



**POLİSTİREN ESASLI MEMBRANLAR KULLANILARAK OZMOTİK  
MEMBRAN DİSTİLASYON TEKNİĞİ İLE  
FRUKTOZ ÇÖZELTİLERİNİN DERİŞTİRİLMESİ**

**Didem TUNCEL**

**DOKTORA TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TEMMUZ 2014**

Didem TUNEL tarafından hazırlanan “POLİSTİREN ESASLI MEMBRANLAR KULLANILARAK OZMOTİK MEMBRAN DİSTİLASYON TEKNİĞİ İLE FRUKTOZ ÇÖZELTİLERİNİN DERİŞTİRİLMESİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Anabilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

**Danışman :** Prof. Dr. Oya ŞANLI

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

**Başkan :** Prof. Dr. Ali GÜNER

Kimya Anabilim Dalı, Hacettepe Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

**Üye :** Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

**Üye :** Doç. Dr. Gülsen ASMAN

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi Adı

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

**Üye :** Doç Dr. Hayrettin TÜMTÜRK

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Tez Savunma Tarihi: 24/07/2014

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Doktora Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Şeref SAĞIROĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

(İmza)

Didem TUNCEL

24.07.2014

POLİSTİREN ESASLI MEMBRANLAR KULLANILARAK OZMOTİK MEMBRAN  
DİSTİLASYON TEKNİĞİ İLE FRUKTOZ ÇÖZELTİLERİNİN DERİŞTİRİLMESİ

(Doktora Tezi)

Didem TUNCEL

GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Temmuz 2014

ÖZET

Bu çalışmada, fruktoz çözeltileri ozmotik membran distilasyonu tekniği ile polistiren (PS), poli(viniliden florür)/polistiren (PVDF/PS) ve polistiren/polisülfon (PS/PSf) blend membranlar kullanılarak deriştirildi. PS ve PS/PSf blend membranlar Buhar Etkili Faz Ayrımı (VIPS), PVDF/PS blend membranlar Faz Dönüşümü (PI) yöntemleri kullanılarak hazırlandı. Hazırlanan membranlar Fourier Transform Infrared (FTIR) spektroskopisi, Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC), Termal Gravimetrik Analiz (TGA), Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM), Temas Açısı Ölçümleri (CAM), viskozite ölçümleri, Denge Su İçeriği (DSİ) değerleri ve gözenek büyüklüğü ölçümleri ile karakterize edildi. Membran kalınlığı, besleme ve hipertonic tuz çözeltileri sirkülasyon hızları ve derişimleri, hipertonic tuz çözeltisi çeşidi ve sıcaklık gibi çeşitli proses parametrelerin membrandan aktarım akıları üzerine etkileri çalışıldı. Besleme ve hipertonic tuz çözeltisi sirkülasyon hızlarındaki artış, akıyı önce belirli bir sirkülasyon hızına kadar artırdı, daha sonra azalttı. Besleme çözeltisi derişiminin artmasıyla akı değeri azaldı. Hipertonic tuz çözeltisi olarak değişik derişimlerde sodyum klorür, kalsiyum klorür dihidrat ve dipotasyum hidrojen fosfat çözeltileri uygulandı. En yüksek aktarım akısına doygunluk derişimine yakın kalsiyum klorür dihidrat çözeltilerinde ulaşıldı. PS, PVDF/PS ve PS/PSf membranların karşılaştırılmasından, PVDF/PS membranların fruktoz çözeltilerinin ozmotik membran distilasyonu ile deriştirilmesinde en uygun membranlar olduğu bulundu.

Bilim Kodu : 201-1.041

Anahtar Kelimeler : Ozmotik membran distilasyonu, polistiren, poliviniliden florür/polistiren, polistiren/polisülfon, fruktoz

Sayfa Adedi : 135

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Oya ŞANLI

CONCENTRATION OF FRUCTOSE SOLUTIONS BY OSMOTIC MEMBRANE  
DISTILLATION TECHNIQUE USING POLYSTYRENE BASED MEMBRANES

(Ph. D. Thesis)

Didem TUNCEL

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

July 2014

ABSTRACT

In this study, fructose solutions were concentrated by osmotic membrane distillation technique using polystyrene (PS), polyvinylidene fluoride/polystyrene (PVDF/PS) and polystyrene/polysulfone (PS/PSf) blend membranes. PS and PS/PSf blend membranes were prepared by using the Vapor Induced Phase Separation Technique (VIPS) and PVDF/PS blend membranes were prepared by the Phase Inversion (PI) method. Prepared membranes were characterized by using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermal Gravimetric Analysis (TGA), Scanning Electron Microscopy (SEM), Contact Angle Measurements (CAM), viscosity measurements, Equilibrium Water Content (EWC) and pore size measurements. Effects of various process parameters such as membrane thickness, feed and hypertonic salt solutions circulation rates and concentrations, type of hypertonic salt solution and temperature on transmembrane fluxes were investigated. The increase in feed and hypertonic salt solutions flow rates first increased the flux up to a certain circulation rate then decreased. As the feed solution concentration increased the flux was decreased. Sodium chloride, calcium chloride dihydrate and dipotassium hydrogen phosphate solutions at varying concentrations were employed as the hypertonic salt solutions. Highest transmembrane flux was achieved near the saturation concentration of calcium chloride dihydrate solutions. From the comparison of the performances of PS, PVDF/PS and PS/PSf membranes, PVDF/PS membranes were found to be the most suitable membranes for the concentration of fructose solutions by the osmotic membrane distillation.

Science Code : 201-1.041

Key Words : Osmotic membrane distillation, polystyrene, polyvinylidene fluoride/polystyrene, polystyrene/polysulfone, fructose

Page Number : 135

Supervisor : Prof. Dr. Oya ŞANLI

## TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans ve Doktora eğitimim boyunca engin bilgi ve tecrübesiyle beni yönlendiren, desteğini hep hissettiğim, çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Oya ŞANLI'ya sonsuz teşekkür ediyorum ve kendisinin elinde yetişmenin gururunu yaşıyorum. Laboratuvar çalışmalarım boyunca tüm sıkıntılara ortak olan benden yardım ve desteklerini esirgemeyen ayrıca dostluklarıyla da hayatıma renk katan çok değerli arkadaşlarım Merve OLUKMAN ve Gülşen TAŞKIN'a çok teşekkür ederim. Hayatımın her aşamasında olduğu gibi Doktora çalışmam boyunca da benden maddi manevi desteklerini esirgemeyen, haklarını hiçbir zaman ödeyemeyeceğim değerli eşim Barış ZORLU, babam Tunçel TUNCEL, annem Sevim TUNCEL ve bir tanecik yavrum Mert ZORLU'ya sonsuz sevgi ve şükranlarımı sunuyorum.

## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
ÖZET .....	iv
ABSTRACT .....	v
TEŞEKKÜR .....	vi
İÇİNDEKİLER .....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ .....	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ .....	xiii
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xx
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xxi
1. GİRİŞ .....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	5
2.1. Membranların Tanımlanması.....	5
2.2. Membranların Sınıflandırılması.....	7
2.2.1. İzotropik membranlar .....	9
2.2.2. Anizotropik membranlar .....	10
2.3. Membran Hazırlama Teknikleri .....	10
2.3.1. Sinterleme .....	11
2.3.2. Germe .....	12
2.3.3. Işınla aşındırma .....	12
2.3.4. Kalıp özütleme.....	12
2.3.4. Faz dönüşüm tekniği .....	13
2.4. Membran Modifikasyonu.....	15
2.4.1. Döküm çözeltisi içindeki katkı maddeleri.....	16
2.4.2. Kopolimerlerin kullanımı .....	16

	<b>Sayfa</b>
2.4.3. Kompozit membranlar.....	16
2.5. Membran Karakterizasyonu.....	18
2.5.1. Temas açısı ölçümleri.....	18
2.5.2. Mikroskopik teknikler .....	19
2.5.3. Mikrogözenekli membranların gözenek boyutunun ölçülmesi .....	20
2.6. Membran Prosesleri .....	22
2.6.1. Ters ozmoz .....	24
2.6.2. Ultrafiltrasyon.....	26
2.6.3. Nanofiltrasyon .....	28
2.6.4. Mikrofiltrasyon .....	28
2.6.5. Gaz ayrımı .....	29
2.6.6. Diyaliz .....	30
2.6.7. Elektrodializ.....	30
2.6.8. Pervaporasyon.....	31
2.6.9. Membran distilasyonu .....	32
2.6.10. Ozmotik membran distilasyonu .....	32
2.7. Ozmotik Membran Distilasyonu Prosesinin Uygulamaları ile İlgili Literatür Araştırması.....	38
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>43</b>
3.1. Materyal .....	43
3.1.1. Deneyleerde kullanılan cihaz ve düzenekler .....	43
3.1.2. Deneyleerde kullanılan kimyasal maddeler.....	46
3.2. Yöntem.....	49
3.2.1. Membranların hazırlanması.....	49

	<b>Sayfa</b>
3.2.2. Ozmotik membran distilasyon (OMD) çalışması .....	50
<b>4. SONUÇ VE TARTIŞMA .....</b>	<b>55</b>
4.1. PS Membranların OMD Prosesinde Kullanılması .....	55
4.1.1. Membran kalınlığının aktarıma etkisi.....	55
4.1.2. Farklı bağıl nem ortamlarında hazırlanan membranların aktarıma etkisi.....	57
4.1.3. Farklı besleme çözeltilerinin aktarıma etkisi .....	61
4.1.4. Sirkülasyon hızının aktarıma etkisi.....	62
4.1.5. Hipertonik tuz çözeltisi sirkülasyon hızının aktarıma etkisi .....	63
4.1.6. Besleme çözeltisi sirkülasyon hızının aktarıma etkisi .....	65
4.1.7. Besleme çözeltisi derişiminin aktarıma etkisi .....	67
4.1.8. HTÇ derişiminin aktarıma etkisi.....	70
4.1.9. Sıcaklığın aktarım üzerine etkisi.....	71
4.1.10. Hipertonik tuz çözeltisi çeşidinin aktarıma etkisi .....	74
4.1.11. Sıcaklık farkının aktarıma etkisi .....	77
4.2. Poliviniliden Florür /Polistiren Blend (PVDF/PS) Membranların Hazırlanması ve OMD İşleminde Kullanılması .....	78
4.2.1. PVDF/PS blend oranlarının viskozite ölçümleri.....	79
4.2.2. PVDF/PS blend'nin FTIR spektrumu.....	79
4.2.3. DSC sonuçları .....	80
4.2.4. TGA sonuçları.....	81
4.2.5. XRD sonuçları.....	82
4.2.6. Farklı blend oranındaki PVDF/PS membranların SEM mikrografları.....	83
4.2.7. Farklı blend oranlarında çözücü/çöktürücü banyosuna daldırılarak oluşturulan PVDF/PS ve % 75 RH'da oluşturulan PS membranların temas açıları.....	85

**Sayfa**

4.2.8. PVDF/PS oranının aktarıma etkisi.....	85
4.2.9. PVDF/PS (85/15) membranlarda sirkülasyon hızının aktarıma etkisi .....	87
4.2.10. PVDF/PS (85/15) membranlarda hipertonic tuz çözeltisi sirkülasyon hızının aktarıma etkisi .....	88
4.2.11. PVDF/PS (85/15) membranlarda besleme çözeltisi sirkülasyon hızının aktarıma etkisi .....	90
4.2.12. PVDF/PS (85/15) membranlarda besleme çözeltisi derişiminin aktarıma etkisi.....	92
4.2.13. PVDF/PS (85/15) membranlarda hipertonic tuz çözeltisi derişiminin aktarıma etkisi .....	94
4.2.14. PVDF/PS (85/15) membranlarda HTC çeşidinin aktarıma etkisi.....	95
4.2.15. PVDF/PS (85/15) membranlarda sıcaklığın aktarıma etkisi.....	98
4.3. Polistiren/Polisülfon Blend (PS/PSf) Membranlar ve OMD İşleminde Kullanılması.....	100
4.3.1. PS/PSf blend oranlarının viskozite ölçümleri .....	100
4.3.2. PS/PSf blendi'nin FTIR spektrumu .....	101
4.3.3. DSC sonuçları .....	102
4.3.4. TGA sonuçları.....	102
4.3.5. XRD sonuçları.....	104
4.3.6. Farklı blend oranındaki PS/PSf membranların SEM mikrografları.....	104
4.3.7. PS/PSf oranının aktarıma etkisi .....	106
4.3.8. PS/PSf (85/15) membranlarda HTC derişiminin aktarıma etkisi .....	108
4.3.9. PS/PSf (85/15) membranlarda besleme çözeltisi derişiminin aktarıma etkisi.....	110
4.3.10. PS/PSf (85/15) membranlarda HTC çeşidinin aktarıma etkisi.....	111
4.3.11. PS/PSf (85/15) membranlarda sıcaklığın aktarıma etkisi.....	114

**Sayfa**

4.4. Fruktozun OMD İle Deriştirilmesinde PS, PVDF/PS (85/15) ve PS/PSf (85/15) Membranlarının Karşılaştırılması .....	116
5. SONUÇLAR .....	119
KAYNAKLAR .....	123
ÖZGEÇMİŞ .....	133

## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

<b>Çizelge</b>	<b>Sayfa</b>
Çizelge 2.1. Sinterleme yöntemine uygun membran malzemeleri .....	11
Çizelge 2.2. RO market uygulamaları .....	26
Çizelge 2.3. UF membranların endüstriyel uygulamaları.....	27
Çizelge 3.1. Besinlerin 100 gramında yer alan fruktoz oranı .....	49
Çizelge 4.1. Farklı bağıl nem ortamlarında hazırlanan PS membranların denge su içeriği ve gözenek boyutu değerleri.....	57
Çizelge 4.2. Farklı sirkülasyon hızları için Re değerleri .....	67
Çizelge 4.3. Farklı besleme çözeltisi derişimleri için hesaplanan toplam kütle transfer katsayıları.....	69
Çizelge 4.4. PS membranlarda suyun difüzyon katsayısının sıcaklıkla değişimi.....	74
Çizelge 4.5. Homopolimerler ile blend polimerlerinin intrinsik viskozite değerleri .....	79
Çizelge 4.6. PVDF, PS ve PVDF/PS (85/15) membranların bozunma başlangıç ve son sıcaklığı, bozunma sıcaklığı ve yüzde kayıp değerleri .....	82
Çizelge 4.7. Farklı blend oranındaki membranların gözenek boyutu, gözenek boyut aralığı ve denge su içeriği değerleri .....	84
Çizelge 4.8. PS ve PVDF/PS membranların temas aç değerleri.....	85
Çizelge 4.9. Farklı besleme derişimleri için hesaplanan toplam kütle transfer katsayıları .....	93
Çizelge 4.10. Homopolimerler ile blend polimerlerinin intrinsik viskozite değerleri ...	100
Çizelge 4.11. PS, PSf ve PS/PSf (85/15) membranların bozunma başlangıç ve son sıcaklığı, bozunma sıcaklığı ve yüzde kayıp değerleri .....	103
Çizelge 4.12. PS/PSf farklı blend oranındaki membranların gözenek boyutu ve denge su içeriği ve temas açısı değerleri.....	106
Çizelge 4.13. Farklı besleme derişimleri için hesaplanan toplam kütle transfer katsayıları .....	111
Çizelge 4.14. Farklı membranların, membran kütle transfer katsayısı, toplam kütle transfer katsayısı ve aktarım aktivasyon enerjisi değerleri.....	117

