





دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده کشاورزی

## عملکرد سپیولیت فعال شده با اسید در رنگبری روغن کانولا

پایان نامه کارشناسی ارشد علوم و صنایع غذایی

مجتبی صانعی

اساتید راهنما

دکتر سید امیر حسین گلی

دکتر جواد کرامت



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده کشاورزی

پایان نامه کارشناسی علوم و صنایع غذایی آقای مجتبی صانعی

تحت عنوان

عملکرد سپیولیت فعال شده با اسید بر رنگبری روغن کانولا

در تاریخ ۹۲/۰۶/۳۱ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

- |                        |                               |
|------------------------|-------------------------------|
| دکتر سید امیر حسین گلی | ۱- استاد راهنمای پایان نامه   |
| دکتر جواد کرامت        | ۲- استاد راهنمای پایان نامه   |
| دکتر مهران شیروانی     | ۳- استاد مشاور پایان نامه     |
| دکتر مهدی کدیور        | ۴- استاد داور پایان نامه      |
| دکتر شمس اله ایوبی     | ۵- استاد داور پایان نامه      |
| دکتر جهانگیر خواجه علی | سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده |

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات،  
ابتکارات و نوآوری‌های ناشی از تحقیق موضوع این  
پایان نامه متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان است.

تقدیم به

پیشگاه مولای عارفان حضرت علی (ع)

## چکیده

به منظور افزایش قابلیت مصرف و نگهداری روغن های خوراکی نیاز است تا روغن خام طی چند مرحله تصفیه گردد. رنگبری یکی از مهم ترین مراحل تصفیه است، اگرچه مهم ترین هدف از رنگبری روغن کاهش میزان کلروفیل و بتا کاروتن است، ولی در این مرحله ناخالصی های دیگری از قبیل؛ اسیدهای چرب آزاد، پراکسیدها و فسفر نیز حذف می شوند. رنگبری نه تنها مشتری پسندی محصول را بالا برده، بلکه باعث افزایش پایداری و عمر نگهداری روغن نیز می شود. از میان فاکتورهای موثر بر رنگبری سه فاکتور میزان خاک رنگبر، دما و زمان رنگبری از دیگر فاکتورها با اهمیت تر می باشند. خاک های رنگبر متفاوتی برای رنگبری روغن های خوراکی استفاده می گردند، که یکی از مهم ترین آن ها بنتونیت است، سیپولیت نیز یکی از انواع رس هایی است که معادن آن برای اولین بار در ایران در سال ۱۳۸۹ کشف و مورد استخراج قرار گرفته است و به علت سطح فعال بالا به نظر می رسد که می تواند به عنوان خاک رنگبر مورد استفاده قرار گیرد. در این تحقیق از سیپولیت فعال شده ی اسیدی به عنوان خاک رنگبر استفاده شد و نتایج آنالیز BET نشان داد که در طی فعال سازی اسیدی، سطح فعال سیپولیت از  $105 \text{ m}^2/\text{g}$  به  $168 \text{ m}^2/\text{g}$  رسیده است. برای بهینه کردن شرایط رنگبری روغن کانولا متغیرهای متفاوتی شامل میزان خاک رنگبر، دما و زمان رنگبری در نظر گرفته شد که در نهایت با استفاده از روش آماری سطح پاسخ (RSM)، بهینه سازی واکنش و تعیین سطوح مطلوب هر متغیر انجام شد. نتایج بدست آمده نشان داد که اختلاف معنی داری بین شرایط پیش بینی شده توسط نرم افزار با شرایط واقعی وجود نداشت. میزان خاک رنگبر بیشترین تاثیر را در خروج یا حذف پیگمان های رنگی و اسیدهای چرب آزاد نشان داد و بهترین شرایط رنگبری در میزان خاک رنگبر ۳٪، زمان ۴۲/۴۶ دقیقه و دمای ۱۱۰ درجه ی سانتیگراد بدست آمد. پس از تعیین بهترین شرایط رنگبری، قدرت رنگبری سیپولیت فعال شده با خاک های تجاری مورد استفاده در صنعت در دو شرایط بهینه و شرایط اجرایی در صنعت مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد، رنگبری بوسیله ی سیپولیت در شرایط بهینه بهترین نتیجه را در حذف اسید های چرب آزاد، پراکسید و فسفر داشته است و میزان کلروفیل و بتا کاروتن در روغن به ترتیب ۹۸/۱۵٪ و ۲۱٪ کاهش یافته است. در شرایط بهینه به طور کلی نتایج بهتر از شرایط صنعتی مشاهده شد که دلیل عمده آن بدلیل میزان خاک مصرفی بیشتر در شرایط بهینه بود. علی رغم اختلاف ناچیز در برخی از شاخص های رنگبری می توان سیپولیت را به عنوان جایگزینی مناسب برای خاک های رنگبر وارداتی معرفی کرد.

