

## Study on the Impact of Coagulation Bath Temperature on the Surface Morphology and Performance of Polyethylene Membrane Prepared by TIPS Method in Purification of Collagen Protein

Ali Akbari<sup>1,2</sup>, Reza Yegani<sup>1,2\*</sup>, and Ali Behboudi<sup>1,2</sup>

1. Faculty of Chemical Engineering, 2. Membrane Technology Research Center; Sahand University of Technology, P.O. Box: 51335-1996, Tabriz, Iran

Received: 19 January 2015, accepted: 29 June 2015

### ABSTRACT

Fabrication of an efficient microfiltration polymeric membrane with low fouling characteristics and high permeation flux is an essential task for conducting membrane-related research and its development toward its industrial applications. Surface skin layer which decreases the membrane permeation and accelerates the membrane fouling in purification and separation of protein solution is usually observed for all membranes fabricated via thermally induced phase separation (TIPS) method. In this work, the impact of coagulation bath temperature on the skin layer thickness and performance of fabricated membranes was investigated. Collagen protein purification tests were carried out to investigate the impact of skin layer on the performance and fouling mechanisms of the membranes. The obtained results showed that when coagulation bath temperature increases, the thickness of skin layer decreases. In membranes with lower surface porosity, the decline in protein permeation is mainly due to the standard blocking fouling mechanism which is a kind of the irreversible fouling phenomenon. In membranes with higher surface porosity, however, decline in protein permeation is mainly due to the intermediate blocking fouling mechanism which is a kind of reversible fouling phenomenon. The obtained results from permeation flux and spectrophotometric analyses of the inlet feed and retentate streams within 800 min showed that the collagen recovery ratio for modified membrane was 5.6% and that of an unmodified membrane was less than 1%. It is worth to mention that for membrane with lower surface porosity the collagen filtration process was stopped within 400 min due to the membrane fouling. For membrane with higher surface porosity, however there was no halting in filtration process within 800 min.

#### Keywords:

polyethylene membrane,  
thermally induced phase  
separation method,  
surface dense skin layer,  
membrane fouling,  
collagen protein  
purification

(\*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ryegani@sut.ac.ir

# بررسی اثر دمای حمام انعقاد بر شکل‌شناسی سطح و عملکرد غشای پلی‌اتیلنی ساخته شده به روش TIPS در فرایند خالص‌سازی پروتئین کلاژن

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،  
سال بیست و هشتم، شماره ۵،  
صفحه ۳۹۵-۴۰۷، ۱۳۹۴  
ISSN: 1016-3255  
Online ISSN: 2008-0883

علی اکبری<sup>۱</sup>، رضا یگانی<sup>۲\*</sup>، علی بهبودی<sup>۲</sup>

تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، صندوق پستی ۱۹۹۶-۵۱۳۳۵؛  
۱- دانشکده مهندسی شیمی، ۲- مرکز تحقیقات فناوری غشا

دریافت: ۱۳۹۳/۱۰/۲۹، پذیرش: ۱۳۹۴/۴/۸

## چکیده

لایه سطحی متراکم که به علت ماهیت فرایند ساخت غشاهای پلیمری به روش جدایی فاز با القای گرمایی معمولاً در سطح بیرونی غشاها تشکیل می‌شود، نقش بسزایی در کاهش مقدار تراوایی و در پی آن تسریع گرفتگی غشاهای ساخته شده با این روش در فرایند تغلیظ و خالص‌سازی محلول‌های پروتئینی دارد. در کار اخیر، اثر دمای حمام بر ضخامت لایه سطحی متراکم و اثر آن بر عملکرد غشاهای ساخته شده بررسی شد. از آزمون خالص‌سازی محلول پروتئین کلاژن برای بررسی اثر حذف لایه متراکم بر عملکرد و سازوکار گرفتگی غشا و بازده جداسازی پروتئین کلاژن استفاده شد. نتایج به دست آمده حاکی از حذف لایه متراکم سطحی با افزایش دمای حمام انعقاد بود، طوری که در غشاهای با تخلخل سطحی کمتر، کاهش شار تراوایی محلول پروتئینی در نتیجه گرفتگی استاندارد حفره‌های غشا به وقوع می‌پیوندد که سازوکار گرفتگی برگشت‌ناپذیری به‌شمار می‌آید. در حالی که با افزایش تخلخل سطحی و حذف لایه متراکم در سطح بیرونی، کاهش شار تراوایی در نتیجه گرفتگی متوسط حفره‌هاست که گرفتگی برگشت‌پذیر به‌شمار می‌آید. نتایج حاصل از شار تراوایی و طیف‌نورسنجی جریان خوراک و جریان تغلیظ شده نشان داد، پس از ۸۰۰ min، مقدار تغلیظ کلاژن برای غشای با تخلخل سطحی زیاد حدود ۵/۶٪ است که این مقدار برای غشای با تخلخل سطحی کمتر حدود ۱٪ است. افزون بر این برای غشای با تخلخل سطحی کمتر، پس از ۴۰۰ min عملیات فیلترکردن محلول کلاژن به علت گرفتگی کامل غشا امکان‌پذیر نبود، در حالی که برای غشای با تخلخل سطحی بیشتر، عمل تغلیظ کلاژن طی مدت ۸۰۰ min ادامه داشت.

## واژه‌های کلیدی

غشای پلی‌اتیلنی،  
روش جدایی فاز با القای گرمایی،  
لایه متراکم سطحی،  
گرفتگی غشا،  
خالص‌سازی پروتئین کلاژن

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

[ryegani@sut.ac.ir](mailto:ryegani@sut.ac.ir)

## مقدمه

غشاهای پلیمری ریزمتخلخل به روش‌های مختلف، از قبیل پخت گرمایی، کشش، حک اثر و روش جدایی فاز ساخته می‌شوند [۱]. از میان روش‌های بیان شده، امروزه ساخت غشاهای پلیمری با ساختار متخلخل به روش جدایی فاز بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. دو روش عمده برای ساخت غشاهای پلیمری به روش جدایی فاز وجود دارد. اگر جدایی فاز در اثر قرارگرفتن محلول یکنواخت پلیمر و حلال در مجاورت فاز ضدحلال اتفاق افتد، روش جدایی فاز به برهم‌کنش حلال-ضدحلال (NIPS) موسوم است. اگر این جدایی در اثر کاهش دما انجام شود طوری که مخلوط پلیمر و رقیق‌کننده در آن دما نتوانند فاز همگن و یکنواختی تشکیل دهند، با نام روش جدایی فاز با القای گرمایی (TIPS) شناخته می‌شود [۲]. با توجه به اینکه روش NIPS در دماهای کم انجام می‌گیرد، در نتیجه نسبت به TIPS روش راحت‌تری است. اما، در این روش به حلالی نیاز است که بتواند پلیمر مدنظر را حل کند. در واقع، برای ساخت غشا به این روش فقط از پلیمرهایی می‌توان استفاده کرد که انحلال‌پذیر باشند. همچنین به علت اینکه جدایی فاز با القای گرمایی سریع‌تر از جدایی فاز از راه برهم‌کنش حلال-ضدحلال است، متغیرهای کنترل‌شونده کمتری وجود دارد [۳]. به عبارتی در این روش، دو متغیر نوع پلیمر و رقیق‌کننده وجود دارد و متغیر سوم دماست. درحالی که در روش جدایی فاز از راه برهم‌کنش حلال-ضدحلال وجود سه جزء پلیمر، حلال و ضدحلال باعث تشکیل منحنی سه‌ضلعی جدایی فاز می‌شود. با وجود مزایا و معایبی که هر دو روش مزبور می‌توانند داشته باشند، روش جدایی فاز با القای گرمایی مناسب و ساده‌تر است. از این روش برای تهیه غشاهای پلیمری ریزمتخلخل با اندازه حفره‌های کنترل شده از انواع مختلف پلیمرهای بلوری و گرمانرم، شامل پلی‌اولفین‌ها، کوپلیمرها و مخلوط پلیمرها استفاده می‌شود که با سایر روش‌های جدایی فاز، امکان ساخت آن‌ها مقدور نیست [۴]. همچنین، این روش در ساخت بیشتر غشاهای صنعتی استفاده می‌شود [۵]. از مزایای بسیار مهم دیگر این روش، نیاز نداشتن به حلالی است که بتواند پلیمر را در دماهای معمولی حل کند. بدین ترتیب، می‌توان از اغلب پلیمرهای پلی‌اولفینی نظیر پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن که قیمت بسیار کمی در مقایسه با پلیمرهای استفاده شده در روش جدایی فاز از راه برهم‌کنش حلال-ضدحلال دارند، در ساخت غشا استفاده کرد. غشاهای ساخته شده با این روش، استحکام‌های مکانیکی، فیزیکی و به‌ویژه شیمیایی مناسبی در برابر شرایط محیطی داشته و در بسیاری مواقع بر سایر پلیمرهای استفاده شده نیز ارجحیت دارند [۴، ۶]. در زمینه ساخت غشا به روش القای گرمایی، Lloyd مطالعات گسترده‌ای

درباره سازوکارهای جدایی فاز [۴، ۷] و نیز عوامل مؤثر بر این روش شامل برهم‌کنش‌های ترمودینامیکی [۸] و سینتیک تشکیل بلورها [۹] انجام داده است. به‌طور کلی، انواع مختلفی از پلیمرها مانند پلی‌پروپیلن، پلی‌استیرن، سلولوز استات، پلی‌اتیلن-کو-وینیل‌الکل، پلی‌اتیلن، پلی‌وینیلیدن‌فلوئورید) در ساخت غشا به روش القای گرمایی استفاده شده‌اند [۱۰، ۱۱]. با وجود مطالعاتی که روی ساخت غشاهای پلیمری از روش القای گرمایی انجام شده است، مقاله‌های اندکی در زمینه ساخت غشا از جنس پلی‌اتیلن به این روش وجود دارد که از آن جمله می‌توان به مقاله‌های چاپ شده توسط Matsuyama اشاره کرد [۱۲، ۱۳].

