

## اثرات پیش تیماری سانتریفوژ بر فرآپالایش غشایی محلول‌های قلیایی هیومیکی استخراج‌شده از زغال سنگ

احسان سرلکی<sup>۱\*</sup>، علی شریف پاقلعه<sup>۲</sup>

۱. دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، گروه مهندسی فنی کشاورزی، پردیس ابوریحان، دانشگاه تهران، تهران

۲. مربی، گروه فن‌آوری صنایع غذایی، پردیس ابوریحان، دانشگاه تهران، تهران

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۹/۲۱ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۵/۱۲/۱۹)

### چکیده

در مقایسه با هیومات‌ها، فولوات‌ها به دلیل اندازه و وزن مولکولی پایین‌شان، نقش مهم‌تری در کمک به فعالیت‌های بیولوژیکی و متابولیکی گیاهان دارند. بنابراین جداسازی فولوات‌ها از ترکیبات هیومیکی از اهمیت بالایی برخوردار است. در این مطالعه برای اولین بار، از یک سامانه فرآپالایش غشایی برای جداسازی فولوات‌های با وزن مولکولی کمتر از ۵ کیلودالتون از محلول‌های قلیایی ترکیبات هیومیکی استخراج‌شده از زغال‌سنگ استفاده شده است. برای افزایش راندمان جداسازی غشایی، ابتدا میکروذرات نامحلول هیومین از محلول‌های قلیایی هیومات/فولوات با یک دستگاه سانتریفوژ جداسازی شدند. سپس، اثرات پیش تیماری سانتریفوژ بر راندمان جداسازی سامانه غشایی ارزیابی شد. در این راستا، شار تراوه فولوات و گرفتگی غشا شامل انواع مقاومت‌های گرفتگی ( $R_T$  و  $R_f$ )، درصد گرفتگی غشا (Fouling%)، مکانیسم‌های غالب گرفتگی و شاخص بلوکه‌شدن (i) تعیین گردیدند. نتایج این مطالعه نشان داد که پیش تیماری سانتریفوژ با حذف و جداسازی میکروذرات نامحلول هیومین و کاهش میانگین اندازه ذرات خوراک به مقدار ۳۴ درصد، باعث افزایش شار تراوه فولوات به میزان ۶۵/۱۴ درصد می‌شود. همچنین گرفتگی غشا در این فرآیند به مقدار ۱۱ درصد کاهش می‌یابد. علاوه بر این، با سانتریفوژ کردن محلول قلیایی هیومیکی، مکانیسم بلوکه‌شدن میانی به جای مکانیسم تشکیل کیک در فرآیند برقرار شد. نهایتاً برای بررسی دقیق پدیده گرفتگی غشا، از میکروسکوپ الکترونی پویش‌گر (SEM) استفاده شد که نتایج بدست آمده از ریزنگاره‌های SEM، نتایج تئوری حاصل شده از مقاومت‌ها و گرفتگی غشا را تایید نمودند.

**واژه‌های کلیدی:** محلول قلیایی هیومیکی، فرآپالایش غشایی، سانتریفوژ، میکروذرات هیومین، گرفتگی.

### مقدمه

به‌طور تجاری با روش استخراج قلیایی از منابعی چون پیت، زغال‌های قهوه‌ای و زغال‌های رده پایین و کمپوست تولید می‌شوند. اجزای مواد هیومیکی حاصل از استخراج قلیایی زغال‌سنگ، شامل هیومات‌ها، فولوات‌ها و هیومین‌ها با توجه به نوع ماده استخراج کننده هستند. از بین آن‌ها، هیومین‌ها به دلیل طبیعت آلیفاتیک ناشی از اسیدهای چرب، لیپیدها و ناخالصی‌های سیلیکات به صورت میکروذرات جامد، نامحلول در فرآیند باقی می‌مانند و هیومات‌ها و فولوات‌ها به صورت محلول در یک محیط قلیا تشکیل می‌شوند. به‌طور متوسط وزن مولکولی محلول‌های قلیایی هیومیکی حاصل شده از استخراج قلیایی از زغال‌سنگ‌ها در حدود ۱۰۰ دالتون تا ۱۰۰ هزار دالتون هستند (Melo et al., 2015). براساس گزارشات آمده در مقالات، ترکیبات ارگانیک هیومیکی با وزن مولکولی کمتر از ۵ کیلودالتون به‌عنوان فولوات و ترکیبات با وزن مولکولی بیش‌تر از ۵ کیلودالتون به‌عنوان هیومات شناخته می‌شوند (Melo et al., 2015). فولوات‌ها یکی از اجزای محلول‌های قلیایی هیومیکی

امروزه، محلول‌های قلیایی هیومیکی با استفاده از فرآیندهای استخراج قلیایی از منابع مختلفی مانند زغال‌سنگ، لیگنیت، پیت و کمپوست استخراج می‌شوند. در طی فرآیند استخراج قلیایی، ترکیباتی مانند کربوهیدرات‌ها، پروتئین‌ها، پلی‌ساکاریدها، هیدروکربن‌ها، اسیدهای آروماتیک، اسیدهای آلیفاتیک، اسیدهای آمینه، لیپیدها، اسیدهای چرب و ناخالصی‌های سیلیکات حاوی گروه‌های عاملی غنی از اکسیژن مانند کربوکسیلیک، فنولیک، الکی، کوئینون‌ها و آلکین در حلقه‌های آروماتیک و زنجیره‌های جانبی آلیفاتیک تشکیل می‌شوند (Li et al., 2014). مواد ارگانیک هیومیکی بوجود آمده از استخراج قلیایی می‌توانند به‌عنوان محرک‌های زیستی هیومیکی به‌صورت مایع در صنعت کشاورزی مورد استفاده قرار بگیرند (Melo et al., 2015). بیومحرک‌های ارگانیک هیومیکی

\* نویسنده مسئول : e.sarlaki685@ut.ac.ir

غشایی<sup>۳</sup>، سرعت جریان عرضی و دمای خوراک، عواملی نظیر خصوصیات خوراک مانند pH، اندازه ذرات، غلظت و بار الکتریکی ذرات موجود در خوراک و همچنین خصوصیات غشا (آبدوستی و آبگریزی، بار الکتریکی و اندازه حفرات غشا) می‌تواند در عملکرد فرآیند جداسازی و به‌طبع آن در گرفتگی غشا نقش مهمی داشته باشند (Said *et al.*, 2014). در مطالعات گزارش شده است که حضور ذرات ریز در خوراک به‌عنوان مواد غیر طبیعی<sup>۴</sup> و یا مواد رسوبی<sup>۵</sup>، می‌توانند شار تراوه را در طی میکروپالایش جریان عرضی محلول‌های پروتئینی کاهش دهند (Rai *et al.*, 2007). میکروذرات موجود در محلول می‌توانند موجب گرفتگی غشا با انسداد حفرات و یا تشکیل لایه کیک/ژل روی سطح غشا شوند. اثر غلظت خوراک برای محلول‌های دارای ذرات ریز گزارش شده است که به اندازه میکروذرات معلق در خوراک بستگی دارند (Harit *et al.*, 2000). گزارش شده است که افزایش متوسط اندازه ذرات از محلول‌های استخراج‌شده از سبوس سویا<sup>۶</sup> منجر به افزایش شار تراوه (Noordman *et al.*, 2003) و همچنین افزایش غلظت ذرات در سوسپانسیون‌های دارای ذرات ریز باعث کاهش شار تراوه می‌شود (Vladislavjevic *et al.*, 2003; Vyas *et al.*, 2000). در مطالعاتی از پیش‌تیماری‌هایی مانند پیش‌فیلتراسیون و سانتریفوژ کردن برای به‌حداقل رساندن گرفتگی و مقاومت‌های غشایی با کاهش غلظت جامدات معلق در محلول آبجو استفاده شده است (Fillaudeau & Carrere, 2002). در مطالعه دیگری، برای بدست‌آوردن عملکرد بالاتر در فراپالایش غشایی، پیش‌تیماری‌های مختلفی مانند سانتریفوژ کردن، فلوکولاسیون (لخته‌زایی) توسط ژلاتین و یا بنتونیت‌ها و پیش‌تیمارهای آنزیمی برای به‌حداقل رساندن گرفتگی و افزایش شار تراوه انجام شد (Rai *et al.*, 2007). نتایج آن‌ها نشان دادند که پیش‌تیماری همزمان آنزیمی و سانتریفوژ با کاهش دادن مقاومت لایه کیک باعث افزایش شار تراوه می‌شوند. نتایج دیگر مطالعات همچنین نشان داده‌اند که روش‌های پیش‌تیماری می‌توانند باعث کاهش ویسکوزیته محلول شوند که در نهایت باعث افزایش شار تراوه می‌شود (Arkel *et al.*, 2013). در مطالعه دیگری، محققان در سال ۲۰۱۶ بیان کردند که سانتریفوژ کردن آب انار در شرایط ۲۰۰۰ rpm، عملکرد مثبتی در فرآیند غشایی آب انار در مقایسه با آب چغندر قند قرمز در جهت شفاف‌سازی دارد

