوطه لازم است. اما با بکار گیری تکنیکهای غشایی نظیر UF؛ چندین مرحله مانند صمغ گیری، رنگبری (حذف مواد رنگی) و تا حدودی نیز حذف اسید های چرب آزاد (FFA)، با هم در یک مرحله انجام می شوند. لذا جایگزینی چندین مرحله فرآوری با یک مرحله فرآیند غشایی، پتانسیل بالایی هم از جهت صرفه جویی در سرمایه گذاری و هم صرفه جویی انرژی به همراه دارد. بطور کلی این صرفه جویی می تواند منتج از دو دلیل زیر باشد :

صمغ گیری و رنگبری در فرآوری غشایی در یک مرحله مجزا و کارآمد از لحاظ انرژی صورت می گیرد. با استفاده از فناوری غشایی این امکان وجود دارد که بتوان روغن های خوراکی را به طور فیزیکی تصفیه کرد.

بطور خلاصه نتایج یک تحقیق نشان داده است تصفیه فیزیکی نسبت به فرآیند تصفیه قلیایی مزایای عمده زیر را داراست:

هزینه های نصب ۲۲٪ کمتر

مصرف بخار ۲۸-۸۵٪ کمتر

مصرف برق ۶۲٪ کمتر

تصفیه فاضلاب ۶۳٪ کمتر

افت تصفیه ۶۰٪ کمتر

کاهش عمده مصرف بخار؛ دمای مورد استفاده در فرآوری غشایی بسیار کمتر از روش مرسوم است و نیازهای بخار با تصفیه فیزیکی ۲۸٪ کاهش می یابد. اگر بین ۲۵-۳۵٪ صرفه جویی در مصرف بخار در نظر گرفته شود، می توان ۱۵ تا ۲۱ تریلیون بی تی یو در سال صرفه جویی انرژی داشت.

جدول (۴) موازنه انرژی حرارتی را در یک فرآیند تصفیه نشان می دهد. صرفه جویی انرژی مورد انتظار با فرآوری غشایی در ستون سوم آورده شده است. با مقایسه اعداد جدول می توان دریافت حداقل ۲۱٪ صرفه جویی انرژی با بکارگیری ترکیب تکنولوژی غشایی و تصفیه فیزیکی حاصل می گردد (Koseoglu, 1987).

ابداع تکنولوژی غشایی برای صمغ گیری از روغن خام در سال ۱۹۷۷ آغاز شد. Sen.-Gupta در سال ۱۹۸۶ بکارگیری غشاهای UF را برای حذف PL ها از مخلوط روغن سویا در هگزان گزارش کرده است. بطور کلی تمام PL ها به شکل میسل مخلوط، یا به شکل PL آزاد یا نمکهایشان در روغن حضور دارند. در میان این میسلهای فسفولیپیدی، ترکیبات حاوی فلزات، گلیکولیپیدها و برخی از رنگدانه ها یافت شده اند؛ در حالیکه هرگز TG ها، FFA و توکوفرول ها در میسل ها دیده نمی شوند. PL ها و TG ها وزن مولکولی مشابهی دارند (در حدود ۷۰۰-۹۰۰ Da)، لذا جداسازی آنها با غشاء مشکل می باشد. اما از آنجایی که PL ها سورفاکتانت هستند، یعنی دارای گروههای قطبی (هیدروفیل) و گروههای غیر قطبی (هیدروفوب) می باشند، در سیستم های غیر آبی مانند روغنهای نباتی ایجاد میسلهای معکوس (reverse micelles) کرده و جداسازی آنها را با غشاء امکان پذیر می سازد. در این حالت وزن مولکولی میسل فسفولیپیدها در حدود ۲۰۰۰۰ Da و بیشتر گزارش شده است و می توان آنها را از TG ها با استفاده از غشاهای براحتی UF جدا نمود. میسلها قطری بین ۱۸ تا ۲۰۰ نانومتر و وزن مولکولی در حدود ۵۰۰ kDa دارند.

صمغ گیری روغن خام با غشاء UF، بخشهای تراوه حاوی TG و ناتراوه دارای PL را حاصل می کند. بسیاری از مواد رنگی، برخی از اسیدهای چرب آزاد و سایر ناخالصی های روغن نیز با این میسل ها به دام می افتند و به همراه بخش ناتراوه بخوبی جدا می شوند. غلظت PL در فاز عبوری بین ۱۰ تا ۵۰ mg/l متغیر

است که برای کاربردهای صنعتی قابل قبول است. نتایج نشان داده جهت تولید مداوم و بهینه روغن، بایستی غلظت بهینه میسلای روغن (v/v) ۳۰٪ و شار عبوری روغن ۱۲ kg/m²h باشد.

جدول ۴- موازنه حرارتی فرآیند تصفیه و صرفه جویی انرژی مورد انتظار با استفاده از فرآوری غشایی^a

Processing section	Thermal consumption (106) kcal	% of total Consumption	Expected energy Savings (106) kcal
Oil storage b	2,241.6	2.96	224.0
Refing and bleaching c	10,244.5	13.52	5,122.3
Hydrogenation 1	3,382.8	4.46	-
Hydrogenation 2	476.2	0.63	-
Deodorization semi	16,929.0	22.34	-
Deodorization batch	31,286.8	41.30	-
Soapstock, glycerin and shapeless d	10,524.5	13.89	10,524.5
Packaging	678.1	0.9	-
Total consumption	75,763.5	100.0	15,870.8

a: (ظرفیت فرآوری ۱۰۰۸۹۹ میلیون تن در سال)

b: فرض شده که با بکار گیری سیستم های غشایی هزینه های نگهداری روغن در حدود ۱۰٪ کاهش می یابد، بدلیل اینکه تصفیه فیزیکی جایگزین تصفیه قلیایی می شود.

c: از آنجائیکه سیستم های غشایی رنگدانه ها را کاهش، یا در برخی موارد مانند: پنبه دانه و بادام زمینی کاملاً حذف می کنند. حداقل رنگبری نیاز است. اگرچه محاسبه شده است که در فرآوری غشایی زمان رنگبری و مقدار خاک رنگبر به حدود نصف کاهش می دهد.

d: اگر تصفیه فیزیکی بکار رود، نیازی به اسیدی کردن سوپ استوک نمی باشد.

به نظر می رسد هنوز استفاده از تکنولوژی غشایی در فرآیندهای تصفیه روغن های نباتی چندان توسعه نیافته است. شاید از مهمترین دلایل این موضوع پایداری پایین غشاها نسبت به حلال های آلی (مانند هگزان)،

شار پایین روغنها بدلیل ویسکوزیته بالای روغن‌ها و گرفتگی و تشکیل لایه ژلی در سطح غشاء باشند. اما با ساخت غشا های مقاوم به حلال های آلی کاربرد آنها رو گسترش است. بر این اساس حذف PLها از روغن به دو شکل؛ یا روغن به تنهایی یا میسلای روغن (مخلوط هگزان- روغن) بدلیل شار بالاتر مورد استفاده قرار می گیرد. بنابراین در صمغ گیری روغنها با غشاء، فاز تراوه حاوی هگزان، FFA،TG و سایر مولکولهای کوچک می باشد. درحالیکه تمامی PLها بوسیله غشاء در فاز ناتراوه بازداشته می شوند. غشا هایی که بدین منظور بکار می روند، باید همانند غشاء های PA،PAN، PVDS، Ps و PI نسبت به حلال هگزان مقاوم باشند. روغن باقیمانده باید با استفاده از روش دیافیلتراسیون (DF) از هگزان بازیابی شوند، که در نتیجه لسیتین عاری از روغن (که ارزش افزوده مشخصی در مقایسه با لسیتین متداول دارد) بدست می آید.

