



## جداسازی اسیدهای چرب اشباع نشده از روغن ماهی کیلکا خزری با استفاده از فرآیندهای غشایی

نیما رضایی مژدهی<sup>۱</sup>، محمد علی آرون<sup>۲\*</sup>، احمد حلاجی ثانی<sup>۳</sup>

۱- کارشناس ارشد آزمایشگاه تحقیقاتی غشا، دانشکده فنی کاسپین، پردیس دانشکده‌های فنی دانشگاه تهران

۲- استاد یار دانشکده مهندسی شیمی، پردیس دانشکده‌های فنی دانشگاه تهران

۳- استاد یار دانشکده فنی کاسپین، پردیس دانشکده‌های فنی دانشگاه تهران

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۷/۰۱

تاریخ ارسال: ۱۳۹۶/۱۰/۰۲

### چکیده

در این پژوهش از فرآیندهای غشایی برای زدایش امگا-۳ از روغن ماهی کیلکا خزری استفاده شد. بدین منظور غشاهای حاوی ۱۴ الی ۱۷ درصد وزنی پلی اتر سولفون (PES) به روش وارونگی فازی مرطوب سنتز و در زدایش امگا-۳ مورد استفاده قرار گرفتند. نتایج آنالیز کروماتوگرافی گازی (GC) روغن تراویده نشان داد، غشای خالص ۱۷ درصد وزنی PES، بیشترین بازده را در زدایش امگا-۳ دارد (تقریباً ۶۰ درصد). برای افزایش شار عبوری، سه افزودنی استتاریک اسید، پارافین و گلیسرول مونو استئارات به عنوان ترکیبات چربی دوست، به غشاها اضافه و ویژگی غشاها توسط آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز زاویه تماس (CA) بررسی شد. نتایج SEM نشان داد که افزودن مواد فوق، تغییر چندانی در ریخت شناسی غشاهای تولیدی نسبت به غشای خالص ایجاد نمی‌کند. نتایج آزمایش زاویه تماس نیز موید این نکته بود که چربی دوستی غشاها با افزودن مواد آلی دوست مذکور افزایش می‌یابد. همچنین نتایج آزمایش جانمایی مایع-مایع غشاهای خالص نشان داد اندازه حفرات غشای خالص در بازه اولترافیلتراسیون قرار دارد و برای زدایش مولکول‌های امگا-۳ با جرم مولکولی حدود ۱۰۰۰ Da مناسب است. نتایج آزمایش تراوایی نشان داد افزودن ترکیبات چربی دوست سبب افزایش شار تراویده و کاهش درصد زدایش امگا-۳ غشاهای حاصل نسبت به غشاهای پلی اتر سولفونی خالص می‌شود.

واژگان کلیدی: امگا-۳، غشاهای پلی اتر سولفون، اولترافیلتراسیون، استتاریک اسید، پارافین، گلیسرول مونو استئارات



## **Separation of unsaturated fatty acids from *Clupeonella cultiventris* Fish oil using membrane Processes**

**Nima Rezaee-Mojdehi<sup>1</sup>, Mohammad Ali Aroon<sup>1,2\*</sup>, Ahmad Hallaji-Sani<sup>1,3</sup>**

*1-MSc Membrane Research Laboratory, Caspian Faculty of Engineering, College of Engineering, University of Tehran*

*2-Assistant professor, School of Chemical Engineering, College of Engineering, University of Tehran*

*3- Assistant professor, Caspian Faculty of Engineering, College of Engineering, University of Tehran*

**Received: 02-Sep-2019**

**Accepted: 23-Dec-2017**

### **Abstract**

In this study, membrane process was used to remove omega-3 from the black sea sprat *Clupeonella cultiventris* fish oil. For this purpose, neat polymeric membranes containing 14-17wt.% polyethersulfone (PES) were fabricated by wet phase inversion technique and used for omega-3 removal. Gas chromatography (GC) analysis of permeate showed that the neat membrane containing 17wt.% PES has the best maximum performance for omega-3 removal (nearly 60%). To increase the oil permeation, stearic acid, paraffin and glycerol monostearate additives were added to the polymeric solution as lipophilic compounds and then the properties of the synthesized membranes were investigated using the Scanning electron microscope (SEM) and contact angle (CA) analysis. The SEM results showed that the addition of these materials did not change the synthesized membranes' morphology significantly compared to neat membrane. Contact angle analysis results also indicated that the lipophilicity of the membranes increased by addition of the lipophilic compounds. Liquid-liquid displacement test showed that the pore size of the neat membrane is in the ultrafiltration range, which is suitable for the removal of omega-3 molecules with a molecular weight of nearly 1000 Dalton as well. Addition of the lipophilic compounds increased the permeation flux and reduced the percentage of omega-3 removal compared to neat polyethersulfone membranes.

**Keywords:** Omega-3, Polyethersulfone membranes, Ultrafiltration, Stearic acid, Paraffin, Glycerol monostearate

## ۱. مقدمه

اگرچه نام چربی همواره با چاقی، بیماری‌های قلبی و سایر بیماری‌ها همراه است، اما چربی‌ها پس از کربوهیدرات‌ها، به عنوان منبع تامین انرژی بدن، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هستند. به علاوه چربی‌ها ویتامین‌های A, D, E, K دارند، لذا در راستای برقراری امنیت غذایی باید به مقدار متعادل مصرف شوند. امروزه توصیه‌های بهداشتی در زمینه تغذیه، از کاهش سهم چربی در رژیم غذایی، به تغییر کیفیت چربی‌های خوراکی، یعنی استفاده از چربی‌های ضروری غیر اشباع تبدیل شده است (Rodríguez 2010).

اسیدهای چرب اشباع نشده امگا-۳، نخستین بار در سال ۱۹۷۰ میلادی معرفی شدند و ترکیباتی آلی با زنجیره‌ی هیدروکربنی و یک گروه کربوکسیل را شامل می‌شوند. آلفا-لینولنیک اسید<sup>۱</sup>، ایکوزاپنتانویک اسید<sup>۲</sup> و دوکوزاهگزانوئیک اسید<sup>۳</sup>، از جمله مهم‌ترین اسیدهای چرب خانواده امگا-۳، به شمار می‌آیند. برخلاف بسیاری از اسیدهای چرب دیگر، امگا-۳ در بدن انسان تولید نمی‌شود و برای سلامت بدن باید به میزان مناسب در رژیم غذایی وجود داشته باشد (Rodríguez 2010).

در سال‌های اخیر، تاثیرات اسیدهای چرب ضروری بر سلامت انسان موضوع بسیاری از مقالات علمی بوده است. طبق تحقیقات انجام شده، مصرف امگا-۳ در پیشگیری از بیماری‌های قلبی عروقی (Ruxton, 2005)، درمان آسم (Reisman 2006)، بیماری‌های رودهای (Razack 2007)، پیشگیری و درمان بیماری‌های روحی (Ross, 2007)، و پیشگیری از چندین نوع سرطان (Song 2007) و نقش بسزایی دارد. با توجه به اهمیت امگا-۳ و نقش آن در سلامتی انسان و نیز به دلیل بالا بودن بازده جداسازی، سادگی عملیات، کار در دمای پایین و نیاز کم انرژی، علاوه بر فرآیندهای مرسوم

(از جمله تقطیر مولکولی با خلاء، تبلور در دمای پایین، کمپلکس‌آور، جداسازی با سیال فوق بحرانی، روش‌های آنزیمی و...) اخیراً فرآیندهای غشایی نیز برای جداسازی امگا-۳ از انواع روغن‌ها مورد توجه قرار گرفته‌اند.

