

مقایسه پلیمرهای طبیعی و منعقد کننده های شیمیایی در کاهش بار آلی آب پنیر

Comparison of Natural Polymers and Chemical Coagulants in the Reduction of Organic Load of Whey

حسین گنجی دوست*، نادر مختارانی

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، بخش مهندسی محیط زیست، صندوق پستی 14155/143

دریافت: ۸۰/۲/۲، پذیرش: ۸۱/۲/۱۰

چکیده

در این پژوهش میزان کاهش بار آلی و جامدات معلق آب پنیر به وسیله پلیمرهای طبیعی و منعقد کننده های شیمیایی (غیرآلی) مقایسه شده است. بدین منظور ابتدا pH بهینه جهت انعقاد جامدات معلق آب پنیر اندازه گیری و سپس غلظت مورد نیاز منعقد کننده ها برای حداکثر کاهش پارامترهای پیش گفته معین شده است.

بر اساس آزمایشهای انجام شده هر دو گروه ترکیبات مورد استفاده قابلیت کاهش بار آلی آب پنیر به میزان ۲۲ درصد و جامدات معلق به مقدار ۹۰ درصد را دارند. نتایج آزمایشها نشان می دهد که حجم رسوب تولیدی به کمک پلیمرهای طبیعی کمتر از رسوب حاصل به وسیله منعقد کننده های شیمیایی است. از نظر غلظت ماده منعقد کننده لازم نیز مقدار پلیمرها در مقایسه با منعقد کننده های دیگر بسیار کمتر بوده است. از آنجا که پلیمرهای مورد استفاده منشأ طبیعی دارند، در این مورد امکان استفاده از رسوب تولیدی به عنوان خوراک دام نیز وجود دارد.

واژه های کلیدی: آب پنیر، پلیمرهای طبیعی، منعقد کننده های شیمیایی، تصفیه فاضلاب، بار آلی

Key words: whey, natural polymers, chemical coagulants, wastewater treatment, organic load

مقدمه

پلی الکترولیتها می توانند غنیر یونی، آنیونی یا کاتیونی باشند. پلیمرهای غنیر یونی معمولاً از مونومر اکریل آمید تشکیل می شوند و وزن مولکولی آنها بین ۱۰ تا ۳۰ میلیون است. پلی الکترولیتهای آنیونی دارای وزن مولکولی چند میلیونی بوده و معروفترین آنها ترکیب پلی اکریل آمید و سودسوز آور است. پلی الکترولیتهای کاتیونی نیز دارای وزن مولکولی کمتر از میلیون بوده و در زنجیر خود بار مثبت دارند و معمولاً از آمینها مثل پلی وینیل آمین تشکیل می شوند.

پلی الکترولیتها پلیمرهایی هستند که به عنوان منعقد کننده یا لخته ساز در صنعت تصفیه بکار برده می شوند. این ترکیبات که از زنجیر مونومرها تشکیل می شوند دارای وزن مولکولی چند صد تا چند میلیون اند. گاهی پلیمرهای با زنجیر کوتاه (وزن مولکولی کم) را جزء منعقد کننده ها و پلیمرهای مگننگین (وزن مولکولی بیش از میلیون) را جزء مواد لخته ساز بشمار می آورند.

* مسئول مکاتبات، پیام نگار: h-Ganji@modares.ac.ir

جدول ۱- خلاصه نتایج بدست آمده از آزمایشها.

ماده منعقد کننده	میزان مصرف (ppm)	pH	درصد حذف COD	درصد حذف SS
آهن (III) سولفات	۱۰۰۰	۴	۲۳	۹۰
کلسیم هیدروکسید	۱۸۰۰	۸	۱۷	۷۵
کیتوسان	۲۵۰	۵/۵	۲۲	۹۰
سدیم آلزینات	۱۰۰	۷/۵	۲۲	۸۵

تشکیل شده است که یکی از آنها در آب محلول و دیگری نامحلول است. بطور کلی ۲۰ درصد آن که در آب نامحلول است آمیلوز و ۸۰ درصد باقیمانده آمیلوپکتین است. این دو پلی ساکارید اگر چه دو هیدروکربن متفاوت اند، اما فرمول ساختاری $(C_6H_{10}O_5)_n$ برای آنها در نظر گرفته می شود. به عبارت دیگر، هر دو از فرمول ساختاری گلوکوز تشکیل شده اند.

