

فعال‌سازی اسیدی خاک رس سپیولیت به منظور رنگبری روغن‌های خوراکی

مجتبی صانعی^۱، سیدامیرحسین گلی^{۲*}، جواد کرامت^۲ و مهران شیروانی^۳

تاریخ دریافت: ۹۲/۷/۲۳

تاریخ پذیرش: ۹۲/۱۱/۱۹

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان

^۲ دانشیار گروه علوم و صنایع غذایی دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان

^۳ دانشیار گروه خاکشناسی دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان

*مسئول مکاتبه: Email: amirgoli@cc.iut.ac.ir

چکیده

به منظور افزایش قابلیت مصرف و نگهداری روغن‌های خوراکی نیاز است تا روغن در چندین مرحله تصفیه شود، یکی از مهم‌ترین مراحل تصفیه برای روغن‌های خوراکی، مرحله‌ی رنگبری است. به طور معمول برای افزایش توان رنگبری خاک‌های رنگبر، عمل فعال‌سازی انجام می‌گیرد. هرچه فعال‌سازی با دقت بالاتری انجام شود مصرف انرژی و خطرات زیست محیطی کاهش می‌یابد. از طرف دیگر به علت حذف یا کاهش پیگمان‌های رنگی علاوه بر بازار پسندی روغن، عمر ماندگاری آن نیز افزایش می‌یابد. در این تحقیق فعال‌سازی نمونه سپیولیت با روش سطح پاسخ (RSM) و طرح آزمایشی D-Optimal در سه سطح متفاوت دما (۷۰ تا ۹۰ درجه سانتیگراد)، زمان (۸ تا ۱۲ ساعت) و میزان اسید (۱۵٪ تا ۴۵٪ وزنی/وزنی) مورد مطالعه قرار گرفت و پس از فعال‌سازی، رنگبری روغن در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد، زمان ۳۰ دقیقه و میزان ۱/۵٪ خاک رنگبر انجام گرفت. نتایج نشان داد بهترین شرایط برای فعال‌سازی اسیدی سپیولیت میزان اسید ۳۲/۲۵٪ (وزنی/وزنی)، دمای ۸۳/۸ درجه سانتیگراد و زمان ۸/۷۵ ساعت است. پس از رنگبری روغن بوسیله سپیولیت فعال شده‌ی اسیدی، میزان کلروفیل و بتا کاروتن از ۱۲/۹۸ و ۳۹/۸۳ در روغن رنگبری نشده به ۴/۰۲ و ۱۸/۸۶ پی پی ام کاهش یافت ضمن اینکه در بهترین شرایط، توان کاهش رنگ سپیولیت فعال شده‌ی اسیدی ۹۰/۸۵٪ بود.

واژه‌های کلیدی: بهینه‌سازی، روغن خوراکی، رنگبری، خاک سپیولیت، روش سطح پاسخ

مقدمه

در فرایند تصفیه روغن و مرحله رنگبری نه تنها رنگ روغن خوراکی کاهش یافته و روشن‌تر می‌شود بلکه بسیاری از ترکیبات نامطلوب روغن نیز حذف می‌گردد.

عوامل رنگبر متنوعی می‌تواند برای فرایند رنگبری استفاده شود، ولی به طور کلی در رنگبری روغن‌های خوراکی از خاک‌های جاذب طبیعی، خاک‌های جاذب فعال شده، زغال فعال و سیلیکات‌های سنتزی استفاده می‌شود (ویدمن ۱۹۸۱). معمول ترین خاک رنگبر مورد

استفاده در صنعت بنتونیت است که یک رس هیدروسیلیکات آلومینیوم بوده و به علت سطح فعال بالا دارای قابلیت جذب بالایی است. سپیولیت^۱ نیز یک رس طبیعی رشته‌ای دیگری است که دارای ساختار سیلیکات منیزیم هیدرات و فرمول شیمیایی $(Si_{12})(Mg_8)O_{30}(OH)_6(H_2O)_4$ می‌باشد. این رس به علت سطح فعال، تخلخل و فعالیت سطحی بالا دارای توانایی بالایی در جذب است. همانند دیگر مواد معدنی سیلیکاتی، سپیولیت از صفحات دو بعدی پیوسته تشکیل شده، ولی فاقد صفحات هشت وجهی پیوسته می‌باشد. این ساختار منحصر به فرد با کانال‌های داخلی با اندازه $3/6 \times 10/6$ A توانایی جذب مواد معدنی و آلی را دارد. سپیولیت در جذب کاتیون‌ها، آمونیوم و عنصر اورانیوم از محیط‌های آبی مورد استفاده قرار گرفته است (صبح و همکاران ۲۰۰۵، مهمت اوگورلو و همکاران ۲۰۱۱، کاراگوزوگلو و همکاران ۲۰۰۷ و کوبیا ۲۰۰۷). هم چنین حذف پیگمان‌های رنگی از حلال‌های غیرقطبی نیز توسط این خاک بررسی شده است (صبح و همکاران ۲۰۰۷). خاک‌های رنگبر طبیعی راندمان و عملکرد بالایی در جذب ناخالصی‌های روغن ندارند و بنابراین از فرایند فعال سازی جهت افزایش فعالیت آن‌ها استفاده می‌شود (ریچ ۱۹۶۴). از مهم‌ترین روش‌های فعال سازی، فعال سازی اسیدی است که توسط مقادیر متفاوتی از اسید کلریدریک و یا اسید سولفوریک انجام می‌شود (بالسی ۱۹۹۹، کایناک و همکاران ۲۰۰۴). فعال سازی می‌تواند سبب افزایش سطح فعال و فضای خالی خاک‌های رنگبر شود که این افزایش سطوح فعال نیز باعث افزایش عملکرد خاک رنگبر در مرحله ی رنگبری می‌شود. گزارشاتی وجود دارد که نشان می‌دهد طریقه ی فعال سازی خاک رنگبر بر سازوکار جذب ناخالصی‌ها تاثیر بالایی دارد، برای نمونه فعال سازی اسیدی در کنار تیمار میکروویو توانایی رنگبری را از طریق

