

تصفیه و رنگبری شربت گلوکز به وسیله اولترافیلتراسیون پلی سولفونی*

روح الله صادقی، زهرا امام جمعه، رحمت ستوده قره باغ،

سید محمد علی ابراهیم زاده موسوی و منوچهر وثوقی**

* برگرفته از پایان نامه کارشناسی ارشد با عنوان « تصفیه و رنگبری شربت گلوکز به وسیله اولترافیلتراسیون پلی سولفونی»

** به ترتیب دانشجوی سابق کارشناسی ارشد و استادیار پردیس کشاورزی دانشگاه تهران، نشانی: کرج، پردیس کشاورزی دانشگاه تهران،

دانشکده مهندسی بیوسیستم، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشیار دانشکده فنی دانشگاه تهران، دانشیار پردیس کشاورزی دانشگاه تهران، و

استاد دانشگاه صنعتی شریف

تاریخ دریافت مقاله: ۸۴/۷/۲۴؛ تاریخ پذیرش مقاله: ۸۵/۳/۲۷

چکیده

تصفیه و رنگبری محلول‌های حاصل از تجزیه نشاسته، مرحله‌ای بسیاری مهم در تولید شربت گلوکز است. در این مقاله سعی شده است امکان استفاده از اولترافیلتراسیون پلی سولفونی را در صنعت گلوکز مایع بررسی شود. شربت گلوکز مورد مطالعه از فرایند اسیدی نشاسته ذرت با معادل دکستروز (DE) ۴۱ حاصل می‌شود. در این تحقیق، از غشای پلیمری آلی از جنس پلی سولفون با قدرت جداسازی (کات آف) ۳۰ کیلو دالتون و مساحت سطح ۰/۷۵ متر مربع و مدول مارپیچی استفاده شد. فشار انتقال غشایی بهینه برای شربت با بریکس ۴۰ و در سرعت جریان‌های ۱۰ و ۱۲ لیتر بر دقیقه به ترتیب ۷۲۴ و ۷۹۳ کیلو پاسکال بود و با کاهش بریکس فشار بهینه افزایش پیدا کرد. سرعت جریان اثر خطی و معنی‌داری بر افزایش شار عبوری داشت. شربت حاصل، از لحاظ خواص کیفی بسیار مناسب و کدورت آن کمتر از ۲ NTU بود. میزان رنگبری غشا برای شربت‌های با بریکس ۳۰ و ۴۰ به ترتیب ۵۸/۵۶-۶۸/۴۷ و ۳۸/۵۶-۴۸/۴۵ درصد بود. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که توان رنگبری غشا با افزایش فشار کاهش پیدا می‌کند. کاهش مقدار نیتروژن ۷۹/۴ درصد بود در حالی که اولترافیلتراسیون اثری بر مقدار خاکستر سولفات نداشت.

واژه‌های کلیدی

اولترافیلتراسیون، تصفیه، رنگبری، شربت گلوکز، شفاف‌سازی

مقدمه

متفاوت است. اسیدهای معدنی، نظیر اسید کلریدریک، برای شکستن تصادفی اتصالات موجود در نشاسته استفاده می‌شوند و فرآورده‌ای با معادل دکستروز (DE) حداکثر ۵۵ تولید می‌کند (Blanchard, 1992). برای هیدرولیز کردن باید از دماهای بالا (حدود ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد) استفاده کرد (Blanchard, 1992). در محیط اسیدی و دمای بالا، واکنش قهوه‌ای شدن (عمدتاً کاراملیزاسیون و در کنار آن قهوه‌ای شدن میلارد) رخ می‌دهد و به ایجاد فرآورده‌ای با رنگ قهوه‌ای روشن (یا زرد) می‌انجامد. در محیط اسیدی، سرعت واکنش میلارد بسیار کم می‌شود بنابراین عامل اصلی

شربت گلوکز مایعی است شفاف حاوی طیف گسترده‌ای از کربوهیدرات‌ها (از دکستروز تا دکستروزین‌ها) که طی فرایند هیدرولیز نشاسته و به دنبال آن تصفیه شربت هیدرولیز شده از منابع مختلف نشاسته به دست می‌آید. شربت گلوکز ماده خام اولیه با اهمیتی در صنایع نوشابه‌سازی و قنادی و همچنین در بیسکویت‌سازی به عنوان ماده شیرین‌کننده، بافت‌دهنده، و قوام‌دهنده است. فرایند هیدرولیز به صورت اسیدی، آنزیمی، یا ترکیبی از این دو است که فرآورده‌های حاصل از هر یک با دیگری نسبتاً

چندی جهت رفع مشکلات یاد شده استفاده از سیستم‌های ریز غشایی (میکرو فیلتراسیون) را پیشنهاد کردند. در تحقیقی، سینگ و چریان (Singh & Cheryan, 1997a) دو روش فیلتراسیون استوانه‌ای تحت خلاء با کمک فیلتر RVPF^۳ و میکروفیلتراسیون (MF) را مقایسه کردند و نتیجه گرفتند که علاوه بر حذف تمام مشکلات RVPF توسط MF، کیفیت شربت حاصل از MF در مقایسه با روش مرسوم بسیار بهتر و کدر بودن شربت کمتر از NTU^۴ است. سینگ و چریان (Singh & Cheryan, 1997b) اثر پارامترهای عملیاتی (فشار انتقال غشایی، سرعت جریان و pH) را روی گرفتگی غشای میکروفیلتراسیون (با قطر منافذ ۰/۲ میکرون) به وسیله هیدرولیز شده‌های نشاسته ذرت با معادل دکستروز ۹۵ مطالعه کردند (Rane & Cheryan, 2001; Singh & Cheryan, 1997b; Singh & Cheryan, 1998). هاماجی و همکاران (Hamachi et al., 2003) از غشاهای معدنی با قطر منافذ ۲۰ نانومتر و کات آف ۵ و ۱ کیلودالتونی برای رنگبری محلول‌های قندی با بریکس ۲۸ و ۴۶ تحت شرایط عملیاتی متفاوت استفاده و جدولی از بعضی کارهای انجام شده در زمینه رنگبری شربت‌های قندی ارائه کردند (جدول شماره ۱) (Hamachi et al., 2003).

