

ZASTOSOWANIE FILTRACJI MEMBRANOWEJ W RAFINACJI OLEJÓW ROŚLINNYCH

Sylwia Onacik-Gür, Anna Żbikowska

Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie

Streszczenie. Celem pracy było przedstawienie możliwości zastosowania filtracji membranowej jako alternatywy dla konwencjonalnej rafinacji olejów roślinnych. Praca została przygotowana na podstawie przeglądu literatury – najważniejszych publikacji dotyczących membranowego oczyszczania olejów. Podczas konwencjonalnego procesu rafinacji z oleju poza niepożądanymi składnikami usuwane są również cenne żywieniowo witaminy i związki o właściwościach przeciwutleniających. Oczyszczanie oleju za pomocą procesów membranowych redukuje utratę składników pożądaných. Innymi zaletami procesów membranowych są niskie koszty związane ze zużyciem energii, co jest bardzo istotne dla producentów tłuszczów, ponieważ może prowadzić do obniżenia kosztów produkcji. Ponadto możliwe jest wykorzystanie filtracji membranowej w warunkach przemysłowych. Główną barierą uniemożliwiającą obecnie zastosowanie tych technik jest niska wydajność procesu, dlatego naukowcy wciąż pracują nad jej zwiększeniem. Prowadzą badania mające na celu dobranie odpowiednich parametrów procesu (np. ciśnienie, temperatura) i rodzaju rozpuszczalnika oraz opracowanie nowych materiałów do produkcji membran odpornych na rozpuszczalniki organiczne.

Słowa kluczowe: procesy membranowe, rafinacja olejów, wartość żywieniowa olejów

WSTĘP

Tłuszcze roślinne surowe bezpośrednio wydobyte z nasion oraz owoców składają się w 95% z triacylogliceroli (TAG), a pozostałe 5% stanowią tzw. substancje towarzyszące. Zaliczane są do nich: śluz, wolne kwasy tłuszczowe (WKT), barwniki, sterole, węglowodany, woski, białka i inne substancje o właściwościach przeciwutleniających (np. tokoferole, beta-karoten). Substancje towarzyszące znacząco wpływają na trwałość tłuszczu [Alicieo i in. 2002, de Souza i in. 2008]. Poza tym ich obecność bardzo często może

Adres do korespondencji – Corresponding author: Sylwia Onacik-Gür, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie, Wydział Nauk o Żywności, Katedra Technologii Żywności, ul. No-woursynowska 159c, 02-776 Warszawa, e-mail: sylwia.onacik@gmail.com

być korzystna ze względu na wartość żywieniową bądź technologiczną tych substancji. Przykładowo, olej palmowy bezpośrednio po wydobyciu z mięszu owoców palmy oleistej jest jednym z najbogatszych źródeł witaminy A i E. W wyniku rafinacji tłuszcz ten traci 80% karotenoidów i 50% tokoferoli [Arora i in., 2006; Barison i Hui, 1996]. Monoacyloglicerole oraz wolne kwasy tłuszczowe występujące w oleju surowym mogą być stosowane jako substancje emulgujące i zapachowe. Najpowszechniej wykorzystywana w produkcji żywności jest lecytyna, otrzymywana jako produkt uboczny rafinacji olejów roślinnych, głównie ze względu na właściwości emulgujące, np. w produkcji margaryn [Snape i Nakajima 1996].

Jednym z nadrzędnych zadań, jakie stawia przed sobą cały przemysł jest obniżenie wielkości zużycia energii, a co za tym idzie kosztów produkcji. Metody stosowane w przetwórstwie tłuszczów i olejów roślinnych są energochłonne i nie zmieniały się na przestrzeni dekad [Rafe i in. 2012, Alicieo i in. 2002]. Chemiczna (klasyczna) rafinacja jest procesem oczyszczania olejów złożonym z kilku etapów: odśluzowania (odszlamowania), odkwaszania, bielenia i dezodoracji [Hoffman 2003, de Moura i in. 2005]. Oleje w wyniku tych zabiegów są oczyszczane ze śluzów (głównie fosfolipidów), wolnych kwasów tłuszczowych (WKT), naturalnych barwników i substancji lotnych. Dzięki rafinacji otrzymuje się klarowany olej, charakteryzujący się delikatnym smakiem, brakiem zapachu oraz, co najważniejsze, większą trwałością [Niewiadomski 1993]. Proces ten posiada jednak pewne wady związane ze wspomnianym już wysokim zużyciem energii, ale także z problemami utylizacji odpadów, stratami cennych żywieniowo składników, transizomeryzacją kwasów tłuszczowych oraz powstawaniem niekorzystnych produktów utleniania podczas procesu dezodoryzacji [Hafidi i Ajana 2005].