**کلمات کلیدی:** رنگبری روغن، سیپولیت، بهینه سازی، فعال سازی اسیدی

## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فهرست مطالب	هشت
فهرست جداول	یازده
فهرست اشکال	دوازده
چکیده	۱

### فصل اول: مقدمه و بررسی منابع

۱-۱- مقدمه	۲
۲-۱- رنگبری	۳
۱-۲-۱- روش رنگبری	۴
۲-۲-۱- مواد رنگبر	۵
۳-۱- آنالیزهای مهم در خاک رنگبر	۹
۴-۱- خاکهای رنگبر فعال شده	۱۴
۵-۱- کربن فعال	۱۶
۶-۱- جاذب‌های سیلیکا	۱۶
۷-۱- میزان خاک رنگبر	۱۷
۸-۱- دما	۱۸
۹-۱- زمان	۱۹
۱۰-۱- رطوبت	۲۰
۱۱-۱- فیلتراسیون	۲۰
۱۲-۱- محصولات جانبی رنگبری	۲۱
۱۳-۱- روغن کانولا	۲۳
۱-۱۳-۱- خواص و ترکیب روغن کانولا	۲۳
۲-۱۳-۱- رنگدانه‌ها	۲۶
۳-۱۳-۱- عناصر کم یاب	۲۷
۴-۱۳-۱- رنگبری روغن کانولا	۲۹
۱۴-۱- بهینه سازی فرایند با کمک تکنیک سطح پاسخ	۳۰
۱۵-۱- انتخاب طرح‌های آزمایشی	۳۱
۱۶-۱- رویه جواب و ساخت مدل	۳۲
۱-۱۶-۱- آزمون اعتبار مدل	۳۳
۲-۱۶-۱- سنجش مدل و قدرت پیش‌گویی آن	۳۵
۳-۱۶-۱- آنالیز اثر متغیرها	۳۶
۴-۱۶-۱- نمودار سطح پاسخ سه بعدی	۳۶
۵-۱۶-۱- نمودار کانتور دو بعدی	۳۷
۱۷-۱- هدف از انجام تحقیق	۳۸

### فصل دوم: مواد و روش‌ها

۱-۲- مواد مصرفی	۳۹
-----------------	----

عنوان	صفحه
۲-۲- تجهیزات مورد استفاده	۳۹
۳-۲- فعال سازی اسیدی سیولیت	۴۰
۴-۲- آنالیزهای سیولیت طبیعی و فعال شده	۴۰
۱-۴-۲- اندازه گیری pH	۴۰
۲-۴-۲- اندازه گیری اسیدیته	۴۱
۳-۴-۲- دانسیته خاک	۴۱
۴-۴-۲- رطوبت سیولیت طبیعی و فعال	۴۱
۵-۴-۲- اندازه گیری سطح فعال به روش BET	۴۱
۶-۴-۲- اندازه گیری عناصر سازنده سیولیت به روش XRF	۴۱
۷-۴-۲- آنالیز کانی شناسی سیولیت طبیعی به روش XRD	۴۲
۵-۲- رنگبری روغن	۴۲
۶-۲- آنالیزهای روغن کانولا	۴۲
۱-۶-۲- اندازه گیری پراکسید بر اساس AOCS به روش Cd8b-53	۴۲
۲-۶-۲- اندازه گیری اسیدهای چرب آزاد	۴۳
۳-۶-۲- اندازه گیری فسفر طبق AOCS روش Ca 12-55	۴۴
۴-۶-۲- صابون در روغن به روش تیترمتریکی طبق AOCS روش Cc 17-95	۴۶
۵-۶-۲- اندازه گیری کلروفیل مطابق AOCS روش Cc13d-55	۴۶
۶-۶-۲- اندازه گیری بتا کاروتن طبق روش O-HMI L 004-13	۴۷
۷-۲- آزمون رنگ	۴۷
۸-۲- بهینه سازی رنگبری	۴۸
۹-۲- آنالیز آماری نتایج	۴۹

### فصل سوم: نتایج و بحث

۱-۳- فعال سازی خاک سیولیت	۵۰
۱-۱-۳- آنالیز کانی شناسی به روش XRD	۵۲
۲-۱-۳- آنالیز XRF	۵۳
۲-۳- بررسی عوامل موثر و بهینه سازی فرایند رنگبری	۵۴
۱-۲-۳- بررسی اثر پارامترهای رنگبری و برهم کنش آنها در کاهش کلروفیل در روغن کانولا	۵۶
۲-۲-۳- بررسی اثر پارامترهای رنگبری و برهم کنش آن ها در کاهش بتا کاروتن در روغن کانولا	۶۱
۳-۲-۳- بررسی اثر پارامترهای رنگبری و برهم کنش آنها در افزایش فاکتور L (روشنایی-تاریکی) روغن کانولا	۶۵
۴-۲-۳- بررسی اثر پارامترهای رنگبری و برهم کنش آنها بر فاکتور a (قرمزی-سبزی) روغن کانولا	۶۹
۵-۲-۳- بررسی اثر پارامترهای رنگبری و برهم کنش آنها بر میزان پروکسید روغن کانولا	۷۳
۶-۲-۳- بررسی اثر پارامترهای رنگبری و برهم کنش آنها بر کاهش میزان اسید چرب آزاد (FFA) در روغن	۷۶
۳-۳- بهینه سازی	۷۹
۴-۳- مقایسه سیولیت فعال با دیگر خاک های تجاری	۸۰
۱-۴-۳- مقایسه ی دو شرایط بهینه و صنعتی بر رنگبری روغن کانولا	۸۱
۲-۴-۳- مقایسه خاک های رنگبر در شرایط بهینه	۸۲
۳-۴-۳- مقایسه ی خاکهای رنگبر در شرایط صنعتی	۸۳