تاکنون چندین نوع غشاء UF برای بررسی توانایی جداسازی انتخابی میسلها از TGها بررسی شده و مشخص گردیده است که غشاء های PA،PAN، Ps، PVDS، PI و غشاهای غیرآلی را می توان با موفقیت برای صمغ گیری روغنهای نباتی مورد استفاده قرار داد. هیچ گونه اطلاعاتی راجع به خصوصیات غشاهای یا کارایی نسبی آنها وجود ندارد. ترکیب میسلای روغن (مخلوط هگزان- روغن) سویا قبل و بعد از UF، آنالیز و مقایسه شدند. مقدار فسفولیپید روغن سویا به کمتر از ۳۰۰ mg/l، گلیکولیپید به کمتر از ۵۰ mg/l و رنگدانه های سبز به کمتر از ۰/۵ mg/l کاهش می یابد. غلظت اسیدهای چرب آزاد و توکوفرولها بدون تغییر باقی می ماند، اما غلظت آهن، مس، منگنز و کلسیم و فسفر به طور محسوسی کاهش می یابند. (Snape & Nakajima, 1996)

Iwama در طی سالهای ۱۹۸۷-۱۹۸۶ مطالعات جامعی را بر روی صمغ گیری با استفاده از تکنولوژی غشایی انجام داده است. یک غشاء UF لوله ای از جنس PI (MWCO 20kDa, NTU 4200) و نیکل توسط شرکت دنکو ژاپن (Denko, Japan) در ۱۹۸۰ ساخته شد که در بسیاری از محیط های آلی پایدار بود. این غشاء با موفقیت میسلای روغن سویا در هگزان را صمغ گیری کرد (Miki, 1988). در طی صمغ گیری غیر مداوم، در دمای ۵۰°C و اختلاف فشار ۰/۴Mpa با کاهش حجم برابر ۸۰ درصد، شار عبوری مخلوط هگزان - روغن از ۶ به ۶۰ l/m²h تغییر می کرد. داده ها و نتایج Iwama، درصد عبور بالایی از یون، بیش از ۹۷٪ بازیابی روغن و کاهش حجم بیش از ۴۰ را نشان داده است. افزون بر این او گزارش کرده است که بازیابی آسان لسیتین مزیت دیگر استفاده از تکنولوژی غشایی در صمغ گیری می باشد، زیرا لسیتین به عنوان یک محصول فرعی در صنایع دیگر بسیار مورد استفاده قرار می گیرد.

Koseoglu نیز بکارگیری غشاهای UF را برای صمغ گیری روغن سویا و پنبه دانه در هگزان با کاهش بیش از ۹۵٪ PL گزارش کرده است. آشکار شده که فرآیند صمغ گیری با غشاء احتیاجی به فرآیند موم گیری که معمولاً بین مراحل رنگبری و بوگیری انجام می شود، نداشته و پیش بینی می شود که این فرآیند به زودی

در مقیاس صنعتی اجراء و کامل شود. کیفیت روغن بدست آمده از فرآیند صمغ گیری غشایی با رنگبری و بی بو کردن مرسوم بدون حذف اسیدهای چرب و موم گیری، با کیفیت روغن بدست آمده از فرآوری مرسوم مقایسه شده و مشخص گردیده که در روش غشایی، کیفیت روغن برابر یا بالاتر از روغن تهیه شده به روش مرسوم می باشد. یک مورد مطالعه خط فرآوری روغن سویا در مقیاس صنعتی گزارش شده است که طی آن ۱۰۵۴ تن در روز میسلا و ۱۷ تن در روز هگزان با سیستمهای UF ۵ مرحله ای (با سطح کل غشاء ۲۰۰۰ m²) فرآوری می گردد و ۱۰۴۶ تن در روز میسلای صمغ گیری شده و ۲۵ تن در روز میسلای تغلیظ شده تولید می شود (Iwama, 1986).

تاکنون چندین مورد ثبت اختراع در خصوص صمغ گیری با UF در آمریکا، انگلستان و استرالیا گزارش شده است. Sun & Koseoglu در سال ۱۹۹۴ بکارگیری غشاهای UF را برای صمغ گیری روغن پنبه دانه در حلال های هگزان و ایزو پروپان به ترتیب با ۹۸/۱ و ۷۰٪ خروج PL گزارش کرده اند. در فرآیند صمغ گیری با میسلای ۲۵٪ در دمای ۴۰°C، شار با افزایش فشار تا ۴ بار (۶۰ psi) به طور خطی افزایش می یابد و بالای این فشار در ۹۵LMH، به صورت مجانب دار می گردد. شار با دما افزایش می یابد، اما از آنجا که نقطه جوش هگزان کمتر از ۶۹°C می باشد، بهترین حالت این است که جهت کاهش خطر آتش سوزی سیستم، عملیات در دمای بین ۴۰ تا ۵۰°C انجام شود، هر چند با افزایش دما شار افزایش یابد. برای افزایش شار سرعت جریان عرضی بالایی لازم می باشد.

در یک خط تولید غشایی، برای صمغ گیری ۲۵۰ تن روغن سویا در روز به ۵ مرحله غشای UF با کل سطح ۱۶۱۰ m² نیاز می باشد و ۱۰۲۹ تن در روز میسلای صمغ گیری شده با مقدار فسفولیپید ۵۰-۱۰ mg/l و ۲۵ تن در روز PL تغلیظ شده بدست می آید. Suzuki و همکارانش در سال ۱۹۹۲ غشاهای UF غیرآلی را جهت صمغ گیری بکار بردند. در یک بررسی دیگر که از تکنولوژی غشایی برای حذف PL ها از میسلای هگزان- روغن خام استفاده شد، مشخص گردید که با استفاده از غشاهای PVDF، درصد عبور یون بالای ۹۸٪ PL می باشد (Mattea et al, 2001).

اسیدزدایی و خنثی سازی^۱

روغن ها و چربیها حاوی مقادیر اندکی از FFA به همراه TG ها می باشند. در واقع در بافتهای زنده چربیها و روغنها، اسید های چرب آزاد وجود ندارند، اما توسط عمل آنزیم لیپاز بعد از اینکه دانه روغنی برداشت شد، یا حیوان ذبح شد، FFA حاصل می شود. نتیجه هیدرولیز پیوندهای استری در لیپیدها (لیپولیز)، آزاد شدن FFA می باشد، که ممکن است توسط عمل آنزیمی یا توسط حرارت و رطوبت ایجاد شود. آزاد شدن

اسیدهای چرب کوتاه زنجیر، مسوؤل طعم تندى نامطلوب (تندى هیدرولیتیک) مى باشند؛ بعلاوه FFA ها نسبت به استرهای گلیسرول این اسیدهای چرب به اکسیداسیون حساس تر مى باشند و این اکسیداسیون لیپیدی به تند شدگی اکسیداتیو در روغنهای نباتی و غذاهای حاوی لیپید منجر مى گردد، لذا باید از این افزایش اسیدیته به طور مطلق اجتناب کرد.

