نشریه پژوهشهای صنایع غذایی ایران، سال ۱۳۸۸، جلد۵، شماره ۱، ص ۴۷-۵۶

تأثیر مواد شوینده شیمیایی – بیوشیمیایی روی بازیافت شار تراوه در غشاهای پلی سولفون مورد استفاده در اولترافیلتراسیون شیر

علیرضا صادقیان*[1] و رضا مسگریان[2]

تاریخ دریافت: ۸۸/۳/۲۱ تاریخ پذیرش: ۸۹/۲/۱۲

چکیده

امکان استفاده از مواد شیمیایی و بیوشیمیایی جهت شستشوی غشاهای پلی سولفون مورد استفاده در اولترافیلتراسیون شیر، نیاز به بررسی همه جانبه مواد شیمیایی و بیوشیمیایی دارد. با توجه به استفاده روز افزون از این غشاها در فرآوری محصولات غذایی، شستشو و بازیافت شار تراوه اولیه، برای استفاده طولانی مدت از این فن آوری، اهمیت زیادی دارد. در این تحقیق، اثر مواد شوینده شیمیایی شامل اتیلن دی آمین تترا استیک اسید (EDTA)، سدیم دو دسیل سولفات (SDS) و هیدروکسید سدیم- بیوشیمیایی شامل آنزیم‌های پروتئاز و لیپاز روی بازیافت شار تراوه اولترافیلتراسیون از جنس پلی سولفون آمید و اندازه حفرات ۲۰ کیلودالتون به عنوان تابعی از دما، فشار و زمان مورد ارزیابی قرار گرفت. مقادیر بهینه فعالیت آنزیم‌های پروتئاز و لیپاز در دما، pH و اثر زمان انکوباسیون اندازه گیری گردید. نتایج نشان داد آنزیم لیپاز قادر به بازیابی شار تراوه نمی باشد و سودمندی این آنزیم در مقایسه با آنزیم پروتئاز غیر قابل مقایسه است. با توجه به نتایج بدست آمده در خصوص غلظت بهینهٔ آنزیم‌ها در بازیافت شار تراوه، غلظت بهینه موادشیمیایی در جهت شستشوی غشای پلی سولفون شامل اتیلن دی آمین تترااستیک اسید (EDTA)، سدیم دودسیل سولفات (SDS) و هیدروکسید سدیم اندازه گیری شد. در ادامه، کارآیی مقادیر بهینه بدست آمده جهت مخلوط آنزیم، SDS و EDTA برای بازیابی شار و مواد شیمیایی مورد استفاده در صنعت، مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد مواد بیوشیمیایی (آنزیم ها) قادر به بازیافت حداقل ۶۰ درصد شار اولیه غشاهای نو هستند. این مقدار برای مواد شیمیایی و در حالتی که عملیات پیوسته و جریان آشفته باشد، بیشتر از ۹۵ درصد گزارش می شود.

واژه‌های کلیدی: اولترافیلتراسیون، شار تراوه، غشاهای پلی سولفون، مواد شوینده شیمیایی و بیوشیمیایی

مقدمه

تکنولوژی جداسازی توسط غشاء، با بهره‌گیری از توانایی‌های خاص خود جایگاه ویژه‌ای در فرآیندهای جداسازی پیدا کرده است . اولترافیلتراسیون یکی از مهمترین فرآیندهای این تکنولوژی است که در زمینه جداسازی ذرات، بویژه پروتئینها قابلیت‌های فراوانی دارد. غشاهای مورد استفاده در این فرآیند از نوع غشاهای متخلخل بوده و عمدتا پلیمری می‌باشند. نیروی محرکه لازم برای انتقال جرم، اختلاف فشار بوده که در محدوده بین ۲ تا ۱۰ بار اعمال میشود. در مصارف صنعتی، غشاها در بسته‌های خاصی که مدول نامیده می‌شود مورد استفاده قرار می گیرند. در استفاده از این غشاها یک سری محدودیت‌هایی وجود دارد که مهمترین آنها پدیده گرفتگی است . بروز این پدیده

۱- عضو هیأت علمی گروه کشاورزی و صنایع غذایی پژوهشکده علوم و صنایع غذایی خراسان رضوی

۲- کارشناس ارشد مهندسی شیمی دانشگاه علم و صنعت ایران

(* - نویسنده مسئول: Email: alisadeghian@yahoo.com)