هرچه تعداد پیوندهای دوگانه سیس<sup>۴</sup> در ساختار یک اسید چرب بیشتر باشد، انحنا ساختاری مولکول آن نسبت به سایر اسیدهای چرب بیشتر و سایز آن بزرگ‌تر خواهد بود. بر این اساس، در سال ۲۰۱۳ میلادی، بوودن (Bowden) و همکاران اولین غشاهایی که توانایی جداسازی اسیدهای چرب براساس تعداد و محل قرارگیری پیوندهای دوگانه سیس<sup>۴</sup> داشتند، را توسعه دادند (Bowden 2014). آن‌ها نشان دادند که با استفاده از غشاهای نانوفیلتراسیون بر پایه پلی‌دی‌سیکلوپنتادین<sup>۵</sup> (PDCPD) می‌توان خلوص مخلوطی شامل ۲۴/۵ درصد اولئیک اسید را به ۹۴ درصد افزایش داد (Bowden 2013).

چاد (Chad) و همکارانش در سال ۲۰۱۶ برای نخستین بار به جداسازی اتیل استرهای اسیدهای چرب امگا-۳ (اتیل استر ایکوزاپنتانویک اسید (EPA-EE) و اتیل استر دوکوزاهگزانوئیک اسید (DHA-EE) روغن ماهی با استفاده از غشاهای نانوفیلتراسیون پلی‌اپوکسی پرداختند. آن‌ها نشان دادند این غشاها در جداسازی ترکیبات شیمیایی با جرم مولکولی کمتر از  $300 \text{ g.mol}^{-1}$  بسیار موفق هستند (Chad 2016).

قاسمیان و همکاران در پژوهشی، غشاهای پلی‌وینیلیدن فلوراید (PVDF) را با نانوذرات متخلخل سیلیکا ترکیب کرده و غشاهای نانوکامپوزیت PVDF/SiO<sub>2</sub> را سنتز کردند. نتایج نشان داد، افزودن نانوذرات سیلیکا سبب افزایش دمای پایداری غشاهای PVDF خالص می‌شود. کارایی غشاهای نانوکامپوزیت مذکور در جداسازی اسیدهای چرب اشباع نشده امگا-۳، در دمای ۳۰°C و فشار ۴bar بار نیز مورد بررسی قرار گرفت. نتایج

<sup>1</sup> (ALA)  $\alpha$ -linolenic acid

<sup>2</sup> (EPA) Eicosapentaenoic acid

<sup>3</sup> (DHA) Docosahexaenoic acid

<sup>4</sup> Cis Double Bond

<sup>5</sup> Polydicyclopentadiene

فرآورده‌های دریایی ارس واقع در بندر انزلی تهیه شد.

## ۲.۲. روش ساخت غشاهای خالص و حاوی مواد افزودنی

برای سنتز غشاهای پلیمری ۱۴ الی ۲۱ در صد وزنی<sup>۲</sup> پلی اتر سولفون از روش وارونگی فازی مرطوب استفاده شد. بدین منظور ابتدا ۱۰ درصد وزنی از کل پلیمر به حلال NMP اضافه و ۴h ساعت با سرعت ۸۰۰ rpm بوسیله همزن مکانیکی هم زده شد. مابقی پلیمر طی چند مرحله بدان اضافه شد. پس از انحلال کامل پلیمر، به منظور حباب‌زدایی، محلول ۲۰ min دقیقه در حمام اولتراسونیک صوت‌دهی و سپس ۲۴h ساعت به صورت ساکن در محیط قرار داده شد. پس از آن محلول پلیمری توسط دستگاه فیلم‌کش دستی با ضخامت ۱۵۰ μm میکرومتر روی شیشه‌ای صاف، قالب‌گیری و برای شکل‌گیری غشا، شیشه بلافاصله درون حمام آب مقطر غوطه‌ور و به منظور تبادل کامل حلال و غیرحلال، به مدت ۲۴h ساعت درون حمام غیرحلال (آب مقطر) باقی گذارده شد. در نهایت نیز غشاهای به مدت ۲۴h ساعت در محیط آویزان شدند تا کاملاً خشک شوند (Shen, 2012; Hoseini, 2017).

به منظور ساخت غشاهای حاوی مواد افزودنی نیز ابتدا مواد افزودنی، (به عنوان مثال پارافین) به میزان ۱ درصد وزنی (بر مبنای جامد خشک)، به حلال NMP اضافه و ۲۰ صوت‌دهی شد. سپس پارافین افزوده شده به حلال، ۴h ساعت با سرعت ۱۰۰۰ rpm هم زده شد تا بطور یکنواخت حل شود. در مرحله‌ی بعد ۱۰ درصد وزنی از پلیمر به حلال حاوی پارافین اضافه و مجدداً ۴h ساعت هم زده شد. باقیمانده پلیمر طی چند مرحله به محلول اضافه و هم زده شد. ادامه مراحل به ترتیبی که در بالا اشاره شد، صورت پذیرفت. جدول (۱) ترکیب محلول‌های پلیمری مورد استفاده در ساخت انواع غشا را نشان می‌دهد. لازم به ذکر است کلیه‌ی غشاهای سنتز شده پس از خشک شدن و قبل از مصرف به مدت ۲۴h ساعت در روغن ماهی غوطه‌ور شدند.

نشان داد نانوذرات سیلیکا به دلیل خاصیت غربالگری مولکولی خود، می‌توانند سبب افزایش دفع اسیدهای چرب از جریان خوراک شده و بدین ترتیب در جدا سازی امگا-۳ موثر باشند (Ghasemian, 2017).

قاسم‌میان و همکاران در پژوهشی دیگر، کارایی غشاهای پلیمری ELVALOY® 4170 در تغلیظ اسیدهای چرب امگا-۳ بلند زنجیر موجود در فانوس ماهی (دارای ۲۵/۲۳ درصد امگا-۳) را بررسی و نشان دادند که از میان پارامترهای عملیاتی مختلف، دما بیشترین تاثیر را در تغلیظ امگا-۳ دارد (Ghasemian, 2018).

اخیراً نیز چاد و همکاران غشاهای نانوفیلتراسیون پلی‌اپوکسی را برای جداسازی اسیدهای چرب اشباع شده و متیل استرهای اسید چرب توسعه دادند (Chad, 2017). همانگونه که از مرور مطالعات پیشین بر می‌آید، تاکنون برای جداسازی اسیدهای چرب کمتر به غشاهای پر کاربرد پلی اتر سولفون توجه شده است. از این روی، در ادامه‌ی کار سایر محققین، در این پروژه خواص غشاهای پلی اتر سولفون خالص در زدایش امگا-۳ موجود در روغن ماهی کیلکا خزری بررسی و نیز از مواد افزودنی چربی دو ست استئاریک اسید، پارافین و گلیسرول مونو استئارات برای بهبود عملکرد (افزایش چربی دوستی) غشای پلی اتر سولفون خالص استفاده می‌شود.

## ۲. مواد و روش‌ها

### ۱.۲. مواد شیمیایی

در تحقیق حاضر از پلیمر پلی اتر سولفون (PES) شرکت BASF آلمان و حلال ان-متیل-۲-پیرولیدون<sup>۱</sup> (NMP) و افزودنی‌های پارافین مایع، استئاریک اسید (C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>CO<sub>2</sub>H) و گلیسرول مونو استئارات (GMS) ساخت شرکت مرک (Merck) آلمان، استفاده شد. روغن ماهی کیلکا خزری مورد نیاز نیز از کارخانه پودر ماهی و

<sup>۱</sup> N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP)

<sup>۲</sup> در سراسر این مقاله منظور درصد وزنی- وزنی است.