فرآیند تصفیه، معمولاً به حذف مواد چرب غیر گلیسریدی گفته مى شود، اما در آمریکا، اصطلاح تصفیه به عملیاتیهای پیش تیمار کردن و حذف اسیدهای چرب یا خنثی سازی گفته مى شود. در سایر کشورها، تصفیه به مفهوم یک سری تیمارهای کاملی است که شامل رنگبری و بوگیری نیز مى باشد تا روغن برای مصارف خوراکی مناسب گردد. از دیدگاه صنعتی دو روش متداول تصفیه یعنی؛ تصفیه فیزیکی و تصفیه شیمیایی وجود دارد. مرحله حذف اسیدهای چرب اثر اقتصادی مهمی بر روی تولید روغنهای نباتی دارد. در فرآیند تصفیه شیمیایی، اسیدهای چرب با سود ترکیب شده و ایجاد صابون کرده که با سانتریفوژ کردن عمل جداسازی آن صورت مى گیرد. این فرآیند تصفیه قلیایی متداولترین روش حذف FFA مى باشد، اما معایب زیادی دارد که مهمترین آنها عبارتند از:

افت روغن بدلیل هیدرولیز روغن توسط قلیا و احتباس بخشی از روغن در پساب صابونی.

پساب صابونی ارزش تجاری کمی دارد، اما ماهیتاً FFA کاربردهای زیادی یافته اند. از اینرو معمولاً پساب صابونی با اسید سولفوریک غلیظ تجزیه مى شود. در نتیجه پسابها و جریانهای آلوده کننده با PH پایین بدست مى آید.

آبی که برای شستشوی روغن بعد از تصفیه قلیایی بکار مى رود و لازم است که قبل از دورریزی این آب، تیمارهایی بر روی آن انجام داد.

فرآیند تصفیه فیزیکی نسبت به تصفیه قلیایی مزایایی دارد که از آن جمله مى توان به سادگی فرآیند، کاهش مصرف انرژی و کاهش آلوده کننده ها اشاره کرد. صرفه جویی در مصارف انرژی ناشی از کاربرد فرآیند تصفیه فیزیکی را بدلائل زیر مى توان برشمرد:

۱- ۸۵٪ کاهش در آب لازم برای فرآوری

۲- ۶۳٪ کاهش در تصفیه فاضلاب

۳- ۶۲٪ مصرف برق کمتر

۴- ۶۰٪ افت تصفیه کمتر

۵- ۲۸٪ مصرف بخار کمتر

۶- ۲۲٪ هزینه های نصب کمتر

۷- ۷٪ آب خنک کننده کمتر

اما با این حال فرآیند تصفیه فیزیکی دو عیب عمده دارد: یکی پیش تیمار فرآیند دشوار و پیچیده است و دیگر اینکه برای برخی از روغنها مانند روغن پنبه دانه نمی توان از دماهای بالا استفاده کرد. امروزه تصفیه فیزیکی به طور وسیعی در مورد روغن پالم بکار می رود.

یکی دیگر از تکنیک های تصفیه، تصفیه میسلا است که علیرغم مزایای قابل توجه نظیر استفاده از محلول سود رقیق تر و با درجه بومه کمتر، افزایش راندمان جدا سازی، کاهش افت روغن، رنگ شفاف و روشن تر روغن و حذف فرآیند شستشو با آب، دارای دو عیب عمده زیر می باشد:

سیستم دو مرحله ای حذف اسید های چرب لازم است (افزایش پیچیدگی فرآیند)
هزینه بالای نصب و خریداری دستگاهها (کاملاً بسته و ضد انفجار)

تحقیقات زیادی در زمینه خنثی سازی روغنها انجام گرفته است که عمدتاً شامل؛ روشهای تصفیه بیولوژیکی، استریفیکاسیون مجدد، استخراج با حلال، استخراج با مایع فوق بحرانی (SCFE) و تکنولوژی غشایی می باشد. در بین این روشها، تکنولوژی غشایی جایگاه ویژه ای یافته است. فرآیندهای غشایی فوق العاده ساده هستند و مزایای بسیاری نسبت به فرآوری های مرسوم دارند، از آن جمله می توان به مصرف انرژی کمتر، عملیات در دمای محیط، عدم نیاز به مواد شیمیایی، حفظ مواد مغذی و سایر مواد مفید روغن اشاره کرد. با توجه به محدوده وسیع صرفه جویی انرژی و پتانسیل بالای بهبود کیفیت روغن، فرآوری روغنهاي خوراکی با غشاء یکی از حوزه های اصلی بکارگیری این تکنیک نوین می باشد. گزارش شده است که در صورت جایگزینی یا تکمیل کردن فرآیندهای صمغ گیری، تصفیه و رنگبری مرسوم با غشاء، صرفه جویی انرژی معادل ۱۵ تا ۲۲ تریلیون ژول انرژی در سال حاصل می گردد (Koseoglu, 1991).

چندین محقق حذف اسید های چرب با حلال یا بدون حلال و با استفاده از غشاهای مختلف را مورد مطالعه قرار داده اند. اما علیرغم این تلاشها، موانعی در ایجاد یک تکنولوژی موفق وجود دارد. محدودیت های این روشها در جدول (۵) آورده شده است.

وزن مولکولی اسیدهای چرب کمتر از ۳۰۰ دالتون و تری گلیسریدها کمتر از ۸۰۰ دالتون می باشد، یعنی FFA در حدود یک سوم وزن مولکولی TG ها را دارند و لذا اختلاف وزن مولکولی ناچیزی بین آنها وجود دارد. این موضوع فرآیند جداسازی با غشاء را مشکل می کند، بنابراین بایستی تکنیکهای خاصی را بکار برد. بر طبق نظر Ramman در سال ۱۹۹۴ فرآیند ایده آل، بکارگیری غشای هیدروفوب با اندازه منافذ بسیار دقیق است که بتواند به طور مؤثری FFA ها را از TG ها جدا نماید.

روش دیگر این است که خواص اسیدهای چرب را اصلاح کنیم، مثلاً اتحاد شیمیایی آنها به میسل های بزرگتر، که بدین ترتیب از لحاظ تئوری؛ امکان جدا سازی FFA ها با استفاده از غشاهای UF امکان پذیر می شود (Gupta).

