

ВПЛИВ ПОЛІМЕРУ-МОДИФІКАТОРУ НА МОРФОЛОГІЮ ТА РОЗДІЛОВІ ВЛАСТИВОСТІ АСИМЕТРИЧНИХ МІКРОФІЛЬТРАЦІЙНИХ МЕМБРАН

*Г. Магальяс-Джіотто¹, Л. К. А. Моліна², К. О. Куделко³,
Л. Ніші², Р. Бергамаско², Ю. С. Дзязько^{3*}*

¹ Фак-т біотехнологій, генетики та клітинної біології, Державний університет Марінга, ав. Коломбо 5790, Марінга, Парана, 87020–900, Бразилія

² Фак-т хімічного інжинірингу, Державний університет Марінга, ав. Коломбо 5790, Марінга, Парана, 87020–900, Бразилія

³ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, просп. Акад. Палладіна 32/34, 03142, Київ, Україна.

Email: dziazko@gmail.com

Модифікування мембран є розповсюдженим підходом для покращення їхньої розділової здатності. У цій роботі отримано серію композиційних мембран на основі ацетилцелюлози, модифікованих таким жорстким полімером як поліметилметакрилат. Модифікування мембран зумовлює їхню здатність затримувати колоїдні частинки різного розміру. Полімер осаджували в порах мембран із розчинів різної концентрації. Іншим способом було багаторазове модифікування розчином однакової концентрації. Залежно від умов вміст полімеру в мембранах становив 12–44 %. Морфологію композитів досліджували за допомогою оптичної мікроскопії та сканувальної електронної мікроскопії. Тестове фільтрування води проводили за 0,5–2 атм. Встановлено, що в цьому діапазоні тиску для мембран є справедливим закон Дарсі. Це дало змогу приблизно оцінити радіус пор за рівнянням Хагена – Пуазейля (18–63 нм). Виявлено, що модифікатор мінімізує стискання мембран під дією тиску: зменшення потоку при опресуванні становить 19 % (немодифікована мембрана) та 8% для мембран із високим вмістом модифікатора. Для тестування також використовували колоїдні розчини водорозчинного лінійного полімеру, рослинного білку та золю гідратованого оксиду заліза. Показано, що селективність композиційних мембран підвищується в ряду: полівінілпіролідон < оксид заліза < альбумін. У випадку рослинного білка селективність мембрани становить 30–91% залежно від вмісту модифікатора. Мембрану з найвищою роздільною здатністю було використано для освітлення соку гуаяви. Виявлено, що селективність щодо загального вмісту твердих речовин становить 33–73%. Пермеат можна використовувати для виробництва газованих напоїв, а концентрат – для потреб кондитерської промисловості. Поліметилметакрилат можна рекомендувати як сполучне для модифікування мембран гідрофільними речовинами.

Ключові слова: композиційна мембрана, ацетилцелюлоза, ультрафільтрація, золь гідратованого оксиду феруму (III), освітлення соків.

ВСТУП. Наразі все більшого поширення набувають трубчасті полімерні мікрофільтраційні мембрани, які виготовляють з еластичних полімерів: поліетерсульфону [1], поліпропілену [2] або полівінілідентфториду [3]. Це пов'язано з можливістю регулювання ефективності мембранного розділення шляхом контролю довжини трубок без виготовлення нового мембранного модуля. У випадку плоских мембран збільшення їхньої продуктивності може бути досягнуто лише при підвищенні тиску, проте така можливість є досить обмеженою. Рішенням проблеми є виготовлення іншого мембранного модуля, конструкція якого передбачає більшу робочу площу мембран. Такий спосіб не завжди є доцільним з економічної точки зору. Окрім цього, комерційні плоскі мембрани мають певні геометричні параметри.

Проте застосування полімерних трубчастих мембран, які є альтернативою плоским, є обмеженим, що зумовлено деформацією еластичних полімерів під дією тиску. Це вимагає ускладнення конструкції мембранних модулів.

Рішенням проблеми може стати модифікування еластичних мембран жорсткими полімерами. Як правило, такі полімери є гідрофобними – тому необхідно контролювати їхній вміст у трубчастій матриці, щоб уникнути погіршення її функціональних властивостей. З іншої сторони, для розширення сфери застосування мікрофільтраційних мембран модифікатор має посилювати їхню селективність. Зазвичай мікрофільтраційні мембрани, модифіковані полімерами, затримують колоїдні частинки [4, 5]. Іншими словами, мікрофільтраційні мембрани трансформуються в ультрафільтраційні. Завдяки

цьому їх можна використовувати для перероблення рідкої сировини та відходів харчової промисловості, оскільки ультрафільтрація вирішує низку практичних завдань у цій галузі. Наприклад, модифіковані мембрани (полімерні, неорганічні або полімерно-неорганічні) застосовують для приготування концентрату тваринних або рослинних білків зі знежиреного молока [6, 7], молочної сироватки [8–10], спиртової барди [11, 12], відпрацьованих пивних дріжджів [13].

Серед завдань, які вирішує мембранне розділення у харчовій промисловості та виробництві напоїв, особливе місце займає ультра- або мікрофільтраційне освітлення овочевих та фруктових соків, оскільки таким чином можна отримати як проміжні продукти, так і кінцеві комерційні. У першому випадку сік цукрової тростини [14] або цукрових буряків [15] потребує подальшого оброблення для отримання цукру. Що стосується фруктів та овочів, то їхні освітлені соки є комерційною продукцією (напоями), а також сировиною для виробництва нектарів, сиропів, газованих напоїв і кондитерських виробів, таких як желе і джеми. Перевагою мембранного оброблення перед іншими способами освітлення соку (біохімічна депектинізація або адсорбція пектину) є збереження пектинів або інших цінних компонентів [16–18]. Під час мембранного оброблення волокниста пульпа (концентрат) відділяється від прозорого пермеату (освітленого соку). Концентрат можна використовувати і надалі в кондитерській промисловості. Таким чином, важливим завданням є випробування мембран для освітлення соку.

Мембранна фільтрація також дозволяє отримувати концентрат рослинних білків

із кокосового [19], люцернового [20] і картопляного [21] соку. Наразі в центрі уваги перебуває отримання концентрату амінокислот і білків із горіхів різних рослин (*Moringa oleifera* [22], *Cola acuminata*, *Garcinia kola*, *Anacardium occidentale* (кеш'ю) [23]), що зумовлено їхньою цінністю як харчових добавок. Дрібні частинки як тваринних [24], так і рослинних білків [25] легше засвоюються, ніж більші. У зв'язку з цим постає завдання фракціонування білків. Для вирішення проблеми доцільно варіювати розділову здатність мембран.

Мета роботи полягає у цілеспрямованому формуванні селективності макропористих полімерних мембран у поєднанні зі стійкістю до дії тиску для подальшого використання їх у процесах освітлення соку та фракціонування білків. Цю проблему передбачається вирішити модифікуванням мікрофільтраційної мембрани жорстким полімером – поліметилакрилатом (ПММА). Надалі цей підхід можна використати за додаткового введення до мембрани високогідрофільних компонентів, таких як неорганічні іоніти [8, 11, 12, 15, 26, 27], новітні вуглецеві наноматеріали [8, 27–29], МХени [30] тощо, адже полімер забезпечуватиме закріплення гідрофільного модифікатора у порах мембран, що запобігатиме його втраті під дією тиску.

У цій роботі як модельний об'єкт було обрано асиметричну мембрану, оскільки вона містить пори в широкому діапазоні розмірів. Очікується, що на локалізацію ПММА у різних ділянках мембрани сильно впливатимуть умови осадження. Таким чином, можливим є цілеспрямоване формування модифікатора в тих або інших порах. Іншими словами, композиційні матеріали з

різними розділовими властивостями можна отримати з використанням лише одного типу мембранної матриці та лише одного модифікатора.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. ПММА, полівінілпіролідон (ПВП) та $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ закуповували у компанії Sigma, хлороформ постачала компанія Nuclear (Бразилія). Для досліджень також використовували альбумін, отриманий у Державному університеті Марінга (Бразилія) з насіння *Moringa oleifera* [31]. Раніше білки, екстраговані з цієї рослини, застосовували для приготування магнітного коагулянту для очищення води від барвників [32, 33]. Ці білки використовували також для дезінфекції води [34].

Вивчали освітлення соку гуайяви, який серійно виробляється компанією SAC (Бразилія). Сік мав такі характеристики: маса сухих речовин – 9,6 г на 100 см³, кислотність – рН 4, титрована кислотність 25.5 град. Тернера.

Для модифікування використовували пласкі мембрани UNIFIL (Бразилія) як модельні об'єкти, оскільки їхня структура містить пори у широкому діапазоні розмірів. Мембрани, діаметр яких становив 47 мм, було виготовлено з ацетату целюлози. Ефективний розмір пор активного шару досягав 450 нм.