Oczyszczanie olejów za pomocą technik membranowych jest mniej energochłonne, ponieważ stosuje się dużo niższe temperatury niż w chemicznej rafinacji, a ponadto bielenie i odśluzowanie odbywają się w jednym etapie, co daje oszczędność energii. Za pomocą technik membranowych, w zależności od stosowanych urządzeń, przy rafinacji olejów można zaoszczędzić $15\text{--}22 \cdot 10^{12} \text{ kJ} \cdot \text{rok}^{-1}$ [de Souza i in. 2008].

Procesy membranowe w przemyśle spożywczym stosuje się do uzdatniania wody, produkcji soków, produktów mleczarskich oraz otrzymywania białek [Lin i in. 1997]. Zastosowania membran w rafinacji oraz przetwórstwie olejów i tłuszczów roślinnych ma głównie na celu ograniczenie zużycia energii przy jednoczesnym podniesieniu jakości olejów [Subramanian i in., 2001a]. Membranowe oczyszczanie olejów jest wciąż w fazie rozwoju. Obecnie na skalę przemysłową w Japonii stosowane są do usuwania wosków z olejów [Snape, Nakajima, 1996]. Prowadzone są badania nad wykorzystaniem oraz ulepszaniem procesów membranowych mających zastosowanie do usuwania rozpuszczalnika z misci [Tres i in. 2010], odśluzowywania [Lin i in. 1997], bielenia [Reddy i in. 2001], odkwaszania [Raman i in. 1996], hydrolizy olejów i tłuszczów, syntezy strukturyzowanych estrów kwasów tłuszczowych [De Morais Coutinho i in. 2009]. Podejmowane są również próby zateżnienia ważnych składników oraz rozdzielania emulsji w reaktorach membranowych [De Morais Coutinho i in. 2009].

CHARAKTERYSTYKA MEMBRAN I PROCESÓW MEMBRANOWYCH

W przemyśle spożywczym techniki membranowe są stosowane między innymi do rozdzielania i zagęszczania wieloskładnikowych mieszanin cieczy. W technologii żywności najczęściej stosowane procesy membranowe to: odwrócona osmoza, nanofiltracja, ultrafiltracja i mikrofiltracja. Procesy te różnią się zastosowanymi membranami, które charakteryzują się różną wielkością porów. W oczyszczaniu olejów najczęściej stosowane są nanofiltracja (NF) i ultrafiltracja (UF), w których wielkość porów wynosi odpowiednio poniżej 2 nm i 1–100 nm. W obu procesach siłą napędzającą jest ciśnienie. W NF usuwane są cząsteczki organiczne o masie 200–300 Da i jony dwu- oraz więcej wartościowe, a w UF o masie powyżej 200 kDa [He i in. 2012].

W 1977 roku Gupta jako pierwszy opatentował technikę wykorzystującą ultrafiltrację do odśluzowania olejów rozpuszczonych w heksanie. W następnych latach inni naukowcy ulepszyli ten proces przez zastosowanie: dodatkowych substancji chemicznych (CaCl₂, EDTA) [Niazmand i in. 2011], CO₂ w stanie nadkrytycznym [Lai i in. 2008], membran wykonanych z różnych materiałów, różnych rozpuszczalników, wielkości ciśnienia i temperatury [Lin i in. 1997, Arora i in. 2006, Tres i in. 2009]. Podejmowali także działania zmierzające do poszerzenia zakresu stosowania procesów membranowych na inne etapy rafinacji olejów: odkwaszania, bielenia, dezodoryzacji [Lin i in. 1997].

Wydajność procesów membranowych w technologii żywności, a więc również w przemyśle tłuszczowym, zależy od wielu czynników. Wpływ mają parametry charakteryzujące membrany, takie jak: średnica porów, porowatość powierzchni oraz jej grubość. Duże znaczenie mają również właściwości przepuszczanego przez membranę tłuszczu (lepkość) oraz jego temperatura i ciśnienie wewnątrz porów membrany [Lin i in., 1997]. Równanie zaproponowane przez Cheryan [1998] przedstawia wpływ warunków filtracji na strumień przepływu przez membranę:

$$J_v = \frac{\varepsilon d_p^2 \Delta p}{32\mu \Delta x}$$

gdzie: J_v – wyraża strumień objętościowy przez membranę,

ε – porowatość powierzchni membrany,

d_p – średnica porów,

Δp – różnica ciśnień przez membranę,

Δx – długość poru membrany,

μ – lepkość przepływającej cieczy.

