

## مدل سازی سینتیکی شار و مقاومت هیدرولیکی کل فرایند دیافیلتراسیون شیر شتر: بررسی اثر pH و غلظت نمک

مرتضی کاشانی نژاد<sup>۱</sup>، سیدمحمدعلی رضوی<sup>۲\*</sup>

۱- دانشجوی دکتری، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

۲- استاد، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

\* نویسنده مسئول (s.razavi@um.ac.ir)

### چکیده

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۱۰/۲۵  
تاریخ بازنگری: ۱۴۰۰/۰۲/۲۶  
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۳/۰۵  
تاریخ انتشار برخط: ۱۴۰۰/۰۶/۱۰

### واژه‌های کلیدی

دیافیلتراسیون  
شار  
شیر شتر  
مدل سازی سینتیکی  
مقاومت هیدرولیکی

در این تحقیق، مدل سازی سینتیک شار و مقاومت هیدرولیکی کل دیافیلتراسیون شیرشتر در شرایط مختلف pH (۵/۸، ۶/۳ و ۶/۸) و غلظت نمک (۰، ۷۵ و ۱۵۰ میلی مولار) با استفاده از ۶ مدل سینتیکی انجام شد و در نهایت مدل سینتیک هموگرافیک برای مدل سازی سینتیکی شار و مدل سینتیک نمایی برای مقاومت هیدرولیکی کل با توجه به معیارهای ضریب تبیین ( $R^2$ ) و ریشه میانگین مربعات خطا (RMSE) انتخاب و پارامترهای آنها مورد بحث و بررسی قرار گرفتند. نتایج آنالیز واریانس پارامترهای مدل سینتیک هموگرافیک نشان داد که اثر خطی pH بر تمامی پارامترهای آن (شار اولیه ( $J_0$ )، شار پایا ( $J_m$ )، زمان کاهش شار ( $1/b$ ) و اندازه کاهش شار ( $a$ )) و اثر خطی غلظت نمک بر میزان  $J_0$ ،  $1/b$  و  $a$  در سطح ۹۵ درصد و اثر متقابل pH- غلظت نمک بر  $a$  در سطح ۹۹ درصد معنی دار بودند. نتایج آنالیز واریانس پارامترهای مدل سینتیک نمایی نیز نشان داد که در میان اثرات خطی و متقابل اثر خطی pH بر مقاومت پایا ( $R_m$ ) و اثر خطی غلظت نمک بر مقاومت اولیه ( $R_0$ )،  $R_m$ ، درجه افزایش مقاومت ( $k$ ) و اثر متقابل pH- غلظت نمک بر  $k$  نمونه‌ها در سطح ۹۵ درصد معنی دار بودند. نتایج آنالیز تحلیل حساسیت مدل‌های به دست آمده نیز نشان داد که به ازای افزایش هر ۰/۱ pH حدود ۱ درصد از  $R_m$  نمونه‌ها کاسته شد و به ازای افزایش هر ۱۰ میلی مولار غلظت نمک نیز حدود ۲/۷۵ درصد به  $R_0$  نمونه‌ها و ۹ درصد به  $1/b$  نمونه‌ها اضافه گردید.

### مقدمه

براساس آمار سازمان جهانی خواروبار و کشاورزی در سال ۲۰۱۷، میزان تولید شیر شتر در جهان در حدود ۲/۸ میلیون تن در سال می‌باشد که تنها ۲۳ درصد از گله‌های شتر به تولید شیر و لبنیات اختصاص یافته‌اند (AI- Seyed, 2020). ترکیب شیر شتر در نقاط مختلف دنیا متفاوت است، به‌طور متوسط شیر شتر متشکل از ۳/۳۵

کمبود مواد غذایی یکی از بزرگ‌ترین مشکلات کشورهای در حال توسعه به‌ویژه در کشورهای واقع در نواحی گرم و خشک می‌باشد و راه غلبه بر آن استفاده بهینه از امکانات طبیعی موجود می‌باشد. شتر از جمله دام‌هایی است که می‌تواند به‌عنوان یک منبع مهم تولید شیر محسوب گردد.

و هزینه یک فرایند غشایی بستگی به شار تراویده<sup>۲</sup> (فاز عبوری از درون غشا)، میزان گرفتگی<sup>۳</sup> و درصد دفع اجزای محلول<sup>۴</sup> دارد (Suki, Fane, & Fell, 1984). بنابراین استفاده از شیر تغلیظ شده توسط اولترافیلتراسیون در تولید فراورده‌های لبنی مختلف از جمله MPC منوط به در نظر گرفتن کارایی غشا و تغییرات ایجاد شده در ترکیب شیمیایی آن در طول این فرایند است (Cheryan, 1998). مهم‌ترین محدودیت کاربرد عملی فرایندهای اولترافیلتراسیون کاهش کارایی غشا به دلیل پدیده‌های پلاریزاسیون غلظت و گرفتگی است، زیرا در چند دقیقه<sup>۵</sup> اول فرایند، موجب کاهش شدید شار جریان تراویده، توسعه گرفتگی و تغییر میزان دفع اجزای محلول خوراک می‌شوند. به علاوه گرفتگی عمر کاری غشا را کاهش داده و هزینه‌های تمیزکردن و شست‌وشو را افزایش می‌دهد (Wang & Chung, 2005). در اکثر منابع از معیار شار شبه پایا<sup>۵</sup> و یا شار تراویده میانگین برای مقایسه شارها در فرایندهای مختلف استفاده شده است، اگرچه معیار شار شبه پایا نسبت به شار میانگین صحیح‌تر به نظر می‌رسد، زیرا در عمل هر شار تراویده‌ای به شار شبه پایای خود نزدیک می‌شود و مقدار آن تحت شرایط یکسان فرایندهای مختلف تقریباً ثابت خواهد بود ولی شار میانگین از فرایندی به فرایند دیگر تغییر می‌نماید (Razavi, Alghooneh, & Behrouzian, 2017). باین وجود برای طراحی فرایندهای غشایی همواره رفتار دینامیکی شار (شار اولیه، نرخ کاهش شار و شار نهایی) مورد نیاز است و اطلاعاتی نظیر شار متوسط و شار پایا که توسط بعضی مدل‌های فیزیکی قابل استخراج است، برای این موضوع کافی نیست. از طرفی در روش‌های مدل‌سازی تجربی، هیچ‌گونه اطلاعاتی درباره اتفاقات داخل سیستم در اختیار کاربر قرار داده نمی‌شود و مکانیسم‌ها و ارتباط‌های داخلی بین متغیرهای ورودی و خروجی مورد نظر مشخص نیست. همچنین در محاسبه‌های حجیم و وقت‌گیر، عدم هم‌گرایی مدل و پیچیدگی آن درحالی‌که ابعاد داده‌ها بزرگ باشد، سبب انحراف از رفتار طبیعی سیستم و تولید خطای بالا می‌شود (Banks & Tran, 2009). برخی مدل‌های تجربی به دست آمده در تحقیق‌های مختلف نیز اگرچه بسیار دقیق

درصد پروتئین، ۴/۴۶ درصد لاکتوز، ۳/۸۲ درصد چربی، ۰/۷۹ درصد خاکستر و ۱۲/۴۷ درصد مواد جامد است (Bakheit, Majid, & Nikhala, 2008). شیر شتر از لحاظ میزان پروتئین و ترکیب اسیدهای آمینه از شیر گاو غنی‌تر است و روند روبه‌رشد پژوهش‌های انجام‌یافته و توجه به شیر و فراورده‌های آن در سال‌های اخیر بیانگر موقعیت خاص اجتماعی و اقتصادی آن می‌باشد (Benmechemene *et al.*, 2014). از طرفی باتوجه به ویژگی‌های عملکردی و غذایی خاص پروتئین‌های شتر به‌ویژه برای غذای نوزادان و کودکان (El-Agamy, Nawar, Shamsia, Awad, & Haenlein, 2009)، کنسانتره پروتئینی شیر شتر می‌تواند جایگزین مناسبی برای کنسانتره پروتئینی شیر گاو (که امروزه به‌عنوان محصولی مهم و پرکاربرد در صنایع غذایی مورد استفاده قرار می‌گیرد) باشد. کنسانتره پروتئینی شیر (MPC<sup>۱</sup>) توسط فرایند اولترافیلتراسیون، دیافیلتراسیون (رقیق‌سازی با آب و سپس اولترافیلتراسیون مجدد) و سپس خشک‌کردن توسط خشک‌کن پاششی تولید می‌شود (Kalantari & Tropea, 2014; Mistry & Hassan, 1991). فرایند اولترافیلتراسیون اجزاء کوچک‌تری از قبیل لاکتوز، آب، مواد معدنی و ترکیبات نیتروژن غیر پروتئینی را از شیر حذف می‌کند، درحالی‌که اجزای بزرگ مانند کازئین، پروتئین‌های آب‌پنیر و لیپیدها حفظ می‌شوند. علاوه بر این، بخشی از مواد معدنی مانند کلسیم، منیزیم، فسفات و سیترات که به میسل کازئین متصل هستند، ممکن است حفظ شود (Jelen, 1979). در فرایند دیافیلتراسیون نیز لاکتوز اضافی و بخشی از مواد معدنی حذف می‌شوند به طوری که بسته به درجه دیافیلتراسیون، کنسانتره پروتئینی شیر با درصد مختلف پروتئین تولید می‌شود (O'Donnell & Butler, 1996). معمول‌ترین انتظاری که مصرف‌کنندگان در هنگام مصرف کنسانتره پروتئینی شیر دارند، خصوصیات فیزیکی، عملکردی و رئولوژیکی مناسب آن؛ چه در آب سرد و چه در آب گرم می‌باشد که بهبود این خصوصیات نیز مستلزم داشتن درک درستی از برهم‌کنش اجزای شیر از جمله پروتئین‌های آن در تمام مراحل تولید از جمله در مرحله تفکیک و تغلیظ است (Jeurnink, 1995). از طرفی راندمان