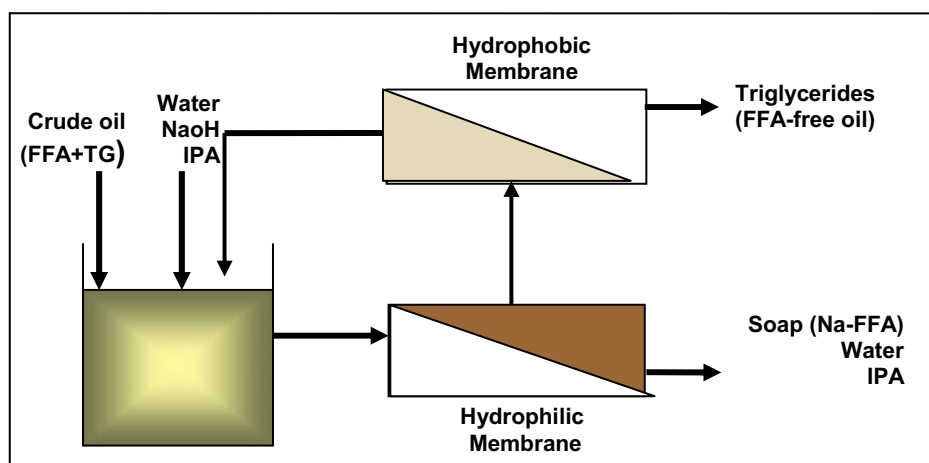
Keurentjes در سال ۱۹۹۱ دو سیستم را برای جدا سازی اسید های چرب از روغن بدون افت TG ها بررسی کرده است. در ابتدا به روغن، محلول آبی NaOH اضافه می شود تا نمکهای سدیم اسیدهای چرب (صابون) حاصل گردد. سپس ایزوپروپانول اضافه می شود و یک سیستم دو فازی غیر قابل امتزاج بدست می آید. یک فاز حاوی آب، ایزو- پروپانول و صابون و فاز دیگر حاوی روغن و مقادیر اندکی از ایزوپروپانول می باشد. غشاهای هیدروفیل و هیدروفوب به طور متوالی برای جدا کردن این دو فاز بکار می روند. غشاهای هیدروفیلی مورد آزمون به شکل فیبر توخالی و از جنس سلولز (MWCO 6kDa)، (MWCO 200kDa) CA، PA (با اندازه منفذ 0.2μ) و غشاء صفحه ای PAN (MWCO 30kDa) بودند. غشاهای PAN و سلولزی عبور کامل TG ها را تامین می کنند، اما غشاء PAN، ۳۰ برابر شار بیشتری را حاصل می کند و برای ارزیابی بیشتر انتخاب شده بود. تأثیر نسبت ایزوپروپانول به اسید چرب در شار عبوری و شار اسید چرب نیز بررسی شده است و معلوم گردیده که همانطور با افزایش مقدار ایزوپروپانول، شار عبوری نیز افزایش می یابد. احتمالاً دلیل این موضوع کاهش ویسکوزیته است. اما شار اسیدهای چرب (شار عبوری در غلظت تراوه ضرب می شود)، مطابق با غلظت ایزو پرو پانول به اسید چرب (v/v) ۳:۱، مقداری افزایش نشان داد.

غشا های هیدروفوبی مورد آزمون از جنس PP (با اندازه منفذ $0.1-0.2 \mu$)، PS (MWCO 30kDa)، PVDF (با اندازه منفذ 0.2μ) و PTEF (با اندازه منفذ 0.2μ) بودند.

شکل (۲) یک سیستم غشایی را برای جداسازی FFA از روغن خام نشان می دهد. به منظور جریان همرفتی که از منافذ غشاء UF یا MF اتفاق می افتد، سطح غشاء را باید با مایع عبوری یا تراوه مرطوب کرد. لذا اگر امولسیون روغن-آب در تماس با غشاء هیدروفیل قرار گیرد، آب ترجیحاً دیواره منافذ را مرطوب کرده و در امتداد حفرات غشاء عبور می کند. به عبارت دیگر، روغن باید بر سد فشار ورودی در دیواره منافذ غلبه کرده تا قادر به عبور از امتداد حفرات غشاء باشد. اگر سیستم غشایی زیر سد فشار کار کند، آب ترجیحاً از درون حفرات غشاء می گذرد. در مقابل یک غشاء هیدروفوب به جای آب به روغن خنثی اجازه می دهد که ترجیحاً در امتداد حفرات غشاء حرکت کند. در عملیات واقعی، FFA روغن با محلول NaOH خنثی شده و صابون تشکیل می شود. در نتیجه سیستم دو فازی حاصل می گردد. فاز آبی حاوی آب، IPA و صابون و فاز روغنی اساساً حاوی TG با مقادیر اندکی IPA و صابون می باشد.

در ابتدا، امولسیون وارد غشاء هیدروفیل شده، و تراوه که شامل آب، IPA و صابون است از درون غشاء عبور می کند، در حالی که ناتراوه که حاوی سایر اجزاء روغن است، پشت غشاء باقی می ماند. ناتراوه که هنوز حاوی مقادیر مشخصی از اجزاء فاز آبی است، از درون غشاء هیدروفوب عبور داده می شود. این غشاء

تقریباً به تمامی مواد آبی ناتراوه اجازه عبور می دهد، اما جلوی عبور روغن را می گیرد و در نتیجه روغن از اسید چرب حذف می شود. تراوه مجدداً به مخزن راکتور برگشت داده می شود و فرآیند ادامه می یابد. در بین تمامی غشاهای هیدروفیل برای مرحله اول، غشاء PAN با MWCO 30000Da مناسب ترین غشاء تشخیص داده شد. هر نوع غشاء هیدروفوب مناسب می تواند در مرحله دوم بکار رود. بدیهی است یکی از معایب سیستم دو غشایی پیچیدگی آن است.



شکل ۲- سیستم دو غشایی جهت حذف اسیدهای چرب از روغن

برای روغنهایی که اسیدهای چرب آزاد کم و غلظت PL بالایی دارند (نظیر سویا و پنبه دانه)، میسلا مستقیماً توسط آمونیاک خنثی شده و سپس اولترافیلتر می شود. اما برای روغنهای با مقدار کم PL (مانند روغن ماهی)، لستین به میسلا اضافه شده و FFA با آمونیاک خنثی می شوند. سپس محلول روغن-هگزان از غشاء عبور داده می شود تا اسیدهای چرب حذف گردد. کمتر از ۰.۶٪ FFA روغنهای سویا و کلزا قادر به عبور از غشاء امیکون PM 10 می باشند، اما تقریباً هیچیک از PL ها از درون غشاء عبور نمی کنند، هر چند بدلیل غلظت بالای FFA روغن ماهی، در مقایسه با روغنهای سویا و کلزا، مقادیر بیشتری از FFA در تراوه یافت می شود. با این حال غشاء بیش از ۹۰٪ FFA را از خود عبور می دهد.

مزیت اصلی این فرآیند، امکان بدست آوردن FFA از پساب صابونی به شکل ساده می باشد. با گرم کردن ناتراوه، آمونیاک تبخیر شده، FFA و لستین باقی می ماند. برای این منظور غشای ایده آل باید MWCO ۵۰۰۰ داشته و مقاوم به حلال باشد. معایب اصلی این فرآیند، آمونیاک و محدودیت های زیست محیطی همراه آن می باشد.

متانول را می توان بجای آمونیاک، به عنوان حلال برای استخراج FFA از روغن خام بکار برد. در نتیجه دو فاز غیر قابل امتزاج حاصل می شود، که با سانتریفوژ کردن قابل جداسازی از یکدیگر می باشند. NF برای

جداسازی FFA از متانول بکار می‌رود (Ramman, 1996). ثابت شده است که حلالهای هگزان، متانول، اتانول و ایزوپروپانول به ترتیب بیشترین صدمه را به غشاء وارد می‌کنند. شار عبوری الکل‌ها نیز حد واسط بین شار هگزان و آب خالص می‌باشد. اما برخی از غشاها نسبت به هگزان و برخی دیگر نسبت به آب بیشترین شار را دارند.

مقادیر نسبی اجزای مختلف در فاز آبی، کارایی غشاء را تحت تأثیر قرار می‌دهند. افزایش آب به شدت از انحلال صابون جلوگیری می‌کند، به عبارت دیگر، افزایش مقدار IPA به فرآیند انحلال کمک می‌کند. ترکیب بهینه برای فاز غیر روغنی نسبت ۳:۵:۶ از اسید چرب، آب، ایزوپروپانول بدست آمده است. نسبت فاز غیر روغنی به فاز روغنی ماهیت سیستم دو فازی را مشخص می‌کند. در سطح زیر ۲۰٪ فاز آبی در سیستم، امولسیون آب در روغن شکل می‌گیرد. در سطح بین ۲۰-۶۵٪ هم روغن و هم آب به صورت فاز پیوسته حضور دارند. بالای ۶۵٪ آب، سیستم به صورت امولسیون روغن در آب رفتار می‌کند.