Перед модифікуванням мембрани висушували за 45° С і зважували. Модифікатор ПММА, середня молекулярна маса якого становила 350 кДа, розчиняли в хлороформі. Концентрація розчину (%) була: 1, 3, 7, 10 і 15. Аліквоту розчину ($\approx 0,5 \text{ см}^3$) вводили до активного шару мембрани, композит висушували за 40 °С до постійної маси. Потім мембрани очищували ультразвуком

при 40 кГц у воді за допомогою диспергатора Ultracleaner-1400 А (Milleto, Бразилія). Мембрани модифікували одноразово, зразки цієї серії маркували як ПММА-1.1, ПММА-1.3 тощо.

Процедуру модифікування повторювали також 3 та 7 разів, у цьому випадку концентрація розчину становила 1 %. Мембрани маркували як ПММА-3.1 і ПММА-7.1.

Кількість введеного модифікатора визначали за різницею мас між композиційною та вихідною мембранами. Зображення зовнішньої поверхні мембрани було отримано за допомогою оптичного мікроскопу Olympus CX 21 (Olympus, Японія). Мембрану закріплювали на скляній підкладці та відтінювали розчином люголя. Зображення отримували за 1000-кратного збільшення. Морфологію мембран вивчали також із використанням сканувального електронного мікроскопа SEM-Quanta FEG-250 (FEI Company, США). Попередньо на поверхню мембран наносили ультратонку плівку золота за допомогою пристрою BAL-TEC - Sample Coater (BAL-TEC, США).

Матеріали тестували з використанням модуля тупикової фільтрації HP4750 Sterlitech™ (Sterlitech, США). Схему експериментальної установки наведено на рис. 1 [35]. Мембрану було розташовано у центрі фільтраційного модуля на пористому диску з нержавіючої сталі. Ефективна площа мембрани (A) становила $9.08 \times 10^{-4} \text{ м}^2$.

Тиск (0.5–2 атм) забезпечували контролем потоком азоту. Фільтрування проводили за 25°C. Контролювали об'єм (V) фільтрату, будували залежності об'єму від часу (τ). Потік (J) через опресовані мембрани знаходили за нахилом лінійних ділянок кривих $V - \tau$:

$$J = \frac{dV}{d\tau} \frac{1}{A} \quad (1)$$

Зазвичай потік фільтрату відповідає закону Дарсі [36]:

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_m}, \text{ де} \quad (2)$$

μ – динамічна в'язкість, R_m – гідродинамічний опір мембрани, ΔP – тиск.

Потік, нормований до тиску (проникність, L), розраховували за формулою:

$$L = \frac{\mu J}{\Delta P} \quad (3)$$

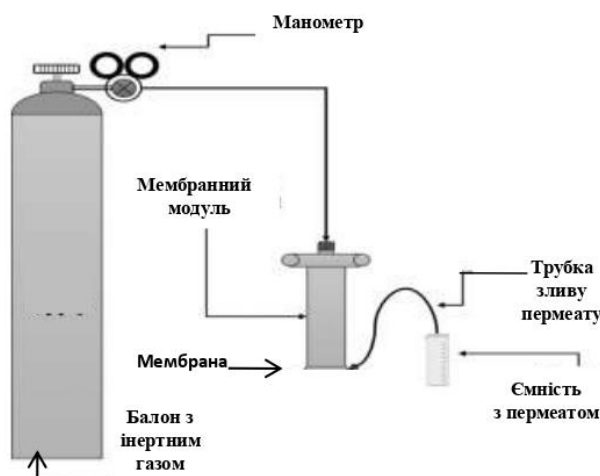


Рис. 1. Схема фільтраційної установки (адаптовано з [35] за дозволом видавництва Elsevier)

Fig. 1. Experimental set-up (adapted from [35] according to the permission of Elsevier publisher).

Проникність мембран визначається, зокрема, пористістю (ε), а саме співвідношенням об'єму пор (V_n) та об'єму мембрани (V_m):

$$\varepsilon = \frac{V_n}{V_m} \quad (4)$$

З іншої сторони, проникність залежить від розміру пор (r), який можна визначити за рівнянням Хагена – Пуазейля для циліндричних порожнин [36]:

$$r = \sqrt{\frac{8\mu t \Delta x J}{\varepsilon \Delta P}}, \quad (5)$$

де t – коефіцієнт звивистості пор (передбачалося, що $t=1$ для фільтраційних мембран), Δx – товщина мембрани.

Мембрани тестували також із використанням водних розчинів ПВП і альбуміну. Концентрація цих компонентів становила 1 г дм^{-3} . Розчини фільтрували при 1 атм і за 25° С . Щоб мінімізувати вплив забруднень, фільтрацію проводили протягом 15 хв . Вміст ПВП у розчині оцінювали за параметром хімічного споживання кисню (ХСК), який визначали за допомогою аналізатора ТОС (Shimadzu, TOC-L). Аналіз вмісту альбуміну проводили аналогічно визначенню білків сирної сироватки [37]. 5 см^3 розчину перенесли до зваженого тигля, рідину випарювали за 50° С . Потім температуру підвищували до 100° С , тигель зі зразком витримували 2 год . за цих умов, охолоджували до кімнатної температури та знову зважували. Селективність мембран (φ) визначали як:

$$\varphi = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\%, \quad (6)$$

де C_0 та C – концентрація вихідного розчину та пермеату відповідно.

Золь гідратованого оксиду Fe(III) отримували наступним чином. До 40 мл киплячої деіонізованої води по краплям додавали 7 мл 2% розчину FeCl_3 . Після кип'ятіння розчину упродовж кількох хвилин у результаті гідролізу утворювався червоно-коричневий золь гідратованого оксиду Fe(III) . Золь розбавляли у 20 разів і фільтрували за 1 атм . Вміст гідратованого оксиду в розчині визначали гравіметричним методом. Золь аналізували методом динамічного лазерного світлорозсіювання за допомогою приладу Zetasizer Nano (Malvern Instruments).

Аналогічним чином фільтрували і ана-

лізували сік гуайяви. Додатково визначали розмір частинок у концентраті за допомогою аналізатора Delsa Nano C Particle Analyzer (Beckman Coulter, USA).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ. Результатом модифікування мембран є збільшення їхньої маси за рахунок осадження полімеру, що може відбуватися як на зовнішній поверхні, так і всередині пор. Модифікатор осаджується зі сторони активного шару (тобто з лицьової сторони мембрани) і макропористої основи (з нижньої сторони). Найбільша кількість полімеру (близько $40 \text{ мас. \%}$) осаджується, коли концентрація полімеру перевищує 3% (рис. 2). Значно менша кількість полімеру осаджувалася, коли розчин мінімальної концентрації використовували кілька разів. Якщо концентрація ПММА досягала 7% , то значної зміни приросту маси не відбувалося. Крім цього, порівняно зі зразком ПММА-1.10 вміст полімеру дещо зменшувався, коли для модифікування використовували 15% розчин. Багаторазова процедура введення ПММА призводила до незначного приросту вмісту модифікатора в мембрані (від 15 до 18%).

Модифікування впливає на морфологічні особливості мембран. На рис. 3 а-г наведено їхнє СЕМ-зображення. Вихідна мембрана є асиметричною (рис. 3а): її товщина становить 93 мкм , висота активного шару близько 10 мкм . Підкладка має пухку волокнисту структуру, де домінують пори розміром $\approx 4 \text{ мкм}$, спостерігаємо також порожнини розміром $\approx 10 \text{ мкм}$. Активний шар також містить пори різного розміру. Переважають пори $\approx 400 \text{ нм}$, також видно пори більшого розміру. Пори утворюються волокнами, які формують суцільну сітку. На поверхні також помітними є глобули полімеру мікронного розміру.

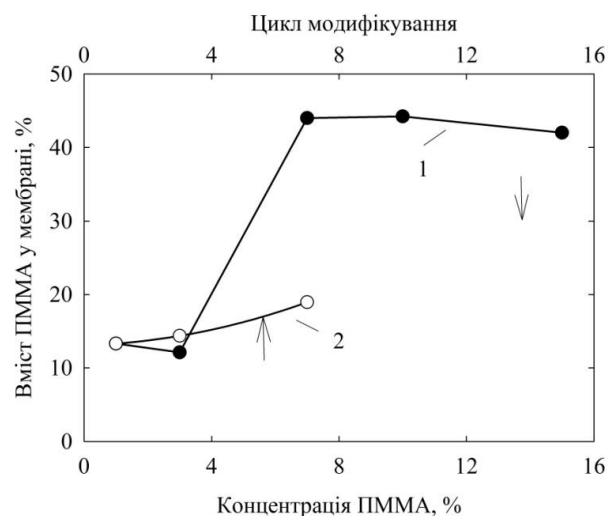


Рис. 2. Вміст ПММА у мембранах як функція концентрації ПММА у модифікуючому розчині (1) та кількості циклів модифікування (2)

Fig. 2. The content of PMMA in membranes as a function of the PMMA concentration in the modifying solution (1), and the amount of the modifying cycle (2).