هستند که کاربردهای متفاوتی نسبت به هیومات‌ها دارند. بر اساس تحقیقات مطالعات گذشته، فولوات‌ها با وزن مولکولی پایین ۳۵۰۰ دالتون می‌توانند انتقال فلزات فعال‌کننده‌ی اکسیداسیون احیا<sup>۱</sup> را تحریک ببخشند و یا آلودگی‌های به‌دام افتاده در ریزمنافذ خاک را پالایش کنند (Yang & Jiang, 2016). همچنین آن‌ها به‌عنوان جاذب فلزات سنگین، بهبود دهنده تعادل‌های الکتروشیمیایی اکسیداسیون و تجزیه در سامانه‌های ارگانیک و به‌عنوان هورمون‌های زیستی محرک برای تولید ROSها<sup>۲</sup> و فعال‌سازی آنزیم‌های اولیه در ریشه و ساقه گیاهان در کشاورزی استفاده می‌شوند (Garcia *et al.*, 2016). نقش مواد ارگانیک هیومیکی با وزن مولکولی پایین بر فعالیت‌های شبه‌هورمونی در فرآیندهای شیمیایی خاک‌ها از طریق ایجاد کامپلکس با فلزات در محلول و واکنش‌های تبادل لیگاند در سطح خاک تشریح شده است (Nardi *et al.*, 2003). آن‌ها ادعا نمودند که اجزاء هیومیکی با اندازه کوچک، فرآیندهای بیوشیمیایی مختلفی مانند بهره‌وری نیترات، فعالیت آنزیم‌های ATPase و فعالیت‌های شبه‌هورمونی را در خاک و گیاهان تحریک می‌بخشند. اخیراً گزارش شده است که فولویک اسید را می‌توان از فولوات‌ها با استفاده از واکنش‌های استرفیکاسیون استخراج و جداسازی نمود (Uysal *et al.*, 2013; Sonmez, 2011). گذشته از کاربردهای کشاورزی، فولویک اسید توانایی بسیار زیادی در درمان بیماری‌هایی که از آسیب رادیکال‌های آزاد اکسیژنه مانند آرتروز (arthritis)، سرطان (cancer)، زخم معده (ulcers) و روماتیسم (rheumatism) به وجود می‌آیند، دارند. بنابراین زمانی که فولوات‌ها و در نتیجه فولویک اسید در مقیاس‌های بالا تولید می‌شوند، خیلی مهم است که به‌طور موثر جداسازی و پالایش شوند (Uysal *et al.*, 2013).

امروزه از فرآیندهای غشایی بدلیل بازده انرژی و انتخاب‌پذیری بسیار بالا برای جداسازی، تغلیظ، پالایش و شفاف‌سازی مواد در صنایع مختلف استفاده می‌شود (Cassano *et al.*, 2010). مهم‌ترین محدودیتی که در فرآیندهای غشایی وجود دارد، پدیده گرفتگی غشا در اثر مسدود شدن حفرات غشا ناشی از نفوذ ذرات ریز به‌داخل آن‌ها و یا قطبش غلظتی است که مانع از صنعتی‌شدن این فرآیندها می‌شود (Mirsaeedghazi *et al.*, 2010; Nourbakhsh *et al.*, 2014; Pagliero *et al.*, 2011). علاوه بر پارامترهای عملیاتی مانند اختلاف فشار

3. transmembrane pressure  
4. denaturation  
5. precipitation  
6. aqueous soy extract

1 Redox-active  
2 Reactive Oxygen Specie

(IHSS<sup>۱</sup>)، با استفاده از سدیم هیدروکسید ۰/۵ مولار (NaOH 0.5 M) با نسبت ۱:۱۰ (آب:زغال سنگ) در یک راکتور آزمایشگاهی (ساخته شده و موجود در گروه فنی کشاورزی، پردیس ابوریحان دانشگاه تهران) (شکل ۱) با ظرفیت ۱۱ لیتر به مدت ۴ ساعت در دمای ۹۰ درجه سلسیوس انجام شد. سپس میکروذرات نامحلول هیومین در فرآیند استخراج قلیایی، با استفاده از یک دستگاه سانتریفوژ (شکل ۱) مدل SPINTRON GT-15FR، ساخت استرالیا، در شرایط سرعت دورانی ۳۲۰۰ دور بر دقیقه، مدت زمان ۱۵ دقیقه و در دمای ۲۷ درجه سلسیوس از محلول قلیایی هیومیکی حاوی هیومات و فولوات در ظروف پلاستیکی برای فرآیند فرآپالایش غشایی نگهداری شدند.



شکل ۱. دستگاه‌های راکتور آزمایشگاهی (سمت چپ) و سانتریفوژ استفاده شده در این مطالعه (سمت راست)

### سامانه فرآپالایش غشایی

در این مطالعه از یک سامانه‌ی غشایی جریان عرضی (طراحی و ساخته شده در گروه فنی کشاورزی، پردیس ابوریحان دانشگاه تهران)، با ماژول صفحه‌ای تخت در حالت ناپیوسته<sup>۲</sup> در مقیاس آزمایشگاهی استفاده شد (شکل ۲). یک غشای تخت آب دوست پلی سولفون (PSF) ساخت مرکز فن آوری غشا دانشگاه صنعتی شریف با اندازه منافذ ۵ کیلودالتون و مساحت موثر پالایش ۰/۰۰۷۸ مترمربع در این سامانه استفاده شد که مشخصات اصلی آن در جدول ۱ آورده شده است. فشار در نواحی جریان خوراک (feed flow) و جریان ناتراوه (retentate flow) با استفاده از فشارسنج (Wika, model 2 13.53.06 3, Klingenberg, Germany) اندازه گیری شدند. یک کولپلینگ بین ترانسسمیتر (Wika, type ECO-1, Klingenberg, Germany) و اینورتر (LS, Model sv015ic5-1f, Cheongju, South Korea)

(Yousefnezhad *et al.*, 2016). در مطالعه دیگری، از پیش تیماری سانتریفوژ قبل از فرآپالایش همی سلولز استفاده شد. آن‌ها با استفاده از فرآیند استخراج قلیایی همی سلولز را از سبوس گندم جداسازی نمودند. سپس برای افزایش شار جداسازی همی سلولز، محلول قلیایی استخراج شده از سبوس گندم که غنی از سلولز جامد بودند، توسط سانتریفوژ پیش تیماری شدند. نتایج آن‌ها نشان داد که سانتریفوژ کردن در شتاب سانتریفوژی ۳۰۰۰۰ g، کدورت و ویسکوزیته محلول را کاهش می دهند اما تاثیر معنی داری در بهبود شار تراوه در فرآیند فرآپالایش نداشته است (Thuvander *et al.*, 2014). برای دستیابی به شار تراوه و کیفیت بالاتر محصول و همچنین کاهش گرفتگی غشا در فرآیندهای جداسازی غشایی لازم است که قبل از فرآیند، میکروذرات موجود در محلول و ترکیبات مسبب گرفتگی، از محلول جداسازی و حذف شوند (Sripui *et al.*, 2011). بنابراین در این مطالعه پس از استخراج مواد ارگانیک هیومیکی از زغال سنگ با استفاده از روش استخراج قلیایی، میکروذرات نامحلول هیومینی موجود در محلول توسط یک دستگاه سانتریفوژ جداسازی شدند و به عنوان ترکیبات سانتریفوژ شده، نهایتاً عملکرد پیش تیماری سانتریفوژ در مقایسه با نمونه بدون سانتریفوژ، بر راندمان جداسازی غشایی، شار تراوه و مسائل مربوط به گرفتگی غشا و مکانیسم‌های آن، مورد بررسی قرار گرفتند.

