



بررسی اثر کلرید کلسیم و اتیلن دی آمین تترا استیک اسید بر دفع فسفر و شار تراوه طی اولترافیلتراسیون روغن کانولا

راضیه نیازمند^۱، رضا فرهوش^{۲*}، سید محمد علی رضوی^۲، سید محمود موسوی^۳

تاریخ دریافت: ۸۹/۱۱/۲۵

تاریخ پذیرش: ۹۰/۳/۲۱

چکیده

در پژوهش حاضر، رشد میسلهای فسفولیپیدی موجود در روغن کانولا بر اثر پیش تیمار شیمیایی و جداسازی آنها از طریق بکارگیری تکنولوژی غشایی مورد بررسی قرار گرفت. محلولهای آبی کلرید کلسیم (۱ درصد وزنی) و EDTA (۱۵۰ میلی مولار) قبل از اولترافیلتراسیون به میسلای روغن کانولا اضافه شد. اولترافیلتراسیون با استفاده از غشاهای PVDF با پیکربندی انتها بسته با دو MWCO متفاوت (M116) ۵۰ و (M183) ۱۰۰ کیلودالتون در دماها و فشارهای متفاوت (۲۵ تا ۵۵ درجه سانتیگراد و ۲ تا ۵ بار) انجام گرفت. نتایج نشان داد شار تراوه در غشاء M183 تقریباً نصف غشاء M116 بود. پیش تیمار شیمیایی روغن با EDTA به افزایش شار تراوه حاصل از غشاء M116 منجر گردید. افزایش دما و فشار عملیاتی، افزایش شار تراوه را به همراه داشت. دفع فسفولیپیدها از غشاء M183 بویژه در نمونه پیش تیمار شده با EDTA بیش از سایر نمونه‌ها بود. افزایش دما به کاهش دفع فسفولیپیدها در هر دو غشاء منجر شد.

واژه‌های کلیدی: اتیلن دی آمین تترا استیک اسید؛ اولترافیلتراسیون؛ روغن کانولا؛ کلرید کلسیم؛ فسفولیپید

مقدمه

روغنهای خوراکی به روش غشایی صورت گرفته است. فسفولیپیدها گلیسریدهای حاوی مونو یا دی استرهای اسید فسفریک هستند. اینها ترکیباتی با فعالیت سطحی اند و ساختمانی مشتمل بر گروههای هیدروفیل و هیدروفوب دارند. متوسط وزن مولکولی فسفولیپیدها حدود ۷۰۰ دالتون و تری گلیسریدها حدود ۹۰۰ دالتون است. تری گلیسریدها به رغم وزن مولکولی بیشتر از غشاهای عبور می‌کنند در حالی که فسفولیپیدها دفع می‌شوند. این امر به تشکیل میسلهای فسفولیپیدی نسبت داده می‌شود؛ بدین صورت که سرهای هیدروفیلی در میسلهای فسفولیپیدی به سمت داخل هدایت می‌شوند و به طور همزمان با دیگر ترکیبات قطبی برهمکنش می‌دهند. کمپلکس‌های بزرگی که بدین سان شکل می‌گیرند از غشاء عبور نخواهند کرد. بنابراین، انتظار می‌رود بتوان فناوری غشائی را با چنین تمهیداتی، جایگزین روش متداول صمغ‌زدایی نمود. در عین حال، فرآیند جداسازی به عواملی چون دما، غلظت فسفولیپیدها، جنس و اندازه خلل و فرج غشاء و میزان برهمکنش میسلهای فسفولیپیدی و دیگر ناخالصیها بستگی دارد (Subramanian و همکاران، ۱۹۹۷).

روغنهای گیاهی حاوی انواع متفاوت فسفولیپیدها از جمله

فناوری غشایی در حال حاضر مورد توجه بسیاری از دست اندرکاران صنعت مواد غذایی از جمله صنایع روغن و چربی خوراکی قرار گرفته است. این فناوری از مزایای متعددی نظیر 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 آن، اجرای آسان و انجام فرایند در دماهای پایین و متعارف برخوردار است (Garcia و همکاران، ۲۰۰۶؛ Hafidi و همکاران، ۲۰۰۵؛ Subrahmanyam و همکاران، ۲۰۰۶).

مطالعات متعددی در زمینه دفع فسفولیپیدها و صمغ‌زدایی از

۱ دانشجوی دکتری گروه علوم و صنایع غذایی دانشگاه فردوسی مشهد

۲ دانشیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه فردوسی مشهد

* نویسنده مسئول: (Email: rfarhoosh@um.ac.ir)

۳ دانشیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی دانشگاه فردوسی مشهد

افزودن EDTA می‌تواند فسفولیپیدهای غیرهیدراته را به انواع هیدراته تبدیل کرد و دفع آنها را به موجب انتقال آنها به فاز آبی تسهیل نمود (Choukri و همکاران، ۲۰۰۱).

پژوهشهای بسیاری در زمینه تصفیه روغنهای خوراکی خام یا میسلا از طریق غشاهای پلیمری یا سرامیکی مختلف انجام گرفته است (Darnoko و همکاران، ۲۰۰۶؛ Garcia و همکاران، ۲۰۰۶؛ Raman و همکاران، ۱۹۹۶؛ Reddy و همکاران، ۲۰۰۱؛ Ribério و همکاران، ۲۰۰۶؛ Subrahmanyam و همکاران، ۲۰۰۶؛ Subramanian و همکاران، ۱۹۹۷، ۱۹۹۹ و ۲۰۰۱). نتایج این تحقیقات حاکی از این است که حذف ناخالصیهای مختلف روغن تنها در صورت کوچک بودن اندازه منافذ غشاء (اولترافیلتراسیون فشرده یا نانوفیلتراسیون) امکان پذیر است. این امر با شار بسیار پایین تراوه همراه بوده که از لحاظ صنعتی قابل قبول نیست. اولترافیلتراسیون با میسل رشد یافته، فرایند نوبنی است که به تازگی توسعه یافته است. در این روش به کمک مواد شیمیایی می‌توان کمپلکس‌های بزرگتری را به وجود آورد که قادر نیستند به خلل و فرج غشاء نفوذ کنند و این، امکان استفاده از غشاهای با خلل و فرج بزرگتر و نیز دستیابی به شار تراوه بالاتر را فراهم می‌آورد (Subramanian و همکاران، ۱۹۹۷). ذکر آن ضروری است که دستیابی به شار تراوه بالاتر حائز نقش تعیین کننده‌ای در خصوص کاربرد فناوری غشایی در مقیاس صنعتی است و این خود مستلزم انجام پژوهشهای بیشتر در این زمینه است. تحقیقات بسیار اندکی در خصوص میسل‌های رشد یافته در روغنهای خوراکی صورت گرفته است. از این رو، تحقیق حاضر با هدف پیش تیمار شیمیایی روغن با محلولهای آبی کلرید کلسیم و EDTA و نیز اثر آن بر شار تراوه و کارایی فرایند متداول صمغ‌زدایی طراحی گردید.