صمغ صمغ (Guar Gum): این ماده از پلی ساکاریدها بوده و دارای وزن مولکولی بالا و در آب محلول است. این ترکیب غیر یونی است و می توان آن را در محدوده وسیعی از pH به عنوان لخته کننده مورد استفاده قرار داد. منشأ اصلی آن نیز گیاهان سبز است [۱].

پروتئین (Protein Colloid): چسب حیوانی یا ژلاتین از استخوان و پوست حیوانات تهیه می گردد و در فرایندهای معدنی به صورت یک لخته ساز از آن استفاده می شود. اما، جدیداً این ماده به وسیله مواد مصنوعی جایگزین شده است. از ژلاتین خوراکی برای زلال سازی سرکه و انواع نوشابه ها استفاده می شود [۱].

سدیم آلزینات $(C_6H_7O_6Na)_n$: این ترکیب که همان نمک آلزینیک اسید است از خانواده پلی ساکاریدهاست و به عنوان منعقد کننده از آن استفاده می شود.

سدیم آلزینات به صورت پودر یا دانه موجود و دارای رنگ سفید مایل به زرد است. از خواص آن می توان ترکیب با یون کلسیم و تولید نوعی ژل خوراکی را نام برد. منبع کلسیم می تواند به صورت انواع نمکهای کربنات، سولفات، کلرید، فسفات یا حتی تارتارات کلسیم باشد. (کلسیم کلرید در آب محلول است و در صورتی که به میزان کافی سدیم آلزینات به آن اضافه گردد کلسیم آلزینات رسوب خواهد کرد).

این ترکیب در جداسازی پروتئین از فاضلابهای صنایع غذایی مؤثر گزارش شده [۲] و از آنجا که غیر سمی است، می توان از پروتئین بدست آمده به صورت مستقیم استفاده کرد.

کیتوسان (Chitosan): از خانواده پلی ساکاریدهای کاتیونی است و از کیتین تهیه می گردد. این ترکیب شامل دو مونوساکارید به نامهای N-استیل-D-گلوکوز آمین و D-گلوکوز آمین است.

کیتوسان از نظر فراوانی بعد از سلولوز دومین زیست پلیمر طبیعی است. برای تهیه این پلیمر گروه N-استیل با عمل استیل زدایی از کیتین جدا می گردد. این ترکیب در pH کمتر از هفت در آب محلول است. کیتوسان از پوست نوع خاصی میگو قابل تهیه است.

در محلولهای کلوییدی با بار منفی افزایش پلی الکترولیت کاتیونی باعث خنثی شدن پتانسیل زتا (Zeta Potential) شده و بار منفی به وسیله بار مثبت زنجیر پلی الکترولیت خنثی و عمل انعقاد و ته نشینی صورت می پذیرد. اما، پلی الکترولیتهای بدون بار و آنیونی، پتانسیل زتای محلولهای کلوییدی را خنثی نمی کنند، بلکه با واکنش بیجیده ای ذرات کلوییدی را به یکدیگر جذب و ته نشین می کنند. علاوه بر سه گروه پلی الکترولیت یاد شده دسته دیگری از پلیمرها وجود دارند که در یک مولکول بطور همزمان واحدهایی با بار مثبت و منفی دارند. به عبارت دیگر، هم آنیونی و هم کاتیونی بوده که دو خصصتی (ampholyte) خوانده می شوند.

بطور کلی، پلی الکترولیتها با نامهای نجاری از قبیل سوپرفلاک و کت فلاک توسط شرکتهای بزرگ سازنده مواد شیمیایی به بازار عرضه می شوند. پلیمرها را می توان بر اساس مواد سازنده آنها به دو گروه پلیمرهای مصنوعی و طبیعی تقسیم بندی کرد. با توجه به موضوع این طرح، در این قسمت بطور مختصر درباره پلیمرهای طبیعی توضیحاتی ارائه می شود.

پلیمرهای طبیعی

پوست گردو، پوست بادام و پوست باقلا اولین مواد منعقد کننده ای بودند که برای شفاف سازی آب آشامیدنی از آنها استفاده می شد [۱]. از دیگر لخته سازهای طبیعی می توان نشاسته و مشتقات آن، صمغهای گیاهی، جلبکهای دریایی و آبزی، مشتقات سلولوز و پروتئین را نام برد. قیمت این گروه از مواد در مقایسه با سایر منعقد کننده ها ارزانتر بوده، اما معمولاً میزان مصرف آنها در شرایط یکسان بیشتر است [۱].