ایجاد رنگ کاراملیزاسیون است (Blanchard, 1992). پس از مرحله هیدرولیز شربت حاصل حاوی مقادیری از ذرات معلق، پروتئین، نشاسته ژلاتینه و تجزیه نشده، و ترکیبات رنگی است. بعد از هیدرولیز نشاسته، به منظور متوقف کردن هیدرولیز و همچنین کمک به جدا شدن ناخالصی‌ها خنثی‌سازی می‌شود (Blanchard, 1992). برای جدا شدن این ناخالصی‌ها، دو فرایند شفاف‌سازی^۱ (عموماً با استفاده از فیلتراسیون استوانه‌ای تحت خلاء با کمک فیلتر) و تصفیه^۲ (شامل دو مرحله استفاده از کربن فعال و استفاده از مبدل‌های یونی) به کار گرفته می‌شود. فیلتراسیون با کمک فیلتر مشکلاتی را به فرایند تولید تحمیل می‌کند و از این رو حذف این مرحله ضروری به نظر می‌رسد.

از جمله این مشکلات می‌توان هزینه زیاد آن، فرسایش تجهیزات در تماس با آن و بازیافت ضایعات حاصل از فیلتراسیون (خاک مصرف شده) را نام برد (Singh & Cheryan, 1997a). به مشکلات ذکر شده می‌توان یکنواخت نبودن کیفیت محصول در روزها و فرایندهای مختلف، احتمال شکستن لایه کیک تشکیل شده بر سطح استوانه، و نیاز به تشکیل مجدد لایه کیک (در صورت قطع برق یا از کار افتادن دستگاه‌ها) را اضافه کرد. از ابتدای دهه هشتاد میلادی، محققان

جدول شماره ۱- غشاهای مختلف و استفاده آنها در رنگبری (Hamachi et al., 2003)

غلظت شربت (درجه بریکس)	دما (درجه سانتی‌گراد)	درصد رنگبری	شار حالت پایا		
			اندازه منافذ	(لیتر در ساعت متر مربع)	غشا
۵۰	۸۵	۲۳/۰	۰/۱ میکرومتر	۵۰/۰	Kerasesp Techsep
		۲۰/۰	۳۰۰ کیلودالتون	۶۵/۰	
۳۰	۶۰	۳۹/۰	۱۵ کیلودالتون	۲۵/۰	Kerasesp Techsep
		۵۲/۸	۱۵ کیلودالتون	۴۷/۰	
	۸۰	۶۵/۴		۱۱۴/۰	

1- Clarification

3- Rotary Vacuum Precoat Filters

2- Purification

4- Nephelometry Turbidity Unit

ادامه جدول شماره ۱-

غشا	اندازه منافذ	شار حالت پایا (لیتر در ساعت متر مربع)	درصد رنگبری	دما (درجه سانتی گراد)	غلظت شربت (درجه بریکس)
Carbosep Techsep	۵۰ کیلودالتون	۳۰/۰	۵۵/۰	۹۰	۲۰
	۳۰۰ کیلودالتون	۷۰/۰	۳۲/۰		
	۰/۱۴ میکرومتر	۲۳۰/۰	۴۵/۰		
	۰/۲ میکرومتر	۲۶۰/۰	۳۸/۰		
	۰/۴۵ میکرومتر	۱۵۰/۰	۴۰/۰		
	۰/۱ میکرومتر	۳۸/۰	۴۷/۰		
Membralox SCT	۰/۵ میکرومتر	۳۰/۰	۴۶/۰	۸۰-۹۰	۶۰
	۰/۸ میکرومتر	۵۲/۰	۳۹/۰		
	۱/۴ میکرومتر	۶۲/۷	۲۷/۰		
	۱ کیلودالتون	۲۳/۰	۵۴/۰		
Membralox SCT	۵ کیلودالتون	۷۳/۰	۳۹/۰	۹۰	۲۸
	۲۰ نانومتر	۱۴۸/۰	۲۳/۳		
	۱ کیلودالتون	۱۱/۰	۵۵/۴		
Membralox SCT	۵ کیلودالتون	۳۶/۰	۳۷/۰۲	۹۰	۴۶
	۲۰ نانومتر	۹۴/۰	۲۵/۱۷		

هدف از این تحقیق بررسی امکان استفاده از غشای اولترافیلتر پلیمری در صنعت گلوکز مایع است. در این تحقیق اثر پارامترهای عملیاتی (فشار انتقال غشایی (TMP)، سرعت جریان عرضی و غلظت محلول تغذیه‌ای) بر شار عبوری مطالعه و سپس کیفیت شربت حاصل از اولترافیلتراسیون (UF) بررسی شد.

مواد و روش‌ها

- مواد

شربت گلوکز حاصل از نشاسته ذرت با فرایند اسیدی (DE=۴۱) از شرکت گلوکز (قزوین-ایران) تهیه شد. خواص شربت مورد استفاده در جدول شماره ۲ آمده است.

هینکوا و همکاران (Hinkova *et al.*, 2004) از اولترافیلتراسیون سرمیکی برای تصفیه هیدرولیزهای نشاسته گندم با دو روش اسیدی و آنزیمی استفاده کردند و به این نتیجه رسیدند که کاربرد اولترافیلتراسیون برای تولید به روش اسیدی (به دلیل کیفیت پایین‌تر) موثرتر است. آتیه و همکاران (Atyeh & Duvjak, 2004) از دو غشای پلی اتر سولفونی (PES) با کات آف ۱۰ کیلودالتون و غشای فیلم نازک (TFC) با کات آف ۱ کیلودالتون برای رنگبری شربت فروکتوز استفاده کردند و رنگبری حاصل برای دو غشا به ترتیب ۹۴/۲ و ۹۸/۷ درصد بود. در ادامه، این محققان اثر فیلتراسیون غشایی را بر کاهش میزان کربن فعال مصرفی در فرایند تصفیه بررسی کردند (Blanchard, 1992).