افزایش منافذ و سطح فعال بالا برده و در این بین افزایش منافذ نقش بیشتری دارد (سو و همکاران ۲۰۱۳). جذب مواد آلی توسط سپیولیت نانو فیبری نشان داده است که سطوح سپیولیت تاثیر بیشتری در جذب مواد آلی از محیط‌های آبی دارند (بختیاری و همکاران ۲۰۱۳). خاک‌های رنگبر فعال به صورت ویژه-ای برای رنگبری از روغن‌هایی که سخت رنگبری شده و نیاز به رنگبری شدید دارند مانند روغن‌های پالم، سویا و کانولا و یا به عنوان پیش تیمار در قسمتی از تصفیه ی فیزیکی برای کاهش میزان فلزات یا فسفاتیدها مناسب هستند (اندرسون ۲۰۰۵). بعلاوه رنگ سبز حاصل از کلروفیل بدلیل اینکه کلروفیل در محیط اسیدی ناپایدار است، با استفاده از خاک‌های فعال بهتر حذف می‌گردد (ویدمن ۱۹۸۱). فعالیت سپیولیت طبیعی، سپیولیت فعال شده با اسید سولفوریک، اسید کلریدریک و حرارت، در جذب اورانیوم با یکدیگر مقایسه شده که تیمار سپیولیت فعال شده با حرارت نسبت به سپیولیت طبیعی دارای قدرت بیشتری در جذب بود، اما نسبت به دو تیمار فعال شده ی اسیدی دیگر قدرت کمتری در جذب اورانیوم داشته است. تیمار سپیولیت فعال شده با اسید سولفوریک و اسید کلریدریک تفاوت معنی‌داری در جذب، در سطح احتمال ۵ درصد نداشتند (کلیسلیگو و آراس ۲۰۱۰). همچنین سینتیک جذب کلروفیل و فسفر بر روی سپیولیت ترکیه ای از محیط روغن کلزا مورد بررسی قرار گرفت و نشان داده شد دما، میزان جاذب و زمان جذب پیگمان و ناخالصی را تحت تاثیر قرار می‌دهند (صبح ۲۰۰۹ و ۲۰۰۷). زاداکا و همکاران (۲۰۱۳) نشان دادند بنتونیت فعال شده اسیدی در رنگبری روغن پالم تمایل بیشتری در جذب بتا کاروتن نسبت به ناخالصی‌های دیگر دارد. از بین شرایط موثر در رنگبری روغن خوراکی، میزان خاک رنگبر بیشترین تاثیر را دارد (زاداکا و همکاران ۲۰۱۳). حفظ روغن درون ساختار خاک رنگبر که از مسائل مهم در صنعت تصفیه روغن است مورد ارزیابی قرار گرفته و از میان

¹ Sepiolite

پس از فعال سازی، محلول بوسیله سانتریفیوژ در دور rpm ۴۱۰۰ و زمان ۱۵ دقیقه صاف و سپیولیت فعال شده چندین مرتبه با آب مقطر شستشو شد. در نهایت نمونه برای مدت ۶ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد، خشک شد و در پایان این مراحل، نمونه بوسیله ی آسیاب خرد و از الک مش ۲۳۰ عبور داده شد. نمونه های فعال شده سپیولیت مطابق شرایطی که در جدول ۲ آمده است در مرحله ی رنگبری استفاده شد.