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Membran ve membran proseslerinin temelleri .....	7
Şekil 2.2. Membranların şematik olarak sınıflandırılması .....	8
Şekil 2.3. Farklı membran morfolojilerin şematik gösterimi .....	9
Şekil 2.4. Sinterleme işleminin şematik diyagramı.....	11
Şekil 2.5. Işınla aşındırma yöntemiyle gözenekli membranların hazırlanması.....	12
Şekil 2.6. DIPS işleminin şematik gösterimi (S: çözücü, NS: çöktürücü).....	14
Şekil 2.7. Radyasyonla aşılama işleminin şematik gösterimi.....	17
Şekil 2.8. Plazma polimerizasyonu reaktörünün şematik gösterimi .....	17
Şekil 2.9. Arayüzey polimerizasyonun şematik gösterimi .....	17
Şekil 2.10. Temas açısı ölçümlerinin şematik gösterimi.....	18
Şekil 2.11. Kabarcıklenme tayini yönteminin prensibi.....	21
Şekil 2.12. Basıncın sürücü kuvvet olduğu su ve atık su arıtmada kullanılan proseslerin kıyaslaması .....	23
Şekil 2.13. Çapraz akış ve dik akış membran filtrasyonunun şematik gösterimi .....	24
Şekil 2.14. Ozmoz ve ters ozmoz.....	25
Şekil 2.15. Elektrodializ yönteminin şematik olarak gösterilmesi.....	31
Şekil 2.16. OMD yönteminin prensibi .....	34
Şekil 2.17. OMD prosesinde ortaya çıkan derişim profilleri.....	37
Şekil 3.1. Deneylerde kullanılan OMD düzeneğinin şematik gösterimi.....	44
Şekil 3.2. Polistirenin kimyasal yapısı .....	46
Şekil 3.3. Ataktik ve sindiyotaktik polistiren .....	47
Şekil 3.4. Poliviniliden florürün kimyasal yapısı.....	47
Şekil 3.5. Polisülfonun kimyasal yapısı .....	48

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 3.6. Fruktozun kimyasal yapısı .....	48
Şekil 4.1. PS membran kalınlığının, aktarılan su miktarına etkisi (HTÇ: % 20 (m/m) NaCl, Besleme: Su, T=30±1°C, Besleme ve HTÇ sirkülasyon hızları: 50 rpm) .....	56
Şekil 4.2. PS membran kalınlığının, akı üzerine etkisi (HTÇ: % 20 (m/m) NaCl, Besleme: Su, T=30±1°C, Besleme ve HTÇ sirkülasyon hızları= 50 rpm) ....	56
Şekil 4.3. Farklı RH'da hazırlanan PS membranlardan aktarılan su miktarı (HTÇ: % 20 (m/m) NaCl, Besleme: Su, T=30±1°C, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 50 rpm, $\delta$ :60±5 $\mu$ m).....	58
Şekil 4.4. Farklı RH'da hazırlanan PS membranlarda akı (HTÇ: % 20 (m/m) NaCl, Besleme: Su, T=30±1°C, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 50 rpm, $\delta$ :60±5 $\mu$ m) .....	58
Şekil 4.5. Farklı besleme çözeltilerinin, aktarılan su miktarına etkisi (HTÇ: % 20 (m/m) NaCl, T=30±1°C, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 50 rpm, $\delta$ :60±5 $\mu$ m). .....	61
Şekil 4.6. Farklı besleme çözeltilerinin, akı üzerine etkisi (HTÇ: % 20 (m/m) NaCl, T=30 ±1°C, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 50 rpm, $\delta$ :60±5 $\mu$ m) .....	61
Şekil 4.7. PS membranlarda HTÇ ve besleme çözeltilerinin sirkülasyon hızlarının, aktarılan su miktarına etkisi (HTÇ: % 20 (m/m) NaCl, Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz, T=30 ±1°C, $\delta$ :60±5 $\mu$ m ).....	62
Şekil 4.8. PS membranlarda HTÇ ve besleme çözeltilerinin sirkülasyon hızlarının, akı üzerine etkisi (HTÇ: % 20 (m/m) NaCl, Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz, T=30 ±1°C, $\delta$ :60±5 $\mu$ m ) .....	63
Şekil 4.9. PS membranlarda HTÇ sirkülasyon hızının, aktarılan su miktarına etkisi (HTÇ: % 20 (m/m) NaCl, Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz, T=30 ±1°C, Besleme sirkülasyon hızı: 200 rpm, $\delta$ :60±5 $\mu$ m ).....	64
Şekil 4.10. PS membranlarda HTÇ sirkülasyon hızının, akı üzerine etkisi (HTÇ: % 20 (m/m) NaCl, Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz, T=30 ±1°C, Besleme sirkülasyon hızı: 200 rpm, $\delta$ :60±5 $\mu$ m) .....	64
Şekil 4.11. PS membranlarda besleme çözeltisi sirkülasyon hızının, aktarılan su miktarına etkisi (HTÇ: % 20 (m/m) NaCl, Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz, T=30 ±1°C, HTÇ sirkülasyon hızı: 200 rpm, $\delta$ :60±5 $\mu$ m ) .....	66
Şekil 4.12. PS membranlarda besleme çözeltisi sirkülasyon hızının, akı üzerine etkisi (HTÇ: % 20 (m/m) NaCl, Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz, T=30 ±1°C, HTÇ sirkülasyon hızı: 200 rpm, $\delta$ :60±5 $\mu$ m) .....	66

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 4.13. PS membranlarda besleme çözeltisi derişiminin, aktarılan su miktarına etkisi (HTÇ: % 20 (m/m) NaCl, T=30 ±1°C, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 200 rpm, δ:60±5 µm ).....	68
Şekil 4.14. PS membranlarda besleme çözeltisi derişiminin, akı üzerine etkisi (HTÇ: % 20 (m/m) NaCl, T=30 ±1°C, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 200 rpm, δ:60±5 µm ).....	69
Şekil 4.15. PS membranlarda, HTÇ derişiminin, aktarılan su miktarına etkisi (Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz, T=30 ±1°C, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 200 rpm, δ:60±5 µm ).....	70
Şekil 4.16. PS membranlarda, HTÇ derişiminin, akı üzerine etkisi Besleme: % 10 Fruktoz, T=30 ±1°C, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 200 rpm, δ:60±5 µm) .....	71
Şekil 4.17. PS membranlarda sıcaklığın, aktarılan su miktarına etkisi (HTÇ: % 20 NaCl, Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz, T=30 ±1°C, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 200 rpm, δ:60±5 µm ).....	72
Şekil 4.18. PS membranlarda sıcaklığın, akı üzerine etkisi (HTÇ: % 20 NaCl, Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz, T=30 ±1°C, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 200 rpm, δ:60±5 µm ).....	72
Şekil 4.19. Farklı sıcaklıklara ait lnJ-1/T grafiği .....	73
Şekil 4.20. PS membranlarda tuz çeşidinin, aktarılan su miktarına etkisi (Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 200 rpm ve Sıcaklık: 30±1°C, δ:60±5 µm) .....	74
Şekil 4.21. PS membranlarda tuz çeşidinin, akıya etkisi (Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 200 rpm ve Sıcaklık: 30±1°C, δ:60±5 µm).....	75
Şekil 4.22. PS membranlarda doyunluk derişimine yakın tuz çeşidinin, aktarılan su miktarına etkisi (Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 200 rpm ve Sıcaklık: 30±1°C, δ:60±5 µm).....	75
Şekil 4.23. PS membranlarda doyunluk derişimine yakın tuz çeşidinin, akıya etkisi (Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 200 rpm ve Sıcaklık: 30±1°C, δ:60±5 µm) .....	76
Şekil 4.24. PS membranlarda sıcaklık farkının, aktarılan su miktarına etkisi (HTÇ: % 20 (m/m), Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 200 rpm, δ:60±5 µm).....	77

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 4.25. PS membranlarda sıcaklık farkının, akıya etkisi (HTÇ: % 20 (m/m), Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 200 rpm, $\delta$ :60±5 µm) .....	78
Şekil 4.26. (a) PS, (b) PVDF/PS (85/15) ve (c) PVDF polimerlerinin FTIR spektrumları.....	80
Şekil 4.27. (a) PVDF ve (b) PVDF/PS (85/15)'in DSC termogramları .....	81
Şekil 4.28. % 100 PVDF, % 100 PS ve PVDF/PS (85/15) membranların TGA termogramları .....	82
Şekil 4.29. PS (a), PVDF/PS (b) ve PVDF (c) membranlara ait XRD spektrumları.....	83
Şekil 4.30. PVDF/PS oranının, aktarılan su miktarına etkisi (HTÇ: % 40 (m/m) CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O, Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 200 rpm ve T: 30±1°C, $\delta$ :60±5µm ).....	86
Şekil 4.31. PVDF/PS oranının, akıya etkisi (HTÇ: % 40 (m/m) CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O , Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 200 rpm ve T: 30±1°C, $\delta$ :60±5µm ) .....	86
Şekil 4.32. PVDF/PS (85/15) membranlarda sirkülasyon hızının, aktarılan su miktarına etkisi (HTÇ: % 20 (m/m) NaCl, Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz, T=30 ±1°C, $\delta$ :60±5µm) .....	87
Şekil 4.33. PVDF/PS (85/15) membranlarda sirkülasyon hızının, akıya etkisi (HTÇ: % 20 (m/m) NaCl, Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz, T=30 ±1°C, $\delta$ :60±5µm) .....	88
Şekil 4.34. PVDF/PS (85/15) membranlarda HTÇ sirkülasyon hızının, aktarılan su miktarına etkisi (HTÇ: % 20 (m/m) NaCl, Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz, Besleme sirkülasyon hızı:200 rpm, T=30 ±1°C, $\delta$ :60±5µm).....	89
Şekil 4.35. PVDF/PS (85/15) blend membranlarda sirkülasyon hızının, akıya etkisi (HTÇ: 20 (m/m) NaCl, Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz, Besleme sirkülasyon hızı:200 rpm, T=30 ±1°C, $\delta$ :60±5µm).....	89
Şekil 4.36. PVDF/PS (85/15) membranlarda besleme sirkülasyon hızının, aktarılan su miktarına etkisi (HTÇ: % 20 (m/m) NaCl, Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz, HTÇ sirkülasyon hızı:200 rpm, T=30 ±1°C, $\delta$ :60±5µm) .....	91
Şekil 4.37. PVDF/PS (85/15) blend membranlarda besleme sirkülasyon hızının, akıya etkisi (HTÇ: % 20 (m/m) NaCl, Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz, HTÇ sirkülasyon hızı:200 rpm, T=30 ±1°C, $\delta$ :60±5µm) .....	91

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 4.38. PVDF/PS (85/15) membranlarda besleme çözeltisi derişiminin, aktarılan su miktarına etkisi (HTÇ: % 20 (m/m) NaCl, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları:200 rpm, T=30 ±1°C, δ:60±5µm).....	92
Şekil 4.39. PVDF/PS (85/15) blend membranlarda besleme çözeltisi derişiminin, akıya etkisi (HTÇ: % 20 (m/m) NaCl, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları:200 rpm, T=30 ±1°C, δ:60±5µm) .....	93
Şekil 4.40. PVDF/PS (85/15) membranlarda HTÇ derişiminin, aktarılan su miktarına etkisi (Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları:200 rpm, T=30 ±1°C, δ:60±5µm) .....	94
Şekil 4.41. PVDF/PS (85/15) membranlarda HTÇ derişiminin, akıya etkisi (Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları:200 rpm T=30 ±1°C, δ:60±5µm) .....	95
Şekil 4.42. PVDF/PS (85/15) membranlarda HTÇ çeşidinin, aktarılan su miktarına etkisi (Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 200 rpm ve T=30 ±1°C, δ:60±5µm).....	96
Şekil 4.43. PVDF/PS (85/15) membranlarda HTÇ çeşidinin, akıya etkisi (Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 200 rpm ve T=30 ±1°C, δ:60±5µm).....	96
Şekil 4.44. PVDF/PS (85/15) membranlarda doyunluk derişimine yakın HTÇ çeşidinin, aktarılan su miktarına etkisi (Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 200 rpm ve T=30 ±1°C, δ:60±5µm ) .....	97
Şekil 4.45. PVDF/PS (85/15) membranlarda doyunluk derişimine yakın HTÇ çeşidinin, akıya etkisi (Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 200 rpm ve T=30 ±1°C, δ:60±5µm ).....	97
Şekil 4.46. PVDF/PS (85/15) membranlarda sıcaklığın, aktarılan su miktarına etkisi (HTÇ: % 40 (m/m) CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O , Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 200 rpm, δ:60±5µm ).....	98
Şekil 4.47. PVDF/PS (85/15) membranlarda sıcaklığın, akıya etkisi (HTÇ: % 40 (m/m) CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O , Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 200 rpm, δ:60±5µm).....	99
Şekil 4.48. PVDF/PS (85/15) membranlarla fruktoz deriştirilmesine ait ln J-1/T grafiği. ....	100
Şekil 4.49. (a) PSf, PS (b) (c) PS/PSf (85/15) blendinin FTIR spektrumları.....	101
Şekil 4.50. PS/PSf (85/15) (a) ve PS 'in (b) DSC termogramı.....	102

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 4.51. % 100 PS, %100 PSf vr PS/PSf (85/15) membranların TGA termogramları .....	103
Şekil 4.52. PS (a), PS/PSf (b) ve PSf (c) membranlara ait XRD spektrumları .....	104
Şekil 4.53. PS/PSf oranının, aktarılan su miktarına etkisi (HTÇ: % 40 (m/m) CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O , Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 200 rpm ve T: 30±1°C, δ:60±5µm ).....	107
Şekil 4.54. PS/PSf oranının, akıya etkisi (HTÇ: % 40 (m/m) CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O, Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 200 rpm ve T: 30±1°C, δ:60±5µm ) .....	107
Şekil 4.55. PS/PSf (85/15) membranlarda HTÇ derişiminin, aktarılan su miktarına etkisi (Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları:200 rpm, T=30 ±1°C, δ:60±5µm) .....	108
Şekil 4.56. PS/PSf (85/15) membranlarda HTÇ derişiminin, akıya etkisi (Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 200 rpm, T=30 ±1°C, δ:60±5µm) .....	109
Şekil 4.57. PS/PSf (85/15) membranlarda besleme derişiminin, aktarılan su miktarına etkisi (Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları:200 rpm, T=30 ±1°C, δ:60±5µm).....	110
Şekil 4.58. PS/PSf (85/15) membranlarda besleme derişiminin, akıya etkisi (Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 200 rpm, T=30 ±1°C, δ:60±5µm) .....	110
Şekil 4.59. PS/PSf (85/15) membranlarda HTÇ çeşidinin, aktarılan su miktarına etkisi (Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 200 rpm ve T=30 ±1°C, δ:60±5µm).....	112
Şekil 4.60. PS/PSf (85/15) membranlarda HTÇ çeşidinin, akıya etkisi (Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 200 rpm ve T=30 ±1°C, δ:60±5µm).....	112
Şekil 4.61. PS/PSf (85/15) membranlarda doygunluk derişimine yakın HTÇ çeşidinin, aktarılan su miktarına etkisi (Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 200 rpm ve T=30 ±1°C, δ:60±5µm ) .....	113
Şekil 4.62. PS/PSf (85/15) membranlarda doygunluk derişimine yakın HTÇ çeşidinin, akıya etkisi (Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 200 rpm ve T=30 ±1°C, δ:60±5µm ) .....	113

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 4.63. PS/PSf (85/15) membranlarda sıcaklığın, aktarılan su miktarına etkisi (HTÇ: % 40 (m/m) CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O , Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 200 rpm, $\delta$ :60±5µm ).....	114
Şekil 4.64. PS/PSf (85/15) membranlarda sıcaklığın, akıya etkisi (HTÇ: % 40 (m/m) CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O , Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 200 rpm, $\delta$ :60±5µm ) .....	114
Şekil 4.65. PS/PSf (85/15) membranlarla ln J-1/T grafiği .....	115
Şekil 4.66. Membran cinsinin aktarıma etkisi (HTÇ: % 40 (m/m) CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O, Besleme: % 10 (m/m) fruktoz, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 200 rpm, T: 30±1°C ve $\delta$ :60±5µm) .....	116