<sup>۲</sup> Permeate flux<sup>۳</sup> Fouling<sup>۴</sup> Solutes rejection<sup>۵</sup> Pseudo-steady flux<sup>۱</sup> Milk protein concentrate

## مواد و روش‌ها

### انتخاب مواد اولیه

شیر شتر تهیه‌شده از بازار محلی مشهد خریداری شد و چربی آن در مجتمع آموزشی-تحقیقاتی صنایع غذایی دانشگاه فردوسی مشهد پس از پیش‌گرم‌شدن (۳۷ درجه سانتی‌گراد) توسط خامه‌گیر (مدل Wesphalia، ساخت آلمان) جدا شد. ترکیب شیمیایی نمونه‌ها دارای ۰/۶ درصد چربی، ۳/۲۲ درصد پروتئین، ۳/۵۶ درصد لاکتوز، ۰/۹۰ درصد خاکستر و ۸/۲۵ درصد مواد جامد کل و pH برابر ۶/۲ بودند.

### مدل‌سازی سینتیکی

در این پژوهش به‌منظور درک رفتار دینامیک شار و مقاومت هیدرولیکی دیافیلتراسیون شیر شتر، از سه مدل سینتیک تجربی، سینتیک مرتبه N و سینتیک هموگرافیک برای بررسی الگوی شار با زمان و از سه مدل سینتیک هموگرافیک، سینتیک نمایی-خطی و سینتیک نمایی برای بررسی الگوی مقاومت هیدرولیکی کل با زمان استفاده شد. درنهایت مدل‌های مختلف توسط معیارهای ضریب تبیین ( $R^2$ ) و ریشه میانگین مربعات خطا ( $RMSE^1$ ) با یکدیگر مقایسه و مدل‌هایی انتخاب و تفسیر شدند که دارای بیشترین مقدار  $R^2$  و کمترین مقدار  $RMSE$  بودند.

### مدل‌های سینتیکی شار با زمان

#### مدل سینتیک تجربی

در مدل سینتیک تجربی ( $EKM^2$ ) کاهش شار تراویده با زمان فرایند به‌صورت رابطه (۱) بیان می‌شود (Razavi et al., 2017):

$$\text{رابطه (۱)}$$

$$\frac{d(J_t - J_\infty)}{dt} + \frac{(J_t - J_\infty)}{t_0} = 0$$

در رابطه (۱)،  $J_t$  شار تراویده بعد از زمان  $t$ ،  $J_\infty$  شار پایا و  $t_0$  ثابت زمان است. رابطه (۱) می‌تواند با استفاده از شرایط مرزی در  $t$  برابر صفر،  $J$  برابر با  $J_0$  و در  $t$  به بی‌نهایت،  $J_t$  برابر با  $J_\infty$  به‌صورت رابطه (۲) حل شود:

هستند اما در اکثر موارد قادر به ارائه توضیح قانع‌کننده درباره مکانیسم‌های کاهش شار و یا مکانیسم‌های مقاومت‌های هیدرولیکی دخیل در فرایندهای غشایی نیستند، لذا به‌دلیل پیش‌بینی نامناسب مدل‌های رایج، همیشه نیاز به روش‌هایی جایگزین و مدل‌هایی که بتوانند رفتار دقیق شار و مقاومت‌های هیدرولیکی فرایند اولترافیلتراسیون را توصیف کند، احساس می‌شود (Vela, Blanco, García, & Rodríguez, 2008). در برخی مقاله‌ها، مدل‌های تجربی سینتیکی مختلفی از جمله مدل‌های سینتیک تجربی، سینتیک مرتبه N و سینتیک هموگرافیک برای بررسی الگوی رفتار شار با زمان و مدل‌های سینتیک هموگرافیک، سینتیک نمایی-خطی و سینتیک نمایی برای بررسی رفتار مقاومت هیدرولیکی کل با زمان ارائه شده است (Rajca, Bodzek, & Konieczny, 2009; Razavi et al., 2017; Razavi, Alghooneh, & Behrouzian, 2018)، که در صورت انطباق داده‌های تجربی با مدل‌های مطرح‌شده می‌توان به درک بهتری از الگوی رفتار دینامیک شار و مقاومت هیدرولیکی کل با زمان در شرایط مختلف فرایند دست یافت. بررسی منابع نشان می‌دهد کارایی این مدل‌ها هنوز در فرایند اولترافیلتراسیون و یا دیافیلتراسیون شیر شتر مورد بررسی قرار نگرفته است. ازطرفی، از آنجایی که بین ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی شیر شتر و گاو تفاوت‌های قابل توجهی وجود دارد، ممکن است فرایند فراوری و تولید محصول‌های آنها نیز تفاوت‌هایی با هم داشته باشند. لذا اگرچه درمورد کارایی فرایند اولترافیلتراسیون شیر گاو تحقیق‌های مختلف فراوانی منتشر شده است، اما درمورد کارایی فرایندهای اولترافیلتراسیون و یا دیافیلتراسیون شیر شتر اطلاعاتی وجود ندارد. از آنجایی که کارایی فرایند اولترافیلتراسیون تحت تأثیر خصوصیات خوراک نظیر pH و غلظت نمک قرار می‌گیرد و شار و مقاومت هیدرولیکی کل به کمک این عوامل قابل کنترل هستند، لذا در این تحقیق مدل‌سازی سینتیک شار و مقاومت هیدرولیکی کل دیافیلتراسیون شیر شتر در شرایط مختلف pH و غلظت نمک توسط ۶ مدل سینتیکی انجام شد و درنهایت مدل‌های دارای بیشترین مقدار  $R^2$  و کمترین مقدار  $RMSE$  انتخاب و پارامترهای آنها در تحلیل کارایی فرایند دیافیلتراسیون مورد بحث و بررسی قرار گرفتند.

<sup>1</sup> Root mean square deviation

<sup>2</sup> Empirical kinetic model

رابطه (۲)

$$J_t = (J_0 - J_\infty) \exp(-kt) + J_\infty$$

در رابطه (۲)،  $k$  (۱ بر ثانیه) ثابت نرخ کاهش شار و  $J_0$  شار اولیه تراویده است.

مدل سینتیک مرتبه  $N$

در مدل سینتیک مرتبه  $N$  ( $NKM^1$ ) ضریب تغییرات نفوذپذیری غشا ( $\delta$ ) با زمان به صورت رابطه (۳) بیان می شود (Razavi et al., 2017):

رابطه (۳)

$$\frac{d\delta}{dt} = -\alpha(\delta - \delta_\infty)^n$$

در رابطه (۳)،  $\alpha$  (۱ بر ثانیه) ثابت نرخ کاهش شار،  $n$  مرتبه کاهش نفوذپذیری و  $\delta_\infty$  نفوذپذیری غشا در شرایط پایاست. پارامتر  $\delta(t)$  نیز به صورت رابطه (۴) معرفی می شود:

رابطه (۴)

$$\delta(t) = \frac{(J - J_\infty)}{(J_0 - J_\infty)}$$

رابطه (۳) می تواند با استفاده از شرایط مرزی یعنی در  $t=0$ ،  $\delta=\delta_0$  و  $t \rightarrow \infty$  وقتی  $\delta=\delta_\infty$  به صورت رابطه (۵) حل شود:

رابطه (۵)

$$(\delta - \delta_\infty)^n = (n - 1)\alpha t + (\delta_0 - \delta_\infty)^{1-n}$$

در رابطه (۵)،  $\delta_0$  نفوذپذیری اولیه است. به منظور استفاده از رابطه برای داده های شار تراویده نیاز به اختصاصی کردن رابطه میان نفوذپذیری غشا و شار تراویده است و با جایگزینی رابطه (۳) در رابطه (۵)؛ رابطه (۶) به دست خواهد آمد:

رابطه (۶)

$$\left(\frac{J_t - J_\infty}{J_0 - J_\infty}\right)^{1-n} = (n - 1)\alpha t + 1$$