نشاسته: این ترکیب از خانواده پلی ساکاریدهاست و معمولاً از موادی همچون ذرت، سیب زمینی، برنج و گندم استخراج می شود. نشاسته معمولاً به صورت دانه بوده و در آب سرد نامحلول است، اما با افزایش دمای آب در آن حل می شود. نشاسته از دو پلی ساکارید

قرار گرفته است. بار آلی که از روی میزان نیاز شیمیایی به اکسیژن مشخص می‌شود (chemical oxygen demand, COD) و جامدات معلق (SS) آب پنیر مصرف شده در این پژوهش به ترتیب ۷۳۰۰۰ و ۴۲۰۰ بوده است.

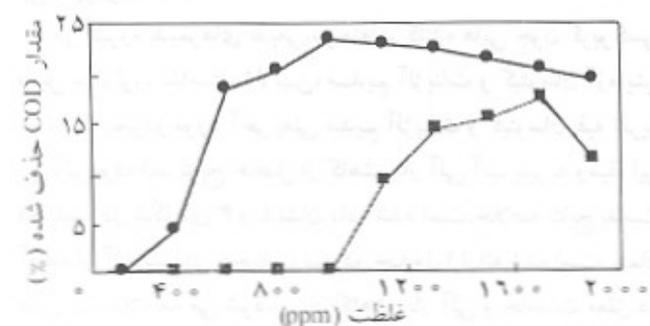
اشاره می‌شود که آب پنیر بخش آبی شیر بوده که در هنگام پنیسازی با رسوبگیری کازئین از لخته جدا می‌گردد. این بخش از شیر که ۹۰-۸۰ درصد حجم آن را تشکیل می‌دهد دارای ۶ تا ۶/۵ درصد مواد جامد است که از آن جمله می‌توان پروتئین، لاکتوز، چربی، مواد معدنی و ویتامینها را نام برد. حدود ۲۵ درصد از نیتروژن آب پنیر نیتروژن غیرپروتئینی است. از مهمترین یونهای فلزی موجود در آب پنیر می‌توان به یونهای کلسیم، پتاسیم و سدیم اشاره کرد که ۶۰ درصد از مقدار خاکستر را تشکیل می‌دهند [۴].

دستگاهها

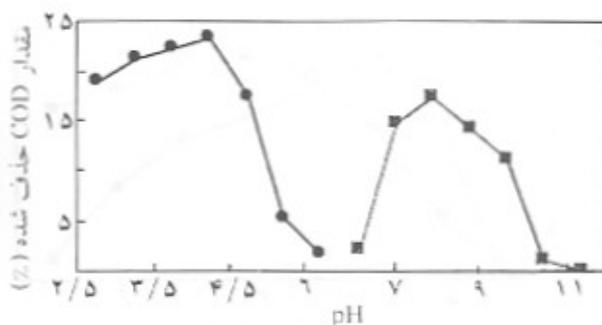
در این کار پژوهشی از دستگاه طیف نورسنج مدل DR-۲۰۰۰ ساخت شرکت HACH برای اندازه گیری بار آلی و جامدات معلق و از دستگاه جارست ساخت شرکت خردکیا برای تعیین شرایط بهینه برای عمل انعقاد استفاده شده است. مقدار pH نیز با استفاده از pH متر رقمی مدل CG-۸۲۴ ساخت شرکت SCHOTT با دقت ۰/۱ واحد اندازه گیری شده است.

روشها

برای بررسی تصفیه پذیری آب پنیر به وسیله عمل انعقاد، ابتدا نمونه هایی با pH مختلف تهیه و سپس مقادیر مساوی ماده منعقد کننده به آنها افزوده شد. پس از همزدن آنها در دستگاه جارست (در دور های مختلف) محلولها به مدت یک تا دو ساعت به حالت سکون قرار گرفت و در این مدت نحوه ته نشینی و میزان رسوب حاصل بررسی شد (در صورتی که نحوه ته نشینی مطلوب نبود دور



شکل ۲- میزان حذف COD در pH ثابت نسبت به غلظت مواد منعقد کننده: آهن (III) سولفات و کلسیم هیدروکسید.