جدول ۲- شرایط فعال سازی سپیولیت و نتایج رنگبری

روغن سویا				
آزمایش	درصد اسید (%)	دما (درجه سانتیگراد)	زمان (ساعت)	درصد رنگبری (%)
۱	-۱	۰	-۱	۸۰/۲۶
۲	۰	۰	۰	۹۰/۶۵
۳	۰	۰	۰	۹۲/۳۵
۴	۰	-۱	-۱	۶۵/۹۲
۵	۰	۰	۰	۹۱/۸۹
۶	۱	-۱	۰	۶۸/۵۹
۷	۱	۰	۱	۶۶/۲۹
۸	۰	۰	۰	۹۰/۹۷
۹	۰	۰	۰	۹۱/۶۸
۱۰	-۱	-۱	۰	۶۲/۵۲
۱۱	-۱	۱	۰	۶۹/۴۲
۱۲	۱	۱	۰	۹۳/۵
۱۳	۰	۱	-۱	۶۸/۱۶
۱۴	۰	-۱	۱	۶۹/۴۴
۱۵	-۱	۰	۱	۶۶/۵۸
۱۶	۰	۱	۱	۷۳/۴۹
۱۷	۱	۰	-۱	۸۹/۳۶

رنگبری روغن

در مرحله رنگبری برای تأمین دمای رنگبری از حمام روغن و برای هم زدن از همزن و مگنت استفاده شد. ۲۰۰ گرم روغن در ارلن وزن شد، سپس ۱/۵٪ خاک رنگبر به آن اضافه شد و در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد و زمان ۳۰ دقیقه عمل رنگبری انجام گرفت. این شرایط

سه خاک رنگبر سپیولیت، بنتونیت و تالک، میزان روغن باقی مانده در ساختار سپیولیت بیشترین و برای بنتونیت کمترین بوده است (زاداکا و همکاران ۲۰۱۳). با توجه به اینکه تا کنون هیچ گزارشی مبنی بر بهینه سازی فعال سازی اسیدی سپیولیت ارائه نشده است، هدف در این تحقیق تعیین بهترین شرایط برای فعال سازی اسیدی سپیولیت از طریق آزمون های رنگبری روغن خوراکی بر اساس روش سطح پاسخ و آنالیز تاثیر فعال سازی اسیدی بر سپیولیت است.

مواد و روش ها

مواد

خاک رنگبر سپیولیت با اندازه ی تقریبی ۷۰ میکرومتر و با ظاهری سفید از شرکت دانش بنیان فراپویان ایساتیس یزد و روغن سویای صمغ گیری شده ی رنگبری نشده از شرکت نهان گل بروجن تهیه شد. در کلیه ی مراحل آزمایش از آب مقطر و مواد شیمیایی با خلوص آزمایشگاهی استفاده شد.

فعال سازی اسیدی

برای فعال سازی سپیولیت ابتدا سپیولیت طبیعی را با آب مقطر شستشو داده و توسط سانتریفیوژ با دور rpm ۲۱۰۰ خاک از قسمت آبی جدا شد. نمونه در دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد خشک و در سطوح متفاوتی مطابق جدول ۱ مورد فعال سازی قرار گرفت.

جدول ۱- سطوح متغیرها برای فعال سازی سپیولیت

متغیرها	متغیر	کمترین	متوسط	بیشترین
		(-۱)	(۰)	(+۱)
غلظت اسید (%)	A	۱۵	۳۰	۴۵
دما (درجه سانتیگراد)	B	۷۰	۸۰	۹۰
زمان (ساعت)	C	۸	۱۰	۱۲

نرمال محلول تیترا شد. حجم مصرفی سود جهت تعیین اسیدیته بکار رفت (صبح و همکاران ۱۹۹۸). رطوبت آزاد خاک در دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد و زمان ۲ ساعت تعیین شد.

آنالیز آماری

آنالیز نتایج در چهار بخش تجزیه واریانس و مدل سازی فرایند، رسم نمودارهای رویه پاسخ سه بعدی و کانتور دو بعدی، تعیین شرایط بهینه برای حصول بهترین شرایط و در نهایت پیش بینی مقادیر متغیرهای هدف در شرایط بهینه به کمک نرم افزار Design Expert انجام گرفت.

نتایج و بحث

تاثیر شرایط فعال سازی بر رنگبری روغن: مدل پیشنهادی نرم افزار جهت فعال سازی خاک مطابق معادله ۲ به دست آمد. همان طور که از ضرایب معادله مشاهده می شود تاثیرات درصد اسید، دما، زمان، برهم کنش درصد اسید با دما و زمان، برهم کنش دما و زمان و توان دوم درصد اسید، دما و زمان بر فعال سازی سپیولیت در سطح احتمال ۵٪ معنی دار بود. بیشترین تاثیر را بر فعال سازی اسیدی به ترتیب غلظت اسید، دما و زمان داشته است. این نتایج با یافته‌های دیدی و همکاران (۲۰۰۹) که گزارش کردند بیشترین تاثیر را در فعال سازی اسیدی بنتونیت میزان و غلظت اسید و پس از آن دما و زمان دارد، منطبق است. نتایج سو و همکاران (۲۰۱۳) نیز نشان داد میزان و غلظت اسید در فعال سازی خاک رنگبری، تاثیر بیشتری نسبت به دیگر عوامل موثر در فعال سازی دارند. معادله [۲]

$$+ 4/87 A + 3/57 B + 2/4 C + 4/50 AB + 2/35 AC + 0/48 BC + 3/83 A^2 + 2/17 B^2 + 1/06 C^2$$

همان طور که در شکل ۱ مشاهده می شود با افزایش میزان اسید قدرت رنگبری خاک افزایش یافته است که