### مواد و روش‌ها

#### مواد

از مواد شیمیایی مانند سدیم هیدروکسید (NaOH) به عنوان معرف استخراج کننده قلیایی با درجه آزمایشگاهی (purity 98% by titration, Merck Company, Germany) استفاده شد. نمونه‌های زغال سنگ از معادن زغال سنگ زرنند کرمان انتخاب و تهیه شدند. ذرات زغال سنگ ابتدا در جو هوای طبیعی خشک و سپس توسط دستگاه خردکن به اندازه‌های تا سطح میکرون خردایش شدند.

#### استخراج و تهیه محلول‌های قلیایی هیومیکی

در این مطالعه، منبع اولیه مورد استفاده برای استخراج مواد هیومیکی، از زغال سنگ‌های رده پایین معادن انتخاب شد. برای افزایش راندمان استخراج مواد هیومیکی، زغال سنگ‌ها به ذراتی تا سطح میکرون خردایش شدند. فرآیند استخراج مواد هیومیکی از زغال سنگ، مطابق روش انجمن بین‌المللی مواد هیومیکی

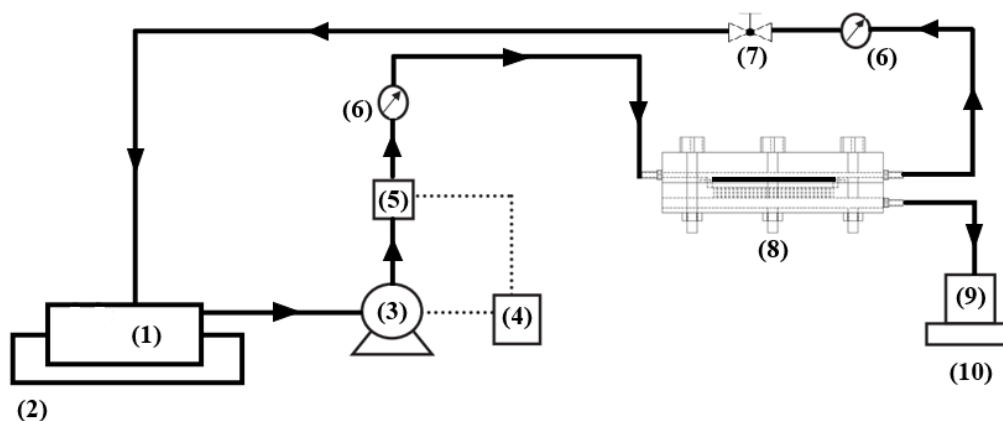
1. International Humic Substances Society  
2. batch mode

تابعی از زمان اندازه‌گیری شدند و محلول ناتراوه با وزن مولکولی بالاتر از ۵ کیلودالتون به‌عنوان هیومات نیز به مخزن تغذیه برگشته تا دوباره همان مسیر را طی کند. در مسیر ناتراوه، یک شیر تنظیم جریان برای تنظیم سرعت جریان حجمی خوراک قرار داشت.

برای ثابت نگه‌داشتن فشار در طی فرآیند، ایجاد شد. از یک پمپ تیغهای (PROCON, Series 2, Milano, Italy) کوپل‌شده به یک الکتروموتور (71-45, 1390RPM, 0.37kW, Motogen, Iran) برای انتقال خوراک به ماژول نگهدارنده‌ی غشا استفاده شد. دمای خوراک با استفاده از هیتر حرارتی و یک حمام آب کنترل شد. ترکیبات فولوات با وزن مولکولی پایین‌تر از ۵ کیلودالتون که از غشا عبور کرده‌اند به مخزن تراوه رفته و وزن آن‌ها به‌عنوان

جدول ۱. مشخصات غشای پلیمری استفاده شده در این مطالعه

نام	جنس	غشا				گستره عملیاتی پیشنهاد شده		
		اندازه منفذ (kDa)	ضخامت (μm)	زاویه تماس (°)	pH	فشار (bar)	دما (°C)	
PSF	پلی‌سولفون	۵	۱۶۰	۷۶	۱-۱۳	۱-۱۰	۰-۷۵	



شکل ۲. شماتیک سامانه فرایالایش غشایی: مخزن خوراک (۱)، حمام آب (۲)، الکتروپمپ تیغهای (۳)، اینورتر (۴)، ترانس‌میتر (۵)، فشارسنج (۶)، شیر کنترل جریان (۷)، ماژول صفحه‌ای و غشا (۸)، مخزن تراوه (۹)، ترازوی دیجیتال (۱۰).

### بخش نظری

#### شار تراوه

شار تراوه ( $J_p, \frac{kg}{m^2 \times s}$ ) میزان تراوه‌ی حاصل فولوات از واحد سطح غشا در واحد زمان است و از رابطه‌ی زیر محاسبه شد (Nourbakhsh et al, 2014; Said et al, 2014).

$$J_p = \frac{\Delta m}{A \times t} \quad \text{(رابطه ۱)}$$

که در آن  $\Delta m$  مقدار وزن تراوه‌ی حاصل (kg) در زمان  $t$  (s) در سطح  $A$  غشا ( $m^2$ ) است.

#### مقاومت‌های گرفتگی غشا

مقاومت گرفتگی کل ( $R_T, m^{-1}$ )، مجموع مقاومت‌های گرفتگی ( $R_f, m^{-1}$ ) و مقاومت داخلی غشا ( $R_m, m^{-1}$ ) است که در سامانه فرایالایش غشایی با فرض ناچیز بودن فشار اسمزی این چنین بیان می‌شوند: (Nourbakhsh et al, 2014; Said et al, 2014).

$$R_T = R_m + R_f \quad \text{(رابطه ۲)}$$

$$R_m = \frac{\Delta P_T}{\mu_w J_{wi}} \quad \text{(رابطه ۳)}$$

$$R_f = \frac{\Delta P_T}{\mu_w J_{wf}} - R_m \quad \text{(رابطه ۴)}$$

که در این معادلات  $\mu_w$  ویسکوزیته آب مقطر در فرآیند ( $Pa \cdot s$ )،  $J_{wi}$  شار آب مقطر در غشای تازه ( $\frac{m^3}{m^2 \times s}$ )،  $J_{wf}$  شار آب مقطر در غشای فرآیندشده ( $\frac{m^3}{m^2 \times s}$ ) و  $\Delta P_T$  فشار انتقال غشایی (Pa) در فرایالایش جریان عرضی می‌باشد که با استفاده از رابطه ۵ بدست می‌آید: (Nourbakhsh et al, 2014; Said et al, 2014).

$$\Delta P_T = \frac{P_b + P_a}{2} - P_p \quad \text{(رابطه ۵)}$$

که در آن  $P_a$  و  $P_b$  به ترتیب فشارهای محلول ورودی و خروجی از غشا و  $P_p$  فشار تراوه است.