**RESİMLERİN LİSTESİ**

<b>Resim</b>	<b>Sayfa</b>
Resim 3.1. OMD düzeneğinin fotoğrafı.....	44
Resim 3.2. HTÇ tankı fotoğrafı .....	45
Resim 4.1. % 93 bağıl nem ortamında hazırlanan PS membranın 400 büyütmedeki SEM mikrografı.....	59
Resim 4.2. % 75 bağıl nem ortamında hazırlanan PS membranın (a) yüzeye ait 400 büyütmedeki, (b) kesite ait 1000 büyütmedeki SEM mikrografları .....	59
Resim 4.3. % 32 bağıl nem ortamında hazırlanan PS membranın 400 büyütmedeki SEM mikrografları.....	60
Resim 4.4. PVDF/PS (95/5) membranın (a) yüzey (200 büyütmeli), (b) kesit (6000 büyütmeli) SEM mikrografı HTÇ tankı fotoğrafı.....	83
Resim 4.5. PVDF/PS (85/15) membranın (a) yüzey (200 büyütmeli), (b) kesit (6000 büyütmeli) SEM mikrografı .....	84
Resim 4.6. PS/PSf (95/5) blend membranın (a) yüzey (100 büyütmeli), (b) kesit (400 büyütmeli) SEM mikrografı .....	105
Resim 4.7. PS/PSf (85/15) blend membranın (a) yüzey (100 büyütmeli), (b) kesit (400 büyütmeli) SEM mikrografı. ....	105

## SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklamalar</b>
<b>A</b>	Membran yüzey alanı
<b><math>a_{BÇ}</math></b>	Besleme çözeltisi su aktivitesi
<b><math>a_{HTÇ}</math></b>	Hipertonik tuz çözeltisi su aktivitesi
<b><math>a_{su}</math></b>	Su aktivitesi
<b>J</b>	Ak1
<b>K</b>	Toplam kütle transfer katsayısı
<b><math>k_m</math></b>	Membran kütle transfer katsayısı
<b><math>m_i</math></b>	Islak membran kütlesi
<b><math>m_k</math></b>	Kuru membran kütlesi
<b><math>m_{su}</math></b>	Membrandan geçen su kütlesi
<b><math>P^0</math></b>	Saf suyun buhar basıncı
<b><math>P_{BÇ}</math></b>	Besleme çözeltisi buhar basıncı
<b><math>P_{HTÇ}</math></b>	Hipertonik tuz çözeltisi buhar basıncı
<b>t</b>	Süre
<b>T</b>	Sıcaklık
<b><math>\pi_{BÇ}</math></b>	Besleme çözeltisi ozmotik basıncı
<b><math>\pi_{HTÇ}</math></b>	hipertonik tuz çözeltisi ozmotik basıncı
<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklamalar</b>
<b>DMAc</b>	N,N-dimetilasetamid
<b>DSC</b>	Diferansiyel taramalı kalorimetre
<b>DSİ</b>	Denge su içeriği
<b>FTIR</b>	Fourier transform infrared spektrometresi
<b>HTÇ</b>	Hipertonik tuz çözeltisi
<b>OMD</b>	Ozmotik membran distilasyonu

**Kısaltmalar****Açıklamalar****PS**

Polistiren

**PSf**

Polisülfon

**PVDF**

Poliviniliden florür

**RH**

Bağıl nem

**SEM**

Taramalı elektron mikroskobu

**TGA**

Termal gravimetrik analiz

**XRD**

X-ışını kırınımı

## 1. GİRİŞ

Günümüzde distilasyon, ekstraksiyon, absorpsiyon ve adsorpsiyon vb. gibi geleneksel ayırma yöntemlerine alternatif olarak, membranlı ayırma yöntemleri kullanılmaktadır. Membranlı ayırma yöntemleri geleneksel yöntemlere göre yüksek seçicilik, enerji tasarrufu, düşük maliyet ve modülerlik gibi birçok avantaj sağlamaktadır. Ayrıca, membran proseslerinin geleneksel yöntemler ile birlikte kullanıma uygun olması ve kullanılan membranın özelliklerinin değiştirilerek ayırma işinin geliştirilmesi de mümkündür.

Bütün membran proseslerinde en önemli bileşen; ayırmanın ve taşımanın gerçekleştiği membrandır. Membranlar polimerik, cam, metal ve sıvı materyallerden hazırlanabilirler ve gözenekli, gözeneksiz, simetrik, asimetrik veya kompozit olabilirler.

Ayırma işlemi; membranın hem kimyasal hem de fiziksel yapısıyla belirlenmekle beraber; basınç farkı, derişim (kimyasal potansiyel) farkı, elektiriksel potansiyel farkı, buhar basıncı farkı ve sıcaklık farkı veya bunların kombinasyonu ile oluşan sürücü kuvvetler ile gerçekleşmektedir. Ayırma işlemi gözenekli membranlarda boyut, şekil ve yük ayırımına göre, gözeneksiz membranlarda ise sorpsiyon ve difüzyon modeline göre gerçekleşir. Membran performansı seçicilik ve akı parametreleriyle belirlenir [1].

Membran proseslerinin, sanayinin birçok alanında saflaştırma, deriştirme ve fraksiyonlara ayırma gibi farklı amaçlarda kullanım alanları vardır. Ters ozmoz, nanofiltrasyon, ultrafiltrasyon, mikrofiltrasyon, diyaliz, elektrodializ, pervaporasyon, membran distilasyon ve ozmotik membran distilasyon prosesleri sanayinin çeşitli alanlarında kullanılmaktadır.

Gıda endüstrisinde, depolama, paketleme, taşıma maliyetlerini aza indirmek için sıvı gıdaların deriştirilmesi gerekmektedir. Bu amaçla buharlaştırarak veya dondurarak deriştirme gibi geleneksel yöntemlerin yanı sıra, yeni teknikler olan; ultrafiltrasyon (UF) [2-7], mikrofiltrasyon (MF) [8,9,12], ters ozmoz (RO) [10-11], pervaporasyon (PV) [12,13], membran distilasyonu (MD) [14-16] ve ozmotik membran distilasyonu (OMD) [6,7,9-15 ] gibi prosesler de uygulanmaktadır.

Meyve suları gibi sıvı gıdalar; mineraller, vitaminler ve insan sağlığı için gerekli olan diğer yararlı doğal bileşenlerce zengindirler. Bu besinlerden suyun uzaklaştırılması, su aktivitesini azaltmada yardımcı olur ve sıvı besinlerin raf ömrü uzar. Bu nedenle, raf ömrünü uzatmak, kararlılığı artırmak ve depolama / taşıma maliyetlerini azaltmak için sıvı gıdaların deriştirilmesi arzu edilir [17-18].

Sıvı gıdaların, geleneksel yöntemlerden biri olan buharlaştırma yöntemi ile deriştirilmesi, uçucu aroma maddelerin, vitaminlerin, diğer besin öğelerinin kaybına, pişmiş tat oluşumuna, renk bozulmasına ve insan sağlığı üzerinde olumsuz etkilere neden olur. Ayrıca, bu yöntem fazla enerji gerektirir [19].

Dondurarak deriştirme, meyve sularının deriştirilmesinde kullanılan bir diğer tekniktir. Ancak dondurarak deriştirmenin en büyük sakıncası ulaşılabilen maksimum derişimin 40-45 ° Briks ve maliyetin yüksek olmasıdır. Bundan dolayı, son yıllarda mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve ters ozmoz meyve sularının berraklaştırılmasında ve deriştirilmesinde uygulanmaktadır [20,21]. Bu proseslerde ulaşılabilen maksimum derişim 25-30 ° Briks olup, derişim polarizasyonu ve membran kirlenmesi olmaktadır. Son yıllarda termal olmayan yeni membran proseslerine ilgi önemli ölçüde artmıştır, ozmotik membran prosesi (OMD) bunlardan biridir. OMD uygulamaları meyve sularının oda sıcaklıklarında veya buna yakın sıcaklıklarda ve atmosfer basıncı altında 60-65 ° Briks ve hatta daha yüksek seviyelere deriştirilmesine olanak sağlaması bakımından ön plana çıkmıştır [22].

OMD prosesi ile süt, meyve ve sebze suları, hazır çay ve kahve gibi ürünlerin oda sıcaklığında ve atmosfer basıncı altında, gıdaların besleyici özelliklerinin korunarak deriştirilmesi mümkündür [18,23].

OMD aynı zamanda ozmotik evaporasyon, membran ile ozmotik deriştirme, membran evaporasyonu, izotermal membran distilasyonu veya gaz membran ekstraksiyonu olarak da bilinmektedir [24]. OMD diğer konvensiyonel deriştirme teknikleri ile kıyaslandığında deney koşullarının hassas olması nedeniyle büyük avantaj sağlamaktadır. Düşük sıcaklık uygulaması ile yüksek sıcaklık değerlerinde bozulabilecek kimyasal ve enzimatik tepkimelerin yürütülmesi mümkündür. Basıncın sürücü kuvvet olduğu diğer membran prosesler ile kıyaslandığında çok daha az basınç gereksinimi maliyeti düşürmekte ve membranın mekanik dayanımının az olması bile yeterli olmaktadır.

OMD tekniğinde hidrofobik mikro gözenekli poli(tetrafloroetilen) (PTFE), poli(vinilidenflorür) (PVDF), ve polipropilen (PP) gibi membranlar [25] kullanılarak iki sulu çözeltinin temas etmesi sağlanmaktadır. Bu çözeltilerden biri besleme veya seyreltik çözelti, diğeri ise ozmotik ajan veya farklı ozmotik basınçlı hipertonic tuz çözeltisidir (HTÇ) [24]. İki çözeltinin çözünen madde derişimleri arasındaki buhar basıncı farkı ve bunun sonucunda oluşan su aktivitesindeki farklılık, seyreltik çözeltilerden tuz çözeltisine doğru su buharı transferine yol açmaktadır. Suyun membran boyunca transferi üç aşamada gerçekleşir: (1) seyreltik çözeltide buhar-sıvı ara yüzeyinde suyun buharlaşması; (2) su buharının membran boyunca taşınımı; (3) tuz çözeltisi-membran ara yüzeyinde su buharının yoğuşmasıdır [24,26-28].

Polistiren (PS) ısı ve kimyasal dayanıma sahip hidrofobik bir polimerdir. Islak-faz dönüşüm tekniği ile membranlar hazırlanmakla [29] beraber eğirme (electrospinning) [30] yöntemiyle de membran hazırlamak mümkündür. PS, fiziksel ve kimyasal olarak kolaylıkla modifiye edilebilen bir polimerdir. Blend hazırlama [31-32], aşılama [33-36] ve sülfolama [37-38] ile özellikleri iyileştirilebilir.

Bu çalışmada; polistiren (PS), poli(vinilidenflorür) polistiren (PVDF/PS) blendi ve polistiren polisülfon (PS/PSf) blendi kullanılarak buhar etkili faz dönüşümü ve faz dönüşümü yöntemiyle membranlar hazırlanmış, membranlar kullanılarak ozmotik membran distilasyon prosesi ile fruktozun deriştirilmesi amaçlanmıştır. Deriştirme işlemine membran kalınlığının, besleme ve hipertonic tuz çözeltisi (HTÇ) derişimlerinin, sirkülasyon hızlarının, HTÇ çeşidinin ve sıcaklığın etkileri incelenmiştir. Membranların karakterizasyonu taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve temas açısı ölçümleri ile yapılmıştır. Blend polimerlerin karakterizasyonları ise; diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), termal gravimetrik analiz (TGA) ve intrinsik viskozite değerleri belirlenerek yapılmıştır. Hazırlanan membranların fruktozu deriştirmedeki performansları karşılaştırılmıştır.



## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Membranların Tanımlanması

Membran teknolojisi, gelişmekte olan bir teknolojidir ve yaşantımızda da giderek artan bir önem arz etmektedir. Sentetik membranların önemli endüstriyel uygulamaları 1960 yılında başlamasına rağmen, membran olgusuna ait en eski kayıtlar on sekizinci yüzyılın ortalarına dayanmaktadır [39]. Yaklaşık 50 yıllık hızlı gelişme içerisinde bugün, çeşitli membran proseslerinin çok sayıda endüstriyel uygulaması bulunmaktadır. Bunlar su ve süt ürünlerinin arındırılması, deniz ve tuzlu suların tuzdan arındırılması, atık suların iyileştirilmesi (ıslahı), gıda ve meşrubat ürünleri, gaz ve buhar ayırma, enerji dönüşümü, saklanması, hava kirliliği kontrolü ve zararlı endüstriyel atıkların işlenmesi, hemodiyaliz, protein ve mikro organizmaların ayrılması şeklinde sıralanabilir. Membran teknolojisi uygulamalarının kapsamı, membran materyallerinin gelişmesiyle ve membranların daha iyi kimyasal, termal ve mekanik özelliklere sahip olmasıyla veya daha iyi geçirgenlik ve seçicilik özellikleri halen daha gelişmektedir.

Membranların 1980'ler öncesindeki tarihsel geçmişi incelendiğinde; membran olgusuna ait ilk kayıt "ozmoz", 1748 yılında Abbe 'NOLLET tarafından tesadüfen ortaya çıkarılmıştır. Seksen yıl sonra, 1823 yılında Doebereiner tarafından kırık kavanozdan kaçan hidrojen gazı gözlemi, 1833 yılında gaz difüzyon çalışması için Thomas Graham'a ilham vermiş ve daha sonra 1866 yılında Graham gazların difüzyon yasasını önermiştir. Thomas Graham doğal kauçuk filmlerden gaz geçiş oranının kantitatif ölçümünde öncü olmuştur.

Adolf Fick, yakın zamanda önemli kural haline gelen, membrandan difüzyonal transferi, 1855 yılında difüzyon yasası olarak formüllendirmiştir. Yarı geçirgen membranlar ilk defa 1867 de Traube tarafından yapılmış ve 1877 de Pfeffer tarafından çözeltinin ozmotik basıncını ölçmede kullanılmıştır, çözeltilerde van't Hoff ozmotik basınç eşitliği (1887) ile çalışmaya 1901 yılında ilk Nobel Kimya ödülü verilmiştir.

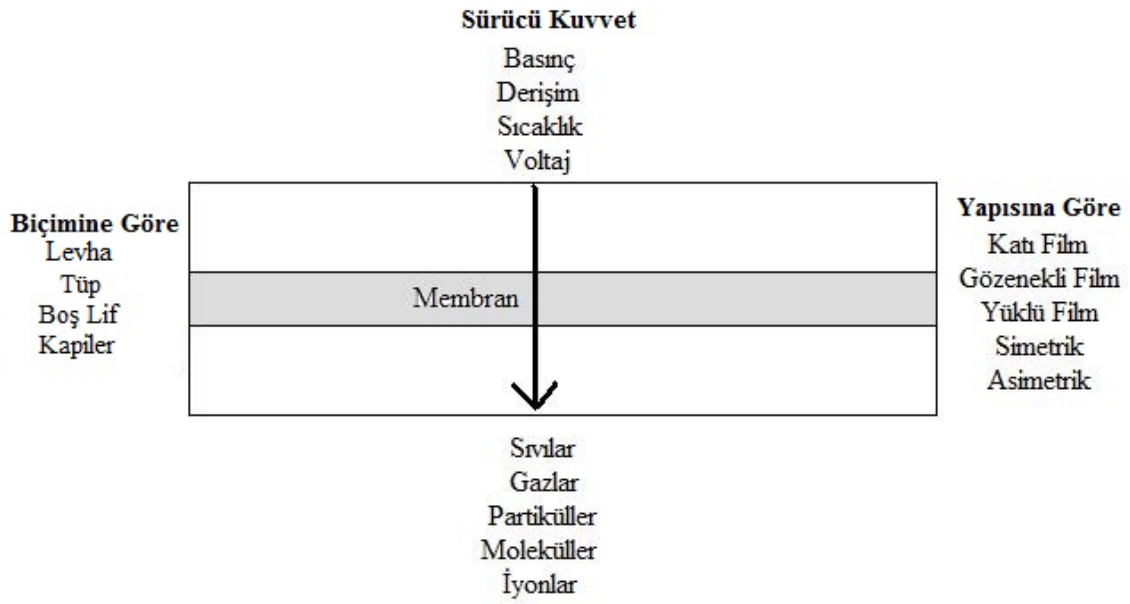
Donnan 1911 yılında yüklü türleri içeren eşitliği türetmiş, 1907-1920 yıllarında, Zsigmondy mikrofiltreler ve ultrafiltrelerin öncüsü olan, son derece ince moleküler

filtreleri geliştirmiştir. 1920' lerde Michaelis (1926), Manegod (1929) ve McBain (1931) selofan ve selüloz-nitrat membranlar ile ters ozmos prototipini incelemişlerdir.