برای رنگبری بسیاری از روغن‌های خوراکی که ناخالصی عمده‌ی آن‌ها کلروفیل است مورد استفاده قرار گرفته است (ریچ ۱۹۶۴). پس از اتمام واکنش توسط سانتریفیوژ نمونه‌ها صاف شدند و خاک رنگبری از روغن جدا گردید. پس از پوشش‌دهی با فویل آلومینیومی و نشانه گذاری، روغن برای انجام مراحل بعدی در دمای ۱۸- درجه‌ی سانتیگراد نگهداری شد.

بررسی میزان رنگبری روغن: تغییرات حاصل در رنگ روغن با استفاده از طیف سنج نور مرئی (Shimadzu 1240) مطابق با معادله ۱ در طول موج‌های ۴۲۴ nm و ۴۷۶nm بررسی شد (سو و همکاران ۲۰۱۳). معادله [۱]

$$A = \frac{T_a - T_0}{T_a} \times 100$$

A: درصد رنگبری

Ta: مجموع نور عبوری (۴۲۴ nm و ۴۷۶ nm) برای

روغن رنگبری شده

T0: مجموع نور عبوری برای روغن رنگبری نشده.

اندازه‌گیری کلروفیل

مطابق استاندارد (AOCS روش Cc13d-55) و بر اساس میزان جذب در ۳ طول موج ۶۳۰، ۶۷۰ و ۷۱۰ نانومتر بوسیله اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد. بتا کاروتن و بوسیله ی جذب در طول موج ۴۵۰ نانومتر اسپکتروفتومتر و رسم منحنی استاندارد اندازه‌گیری شد (صبح و همکاران ۲۰۰۷).

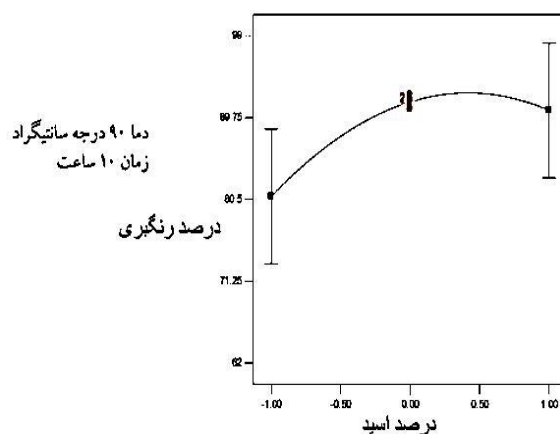
آنالیز خاک

ترکیب شیمیایی سپیولیت، قبل و بعد از فعال سازی بوسیله دستگاه XRF مطابق جدول ۴ (PHILIPS مدل PW1480) انجام گرفت. برای اندازه‌گیری pH خاک، میزان ۵ گرم از سپیولیت با ۵۰ میلی لیتر آب مقطر مخلوط شد و پس از هم زدن، pH اندازه‌گیری گردید.

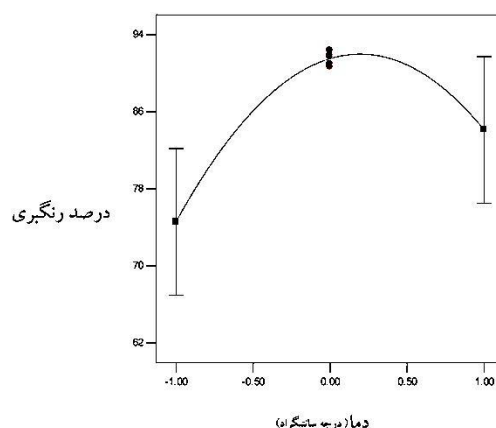
برای اندازه‌گیری اسیدیته، ۵ گرم از رس سپیولیت به حجم ۲۵ میلی لیتر رسانده شد. سپس محلول ۲۰٪ آن، در حضور شناساگر فنل فتالئین بوسیله سود ۰/۱

تا دمای ۹۰ درجه سانتیگراد، با افزایش دما قدرت رنگبری سپیولیت کاهش می‌یابد که احتمالاً به علت حساسیت سپیولیت به دمای فعال‌سازی است. البته شیب قسمت نزولی کمتر از شیب قسمت صعودی است. نتایج بالسی (۱۹۹۹) نیز نشان داد که حرارت دادن در دماهای بالا تأثیر منفی بر روند فعال‌سازی سپیولیت داشته است. در شکل ۳ دیده می‌شود که افزایش زمان نیز باعث افزایش قدرت رنگبری می‌شود ولی در زمان‌های بیش از ۱۰ ساعت سیر نزولی مشاهده شد که می‌تواند به علت برقراری تعادل محلول باشد. به این معنی که ابتدا کاتیون‌ها از فضای داخلی سپیولیت به وسیله‌ی اسید شسته شده و سطوح تازه قدرت رنگبری را افزایش می‌دهد ولی با افزایش زمان با توجه به بسته بودن سیستم، کاتیون از محیط دو مرتبه بر روی سطوح سپیولیت جایگزین شده و باعث کاهش قدرت رنگبری می‌شود (ژائو و همکاران ۲۰۱۴).