Na wydajność procesu wpływ ma również trwałość membrany uzależniona przede wszystkim od materiału, z którego jest wykonana, molekularnej wielkości substancji rozpuszczonych oraz właściwości roztworu filtrowanego, takich jak: pH, temperatura, stężenie substancji rozpuszczonej [Lin i in. 1997] i użytego rozpuszczalnika [Wu i Lee 1999].

Mieszanina podawana do rozdziału nazywana jest roztworem zasilającym, a ta otrzymana po przejściu przez membranę – permeatem [Ceynowa 2006]. Głównym zadaniem membran jest zatrzymywanie pewnych składników i retencja innych z określonej mieszaniny. Selektywność membran zależy między innymi od wielkości porów, zdolności do dyfuzji składników mieszaniny oraz ładunku elektrycznego tych składników [Cheryan 1998].

Membrany stosowane komercyjnie mogą być wykonane z: poliamidu, polisulfanu, politetrafluoroetyleny, polyimidu, poliakrylonitrylu [Shape i Nakajima 1996, Ceynowa 2006], ale również z surowców ceramicznych i innych nieorganicznych [Wu i Lee 1999].

Membrany dzieli się na symetryczne i niesymetryczne. Symetryczne w przecięciu poprzecznym wykazują prosty i jednolity kształt wszystkich porów, z kolei w asymetrycznych membranach pory zazwyczaj rozszerzają się w kierunku powierzchni membrany [Cheryan 1998].

Rozwój produkcji membran odpornych na działanie heksanu oraz innych rozpuszczalników organicznych daje możliwości adaptacji technik membranowych w rafinacji olejów spożywczych, które pozwolą zmniejszyć zużycie energii i wody oraz ograniczyć powstawanie zanieczyszczeń. Straty neutralnego oleju podczas odśluzowywania za pomocą membran mogą zostać zmniejszone nawet o 75% [Köseoglu i Engelgau 1990, Lin i in. 1997].

Najtrwalsze są membrany ceramiczne, które najmniej niszczą się w wyniku działania środowiska, jednak usuwanie fosfolipidów (FL) nie jest tak efektywne jak w przypadku membran wykonanych z polimerów [Wu i Lee 1999].

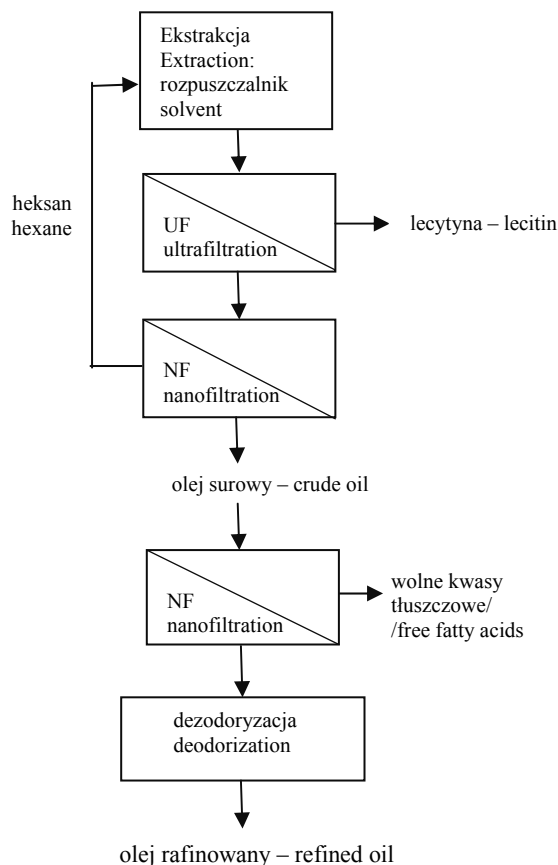
Główną barierą przy zastosowaniu technik membranowych do olejów jest ich wolny przepływ przez membranę [Lin i in. 1997]. Zwiększyć przepływ oleju przez membranę można dzięki obniżeniu lepkości cieczy filtrowanej, co z kolei można uzyskać, stosując odpowiedni rozpuszczalnik we właściwym stężeniu. Wzrost zawartości rozpuszczalnika w stosunku do oleju surowego przyczynia się niestety również do zwiększenia strat oleju [Rao i in. 2013].

APLIKACJA TECHNIK MEMBRANOWYCH W PROCESIE RAFINACJI OLEJÓW

Wiele publikacji naukowych z zakresu oczyszczania olejów z wykorzystaniem technik membranowych dotyczy odśluzowania [Arora i in. 2006, Lin i in. 1997], bielenia [Subramanian i in. 1998, Reddy i in. 2001], odkwaszania [Firman i in. 2013] oraz usuwanie rozpuszczalnika z misceli [Geng i in. 2002] (tab. 1). Według Snape i Nakajima [1996], stosując procesy membranowe (UF, NF) można wydzielić z oleju surowego lecytynę, usunąć WKT i substancje zapachowe, a także odzyskać rozpuszczalnik (rys. 1).