Elektrodializ membranların ve modern membran elektrotların temeli, 1930 yıllarında Teorell ve Mayer'in nötral ve sabit-yüklü membranlardan aktarım çalışmalarıyla atılmıştır. Willem Johan Kolff, 1945 yılında ilk klinik olarak başarılı hemodiyalizi gerçekleştirmiştir. Daha sonra 1950'li yıllarda, elektrodializ, mikrofiltrasyon ve iyon değiştirici membranlar keşfedilmiştir. Bu membranlar laboratuvar ölçeğinde ve Avrupa'da içme suyu güvenlik testlerinde kullanılmıştır. Elektrodializ ve iyon değiştirici membranlar kullanılarak tuzlu su kaynağından içme suyu üretimi için ilk ticari tesis 1954 yılında kullanıma açılmıştır . 1980'de, ters ozmos, ultrafiltrasyon, mikrofiltrasyon ve elektrodializ tekniklerinin büyük ölçekli tesislerde dünya çapında uygulamaları bulunmaktadır. 1980 yılında, ticari pervaporasyon sistemleri ve endüstriyel membran gaz ayırımı prosesleri geliştirilmiştir.

Loeb ve Sourirajan [40] 1960 yılında, selüloz asetat kullanılarak faz dönüşümü tekniği ile ilk anizotropik membranı geliştirmesiyle membran ayırma teknolojisi, bilim ve mühendislik genelinde en yenilikçi ve hızla büyüyen alanlardan biri olmuştur. Membranlı ayırma teknolojileri, çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Farklı uygulamalara bağlı olarak, birçok sayıdaki yeni polimer özel morfolojileri ve istenen ayırma prosesi için uygun aktarım özellikleri ile farklı membranlar yapmak için kullanılır. Loeb-Sourirajan faz dönüşümü tekniği dışında, yüzey polimerizasyonu, kompozit kaplama, çok katmanlı kompozit döküm, germe, vb. gibi bazı yeni membran oluşturma yöntemleri geliştirilmiştir. Kontrollü morfolojisi ve istenen aktarım özellikleri ile çeşitli membranlar yapmak için, membran oluşumu ilkelerini anlamak çok önemlidir.

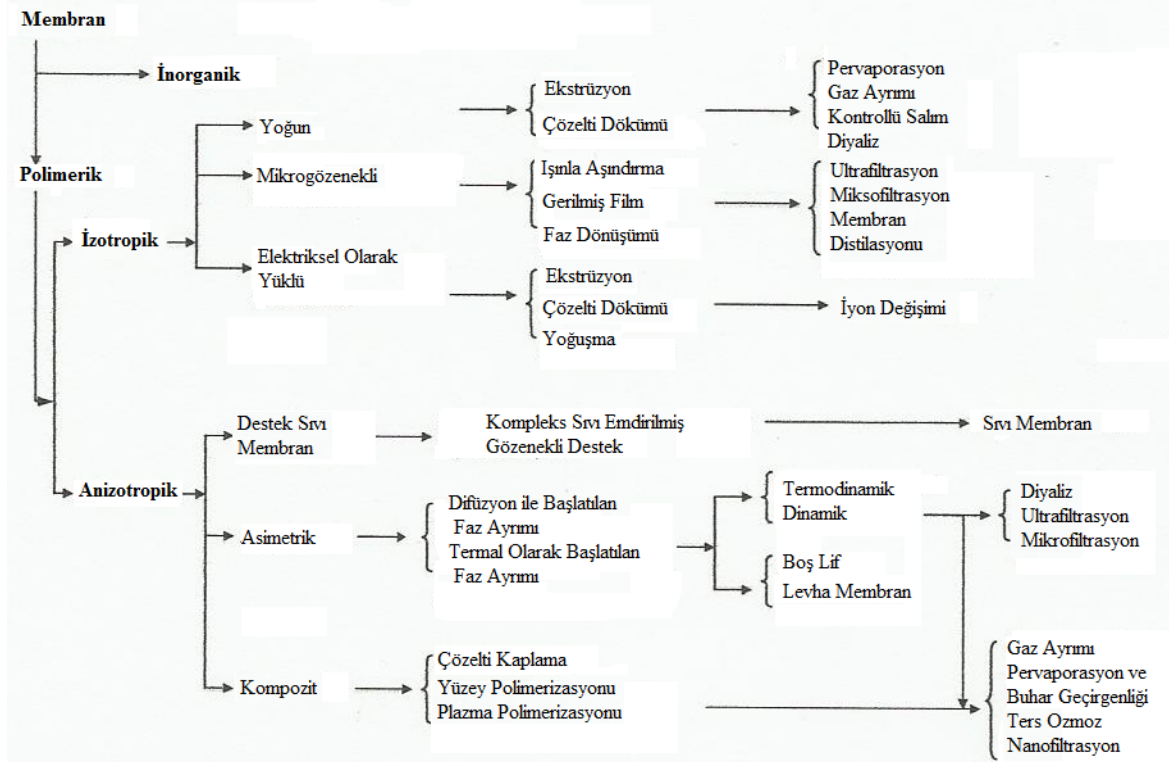
“Membran” kelimesi Latince kelime olan “membrana” dan türetilmiştir ve İngiliz medyasındaki ilk kullanımı 1321 den öncedir. Membranın farklı alanlarda farklı anlamları vardır. Ayırma, deriştirme veya saflaştırma proseslerinde, membran; çeşitli bileşenlere karşı seçici geçirgen olarak davranan ve iki fazı birbirinden ayıran bariyer olarak tanımlanır (şekil 2.1.).



Şekil 2.1. Membran ve membran proseslerinin temelleri [41].

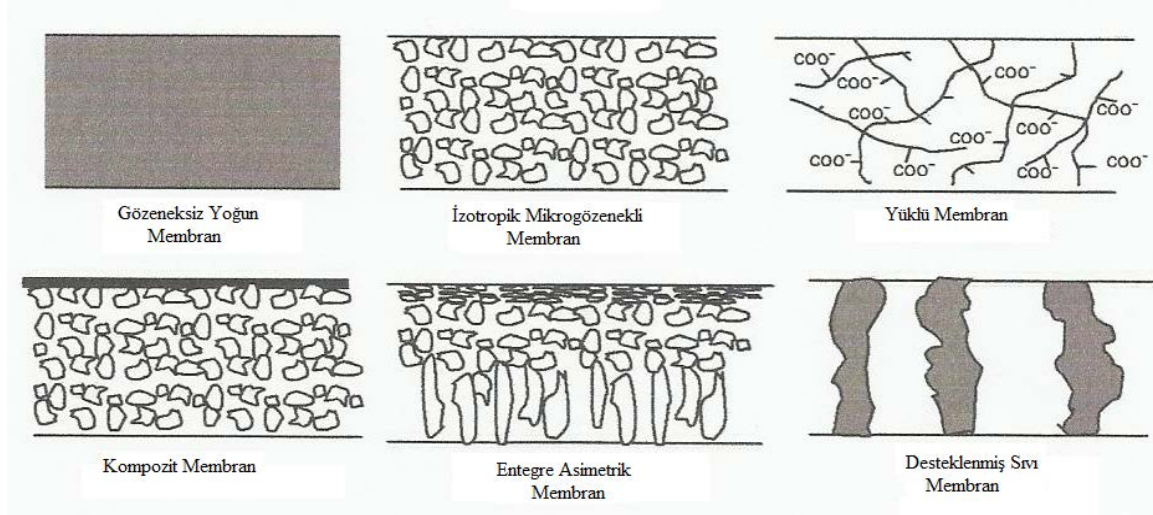
## 2.2. Membranların Sınıflandırılması

Sentetik membranları sınıflandırmanın birçok yolu vardır. Membranlar; membran materyalinin yapısına, membran morfolojisine, geometrisine, hazırlama yöntemine göre sınıflandırıldığı gibi, ayırma yöntemine ve prosese görede sınıflandırılabilir [42,43]. Örneğin, sentetik membranlar organik (polimerik) veya inorganik (seramik/metal), katı veya sıvı, elektriksel olarak yüklenebilen veya nötral yapıda; homojen veya heterojen, simetrik veya asimetrik yapıda olabilirler. Geometrik şekillerine göre sentetik membranlar, levha (flat), boru şeklinde veya boş lif içeren diye sınıflandırılırlar. Karışımın bileşimini değiştiren ayırma membranları, geçirgenliği engelleyen paketleme membranı, fiziksel/kimyasal olarak geçen bileşenleri modifiye eden iyon-değiştiren ve biyofonksiyonel membranlar, elektrik akımını ileten proton ileten membranlar veya geçirgenlik oranını kontrol eden seçici olmayan membranlar olarak da sınıflandırılırlar [44]. Şekil 2.2.'de membranların sınıflandırılması görölmektedir.



Şekil 2.2. Membranların şematik olarak sınıflandırılması [41].

Membran materyaline göre, membranlar organik ve inorganik olmak üzere iki gruba ayrılır. Polimerik membranlar için, kristal ve amorf, camsı ve kauçuğumsu da dahil olmak üzere pek çok organik polimer, membran fabrikasyonu için uygundur. Hazırlama yöntemleri faz dönüşümü, ara yüzey reaksiyonu, kaplama, germe, vb olabilir. Bu hazırlama yöntemleri arasında, faz dönüşümü, ticari membran hazırlamak için temel yaklaşımdır. İnorganik membran üretiminde, oksitler, seramik, metal, karbon vb, yaygın olarak kullanılan materyallerdir. Polimerik membranlar, morfoloji bakımından genellikle izotropik ve anizotropik membran olarak sınıflandırılırlar [44]. Anizotropik membranlar içerisinde asimetrik membranlar, kompozit membranlar ve destekli sıvı membranlar yer alırken, izotropik membranlar gözeneksiz yoğun membranlar, mikrogözenekli membranlar ve elektriksel olarak yüklü membranlardan oluşur (Şekil 2.3.).



Şekil 2.3. Farklı membran morfolojilerinin şematik gösterimi [44].

### 2.2.1. İzotropik membranlar

Yoğun membranlar; yüksek membran kalınlığının neden olduğu düşük akı değerleri nedeniyle pratik membran ayırma işlemlerinde az kullanılır, ancak polimerlerin gerçek özellikleri membran ayırma özelliklerini ve membran performansını belirler. Yoğun membranlar ağırlıklı olarak kontrollü salım, gaz ayırma, pervaporasyon, nanofiltrasyon ve ters ozmozda kullanılır. Çözelti dökümü, ekstrüzyon yöntemleri ile membranlar hazırlanır.

İzotropik mikrogözenekli membranlar sert, birbirine bağlanmış gözenek ve rastgele boşluklu yapılardan oluşur; gözenek çapı 0,01-10  $\mu\text{m}$  seviyesindedir. En büyük gözeneklerinden daha büyük olan parçacıklar tamamen reddedilir. Ayırma prosesleri, mikrogözenekli membranların gözenek boyut dağılımı ve hidrodinamik koşullar ile kontrol edilir. Mikrogözenekli membranlar faz ayrılması, ışınla aşındırma, germe ya da katıdan özütleme vb. yöntemler ile hazırlanırlar. Faz ayrımı, izotropik mikrogözenekli membran hazırlanmasında önemli bir yöntemdir.

Elektrik yüklü membranlar sabit bir pozitif ya da negatif yüklü iyonları taşıyan yoğun / mikro yapılara sahip anyon değişimli ya da katyon değişimli membranlar olarak adlandırılır. Yük ve çözelti içindeki iyonların derişimi ayırma işlemini kontrol eden önemli faktörlerdir.

### **2.2.2. Anizotropik membranlar**

Anizotropik membranlar membran duvarı üzerinde gözeneklilik ve gözenek boyutu değişen katmanlı yapılardır. Anizotropik membranlar genellikle, kalın bir mikrogözenekli alt-tabaka üzerinde desteklenen çok ince bir yüzey tabakasına sahiptir. Mikrogözenekli alt-tabaka esas olarak mekanik dayanım sağlarken ince deri tabakası, ayırmayı gerçekleştiren seçici bir tabakadır. İnce seçici tabakadan ötürü membran akıları çok yüksektir. İntegral asimetric membranlar, kompozit membranlar, destekli sıvı membranlar anizotropik membran kategorisindedir. İntegral asimetric membranlar, tek bir membran malzemesi kullanılarak, faz dönüşüm yöntemi ile hazırlanmış ve 1960 yılında, Loeb ve Sourirajan tarafından geliştirilmiştir. Farklı tabakalarda membran gözenekliliği ve gözenek boyutu değişmektedir. Daha fazla ve daha gevşek katmanlar, ardından üst yüzey üzerinde seçici bir ince tabaka bulunmaktadır.

Kompozit membranlar, integral bir asimetric membran ile karşılaştırıldığında, genellikle farklı ayırma işlevlerine sahip iki ayrı tabaka ve farklı membran malzemeleri içerirler. Gözenekli alt-tabaka mekanik destek olarak iş görür ve deri tabakası esas olarak seçici amaç için kullanılır. Hazırlık sürecinde birbirleri ile bağlı değildirler. Deri tabakası, arayüz polimerizasyon, plazma polimerizasyonu, kaplama çözeltisi vb. ile ayrı ayrı hazırlanabilir.

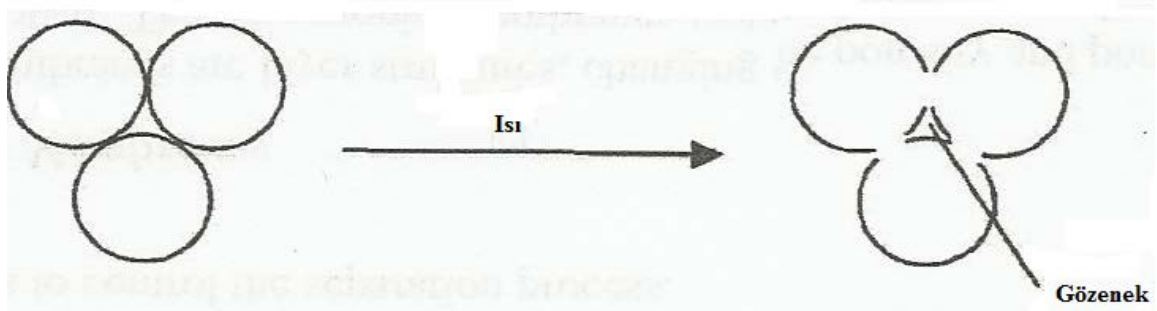
Destekli sıvı membranlar gözenekleri içinde sıvı taşıyıcı madde ile dolu gözenekli polimer matrislerinden oluşur. Ayırma işlemi, esas olarak kolaylaştırılmış taşıyıcı aktarımı ile gerçekleştirilmektedir ve mikro-gözenekli alt-tabaka, esas olarak kılcallık ile sıvı taşıyıcı faz tutan gözenekler içerir.

### **2.3. Membran Hazırlama Teknikleri**

Farklı yöntemler membranların hazırlanması için kullanılabilir. Sinterleme, germe, ışınla aşındırma (track-etching) ve kalıp özütleme (template leaching) gibi yöntemler membran hazırlamada kullanılmaktadır. Fakat gözenekli membranların hazırlanmasında faz dönüşüm işlemi en yaygın olanıdır.

