



استخراج ترکیبات فنولی از پساب واحدهای فرآوری پسته با غشای مایع میکروامولسیون به عنوان نانو استخراج گر

فرهاد گراوند^{۱*} و اشکان مددلو^۲

^۱دانشجوی کارشناسی ارشد گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشگاه تهران،

^۲استادیار گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشگاه تهران

تاریخ دریافت: ۹۲/۰۵/۰۴؛ تاریخ پذیرش: ۹۲/۰۸/۱۹

چکیده

در این پژوهش، استخراج ترکیبات فنولی از پساب مدل شده واحدهای فرآوری پسته با استفاده از غشای مایع میکروامولسیون مورد بررسی قرار گرفت. سامانه‌های مورد استفاده شامل امولسیون و میکروامولسیون آب در روغن حاوی ۱۵ درصد محلول آبی سدیم هیدروکسید به عنوان عامل به دام اندازنده در فاز آبی داخلی و روغن آفتاب گردان و سورفاکتانت اسپن ۸۰ به ترتیب با نسبت ۴:۹۶ و ۵۰:۵۰ به عنوان فاز غشاء بودند. غشاهای مایع امولسیونی و میکروامولسیونی تهیه شده در فاز آبی خارجی یعنی پساب ترکیبات فنولی به نسبت ۱ به ۳ و در مدت زمان ۱۲ دقیقه پراکنده شدند. تحت این شرایط کارایی استخراج برای غشاهای مایع امولسیونی و میکروامولسیونی به ترتیب ۴۶/۱ و ۶۴/۸ درصد بود. مهم ترین پارامترهای اثرگذار روی فرآیند استخراج از جمله توزیع اندازه قطرات، رفتار رئولوژیکی، کشش سطحی و ریخت شناسی غشاهای مایع میکروامولسیونی در مقایسه با انواع امولسیونی مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که غشای مایع میکروامولسیونی علی‌رغم ویسکوزیته بیشتر، به واسطه کشش سطحی دینامیک بسیار کمتر و اندازه قطرات کوچکتر کارایی بهتری را در خروج ترکیبات فنولی از پساب دارد. به طور شگفت‌انگیزی مشاهده شد که غشای مایع میکروامولسیونی با وجود اندازه قطرات بزرگتر در مقایسه با میکروامولسیون ساده (که حاوی آب مقطر به جای محلول سدیم هیدروکسید است) هنوز هم دارای کارایی استخراج بالاتری در مقایسه با غشای مایع امولسیونی می‌باشد. به نظر می‌رسد حضور

*مسئول مکاتبه: farhadgaravand@ut.ac.ir

محلول سدیم هیدروکسید می‌تواند دلیل اصلی ویسکوزیته بیشتر و اندازه قطرات بزرگتر غشای مایع میکروامولسیون باشد. این نتایج پیشنهاد می‌کنند که استخراج ترکیبات فنولی با استفاده از غشاهای مایع میکروامولسیون در خروج مواد خطرآفرین از پساب‌ها کاملاً امکان‌پذیر و موثر می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: کارایی استخراج، ترکیبات فنولی، غشاهای مایع میکروامولسیون، پساب

مقدمه

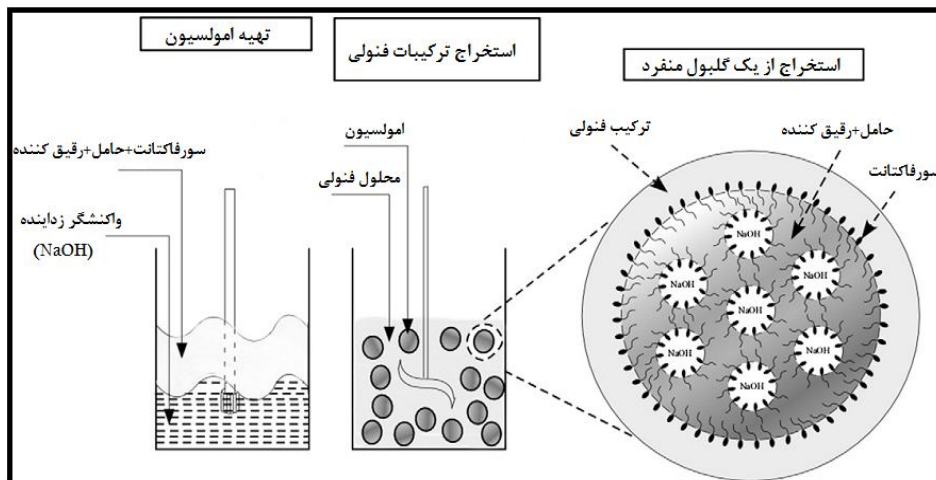
سالانه مقدار زیادی از محصولات کشاورزی و مواد غذایی که با صرف هزینه، زمان، امکانات و زحمات فراوان تولید شده است، به‌صورت ضایعات از بین می‌روند. با توجه به رشد فزاینده جمعیت و محدودیت منابع طبیعی باید به دنبال راهکارهای موثر و اساسی در جهت کاهش آن بود. بنابراین بایستی از محصولات کشاورزی مختلف به‌ویژه آنهایی که کشورمان به نوعی در تولید و صادرات آنها نقش برجسته‌ای دارد، بیشترین بهره‌وری را برد. در این میان پسته و فرآورده‌های جانبی آن از اهمیت فراوانی برخوردار می‌باشند. پسته (*Pistacia vera. L*) عضوی از خانواده آناکاردیاسه است که در سال‌های اخیر مقادیر بسیار زیادی ضایعات پسته (حدود ۳۱۰۰۰۰ تن در سال) در ایران تولید شده و موجب مشکلات زیست محیطی متعددی شده است. بیشتر ضایعات پسته (به‌ویژه در زمان پوست‌گیری) به‌عنوان پسماندهای کشاورزی تلقی شده و اغلب اوقات با خاک مخلوط شده و یا به‌عنوان خوراک دام مورد استفاده قرار می‌گیرند (بهگر و همکاران، ۲۰۱۱). مشخص شده که پوسته سبز پسته حاوی مقدار بسیار زیادی ترکیبات فنولی است. این پوسته یکی از فرآورده‌های جانبی تولید پسته است که معمولاً بی‌استفاده باقی می‌ماند. بنابراین استفاده از پوسته سبز به‌عنوان یک ماده فیتوشیمیایی ارزش تولید پسته را بالا برده و می‌توان از این ضایعات دور ریز، با توجه به حجم بالایی که دارند، به‌عنوان یک منبع غنی پلی‌فنولی استفاده نمود (رجایی و همکاران، ۲۰۱۰). ترکیبات فنولی به‌دلیل اثرات مفید روی سلامتی انسان مثل نقش محافظتی در برابر بیماری‌های مزمن، سرطان و بیماری‌های قلبی-عروقی، به‌واسطه فعالیت آنتی‌اکسیدانی، توجه زیادی را به‌خود جلب کرده‌اند. همچنین ترکیبات فنولی به‌طور گسترده‌ای در بسیاری از فرآیندهای صنعتی از جمله پالایشگاه‌های نفت، کارخانجات تولید فولاد، داروسازی و تولید رنگ مورد استفاده قرار می‌گیرند. سازمان محیط زیست ایالات متحده مقرر نموده است که پساب‌های تیمار شده بایستی حاوی کمتر از ۱ پی‌پی‌ام ترکیبات فنولی باشند، این در حالی است که غلظت فنول‌ها در

