

بررسی تأثیر پارامترهای عملیاتی بر فرایند فراتصفیه آب پنیر و مقاومت غشا با استفاده از غشا الیاف توخالی نانوساختار پلی اتر سولفون

غلامرضا باکری*⁺، شبنم لطفی

آزمایشگاه تحقیقاتی فناوری‌های نوین غشایی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران

چکیده: آب پنیر یک آلاینده قوی است که پس از تهیه پنیر و یا حذف کازئین و چربی شیر باقی می‌ماند و در حدود ۵۰٪ مواد ارزشمند شیر را دارا است. فرایندهای غشایی برای تصفیه و تغلیظ پروتئین‌های آب پنیر در صنایع لبنی از توجه ویژه‌ای برخوردارند. استفاده از این فرایندها سبب می‌شود افزون بر بازیابی محتوای ارزشمند آب پنیر، از آلودگی محیط زیست و خطرهای احتمالی آن برای گیاهان و جانوران در صورت دفع شدن به محیط زیست، جلوگیری شود. در این پژوهش سه غشا الیاف توخالی نانوساختار پلی اتر سولفون با اندازه حفره‌ها و ویژگی‌های گوناگون به منظور بررسی مقاومت ذاتی غشاها و تأثیر پارامترهای دما و فشار بر مقاومت گرفتگی غشا، تأثیر پارامتر دما بر روی شار جریان عبوری، پس زنی پروتئین و عبوردهی لاکتوز مورد بررسی قرار گرفتند. نتیجه‌ها نشان داد با افزایش دما شار افزایش می‌یابد. مقاومت ذاتی غشا و مقاومت گرفتگی با کاهش اندازه حفره‌ها افزایش می‌یابند. مقاومت گرفتگی با افزایش فشار افزایش یافته ولی مقاومت ذاتی تغییر محسوسی نمی‌کند.

واژه‌های کلیدی: آب پنیر؛ غشای الیاف توخالی نانوساختار پلی اتر سولفون؛ فرایند فراتصفیه؛ مقاومت ذاتی غشا؛ مقاومت گرفتگی؛ پروتئین.

KEYWORDS: Whey; Nanostructure hollow fiber polyethersulfone membrane; Ultrafiltration processes; Intrinsic resistance of membrane; Fouling resistances; Protein.

مقدمه

می‌باشند [۱]. با توجه به بار بالای ماده آلی موجود در آب پنیر، این ماده با BOD^(۱) برابر با ۳۰-۴۵ gO₂/L و COD^(۲) در حدود ۶۰ g/L یک آلاینده قوی محسوب می‌شود. این مایع که در گذشته در گروه دورریز قرار داشت، امروزه در لیست مهم‌ترین مواد مقوی از نظر غذایی قرار دارد. پروتئین‌های آب پنیر در حدود ۴۰ سال است که به صورت گسترده به عنوان مواد غذایی مورد استفاده قرار می‌گیرند. تا دهه ۱۹۷۰ میلادی پروتئین آب پنیر تنها به شکل دنا توره شده، نامحلول در آب، ریگ مانند و پودر زرد رنگ مایل به قهوه‌ای

آب پنیر فراورده‌ی جانبی فرایند تولید پنیر است، مابقی که پس از تهیه پنیر یا حذف چربی و کازئین (۸۰٪ درصد پروتئین) شیر باقی می‌ماند. تولید جهانی آب پنیر بیش تر از ۱۰۰ میلیارد کیلوگرم در سال تخمین زده شده که حدود ۵۰٪ این مقدار در اروپا (در سال ۱۹۹۷ میلادی) تولید شده است. آب پنیر در حدود ۵۰٪ مواد ارزشمند شیر را داراست که شامل قند شیر (لاکتوز)، پروتئین‌های سروم (پروتئین‌های آب پنیر)، مواد معدنی، مقدار کمی چربی و بیش تر آب که مواد ارزشمند اندک شیر مانند ویتامین‌ها در آن محلول

*عهدہ دار مکاتبات

+E-mail: bakeri@nit.ac.ir

(۱) Biochemical Oxygen Demand

(۲) Chemical oxygen demand

که در آن، ابعاد عرضی بسیار بزرگتر از ضخامتی هستند که انتقال جرم تحت تأثیر نیرو محرکه‌های گوناگون اتفاق می‌افتد. غشا، در این مورد به عنوان یک مانع گزینشی عمل می‌کند (یک وجه مشترک) که اجازه عبور به اجزا خاصی می‌دهد و باقی را نگه می‌دارد. به طور معمول قاعده اصلی برای جداسازی، اندازه ذره‌ها است. اگرچه عامل‌های دیگری مانند بار سطحی، شکل مولکول و یا ذره می‌توانند تأثیرگذار باشند. خوراک ورودی به سامانه تصفیه توسط غشا به دو جریان باقی‌مانده^(۴) (بخشی از خوراک که نمی‌تواند از غشا عبور کند) و جریان عبوری^(۵) (بخشی از خوراک که از غشا عبور می‌نماید) تقسیم می‌شود [۶]. فاز باقیمانده آب پنیر در فرایند فراتصفیه شامل پروتئین، چربی و نمک‌های نامحلول است؛ لاکتوز، مواد معدنی محلول و بیش‌تر از همه آب، در جریان عبوری از غشا هستند.

یکی از مشکل‌های اساسی فرایندهای غشایی، کاهش شار به عنوان تابعی از زمان تصفیه است. مهم‌ترین مشکل‌ها، پلاریزاسیون غلظتی (که پس از تشکیل شدن ثابت می‌ماند) و گرفتگی غشا (با تابعیتی از زمان افزایش می‌یابد) هستند. این مسئله باعث ایجاد مقاومت بیش‌تر بر روی غشا و در نتیجه کاهش انتقال جرم می‌شود. این کاهش می‌تواند در فرایند MF^(۶) تا ۹۹٪ شار اولیه باشد. در طی فرایند فراتصفیه آب پنیر، شار جریان عبوری با افزایش سرعت جریان عرضی خوراک، فشار و دما افزایش می‌یابد. این موضوع نشان می‌دهد که شار و گرفتگی با تغییر شرایط عملیاتی فرایند قابل کنترل هستند [۱۰ - ۷]. بیش‌تر پژوهش‌هایی که در این زمینه صورت گرفته با استفاده از مدول صفحه تخت و یا مدول پیچشی بوده است. بررسی این رفتار در مدول الیاف توخالی که به دلیل دارا بودن نسبت سطح به حجم بالاتر انتظار می‌رود شار بالاتر و عملکرد بهتری داشته باشد، می‌تواند چشمگیر باشد. افزون بر این، در زمینه تصفیه پساب‌های لبنی با استفاده از فرایندهای غشایی، غشاهای ساخته شده از مواد گوناگون توسط پژوهشگران مورد آزمایش قرار گرفته‌اند [۱۳ - ۱۱] که در این میان غشاهای پلیمری از جمله غشاهای پلی اتر سولفون (غشا مورد بررسی در این پژوهش) به دلیل عملکرد مناسب از توجه ویژه‌ای برخوردار بوده‌اند.