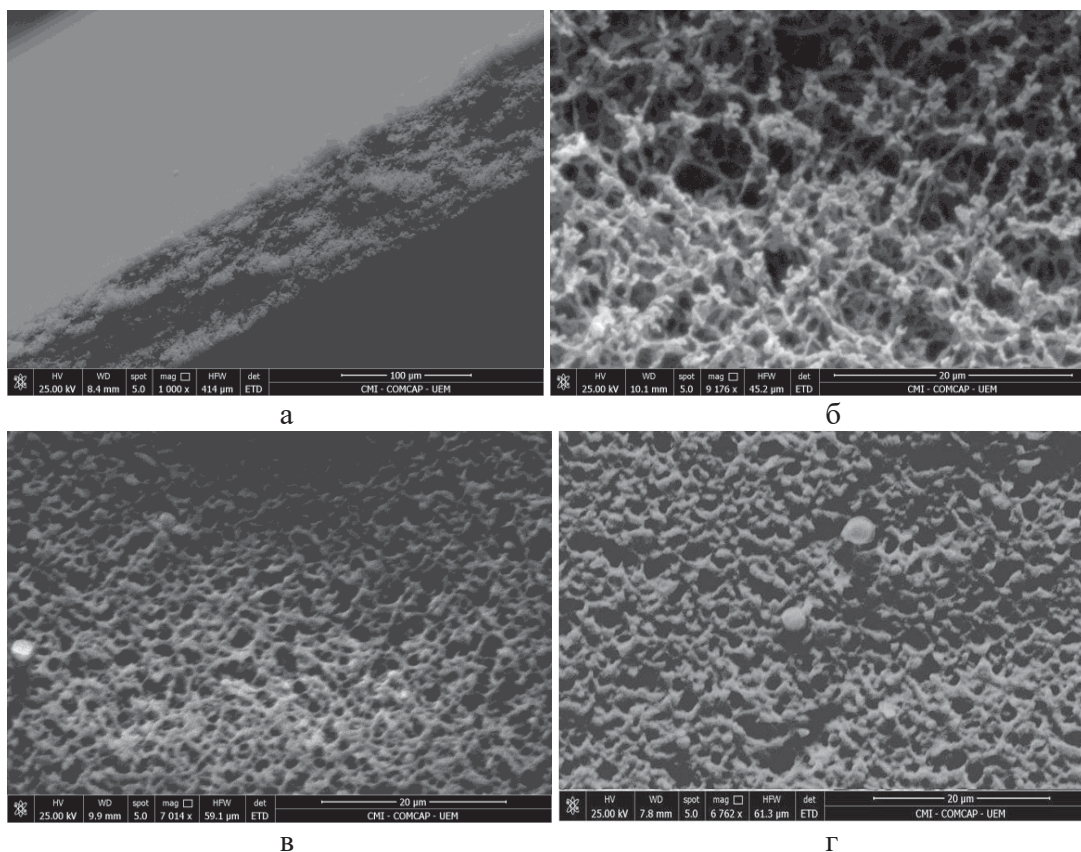


Рис. 3. СЕМ-зображення вихідної (а-в) та модифікованої (г) мембран: поперечного перерізу (а), підкладки (б) та активного шару (в, г)

Fig. 3. SEM image of pristine (a-c) and modified (d) membranes: cross-section (a), substrate (b) and active layer (c, d).

У випадку модифікованої мембрани зі сторони активного шару суцільної сітки волокон не спостерігаємо. Проте видно подовжені частинки ПММА, їхня товщина становить переважно 1–3 мкм: вони не екранують глобули полімеру. Частинки модифікатора можуть осаджуватися й всередині підкладки. На лицьовій поверхні спостерігаємо також і більш тонкі частинки – вони можуть осаджуватися і всередині активного шару. Частинки модифікатора на поверхні утворюють пори мікронного розміру, які не можуть впливати на розділову здатність мембран. Проте вони можуть екранувати пори активного шару, що безумовно, впливатиме на цю властивість.

Дійсно, полімер утворює плівку на поверхні мембрани – плівку візуально спостерігаємо на оптичному зображенні (рис. 4). Вона містить тріщини, розміри яких досягають ≈ 100 μm і навіть більше. Це є додатковим свідченням того, що модифікатор на зовнішній поверхні не може впливати на розділову здатність мембран. Слід зазначити сильну адгезію ПММА до поверхні мембрани, оскільки зовнішня плівка не видаляється ультразвуком.

Частинки ПММА у різних ділянках мембрани (всередині підкладки та активного шару, на зовнішній поверхні) забезпечують їхні різні розділові властивості (рис. 5).

Інша функція модифікатора полягає в наданні жорсткості полімерній матриці. Як приклад на рис. 5а наведено залежності об'єму відфільтрованої води від часу фільтрування для деяких мембран. Спочатку криві V – τ не є лінійними через стискання мембрани. Після опресування криві набувають лінійності. Іншими словами, залеж-

ності V – τ апроксимуються поліноміальними функціями:

$$V = a + b\tau, \text{ де} \quad (7)$$

a та b – емпіричні параметри. Лінійність залежностей V – τ передбачає постійне значення величини b , тобто $b = b_{const}$. Час, за який досягається стаціонарний потік пермеату, характеризує жорсткість мембрани. Рис. 5 б ілюструє зміну параметра b у часі (ця величина нормована до b_{const}), а час встановлення стаціонарного потоку наведено у табл. 1. У цій же таблиці представлено відносне зменшення потоку порівняно з початковим значенням. У ряду вихідна мембрана – одноразово модифіковані мембрани величини часу встановлення стаціонарного потоку та його відносного спаду, в основному, зменшуються зі зростанням вмісту полімеру в мембрані. Навпаки, зі зростанням концентрації модифікуючого розчину ці величини досягають максимуму для зразка ПММА-3.1.

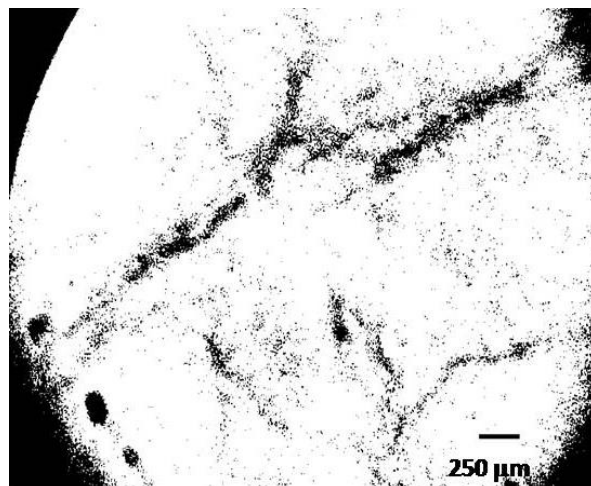


Рис. 4. Оптичне зображення активного шару модифікованої мембрани

Fig. 4. Optical image of the active layer of modified membrane.