موجب کاهش راندمان و عمر مفید غشاء می‌گردد. از اولترافیلتراسیون برای جداسازی ماکرومولکول‌ها، کلوئیدها و مواد جامد سوسپانسیونی با اندازه ۱۰۰۰- ۱۰ آنگستروم استفاده می‌گردد. در دهه های اخیر، این غشاها در صنایع لبنی، تصفیه پسابها، صنایع چسب و کاغذ سازی، صنایع تخمیری، شفاف سازی و تغلیظ آب میوه کاربرد گسترده‌ای یافته‌اند (۳). اساس کار غشاهای اولترافیلتراسیون تحت فشار، بر طبق اندازه مولکولی استوار است. معمولاً مواد کوچکتر از غشاء عبور نموده در حالیکه قطعات بزرگتر محلول باقی می‌مانند و تغلیظ می‌شوند. در تولید پنیر به روش اولترافیلتراسیون، غشاهای مورد استفاده از پلی سولفون ساخته می‌شوند که مقاومت حرارتی و شیمیایی مناسبی از خود نشان داده اند (۶). با عبور شیر از این غشاها، مقدار قابل توجهی از آب شیر حذف شده و سپس از شیر تغلیظ شده برای تولید پنیر استفاده می‌شود. مهمترین عامل محدودیت استفاده از غشاهای اولترافیلتراسیون پدیده گرفتگی است، بطوریکه این پدیده بیشترین حجم تحقیقات را به خود اختصاص داده است (۶). پدیده گرفتگی غشاء ناشی از تجمع رسوب برگشت پذیر مواد از جمله کلوئیدها، ماکرومولکولها و نمک بر روی سطح غشاء و یا درون ساختار آن است، این پدیده تابع خواص شیمی – فیزیکی خود غشاء و اجزای موجود در سیال است. نتایج حاصل از وقوع گرفتگی عبارتند از : کاهش عمر غشاء، افزایش فشار لازم برای فرآیند، تغییر قدرت نگهدارندگی غشاء برای اجزاء و در نهایت کاهش شار تراوه فرآیند جداسازی. بنابراین دستیابی به مواد شیمیایی و بیوشیمیایی که توانایی بازیافت شار تراوه غشاء را داشته باشند همواره مورد توجه محققین بوده است (۷). مطالعات انجام شده مربوط به شستشوی غشاها نشان می‌دهد. در استفاده از مواد شیمیایی مختلف جهت بازیافت شار اولیه تا کنون مخلوط ۰/۵ درصد هیدروکسیدسدیم و دودسیل‌سولفات سدیم بهترین نتیجه را داده است. ولی کارکرد مواد بیوشیمیایی به پارامترهای عملیاتی نظیر دما، فشار و... وابستگی زیادی دارد و آنزیم پروتئاز کارآیی بیشتری نسبت به آنزیم لیپاز دارد (۴).

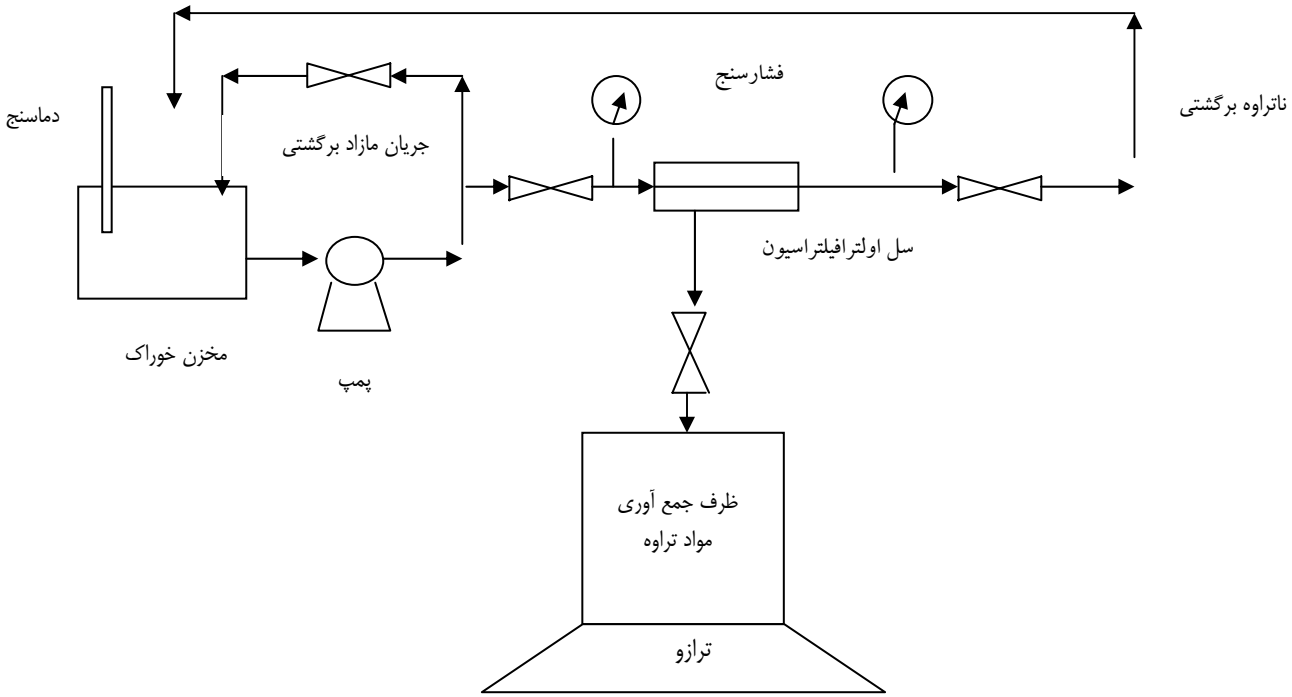
هدف از این تحقیق بررسی امکان استفاده آنزیم‌ها (پروتئاز و لیپاز) بصورت مستقل و یا در ترکیب با مواد شیمیائی (EDTA , SDS و NaOH) در تمیزکاری غشاهای پلی سولفون می‌باشد.

مواد و روش‌ها

پیکره اصلی سیستمی که مورد استفاده قرار گرفت از مخزن خوراک، پمپ، دو عدد فشارسنج، سل اولترا فیلتراسیون و اتصالات و شیرهای لازم مطابق شکل ۱ می‌باشد.