موضوع مهم بعدی در زمینه استفاده از غشاهای خالص‌سازی محلول‌های زیستی و پروتئینی و استخراج مواد باارزش زیستی از محیط‌های کشت یا پساب‌ها و فاضلاب‌هاست که در سال‌های اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده است.

کلاژن به‌عنوان یکی از پروتئین‌های بسیار باارزش و گران‌قیمت که در ماتریس خارج سلولی جانوران وجود دارد، به‌تازگی مورد توجه سازندگان و تولیدکنندگان پروتئین‌های نیمه‌سنتزی و استخراجی قرار گرفته است. از مهم‌ترین کاربردهای کلاژن، استفاده از آن به‌عنوان داربست در مهندسی بافت غضروف است. امروزه کاربردهای کلاژن به علت استخراج خالص آن از پوست و استخوان بسیار گسترده‌تر و متنوع‌تر شده و در شکل‌های گوناگون استفاده می‌شوند که از جمله می‌توان به استفاده در صنایع آرایشی، داروسازی، پزشکی و صنعت فیلم اشاره کرد. کلاژن استخراج شده از بافت موجودات زنده ناخالصی‌های متنوعی دارد، اما هزینه‌های بسیار زیاد در فرایندهای پایین‌دستی، مانع اصلی در تولید و استخراج آن در مقیاس‌های نیمه‌صنعتی و صنعتی عنوان شده است. از جمله موافقت‌نامه‌های رایج استخراج و تغلیظ آن، فرایندهای غشایی با استفاده از غشاهای دیالیزی و سلولوزی است که این دسته از غشاهای نیز هزینه‌های ساخت و خرید بسیار زیادی دارند [۱۴، ۱۵]. در زمینه خالص‌سازی و تغلیظ کلاژن، Shen و همکاران [۱۶] از دو نوع غشای پلی‌آکریلونیتریل خالص و آبدوست استفاده کردند. نتایج نشان‌دهنده کاهش گرفتگی در فرایند خالص‌سازی کلاژن پس از آبدوست کردن پلی‌آکریلونیتریل است. جعفرزاده و همکاران [۱۷، ۱۸] برای کاهش گرفتگی غشای پلی‌اتیلن در فرایند جداسازی کلاژن، از نانوذرات  $\text{TiO}_2$  و  $\text{ZnO}$  استفاده کردند. نتایج نشانگر بهبود خواص این نوع غشاهای در فرایند جداسازی کلاژن است.

به‌طور کلی رویکرد این مقاله، استفاده از مواد اولیه ارزان‌قیمت تولید داخل کشور، نظیر پلی‌اتیلن است. اما باید توجه کرد، غشاهای ساخته

از راه کنترل سرعت تشکیل گویچه‌های پلیمری [۴،۷] برای افزایش تخلخل سطحی و کاهش ضخامت لایه متراکم گزارش شده است. در پی نتایج به دست آمده از کار پژوهشی انجام یافته توسط اکبری و همکاران که در آن مقدار و شدت اهمیت اثر عوامل مختلف بر تخلخل غشایی با طراحی آزمون بررسی شد، مشخص شد، دمای حمام انعقاد بیشترین اثر را بر تخلخل غشا داشته است [۲۳]. در نتیجه پیش‌بینی شد، می‌توان با کنترل دمای حمام، به تخلخل زیادی در غشا به‌ویژه در لایه‌های بیرونی و سطحی دست یافت. با توجه به اینکه عمده مقاومت عبوردهی غشا روی سطح آن است، بنابراین تنها کنترل تخلخل توده غشا کافی نبوده و لازم است تا تخلخل سطحی غشا نیز بررسی شود.

هدف از این مقاله، بررسی اثر دمای حمام انعقاد حین فرایند ساخت غشای پلیمری روی ویژگی‌های میکروسکوپی و عملکردی آن در تغلیظ و خالص‌سازی محلول پروتئین کلاژن است. نتایج به دست آمده از دو دیدگاه ارزیابی ساختاری و عملکردی بررسی شد. ارزیابی ساختاری غشاهای ساخته شده با تصاویر گرفته شده با میکروسکوپ الکترونی و ارزیابی عملکردی آن‌ها نیز با اندازه‌گیری مقدار تراوایی آب خالص و اندازه‌گیری مقدار گرفتگی و بررسی سازوکار حاکم بر گرفتگی غشاهای ساخته شده در تغلیظ و خالص‌سازی پروتئین کلاژن بحث و بررسی شد. در نهایت، اثر دمای حمام بر کاهش ضخامت لایه متراکم و در پی آن، بهبود ویژگی‌های گرفتگی غشا بحث شده است.

## تجربی

### مواد

از پلی‌اتیلن پرچگالی خریداری شده از کارخانه پتروشیمی تبریز با MFI برابر ۰/۳۵ g/10min به‌عنوان پلیمر به‌کار رفته در ساخت غشا، پارافین مایع صنعتی و روغن معدنی به‌عنوان رقیق‌کننده و هگزان به‌عنوان استخراج‌کننده فاز آلی خریداری شده از شرکت Merck استفاده شد. در **جدول ۱** مشخصات تمام مواد به‌کار رفته و درصد وزنی آن‌ها آمده است.

### دستگاه‌ها و روش‌ها

#### ساخت غشای تخت

مقدار معینی از پلیمر و رقیق‌کننده با ترکیب ۱۵، ۲۰ و ۲۵٪ وزنی پلیمر به رقیق‌کننده تهیه شده و در ظرف ویژه‌ای که برای جلوگیری از تبخیر

شده از پلی‌اتیلن نیز مشکلات ویژه خود را دارند. در این پژوهش، از پلی‌اتیلن پرچگالی به‌عنوان ماده پلیمری و مخلوط با درصد وزنی یکسان از پارافین مایع و روغن معدنی به‌عنوان رقیق‌کننده برای ساخت غشاهای تخت به روش القای گرمایی استفاده شده است که با توجه به هزینه بسیار کم مواد اولیه به‌کار رفته، امکان استخراج و خالص‌سازی پروتئین کلاژن را در مقیاس‌های بزرگ‌تر نیز توجیه‌پذیر می‌کند. پلی‌اتیلن سازگاری خوبی با پارافین مایع و روغن معدنی داشته و ساختار شیمیایی و پارامتر انحلال‌پذیری نزدیک به هم دارند ( $SP_{MO} = 7/09$  و  $SP_{LP} = 7/8$ ،  $SP_{HDPE} = 8/0$ ) [۱۸،۱۹]. همچنین، مقاومت شیمیایی و مکانیکی زیاد پلی‌اتیلن و قیمت مناسب این پلیمر و مهم‌تر از همه تولید انبوه و متنوع آن در مجتمع‌های پتروشیمی داخل کشور و نیاز نداشتن به واردات مواد اولیه از خارج کشور که زمینه جلوگیری از خروج ارز را به همراه دارد، از دلایل عمده انتخاب آن برای ساخت غشا به‌شمار می‌آید.