مدل سینتیک هموگرافیک

مدل سینتیک هموگرافیک ( $HKM^2$ ) برای مدل سازی شار تراویده به صورت رابطه (۷) بیان می شود (Razavi et al., 2017):

رابطه (۷)

$$J_t = J_0 - J_0 \left(\frac{ab \times t}{1 + b \times t}\right)$$

در رابطه (۷)،  $a$  (بدون بُعد) به معنای اندازه کاهش شار در طول فرایند اولترافیلتراسیون و  $b$  (۱ بر ثانیه) نرخ کاهش شار تراویده در طی فرایند اولترافیلتراسیون است. اگر  $a=0$  باشد، شار کاهش پیدا نمی کند ( $J_t=J_0$ ) و اگر  $a=1$  باشد، در نهایت شار تراویده به صفر می رسد. برای  $a$  بین صفر و ۱،  $a$  نشان دهنده مقدار مجانبی شار پایاست، لذا شار پایا می تواند توسط رابطه (۸) محاسبه شود (Razavi et al., 2017):

رابطه (۸)

$$J_\infty = J_0(1 - a)$$

در رابطه (۸)؛ مانند  $a$  ثابت، اگر  $b=0$  شود، شار کاهش پیدا نمی کند ( $J_t=J_0$ ). مقادیر پایین  $b$  نیز نشان دهنده کاهش آهسته شار است، اما مقادیر بالای  $b$  نشان دهنده شیب تند در شار تراویده (کاهش سریع شار) در طول اولترافیلتراسیون است. در ضمن معکوس ثابت  $b$ ،  $(1/b)$  موجب می شود که پارامتر جدیدی با مفهوم فیزیکی مهم و با نام ثابت زمان کاهش شار به دست آید. ثابت زمان کاهش شار  $(1/b)$  معرف زمان مورد نیاز برای رسیدن به ۵۰ درصد از کاهش کل شار است.

مدل های سینتیکی مقاومت هیدرولیکی کل با زمان

مدل سینتیک هموگرافیک

در این مدل به منظور بررسی سینتیک مقاومت هیدرولیک کل-زمان، ابتدا داده های تجربی مقاومت هیدرولیکی-زمان با استفاده از رابطه (۹) استاندارد شد:

رابطه (۹)

$$Y(t) = \frac{R(t) - R_0}{R_m}$$

در رابطه (۹)،  $R(t)$  مقاومت هیدرولیکی کل در زمان  $t$ ،  $R_0$  مقاومت هیدرولیکی اولیه و  $R_m$  مقاومت ذاتی غشاست. به منظور ساده کردن محاسبه ثابت های رابطه استاندارد شده فوق رابطه (۱۰) که فرم خطی شده رابطه (۹) است، مورد استفاده قرار گرفت:

رابطه (۱۰)

$$\frac{t}{Y(t)} = k_1 + (k_2 \times t)$$

<sup>1</sup> N-order kinetic model

<sup>2</sup> Homographic kinetic model

شرایط مرزی در زمان  $t=0$ ،  $\psi(t)=\psi_0$  و در زمان  $t=t$ ،  $\psi(t)=\psi_t$  به صورت رابطه (۱۵) بیان می‌شود (Razavi et al., 2017):

رابطه (۱۵)

$$\ln \frac{(\psi_t - \psi_\infty)}{(\psi_0 - \psi_\infty)} = k \times t$$

به منظور به کارگیری رابطه (۱۵) برای داده‌های تجربی مقاومت هیدرولیکی-زمان نیاز است تا رابطه‌ای میان  $\psi$  و مقاومت هیدرولیکی کل مشخص شود. بنابراین، بدین منظور پارامتر بدون بُعد  $\psi(t)$  به صورت رابطه (۱۶) معرفی می‌شود (Razavi et al., 2017):

رابطه (۱۶)

$$\psi(t) = \frac{(R_t - R_0)}{(R_\infty - R_0)}$$

در نهایت با جایگزینی رابطه (۱۶) در رابطه (۱۵) و بازنویسی رابطه (۱۵)، رابطه (۱۷) حاصل می‌شود:

رابطه (۱۷)

$$R(t) = (R_0 - R_\infty) \times \exp(-k \times t) + R_\infty$$

در رابطه (۱۷)،  $R_0$ ،  $R_\infty$  و  $k$  به ترتیب مقاومت هیدرولیکی اولیه، مقاومت پایا و نرخ افزایش مقاومت هیدرولیکی هستند.

### مقاومت هیدرولیکی کل

مقاومت هیدرولیکی کل ( $R_T$ ) نسبت به جریان تراویده با فرض ناچیز بودن فشار اسمزی از طریق مدل مقاومت متوالی (یا مدل لایه مرزی-جذب سطحی) به صورت رابطه (۱۸) بیان می‌شود (Zhang, Luo, Ding, & Jaffrin, 2015):

رابطه (۱۸)

$$R_T = \frac{\Delta P_T}{\mu_P J_P}$$

در رابطه (۱۸)،  $J_P$  شار تراویده (کیلوگرم/مترمربع در ثانیه) و  $\mu_P$  ویسکوزیته تراویده (پاسکال در ثانیه) و  $R_T$  مقاومت هیدرولیکی کل (بر متر) است.  $\Delta P_T$  در اولترافیلتراسیون جریان عرضی نیز از رابطه (۱۹) به دست می‌آید:

رابطه (۱۹)

$$\Delta P_T = \frac{P_i + P_o}{2} -$$

در رابطه (۱۰)،  $1/k_1$  و  $1/k_2$  به ترتیب سرعت افزایش اولیه مقاومت هیدرولیکی و مقدار مجانب  $Y(t)$  را هنگامی که  $t \rightarrow \infty$  نشان می‌دهند. براساس رابطه (۱۰)، مقاومت هیدرولیکی کل در حالت پایا به صورت رابطه (۱۱) بیان می‌شود (Razavi et al., 2017):

رابطه (۱۱)

$$R_\infty = R_0 + \left( R_m \times \frac{1}{k_2} \right)$$

### مدل سینتیک نمایی-خطی

در این مدل فرض بر این است که دینامیک مقاومت هیدرولیکی کل دارای سه مرحله مجزا است: مرحله اول مستقل از زمان، مرحله دوم مرحله نمایی وابسته به زمان و مرحله سوم، مرحله خطی وابسته به زمان. پس از آن مدل مناسب برای توصیف تمام این مراحل به صورت رابطه (۱۲) بیان می‌شود:

رابطه (۱۲)

$$\bar{R}(t) = R_0 + \left[ R_1 \times \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{\lambda}\right) \right) \right] + (R_2 \times t)$$

در رابطه (۱۲)،  $R_1$  و  $R_2$  مقاومت‌های هیدرولیکی قسمت‌های غیرخطی و خطی منحنی، و  $1/\lambda$  نرخ سرعت افزایش اولیه مقاومت هیدرولیکی است. همچنین طبق رابطه (۱۲)، مقاومت هیدرولیکی حالت پایا به صورت رابطه (۱۳) ارائه می‌شود:

رابطه (۱۳)

$$R_\infty = R_0 + R_1$$

### مدل سینتیک نمایی

برای مدل‌سازی سینتیک‌های مقاومت هیدرولیکی از نظر مقاومت اولیه، مقاومت پایا و سرعت افزایش مقاومت، رابطه (۱۴) به صورت معادله دیفرانسیل زیر برای ارتباط عامل مقاومت هیدرولیکی با زمان وجود دارد (Razavi et al., 2017):

رابطه (۱۴)

$$\frac{d\psi}{dt} = k \times (\psi_\infty - \psi)^n$$

در رابطه (۱۴)،  $\psi_\infty$  مقاومت هیدرولیکی غشا هنگامی که  $t \rightarrow \infty$ ،  $k$  ثابت درجه افزایش عامل مقاومت هیدرولیکی و  $n$  درجه سینتیکی تغییر مقاومت با زمان است. برای ساده‌سازی، درجه سینتیکی برابر یک ( $n=1$ ) فرض شد، بنابراین رابطه (۱۵) را می‌توان با استفاده از

نرم‌افزار آماری Design-Expert نسخه ۱۰ به روش سطح پاسخ (RSM<sup>۴</sup>) مدل‌سازی شد. سپس آنالیز تحلیل حساسیت (SA<sup>۵</sup>) مدل‌های به‌دست‌آمده توسط نرم‌افزار Microsoft Excel نسخه ۲۰۱۹ انجام شد. لازم به ذکر است تحلیل حساسیت به مطالعه تأثیرپذیری متغیرهای خروجی از متغیرهای ورودی یک مدل آماری گفته می‌شود. به عبارت دیگر روشی برای تغییر دادن در ورودی‌های یک مدل آماری به صورت سازمان‌یافته (سیستماتیک) است که بتوان تأثیرات این تغییرها را در خروجی مدل پیش‌بینی کرد (Saltelli, 2002).