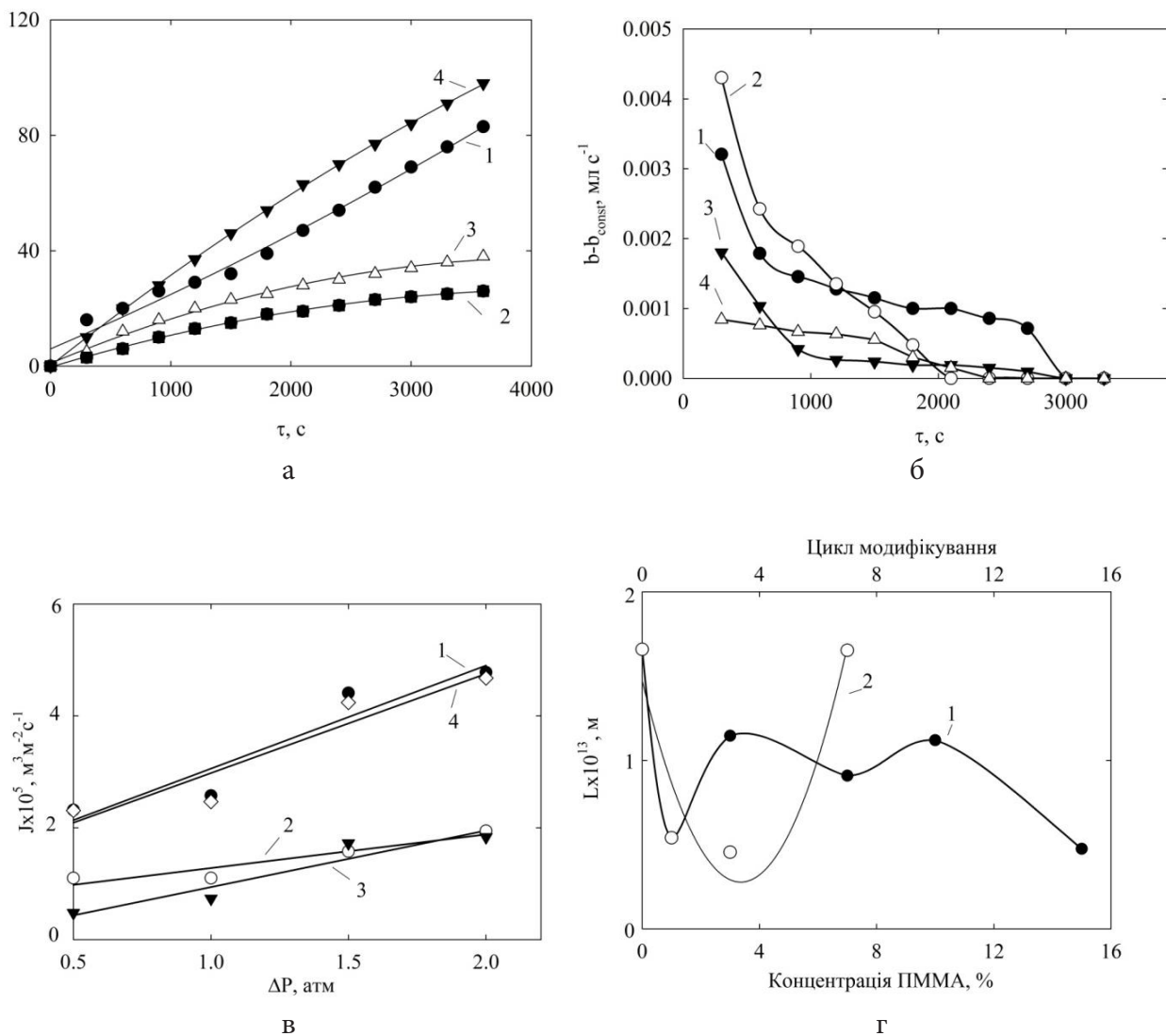


Рис. 5. Залежності: (а) об'єму фільтрованої води від часу, (б) параметра $b-b_{\text{const}}$ від часу, (в) потоку від тиску, (г) проникності від концентрації модифікуючого розчину ПММА (1) та циклів модифікування (2). Мембрани (а-в): вихідна (1), ПММА-1.1 (2), ПММА-1.7 (3), ПММА-7.1 (4). Тиск: 0.5 атм (а, б), 0.5–2 атм (в, г)

Fig. 5. Dependences: (a) the volume of filtrated water on time, (b) $b-b_{\text{const}}$ parameter on time, (c) water flux on pressure, (d) permittivity on the concentration of the modifying solution of PMMA (1) and/ modifying cycles (2). Membranes (a-c): pristine (1), PMMA-1.1 (2), PMMA-1.7 (3), PMMA-7.1 (4). Pressure: 0.5 bar (a, b), 0.5–2 bar (c, d).

Таблиця 1
Фільтрування води та розчину альбуміну через вихідну та модифіковані мембрани
 Table 1.
Filtration of water and albumin solution through the pristine and modified membranes.

Мембрана	Фільтрування води					Фільтрування розчину альбуміну	
	Час встановлення стаціонарного потоку, с	Зменшення потоку, %	ϵ , %	R_m , м^{-1}	r , нм	J , $\text{м}^3\text{м}^{-2}\text{с}^{-1}$	R , %
Вихідна	3000	19	62	6.03×10^{12}	33	2.96×10^{-5}	3
ПММА-1.1	2100	26	50	1.85×10^{13}	24	1.17×10^{-5}	30
ПММА-3.1	2700	31	46	2.20×10^{13}	21	5.82×10^{-6}	81
ПММА-7.1	2400	6	49	6.14×10^{12}	63	1.76×10^{-5}	69
ПММА-1.3	1800	11	38	8.76×10^{12}	36	8.82×10^{-6}	91
ПММА-1.7	1200	9	34	1.10×10^{13}	37	5.88×10^{-6}	87
ПММА-1.10	1500	8	28	8.93×10^{12}	42	1.17×10^{-5}	83
ПММА-1.15	3000	8	30	2.11×10^{13}	18	5.45×10^{-6}	83

Рис. 5 в ілюструє потоки в стаціонарному стані як функції тиску. Лінійність залежностей $J - \Delta P$ означає стійкість введеного до мембран полімерного модифікатора до дії тиску. Іншими словами, залежність відповідає закону Дарсі.

Гідродинамічну проникність як функцію концентрації модифікуючого розчину та кількості циклів модифікування представлено на рис. 5 г. Найменшу проникність знайдено для мембран ПММА-1.1, ПММА-3.1 та ПММА-1.15.

Багаторазове модифікування зменшує проникність мембран (перехід від ПММА-1.1 до ПММА-3.1), а потім підвищує її (порівняння ПММА-3.1 і ПММА-7.1). У випадку ПММА-7.1 проникність є близькою до такої для немодифікованої мембрани. Стосовно серії ПММА-1.1–ПММА-1.15 для

зразка, що містить мінімальну кількість модифікатора, знайдено найменшу величину L . Аналогічну поведінку демонструє мембрана ПММА-1.15.

На гідродинамічну проникність мембран впливає як розмір пор, так і загальна пористість. Різна проникність модифікованих мембран може бути результатом: (i) звуження пор внаслідок адсорбції частинок модифікатора на їхніх стінках (зменшення розміру пор та пористості) або блокування пор частинками (зменшення пористості), (ii) розтягування стінок пор (збільшення розміру пор), (iii) екрануванням пор як активного шару, так і підкладки частинками модифікатора на зовнішній поверхні (зменшення потоку фільтрату, що зумовлює зниження розрахованої згідно рівняння (5) величини r). Розташування частинок

у мембрані представлено на рис. 6. На механізм блокування та звуження пор вказує зменшення пористості зі збільшенням вмісту модифікатора (див. табл. 1 та рис. 2). На відміну від іонообмінних полімерів, що містять неорганічний іоніт, де частинки модифікатора виконують роль додаткових осмотичних центрів [38], розтягування пор інертної мембрани відбувається за рахунок механічного впливу частинок. На цей механізм вказує збільшення розміру пор мембран ПММВ-7.1 та ПММА-1.3-ПММА-1.10 порівняно з вихідною мембраною. Оскільки мембрани є асиметричними, то потік фільтрації визначається порами як активного шару, так і підкладки. Крім цього, товщину цих компонентів мембрани не враховують. Це означає, що рівняння (5) дає лише ефективні значення.

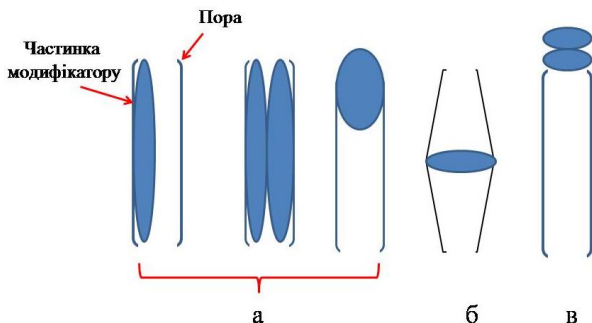


Рис. 6. Розташування частинок модифікатора у мембрані: (а) зменшення пористості та розміру пор внаслідок їхнього звуження-блокування, (б) збільшення розміру пор внаслідок їхнього розтягування, (в) екранування пор частинками модифікатора на зовнішній поверхні (в)

Fig. 6. Location of the modifier particles in the membrane: (a) decrease in porosity and pore size due to their constriction-blocking, (b) increase in pore size due to their stretching, (c) screening of pores with modifier particles on the outer surface (c).

Розтягування пор є можливим внаслідок формування частинок, розмір яких є більшим, ніж розмір пор. Це відбувається за концентрації модифікуючого розчину більшої, ніж 1 %. Дійсно, збільшення концентрації призводить до агрегування макромолекул. Варто також зазначити, що розчин ПММА у хлороформі не розділяється на фази, які містять макромолекули більшої чи меншої маси (параметр Хаггінса у рівнянні Флорі – Хаггінса дорівнює нулю [39]).

Слід також підкреслити, що при модифікуванні з використанням 1% розчину ПММА частинки полімеру найменш щільно упаковані у порах матриці, про що свідчить збільшення стискання мембран у ряду вихідна мембрана < ПММА-1.1 < ПММА-3.1 (див. табл. 1). Тиск зумовлює ущільнення інкорпорованих частинок, результатом чого є зменшення розміру пор мембрани. Семиразове модифікування призводить до утворення більш щільної упаковки частинок модифікатора – мембрана ПММА-1.7 демонструє найменшу зміну потоку під впливом тиску. За багаторазового модифікування раніше осаджені частинки ПММА частково розчиняються та переосаджуються.

Нарешті, при використанні найбільш концентрованого модифікуючого розчину превалює екранування зовнішньої поверхні мембран: для зразка ПММА-1.15 знайдено найменший розмір пор.