از مهم‌ترین مشکلات ساخت غشا به روش القای گرمایی، تشکیل لایه متراکم روی سطح غشا پس از انجام فرایند جدایی فاز است. دلیل تشکیل این لایه متراکم، تجمع ذرات پلیمری در نزدیکی سطح خارجی غشاست. با توجه به اینکه انتقال گرما که عامل اصلی جدایی فاز در این فرایند بوده و در مقایسه با انتقال جرم که کنترل‌کننده اصلی خواص غشاهای ریزمتخلخل ساخته شده با روش برهم‌کنش حلال-ضدحلال است، از نیروی محرکه بسیار زیادی برخوردار است. بنابراین، طی فرایند جدایی فاز در ضخامت مشخصی از غشا، مقدار انتقال گرما در لایه‌های بیرونی غشا شدید بوده و عامل اصلی تجمع ذرات پلیمری در سطح بیرونی است. بنابراین در عمق‌های مختلف از غشا، سرعت انتقال گرما متفاوت بوده و معمولاً حصول خواص مطلوب غشایی دشوار است [۲۲-۲۰]. به عبارت دیگر، سرعت انتقال هم‌زمان جرم و گرما به واسطه اختلاف دمای زیاد در لایه‌های سطحی یا لایه‌هایی که در مجاورت مستقیم با هوا و حمام آب قرار می‌گیرند، سریع‌تر از لایه‌های درونی است. با توجه به اینکه در ساخت غشا به روش القای گرمایی، دما به‌عنوان عامل اصلی در ساختار نهایی غشا عنوان می‌شود [۲۳]، بنابراین اختلاف دمای شدید میان محلول پلیمری مذاب و محیط اطراف موجب تبخیر سطحی از روی غشا شده و در پی آن تجمع ذرات پلیمری در نواحی سطحی غشا افزایش می‌یابد که باعث تشکیل لایه متراکم پلیمری روی سطح غشا می‌شود. این موضوع به نوبه خود موجب کاهش تخلخل سطح غشا و در پی آن باعث کاهش شدید در عملکرد و تراوایی آب می‌شود. رفع این مشکل اساسی، روش‌های مختلف از قبیل افزایش چگالی پلیمر و استفاده از پلی‌اتیلن خطی [۱۲]، تغییر سازوکار جدایی فاز

جدول ۱- خواص مواد استفاده شده.

| شرکت سازنده    | مقدار استفاده شده (%wt) |    |      | عملکرد         | خاصیت              | ماده         |
|----------------|-------------------------|----|------|----------------|--------------------|--------------|
|                | ۳                       | ۲  | ۱    |                |                    |              |
| پتروشیمی تبریز | ۲۵                      | ۲۰ | ۱۵   | جزء سازنده غشا | ۰/۳۵ g/10min, MFI  | HDPE         |
| Merck          | ۳۷/۵                    | ۴۰ | ۴۲/۵ | رقیق‌کننده     | روغن شفاف و بی‌رنگ | پارافین مایع |
| Merck          | ۳۷/۵                    | ۴۰ | ۴۲/۵ | رقیق‌کننده     | روغن شفاف و بی‌رنگ | روغن معدنی   |
| Merck          | -                       | -  | -    | استخراج‌کننده  | فرار               | هگزان        |

ASTM D3800 استفاده شد. ابتدا نمونه‌ها به تکه‌های کوچک بریده شده و به مدت ۲۴ h درون محلول ایزوبوتانول قرار داده شدند. وزن پیش و پس از غوطه‌وری نمونه‌ها با ترازوی رقمی اندازه‌گیری شد. تخلخل نمونه‌ها با تقسیم حجم حفره‌ها به حجم کل طبق معادله (۱) محاسبه شد [۲۴]:

$$\varepsilon(\%) = \frac{(w_w - w_d) \times \rho_p}{(w_w - w_d) \times \rho_p + w_d \times \rho_i} \times 100 \quad (1)$$

که  $w_w$  و  $w_d$  وزن نمونه خیس و خشک،  $\rho_p$  چگالی HDPE ( $0.9395 \text{ g/cm}^3$ ) و  $\rho_i$  چگالی ایزوبوتانول ( $0.73802 \text{ g/cm}^3$ ) است. برای حصول اطمینان از اینکه تمام تخلخل‌های غشاهای ساخته شده طی مدت ۲۴ h با ایزوبوتانول به‌طور کامل پر شده باشند، وزن نمونه‌های مختلف غشایی پس از غوطه‌وری در ایزوبوتانول در زمان‌های مختلف با ترازوی دقیق اندازه‌گیری شد. نتایج حاصل نشان داد، پس از گذشت ۱۸ h، مقادیر اندازه‌گیری شده بدون تغییر باقی می‌مانند. این آزمون‌ها برای هر نمونه سه مرتبه تکرار شد و این ادعا که همه حفره‌ها در طول زمان غوطه‌وری به‌طور کامل با ایزوبوتانول پر شده تأیید شده است.

#### اندازه‌گیری شار تراوایی آب خالص

با توجه به اینکه آزمون تخلخل به‌طور عمده فقط توده غشا را شامل می‌شود و نمی‌تواند به‌طور کامل تغییرات سطح غشا را توصیف کند، به‌عنوان آزمون عملیاتی مکمل، از آزمون مقدار شار آب خالص استفاده شد. بدین منظور، سامانه انتها مسدود مشابه سامانه استفاده شده در مقاله جعفرزاده و همکاران [۲۵] به‌کار گرفته شد. معادله (۲) نحوه محاسبه شار تراوایی از غشا را نشان می‌دهد:

$$J_w = \frac{Q}{A} \quad (2)$$

در این معادله،  $Q$  حجم آب عبور کرده در واحد زمان و  $A$  سطح

رقیق‌کننده کاملاً آب‌بندی شده بود، قرار گرفت و درون حمام روغن با همزن مکانیکی با سرعت ۱۱۰ rpm همزده شد. دمای حمام روغن حدود  $170-180^\circ\text{C}$  تنظیم شد. پس از تشکیل محلول همگن، برای هواگیری، همزن را خاموش کرده و به مدت ۲ h به محلول فرصت داده شد تا حباب‌های هوا به‌طور کامل از آن خارج شوند. سپس، محلول همگن روی ورق‌های شیشه‌ای ریخته و به وسیله تیغه راهنما به ضخامت دلخواه روی آن کشیده شد. برای بررسی اثر دمای حمام انعقاد روی شکل‌شناسی و تخلخل غشا، شیشه بلافاصله درون حمام آب با سه دمای مختلف ۰، ۳۰ و  $60^\circ\text{C}$  به مدت ۱۵ min قرار داده شد. تمام فرایندهای سردسازی انجام شده در این کار، از نوع آبی بود. به محض تماس محلول با آب و کاهش دما، جدایی فاز انجام شده و فیلم غشای جامد حاصل شد. سپس، نمونه‌های به‌دست آمده به مدت ۲۴ h درون هگزان قرار گرفتند تا رقیق‌کننده کاملاً از درون غشا خارج شود. نمونه‌های به‌دست آمده، خارج شده و در معرض هوای محیط به مدت یک شبانه‌روز قرار گرفتند تا استخراج‌کننده کاملاً از غشا خارج شده و ساختار متخلخل ایجاد شود.

#### ارزیابی ریزساختار غشاها

برای ارزیابی ساختار میکروسکوپی غشاهای تهیه شده و روند تغییر حفره‌ها درون غشا، از دستگاه SEM مدل LEO440-I ساخت شرکت LEO انگلیس با ولتاژ ۱۵ kV استفاده شد. بدین منظور، ابتدا سطح نمونه‌ها با لایه‌ای نازک از طلا پوشش داده شده و تصاویر SEM از نواحی مختلف سطح بیرونی و سطح مقطع غشا با بزرگ‌نمایی‌های مختلف تهیه شد. برای گرفتن تصویر سطح مقطع، ابتدا نمونه‌ها داخل نیتروژن مایع شکسته شدند تا آسیبی به ساختار میکروسکوپی غشاها در سطح مقطع وارد نشود.

#### اندازه‌گیری تخلخل غشا

برای تعیین مقدار تخلخل غشاها از روش غوطه‌وری طبق استاندارد

پارامترهای سینتیکی ثابت هستند. Hermia چهار سازوکار مهم برای کاهش شار تراوایی تحت فشار فیلتر کردن ثابت را که برگرفته از معادله (۴) بود، برحسب مقادیر  $m$  پیش‌بینی کرد.

با محاسبه  $k$  از داده‌های تجربی، برازش منحنی برای اعداد مختلف  $m$  بیانگر نوع سازوکار گرفتگی است که در ادامه توضیح داده شده است. معادله (۵) نشان‌دهنده معادله شار تراوایی است که با جاگذاری آن در معادله (۴)، معادله (۶) به دست می‌آید.  $A$  و  $J$  به ترتیب سطح مقطع و شار تراوایی است:

$$J = \frac{1}{A} \frac{dv}{dt} \quad (5)$$

$$\frac{dJ}{dt} = -kJ(AJ)^{2-m} \quad (6)$$

برای هر یک از مقادیر  $m$  بیان شده، معادله (۶) قابل حل است. با رسم معادله شار تراوایی برحسب زمان، مقادیر  $k$  به دست می‌آید. با قراردادن مقادیر مشخصی از  $m$  در معادله (۶) و حل آن، چهار سازوکار اصلی گرفتگی غشا حاصل می‌شود [۲۷]:

- گرفتگی کامل حفره ( $m=2$ ) (complete pore blocking)

$$\ln\left(\frac{1}{J}\right) = \ln\left(\frac{1}{J_0}\right) + k_1 t \quad (7)$$

- گرفتگی استاندارد حفره ( $m=1/5$ ) (standard pore blocking)

$$\frac{1}{\sqrt{J}} = \frac{1}{\sqrt{J_0}} + k_2 t \quad (8)$$

- گرفتگی متوسط حفره ( $m=1$ ) (intermediate pore blocking)

$$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_0} + k_3 t \quad (9)$$

- تشکیل کیک ( $m=0$ ) (cake filtration model)

$$\frac{1}{J^2} = \frac{1}{J_0^2} + k_4 t \quad (10)$$

در معادله‌های (۷) تا (۱۰)،  $J_0$  مقدار شار تراوایی اولیه و  $k_1$  تا  $k_4$  ثابت‌هایی هستند که با توجه به نوع سازوکار گرفتگی از روی داده‌های تجربی محاسبه می‌شوند. در مدل گرفتگی کامل حفره، فرض می‌شود هر ذره‌ای که به سطح غشا می‌رسد، تعدادی از حفره‌ها را مسدود می‌کند. در مدل گرفتگی استاندارد حفره، فرض بر این است که قطر ذرات کمتر از قطر حفره‌های غشاست. بنابراین، ذرات می‌توانند وارد حفره‌ها شده و روی دیواره حفره‌ها جذب شوند. مدل گرفتگی

مقطع مؤثر غشاست. مساحت مؤثر غشای به کار رفته در این سامانه،  $4/56 \text{ cm}^2$  بوده و تمام آزمون‌ها در فشار ثابت  $1 \text{ atm}$  و دمای  $27^\circ\text{C}$  انجام شد.