مواد و روش‌ها

مواد اولیه

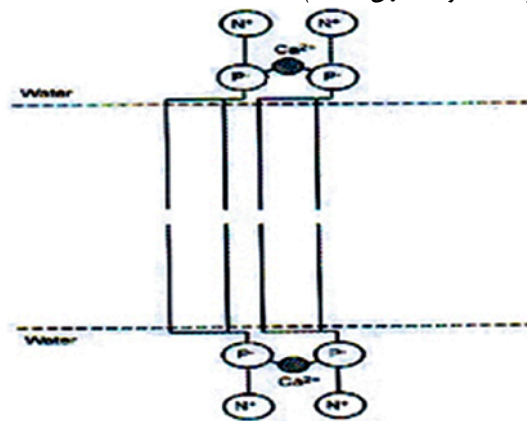
روغن خام کانولا از کارخانه روغن سه گل نیشابور خریداری و در سردخانه ۴ درجه سانتیگراد نگهداری شد. غشاء اولترافیلتراسیون صفحه‌ای از جنس پلی‌وینیلیدن فلورید با MWCO معادل ۵۰ (M116) و ۱۰۰ کیلو دالتون (M183) از شرکت KOCH آمریکا خریداری گردید.

نحوه آماده سازی نمونه‌ها

میسلا با اختلاط ۲۵ درصد حجمی هگزان با روغن خام کانولا آماده شد. نمونه‌های میسلای پیش تیمار شده با افزودن ۱ درصد (حجمی/وزنی) محلول کلرید سدیم (غلظت ۶ درصد وزنی/حجمی) و ۵ درصد وزنی محلول آبی حاوی اتیلن دی آمین تترا استیک اسید (EDTA با غلظت ۱۵۰ میکرومول) به طور جداگانه به میسلای روغن

فسفاتیدیل کولین، فسفاتیدیل اینوزیتول، فسفاتیدیل اتانول آمین، اسید فسفاتیدیک و فیتواسفنگولیپیدها هستند. اسید فسفاتیدیک و بخشی از فسفاتیدیل اتانول آمین به شکل نمکهای کلسیم و منیزیم وجود دارند. بیشترین سرعت هیدراسیون به فسفاتیدیل کولین و بعد از آن فسفاتیدیل اینوزیتول نسبت داده می‌شود. فسفاتیدیل کولین هیدراته قادر است ۸۰ درصد از فسفولیپیدهای دیگر را نیز کپسوله نماید. Subramanian و همکاران (۱۹۹۹) نشان دادند افزایش مقدار فسفولیپید هیدراته و تشکیل میسل‌های بیشتر در روغن خام سبب بهبود عملکرد فرایند صمغ‌زدایی می‌شود.

یونهای کلسیم حائز آثار جالب توجه و متعددی بر لیپوزمها از جمله انتقالات فازی، جداسازی ترکیبات لیپیدی یا تجمع فسفولیپیدها هستند (شکل ۱). غلظت کلسیم بر رفتار میسل‌های فسفولیپیدی اثر می‌گذارد. کلسیم در غلظتهای بالا به سطح میسل‌های فسفولیپیدی متصل شده، باعث اتصال آنها به یکدیگر و تشکیل خوشه می‌شود. یونهای کلسیم در غلظتهای متوسط به طرز ضعیفتری به سطح فسفولیپیدها متصل می‌شوند، و در غلظتهای پایین صرفاً به سطح میسل‌های فسفولیپیدی متصل می‌شوند و خوشه‌ای تشکیل نمی‌دهند (Kwon و همکاران، ۱۹۹۴).



شکل ۱ نمایش برهمکنش یونهای کلسیم با مولکولهای فسفولیپیدی

مقدار pK (ثابت یونیزاسیون) کمپلکس‌های اسید فسفاتیدیک/کلسیم و اسیدفسفاتیدیک/منیزیم به ترتیب ۴/۱ و ۴ است. یونهای فلزی با افزودن اتیلن دی آمین تترا استیک اسید (EDTA) براحتی جایگزین شده، کمپلکس‌های EDTA / کلسیم و EDTA / منیزیم با pK به ترتیب ۱۰/۷ و ۸/۷ تشکیل می‌دهند. هر چه pK بیشتر باشد، کمپلکس مربوطه پایدارتر خواهد بود. چهار اسیژن کربوکسیلی و دو نیتروژن آمینی EDTA در پیوندهای کتوردینانسی با یونهای فلزی مرکزی (Fe یا Mg، Ca) شرکت می‌کنند و ساختمانی سه بعدی تشکیل می‌دهند. به عبارت دیگر، با

خام آماده و به مدت ۳۰ دقیقه با همزن مغناطیسی مخلوط شدند.

سیستم غشایی

به منظور کاهش پلاریته غشاء و جلوگیری از فروریختن حفرات آن در مجاورت هگزان، غشاءها قبل از عمل فیلتراسیون در سری معینی از حلالهای مختلف (به ترتیب مخلوطهای ۵۰ درصد حجمی آب/ایزوپروپانول، ۵۰ درصد حجمی ایزوپروپانول/هگزان و هگزان هر یک به مدت ۲۴ ساعت) خیس‌اند شدند (Garcia و همکاران، ۲۰۰۶). قطعاتی دایره‌ای شکل با سطح مؤثر ۴۰ سانتیمتر مربع از غشاء مشروط شده بریده و در کف سل غشایی قرار داده شد. فرآیند فیلتراسیون در محفظه غشایی با پیکربندی انتها بسته (ساخت شرکت Amicon آمریکا) انجام شد. فیلتراسیون تحت اتمسفر گاز نیتروژن صورت گرفت. با تنظیم رگلاتور کیسول نیتروژن، عملیات در فشار مورد نظر به اجرا در آمد. سل غشایی روی گرمکن حاصل همزن مغناطیسی (ساخت شرکت Highdolph) قرار گرفت و محتویات آن هم زده شد. به منظور انجام عملیات در دمای معین و همچنین جلوگیری از تغییرات دما طی عملیات، دمای سیال درون سل با دماسنج کنترل و در حد مورد نظر نگاه داشته شد.

فرایند اولترافیلتراسیون

سل با ۳۰۰ میلی لیتر خوراک پر شد و عمل فیلتراسیون نمونه‌ها تا رسیدن حجم تراوه جمع‌آوری شده به ۱۵۰ میلی‌لیتر ادامه یافت. سرعت همزدن سیال ۵۰۰ دور در دقیقه بود. تراوه پس از خروج از غشاء به درون بشری هدایت شد که روی ترازو قرار گرفته بود و بدین ترتیب وزن تراوه در فواصل زمانی معین ثبت می‌شد. بعد از جمع‌آوری تراوه، هگزان آن تحت خلأ در دمای محیط تبخیر و تا هنگام انجام آزمایشهای مربوطه در فریزر نگهداری شد.

اثر عوامل مختلف مانند دما و فشار بر کارایی اولترافیلتراسیون میسلا و نمونه‌های پیش‌تیمار شده روغن کانولا با استفاده از دو غشاء M116 و M183 و همچنین ویژگیهای تراوه حاصل مورد بررسی قرار گرفت. فشار در ۴ سطح (۲، ۳، ۴ و ۵ بار) و دما در ۴ سطح (۲۵، ۳۵، ۴۵ و ۵۵ درجه سانتیگراد) مورد ارزیابی قرار گرفت. شستشوی غشاء با استفاده از هگزان خالص به مدت یک ساعت در دمای ۴۵ درجه سانتیگراد، فشار ۰/۵ بار و سرعت ۹۰۰ دور در دقیقه انجام گرفت. عمل شستشو هنگامی قابل قبول تلقی می‌شد که اختلاف فشار آب مقطر در ابتدا و انتهای هر بار عملیات اولترافیلتراسیون از ۳ تا ۵ درصد بیشتر نباشد.