پایلوت و تجهیزات وابسته: پایلوت ساخت شرکت روناک (لوکزامبورگ) مجهز به غشای ذکر شده استفاده شد (شکل شماره ۱). مشخصات اجزای پایلوت در زیر آمده است:

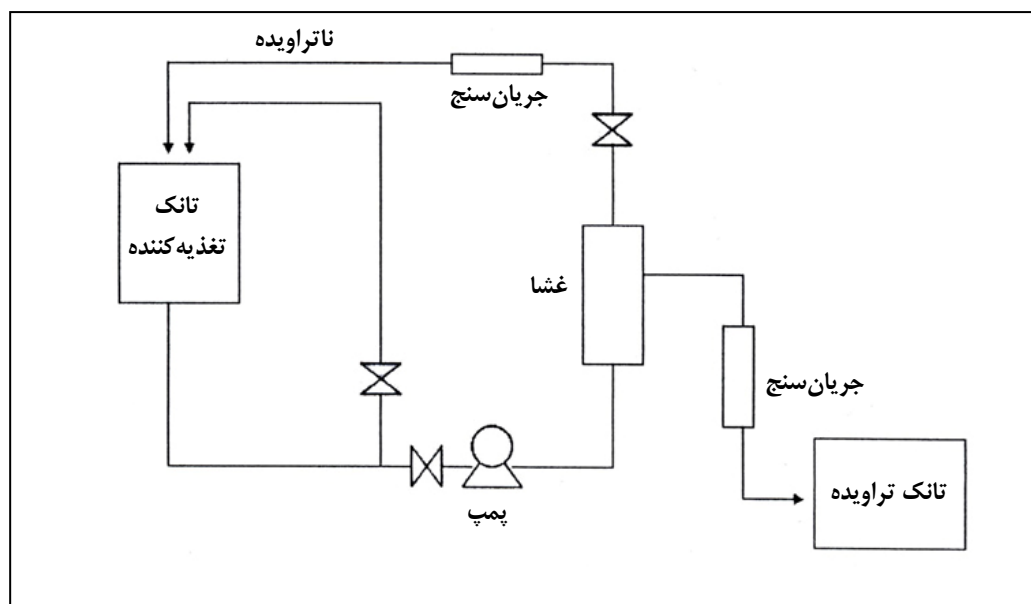
فشارسنج ورودی: نوشوک^۲ آلمان، فشار سنج خروجی: پرسیزن^۳ اسپانیا، الکتروموتور: لیسن^۴ آمریکا، پمپ: پروکون^۵ ساخت استندکس^۶ آمریکا، هوسینگ یا نگهدارنده: استیل ضد زنگ در اندازه ۲/۵×۴۰ اینچ ساخت آمریکا، جریان سنج: (۱) ساخت شرکت بلو- وایت^۷ آمریکا مدل F-550 در مسیر جریان ناتراویده^۸، (۲) ساخت شرکت پیورژن تکنولوژی اینداستری^۹ مدل AQF 600-102 برای اندازه گیری جریان تراویده. یادآوری می شود که شار عبوری، در مقایسه با درجه بندی جریان سنج تراویده، پایین بود و به این دلیل با استوانه مدرج و کرنومتر اندازه گیری شد. سیستم مورد استفاده در این تحقیق چرخش کامل تراویده^۱ و ناتراویده به داخل تانک تغذیه کننده بود.

pH شربت، با سود ۱ نرمال و اسید کلریدریک ۱ نرمال در محدوده $5/2 \pm 0/5$ تعدیل و دمای شربت در تمام فرایندها در محدوده 30 ± 2 درجه سانتی گراد به کمک میرد حرارتی حفظ شد.

مواد مورد استفاده جهت شستشوی غشا شامل محلول ۰/۵ درصد سود (سود صنعتی) و ۰/۱ درصد سدیم لوریل سولفات (سدیم دودسیل سولفات) ساخت شرکت مرک- آلمان، و محلول ۰/۵ درصد سدیم هیپوکلریت ساخت شرکت شارلو- اسپانیا بود که هر دو محلول در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد استفاده شدند و در نهایت آبکشی تا مرحله ای ادامه یافت که pH آب تغییر نکند.

- تجهیزات

غشا: غشای پلی سولفونی با کات آف ۳۰ کیلودالتون و مساحت سطح ۰/۷۵ متر مربع و اندازه ۲/۵×۴۰ اینچ و مدول ماریپیچی (پرمیونیکز^۱ - هند) استفاده شد.



شکل شماره ۱- شمای پایلوت اولترافیلتراسیون مورد استفاده در آزمایشها

1- Permionics
4- Leeson
7- Blue-White
9- Permeate

2- Noshok
5- Procon
8- Retentate

3- Precision
6- Standex
9- Pure Gen Technology Inc.

آمد و از رابطه زیر بر اساس IU محاسبه شد
(Amar- Rekik *et al.*, 1994):

$$\text{Color(IU)} = \left(\frac{A_s}{bc}\right) \times 100 \quad (1)$$

که در آن، A_s = میزان جذب در طول موج ۴۲۰ نانومتر؛ b = طول سلول دستگاه اسپکتروفوتومتر (۱ سانتی متر)؛ و c = غلظت شربت گلوکز (بر حسب گرم بر میلی لیتر) است.
مقدار نیتروژن با روش کلدال محاسبه و تیتراسیون طبق استاندارد ایزو ۳۱۸۸ انجام شد؛ از ضریب ۶/۲۵ برای تبدیل نیتروژن به پروتئین (پروتئین ذرت) استفاده گردید (Anon, 2003).

مقدار خاکستر سولفات در ۵۲۵ درجه سانتی گراد و طبق استاندارد ایزو ۵۸۰۹ اندازه گیری شد (Anon, 2003).

نتایج و بحث

– **خصوصیات شربت گلوکز قبل از فیلتراسیون**
خواص شربت مورد استفاده پس از فیلتراسیون مقدماتی و قبل از اولترافیلتراسیون مورد تجزیه قرار گرفت و نتایج آزمایشها در جدول شماره ۲ ارائه شده است.

کدورت سنج TURB 350 IR (آلمان) برای اندازه گیری میزان کدر بودن استفاده شد.

اسپکتروفوتومتر Lambda EZ 201 ساخت شرکت پرکین المر^۱ (امریکا) جهت اندازه گیری رنگ شربت استفاده شد.

رفراکتومتر Bellingham + Stanley limited (انگلستان) جهت اندازه گیری بریکس و ماده خشک استفاده شد.
کوره Heraeus جهت اندازه گیری مقدار خاکستر سولفات مورد استفاده قرار گرفت.

دستگاه میکرو کلدال Behrotest WD 40 (آلمان) برای تعیین مقدار نیتروژن استفاده شد.

– روش های تجزیه ای

ماده خشک و بریکس با رفراکتومتر (۴۵ درجه سانتی گراد) و با روش ایزو ۱۷۴۳ اندازه گیری شد (Anon, 2003).