در تمامی آزمایشات از مدول صفحه و قاب با غشاء پلی سولفون صفحه ای استفاده شد، این غشاء از نمونهٔ اصلی مارپیچ حلزونی که در کارخانه های تولید پنیر با روش اولترافیلتراسیون استفاده می شود، تهیه شده است. خوراک مصرفی که به عنوان عامل گرفتگی بکار گرفته شده است، شیر پاستوریزه کارخانه شیر با مشخصات تقریبی ۸۷/۷ درصد آب، ۳/۴ درصد پروتئین، ۳ درصد چربی، ۴/۹ درصد لاکتوز و ۰/۹ درصد سایر مواد انتخاب شد.

مواد شیمیایی مورد استفاده شامل EDTA، اسید نیتریک، اسید فسفریک، کربنات سدیم، هیدروکسید سدیم و SDS از شرکت Merck تهیه و مواد صنعتی با نام های تجاری Ro-DANPLUS و Ro-DANACID که هم اینک بطور عمده در کارخانه های شیر جهت شستشوی شیمیایی غشاهای اولترافیلتراسیون استفاده می شود از شرکت APV-DOW تهیه شد. آنزیم پروتئاز و لیپاز از شرکت Rohm خریداری و از گونه *Bacillus Spp.* تهیه شده بود.



شکل ۱. نمایی از سیستم اولترافیلتراسیون مورد استفاده در این تحقیق

تیمارهای این تحقیق عبارتند از: مواد بیوشیمیایی شامل آنزیم‌های لیپاز و پروتئاز به ترتیب در محدوده غلظتی ۱ تا ۱۰ و ۱ تا ۲۰ میلی گرم بر میلی لیتر و همچنین مخلوط مواد شیمیایی و بیوشیمیایی شامل SDS در محدوده ۰/۰۱ تا ۰/۱۵ درصد به همراه غلظت بهینه آنزیم، EDTA در محدوده ۰/۰۱ تا ۰/۲ درصد با غلظت بهینه آنزیم و مخلوط NaOH در محدوده ۰/۰۱ تا ۰/۳ درصد با غلظت بهینه آنزیم مورد بررسی و آزمون قرار گرفت.

تمامی آزمایشات اولترافیلتراسیون در یک سل بصورت سیستم جریان متقاطع بر روی غشاهایی با سطح ۷۲ سانتی‌متر مربع انجام گرفت و هر مرحله با غشای نو آزمایشات انجام شد.

در این تحقیق از درصد شار بازیافتی بعنوان پارامتری که میزان سودمندی مواد شیمیائی، بیوشیمیایی مخلوط این دو را نشان می‌دهد. مطابق فرمول زیر استفاده شد.

$$\%FR = \left(\frac{J_{we}}{J_{wn}}\right) \times 100$$

J_{we}= شار آب مقطر غشاء پس از شستشو با مواد شیمیایی- بیوشیمیایی

J_{wn}= شار آب مقطر غشای نو (قبل از گرفتگی)

در ابتدا غشاء در محل مخصوص خود قرار گرفت و در مدت زمان ۱۰ دقیقه شار تراوه آب مقطر در دمایی حدود ۳۰ درجه سانتی‌گراد و اختلاف فشار ۳ بار اندازه گیری شد، پس از این مرحله، شیر جایگزین آب مقطر گشته و آزمایش مرحله گرفتگی آغاز گردید.

دمای خوراک ورودی روی غشاء حدود ۵۰ درجه سانتی‌گراد و فشار عملیاتی ۳ بار بود. عملیات اولترافیلتراسیون برای همه نمونه‌ها در مدت زمان ۲ دقیقه صورت گرفت تا شرایط گرفتگی و رسوب ذرات بر روی غشاء در همه نمونه‌ها یکسان باشد.

مرحله آبکشی غشاء توسط آب مقطر در دمای حدود ۳۰ درجه سانتی گراد بدون فشار به مدت ۱۵ دقیقه در نظر گرفته شد. پس از این مرحله نوبت به اندازه گیری شار تراوه آب مقطر در غشاء گرفته است که اندازه گیری در دمای ۳۰ درجه سانتی گراد با فشار ۳ بار مدت زمان ۱۰ دقیقه انجام پذیرفت.

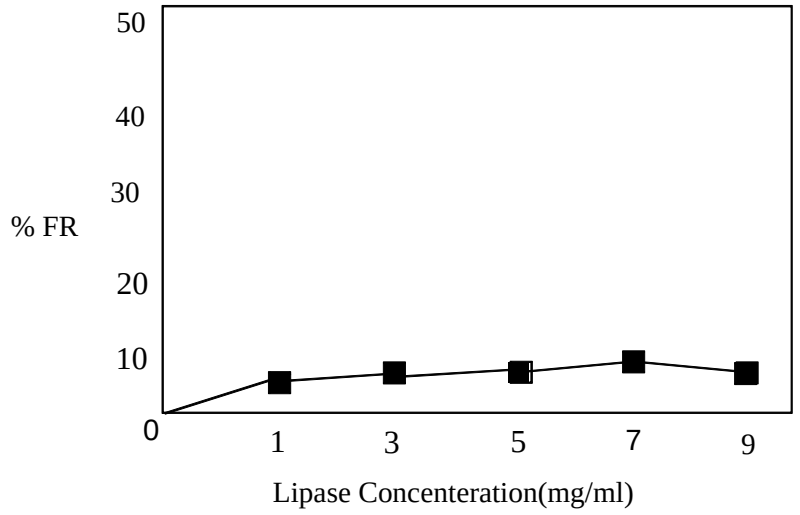
مرحله شستشوی بیولوژیکی بدنبال آبکشی صورت می‌پذیرد که شامل انکوباسیون غشاها در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه در محلول آنزیمی است. در انتهای این مرحله، سیستم توسط آب مقطر به خوبی شسته شده تا عاری از هر گونه ناخالصی و ماده بیوشیمیایی باشد. مرحله نهایی اندازه گیری شار آب مقطر در دمای ۳۰ درجه، فشار ۳ بار و بمدت ۱۰ دقیقه است.