فصل چهارم: نتیجه‌گیری کلی و پیشنهادات

۸۵ ..... ۴-۱- نتیجه‌گیری کلی

۸۶ ..... ۴-۲- پیشنهادات

۸۷ ..... پیوستها

۸۷ ..... منابع

## فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول ۱-۱- مشخصات عمومی سیپولیت.	۷
جدول ۱-۲- خصوصیات کلی روغن کانولا	۲۴
جدول ۱-۳- میزان کلروفیل و مشتقات آن در روغن کانولا در مراحل مختلف فرایند تصفیه (mg/kg)	۲۶
جدول ۱-۴- تغییر میزان کلروفیل و مشتقات آن در طی رسیدگی دانه کانولا (mg/kg)	۲۷
جدول ۱-۵- میزان عناصر معدنی موجود در روغن کانولا (mg/kg)	۲۸
جدول ۲-۱- تیمارهای انتخابی مطابق طرح D-optimal به صورت آزمون های خروجی نرم افزار	۴۸
جدول ۳-۱- برخی از ویژگی های سیپولیت طبیعی و فعال شده	۵۰
جدول ۳-۲- آنالیز سیپولیت طبیعی و فعال شده توسط XRF	۵۳
جدول ۳-۳- پارامترهای مهم روغن کانولا صمغ گیری و خنثی شده	۵۴
جدول ۳-۴- پارامترها و سطوح اندازه گیری	۵۵
جدول ۳-۵- آزمایشات ارائه شده توسط نرم افزار و نتایج آن	۵۵
جدول ۳-۶- آنالیز آماری مدل ها در پاسخ میزان حذف کلروفیل	۵۶
جدول ۳-۷- نتایج تجزیه واریانس ضرایب برآورد شده مدل پیشنهادی برای حذف کلروفیل	۵۷
جدول ۳-۸- آنالیز آماری مدل ها در حذف بتا کاروتن روغن	۶۱
جدول ۳-۹- تجزیه واریانس ضرایب برآورد شده مدل پیشنهادی برای حذف بتا کاروتن	۶۲
جدول ۳-۱۰- آنالیز آماری مدل ها در افزایش فاکتور L	۶۵
جدول ۳-۱۱- تجزیه واریانس ضرایب برآورد شده مدل پیشنهادی برای افزایش فاکتور L	۶۵
جدول ۳-۱۲- آنالیز آماری مدل ها در تغییر فاکتور a	۷۰
جدول ۳-۱۳- تجزیه واریانس ضرایب برآورد شده مدل پیشنهادی برای تغییر در فاکتور a	۷۰
جدول ۳-۱۴- آنالیز آماری مدل ها در کاهش شاخص پرکسید	۷۳
جدول ۳-۱۵- نتایج تجزیه واریانس ضرایب برآورد شده مدل پیشنهادی در کاهش شاخص پرکسید	۷۳
جدول ۳-۱۶- آنالیز آماری مدل ها در کاهش اسید چرب آزاد	۷۶
جدول ۳-۱۷- نتایج تجزیه واریانس ضرایب برآورد شده مدل پیشنهادی در کاهش اسید چرب آزاد	۷۷
جدول ۳-۱۸- مقایسه ی نتایج پیش بینی شده و نتایج بدست آمده	۸۰
جدول ۳-۱۹- پارامترها در دو شرایط متفاوت رنگبری	۸۰
جدول ۳-۲۰- مقایسه میانگین دو شرایط صنعتی و بهینه برای پارامترهای مورد بررسی	۸۱
جدول ۳-۲۱- مقایسه عملکرد خاک های رنگبر در دو شرایط صنعتی و بهینه	۸۳
جدول ۳-۲۱- مقایسه عملکرد خاک های رنگبر در دو شرایط صنعتی و بهینه	۸۴