رنگ شربت با روش ایکومسا^۲ اندازه گیری و با واحد IU (ICUMSA Unit) گزارش شد. در این روش ابتدا شربت مورد نظر با فیلتراسیون مناسب جهت حذف مواد معلق صاف شد و در ادامه pH آن در حدود ۷±۰/۰۲ با استفاده از سود ۰/۱ نرمال تنظیم گردید و میزان جذب با دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج ۴۲۰ نانومتر به دست

جدول شماره ۲- خواص شربت گلوکز اولیه پس از فیلتراسیون مقدماتی

رنگ	کدورت	پروتئین	خاکستر	ویسکوزیته	درجه بریکس	DE	pH
(واحد ایکومسا)	(واحد کدورت نفلومتری)	(درصد بر مبنای وزن خشک)	(درصد بر مبنای وزن خشک)	(سانتی پوآز)			
۵۲۰±۲۰	۶۸/۷۰	۰/۵	۰/۸	۱۰	۴۰	۴۱±۰/۵	۵/۲±۰/۵

اثر عوامل مختلف بر شار عبوری

سینتیک شار عبوری:

با بررسی میزان شار عبوری نسبت به زمان، دو مرحله کاملاً مجزا قابل تشخیص بود. در ابتدای فرایند افت سریع در شار عبوری نسبت به زمان در تمام موارد مشاهده گردید و در ادامه (از دقیقه ۳۰ به بعد) حالتی نسبتاً پایا در شار عبوری مشهود بود. مرحله افت سریع شار عبوری را می توان به تشکیل لایه پلاریزاسیون غلظتی (افزایش غلظت مواد در سطح غشا و ایجاد مقاومتی مضاعف برای جریان تراویده از میان غشا)، گرفتگی سریع (که ناشی از جذب سطحی مواد موجود در شربت روی سطح و در داخل منافذ غشا است)، و در فشارهای بالا به دلیل تراکم غشای پلیمری در اثر فشار نسبت داد. این موضوع در بسیاری از تحقیقات انجام شده درباره تکنولوژی غشایی به اثبات رسیده است (Amar-Rekik *et al.*, 1994; Cheryan, 1998; Fukumoto *et al.*, 1998; Hinkova *et al.*, 2004; Rane & Cheryan, 2001; Siongh & Cheryan, 1997b). شکل شماره ۲ سینتیک شار عبوری را برای شربت با بریکس ۴۰ در سرعت جریان ۹/۷ لیتر بر دقیقه در فشارهای انتقال غشایی متفاوت نشان می دهد. در شکل شماره ۳ نیز سینتیک شار عبوری برای شربت با بریکس ۳۰ در سرعت جریان ۱۰ لیتر بر دقیقه آمده است. با مقایسه شکل های شماره ۲ و ۳ و همچنین داده های موجود می توان اثر واضح غلظت را بر شدت کاهش شار عبوری در فرایند غشایی

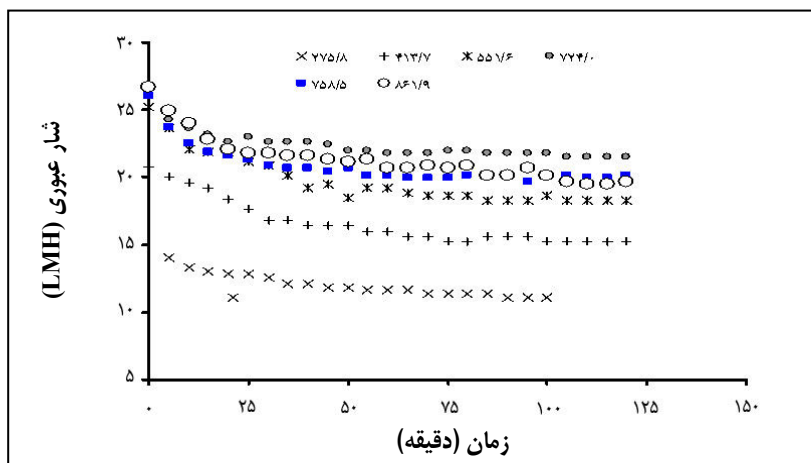
مشاهده کرد. این موضوع را می توان در درجه اول به کاهش شدت پلاریزاسیون غلظتی و در ادامه به کاهش جذب سطحی نسبت داد که حاصل از تغییر خواص ماده فیلتر شونده است (Hamachi *et al.*, 2003). نکته قابل توجه در این تحقیق این است که گرفتگی تجمعی در این فرایند مشاهده نشد و این موضوع را می توان به خواص شربت گلوکز نسبت داد. در تحقیقات دیگر نیز این موضوع مشاهده شده است (Atyeh & Duvjak, 2004; Hamachi *et al.*, 2003; Hinkova *et al.*, 2004).

فشار انتقال غشایی: با توجه به رابطه داری (معادله شماره ۲) انتظار می رود بین شار عبوری و فشار انتقال غشایی رابطه خطی وجود داشته باشد:

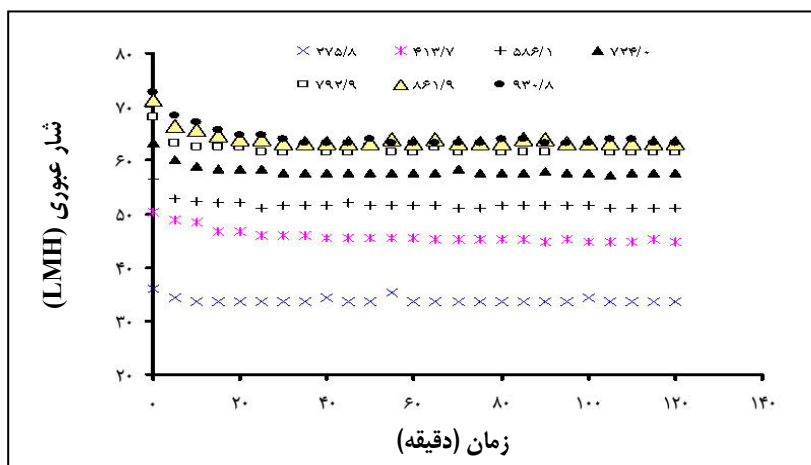
$$J = A \frac{P_T}{\mu} = \frac{P_T}{R_M} \quad (2)$$

در این معادله، P_T = فشار انتقال غشایی، A = نفوذپذیری غشا؛ μ = ویسکوزیته سیال؛ R_M = مقاومت ذاتی غشا یعنی $\frac{\mu}{A}$ است.