جدول ۱- ترکیب محلول پلیمری انواع غشاهای سنتز شده

جرم مواد افزودنی بر مینا کل محلول (درصد وزنی)	جرم پلیمر (درصد وزنی)	جرم حلال (درصد وزنی)	غشا
۰	۱۴	۸۶	خالص
۰	۱۵	۸۵	خالص
۰	۱۶	۸۴	خالص
۰	۱۷	۸۳	خالص
۰	۱۸	۸۲	خالص
۰	۱۹	۸۱	خالص
۰	۲۰	۸۰	خالص
۰	۲۱	۷۹	خالص
۰/۱۷۲	۱۷	۸۲/۸۲۸	حاوی ۱ درصد وزنی (بر مینای جامد) استئاریک اسید
۰/۱۷۲	۱۷	۸۲/۸۲۸	حاوی ۱ درصد وزنی (بر مینای جامد) GMS
۰/۱۷۲	۱۷	۸۲/۸۲۸	حاوی ۱ درصد وزنی (بر مینای مجموع پارافین و پلیمر) پارافین

### ۳.۲. ارزیابی خواص غشا

خواص جداسازی (زدایش) غشاهای سنتز شده به وسیله آزمون تراوایی روغن ارزیابی شد. بدین منظور از سامانه‌ی اندازه‌گیری تراوش پذیری روغن (طراحی و ساخته شده در آزمایشگاه تحقیقاتی غشا، دانشکده فنی کاسپین دانشگاه تهران) استفاده شد که تصویر نمادین آن در شکل (۱) نمایش داده شده است. برای اندازه‌گیری و آنالیز جریان‌های خوراک، تراویده و باقیمانده از دستگاه کروماتوگرافی گازی، (بانگ لین مدل ۶۱۰۰ ساخت کره جنوبی با ستون BPX-۷۰ ساخت شرکت SGE استرالیا (ستون با ضخامت فیلم، قطر داخلی و طول به ترتیب از چپ به راست  $60\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ )، و نیز حجم و دمای تزریق  $0.2\text{ }\mu\text{L}$  و  $250^\circ\text{C}$  و نسبت تقسیم  $1:80$ ) استفاده شد. شایان ذکر است گاز حامل دستگاه، گاز هیدروژن و آشکارساز آن FID<sup>۲</sup> با دمای  $280^\circ\text{C}$  بوده است. دمای ابتدایی  $150^\circ\text{C}$  و با شیب  $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  به دمای  $190^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد افزایش و در این دما به مدت ۲۰ min توقف شده است.

در این آزمایش مولکول‌های با اندازه بزرگتر (آلفا لینولنیک اسید، ایکوزاتریئوئیک اسید، ایکوزاپنتانوئیک اسید) که مولکول‌های مطلوب ما هستند از غشا عبور نکرده و مولکول‌های کوچکتر که چربی‌های اشباع بودند از غشا عبور کردند.

شار روغن عبوری از غشا (OF)<sup>۳</sup> بر حسب  $(\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$  به کمک رابطه (۱) محاسبه شد (Ghasemian, 2015):

$$OF = \frac{Q_0}{A \cdot \Delta t} \quad (1)$$

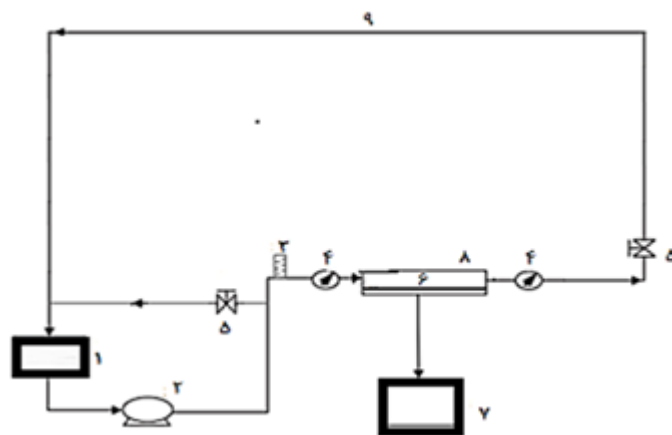
که در آن  $Q_0$  حجم روغن عبور کرده و  $A$  مساحت موثر سطح غشا و  $\Delta t$  زمان جمع‌آوری حجم تراویده است. پس از تعیین درصد اسیدهای چرب موجود در نمونه‌ها با استفاده از دستگاه GC، برای محاسبه درصد زدایش مولکول‌های امگا-۳ ابتدا جمع درصد وزنی کلیه ترکیباتی که موسوم به امگا-۳ هستند (شامل آلفا لینولنیک اسید، ایکوزاتریئوئیک اسید، ایکوزاپنتانوئیک اسید، دوکوزاپنتانوئیک اسید و دوکوزاهگزانوئیک اسید) را در خوراک و تراویده در نظر

<sup>1</sup> Split Ratio

<sup>2</sup> Flame Ionization Detector

<sup>3</sup> Oil Flux

درصد زدایش مولکول‌های امگا-۳ اند. لازم به ذکر است فشار عملیاتی در آزمایش تراوایی کلیه نمونه‌های غشایی، ۱۲ bar و دمای عملیاتی، دمای محیط است. همچنین آزمون تراوایی برای هر نمونه غشایی ۳ بار تکرار و میانگین نتایج گزارش شد.



شکل ۱- نمای کلی از سیستم آزمایش تراوایی برای جداسازی امگا-۳: (۱) محفظه‌ی خوراک، (۲) پمپ دوزینگ فشار بالا، (۳) دبی سنج، (۴) فشارسنج، (۵) شیرکنترل فشار، (۶) غشا، (۷) محفظه تراویده، (۸) مازول غشایی جریان عرضی، (۹) لوله‌های با تحمل فشار زیاد.

لازم برای فرآیند اولترافیلتراسیون تولید نماید، از آزمایش جاننشانی مایع-مایع استفاده شد (Zhao 2014). بدین منظور نخست وزن غشا خیس (پس از قرار دادن برشی به مساحت  $1\text{ cm}^2$  سانتیمتر مربع از آن در حمام آب به مدت ۲۴h) و غشا خشک اندازه‌گیری و سپس غشا درون مازول سامانه تراوایی، در تماس آب مقطر قرار گرفت و حجم آب تراویده از غشا در مدت زمان معین اندازه‌گیری و شار پایدار تراویده از غشا محاسبه شد. در نهایت به کمک معادله (۳) تخلخل غشا (Pr) به دست آمد (Zhao 2014):

$$Pr = \frac{(m_w - m_d) \rho_w}{(m_w - m_d) \rho_w + m_d \rho_p} \quad (3)$$

در معادله (۳)  $m_w$  و  $m_d$  به ترتیب جرم غشای خیس و غشای خشک (بر حسب g)،  $\rho_w$  چگالی آب (بر حسب  $\text{g.cm}^{-3}$ ) و  $\rho_p$  چگالی پلیمر را نشان می‌دهد. همچنین شعاع متوسط منافذ غشا براساس شار تراویده

گرفته و به کمک رابطه (۲) در صد زدایش (که معادل تغلیظ در جریان باقیمانده می‌باشد) محاسبه شد:

$$R\% = \left(1 - \frac{W_{\omega 3.P}}{W_{\omega 3.F}}\right) \times 100 \quad (2)$$

در رابطه (۲)،  $W_{\omega 3.P}$  و  $W_{\omega 3.F}$  به ترتیب بیانگر کسر وزنی اسیدهای چرب امگا-۳ در تراویده و خوراک و R

برای تعیین اندازه‌ی منافذ غشا از آزمایش جاننشانی مایع-مایع (Zhao 2017)، به منظور ارزیابی خواص ریخت‌شناسی نمونه‌های غشایی از تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (مدل VEGA\TESCAN-LMU) و برای تعیین خواص سطحی نمونه‌های غشایی از آنالیز زاویه تماس (CA)<sup>۱</sup> (مدل OCA 15plus، شرکت Dataphysics) استفاده شد. وزن مولکولی مولکول‌های امگا-۳ در حدود  $1000\text{ Da}$  است (Ghasemian 2017). با توجه به اینکه غشاهای اولترافیلتراسیون قابلیت جداسازی ذرات در محدوده وزن مولکولی  $300\text{ Da}$  تا  $500000\text{ Da}$  را دارند (Vafaei manesh 2009)، در این پروژه از فرآیند اولترافیلتراسیون به منظور زدایش مولکول‌های امگا-۳ استفاده شد. برای تعیین شعاع متوسط منافذ غشا و بررسی اینکه کدام غلظت از پلیمر می‌تواند غشایی با مشخصات

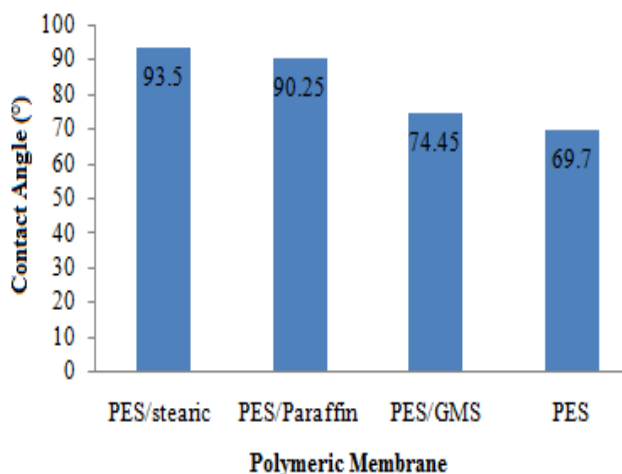
<sup>1</sup> Contact Angle

ضخامت  $150 \mu\text{m}$  انجام گرفت که نتایج آن در جدول (۲) آمده است. لازم به ذکر است زمان اندازه‌گیری حجم تراویده در این آزمایش‌ها ۱ min دقیقه بود.