پساب‌های صنعتی به بیش از ۶۹۰۰ پی‌پی‌ام می‌رسد. روش‌های مختلف تیمار از جمله اوزونه کردن، تقطیر، استخراج مایع-مایع، جذب، استخراج غشایی، فرآیندهای بیولوژیکی و انواع روش‌های الکتروشیمیایی برای حذف ترکیبات فنولی از پساب‌های صنعتی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. به دلیل هزینه‌ی بالای تجهیزات و حجم بالای حلال‌های زهرآگین به کار رفته در روش‌های ذکر شده، حذف ترکیبات فنولی از پساب‌ها با استفاده از تکنیک غشای مایع امولسیون (ELM)^۱ در سال‌های اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده است. جداسازی ترکیبات فنولی با تکنیک غشای مایع امولسیون دارای مزایای زیادی از جمله بالا بودن شار انتقال مواد محلول، ویژه‌گزینی بالا، کمینه استفاده از حلال‌های آلی زهرآگین و قابلیت بازیافت آن‌ها می‌باشد (بالاسوبرامانیا و ونکاتسان، ۲۰۱۲). تکنیک غشای مایع امولسیون دارای پتانسیل بالایی برای بازیافت و حذف یون‌های فلزی مختلف و هیدروکربن‌ها از پساب‌هایی که روش‌های مرسوم دارای کارایی جداسازی کمتری در رابطه با آنها هستند، می‌باشد.

در شکل ۱ طرح‌واره جداسازی ترکیبات فنولی با استفاده از غشای مایع امولسیون نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود غشای مایع، فاز پیوسته بیرونی را از فاز درون پوشانی شده جدا می‌کند. مواد محلول موجود در فاز بیرونی از این سو به آن سوی غشا گذر کرده و در قطرات فاز داخلی تجمع می‌یابند. پس از تراوش، امولسیون اولیه از فاز پیوسته بیرونی، جداسازی شده و عمل تخلیه (شکستن) امولسیون صورت می‌گیرد (کیسلیک، ۲۰۱۰). سامانه غشای مایع شامل یک رقیق‌کننده^۲، یک سورفکتانت برای پایدار کردن امولسیون و یک حامل برای جداسازی مواد محلول از طریق واکنش شیمیایی می‌باشد. بنابراین مواد محلول یا به دلیل حلالیت خود و یا به دلیل واکنش دادن با ملکول‌های حامل و تشکیل کمپلکس محلول-حامل، قادر به انتشار از میان فاز غشا بوده و از فاز بیرونی به فاز داخلی منتقل می‌شوند (چاکرابارتی و همکاران، ۲۰۱۰).

1- Emulsion liquid membrane

2- Diluent



شکل ۱- طرح‌واره جداسازی ترکیبات فنولی با استفاده از غشاء مایع آمولسیون.

بخش مهم فرآیند استخراج با غشای مایع فرمول‌بندی آن است که شامل انتخاب حامل، واکنش‌گر زداینده^۱، سورفکتانت و رقیق‌کننده می‌باشد. انتخاب مناسب این ترکیبات و فرمول‌بندی آنها عامل تعیین میزان موفقیت فرآیند خواهد بود (ونکاتسواران و پالانیولو، ۲۰۰۶). حامل انتخاب شده بایستی نسبت به ماده‌ی هدف هم در فاز آبی داخلی و هم در فاز آبی بیرونی، بسیار ویژه‌گزين باشد درحالی‌که واکنش‌گر زداینده و نوع سورفکتانت برای به حداقل رساندن انتقال آب طی فرآیند استخراج، بایستی به درستی انتخاب شوند. واکنش‌گر زداینده باعث به دام انداختن ترکیبات مورد نظر در فاز آبی داخلی می‌شوند. یکی از مشکلاتی که کاربردهای این فناوری را در صنعت محدود کرده است، کاهش کارایی استخراج به واسطه کاهش پایداری گویچه‌های آمولسیون است.

تاکنون گزارشی درباره تهیه غشاهای میکروآمولسیون جهت جداسازی ترکیبات فنولی ارائه نشده است. تنها ژو و همکاران (۲۰۱۲)، از غشای مایع میکروآمولسیون برای جداسازی یون کروم از پساب‌های صنعتی استفاده کرده‌اند. در این پژوهش از یک نانواستخراج‌گر^۲ غشای مایع میکروآمولسیون برای جداسازی

1- Stripping reagent

2- Nanoextractor

ترکیبات فنولی استفاده شده و کارایی استخراج و نیز سازوکار استخراج این نانوحامل^۱ با غشاهای امولسیون مایع رایج مقایسه می شود.

مواد و روش‌ها

آماده‌سازی پساب غنی از مواد فنولی و تعیین کارایی استخراج: پوست بیرونی پسته به صورت دستی از پسته جداسازی شده و در دمای ۳۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت به منظور خشک شدن در معرض هوای بیرون قرار گرفت و در ادامه با استفاده از آسیاب (توس شکن، ایران) خرد شده و از الکی با مش ۵۰ عبور داده شد. پوست خشک شده آسیاب شده در دمای ۲۰- درجه سلسیوس تا زمان استفاده شده نگهداری شد. به منظور تهیه پساب مدل شده غنی از ترکیبات فنولی، ۲۰ گرم از پوست الک شده با یک لیتر آب دوبار تقطیر مخلوط شده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط در ۸۰ دور در دقیقه در شیکر انکوباتور (مدل S150 شرکت Stuart، انگلستان) تکان داده شد. عصاره بدست آمده به این شیوه چند بار از کاغذ صافی واتمن جهت خارج کردن ناخالصی‌ها و مواد معلق، عبور داده شد. محتوای ترکیبات فنولی کل با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتری (شرکت UNICO، ایالات متحده آمریکا) به روش فولین- سیوکالتو بر اساس روش سینگلتن و روسی (۱۹۶۵) اندازه‌گیری شد. کارایی استخراج استخراج‌گرهای غشای مایع امولسیونی و غشای مایع میکروامولسیونی با استفاده از فرمول زیر محاسبه شد:

$$\text{معادله ۱} \quad \left[\frac{\text{غلظت اولیه ترکیبات فنولی در فاز آبی خارجی} - \text{غلظت اولیه ترکیبات فنولی در فاز آبی خارجی}}{\text{غلظت اولیه ترکیبات فنولی در فاز آبی خارجی}} \right] = \text{کارایی استخراج (درصد)}$$