### اندازه مقدار گرفتگی غشا

برای بررسی اثر دمای حمام بر طول عمر غشاهای ساخته شده و نیز مقاومت در برابر گرفتگی، از محلول  $1 \text{ g/L}$  پروتئین کلاژن استفاده شد. محلول پروتئین کلاژن از غشا عبور داده شد و مقدار کاهش شار تراوایی مابعد از آن در زمان‌های مختلف برای ارزیابی روند گرفتگی و مطالعات مربوط استفاده شد. این مجموعه از مطالعات نیز در سامانه مشابه با آزمون بخش قبل بررسی شد. مقدار تراوایی محلول مدنظر طی زمان‌های معین گزارش شد.

### اندازه‌گیری غلظت کلاژن در خوراک و محلول عبوری از غشا

برای اندازه‌گیری غلظت کمی پروتئین، از دستگاه طیف‌نورسنج BIO QUEST CE2501 استفاده شد. غلظت کلاژن با استفاده از روش رسوب‌دادن کلاژن در واکنش با رنگ Siruis Red معین شد. بدین منظور، کلاژن در محلول استیک اسید  $0/5$  مولار به مدت  $24 \text{ h}$  حل شده و سپس مقدار  $100 \mu\text{L}$  از آن در  $1 \text{ mL}$  محلول  $50$  میکرومولار Siruis Red مخلوط شد. پس از جداسازی به روش مرکزگریزی با سرعت  $2200 \text{ rpm}$ ، رسوب باقی‌مانده با  $1 \text{ mL}$  محلول پتاسیم هیدروکسید  $0/1$  نرمال حل شده و مقادیر جذب در دستگاه طیف‌نورسنج در طول موج  $440 \text{ nm}$  ثبت شد. برای حصول دقت، اندازه‌گیری نمونه‌ها سه مرتبه تکرار شد. درصد تغلیظ کلاژن با استفاده از معادله (۳) در بازه زمانی مشخص محاسبه شد:

$$P(\%) = \left(\frac{C_f - C_r}{C_f}\right) \times 100 \quad (3)$$

در این معادله،  $P$  درصد کلاژن تغلیظ شده،  $C_f$  غلظت کلاژن در محلول باقی‌مانده و  $C_r$  غلظت کلاژن در محلول خوراک است.

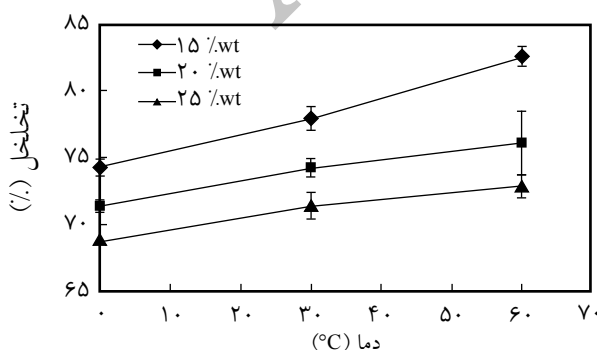
### نظریه سازوکارهای گرفتگی

مدل کاهش شار به علت پدیده گرفتگی در طول فرایند فیلتر کردن برای سیالات غیرنیوتنی قانون توانی را برای اولین مرتبه Hermia به شکل معادله (۴) بیان کرد [۲۶]:

$$\frac{d^2 t}{dV^2} = k \left(\frac{dt}{dV}\right)^m \quad (4)$$

در این معادله،  $V$  حجم ماده فیلتر شده،  $t$  زمان عملیات و  $k$  و  $m$

مبنای انتخاب این غلظت از پلیمر، در نظر گرفتن حداقل مقدار استحکام کششی آستانه ۲-۱/۲ MPa برای فرایندهای میکروفیلتر کردن بود، که به عنوان یکی از معیارهای انتخاب غشای بهینه ارائه شده است [۳۰]. تصاویر SEM تهیه شده از غشاها نیز نتایج بیان شده را تأیید می‌کنند. شکل ۲ تصاویر SEM مربوط به اثر دمای حمام انعقاد را بر غشای ۲۵٪ وزنی از پلی‌اتیلن نشان می‌دهد. بررسی تصاویر SEM تهیه شده از غشاهای پلی‌اتیلن پرچگالی نشان می‌دهد، با وجود جدایی فاز جامد-مایع و تشکیل بلورهای پلیمری، ساختار تشکیل شده در این غشاها، ساختار برگی است. در این ساختار، گویچه‌های پلیمری، مانند برگ‌های متراکم به هم چسبیده، کنار هم قرار می‌گیرند و اجازه تشکیل گویچه‌های بزرگ‌تر را نمی‌دهند. در مطالعه‌های انجام شده روی غشاهای HDPE، ساختار برگی مشابه نتایج به دست آمده در این مقاله، گزارش شده است [۳۱، ۳۲]. همان‌طور که در تصاویر SEM نشان داده شده است، با افزایش دمای حمام از ۰°C تا ۶۰°C، تخلخل سطح و توده غشا افزایش یافته است. با توجه به اینکه سطح خارجی غشا در تماس با هوای محیط است، ولی سطح روی شیشه در همان دمای محلول پلیمری قرار دارد، در نتیجه مقدار انتقال جرم به واسطه اختلاف گرمای میان سطح غشا و محیط اطراف باعث می‌شود تا در فاصله زمانی که محلول درون حمام انعقاد گذاشته می‌شود، تبخیر حلال از سطح غشاها به مراتب بیشتر شود. در نتیجه مقدار کاهش تخلخل و تشکیل لایه متراکم نزدیک سطح خارجی به مراتب بیشتر از سطح روی شیشه است، که حاکی از اهمیت بیشتر سطح خارجی در تشکیل لایه متراکم است. با تبخیر حلال از سطح خارجی غشا، تراکم پلیمرها روی سطح بیشتر شده و تخلخل سطح کاهش می‌یابد. شکل‌های ۲-الف تا ۲-ج نشان می‌دهند، با کاهش سرعت سردسازی (افزایش دمای حمام)، تراکم توده پلیمری روی سطح غشا کاهش یافته است. به عبارت دیگر، ضخامت لایه متراکم



شکل ۱- اثر دمای حمام انعقاد و غلظت پلیمر بر تخلخل غشای ساخته شده با مقادیر مختلف ترکیب وزنی پلیمر.

متوسط حفره‌ها بر اساس احتمال گرفتگی حفره‌ها با ذرات رسیده به سطح غشاست. بنابراین، این مدل گرفتگی نسبت به مدل گرفتگی کامل محدودیت کمتری دارد. در مدل تشکیل کیک، فرض می‌شود، قطر ذرات بزرگ‌تر از قطر حفره‌های غشاست، در نتیجه گرفتگی غشا به واسطه تشکیل لایه کیک روی سطح آن است.