### ۲.۳. نتایج آزمایش اندازه‌گیری زاویه تماس

در این پروژه به منظور افزایش میزان چربی دوستی غشاهای PES، پارافین مایع، استتاریک اسید و GMS به میزان ۱ درصد وزنی به محلول پلیمری اضافه و خواص آب‌گریزی غشاهای سنتز شده به کمک آنالیز زاویه تماس (CA) مورد بررسی قرار گرفت تا اثر افزودن مواد، در چربی دوست‌تر شدن غشاهای ۱۷ درصد وزنی PES آشکار شود.

شکل (۲) نتایج آنالیز زاویه تماس نمونه‌های غشایی را نشان می‌دهد. لازم به ذکر است نتایج آزمایش تراوایی (که در ادامه بحث شده است) نشان داد غشای ۱۷ درصد وزنی PES بهترین عملکرد را در زدایش امگا-۳ از خوراک دارد. لذا، تست زاویه تماس بروی غشاهای ۱۷ درصد وزنی پلی اتر سولفون حاوی ۱ درصد وزنی (بر مبنای جمع مواد افزودنی و پلیمر) افزودنی‌های چربی دوست انجام شد.



شکل ۲- تصویر سمت راست: نتایج آزمایش زاویه تماس برای نمونه‌های غشایی (A غشای خالص PES، B غشای PES حاوی ۱ درصد وزنی استتاریک اسید، C غشای PES حاوی ۱ درصد وزنی GMS، D غشای PES حاوی ۱ درصد وزنی پارافین مایع تصویر سمت چپ: نمودار میله‌ای زاویه تماس نمونه‌های غشایی سنتز شده (درصد وزنی پلیمر در تمام نمونه‌ها ۱۷ درصد وزنی می‌باشد)

آب خالص، به وسیله‌ی معادله‌ی جیروت - الفورد - فری محاسبه شد (Zhao 2014):

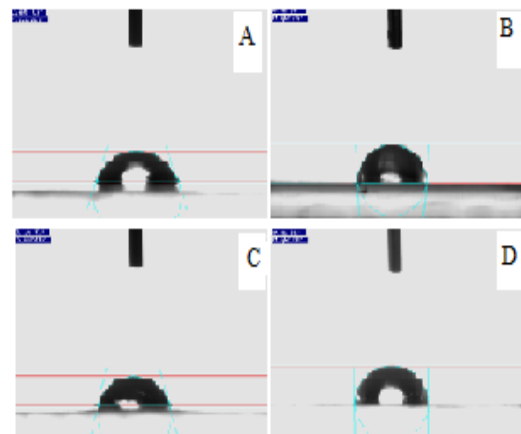
$$r_m = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75P_r) * 8\eta LQ}{P_r * S * \Delta P}} \quad (4)$$

در معادله (۴) شعاع منافذ غشا (برحسب m)،  $\eta$  ویسکوزیته آب (برحسب Pa.s)، L ضخامت غشا (برحسب m)، Q شار تراویده (برحسب  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )،  $P_r$  تخلخل غشا، S مساحت سطح فعال (برحسب  $\text{cm}^2$ ) و  $\Delta P$  اختلاف فشار اعمال شده بر سطح غشا (برحسب Pa) است. جزئیات بیشتر در خصوص این آزمون را می‌توان در مراجع (Donga, 2012; Mulder, 2012; Ghasemian 2017) دنبال کرد.

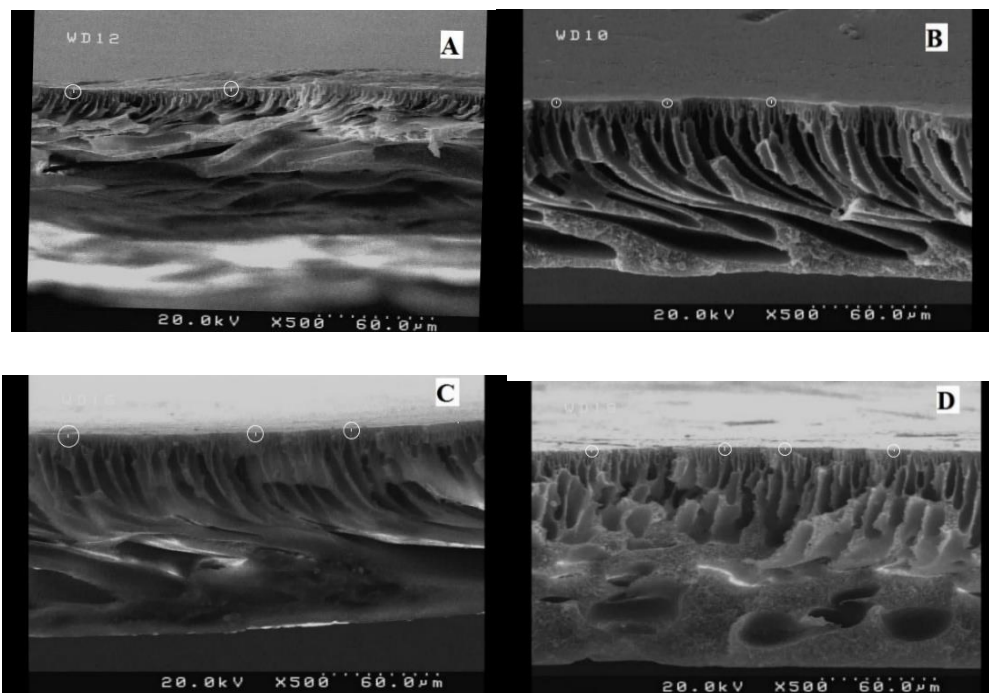
### ۳. نتایج

#### ۳.۱. نتایج آزمون جانمایی مایع-مایع<sup>۱</sup>

آزمایش جانمایی مایع-مایع برای غشاهای ۱۴، ۱۵، ۱۶، ۱۷، ۲۰ و ۲۱ درصد وزنی پلی اتر سولفون و



<sup>1</sup> Liquid Liquid Displacement Test



شکل ۳- تصاویر SEM از سطح مقطع عرضی غشاهای خالص A: ۱۵ درصد وزنی PES، B: ۱۷ درصد وزنی PES، C: ۲۰ درصد وزنی PES، D: ۲۱ درصد وزنی PES. (در این شکل خطوط سفید احاطه شده با دایره نشانگر لایه فعال غشا می‌باشند).