چولنگی و حسین [۱۱] برای دستیابی به دو فرآورده از فرآورده‌های لبنی، یکی غنی از پروتئین و دیگری غنی از لاکتوز، از سه مدول فراتصفیه صفحه تخت با اندازه حفره‌های متفاوت

که کاربرد کمی داشت یافت می‌شد. سپس تصفیه غشایی پدیدار شد که جداسازی پروتئین‌های آب پنیر را در حالی که حلالیت آن‌ها باقی می‌ماند، امکان‌پذیر ساخت. در حال حاضر غشاها جایگاه ویژه‌ای در فرایندهای جداسازی گوناگون پیدا کرده‌اند و کاربردهای گسترده‌ای در زمینه‌های گوناگون جداسازی مایع‌ها و گازها یافته‌اند که از آن جمله می‌توان به کاربرد در صنایع غذایی و لبنی و برای جداسازی پروتئین‌ها و تغلیظ شیر، صنایع شیمیایی و پالایشگاهی برای جداسازی گازها و داروسازی برای تخلیص مواد گوناگون نام برد [۲]. استفاده از غشاها در صنایع نفت برای جداسازی تغلیق‌های نفت در آب، که از مهم‌ترین آلاینده‌های محیط زیست می‌باشند، بسیار کارآمد بوده است [۳].

در بین روش‌های بسیار مورد استفاده در صنایع لبنی از جمله خشک کردن به روش افشانه، روش‌های شیمیایی مانند ته‌نشینی، کروماتوگرافی (تبادل یونی، ژل کروماتوگرافی، کروماتوگرافی تمایلی و ...) و الکتروفورز که به محتوای ارزشمند آب پنیر آسیب می‌رسانند و یا هزینه بالایی را به فرایند تحمیل می‌کنند، استفاده از غشا موجب کاهش هزینه‌های عملیاتی ناشی از مصرف برق و بخار، بهبود ظرفیت و کارایی فرایند و افزایش کیفیت فرآورده می‌شود. همچنین روش‌هایی مانند کروماتوگرافی و الکتروفورز به پشتیبانی تجهیزهای پیچیده‌تر برای آزمایش‌های پربازده نیاز دارند و به طور معمول با توجه به هزینه بسیار بالای این فرایندها، بازده فرآورده‌ی کمی دارند. در نتیجه، روش‌های جداسازی مانند تصفیه غشایی که بازده فرآورده‌ی بالا و هزینه عملیاتی کم دارند در صنعت مورد توجه می‌باشند [۴]. در این میان استفاده از فرایندهای ترکیبی غشایی در مقایسه با دیگر روش‌ها مانند استفاده از افشانه از برتری‌های چشمگیری برخوردارند. این فرایندهای غشایی امکان بهره‌مندی از تک‌تک اجزای آب پنیر را فراهم می‌سازند؛ پروتئین‌های آب پنیر با یک مرحله UF^(۱) جدا می‌شوند، پس از آن برای دستیابی به لاکتوز خالص با یک مرحله NF^(۲) و یا RO^(۳) و سرانجام آب عبور کرده از غشا در این مرحله برای استفاده در بویلرها [۵] قابل استفاده می‌باشد. در نتیجه صرفه اقتصادی در این فرایندها بسیار بالاتر و چشمگیر می‌باشد.

عبارت تصفیه غشایی به عنوان فرایندی که در آن صافی، یک غشا است، تعریف می‌شود. غشا به صورت ساختاری تعریف می‌شود

(۱) Ultrafiltration

(۲) Nanofiltration

(۳) Reverse osmosis

(۴) Retentate

(۵) Permeate

(۶) Microfiltration

از جنس RC استفاده کردند. این پژوهشگران دریافتند که با افزایش دما، شار جریان عبوری و بازیابی لاکتوز به میزان اندکی افزایش می‌یابد. افزایش فشار به میزان چشمگیری باعث افزایش شار جریان عبوری و بازیابی لاکتوز می‌شود. دیده شده که شار جریان عبوری با افزایش فشار تا ۲ bar افزایش می‌یابد، پس از آن با افزایش فشار از ۲ bar به ۳ bar شار کاهش می‌یابد. این پدیده می‌تواند مربوط به تشکیل تدریجی لایه رسوب پروتئین‌ها و دیگر مولکول‌ها بر روی سطح غشا باشد که باعث بی اثر شدن تأثیر افزایش فشار می‌شود. غشا گرفته شده و در نتیجه شار جریان عبوری به سختی پایدار می‌شود.

آترا^(۱) و همکاران [۱۴] با هدف استفاده از آب پنییر و کاهش میزان پساب در صنایع پنییرسازی، پژوهش‌هایی را با به‌کارگیری فرایندهای تصفیه غشایی گوناگون انجام دادند از جمله پیش - تغلیظ شیر با استفاده از غشاهایی در مدول‌های صفحه تخت با اندازه حفره‌های متفاوت، تغلیظ آب پنییر برای استفاده از پروتئین‌های آب پنییر در بالابردن کیفیت پنییر و تغلیظ لاکتوز برای استفاده در صنایع شیرینی‌سازی و یا به عنوان ماده خام برای فرایندهای تخمیر. نتیجه‌ها نشان داد که با افزایش فشار، شار افزایش یافته است. همچنین مشخص است که با افزایش غلظت، یک لایه رسوب ضخیم‌تر و چگال‌تر بر روی غشا تشکیل شده که باعث کاهش شار شده، تا جایی که به شرایط پایدار می‌رسد. تأثیر سرعت جریان عرضی یا همان شدت جریان برگشتی بر روی شار جریان عبوری نشان داد که در سرعت‌های بالاتر شار افزایش می‌یابد که این پدیده نتیجه کاهش مقاومت لایه رسوب است. افزایش دما تا ۵۰ °C (نقطه‌ای که ویسکوزیته آب پنییر کمینه مقدار خود را دارد) باعث افزایش شار جریان عبوری شد. از این نقطه به پس افزایش دما باعث تخریب پروتئین‌های آب پنییر می‌شود. در ارتباط با تابعیت شار از فشار، VCF^(۲)، زمان و دما پژوهشگران دیگر نیز به نتیجه‌های همانندی دست یافتند [۱۸ - ۱۵، ۷].