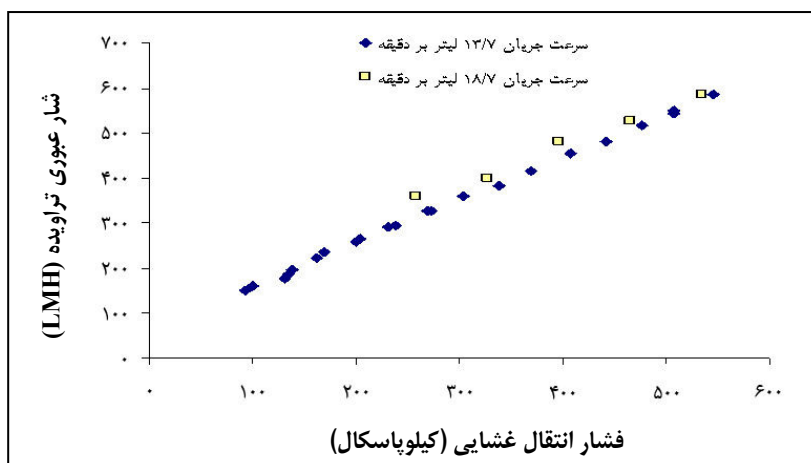
چنین ارتباطی برای آب خالص قابل مشاهده است (شکل شماره ۴). ولی در مورد محلول های حتی با غلظت پایین نیز چنین ارتباط خطی مشاهده نمی شود (Rane & cheryan, 2001).



شکل شماره ۲- سینتیک شار عبوری برای شربت با بریکس ۴۰ در سرعت جریان ۹/۷ لیتر بر دقیقه در فشار انتقال غشایی مختلف (بر حسب کیلو پاسکال)



شکل شماره ۳- سینتیک شار عبوری برای شربت با بریکس ۳۰ در سرعت جریان ۹/۷ لیتر بر دقیقه در فشار انتقال غشایی مختلف (بر حسب کیلو پاسکال)



شکل شماره ۴- اثر فشار انتقال غشایی بر شار عبوری برای آب خالص

همان‌طور که در شکل شماره ۵ مشخص است، در فشارهای پایین رابطه خطی بین شار عبوری حالت پایا و فشار انتقال غشایی وجود دارد؛ ولی با افزایش فشار به نقطه‌ای می‌رسیم که شار عبوری در بالاترین مقدار خود قرار دارد و پس از آن با افزایش فشار یا کاهش می‌یابد یا به صورت تقریباً ثابت باقی خواهد ماند. این نقطه را که شار عبوری در حد بیشینه خود قرار دارد فشار بحرانی (بهینه) گویند (Cheryan, 1998; Vladislavljevic *et al.*, 2003). بر اساس نتایج حاصل از آزمایش‌ها، فشار بهینه برای شربت با بریکس ۴۰ و سرعت جریان ۱۰ لیتر بر دقیقه حدود ۷۲۴ و برای شربت با بریکس ۴۰ و سرعت جریان ۱۲ لیتر بر دقیقه حدود ۷۹۳ کیلوپاسکال بود. همچنین در سرعت جریان ثابت نیز فشار بحرانی با افزایش غلظت کاهش یافت، به طوری که از ۷۲۴ کیلوپاسکال برای شربت با بریکس ۴۰ به ۸۵۵ کیلوپاسکال برای شربت با بریکس ۳۰ افزایش یافت. همان‌طور که در شکل شماره ۵ دیده می‌شود در فشارهای بالا رابطه خطی بین فشار و شار وجود ندارد. دلیل مشاهده نشدن این رابطه خطی را می‌توان افزایش

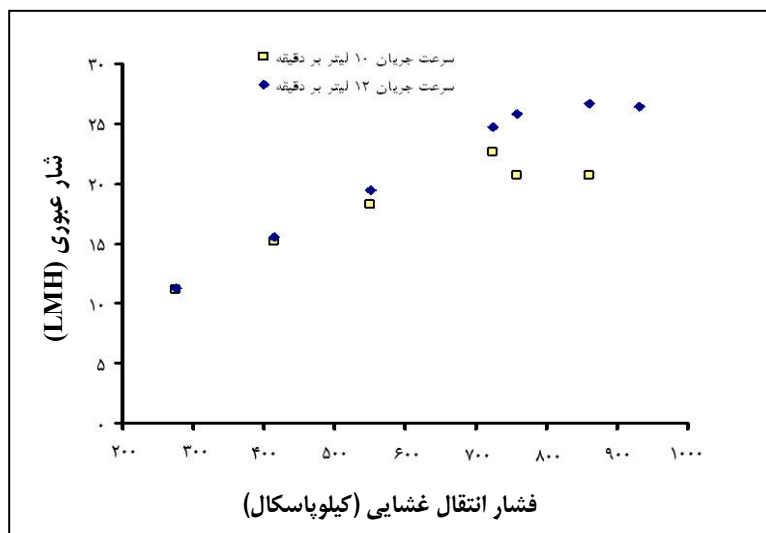
همان‌طور که در شکل شماره ۵ مشخص است، در فشارهای پایین رابطه خطی بین شار عبوری حالت پایا و فشار انتقال غشایی وجود دارد؛ ولی با افزایش فشار به نقطه‌ای می‌رسیم که شار عبوری در بالاترین مقدار خود قرار دارد و پس از آن با افزایش فشار یا کاهش می‌یابد یا به صورت تقریباً ثابت باقی خواهد ماند. این نقطه را که شار عبوری در حد بیشینه خود قرار دارد فشار بحرانی (بهینه) گویند (Cheryan, 1998; Vladislavljevic *et al.*, 2003). بر اساس نتایج حاصل از آزمایش‌ها، فشار بهینه برای شربت با

سرعت جریان محلول تغذیه‌ای: اغتشاش یا تلاطم، که با همزنی و پمپ کردن سیال یا حرکت غشا حاصل می‌شود، بر شار عبوری در رژیم کنترل شده به وسیله انتقال جرم اثر قابل توجهی دارد. در واقع افزایش سرعت جریان موجب افزایش نیروی برشی روی سطح غشا و در داخل مدول غشایی می‌شود. در نتیجه این افزایش در نیروی برشی میزان رویش مواد تجمع یافته روی سطح غشا افزایش می‌یابد و نهایتاً مقاومت کل غشا (عمدتاً کاهش پلاریزاسیون غلظتی) و اختلاف فشار اسمزی در دو سمت غشا کاهش می‌یابد. با توجه به رابطه سرعت جریان و مقاومت غشا، می‌توان گفت که ساده‌ترین و مؤثرترین روش برای کنترل مقاومت غشا استفاده از سرعت جریان محلول است. در شکل شماره ۶، اثر سرعت جریان بر شار عبوری در فشار انتقال غشایی ثابت برای شربت با بریکس ۴۰ مشاهده می‌شود. رابطه خطی بین سرعت جریان و شار عبوری مشاهده می‌شود که شیب خط شدت تأثیر سرعت جریان را نشان می‌دهد.