جدول ۵- روشهای صنعتی حذف اسیدهای چرب

S. no.	Features	Limitations
1	<i>Chemical deacidification</i> Versatile—produces acceptable quality oil from all types of crude oil Multiple effects—purifying, degumming, neutralizing and partially decolorizing the oils	Excessive loss of neutral oil with high-FFA crude oil (occlusion) Soapstock—low commercial value Neutral oil loss due to hydrolysis
2	<i>Physical deacidification</i> Suitable for high-FFA oil Low capital and operating costs—less steam and power consumption Greater oil yield Elimination of soapstock as well as reduced effluent quantity Improved quality FFA	Pretreatments are very stringent Not suitable for heat sensitive oil—e.g., cottonseed oil Chances of thermal polymerization Controlled rate of removal of FFA
3	<i>Miscella deacidification</i> Lower strength of caustic solution Increased efficiency of separation Minimum oil occlusion in soapstock Superior colour of final product Water washing eliminated	Higher investment—totally enclosed and explosion-proof equipment Solvent loss—requires careful operation and greater maintenance More suitable for integrated extraction and refining plant Cost intensive—homogenization necessary for effective neutralization and decolorization For efficient operation oil conc. in miscella should be ~50% (two-stage solvent removal)

رنگبری^۱

روغن‌های نباتی حاوی رنگدانه‌های مختلفی نظیر؛ کلروفیل، کاروتنوئید، گزانتوفیل و مشتقات آنها می‌باشند که جهت حصول به یک محصول با رنگ قابل قبول برای مشتری این مواد باید از روغن حذف شوند. بعلاوه، اکسیداسیون روغنهای نباتی با حضور برخی از پیگمان‌ها تشدید می‌شود و کلروفیل مسموم کننده کاتالیزور نیکلی است که در واکنشهای هیدروژناسیون بکار می‌رود.

1. Bleaching

فرایند رنگبری حاضر، چندین عیب عمده دارد. یکی به دام افتادن روغن ختنی در خاک رنگبر است و لذا مقداری افت روغن در این فرآیند داریم (معادل ۳۰ تا ۷۰٪ وزن خاک فعال شده). به دلیل اکسیداسیون روغن به دام افتاده، حتی اگر بازیابی روغن با موفقیت انجام شود، ارزش تجاری کمی خواهد داشت. بعلاوه مواد جاذب و خاکهای رنگبر به صورت دوره ای دور ریخته می شوند که در نتیجه هزینه بالایی برای تهیه خاک رنگبر لازم می باشد. در ضمن دور ریزی خاک رنگبر مصرفی مشکلات محیطی خاص خود را دارد. هم چنین، ناخالصی های باقیمانده از فرآیند صمغ گیری، خاک رنگبر فعال شده را از بین برده و از جذب ترکیباتی مانند کلروفیل ممانعت می کند. در نتیجه خاک رنگبر چسبنده^۱ شده و مقدار بالایی از روغن را محبوس می کند و بنابراین مقدار بیشتری از خاک رنگبر، مواد جاذب و زمان فرآوری طولانی تر لازم می باشد. تکنولوژی جایگزین برای این فرآیند، تکنولوژی غشایی می باشد. در یک تجزیه و تحلیل اقتصادی مشخص شده که با بکارگیری تکنولوژی غشایی در فرآیند رنگبری، با ظرفیت تولید ۲۵۰ تن روغن رنگبری شده در روز، می توان در سال ۷۳۰۰۰۰ دلار صرفه جویی اقتصادی داشت (Ramman 1994)..

اگر فرآیند صمغ گیری غشایی در کارخانه استفاده شود، مواد رنگی روغن به طور محسوسی کاهش می یابند، لذا مرحله رنگبری غیر ضروری و حذف می گردد. علیرغم تحقیقات قابل توجه ای که در این زمینه صورت گرفته است، به دلیل شباهت مواد رنگی از نظر وزن مولکولی، تا کنون غشایی که به طور انتخابی ترکیبات رنگی را از روغن حذف کند، مشخص نشده است.

Koseoglu و همکارانش (۱۹۹۰) توانایی ۱۵ غشاء UF، در جداسازی رنگدانه ها، فسفر و گوسیپول را از روغن های پنبه دانه، سویا، کانولا و بادام زمینی بررسی کرده اند. آزمایشها به صورت غیر مداوم و در یک حجم خوراک ۴۰۰ ml با مخلوط ۲۵٪ روغن - هگزان انجام شدند. فقط ۵ غشاء به حلال هگزان پایدار بودند، اما متاسفانه بدلائل تجاری، مشخصاتشان عنوان نشده است. کلروفیل و β - کاروتن با استفاده از غشاء از روغن جدا می شوند، اما کارایی شان بسته به جنس غشاء و نوع روغن، فرق می کند. بطور نمونه مقادیر رنگ روغن عبوری در حدود یک دهم روغن خام بود. بعلاوه، یک مورد از غشاها قادر به حذف ۷۰/۷-۸۲/۳٪ گوسیپول از روغن پنبه دانه و دو غشاء نیز قادر به حذف کامل PL های قابل هیدارته شدن و غیر قابل هیدارته شدن از تمامی روغن ها بودند. مقدار FFA روغن فرآیند شده با غشاء با روغن خام مقایسه گردید و آشکار شد که برخی از غشاها؛ FFA را عبور می دهند، در حالی که برخی دیگر درصد دفع ۲ بالایی از FFA را نشان می دهند.

اگر چه جزئیات غشاها آشکار نشده است و بررسی های اندکی گزارش شده است، اما تمام غشاها، همواره شار عبوری هگزان کمتری نسبت به آب خالص داشتند و افزودن روغن به هگزان شار را بیشتر کاهش می داد. Enelgau & Koseoglu (۱۹۹۰)، استفاده از غشا های آلومینا (با اندازه منفذ $0.2 \mu\text{m}$) را در فرآوری روغن گزارش کردند و اعلام نمودند که گلیسریدها می توانند با آلومینا واکنش داده و واکنشی بر روی سطح غشاء ایجاد کنند و لذا یک سری تیمارهای سطحی مناسب برای جلوگیری از این پدیده لازم می باشد. در این مقاله عنوان نشده است که آیا یک واکنش شیمیایی واقعی بین آلومینا و گلیسریدها صورت می گیرد یا فقط مشکل گرفتگی ساده غشاء می باشد.

Diosady و همکارانش (۱۹۹۲)، بکارگیری تکنولوژی غشایی را با سایر تکنیک های جداسازی کلروفیل از روغن کانولا، مقایسه کرده و نتیجه گرفته اند که هیچ تکنیکی به تنهایی رضایت بخش نمی باشد، اما ترکیبی از تکنیک ها مقدار کلروفیل را تا بیش از ۹۰٪ می تواند کاهش دهد.

Reddy و همکارانش (۱۹۹۶) بکار گیری غشا ها را برای حذف کلروفیل و β -کاروتن از روغن آفتابگردان و رنگبری روغن سویا در یک فرآیند غیر مداوم به حجم خوراک ۲۰۰ml مجهز به همزن را بررسی کرده اند. غشا های بکار رفته در این آزمون، غشاء MF از جنس PE (T 920 15-1) با اندازه منفذ $0.3 \mu\text{m}$ و دو غشاء مرکب^۱ (NTGS 2100 NTGS 1100)PI، غشاهای جداسازی گاز) بودند. غشاء PE درصد دفع پائینی برای کلروفیل داشت ($< 4\%$)، اما غشاء NTGS 2100، بیش از ۹۵٪ کلروفیل را دفع کرده بود. در مورد غشاء دیگر، شار عبور روغن خیلی پایین بود ($0.2-1 \text{ kg/m}^2\text{h}$). برای افزایش شار، تقریباً ۲۰۰ برابر هگزان (تا ۵۰٪) به روغن افزودند، اما دفع در حدود ۷۰٪ کاهش یافت.