یکی از مدل‌هایی که برای بیان رفتار شار در طی فرآیند UF ارائه شده است، مدل مقاومت متوالی یا مدل جذب - لایه مرزی^(۳) است [۲]. در این مدل، شار رابطه مستقیم با فشار که نیرو محرکه جریان است و نسبت وارون با مجموع مقاومت‌های سر راه جریان دارد. مقاومت‌هایی که بر سر راه جریان قرار دارند عبارتند از:

(۱) مقاومت پلاریزاسیون غلظتی

(۲) مقاومت لایه جذب شده بر سطح غشا و درون حفره‌های آن (گرفتگی)

(۳) مقاومت ذاتی یا هیدرولیکی غشا^(۴)

شار آب خاص را می‌توان با استفاده از معادله (۱) به دست آورد.

$$J_w = \frac{\Delta P_t}{\mu_w R_m} \quad (1)$$

که در این معادله J_w شار جریان آب خالص عبوری از غشا، ΔP_t فشار تراغشایی (Pa)، μ_w ویسکوزیته آب خالص ($10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$) و R_m مقاومت ذاتی غشا (بر حسب $1/m$) می‌باشد. با استفاده از معادله (۱) و با اندازه‌گیری شار آب خالص می‌توان R_m را محاسبه نمود. شار محلول (J_v) و شار آب خالص از درون غشا گرفته (J_{vf}) با فرض ناچیز بودن فشار اسمزی به صورت معادله‌های (۲) و (۳) بیان می‌شوند.

$$J_v = \frac{\Delta P_t}{\mu_p (R_T)} = \frac{\Delta P_t}{\mu_p (R_m + R_f + R_p)} \quad (2)$$

$$J_{vf} = \frac{\Delta P_t}{\mu_w (R_m + R_f)} \quad (3)$$

R_T نشان دهنده مقاومت کل در فرایند UF است. این مقاومت در واقع مجموع مقاومت ذاتی غشا (R_m)، مقاومت گرفتگی یا لایه جذب شده بر سطح غشا (R_f) و مقاومت پلاریزاسیون غلظتی (R_p) است. مقاومت پلاریزاسیون غلظتی مربوط به گرفتگی موقت^(۵) است که با افزایش سرعت جریان خوراک کاهش می‌یابد، درحالی که مقاومت گرفتگی برآمده از جذب اجزای محلول بر سطح غشا و درون حفره‌هاست که در اثر شست و شو با آب تمیز نشده و نیازمند شستشوی شیمیایی است. قسمتی از این گرفتگی با شست و شو برطرف می‌شود و قسمتی به صورت برگشت‌ناپذیر باقی می‌ماند. بنابراین:

$$R_T = R_m + R_f + R_p \quad (4)$$

بر اساس معادله‌های بالا می‌توان دریافت که عامل‌هایی همچون فشار، ویسکوزیته جریان عبوری، مقاومت پلاریزاسیون و گرفتگی در کاهش شار محلول J_v نسبت به شار آب خالص J_w دخالت دارند [۲، ۱۹].

(۱) Atra

(۲) Volume concentration factor

(۳) Boundary layer-Adsorption model

(۴) Intrinsic or hydraulic membrane resistance

(۵) Temporary fouling

جدول ۱- درصد ترکیب‌های پودر آب پنیر.

ترکیب‌ها	درصد (%)
چربی	۱,۰۳
پروتئین	۱۱,۳۴
لاکتوز	۷۷,۳۱
خاکستر	۸,۲۵
نمک	۳,۳
pH	۶-۶,۵

در شکل ۱ نشان داده شده است. شار جریان عبوری و پس زنی غشاهای نانوساختار الیاف توخالی پلی‌اترولفون مورد آزمایش در این پژوهش با استفاده از سامانه آزمایشگاهی فراتصفیه جریان متقاطع اندازه‌گیری شد. دمای مخزن خوراک (T) در تمام مدت آزمایش تحت کنترل بود. یک محفظه نوسان‌گیر برای جلوگیری از نوسان‌های جریان خروجی از پمپ تعبیه شد تا از نوسان فشارسنج و آسیب رساندن به تجهیزات و غشا جلوگیری شود. جریان عبوری از غشا و باقیمانده به غیر از مواردی که برای آنالیز نمونه برداری شد، به مخزن خوراک بازگردانیده شد و سامانه در حالت برگشتی کامل قرار داشت.

روش‌های آنالیز

میزان پس زنی پروتئین و عبور لاکتوز با تعیین غلظت پروتئین و لاکتوز در جریان عبوری از غشا برای ارزیابی عملکرد سامانه در هر آزمایش بررسی شد. برای انجام آنالیز مربوط به تعیین غلظت پروتئین از آزمون بردفورد^(۱) استفاده شد [۲۱]. این آزمون یک روش رنگ سنجی است که برای اندازه‌گیری غلظت پروتئین در یک محلول مورد استفاده قرار می‌گیرد و بر مبنای تغییر جذب رنگ کوماسی بریلینت بلو جی - ۲۵۰^(۲) استوار است. برای انجام آنالیز مربوط به لاکتوز از معرف فنل و سولفوریک اسید استفاده شد [۲۲]. با استفاده از فنل و سولفوریک اسید غلیظ، لاکتوز به رنگ قهوه‌ای در می‌آید که میزان آن را می‌توان در طول موج ۴۸۰ نانومتر اندازه‌گیری کرد. جذب محلول‌ها توسط دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Visible مدل ChromTech خوانده شد.

هدف از این پژوهش بررسی مقاومت ذاتی غشاهای تأثیر پارامترهای عملیاتی دما و فشار بر مقاومت گرفتگی غشا و تأثیر پارامتر دما بر شار جریان عبوری و پس زنی پروتئین و عبوردهی لاکتوز از غشا الیاف توخالی نانوساختار پلی‌اترولفون در تصفیه آب پنیر است. به این منظور غشاهای تهیه شده در دماها و سرعت جریان‌های گوناگون خوراک از نظر درصد پس زنی و شار جریان عبوری مورد بررسی قرار گرفتند تا شرایط عملیاتی بهینه به دست آید.