نتایج و بحث

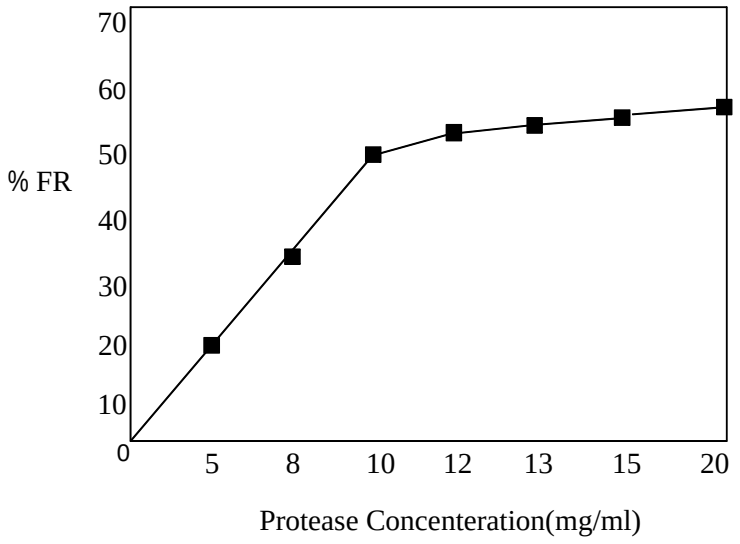
تأثیر غلظت آنزیم لیپاز و پروتئاز بر درصد بازیافت شار تراوه شیر در شکل‌های ۲ و ۳ نشان داده شده است.

در مطالعه، اثر غلظت آنزیم لیپاز بر روی درصد بازیافت شار(%FR)، شکل(۲) نشان می دهد: افزایش غلظت لیپاز شار بازیابی شده را بهبود نمی بخشد و سودمندی آنزیم پروتئاز در مقایسه با آنزیم لیپاز غیر قابل مقایسه است، در غلظت ۱۰ میلی لیتر در آنزیم پروتئاز ۵۰ درصد شار بازیابی می‌شود، در حالی که در همین غلظت از آنزیم لیپاز تنها ۵ درصد شار بازیابی می گردد. در مطالعات گذشته نیز این موضوع که آنزیم پروتئاز اثر بخشی زیادی برای بازیافت شار غشاهای اولترافیلتراسیون داشته واز آن بعنوان یک ماده موثر استفاده می گردد، ذکر شده است (۲).

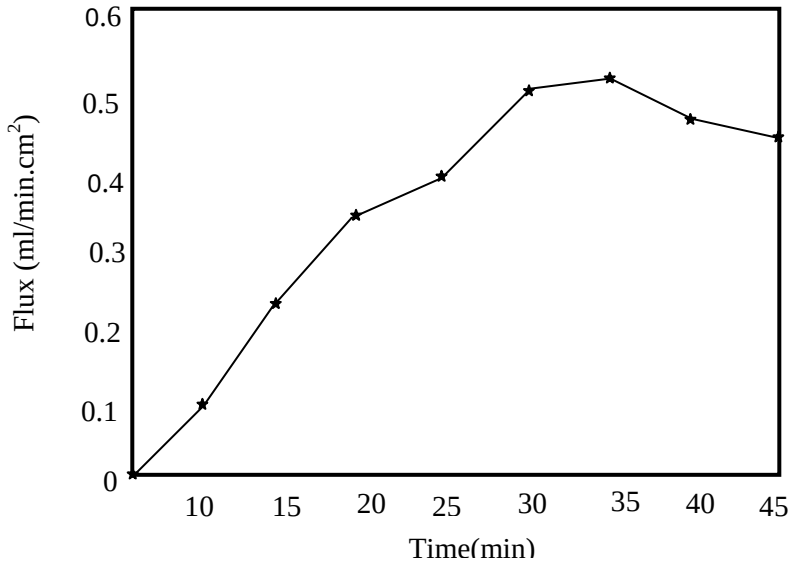
در مطالعه اثر غلظت آنزیم پروتئاز بر روی بازیابی شار، نتایج نشان داد، ابتدا با افزایش غلظت آنزیم درصد بازیابی شار افزایش می‌یابد، یعنی غلظت آنزیم محدود کننده می‌باشد، اما در مقادیر بیشتر از ۱۲ میلی‌گرم در میلی لیتر افزایش شار بدست نمی‌آید شکل ۳، این بدان معنی است که محدود کنندگی مقدار آنزیم برطرف می گردد، البته براحتی می‌توان دریافت که آنزیم بکار گرفته شده از خلوص بالایی برخوردار نیست و حتی می‌توان بازدارندگی مواد مزاحم موجود را نیز در محدود کردن اثر بازیابی شار مورد نظر داشت.