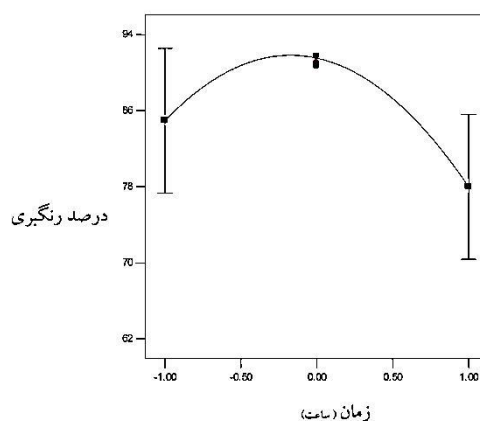
به علت باز شدن کانالها و منافذ خاک رنگبر در اثر شستشوی سطوح با اسید است. اما در غلظت بیش از ۳۰٪، درصد رنگبری کاهش می‌یابد که می‌تواند مربوط به تخریب ساختار سپیولیت باشد. بالسی (۱۹۹۹) نیز گزارش کرده که غلظت‌های بالای اسید در فعال‌سازی سپیولیت باعث تخریب ساختار سپیولیت شده است. نتایج سو و همکاران (۲۰۱۳) نیز نشان داد قدرت رنگبری بنتونیت در رنگبری روغن سویا وابستگی مستقیمی با میزان و غلظت اسید دارد، که این روند از معادله‌ی درجه‌ی دو تبعیت می‌کند، به این معنی که نمی‌توان تنها با افزایش میزان اسید قدرت رنگبری بنتونیت را افزایش داد. آن‌ها علت این امر را تخریب ساختار بنتونیت و کاهش حجم منافذ در میزان بالای اسید دانسته‌اند. با توجه به شکل ۲، در دماهای بالاتر فعال‌سازی، قدرت رنگبری سپیولیت بیشتر می‌شود که می‌تواند به علت افزایش سرعت واکنش تبادل کاتیونی در خاک باشد. بعد از رسیدن به بیشترین قدرت رنگبری



شکل ۱- تأثیر درصد اسید بر قابلیت رنگبری روغن توسط سپیولیت فعال شده



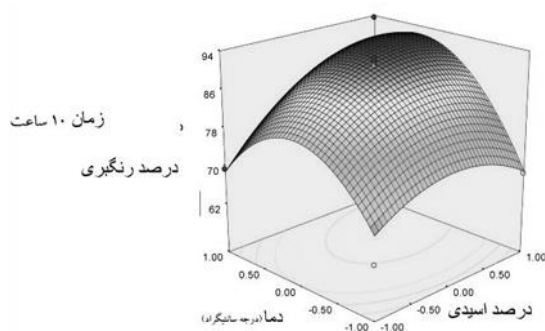
شکل ۲- تاثیر دمای فعال سازی سپیولیت بر رنگبری روغن سویا



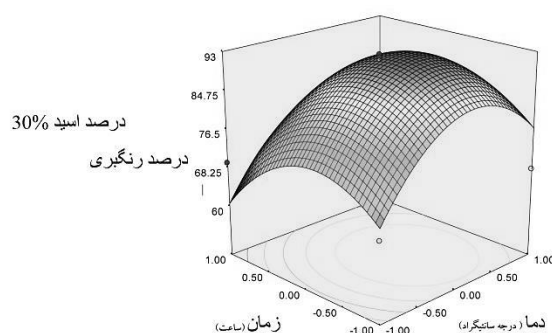
شکل ۳- تاثیر زمان فعال سازی سپیولیت بر قابلیت رنگبری روغن

میزان بالای درصد اسید مورد استفاده، زمان و دمای فعال سازی، قدرت رنگبری سپیولیت کاهش چشمگیری می یابد. کاهش قدرت رنگبری خاک به علت تخریب ساختار سپیولیت، کاهش سطوح فعال و ایجاد حالت تعادل در تبادل کاتیون‌ها می باشد. صباح و همکاران (۲۰۰۲) تاثیر همزمان زمان و میزان اسید و زمان و دمای فعال سازی سپیولیت را که در جذب کاتیون‌ها استفاده شد را سازنده ولی در مقادیر بالاتر تاثیر آن‌ها را بر جذب مخرب گزارش کردند که به علت تخریب ساختار کانال‌ها و منافذ سپیولیت بوده است.