جدول ۱- سطوح متغیرهای مستقل طرح مرکب مرکزی فرایند دیافیلتراسیون نمونه‌های شیر شتر

غلظت نمک (میلی مولار)	pH	تیمار
۰	۵/۸	۱
۰	۶/۸	۲
۱۵۰	۵/۸	۳
۱۵۰	۶/۸	۴
۷۵	۵/۸	۵
۷۵	۶/۸	۶
۰	۶/۳	۷
۱۵۰	۶/۳	۸
۷۵	۶/۳	۹
۷۵	۶/۳	۱۰
۷۵	۶/۳	۱۱
۷۵	۶/۳	۱۲
۷۵	۶/۳	۱۳

## نتایج و بحث

### شار تراویده

**شکل (۱)** پروفیل شار-زمان فرایند دیافیلتراسیون شیر شتر را برای تیمار شماره ۲ (جدول ۱، pH ۶/۸ و غلظت نمک صفر درصد) نشان می‌دهد. همان‌طور که در **شکل (۱)** مشاهده می‌شود شار تیمار ۲ با افزایش زمان کاهش می‌یابد و نرخ کاهش شار پس از حدود ۱۵ دقیقه فرایند تقریباً ثابت شده و به شار در حالت پایا نزدیک می‌شود که این رفتار در تمام تیمارهای مورد آزمون (جدول ۱) در هر سطح از pH و غلظت نمک مشاهده شد. این شار را که در

در رابطه (۱۹)،  $P_0$  و  $P_1$  به ترتیب فشارهای جریان‌های خوراک و ناتراویده و  $P_P$  فشار تراویده است.

### سیستم غشایی و نحوه عملیات

در این تحقیق از یک سیستم اولترافیلتراسیون غشایی جریان عرضی پایلوتی استفاده شد. غشا مورد استفاده نیز (مدل Koch membrane, 3838 HFK-131، ساخت آمریکا) از جنس پلی‌سولفون آمید<sup>۱</sup> و اندازه منافذ (MWCO<sup>۲</sup>) آن ۲۰ کیلودالتون بود. سیستم اولترافیلتراسیون مجهز به تانک خوراک، پمپ سانتریفیوژ، دی‌سنج، مدول اولترافیلتراسیون از نوع مارپیچ حلزونی، مبدل حرارتی لوله‌ای، دو فشارسنج عقربه‌ای، دو شیر جریان، یک دماسنج دیجیتالی و یک ترازوی الکترونیکی قابل اتصال به کامپیوتر و چاپگر بود. جریان تراویده پس از خروج از غشا درون یک ظرف (که روی ترازوی الکترونیکی قرار داشت) ریخته و تغییرات دینامیکی شار در فواصل زمانی ۳۰ ثانیه از طریق ترازو به چاپگر یا کامپیوتر منتقل شد، درحالی‌که جریان ناتراویده پس از عبور از مبدل حرارتی به تانک خوراک برگشت. برای جلوگیری از تغییرات دما در طی عملیات، دمای جریان توسط مبدل حرارتی در حد موردنظر تنظیم گردید. فرایند اولترافیلتراسیون و دیافیلتراسیون نمونه‌ها در اختلاف فشار ۸۰ کیلوپاسکال و دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. فرایند دیافیلتراسیون نیز پس از رقیق کردن ناتراویده اولترافیلتراسیون با آب دیونیزه (معادل با تراویده حذف‌شده در مرحله اولترافیلتراسیون) و تنظیم pH آن با محلول اسید لاکتیک ۱/۰ نرمال در سه سطح (۵/۸، ۶/۳ و ۶/۸) و تنظیم قدرت یونی با افزودن کلرید سدیم در سه سطح (۰، ۷۵ و ۱۵۰ میلی‌مولار) انجام شد.

### مدل‌سازی و آنالیز آماری

در این پژوهش، تیمارهای فرایند به روش کاملاً تصادفی در قالب طرح مرکب مرکزی (CCD<sup>۳</sup>) (۵ تکرار در نقطه مرکزی) برای دو متغیر مستقل (pH و غلظت نمک) و در سه سطح انجام شد به صورتی که تعداد کل تیمار مطابق **جدول (۱)** به دست‌آمد. نتایج پژوهش با استفاده از

<sup>۴</sup> Response surface methodology

<sup>۵</sup> Sensitivity analysis (SA)

<sup>۱</sup> Polysulfide amide

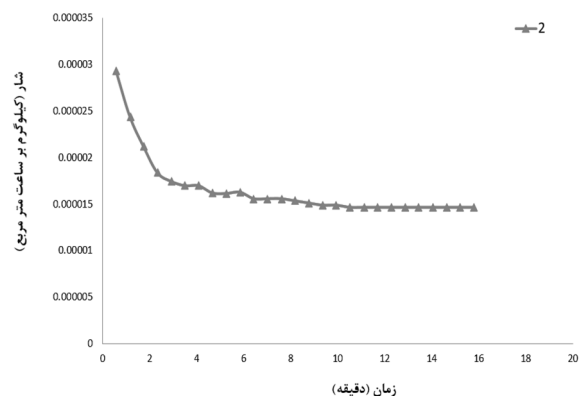
<sup>۲</sup> Molecular weight cut-off

<sup>۳</sup> Central composite design

میانگین مربعات خطا (RMSE) با یکدیگر مقایسه و درنهایت مدلی انتخاب گردید که دارای بیشترین مقدار  $R^2$  و کمترین مقدار RMSE باشد.

باتوجه به معیارهای بیان‌شده برای انتخاب بهترین مدل، در تمام نمونه‌ها برای شرایط مختلف pH و غلظت نمک، مدل سینتیک هموگرافیک با مقدار  $R^2$  بالای ۰/۹۰ دارای بهترین برازش با داده‌های آزمایشی شار-زمان بود. مدل سینتیک هموگرافیک شامل تنها سه ثابت است که به‌طور مستقیم با ویژگی‌های شکل منحنی ارتباط دارند و این امر موجب می‌شود تا بتوان مقایسه ساده‌ای میان مشخصات شکل منحنی‌های مختلف مدل انجام داد. لذا باتوجه به توانایی فوق‌العاده مدل سینتیک هموگرافیک برای توصیف داده‌های تجربی شار-زمان و به‌منظور بررسی بیشتر اثر pH و غلظت نمک بر کارایی فرایند اولترافیلتراسیون، پارامترهای مدل (شار اولیه ( $J_0$ ))، شار پایا ( $J_{\infty}$ ))، زمان کاهش شار ( $1/b$ ) و اندازه کاهش شار ( $a$ )) که از مفاهیم عملی بسیار بالایی در تعیین سینتیک رفتار شار در تمامی شرایط بررسی‌شده برخوردار بودند، نیز مورد بحث و بررسی قرار گرفتند. **جدول ۲** پارامترهای مدل سینتیک هموگرافیک را برای شرایط مختلف pH و غلظت نمک در فرایند دیافیلتراسیون شیر شتر نشان می‌دهد.

واقع معیاری از شار پایاست، شار شبه پایا (یا شار کاذب پایا) می‌نامند (Razavi, Mousavi, & Mortazavi, 2003).



شکل ۱- پروفیل شار-زمان فرایند اولترافیلتراسیون شیر شتر (تیمار ۲ (pH=۶/۸ و غلظت نمک=۰))

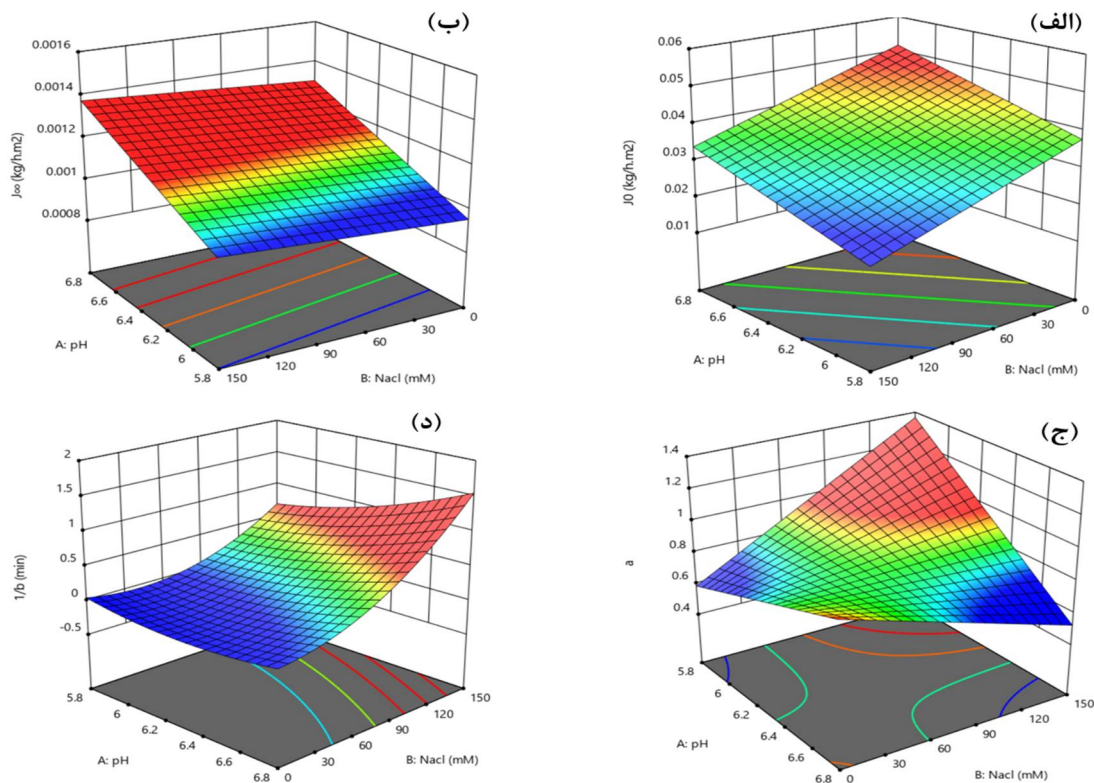
از آنجایی که برای طراحی فرایندهای غشایی همواره رفتار دینامیکی شار ( $J_0$ )، نرخ کاهش شار و شار نهایی) مورد نیاز است و اطلاعاتی نظیر شار متوسط و شار پایا که توسط بعضی مدل‌های فیزیکی قابل استخراج است، برای این موضوع کافی نیست، لذا در این پژوهش به‌منظور درک بهتر الگوی تغییرات شار با زمان، مدل‌های سینتیکی مختلف توسط معیارهای ضریب تبیین ( $R^2$ ) و ریشه