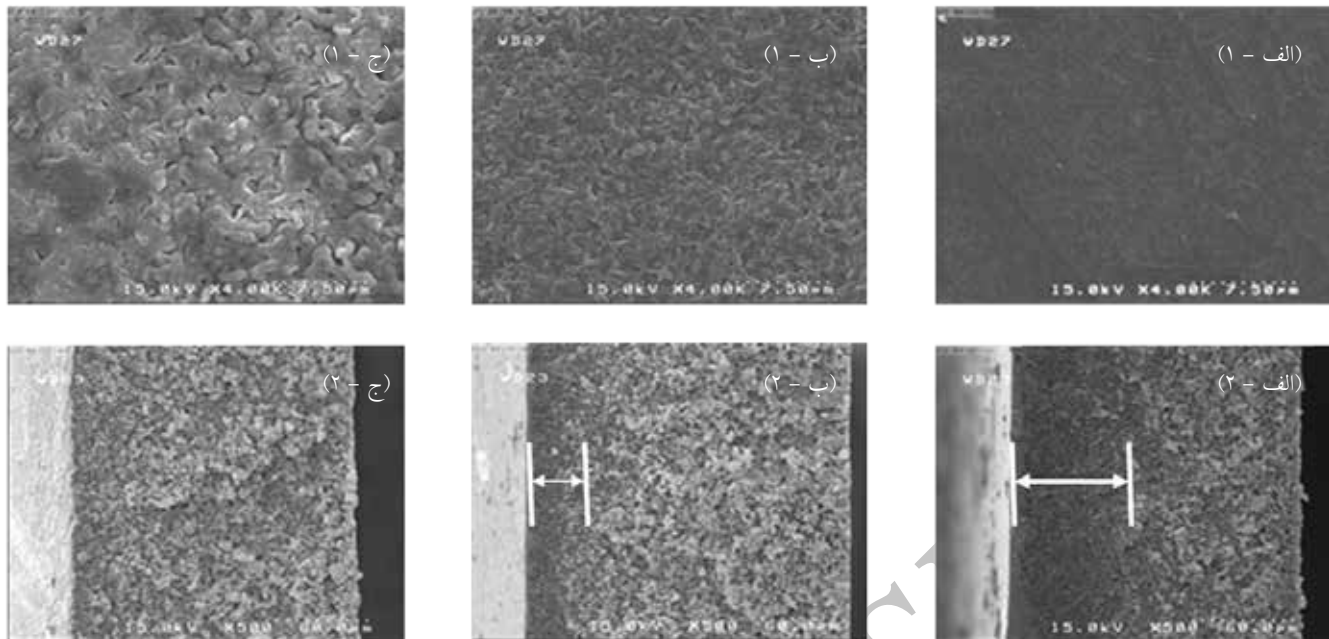
## نتایج و بحث

### اثر دمای حمام انعقاد بر تخلخل غشا

اثر تغییرات دمای حمام بر تخلخل غشاهای به دست آمده، در شکل ۱ نشان داده شده است. برای همه غلظت‌های به کار رفته در ساخت غشا، با افزایش دمای حمام، تخلخل غشا افزایش یافته است. با توجه به اینکه در ساخت غشا به روش القای گرمایی، حمام انعقاد، عامل اصلی انجام فرایند جدایی فاز است، بنابراین تغییر دمای حمام اثر بسیار زیادی بر ساختار و خواص غشا می‌تواند داشته باشد. به طوری که با افزایش دمای حمام، سرعت سردسازی کاهش می‌یابد و در نتیجه بلورهای تشکیل شده فرصت بیشتری برای رشد پیدا می‌کنند. بدین ترتیب، ساختار برگی مربوط به غشای پلی‌اتیلن می‌تواند به طور کامل رشد کند. با بزرگ‌تر شدن اندازه بلورهای پلیمری، حجم فضای خالی میان ذرات تشکیل شده افزایش یافته و موجب افزایش تخلخل غشا می‌شود [۲۸].

همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، با افزایش غلظت پلیمر، شیب نمودار تخلخل برحسب دمای حمام کاهش یافته است. با افزایش غلظت پلیمر، تعداد هسته‌هایی که حین سردسازی می‌توانند تشکیل شوند، افزایش می‌یابد. بنابراین، در دماهای زیاد حمام انعقاد که بلورها تمایل به رشد بیشتری دارند، نوعی رقابت برای رشد میان ذرات ایجاد می‌شود. برخورد ذرات در حال رشد، مانع رشد کامل بلورها می‌شود، در نتیجه تخلخل نمی‌تواند با همان شیبی که در دماهای کم در حال زیاد شدن بود، افزایش یابد.

نتایج حاصل از آزمون تخلخل نشان‌دهنده دستیابی به ساختاری متخلخل و مشاهده روند مشابه با تغییرات دمایی برای همه ترکیب درصد‌های وزنی پلیمر-رقیق کننده است. با توجه به نتایج به دست آمده از پایان‌نامه کارشناسی ارشد اکبری در ساخت غشای پلی‌اتیلنی [۲۹]، افزایش غلظت پلیمر باعث افزایش استحکام کششی غشا می‌شود. در نتیجه برای آزمون‌های عملکردی و تغلیظ پروتئین، با توجه به لزوم استفاده از غشای با استحکام کششی زیاد، از غشای دارای بیشترین غلظت یعنی ترکیب ۲۵٪ وزنی پلیمر به رقیق کننده استفاده شده است.



شکل ۲- تصاویر SEM غشای تخت ساخته شده با ۲۵٪ وزنی پلیمر در دماهای مختلف حمام انعقاد: (الف) ۰°C، (ب) ۳۰°C و (ج) ۶۰°C، (۱) سطح بیرونی غشا و (۲) سطح مقطع غشا.

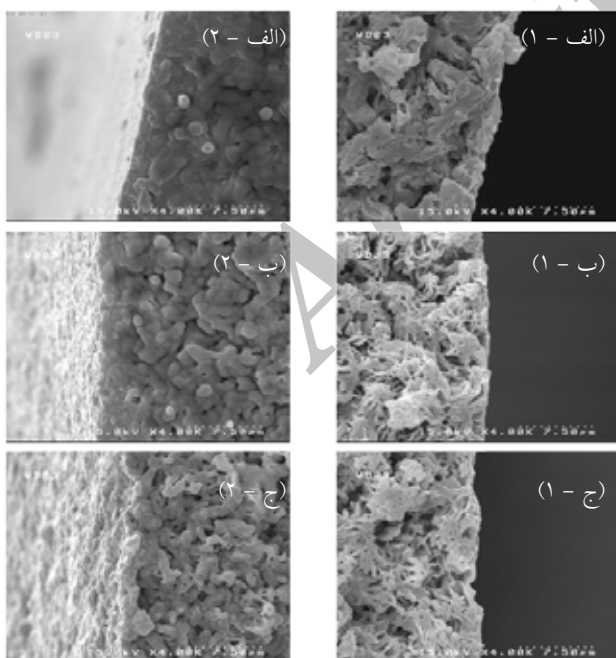
باشد. یعنی تراوایی آب خالص افزون بر تخلخل داخلی غشا، به مقدار تخلخل سطحی آن بستگی دارد و در واقع مقاومت اصلی در برابر تراوایی، عدم وجود تخلخل سطحی و تشکیل لایه متراکم روی سطح غشاست. این موضوع در تصاویر SEM (شکل‌های ۲ و ۳) نیز

پلیمری (خطوط نشان داده شده روی شکل ۲-الف و ۲-ب) با افزایش دمای حمام، کاهش یافته است.

**شکل ۳** نشان دهنده تصاویر بزرگ شده سطح مقطع نزدیک سطح بیرونی و سطح روی شیشه است. این تصویر مؤید تفاوت اثر دمای حمام روی سطوح داخلی و خارجی غشاست. افزایش دمای حمام روی تخلخل سطح مقطع نزدیک سطح روی شیشه، اثر زیادی نشان نمی‌دهد، ولی تفاوت در اندازه لایه متراکم نزدیک سطح خارجی و افزایش تخلخل با زیاد شدن دمای حمام، کاملاً مشهود است. با توجه به اینکه عامل کنترل‌کننده در نفوذپذیری غشا، مقدار تخلخل سطحی است. بنابراین، مقاومت اصلی در مقدار انتقال از عرض غشا در نزدیکی سطح خارجی بوده که با کنترل دمای حمام انعقاد مقدار آن کاهش یافته است.

#### اثر دمای حمام انعقاد بر مقدار شار تراوایی آب خالص

**شکل ۴** نشان دهنده اثر دمای حمام انعقاد بر مقدار تراوایی آب خالص برای غشای با غلظت ۲۵٪ وزنی از پلی‌اتیلن است. با توجه به این شکل مشاهده می‌شود، با افزایش دمای حمام انعقاد، مقدار تراوایی آب خالص افزایش یافته است. این موضوع، در تأیید افزایش تخلخل با افزایش دمای حمام انعقاد است. نکته قابل توجه، این است که، برای دمای حمام ۰°C، با وجود تخلخل مناسب در توده غشا، مقدار تراوایی آب خالص صفر است. در واقع می‌توان گفت، وجود تخلخل کلی که از آزمون تخلخل به دست آمد، نمی‌تواند دلیلی بر تراوایی



شکل ۳- تصاویر SEM غشای تخت ساخته شده با ۲۵٪ وزنی پلیمر در دماهای مختلف حمام: (الف) ۰°C، (ب) ۳۰°C، (ج) ۶۰°C و تصویر سطح مقطع نزدیک سطح (۱) روی شیشه و (۲) بیرونی غشا.

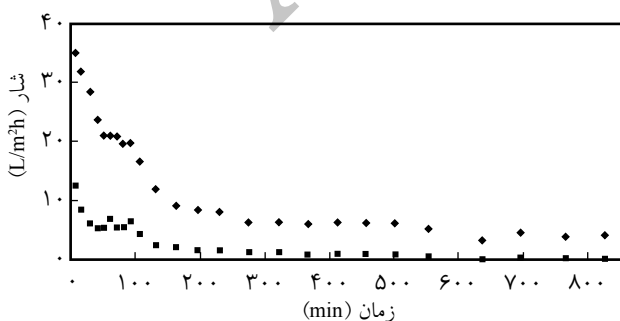


کلاژن و به دنبال آن مقدار استخراج، افزایش می‌یابد.