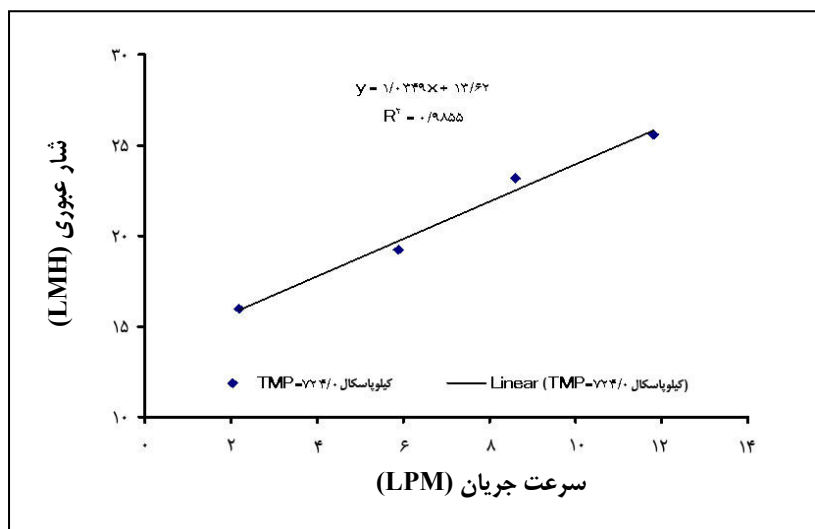
شدت لایه پلاریزاسیون غلظتی دانست یعنی با افزایش فشار میزان انتقال مواد به سطح غشا افزایش می‌یابد. طبق مدل مقاومت‌های سری (معادله شماره ۳) نیز می‌توان افزایش مقاومت حاصل از لایه پلاریزاسیون غلظتی (R_{cp}) را دلیل این روند دانست. نیروی رانشی اصلی، فشار انتقال غشایی است و با افزایش فشار به دلیل افزایش مقاومت حاصل از لایه پلاریزاسیون غلظتی، رابطه از حالت خطی خارج و در نقطه‌ای افزایش فشار بیشتر موجب R_{cp} بالاتر می‌شود و در نتیجه رابطه معکوس بین شار عبوری و فشار انتقال غشایی مشاهده خواهد شد (Hamachi *et al.*, 2003; Rane & Cheryan, 2001).

$$J = \frac{P_T}{R_m + R_F + R_G} \quad (3)$$

که در آن، R_F = مقاومت حاصل از گرفتگی تجمعی و سریع؛ و R_G = مقاومت حاصل از تشکیل لایه پلاریزاسیون غلظتی است.



شکل شماره ۵- اثر فشار انتقال غشایی بر شار عبوری برای شربت گلوکز با بریکس ۴۰ در دو سرعت جریان مختلف



شکل شماره ۶- اثر سرعت جریان محلول تغذیه‌ای بر شار عبوری در فشار انتقال غشایی ثابت برای شربت با بریکس ۴۰

گرفتگی و کاهش کارایی رزین‌های تبادل یونی اثر مهمی در کارآمد بودن فرآیندهای بعدی (فرایند کربن فعال و مبدل‌های یونی) دارد؛ حذف این مواد موجب افزایش کارایی فرایندهای ذکر شده می‌گردد.

شربت حاصل از غشای پلی‌سولفونی در تمام موارد کدورتی کمتر از ۰/۲ NTU داشت. این مقدار کدورت در مقایسه با تحقیقات قبلی با MF کمتر از ۲ NTU (Atyeh & Duvjak, 2004) و کمتر از ۱ NTU (Amar-Rekik et al., 1994) بسیار کمتر است. این موضوع به دلیل تخلخل کمتر و کوچک‌تر بودن قطر منافذ غشای UF پلی‌سولفونی در مقایسه با MF است. در شکل شماره ۷ روند کاهش کدورت در ۱۲۰ دقیقه فرایند غشایی (شربت با بریکس ۴۰) مشاهده می‌شود. اثر فشار انتقال غشایی و غلظت بر کدورت شربت حاصل از UF معنی‌دار نبود.

رنگ: با توجه به نوع مصرف گلوکز و در کل هیدرولیزهای نشاسته، رنگبری ضروری است. علاوه بر جداسازی ترکیبات رنگی، جداسازی مواد تولیدکننده ترکیبات رنگی نیز جهت افزایش عمر ماندگاری فرآورده حاصل در طول نگهداری بدون ایجاد کدورت و رنگ، اهمیت فوق‌العاده‌ای

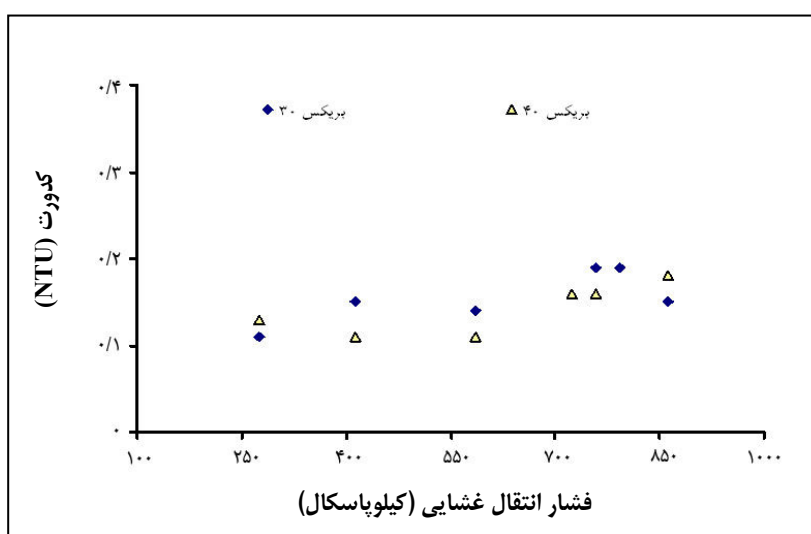
غلظت محلول تغذیه‌ای: با توجه به مدل تئوری فیلم با افزایش غلظت توده‌ای محلول تغذیه‌ای شار عبوری به صورت نمایی کاهش می‌یابد. این ارتباط بدون توجه به نوع جریان یا درجه توربلانسی یا درجه حرارت برقرار است. با افزایش غلظت، شدت پلاریزاسیون غلظتی افزایش می‌یابد و لایه‌ای ضخیم‌تر و با نفوذپذیری کمتر ایجاد می‌شود (Zaidi & Kumar, 2004). در غلظت کمتر (بریکس ۳۰)، رفتار شار بر حسب فشار خطی‌تر است یعنی رژیم کنترل شده با فشار طولانی‌تر می‌شود و فشار بحرانی در سطح بالاتری قرار می‌گیرد. ولی در غلظت بیشتر (بریکس ۴۰)، رفتار شار بر حسب فشار بیشتر خواص لگاریتمی دارد و رژیم کنترل شده با فشار کوتاه‌تر می‌شود و فشار بحرانی در سطح پایین‌تری قرار می‌گیرد (شکل‌های شماره ۲ و ۳). نتایج به دست آمده با نتایجی که زیدی و کومار به دست آورده‌اند مطابقت دارد. (Zaidi & Kumar, 2004)