تهیه غشای مایع امولسیونی و غشای مایع میکروامولسیونی: ابتدا یک امولسیون و میکروامولسیون ساده آب در روغن با امولسیفیه کردن محلول آبی سدیم هیدروکسید (۱ نرمال) (بعنوان واکنشگر زداینده) در یک فاز غشاء آلی به نسبت ۸۵:۱۵ (وزنی/وزنی) تهیه شدند. فاز غشای آلی شامل ۴ درصد (وزنی) سورفاکتانت غیریونی / اسپن ۸۰ و ۹۶ درصد (وزنی) روغن آفتاب‌گردان به‌عنوان رقیق‌کننده برای امولسیون و ۵۰ درصد (وزنی) اسپن ۸۰ و ۵۰ درصد روغن آفتاب‌گردان برای میکروامولسیون بود. برای استخراج بهتر اجزای غشاء قبل از اضافه کردن محلول سدیم هیدروکسید (فاز آبی)، به وسیله یک همزن مغناطیسی (مدل ECM6 شرکت CAT، آلمان) در ۲۰۰ دور در دقیقه ب مدت یک ساعت مخلوط و

همزنی می‌شدند تا به خوبی امتزاج پیدا کنند. در تهیه امولسیون، محلول سدیم هیدروکسید به صورت تدریجی به فاز غشاء اضافه گردید درحالی‌که در سرعت ۱۲۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۵ دقیقه این عمل صورت گرفت تا یک امولسیون مات بدست آید. میکروامولسیون نیز با اضافه کردن آهسته محلول سدیم هیدروکسید به مدت ۶ ساعت انجام شد درحالی‌که سرعت چرخش همزن ۲۵۰ دور در دقیقه بود. برای حفظ دمای ۴۰ درجه سلسیوس، بشر حاوی امولسیون در حمام آب داغ در یک بشر بزرگتر در بالای همزن قرار گرفت.

امولسیون و میکروامولسیون ساده تهیه شده به آرامی به فاز آبی خارجی (پساب مدل شده) حاوی ترکیبات فنولی در یک ظرف شیشه‌ای مجهز به پره همزنی با نسبت ۱ به ۳ حجمی (امولسیون/ میکروامولسیون به فاز آبی خارجی) در ۱۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۲ دقیقه، اضافه شدند. فرآیند استخراج با جداسازی امولسیون/ میکروامولسیون از فاز آبی خارجی، از طریق توقف فرآیند همزنی و جداسازی ۲ فاز انجام شد. به طوری‌که امولسیون/ میکروامولسیون بعد از توقف فرآیند همزنی در بالای ظرف و فاز آبی خارجی در ته ظرف تجمع می‌یابند.

اندازه‌گیری اندازه قطرات و ویسکوزیته: میانگین اندازه قطرات و شاخص چند اندازه‌گیری امولسیون و میکروامولسیون ساده با محلول قلیایی به‌عنوان فاز پراکنده و همچنین میکروامولسیون با آب دوبار تقطیر ($\text{pH} = 7.9$) به‌عنوان فاز پراکنده با استفاده از دستگاه مستر سائزر (شرکت Malvern، انگلستان) اندازه‌گیری شد. ویسکوزیته امولسیون قلیایی (امولسیون با قلیا به‌عنوان فاز پراکنده) و میکروامولسیون‌های با آب خالص و قلیا (به ترتیب آب خالص و قلیا در آنها فاز پراکنده به حساب می‌آید) با ویسکومتر چرخشی با اسپیندل LV در دمای ۴۰ درجه‌ی سلسیوس اندازه‌گیری شدند. حدود ۲۰ میلی‌لیتر از هر نمونه درون یک ظرف استوانه‌ای ریخته شده و نرخ برش توری برنامه‌ریزی شد که از ۱/۶ تا ۷۱/۶ بر ثانیه با فواصل زمانی ۵ ثانیه افزایش پیدا کند.

کشش سطحی دینامیک: کشش سطحی دینامیک نمونه‌های میکروامولسیون و امولسیون در دماهای مختلف با استفاده از دستگاه کشش سنج (مدل PAT-1 شرکت Sinterface Technologies، آلمان) اندازه‌گیری شدند. اساس این روش اندازه‌گیری کشش سطحی نمونه‌ها از حالت قطره‌ی معلق یا حباب شناور شده می‌باشد. به‌واسطه حلقه کنترل فعال، دستگاه مساحت سطح و یا حجم یک قطره یا حباب را در طول آزمایش (تا زمان رهاسازی قطره یا حباب) ثابت حفظ می‌کند.

رئولوژی نوسانی نمونه‌ها: ویژگی‌های رئولوژیکی دینامیک امولسیون قلیایی و میکروامولسیون آب خالص و قلیایی در دمای ۳۰ درجه سلسیوس با رئومتر چرخشی اندازه‌گیری شدند. برای هر آزمایش تقریباً ۱ میلی‌لیتر نمونه روی سطح صفحه و مخروط با زاویه ۱/۰۰۳ درجه قرار داده شد. ابتدا یک کرنش دامنه نوسانی برای مشخص کردن ناحیه ویسکوالاستیک خطی انجام شد. پس اندازه‌گیری‌های نوسانی در فرکانس بین ۱ تا ۱۰ هرتز و کرنش ۲ درصد (محدوده ویسکوالاستیک خطی) برای تعیین مدول‌های ذخیره (G') و افت (G'') نمونه‌ها انجام شد.

مورفولوژی: به منظور بررسی مورفولوژی استخراج‌گرها، امولسیون و میکروامولسیون آب در روغن (O/W) و یک میکروامولسیون با آب خالص تهیه شده و با استفاده از میکروسکوپ نوری (مدل BX51 شرکت OLYMPUS، ژاپن) مجهز به دوربین در دمای ۲۵ درجه سلسیوس مورفولوژی آنها تعیین گردید. تجزیه و تحلیل آماری: از طرح کاملاً تصادفی برای این پژوهش استفاده شد. تحلیل و ارزیابی داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار SPSS 18 در سطح احتمال ۵ درصد برای تعیین معنی‌دار بودن اختلاف موجود بین میانگین‌ها (ANOVA) به روش دانکن انجام گرفت. از نرم‌افزار OriginPro 8.6 برای برازش داده‌های رئولوژیکی و از نرم‌افزار اکسل (۲۰۱۰) برای رسم منحنی‌ها استفاده گردید.