Отже, звуження-блокування пор мембран та екранування їхньої зовнішньої поверхні спричиняють зменшення потоку води, а розтягування пор – його збільшення. Ці конкуруючі фактори зумовлюють екстремуми залежностей, представлених на рис. 5 г. Аналіз даних табл. 1 (радіус пор)

дозволяє зробити висновок, що механізм звуження-блокування пор превалює для зразків ПММА-1.1 та ПММА-3.1, а екранування поверхні – для ПММА 1.15. Для інших мембран визначальним є механізм розтягування пор. На гідродинамічний опір мембран впливає як розмір пор, так і пористість.

Для подальших досліджень вибрано мембрани з приблизно однаковою проникністю (гідродинамічним опором) – ПММА-1.1 та ПММА-7.1. Проте розмір їхніх пор менший (ПММА-1.1) та більший (ПММА-7.1) порівняно з вихідною мембраною. Для тестування мембран застосовано розчини лінійного полімеру (ПВП), глобулярного полімеру (альбуміну) та золю гідратованого оксиду феруму (III). Конформації полі-

мерів та агрегація макромолекул дуже залежать від тиску, а стан частинок золю менш чутливий до цього фактора. Проте розведення золю призводить до зміни розміру частинок (рис. 7). Так, вихідний розчин містить частинки розміром 25–800 нм. Домінують частинки розміром 80 та 400 нм. Розведення призводить до зміни розміру частинок – діапазон розміру зсувається у бік менших значень діаметру (20–800 нм). У цьому випадку переважають частинки 63 та 250 нм, проте частка менших частинок зменшується. Таким чином, розведення супроводжується як агрегацією (збільшення площі піку частинок, порядок розміру яких становить 100 нм), так і дезагрегацією (зменшення розміру домінуючих та найменших частинок).

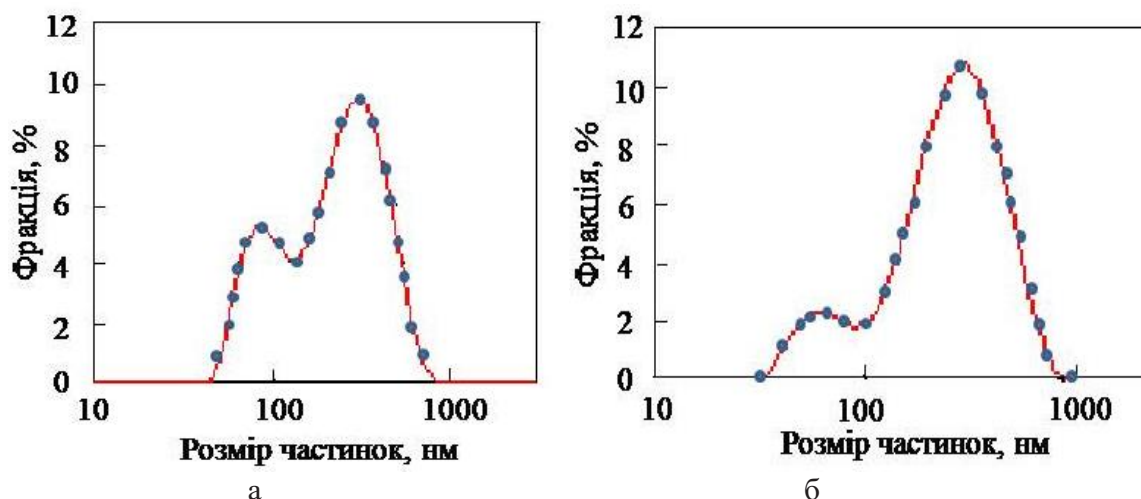


Рис. 7. Розподіл частинок гідратованого оксиду феруму (III) за розмірами. Золь: свіжоприготовлений (а), розведений у 20 разів (б)

Fig. 7. Particle size distributions for hydrated iron (III) oxide. Sol: fresh (a). diluted in 20 times (b).

В усіх випадках потік пермеату зменшується в послідовності ПММА-1.1 < ПММА-1.7 < вихідна мембрана (табл. 2). Менші величини потоку через мембрану ПММА-1.1

порівняно з вихідною мембраною зумовлено зменшенням розміру пор з однієї сторони та зменшенням пористості – з іншої. Водночас менший потік через мембрану ПММА-1.7

відносно немодифікованої мембрани спричинений меншою пористістю.

У парі модифікованих мембран менший потік демонструє мембрана ПММА-1.1 із меншим розміром пор.

Мембрани затримують неорганічні частинки. У цьому випадку мембрана з більшим розміром пор, ніж вихідна (ПММА-1.7) характеризується найменшою селек-

тивністю до колоїдних частинок гідратованого оксиду феруму (III). Для мембрани з меншим розміром пор (ПММА-1.1) характерною є більша селективність. На підставі даних табл. 2 та рис. 7 можна зробити висновок, що вихідна мембрана затримує частинки більші, ніж 400 нм, мембрана ПММА-1.1 – більші, ніж 150 нм, а ПММА-1.7 – більші, ніж 600 нм.

Таблиця 2

Фільтрування колоїдних розчинів

Table 2.

Filtration of colloidal solutions.

Мембрана	ПВП		Гідратований оксид Fe(III)		Рослинний альбумін	
	$J, \text{м}^3\text{м}^{-2}\text{с}^{-1}$	$\varphi, \%$	$J, \text{м}^3\text{м}^{-2}\text{с}^{-1}$	$\varphi, \%$	$J, \text{м}^3\text{м}^{-2}\text{с}^{-1}$	$\varphi, \%$
Вихідна	2.57×10^{-5}	0.5	5.88×10^{-5}	32	2.96×10^{-5}	5
ПММА-1.1	1.09×10^{-5}	2	3.27×10^{-5}	56	1.17×10^{-5}	30
ПММА-1.7	1.34×10^{-5}	4	4.71×10^{-5}	14	1.76×10^{-5}	87

Селективність мембран до органічних речовин посилюється зі збільшенням вмісту модифікатора. Мембрана з найбільшим розміром пор (ПММА-1.7) виявляє найбільшу селективність, що може бути зумовлено бар'єрним ефектом частинок модифікатора, які, найбільш ймовірно, розташовані перпендикулярно до стінок пор (див. рис. 6 б). Слід відзначити, що серед полімерів найменшу селективність знайдено для лінійного ПВП. Вочевидь, клубки макромолекул розмотуються під впливом тиску.

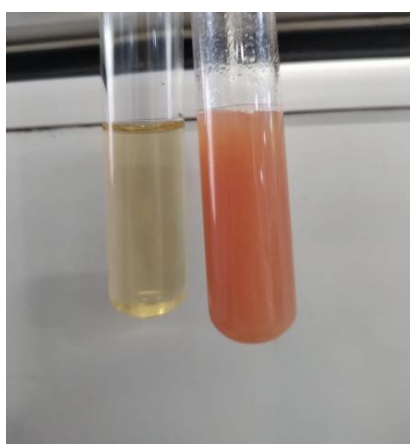
Водночас глобулярний альбумін затримується набагато краще, що, вірогідно, зумовлено агрегуванням глобул під дією тиску. Слід зазначити, що альбумін, отриманий з насіння *Moringa oleifera*, містить загалом маленькі частинки [31]. Домінує

фракція <0,9 кДа (61.58 %). Інші фракції: 0.9–12.4 кДа (29.46%), 29–66 кДа (7.07 %) та 66 кДа (1.89%). Мембрани ПММА-1.3–1.15 та ПММА 3.1 характеризуються селективністю, яка є вищою за 80% (див. табл. 1). Дещо меншу селективність (69 %) демонструє мембрана ПММА 7.1, для якої знайдено найбільший розмір пор. Після випарювання води альбумін пермеату можна використати як харчову добавку. Концентрат, що містить великі фракції, рекомендовано для застосування у водоочищенні аналогічно [31–34].

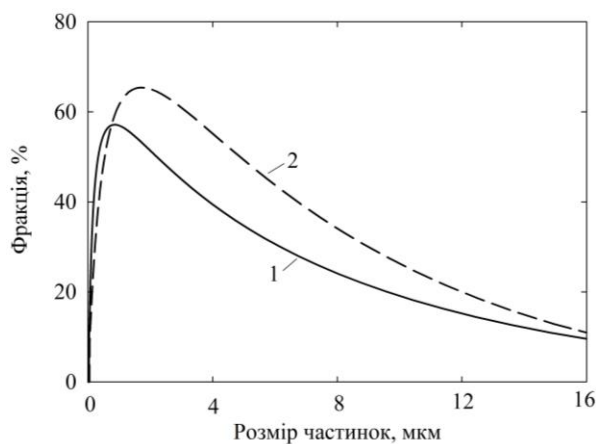
Для освітлення соку гуайяви використовували мембрану з найменшим розміром пор (ПММА-3.1) та мембрану, для якої притаманна найвища селективність до рослинного білка (ПММА-1.3). Таким чином,

отримано прозорий пермеат, який відповідає певним вимогам (рис. 8 а). Потік та селективність мембран щодо сухих речовин корелює з розміром пор (табл. 3, див. також табл. 1): що менший розмір пор, то вищою є селективність і тим меншим є потік. Концентрат містить більші частинки порівняно з вихідним соком (рис. 8 б). Розмір домінуючих частинок становить 9 (вихідний сік) та 17 мкм (концентрат). Агрегація під

впливом тиску підвищує селективність мембран. Проте у цьому випадку досягнення 100% селективності є небажаним, оскільки пермеат втратить свої органолептичні властивості. Освітлений сік можна використати для виробництва газованих напоїв, желе та мармеладу. Концентрат із великим вмістом пектинів можна рекомендувати для виробництва варення.