جدول ۲- نتایج آزمایش جانشانی مایع-مایع برای غشاهای خالص ۱۴ تا ۲۱ درصد وزنی PES

غشا (درصد وزنی PES)	ضخامت غشا ( $\mu\text{m}$ )	جرم غشای خشک (mg)	جرم غشای تر (mg)	حجم تراویده (ml)	شار آب خالص ( $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ )	متوسط شعاع حفره‌ها (nm)
۱۴	۱۵۰	۱۶/۵۰	۴۴/۰۰	۱۰/۰۰	۲۰۹/۴۲	۱۷/۰۰
۱۵	۱۵۰	۱۹/۱۰	۴۸/۱۰	۷/۱۰	۱۴۸/۶۹	۱۵/۳۰
۱۶	۱۵۰	۲۱/۴۰	۵۳/۲۰	۵/۷۰	۱۱۹/۳۷	۱۳/۸۰
۱۷	۱۵۰	۲۴/۲۰	۵۸/۷۰	۴/۰۰	۸۳/۷۶	۱۱/۶۰
۲۰	۱۵۰	۳۷/۰۰	۷۲/۵۰	۱/۷۰	۳۵/۶۰	۸/۱۰
۲۱	۱۵۰	۴۰/۷۰	۷۳/۸۰	۰/۴۰	۸/۳۷	۴/۱۰

### ۳.۳. نتایج SEM

#### ۱.۳.۳. تاثیر درصد پلیمر بر ریخت‌شناسی غشا

برای بررسی ساختار غشاهای خالص و تاثیر غلظت پلیمر بر ریخت‌شناسی آن‌ها از دستگاه SEM استفاده شد. بدین منظور غشاهای خالص حاوی ۱۵، ۱۷، ۲۰ و ۲۱ درصد وزنی از PES انتخاب شدند و تصاویر سطح مقطع آن‌ها مورد ارزیابی قرار گرفتند. همانگونه که در

شکل (۳) نمایش داده شده است، غشاهای ساختاری نامتقارن دارند. این غشاهای لایه‌ای نازک و متراکم دارند که لایه فعال نامیده می‌شود (که در شکل در چند نقطه از سطح مقطع غشا با خطوط سفید رنگ، احاطه شده با دایره، مشخص شده است). این لایه کنترل‌کننده انتقال جرم است و قسمت عمده‌ی جداسازی امگا-۳ توسط آن صورت می‌پذیرد. لایه فعال روی پایه‌ای کاملاً متخلخل که زیرلایه‌ی غشا نامیده می‌شود قرار گرفته است.



کلیه آزمایش‌ها در فشار عملیاتی ۱۲bar و دبی جریان خوراک  $120 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  و زمان آزمایش ۱۸۰min انجام و هر آزمایش سه بار تکرار شد.

### ۱.۴.۳. بررسی تاثیر غلظت پلیمر بر خواص

#### جداسازی غشاهای پلیمری خالص

برای بررسی اثر غلظت پلیمر بر خواص جداسازی غشاهای PES خالص، روغن ماهی عبوری از غشاهای ۱۷-۱۴ درصد وزنی پلیمر و همچنین خوراک سیستم برای تعیین میزان اسیدهای چرب و نیز مقایسه خوراک و تراویده، تحت آنالیز GC قرار گرفتند. جدول (۳) نتایج آنالیز GC این نمونه‌ها را نشان می‌دهد. جدول (۴) شار تراویده و درصد زدایش امگا-۳ نمونه‌های غشایی شامل ۱۴-۱۷ درصد وزنی PES را نشان می‌دهد. لازم به ذکر است جمع درصد وزنی ترکیبات امگا-۳ در محاسبه درصد زدایش در نظر گرفته شده است.

### ۲.۴.۳. بررسی تاثیر مواد افزوده شده بر خواص

#### جداسازی غشا

در این پروژه از استتاریک اسید، پارافین و GMS برای افزایش چربی‌دوستی و شار عبوری از غشا استفاده شده است. به همین منظور غشاهای حاوی ۱۷ درصد وزنی PES و ۱ درصد وزنی (بر حسب جمع جرم پلیمر و ماده‌ی افزوده شده) از مواد نام برده شده تهیه و مورد آزمون تراوایی قرار گرفتند.

جدول (۵) نتایج تفصیلی آنالیز GC خوراک و تراویده غشاهای ۱۷ درصد وزنی PES حاوی ۱ درصد وزنی از مواد افزودنی پارافین، استتاریک اسید و GMS را نشان می‌دهد. در نتایج جدول (۵) جمع درصد وزنی ترکیبات امگا-۳ در نظر گرفته شده و درصد زدایش آن نسبت به خوراک در انواع غشاهای حاوی مواد افزودنی محاسبه شد. جدول (۶) درصد زدایش امگا-۳ از روغن ماهی، توسط غشاهای ۱۷ درصد وزنی PES حاوی ۱ درصد وزنی مواد افزودنی را نشان می‌دهد.

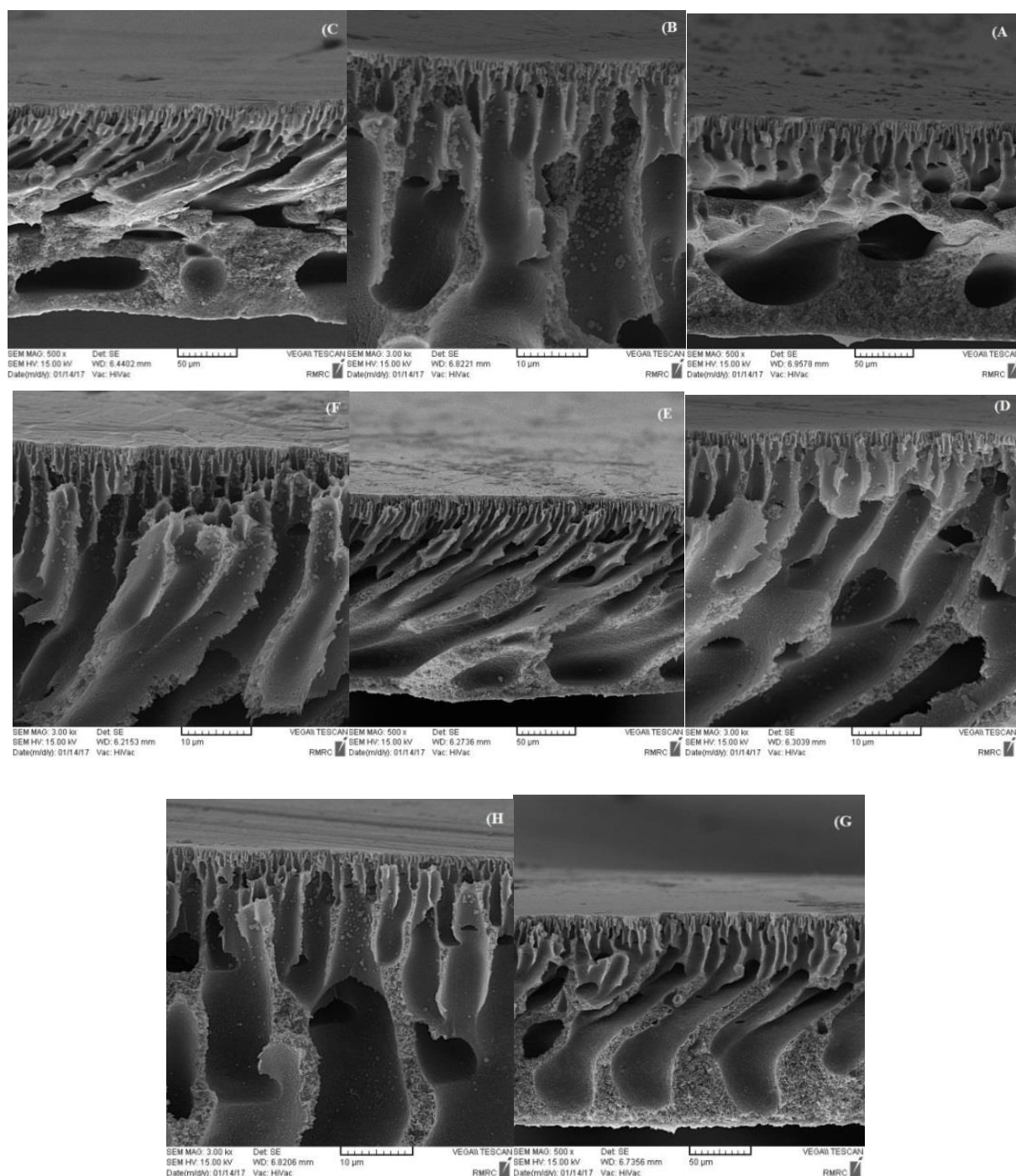
### ۲.۳.۳. تاثیر مواد افزوده شده‌ی استتاریک اسید،