## فهرست اشکال

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱- ساختار و منافذ سیولیت .....	۷
شکل ۱-۲- انتقال انرژی در سطوح اتم .....	۹
شکل ۱-۳- کریستال های پراش دهنده .....	۱۰
شکل ۱-۴- تابش و بازتابش امواج در هر طول موج .....	۱۰
شکل ۱-۵- منحنی کالیبراسیون .....	۱۰
شکل ۱-۶- پنج صفحه فرضی با فواصل مختلف (d های مختلف) در یک شبکه دو بعدی .....	۱۱
شکل ۱-۷- زاویه ی تابش و بازتابش اشعه x در دستگاه XRD .....	۱۲
شکل ۱-۸- نمودار هم دمایی جذب و واجذب .....	۱۴
شکل ۲-۱- منحنی استاندارد بتا کاروتن .....	۴۷
شکل ۳-۱- آنالیز XRD سیولیت .....	۵۲
شکل ۳-۲- تاثیر میزان خاک رنگبر بر حذف کلروفیل .....	۵۹
شکل ۳-۳- تاثیر دما بر حذف کلروفیل .....	۶۰
شکل ۳-۴- (الف) نمودار سطح پاسخ سه بعدی و (ب) کانتور دو بعدی میزان کلروفیل در مقابل درصد خاک رنگبر و دما .....	۶۱
شکل ۳-۵- تاثیر خاک رنگبر بر حذف بتا کاروتن .....	۶۳
شکل ۳-۶- تاثیر زمان بر کاهش بتا کاروتن .....	۶۴
شکل ۳-۷- تاثیر دما بر بتا کاروتن .....	۶۵
شکل ۳-۸- تاثیر خاک رنگبر بر فاکتور L .....	۶۷
شکل ۳-۹- تاثیر زمان بر فاکتور L .....	۶۷
شکل ۳-۱۰- تاثیر دما بر فاکتور L (روشنایی- تاریکی) .....	۶۸
شکل ۳-۱۱- الف- نمودار سطح پاسخ سه بعدی تاثیر دما و درصد خاک رنگبر بر فاکتور L و ب- کانتور دو بعدی تاثیر میزان خاک رنگبر و دما بر فاکتور L .....	۶۹
شکل ۳-۱۲- کانتور دو بعدی تاثیر متقابل زمان و خاک بر فاکتور L .....	۶۹
شکل ۳-۱۳- تاثیر میزان خاک رنگبر بر فاکتور a (سبزی- قرمزی) .....	۷۱
شکل ۳-۱۴- تاثیر زمان بر فاکتور a .....	۷۲
شکل ۳-۱۵- تاثیر دما بر فاکتور a .....	۷۳
شکل ۳-۱۶- تاثیر درصد خاک بر میزان پروکسید .....	۷۴
شکل ۳-۱۷- تاثیر زمان بر میزان پروکسید .....	۷۵
شکل ۳-۱۸- تاثیر دما بر میزان پروکسید .....	۷۶
شکل ۳-۱۹- تاثیر درصد خاک بر میزان اسید چرب آزاد (FFA) .....	۷۸
شکل ۳-۲۰- تاثیر دما بر اسید چرب آزاد .....	۷۹

## فصل اول

### مقدمه و بررسی منابع

#### ۱-۱- مقدمه

روغن خوراکی خام از منابع گیاهی و حیوانی مختلفی هم چون دانه ی گیاهان روغنی، میوه های روغنی، مغزیجات روغنی و چربی حاصل از بافت و شیر حیوانات بدست می آید و تنها انواع کمی از آنها بدون عملیات تصفیه قابلیت مصرف دارند. به منظور افزایش قابلیت مصرف و نگهداری روغن های خوراکی نیاز است تا روغن خام در طی چند مرحله در صنعت تصفیه گردد. در طی استخراج چربی و یا روغن علاوه بر ترکیبات تری گلیسیریدی، ترکیباتی دیگر هم چون اسیدهای چرب آزاد، فسفاتیدها، رنگدانه ها، فلزات کمیاب و سایر مواد نیز به روغن و چربی وارد می شوند [۱]. وجود ناخالصی های نامطلوب در روغن می تواند سبب تیرگی، کف کردن، دود کردن در دماهای پایین، تشکیل رسوب در اثر ماندگاری و حرارت دادن روغن، کاهش پایداری روغن در مقابل اکسیداسیون و سایر واکنش ها شود، که در نهایت از کیفیت محصول نهایی می کاهد. البته تمامی ناخالصی های موجود در روغن خام مضر نیستند، برای مثال استرول ها ترکیباتی بی رنگ و پایدار در برابر حرارت هستند که در میزان طبیعی هیچ مشکلی در روغن ایجاد نمی کنند و یا ترکیبی مانند توکوفرول به طور طبیعی در روغن وجود دارد که به عنوان آنتی اکسیدان باعث پایداری روغن در برابر اکسیداسیون می شود و جزء ترکیبات مفید روغن محسوب می گردد [۳]. ناخالصی ها عمدتاً شامل اسید های چرب آزاد، فسفاتید ها و سایر مواد صمغی، موم ها، رنگدانه ها، فلزات کمیاب، مواد معطر و فرار، پراکسیدها و مواد حاصل از اکسیداسیون هستند [۲].

هدف از تصفیه، خارج کردن این ترکیبات از روغن به شکلی است که کمترین افت در میزان تری آسیل گلیسرول ها از نظر کمی و کیفی وجود داشته باشد [۳]. به طور کلی تصفیه روغن شامل مراحل صمغ گیری<sup>۱</sup>، تصفیه قلیایی<sup>۲</sup>، رنگبری<sup>۳</sup> و بوگیری<sup>۴</sup> است و فرایندهای موم گیری و زمستانه کردن مراحل خاصی هستند که برای برخی از روغن های مایع که در دمای پایین (دمای یخچال حدود ۴ درجه سانتیگراد) به دلیل رسوب موم ها و تری آسیل گلیسرول های دارای نقطه ذوب بالا شفافیت خود را از دست می دهند، بکار می روند.

### ۱-۲- رنگبری

فرایندی که به نام رنگبری معروف است اگرچه باعث کاهش رنگ روغن خوراکی و روشن تر شدن آن می شود، اما این فرایند به این مرحله خلاصه نشده و بسیاری از ترکیبات نامطلوب روغن را نیز حذف می کند [۲]. در این فرایند جذب مواد ناخالص توسط یک جاذب که در بیشتر مواقع خاک رنگبر است، از روغن خارج می شود. گرچه کاهش رنگ آشکارترین اثر رنگبری روغن ها است ولی خارج شدن ناخالصی هایی نظیر صمغ ها، صابون ها، فلزات کمیاب و محصولات اکسیداسیون از روغن در این مرحله سبب بهبود مراحل بعدی فرایند تصفیه مانند هیدروژناسیون و بوگیری می شود. علاوه بر این رنگبری در کیفیت و خصوصیات طعم و پایداری محصول نهایی نیز موثر است [۳].