### 2.3.1. Sinterleme

Sinterleme basit bir tekniktir: toz polimerik parçacıklar film veya levha halinde preslenir ve erime noktasının hemen altındaki bir sıcaklıkta sinterlenir (Şekil 2.4.). Bu işlem ile % 10-40 gözenek aralığında ve düzensiz gözenek dağılımında mikrogözenekli membranlar elde edilir. Gözenek boyutu, sinterlenen toz partikülün boyutu ile belirlenir ve 0,2-20  $\mu\text{m}$  aralığında değişir.



Şekil 2.4. Sinterleme işleminin şematik diyagramı [45].

Sinterleme yöntemi kullanılarak membran hazırlamasına uygun malzemeler Çizelge 2.1.'de ki gibi sınıflandırılabilir.

Çizelge 2.1. Sinterleme yöntemine uygun membran malzemeleri.

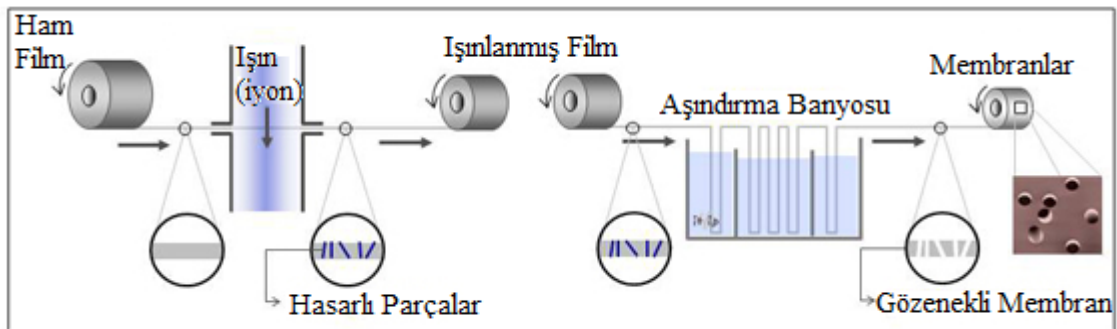
- 
1. Polimerler
    - a. Polietilen
    - b. Politetrafloroetilen
    - c. Polipropilen
  2. Metaller
    - a. Paslanmaz çelik
    - b. Tungsten
  3. Seramikler
    - a. Aluminyum oksit
    - b. Zirkonyum oksit
  4. Grafit (karbon)
  5. Cam (silikatlar)
-

### 2.3.2. Germe

Mikrogözenekli membranlar, aynı zamanda, kısmen kristalin malzemeden yapılan bir homojen polimer filmin gerilmesi ile hazırlanabilir. Filmler, toz polimerin erime noktasına yakın bir sıcaklıkta ekstrüzyonu esnasında, hızla aşağı çekilmesiyle elde edilir. Polimerlerdeki kristaller çekme yönünde hizalandırılır; tavlama ve soğutma sonrasında, mekanik stres, çekme yönüne dik olarak uygulanır. Bu hazırlama işlemi ile gözenek boyutu dağılımı 0,2-20  $\mu\text{m}$  aralığında değişen ve gözenekliliği yaklaşık % 90 olan nispeten homojen gözenekli yapıda bir membran elde edilir.

### 2.3.3. Işınla aşındırma

Tek tip silindirik mikrogözenekli membranlar, ışınla-aşındırma yöntemiyle elde edilebilir. Genellikle 5-15  $\mu\text{m}$  kalınlığında homojen ince filmler, yaklaşık 1 MeV enerjiye sahip olan, paralelleştirilmiş yüklü parçacıkların ışınlarına maruz bırakılır. Bu partiküller, polimerik matrikste izler oluşturur; daha sonra film asit veya baz banyosuna daldırılarak aşındırılır. Bu işlem sonrasında membranda çok dar bir boyut dağılımına sahip gözenekler oluşur (Şekil 2.5.). Tipik gözenek büyüklüğü 0,02 ila 10  $\mu\text{m}$  arasında değişir; bununla birlikte, yüzey gözenek miktarı genellikle % 10'un altındadır.



Şekil 2.5. Işınla aşındırma yöntemiyle gözenekli membranların hazırlanması [46].

### 2.3.4. Kalıp özütleme

Gözenekli yapılar, filmin bir bileşenin özütlemeinden elde edilebilir. Bu teknik, emülsifikasyon işlemi için uygun olan gözenekli cam membranların üretimini sağlar. Üç

bileşen ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , ve  $\text{Na}_2\text{O}$ ) içeren bir homojen eriyik 1300-1500 °C' dan 500-800 °C'a kadar soğutulur. Bunun sonucu olarak sistem iki faza ayrılır; mineral asitlerde çözünmeyen çoğunlukla  $\text{SiO}_2$  içeren faz ve  $\text{B}_2\text{O}_3$  ile zengin diğer faz, bu daha sonra, bir mikro-gözenekli bir matriks ile sonuçlanan yapı üzerinden özütlenir. Anodik oksidasyon ile yapılan gözenekli alümina membranlar dar bir gözenek boyutu dağılımı ile paralel dairesel gözenekleri ihtiva eder. Bunlar elektrokimyasal bir işlem olan; asit elektrolit varlığında yüksek saflıkta alüminyum folyoların oksidasyonu sonrasında güçlü bir asit banyosunda aşındırma ile oluşturulur. Uygun işlem koşulları ile, 0,01 ve 0,3  $\mu\text{m}$  arasında gözenek çaplı, 200  $\mu\text{m}$  kalınlığında ve gözenek yoğunluğu  $10^8$ - $10^{11}$   $\text{cm}^2$  olan membranlar oluşturulabilir.

### 2.3.5. Faz dönüşüm tekniği

1960 yılında Loeb ve Sourirajan selüloz asetat döküm çözeltisini su banyosuna daldırarak ilk anizotropik membranı oluşturmuşlar daha sonra, seçici ve geçirgen anizotropik membranları eriyik döküm, ara yüzey polimerizasyonu ve plazma polimerizasyonu gibi farklı teknikler ile yapmayı önermişlerdir. Bununla birlikte, faz dönüşüm tekniği ile özellikle ticari membran üretimi, yine de en popüler ve önemli bir membran hazırlama yöntemidir. Faz dönüşüm işleminde, polimer çözeltileri, çözücü olmayan bir çöktürme banyosuna daldırma, buharlaştırma, buhar adsorpsiyonu ve soğutma da dahil olmak üzere, farklı yaklaşımlar ile çökeltilerler.

Faz dönüşümüne neden olan işletim parametrelerinin değişime göre, iki farklı ayırma mekanizması verilir;

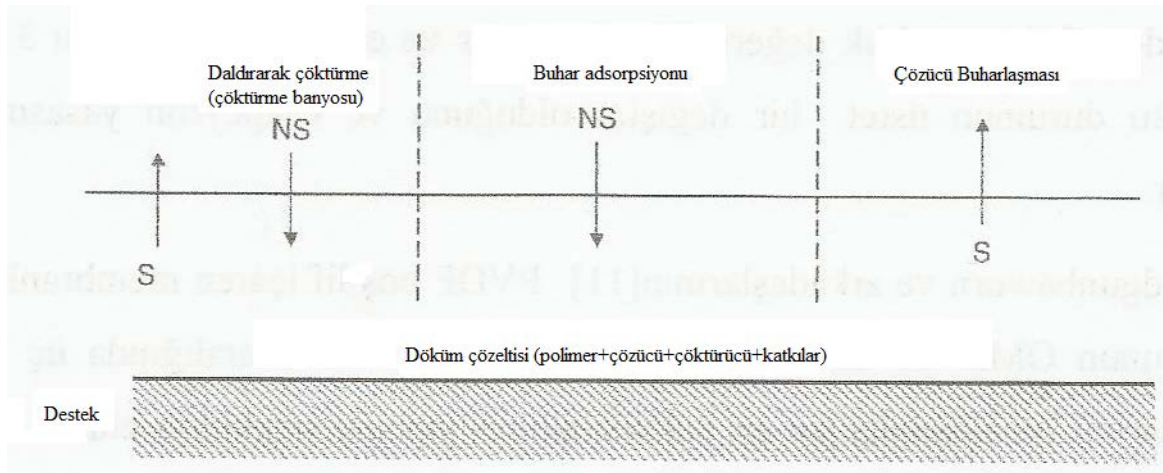
**1. Termal Olarak Başlatılan Faz Ayırımı (TIPS):** Polimer çözeltisinin sıcaklığını azaltarak, çökeltme gerçekleşir. Termal olarak başlatılan faz ayırımı temelde dört basamakta izlenebilir.

- Eriyik-bükme (melt-bending) ile polimerin, düşük molekül kütleli ve yüksek kaynama noktalı çözücü ile homojen çözeltisinin oluşturulması
- Çözeltinin dökülmesi
- Döküm çözeltisinin soğutulmasıyla faz ayırımının ve polimerin katılaşmasının başlaması

- Çözücünün uzaklaştırılması (genellikle çözücü ekstraksiyonu ile) ile membranın oluşturulması.

Birçok polimere TIPS uygulanabilir ve bu hazırlama tekniği ile izotropik mikrogözenek yapılı membranlar oluşturulabilir.

2. Difüzyon ile Başlatılan Faz Ayırımı (DIPS): Polimer çözeltisinin bir buhar ya da sıvı ile temasıyla, çökeltme meydana gelir. Membranın son yapısı, polimerin çökme oranı ile belirlenir. Düşük çökeltme oranı, simetrik bir yapının oluşmasına neden olurken, yüksek çökeltme oranı geniş boşluklu, mikrogözenekli veya yoğun üst tabakanın altında, süngerimsi alt katmanlı ve/veya parmağımsı boşluklu asimetrik membranların oluşmasına neden olur. Pratik bir bakış açısından, difüzyon ile başlatılan faz ayırımı işlemi düzenli olarak integral asimetrik membranların hazırlanması için kullanılır. DIPS için üç farklı teknik geliştirilmiştir, Şekil 2.6.'da bunlar görülmektedir.



Şekil 2.6. DIPS işleminin şematik gösterimi (S: çözücü, NS: çöktürücü) [41].

a) *Daldırarak çöktürme*: Döküm çözeltisi çözücü içermeyen bir banyoya daldırılır ve çöktürücü banyosundaki çözücü olmayan sıvı döküm çözeltisine difüzenir. Çözücü de döküm çözeltisinden çöktürücü banyosuna difüzenir, bu da döküm çözeltisinin üst yüzeyinden aşağı doğru hızlı bir şekilde çökmesine neden olur.

b) *Buhar adsorpsiyonu*: Döküm çözeltisi, buhar içeren ve çözücü olmayan madde ile (örneğin, hava, su buharı, azot, gibi) bazı gazlara maruz bırakılır. Çözücü olmayan maddenin adsorpsiyonu döküm çözeltinin çökmesine neden olur.

c) *Çözücü buharlaştırma*: Döküm çözeltisi, uçucu bir çözücü, daha az ya da hiç uçucu olmayan materyal ve bir polimer ile hazırlanır. Tercihli olarak uçucu çözücünün buharlaştırılması, meta-ya da kararsız bileşimler oluşturur ve çökelmeye neden olur.

Membran üretim işleminde, çözücü buharlaştırma, buhar adsorpsiyonu ve daldırarak çökeltme aynı anda yapılabilir. Örneğin, içi boş lif membran iplik, üreticiden bükülmüş olarak içi boş oluşturulan elyaf membranlardan, hava geçirilmesi ve daha sonra bir su banyosunun içine daldırılmasıyla oluşturulur. Hava boşluğunda, döküm çözelti içindeki çözücü havaya buharlaşır ve hava boşluğundaki nem, oluşmakta olan içi boş elyaf membranlarda adsorbe edilir ardından oluşmakta olan içi boş elyaf membran, su banyosu içine daldırılır ve daldırma ile çökme meydana gelir.

Faz dönüşüm işlemine uygun olarak, asimetric membran oluşumu, döküm çözeltisinin termodinamiği ve taşıma işleminin kinetiği ile kontrol edilir. Taşıma işleminin kinetiği karşılıklı difüzyon ve bileşenlerin taşınması ile tarif edilebilir ise de döküm çözeltisinin termodinamiği, döküm çözeltinin bileşenleri arasındaki faz dengesi ile ilişkilidir. Tüm faz dönüşüm işlemlerinde sıvı polimer çözeltisi iki faz şeklinde çöker; membran matriksini oluşturan polimerce zengin faz ve membranda oluşmakta olan membran gözeneklerini oluşturan polimerce fakir faz şeklindedir. Gözenekli asimetric membran morfolojisi daha sonra bunu takip eden katılaşma işlemi ile uygun olarak oluşur.

#### **2.4. Membran Modifikasyonu**

Ticari mikrogözenekli polimerik membranların geniş bir kısmı kapiler veya levha (flat) şeklindedir. Özel işlemler için yeni membranlar hazırlamaya son zamanlarda ilgi artmaktadır. Polimerik membranların hazırlanması ve modifikasyonu ile elde edilen sonuçlar membran reaktörleri teknolojisinin güvenilirliğinde artış sağlamıştır.

### **2.4.1. Döküm çözeltisi içindeki katkı maddeleri**

Döküm çözeltisinde, örneğin suda çözünebilir polimerlerden, polivinil pirolidon (PVP), polietilen glikol (PEG) ya da inorganik tuzlar (LiCl) gibi katkıların kullanılması membran yapısını modüle etmek için pratik bir yoldur. Bu özellik, yüksek akı elde etmek için yüksek porozitenin gerektiği membran distilasyonunda kullanılan mikrogözenekli PVDF membran hazırlama aşamalarında incelenmiştir [47-49]. Özellikle, önemli miktarlarda LiCl'ün eklenmesiyle daldırma basamağında PVDF'nin çökme oranını artırdığı ve bununda açık yapıdaki makro boşlukların ve oyukların oluşmasına yol açtığı gözlenmiştir. Hızlandırılmış çökme, katkının sudaki karışma meyline, katkının polimer ve çözücü ile etkileşimine bağlıdır.

### **2.4.2. Kopolimerlerin kullanımı**

Bir membran hazırlarken bir tek tip monomer kullanımı zorunlu değildir. Ticari olarak HYFLON AD olarak bilinen, tetrafloroetilen (TFE) ve 2,2,4-trifloro-5-triflorometoksi-1,3-dioksil (TTD) kopolimerlerinden üretilen asimetrik ve kompozit membranlar, yüksek oranda hidrofobik özellik gösterir ve su temas açısı 120°'den yüksektir [50].

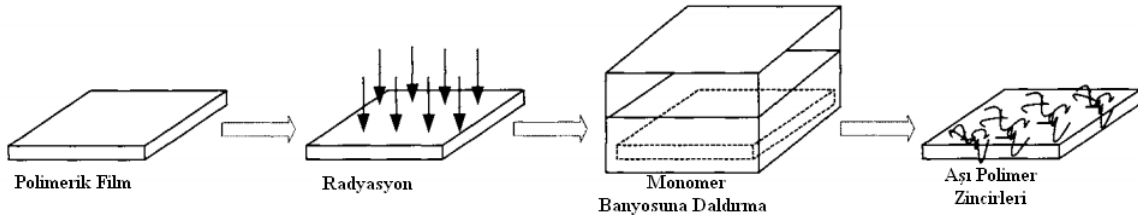
PTFE ve PVDF kopolimerden asimetrik hidrofobik mikro-gözenekli membranlar, faz dönüşüm işlemi [49] ile hazırlanmıştır. Deneysel sonuçlara göre; bu membranlar (uzama germe ve kopmadaki uzama oranı PVDF'den yaklaşık 6-8 kat daha fazladır) çok iyi mekanik ve iyi bir hidrofobik özellik (yaklaşık 87° arasında suya temas açısı) sergilerler.