а



б

Рис. 8. Вихідний (праворуч) та освітлений (ліворуч) сік гуайяви (а), розподіл частинок за розмірами у вихідному соку (1) та концентраті (2) (б)

Fig. 8. Initial (right side) and clarified (left side) goiaba juice (а), particle size distribution in initial juice and concentrate (b).

Таблиця 3
Баромембранне освітлення соку гуайяви

Table 3.
Baromembrane clarification of goiaba juice.

Мембрана	$J, \text{м}^3\text{м}^{-2}\text{с}^{-1}$	$\phi, \%$
Вихідна	3.10×10^{-6}	33
ПММА-1.3	2.54×10^{-6}	60
ПММА-3.1	2.01×10^{-6}	73

ВИСНОВКИ. Для надання мембранам здатності затримувати колоїдні частинки і стійкості до стиснення, асиметричні гнучкі полімерні мікрофільтраційні мембрани були модифіковані різною кількістю жорсткого полімеру ПММА. На підставі даних мікроскопії та водного тесту запропоновано механізм модифікування: (i) блокування пор мембрани частинками ПММА або звуження пор за рахунок адгезії модифікатора до їхніх стінок, (ii) розтягування стінок

пор інкорпорованими частинками, (iii) екранування пор як активного шару, так і підкладки частинками модифікатора, локалізованими на зовнішній поверхні. Механізм (i) домінує за низького вмісту ПММА в мембранах (до 15%). За вищого вмісту модифікатора переважають механізми (ii) та (iii). З практичної точки зору мембрани з низьким вмістом модифікатора є найбільш цінними, оскільки введення саме невеликої його кількості дозволяє регулювати селективність мембран у широкому діапазоні (30–91 %). Селективність мембран посилюється у послідовності: ПВП < гідратований оксид феруму (III) < рослинний альбумін. Це пов'язано із впливом тиску на колоїдні частинки, який полягає у розмотуванні клубків макромолекул (ПВП) та агрегації глобул (альбумін), тоді як неорганічні частинки є стійкими до дії тиску.

Таким чином, мембрани можна використовувати для цілеспрямованого відділення великих частинок білка від більш дрібних фракцій, які можна використовувати як харчові добавки завдяки їхній кращій засвоюваності. Мембрани також застосовували для освітлення соку гуайяви: при цьому вміст сухих речовин у пермеаті зменшується на 73%. Освітлений сік можна використовувати для виробництва газованих напоїв, желе та мармеладу. Концентрат із великим вмістом пектинів можна рекомендувати для виробництва варення.

Оскільки ПММА є гідрофобним полімером, то рекомендовано додаткове введення гідрофілізуючих добавок (гідрофільних полімерів, неорганічних іонітів, оксиду графену) для запобігання забрудненню мембран. Це становить предмет подальших досліджень.



Роботу виконано в рамках держбюджетної теми «Розроблення мембран, модифікованих композитами на основі полімерів із неорганічними гідрофілізуючими та антибактеріальними добавками, для вилучення токсичних і цінних компонентів із водних розчинів», державний реєстраційний номер: 0122U001235, а також у рамках проекту «Development of membranes of poly (lactic acid) PLA produced in 3D printer and application for the removal of emerging contaminants», який фінансується фондом Araucaria (Бразилія).

EFFECT OF POLYMER MODIFIER ON THE MORPHOLOGICAL AND SEPARATION PROPERTIES OF ASYMMETRIC MICROFILTRATION MEMBRANES.

G.A. V. Magalhães -Ghiotto¹, L.C.A. Molina², K.O. Kudelko³, L. Nishi², R. Bergamasco², Yu.S. Dzyazko³

¹ Department of Biotechnologies, Genetics and Cell Biology, State University of Maringa, Av. Colombo, 5790, Maringa, Parana ´ 87020-900, Brazil

² Department of Chemical Engineering, State University of Maringa, Av. Colombo, 5790, Maringa, Parana ´ 87020-900, Brazil

³ V.I. Vernadskii Institute of General & Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine, 32/34 Acad. Palladin Ave, 03142 Kyiv, Ukraine Email:dzyazko@gmail.com.

Modifying membranes is a common approach to improve their separation ability. In this work, a series of the membranes, which reject colloidal particles of a wide diapason of their size, was obtained by modifying acetylcellulose microfiltration membranes with such rigid polymer as polymethylmetacrylate. Modifying was carried out by precipitation of the polymer in the membrane pores, the deposition occurred from the solutions of different concentrations. Other way was multistage modifying membranes with a solution of the same concentration. Depending on the modifying conditions, the content of polymethylmetacrylate in the membrane was 12–44 %. Morphology of the composite membranes was investigated by optical and scanning electron microscopy. Water test was also performed at 0.5–2 bar. The membranes obey Darcy law in this pressure diapason: thus, the pore radius can be approximately estimated from the Hagen – Poiseuille equation (18–63 nm). Moreover, the modifier minimizes the membrane compression: a decrease of the permeate flux is 19 % (pristine membrane) and 8% for membranes containing high amount of the modifier. Colloidal solutions of water-soluble linear polymer, vegetable protein and sol of hydrated iron oxide were also used for the membrane testing. The selectivity of composite membranes enhances in the row: polyvinylpyrrolidone < iron oxide < albumin. In the case of vegetable protein, the membrane selectivity is 30–91% depending on the modifier content. The membrane with highest separation ability was used for clarification of goiaba juice: the selectivity towards total solids was found to reach 33–73%. The permeate can be used for the production of beverages, the concentrate is recommended for confectionery industry.

Polymethylmetacrylate can be recommended for the membrane modifying as a binding component in the composite containing also hydrophilic agent.

Key words: Composite membrane, acetylcellulose, ultrafiltration, sol of hydrated iron (III) oxide, juice clarification.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ang M.B.M.Y., Marquez J.A.D., Lin C.-C., Yang H.-L., Wang Y.-S., Huang S.-H., Tsai H.-A., Lee K.-R. Modifying the surface of active polyamide layer in thin-film composite tubular membranes with polyethylene glycol for improved separation and antifouling. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2022. 131. 104157.
2. Tomczak W., Gryta M. Comparison of polypropylene and ceramic microfiltration membranes applied for separation of 1,3-PD fermentation broths and *Saccharomyces cerevisiae* yeast suspensions. *Membranes*. 2021. 11(1). 44.
3. Wang X., Xiao C., Liu H., Chen M., Xu H., Luo W., Zhang F. Robust functionalization of underwater superoleophobic PVDF-HFP tubular nanofiber membranes and applications for continuous dye degradation and oil/water separation. *J. Membr. Sci.* 2020. 596. 117583 p.
4. Wang X., Zeng B., Chen T., Liu X., Wu T., Shen H., Luo W., Yuan C., Xu Y., Chen G., Dai L. Polyethersulfone microfiltration membrane modified by an amphiphilic dithiolane-containing copolymer for improving anti-protein-fouling performance and rejection of nanoparticles. *Polymers Adv. Technol.* 2020. 31(11). P. 2816–2826.
5. Remanan S., Das N.C. A unique microfiltration membrane derived from the poly(ethylene-co-methyl acrylate)/Poly(vinylidene fluoride) (EMA/PVDF) biphasic blends and surface modification for antifouling application. *Polymer Testing*. 2019. 79. 106031.