شکل ۲ . اثر غلظت آنزیم لیپاز بر روی بازیافت شار تراوه شیر



شکل۳. نمودار اثر غلظت آنزیم پروتئاز بر روی بازیافت شار تراوه شیر



شکل ۴. نمودار اثر زمان انکوباسیون بر روی تمیز کاری غشاء

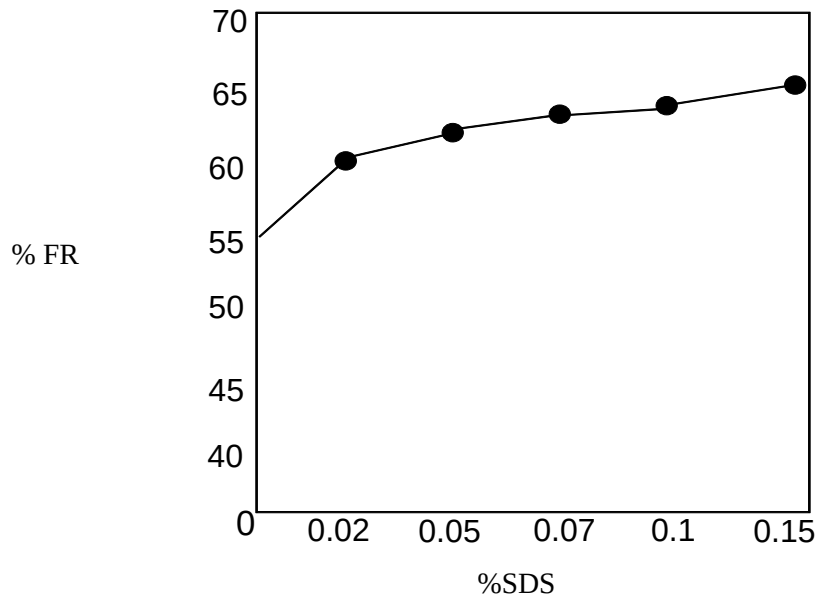
یکی دیگر از موارد مهم در تمیزکاری غشاهای پلی سولفون با مواد آنزیمی اثر زمان می باشد، منحنی اثر زمان انکوباسیون بر روی تمیز کاری غشاء در شکل ۴ نشان می‌دهد با گذشت زمان، میزان شار افزایش می‌یابد. اما در محدوده ۳۰ تا ۳۵ ثانیه دقیقه شار تغییر چندانی نمی نماید و پس از این مدت شار بدست آمده کاهش می‌یابد، علت اصلی این افزایش و کاهش در توانایی کاتالیز سوبسترا توسط آنزیم می‌باشد. یعنی پس از گذشت مدتی، آنزیم فعالیت خود را از دست می‌دهد، لیز شدن پروتئین های آنزیم در دمای بالا اتفاق می‌افتد البته به نظر می‌رسد که آنچه در اثر شکستن مولکولهای پروتئین به سبب فعالیت آنزیم پروتئاز حاصل می گردد می‌تواند اثر بازدارندگی بر

روی فعالیت آنزیم داشته باشد که اثبات این مطلب نیاز به تحقیقات بیشتری دارد (۴).

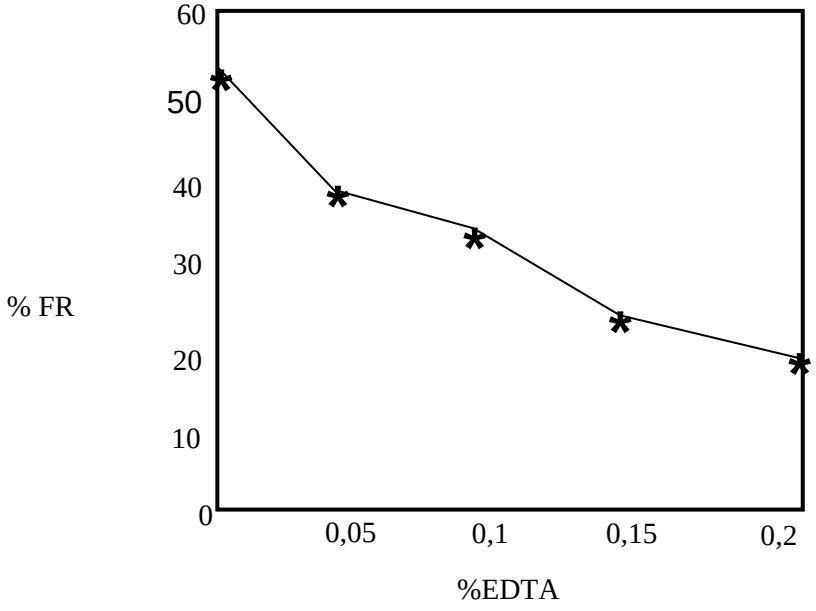
اثر غلظت مخلوط سدیم دودسیل سولفات و آنزیم پروتئاز در شکل ۵ دیده می‌شود، گاهی اوقات از کاتالیزورهای بیولوژیکی به همراه مقدار معینی از سرفکتانت‌ها نظیر سدیم دودسیل سولفات استفاده می‌شود. این ماده به عنوان فعال کننده سطحی اثر مطلوبی بر روی بازیابی شار دارد، افزایش غلظت این ماده با بازیافت شار بیشتر همراه است، این ماده کشش سطحی مولکولهای در تماس با خود را کاهش می‌دهد و قدرت آب دوستی غشاهای پلی سولفون را افزایش می‌دهد، در نتیجه انتظار می‌رود استفاده از این ماده به عنوان یک ماده شوینده مناسب نتایج قابل قبولی ارائه می‌دهد که شکل ۵ این مطلب را تأیید می‌کند.