#### پارافین و GMS بر ریخت‌شناسی غشا

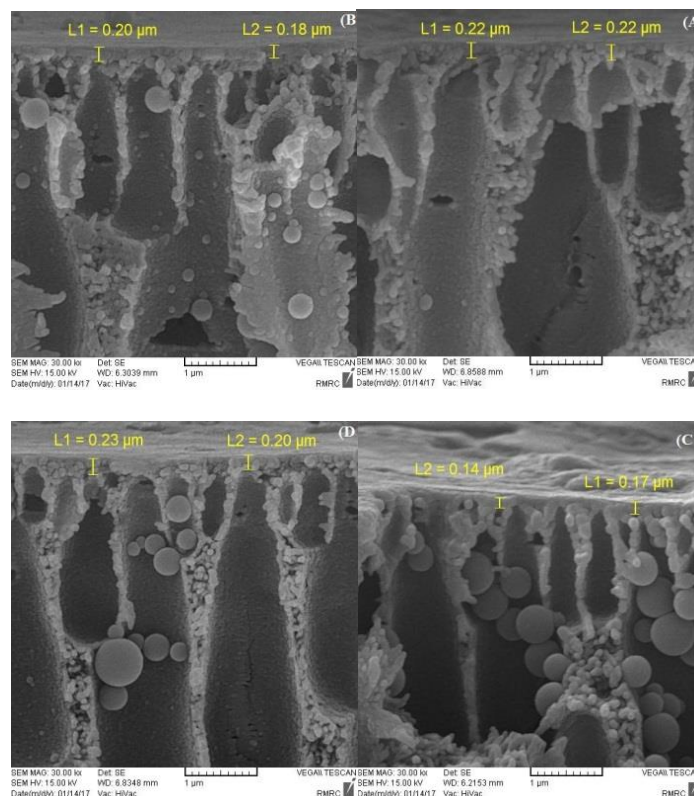
به منظور بررسی تاثیر مواد افزوده شده‌ی چربی‌دوست، بر ساختار نهایی غشای PES، از سطح مقطع غشاهای ۱۷ درصد وزنی PES حاوی ۱ درصد وزنی مواد افزودنی، تصویربرداری شد. تصاویر SEM سطح مقطع غشاهای حاوی مواد افزودنی در شکل (۴) به نمایش درآمده است. در هر هشت شکل، برش عرضی غشا دو لایه مختلف را مشخص می‌کند. لایه فوقانی به منزله سطح انتخاب‌پذیر غشا و لایه زیرین، پایه نام دارد که دارای ساختار متخلخل است. با توجه به شکل، غشای خالص و غشای حاوی ۱ درصد وزنی استتاریک اسید تقریباً یک شکل به نظر می‌رسد به قسمی که در لایه‌های زیرین ریخت‌شناسی انگشتی شکل را تجربه می‌کنند. این درحالی است که در غشاهای حاوی ۱ درصد وزنی GMS و ۱ درصد وزنی پارافین، بزرگ حفره‌های انگشتی شکل از سطح فعال شروع و تا سطح زیرین در حالیکه بزرگ‌تر می‌شوند، ادامه دارند. برای بررسی بیشتر تاثیر مواد افزودنی بر خواص ریخت‌شناسی غشاهای سنتز شده، تصاویری از سطح مقطع چهار غشای مورد بحث با بزرگنمایی بیشتر تهیه و در شکل (۵) نمایش داده شده است. مطابق شکل، با افزودن استتاریک اسید، پارافین و GMS به غشای PES، ضخامت متوسط لایه فعال سطح غشا (که تقریباً در حدود  $0.2 \mu\text{m}$  است) ثابت مانده و تغییر محسوسی نکرده است.

### ۴.۳. نتایج آزمون تراوایی

در این تحقیق برای زدایش امگا-۳ از روغن ماهی، از غشاهای PES خالص و غشاهای حاوی مواد استتاریک اسید، پارافین و GMS استفاده شد. بدین منظور ابتدا غشاهای پلیمری با درصدهای وزنی مختلف PES ساخته شد تا تاثیر این پارامتر در میزان جداسازی و نیز میزان شار عبوری از غشا مشخص شود. با مشخص شدن درصد وزنی بهینه پلیمر، با توجه به شار پایین غشاهای PES، از مواد مذکور به منظور افزایش شار تراویده استفاده شد. در ادامه به ارائه نتایج پرداخته می‌شود. لازم به ذکر است که



شکل ۴- تصویر SEM از سطح مقطع عرضی A و B: غشاهای خالص ۱۷ درصد وزنی PES، C و D: غشاهای ۱۷ درصد وزنی PES و ۱ درصد وزنی استتاریک اسید، E و F: غشاهای ۱۷ درصد وزنی PES و ۱ درصد وزنی GMS، G و H: غشاهای ۱۷ درصد وزنی PES و ۱ درصد وزنی پارافین.



شکل ۵- تصویر SEM با بزرگنمایی زیاد از مقطع عرضی غشاهای (A) غشای خالص ۱۷ درصد وزنی PES، (B) غشای ۱۷ درصد وزنی PES و ۱ درصد وزنی استئاریک اسید (C) غشای ۱۷ درصد وزنی PES و ۱ درصد وزنی GMS، (D) غشای ۱۷ درصد وزنی PES و ۱ درصد وزنی پارافین

جدول ۳- نتایج حاصل از آنالیز GC روغن ماهی خوراک و تراویده غشاهای خالص ۱۴-۱۷ درصد وزنی PES

غشای PES ۱۷ درصد وزنی (درصد)	غشای PES ۱۶ درصد وزنی (درصد)	غشای PES ۱۵ درصد وزنی (درصد)	غشای PES ۱۴ درصد وزنی (درصد)	خوراک (درصد)	اسیدهای چرب
۱/۶۰	۱/۶۱	۱/۵۱	۱/۶۷	۱/۳۶	C18:3(cis)-(ω3)
۰/۱۶	۰/۱۹	۰/۲۱	۰/۲۳	۰/۴۰	C20:3-(ω3)
۴/۴۶	۴/۷۸	۵/۰۵	۶/۶۷	۸/۰۸	C20:5-EPA(ω3)
۰/۴۱	۰/۴۵	۰/۵۹	۰/۵۵	۱/۲۶	C22:5-(ω3)
۸/۱۸	۹/۳۷	۱۱/۸۰	۱۳/۱۳	۲۵/۵۵	C22:6-DHA(ω3)
۱۴/۸۱	۱۶/۶۰	۱۹/۱۶	۲۲/۲۵	۳۶/۶۵	امگا-۳ کل

جدول ۴- درصد زدایش غشاهای ۱۴-۱۷ درصد وزنی PES

درصد زدایش امگا-۳*	شار تراویده (L.m <sup>2</sup> .h <sup>-1</sup> )	دبی تراویده (ml.h <sup>-1</sup> )	غلظت پلیمر (درصد وزنی) در نمونه‌ی غشایی
۳۹/۲۹	۵۲/۳۵	۱۵۰/۰۰	۱۴
۴۷/۷۲	۳۹/۲۶	۱۱۲/۵۰	۱۵
۵۵/۲۵	۱۳/۱۰	۳۷/۵۰	۱۶
۵۹/۵۹	۹/۵۰	۲۷/۲۱	۱۷

\*با توجه به داده‌های جدول (۳) محاسبه شده است.