شار هگزان خالص و تراوه روغن در بر طبق فرمول ۱ محاسبه

شد:

$$J = (W_2 - W_1) / (t \times A) \quad (1)$$

که W_1 وزن خوانده شده در زمان t_1 (kg)، W_2 وزن خوانده شده در زمان t_2 (kg)، t فاصله زمانی بین خواندن دو وزن W_1 و W_2 و A و h سطح مؤثر غشاء (m^2) بود.

درصد دفع فسفر

میزان فسفر نمونه‌های روغن بر طبق روش استاندارد آبی مولیبدونیم اندازه‌گیری شد. در این روش کمپلکس آبی رنگ اسید فسفومولیبدیک تشکیل می‌گردد. مقدار فسفولیپید با ضرب مقدار فسفر در فاکتور ۳۰ محاسبه شد (AOCS، ۱۹۹۳).

درصد دفع فسفر از فرمول ۲ محاسبه گردید:

$$\%R = (1 - C_p / C_f) \times 100 \quad (2)$$

که R درصد دفع فسفر، C_f غلظت فسفر در خوراک و C_p غلظت فسفر در تراوه بود.

تجزیه و تحلیل آماری

آزمایشها در سه تکرار انجام شد. میانگینها با نرم‌افزار Minitab و بر اساس آزمون دانکن در سطح پنج درصد مقایسه شدند. نمودارها با نرم افزار Microsoft Excel ترسیم گردیدند.

نتایج و بحث

اثر شرایط فرایند بر شار تراوه

نتایج اندازه‌گیری شار تراوه روغن نشانگر تأثیر قابل توجه اندازه خلل و فرج غشاء صرف نظر از سایر عوامل مؤثر بر فرآیند بود. برخلاف انتظار، در غشاء M183 با MWCO بیشتر (۱۰۰ کیلو دالتون) شار پایین تری نسبت به غشاء M116 (۵۰ کیلو دالتون) مشاهده شد. نتایج بررسی گرفتگی نشان داد گرفتگی ایجاد شده در غشاء M183 (۶۸ درصد) بیش از غشاء M116 (۴۲ درصد) بوده است که به کاهش شار پایا در آن منجر گردیده است، به طوری که شار تراوه حاصل از غشاء M116 تقریباً دو برابر شار تراوه حاصل از غشاء M183 بود. Amin و همکاران (۲۰۱۰) نیز در بررسی نقصان شار طی اولترافیلتراسیون محلولهای گلیسرین غنی شده از اسید چرب به چنین نتیجه‌ای دست یافتند. این پژوهشگران نشان دادند شار حاصل از غشاء پلی‌اتر سولفون با افزایش MWCO غشاء کاهش می‌یابد، به طوری که شار حاصل از اولترافیلتراسیون محلول گلیسرین غنی شده از اسید چرب در غشاء PES25 (۲۵ کیلو دالتون) کمتر از غشاء PES5 (۵ کیلو دالتون) بود. آنها چنین اظهار داشتند که منافذ بزرگتر غشاء ممکن است راحت‌تر از اسید اولئیک پر شوند (با انسداد خلل و فرج یا جذب در داخل آنها). از آن جایی که امکان چسبیدن یا جذب همه اسیدهای چرب با وزن مولکولی کم به منافذ غشاء وجود ندارد،

شود که این، افت بیشتر شار نسبی را در غشاهای UF به همراه دارد. مقایسه شار میسلا و نمونه‌های پیش تیمار شده حاصل از دو غشاء M183 و M116 مبین رفتار کاملاً متفاوت دو غشاء بود (شکل ۲). بیشترین شار حاصل از غشاء M183 به تراوه میسلا مربوط بود و پیش تیمار شیمیایی روغن به کاهش شار تقریباً ۵۰ درصدی در مقایسه با میسلا منجر گردید. اما نتایج حاصل از اندازه‌گیری شار در غشاء M116 نشان داد کمترین و بیشترین شار به دست آمده در این غشاء به ترتیب به تراوه میسلا و نمونه پیش تیمار شده با EDTA مربوط بود.

بقیه اسیدهای چرب، لایه‌ای کیکی را تشکیل می‌دهند یا آن که باعث پلاریزاسیون غلظت می‌شوند. این در حالی است که چنین مکانیسم گرفتگی‌ای را نمی‌توان به غشاء دارای MWCO کمتر نسبت داد. برخی محققین اظهار داشته‌اند جذب یا تجمع اسیدهای چرب در منافذ غشاء سبب کاهش اندازه آنها می‌شود ولی آنها را مسدود نمی‌کند. در مقابل، برخی دیگر گزارش نموده‌اند جذب اسید چرب به دیواره خلل و فرج غشاء، شعاع منافذ کوچک را کاهش می‌دهد. بنابراین، جذب به تک‌لایه‌ای از اسیدهای چرب در خلل و فرج غشاء محدود می‌شود. با عبور بیشتر خوراک از غشاء، اسیدهای چرب درون منافذ افزایش می‌یابد و با تجمع آنها، جذب تک‌لایه‌ای به جذب چندلایه‌ای تبدیل می‌گردد.

جدول ۱- تأثیر پیش تیمار شیمیایی و دما بر شار تراوه (کیلوگرم بر مترمربع ساعت) طی اولترافیلتراسیون روغن کانولا*

دما (درجه سانتیگراد)				
نمونه	۲۵	۳۵	۴۵	۵۵
میسلا	۴/۹۲±۰/۶۲	۵/۱۵±۰/۵۴	۶/۹۵±۰/۵۶	۸/۷۰±۰/۶۳
کلرید کلسیم	۳/۵۵±۰/۲۵	۴/۲۳±۰/۷۲	۶/۲۴±۰/۳۵	۱۰/۹۹±۰/۹۴
EDTA	۳/۹۱±۰/۶۶	۵/۳۱±۰/۴۷	۶/۸۸±۰/۱۰۵	۱۳/۰۱±۰/۱۸

* میانگین ± خطای استاندارد

افزودن محلول ۴۰ درصد سود سبب گرفتگی شدید غشاء شد، به طوری که شار تراوه بعد از گذشت ۳۰ دقیقه از شروع فرآیند به ۳۰ درصد مقدار اولیه رسید (Hafidi و همکاران، ۲۰۰۵). بررسی اثر متقابل اندازه منافذ غشاء و دما بر شار تراوه بیانگر بالاتر بودن شار حاصل از غشاء M116 در تمام دماهای مورد مطالعه بود (شکل ۳). همچنین افزایش دمای عملیات طی اولترافیلتراسیون با هر دو غشاء به افزایش شار منتهی گردید. میزان تغییرات شار در دامنه دمایی مورد مطالعه (۲۵ تا ۵۵ درجه سانتیگراد) در هر دو غشاء تقریباً یکسان بود. با افزایش دما از ۲۵ به ۵۵ درجه سانتیگراد، شار تقریباً چهار برابر مقدار اولیه شد. شکل ۳ نشان می‌دهد شیب منحنی خطی در دماهای بالا بیشتر بود. این بدان معنی است که میزان افزایش شار در دماهای بالا بیش از دماهای پایین بوده است. افزایش دما از ۲۵ به ۳۵ درجه سانتیگراد، شار را به میزان تقریباً ۰/۳ کیلوگرم بر مترمربع ساعت افزایش داد در حالی که افزایش دما از ۴۵ به ۵۵ درجه سانتیگراد، شار را به میزان ۵ کیلوگرم بر مترمربع ساعت بهبود بخشید. Darnoko و همکاران (۲۰۰۶) نیز مشاهده کردند در فرآیند جداسازی کاروتنوئیدها از متیل استرهای پالم قرمز، افزایش دما از ۲۳ به ۶۰ درجه سانتیگراد، شار را از ۵/۵ به ۱۷/۴ لیتر بر مترمربع ساعت افزایش داد. کاهش گرانیوی خوراک به دلیل افزایش دما ممکن است بر رفتار فاز رسوبی روی غشاءها تأثیرگذار باشد و احتمال انسداد منافذ غشاء توسط ذرات یا قطرات امولسیون را کاهش دهد (Hua و