بر هم کنش درصد اسید و دما در شکل ۴ نشان داده شده است. با افزایش درصد اسید و دما در فعال سازی اسیدی قدرت رنگبری سپیولیت افزایش می یابد ولی با افزایش بیشتر در میزان اسید و دمای فعال سازی سپیولیت، قدرت رنگبری کاهش می یابد که با توجه به تاثیر هریک از پارامترها به تنهایی می توان تاثیر متقابل آن‌ها را نیز به افزایش سطوح فعال مربوط دانست. صباح و همکاران (۲۰۰۲) تاثیر همزمان اسید و حرارت را بر فعال سازی، افزایش دهنده دانستند که در میزان‌های بالاتر از حد بهینه تاثیر هر دو پارامتر کاهنده می باشد. همان طور که در شکل ۵ و ۶ دیده می شود، در



شکل ۴- برهم کنش درصد اسید و دمای فعال سازی سپیولیت بر رنگبری



شکل ۵- برهم کنش دمای و زمان فعال سازی سپیولیت بر رنگبری روغن

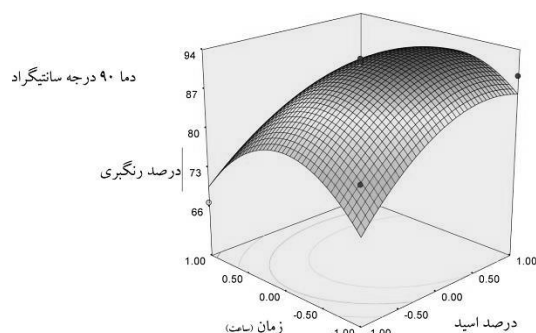
ترتیب ۸/۶۰ و ۲۷/۸۲ پی پی ام است که نشان از قدرت بیشتر سپیولیت فعال شده ی اسیدی نسبت به سپیولیت طبیعی دارد.

تاثیر فعال سازی اسیدی بر سپیولیت

در مرحله بعدی از این تحقیق، سپیولیت با بیشترین قدرت رنگبری مورد آنالیزهای XRF و اندازه گیری pH و اسیدیته قرار گرفت که نتایج آن در جدول ۵ و ۶ آمده است. سپیولیت پس از فعال سازی توسط اسید، pH کمتری نسبت به سپیولیت طبیعی داشت، اما در مقابل، رطوبت آزاد بیشتری داشته است. pH سپیولیت از ۹/۲ به ۷/۶ کاهش یافت که علت آن استفاده از اسید در فعال سازی خاک بود. طبیعی است که با کاهش pH، اسیدیته خاک فعال نیز افزایش می یابد. صباح (۲۰۰۵)، برای فعال سازی اسیدی سپیولیت، pH سپیولیت را ۵/۸ و اسیدیته ی آن را ۰/۲ گزارش کرد.

بهینه سازی فرایند

مطابق جدول ۳ پس از آنالیز داده ها توسط نرم افزار، بهترین شرایط فعال سازی سپیولیت در میزان ۳۲/۲۵٪ وزنی-وزنی اسید سولفوریک نسبت به وزن سپیولیت، دمای ۸۳/۸ درجه ی سانتیگراد و زمان ۸/۷۵ ساعت به دست آمد. نقطه ی بهینه پیش بینی شده توسط نرم افزار با نتایج عملی بدست آمده در آزمایشگاه بوسیله ی آزمون T-test در سطح احتمال ۵٪ بدون تفاوت معنی دار گزارش شد. در مرحله بعد، از سپیولیت فعال شده در شرایط بهینه جهت رنگبری روغن سویا استفاده شد و طبق جدول ۴ میزان پیگمانهای رنگی قبل و بعد از رنگبری اندازه گیری شد. نتایج نشان داد که به ترتیب میزان کلروفیل و بتا کاروتن از ۱۲/۹۸ و ۳۹/۸۳ پی پی ام در روغن رنگبری نشده به ۴/۰۲ و ۱۸/۸۶ پی پی ام در روغن رنگبری شده کاهش یافته است. این مقادیر برای رنگبری روغن سویا بوسیله ی سپیولیت طبیعی به



شکل ۶- برهم کنش درصد اسید و زمان فعال سازی سپیولیت بر رنگبری

جدول ۳- مقایسه ی رنگبری روغن در شرایط پیش بینی شده و واقعی فعال سازی خاک

غلظت اسید (%)	دما (درجه سانتیگراد)	زمان (ساعت)	درصد رنگبری (%)	
۳۲/۲۵	۸۳/۸	۸/۷۴	۹۰/۸۵	بهینه ی پیش بینی شده
۳۲/۲۵	۸۳/۸	۸/۷۴	۸۹/۶۳	نتایج واقعی