6. Ng K.S.Y., Haribabu M., Dalton J.E.H., Dunstan D.E., Martin G. J.O. Mechanisms of flux decline in skim milk ultrafiltration: A review. *J. Membr. Sci.* 2017. 523. P.144–162.
7. Ng K.S.Y., Dunstan D.E., Martin G.J.O. Influence of processing temperature on flux decline during skim milk ultrafiltration. *Sep. Purif. Technol.* 2018. 195. P. 322–331.
8. Kudelko K.O., Rozhdestvenska L. M., Verbytska A.A., Borysenko Yu. V., Borsukov V.Z. Microfiltration membranes modified with hydrated zirconium dioxide containing carbon nanodots. *Technologies and Engineering. Chemical and Biopharmaceutical Technologies* 2022. 5(10). P. 43–55.
9. Bazrafshan N., Firouzjaei M.D., Elliott M., Moradkhani A., Rahimpour A. Preparation and modification of low-fouling ultrafiltration membranes for cheese whey treatment by membrane bioreactor. *Case Studies Chem. Environ. Eng.* 2021. 4.100137.
10. Soltani M., Saremnezhad S., Faraji A.R., Hayaloglu A.A. Perspectives and recent innovations on white cheese produced by conventional methods or ultrafiltration technique. *Int. Dairy J.* 2022. 125. 105232.
11. Zmievskii Yu., Rozhdestvenska L., Dzyazko Yu., Kornienko L., Myronchuk V., Bildukevich A., Ukrainetz A. Organic-inorganic materials for baromembrane separation. *Springer Proc. Phys.* 2017. 196. P. 675–686.
12. Zmievskii Yu., Dzyazko Yu., Myronchuk V., Rozhdestvenskaya L., Vilenskii A., Kornienko L. Fouling of polymer and organic-inorganic membranes during filtration of corn distillery. *Ukrainian Food Journal.* 2016. 5(4). P. 739–747.
13. Marson G.V., Lacour S., Hubinger M.D., Belleville M.-P. Serial fractionation of spent brewer's yeast protein hydrolysate by ultrafiltration: A peptide-rich product with low RNA content. *J. Food Eng.* 2022. 312.110737.
14. Vu T., LeBlanc J., Chou C.C. Clarification of sugarcane juice by ultrafiltration membrane: Toward the direct production of refined cane sugar. *J. Food Eng.* 2020. 264.109682.
15. Rozhdestvenska L.M., V'yunov O.I., Ponomarova L.N., Bilduykevich A.V., Plisko T.V., Zmievskii Y.G., Ivchenko V.D. Modification of ultrafiltration polymeric membranes with dispersed oxide nanoparticles. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii.* 2020. (3). P. 154–161.
16. Echavarria A. P., Torras C., Pagan J., Ibarz A. Fruit juice processing and membrane technology application. *Food Eng. Rev.* 2011. 3. P. 136–158.
17. Severcan S.S., Uzal N., Kahraman K. Clarification of apple juice using new generation nanocomposite membranes fabricated with TiO₂ and Al₂O₃ Nanoparticles. *Food Bioproc. Technol.* 2020. 13. P. 391–403.
18. Le T.T.H., Vu L.T.K., Le N.L. Effects of membrane pore size and transmembrane pressure on ultrafiltration of red-fleshed dragon fruit (*Hylocereus polyrhizus*) juice. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2021. 96(6). P. 1561–1572.
19. Vijayasanthi J., Adsare S.R., Lamdande A.G., Naik A., Raghavarao K. S. M. S., Prabhakar G. Recovery of proteins from coconut milk whey employing ultrafiltration and spray drying. *J. Food Sci. Technol.* 2020. 57. P. 22–31.
20. Knuckles B.E., Fremery D., Bickoff E. M., Kohler G.D. Soluble protein from alfalfa juice by membrane filtration. *J. Agr. Food Chem.* 1975. 23(2). P. 209–212.
21. Zwijnenberg H.J., Kemperman A.J.B., Boerrigter M.B., Lotz M., Dijksterhuis J.F., Poulsen P.E., Koops G.-H. Native protein recovery from potato fruit juice by ultrafiltration. *Desalination.* 2002. 144(1–3). P. 331–334.
22. Adeyeye E.I., Asaolu S.S., Aluko A.O. Amino acid composition of two masticatory nuts (*Cola acuminata* and *Garcinia kola*) and a snack nut (*Anacardium occidentale*) *Int. J. Food Sci. Nutrition.* 2007. 58(4). P. 241–249.
23. Aderinola T. A., Lawal O. E., Oluwajuyitan T.D. Assessment of nutritional and microbiological properties of biscuit supplemented with *Moringa oleifera* seed protein concentrate. *J. Food Eng. Concentrate.* 2020. 9(1). P. 22–29.
24. Li L., Liu Y., Zou X., He J., Xu X., Zhou, G., Li C. In vitro protein digestibility of pork products is affected by the method of processing. *Food Research Int.* 2017. 82. P. 88–94.
25. Byars J.A., Singh M., Kenar J.A., Felker F.C.,

- Winkler-Moser J.K. Effect of particle size and processing method on starch and protein digestibility of navy bean flour. *Cereal Chem.* 2021. 98(4). P. 829–839.
26. Dzyazko Y.S., Rozhdestvenskaya L.M., Zmiievskii Yu. G., Vilenskii A.I., Myronchuk V.G., Kornienko L.V., Vasilyuk S.L., Tsyba N.N. Organic-inorganic materials containing nanoparticles of zirconium hydrophosphate for baromembrane separation. *Nanoscale Res. Let.* 2015. 10. 64.
<https://doi.org/10.1186/s11671-015-0758-x>
 27. Rozhdestvenska L., Kudelko K., Ogenko V., Palchik O., Plisko T., Bildyukevich A, Zakharov V., Zmieviskii Yu., Vishnevskii O. Filtration membranes containing nanoparticles of hydrated zirconium oxide–graphene oxide. *Springer Proc. Phys.* 2020. 246. P. 757–771.
 28. Dzyazko Y., Rozhdestvenska L., Kudelko K., Ogenko V., Kolomiiets Y. Membranes modified with advanced carbon nanomaterials (review). *Springer Proc. Phys.* 2021. 263. P. 151–174.
 29. Ma J., Ping D., Dong X. Recent developments of graphene oxide-based membranes: A review. *Membranes.* 2017. 7(3): 52.
<https://doi.org/10.3390/membranes7030052>
 30. Al-Hamadani Y.A.J., Jun B.-M., Yoon M., Taheri-Qazvini N., Snyder S.A., Jang M., Heo J., Yoon Y. Applications of MXene-based membranes in water purification: A review. *Chemosphere.* 2020. 254. 126821.
 31. Baptista A.T.A., Silva M.O., Gomes R.A., Bergamasco R., Vieira M.F., Vieira A.M.S. Protein fractionation of seeds of *Moringa oleifera* lam and its application in superficial water treatment. *Sep. Purif. Technol.* 2017. 180. P. 114–124.
 32. Reck I.M., Paixão R.M., Baptista A.T.A., Bergamasco R., Vieira M.F., Vieira A.M.S. Application of magnetic coagulant based on fractionated protein of *Moringa oleifera* Lam. seeds for aqueous solutions treatment containing synthetic dyes. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2020. 27. P. 12192–12201.
 33. Reck I.M., Baptista A.T.A., Paixão R.M., Bergamasco R., Vieira M.F., Vieira A.M.S. Protein fractionation of *Moringa oleifera* Lam. seeds and functionalization with magnetic particles for the treatment of reactive black 5 solution. *Canadian J. Chem. Eng.* 2019. 97(8). P. 2309–2317.
 34. Silveira F.M.R., Baptista A.T.A., Dutra T.V., Filho B.A., Abreu B.A., Gomes R.G., Bergamasco R. Application of *Moringa oleifera* Lam. fractionated proteins for inactivation of *Escherichia coli* from water. *Water Sci. Technol.* 2020. 81(2). P. 265–273.
 35. Homema N.C., Belucia N.C.L., Amorim S., Reis R., Vieira A.M.S., Vieira M.F., Bergamasco R., Amorim M.T.P. Surface modification of a polyethersulfone microfiltration membrane with graphene oxide for reactive dyes removal. *Appl. Surf. Sci.* 2019. 486. P. 499–507.
 36. Mulder M. *Basic principles of membrane technology.* Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, Boston, London, 1996. 564 p.
 37. Marshall R. *Standards Methods for the examination of dairy products, 16th edition/* American Public Health Association, Washington, 1992. 546 p.
 38. Dzyazko Y.S., Ponomareva L.N., Volfkovich Y.M., Sosnenkin V.E. Effect of the porous structure of polymer on the kinetics of Ni^{2+} exchange on hybrid inorganic-organic ionites. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2012. 86(6). P. 913–919.
 39. Bellenger V., Kaltenecker-Commercon J., Verdu J. Interactions of solvents with poly(methyl methacrylate). *Polymer.* 1997. 38(16). P. 41785–4184.