بخش تجربی

آب پنیر

برای تهیه خوراک (آب پنیر)، ۶۰ گرم پودر آب پنیر در ۹۴۰ گرم آب یون‌زدایی شده با هدایت الکتریکی ۲/۹ میکروزیمنس بر سانتیمتر به صورت روزانه، دقایقی پیش از آزمایش حل می‌شود. مقادیرهای اولیه ترکیب‌های پودر آب پنیر بر مبنای خشک و طبق اطلاعات فروشنده در جدول ۱ آورده شده است. از میزان چربی آن صرف نظر شد.

ویژگی‌های غشاها

غشاهای مورد آزمایش در این پژوهش، غشا الیاف توخالی نانوساختار پلی‌اترولفون بوده که توسط دستگاه تارساز ساخته شدند. اندازه حفره، تخلخل و زاویه تماس آب با سطح خارجی غشاهای الیاف توخالی تهیه شده در جدول ۲ نشان داده شده است. شعاع متوسط حفره با استفاده از روش سرعت جریان عبوری از غشا تعیین می‌شود که در آن شار آب خالص از غشا مورد نظر در فشار عملیاتی یک بار اندازه‌گیری می‌شود. با توجه به معادله Guerout-Elford-Ferry (معادله ۵) می‌توان شعاع متوسط حفره r_m را محاسبه نمود [۲۰].

$$r_m = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75\varepsilon) \times \mu_w I Q}{\varepsilon \times A \times \Delta P}} \quad (5)$$

که μ_w ویسکوزیته آب ($10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$)، I ضخامت غشا (متر)، ΔP فشار عملیاتی (بر حسب پاسکال)، ε تخلخل غشا، Q حجم آب عبوری در واحد زمان (m^3/s) و A مساحت موثر غشا (m^2) می‌باشند.

فرایند فراتصفیه

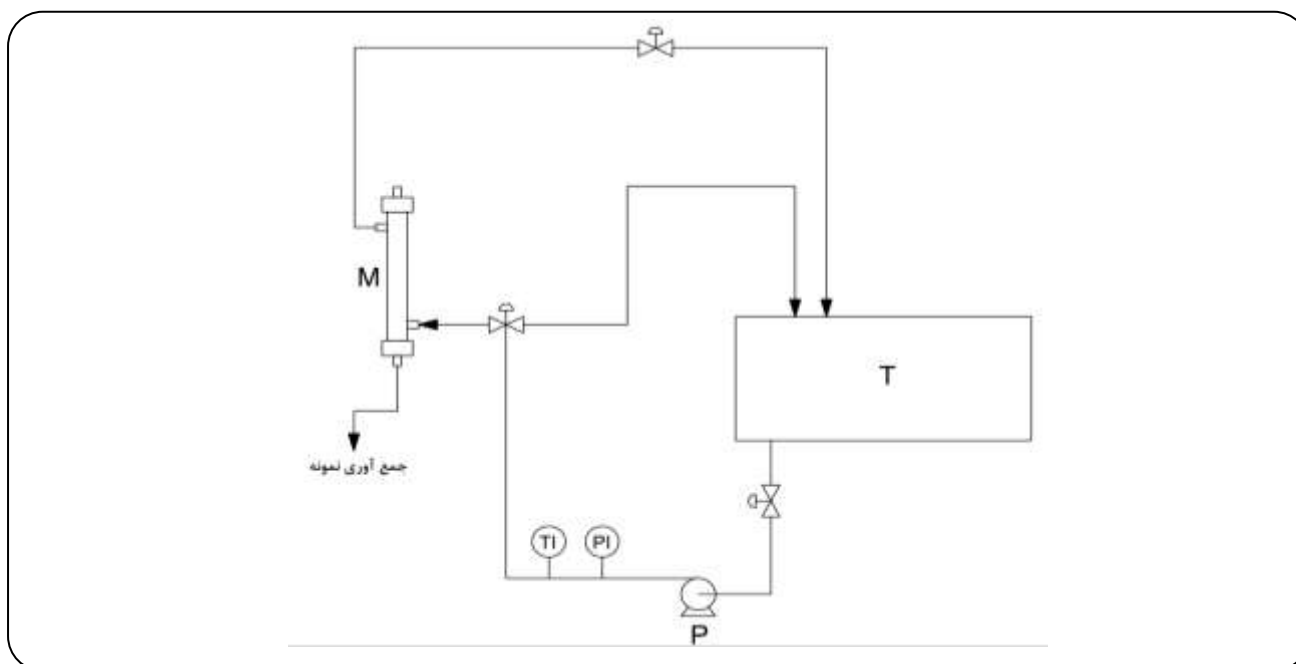
شمایی از سامانه آزمایشگاهی مورد استفاده در فرایند فراتصفیه

(۱) Bradford protein assay

(۲) Coomassie brilliant blue G-250

جدول ۲- ویژگی‌های غشاهای الیاف توخالی مورد بررسی در این پژوهش.

غشا	جنس	زاویه تماس آب	شعاع حفره (نانومتر)	تخلخل (%)	قطر درونی (میلی متر)	قطر بیرونی (میلی متر)
M _۱	PES	۷۷٫۱۳ ± ۱٫۲۸	۷٫۸	۷۷	۰٫۵۵	۰٫۷۵
M _۲	PES	۸۲٫۱۷ ± ۱٫۹۸	۴٫۳	۷۵	۰٫۵	۰٫۷۵
M _۳	PES	۸۳٫۱۶ ± ۱٫۹۶	۴٫۴	۷۱	۰٫۵	۰٫۸۰



شکل ۱- شمایی از فرایند اولترافیلتراسیون جریان متقاطع: T (مخزن خوراک)، P (پمپ)، PI (فشارسنج)، TI (دماسنج)، M (ماژول غشایی).