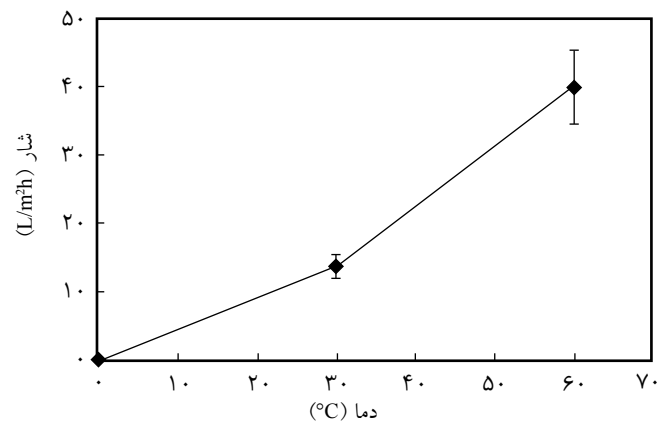
### بررسی سازوکارهای گرفتگی غشا در تخلخل‌های سطحی متفاوت

برای نشان دادن اثر تخلخل سطحی بر سازوکار گرفتگی غشا، داده‌های تجربی حاصل از کاهش شار تراوایی محلول کلاژن با مدل‌های مختلف گرفتگی پیش‌گفته، تطبیق داده شدند. در این مجموعه از آزمون‌ها، ابتدا با استفاده از معادله‌های (۷) تا (۱۰) و به کمک روش کمترین مربعات خطا با خطی‌سازی بین روابط  $J$  و  $t$  برای هر یک از سازوکارها، مقادیر  $k$  محاسبه شد. مقادیر  $k$  و ضریب هم‌بستگی  $R^2$  برای سازوکارهای گرفتگی مختلف در جدول ۲ آمده است. سپس برای هر سازوکار، با رسم نمودار شار تراوایی برحسب زمان و مقایسه آن با نمودار تجربی، سازوکاری که بهترین تطبیق را با مقادیر تجربی داشت، به عنوان سازوکار غالب انتخاب شد. شکل ۶ نمودارهای حاصل از مقادیر تجربی و سازوکارهای پیش‌بینی شده برای کاهش شار تراوایی را در فرایند خالص‌سازی کلاژن نشان می‌دهد.

مقایسه نتایج به دست آمده در شکل ۶، بیانگر نزدیک بودن نتایج نظری و تجربی حاصل از داده‌های کاهش شار تراوایی از غشای ساخته شده در  $30^\circ\text{C}$  با سازوکار گرفتگی استاندارد حفره ( $m=1/5$ ) است. این موضوع نشان می‌دهد، چسبندگی مولکول‌های پروتئین به درون حفره‌های غشا، عامل اصلی گرفتگی است. در شکل ۶-ج، انطباق داده‌های حاصل از کاهش شار تراوایی برای غشای ساخته شده در دمای  $60^\circ\text{C}$ ، حاکی از وجود سازوکار گرفتگی متوسط حفره ( $m=1$ ) است که این سازوکار برای غشای ساخته شده با دمای حمام  $30^\circ\text{C}$  در زمان‌های انتهایی مشاهده می‌شود. با توجه به شکل‌های ۶-الف و ۶-د برای نمونه  $30^\circ\text{C}$ ، در زمان‌های عملیاتی بیشتر، گرفتگی کامل حفره ( $m=2$ ) و تشکیل لایه کیک ( $m=0$ ) نیز مشاهده می‌شود.



شکل ۵- اثر مدت زمان عملیاتی بر کاهش شار تراوایی در فرایند تغلیظ کلاژن برای غشای ساخته شده در دماهای مختلف حمام انعقاد:  $60^\circ\text{C}$  (♦) و تخلخل سطحی بیشتر و  $30^\circ\text{C}$  (■) و تخلخل سطحی کمتر.



شکل ۴- اثر دمای حمام انعقاد بر مقدار شار آب خالص برای غشای تهیه شده با ترکیب ۲۵٪ وزنی از پلیمر.

کاملاً مشهود است. آزمون تراوایی آب خالص به‌عنوان یک آزمون ارزیابی، به‌طور کامل اثر دمای حمام انعقاد در کاهش لایه متراکم سطحی را نشان می‌دهد.

### اثر دمای حمام بر مقدار گرفتگی

شکل ۵ نشان‌دهنده اثر ساختار سطح بیرونی بر گرفتگی غشاها در فرایند خالص‌سازی و تغلیظ محلول کلاژن است. برای هر دو نمونه دمای حمام  $30^\circ\text{C}$  و  $60^\circ\text{C}$  کاهش در شار تراوایی مشاهده می‌شود. کاهش مقدار شار تراوایی و در پی آن افزایش استحکام غشا در تراوایی و تغلیظ محلول‌های پروتئینی موضوع طبیعی است، طوری که همواره با افزایش مدت زمان عملیات، پروتئین‌ها روی غشا چسبیده و روی هم انباشته می‌شوند، در نتیجه شار تراوایی کاهش می‌یابد.

اما نکته شایان توجه اینکه مقدار شار تراوایی برای غشای ساخته شده با دمای حمام  $60^\circ\text{C}$  بیشتر از  $30^\circ\text{C}$  است. دلیل این موضوع را می‌توان وجود لایه متراکم‌تر و در نتیجه تخلخل سطحی کم غشای دوم دانست. غشای پلی‌اتیلنی به‌طور ذاتی دارای ماهیت آبگریز است. با توجه به اینکه پروتئین کلاژن تمایل چسبندگی بیشتری به سطوح آبگریز دارد، در سطح با تخلخل کمتر، تشکیل فیلم پروتئینی راحت‌تر از سطحی است که تخلخل بیشتری دارد. به‌عبارت دیگر، هر چقدر مقدار تخلخل سطحی کم و اندازه حفره‌ها کوچک‌تر باشد، تجمع ذرات روی سطح باعث گرفتگی هر چه سریع‌تر و راحت‌تر حفره‌های غشا شده و مقدار تراوایی به‌سرعت کم می‌شود. با افزایش دمای حمام انعقاد، ضخامت لایه متراکم سطحی کاهش یافته و مقدار تخلخل سطحی افزایش می‌یابد. بنابراین، مدت زمان زیادی طول می‌کشد تا حفره‌های غشا با پروتئین گرفته شود. در واقع با افزایش دمای حمام، طول مدت زمان عملیاتی غشا در فرایند تغلیظ پروتئین

جدول ۲- مقادیر  $k$  و ضریب هم‌بستگی  $R^2$  برای سازوکارهای گرفتگی مختلف.

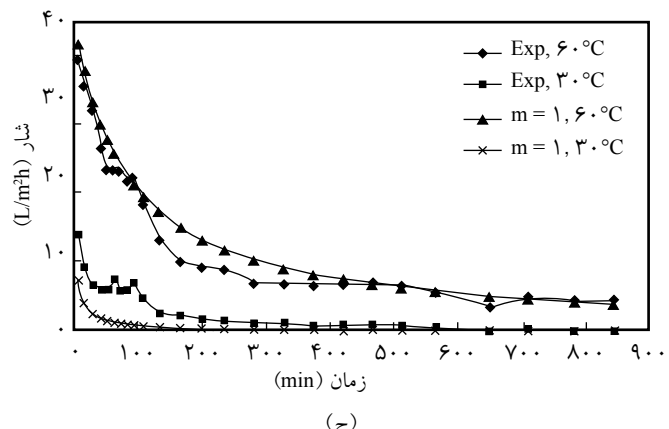
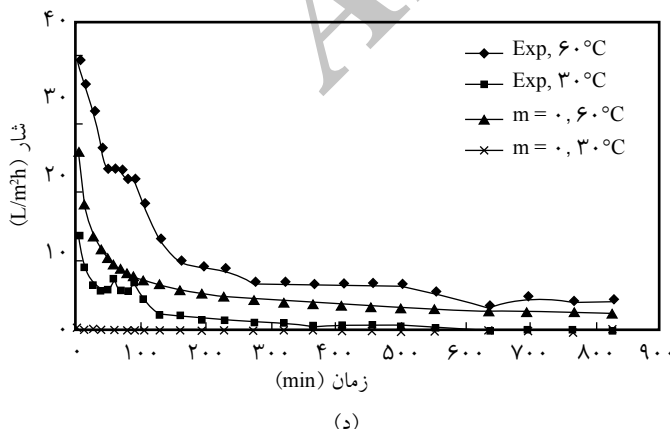
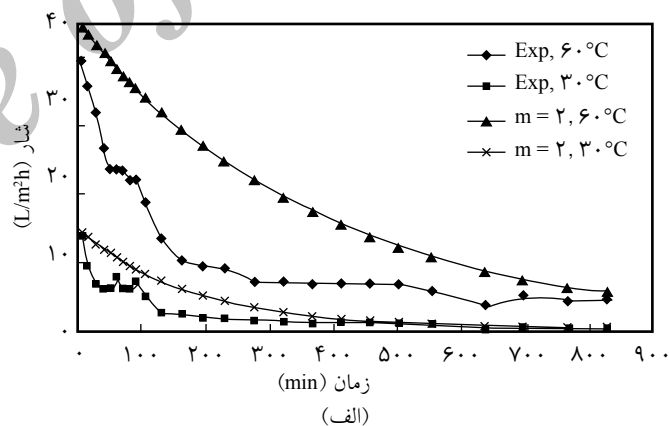
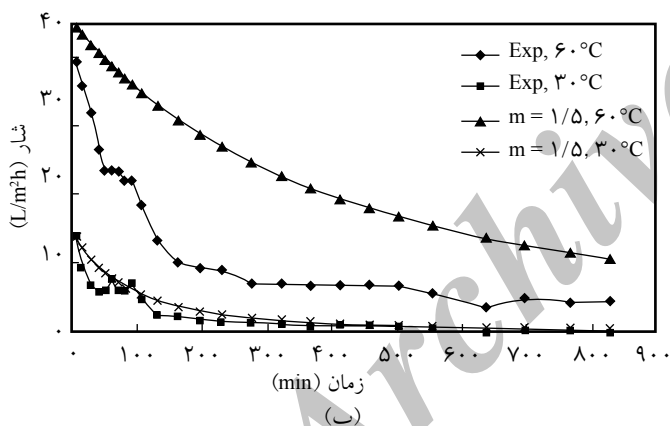
| $m = 2$ |        | $m = 1/5$ |        | $m = 1$ |        | $m = 0$ |         | دمای حمام<br>انعقاد (°C) |
|---------|--------|-----------|--------|---------|--------|---------|---------|--------------------------|
| $R^2$   | $k$    | $R^2$     | $k$    | $R^2$   | $k$    | $R^2$   | $k$     |                          |
| ۰/۹۱    | ۰/۰۰۵۴ | ۰/۷۰      | ۰/۰۰۳۳ | ۰/۸۶    | ۰/۰۱۲۵ | ۰/۶۸    | ۰/۱۹۸۷  | ۳۰                       |
| ۰/۸۲    | ۰/۰۰۲۶ | ۰/۶۴      | ۰/۰۰۰۴ | ۰/۹۱    | ۰/۰۰۰۳ | ۰/۸۳    | ۰/۰۰۰۰۹ | ۶۰                       |