REFERENCES

1. Ang MBMY, Marquez JAD, Lin C-C, Yang H-L, Wang Y.-S., Huang S.-H., Tsai H.-A., Lee K.-R. Modifying the surface of active polyamide layer in thin-film composite tubular membranes with polyethylene glycol for improved separation and antifouling. *J Taiwan Inst Chem Eng.* 2022. 131:104157.
2. Tomczak W, Gryta M. Comparison of polypropylene and ceramic microfiltration membranes applied for separation of 1,3-PD fermentation broths and *Saccharomyces cerevisiae* yeast suspensions. *Membranes* 2021. 11(1): 44.
3. Wang X, Xiao C, Liu H, Chen M, Xu H, Luo W, Zhang F. Robust functionalization of under-

- water superoleophobic PVDF-HFP tubular nanofiber membranes and applications for continuous dye degradation and oil/water separation. *J Membr Sci*. 2020. **596**: 117583.
4. Wang X, Zeng B, Chen T, Liu X, Wu T, Shen H, Luo W, Yuan C, Xu Y, Chen G, Dai L. Polyethersulfone microfiltration membrane modified by an amphiphilic dithiolane-containing copolymer for improving anti-protein-fouling performance and rejection of nanoparticles. *Polymers Adv Technol*. 2020. **31**(11): 2816–2826.
 5. Remanan S, Das NC. A unique microfiltration membrane derived from the poly(ethylene-co-methyl acrylate)/Poly(vinylidene fluoride) (EMA/PVDF) biphasic blends and surface modification for antifouling application. *Polymer Testing*. 2019. **79**: 106031.
 6. Ng KSY, Haribabu M, Dalton JEH, Dunstan DE, Martin GJO. Mechanisms of flux decline in skim milk ultrafiltration: A review. *J Membr Sci*. 2017. **523**: 144–162.
 7. Ng KSY, Dunstan DE, Martin GJO. Influence of processing temperature on flux decline during skim milk ultrafiltration. *Sep Purif Technol*. 2018. **195**: 322–331.
 8. Kudelko KO, Rozhdestvenska LM, Verbytska AA, Borysenko YV, Borsukov VZ. Microfiltration membranes modified with hydrated zirconium dioxide containing carbon nanodots. *Technologies and Engineering. Chemical and Biopharmaceutical Technologies* 2022. **5**(10): 43–55.
 9. Bazrafshan N, Firouzjaei MD, Elliott M, Moradkhani A, Rahimpour A. Preparation and modification of low-fouling ultrafiltration membranes for cheese whey treatment by membrane bioreactor. *Case Studies Chem Environ Eng*. 2021. **4**: 100137.
 10. Soltani M, Saremnezhad S, Faraji AR, Hayaloglu AA. Perspectives and recent innovations on white cheese produced by conventional methods or ultrafiltration technique. *Int Dairy J* 2022. **125**: 105232.
 11. Zmievskii Yu, Rozhdestvenska L, Dzyazko Yu, Kornienko L, Myronchuk V, Bildukevich A, Ukrainetz A. Organic-inorganic materials for baromembrane separation. *Springer Proc Phys*. 2017. **196**: 675–686.
 12. Zmievskii Yu, Dzyazko Yu, Myronchuk V, Rozhdestvenskaya L, Vilenskii A, Kornienko L. Fouling of polymer and organic-inorganic membranes during filtration of corn distillery. *Ukrainian Food J*. 2016. **5**(4): 739–747.
 13. Marson GV, Lacour S, Hubinger MD, Belleville M-P. Serial fractionation of spent brewer's yeast protein hydrolysate by ultrafiltration: A peptide-rich product with low RNA content. *J Food Eng*. 2022. **312**: 110737.
 14. Vu T, LeBlanc J, Chou CC. Clarification of sugarcane juice by ultrafiltration membrane: Toward the direct production of refined cane sugar. *J Food Eng*. 2020. **264**: 109682.
 15. Rozhdestvenska LM, V'yunov OI, Ponomarova LN, Bilduykevich AV, Plisko TV, Zmievskii YG, Ivchenko VD. Modification of ultrafiltration polymeric membranes with dispersed oxide nanoparticles. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2020. (3): 154–161.
 16. Echavarria AP, Torras C, Pagan J, Ibarz A. Fruit juice processing and membrane technology application. *Food Eng Rev*. 2011. **3**: 136–158.
 17. Severcan SS, Uzal N, Kahraman K. Clarification of apple juice using new generation nanocomposite membranes fabricated with TiO₂ and Al₂O₃ Nanoparticles. *Food Bioproc Technol*. 2020. **13**: 391–403.
 18. Le TTH, Vu LTK, Le NL. Effects of membrane pore size and transmembrane pressure on ultrafiltration of red-fleshed dragon fruit (*Hylocereuspolyrhizus*) juice. *J Chem Technol Biotechnol*. 2021. **96**(6): 1561–1572.
 19. Vijayasanthi J, Adsare SR, Lamdande AG, Naik A, Raghavarao KSMS, Prabhakar G. Recovery of proteins from coconut milk whey employing ultrafiltration and spray drying. *J Food Sci Technol*. 2020. **57**: 22–31.
 20. Knuckles BE, Fremery D, Bickoff EM, Kohler GD. Soluble protein from alfalfa juice by membrane filtration. *J Agr Food Chem*. 1975. **23**(2): 209–212.
 21. Zwijnenberg HJ, Kemperman AJB, Boerrigter MB, Lotz M, Dijksterhuis JF, Poulsen PE, Koops G-H. Native protein recovery from potato fruit juice by ultrafiltration. *Desalination*; 2002. **144**(1-3): 331–334.

22. Adeyeye EI, Asaolu SS, Aluko AO. Amino acid composition of two masticatory nuts (*Cola acuminata* and *Garcinia kola*) and a snack nut (*Anacardium occidentale*) *Int J Food Sci Nutrition*. 2007. **58**(4): 241–249.
23. Aderinola T. A., Lawal O. E., Oluwajuyitan T.D. Assessment of nutritional and microbiological properties of biscuit supplemented with *Moringa oleifera* seed protein concentrate. *J Food Eng Concentrate*. 2020. **9**(1): 22–29.
24. Li L, Liu Y, Zou X, He J, Xu X, Zhou G, Li C. In vitro protein digestibility of pork products is affected by the method of processing. *Food Research Int*. 2017. **82**: 88–94.
25. Byars JA, Singh M, Kenar JA, Felker FC, Winkler-Moser JK. Effect of particle size and processing method on starch and protein digestibility of navy bean flour. *Cereal Chem*. 2021. **98**(4): 829–839.
26. Dzyazko YS, Rozhdestvenskaya LM, Zmievskii YuG, Vilenskii AI, Myronchuk VG, Kornienko LV, Vasilyuk SL, Tsyba NN. Organic-inorganic materials containing nanoparticles of zirconium hydrophosphate for baromembrane separation. *Nanoscale Res Lett*. 2015. **10**: 64. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-0758-x>
27. Rozhdestvenska L, Kudelko K, Ogenko V, Palchik O, Plisko T, Bildyukevich A, Zakharov V, Zmievskii Yu, Vishnevskii O. Filtration membranes containing nanoparticles of hydrated zirconium oxide–graphene oxide. *Springer Proc Phys*. 2020. **246**. 757–771.
28. Dzyazko Y, Rozhdestvenska L, Kudelko K, Ogenko V, Kolomiiets Y. Membranes modified with advanced carbon nanomaterials (review). *Springer Proc Phys*. 2021. **263**. 151–174.
29. Ma J, Ping D, Dong X. Recent developments of graphene oxide-based membranes: A review. *Membranes*. 2017. **7**(3): 52. <https://doi.org/10.3390/membranes7030052>
30. Al-Hamadani YAJ, Jun B-M, Yoon M, Taheri-Qazvini N, Snyder SA, Jang M, Heo J, Yoon Y. Applications of MXene-based membranes in water purification: A review. *Chemosphere*. 2020. **254**: 126821.
31. Baptista ATA, Silva MO, Gomes RA, Bergamasco R, Vieira MF, Vieira AMS. Protein fractionation of seeds of *Moringa oleifera* Lam and its application in superficial water treatment. *Sep Purif Technol*. 2017. **180**: 114–124.
32. Reck IM., Paixão RM, Baptista ATA, Bergamasco R, Vieira MF, Vieira AMS. Application of magnetic coagulant based on fractionated protein of *Moringa oleifera* Lam. seeds for aqueous solutions treatment containing synthetic dyes. *Environ Sci Pollut Res*. 2020. **27**: 12192–12201.
33. Reck IM, Baptista ATA, Paixão RM, Bergamasco R, Vieira MF, Vieira AMS. Protein fractionation of *Moringa oleifera* Lam. seeds and functionalization with magnetic particles for the treatment of reactive black 5 solution. *Canadian J Chem Eng*. 2019. **97**(8): 2309–2317.
34. Silveira FMR, Baptista ATA, Dutra TV, Filho BA, Abreu BA, Gomes RG, Bergamasco R. Application of *Moringa oleifera* Lam. fractionated proteins for inactivation of *Escherichia coli* from water. *Water Sci Technol*. 2020. **81**(2): 265–273.
35. Homema NC, Belucia NCL, Amorim S, Reis R, Vieira AMS, Vieira MF, Bergamasco R, Amorim MTP. Surface modification of a polyethersulfone microfiltration membrane with graphene oxide for reactive dyes removal. *Appl Surf Sci*. 2019. **486**: 499–507.
36. Mulder M. *Basic principles of membrane technology*. Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, Boston, London, 1996. 564.
37. Marshall R. *Standards Methods for the examination of dairy products, 16th edition*. American Public Health Association, Washington, 1992. 546.
38. Dzyazko Y.S., Ponomareva L.N., Volkovich Y.M., Sosnenkin V.E. Effect of the porous structure of polymer on the kinetics of Ni^{2+} exchange on hybrid inorganic-organic ionites. *Russ J Phys Chem A*. 2012. **86**(6): 913–919.
39. Bellenger V, Kaltenecker-Commercon J, Verdu J. Interactions of solvents with poly(methyl methacrylate). *Polymer*. 1997. **38**(16): 4175–4184.

Стаття надійшла 19.08.2023.