در اکثر موارد رنگبری آخرین فرصت برای خارج کردن ناخالصی های باقی مانده در روغن است. اگر منظور تولید روغن های هیدروژنه باشد باقی مانده ی صابون و فسفاتیدها در روغن سبب مسمومیت و غیر فعال شدن کاتالیست های هیدروژناسیون می شود و برانتخابی عمل کردن کاتالیست هیدروژناسیون تاثیر منفی می گذارد [۳]. باید توجه داشت که هزینه ی خارج کردن این ناخالصی ها در طی عمل هیدروژناسیون به مراتب بیشتر از هزینه ای است که صرف بی رنگ کردن روغن می شود. هم چنین باقی ماندن صابون در روغن می تواند سبب پلیمریزاسیون در دستگاه بوگیر شده و در کیفیت روغن بوگیری شده تاثیر گذار است [۲]. پارامترهای اصلی در فرایند رنگبری شامل روش رنگبری، نوع و میزان جاذب،

---

۱- Degumming

۲- Alkaline Refining

۳- Bleaching

۴- Deodorizing

دما، زمان، رطوبت و فیلترکردن است (در بسیاری از مقالات تاثیر پارامترهای فرعی مانند دور همزن و فشار هوا که زیر مجموعه ای از پارامترهای اصلی هستند نیز بررسی شده است) [۴، ۵ و ۶].

#### ۱-۲-۱- روش رنگبری

سه روش مرسوم برای رنگبری روغن، شامل رنگبری غیر مداوم در فشار اتمسفری، رنگبری غیر مداوم در خلا نسبی و رنگبری مداوم در خلا نسبی می باشد [۳].

#### الف) روش غیر مداوم در خلا نسبی

در این روش ابتدا خاک رنگبر را با میزان کمتری از روغن مخلوط کرده و سپس مخلوط حاصل را تا دمای ۷۱ درجه سانتیگراد گرم و به داخل مخزن رنگبری محتوی روغن رنگبری نشده وارد می کنند. محفظه توسط کویل یا بخارگرم می شود و خلا توسط پمپ خلا اعمال می شود، پس از هم زدن روغن و پایان زمان رنگبری، خلا شکسته و تا دمای ۷۱ درجه سانتیگراد روغن سرد و سپس فیلتر می شود.

#### ب) روش مداوم در خلا نسبی

در این روش خاک رنگبر به صورت مداوم وارد محفظه ای می شود که در آن روغن و بخار وجود دارد، سپس این مخلوط به اتاقکی وارد شده که توسط حرارت و خلا نسبی هوا و رطوبت از روغن جدا می شود، مخلوط روغن و خاک رنگبر توسط گرمکن هایی گرم شده و در ادامه برای رنگبری وارد اتاقک دوم می شود و پس از طی زمان رنگبری، توسط فیلترهای بسته صاف شده و قبل از اینکه خلا شکسته شود، سرد می شود.

#### پ) روش رنگبری غیر مداوم در شرایط اتمسفری

روغن در دمایی حدود ۷۱°C به مخزن رنگبری پمپ می شود در حالی که این مخزن بوسیله ی بخار آب یا کویل حرارتی گرم می شود، سپس خاک رنگبر اضافه شده و توسط همزن، هم زده می شود، بعد از آن مخزن رنگبری گرم شده تا به دمای رنگبری برسد و مدتی کوتاه در این دما نگهداری شده و در پایان توسط فیلتر کردن، خاک رنگبر از روغن جدا می شود. دمای بالا و استفاده از خاک رنگبر در شرایط اتمسفری می تواند باعث روشن تر شدن روغن از طریق اکسید شدن و نابودی برخی از پیگمان های روغنی شود، اما اکسیداسیون شدید بعد از مدتی رنگ روغن را بسیار تیره تر خواهد کرد. این رنگ تیره به علت بوجود آمدن ترکیبات رنگی جدید و پایداری آن هاست [۳]. اعتقاد بر این است که این

ترکیبات جدید رنگی حاصل از اکسید شدن توکوفرول ها و تولید ترکیباتی مانند کرومای قرمز ۶ و ۵ کینون ها است که قابلیت جذب شدن ندارند. رنگبری تحت خلا کارآمدتر از رنگبری در شرایط اتمسفری است؛ به این دلیل که در صورت استفاده از میزان خاک رنگبر کم تر، دمای پایین تر و رطوبت بالاتر، بازده بیشتری مشاهده می شود، به علاوه در این شرایط اکسید اسیون روغن کمتر خواهد بود. رنگبری به روش مداوم به دلیل رنگبری حجم بالای روغن در زمان کم و عدم نیاز به قطع کردن و پر و خالی شدن مخزن می تواند گزینه ی مناسبی برای رنگبری باشد [۵].