آزمایش‌های انجام شده در این پژوهش

آزمایش‌ها با استفاده از غشا الیاف توخالی نانوساختار پلی‌اترولفون برای بررسی مقاومت ذاتی غشاها و اثر دو پارامتر فشار و دما بر گرفتگی و همچنین تأثیر دما بر شار جریان عبوری از غشا و درصد پس زنی پروتئین و عبور لاکتوز انجام شد. از معادله (۶) برای اندازه‌گیری درصد پس زنی استفاده شد.

$$R(\%) = (1 - C_p / C_f) \times 100 \quad (6)$$

که در این معادله C_p غلظت در جریان عبوری از غشا و C_f غلظت در خوراک بر حسب mg/L می‌باشند. آزمایش‌ها با آب پنییر در سه دمای $27^\circ C$ ، $35^\circ C$ و $43^\circ C$ و فشار ۱ bar انجام شد. با توجه به مطالعه‌های انجام شده و در نظر گرفتن تجهیزها، فشار عملیاتی ۱ bar انتخاب شد. در هر دما، آزمایش در سرعت بیشینه

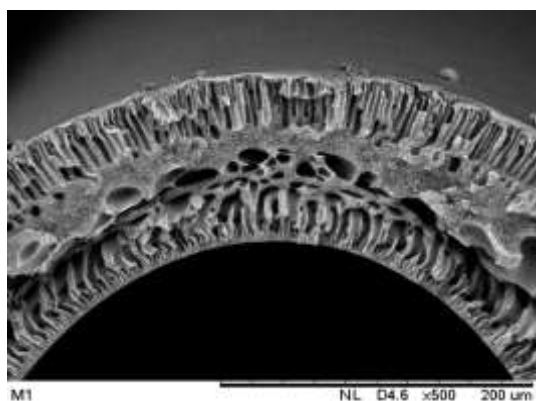
جریان عرضی خوراک به مدت ۶۵ - ۴۵ دقیقه انجام شد. این آزمایش برای تعیین زمان پایداری^(۱) شار انجام شد و پس از ثابت شدن تقریبی شار، پایان یافت. در طول این مدت، شار آب پنییر هر ۱۰ دقیقه اندازه‌گیری و ثبت شد.

شستشوی غشاها

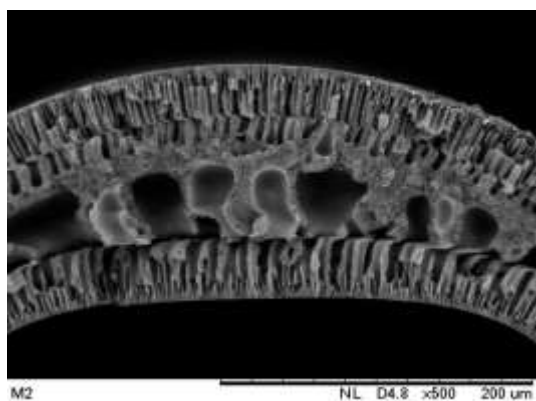
پس از هر آزمایش، غشاها به منظور برطرف کردن گرفتگی‌های بازگشت‌پذیر و بازیابی شار اولیه شست و شو داده شدند. ۳ مرحله اول به صورت شست و شوی مستقیم و ۳ مرحله دوم همانند مرحله‌های اول ولی به صورت شست و شوی معکوس^(۲) انجام شدند. مرحله‌های شستشوی غشا به شرح زیر می‌باشند:
مرحله ۱: در این مرحله، آب یون‌زدایی شده با دمای $45^\circ C$ جایگزین آب پنییر شد.

(۱) Stabilization time (ST)

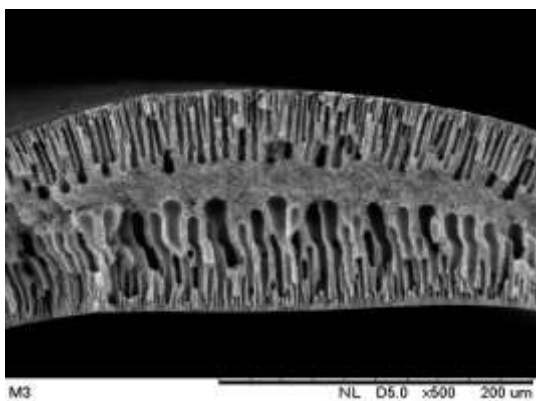
(۲) Back flush



غشا M۱



غشا M۲



غشا M۳

مرحله ۲: غشاهای با استفاده از محلول شوینده شیمیایی (EDTA^(۱) با غلظت ۰٫۰۱ wt%، SDS^(۲) با غلظت ۰٫۰۱ wt% و NaOH با غلظت ۰٫۰۱ wt%) در دمای ۴۵ °C شست و شو داده شدند. مرحله ۳: به منظور خروج تمامی مواد شیمیایی غشاهای با آب یون زدایی شده با دمای ۴۵ °C شست و شو داده شدند. مرحله‌های ۴ تا ۶: مرحله‌های ۱ تا ۳ به صورت شست و شوی وارون تکرار شدند.

اگر دمای درست در زمان فرایند و شست و شو رعایت نشود، ممکن است آسیب‌هایی به غشا وارد شود. این امر به ویژه در شرایطی اهمیت دارد که دمای بیش‌تر می‌تواند باعث دناتور شدن رسوبها شود که پس از آن، حذف آنها از غشا بسیار دشوار می‌شود [۲۳]. پس از اتمام شست و شو و برای اطمینان از کارآمد بودن فرایند شست و شو و محاسبه مقاومت گرفتگی، شار آب خالص اندازه‌گیری شد.

نتیجه‌ها و بحث

عکس‌های SEM^(۳) غشاهای ساخته شده در شکل ۲ نمایش داده شده که بیانگر وجود حفره‌های انگشتی شکل در ساختار غشاهای می‌باشد. به عبارت دیگر، این حفره‌ها از سطح‌های داخلی و خارجی غشا شروع شده به سمت میانه سطح مقطع غشا امتداد می‌یابند. بروز چنین پدیده‌ای را می‌توان به سرعت بالای فرایند تغییر فاز در ساخت غشا نسبت داد که باعث ایجاد حفره‌های انگشتی شکل می‌شود. وجود چنین حفره‌هایی در زیرلایه غشا باعث کاهش مقاومت زیرلایه در عبور سیال از غشا و به عبارت دیگر باعث کاهش مقاومت ذاتی (مقاومت هیدرولیکی) غشا می‌شود.

شکل ۳ تغییرهای شار آب پنی‌ر را بر حسب زمان پایداری (ST) در فشار ۱ bar برای سه غشا در دماهای گوناگون نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۳، در هر دما شار با گذشت زمان به دلیل پدیده گرفتگی و پلاریزاسیون غلظتی کاهش می‌یابد. این اثر توسط دیگر پژوهشگران از جمله Kumar و همکاران دیده شده است [۱۲]. شکل ۳ تأثیر دما بر شار جریان عبوری را نیز نشان می‌دهد. تأثیر دما بر شار جریان را می‌توان از روی اثر آن بر ویژگی‌های جریان خوراک توصیف کرد. با افزایش دما گرانش سیال کاهش یافته، در نتیجه شار افزایش می‌یابد. دمای بالا باعث افزایش نفوذ ماده حل‌شونده و نرخ انتقال

شکل ۲- عکس SEM از سطح مقطع غشاهای استفاده شده در این پژوهش.