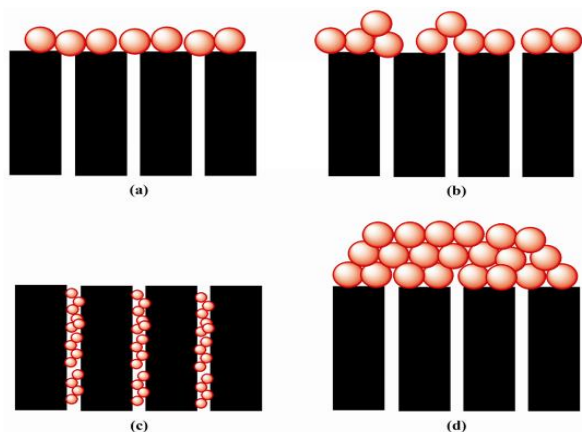
#### درصد گرفتگی غشا

درصد گرفتگی غشا در هر آزمون نیز از رابطه‌ی ۶ بدست آمد که  $J_{wi}$  و  $J_{wf}$  به ترتیب شار آب مقطر در غشای تازه و شار آب مقطر

در شکل ۳، انواع مکانیسم گرفتگی به صورت شماتیک آورده شده است (Ng et al, 2014).

#### آنالیز توزیع اندازه ذرات

توزیع اندازه ذرات<sup>۲</sup> (PSD) از محلول‌های قلیایی هیومیکی قبل و بعد از سانتریفوژ با استفاده از یک دستگاه آنالیز توزیع اندازه ذرات (model Hydro 2000 S, Malvern, Worcestershire, England) انجام و اندازه‌گیری شد و نتایج آن با استفاده از نرم‌افزار Mastersizer 2000 software (Malvern) پردازش شدند.



شکل ۳. شماتیک انواع مکانیسم‌های گرفتگی (a): بلوکه شدن کامل منافذ، (b): بلوکه شدن میانی، (c): بلوکه شدن استاندارد، (d): تشکیل لایه کیک روی سطح غشا (Ng et al, 2014).

#### میکروسکوپ اسکن الکترونی پویشگر

به منظور بررسی لایه کیک تشکیل شده روی سطح غشا و گرفتگی منافذ داخلی غشا تحت تاثیر پیش تیماری سانتریفوژ از نمای سطحی و مقطعی غشاها قبل و بعد از فرآیند، عکس برداری شد. قبل از عکس برداری از غشاها، زیر لایه پلی استر از لایه غشا جدا شد و سپس غشاها به منظور بررسی نمای مقطعی در ازت مایع غوطه‌ور شدند. عکس‌ها توسط میکروسکوپ اسکن الکترونی پویشگر SEM مدل EM3200 ساخت شرکت KYKY از کشور چین گرفته شد. غشاها قبل از عکس برداری به روش P.V.D یا ترسیب بخار فیزیکی<sup>۳</sup>، پلاتنشانی شد. در این نوع لایه‌نشانی‌ها مولکول‌های گاز آرگون سطح طلا را بمباران می‌کنند و مخلوطی از مولکول‌های گاز و یون‌های طلا پلاسمایی با بار مثبت را تشکیل می‌دهند که روی نمونه دارای بار منفی به صورت فیزیکی می‌نشینند (باند شیمیایی ایجاد نمی‌شود). لایه نشانداده شده آنقدر نازک است که تاثیری بروی ریزساختار ندارد. حداکثر شتاب ولتاژدهنده

در غشای فرآیند شده هستند (Nourbakhsh et al, 2014).

$$\text{Fouling}(\%) = \left(1 - \frac{J_{wf}}{J_{wi}}\right) \times 100 \quad (\text{رابطه ۶})$$

#### مکانیسم غالب گرفتگی

هرمیا در سال ۱۹۸۲ قانونی را ابداع نمود که با استفاده از آن می‌توان از روی منحنی تغییرات حجم تراوه (v) نسبت به زمان فرآیند (t) به مکانیسم غالب گرفتگی در کل فرآیند پی برد (Hermia, 1982). با رسم منحنی‌هایی (موارد الف تا ج) که در زیر عنوان شده‌اند و سپس به هر نمودار، برازش خطی  $R^2$  را اعمال کرده<sup>۱</sup> و با توجه به بالاترین مقدار  $R^2$  که از هر نمودار حاصل می‌شود، می‌توان به مکانیسم غالب گرفتگی در کل فرآیند پی برد، بدین صورت که:

(الف) در صورتی که منحنی  $t/v$  نسبت به v خطی‌تر باشد، مکانیسم تشکیل کیک، مکانیسم غالب است.

(ب) در صورتی که منحنی  $t/v^2$  نسبت به t خطی‌تر باشد، مکانیسم بلوکه شدن استاندارد، غالب است.

(ج) و بلوکه شدن میانی مکانیسم غالب است اگر منحنی  $\ln(t)$  نسبت به v خطی‌تر باشد.

سه قانون بالا مکانیسم‌های غالب گرفتگی را در کل فرآوری نشان می‌دهند.

#### شاخص بلوکه شدن

در هر فرآیند تمامی مکانیسم‌ها می‌توانند تاثیرگذار باشند و بسته به شرایط، در هر زمان یک مکانیسم، مکانیسم غالب است. برای اینکه بدانیم در هر زمان کدام مکانیسم غالب است، هرمیا رابطه‌ای را به شکل زیر ارائه نموده است: (Hermia, 1982; Said et al, 2014).

$$\frac{d^2t}{dv^2} = k \left(\frac{dt}{dv}\right)^i \quad (\text{رابطه ۷})$$

در رابطه بالا k ضریب گرفتگی و i شاخص بلوکه شدن است. مقدار i نشان‌دهنده مکانیسم گرفتگی در هر زمان از کل فرآیند است؛ بدین صورت که:

(الف) اگر  $i=0$  باشد مکانیسم غالب، تشکیل کیک است.

(ب) اگر  $i=1$  باشد مکانیسم غالب، بلوکه شدن میانی است.

(ج) در صورتی که  $i=1.5$  باشد، بلوکه شدن استاندارد

مکانیسم غالب است.

(د) زمانیکه  $i=2$  باشد، مکانیسم غالب بلوکه شدن کامل

است.

2. Particle Size Distribution  
3. Physical Vapor Deposition

1. R2 to fit each chart with linear Trendline

میکروذرات نامحلول هیومینی و هیومات-فولوات‌های محلول بودند، دارای دو پیک (شکل ۴-الف) و توزیع اندازه ذرات بین  $d(0.5) = 0.1$  تا  $0.46$  میکرون با اندازه متوسط ذرات  $d(0.5) = 0.1$  میکرون بودند. بعد از سانتریفوژ کردن محلول‌های قلیایی هیومیکی به منظور جداسازی میکروذرات نامحلول هیومینی، همان‌طور که از شکل ۴-ب مشاهده می‌شود یکی از پیک‌ها حذف شده و توزیع اندازه ذرات بین  $0.37$  تا  $1.10$  با اندازه ذرات متوسط  $0.66$  میکرون بدست آمد که نشان می‌دهد که پیش‌تیماری سانتریفوژ به میزان ۳۴ درصد، توزیع اندازه ذرات موجود در محلول را کاهش داده است.

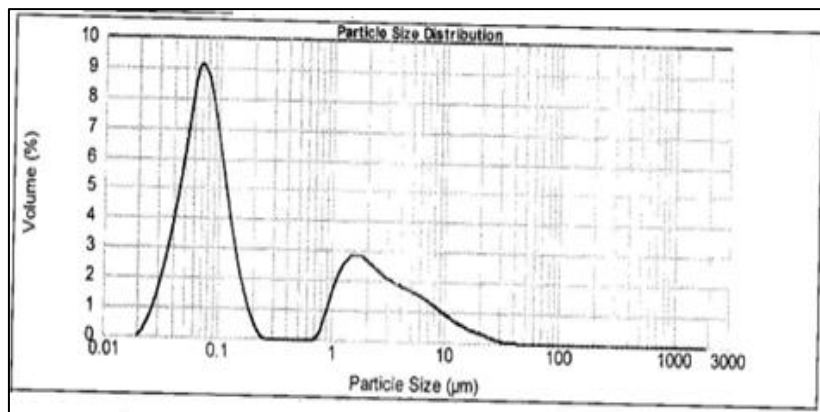
الکترون  $30\text{KV}$  است. پلاننشانی نمونه‌ها توسط دستگاه روکش‌دهنده‌ی سریع<sup>۱</sup>، ساخت شرکت KYKY، از کشور چین مدل SBC12 انجام شد.