#### ۱-۲-۲- مواد رنگبر

مواد شیمیایی بسیاری برای فرایند رنگبری استفاده می شوند، ولی به طور کلی تصفیه و رنگبری روغن های خوراکی با خاک های جاذب طبیعی، خاک های جاذب فعال شده، زغال فعال و سیلیکات های سنتزی انجام می گیرد.

#### الف) خاک های رنگبر

- بنتونیت: نام عمومی برای بسیاری از انواع رس ها بوده و یکی از جاذب هایی است که به علت ساختار خود دارای حفره ها و سطوح جذب بالا می باشد. اندازه ی ذرات، حجم و فضای داخلی ساختار خاک از عوامل موثر در توانایی جذب رطوبت، روغن، فسفولید، صابون، پیگمان های رنگی و فلزات در خاک می باشد. خاک بنتونیت دارای نسبت بالایی از مونت موریلونیت<sup>۱</sup> می باشد. این رس هیدرو آلومینیوم سیلیکات است که آلومینیوم می تواند با منیزیم یا هر باز دیگری جایگزین شود. بهترین انواع خاک های رنگبر طبیعی توانایی حذف پیگمان های رنگی حداکثر تا ۱۵٪ وزن خود و جذب ۳۰٪ روغن خام را دارند. خاک های رنگبر طبیعی در شرایط رنگبری اتمسفری و برای روغن هایی که رنگبری ساده ای دارند مانند چربی نارگیل، خوک و گاو بیشتر استفاده می شوند. خاک های رنگبر طبیعی، اسیدهای چرب آزاد را افزایش نداده و باعث ایزومری شدن اسیدهای چرب غیر اشباع نیز نمی شوند، اگرچه توانایی زیادی برای کاهش پیگمان های رنگی یا دیگر ناخالصی های روغن ندارند. ژانگ-شن<sup>۲</sup> و همکاران در سال ۲۰۰۶ نتایج بررسی عملکرد بنتونیت استخراج شده از زینجیانگ چین را بر رنگبری روغن پنبه دانه گزارش کردند. در گزارش آن ها آمده است که قدرت جذب پیگمان های رنگی مانند

۱- Montmorillonite

۲- Zhansheng

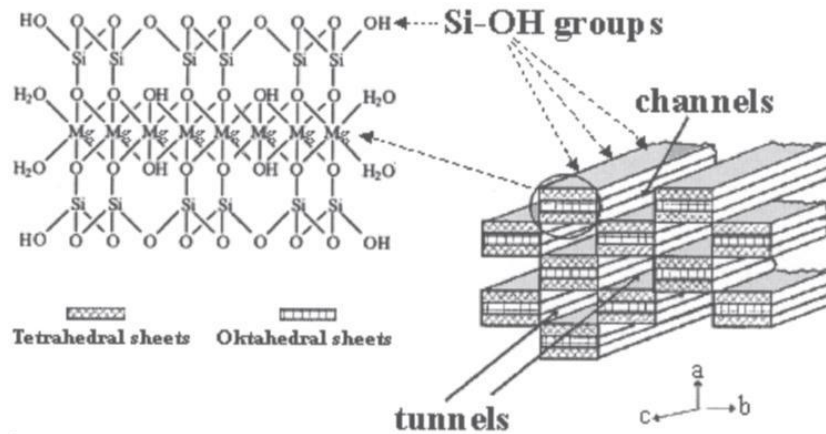
کلروفیل و بتا کاروتن بر روی این نمونه نسبت به بنتونیت های کره ای، ژاپنی و مالزیایی قابل قبول است. در این تحقیق گزارش شده که همه ی بنتونیت های استفاده شده دارای عملکرد بالایی در رنگبری روغن پنبه دانه هستند [۷].

- سپیولیت<sup>۱</sup>: یک رس طبیعی فیروز با ساختار سیلیکات منیزیم هیدرات و فرمول شیمیایی  $(Si_{12})(Mg_8)O_{30}(OH)_6(H_2O)_4$  است [۸]. این رس به علت سطح فعال، تخلخل و فعالیت سطحی بالا دارای توانایی بالایی در جذب است. مانند دیگر مواد معدنی سیلیکاتی، سپیولیت از صفحات دو بعدی پیوسته تشکیل شده، ولی فاقد صفحات هشت وجهی پیوسته می باشد، این ساختار منحصر به فرد با کانال های داخلی با اندازه  $3/6 \times 10/6 \text{ \AA}$  توانایی جذب مواد معدنی و آلی را دارد [۹]. این منافذ و کانال ها در شکل ۱-۳ نشان داده شده است. سپیولیت در آب شناور شده و به زبان می چسبد و دارای رنگ گاهی سفید متمایل به زرد یا مایل به آبی است، البته انواع خاکستری نیز دارد، این کانی برای اولین بار در اسلواکی کشف شد و در کشورهای یونان، اسپانیا و ترکیه بیشتر یافت می شود. منابع این رس در ایران برای اولین بار در سال ۱۳۹۰ مورد استخراج قرار گرفت.

سپیولیت به عنوان جاذب رطوبت در گل حفاری مورد استفاده قرار می گیرد. در تحقیقی که در سال ۲۰۰۵ توسط صباح و همکاران انجام شد، گزارش شد عملکرد سپیولیت برای جذب کاتیون ها در تصفیه ی اولیه ی فاضلاب رضایت بخش بوده است [۵۱]. تا کنون هیچ گزارشی مبنی بر فرایند بهینه سازی در عملکرد جذب سپیولیت ارائه نشده است.