(۱) Ethylenediaminetetraacetic acid

(۲) Sodium dodecyl sulfate

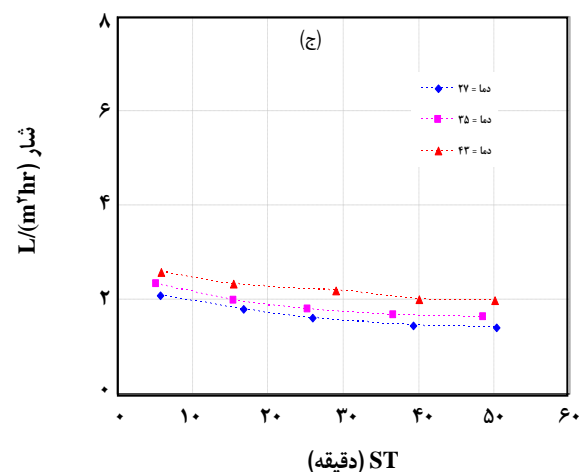
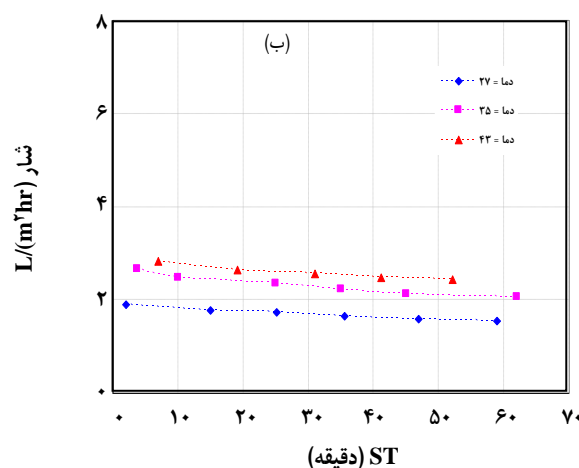
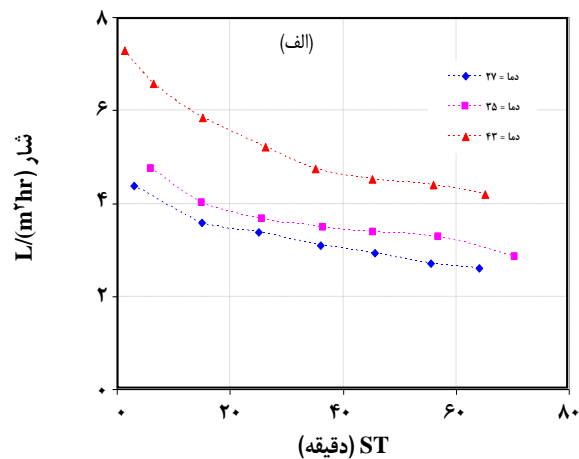
(۳) Scanning Electron Microscope

مواد حل شونده از سطح به توده جریان می‌شود [۱۴]. با وجود برتری‌های دمای بالاتر، افزایش دما تا میزان مشخصی از نظر آسیب به غشا و همچنین تخریب پروتئین‌های آب پنیر امکان‌پذیر است، تا جایی که دمای بالاتر از 55°C توصیه نمی‌شود. پژوهشگران دیگری نیز این روند را گزارش کرده‌اند [۷، ۹، ۱۱، ۱۴].

شکل ۴ مقاومت ذاتی غشاهای موردآزمایش را که با استفاده از معادله (۱) محاسبه شده است نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۴ مشخص است که مقاومت ذاتی غشا با کاهش اندازه حفره‌ها افزایش می‌یابد ولی با افزایش فشار عملیاتی فرآیند تغییر چشمگیری نمی‌کند. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که مقاومت ذاتی غشا به ساختار غشا و اندازه حفره‌های آن بستگی دارد. در فشارهای عملیاتی بالاتر، فشار باعث فشردگی غشا شده و شار جریان عبوری کاهش می‌یابد ولی در فشارهای مورد استفاده برای فرایند فراتصفیه آب پنیر، این اثر دیده نمی‌شود. به عبارتی دیگر در این بازه‌ی فشاری، مقاومت ذاتی و یا مقاومت هیدرولیکی غشا به اندازه حفره‌ها و پیچش کانال‌ها و تخلخل غشا بستگی دارد و تا حدودی از فشار عملیاتی تأثیر می‌پذیرد.

شکل ۵ مقاومت گرفتگی غشا را در دماها و فشارهای گوناگون نشان می‌دهد. این مقاومت به دلیل جذب مواد حل شونده بر روی سطح و داخل حفره‌های غشا ایجاد می‌شود. این مقاومت نیز مانند مقاومت ذاتی غشا با کاهش اندازه حفره‌ها افزایش می‌یابد. از این پارامتر می‌توان برای ارزیابی میزان مؤثر بودن فرایند شست و شوی غشا بهره برد. افزایش مقاومت گرفتگی با افزایش فشار می‌تواند توجیه کننده این مسئله باشد که با افزایش فشار بیش‌تر از یک مقدار مشخص شار جریان عبوری کاهش می‌یابد. همان‌گونه که در شکل ۵ مشخص است در هر فشار با تغییر دما مقاومت گرفتگی تغییر محسوسی نمی‌کند. مقاومت گرفتگی می‌تواند با انتخاب درست شرایط عملیاتی فشار و دما و افزایش اغتشاش در خوراک (افزایش سرعت جریان خوراک) کنترل شود. کنترل این مقاومت می‌تواند از گرفتگی‌های بازگشت‌ناپذیر جلوگیری کند و نیاز به مراحل پیش تصفیه برای جلوگیری از گرفتگی را کاهش دهد [۲۴].

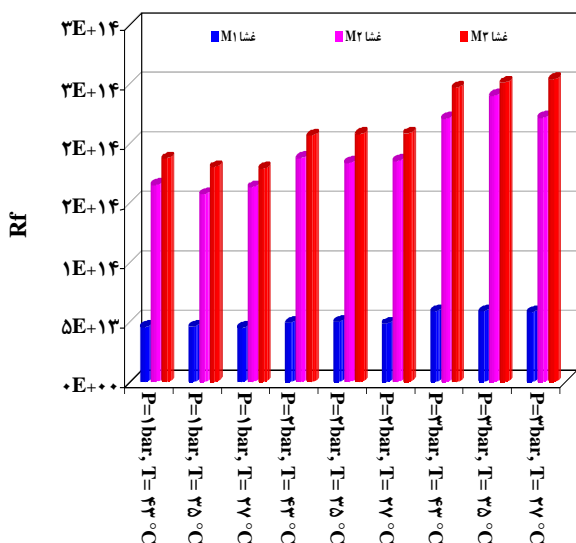
آنالیزهای پروتئین و لاکتوز بر روی جریان عبوری از غشا در همه آزمایش‌ها صورت گرفت. این بررسی‌ها نشان می‌دهد که تغییر پارامترهای عملیاتی بر پس زنی پروتئین و عبور لاکتوز غشاهای الیاف توخالی موردآزمایش تأثیر چشمگیری نداشته است.