خواص کیفی شربت گلوکز حاصل از غشای پلی‌سولفونی

کدورت: وجود مواد معلق، علاوه بر کاهش کیفیت بصری فرآورده، به دلیل بلوکه کردن منافذ کربن فعال و ایجاد

شربت با بریکس های ۳۰ و ۴۰ به ترتیب بین ۵۶/۵۸-۴۷/۶۸ و ۵۶/۳۸-۴۵/۴۸ متغیر بود. از لحاظ آماری، اختلاف بین دو غلظت ۳۰ و ۴۰ معنی دار بود. همچنین فشار انتقال غشایی اثر معنی داری بر رنگبری غشای پلی سولفونی داشت (شکل شماره ۸).

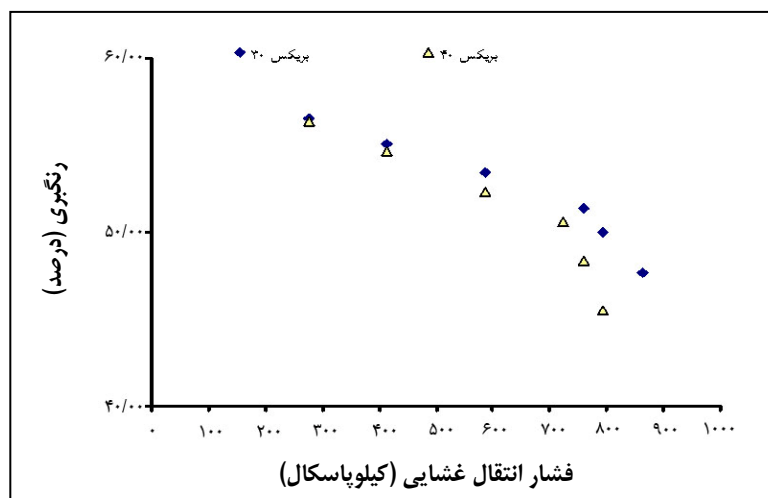
دارد. رنگبری در صنعت با مواد جاذب، عمدتاً کربن فعال، صورت می گیرد. با توجه به هزینه زیاد در تهیه کربن فعال و ضایعاتی که می ماند، جایگزینی این روش با روش های مناسب تر الزامی به نظر می رسد. با توجه به فشارهای انتقال غشایی مختلف درصد رنگبری با غشای پلی سولفونی برای



شکل شماره ۷- کدورت شربت حاصل از غشای پلی سولفونی در فشارهای انتقال غشایی متفاوت برای شربت با بریکس ۳۰ و ۴۰

مقدار نیتروژن: وجود نیتروژن (پروتئین و مشتقات آن) در شربت علاوه بر ایجاد ناخالصی در شربت به دلیل وقوع واکنش میلارد موجب تولید رنگ در دوره نگهداری شربت گلوکز نیز می شود. در روش مرسوم، پروتئین با فیلتراسیون استوانه ای تحت خلاء با کمک فیلتر جداسازی و با فرایند کربن فعال تکمیل می شود. درصد کاهش مقدار نیتروژن با غشای پلی سولفونی حدود ۷۹/۴ بود. نیتروژن شربت حاصل از اولترافیلتراسیون بر اساس وزن خشک حدود ۰/۱۰۳ درصد بود. این مقدار در مقایسه با روش مرسوم فیلتراسیون بسیار پایین بود. کاهش پروتئین نیز موجب افزایش کارایی فرایند کربن فعال می شود. فشار انتقال غشایی و غلظت، بر مقدار

نیتروژن شربت حاصل از غشای پلی سولفونی اثر نداشت. هینکوا و همکاران (Hinkova et al., 2004) در تحقیقی با کمک چهار غشای سرامیکی محلول های حاصل از آبکافت اسیدی و آنزیمی را تصفیه کردند. در این مطالعه تغییر مقدار نیتروژن برای روش اسیدی معنی دار بود و با کاهش اندازه منافذ غشا، درصد کاهش مقدار نیتروژن افزایش یافت در حالی که تغییرات مقدار نیتروژن در مورد روش آنزیمی معنی دار نبود. این موضوع بیانگر آن است که در روش آنزیمی پروتئین ها به اجزایی کوچکتر تجزیه می شوند که با غشا جداسازی نخواهند شد.



شکل شماره ۸- درصد رنگبری شربت گلوکز با دو بریکس ۳۰ و ۴۰ در فشارهای انتقال غشایی متفاوت

فعال نیز موجب کاهش مقدار خاکستر شربت خواهد شد. در واقع وجود خاکستر بالا، کارایی فرایند کربن را کاهش می‌دهد. این تحقیق نشان داد که غشای UF پلی‌سولفونی با کات آف ۳۰ کیلودالتون اثری بر مقدار خاکستر سولفات شربت ندارد و اثر عوامل مختلف نظیر فشار انتقال غشایی و غلظت نیز بر آن معنی‌دار نیست.

خاکستر سولفات: در هیدرولیز اسیدی به دو دلیل فرایند خنثی‌سازی صورت می‌گیرد، یکی توقف فرایند هیدرولیز با اسید و دیگری کمک به انعقاد بعضی ناخالصی‌ها. طی فرایند خنثی‌سازی، مقدار خاکستر شربت افزایش می‌یابد. برای جداسازی این یونها از شربت، به طور معمول از رزین‌های تبادل یونی استفاده می‌شود. البته فرایند کربن

جدول شماره ۳- تغییرات مقدار نیتروژن و خاکستر سولفات شربت گلوکز با بریکس ۴۰ در سرعت جریان ثابت ۱۰ لیتر بر ثانیه در اثر فیلتراسیون با غشای پلی‌سولفونی ۱۰۰ کیلودالتونی

	قبل از فیلتراسیون در فشار ۷۹۳ کیلوپاسکال	پس از فیلتراسیون در فشار ۷۹۳ کیلوپاسکال
مقدار نیتروژن	۰/۵	۰/۱۰۳
خاکستر سولفات	۰/۸	۰/۷۶

کاهش پلاریزاسیون غلظتی در هر سه مورد و کاهش جذب سطحی مواد به سطح غشا با کاهش غلظت بود.