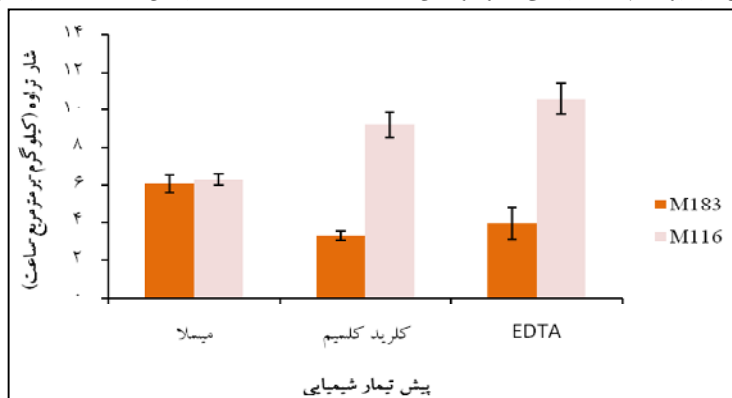
با توجه به نتایج فوق می‌توان گفت در غشاء M183 با اندازه منافذ بزرگتر، خوشه‌ها یا مسیله‌های تشکیل شده یا حتی کلسیم هیدراته به سطح غشاء جذب می‌شوند، یا با توجه به نتایج Amin و همکاران (۲۰۱۰) می‌توان چنین استدلال کرد که جذب چندلایه‌ای در منافذ غشاء و انسداد آنها و به تبع آن کوچکتر شدن اندازه مؤثر خلل و فرج و نیز سطح قابل عبور غشاء رخ می‌دهد که این به کاهش شار تراوه می‌انجامد. این در حالی است که خوشه‌ها و مسیله‌های فسفولیپیدی در غشاء M116 دارای اندازه بزرگتری از اندازه منافذ غشاء بودند و از این رو فقط در تشکیل لایه پلاریزاسیون غلظت دخالت داشتند. همچنین با به دام افتادن اجزاء روغن در ساختارهای میسلی و مجتمع‌های تشکیل شده در نمونه‌های پیش تیمار شده، امکان انسداد خلل و فرج غشاء توسط این اجزاء یا جذب آنها در سطح غشاء در طی اولترافیلتراسیون این نمونه‌ها نسبت به میسلا کاهش یافته و لذا شار حاصل از اولترافیلتراسیون نمونه‌های پیش تیمار شده از طریق غشاء M116 در مقایسه با میسلا به طور معنی داری بیشتر گردیده است. نتایج Hafidi و همکاران (۲۰۰۵) با نتایج مطالعه حاضر همخوانی داشت. این محققین گزارش نمودند که شار حاصل از میکروفیلتراسیون روغن زیتون بکر خنثی شده با سود ۴۰ درصد از طریق غشاء سلولز واتمن با اندازه خلل و فرج ۰/۸ میکرومتر تقریباً ۱۲۷ لیتر بر مترمربع ساعت و دو برابر شار حاصل از غشاءهای ۰/۲ و ۰/۵ میکرومتر بود. تشکیل مقادیر بالای ترکیبات صابونی در نتیجه

همکاران، ۲۰۰۸).

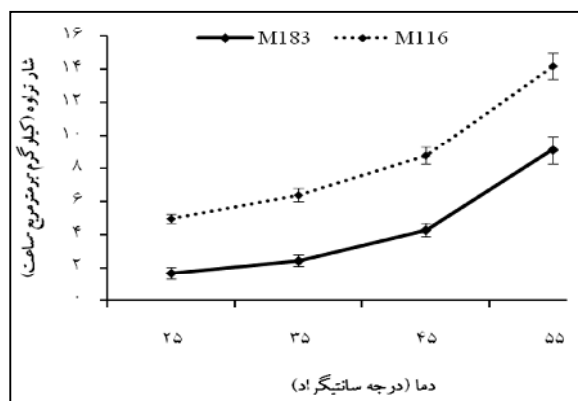
افزایش شار میسل را به دنبال دارد. با افزایش شار، لایه پلاریزاسیون غلظت فسفولیپیدها ضخیم تر می شود. لذا باید بر مقاومت پلاریزاسیون غلظت نیز غلبه گردد. شیب افزایش شار تراوه در دماهای بالاتر از ۴۰ درجه سانتیگراد افزایش می یابد (Kim و همکاران، ۲۰۰۲).

پدیده عبور در فشارهای پایین از قانون داری تبعیت کرده و در ناحیه تحت کنترل فشار می باشد. به عبارت دیگر افزایش فشار در محدوده معینی به افزایش شار تراوه منجر می گردد و در فشارهای بالاتر، شار تراوه تحت کنترل فرایند انتقال جرم است. فشاری که در آن شار تراوه به حد ثابت می رسد را می توان فشار بهینه تلقی نمود. در این فشار، شار تراوه به بیشترین حد خود می رسد و تمایل اندکی به تشکیل لایه کیکی در سطح غشاء دارد (Akdemir و همکاران، ۲۰۰۸؛ Garcia و همکاران، ۲۰۰۶؛ Tres و همکاران، ۲۰۰۹). بررسی تغییرات شار در دو غشاء یاد شده به تبع افزایش فشار نشان داد شار تراوه در هر دو غشاء با افزایش فشار افزایش می یابد (شکل ۴).

بررسی اثر متقابل پیش تیمار شیمیایی و دما نشان داد در میسلا و همه نمونه های پیش تیمار شده، شار تراوه با افزایش دما افزایش یافت. همان طور که در جدول ۱ مشاهده می گردد، افزایش دما با شیب تقریباً ثابت به افزایش شار تراوه میسلا منجر گردید. این در حالی بود که بیشترین تغییر شار تراوه با افزایش دما از ۴۵ به ۵۵ درجه سانتیگراد در نمونه های پیش تیمار شده مشاهده شد. بررسی نتایج اندازه گیری گرانیوی خوراک نشان داد که تغییر عمده گرانیوی در اغلب نمونه ها مربوط به دامنه دمایی ۴۵ تا ۵۵ درجه سانتیگراد بود (نتایج آورده نشده است). نتایج بررسی تغییرات شار نیز مؤید این مطالب می باشد. علاوه بر گرانیوی، عوامل دیگری مانند افزایش انرژی جنبشی و ضعیف تر شدن لایه ژلی و یا لایه پلاریزاسیون غلظت نیز قادرند همگام با افزایش دما سبب افزایش شار تراوه شوند. گزارش شده است دمای عملیات بر سرعت عبور میسلها اثر می گذارد. افزایش دمای میسلها به کاهش گرانیوی آنها منجر می شود و این،