نتایج و بحث

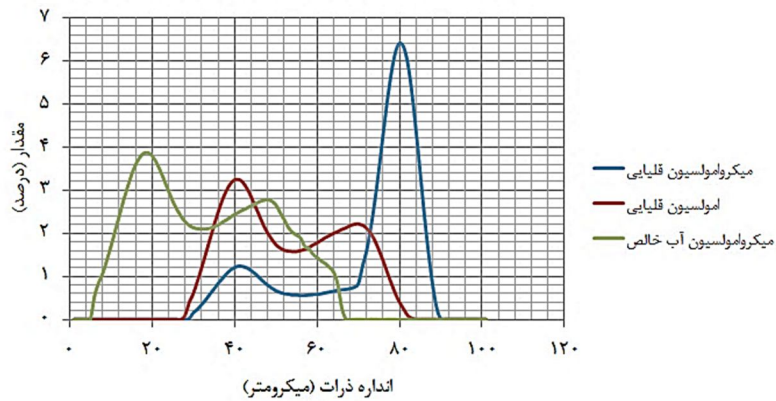
کارایی استخراج: در ابتدای آزمایش‌های این بخش، شرایط بهینه ثابت براساس مطالعات پیشین انتخاب شد. این شرایط شامل فاز آبگونه (آبی) داخلی، ترکیب غشاء، نسبت غشاء به فاز آبگونه داخلی، نسبت امولسیون/ میکروامولسیون به فاز آبگونه بیرونی، سرعت هم‌زنی، مدت زمان استخراج و غیره بودند. غشاء بدون حامل ارزیابی مناسبی از غشای مایع امولسیونی و میکروامولسیونی ارائه می‌دهد زیرا حامل حتی در مقادیر و غلظت‌های خیلی کم منجر به افزایش قابل توجهی در کارایی استخراج می‌شود (اثنم و همکاران، ۲۰۰۶). نتایج نشان داد که محتوای فنول کل عصاره پوست پسته عبور داده شده از صافی به‌عنوان پساب مدل شده ۳/۶ ± ۱۶۱/۴ میلی‌گرم معادل گالیک اسید در گرم نمونه بود. غشای مایع میکروامولسیونی دارای کارایی بیشتری نسبت به غشای مایع امولسیونی در به دام انداختن ترکیبات فنولی از پساب مدل شده موجود در فاز آبگونه بیرونی است به طوری که میزان کارایی غشاء در این سامانه‌ها حدود ۶۴/۸ ± ۲/۷ درصد بوده درحالی که در سامانه‌های غشای مایع امولسیونی این میزان ۴۶/۱ ± ۱/۴

درصد می‌باشد. ویژگی‌های منحصربه‌فرد میکروامولسیون از جمله جایگاه‌های^۱ کوچکتر و بیشتر یا به عبارتی نانو قطرات فاز آبگونه داخلی، ویسکوزیته کمتر، کشش سطحی کمتر و تشکیل تعداد بیشتر مسیل‌های معکوس در فاز غشایی که در نهایت موجب انتقال جرم بیشتر می‌شود، سامانه‌های غشای مایع میکروامولسیونی را متمایز نموده است. در ادامه فاکتورهای ذکر شده شرح داده می‌شوند.

توزیع اندازه ذرات و شاخص‌های ویسکوزیته: در ابتدا بایستی این مسئله را مدنظر قرار داد که اندازه هیدرودینامیکی محاسبه شده با تکنیک پراش نور دینامیک بدین صورت تعریف می‌گردد: قطر کره سخت فرض شده‌ای که از طریق مشابه‌سازی قطرات نمونه مجهول با آن، اندازه‌گیری صورت می‌گیرد (له‌کوره و همکاران، ۲۰۱۱). به همین دلیل، قطر اندازه‌گیری شده از ویژگی‌های انتشار قطره تنها نشان‌گر اندازه ظاهری قطره دینامیک است، بنابراین از واژه قطر هیدرودینامیکی به جای اندازه هیدرودینامیکی استفاده می‌شود (له‌کوره و همکاران، ۲۰۱۱). میکروامولسیون‌ها به قطرات در دامنه نانومتر در مقایسه با قطرات در محدوده میکرومتر در امولسیون‌ها معروف می‌باشند. میانگین قطر هیدرودینامیکی قطرات در میکروامولسیون با آب خالص ۱۱۸ نانومتر بود که با نتایج فانگ و همکاران (۲۰۰۱) و یامازاکی و همکاران (۲۰۰۷) همخوانی دارد. قطرات ریزتر به خاطر نسبت سطح به حجم بالاترشان، ناحیه انتقال جرم گسترده‌تری را برای ملکول‌های هدف از فاز آبگونه بیرونی به درون جایگاه‌های به دام اندازنده‌ی داخلی، فراهم می‌کنند. احمد و همکاران (۲۰۱۲) دریافتند که به‌کارگیری بیشتر سورفاکتانت در فاز غشاء یک غشای مایع امولسیونی موجب کاهش قطر قطرات امولسیون می‌گردد که در نهایت موجبات انتقال جرم سریع‌تر از فاز آبگونه بیرونی به فاز آبگونه داخلی را فراهم می‌کند. با این حال، همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، با کمال تعجب ملاحظه می‌شود که میکروامولسیون قلبایی (که فاز پراکنده آن محلول سدیم هیدروکسید است) دارای قطرات به مراتب بزرگتری (۱۲۲ میکرومتر) از امولسیون با فاز پراکنده مشابه (۶ میکرومتر) می‌باشد، در حالی که کارایی استخراج ترکیبات فنولی از پساب با وجود بزرگ‌تر بودن اندازه قطرات در این غشاها بیشتر می‌باشد. شاخص یکنواختی^۲ در نمونه میکروامولسیون آب خالص بالاتر از بقیه بود که نشان از یک‌دست بودن و نظم بیشتر آن دارد.

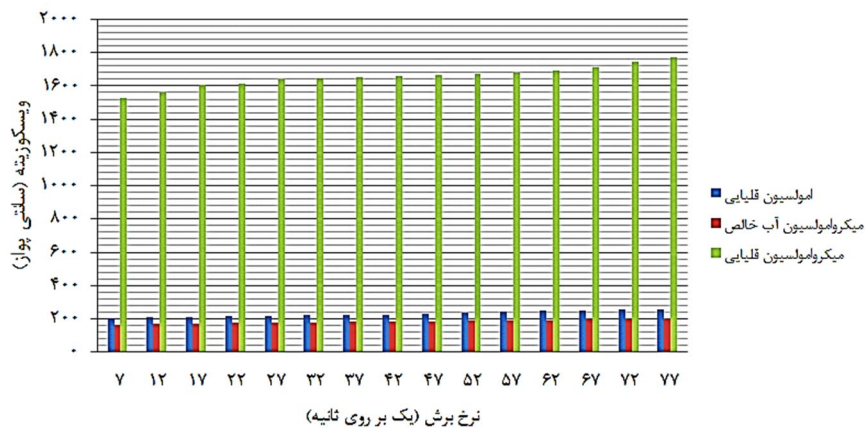
1- Reservoir

2- Uniformity



شکل ۲- توزیع اندازه ذرات امولسیون و میکروامولسیون‌ها.

به‌طور قابل توجهی، ضریب قوام و ویسکوزیته ظاهری محاسبه شده با مدل‌های مختلف میکروامولسیون قلیایی به‌طور معنی‌داری بیشتر از میکروامولسیون آب خالص و امولسیون قلیایی می‌باشد (جدول ۱ و شکل ۳). امولسیون قلیایی و میکروامولسیون آب خالص زمانی که ویسکوزیته ظاهری در نرخ‌های برش مختلف ثابت فرض شود، رفتار نیوتنی از خود بروز می‌دهند (شکل ۳). با این حال میکروامولسیون قلیایی یک رفتار غیرنیوتنی (که از مدل‌های قانون توان و هرشل-بالکلی پیروی می‌کند) را نشان می‌دهد که ویسکوزیته با افزایش نرخ برش افزایش می‌یابد که رفتار متداول سیالات دایلاتانت (سفت شونده با برش) به حساب می‌آید.



شکل ۳- ویسکوزیته ظاهری امولسیون قلیایی، میکروامولسیون آب خالص و میکروامولسیون قلیایی به‌عنوان تابعی از نرخ برش.

جدول ۱- مدل‌های مختلف رئولوژیکی برازش شده با نمونه‌های امولسیون قلیایی، میکروامولسیون آب خالص و میکروامولسیون قلیایی.