## نتایج و بحث

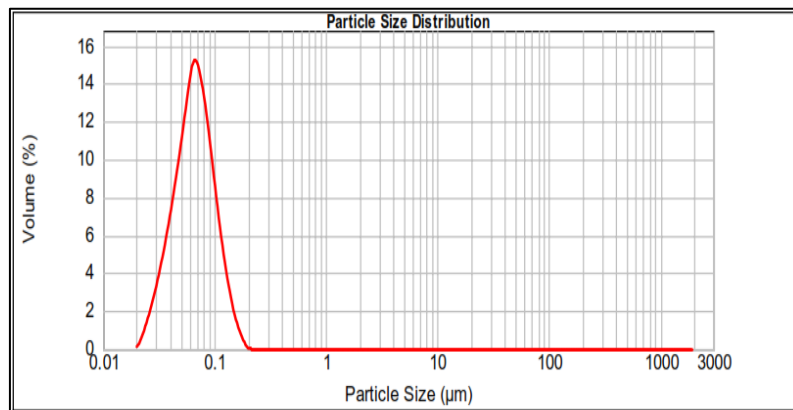
### آنالیز توزیع اندازه ذرات

اثر پیش‌تیماری سانتریفوژ بر توزیع اندازه ذرات محلول‌های قلیایی هیومیکی، در شکل ۴ آورده شده‌اند. محلول‌های قلیایی هیومیکی بعد از استخراج قلیایی از زغال‌سنگ که حاوی

#### 1. Sputter Coater



(الف)



(ب)

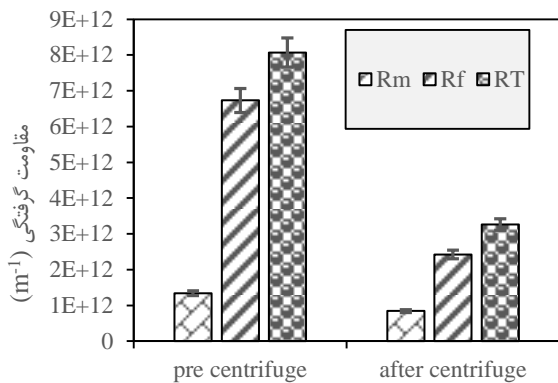
شکل ۴. اثر سانتریفوژ بر توزیع اندازه ذرات محلول‌های قلیایی هیومیکی: قبل از سانتریفوژ کردن (الف)، بعد از سانتریفوژ کردن (ب)

که از شکل ۵ پیداست افت شار در نمونه‌ی سانتریفوژ نشده نسبت به نمونه‌ی سانتریفوژ شده بیش‌تر است. این ممکن است ناشی از افزایش گرفتگی در نمونه‌ی سانتریفوژ نشده در اثر افزایش تشکیل لایه کیک روی سطح غشا و یا ممکن است در اثر بالابودن ویسکوزیته محلول‌های قلیایی هیومیکی سانتریفوژ نشده باشد (Thuvander et al., 2014). البته فرضیه ویسکوزیته محلول و اثر سانتریفوژ بر آن نیاز است که آزمون

### اثر پیش‌تیماری سانتریفوژ بر شار تراوه

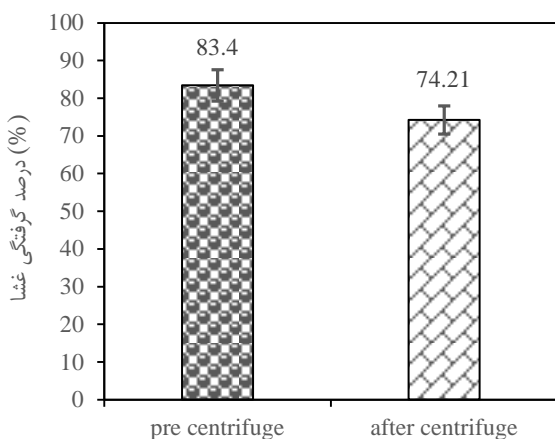
برای در نظر گرفتن اثرات پیش‌تیماری سانتریفوژ بر شار تراوه‌ی فولوات، محلول قلیایی هیومیکی در شرایط اختلاف فشار غشایی ثابت ۳ بار، در سرعت جریان حجمی خوراک  $3.5\text{ ml/s}$ ،  $\text{pH}=12$  و در دمای ۲۷ درجه سلسیوس مورد آزمون فرآپالایش غشایی قرار گرفت.

در شکل ۵ نمودار شار تراوه‌ی فولوات به‌عنوان تابعی از زمان تحت تاثیر پیش‌فرآیند سانتریفوژ آورده شده است. همان‌گونه



شکل ۶. اثر پیش تیماری سانتریفوژ بر انواع مقاومت‌های گرفتگی

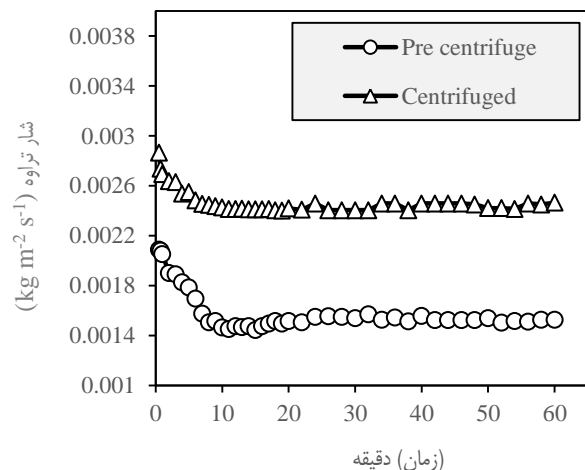
در شکل ۷ نیز اثر پیش تیماری سانتریفوژ بر درصد گرفتگی غشا آورده شده است. همان‌طور که از شکل پیداست با سانتریفوژ کردن محلول‌های قلیایی هیومیکی و حذف میکروذرات نامحلول هیومینی از آن‌ها، میزان گرفتگی غشا به مقدار ۱۱/۰۱ درصد کاهش پیدا کرده است. در نتیجه می‌توان اذعان نمود که پیش تیماری سانتریفوژ عملکرد نسبتاً مثبتی در بهبود گرفتگی غشا ایفا کرده است.



شکل ۷. اثر پیش تیماری سانتریفوژ بر گرفتگی غشا بررسی مکانیسم‌های غالب گرفتگی

اثرات پیش تیماری سانتریفوژ بر رابطه بین زمان و حجم تراوه در جدول ۲ آورده شده است. با توجه به داده‌های بدست‌آمده، بررسی مکانیسم‌های غالب گرفتگی تحت تاثیر پیش تیماری سانتریفوژ نشان دادند که مکانیسم غالب گرفتگی در فرآپالایش غشایی محلول‌های قلیایی هیومیکی، مکانیسم تشکیل کیک در نمونه‌های سانتریفوژ نشده هستند زیرا بیشترین مقدار  $R^2$  در نمودارهای  $t/V$  نسبت به  $v$  با مقدار  $R^2$  برابر با ۰/۹۲ حاصل شد. مکانیسم‌های بلوک‌شدن میانی و استاندارد، برآش خطی مناسبی با نمودارهای متناظرشان نداشتند و می‌توان بیان کرد که مکانیسم تشکیل کیک، مکانیسم اصلی گرفتگی در نمونه‌های سانتریفوژ نشده هستند. این مسئله که مکانیسمی بجز تشکیل

شوند. همچنین شار پایا برای نمونه‌ی سانتریفوژ شده کمی زودتر از نمونه‌ی سانتریفوژ نشده بوجود می‌آید که شاید بتوان دلیل آن را حذف میکروذرات نامحلول هیومینی از نمونه‌ی سانتریفوژ شده دانست. بهر حال افزایش ۶۴/۱۵ درصدی در شار تراوه فولوات در اثر پیش تیماری سانتریفوژ بوجود آمده است (شکل ۵).