Kuk و همکارانش (۱۹۸۹) و Hron و همکارانش (۱۹۹۴) غشاهای RO/NF، کمپوزیت PA با Macon 1kDa را برای جداسازی گوسیپول از پنبه دانه اتانول ۹۵٪ بکار بردند. رنگ لای-باند خوراک 4.5R, 40Y بود که تا حد 1Y, 0.2R در تراوه کاهش یافت.

موم زدایی^۲

واکس ها از لحاظ شیمیایی، استر الکل های آلیفاتیک بلند زنجیره با اسید های چرب هستند. منابع اصلی این مواد، دانه ها و پوسته دانه های روغنی بوده و وجود آنها در روغن نهایی نا مطلوب می باشند. از آنجائی که واکس ها نقطه ذوب بالاتری در مقایسه با TG ها دارند، می توان با سرد کردن روغن و کریستاله شدن واکس و سپس فیلتر کردن، آنها را از روغن جدا کرد. گرفتگی فیلترها، به دام افتادن روغن خنثی در خاک فیلتر و هزینه های دور ریزی همراه با این فرآیند، برخی از فاکتورهای نامطلوب همراه با این روش فرآوری می باشند.

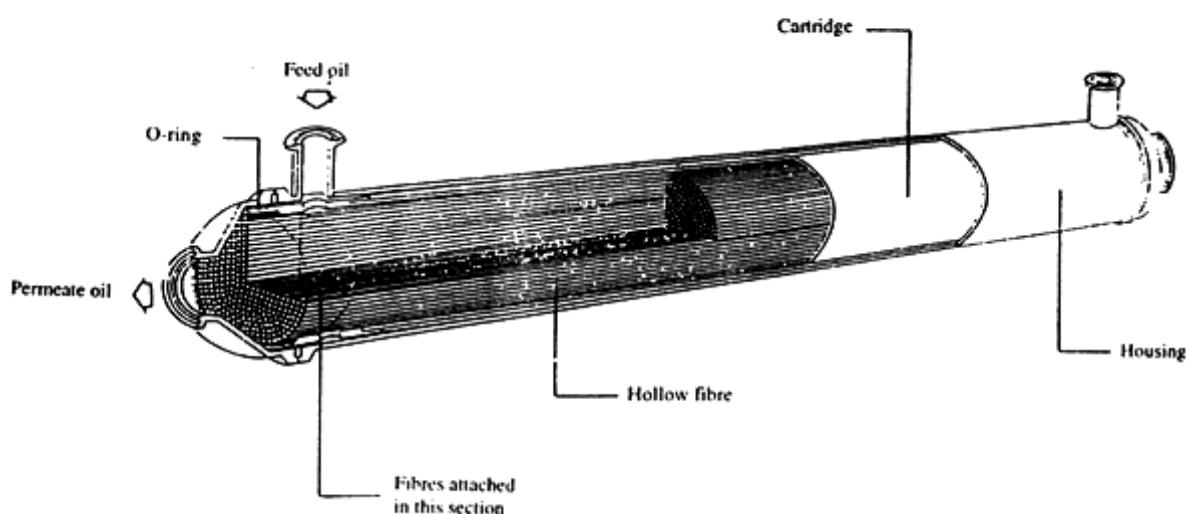
برخی از این مشکلات را می توان با بکار گیری غشاء MF با قطر منفذ $1-0.5 \mu\text{m}$ برطرف کرد. در فرآوری روغنهای خوراکی، موم گیری بین مرحله رنگبری و بوگیری انجام می شود و یکی از حوزه هایی است که تکنولوژی غشایی با موفقیت در آن بکار رفته است. قبل از میکروفیلتراسیون، بسته به نوع روغن، دمای روغن بین 10°C تا 20°C تنظیم می شود تا موم کریستاله گردد. بخش اعظم مواد واکسی در جریان ناتراوه غشاء باقی می ماند و مقدار خیلی کمی در تراوه حضور دارند. به عنوان مثال؛ روغن آفتابگردانی که حاوی 2600 ppm واکس می باشد تا 5°C سرد شده و از یک غشاء فیبر توخالی از جنس PE با اندازه منفذ $1 \mu\text{m}$ عبور داده شد، فشار عملیاتی 2 bar ، دمای فیلتراسیون 10°C و شار متوسط 10 LMH بود. در چنین شرایطی مقدار موم عبوری از درون حفرات غشاء 30 ppm بود و هیچ کدورتی در طی آزمون سرمایش مشاهده نشد. گرفتگی غشاء با موم نیز با شستشوی برگشتی^۱ به صورت دوره ای و با نیتروژن تحت فشار بالا بر طرف می شد (Mutoh et al. 1996).

فیلترهای سرامیکی membralox با اندازه منفذ $0.5 \mu\text{m}$ ، در کاهش موم روغن آفتابگردان از 900 ppm به 10 ppm موثر بودند (Muralidhara et al. 1996). متوسط شار در 18°C ، 42 LMH بود و عملیات شستشوی برگشتی نیز با فاز عبوری هر 3 دقیقه یکبار به مدت 5 ثانیه انجام می گرفت. غشاهای بایستی با استفاده از روغن گرم و تمیز، تمیز گردند. سرعت خنک کردن روغن بر روی اندازه کریستالها تأثیر می گذارد و می تواند بر کارایی فرآیند MF نیز مؤثر باشد.

در یک بررسی، غشاء MF با سطح غشایی $6/3 \text{ m}^2$ و اندازه منفذ $0.2 \mu\text{m}$ جهت موم گیری در ژاپن بکار رفت (شکل ۳). در این فرایند، 1063 kg روغن (مقدار موم 700 mg/l) در دمای $10-5^{\circ}\text{C}$ به داخل مدول غشایی تغذیه شد و 993 kg روغن (مقدار موم کمتر از 20 mg/l) در فاز تراوه بدست آمد. 70 kg روغن تغلیظ شده با فیلتراسیون ثانویه بیشتر فرآوری شد و 63 kg روغن دیگر بازیافت شد و 7 kg موم جامد (مقدار موم 10%) بدست آمد. بدلیل ویسکوزیته بالا، روغن به داخل فضای خالی بین الیاف توخالی تغذیه شد، بدین ترتیب فاز عبوری به بخش داخلی فیلترها، به مدت 50 تا 60 دقیقه وارد می شد. به منظور حفظ شار عبوری در محدوده قابل قبول، عملیات شستشوی برگشتی به طور دوره ای با گاز، انجام می شد. بعد از 5 تا 20 سیکل فیلتراسیون و عملیات شستشوی برگشتی با گاز، جهت حذف و خارج کردن هر گونه مومی که بر روی سطح غشاء رسوب کرده بود، عملیات شستشوی برگشتی با روغن داغ (80°C) انجام می گرفت. تحت این شرایط اجراء و فشار 0.3 Mpa شار روغن در $0.5-2/8 \text{ l/min}$ ($4/8-27 \text{ l/m}^2\text{h}$) حفظ می شد. موم گیری روغن آفتابگردان در مقیاس صنعتی برای بیش از 6 سال توسط شرکت صنعتی - شیمیایی Ashahai در ژاپن انجام می شده است. موم گیری با تکنولوژی غشایی، همچنان یک کاربرد انحصاری در آمریکا می باشد.