نمونه	مدل	ضریب قوام (Pa s ⁿ)	شاخص رفتار جریان	تنش تسلیم (Pa)	ضریب اطمینان برازش (درصد)
امولسیون قلیایی	قانون توان	۱۲/۹	۰/۹۹	-	۱۰۰
	هرشل - بالکلی	۱۰/۴	۱/۰۴	۰/۳	۹۸/۶
	بینگهام	۱۱/۳	-	۰/۹	۹۹/۶
	کاسون	۱۲/۴	-	۱/۴	۹۸/۵
میکروامولسیون آب خالص	قانون توان	۹/۸	۱/۰۲	-	۹۹/۰
	هرشل - بالکلی	۹/۱	۰/۹۳	۰/۷	۹۹/۷
	بینگهام	۸/۲	-	۰/۱	۹۹/۳
	کاسون	۱۰/۱	-	۰/۴	۹۹/۸
میکروامولسیون قلیایی	قانون توان	۱۹۶/۷	۱/۳۱	-	۹۶/۱
	هرشل - بالکلی	۱۹۰/۳	۰/۹۸	۱/۸	۱۰۰
	بینگهام	۱۹۵/۷	-	۰/۴	۹۸/۷
	کاسون	۱۹۲/۵	-	۰/۰	۹۸/۰

اندازه قطرات، ضریب قوام و ویسکوزیته ظاهری بیشتر میکروامولسیون قلیایی به حضور سدیم هیدروکسید در فاز آبگونه مرتبط می‌باشد. برای این مسئله این فرضیه بیان می‌شود که قلیا موجب تجمع و به هم پیوستن نانو قطرات و تشکیل ساختارهای خوشه‌ای شبه کندوی عسلی می‌گردد. این ابرساختارهای تشکیل شده، در برابر برش اعمال شده طی آزمایش‌ها پایداری می‌کنند که حاصل آن ویسکوزیته و ضریب قوام بیشتر می‌باشد. با این حال گسترش حفاظت شده قطرات با مقیاس نانو و تشکیل شبکه‌های ابرساختاری، انتقال جرم ترکیبات فنولی به درون جایگاه‌های به دام اندازنده در فاز آبگونه داخلی را محدود نمی‌کند. بایستی به این نکته توجه کرد که امولسیون قلیایی احتمالاً به خاطر تعداد کم ملکول‌های سورفاکتانت در حد فاصل بین قطرات، چنین ساختارهایی را تشکیل نمی‌دهد.

پیشنهاد می‌گردد که فراوانی ملکول‌های سورفاکتانت در میکروامولسیون نقشی کلیدی در خوشه‌ای شدن تحریک شده^۸ به وسیله قلیا را در قطرات بر عهده دارد.

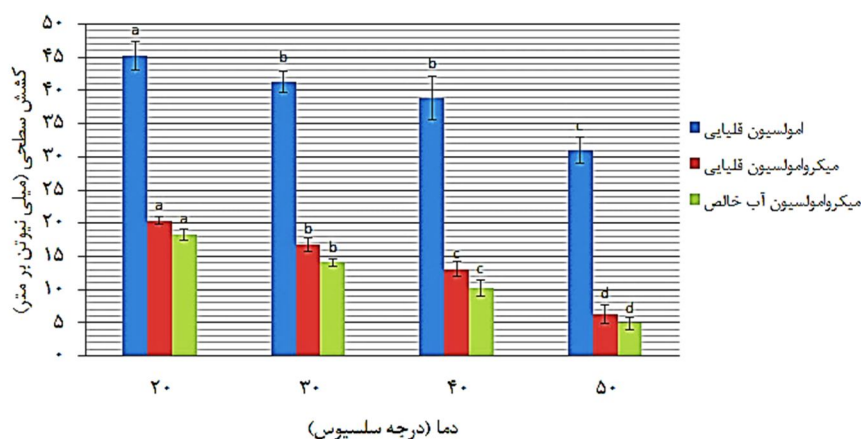
ملکول‌های سورفاکتانت دارای سرهای آب‌دوست و چربی‌دوست می‌باشند. ممانعت استری بوسیله دنباله‌های طویل آبگریز ملکول‌های سورفاکتانت روی سطح قطرات چیده شده و می‌توانند از انباشتگی نانو قطرات در میکروامولسیون آب خالص جلوگیری نمایند (مینگ ژنگ و همکاران، ۲۰۱۲). با این حال در میکروامولسیون قلیایی، سدیم هیدروکسید می‌تواند شماری از ملکول‌های سورفاکتانت انباشته شده در سطح را تجزیه کند (ابونعمه و فان‌پتقم، ۱۹۹۲). نتیجه این امر تشکیل نمک سدیم کریوکسیلات اسیدهای چرب و رهایش ملکول‌های سوربتیان به درون مخزن‌های آبگونة است که در آنجا پروتون‌زدایی شده و با یون‌های سدیم به صورت الکترواستاتیکی درهم کنش می‌دهد.

ممانعت استری حذف شده به واسطه تخریب زنجیرهای آبگریز اسیدهای چرب نمکی شده موجب به وجود آمدن همسایگی در نانو قطرات و خوشه‌ای شدن متعاقب در آنها می‌شود. مهتا و کاتور (۲۰۱۱) نشان دادند که اجتماع قطرات میکروامولسیون به صورت خوشه‌ای با میزان یون‌های نفوذ یافته یا تبدیل شده قطرات هم‌خوانی دارد. این استدلال می‌کند که چرا کارایی استخراج بیشتر، برای غشای مایع میکروامولسیونی در قیاس با غشای مایع امولسیونی با میکروقطرات جدا از هم، ثبت شده است. فرآیند خوشه‌ای شدن قطرات به بهره‌برداری از کسر حجمی فاز پراکنده در آستانه تراوش وابسته است (الکساندرسیس و همکاران، ۱۹۹۵).

با برآزش مدل‌های گوناگون با پارامترهای رفتار جریان نمونه‌های امولسیونی و میکروامولسیونی مورد مطالعه، مدل هرشل-بالکلی با سطح اطمینان ۱۰۰ درصد بهترین مدل برای توصیف میکروامولسیون قلیایی، همانطور که در جدول ۲ گزارش شده، شناخته شد. میکروامولسیون قلیایی به تنش تسلیم بسیار بالایی قبل از به حرکت درآمدن نیاز دارد. تغییر از یک رابطه خطی به رابطه غیرخطی تنش- کرنشی می‌تواند به شدت تحت تأثیر تنش تسلیم قرار گیرد که نمایانگر خروج قابل توجه ساختار میکروسکوپی قطره از پیکربندی اولیه‌ی بدون برش خود می‌باشد (ماسون و همکاران، ۱۹۹۶). تنش تسلیم قابل ملاحظه میکروامولسیون قلیایی بیانگر فرضیه ابرساختار شبه کندوی عسلی نانو قطرات دارد که تا حدود زیادی در برابر نیروی برشی اعمال شده مقاومت می‌کند، اما زمانی که نیروی برشی از شدت کافی برخوردار گردد تحت فروپاشی قرار

می‌گیرد. رفتار سفت شونده با برش میکروامولسیون قلیایی، که در شکل ۳ نشان شده است، به به هم پیوستن (جزیی) نانوقطرات مجزا و لغزنده به وسیله نیروی برشی نسبت داده شده است که موجب تشکیل قطرات بزرگتری می‌شود که در برابر اعمال بیشتر برش مقاومت می‌کنند.