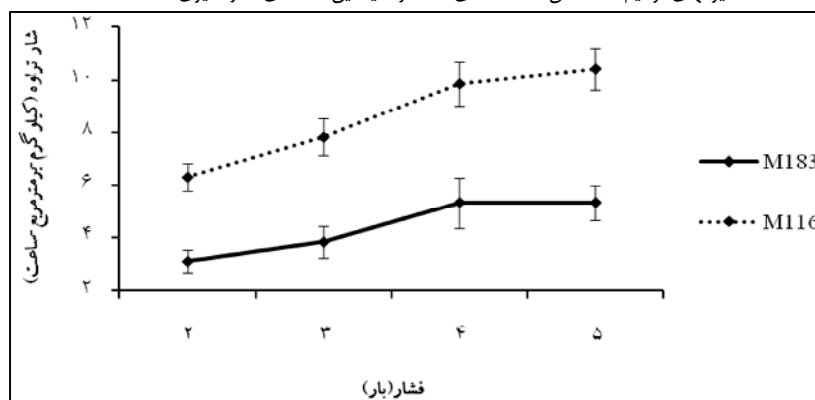


شکل ۴ تأثیر اندازه منافذ غشاء و پیش تیمار شیمیایی بر شار تراوه روغن کانولا تیرکهای ترسیم شده روی ستونها نشان دهنده خطای استاندارد میانگین داده های اندازه گیری شده است.



شکل ۳ تأثیر اندازه منافذ غشاء و دمای عملیاتی بر شار تراوه روغن کانولا

تیرکهای ترسیم شده نشان دهنده خطای استاندارد میانگین داده های اندازه گیری شده است.



شکل ۴ تأثیر اندازه منافذ غشاء و فشار بر شار تراوه روغن کانولا*
*تیرکهای ترسیم شده نشان دهنده خطای استاندارد میانگین داده های اندازه گیری شده است.

جدول ۴ تأثیر پیش تیمار شیمیایی و فشار بر شار تراوه (کیلوگرم بر مترمربع ساعت) طی اولترافیلتراسیون روغن کانولا*

نمونه	فشار (بار)			
	۵	۴	۳	۲
میسلای	۷/۵۱±۰/۷۱	۶/۶۹±۰/۷۲	۶/۰۵±۰/۶۳	۵/۴۸±۰/۳۹
کلرید کلسیم	۶/۷۲±۰/۷۸	۷/۵۵±۰/۸۸	۵/۴۹±۰/۸۳	۵/۲۶±۰/۷۷
EDTA	۸/۱۵±۱/۱۵	۸/۸۵±۱/۷۱	۷/۳۴±۱/۱۷	۴/۷۶±۰/۷۸

* میانگین ± خطای استاندارد

های پیش تیمار شده نشان داد میزان آن در همه نمونه ها به استثنای نمونه پیش تیمار شده با کلرید کلسیم افزایش یافت (جدول ۲). به هر حال از لحاظ آماری افزایش شار تراوه فقط در نمونه پیش تیمار شده با EDTA معنی دار بود. در نمونه های پیش تیمار شده با کلرید کلسیم تا فشار ۴ بار، افزایش شار و سپس کاهش شار مشاهده شد که این تغییرات نیز در محدوده فشار ۳ تا ۴ بار معنی دار بود. به دلیل فشردگی بیشتر غشاء در فشارهای بالاتر، امکان برهمکنش بین غشاء، حل شونده ها و یون های کلسیم بیشتر شده که به گرفتگی بیشتر و به تبع آن کاهش شار منجر می گردد. Zhu و همکاران (۲۰۰۹) ضمن مطالعه امکان جداسازی فازی امولسیون روغن در آب از طریق اولترافیلتراسیون با غشاء PVDF دریافتند شار تراوه با افزایش فشار تا ۰/۲ مگاپاسکال افزایش و سپس کاهش می یابد. به عقیده آنها، افزایش فشار طی عمل اولترافیلتراسیون سبب فشردگی غشاء از طریق خوراک شده، ضخامت غشاء به مقدار جزئی کاهش می یابد و در نتیجه مقاومت در مقابل خوراک تشدید می گردد. با افزایش فشار به مقادیر بیش از ۰/۲ مگاپاسکال، افزایش مقاومت خوراک بر افزایش شار تراوه فائق آمده، شار کاهش می یابد.

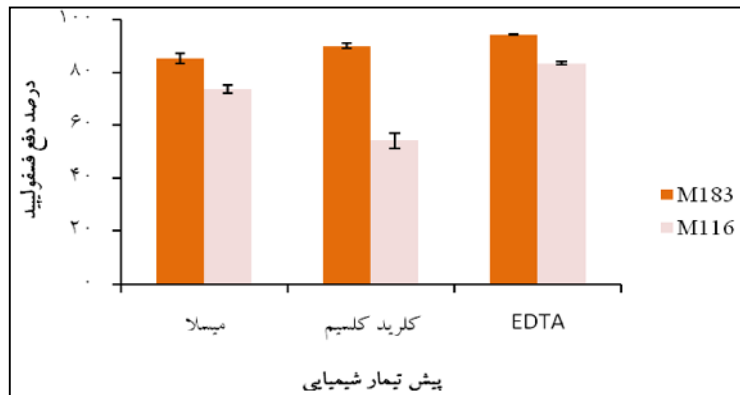
میزان تغییرات شار در دامنه مورد استفاده در غشاء M116 بیش از غشاء M183 بود. افزایش شار ناشی از اعمال فشار ۵ بار در غشاء M183 جزئی بود. تغییر قابل توجه در شار تراوه حاصل از هر دو غشاء وقتی مشاهده گردید که فشار از ۳ به ۴ بار افزایش یافت. با توجه به نتایج فوق می توان گفت شار در غشاء M183 تا فشار ۴ بار در ناحیه تحت کنترل فشار قرار داشته است اما در فشار بالاتر از آن در ناحیه تحت کنترل انتقال جرم بوده است. این در حالی است که در غشاء M116 شار تراوه در محدوده فشار عملیاتی در ناحیه تحت کنترل فشار قرار داشته است. Garcia و همکاران (۲۰۰۶) در بررسی کارایی غشاء پلی اترسولفون ES209 (۹۰۰۰ دالتون) و ES404 (۴۰۰۰ دالتون) برای صمغ زدایی میسلای روغن آفتابگردان به این نتیجه دست یافتند که شار تراوه با افزایش فشار از ۰/۴ به ۱/۲ مگاپاسکال در هر دو غشاء افزایش یافت. با وجود این، شار تراوه حاصل از غشاء ES404 در فشار ۱/۲ مگاپاسکال کمی پایین تر از حالت افزایش خطی بود. از این رو، آنها اظهار داشتند در غشاء ES209 شار تراوه در محدوده فشار عملیاتی در ناحیه تحت کنترل فشار قرار دارد در حالی که در غشاء ES404 شامل هر دو ناحیه می شود.