اتیلن دی آمین ترا استیک اسید (EDTA) در ساختمان خود دارای شش موضع برای ایجاد پیوند می‌باشد و یا به عبارتی یک لیگاند شش دندانه‌ای است، بنابراین انتظار می‌رود که این ترکیب بتواند با برخی از ذرات رسوب کرده کمپلکس تشکیل داده و آنها را از سطح غشاء جدا نماید که البته نتایج آزمایشگاهی ذکر شده در منابع این مطلب را تأیید نمی کند یعنی استفاده از این ماده در حذف مقاومت به وجود آمده روی غشاء تأثیر مثبتی نداشته است (۲ و ۸).

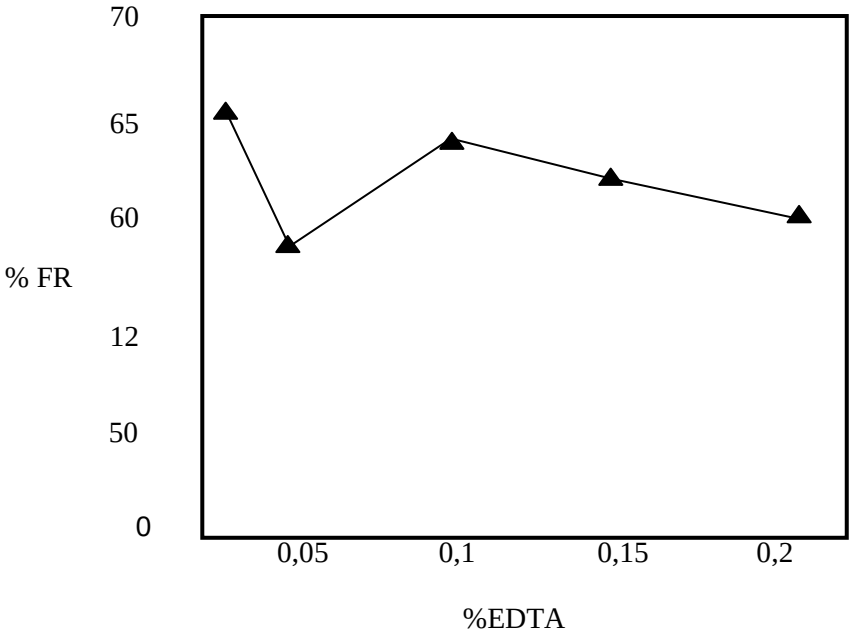
به نظر می‌رسد علت اصلی این کاهش شکل ۶، تغییر در pH محیط در اثر اضافه کردن EDTA باشد، شیفت pH به سمت مقادیر اسیدی تأثیر شگرفی بر روی فعالیت آنزیم و در نتیجه بازیابی شار دارد. البته می‌توان انتظار داشت که در ترکیب با SDS این اثر تغییر pH، خنثی گردد.



شکل ۵. اثر غلظت مخلوط سدیم دودسیل سولفات(SDS) و آنزیم پروتئاز با غلظت بهینه ۱۲ mg/ml بر درصد بازیافت شار تراوه شیر



شکل ۶. اثر غلظت مخلوط EDTA و آنزیم پروتئاز با غلظت بهینه ۱۲ mg/ml بر درصد بازیافت شار تراوه شیر