جدول ۲- پارامترهای مدل سینتیک هموگرافیک برای توصیف شار فرایند دیافیلتراسیون شیر شتر در سطوح مختلف pH و غلظت نمک

تیمار	pH	غلظت نمک (میلی مولار)	شار اولیه ( $J_0$ ) (کیلوگرم بر ساعت مترمربع)	شار پایا ( $J_{\infty}$ ) (کیلوگرم بر ساعت مترمربع)	زمان کاهش شار ( $1/b$ ) (دقیقه)	اندازه کاهش شار ( $a$ )
۱	۵/۸	۰	۰/۰۳۸	۰/۰۱۰۲۴۱	۰/۰۴۷	۰/۵۸۷
۲	۶/۸	۰	۰/۰۴۸	۰/۰۱۳۱۱	۰/۰۲۱	۰/۹۷
۳	۵/۸	۱۵۰	۰/۰۱۱	۰/۰۱۰۲۷	۰/۶۹۴	۰/۸۴۵
۴	۶/۸	۱۵۰	۰/۰۴۳	۰/۰۱۳۷۹	۰/۴۷۱	۰/۵۲۵
۵	۵/۸	۷۵	۰/۰۲۵	۰/۰۱۱۳۱۱	۰/۰۴۷	۰/۹۴۵
۶	۶/۸	۷۵	۰/۰۴۷	۰/۰۱۳۴۵	۰/۴۶۱	۰/۷۱۷
۷	۶/۳	۰	۰/۰۴۵	۰/۰۱۱۰۵۸	۰/۰۵۵	۰/۷۸۲
۸	۶/۳	۱۵۰	۰/۰۲۳	۰/۰۱۱۸۰۴	۰/۴۹۳	۰/۹۴۹
۹	۶/۳	۷۵	۰/۰۳۶	۰/۰۱۱۸۰۴	۰/۲۸۱	۰/۸۶۲
۱۰	۶/۳	۷۵	۰/۰۳۸	۰/۰۱۱۸۰۴	۰/۰۲۳	۰/۸۶۲
۱۱	۶/۳	۷۵	۰/۰۳۸	۰/۰۱۱۸۰۴	۰/۱۵۲	۰/۸۵۲
۱۲	۶/۳	۷۵	۰/۰۳۸	۰/۰۱۰۲۴۱	۰/۰۸۸	۰/۹۱۱
۱۳	۶/۳	۷۵	۰/۰۳۸	۰/۰۱۱۶۹	۰/۱۲	۰/۸۸۲

حدود ۲/۵ درصد به  $J_0$  و ۳/۱ درصد به  $J_\infty$  نمونه‌ها افزوده شد و حدود ۱۳/۳ درصد از  $1/b$  و ۵/۱۴ درصد از میزان کاهش شار نمونه‌ها کاسته شد. همچنین مطابق نتایج آنالیز تحلیل حساسیت به ازای افزایش هر ۱۰ میلی‌مولار غلظت نمک نیز حدود ۷/۹ درصد از  $J_0$ ، ۰/۴۶ درصد از  $J_\infty$  و ۱۹/۷ درصد از  $1/b$  نمونه‌ها کاهش و حدود ۵/۷ درصد به  $a$  نمونه‌ها اضافه گردید. در فرایند فیلتراسیون در شرایط ثابت اختلاف فشار و دما، تغییرات غلظت نمک و pH با ایجاد تغییر در سه بخش اختلاف غلظت بین خوراک و تراویده، نفوذپذیری غشا و مقاومت گرفتگی منجر به تغییر در شار تراویده می‌شوند (Luo & Wan, 2013). با افزایش pH به علت افزایش پتانسیل الکتریکی سطح غشا، بارهای روی سطوح حفره‌ها همدیگر را دفع کرده، در نتیجه حفره‌ها وسیع‌تر می‌شوند و  $J_0$  و  $J_\infty$  افزایش و  $1/b$  و  $a$  نمونه‌ها کاهش می‌یابند (Kim, Lee, Cho, & Park, 2002). همچنین با کاهش pH، حلالیت پروتئین‌های شیر کاهش می‌یابد به طوری که در نقطه ایزوالکتریک، حلالیت پروتئین‌ها در پایین‌ترین مقدار خود قرار دارند، لذا کاهش pH منجر به کاهش  $J_0$  و  $J_\infty$  نمونه‌ها گردید.

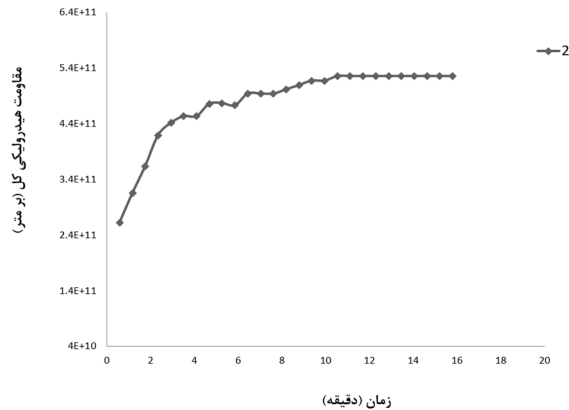
همان‌طور که در جدول (۲) مشاهده می‌شود، میزان  $J_0$ ،  $J_\infty$  و  $1/b$  نمونه‌های مورد آزمون به ترتیب بین ۰/۰۲۳ تا ۰/۰۴۸ مترمربع، ۰/۰۲۱ تا ۰/۰۶۹ دقیقه و ۰/۵۲۵ تا ۰/۹۴۵ متغیر بودند. همچنین نتایج آنالیز واریانس نیز نشان داد که اثر خطی pH بر تمامی پارامترهای مدل سینتیک هموگرافیک ( $J_0$ ،  $J_\infty$  و  $1/b$ ) و اثر خطی غلظت نمک بر  $J_0$ ،  $J_\infty$  و  $1/b$  در سطح ۹۵ درصد و اثر متقابل pH-غلظت نمک بر  $a$  در سطح ۹۹ درصد معنی‌دار بودند. در شکل (۲) اثر pH و غلظت نمک بر پارامترهای مدل سینتیک هموگرافیک شامل میزان شار اولیه، شار پایا، زمان کاهش شار و اندازه کاهش شار برای شرایط مختلف فرایند دیافیلتراسیون شیر شتر نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل (۲) مشاهده می‌شود با افزایش pH، پارامترهای  $J_0$  و  $J_\infty$  نمونه‌ها افزایش می‌یابد ولی پارامترهای  $1/b$  و  $a$  نمونه‌ها کاهش می‌یابد. همچنین مطابق شکل (۲) با افزایش غلظت نمک،  $J_0$  و  $J_\infty$  و  $1/b$  نمونه‌ها کم می‌شود، در حالی که  $a$  نمونه‌ها زیاد شده است. نتایج آنالیز تحلیل حساسیت مدل‌های به دست آمده نیز نشان داد که به ازای افزایش هر ۰/۱ pH،



شکل ۲- اثر pH و غلظت نمک بر پارامترهای مدل سینتیک هموگرافیک (الف) میزان شار اولیه، (ب) شار پایا، (ج) زمان کاهش شار و (د) اندازه کاهش شار در فرایند دیافیلتراسیون شیر شتر



غشا می‌دهند که مقاومتی در برابر عبور سیال ایجاد می‌کند. شکل (۳) پروفیل مقامت هیدرولیکی کل-زمان فرایند دیافیلتراسیون شیر شتر را برای تیمار ۲ (جدول ۱) نشان می‌دهد.