بررسی تغییرات شار تراوه توأم با افزایش فشار در میسلای و نمونه

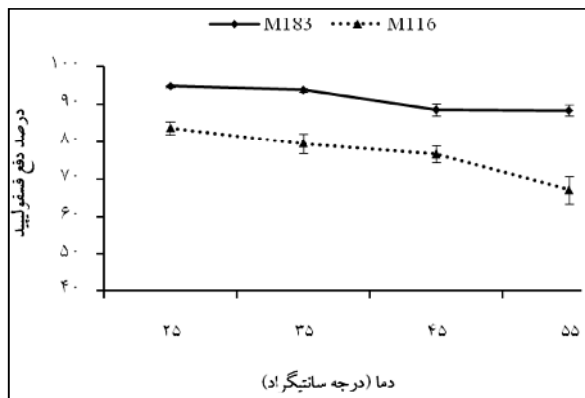
درصد دفع فسفر

شکل ۵ نشان می‌دهد درصد دفع فسفولیپیدها در غشاءهای M183 و M116 صرف نظر از اثر دما، فشار و پیش تیمار شیمیایی به ترتیب ۹۱/۴ و ۷۶/۸ درصد بود. با توجه به بزرگتر بودن اندازه خلل و فرج غشاء M183 نسبت به غشاء M116 دفع بیشتر فسفولیپیدها از این غشاء را می‌توان به گرفتگی بیشتر آن نسبت داد. گرفتگی غشاء به کوچکتر شدن شعاع مؤثر آن و یا ممانعت در دفع به دلیل لایه پلاریزاسیون وسیع‌تر منجر می‌گردد. Subramanian و همکاران (۱۹۹۷) در مطالعات خود روی صمغ‌زدایی روغنهای خام سویا و کلزا از طریق میکروفیلتراسیون با غشاء پلی‌اتیلنی دارای اندازه منافذ متفاوت (PE-10) ۰/۱ میکرون، PE-20 ۰/۰۲ میکرون و PE-30 ۰/۰۳ میکرون) گزارش کردند درصد دفع فسفولیپیدها در این سه غشاء، پایین و به ترتیب ۱۲/۱، ۹/۸ و ۸/۷ درصد بود. آنها علت آن را به کوچکتر بودن میسل‌های معکوس تشکیل شده نسبت به اندازه منافذ غشاء نسبت دادند. این محققین از طریق اولترافیلتراسیون روغنهای خام سویا و کلزا با غشاءهای NTGS1100 و NTGS2100 به ترتیب به ۹۹/۷ و ۹۹/۵ درصد دفع فسفولیپید دست یافتند، به طوری که میزان فسفر در اغلب تراوه‌های به دست آمده کمتر از ۹۰۰ پی‌پی‌ام بود. بررسی آماری نتایج حاکی از وجود رابطه معنی‌دار بین اندازه منافذ غشاء و پیش تیمار شیمیایی بر دفع فسفولیپیدها بود. به نظر

می‌رسد اندازه میسل‌های فسفولیپیدی و نیز حلالیت کم آنها در محیط روغن به طور مشترک سبب دفع آنها از غشاء گردید. البته ذکر آن ضروری است که تفاوت معنی‌داری در میزان دفع فسفر در تراوه نمونه‌های پیش تیمار شده حاصل از غشاء M183 مشاهده نشد. تمامی تراوه‌های به دست آمده از طریق غشاء M116 از لحاظ میزان دفع فسفر و نیز باقیمانده آن در تراوه حائز تفاوت معنی‌داری با یکدیگر بودند. از نتایج فوق چنین بر می‌آید که فسفولیپیدهایی که در ساختارهای میسلی شرکت داشتند به دلیل گرفتگی و کوچکتر شدن قطر مؤثر خلل و فرج غشاء قادر به عبور از منافذ غشاء M183 نبودند و تنها فسفولیپیدهای مونومری یا انواع کوچکتر از قطر مؤثر خلل و فرج غشاء توانستند عبور کنند. همان طور که در شکل ۵ مشخص است، کمترین میزان دفع فسفر به نمونه‌های روغن پیش تیمار شده با کلرید کلسیم و فیلتر شده از طریق غشاء M116 اختصاص داشت. پیش تیمار روغن با محلول کلرید کلسیم باعث کاهش دفع فسفولیپیدها نسبت به میسلا گردید. یونهای کلسیم باعث اتصال محکم‌تر مولکولهای لستین به یکدیگر شده، قطر لیپوزومها را کاهش می‌دهد (Yeap و همکاران، ۲۰۰۸). کوچکتر شدن قطر لیپوزومها و میسلها به کاهش دفع فسفولیپیدها از منافذ غشاء منجر می‌گردد.



شکل ۵ تأثیر اندازه منافذ غشاء و پیش تیمار شیمیایی بر درصد دفع فسفولیپیدها طی اولترافیلتراسیون روغن کانولا تیرکهای ترسیم شده نشان دهنده خطای استاندارد میانگین داده‌های اندازه‌گیری شده است.



شکل ۶ تأثیر اندازه منافذ غشاء و دما بر درصد دفع فسفولیپیدها در طی اولترافیلتراسیون روغن کانولا
تبرکهای ترسیم شده نشان دهنده خطای استاندارد میانگین داده‌های اندازه‌گیری شده است.

جدول ۳ تأثیر پیش تیمار شیمیایی و دما بر میزان فسفر و درصد دفع آن طی اولترافیلتراسیون روغن کانولا*

EDTA		کلرید کلسیم		میسلا		دما
درصد دفع	میزان فسفر (ppm)	درصد دفع	میزان فسفر (ppm)	درصد دفع	میزان فسفر (ppm)	(°C)
۹۱/۲۸±۰/۷۴	۸۵±۴/۳۸	۸۵/۲۴±۲/۳۵	۱۴۹/۹۸±۱۴/۳۸	۸۴/۷۵±۳/۲۲	۱۳۹/۳۷±۲۵/۵۳	۲۵
۸۹/۶۶±۱/۰۵	۱۰۰/۵۳±۴/۳۷	۷۴/۳۵±۴/۶۴	۲۱۶/۴۶±۳۷/۴۹	۸۶/۰۶±۲/۱۰	۱۳۰/۴۴±۲۶/۷۰	۳۵
۸۷/۷۶±۱/۴۷	۱۱۸/۵۵±۸/۹۹	۷۳/۸۱±۴/۲۲	۲۳۷/۰۱±۳۰/۷۰	۷۳/۷۱±۱/۶۰	۲۸۵/۲۱±۲۵/۱۶	۴۵
۸۷/۷۵±۱/۵۶	۱۲۰/۴۱±۱۰/۱۳	۵۵/۶۳±۵/۷۵	۳۳۲/۵۱±۵۴/۶۴	۷۴/۵۶±۲/۹۴	۲۴۸/۷۱±۲۸/۶۱	۵۵

میانگین ± خطای استاندارد

درصد در مقدار ثابت آب (۱ درصد)، میزان دفع فسفولیپیدها از ۸۴/۵ به ۹۴/۵ درصد افزایش و باقیمانده فسفر تراوه از ۵۷ به ۲۰ پی‌پی‌ام کاهش یافت. این در حالی بود که افزایش مقدار لیستین به ۶/۲ درصد به کاهش میزان دفع از ۹۴/۵ به ۸۲/۵ درصد منجر گردید.

شکل ۶ اثر متقابل اندازه خلل و فرج غشاء و دما را بر درصد دفع فسفولیپیدها نشان می‌دهد. نتایج حاکی از دفع مؤثرتر فسفولیپیدها از غشاء M183 در دامنه دمایی مورد استفاده بود. به نظر می‌رسد احتمال جذب ذرات در حفرات غشاء M183 نسبت به غشاء M116 بیشتر بود. همچنین لایه کیک و ژلی ضخیم‌تری در این غشاء تشکیل شد که به دفع مؤثرتر فسفولیپیدها براساس اندازه آنها منتهی گردید، در حالی که غشاء M116 تنها قادر به دفع مجموعه‌های بزرگ فسفولیپیدها از خوراک بود.