### **2.4.3. Kompozit Membranlar**

Kompozit membranlar, genellikle farklı bir malzemeden gözenekli alt tabakanın üzerinde ince bir üst tabakanın birikmesiyle, asimetrik bir yapı göstermektedir. Kompozit membranların en önemli avantajı, her tabakanın gerekli seçicilik, geçirgenlik, kimyasal ve termal kararlılık gibi özelliklerinin bağımsız olarak optimize edilebilmesidir.

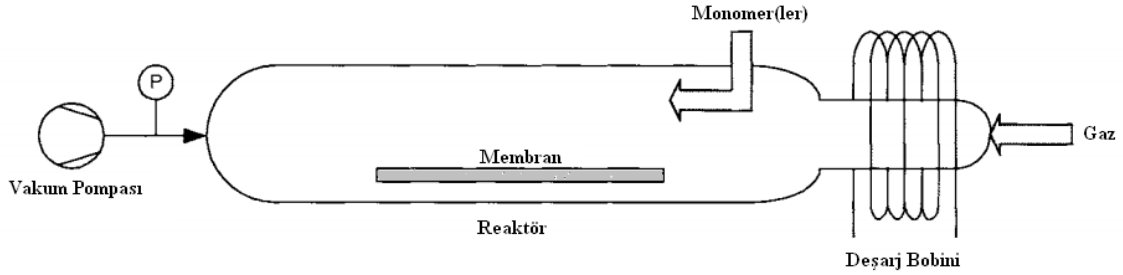
Kompozit membranların hazırlama işlemlerini dört sınıfta toplayabiliriz;

- Ayrı olarak ince tabakanın dökümü, (bir su banyosu yüzeyinde çok seyreltilmiş polimer çözeltisi yayma gibi) ve ardından mikrogözenekli desteğe kat yapılması
- Mikro gözenekli desteğin polimer ile kaplanması, bir reaktif monomerin veya polimer çözeltisinin (çözelti derişimi genellikle % 1'den daha az olan uygun bir çözelti içine daldırma ile) ısıl işlem veya radyasyon ile aşılması (Şekil 2.7.).

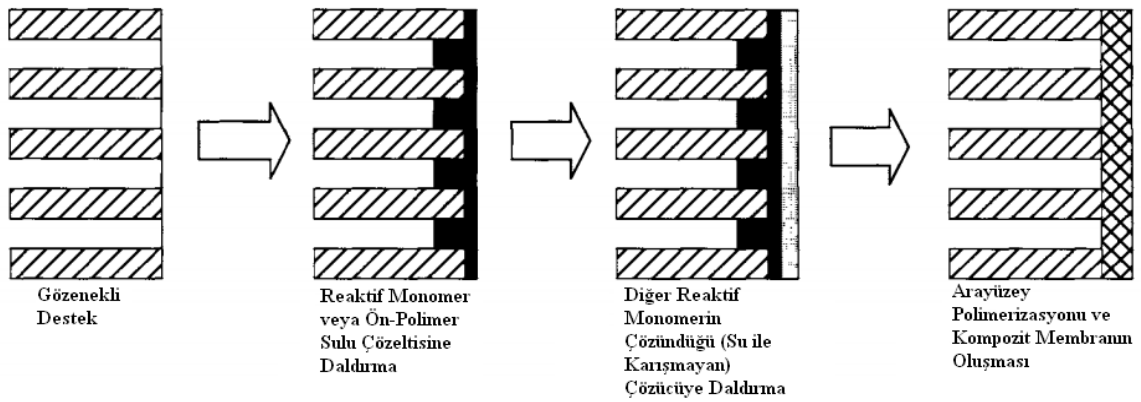


Şekil 2.7. Radyasyonla aşılama işleminin şematik gösterimi.

- Plazma polimerizasyonu (Şekil 2.8),
- Mikro gözenekli desteğin yüzeyinde reaktif monomer ile ara yüzey polimerizasyonu (Şekil 2.9).



Şekil 2.8. Plazma polimerizasyonu reaktörünün şematik gösterimi.



Şekil 2.9. Arayüzey polimerizasyonun şematik gösterimi.



## 2.5.2. Mikroskopik teknikler

Mikroskopik gözlem veya mikrograf görüntüsü doğrudan membran morfolojisi hakkında görsel bilgi verir. Çeşitli mikroskopik teknikler membran yapısını incelemek için kullanılmaktadır.

Bunlar;

1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)
2. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)
3. Atomik kuvvet mikroskobudur (AFM).

### 1. Taramalı elektron mikroskobu

Taramalı Elektron Mikroskobu yüksek çözünürlüklü resim oluşturmak için vakum ortamında oluşturulan ve aynı ortamda elektromagnetik lenslerle inceltiren elektron demeti ile incelenecek malzemeyi analiz etme imkanı sunar. Mikroskopta oluşturulan resimler, elektron demetinin malzeme ile olan etkileşiminden ortaya çıkan ışınlar veya geri yansıyan elektronlar sayılarak oluşturulur. Bunlar ikincil elektron yansımaları (secondary electron image), geri yansımaya uğramış elektronlar (backscattered electrons), karakteristik x ışınları, Auger elektronları, vs. dir. Membran elektron ışını tarafından zarar görebilir bunu önlemek için numune önceden bir iletken tabaka ile kaplanmalıdır.

### 2. Geçirimli elektron mikroskobu

Elektron tabancasından elde edilen elektronlar 100-200 kV değerinde hızlandırma voltajı ile numuneye yönlendirilirler. Elektronların yönlendirilmesi elektromanyetik lensler kullanılarak yapılır. Numuneden geçebilen elektronlar gözlem ekranının üzerine düşer ve görüntü elde edilir.

### 3. Atomik kuvvet mikroskobu

Örnek ile iğne arasındaki kuvvet etkileşimi sonucu kaldıraç mekanizması nm ölçeğinde hareket eder. Bu hareketten faydalanılarak bilgisayar ortamına aktarılan veriler, yazılım

aracılığı ile derlenerek ya örneğin görüntüsü elde edilir ya da iğne ile örnek arası etkileşimler ölçülür.

### 2.5.3. Mikrogözenekli membranların gözenek boyutunun ölçülmesi

#### 1. Kabarcıklanma tayini

Kabarcıklanma tayini; üzeri sıvı dolu olan bir membran boyunca hava üflemek için gerekli olan basıncı ölçerek membrandaki en büyük gözenek boyutunun belirlenmesini sağlayan basit bir tekniktir (Şekil 2.11.). Gözenek çapı Eş. (2.1) ile hesaplanır.

$$P = \frac{4\gamma \cos\theta}{d_p} \quad (2.1)$$

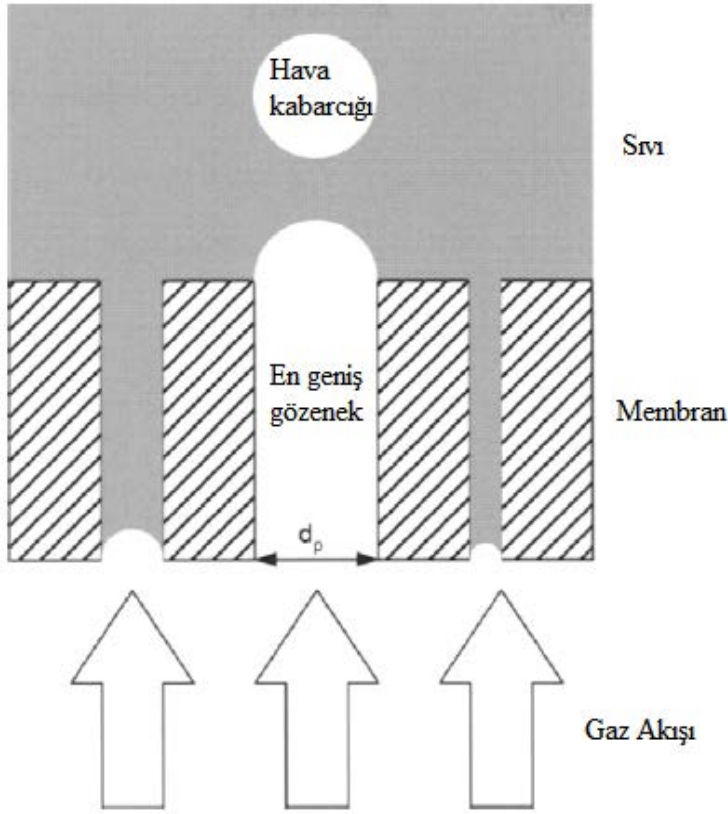
Eşitlikte;

$d_p$  : Gözenek çapı,

$P$  : En büyük gözenekte hava ile sıvının yer değiştirmesi için gerekli basınç,

$\gamma$  : Hava-sıvı arasındaki yüzey gerilimi,

$\theta$  : Temas açısıdır



Şekil 2.11. Kabarcıklanma tayini yönteminin prensibi.

## 2. Cıva porozimetresi

Cıva porozimetresi, toz veya yığımsal numunelerde gözenek boyutu, gözenek boyut dağılımı ve yüzey alanı ölçümleri ile kütleli yoğunluk tayininde kullanılmaktadır. Ölçüm, cıva gibi reaktif ve ıslatıcı olmayan bir sıvının, yeterli basınç uygulanmadığı takdirde ince porlara giremeyeceği prensibi üzerine kuruludur. Cihaz, uygulanan basınca karşı hücrede azalan cıva miktarını, hücre uçları arasındaki kapasitans değişiminden tayin eder.

## 3. Permporometri

Bu yöntem ile asimetrik membranlarda bulunan ince üst tabakanın gözenek boyutu ve gözenek boyutu dağılımı belirlenebilmektedir. Gözenekler yoğunlaştırılabilen bir gaz (örneğin; karbon tetraklorür, metanol, etanol vb.) ile doldurulur ve membrandan geçen gaz akışının ölçümü yapılır. Gözenek boyutlarının değişebilmesinden ötürü, ölçüm esnasında membranda şişme olmaması çok önemlidir.

#### 4. Termoporometri

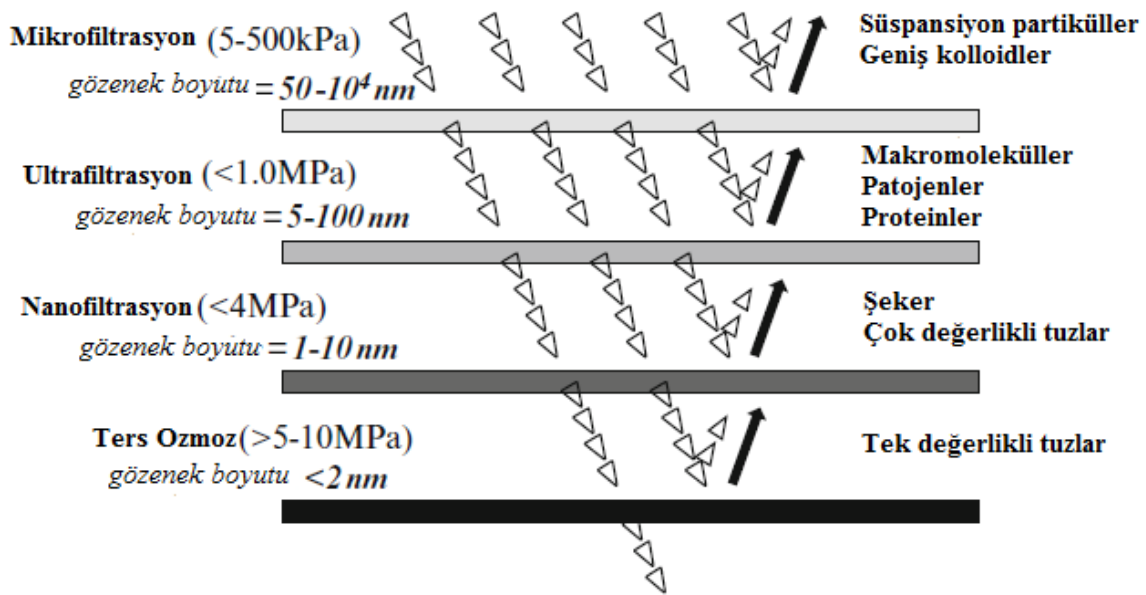
Termoporometri gözenek boyut dağılımını belirlemek amacıyla gözenekli membrandaki katı-sıvı geçişinin kalorimetrik ölçülmesi temeline dayanır. Termoporometri 2-50 nm aralığında çaplara sahip gözeneklerin karakterize edilmesine uygun bir yöntemdir. Membran yüzeyindeki gözenekler suyun veya sıvının donduğu sıcaklıklarda oluşmaktadır. Gözenek boyutunun düşmesiyle suyun veya sıvının donma noktası azalmaktadır.

### **2.6. Membran Prosesleri**

Çok sayıda endüstriyel uygulamada, membrana dayalı proseslerin yüksek seçicilikteki ayırma, süreklilik, otomasyon, ortam sıcaklığında işlemin ekonomik olması, mevcut üretim sürecine basitçe entegre edilmesi ve fark yaratan enerji kazançları gibi özelliklerinden yararlanılmaktadır.

Uygulanan sürücü kuvvetlere göre membran prosesleri sınıflandırılırsa;

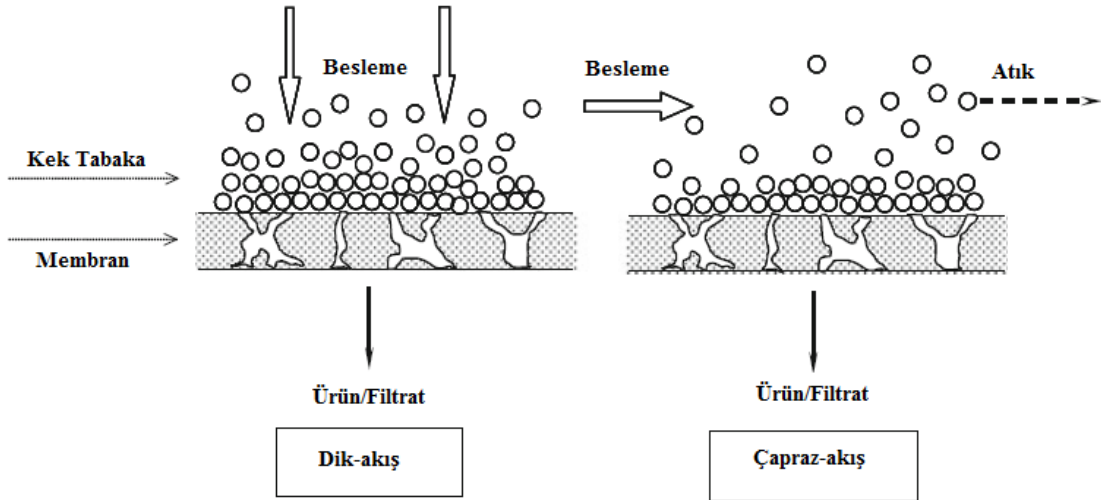
- Basıncın sürücü kuvvet olduğu prosesler, ters ozmos (RO), nanofiltrasyon (NF), ultrafiltrasyon (UF), mikrofiltrasyon (MF), veya gaz ayırma (GS) veya kısmen basıncın sürücü kuvvet olduğu, pervaporasyon gibi.
- Derişimin sürücü kuvvet olduğu prosesler, diyaliz gibi
- Sıcaklığın sürücü kuvvet olduğu prosesler, membran distilasyonu (MD) gibi
- Elektriksel potansiyelin sürücü kuvvet olduğu prosesler, elektrodializ (ED) gibi
- Buhar basıncı farkının sürücü kuvvet olduğu prosesler; ozmotik membran distilasyonu (OMD) gibi verilebilir.



Şekil 2.12. Basıncın sürücü kuvvet olduğu su ve atık su arıtmada kullanılan proseslerin kıyaslaması [41].

Şekil 2.12.'de su ve atık suyu arıtma işlemlerinde, basıncın sürücü kuvvet olduğu membran prosesleri için çalışılan basınç değeri ve membran gözenek çaplarının uygulamaları görülmektedir. Membran reaktörler veya membran biyoreaktörler gibi hibrid prosesler ile entegre edilen membranlar sayesinde geleneksel yöntemlere göre yüksek verimli performans sağlanır.