شکل ۳- پروفیل مقاومت هیدرولیکی کل-زمان در فرایند دیافیلتراسیون شیر شتر (تیمار ۲: pH ۶/۸ و غلظت نمک صفر درصد)

مطابق شکل (۳) مقاومت هیدرولیکی کل در تیمار ۲ (pH ۶/۸ و بدون حضور نمک) با افزایش زمان افزایش می‌یابد و نرخ افزایش مقاومت هیدرولیکی کل پس از حدود ۱۵ دقیقه فرایند تقریباً ثابت شده که این رفتار در تمام تیمارهای مورد آزمون (جدول ۲) در هر سطح از pH و غلظت نمک تیمارهای مورد آزمون مشاهده شد. سه مدل سینتیک هوموگرافیک، نمایی خطی و نمایی نیز برای بررسی سینتیک رفتار مقاومت هیدرولیکی کل نمونه‌ها مورد ارزیابی قرار گرفت که در تمامی سطوح pH و غلظت نمک، مدل سینتیکی نمایی با مقدار  $R^2$  بالای ۰/۹۰ و کمترین ریشه میانگین مربعات خطا (RMSE) دارای بهترین برازش با داده‌های آزمایشی بود. مدل سینتیک نمایی شامل سه ثابت است که به‌طور مستقیم با ویژگی‌های شکل منحنی ارتباط دارند و این امر موجب می‌شود تا بتوان مقایسه ساده‌ای میان مشخصات شکل منحنی‌های مختلف مدل انجام داد. در این پژوهش به‌منظور بررسی بیشتر اثر pH و غلظت نمک بر کارایی فرایند دیافیلتراسیون، پارامترهای مدل (مقاومت اولیه ( $R_0$ ), مقاومت پایا ( $R_m$ ), درجه افزایش مقاومت ( $k$ ) مورد بحث و بررسی قرار گرفتند. با استفاده از این پارامترها، پیش‌بینی مقاومت هیدرولیکی در هر زمان تحت شرایط عملکردی معین امکان‌پذیر است. جدول (۳) پارامترهای مدل سینتیک نمایی را برای شرایط مختلف pH و غلظت نمک در فرایند دیافیلتراسیون شیر شتر را نشان می‌دهد.

Ramachandra Rao (۲۰۰۲) بیان کرد که آب‌پنیر اسیدی دارای  $J_0$  کمتر و میزان بالاتر کاهش شار نسبت به آب‌پنیر شیرین است. افزایش قدرت یونی با افزایش میزان نمک نیز موجب کاهش نیروهای دافعه در میان ترکیبات شیر و سطح غشا (Yu, Gao, & Li, 2000) و همچنین موجب افزایش کشش سطحی مایع می‌شود (Petsev, Starov, & Ivanov, 1993). افزایش کنش‌های جاذبه‌ای میان کلونیدها در سیستم موجب افزایش ویسکوزیته خوراک می‌شود و در نتیجه، شار کاهش می‌یابد (Karlsson, Ipsen, Schrader, & Ardö, 2005). همچنین افزایش قدرت یونی با کاهش نیروهای الکترواستاتیک و کاهش فاصله بین ذرات لایه کیک منجر به حجیم‌شدن لایه هیدرودینامیکی این لایه و در نهایت مقاومت بیشتر به شار عبوری از درون غشا می‌گردد. Patel و Reuter (۱۹۸۵) بیان کردند که با کاهش pH شیر ورودی فرایند اولترافیلتراسیون هر دو متغیر  $J_0$  و  $J_m$  کاهش می‌یابد. Razavi و همکاران (۲۰۱۷) نیز بیان کردند با افزایش غلظت نمک شیر در فرایند اولترافیلتراسیون در pH ۶/۶،  $J_m$  آن کاهش می‌یابد.

### مقاومت هیدرولیکی کل

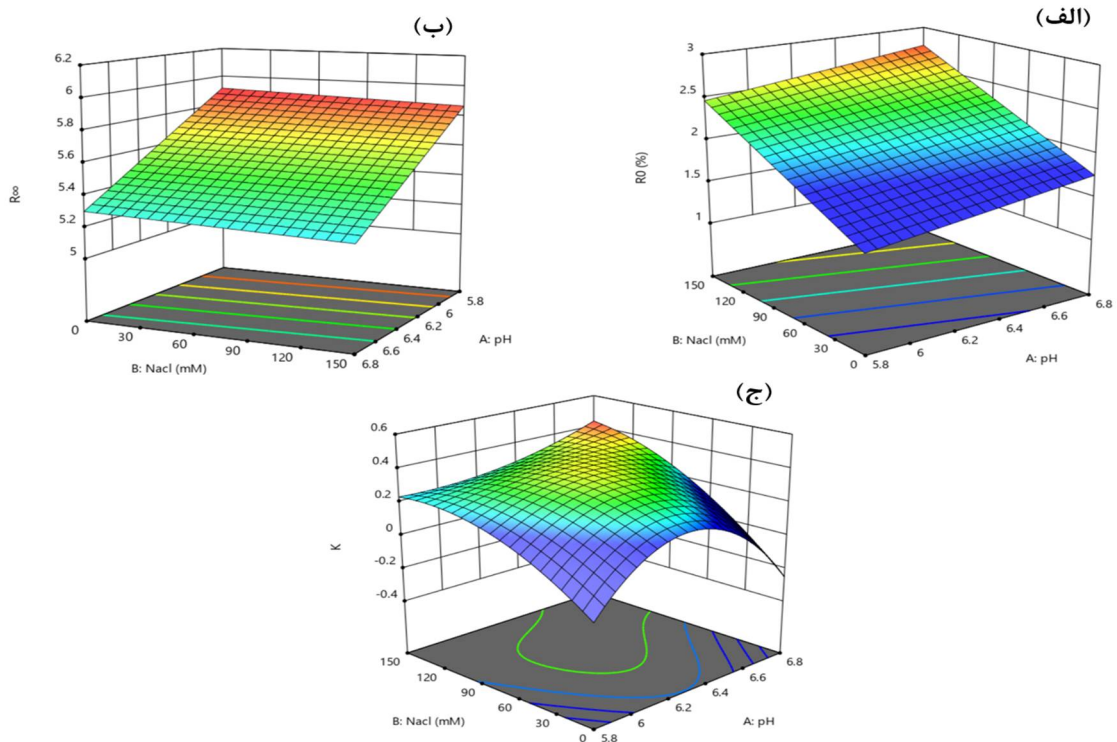
مقاومت هیدرولیکی کل یکی از مهم‌ترین عواملی است که گسترش استفاده از فرایندهایی غشایی را در صنایع مختلف محدود می‌کند. از عوامل مهم در ایجاد مقاومت هیدرولیکی کل می‌توان به پلاریزاسیون غلظت، ایجاد واکنش بین غشا و ذرات، تجمع ذرات، واکنش آنها با یکدیگر و در انتها رسوب بر سطح غشا اشاره کرد (Razavi et al., 2017). Tong, Barbanو Rudan (۱۹۸۸) گزارش نمودند که رسوب روی سطح غشا دارای دو قسمت می‌باشد، یک لایه شل و نرم که به آن مقاومت پلاریزاسیون غلظت نیز می‌گویند و به‌راحتی با آب شست‌وشو برطرف می‌گردد و یک لایه سفت که به سطح غشا چسبیده و برای جداکردن آن شوینده خاص موردنیاز است و به آن مقاومت ناشی از جذب سطحی یا مقاومت لایه زل می‌گویند. لایه پلاریزاسیون غلظتی تشکیل شده بر سطح غشا باعث افزایش مقاومت غشا می‌شود. پدیده پلاریزاسیون غلظت نه تنها باعث گرفتگی غشا می‌شود، بلکه با افزایش فشار اسمزی باعث کاهش تراوش‌پذیری غشا نیز می‌شود. همچنین لایه‌ای که با جمع‌شدن ذرات موجود در سیال در سطح غشا تشکیل می‌شود در صورت متراکم‌شدن، تشکیل لایه زل را بر سطح

$R_{\infty}$  بر pH و اثر خطی غلظت نمک بر  $R_0$ ،  $R_{\infty}$  و  $k$  و اثر متقابل pH-غلظت نمک بر  $k$  نمونه‌ها در سطح ۹۵ درصد معنی‌دار بودند. شکل (۴) نیز اثر pH و غلظت نمک را بر پارامترهای مدل سینتیک نمایی در فرایند دیافیلتراسیون شیر شتر نشان می‌دهد.