بدیهی است افزایش دما باعث کاهش گرانشی خوراک و افزایش انرژی جنبشی شده، جریان تراوه را از غشاء تسهیل می‌کند. بیشترین میزان دفع فسفولیپیدها در هر دو نوع غشاء در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد مشاهده شد. رفتار هر دو نوع غشاء حاکی از عبور بیشتر فسفولیپیدها بویژه در دماهای بالاتر بود که کاهش معنی‌دار دفع فسفولیپیدها را به همراه داشت. با افزایش دما از ۲۵ به ۵۵ درجه

پیش تیمار شیمیایی با محلول آبی EDTA افزایش میزان دفع فسفولیپیدها را به همراه داشت. میانگین دفع فسفر در نمونه‌های پیش تیمار شده با EDTA حاصل از غشاء M183 و M116 به ترتیب ۹۴/۵ و ۸۳/۸ درصد بود. محلول EDTA از کارایی خوبی در کاهش مقدار فسفر تراوه برخوردار بود. دلیل دیگر دفع کارآمد فسفولیپیدها در نمونه‌های پیش تیمار شده با EDTA، افزایش میزان آب محیط بر اثر افزودن محلول آبی این عامل شیمیایی است که به تورم بیشتر میسلها و افزایش قطر آنها کمک می‌کند. Subramanian و همکاران (۲۰۰۱) نشان دادند در غلظت مشخصی از فسفاتیدیل کولین (۸۹۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) وقتی نسبت آب به فسفاتیدیل کولین از ۰/۷۹ به ۰/۱۱۲ افزایش می‌یابد، اندازه میسلها از ۳/۵۶ به ۴/۶۰ نانومتر می‌رسد.

Subramanian و همکاران (۱۹۹۹) با بررسی اثر افزودن آب و لیستین (فسفاتیدیل کولین) بر کارایی صمغ‌زدایی غشائی روغنهای گیاهی نشان دادند میزان دفع فسفولیپیدها از غشاء پلی‌اتیلنی (اندازه خلل و فرج ۳۰ نانومتر) در نمونه‌های روغن سویا حاوی ۰/۵ و ۱ درصد آب به ترتیب ۸۵/۹ و ۸۷/۲ درصد و باقیمانده آنها در تراوه به ترتیب ۵۶ و ۵۱ پی‌پی‌ام بود. همچنین با افزایش مقدار لیستین از ۲/۱ به ۴

تحقیق آنها نشان داد میزان دفع فسفولیپیدها در غشاء سرامیکی با MWCO ۳۰۰ کیلو دالتون بعد از گذشت ۳۰ دقیقه از شروع فرآیند به حد ثابت ۹۵ درصد رسید. برخلاف نتایج پژوهش حاضر، Koris و همکاران (۲۰۰۶) در بررسی صمغ‌زدایی روغنهای گیاهی از طریق اولترافیلتراسیون با غشاء سرامیکی به این نتیجه دست یافتند که میزان دفع فسفولیپیدها در غشاء TI01070-20 با قطر خلل و فرج کوچکتر (۲۰ نانومتر) در مقایسه با غشاء TI-70-100 با قطر خلل و فرج ۱۰۰ نانومتر در فشار ۲ بار بسیار بیشتر بود (۹۷ درصد در مقابل ۴۷ درصد).

مطالعه اثر متقابل پیش تیمار شیمیایی و فشار مبین عدم وجود تأثیر معنی‌دار آنها بر درصد دفع فسفولیپیدها بود. بیشترین و کمترین میزان دفع فسفولیپیدها به ترتیب با EDTA و کلرید کلسیم مشاهده شد. افزایش فشار از ۲ تا ۵ بار موجب بروز اثر مشخصی بر دفع فسفولیپیدها در هیچیک از نمونه‌های روغن‌های تیمار شده و همچنین میسلا نگردید. طی ارزیابی اثر افزودن غلظت‌های مختلف محلول سود به روغنهای گیاهی و فیلتراسیون متعاقب آنها از طریق غشاء سلولزی واتمن و فشارهای مختلف عملیاتی (۵۰ تا ۲۰۰ کیلو پاسکال)، Hafidi و همکاران (۲۰۰۵) به این نتیجه دست یافتند که فشار ۲۰۰ کیلو پاسکال، جز در حضور محلول ۲۰ درصد سود که حساسیتی جزئی به فشار عملیاتی مشاهده گردید، فاقد هرگونه اثر مخربی بر مجموعه‌های تشکیل شده بود.

هیچیک از دماهای مورد مطالعه سبب بروز تغییر معنی‌داری در میزان دفع فسفولیپیدها همگام با افزایش فشار مشاهده نشد. به عبارت دیگر، افزایش توأم فشار و دما حامل اثر مخربی بر میسلها و خوشه‌های فسفولیپیدی نبود.

نتیجه‌گیری

نتایج مطالعه حاضر نشان داد که شار تراوه در غشاء M116 بیش از غشاء M183 بود. همچنین شار تراوه نمونه‌های پیش تیمار شده حاصل از غشاء M116 بیش از میسلا بود. افزایش دما و فشار عملیاتی به افزایش شار تراوه در میسلا و نمونه‌های پیش تیمار شده منجر شد.

نتایج اندازه‌گیری درصد دفع فسفر نشان داد که اندازه منافذ غشاء نقش مهمی در دفع این ترکیبات ایفا می‌کند طوری که دفع میسلها و مجتمع‌های تشکیل شده توسط فسفولیپیدها از طریق غشاء M183 نسبت به غشاء M116 بالاتر بود. همچنین مشخص گردید که افزودن محلول کلرید کلسیم به روغن کارایی دفع این اجزاء را نسبت به میسلا کاهش می‌دهد. به هر حال پیش تیمار شیمیایی با محلول آبی EDTA دفع این اجزاء را افزایش داد. به طور کلی افزایش دمای عملیاتی از ۲۵ به ۵۵ درجه سانتی‌گراد به دلیل کاهش گراندروی

سانتیگراد، میزان دفع فسفولیپیدها در غشاءهای M183 و M116 به ترتیب ۶/۳ و ۱۶/۶۱ درصد کاهش یافت. نتایج فوق با نتایج Hafidi و همکاران (۲۰۰۵) همخوانی داشت. آنها همچنین نشان دادند درصد دفع فسفولیپیدها طی فیلتراسیون غشایی روغنهای گیاهی با افزایش دمای فرآیند از ۲۵ به ۸۰ درجه سانتیگراد کاهش یافت، به طوری که درصد دفع فسفولیپیدها از ۸۴ تا ۹۸ درصد در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد به ۴۶ تا ۷۸ درصد در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد رسید.