PL ها و FFA نیز می‌توانند به همراه موم‌ها حذف شوند. قبل از فیلتراسیون، اسید فسفریک رقیق برای هیدراته کردن PLها و سود سوز آور جهت خنثی کردن FFA اضافه می‌شود. یک غشاء UF به عنوان مثال با PEI با MWCO ۲۰kDa می‌تواند به طور مناسبی بجای غشاء MF بکار رود. می‌توان این جداسازی را با میسلا به جای تماس مستقیم روغن (در حضور یک حلال آلی) انجام داد، که این یک روش ترجیحی موم گیری روغن‌های هیدروکربنی (نفت خام) می‌باشد. (Gould, 1996)

J. B. Snape, M. Nakajima



حذف فلزات^۱

روغنهای خوراکی، حاوی مقادیر اندکی از فلزات سنگین نظیر؛ آهن، مس و منگنز در غلظتهای ۰/۷-۰/۱ ppm می‌باشند. این فلزات به طور طبیعی در دانه‌های روغنی حضور دارند و یا ممکن است از تجهیزات فرآوری، بخصوص زمانیکه روغن در دمای بالا نگهداری می‌شود، وارد روغن شوند. این فلزات می‌توانند واکنشهای اکسیداسیون را کاتالیز و منجر به تندی روغن شوند، بنابراین باید از روغن خارج گردند. بسیاری از آنها توسط فرآیند شستشوی اسیدی که اسید فسفریک، سیتریک، یا تارتاریک برای به دام انداختن و جداسازی فلزات بکار می‌رود، حذف می‌شوند. برخی از فلزات نیز در طی فرآیند تصفیه مرسوم، بخصوص در مرحله پایانی رنگبری حذف می‌شوند، که منجر به افت قابل توجه روغن و مشکل دور ریزی خاک رنگبر مصرفی می‌گردد.

منبع دیگر فلزات هیدروژناسیون است که TG های غیر اشباع را در حضور کاتالیزور نیکل و دمای ۲۰۰-۱۲۰^o به چربیهای اشباع تبدیل می‌کند. بر خلاف فلزات قبلی که به شکل محلول حضور دارند، کاتالیزور

نیکل به صورت ذرات بسیار ریز پراکنده در روغن باقی می ماند، که آنها را با فیلتر پرس خارج کرده و مجدداً بکار می روند. از آنجا که فیلترها به طور دستی برای خروج کاتالیزور باز می شوند، فرآیندمربوطه بسیار پر کار می باشد. بعلاوه هر زمان که فیلترها باز می شوند، بخشی از روغن به همراه مواد فیلتر به هدر می روند.

غشاهای سرامیکی با اندازه منفذ $0.2-1.0 \mu$ در بازیابی کاتالیزور نیکل و کاهش مقدار نیکل در روغن نهایی به کمتر از $1-10 \text{ mg/l}$ مؤثر می باشند (Koseoglu & Vara, 1994). در یک بررسی ۳ غشاء سرامیکی با اندازه منفذ بین $0.5-0.2 \mu$ ، دو غشاء زیرکونیوم پوشش دار با کربن با اندازه منفذ $0.14-0.8 \mu$ و یک غشاء پلیمری (PEI) ارزیابی شدند. تمامی غشاها قادر به حذف کاتالیزور نیکل از روغن سویای هیدروژنه و در سرعت جریان های قابل قبول بودند. با افزایش غلظت کاتالیزور درصد دفع بین ۸۲ تا ۱۰۰٪ متغیر بود و مقدار نیکل در تراوه بین $4/4-9/9 \text{ mg/l}$ تغییر می کرد. شار پرمیت بین $42/5-8/5 \text{ l/m}^2\text{h}$ متغیر بود، اما غشاء PEI شار عبوری بسیار بالایی ($113 \text{ l/m}^2\text{h}$) داشت. استفاده از غشاء این امکان را فراهم می کند، در نتیجه حجم روغن حاوی کاتالیزور را تا ۱۰۰ برابر کاهش دهیم که بطور قابل ملاحظه ای اندازه فیلتر پرس های مورد نیاز کاهش می یابد. ادعا می شود که غشاها به آسانی تمیز میشوند و شار آنها پایدار می باشد، اما برای چه مدت زمانی (شار پایدار خواهد بود) مشخص نشده است. کار مشابهی نیز توسط Stanford گزارش شده است (۱۹۹۴).

در یک مطالعه غشاء فیبر تو خالی از جنس سلولز با (سطح 0.77 m^2) برای حذف مس از روغن سویا بررسی شده است (Keurentjes و همکاران ۱۹۹۰). روغن از مرکز مدول وارد می شد و تراوه، خارج فیبرها قرار می گرفت. نتیجه ای که از ارزیابی هزینه های عملیاتی بدست آمده نشان داد که فقط در مواردی که بیشتر از ۱/۵٪ خاک رنگبر برای حذف فلزات بکار رود، سیستم استخراج غشایی مقرون به صرفه می باشد. این داده ها فقط برای فلز مس ارائه شده و مشخص نشده است که آیا تمامی فلزات با این تکنیک می توانند با موفقیت خارج شوند یا خیر؟ افزون بر این پایداری بلند مدت غشاء بدین منظور معلوم نگردیده است. اگرچه هزینه دور ریزی خاک رنگبر به طور محسوسی در حال افزایش است و دور ریزی خاک رنگبر به دریا ممنوع شده است؛ لذا بکار گیری فرآیند اسخراج با غشاء به طور روزافزونی دور نمای جالب توجهی خواهد داشت.

بحث و نتیجه گیری

با توجه به مطالب گفته شده، مشخص می شود که تکنولوژی غشایی، پتانسیل بالایی در زمینه فرآوری روغنها دارد، اما قبل از اینکه مورد پذیرش وسیع واقع شود، لازم است که کارهای تحقیقاتی و صنعتی بیشتری انجام شود. در این قسمت موقعیت کنونی و برخی از موانعی که لازم است جهت بکارگیری غشاء در صنعت روغن های خوراکی بر آنها غلبه شود، مورد بحث قرار می گیرد.

یک غشاء ایده آل برای استفاده در صنعت فرآوری روغن، بایستی خصوصیات درصد عبور مورد نیاز به همراه شار عبوری بالا و پایداری طولانی داشته باشد. هنگام فرآوری سیستم های فاقد حلال، مشکل اصلی این است که بدلیل ویسکوزیته بالای چربیها و روغنها، شار عبوری معمولاً خیلی پایین می باشد. افزایش فشار می تواند شار را افزایش دهد، اما محدودیت هایی بر روی شار عملیاتی و اینکه غشاها بتوانند افزایش فشار را تحمل کنند و درعین حال خواص درصد عبور خودشان را حفظ نمایند، وجود دارد. با افزایش دما، ویسکوزیته کاهش می یابد، لذا می توان شار عبوری را افزایش داد. اما با این استراتژی، یکی از مزایای اصلی تکنولوژی غشایی را نسبت به تکنیک های مرسوم فرآوری، از دست می دهیم. بعلاوه، معمولاً با افزایش دما پایداری غشاء کاهش می یابد. ناچاراً با حل کردن روغن در یک حلال آلی مانند هگزان در دماها و فشارهای منطقی می توان به شار مطلوب دست یافت. هرچند اغلب، پایداری غشاء در حلال های آلی خیلی کم است و کارایی به سرعت کاهش می یابد و پس از آن نیز مرحله حذف حلال لازم است. بنابراین در ایجاد فناوری بر پایه غشاء، ضروری است که نه تنها خصوصیات غشاء، بلکه شرایط محیطی را بررسی کنیم.