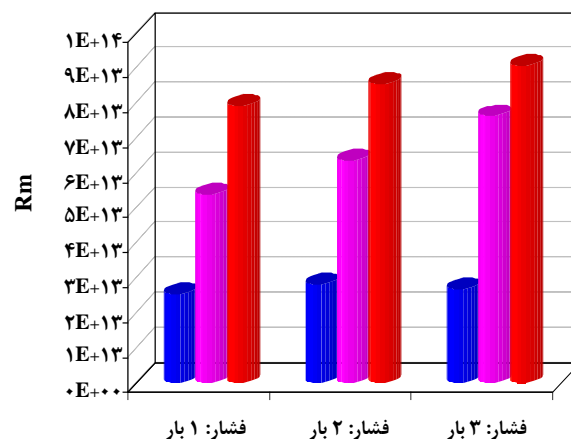
شکل ۳- تغییر شار جریان عبوری بر حسب زمان در دماهای گوناگون در فشار ۱ bar (°C): الف: غشا M₁، ب: غشا M₂، ج: غشا M₃.

جدول ۳- میانگین و انحراف معیار برای پس زنی پروتئین در آزمایش‌ها.

		M1		M2		M3	
		AVA	STDEV	AVA	STDEV	AVA	STDEV
P = ۱ bar	T = ۴۳ °C	۸۷,۲۵	۰,۳۷۲	۸۸,۸۳	۱,۶۸۸	۸۹,۲۸	۰,۶۷۵
	T = ۳۵ °C	۸۸,۷۸	۰,۵۹۹	۸۸,۹۸	۱,۴۱۹	۸۸,۵۶	۰,۶۳۴
	T = ۲۷ °C	۸۸,۴۲	۰,۴۲۶	۸۸,۴۴	۰,۴۳۷	۸۹,۲۸	۰,۶۷۵



شکل ۵ - مقاومت گرفتگی ایجادشده بر روی سطح غشاهای پس از انجام هر آزمایش.



شکل ۴- مقاومت ذاتی غشاهای گوناگون در فشارهای ۱ bar، ۲ bar و ۳ bar.

عبوری از غشا که به طور عمده قند است، می‌تواند برای مصرف‌های بستنی‌سازی، خوراک دام و ... استفاده شود و یا دست‌یابی به لاکتوز با خلوص بالا با یک مرحله اسمز معکوس و یا نانوتصفیه در ادامه فرایند فراتصفیه امکان‌پذیر است. جریان باقیمانده که دارای پروتئین‌های ارزشمند آب پنیر است می‌تواند برای بهبود کیفیت پنیر به خط تولید پنیر باز شود و یا برای جداسازی پروتئین‌ها از یکدیگر می‌توان از یک مرحله فراتصفیه در ادامه فراتصفیه پیشین با استفاده از شرایط عملیاتی بهینه و تنظیم pH مناسب استفاده کرد. نتیجه‌های این پژوهش بدین شرح است:

- شار جریان عبوری با گذشت زمان کاهش یافت. شار در آغاز آزمایش با شیب تندی کاهش یافته، با گذشت زمان این شیب ملایم‌تر شده تا در یک میزان شار، پایدار شد. زمان پایداری برای غشاهای الیاف توخالی مورد آزمایش در این پژوهش بین ۴۵ تا ۶۰ دقیقه بود.

با توجه به اندازه حفره‌های غشاها نسبت به اندازه پروتئین‌های آب پنیر، می‌توان نتیجه گرفت که با توجه به کوچک بودن اندازه حفره‌های غشا، تغییر پارامترهای عملیاتی میزان عبور یا پس زنی پروتئین را تحت تأثیر قرار نمی‌دهد و پس زنی در همان سطح دلخواه باقی می‌ماند [۱۱]. جدول‌های ۳ و ۴ میانگین و انحراف معیار را برای پس زنی پروتئین و عبور لاکتوز در آزمایش‌ها نشان می‌دهند. از میزان اندک تغییرهای درصد عبور و پس زنی می‌توان به علت خطای آزمایش صرف نظر کرد.

نتیجه‌گیری

با توجه به نتیجه‌های به دست آمده در این پژوهش می‌توان نتیجه گرفت با استفاده از غشا الیاف توخالی نانو ساختار پلی‌اتر سولفون می‌توان به جداسازی مناسب ترکیب‌های آب پنیر دست یافت. لاکتوز به طور تقریبی به طور کامل از غشا عبور کرده و جریان

جدول ۴- میانگین و انحراف معیار برای عبوردهی لاکتوز در آزمایش‌ها.

		M1		M2		M3	
		AVA	STDEV	AVA	STDEV	AVA	STDEV
P = ۱ bar	T = ۴۳ °C	۱۰۶,۳۷	۶,۶۲۲	۱۰۶,۰۱	۸,۲۱۰	۹۴,۰۴	۱۷,۲۵۴
	T = ۳۵ °C	۱۰۰,۰۰	۱۰,۰۹۲	۱۰۳,۵۹	۱۱,۳۷۵	۱۰۲,۲۳	۷,۷۳۷
	T = ۲۷ °C	۱۰۲,۹۱	۱۳,۹۳۰	۹۵,۶۹	۹,۰۱۴	۱۰۳,۹۳	۵,۳۷۰

با اندازه حفره کوچک‌تر کم‌تر است.
 - مقاومت ذاتی غشا با کاهش اندازه حفره‌ها افزایش یافته ولی با افزایش فشار تغییر محسوسی نداشت.
 - درصد پس زنی پروتئین و درصد عبور لاکتوز برای هر سه غشا دلخواه بوده و تفاوت چشمگیری با یکدیگر نداشته‌اند. این مسئله می‌تواند به این صورت توجیه شود که با توجه به کوچک بودن اندازه حفره‌ها نسبت به اندازه مولکولی پروتئین‌های آب پنیر، بیش‌ترین پس‌زنی انجام شده و این درصد با تغییر شرایط عملیاتی تغییری نمی‌کند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱/۱۹؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۶/۲۰