شکل ۵. اثر پیش تیماری سانتریفوژ بر شار تراوه محلول‌های قلیایی هیومیکی (TMP=1 bar, feed flow rate= 35 ml/s, pH= 12 and T=27°C)

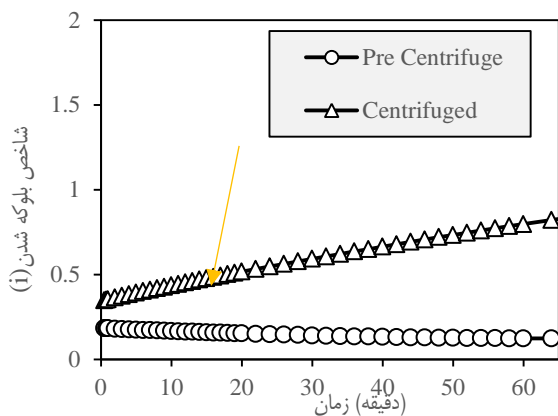
اثر پیش تیماری سانتریفوژ بر انواع مقاومت‌ها و گرفتگی غشا عملکرد مثبت زمانی برای فرآیندهای جداسازی غشایی معنی پیدا می‌کند که علاوه بر افزایش راندمان جداسازی و شار تراوه، گرفتگی غشا نیز کاهش پیدا کند. لذا بدین منظور مقاومت‌های کل ( $R_T$ ) و گرفتگی غشا ( $R_f$ ) در اثر پیش تیماری سانتریفوژ ارزیابی شدند. نتایج مقاومت‌های گرفتگی در شکل ۶ نمایش داده شده‌اند. از شکل ۶ به خوبی می‌توان دریافت که مقاومت‌های کل و گرفتگی در اثر پیش تیماری سانتریفوژ کاهش پیدا کرده‌اند؛ به طوری که میزان مقاومت کل ( $R_T$ ) ۵۹/۵۸ و مقاومت گرفتگی ( $R_f$ ) ۶۴/۰۳ درصد کاهش یافته‌اند. این می‌تواند ناشی از کاهش قطبش غلظتی در اثر کاهش ضخامت لایه کیک روی سطح غشا در اثر حذف میکروذرات نامحلول هیومینی از محلول قلیایی با سانتریفوژ باشد.

گرفتگی ایفا می‌کنند. بعد از آن مکانیسم تشکیل کیک با برازش خطی  $R^2=0/۸۹$  مکانیسم گرفتگی است که در فرآپالایش مواد هیومیکی سانتریفوژ شده نقش دارد.

یک در فرآپالایش محلول‌های قلیایی هیومیکی سانتریفوژ نشده نقشی ندارند، در شکل ۸ ثابت شده است. اما با سانتریفوژ کردن نمونه و حذف میکروذرات نامحلول هیومینی از خوراک، مکانیسم بلوکه شدن میانی با بهترین برازش خطی  $R^2$  با نمودار  $\ln(t)$  نسبت به  $V$  با مقدار  $0/۹۱$  مکانیسم اصلی و غالب را در

جدول ۲. اثرات پیش تیماری سانتریفوژ بر رابطه بین زمان (t) و حجم تراوه (v)

مقادیر $R^2$ برازش خطی شده به هر نمودار			
t/V vs. t	$\ln(t)$ vs. V	t/V vs. V	نمونه
(بلوکه شدن استاندارد)	(بلوکه شدن میانی)	(تشکیل لایه کیک)	
۰/۴۵	۰/۴۸	۰/۹۲	قبل از سانتریفوژ
۰/۴۶	۰/۹۱	۰/۸۹	بعد از سانتریفوژ



شکل ۸. اثر پیش تیماری سانتریفوژ بر شاخص بلوکه شدن (i)

#### اثر پیش تیماری سانتریفوژ بر ریزساختار غشا

ریزساختار نماهای سطحی و مقاطع عرضی از غشای پلی‌سولفون تازه (به ترتیب شکل‌های a و c) و غشای پلی‌سولفون فرآیند شده (به ترتیب شکل‌های b و d) در شکل ۹ آورده شده‌اند. شکل ۹ (a) ریزساختار غشای تازه‌ی پلی‌سولفون از نمای سطحی را نشان می‌دهد که هیچ‌گونه گرفتگی و لایه کیک بروی آن مشاهده نمی‌شود. در شکل ۹ (b) غشای فرآیند شده‌ی پلی‌سولفون از همان نمای سطحی را نشان می‌دهد که بر روی آن لایه‌های کیک در اثر گرفتگی بوجود آمده‌اند که ممکن است ترکیبات لایه کیک ایجاد شده روی سطح غشا، موادی با وزن مولکولی بالا باشند (Li et al, 2014). شکل ۹ (c) مقطع عرضی غشای تازه پلی‌سولفون را نشان می‌دهد که از ۲ لایه چگال (dense layer) بالایی و لایه متخلخل (porous layer) پایینی با منافذ کاملاً باز