همان‌طور که در جدول (۳) مشاهده می‌شود، اندازه  $R_0$  و  $k$  نمونه‌های مورد آزمون به ترتیب بین  $10^{13} \times 1/40$  تا  $10^{13} \times 2/93$ ،  $5/05 \times 10^{13}$  تا  $5/91 \times 10^{13}$  بر متر و  $0/129$  تا  $0/437$  بر ثانیه متغیر بودند. همچنین نتایج آنالیز واریانس نیز نشان داد که در میان اثرات خطی و متقابل اثر خطی

جدول ۳- پارامترهای مدل سینتیک نمایی برای شرایط مختلف pH و غلظت نمک در فرایند دیافیلتراسیون شیر شتر

تیمار	pH	غلظت نمک (میلی‌مولار)	مقاومت اولیه $(R_0) \times 10^{13}$ (بر متر)	مقاومت بی‌نهایت $(R_{\infty}) \times 10^{13}$ (بر متر)	درجه افزایش مقاومت (k) (بر ثانیه)
۱	۵/۸	۰	۱/۴۰۶	۵/۹۱۷	۰/۱۲۹
۲	۶/۸	۰	۲/۰۸۴	۵/۱۷۲	۰/۲۴۸
۳	۵/۸	۱۵۰	۲/۳۴۱	۵/۸۶۷	۰/۲۳۵
۴	۶/۸	۱۵۰	۲/۹۳۵	۵/۰۵۲	۰/۴۳۷
۵	۵/۸	۷۵	۲/۱۴۵	۵/۷۱	۰/۱۷۸
۶	۶/۸	۷۵	۲/۵۴	۵/۴۱۳	۰/۲۲
۷	۶/۳	۰	۲/۲۰۶	۵/۶۹۲	۰/۲۰۱
۸	۶/۳	۱۵۰	۲/۸۱۱	۵/۷۱۱	۰/۲۷۱
۹	۶/۳	۷۵	۲/۷۸۵	۵/۸۸۵	۰/۳۴۳
۱۰	۶/۳	۷۵	۲/۰۲۹	۵/۴۰۳	۰/۳۷۵
۱۱	۶/۳	۷۵	۲/۰۲۹	۵/۶۴۴	۰/۳۵۹
۱۲	۶/۳	۷۵	۲/۰۲۹	۵/۵۲۳	۰/۳۶۷
۱۳	۶/۳	۷۵	۲/۰۲۹	۵/۵۸۴	۰/۳۶۳



شکل ۴- اثر pH و غلظت نمک بر پارامترهای مدل سینتیک نمایی الف) مقاومت اولیه، ب) مقاومت پایا و ج) درجه افزایش مقاومت در فرایند دیافیلتراسیون شیر شتر

(۱۹۹۲) نیز نشان دادند که با کاهش pH در حین فرآیلایش شیر، گرفتگی افزایش می‌یابد.

### نتیجه‌گیری

تولید فراورده‌های حاصل از فرایند اولترافیلتراسیون شیر شتر به شرط راندمان تولید و هزینه مناسب فرایند، بازار خوبی را برای تولیدکنندگان فراهم خواهد کرد. لذا باتوجه به اهمیت محصولات حاصل از فرایند اولترافیلتراسیون شیر شتر و نبود اطلاعات درمورد رفتار دینامیکی شار تراویده و مقاومت هیدرولیکی فرایند، در این تحقیق مدل‌سازی سینتیک شار و مقاومت هیدرولیکی کل فرایند دیافیلتراسیون شیر شتر در شرایط مختلف pH و غلظت نمک توسط ۶ مدل سینتیکی انجام شد و در نهایت مدل سینتیک هموگرافیک برای مدل‌سازی سینتیکی شار و مدل سینتیک نمایی برای مقاومت هیدرولیکی کل باتوجه به معیارهای  $R^2$  و RMSE انتخاب شدند. نتایج تحقیق نشان داد که هر دو مدل سینتیک هموگرافیک و سینتیک نمایی از مفاهیم عملی بالایی در تعیین کارایی فرایند در تمامی شرایط بررسی شده برخوردار بودند و به‌طور مستقیم با ویژگی‌های شکل منحنی‌های شار و مقاومت هیدرولیکی ارتباط داشتند و این امر موجب شد تا مقایسه ساده‌ای میان مشخصات شکل منحنی‌ها در شرایط مختلف pH و غلظت نمک انجام شود. به‌طور کلی نتایج تحقیق نشان داد که با افزایش pH، مقادیر  $J_0$  و  $J_\infty$  نمونه‌ها افزایش می‌یابد، ولی پارامترهای  $R_0$ ،  $1/b$  و  $a$  نمونه‌ها کاهش می‌یابد.

با افزایش غلظت نمک نیز مقادیر پارامترهای  $J_0$ ،  $J_\infty$  و  $1/b$  نمونه‌ها کاهش می‌یابد درحالی‌که  $R_0$ ،  $k$  و  $a$  نمونه‌ها افزایش می‌یابد که از تشابه این نتایج با پژوهش‌های مشابه انجام‌شده روی شیر گاو می‌توان نتیجه گرفت که اگرچه شیر شتر از نظر ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی تفاوت‌های بسیاری با شیر گاو دارد، اما روند کلی رفتار دینامیکی شار تراویده و مقاومت هیدرولیکی آن در فرایند اولترافیلتراسیون تا حد زیادی مشابه با شیر گاو است.

همان‌طور که در شکل (۴) مشاهده می‌شود با کاهش pH،  $R_\infty$  نمونه‌ها افزایش می‌یابد ولی کاهش pH در غلظت نمک‌های بالا منجر به کاهش  $k$  نمونه‌ها می‌شود. همچنین مطابق شکل (۴) با افزایش غلظت نمک،  $R_0$  نمونه‌ها افزایش می‌یابد. نتایج آنالیز تحلیل حساسیت مدل‌های به‌دست‌آمده نیز نشان داد که به ازای افزایش هر ۰/۱ pH حدود ۱ درصد از  $R_\infty$  نمونه‌ها کاسته شد. همچنین مطابق نتایج آنالیز تحلیل حساسیت به ازای افزایش هر ۱۰ میلی‌مولار غلظت نمک نیز حدود ۲/۷۵ درصد به  $R_0$  نمونه‌ها و ۹ درصد به  $k$  نمونه‌ها اضافه گردید. کاهش pH باعث کاهش بار سطحی ذرات موجود در شیر کم‌چرب مانند پروتئین‌های آب‌پنیر و میسل‌های کازئین می‌شود؛ بنابراین، نیروهای الکترواستاتیک دفع‌کننده میان پروتئین‌ها و میان پروتئین‌ها و سطح غشا کاهش می‌یابد. در نتیجه، پروتئین‌ها تمایل به ته‌نشینی بیشتر روی سطح غشایی دارند که منجر به مقاومت هیدرولیکی کل بیشتری می‌شود. علاوه بر این، غلظت کلسیم یونی با کاهش pH افزایش می‌یابد، بنابراین ممکن است سبب افزایش رسوب شود (Bacchin, Aimar, & Sanchez, 1995). همچنین از آنجایی‌که شعاع مؤثر مولکولی یکی از عوامل تأثیرگذار در جذب سطحی غشاست، لذا در pH پایین ممکن است شعاع مؤثر مولکول‌های املاح کاهش یابد و منجر به سهولت جذب آنها روی سطح غشا گردد. از طرف دیگر در شرایط قلیایی، آب‌دوستی<sup>۱</sup> و بار غشا افزایش می‌یابد، بنابراین دفع الکترواستاتیک میان غشا و املاح سبب کاهش قطبیت غلظت و رسوب غشا می‌شود (Zhang et al., 2015). این نتیجه با نتایج گزارش‌شده برای محلول سرم آلبومین گاوی (BSA<sup>۲</sup>) توسط Fane, Chen, Madaeni و Wenten (۱۹۹۷) مطابقت دارد. همچنین از آنجایی‌که کاهش pH محلول خوراک به بالاتر از نقطه ایزوالکتریک غشا باعث کاهش تراوش‌پذیری و افزایش درصد دفع نمک توسط آن غشا می‌شود، لذا اثر متقابل کاهش pH و افزایش نمک اثر تشدیدکنندگی بر افزایش  $k$  داشت. Attia و همکاران (۱۹۹۳) و Eckner و Zottola