معمولاً انتخاب غشاء بر پایه آزمون و خطا است، لذا توجه بیشتری به برهم کنش های فیزیکوشیمیایی بین حلال، غشاء و اجزاء روغنی لازم می باشد. شار و درصد عبور حلال های آلی کاملاً متفاوت از شار و درصد عبور آب می باشد. استفاده از آب به عنوان حلال آلی امکان پذیر نیست، زیرا بسیاری از غشاها دچار تورم (swell) شده که بطور قابل ملاحظه ای اندازه منافذ غشاء را تغییر می دهند. موفقیت های بسیاری برای پیش بینی خصوصیات شار در غشاهای UF، MF، NF و RO در سیستم های آبی بدست آمده است. در واقع بکارگیری غشاها در سیستم های آبی از دهه ۱۹۶۰ بیشتر صورت گرفت و امروزه تولیدکنندگان مختلفی در زمینه ساخت غشاهای بر پایه سیستم های آبی فعالیت می کنند. به عبارت دیگر، کاربرد های غیر آبی به طور جدی در طی دهه ۱۹۹۰ شروع شده و تا به امروز، تعداد کمی غشاء مقاوم و پایدار به حلال بررسی شدند و شرکتهای غشایی کمتری نیز آنها را تولید می کنند. غشاهای مقاوم به حلالی که وجود دارند، معمولاً شار پایین و خواص جداسازی ضعیفی دارند. غشاهای پلیمری با بکارگیری حلال های آلی متورم میشوند، که این موضوع منجر به تغییرات سریع یا طولانی مدت در اندازه منافذ غشاء می شود. غشاهای پلیمری معمولاً عمر کوتاه تری دارند. محدودیت های امروز، فقدان غشاء ها بخصوص غشاهای RO/NF پایدار و مقاوم به هگزان و دیگر حلال ها می باشد.

براساس تجزیه و تحلیل های اقتصادی، طول عمر مورد نیاز غشاء در صنعت فرآوری مواد غذایی؛ معمولاً حداقل ۶ ماه و به طور نمونه یک تا دو سال است. هرچند گزارشهای اندکی در رابطه با پایداری طولانی مدت غشاها در محیطی که در صنعت فرآوری روغن آزمایش می شوند، وجود دارد. اما برخی از تولیدکنندگان ادعا

می‌کنند که غشاهایشان با خیساندن در حلال‌های آلی پایدار می‌باشند، هر چند وقتی غشاها در معرض فشارها و دماهای بالا و نیز حلال‌های آلی قرار می‌گیرند، کارایی به سرعت کاهش می‌یابد. تعدادی از غشاهای UF پایداری نسبتاً خوبی را نشان داده‌اند، اما پایداری طولانی مدت آنها و در مقیاس صنعتی گزارش نشده است. مساله دیگر پیچیدگی و نوع روغنهای نباتی است که در فرآیند تصفیه مورد استفاده قرار می‌گیرند. بعلاوه اختلافی بین بکارگیری روغنهای تری گلیسریدی خالص، اسیدهای چرب و روغنهای خام وجود دارد. برای مثال؛ انحلال پذیری روغن خام در حلال‌های آلی، بخاطر رفتار فعالیت سطحی اسیدهای چرب و مواد گلیسریدی، بیشتر از TG های خالص می‌باشد و هنوز امکان پذیر نمی‌باشد که نتایج حاصله را به سایر روغن‌ها و چربیها بسط دهیم. مطالعات بلند مدت کمی بر روی بکارگیری غشاها جهت تصفیه روغن‌ها انجام گرفته است و بنابراین مشکل گرفتگی غشاء به طور گسترده گزارش نشده است.

در زمینه ساخت مدولهای غشایی نیز همچنان مشکلاتی وجود دارد. زیرا نه تنها پلیمر، بلکه خواص چسبندگی، مواد محافظ، واشرها و تمام بخشها و مواد دیگر که مدول غشایی را تشکیل می‌دهند، بایستی به حلال مقاوم باشند. غشاهای غیرآلی/سرامیکی این محدودیت‌ها را تحمل نمی‌کنند و آنها در برخی از کاربردها مانند UF/MF بکار برده میشوند. در مقیاس صنعتی، غشاهای غیرآلی RO/NF وجود ندارند و اگر موجود باشند بسیار گران می‌باشند.

ساخت غشاهای پلیمری مقاوم به حلال ضروری می‌باشد، زیرا تکنولوژی غشایی می‌رود که بطور وسیعی در صنعت روغن پیاده شود. بنابراین قبل از گسترش وسیع فرآیندهای غشایی در این صنعت، نیاز به تحقیقات گسترده‌تر و همه‌جانبه‌تر، برای اجرای این فرآیند در مقیاس صنعتی می‌باشد.

منابع

1. Cheryan, M. (1998). Ultrafiltration and Microfiltration Handbook, CRC Press, Boca Raton, FL, USA.
2. Cheryan, M. (2005). Membrane technology in the vegetable oil industry. Membrane Technology Feature. Illinois, USA.
3. Apple, White.T. (1985). Bailey's industrial oil and fat products. Jon Wiley and sons. Newyork.
4. Snape, J.B. & Nakjima, M.(1996). Processing of agricultural fats and oils using membrane technology, J. Food Engineering.30:1-41
5. Koseoglu, S.S. & Engelgau, D.E. (1990).Membrane applications and research in the edible oil industry: An assessment. JAOCS vol.67:239-249.
6. Patterson.H.B.W. (1992).Bleaching and purifying fats and oils, theory and practice. AOCS press, Illinois. USA.
7. Kartine, E. & Cuperus, P., 2002, Solvent resistance nanofiltration in edible oil processing. Membrane Technology Feature. Netherlands.

8. Bhosle, B.M. & Subramanian, R. (2004). New approaches in deacidification of edible oils-a review. *J. Food Engineering*, Article in press.
9. 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. *J. Membrane Science*. 187:57-69.
10. Ochoa, N. & Pagiero, C. Marchese, J. Mattea, M. (2001). Ultrafiltration of vegetable oils, degumming by polymeric membranes. *Separation and Purification Technology*. 22-23:417-422.
11. Hafidi, A. & Pioch, D. Ajana, H. (2005). Membrane-based simultaneous degumming and deacidification of vegetable oils. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*. Article in press.
12. Pioch, D., Largue`ze, C., Graille, J. Ajana, H. Rouviere, J. (1998). Towards an efficient membrane based vegetable oils refining. *Industrial crops and products*. 7:83-89
13. Koris, A. & Vatai, G. (2002). Dry degumming of vegetable oils by membrane filtration. *Desalination*. 148:148-153.
14. Kim, I.C., Kim, J.H. Lee, K.H. & Tak, T.M. (2002). Phospholipids separation (degumming) from crude vegetable oil by polyimide ultra filtration membrane. *J. Membrane Science*. 205:113-123.
15. Gupta, R. & Muralidhara, H.S. (2001). Interfacial challenges in the food industry: a review. *Trends in food science and technology* 12:382-391.
16. Moura, J.M.L.N., Goncalves, L.A.G., Petrus, J.C.C. & Vitto, L.A. (2005). Degumming of vegetable oil by micro porous membrane. *J. food engineering*. Article in press.