جدول ۵- نتایج حاصل از آنالیز GC نمونه‌های روغن حاصل از غشاهای آمیخته

غشا ۱۷ درصد وزنی PES و ۱ درصد وزنی استئاریک اسید (درصد)	غشا ۱۷ درصد وزنی PES و ۱ درصد وزنی GMS (درصد)	غشا ۱۷ درصد وزنی PES و ۱ درصد وزنی پارافین (درصد)	خوراک (درصد)	اسیدهای چرب
۱/۵۲	۱/۵۴	۱/۵۶	۱/۳۶	C18:3(cis)-(ω3)
۰/۲۰	۰/۱۹	۰/۳۸	۰/۴۰	C20:3-(ω3)
۵/۲۹	۴/۷۶	۵/۹۸	۸/۰۸	C20:5-EPA(ω3)
۰/۶۱	۰/۵۴	۰/۷۱	۱/۲۶	C22:5-(ω3)
۱۱/۸۵	۱۰/۴۹	۱۲/۰۲	۲۵/۵۵	C22:6-DHA(ω3)
۱۹/۴۷	۱۷/۵۲	۲۰/۶۵	۳۶/۶۵	امگا-۳ کل

جدول ۶- درصد زدایش غشاهای ۱۷ درصد وزنی PES حاوی ۱ درصد وزنی پارافین، استئاریک اسید و GMS در زدایش امگا-۳ از روغن ماهی.

درصد زدایش امگا-۳*	شار تراویده ( $L.m^{-2}.h^{-1}$ )	دبی تراویده ( $ml.h^{-1}$ )	نوع غشا
۵۹/۵۹	۹/۵۰	۲۷/۲۱	غشا خالص ۱۷ درصد وزنی PES
۴۶/۸۷	۱۱/۷۸	۳۳/۷۵	غشا ۱۷ درصد وزنی PES و ۱ درصد وزنی استئاریک اسید
۴۳/۶۵	۱۰/۴۷	۳۰/۰۰	غشا ۱۷ درصد وزنی PES و ۱ درصد وزنی پارافین
۵۲/۱۹	۱۰/۰۰	۲۸/۶۵	غشا ۱۷ درصد وزنی PES و ۱ درصد وزنی GMS

\* با توجه به داده‌های جدول (۵) محاسبه شده است.

#### ۴. بحث و نتیجه‌گیری

در این پژوهش غشاهای خالص و حاوی مواد افزودنی چربی دو ست سنتز و خواص جدا سازی و ریخت شناسی آن‌ها در زدایش امگا-۳ از روغن ماهی کیلکا خزری بررسی شد.

برای محاسبه متوسط اندازه حفرات غشا از آزمایش جاننشانی مایع-مایع استفاده شد. با توجه به محدوده منافذ غشا در فرآیند اولترافیلتراسیون که در حدود ۱۰-۱۰۰ نانومتر است (بر حسب شعاع) (Mulder 2012)، نتایج آزمایش جاننشانی مایع-مایع (جدول ۲) نشان می‌دهد که غشاهای ۱۴، ۱۵، ۱۶ و ۱۷ درصد وزنی PES در این محدوده قرار دارند و می‌توان از آن‌ها برای جدا سازی امگا-۳ از روغن ماهی استفاده کرد. همچنین با توجه به این جدول با افزایش غلظت PES اندازه منافذ در سطح غشا کاهش می‌یابد. کاهش اندازه منافذ غشاهای پلیمری خالص با افزایش غلظت پلیمر را

می‌توان به تسهیل انجماد زنجیرهای پلیمری و توقف سریعتر رشد هسته‌ها، افزایش ویسکوزیته و در نتیجه آن کند شدن رشد هسته‌های عاری از پلیمر و نیز امکان شکل‌گیری بیشتر هسته‌های جدید با اندازه‌ی کوچکتر نسبت داد (Saljoughi 2013).

نتایج آنالیز زاویه تماس نمونه‌های غشایی نشان می‌دهد (شکل ۲)، غشای ۱۷ درصد وزنی پلی اتر سولفون در محدوده‌ی ترشوندگی کم قرار دارد و تنها افزودن پارافین و استئاریک اسید می‌تواند زاویه تماس غشا را به محدوده‌ی ترشوندگی کم نسبت به آب و در واقع به سمت ترشوندگی زیاد نسبت به روغن هدایت کند که از آن میان استئاریک اسید از منظر ترشوندگی مناسب‌تر است. به بیان دیگر غشای حاوی ۱ درصد وزنی استئاریک اسید آب‌گریزتر و چربی دوست‌تر از سایرین است.

تصاویر SEM از سطح مقطع غشاهای خالص حاوی ۱۵، ۱۷، ۲۰ و ۲۱ درصد وزنی PES (شکل ۳) نشان می‌دهد که سطح مقطع نامتقارن غشاهای سنتز شده

تفاوت چندانی ندارند. تمام تصاویر وجود حفرات انگشتی شکل که گاهی از سطح فعال تا میانه یا انتهای غشا امتداد یافته‌اند را تایید می‌کنند. همچنین وقتی غلظت پلیمر افزایش می‌یابد، به دلیل افزایش مقاومت انتقال جرم و ویسکوزیته بالاتر محلول، احتمال حمله غیرحلال به فیلم پلیمری کاهش یافته و ارتفاع حفرات انگشتی کمتر توسعه یافته است.

تصاویر SEM از سطح مقطع غشاهای حاوی مواد افزودنی (شکل ۵) نشان می‌دهد، با افزودن استتاریک اسید، پارافین و GMS به غشای PES، ضخامت متوسط لایه فعال سطح غشا ثابت مانده و تغییر محسوسی نکرده است همچنین در هیچ یک از غشاها، بزرگ حفره‌های انگشتی شکل وارد سطح فعال نشده است و می‌توان نتیجه گرفت هر ۴ نمونه غشایی بدون نقص هستند. بنابراین، می‌توان گفت که افزودن ۱ درصد وزنی استتاریک اسید، پارافین و GMS به غشای خالص ۱۷ درصد وزنی PES، تفاوت معناداری در سطح فعال غشای حاصل نسبت به غشای خالص ایجاد نمی‌کند. این پدیده را شاید بتوان به مقدار کم مواد افزودنی یا به حضور بیشتر آن‌ها در سطح غشا نسبت داد.

بررسی اثر غلظت پلیمر بر خواص جداسازی غشاهای PES خالص، (جدول ۴) نشان می‌دهد با افزایش غلظت پلیمر، درصد زدایش امگا-۳ افزایش و شار تراویده کاهش می‌یابد. این پدیده را می‌توان به کاهش تخلخل سطحی (متوسط شعاع منافذ) غشا نسبت داد که در آزمایش جانمایی مایع-مایع بررسی و مورد تجزیه و تحلیل و تأیید قرار گرفت. گرچه شار عبوری از غشا ۱۷ درصد وزنی PES کم‌ترین مقدار را دارد با این حال با توجه به اهمیت درصد زدایش امگا-۳، در این تحقیق این غشا برای بررسی سایر پارامترها انتخاب شد.

یکی از مهم‌ترین محدودیت‌های استفاده از غشاها در فاز مایع، انسداد حفرات آن‌ها توسط اجزای موجود در خوراک است. با انسداد تدریجی حفرات و رسوب لایه‌ای از اجزای خوراک روی سطح غشا، توزیع اندازه حفرات سطحی دست‌خوش تغییر می‌شود که نتیجه بدیهی آن،

تغییر قابل توجه در انتخاب‌پذیری و تراوایی غشا خواهد بود. با رخ دادن دو پیامد فوق، ضرورت می‌یابد که عملیات جداسازی متوقف شده و غشا تعویض یا مورد شست‌وشو قرار گیرد. توقف در عملیات تولید و نیز ضرورت تعویض یا شست‌وشوی غشا، پیامدهای نامطلوب اقتصادی را به دنبال دارد (Mulder 2012; Vafaei 2009). یکی از بهترین راه‌کارها در جداسازی‌هایی که خوراک روغنی است، افزایش چربی‌دوستی غشا است (Abdul Latif, 2018; Li, 2017). به همین دلیل در این پروژه از استتاریک اسید، پارافین و GMS برای افزایش چربی‌دوستی و شار عبوری از غشا استفاده شده است.