Membran filtrasyonu Şekil 2.13.'de olduğu gibi dik akış (dead-end) ve çapraz akış olmak üzere temelde iki biçimde çalışılabilir. Dik akışta, besleme çözeltisinin transferi membrana dik olarak gerçekleşir böylece tutulan parçacıklar ve diğer bileşenler membran yüzeyinde birikirler. Çapraz akışta, besleme çözeltisi membran yüzeyine paralel aktarılır ve sürücü kuvvet altında besleme çözeltisinin sadece bir kısmı membrandan geçer. Besleme çözeltisinin membran yüzeyinden teğetsel olarak aktarılması, akışın devamlı tutulan materyal yüzeyden süpürmesiyle geçirgenlik akışı daha fazla artar. Ayrıca, geri yıkamalar, ultrasonik vibrasyon veya periyodik akış ile membran yüzeyinde biriken materyali temizlemek ve membranın ömrünü uzatmak mümkündür [52]. Ancak çapraz akış, dik akışa göre çok daha kompleks ekipman gerektirmektedir ve ayrıca, sirküle olan besleme akışı enerji gerektirdiğinden çapraz akışın işletme maliyeti dik akıştan daha fazladır [41].

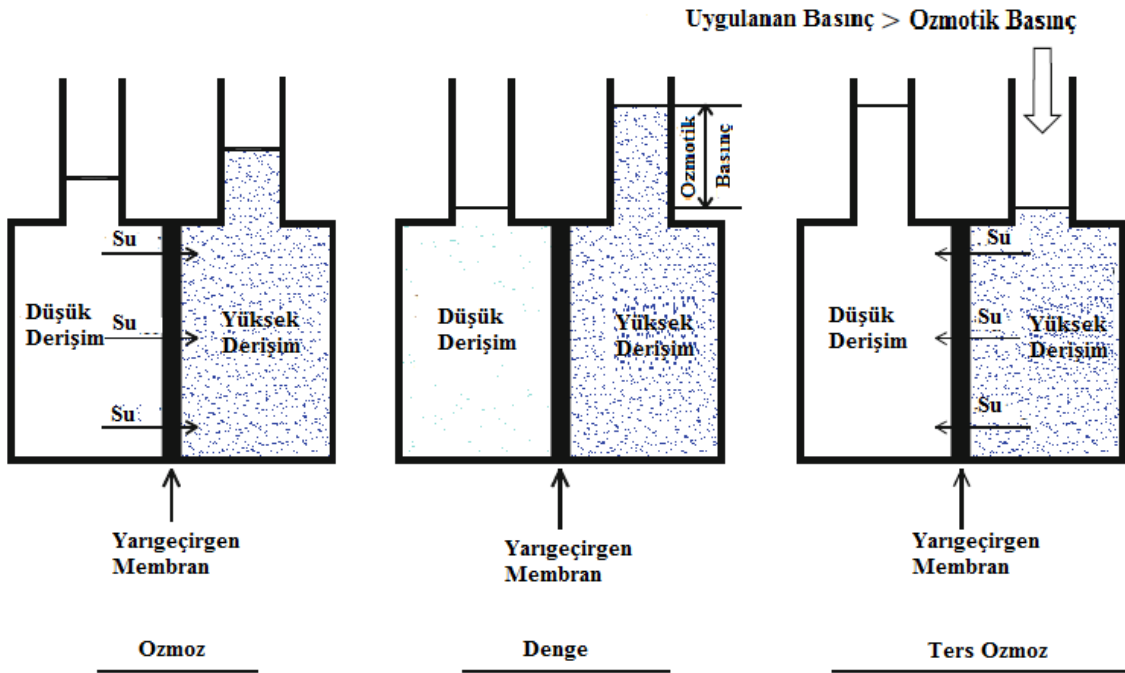


Şekil 2.13. Çapraz akış ve dik akış membran filtrasyonunun şematik gösterimi [41].

Membran filtrasyon uygulamalarında, membran kirlenmesine bağlı performans kaybı, membran temizleme ve değiştirmeden kaynaklı ek maliyet başlıca endişelerdendir. Membran kirliliği, membran üzerinde veya membran yapısıyla materyalin tortulaşmasıdır ki bunu da geri yıkamalar veya basınç ile basitçe temizleyerek korumak kolay değildir. Membran kirliliği çok kompleks bir olaydır, besleme çözeltisi özelliklerine (derişim, pH, iyonik direnç ve bişenlerin etkileşimi), membran yapısı (hidrofobiklik, yük, pürüzlülük, gözenek çapı, gözenek dağılımı ve gözeneklilik) ve çalışma koşulları (sıcaklık, membran geçiş basıncı (transmembrane pressure) ve çapraz akış hızı) gibi bir takım özelliklere bağlıdır. Kirliliğin kontrolü membran yüzeyinin modifiye edilmesi ve çalışma koşullarının optimize edilmesi ile aşılabılır [53,54].

### 2.6.1. Ters ozmoz

Ozmoz doğal bir olay olarak 1748 yılında keşfedilmiştir. Ozmoz, membranın her iki tarafında akışkan derişimi dengeye ulaşana kadar, yarı geçirgen membrandan düşük derişimli çözümlerden yüksek derişimli çözümlere doğru akışkanın (genellikle suyun) difüzyonudur. Membranın her iki tarafındaki basınç farkı, çözelti ozmotik basıncına eşittir. Membran boyunca kimyasal potansiyel değişimi suyun aktarımında sürücü kuvvet olarak davranır. Ozmotik basıncın fazlasının uygulanmasıyla, yüksek çözünen derişimli kısımdan, saf su, düşük çözünen derişimin olduğu tarafa geçer ve böylece suyun çözümlerden ayrılması gerçekleşir. Bu, normal ozmos prosesinin tersi olup, "ters ozmos" (RO) olarak adlandırılır (Şekil 2.14.).



Şekil 2.14. Osmoz ve ters osmoz.

İki sıvı faz arasındaki membran, suyun geçişine izin verirken çözünenlere izin vermez, yarı geçirgendir. Aktarım işlemi çözelti ve difüzyon yoluyla olurken, tüm iyonik türler tutulur. RO membranları asimetrik membranlar ve ince film, kompozit membranlar olarak sınıflandırılır. Asimetrik RO membran tek bir polimerik materyal içerir ve yapısında daha gözenekli alt katman tarafından desteklenen ince, seçici bir deri tabakası vardır. Asimetrik membranlar genellikle Loeb-Sourirajan tekniğine dayanarak faz dönüşüm (polimerin çöktürülmesi) ile oluşturulur. İnce film kompozit membran, iki ya da daha fazla polimer malzemelerden imal edilir ve yapısı (yüzey tabakası farklı) bir veya daha fazla gözenekli destek katmanları üzerinde oluşturulmuş ince bir polimer bariyer tabakasından oluşur. Ters osmoz membranları su gibi küçük moleküllerin geçişine izin verir  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  gibi tek yüklü iyonları tutar.

Tuz arıtma ve atık su ıslahı için RO teknoloji uygulamaları, RO işleminin gelişmesine paraleldir. Çizelge 2.2.'de RO uygulamalarının örnekleri listelenmiştir.

Çizelge 2.2. RO market uygulamaları.

DURUM	ENDÜSTRİ	UYGULAMALARI
Olgun	Tuz Arıtımı	İçme suyu ürünleri
		Deniz suyu
		Tuzlu su
		Belediye atık su ıslahı
	Ultra saf su	Yarı iletken üretim
		İlaçlar
Büyüyen	Elektrik, su, hava gazı hizmetleri ve güç üretimi	Kazan besleme suyu
		Soğutma kulesi geri dönüşümü
	Kullanım noktası	Ev ters ozmos
Yeni Gelişen	Kimyasal proses endüstrileri	Proses suyu üretimi ve tekrar kullanımı
		Atık bertaraf ve suyun tekrar kullanımı
		Su/organik sıvıların ayrılması
		Organik sıvı karışımların ayrılması
	Metaller ve metal kaplama	Maden atık su arıtma
		Durulama suyu tekrar kullanımı
		Metallerin geri kazanımı
	Gıda işleme	Süt işleme
		Tatlandırıcıların deriştirilmesi
		Meyve suyu ve içecek işleme
		Hafif bira ve şarap üretimi
		Atık işleme
	Tekstil	Boyama ve cilalama
		Kimyasal geri kazanımı
		Suyun tekrar kullanımı
	Selüloz ve kağıt	Atık bertaraf ve suyun tekrar kullanımı
	Biyoteknoloji/tıp	Fermantasyon ürünleri kurtarma arıtma
	Analitik	İzolasyon, deriştirme, çözünenlerin ve partiküllerin aydınlatılması
	Tehlikeli maddelerin uzaklaştırılması,	Yüzey ve yer altı sularından çevresel kirleticilerin uzaklaştırılması

### 2.6.2. Ultrafiltrasyon

Ultrafiltrasyon membranlar 1907 yılının başlarında [41] laboratuvar ölçekli veya küçük ölçekli çalışılmıştır. İlk ticari ultrafiltrasyon (UF) membranları, asimetrik RO membranların gelişiminde yan ürün olarak Millipore ve Amicon tarafından 1960'ların ortalarında tanıtılmıştır.

UF membranlarda RO membranlardan farklı olarak, membran boyunca önemli ozmotik basınç oluşmaz çünkü gözenek yapısı (gözenek boyutu 1-100 nm) mikro çözünenlerin (MWs<300) membrandan geçişine izin verir [54]. UF membranlar, pratik olarak, makromoleküller, kolloidler ve düşük moleküler ağırlıklı türler 10,000 'den daha büyük bir moleküler ağırlığa sahip çözünenlerin ayrılması için engel olarak kullanılır. Bu türler ozmotik basınç oluştursa da genelde basınç sadece birkaç bardır. Bu nedenle, UF sürücü güç olarak kullanılan hidrostatik basınç farkı 1-10 bar aralığındadır. UF membranların seçiciliği, ayrılacak bileşenlerin boyutlarına ve yüzey yüklerine, hidrodinamik koşullar gibi membran özelliklerine bağlıdır. UF membranların endüstriyel uygulamaları Çizelge 2.3.'de verilmiştir.

Çizelge 2.3. UF membranların endüstriyel uygulamaları.

ENDÜSTRİLER	UYGULAMALARI
Otomobil ve ev aletleri endüstrisi	Durulama sularından elektroforetik boyaların geri kazanımı
Metal işleme endüstrileri	Metal şekillendirmede kullanılan emülsiyonların geri kazanımında
Gıda işleme	Süt: - peynir altı sularından proteinlerin geri kazanımı - diyet süt üretimi
	Et işleme atıklarından proteinlerin geri kazanılması
	Yumurta beyazının deriştirilmesi
	Özellikle şarabın, sterilizasyonunda ve berraklaştırılmasında
	Nişasta ve maya işlemleri atıklarından değerli bileşenlerin geri kazanımında
Selüloz ve kağıt endüstrisi	Atık kağıt fabrikası, atık arıtma
İlaç endüstrisi	Suyun veya çözeltilerin steril filtrasyonu
	Biyolojik olarak aktif maddelerin (enzimlerin, virüslerin, nükleik asitlerin, spesifik proteinlerin) izolasyonu, deriştirilmesi ve arıtılması
	Kanın damıtılması
Yarı iletken endüstrisi	Ultra saf suyun üretilmesi
Su endüstrisi	Nanofiltrasyon ve RO ön işlemleri

Pek çok UF membranlar asimetrik gözenek yapıdadır ve genellikle faz-dönüşüm yöntemiyle hazırlanırlar. Selüloz asetat UF'nin ilk on yılında ana membran malzemesi olmuştur. Poliakrilonitril, aromatik poliamidler, polisülfon, polietersülfon, polivinilklorür ve poliviniliden florür gibi polimerler ve blendleri selüloz asetata göre termal ve kimyasal olarak daha kararlıdır.

### **2.6.3. Nanofiltrasyon**

Nanofiltrasyon (NF) terimi 1980 yılının ikinci yarısında "RO prosesini" tanımlamada FilmTec tarafından tanıtılmıştır. NF, seçici ve bilinçli olarak besleme suyundaki bazı iyonik çözünenlerin geçişine izin verir.

Gözeneksiz yapısı ve çözelti-difüzyon taşıma mekanizmasına sahip RO membranından farklı olarak, NF membranlar eleme ve difüzyon taşıma mekanizmalarının her ikisi ile, gözenekli ve gözeneksiz membran ara yüzünde çalışır. NF membranlar tuz tutma durumunda UF ile aynı özellikleri gösterir. NF membranlar, RO membranlar ile karşılaştırıldığında çok daha düşük basınçla yüksek su akıları (su kazanımlar) ile çalıştırılır ve önemli enerji tasarrufu sağlarlar. Buna ek olarak, pek çok NF membranların yüzeyindeki yük sayesinde elektriksel etkileşimler aktarıma ekleme olur ve NF membranlar seçici reddeder.

NF membranlar (NaCl, KCl gibi) tek değerlikli tuzlar için yüksek geçirgendir, fakat çok değerlikli tuzların neredeyse tamamını eleyebilirken, nispeten küçük organik bileşikleri ayırırlar [55]. NF süt endüstrisinde peynir altı suyu konsantrasyonu ve demineralizasyonunda RO'ya alternatif olarak kullanılmıştır. 1990 yılına kadar, NF membranların deniz suyunu yumuşatma, gıda, tekstil ve madencilik gibi sektörlerde [56-58] birçok uygulaması olmuştur. NF membranların en büyük dezavantajı, membran gözenek boyutu ve gözenek boyutu dağılımı, tekrarlanabilirliği kontrol etmenin zorluğudur.

### **2.6.4. Mikrofiltrasyon**

Mikrofiltrasyon (MF) membranlar, çözücü veya diğer düşük moleküler ağırlıklı bileşenlerden 0,1-10 µm arasında bir boyut aralığında yabancı maddelerin ayrılması

(partiküller, virüsler ve bakteriler) için kullanılır. Ayırma mekanizması eleme etkisine dayanır ve bir yük veya adsorpsiyona dayalı ayırma mümkünse de, partiküller boyutlarına göre ayrılırlar. MF da uygulanan basınç değeri diğer filtrasyon proseslerine göre kıyaslanırsa biraz düşüktür (<2 bar) [59]. MF membranlarda sistemik çalışmalar, Bechold tarafından yirminci yüzyılın başında başlamıştır. Bechold, farklı bileşimdeki döküm çözeltilerinden membran yapmış ve gözenek boyutunun değişebildiğini bulmuş ve ayrıca membranın maksimum gözenek boyutunu hesaplamak için kabarcık noktasını uygulamıştır.

MF membranların ilk ticarileşmiş uygulaması 1960 yılında ilaç ve biyolojiklerin üretiminde olmuştur. Takip eden 20 yıl içinde, MF membranlar ağırlıklı olarak steril süzme, ilaç endüstrisinde (mikroorganizmaların uzaklaştırılması) ve son filtrasyon, yarı iletken endüstrisinde yıkama suyunda (partikül uzaklaştırılması işlemi) kullanılmıştır. İlaç endüstrisindeki kadar sıkı olmasa da, MF kolay ve ekonomik olması açısından, bira ve şarap sterilizasyonu, yanı sıra elma ve diğer meyve suları berraklaştırılmasında kullanılmıştır.

### **2.6.5. Gaz ayrımı**

Gaz ayrımı membranın ilk önemli bilimsel keşifi, 1831 yılında farklı oranlardaki farklı gazların doğal kauçuktan geçişi ile Mitchell tarafından yapılmıştır [60]. Gaz ayrımı membranlara en büyük katkı Thomas Graham'a atfedilebilir. Thomas Graham, gaz taşıma mekanizması için çözelti-difüzyon kavramını ilk kez önermiştir. Havadan oksijeni ayırma işlemi ilk defa gaz ayrımı ile gerçekleştirilmiştir.