کشش سطحی دینامیک: همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شده است، کشش سطحی دینامیک امولسیون و میکروامولسیون‌ها به صورت خطی با افزایش دما کاهش می‌یابد. اساساً، اگر یک مایع یا دیسپرسیون گرم‌تر شود برای ملکول‌ها یا ساختار آن بهم پیوستگی و اتصال دشوارتر می‌شود (کجله، ۲۰۰۶). در هر کدام از دماهای داده شده، میکروامولسیون قلیایی دارای پائین‌ترین و امولسیون دارای بالاترین میزان کشش سطحی می‌باشند. تفاوت آماری معنی‌داری ($P < 0.05$) بین کشش سطحی میکروامولسیون آب خالص و میکروامولسیون قلیایی با امولسیون وجود دارد به طوری که این دو (میکروامولسیون‌ها) دارای میزان کشش سطحی بسیار کمتری می‌باشند.

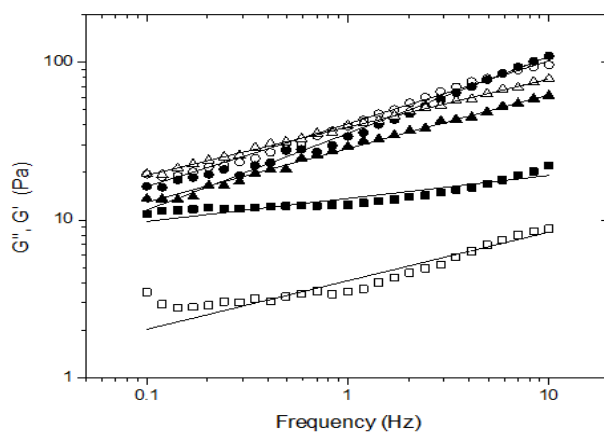


شکل ۴- کشش سطحی دینامیک نمونه‌ها به عنوان تابعی از دما، برای نمونه‌های امولسیونی و میکروامولسیونی.

سامانه‌های میکروامولسیونی شاهد حضور تعداد فراوانی ملکول‌های سورفاکتانت می‌باشند. این امر اجازه چیدمان مناسب ملکول‌های سورفاکتانت را در سطح بین آب و روغن طی اضافه کردن فاز آبی به فاز غشایی را فراهم نموده (وانلی و همکاران، ۲۰۰۰) و امکان تشکیل خودبه‌خودی سامانه‌ای با کشش سطحی بسیار کم را نیز ممکن می‌سازد. از طرف دیگر امولسیون به واسطه داشتن شمار بسیار کمتر ملکول‌های سورفاکتانت به هم‌وزن کردن با دوره‌های بالا برای تشکیل قطرات پوشش داده شده با

سورفاکتانت نیاز دارد. در میکروامولسیون قلیایی، به خاطر تجزیه ملکول‌های سورفاکتانت بوسیله ی قلیا، یون‌های سدیم دارای بار مثبت زنجیره اسیدهای چرب را صابونی کرده و صابونی با فعالیت سطحی به وجود می‌آورند. ملکول‌های صابونی احتمالاً در کاهش تنش بین سطحی به همراه ملکول‌های دست نخورده اسپن در یک الگوی هم‌افزایی^۱، نقش دارند (بوکات و شولمن، ۱۹۹۵). عوامل ذکر شده دلیل کشش سطحی حداقلی مشاهده شده برای میکروامولسیون قلیایی می‌باشند.

رئولوژی نوسانی: نخست، آزمون‌های نوسانی بسامد در ناحیه ویسکوالاستیک خطی برای تعیین وابستگی بسامدی مدول‌های افت و ذخیره صورت پذیرفت. مدول ذخیره به رفتار الاستیک مواد اشاره دارد درحالی‌که مدول افت نمایانگر ویسکوز بودن ترکیبات می‌باشد (کاستا و همکاران، ۲۰۱۱). شکل ۵ نشان می‌دهد که مدول ذخیره امولسیون در سراسر دامنه بسامد که بیانگر ویژگی انباشت انرژی میکروقطرات است، بیشتر از مدول افت می‌باشد. میزان کمتر مدول افت احتمالاً نشان دهنده قوام و به هم پیوستگی ضعیف بین اجزاء امولسیون و تشکیل کمتر و یا ضعیف‌تر شبکه‌های به هم پیوسته بین میکروقطرات است. هر دو نوع میکروامولسیون (قلیایی و آب خالص) دارای مدول دینامیک بیشتری نسبت به امولسیون می‌باشند. استدلال این است که تعداد بیشتر قطرات و نیز تشکیل میسل‌های معکوس سورفاکتانت، به خاطر تعداد زیاد، ویژگی‌های تحمل تنش و انتقال تنش میکروامولسیون‌ها را افزایش می‌دهد. مدول دینامیک مربوط به میکروامولسیون قلیایی نمایانگر ماهیت ویسکوز افزایش یافته این نمونه است. اتلاف افزایش یافته تنش اعمال شده به وسیله نمونه، فرضیه ابرساختار شبه کندوی عسلی را آشکار می‌سازد که به طور مؤثری انرژی اعمال شده را به سراسر ماده منتقل می‌کنند.



شکل ۵- مدول‌های ذخیره و افت امولسیون قلیایی، میکروامولسیون آب خالص و میکروامولسیون قلیایی در دمای ۳۰ درجه سلسیوس: مدول‌های ذخیره امولسیون قلیایی (■)، میکرو امولسیون آب خالص (▲) و میکروامولسیون قلیایی (●) و مدول‌های افت امولسیون قلیایی (□)، میکرو امولسیون آب خالص (△) و میکروامولسیون قلیایی (○).

وابستگی مدول‌های افت و ذخیره نمونه‌های امولسیون و میکروامولسیون‌ها به بسامد زاویه‌ای (ω) با رابطه نوع مدل شده است که به قرار زیر می‌باشد:

$$G'' \text{ or } G' = a\omega^b \quad \text{معادله ۲}$$

که ثابت‌های a و b به ترکیب عرض از مبدأ و شیب معادله توان هستند که از طریق خطی‌سازی معادله فوق به دست می‌آیند.