حفره‌ها و تشکیل لایه کیک روی این غشاها نیز سریع‌تر اتفاق می‌افتد.

### درصد تغلیظ پروتئین کلاژن از محلول خوراک اولیه

نتایج حاصل از طیف‌نورسنج، نشان‌دهنده نبود پروتئین کلاژن در محلول عبوری از غشا بود. با توجه به اینکه کلاژن پروتئین رشته‌ای با ابعاد بزرگ‌تر از میکرون است، در نتیجه نمی‌تواند از غشای میکروفیلترکردن عبور کند. بنابراین با تراوایی آب از غشا، کلاژن تغلیظ شده در جریان بالادست حاصل می‌شود. با اندازه‌گیری غلظت خوراک ورودی و نیز غلظت کلاژن در جریان باقی‌مانده، مقدار تغلیظ کلاژن با استفاده از معادله (۲) محاسبه شد.

نتایج حاصل نشان‌دهنده این نکته مهم است که غشاهای با تخلخل سطحی کمتر، گرفتگی استاندارد حفره‌ها را در طول فرایند تغلیظ کلاژن نشان می‌دهند که به‌طور عمده از آن به‌عنوان گرفتگی برگشت‌ناپذیر یاد می‌شود. در حالی که برای غشاهای با تخلخل سطحی زیاد، فقط سازوکار گرفتگی متوسط حفره‌ها مشاهده می‌شود که اغلب در دسته‌بندی مربوط به گرفتگی‌های برگشت‌پذیر قرار می‌گیرد [۳۳]. اهمیت این موضوع در قابلیت بازیافت و استفاده مجدد و طولانی‌تر از غشاهای مستعملی است که عامل کاهش شار تراوایی آن‌ها، گرفتگی‌های از نوع برگشت‌پذیر است. افزون بر گرفتگی برگشت‌ناپذیر غشاهای با تخلخل سطحی کمتر، گرفتگی کامل



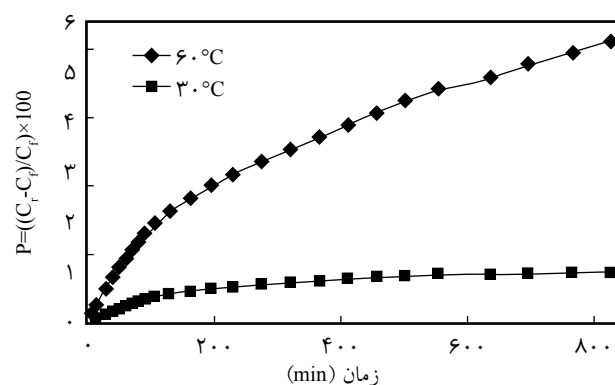
شکل ۶- بررسی سازوکار گرفتگی در غشاهای با تخلخل سطحی متفاوت و تطبیق داده‌های تجربی با سازوکار: (الف)  $m=2$  گرفتگی کامل حفره، (ب)  $m=1/5$  گرفتگی استاندارد حفره، (ج)  $m=1$  گرفتگی متوسط حفره و (د)  $m=0$  تشکیل لایه کیک.

تخلخل به‌طور عمده مربوط به توده غشا بود، برای بررسی کامل‌تر اثر دمای حمام انعقاد بر کاهش ضخامت لایه متراکم سطحی، از آزمون عملیاتی تراوایی آب خالص استفاده شد. نتایج حاصل از آزمون تراوایی آب خالص نشان داد، مقاومت اصلی در برابر عبور آب، در سطح غشاست که با افزایش دمای حمام انعقاد و در پی آن کاهش ضخامت لایه متراکم، این مشکل رفع شدنی است. با توجه به اینکه روش القای گرمایی برپایه تغییرات دماست، در نتیجه تغییرات سرعت سردسازی می‌تواند اثرهای زیادی بر شکل‌شناسی و تخلخل غشای حاصل داشته باشد. بنابراین، می‌توان با کنترل دمای حمام انعقاد طی فرایند جدایی فاز، ضخامت لایه متراکم سطحی را کاهش و در پی آن مقدار تخلخل سطحی را افزایش داد.

اثر حفره‌های سطحی روی نوع و سازوکار گرفتگی غشاهای استفاده شده در فرایند استخراج و تغلیظ محلول پروتئین کلاژن بررسی شد. نتایج به‌دست آمده حاکی از این نکته مهم بودند که در غشاهای با تخلخل سطحی کم، افزون بر گرفتگی متوسط حفره‌ها، گرفتگی استاندارد حفره نیز اتفاق می‌افتد که اغلب در دسته‌بندی گرفتگی‌های برگشت‌ناپذیر قرار می‌گیرد. با افزایش تخلخل سطحی، فقط گرفتگی متوسط حفره‌ها مشاهده شد که با توجه به فرارگرفتن آن در دسته‌بندی گرفتگی‌های برگشت‌پذیر، اهمیت ساخت غشاهای با تخلخل سطحی زیاد، بیش از پیش مشخص می‌شود. البته باید به این نکته اشاره کرد، برای غشای با تخلخل سطحی کم در زمان‌های عملیاتی زیاد، گرفتگی کامل و نیز گرفتگی ناشی از تشکیل لایه کیک نیز مشاهده شد.

غشاهای با تخلخل سطحی کمتر، به دلیل گرفتگی سریع، به‌طور عملی قابلیت جداسازی و تغلیظ محلول پروتئین کلاژن را ندارند. طوری که پس از گذشت مدت زمانی کوتاه، به دلیل کاهش شدید مقدار تراوایی، جداسازی عملاً ممکن نیست. در حالی که غشاهای با تخلخل سطحی بیشتر، افزون بر اینکه تراوایی مناسبی در زمان‌های طولانی‌تر نشان داده و تأخیر در گرفتگی غشا را ایجاد می‌کنند، قابلیت جداسازی و تغلیظ بسیار بیشتری نشان می‌دهند.

جمع‌بندی نکته‌های گفته شده در استفاده از مواد بسیار ارزان‌قیمت در فرایند ساخت غشا و استفاده طولانی‌تر در عملیات تغلیظ و خالص‌سازی محلول پروتئین کلاژن، این نوید را در ذهن پژوهشگران مربوط ایجاد می‌کند که بومی‌سازی دانش فنی ساخت و استفاده از غشاها در فرایندهای استخراج محلول‌های زیستی و پروتئینی در آینده نزدیک دور از ذهن نیست.



شکل ۷- درصد کلاژن تغلیظ شده طی عملیات غشایی برای غشای ساخته شده در دماهای مختلف حمام انعقاد.

**شکل ۷** نشان‌دهنده درصد کلاژن تغلیظ شده طی فرایند غشایی است. همان‌طور که در این شکل مشخص است، پس از ۸۰۰ min ۵/۶ درصد تغلیظ کلاژن برای نمونه با دمای حمام انعقاد ۶۰°C حدود ۱ است که این مقدار برای نمونه با دمای حمام انعقاد ۳۰°C حدود ۱ است. نکته شایان توجه اینکه در غشای با تخلخل سطحی کمتر، پس از ۴۰۰ min، غلظت کلاژن به مقداری ثابت رسیده است. در واقع پس از زمان ۴۰۰ min عملاً غشا قابلیت تغلیظ محلول کلاژن را ندارد و این نشان‌دهنده گرفتگی غشا طی عملیات است. در حالی که برای غشای با تخلخل سطحی بیشتر، طبق شکل ۷ عمل تغلیظ کلاژن با شیب قابل قبول در حال انجام بوده و طی زمان آزمون متوقف نشده است.