به واسطه ی نتایج تحقیقات بسیاری که بر روی سپیولیت های ترکیه ای، اسپانیایی و اسلواکی صورت گرفته، این رس ها در جهان شناخته شده تر از سپیولیت دیگر کشورها از جمله ایران هستند. تا کنون هیچ گزارشی مبنی بر استفاده از سپیولیت ایرانی در صنایع مختلف گزارش نشده است.





شکل ۱-۱- ساختار و منافذ سپولیت [۷۵].

مشخصات کلی سپولیت در جدول ۱-۱ آمده است.

جدول ۱-۱- مشخصات عمومی سپولیت.

ویژگی	فاکتور
ارترومبیک	سیستم تبلور
سیلیکات	رده بندی
ناشناخته	رخ
مات	جلا
صدفی	شکستگی
غیر شفاف	شفافیت
کریپتو کریستالین، توده ای، متخلخل و رشته ای	شکل ظاهری
کریپتو کریستالین رشته ای، بی شکل (آمورف)	شکل بلورها

سپولیت همراه با طبیعت رشته ای و اندازه ریز ذرات و سطح بالا قابلیت رنگبری زیادی دارد. در شرایط طبیعی این کانال ها با آب پیوسته پر شده اند که آزادانه به هیدروژن متصل می شود. آب آزاد داخل کانال ها از خود خاصیت اسیدی نشان نمی دهد و این مسئله باعث می شود که سپولیت اسیدی شده که دارای آب درونی است، قابلیت ایجاد سطح کاتالیزوری برای واکنش های اسیدی پیدا نکند. سپولیت می تواند سطح کلی  $800-900 \text{ m}^2/\text{g}$  داشته باشد که حدود  $400 \text{ m}^2/\text{g}$  آن خارجی و  $500 \text{ m}^2/\text{g}$  داخلی است [۸ و ۹].

در سال ۲۰۰۲، صباح<sup>۱</sup> و همکاران مکانیسم جذب کاتیون ها بر روی سپولیت در محیط های آبی را بررسی کردند. در بررسی آن ها دو مرحله برای مکانیسم جذب کاتیون ها بر روی سپولیت آورده شده مرحله ی اول، جذب با شیب زیاد که مربوط به تعویض کاتیون ها و جذب بر روی سطح خارجی سپولیت است و مرحله ی دوم با شیب کم که می تواند مربوط به سطوح داخلی سپولیت باشد. در نتایج این تحقیق آمده است که سپولیت دارای قابلیت بالایی در جذب کاتیون ها در محیط های آبی است [۱۰].

در سال ۲۰۱۰ کلیسلیگلو و آراس<sup>۲</sup> قدرت جذب کنندگی سپولیت را برای عنصر اورانیوم از محیط های آبی را بررسی کردند. آن ها گزارش کردند که سپولیت می تواند تا حد قابل قبولی نسبت به دیگر جاذب ها اورانیوم را از محیط های آبی حذف کند [۱۱].

در سال ۲۰۰۷ کاراگوزوگلو و همکاران<sup>۳</sup> قدرت جذب سپولیت را با چند نمونه زغال فعال بدست آمده، از بازیافت در جذب مواد قلیایی از محیط های آبی بررسی کردند. در گزارش آن ها قدرت جذب سپولیت از همه ی انواع دیگر تیمار ها بیشتر گزارش شده است [۱۲].

در سال ۲۰۱۱ مهمت اوگورلو<sup>۴</sup> و همکاران جذب آمونیوم محلول در محیط آبی را بوسیله ی سپولیت بررسی کردند. در این تحقیق سینتیک و آنالیز ترمودینامیکی جذب آمونیوم مورد بررسی قرار گرفت و در نتیجه اعلام شد تمایل جذب آمونیوم بر سپولیت بیشتر از زغال فعال حاصله از بازیافت محصولات کربنی است و با افزایش دما و زمان میزان جذب بر روی سپولیت بسیار بیشتر از جذب بر روی جاذب دیگر می شود [۱۳].

در سال ۲۰۱۲، ریتو<sup>۵</sup> و همکاران روشی را برای پیش تیمار تصفیه ی پساب ها ارائه داد که طی آن از سپولیت و بنتونیت نانو کامپوزیت شده، استفاده کرده بود، این روش در سال ۲۰۱۲ و به شماره ثبت WO2012176190A1 به ثبت رسیده است. در نتایج و مزایای این روش آمده است که تیمار فاضلاب با سپولیت تا حدود زیادی سبب حذف کاتیون ها و ازت مضر می شود که بوسیله ی روش های معمول قابل جداسازی نمی باشند.

---

۱- Sabah

۲- Kilisligloo and Aras

۳- Karaqozolu

۴-Ugurlu

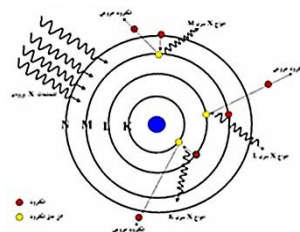
۵-Rito

### ۳-۱- آنالیزهای مهم در خاک رنگبر

برای بررسی عملکرد خاک‌های رنگبر یکسری آزمایشات بر روی آن انجام می‌گیرد که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به آزمایشات BET<sup>۱</sup>، XRD<sup>۲</sup> و XRF<sup>۳</sup> اشاره کرد.