Tabela 1. Zestawienie danych literaturowych dotyczących membranowego oczyszczania olejów
 Table 1. Summary of literature data concerning membrane purification of oils

Proces Process	Skład misceli Micelle content	Maks. przepływ Max. permeate flow [kg·m ⁻² ·h ⁻¹]	Materiał membrany Membrane material	Usunięte fosfolipidy Phospholipids removal [%]	Autor [rok] Author [year]
Odszluzowanie Degumming	olej surowy palmowy, heksan crude palm oil, hexane	0,12–2,66	poliimid polyimide	100 100	Arora i in. 2006
	olej surowy bawelniany, olej surowy ryżowy crude cotton oil, crude rice oil	26,8	poliamid polyamide	99,56 98,74	Lin i in. 1997
	olej surowy kukurydziany, heksan crude corn oil, hexane	120	ceramiczna ceramic	65-93,5	De Souza i in. 2008
Bielenie Pigment removal				usunięte barwniki chlorofilowe chlorophylls removal [%]	
	olej sojowy, rozpuszczalniki organiczne crude soy oil, organic solvent		kompozyt z polimerów polymer composite	74-80	Subramanian i in. 1998
Odkwaszanie Deacidification	olej słoneczniko- wy, heksan sunflower oil, hexane	0,15–46,2	kompozyt z polimerów polymer composite	23,4-77 96	Reddy i in. 2001
				usunięte WKT FFA removal [%]	
Usuwanie rozpuszczalnika Solvent recovery	olej surowy słonecznikowy, heksan crude sunflower oil, hexane	20,3	polifluorek winylidenu polyvinylidene fluoride	58	Firman i in. 2013
				odzysk rozpuszczalnika solvent recovery [%]	
Usuwanie rozpuszczalnika Solvent recovery	olej bawelniany, etanol cotton oil, ethanol	1–4	poliamid polyamide	99	Kuk i in. 1989
	olej sojowy, heksan soy oil, hexane	brak danych	ceramiczna ceramic	70	Geng i in. 2002



Źródło/Source: Snape i Nakajima 1996.

Rys. 1. Zastosowanie procesów membranowych w rafinacji olejów surowych

Fig. 1. Application of membrane processes in the refining of crude oils

ODŚLUSZOWANIE

Głównym składnikiem śluzów występującym w olejach surowych są fosfolipidy (FL). Cząsteczki te mają właściwości amfoteryczne (mają zdolność reagowania z kwasami i zasadami) i tworzą odwrócone miscele o wysokiej masie przekraczającej 20 kDa oraz wielkości 20–200 nm i dlatego do ich oddzielenia możliwe jest zastosowanie ultrafiltracji [Riberio i in. 2008, Niazmand i in. 2011]. W procesie odśluzowania membranowego istnieje również możliwość zastosowania nanofiltracji (NF) [Van der Bruggen i in. 2002].

W powszechnie stosowanym procesie klasycznej rafinacji do odśluzowania kierowany jest olej surowy, po wcześniejszym usunięciu rozpuszczalnika [Snape i Nakajima 1996]. W odśluzowaniu membranowym rozpuszczalnik pozostawia się w mieszaninie, co powo-

duże lepszy przepływ misceli przez membranę [Niazmand i in. 2011]. W konwencjonalnym procesie rafinacji fosfolipidy (FL) są usuwane z oleju surowego za pomocą wodnego odśluzowania. W wyniku takiego zabiegu usuwane są uwodnione FL, które stanowią 77,1% wszystkich fosfolipidów [Subramanian i Nakajima 1997]. Większą skuteczność w usuwaniu fosfolipidów można osiągnąć przy zastosowaniu procesów membranowych [Subramanian i Nakajima 1997, Arora i in. 2006, Liu i in. 2013]. Proces usuwania śluzów z oleju surowego przez membrany można przeprowadzić także bez użycia rozpuszczalnika. Wówczas z oleju usuwane są różne składniki towarzyszące w znacznych ilościach, a FL nawet w 100%. Jednakże bez użycia rozpuszczalnika przepływ surowego oleju przez membranę jest niewystarczający, ze względu na jego wysoką lepkość, którą zmniejsza się przez użycie rozpuszczalnika tłuszczowego. W wyniku zastosowania rozpuszczalnika ilość FL może zmaleć o 2,4–10% [de Moura i in. 2005, Arora i in. 2006, Saravanan i in. 2006]. Dodatkowo stosując technikę membranową w odśluzowaniu usuwane są również woski. W konwencjonalnej rafinacji jest to oddzielny proces przeprowadzany po etapie bieleńca i przed dezodoryzacją [Snape i Nakajima 1996].