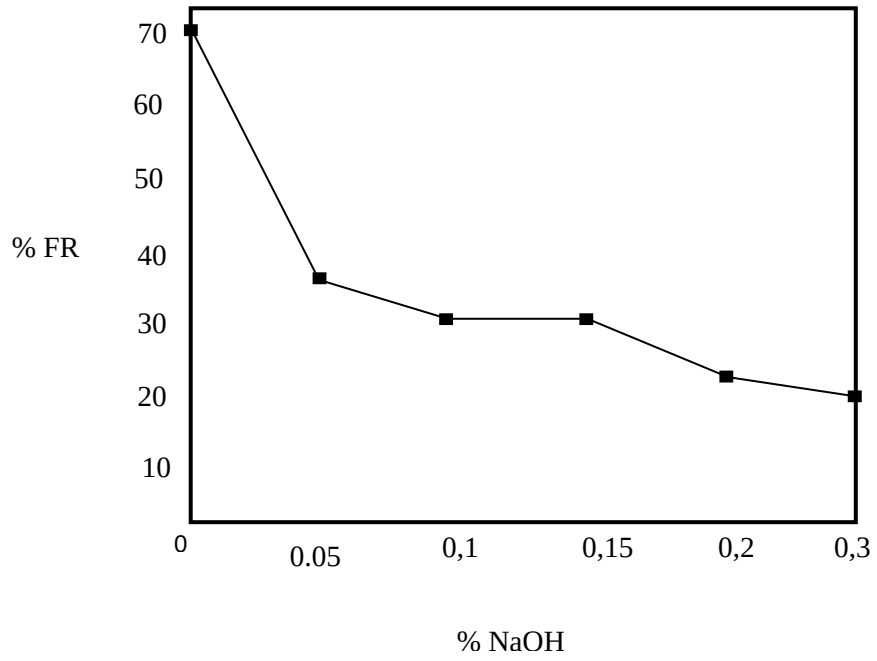


شکل ۷. تعیین غلظت بهینه مخلوط SDS (۰/۰۷٪) و EDTA و آنزیم ۱۲ mg/ml

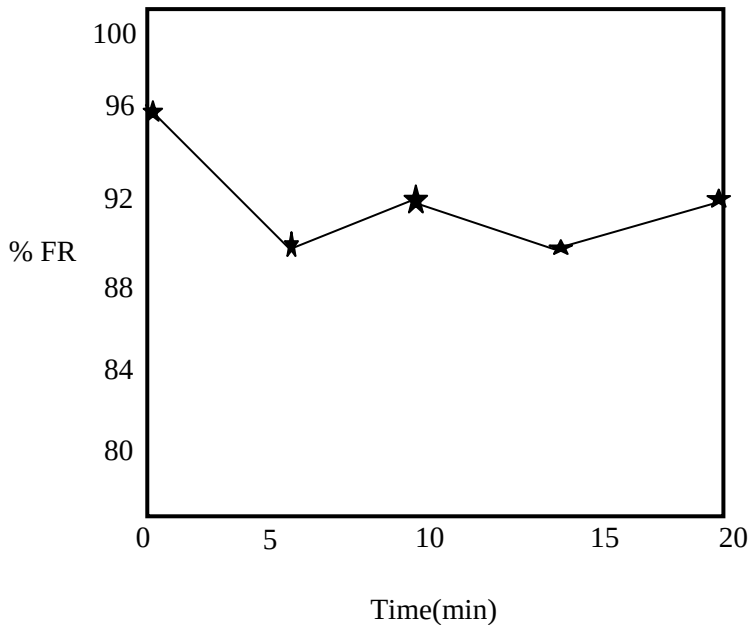
منحنی بدست آمده در تعیین غلظت بهینه مخلوط SDS و EDTA و آنزیم پروتئاز در شکل ۷ نشان می‌دهد که افزایش ۰/۰۵ درصد از EDTA شار را کاهش می‌دهد یعنی نسبت به استفاده توامان آنزیم و SDS بازیابی شار را کاهش می‌دهد، اما افزایش غلظت این ماده به ۰/۱ درصد شار را حدود ۲ درصد افزایش می‌دهد اما این افزایش شار با بیشتر

نمودن غلظت EDTA ادامه نمی‌یابد، در این آزمایش نیز به نظر می‌رسد تغییرات pH در اثر اضافه کردن EDTA مؤثر باشد، یعنی در غلظت بهینه EDTA، مقدار بهینه pH فعالیت آنزیم نیز اتفاق می‌افتد، بطور خلاصه می‌توان گفت که SDS و EDTA علاوه بر اینکه اثرات تغییر pH ناشی از هر کدام را خنثی می‌نمایند تأثیری حدود افزایش ۱۰ درصد در بازیابی شار دارند.

شکل ۸ تغییرات غلظت هیدروکسید سدیم با راندمان تمیز کردن را نشان می‌دهد، همان گونه که در این شکل ملاحظه می‌گردد با افزایش غلظت، این ماده نه تنها تأثیری در افزایش میزان بازیافت شار ندارد بلکه میزان بازیافت شار با افزایش غلظت هیدروکسید سدیم کاهش می‌یابد و در غلظت ۰/۱ تا ۰/۱۵ درصد در حذف مقاومت تفاوت محسوسی وجود ندارد. بر خلاف آنچه انتظار می‌رود که هیدروکسید سدیم بتواند مولکولهای پروتئین، چربیها و دیگر مواد رسوبی را بخوبی حل کرده و از سطح غشاء دور نماید، نتایج این آزمایش این مطلب را تأیید نمی کند البته کاهش بازیافت شار بعلت ناکارآمدی هیدروکسید سدیم نیست بلکه بنظر می‌رسد بخاطر تغییرات محسوس در pH باشد یعنی افزایش ۰/۰۵ درصد از این ماده مقدار pH را به بیشتر از ۱۲ درصد افزایش می‌دهد که مطمئناً فعالیت آنزیم محدود می‌گردد البته این آزمایش در شرایط ناپیوسته اتفاق می‌افتد، حال آنکه در صورت استفاده از هیدروکسید سدیم در شرایط پیوسته و عملیاتی مطمئناً بازیابی شار افزایش خواهد داشت که آزمایشات این مطلب را ثابت نمود (نتایج نشان داده نشده است)، یعنی در غلظت یک درصد از هیدروکسید سدیم در شرایط ناپیوسته حدود ۲۵ درصد شار بازیابی می‌شود در حالی که در شرایط مداوم این مقدار به حدود هشتاد درصد افزایش می‌یابد. بطور خلاصه بر اساس نتایج این تحقیق می‌توان گفت استفاده همزمان مخلوط هیدروکسید سدیم و آنزیم توصیه نمی‌گردد.



شکل ۸. بررسی اثر غلظت بهینه مخلوط هیدروکسید سدیم و آنزیم پروتئاز ۱۲ mg/ml بر درصد بازیافت شار تراوه



شکل ۹. تعیین اثر زمان شستشوی شیمیایی(RO-DAN ACID) با غلظت ۰/۳٪ برروی بازیافت شار

استفاده از اسید رودان (Ro-DAN ACID) پس از شستشوی غشاها با آب مقطر صورت گیرد. نتایج غلظت ۰/۳ درصد از این ماده تجاری در شکل ۹ نشان می‌دهد که با گذشت زمان شستشو، مقدار شار بازیابی شده در ۵ دقیقه اول کاهش می‌یابد.