شکل ۱- میزان حذف COD در pHهای مختلف با مواد منعقد کننده: آهن (III) سولفات و کلسیم هیدروکسید.

گزارشهای زیادی در مورد خاصیت لخته سازی این ترکیب به چاپ رسیده است [۳].

سدیم کربوکسی متیل سلولوز (Na-CMC) این ترکیب صمغی است که در آب محلول است و از نمک قلیایی D-β-گلوکوز و مونوکلرو استیک اسید ساخته می‌شود. سدیم کربوکسی متیل سلولوز بر عکس بقیه منعقد کننده های طبیعی در برابر تجزیه درون آب مقاوم است. این ماده در صنایع غذایی به عنوان منعقد کننده کاربرد زیادی دارد [۱].

تانن (Tannin): این ترکیب مخلوطی از چند کمپلکس است که معمولاً با قندها مخلوط می‌گردد و خاصیت لخته سازی دارد.

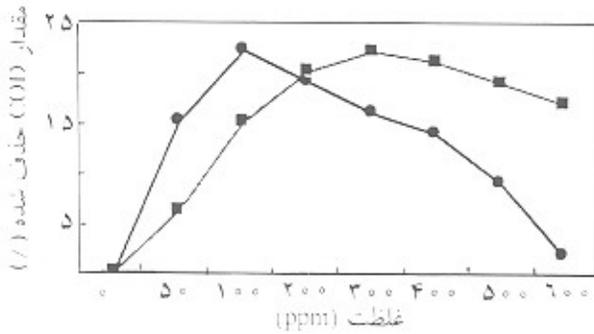
زانثان (Xanthan): این ماده جزء پلی ساکاریدهای آنیونی است. دارای وزن مولکولی بین دو تا ده میلیون است و از طریق عملیات میکروبی روی D-گلوکوز تهیه می‌شود.

در این پژوهش اثر تعدادی از پلیمرهای طبیعی بر کاهش بار آلی آب پنیر بررسی شده و عملکرد این گروه از مواد با منعقد کننده های شیمیایی مقایسه می‌شود.

تجربی

مواد

در این پژوهش از منعقد کنندهایی چون آلوم، آهن (III) سولفات، کلسیم هیدروکسید، سدیم کربوکسی متیل سلولوز، نشاسته، سدیم آلزینات و کیتوسان استفاده شده است. اشاره می‌شود که کلیه مواد مورد استفاده از نوع خالص و آزمایشگاهی انتخاب شده اند. آب پنیر مورد استفاده نیز به صورت روزانه از طریق واحد تولید پنیر کارخانه شیر پاستوریزه همدان تهیه و مورد استفاده



شکل ۴- میزان حذف COD در pH ثابت نسبت به غلظت مواد منعقد کننده: (●) سدیم آلزینات و (■) کیتوسان.

دیگر، حجم رسوب تولید شده به کمک این دو پلیمر نیز از سایر مواد منعقد کننده کمتر بوده است.

این دو پلیمر نیز منشا طبیعی دارند و زیست تخریب پذیرند و در نتیجه نه تنها آسیبی به محیط زیست نمی رسانند، بلکه رسوب حاصل از آنها را می توان به عنوان خوراک دام مورد استفاده قرار داد. بنابراین و با عنایت به موارد فوق استفاده از پلیمرهای طبیعی نسبت به سایر مواد منعقد کننده در اولویت قرار می گیرد.

نتیجه گیری

ضمن آزمایشهای انجام شده در این پژوهش نتایج حاصل شده که خلاصه آن به قرار زیر است:

- پلیمرهای طبیعی و منعقد کننده های شیمیایی هر دو قابلیت دارند که بار آلی آب پنی را در حدود ۲۳ درصد و جامدات معلق آن را به مقدار بیش از ۹۰ درصد کاهش دهند.

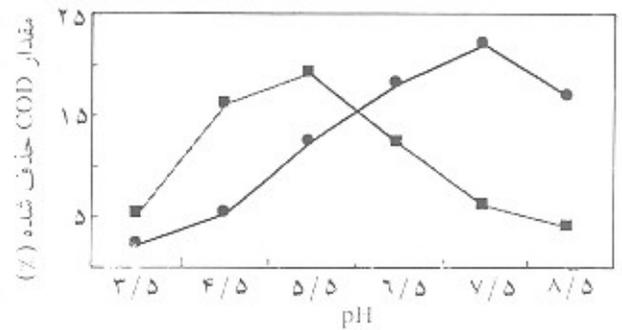
- در عملیات انعقاد-جامدات معلق آب پنی مقدار مصرف پلیمرهای طبیعی کمتر از منعقد کننده های شیمیایی است.