W procesie ultrafiltracji surowego oleju sojowego przeprowadzonym przez Alicieo i innych [2002] przy wykorzystaniu membran kapilarnych polisulfonowych efektywność usuwania FL wyniosła 99,14%, a w przypadku ceramicznych 73,37%. Wytworzone odwrotne micle fosfolipidów wiążą w sobie często barwniki i wolne kwasy tłuszczowe, dzięki czemu są one również częściowo usuwane z permeatu [Pagliero i in. 2001, Alicieo i in. 2002].

W badaniach przeprowadzonych przez Arora i innych [2006] wykazano bardzo dużą skuteczność ultrafiltracji w usuwaniu FL z tłuszczu palmowego na poziomie 95,2–100% za pomocą membrany z hydrofobowego kompozytu z dodatkowymi warstwami silikonu i poliimidu.

BIELENIE

Oleje rafinowane charakteryzują się zdecydowanie jaśniejszą barwą w stosunku do olejów surowych [Zychnowska i in. 2013]. Odbarwianie w rafinacji chemicznej prowadzi się najczęściej za pomocą ziemi bielącej. W badaniach przeprowadzonych przez Reddy'ego i innych [2001] wykazano bardzo dużą przydatność procesów membranowych w usuwaniu barwników chlorofilowych. Za pomocą mikrofiltracji autorzy oddzielili z olejów słonecznikowego i sojowego 96% barwników chlorofilowych. Oleje, które zostały oczyszczone membranowo, wykazywały niższą absorbancję w porównaniu do konwencjonalnie oczyszczonych ich odpowiedników. W badaniach Subramaniana i innych [2001b] zaobserwowano, że gęste membrany polimerowe o silikonowej warstwie aktywnej i podłożu z poliimidu w niewielkim stopniu powodowały zmniejszenie ilości β -karotenu w oleju surowym, natomiast znacząco usuwały utlenione karotenoidy (ksantofile), które są bardziej polarne niż triacyloglicerole (TAG). Podobne wyniki otrzymali Arora i inni [2006] w przypadku tłuszczu palmowego. Wykazali, że membrany z warstwą silikonu w niewielkim stopniu usuwają karoten oraz tokoferole, które są naturalnymi prze-

ciwutleniaczami pożądanymi ze względów żywieniowych. Arora i inni [2006] stwierdzili, że strata β -karotenu w wyniku procesów membranowych była nieistotna statystycznie, a tokoferoli wynosiła od 1,2 do 22,3%. W badaniach przeprowadzonych przez de Souza i innych [2008], w których olej kukurydziany został poddany membranowemu odślusowaniu, jedynie 3,7% tokoferoli zostało usuniętych.

ODKwasZANIE

Proces usuwania wolnych kwasów tłuszczowych (FFA) z oleju w tradycyjnej, przemysłowej rafinacji odbywa się za pomocą odkwaszania ługiem sodowym. Podczas chemicznego odkwaszania występują straty oleju, wynikające z hydrolizy TAG pod wpływem alkalicznego rozpuszczalnika [Köseoglu 1991]. W pracach naukowych do odkwaszania najczęściej opisywane są membrany do nanofiltracji. Firman i inni [2013] wykorzystali w swoich badaniach do odkwaszania membrany z polifluorku winylidenu (PVDF) oraz dimetyloformamidu (DMF), które usunęły z surowego oleju sojowego do 58% WKT. W pracy Rao i innych [2013] do odkwaszania oleju kokosowego użyto membrany z celulozy regenerowanej, a jako rozpuszczalnik etanol. Zastosowana metodyka pozwoliła na usunięcie 94% WKT. W eksperymencie przeprowadzonym przez Lai i innych [2008] zastosowano membranę do nanofiltracji oraz dwutlenek węgla w stanie nadkrytycznym. Autorzy wykazali dużą efektywność metody w usuwaniu WKT. W badaniu przeprowadzonym przez Sereewatthanawut i innych [2011], w którym ekstrahowano γ -oryzanol zaobserwowano, że stosując membrany do nanofiltracji można usunąć nawet 70% WKT obecnych w surowym oleju ryżowym. Natomiast Subramanian i inni [1998] wykazali, że membrany kompozytowe utworzone z silikonu, polisulfonu i poliimidu nie usuwają z oleju surowego WKT, a przepływ przez membranę jest bardzo słaby. Z kolei Hafidi i inni [2005a] wykazali, że odkwaszanie oliwy z oliwek z zastosowaniem membran do mikrofiltracji o wielkości porów 0,2 i 0,5 μm powoduje efektywne usuwanie wolnych kwasów tłuszczowych i monoacylogliceroli mydeł przy dodatku 20% roztworu wodnego NaOH.