مطابق جدول (۶)، افزودن مواد افزودنی (که موجب تغییر خواص سطحی غشا به سمت آبگریزی بیشتر می‌شود) سبب افزایش شار تراویده نسبت به غشای خالص به میزان ۲۴، ۱۰/۲ و ۵/۳ درصد به ترتیب برای غشاهای حاوی اسید استتاریک، پارافین و GMS می‌شود. از میان این غشاها بیشترین شار تراویده مربوط به غشای ۱۷ درصد وزنی PES حاوی ۱ درصد وزنی استتاریک اسید است که این یافته کاملاً با آنچه قبلاً در خصوص خاصیت آبگریزی و چربی‌دوستی این نوع غشا در آزمایش زاویه‌ی تماس بیان شد، تطابق دارد. به بیان دیگر غشای حاوی ۱ درصد وزنی استتاریک اسید آبگریزتر، چربی‌دوست‌تر و نسبت به روغن ماهی تراواتر از سایرین است. بنابراین افزایش تراوایی غشاها در اثر افزودن مواد آبگریز مذکور را می‌توان در خواص سطحی غشا دنبال کرد.

همچنین افزودنی‌های فوق سبب کاهش درصد زدایش غشاها به ترتیب به میزان ۲۱/۳، ۲۶/۷ و ۱۲/۴ درصد می‌شوند که این کاهش را نیز می‌توان به افزایش احتمالی اندازه‌ی منافذ غشا نسبت داد. احتمالاً با افزودن مواد چربی‌دوست به محلول پلیمری، تمایل به جذب آب کاهش یافته و جدایی فازی با مقدار آب کمتری انجام می‌گیرد که در نتیجه آن وارونگی فاز تسریع و لایه فعال متخلخل‌تر می‌شود.

در نهایت می‌توان نتیجه گرفت غشای پلیمری ۱۷ درصد وزنی PES را می‌توان برای جداسازی نسبی امگا-۳

## ۵. تشکر و قدردانی

از حمایت مالی پارک علم و فناوری دان شگاه تهران از این تحقیق در قالب اعتبار شماره ۹۴۰۲۷ قدردانی می‌شود.

از روغن ماهی کیلکا خزری استفاده کرد و اگر هدف افزایش تراوایی غشاهای پلیمری PES خالص باشد، می‌توان با افزودن پارافین، استتاریک اسید و GMS تراوایی آن‌ها را بهبود بخشید. حداکثر میزان زدایش امگا-۳ از روغن ماهی مربوط به غشای ۱۷ درصد وزنی PES در فشار عملیاتی ۱۲bar بار و دمای محیط و نیز دبی خوراک  $120 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  میلی لیتر در دقیقه خواهد بود.

## References

- Abdul Latif, A., Jayasree, S., Noor Fazliani, Sh., 2018. Antifouling Properties of PES Membranes by Blending with ZnO Nanoparticles and NMP–Acetone Mixture as Solvent, *Membranes* 8(4), 131.
- Calviello, G., Serini, S., Piccioni, E., 2007. The n-3 polyunsaturated fatty acids and the prevention of colorectal cancer: Molecular mechanisms involved, *Current Medicinal Chemistry* 14(29), 3059–3069.
- Chad, M. G., Bowden, N.B., 2016. Highly Cross-Linked Epoxy Nanofiltration Membranes for the Separation of Organic Chemicals and Fish Oil Ethyl Esters, *ACS Applied Materials & Interfaces* 8(36), 24104-24111.
- Chad, M., Gilmer, Z. Ch., Vick, A., Bowden, N.B., 2017. Separation of saturated fatty acids and fatty acid methyl esters with epoxy nanofiltration membranes», *RSC Advances* 7, 55626-55632.
- Chen, Y. Q., Edwards, I. J., Kridel, S. J., Thornburg, T., Berquin, I. M., 2007. Dietary fat Gene interaction in cancer, *Cancer Metastasis Reviews* 26, 535–551.
- Donga CH., Hea G., Li H., Zhaoa R., Han Y., Deng Y., 2012. Antifouling enhancement of poly (vinylidene fluoride) microfiltration membrane by adding Mg (OH) 2 nanoparticles, *Journal of Membrane Science* 387– 388, 40-47.
- Ghasemian S., Abedini R., 2018. Synthesis and Performance Evaluation of ELVALOY®4170 Polymeric Membrane for Separation and Concentration of Omega-3 Fatty Acids, *Research and innovation in food science and technology* 7(2), 225-240 (in Persian).
- Ghasemian S., Sahari M.A, Barzegar M., Ahmadi Gavlighi H., 2017. Omega-3 PUFA concentration by a novel PVDF nano-composite membrane filled with nano-porous silica particles, *Food Chemistry* 230, 454-462.
- Ghasemian S., Sahari M.A, Barzegar M., Ahmadi Gavlighi H., 2015. Concentration of Omega-3 polyunsaturated fatty acids by polymeric membrane, *Food Science and Technology*. 50, 2411-2418.
- Gupta, A., Bowden, N.B., 2013. Separation of Cis-Fatty Acids from Saturated and trans-Fatty Acids by Nanoporous Polydicyclopentadiene Membranes, *ACS Applied Materials & Interfaces* 5 (3), 924–933.
- Bowden, N.B., 2017. Development of the first efficient membrane separations of cis fatty acids, <https://www.aocs.org>.
- Hoseini S.N., Pirzaman A.K, Aroon M.A., 2017. Photocatalytic degradation of 2, 4-dichlorophenol by Co-doped TiO<sub>2</sub> (Co/TiO<sub>2</sub>) nanoparticles and Co/TiO<sub>2</sub> containing mixed matrix membranes, *Water Process Engineering* 17, 124-134.
- Li, M., Bradley, J.C., Badireddy, A.R., Lu H., 2017. Ultrafiltration membranes functionalized with lipophilic bismuth dimercaptopropanol nanoparticles: anti-fouling behavior and mechanisms, *Chemical engineering* 313, 293-300.
- Liu, Y., Su, Y., Zhao, X. Li. Y., Zhang, R., Jiang, Z., 2015. Improved antifouling properties of polyethersulfone membrane by blending the amphiphilic surface modifier with crosslinked hydrophobic segments, *Membrane science* 486, 195-206.
- Mulder J., 2012. Basic principles of membrane technology Springer Science & Business Media.
- Razack, R., Seidner, D. L, 2007. Nutrition in inflammatory bowel disease, *Current Opinion in Gastroenterology* 23, 400–405.
- Reisman, J., Schachter, H. M., Dales, R. E., Tran, K., Kourad, K., Barnes, D., 2006. Treating asthma with omega-3 fatty acids: Where is the evidence? A systematic review, *BMC Complementary and Alternative Medicine* 6, 26–34.



- Ross, B. M., Seguin, J., Sieswerda, L. E., 2007. Omega-3 fatty acids as treatments for mental illness: Which disorder and which fatty acid? *Lipids in Health and Disease* 6, 1–2 art. n° 21.
- Rubio-Rodríguez N., Beltrán S., Jaime I., de Diego S. M., Teresa Sanz M., Rovira Carballido J., 2010. Production of omega-3 polyunsaturated fatty acid concentrates: A review, *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 11, 1–12.
- Ruxton, C. H. S., Calder, P. C., Reed, S. C., Simpson, M. J. A., 2005. The impact of long chain n–3 polyunsaturated fatty acids on human health, *Nutrition Research Reviews* 18, 113–129.
- Saljoughi E., 2013. Manufacturing, modification and evaluating of polymeric membranes», Ferdowsi University of Mashhad, First edition, (in Persian).
- Shen L., Bian X., Lu X., Shi L., Liu Z., Chen L., Hou Z., Fan K., 2012. Preparation and characterization of ZnO/polyethersulfone (PES) hybrid membranes, *Desalination* 293, 21–29.
- Song, C., Zhao, S., 2007. Omega-3 fatty acid Eicosapentaenoic acid. A new treatment for psychiatric and neurodegenerative diseases: A review of clinical investigations, *Expert Opinion on Investigational Drugs* 16(10), 1627–1638.
- Zhao, C., Xu, X., Chen, J., Yang, F., 2014. Optimization of preparation conditions of poly (vinylidene fluoride)/graphene oxide microfiltration membranes by the Taguchi experimental design, *Desalination* 334, 1, 17-22.
- Vafae manesh A., Sadeghi M., 2009. Introduction to membrane and membrane processes, *Sepahan Publication*, First edition, (in Persian).