سیلانول قابلیت جذب مواد ناخالص موجود در روغن را دارند. علاوه بر این، میزان MgO ، Al_2O_3 و Fe_2O_3 در خاک اسیدی کاهش یافته است که علت آن، افزایش میزان سیلیس و کاهش اکسید های فلزی است. دی دی و همکاران (۲۰۰۹) نیز نشان دادند که در فعال سازی بنتونیت میزان اکسیدهای فلزی کاهش یافته است. اوگورلو و همکاران (۲۰۰۵) نیز گزارش کردند فعال سازی سپیولیت ترکیه ای باعث کاهش گروههای اکسید فلزی و افزایش گروه سیلیسی شده است که این تغییرات منجر به افزایش سطوح فعال جذب و باز شدن کانالها و منافذ خاک های رنگبری شده است. سو و همکاران (۲۰۱۳) نشان دادند افزایش قدرت رنگبری بنتونیت در طی فعالسازی به وسیله ی اسید سولفوریک و تیمار ماکروویو بر روی روغن پالم بیشتر به علت افزایش حجم منافذ و سطوح فعال بنتونیت در رنگبری است.

جدول ۵- برخی از ویژگی‌های سپیولیت طبیعی و فعال شده

پارامتر	سپیولیت طبیعی	سپیولیت فعال شده
رطوبت آزاد (۲ ساعت در $110^{\circ}C$) (%)	۴/۸۵	۶/۸۴
pH (سوسپانسیون ۱۰٪)	۹/۲۰	۷/۶۰
اسیدیته (%)	۰/۰۸	۰/۱۱

میزان SiO_2 در سپیولیت طبیعی $45/45\%$ و در سپیولیت فعال شده $48/33\%$ به دست آمد. مشاهده می‌شود که فعال سازی اسیدی سبب افزایش میزان SiO_2 شده است، لین و لین (۲۰۰۵) گزارش کرده اند هرچه گروه های سیلیسی در خاک رنگبر بیشتر باشند قدرت رنگبری خاک افزایش می‌یابد. فعال سازی اسیدی سپیولیت سبب حذف یون Mg^{2+} و تولید تعداد زیادی گروه $Si-OH$ (سیلانول) می‌شود که گروه‌های آزاد

کلریدریک میزان گروه های سیلیسی افزایش یافته ولی میزان گروه های فلزی کاهش یافته است. میزان گوگرد در سپیولیت فعال سازی شده بالاتر از سپیولیت طبیعی است که به علت فعال سازی با اسید سولفوریک است.

نتیجه گیری

نتایج به طور کلی نشان داد که با در نظر گرفتن بالاترین قدرت خاک در رنگبری روغن خوراکی، بهترین شرایط فعال سازی سپیولیت، میزان ۳۲/۲۵٪ وزنی- وزنی اسید سولفوریک نسبت به وزن سپیولیت، دمای ۸۳/۸ درجه ی سانتیگراد و زمان ۸/۷۵ ساعت است. می توان گفت به ترتیب عوامل میزان اسید، دما و زمان فعال سازی بیشترین تاثیر را بر فعال سازی سپیولیت داشته اند. همچنین فعال سازی اسیدی موجب افزایش قدرت رنگبری خاک شد که دلیل آن کاهش قابل توجه اکسید منیزیوم و افزایش میزان سیلیس در سپیولیت بود.

جدول ۶- آنالیز سپیولیت طبیعی و فعال شده توسط XRF

میزان ترکیبات شیمیایی (درصد وزنی)	سپیولیت طبیعی	سپیولیت فعال شده با اسید
SiO ₂	۴۵/۴۵	۴۸/۳۳
Al ₂ O ₃	۰/۴۱	۰/۱۵
Fe ₂ O ₃	۰/۱۲	۰/۰۸
CaO	۲۰/۵۷	۲۱/۴۸
Na ₂ O	۰/۰۵	۰/۰۲
K ₂ O	۰/۰۲	۰/۰۳
MgO	۱۷/۴۳	۱۹/۲۵
TiO ₂	۰/۰۰۳	۰/۰۰۲
MnO	۰/۰۰۲	۰/۰۰۲
P ₂ O ₅	۰/۰۱۲	۰/۰۱۸
S	۰/۰۲۲	۲/۷۵

صبح و صبری (۲۰۰۵) نیز نتایج مشابهی را در زمینه فعال سازی سپیولیت ترکیه ای بوسیله ی اسید نیتریک نشان داده اند. آجمادا و اونوکولی (۲۰۱۲) نیز گزارش کردند که در فعال سازی اسیدی بوسیله ی اسید