USUWANIE ROZPUSZCZALNIKA

Według wielu doniesień naukowych możliwe jest odzyskanie rozpuszczalnika z misceli w procesach membranowych [Kuk i in. 1989, Geng i in. 2002, Tres i in. 2009, de Melo i in. 2015]. Zastosowane w tym celu membrany powinny charakteryzować się wysoką odpornością na rozpuszczalniki organiczne oraz powinny zatrzymywać olej tak, aby nie przechodził on przez membrany. Do oddzielania rozpuszczalnika od misceli stosowano odwróconą osmozę oraz ultrafiltrację. W badaniach przeprowadzonych przez Firmana i innych [2013] dzięki nanofiltracji udało się odzyskać 80% heksanu zastosowanego w roli rozpuszczalnika. W badaniach przedstawionych przez Tres i innych [2009], w których rozdzielano olej i rozpuszczalnik tłuszczowy (n-butan), udało się odzyskać 99,1% czystego oleju. Z kolei Kuk i inni [1989], Köseoglu i Engelgau [1990] oraz de Melo i inni [2015] zaobserwowali, że najefektywniej odzyskiwanym rozpuszczalnikiem z misceli był etanol. W warunkach laboratoryjnych zawartość oleju w odzyskanym roz-

puszczalniku wynosiła 0,9%, jednak w badaniach pilotażowych okazało się, że zawartość oleju wzrosła do 7,02%, a przepływ przez membranę znacząco się obniżył [Köseoglu i Engelgau. 1990].

Geng i inni [2002] zastosowali membrany ceramiczne o różnych wielkościach porów (MWCO (*molecular weight cut-off*) = 1 kDa, 3 kDa i 5 kDa). Najbardziej efektywne okazały się membrany z najmniejszymi porami (MWCO = 1 kDa), przy udziale których oddzielono 70% oleju z misceli.

WNIOSKI

Zastosowanie procesów membranowych do rafinacji olejów spożywczych pozwala uzyskać produkty o porównywalnej, a często lepszej jakości w porównaniu do olejów oczyszczonych metodą klasyczną. Dodatkowo w procesach membranowych zużywa się mniej energii niż w konwencjonalnej rafinacji. Zaletą filtracji przez membrany jest możliwość takiego oczyszczenia oleju, w którym straty cennych żywieniowo składników takich jak karotenoidy czy tokoferole są minimalne. Jest to szczególnie istotne w przypadku oleju palmowego, który jest najbogatszym źródłem witaminy A.

Mimo że możliwe jest wykorzystanie filtracji membranowej w warunkach przemysłowych, dotychczas procesy te nie znalazły zastosowania w większej skali. Wciąż główną trudnością w aplikacji tych procesów do oczyszczania tłuszczów jest niewystarczający przepływ oleju przez membranę. Niemniej jednak prowadzone są badania nad nowymi, bardziej wydajnymi membranami odpornymi na działanie rozpuszczalników organicznych oraz nad zastosowaniem wyższych ciśnień w tych technikach. Podejmowane próby dają nadzieję na wykorzystanie w przyszłości procesów membranowych (ultrafiltracji, nanofiltracji i mikrofiltracji) w przemysłowej rafinacji olejów. Obecnie mikrofiltracja stosowana jest jedynie w skali przemysłowej w Japonii do usuwania wosków.

LITERATURA

- Alicio T., Mendes E., Pereira N., Motta Lima O., 2002. Membrane ultrafiltration of crude soybean oil. *Desalination* 148, 99–102.
- Arora S., Manjula S., Gopala Krishna A., Subramanian R., 2006. Membrane processing of crude palm oil. *Desalination* 191, 454–466.
- Barison Y., Hui Y., 1996. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. John Wiley. New York, 271–375.
- Ceynowa J., 2003. Membrany selektywne i procesy membranowe, *Membrany teoria i praktyka*. Red. Wódzki R., Fundacja Rozwoju Wydziału Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Toruń, tom I, 7–29.
- Cheryan M., 1998. Membrane properties. W: *Ultrafiltration and microfiltration handbook*. Chicago: Technomic Publ. 71–111.
- de Melo J.R.M., Tres M.V., Steffens J., Oliveira J.V., Di Luccio M., 2015. Desolventizing organic solvent-soybean oil miscella using ultrafiltration ceramic membranes. *J. Membr. Sci.* 475, 357–366.
- de Morias Coutinho C., Chiu C.M., Basso R.C., Ribeiro A.P.B., Gonçalves L., Viotto L., 2009. State of art. On the application of membrane technology to vegetable oils: A review. *Food Res. Int.* 42, 536–550.