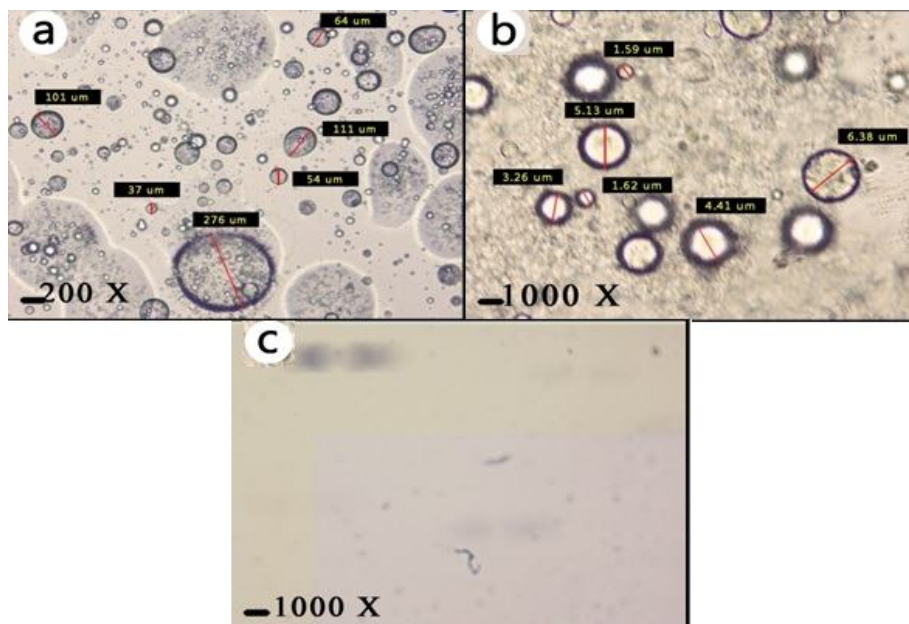
جدول ۲- پارامترهای رئولوژیکی دینامیک برای نمونه‌های امولسیون قلیایی، میکروامولسیون آب خالص و میکروامولسیون قلیایی.

Adj. R ²	معادله ۱-۴ $G'' \text{ or } G' = a\omega^b$				مدول	نمونه
	SE	b-value	SE	a-value		
۰/۸۴۵۱	۰/۰۱۲۰	۰/۱۴۵۸	۰/۲۳۴۸	۱۳/۶۹۷۱	مدول ذخیره (G')	امولسیون قلیایی
۰/۹۲۲۸	۰/۰۱۸۳	۰/۳۰۸۶	۰/۱۱۵۹	۴/۱۲۱۸	مدول افت (G'')	امولسیون قلیایی
۰/۹۹۲۴	۰/۰۰۹۹	۰/۴۸۶۹	۰/۵۹۲۰	۳۵/۴۴۶۶	مدول ذخیره (G')	میکروامولسیون آب خالص
۰/۹۹۲۴	۰/۰۰۷۹	۰/۳۹۸۷	۰/۵۲۰۷	۴۰/۸۰۷۷	مدول افت (G'')	میکروامولسیون آب خالص
۰/۹۹۶۵	۰/۰۰۴۴	۰/۳۴۰۵	۰/۱۹۶۲	۲۸/۴۱۲۳	مدول ذخیره (G')	میکروامولسیون قلیایی
۰/۹۹۸۴	۰/۰۰۲۶	۰/۳۰۵۳	۰/۱۵۶۴	۳۸/۸۰۹۵	مدول افت (G'')	میکروامولسیون قلیایی

* a = عرض از مبدأ معادله توان، b = شیب معادله توان، SE = خطای استاندارد.

رگرسیون خطی لگاریتم بسامد زاویه‌ای در برابر لگاریتم مدول‌های ذخیره و افت روابط خطی مستقیمی می‌دهد که به-خوبی با معادله مذکور برازش می‌شوند به‌جز در مورد مدول ذخیره امولسیون قلیایی (جدول ۲). مقادیر R^2 های تعدیل شده برای نمونه‌های میکروامولسیون قلیایی و آب خالص بیش از ۹۹ درصد با خطای استاندارد کمتر از ۰/۰۱ بود. مطابق شکل ۴ و جدول ۲، می‌توان نتیجه گرفت که نمونه امولسیون به‌دلیل شیب کم (یا اندیس b کم) در مقایسه با شیب نمونه‌های میکروامولسیونی دارای کمترین وابستگی به بسامد زاویه‌ای می‌باشد. احمد و راماسوامی (۲۰۰۶) بر این نکته تأکید نمودند که مستقل بودن نسبی مدول‌های ذخیره و افت به بسامد به تشکیل ژل بسیار ضعیف مرتبط است. این امر به ساختار گسسته نمونه امولسیونی اشاره دارد.

میکرومورفولوژی: مورفولوژی امولسیون و میکروامولسیون‌ها در شکل ۶ آورده شده است. نتایج حاصل با نتایج اندازه قطرات مطابقت دارد به‌طوری که امولسیون دارای قطرات کوچکتری نسبت به میکروامولسیون قلیایی می‌باشد. همان‌طور که پیش‌بینی می‌شد قطرات میکروامولسیون آب خالص به‌قدری کوچک بودند که زیر میکروسکوپ نوری قابل مشاهده نبودند. همسایگی و تجمع قطرات کوچک درون قطرات بزرگ در تصاویر میکروامولسیون قلیایی مشاهده می‌گردد (شکل ۶، a). این نکته فرضیه ساختار شبه‌کندوی عسلی استدلال شده برای مشاهدات متناقض قبلی را روی کارایی استخراج و اندازه ذرات این نمونه تأیید می‌کند. با این حال روشن است که تعدادی از نانوقطرات تشکیل شده با یکدیگر در هم آمیخته می‌شوند و میکروقطرات ریزی تشکیل می‌دهند که در ادامه تشکیل یک ساختار خوشه‌ای می‌دهند. گاهی اوقات پوشش سطح غشاء برای امولسیون ناتمام باقی می‌ماند که به احتمال فراوان به‌دلیل تعداد کم ملکول‌های سورفاکتانت موجود می‌باشد. لی همکاران (۱۹۸۳) گزارش دادند که کارایی بهتر استخراج و مقاومت به شکستن امولسیون‌ها برای قطرات کوچک در غشاهای مایع امولسیونی حاصل می‌گردد.



شکل ۶- تصاویر میکروسکوپ نوری مربوط به (a) میکروامولسیون قلیایی، (b) امولسیون قلیایی، (c) میکروامولسیون آب خالص.

نتیجه گیری کلی

غشای مایع میکروامولسیون دارای کارایی به مراتب بیشتری نسبت به غشای مایع امولسیون متناظر در جداسازی ترکیبات فنولی از پساب واحدهای پوست گیری پسته، می باشد. این مهم در حالی به وقوع می پیوندد که قطر مخازن به دام اندازی در غشای مایع میکروامولسیون بزرگتر از غشای مایع امولسیون است. یک فراساختار شبکه شبه "کندوی عسلی" نانو قطرات تحریک شده به وسیله سدیم هیدروکسید (عامل فزاینده) بر اساس ضریب قوام، ویسکوزیته ظاهری و تنش تسلیم میکروامولسیون، پیشنهاد گردید. فرضیه ابر ساختار خوشه ای با نتایج رئولوژی نوسانی پشتیبانی می گردد و با تصاویر میکروسکوپ نوری تأیید می شود، البته تصاویر میکروسکوپ نوری یک به هم آمیختگی خفیف نانوقطرات تشکیل شده اولیه را به خوشه های میکروقطره ای نشان می دهند. کاربرد فرآیندهای غشای مایع میکروامولسیون در جداسازی ترکیبات فنولی بواسطه ویژگی های بی نظیری که دارد به نظر می رسد می تواند یک جایگزین مناسب به جای غشای مایع امولسیون و فرآیندهای متداول چند مرحله ای استخراج باشد. بنابراین پیشنهاد

می‌شود از این سامانه‌ها برای تغلیظ ترکیبات با ارزش افزوده و نیز تمامی فرآیندهای تصفیه استفاده به‌عمل آید.