جدول ۳ اثر متقابل پیش تیمار شیمیایی و دما را بر میزان دفع فسفولیپیدها نشان می‌دهد. بررسی نتایج این جدول مؤید کاهش معنی‌دار درصد دفع فسفولیپیدها با افزایش دما در میسلا و نمونه‌های پیش تیمار شده است. با افزایش دما از ۲۵ به ۵۵ درجه سانتیگراد، دفع فسفولیپیدها در نمونه‌های پیش تیمار شده با کلرید کلسیم به میزان ۲۹/۶۱ درصد کاهش یافت، در حالی که میزان کاهش در میسلا حدود ۱۰/۲ درصد بود. حجم مولکولی مؤثر لستین در حضور نمک کلرید کلسیم کاهش می‌یابد که این به افزایش دانسیته لستین منجر می‌گردد. افزایش دما به افزایش بیشتر حجم مولکولی لستین در حضور کلرید کلسیم و در نتیجه کاهش بیشتر دانسیته آن منتهی می‌شود. با وجود این، ذکر آن ضروری است که میزان کاهش دانسیته و افزایش حجم مولکولی مؤثر لستین به دنبال افزایش دما در محیط عاری از نمک کلرید کلسیم بیش از محیط حاوی نمک کلرید کلسیم است (Yeap و همکاران، ۲۰۰۸). بنابراین با افزایش دما، حجم مولکولی فسفولیپیدها در نمونه‌های پیش تیمار شده با کلرید کلسیم نسبت به میسلا کاهش یافته، به دفع کمتر این ترکیبات در مقایسه با میسلا منجر می‌گردد. میزان دفع فسفولیپیدها در نمونه‌های پیش تیمار شده با EDTA نسبت به میسلا و نمونه‌های پیش تیمار شده با کلرید کلسیم کمتر تحت تأثیر دما قرار گرفت، به گونه‌ای که میزان کاهش فسفولیپیدها در آنها ۳/۵ درصد بود. به رغم نتایج فوق، چوکری و همکاران (۲۰۰۱) نشان دادند برای صمغ‌زدایی مؤثر از طریق پیش تیمار با EDTA و سانتریفوژ بعدی (بدون کاربرد غشاء) به دماهای بالاتر از ۶۵ درجه سانتیگراد نیاز است.

مطالعه اثر فشار بر میزان دفع فسفولیپیدها مبین عدم وجود تأثیر معنی‌دار در دو غشاء مورد استفاده بود. به طور کلی، میزان دفع فسفولیپیدها در غشاء M183 در دامنه فشار عملیاتی بیش از غشاء M116 بود. Subrahmanyam و همکاران (۲۰۰۶) صمغ‌زدایی غشایی روغن سبوس برنج را با غشاء سرامیکی در مقیاس نیمه صنعتی مورد ارزیابی قرار دادند. آنها نیز به این نتیجه دست یافتند که افزایش اختلاف فشار عرضی به طور جزئی میزان دفع فسفولیپیدها را در دو غشاء سرامیکی با MWCO معادل ۱ و ۵ کیلو دالتون تحت تأثیر قرار می‌دهد. آنها همچنین ادعا نمودند در غشاءهای با MWCO بزرگتر (۳۰۰ کیلو دالتون) به تشکیل لایه ژلی کارآمد و سختی در سطح غشاء برای دفع مؤثر فسفولیپیدها نیاز است، به طوری که نتایج

فسفولپیدها و همچنین سایر ناخالصی‌های موجود در روغن خام ضروری به نظر می‌رسد.

خوراک و افزایش انرژی جنبشی در بسیاری موارد سبب کاهش دفع فسفر گردید. با توجه به نقش تعیین کننده افزودنی‌ها مطالعه بیشتر در زمینه پیش تیمار با سایر عوامل شیمیایی و اثر آنها بر شار تراوه، دفع

منابع

- 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.
- Amin, I. N. H. M., Mohammad, A. W., Markom, M., Peng, L. C., & Hilal, N. 2010. Flux decline study during ultrafiltration of glycerin-rich fatty acid solutions. *Journal of Membrane Science* 351: 75-86.
- AOCS. 1993. *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society* (Ca 5a-40, Ca 12-55). Champaign. IL: AOCS Press.
- Choukri, A., Kinany, M. A., Gibon, V., Tirtiaux, A., & Jamil, S. 2001. Improved Oil Treatment Conditions for Soft Degumming. *Journal of American Oil Chemist Society* 78(11): 1157-1160.
- Darnoko, D., & Cheryan, M. 2006. Carotenoids from Red Palm Methyl Esters by Nanofiltration. *Journal of American Oil Chemist Society* 83(4): 366-370.
- Garcia, A., Alvarez, S., Riera, F., Alvarez, 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.
- 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.
- Hafidi, A., Pioch, D., & Ajana, H. 2005. Soft purification of lampante olive oil by microfiltration. *Journal of Food Chemistry* 92: 17-22.
- Hua, B., & Scott, K. 2008. Microfiltration of water in oil emulsions and evaluation of fouling mechanism. *Chemical Engineering Journal* 136: 210-220.
- Kim, I.-C., Kim, J.-H., Lee, K.-H., & Tak, T.-M. 2002. Phospholipids separation (degumming) from crude vegetable oil by polyimide ultrafiltration membrane. *Journal of Membrane Science* 205: 113-123.
- Koris, A., & Marki, E. 2006. Ceramic ultrafiltration membranes for non-solvent vegetable oil degumming (phospholipid removal). *Desalination* 200: 537-539.
- Kwon, K. O., Abe, M., K, e. O., Kim, M. y. J., & Ohshima, H. 1994. Effects of calcium ions on phospholipid aggregates at subzero temperatures. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 3: 25-30.
- Raman, L. P., Cheryan, M., & Rajagopalan, N. 1996. Deacidification of soybean oil by membrane technology. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 73: 219-223.
- Reddy, K. K., Subramanian, R., Kawakatsu, T., & Nakajima, M. 2001. Decolorization of vegetable oils by membrane processing. *European Food Research Technology*. 213: 212-218
- Riberio, A. P. B., Moura, J. M. L. N., Goncalves, L. A. G., Petrus, J. C. C., & Viotto, L. A. 2006. Solvent recovery from soybean oil/hexane miscella by polymeric membranes. *Journal of membrane science*, 282: 328-336.
- Subrahmanyam, C. V., Rao, M. V., Balasubrahmanyam, V., & Bhowmick, D. N. 2006. Membrane degumming of crude rice bran oil: Pilot plant study. *European Journal of Lipid Science Technology* 108: 746-752.
- Subramanian, R., & Nakajima, M. 1997. Membrane Degumming of Crude Soybean and Rapeseed Oils. *Journal of American Oil Chemist Society* 74(8): 971-975.

Subramanian, R., Nakajima, M., Yasui, A., Nabetani, H., Kimura, T., & Maekawa, T. 1999. Evaluation of Surfactant-Aided Degumming of Vegetable Oils by Membrane Technology. *Journal of American Oil Chemist Society* 76(10): 1248-1253.

Subramanian, R., Ichikawa, S., Nakajima, M., Kimura, T., & Maekawa, T. 2001. Characterization of phospholipid reverse micelles in relation to membrane processing of vegetable oils. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 103: 93-97.

Subramanian, R., Yasui, A., & Nakajima, M. 1997. Removal of non hydratable phosphotides from vegetable oils using polymeric membranes. Paper presented at the 7th International Congress on Engineering and Food, United Kingdom.

Tres, 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.

Yeap, P. K., Lim, K. O., Chong, C. S., & Teng, T. T. 2008. Effect of calcium ions on the density of lecithin and its effective molecular volume in lecithin-water dispersions. *Chemistry and Physics of Lipids* 151: 1-9.

Zhu, H., & Zhu, Y. 2009. Study of PVDF Tubular Ultrafiltration Membrane for Separating Oil/water Emulsion and Effect of Cleaning Method on Membrane. *Modern Applied Science* 3(1): 144-150.