- در بررسی شار عبوری با فشار انتقال غشایی، یک نقطه ماکزیمم مشاهده شد که مرز بین دو رژیم مشاهده شده است. در این نقطه، شار عبوری در بیشترین حد خود است. این فشار برای شربت با بریکس ۳۰ و ۴۰ در

نتیجه‌گیری

- با بررسی سینتیک شار عبوری، دو رژیم کنترل شده با فشار و کنترل شده با انتقال جرم به طور واضح قابل تشخیص بود.
- شدت کاهش شار در اوایل فرایند غشایی با کاهش فشار انتقال غشایی و غلظت و افزایش سرعت جریان محلول تغذیه‌ای کاهش یافت. این موضوع به دلیل

- سرعت جریان ثابت ۱۰ لیتر بر دقیقه به ترتیب ۷۲۴ و ۷۹۳ کیلوپاسکال بود.
- سرعت جریان و غلظت اثر معنی داری بر فشار بهینه داشتند، به طوری که با افزایش سرعت جریان و کاهش غلظت محلول ورودی فشار بهینه و شار عبوری افزایش یافت.
- افزایش سرعت جریان سیال به دلیل افزایش سرعت برگشت به عقب مواد از لایه پلاریزاسیون غلظتی و در نتیجه کاهش غلظت و ضخامت آن موجب افزایش شار عبوری در فشار انتقال غشایی می شود. اثر سرعت جریان در رژیم کنترل شده با انتقال جرم دیده می شود.
- افزایش غلظت از ۳۰ به ۴۰ اثر معنی داری بر کاهش شار عبوری در شرایط یکسان داشت. این موضوع با تئوری فیلم قابل توجیه است.
- کدورت شربت حاصل از غشای پلی سولفونی در تمام موارد کمتر از ۰/۲ NTU بود.
- رنگبری و کاهش مقدار نیتروژن برای شربت با بریکس ۴۰ به ترتیب ۵۶/۳۸ - ۴۵/۴۸ و ۷۹/۴ درصد بود.
- اولترافیلتر پلی سولفونی اثری بر مقدار خاکستر سولفات شربت طی فیلتراسیون غشایی نداشت. با توجه به اندازه منافذ غشای UF، این موضوع قابل توجیه است.

قدردانی

نگارندگان بر خود واجب می دانند از همکاری های شرکت گلوکزان در تأمین هزینه های این تحقیق تشکر نمایند.

مراجع

- 1- Amar-Rekik, R. B., Bejar, S. and Ellouz, R. 1994. Clarification of glucose syrups using mineral membranes. *Int. Sugar J.* 96, 434-471.
- 2- Anon, 2003. Laboratory methods. Science Park Aarhus. Denmark. In: <http://www.starch.dk/isi/methods/index.htm>.
- 3- Atyeh, H. K. and Duvjak, Z. 2004. Purification of fructose syrups produced from cane molasses media using ultrafiltration membranes and activated carbon. *Int. Sugar J.* 108, 567-576.
- 4- Blanchard, H. P. 1992. Technology of Corn Wet Milling and Associated Processes. Elsevier Science Pub. B. V. Netherlands.
- 5- Cheryan, M. 1998. Ultrafiltration and Microfiltration Handbook. Technomic: Lancaster. PA. USA.
- 6- Fukumoto, L. R., Delaguis, P. and Girard, B. 1998. Microfiltration and ultrafiltration ceramic membranes for apple juice clarification. *J. of Food Sci.* 63(3): 845-850.
- 7- Hamachi, M., Gupta, B. B., and Ben Aim, R. 2003. Ultrafiltration: a means for decolorization of cane sugar solution. *Separation and Purification Tech.* 30, 229-239.

- 8- Hinkova, A., Bohacenko, I., Bubnik, Z., Hrstkova, M. and Jankovska, P. 2004. Mineral membrane filtration in refinement of starch hydrolysates. *J. of Food Eng.* 61, 521-526.
- 9- Rane, K. D. and Cheryan, M. 2001. Membrane filtration of corn steep water. *Cereal Chem.* 78(4): 400-404.
- 10- Singh, N. and Cheryan, M. 1997a. Microfiltration for clarification of starch hydrolysates. *Cereal Foods World.* 42, 21-24.
- 11- Singh, N. and Cheryan, M. 1997b. Fouling of a ceramic microfiltration membrane by corn starch hydrolysate. *J. of Membrane Sci.* 135, 195-202.
- 12- Singh, N. and Cheryan, M. 1998. Properties and composition of concentrates and syrup obtained by microfiltration of saccharified corn starch hydrolysate. *J. of Cereal Sci.* 27, 315-320.
- 13- Vladislavljevic, G. T. Vukosavljevic, P. and Bulvic, B. 2003. Permeate flux and fouling resistance in ultrafiltration of depectinized apple juice using ceramic membranes. *J. of Food Eng.* 60, 241-247.
- 14- Zaidi, S. K. and Kumar, A. 2004. Experimental studies in the dead-end ultrafiltration of dextran: Analysis of concentration polarization. *Separation and Purification Tech.* 36 (12): 115-130.

Clarification and Decolorization of Glucose Syrup by Polysulphonic Ultrafiltration

**R. Sadeghi, Z. Emam-Djomeh, R. Sotoudeh Gharabagh,
S. M. Mousavi and M. Vosoughi**

The refinement of starch hydrolysate is an important stage in glucose syrup production. This paper aimed to study the effect of operational parameters on the permeate flux and the properties of clarified syrup. Glucose syrup (DE = 41) obtained from corn starch using acid conversion method. A polysulphonic membrane with 30kDa molecule weight cut-off (MWCO), spiral module and 0.75m² surface area was used. The optimum transmembrane pressure for syrup with the concentration about 40 Brix and 10 or 12 LPM velocity was respectively 724 and 793kPa. Decreasing the concentration of syrup led to an increase in optimum transmembrane pressure. The tangential velocity had a linear effect on the increase of permeate flux. Clarified syrup has the good quality aspects such as turbidity (less than 0.2 NTU). Ultrafiltration can reduce the color of hydrolysates. Results show that decolorization effect of membrane increases with the increase of transmembrane pressure. Also ultrafiltration can reduce the protein content of syrup about 79.4% but it has no effect on the sulphated ash content.

Key words: Clarification, Decolorization, Glucose Syrup, Purification, Ultrafiltration