منابع

- Abou-Nemeh, I. and Van Peteghem, A. 1992. Sorbitan monooleate (Span 80) decomposition during membrane ageing. A kinetic study. *Journal of Membrane Science*, 74(1): 9-17.
- Ahmad, A.L., Kusumastuti, A., Derek, C.J.C. and Ooi, B.S. 2012. Emulsion liquid membrane for cadmium removal: Studies on emulsion diameter and stability. *Desalination*, 287: 30–34.
- Ahmed, J. and Ramaswamy, H.S. 2006. Physico-chemical properties of commercial date pastes (*Phoenix dactylifera*). *Journal of Food Engineering*, 76(3), 348-352.
- Alexandridis, P., Holzwarth, J.F. and Hatton, T.A. 1995. Thermodynamics of droplet clustering in percolating AOT water-in-oil micro emulsions. *The Journal of Physical Chemistry*, 99 (20): 8222-8232.
- Balasubramanian, A. and Venkatesan, S. 2012. Removal of phenolic compounds from aqueous solutions by emulsion liquid membrane containing Ionic Liquid [BMIM]⁺[PF6]⁻ in Tributyl phosphate. *Desalination*, 289: 27–34.
- Behgar, M., Ghasemi, S., Naserian, A., Borzoie, A. and Fatollahi, H. 2011. Gamma radiation effects on phenolics, antioxidants activity and in vitro digestion of pistachio (*Pistachia vera*) hull. *Radiation Physics and Chemistry*, 80(9), 963-967.
- Bowcott, J. and Schulman, J.H. 1955. Emulsions Control of droplet size and phase continuity in transparent oil/water dispersions stabilized with soap and alcohol. *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 59(4): 283-290.
- Chakrabarty, K., Saha, P. and Ghoshal, A.K. 2010. Separation of lignosulfonate from its aqueous solution using emulsion liquid membrane. *Journal of Membrane Science*, 360: 34–39.
- Costa, E., de-Carvalho, J., Casimiro, T., da Silva, C. L., Cidade, M.T. and Aguiar-Ricardo, A. 2011. Tailoring thermoresponsive microbeads in supercritical carbon dioxide for biomedical applications. *The Journal of Supercritical Fluids*, 56(3): 292-298.
- Fang, H., Zhang, L., Luo, L., Zhao, S., An, J., Xu, Z., Yu, J., Ottova, A. and Tien, H.T. 2001. A study of thin liquid films as related to the stability of crude oil emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 238(1): 177-182.
- Kislik, V.S. 2010. Liquid membranes principles and applications in chemical separations and wastewater treatment. *Elsevier's Science and Technology Department in Oxford, UK*, 357-399.
- Kjelle, M.M. 2006. *The Properties of Liquids*. Rosen Classroom.

- LeCorre, D., Bras, J. and Dufresne, A. 2011. Evidence of micro-and Nano scaled particles during starch nanocrystals preparation and their isolation. *Bio macromolecules*, 12(8): 3039-3046.
- Li, N.N. 1983. Separating hydrocarbons with liquid membranes. U.S Patent, 3: 410-794.
- Mason, T., Bibette, J. and Weitz, D. 1996. Yielding and flow of monodisperse emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 179(2): 439-448.
- Mehta, S. and Kaur, G. 2011. Micro emulsions: thermodynamic and dynamic properties. *Thermodynamics*, 381-406.
- Mingzheng, Z., Guodong, X., Jian, L., Lei, C. and Lijun, Z. 2012. Analysis of factors influencing thermal conductivity and viscosity in different kinds of surfactant solutions. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 36: 22-29.
- Othman, N., Mat, H. and Goto, M. 2006. Separation of silver from photographic wastes by emulsion liquid membrane system. *Journal of membrane Science*, 282(1): 171-177.
- Rajaei, A., Barzegar, M., Mohabati Mobarez, A., Sahari, M.A. and Hamidi Esfahani, Z. 2010. Antioxidant, anti-microbial and antimutagenicity activities of pistachio (*Pistachia vera*) green hull extract. *Food and Chemical Toxicology*, 48: 107-112.
- Singleton, V. and Rossi, J.A. 1965. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*, 16(3): 144-158.
- Venkateswaran, P., and Palanivelu, K. 2006. Recovery of phenol from aqueous solution by supported liquid membrane using vegetable oils as liquid membrane. *Journal of Hazardous Materials*, B131: 146-152.
- Wanli, K., Yi, L., Baoyan, Q., Guangzhi, L., Zhenyu, Y. and Jichun, H. 2000. Interactions between alkali/surfactant/polymer and their effects on emulsion stability. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 175(1), 243-247.
- Yamazaki, K., Imai, M. and Suzuki, I. 2007. Water solubilization capacity and mean emulsion size of phospholipid-based isooctane-alcohol W/O micro emulsion. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 293(1), 241-246.
- Zhu, C., Qiu, L., Song, J. and Yuan, Y. 2012. Removal of hexavalent chromium-contaminated wastewater by micro-emulsion liquid membrane method. *Advanced Materials Research*, 360: 1962-1966.



Extraction of Phenolic Compounds from Pistachio Processing Unit Effluent by Developed Microemulsion Liquid Membrane as a Nanocarrier

F. Geravand^{1,*} and A. Madadlou²

¹M.Sc Student, Dept. of Food Science and Engineering, University of Tehran

²Assistant Prof., Dept. of Food Science and Engineering, University of Tehran

Abstract

In this study, extraction of phenolic compounds from model pistachio processing unit effluent has been investigated using micro emulsion liquid membrane (MLM). Employed systems including a carrier-free water-in-oil emulsion and micro emulsion made of 15% NaOH aqueous solution as a stripping agent in internal aqueous phase and sunflower oil and surfactant Span 80, at 96:4 and 50:50 (w/w) ratios as membrane phase, respectively. The prepared MLM and ELM (emulsion liquid membrane) was dispersed on external aqueous phase namely, phenolic compounds effluent at ratio of 1 to 3, with extraction time 12 min. Under these conditions, the extraction efficiency was about 46.1% and 64.8% for ELM and MLM, respectively. The most important parameters affecting extraction process such as droplet size distribution, rheological behavior, surface tension, and morphology of MLMs compared with ELMs were evaluated. The results showed that MLMs was more efficient in removal of phenolic compounds from effluent due to ultra-low dynamic surface tension and smaller size and droplet, despite of much higher viscosity. Surprisingly, it was observed that MLM despite the larger droplet size compared to simple micro emulsion (which contains distilled water instead of NaOH solution) still has higher extraction efficiency than the ELM. It seems that presence of NaOH solution could be the main reason of higher viscosity and greater droplet size of MLM. These results suggest that phenolic compounds extraction employing MLMs is a perfectly possible and effective operation to removal of hazardous materials from effluents.

Keywords: Extraction efficiency; Phenolic compounds; Microemulsion liquid membrane; Effluent.

*Corresponding author; farhadgaravand@ut.ac.ir