## نتیجه‌گیری

غشای پلیمری از جنس پلی‌اتیلن پرچگالی با استفاده از روش جدایی فاز از راه القای گرمایی ساخته شده و اثر دمای حمام انعقاد بر کاهش ضخامت لایه متراکم سطحی بررسی شد. برای همه غلظت‌های اندازه‌گیری شده، با افزایش دمای حمام، تخلخل غشا افزایش یافت. با افزایش دمای حمام، سرعت سردسازی کاهش می‌یابد، در نتیجه گویچه‌های پلیمری تشکیل شده فرصت بیشتری برای رشد دارند و ساختار برگی مربوط به غشای پلی‌اتیلن می‌تواند به‌طور کامل رشد کند. با بزرگ‌تر شدن اندازه گویچه‌های پلیمری، حجم فضای خالی میان ذرات تشکیل شده، افزایش یافته و موجب افزایش تخلخل غشا شده است. نتایج نشان‌دهنده تغییرات شایان توجه تخلخل در لایه‌های نزدیک سطح خارجی غشا هستند. با توجه به اینکه آزمون

## مراجع

1. Van de Witte P., Dijkstra P.J., van den Berg J.W.A., and Feijen J., Phase Separation Processes in Polymer Solutions in Relation to Membrane Formation, *J. Membr. Sci.*, **117**, 1-31, 1996.
2. Mulder M., *Basic Principles of Membrane Technology*, Academic, USA, 75-77, 1996.
3. Rajabzadeh S., *Preparation of Porous Hollow Fiber Membrane via Thermally Induced Phase Separation and Its Application to Gas Separation by Membrane Contactor*, PhD Thesis, Kobe University, Japan, 2009.
4. Lloyd D.R., Kinzer K.E., and Tseng H.S., Microporous Membrane Formation via Thermally-Induced Phase Separation. I. Solid-Liquid Phase Separation, *J. Membr. Sci.*, **52**, 239-261, 1990.
5. Matsuyama H., Kim M.M., and Lloyd D.R., Effect of Extraction and Drying on the Structure of Microporous Polyethylene Membranes Prepared via Thermally-Induced Phase Separation, *J. Membr. Sci.*, **204**, 413-419, 2002.
6. Jafarzadeh Y., Yegani R., and Sedaghat M., Preparation, Characterization and Fouling Analysis of ZnO/Polyethylene Hybrid Membranes for Collagen Separation, *Chem. Eng. Res. Design*, **94**, 417-427, 2015.
7. Lloyd D.R., Kim S.S., and Kinzer K.E., Microporous Membrane Formation via Thermally-Induced Phase Separation. II. Liquid-Liquid Phase Separation, *J. Membr. Sci.*, **64**, 1-11, 1991.
8. Kim S.S. and Lloyd D.R., Microporous Membrane Formation via Thermally-Induced Phase Separation. III. Effect of Thermodynamic Interactions on the Structure of Isotactic Polypropylene Membranes, *J. Membr. Sci.*, **64**, 13-29, 1991.
9. Lim G.B.A., Kim S.S., Ye Q., Wang Y.F., and Lloyd D.R., Microporous Membrane Formation via Thermally-Induced Phase Separation. IV. Effect of Isotactic Polypropylene Crystallization Kinetics on Membrane Structure, *J. Membr. Sci.*, **64**, 31-40, 1991.
10. Rajabzadeh S., Maruyama T., Ohmukai Y., Sotani T., and Matsuyama H., Preparation of PVDF/PMMA Blend Hollow Fiber Membrane via Thermally-Induced Phase Separation (TIPS) Method, *Separ. Purif. Technol.*, **66**, 76-83, 2009.
11. Rajabzadeh S., Maruyama T., Sotani T., and Matsuyama H., Preparation of PVDF Hollow Fiber Membrane from a Ternary Polymer/Solvent/Nonsolvent System via Thermally-Induced Phase Separation (TIPS) Method, *Separ. Purif. Technol.*, **63**, 415-423, 2008.
12. Matsuyama H., Hayashi K., Maki T., Teramoto M., and Kubota N., Effect of Polymer Density on Polyethylene Hollow Fiber Membrane Formation via Thermally-Induced Phase Separation, *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 471-474, 2004.
13. Matsuyama H., Okafuji H., Maki T., Teramoto M., and Kubota N., Preparation of Polyethylene Hollow Fiber Membrane via Thermally Induced Phase Separation, *J. Membr. Sci.*, **223**, 119-126, 2003.
14. Mocan E., Tagadiuc O., and Nacu V., Aspects of Collagen Isolation Procedure, *Curierul Medical*, **54**, 3-5, 2011.
15. Deyl Z., Miksik I., and Eckhardt A., Preparative Procedures and Purity Assessment of Collagen Proteins, *J. Chromatogr. B*, **790**, 245-275, 2003.
16. Shen J.N., Li D.D., Jiang F.Y., Qiu J.H., and Gao C.J., Purification and Concentration of Collagen by Charged Ultrafiltration Membrane of Hydrophilic Polyacrylonitrile Blend, *Separ. Purif. Technol.*, **66**, 257-262, 2009.
17. Jafarzadeh Y. and Yegani R., Analysis of Fouling Mechanisms in TiO<sub>2</sub> Embedded High Density Polyethylene Membranes for Collagen Separation, *Chem. Eng. Res. Design*, **93**, 684-695, 2015.
18. Liu S., Zhou C., and Yu W., Phase Separation and Structure Control in Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Microporous Membrane, *J. Membr. Sci.*, **379**, 268-278, 2011.
19. Vaughan C.D., Using Solubility Parameters in Cosmetics Formulation, *J. Cosmet. Sci.*, **36**, 319-333, 1985.
20. Akbari A., Yegani R., Razavi M.K., and Alikhani M., Preparation of High Density Polyethylene (HDPE) Membranes via Thermally Induced Phase Separation, *Proceeding of the 7th International Chemical Engineering Congress and Exhibition*, Kish, Iran, 2011.
21. Shokri E. and Yegani R., Central Composite Design Applied to Investigate the Diluent Evaporation Effect on Hollow Fiber Polyethylene Membranes Structure Prepared via Thermally Induced Phase Separation Method, *Proceeding of the AMS7*, Korea, 2012.

22. Akbari A. and Yegani R., Study on the Impact of Polymer Concentration and Coagulation Bath Temperature on the Porosity of Polyethylene Membranes Fabricated via TIPS Method, *J. Membr. Separ. Technol.*, **1**, 100-107, 2012.
23. Akbari A., Yegani R., Jafarzadeh Y., and Dadgostar A., Application of Full Factorial Experimental Design to Investigate the Impact of Polymer Concentration and Coagulation Bath Temperature in Fabrication of Microporous PE Membranes via TIPS Method, *Proceeding of the AMS7*, Korea, 2012.
24. Li X., Wang Y., Lu X., and Xiao C., Morphology Changes of Polyvinylidene Fluoride Membrane under Different Phase Separation Mechanisms, *J. Membr. Sci.*, **320**, 477-482, 2008.
25. Jafarzadeh Y., Yegani R., and Shokri E., Fabrication of ZSM-5 Zeolite-Containing Polyethylene Membranes via Thermally Induced Phase Separation Method, *J. Polym. Sci. Technol.*, **27**, 359-371, 2014.
26. Charfi A., Ben Amar N., and Harmand J.R.M., Analysis of Fouling Mechanisms in Anaerobic Membrane Bioreactors, *Water Res.*, **46**, 2637-2650, 2012.
27. Razi B., Aroujalian A., and Fathizadeh M., Modeling of Fouling Layer Deposition in Cross-Flow Microfiltration During Tomato Juice Clarification, *Food Bioprocess. Technol.*, **90**, 841-848, 2012.
28. McGuire K.S., Lloyd D.R., and Lim G.B.A., Microporous Membrane Formation via Thermally-Induced Phase Separation. VII. Effect of Dilution, Cooling Rate, and Nucleating Agent Addition on Morphology, *J. Membr. Sci.*, **79**, 27-34, 1993.
29. Akbari A., *Study on the Affecting Parameters on the micro-Structure of Fabricated Flat Plate and Hollow Fiber High Density Polyethylene Polymeric Membranes via TIPS Method*, MSc Thesis, Sahand University of Technology, Iran, 2011.
30. Amirabedi P. and Yegani R., Experimental Design Applied to Fabrication of PSf Membranes via NIPS Method, Part 2: Influential Parameters on Pure Water Permeability and Selection Criteria for Optimum Membrane in MF Process, *J. Text. Polym.*, **2**, 29-34, 2014.
31. Bush P.J., Pradhan D., and Ehrlich P., Lamellar Structure and Organization in Polyethylene Gels Crystallized from Supercritical Solution in Propane, *Macromolecules*, **24**, 1439-1440, 1991.
32. Wenjun L., Youxin Y., and Israel C., Formation and Microstructure of Polyethylene Microporous Membranes Through Thermally Induced Phase Separation, *Chinese J. Polym. Sci.*, **13**, 7-19, 1995.
33. Machenbach I., *Drinking Water Production by Coagulation and Membrane Filtration*, PhD Thesis, Norwegian University of Science and Technology, September 2007.