منابع مورد استفاده

- Ajemba R, Onukwuli D, 2007. Response Surface Optimization of Palm Oil Bleaching using Hydrochloric Acid Activated Ukpork Clay. *Europe Journal of Science Theology* 82: 325-339.
- Anderson D, 2005. A primer on oils processing technology. Pp. 1-57. In: Shahidi F (Ed). *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. John Wiley and Sons, New Jersey.
- AOCS (2007). *Official methods and recommended practices of the American oil chemist's Society*.
- Bakhtary S, Shirvani M and Shariatmadari H, 2013. Characterization and 2,4-D adsorption of sepiolite nanofibers modified by N-cetylpyridinium cations. *Microporous and Meso porous Materials* 168(0): 30-36.
- Balci S, 1999. Effect of heating and acid pre-treatment on pore size distribution of sepiolite. *Journal of Clay Mineral* 34: 647-65.
- Didi M, Novakovic T and Petrovic S, 2009. Modeling and optimization process parameters of acid activation of bentonite by response surface methodology. *Journal of Apply Clay Science* 48:154-158.
- Joy N, Kamga R and Nguetnkam J, 2007. Adsorption of palm oil carotene and free fatty acids onto acid activated Cameroonian clay. *Journal of Apply Science* 17: 2462-2467.
- Kaynak A, G., Ersoz B, M., Karab, H. 2004. Investigation of the properties of oil at the bleaching unit of an oil refinery. *J. Colloid Interf. Sci* 280: 131-138.
- Kilislioglu A, GozdeAras N, 2010. Adsorption of uranium from aqueous solution on heat and acid treated sepiolite. *Journal of Apply Radiate Isotopes* 68: 2016-2019.

- Kobyas B, 2007. The adsorption of basic dye (Astrazon Blue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite, fly ash and apricot shell activated carbon: Kinetic and equilibrium. *Studies Journal of Hazard Mater* 147: 297–306.
- Lin R and Lin Ch, 2005. Kinetics of adsorption of free fatty acids from water-degummed and alkali-refined soy oil using regenerated clay. *Journal of Separation Purification Technology* 44: 258–265.
- Rich A D, 1964. Some basic factors in the bleaching of fatty oils. *Journal of American Oil Chemistry Society* 41: 315–321.
- Sabah E, 2007. Decolorization of vegetable oils: Chlorophyll-a adsorption by acid- activated sepiolite. *Journal of Colloid Interference Science* 310: 1–7.
- Sabah E, Kara M, Hanc M, and Elik M S, 1998. Adsorption mechanism of organic and inorganic ions by a clay absorbent Sepiolite. *Journal of Water Research* 98: 9–11.
- Sabah E and Sabri M, 2005. Celikb Sepiolite: An Effective Bleaching Adsorbent for the Physical Refining of Degummed Rapeseed Oil. *Journal of American Oil Chemistry Society* 82: 12.
- Sabah E, Turanb M and Celikc M, 2002. Adsorption mechanism of cationic surfactants onto acid and heat activated sepiolites. *Journal of Water Research* 36: 3957–3964.
- Su, D., T. Xiao, et al. 2013. Ultrasonic bleaching of rapeseed oil: Effects of bleaching conditions and underlying mechanisms. *Journal of Food_Engineering* 117(1): 8-13.
- Weiderman LH, 1981. Degumming refining and bleaching soybean oil. *Journal of American Oil Chemistry Society* 58: 159–165.
- Zadaka-Amir D, N Bleiman and Y G Mishael. 2013. Sepiolite as an effective natural porous adsorbent for surface oil-spill. *Microporous and Mesoporous Materials* 169: 153-159.
- Zhao, Y., X.-m. Hu, et al. 2014. Optimization of the operational parameters for desalination with response surface methodology during a capacitive deionization process. *Desalination* 336: 6.

Acid activation of sepiolite clay to bleach edible oils

M Saneei¹, S A H Goli², J Keramat² and M Shirvani³

Received: October 15, 2013

Accepted: February 08, 2014

¹MSc Student, Department of Food Science and Technology, Department of Food Science, Faculty of Agriculture, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

²Associate Professor, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

³Associate Professor, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

*Corresponding author: E-mail: amirgoli@cc.iut.ac.ir

Abstract

In order to enhance palatability and storage of edible oils, it needs to refine the oil in several stages. Bleaching is one of the most important stages of refining process. Acid activation is usually used to improve the bleaching capacity of the clay and reduce environmental threats and energy usage. On the other hand, pigment removal would lead to increasing of oil shelf life and consumer acceptance. In this study, sepiolite clay was activated in three different conditions of time (8-12 hours), temperature (70-90 °C) and acid amount (15%-45% w/w) using response surface methodology (RSM) and D-Optimal design. The oils were then bleached in 90C for 30 minutes by 1.5% bleaching clay. The results showed that the best condition of acid activation was obtained using 32.25% acid at 83.8 °C and bleaching time of 8.75 hours. This condition decreased chlorophyll and β -carotene amounts from 12.98 and 39.83 to 4.02 and 18.86 ppm, respectively. The maximum bleaching capacity of activated sepiolite clay was found to be 90.85%.

Keywords: Bleaching, Edible oil, clay, Optimization, Sepiolite, RSM