#### الف) آنالیز XRF

روش XRF برای اندازه‌گیری ترکیبات شیمیایی خاک قبل و بعد از فعال‌سازی استفاده می‌شود و روش سریع و غیر مخرب است. XRF دستگاهی است که در آن طول و شدت امواج فلورسانس ساطع شده از اتم‌های مختلف موجود در نمونه که در نتیجه، نوع و میزان عناصر ماده شناسایی می‌شود. XRF با سرعت عمل بسیار زیاد قادر است عناصر بسیاری را بصورت کیفی و کمی مورد آنالیز قرار دهد. بعلاوه سرعت زیاد و عدم مصرف مواد شیمیایی، روش ارزانی نسبت به بقیه روش‌های آنالیزی بوده و محیط زیست را نیز آلوده نمی‌سازد. همان‌طور که در شکل ۱-۲ مشخص است، تشعشعات حاصل از تیوب مولد اشعه ایکس در دستگاه XRF به اتم‌های تشکیل دهنده نمونه برخورد نموده و باعث تولید امواج فلورسانس می‌گردد. در این فرآیند تشعشعات اولیه در اثر برخورد با اتم‌ها باعث خروج الکترون از ترازهای مختلف شده و اتم در حالت برانگیخته و ناپایدار قرار می‌گیرد. برای جبران الکترون خارج شده از اتم، الکترونی از ترازهای بالاتر به سمت ترازهای پایین‌تر (انرژی کمتر) حرکت می‌نماید. در این انتقالات اتمی مازاد انرژی الکترون‌ها (از تراز پر انرژی‌تر به تراز کم انرژی‌تر) به صورت امواج اشعه ایکس ساطع می‌گردد. این تشعشعات X که طول موج‌های مشخصی دارند همان امواج فلورسانس می‌باشند. با اندازه‌گیری هر طول موج نام عنصر مربوطه مشخص شده و با اندازه‌گیری شدت آن به فراوانی آن عنصر در نمونه می‌توان پی برد.



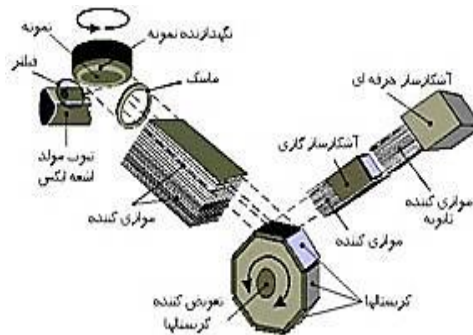
شکل ۱-۲- انتقال انرژی در سطوح اتم

۱- Brunauer-Emmett-Teller

۲- X-ray difrection

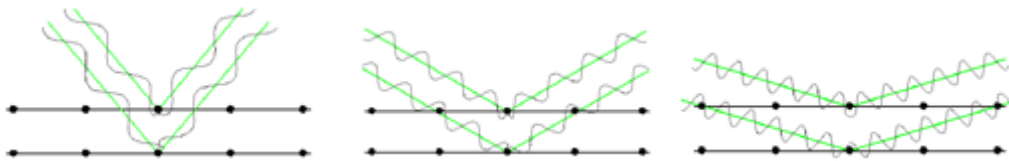
۳- X-ray flurecence

همانطور که در شکل ۱-۳ آمده است، برای اندازه‌گیری طول موج‌های تولید شده از کریستال‌های پراش دهنده امواج، کمک گرفته می‌شود.



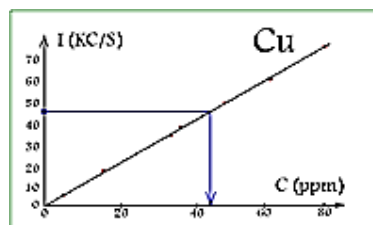
شکل ۱-۳- کریستال‌های پراش دهنده

موضوع پراش در مبحث آنالیز XRD نیز آورده شده است. با برقراری موقعیت پراش مطابق معادله براگ، همانطور که در شکل ۱-۴ دیده می‌شود، هر طول موج در زاویه خاصی پراش خواهد یافت. بر اساس این معادله طول موج محاسبه شده و نتیجه آن شناسایی عنصر مربوطه می‌باشد [۱۱].



شکل ۱-۴- تابش و بازتابش امواج در هر طول موج

پس از شناسایی عنصر مربوطه برای تعیین میزان عنصر باید منحنی کالیبراسیونی باید رسم شود. با رسم خط کالیبراسیون مانند منحنی شکل ۱-۵ میزان عنصر مورد نظر نیز بدست می‌آید. در این منحنی محور عمودی شدت تابش پرتو و محور افقی میزان و غلظت عنصر مورد نظر است.



شکل ۱-۵- منحنی کالیبراسیون

ب) آنالیز XRD

دستگاهی است که برای اندازه‌گیری فواصل صفحات اتمی یا به عبارتی شناسایی ساختمان مواد که نتیجه آن تعیین نام کانی یا کانی‌های تشکیل دهنده نمونه می‌باشد کاربرد دارد، بعضی از این کاربردها