#### بررسی زمان وقوع هریک از مکانیسم‌های گرفتگی

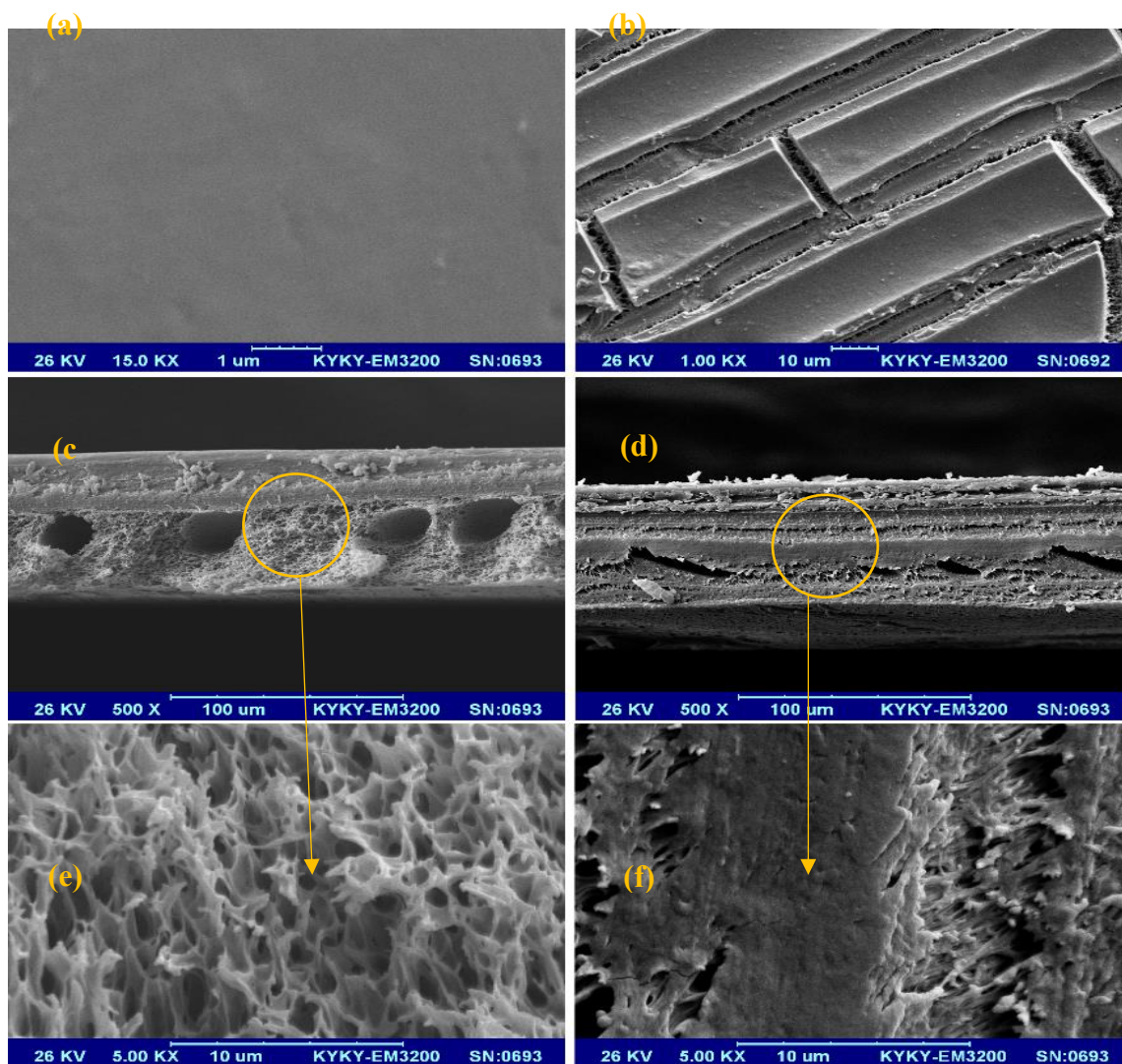
شاخص بلوکه شدن در یک فرآیند غشایی، مکانیسم‌های گرفتگی غشا را از ابتدای فرآیند تا انتهای آن در هر لحظه نشان می‌دهد. شکل ۸ نمودار اثرات پیش تیماری سانتریفوژ را بر شاخص بلوکه شدن نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۸ در تمامی لحظات فرآپالایش نمونه‌های سانتریفوژ نشده از ابتدای فرآیند، مکانیسم تشکیل کیک با شاخص بلوکه شدن (i) کمتر از  $0/۲$  تا پایان فرآیند نقش اصلی گرفتگی را ایفا می‌کنند. این می‌تواند به دلیل این باشد که تشکیل سریع لایه کیک حاوی میکروذرات نامحلول هیومینی بروی سطح غشا در لحظات اولیه فرآیند ایجاد می‌شود که این لایه کیک با ادامه‌ی فرآیند به ضخامتش افزوده شده و مکانیسم غالب‌تری از تشکیل کیک را تا پایان فرآیند ایجاد کرده‌اند. اما برای زمانی که نمونه‌ی محلول قلیایی هیومیکی سانتریفوژ می‌شود و میکروذرات نامحلول هیومینی از درون محلول حذف می‌گردند، شرایط متفاوتی را در مکانیسم‌های گرفتگی بوجود می‌آورند. همان‌طور که از شکل ۸ پیداست در لحظات اولیه فرآیند، مکانیسم تشکیل کیک برای نمونه‌ی سانتریفوژ شده ایجاد می‌شود. اما با ادامه فرآیند و با گذشت زمان فرآیند، مکانیسم میانی با  $i=1$  در فرآیند جای مکانیسم تشکیل کیک اولیه را می‌گیرند. این نیز می‌تواند در اثر کاهش میکروذرات نامحلول هیومینی موجود در محلول ناشی از سانتریفوژ شدن آن‌ها باشد.



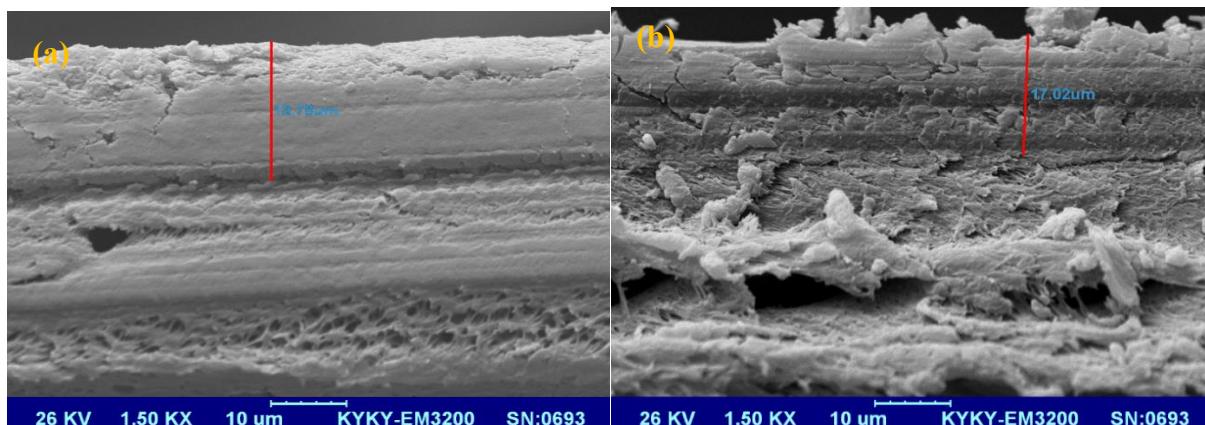
غشاهای فرآیندشده مربوط به نمونه‌های سانتریفوژشده و سانتریفوژنشده با بزرگنمایی ۱۵۰۰ برابر می‌توان دریافت که مقدار کیک تشکیل‌شده در غشای مربوط به نمونه‌ی سانتریفوژنشده، ۱۹/۷۹ میکرومتر است شکل ۱۰(a)، درحالی‌که برای غشای مربوط به نمونه‌ی سانتریفوژشده، میزان تشکیل کیک کاهش پیدا کرده است و به میزان ۱۷/۰۲ میکرومتر رسیده است شکل ۱۰(b) که بیانگر کاهش حدود ۱۴ درصدی ضخامت کیک تشکیل‌شده روی سطح غشا است. دلیل کاهش ضخامت کیک تشکیل‌شده ممکن است در اثر حذف ذرات جامد هیومینی از درون خوراک با استفاده از پیش‌تیماری سانتریفوژ باشد که در نتیجه باعث کاهش تشکیل لایه کیک روی سطح غشا شده است.

تشکیل شده است که لایه‌های متخلخل دارای حفراتی در اندازه‌های تقریبی بین ۱۰ تا ۴۰۰ نانومتر در بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر (شکل ۹(e)) هستند. شکل ۹(d) مقطع عرضی غشای فرآیندشده را نشان می‌دهد که در آن منافذ داخلی غشا در اثر نفوذ ذرات ژل-مانند هیومینی که به‌داخل آن‌ها در اثر اعمال شرایط عملیاتی، دچار گرفتگی شده‌اند. گرفتگی غشا در نمای مقطع عرضی غشا در شکل ۹(f) به‌وضوح قابل مشاهده است. لازم به ذکر است که زیر لایه پلی‌استر (جهت افزایش مقاومت مکانیکی غشا در شرایط مختلف) در تمامی آنالیزهای SEM برای درک دقیق‌تر و بهتر از مکانیسم گرفتگی غشا از نمای مقطع عرضی، از لایه‌های غشایی جدا شده بودند.

بررسی اثر پیش‌تیماری سانتریفوژ بر گرفتگی غشا در مطالب قبل نشان داد که با سانتریفوژ کردن، میزان گرفتگی غشا بهبود می‌یابد. با مقایسه تصاویر الکترونی از مقاطع عرضی



شکل ۹. ریزساختارهای غشای پلی‌سولفون: (a) نمای سطحی غشای تازه، (b) نمای سطحی غشای فرآیندشده، (c) مقطع عرضی غشای تازه، (d) مقطع عرضی غشای فرآیندشده، (e) مقطع عرضی غشای تازه با بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر، (f) مقطع عرضی غشای فرآیندشده با بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر.



شکل ۱۰. اثر پیش تیماری سانتریفوژ بر ریزساختار غشا: مقطع عرضی غشا در نمونه سانتریفوژ نشده (a)، سانتریفوژ شده (b)

۵۹/۵۸ و ۶۴/۰۳٪ کاهش پیدا می کنند.