<sup>۱</sup> Hydrophobic

<sup>۲</sup> Bovine serum albumin

## منابع

- Al-Sayyed, H. F. (2020). Historical Background and Population of Camels *Handbook of Research on Health and Environmental Benefits of Camel Products* (pp. 1-14): IGI Global.
- Attia, H., Bennasar, M., Lagaude, A., Hugodot, B., Rouviere, J., & De La Fuente, B .T. (1993). Ultrafiltration with a microfiltration membrane of acid skimmed and fat-enriched milk coagula: hydrodynamic, microscopic and rheological approaches. *Journal of Dairy Research*, 60(2), 161-174. doi:<https://doi.org/10.1017/S0022029900027485>
- Bacchin, P., Aimar, P., & Sanchez, V. (1995). Model for colloidal fouling of membranes. *AIChE journal*, 41(2), 368-376. doi:<https://doi.org/10.1002/aic.690410218>
- Bakheit, S. A., Majid, A. M., & Nikhala, A. (2008). Camels (*Camelus dromedarius*) under pastoral systems in North Kordofan, Sudan: Seasonal and parity effects on milk composition. *J. Camelid Sci*, 1, 32-36 .
- Banks, H. T., & Tran, H. T. (2009). *Mathematical and experimental modeling of physical and biological processes*: CRC Press.
- Benmechernene, Z., Fernández-No, I., Quintela-Baluja, M., Böhme, K., Kihal, M., Calo-Mata, P., & Barros-Velázquez, J. (2014). Genomic and Proteomic Characterization of Bacteriocin-Producing *Leuconostoc mesenteroides* Strains Isolated from Raw Camel Milk in Two Southwest Algerian Arid Zones. *BioMed research international*, 2014. doi:<https://doi.org/10.1155/2014/853238>
- Chen, V., Fane, A., Madaeni, S., & Wenten, I. (1997). Particle deposition during membrane filtration of colloids: transition between concentration polarization and cake formation. *Journal of Membrane Science*, 125(1), 109-122. doi:[https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(96\)00187-1](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(96)00187-1)
- Cheryan, M. (1998). *Ultrafiltration and microfiltration handbook*: CRC press.
- Eckner, K., & Zottola, E. (1992). Modeling flux of skim milk as a function of pH, acidulant, and temperature. *Journal of dairy science*, 75(11), 2952-2958. doi:[https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302\(92\)78058-8](https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(92)78058-8)
- El-Agamy, E. I., Nawar, M., Shamsia, S. M., Awad, S., & Haenlein, G. F. (2009). Are camel milk proteins convenient to the nutrition of cow milk allergic children? *Small Ruminant Research*, 82(1), 1-6. doi:<https://doi.org/10.1016/j.smallrumres.2008.12.016>
- Jelen, P. (1979). Physico-Chemical Properties of Milk and Whey in Membrane Processing. *Journal of dairy science*, 62(8), 1343-1351. doi:[https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302\(79\)83423-2](https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(79)83423-2)
- Jeurnink, T. J. (1995). Fouling of heat exchangers by fresh and reconstituted milk and the influence of air bubbles. *Milchwissenschaft*, 50(4), 189-192 .
- Kalantari, D., & Tropea, C. (2014). Liquid spray impact onto flat and rigid walls: Formation and spreading of accumulated wall film. *Fluid Dyn. Mater. Process*, 10, 37-61 .
- Karlsson, A. O., Ipsen, R., Schrader, K., & Ardö, Y. (2005). Relationship Between Physical Properties of Casein Micelles and Rheology of Skim Milk Concentrate. *Journal of dairy science*, 88(11), 3784-3797. doi:[https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302\(05\)73064-2](https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(05)73064-2)
- Kim, K., Lee, K., Cho, K., & Park, C. (2002). Surface modification of polysulfone ultrafiltration membrane by oxygen plasma treatment. *Journal of Membrane Science*, 199(1-2), 135-145. doi:[https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00686-X](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00686-X)
- Luo, J., & Wan, Y. (2013). Effects of pH and salt on nanofiltration-a critical review. *Journal of Membrane Science*, 438, 18-28. doi:<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.03.029>
- Mistry, V., & Hassan, H. (1991). Delactosed, high milk protein powder. 2. Physical and functional properties. *Journal of dairy science*, 74(11), 3716-3723. doi:[https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302\(91\)78562-7](https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(91)78562-7)
- O'Donnell, S., & Butler, F. (1996). Rheology of milk protein concentrate solutions as a function of concentration, temperature and shear. *Irish Journal of Agricultural and Food Research*, 35, 194 .

- Patel, R., & Reuter, H. (1985). Fouling of hollow fibre membrane during ultrafiltration of skim milk. *Milchwissenschaft*, 40(12), 731-733 .
- Petsev, D. N., Starov, V. M., & Ivanov, I. B. (1993). Concentrated dispersions of charged colloidal particles: Sedimentation, ultrafiltration and diffusion. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 81, 65-81. doi:[https://doi.org/10.1016/0927-7757\(93\)80235-7](https://doi.org/10.1016/0927-7757(93)80235-7)
- Rajca, M., Bodzek, M., & Konieczny, K. (2009). Application of mathematical models to the calculation of ultrafiltration flux in water treatment. *Desalination*, 239(1-3), 100-110. doi:<https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.03.010>
- Ramachandra Rao, H. G. (2002). 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. doi:[https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00336-3](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00336-3)
- Razavi, S. M., Alghooneh, A., & Behrouzian, F. (2017). Kinetic Modelling of Hydraulic Resistance in Colloidal System Ultrafiltration: Effect of Physicochemical and Hydrodynamic Parameters. *Journal of Membrane Science and Research*, 3(4), 296-302. doi:<https://doi.org/10.22079/JMSR.2017.47339.1097>
- Razavi, S. M., Alghooneh, A., & Behrouzian, F. (2018). Kinetic of permeate flux decline and fouling mechanism characterization of colloidal system ultrafiltration: Experimental and modeling study. *Desalination and Water Treatment*, 102, 38-48 .
- Razavi, S. M. A., Mousavi, S. M., & Mortazavi, S. A. (2003). Dynamic prediction of milk ultrafiltration performance: A neural network approach. *Chemical Engineering Science*, 58(18), 4185-4195. doi:[https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(03\)00301-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(03)00301-4)
- Saltelli, A. (2002). Sensitivity analysis for importance assessment. *Risk analysis*, 22(3), 579-590. doi:<https://doi.org/10.1111/0272-4332.00040>
- Suki, A., Fane, A., & Fell, C. (1988). Flux decline in protein ultrafiltration. *Journal of Membrane Science*, 21(3), 269-283. doi:[https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)80218-5](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)80218-5)
- Tong, P., Barbano, D., & Rudan, M. (1988). Characterization of proteinaceous membrane foulants and flux decline during the early stages of whole milk ultrafiltration. *Journal of dairy science*, 71(3), 604-612. doi:[https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302\(88\)79597-1](https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(88)79597-1)
- Vela, M. C. V., Blanco, S. Á., García, J. L., & Rodríguez, E. B. (2008). Analysis of membrane pore blocking models applied to the ultrafiltration of PEG. *Separation and Purification Technology*, 62(3), 489-498. doi:<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.02.028>
- Wang, K. Y., & Chung, T.-S. (2005). The characterization of flat composite nanofiltration membranes and their applications in the separation of Cephalexin. *Journal of Membrane Science*, 247(1-2), 37-50. doi:<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.09.007>
- Yu, Y.-X., Gao, G.-H., & Li, Y.-G. (2000). Surface tension for aqueous electrolyte solutions by the modified mean spherical approximation. *Fluid phase equilibria*, 173(1), 23-38. doi:[https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(00\)00396-4](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(00)00396-4)
- Zhang, W., Luo, J., Ding, L., & Jaffrin, M. Y. (2015). A review on flux decline control strategies in pressure-driven membrane processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(11), 2843-2861. doi:<https://doi.org/10.1021/ie504848m>

## Kinetic Modeling of Permeates Flux and Total Hydraulic Resistance of Camel Milk Diafiltration: Effect of pH and NaCl Concentration

Morteza Kashaninejad<sup>1</sup>, Seyed Mohammad Ali Razavi<sup>2\*</sup>

1- PhD. Student, Department of Food Science and Technology, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran

2- Professor, Department of Food Science and Technology, Agriculture College, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran

\* Corresponding author (s.razavi@um.ac.ir)

### Abstract

In this study, kinetic modeling of permeates flux and total hydraulic resistance of camel milk diafiltration in different conditions of pH (5.8, 6.3 and 6.8) and NaCl concentration (0, 75 and 150 mM) was performed by using 6 kinetic models. Finally, the homographic kinetic model has been selected for modeling permeates flux and exponential kinetic model has been selected for modeling total hydraulic resistance considering coefficient of determination ( $R^2$ ) and Root mean square deviation (RMSE). The results of ANOVA of homographic kinetic model illustrated that the linear effect of pH on all model parameters (initial flux ( $J_0$ ), steady-state flux ( $J_\infty$ ), flux decline time constant ( $1/b$ ) and flux decline extent ( $a$ )) and the linear effect of NaCl concentration at a 95% level on  $J_0$ ,  $1/b$  and the interaction effects of pH-NaCl concentration at a 99% level on  $a$  were significant. The results of ANOVA of exponential kinetic model also showed that the linear effect of pH had a significant effect on steady-state hydraulic resistance ( $R_\infty$ ) and the linear effect of NaCl concentration on initial hydraulic resistance ( $R_0$ ),  $R_\infty$  and resistance increment rate ( $K$ ) and the interaction effects of pH-NaCl concentration at a 95% level on  $k$  were significant. According to the results of sensitivity analysis for each 0.1 increase in pH about 1%  $R_\infty$  decreased and for each 10 mM increase in NaCl concentration 2.75%  $R_0$  and 9%  $1/b$  of the samples increased.

**Keywords:** Camel milk, Diafiltration, Flux, Hydraulic resistance, Kinetic modeling