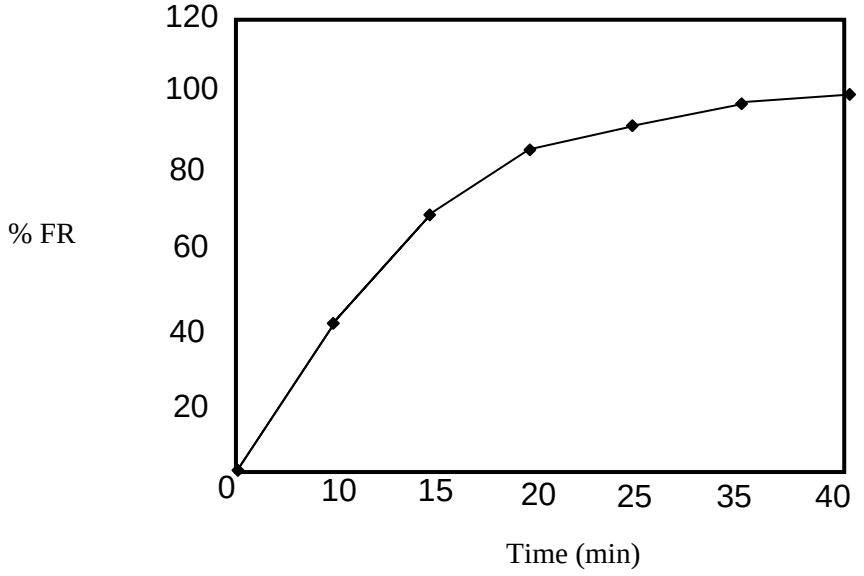
این تغییرات نشان از جمع شدن منافذ غشاء مورد استفاده دارد یعنی در غشاهایی که به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد با محلول قلیایی شسته شده اند، منافذ به مقدار کمی تغییر شکل داده می‌شوند که برگشت به حالت اول باعث کاهش شار می‌گردد، این امر با خنثی شدن اثرات محلول قلیایی به وسیله مواد اسیدی اتفاق می‌افتد، در هر حال استفاده از مواد اسیدی باعث حذف رسوبات معدنی می‌شود که گذشت زمان به رسیدن شار اولیه کمک خواهد نمود.

برای مقایسه کارآیی روش شستشوی بیوشیمیایی در شکل ۱۰ نتایج شستشوی شیمیایی ماده تجاری (Ro-DAN PLUS) مورد مطالعه قرار گرفت . در مدت زمان ۳۰ دقیقه در حدود ۹۵ درصد شار اولیه غشاهای گرفته شده بازیافت می‌شود، حال آنکه استفاده از آنزیمها در غلظت بهینه در همین مدت زمان تنها ۵۵ درصد بازیابی شار را نشان می‌دهد (شکل ۸)، عمده تفاوت استفاده از این دو سیستم شوینده اثرات عملیاتی استفاده مداوم شوینده شیمیایی می‌باشد، مطمئناً تنها در نظر گرفتن این پارامتر مبنای خوبی برای مقایسه کارآیی این دو روش نمی باشد چنانچه در اکثر منابع ذکر شده است استفاده از روش بیوشیمیایی عمر مفید غشاء را به مقدار زیادی افزایش می‌دهد (۸ و ۵).

نتیجه گیری

با توجه به نتایج تحقیق می توان گفت که میزان کارآمدی آنزیم‌های مورد استفاده در بازیابی شار با گذشت زمان به کندی صورت می‌گیرد یعنی با گذشت نیم ساعت از زمان انکوباسیون تنها ۵۵ درصد بازیابی شار بدست می‌آید

حالی که در شستشوی شیمیایی بعد از گذشت بیست دقیقه ۹۰ درصد شار بازیابی می‌شود. افزایش میزان شار بازیابی شده با گذشت زمان شستشوی بیوشیمیایی به کندی صورت می‌گیرد در حالی که در بیست دقیقه دوم شستشوی شیمیایی تنها ۵ درصد به میزان شار بازیابی شده اضافه می‌گردد، بنابراین ترکیب این دو روش باید مورد توجه قرار گیرد. به نظر می‌رسد با ترکیب این دو روش نیازی به شستشوی بلند مدت با مواد شیمیایی و متعاقباً اثرات تخریب کننده آن نباشد و همین امر موجب افزایش عمر مفید غشاء خواهد شد، البته بررسی همه جانبه این امر نیاز به بررسی های دقیق‌تری دارد.



شکل ۱۰. تعیین زمان شستشوی شیمیایی (Ro-DAN PLUS) با غلظت ۰/۳٪ بر روی بازیافت شار

منابع

1) APV Anhydro As membrane Filtration Denmark . 1996 .
2) Bird, M. R., and Bartlett M. 2002. Measuring and modeling flux recovery during the chemical cleaning of MF membranes for the processing of whey protein concentrate. Elsevier Science Ltd.
3) Johnson, A. S. 1990. Ultrafiltration Application Desalination. 77. pp. 15-74.
4) Maria, A., Argüello Silvia. A., Francisco A. Riera., and Ricardo. A. 2002. Enzymatic Cleaning of Inorganic Ultrafiltration Membranes Fouled by Whey Proteins. J. Agric. Food Chem. 50 (7). pp. 1951–1958.
5) Ostergaard, B. Application of membrane processing in the dairy industry pasilac A/S. DK 8600 Sikeborg, Denmark.
6) Staub, R. K., M. R. Altier, and P. F. Schachat. 2007. Methods for treating CIP equipment and equipment for treating CIP equipment. United States Patent. 7247210.
7) Scott, K. 1995. Handbook of industrial membranes. Elsevier Science Ltd.
8) Velicangil, O., and J. A. Howell. 2004. Self-cleaning membranes for ultrafiltration, Biotechnology and bioengineering. J. Agric. V. 23. pp. 843 – 854.