با بررسی مکانیسم های غالب گرفتگی در کل فرآوری و فرآپالایش استخراج های قلیایی هیومیکی، نتایج نشان دادند که با سانتریفوژ شدن خوراک، مکانیسم غالب میانی بجای مکانیسم غالب تشکیل کیک (برای خوراک سانتریفوژ نشده) در فرآیند برقرار می شود. همچنین با مطالعه نتایج شاخص بلوکه شدن غشا (i)، نتایج نشان دادند که با سانتریفوژ شدن خوراک، گرفتگی غشا با گذشت زمان فرآیند نسبت به خوراک سانتریفوژ نشده بهبود پیدا می کند که دلیل آن می تواند حذف میکروذرات نامحلول موجود در خوراک سانتریفوژ نشده دانست. به منظور بررسی و تایید داده های تجربی حاصل از گرفتگی و مقاومت های غشا، نتایج حاصل شده از ریزنگاره های SEM نشان دادند که با سانتریفوژ شدن خوراک واحد غشایی، میزان کیک تشکیل شده بروی سطح غشا به میزان ۱۴٪ کاهش یافته است.

## نتیجه گیری

به طور کلی نتایج استخراج شده از این مطالعه را به صورت زیر می توان ارزیابی نمود:

برای افزایش بازده جداسازی و فرآپالایش استخراج های قلیایی هیومیکی و به منظور جداسازی فولوات های با وزن مولکولی کمتر از ۵ کیلودالتون، می توان میکروذرات هیومین حاصل شده از فرآیند استخراج قلیایی را از محلول های هیومات فولوات جداسازی نمود.

نتایج شار تراوه فولوات نشان دادند که سانتریفوژ کردن خوراک واحد غشایی با کاهش توزیع اندازه ذرات خوراک به مقدار ۳۴٪، میزان شار تراوه فولوات را ۶۵٪ افزایش می دهد. با سانتریفوژ شدن استخراج های قلیایی هیومیکی، درصد گرفتگی غشا به دلیل کاهش توزیع میکروذرات موجود در خوراک به مقدار تقریباً ۱۱٪ کاهش می یابد.

بررسی اثر سانتریفوژ خوراک بر مقاومت های غشایی نشان داد که مقاومت های کل ( $R_T$ ) و گرفتگی ( $R_f$ ) غشا به ترتیب

## REFERENCES

- Arkell, A., Krawczyk, H., Jonsson, A. S. (2013). Influence of heat pretreatment on ultrafiltration of a solution containing hemicelluloses extracted from wheat bran. *Sep. Purf. Technol.* 119, 46–50.
- Cassano, A., Conidi, C., Drioli, E. (2010). Physicochemical parameters of cactus pear (*Opuntia ficus-indica*) juice clarified by microfiltration and ultrafiltration processes, *Desalination*. 250, 1101–1104.
- Fillaudeau, L., Carrere, H. (2002). Yeast cells, beer composition and mean pore diameter impacts on fouling and retention during cross-flow filtration of beer with ceramic membranes. *Journal of Membrane Science*. 196, 39–57.
- Garcia, A. C., Santos, L. A., de Souza, L. G. A., Tavares, O. H., Zonta, E., Gomes, E. T. M., Garcia-Mina, J. M., Berbara, R. L. L. (2016). Vermicompost humic acids modulate the accumulation and metabolism of ROS in rice plants. *Journal of Plant Physiology*. 192 (15): 56–63.
- Harit, K.V., Bennett, R.J., Marshall, A.D. (2000). Influence of feed properties on membrane fouling in crossflow microfiltration of particulate suspensions. *International Dairy Journal*. 10, 855–861.
- Hermia, J. (1982). Constant pressure blocking filtration laws-application to power law non-Newtonian fluid. *Transaction of Institute of Chemical Engineers*. 60, 183–190.
- Li, H., Li, Y., Zou, S. (2014). Extracting humic acids from digested sludge by alkaline treatment and ultrafiltration. *J Mater Cycles Waste Manag.* 16, 93–100.
- Melo, B. A., Lopes Motta, F., Santana, M. H. A. (2015). Humic acids: Structural properties and

- multiple functionalities for novel technological developments. *Materials Science and Engineering C*. 62, 967–974.
- Mirsaeedghazi, H., Emam-Djomeh, Z., Mousavi, S. M., Aroujalian, A. and Navidbakhsh, M. (2010). Effect of process parameters on the fouling phenomena during microfiltration of pomegranate juice. *Iranian Journal of food science and technology researches*. 6 (1): 50-57. (in Farsi).
- Nardi, S., Pizzeghello, D., Bragazza, L., Gerdol, R. (2003). Low-molecular-weight organic acids and hormone-like activity of dissolved organic matter in two forest soils in n Italy. *Journal of Chemical Ecology*. 29 (7): 1-16.
- Ng, C. Y., Mohammad, A. W., Ng, L. Y., Jahim, J. M., (2014). Membrane Fouling Mechanisms during Ultrafiltration of Skimmed Coconut Milk, *Journal of Food Engineering*. 142, 190–200.
- Noordman, T.R., Kooker, K., Bel, W., Dekker, M., Wesselingh, J.A., (2003). Concentration of aqueous extracts of defatted soy flour by ultrafiltration: effect of suspended particles on the filtration flux. *Journal of Food Engineering*. 58, 135–141.
- Nourbakhsh, H., Alemi, A., Emam-Djomeh, Z., Mirsaeedghazi, H. (2014). Effect of processing parameters on fouling resistances during microfiltration of red plum and watermelon juices: a comparative study. *J Food Sci Technol*. 51 (1):168–172.
- Pagliero, C., Ochoa, N. A. and Marchese, J. (2011). Orange juice clarification by microfiltration: effect of operational variables on membrane fouling. *Latin American applied research*. 41 (3): 279-284.
- Rai, P., Majumdar, G.C., Gupta, S.D., De, S. (2007). Effect of various pretreatment methods on permeate flux and quality during ultrafiltration of mosambi juice. *Journal of Food Engineering*. 78, 561–568.
- Said, M., Ahmad, A., Mohammad, A. W., Nor M. T. M., Sheikh Abdullah, S.R. (2014). Blocking mechanism of PES membrane during ultrafiltration of POME. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 21 (25): 182–188.
- Sonmez, Y. M. (2011). Development and design of fulvic acid process. M.Sc. thesis, Gazi University, Ankara.
- Sripui, J., Pradistsuwana, C., Kerr, W. L., Pradipasena, P. (2011). Effects of particle size and its distribution on specific cake resistance during rice wine microfiltration. *Journal of Food Engineering*. 105, 73-78.
- Thuvander, J., Arkell, A., Jonsson, A. S. (2014). Centrifugation as pretreatment before ultrafiltration of hemicelluloses extracted from wheat bran. *Separation and Purification Technology*. 138, 1-6.
- Uysal, B. Z., Sonmez, Y. M., and Uysal, D. (2013). Production of Fulvic Acid via Ethyl Fulvate. In book: Functions of Natural Organic Matter in Changing Environment, pp: 1101-1104.
- Vladisavljevic, G.T., Vukosavljevic, P., Bukvic, B. (2003). Permeate flux and fouling resistance in ultrafiltration of depectinized apple juice using ceramic membranes. *Journal of Food Engineering*. 60, 241–247.
- Vyas, H.K., Bennett, R.J., Marshall, A.D. (2000). Influence of feed properties on membrane fouling in crossflow microfiltration of particulate suspensions. *International Dairy Journal*. 10, 855–861.
- Yang, Z. and Jiang, J. (2016). Influence of low molecular weight fractions of humic substances on reducing capacities and distribution of redox functional groups. *Environ. Sci. Technol.*, DOI: 10.1021/acs.est.6b02645, in press, in press.
- Yousefnezhad, B., Mirsaeedghazi, H., Arabhosseini, A. (2016). Pretreatment of Pomegranate and Red Beet Juices by Centrifugation before Membrane Clarification: A Comparative Study, *Journal of Food Processing and Preservation*, in press, in press.