- رسوب تولید شده در عملیات انعقاد و لخته سازی به کمک پلیمرهای طبیعی در مقایسه با منعقد کننده های شیمیایی کمتر است.

- pH مناسب آب پنی برای عملکرد بهینه سدیم آلزینات بین ۶/۵ تا ۸/۵ و برای کیتوسان در حدود ۵/۵ معین شد.

- غلظت پلیمر مورد نیاز به منظور حداکثر کاهش بار آلی آب پنی در حدود ۱۰۰ ppm برای سدیم آلزینات و ۲۵۰ ppm برای کیتوسان است.

از آنجا که کیتوسان و سدیم آلزینات دارای منشا طبیعی اند، از رسوب حاصل می توان به عنوان خوراک دام و یا طیور استفاده کرد.



شکل ۳- میزان حذف COD در pH های مختلف با مواد منعقد کننده: (●) سدیم آلزینات و (■) کیتوسان.

همزن تغییر داده شد و آزمایش تا حصول وضعیت مطلوب تکرار شد. سپس، میزان COD محلول شفاف اندازه گیری و بدین ترتیب بهترین وضعیت برای عمل انعقاد شامل pH و دور همزن مشخص شد. در مرحله بعد، در pH ثابت (بهینه) مقادیر مختلف ماده منعقد کننده به هر ظرف افزوده شد و مراحل مانند حالت قبل تکرار گردید. در نهایت نیز میزان کاهش بار آلی، جامدات معلق و درصد رسوب تولیدی اندازه گیری شد. اشاره می شود که کلیه آزمایشها بر اساس روشهای مندرج در مراجع [۵] انجام پذیرفته است.

نتایج و بحث

همان طور که قبلا بیان شد مواد منعقد کننده مورد استفاده در این کار پژوهشی به دو گروه شامل پلیمرهای طبیعی و مواد غیر آلی تقسیم بندی می شود. در گروه مواد غیر آلی منعقد کننده هایی چون آلوم (آلومینیوم سولفات)، آهن (III) سولفات و آب آهک مورد آزمایش قرار گرفته اند. نتایج حاصل از این آزمایشها در شکل های ۱ و ۲ آورده شده است. اشاره می شود که در این مورد آلوم تقریباً بی تأثیر بوده است.

در گروه پلیمرهای طبیعی نیز منعقد کننده هایی چون کربوکسی متیل سلولوز، نشاسته، ژلاتین، سدیم آلزینات و کیتوسان آزمایش شدند که بجز دو مورد آخر یعنی سدیم آلزینات و کیتوسان بقیه تقریباً بی تأثیر بوده اند. نتایج حاصل از کاهش بار آلی آب پنی به وسیله این دو پلیمر در شکل های ۳ و ۴ نشان داده شده است. خلاصه نتایج بدست آمده از آزمایشهای مختلف نیز در جدول ۱ ارائه شده است. همان طور که ملاحظه می شود، میزان کاهش بار آلی و جامدات معلق در مورد پلیمرها یعنی کیتوسان و سدیم آلزینات و همچنین آهن (III) سولفات تقریباً یکسان بوده، اما غلظت ماده منعقد کننده مورد استفاده در مورد پلیمرها در مقایسه با سایر مواد کمتر است. از طرف

مراجع

1. Othmer K.; *Encyclopedia of chemical Technology*; 3th Ed., 1-24, John Wiley & Sons, 1980.
2. Eilbeck W.J., and Mattock G.; *Chemical Processes in Wastewater Treatment*; 1th Ed., Ellis Horwood Limited, 1997.
3. Olsen E.S., Ratnaweera H.C., pehrson R.; " A Novel Treatment Process for Dairy Wastewater With Chitosan Produced from Shrimp-Shell Waste ", Water Quality International, 18th IAWQ Biennial International Conference & Exhibition, Singapore 23-28 June 1996.
4. Maubois J.L.; "Industrial Fractionation of Main Whey Proteins" ,*Int. Dairy fed Bull.*; **212**, 154-9, 1987.
5. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th Ed., APHA, 1995.