- de Moura J., Gonçalves L., Petrus J., Viotto L., 2005. Degumming of vegetable oil by microporous membrane. *J. Food Eng.* 70, 473–478.
- de Souza M., Petrus J., Gonçalves L., Viotto L., 2008. Degumming of oil/hexane miscella using a ceramic membrane. *J. Food Eng.* 86, 557–564.
- Firman L.R., Ochoa N.A., Marchese J., Pagliero C.L., 2013. Deacidification and solvent recovery of soybean oil by nanofiltration membranes. *J. Membr. Sci.* 431, 187–196.
- Geng A., Lin H.T., Tam Y., 2002. Solvent recovery from edible oil extract using nano-filtration ceramic membranes. *World conference and exhibition on oilseed and edible, industrial and specialty oils.* Istanbul: abstracts, 17.
- Gupta A.K.S., 1977. Process for refining crude glyceride oils by membrane filtration, U.S. Patent 4062882.
- Hafidi P., Ajana H., 2005a. Soft Purification of Lampante Olive Oil by Microfiltration. *J. Food Chem.* 92, 17–22.
- Hafidi P., Pioch D., Ajana H., 2005b. Membrane-based simulation degumming and deacidification of vegetable oils. *Innov. Food Sci. Emerg. Tech.* 6, 2003–212.
- He Y., Bagley D.M., Tin Leung K., Liss S.N., Liao B-Q. 2012. Recent advances in membrane technologies for biorefining and bioenergy production. *Biotechnol. Adv.* 30, 817–858.
- Hoffman M., 2003. *Tuszcze jadalne.* W: *Towaroznawstwo żywności przetworzonej.* Red. F. Świdorski. Wyd. SGGW, Warszawa, 260–271.
- Köseoglu S.S., 1991. Membrane technology for edible oil refining. *OFI* 5, 16–21.
- Köseoglu S.S., Lawhon J.T., Lusas E.W., 1990. Membrane processing of crude vegetable oils: pilot plant scale removal of solvent from oil miscellas. *JAOCS* 67, 315–322.
- Köseoglu S.S., Engalgau D.E., 1990. Membrane applications and research in the edible oil industry: an assessment. *JAOCS* 67(4), 239–249.
- Kuk M., Hron R.J., Abraham G., 1989. Reverse osmosis membrane characteristics for partitioning triglyceride-solvent mixtures. *JAOCS* 66, 9, 1374–1380.
- Lai L.L., Soheili K.C., Artz W.E., 2008. Deacidification of soybean oil using membrane processing and subcritical carbon dioxide. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 85, 189–196.
- Lin L., Rhee K., Koseoglu S., 1997. Bench-scale membrane degumming of crude vegetable oil: process optimization. *J. Membr. Sci.* 134, 101–108.
- Liu K.-T., Liang F.-L., Lin Y.-F., Tung K.-L., Chung T.-W., Hsu S.-H., 2013. A novel green process on the purification of cure *Jatropha* oil with large permeate flux enhancement. *Fuel* 111, 180–185.
- Niazmand R., Farhoosh R., Razavi S.M.A., Mousavi S.M., Noghabi M.S., 2011. Investigation of quality and atability of canola oil refined by adding chemical agents and membrane processing. *Procedia Food Sci.* 1, 90–94.
- Niewiadomski H., 1993. *Technologia tłuszczów jadalnych.* WNT, Warszawa.
- Ostergaard B., 1989. Application of membrane processing in the dairy industry. In D. MacCarthy (Ed.). *Concentration and drying of foods*, 133–145.
- Paligiero C., Ochoa C., Marchese J., Mattea M., 2001. Degumming of crude soybean oil by ultrafiltration using polymeric membranes. *J. Am. Chem. Soc.* 78, 793–796.
- Rafe A., Razavi S.M.A., Khodaparast M.H.H., 2012. Refining of core canola oil using PSA ultrafiltration Membrane. *Int. J. Food Eng.* 8(2), 1–23.
- Raman L.P., Cheryan M., Rajagopalan N., 1996. Deacidification of soybean oil by membrane technology, *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 73(2), 219–224.
- Rao Y.P.C., Ravi R., Khatoun S., 2013. Deacidification of coconut oil by membrane filtration. *Food Bioprocess Technol.* 6, 498–508.
- Reddy K.K., Subramanian R., Kawakatsu T., Nakajima M., 2001. Decolorization of vegetable oils by membrane processing. *Eur Food Res Technol.* 213, 212–218.