- شار جریان عبوری با افزایش دما افزایش یافت. افزایش دما باعث افزایش فعل و انفعال‌های خوراک شده و در نتیجه باعث کاهش گرفتگی و افزایش شار خوراک می‌شود. همچنین گراندروی خوراک با بالا رفتن دما کاهش یافته و منجر به افزایش شار می‌شود.
 - با وجود اینکه دمای بالاتر مناسب‌تر است با توجه به تخریب پروتئین‌های آب پنیر و با در نظر گرفتن دمای قابل تحمل تجهیزات، در این پژوهش دمای بالاتر از ۴۵ °C در نظر گرفته نشد.
 - با افزایش اندازه حفره‌های غشا شار جریان عبوری افزایش یافت. همچنین غشاهای با اندازه حفره بزرگ‌تر گرفتگی کم‌تر داشتند. احتمال بسته شدن برای حفره‌های کوچک بیش‌تر از حفره‌های بزرگ است در نتیجه مقاومت نسبت به گرفتگی در غشاهای

مراجع

- [1] Wit D.J., "Lecturer's Handbook on Whey and Whey Product,". European Whey Products Association (2001).
- [2] Cheryan M., "Ultrafiltration and microfiltration handbook". CRC Press (1998).
- [۳] فلاح نژاد، ز؛ باکری، غ؛ رحیم نژاد، م؛ تصفیه پساب‌های نفتی با استفاده از غشای نانو ساختار الباف توخالی پلی اترسولفون، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) ۳۴: ۷۳ تا ۸۵ (۱۳۹۴).
- [4] Lin, Su-Hsia, Hung, Chia-Lin, & Juang, Ruey-Shin., [Effect of Operating Parameters on the Separation of Proteins in Aqueous Solutions by Dead-End Ultrafiltration](#), *Desalination*, **234**(1-3): 116-125 (2008).
- [5] Chen Z., Luo J., Wang Y., Cao W., Qi B., Wan Y., [A Novel Membrane-Based Integrated Process for Fractionation and Reclamation of Dairy Wastewater](#), *Chemical Engineering Journal*, **313**: 1061-1070 (2017).
- [6] Goulas G., Grandison A., "Applications of Membrane Separation. In [Advanced Dairy Science and Technology](#)," (pp. 35-75). Blackwell Publishing (2008).

- [7] Rektor A., Vatai G., [Membrane Filtration of Mozzarella Whey](#), *Desalination*, **162**: 279-286 (2004).
- [8] Sarkar P., Ghosh S., Dutta S., Sen D., Bhattacharjee C., [Effect of Different Operating Parameters on the Recovery of Proteins from Casein Whey Using a Rotating Disc Membrane Ultrafiltration Cell](#), *Desalination*, **249**(1): 5-11 (2009).
- [9] Chiang B.H., Cheryan M., [Ultrafiltration of Skim Milk in Hollow Fibers](#), *Journal of Food Science*, **51**(2): 340-344 (1986).
- [10] Breslau B.R., Kilcullen B.M., [Hollow Fiber Ultrafiltration of Cottage Cheese Whey: Performance Study](#), *Journal of Dairy Science*, **60**(9): 1379-1386 (1977).
- [11] Chollangi A., Hossain M.M., [Separation of Proteins and Lactose from Dairy Wastewater](#), *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **46**(5): 398-404 (2007).
- [12] Kumar R.V., Goswami L., Pakshirajan K., Pugazhenth G., [Dairy Wastewater Treatment Using a Novel Low Cost Tubular Ceramic Membrane and Membrane Fouling Mechanism Using Pore Blocking Models](#), *Journal of Water Process Engineering*, **13**: 168-175 (2016).
- [۱۳] یونس نیا لاهی، آ: اکبری، ا: بوجاران، م: ساخت غشای نانومتخلخل پلی(وینیلیدن فلوئوراید) و بررسی عملکرد آن، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۲) ۳۲: ۱۵ تا ۲۹ (۱۳۹۲).
- [14] Atra R., Vatai G., Bekassy-Molnar E., Balint A., [Investigation of Ultra- and Nanofiltration for Utilization of Whey Protein and Lactose](#), *Journal of Food Engineering*, **67**(3): 325-332 (2005).
- [15] Ramachandra Rao H.G., [Mechanisms of Flux Decline During Ultrafiltration of Dairy Products and Influence of pH on Flux Rates of Whey and Buttermilk](#), *Desalination*, **144**(1): 319-324 (2002).
- [16] Sangita Bhattacharjee C.B., [Studies on the Fractionation of B-Lactoglobulin from Casein Whey Using Ultrafiltration and Ion-Exchange Membrane Chromatography](#), *Journal of Membrane Science*, **275**: 141-150 (2006).
- [17] Carić M.D., Milanović S.D., Krstić D.M., Tekić M.N., [Fouling of Inorganic Membranes by Adsorption of Whey Proteins](#), *Journal of Membrane Science*, **165**(1): 83-88 (2000).
- [18] She Q., Tang C.Y., Wang Y.N., Zhang Z., [The role of Hydrodynamic Conditions and Solution Chemistry on Protein Fouling During Ultrafiltration](#), *Desalination*, **249**(3): 1079-1087 (2009).
- [19] Yeh H.M., Tsai J.W., [Membrane Ultrafiltration in Multipass Hollow-Fiber Modules](#), *Journal of Membrane Science*, **142**(1): 61-73 (1998).
- [20] Yuliwati E., Ismail A.F., Matsuura T., Kassim M.A., Abdullah M.S., [Effect of Modified PVDF Hollow Fiber Submerged Ultrafiltration Membrane for Refinery Wastewater Treatment](#), *Desalination*, **283**: 214-220 (2011).
- [21] Bradford M.M., [A Rapid and Sensitive Method for the Quantitation of Microgram Quantities of Protein Utilizing the Principle of Protein-Dye Binding](#), *Analytical Biochemistry*, **72**(1): 248-254 (1976).

- [22] Dubois M., Gilles K.A., Hamilton J.K., Rebers P., Smith F., [Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances](#), *Analytical chemistry*, **28**(3): 350-356 (1956).
- [23] Tamime A.Y. (Ed.), "[Cleaning-in-Place: Dairy, Food and Beverage Operations](#)", (Vol. 13). (3rd ed., pp. 195-222). John Wiley & Sons (2009).
- [24] Castro B.N., Gerla P.E., [Hollow Fiber and Spiral Cheese Whey Ultrafiltration: Minimizing Controlling Resistances](#), *Journal of Food Engineering*, **69**(4): 495-502 (2005).