- Ribeiro A.P.B., Bei N., Gonçalves L., Petrus J., Viotto L., 2008. The optimization of soybean oil degumming on a pilot plant scale using a ceramic membrane. *J. Food Eng.* 87, 514–521.
- Saravanan M., Bhosle B.M., Subramanian R., 2006. Processing hexane-oil miscella using a nonporous polymeric composite membrane. *J. Food Eng.* 74, 529–535.
- Sereewatthanawut I., Baptista I.I.R., Boam A.T., Hodgson A., Livingston A.G., 2011. Nanofiltration process for the nutritional enrichment and refining of rice bran oil. *J. Food Eng.* 102, 16–24.
- Snape J., Nakajima M., 1996. Processing of Agricultural Fats and Oils using Technology. *J. Food Eng.* 30, 1–41.
- Subramanian R., Nabetani H., Nakajima M., Ichikawa S., Kimura T., Maekawa T., 2001b. Rejection of Carotenoids in oil systems by nonporous polymeric composite membrane. *JAOCS* 78(8), 803–807.
- Subramanian R., Ichikawa S., Chikawa S., Nakajima M., Kimura T., Maekawa T., 2001a. Characterization of phospholipid reverse micelles in relation to membrane processing of vegetable oils. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 103, 93–97.
- Subramanian R., Nakajima M., 1997. Membrane degumming of crude soybean and rapeseed oils. *JAOCS* 74(8), 971–975.
- Subramanian R., Nakajima M., Kawakatsu T., 1998. Processing of vegetable oils using polymeric composite membranes. *J. Food Eng.* 38, 41–56.
- Van der Bruggen B., Geens J., Vandecasteele C., 2002. Fluxes and rejections for nanofiltration with solvent stable polymeric membranes in water, ethanol and n-hexane. *Chem. Eng. Sci.* 57, 2511–2518.
- Wu J.C.-S., Lee E.-H., 1999. Ultrafiltration of soybean oil/hexane extract by porous ceramic membranes. *J. Membr. Sci.* 154, 251–259.
- Tres M.V., Mohr S., Corazza M.L., Di Luccio M., Oliveira J.V., 2009. Separation of n-butane from soybean oil mixture using membrane processes. *J. Membr. Sci.* 333, 141–146.
- Tres M.V., Ferraz H.C., Dallago R.M., Di Luccio M., Oliveira J.V., 2010. Characterization of polymeric membranes used in vegetable oil/organic solvents separation. *J. Membr. Sci.* 362, 495–500.
- Zychnowska M., Pietrzak M., Krygier K., 2013. Porównanie jakości oleju rzepakowego tłoczonego na zimno i rafinowanego. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 575, 131–138.

APPLICATION OF MEMBRANE FILTRATION IN VEGETABLE OIL REFINING

Summary. The aim of this work was to present the applicability of membrane filtration as an alternative to conventional refining of vegetable fats. The work has been prepared based on literature review of the most important publications concerning membrane purification of oils. Raw vegetable oils contain many accompanying substances that may have negative effect on the oil quality. During the conventional oil refining, except the unwanted ingredients, there are removed nutritionally valuable vitamins and antioxidants. Purification of oil by membrane processing reduces the loss of desirable components. Other advantages of membrane processing are low costs of energy and water consumption, what is very important for producers, because it results in reduction of production cost. The disadvantage of membrane techniques is a very low permeate flow of pure oil. To be able to increase the flow, which is related to the efficiency of the process, organic solvents have to be used to decrease viscosity. Membrane processes can be used for degumming, pigment removal, deacidification and solvent recovery. Membranes used for oil purification are made of ce-

ramic or polymer composite materials, which have smaller pores and remove better unwanted substances, but are less resistant to organic solvents. This method has a particular significance in palm oil degumming, because it removes gums effectively (even 100%) and in a smaller amounts substances, which are nutritionally important, such as: carotenes and tocopherols. Pigment removal done by membranes may decrease chlorophylls content in soybean oil up to 96%. Free fatty acids can be removed in 58% that is why this process needs to be supported to increase effectiveness by other substances such as sodium hydroxide solution. Solvent removal from miscel in conventional oil refining is a very expensive process and it requires high energy inputs. Membrane processes are a good alternative for solvent recovery and it helps to save costs. The efficiency of this process riches even 99%. Laboratory studies showed that membrane processes can be used in edible oil refining industry. Many scientists are still working on efficiency improvement of membrane processing in the field of oil purification. They make researches aimed to choose a proper solvents and process parameters of temperature, pressure and size of pores by developing new materials for membranes resistant to organic solvents.

Key words: membrane processes, oil refining, oil purification