Gaz ayrımında mikro gözenekli membranların ilk büyük ölçekli uygulaması, askeri amaçlı ve nükleer uygulamalarda uranyum izotoplarını ayırmak için inorganik membranların kullanımı ile 1945 yılı öncesine dayanmaktadır [61]. Gözeneksiz polimerik membranların seçiciliğinin mikrogözenekli membranlardan daha yüksek olmasına rağmen, gözeneksiz polimerik gaz ayrımı membranları sadece ekonomik olarak 1970' ler de rekabetçi olabilmiştir. Membran kalınlığından kaynaklı yetersiz düşük akı nedeniyle gaz ayrımı membranların ticari kullanımı sınırlıdır. Bu sorun, daha sonra 1962 yılında Loeb ve Sourirajan tarafından yapılan entegral deri tabakalı asimetric membranların buluşu ile aşılmıştır.

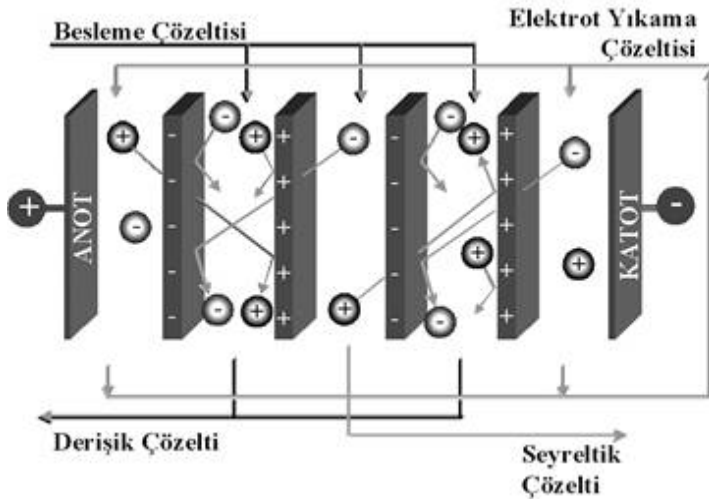
Basit bir gaz ayrımı membran proses kurulumu, katı-sıvı ayrımı için kullanılanlardan akıştaki faz farkı hariç önemli ölçüde farklı değildir. Gaz karışımı yüksek basınçta membran modülü besler. Bir bileşen membrandan daha hızlı difüzenir ve difüzlendiği tarafta zenginleştirilir, gazın geri kalanı artık madde akımı altında deriştirilir. Tam bir ayırma işlemi için, geçen veya madde akımının bir kısmının geri dönüştürülmesi gerekebilir.

#### **2.6.6. Diyaliz**

Diğer bir membran ayırma prosesi olan diyalizin, endüstriyel olarak kullanılmamasına rağmen böbrek yetersizliği olan hastalardaki kandan toksik metabolitlerin uzaklaştırılması gibi çok önemli bir işlevi vardır ve büyük ölçeklerde kullanılmaktadır. Zaman içerisinde birçok değişiklik geçiren diyaliz günümüzde yaklaşık 1 m<sup>2</sup>'lik membran alanına sahip modüller içinde, içi boş lif membranlardan imal edilirler. İzotonik tuz çözeltisi, diyalizat, liflerin dışından çapraz akımla pompalanırken, kan liflerin merkezinden sirküle ettirilir. Kandaki üre, kreatinin ve diğer düşük molekül ağırlıklı metabolitler lif duvarından difüze olurlar ve tuz çözeltisiyle uzaklaştırılırlar. Ayırma için sürücü güç derişim gradyenidir [1].

#### **2.6.7. Elektrodializ**

Şekil 2.15.'de gösterilen elektrodializ (ED) prosesi, elektrolit çözeltilerindeki elektrotlar ile doğru akım kullanılarak diyaliz hızını arttırmak amacıyla geliştirilmiş iyon seçici membranların kullanıldığı bir ayırma prosesidir. ED'de iyonlar elektriksel sürücü kuvvetin etkisiyle çözeltilerden ve membranlardan aktarılırlar. Günümüzde ED, en genel kullanımı ile, elektriksel alan ve iyon değiştirici membranlar vasıtasıyla sisteme beslenen sulu elektrolit çözeltisinin, yüksek tuz oranlı suya ve tuzu giderilmiş suya ayrılmasında kullanılan elektrolitik bir proses olarak nitelendirilebilir [1]. ED, tuzlu ve acı sudan içilebilir su elde edilmesi, meyva sularının asitliğinin giderilmesi, pH kontrolü ve ağır metal geri kazanımı, klor-alkali tesislerinde kostik soda üretimi gibi alanlarda kullanılmaktadır [1,62].



Şekil 2.15. Elektrodiyaliz yönteminin şematik olarak gösterilmesi [63].

### 2.6.8. Pervaporasyon

Pervaporasyon (PV) sıvı karışımların ayrılması için kullanılan nispeten yeni bir membran prosesidir. PV da, bir sıvı karışımı, membranın bir tarafı ile temas ettirilir ve süzüntü diğer tarafta düşük basınçlı buhar olarak uzaklaştırılır. Membrandan aktarım, besleme çözeltisi ve süzüntü buharı arasındaki buhar basınç farkı sebebi ile olur [64]. Ayırma esas olarak besleme bileşenleri ile membran materyali ve geçirilen maddeler arasındaki karmaşık etkileşimler tarafından kontrol edilen besleme bileşenleri arasındaki sorpsiyon ve difüzyon farklılıklarına göre elde edilir. PV da, RO ve gaz ayırımı da ki bazı ortak unsurlar vardır. Bununla beraber PV da sıvı fazdan buhar fazına dönüşen türlerin membrandan geçmesi ve prosesin sürücü kuvvetinin, süzüntü akımının kimyasal potansiyelini azaltarak sağlamasından ötürü, RO, UF, veya MF farklıdır.

PV'nin önemli uygulamalarından biri alkol veya diğer çözücülerden polivinil alkol ve poliakrilonitril kompozit membranlar ile suyun uzaklaştırılması [41] iken bir diğeri de, kirlenmiş sudan küçük miktarlardaki organik bileşiklerin uzaklaştırılmasıdır. PV'nin bu iki temel uygulamasında, suyun ve organik çözücülerin polarite farkıyla, kolay ve ekonomik ayrıştırılması avantaj sağlamaktadır. Ek olarak, bu prosesin diğeri endüstriyel alanlardaki kullanımları, kirlilik kontrolü, çözücü geri kazanımı ve organik-organik ayrıştırılması şeklindedir [41].

Buhar-sıvı ayırma denge özelliklerini belirleyen geleneksel damıtma işlemi ile karşılaştırıldığında, PV belirli bir karışımı ayırmak için potansiyel olarak daha verimli bir yaklaşım sağlar. Birçok PV membranı mikro gözenekli destek üzerine seçici tabakanın, çözelti-kaplaması ile oluşturulan, kompozit membranlardır. Organik çözücülerin susuzlaştırılması için poliakrilonitril, kitosan ve Nafion gibi destek üzerine kaplanmış çapraz bağlanmış polivinil alkol (PVA) gibi birkaç mükemmel membran malzemesi vardır.[64].

### **2.6.9. Membran distilasyonu**

Membran distilasyonu (MD) atmosferik basınç altında, sıcaklık farkının sürücü kuvvet olduğu bir membran prosesidir. MD'de farklı sıcaklıklara sahip, çözeltiler (deriştirilecek çözelti (meyve suyu gibi) ve ozmotik ajan çözeltisi ) mikrogözenekli hidrofobik bir membran tarafından ayrılmaktadır. Membranın hidrofobik karakteri sayesinde sıvı fazda kütle transferinin önüne geçilmekte ve membran porlarının girişinde bir buhar-sıvı fazı oluşmaktadır. Bu koşullar altında sıcak taraftan soğuk tarafa doğru su buharı transferi gerçekleşmektedir. Membran distilasyonunda sürücü kuvvet, mevcut sıcaklık gradyeni dolayısıyla iki çözelti arasında oluşan buhar basıncı farkıdır [20]. MD prosesi ile ters ozmoz sisteminde sistem performansını olumsuz yönde etkileyen derişim polarizasyonu sorununun büyük oranda önüne geçilmektedir [65].

### **2.6.10. Ozmotik membran distilasyonu**

Bu çalışmada ozmotik membran distilasyonu (OMD) yöntemi ile çalışıldığından, OMD ile ilgili daha ayrıntılı bilgi verilmektedir.

Ozmotik membran distilasyonu (OMD) meyve ve sebze suları ile farmosetikler gibi düşük sıcaklık uygulamalarının gerektiği kimyasal ve enzimatik tepkimeler için uygun bir membran ayırma tekniğidir. OMD'de kullanılacak olan hidrofobik karakterdeki membran; iyi termal ve kimyasal dayanıma, sıcaklık polarizasyonunu aza indirmek için iyi ısı iletkenliğe ve mekanik özelliğe sahip olmalıdır. İki çözeltinin çözünen madde derişimleri arasındaki buhar basıncı farkı ve bunun sonucunda oluşan su aktivitesindeki farklılık, seyreltik çözeltiden, hipertonic tuz çözeltisine doğru su buharı transferine yol açmaktadır. NaCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub> ve K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> gibi inorganik tuzlar veya gliserol ve poligliserol gibi organik çözücüler süpürme (stripping) çözeltisi olarak kullanılmaktadır. Uygun

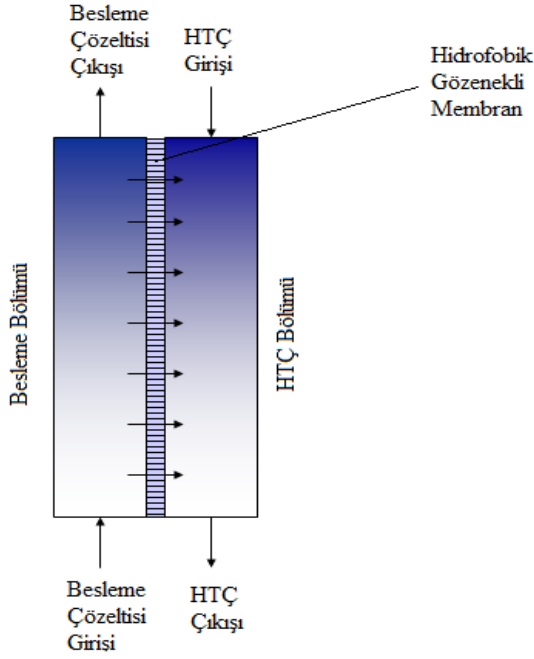
süpürme çözeltisinin seçimi proses verimi için çok önemlidir. Hipertonik tuz çözeltisinde kullanılan inorganik tuz seçiminde tuzun çözünürlüğü, termal kararlılığı, toksitesisi, koroziyifliği ve fiyatı, membran yüzeyini ıslatmaması, uçucu olmama ve viskozitesinin düşük olma gibi özellikleri dikkate alınmalıdır. RO, UF ve MF gibi basıncın sürücü kuvvet olduğu membran prosesleri ile kıyaslandığında OMD'un atmosferik basınç altında çalışmaya elverişli olması nedeniyle düşük yatırım maliyeti ve daha az membran kirlenme riski oluşmaktadır.

#### Ozmotik membran distilasyonun prensibi

OMD; besleme olarak kullanılan seyreltik çözeltilerdeki bileşenlerin, hidrofobik mikrogözenekli membranlar aracılığıyla, doygunluk derişimine yakın HTÇ tarafına aktarımını sağlayan bir prosestir. Hidrofobik membran kullanımındaki amaç membranın temas halindeki çözeltiler ile ıslanmasını engellemek ve sadece buharın geçişine izin vermektir. OMD'de sürücü kuvvet, membranın iki tarafında bulunan suyun aktifliğinin farklı olması nedeniyle çözeltilerin buhar basıncı farkıdır. Membran yüzeyi ve membrana yakın sınır tabakası olarak bilinen kısımda gerçekleşen OMD prensibi;

- Besleme çözeltisinin sınır tabakası ile etkileşimi ve suyun buharlaşması
- Buharın hidrofobik mikrogözenekli membrandan transferi
- HTÇ tarafındaki sınır tabakada buharın tekrar yoğuşmasıdır.

OMD'nin prensibi şematik olarak şekil 2.16.'da verilmiştir.



Şekil 2.16. OMD yönteminin prensibi.

#### Ozmotik membran distilasyonu prosesinin avantajları

- Oda koşullarında çalışmaya uygun olması (basit bir sistemdir),
- Yardımcı madde ve teçhizat gerektirmemesi buna bağlı olarak maliyetinin düşük olması,
- Yüksek derişimde ürün eldesi,
- Isıya duyarlı bileşenlerin kaybının az olmasıdır (tat, koku ve aroma vb. değişimlerin olamaması).

#### Ozmotik membran distilasyonunda kütle transferi

OMD'de su aktarım mekanizması membran distilasyon ile aynı olup, membranın temas halinde olduğu HTÇ ve besleme çözeltileri arasındaki buhar basıncı ve su aktivitesine bağlıdır:

$$P_{BÇ} = P^0 a_{BÇ} \quad (2.2)$$

$$P_{HTÇ} = P^0 a_{HTÇ} \quad (2.3)$$

Eşitlikte;

$P^0$  : Saf suyun buhar basıncı

$a_{BÇ}$  : Besleme çözeltisi su aktivitesi

$a_{HTÇ}$  : Hipertonik tuz çözeltisi su aktivitesi

$P_{BÇ}$  : Besleme çözeltisi buhar basıncı

$P_{HTÇ}$ : Hipertonik tuz çözeltisi buhar basıncıdır.

Sürücü kuvvet; iki çözelti arasındaki su aktivitesi farkından doğan (çözeltilerdeki çözünenlerin yapısından ve derişiminden kaynaklı) buhar basıncı farkıdır ( $P_{BÇ} - P_{HTÇ}$ ).

OMD'de toplam kütle transfer katsayısı (K):

$$1/K = 1/k_{BÇ} + 1/k_m + 1/k_{HTÇ} \quad (2.4)$$

Eşitliği ile verilir ve burada;

K: Toplam kütle transfer katsayısı

$k_{BÇ}$ ,  $k_m$  ve  $k_{HTÇ}$ ; sırasıyla besleme çözeltisi tarafının, membranın ve HTÇ tarafının kütle transfer katsayılarıdır.

Toplam kütle transfer katsayısı akının sürücü kuvvetine oranıdır (Eşitlik 2.5) [66].

$$K = J / (P_{BÇ} - P_{HTÇ}) \quad (2.5)$$

Eşitlikte;

J: Su akısı ( $\text{kg/m}^2\text{saat}$ )

K: Toplam kütle transfer katsayısıdır ( $\text{J/Pa}$ )

Kütle transfer katsayısı, membranın morfolojik özelliklerine, difüzyon türüne, gözeneklerdeki basınç ve sıcaklığa bağlıdır.

Besleme ve hipertonik tuz çözeltilerinde kütle transferi, derişim polarizasyonun artışı ile sınırlıdır. Besleme tarafında, membran yüzeyindeki derişim polarizasyonu, suyun buharlaşması sonucu çözünen derişiminin artması ile oluşmaktadır. HTÇ tarafındaki

membran yüzeyinde oluşabilecek derişim polarizasyonu ise yüksek derişimdeki çözünenlerin membran yüzeyinde birikmesi ile gerçekleşmektedir [66].

Besleme ve HTÇ taraflarında derişim polarizasyonunun oluşumu, kütle transferinde sürücü kuvvetin azalması anlamına gelmektedir. Besleme tarafında su aktivitesinin azalması HTÇ tarafında su aktivitesinin artması, membran boyunca suyun buhar basıncındaki artışın bir ölçüsüdür.

#### Ozmotik membran distilasyonunda HTÇ çeşidinin aktarımdaki etkileri

Ozmotik distilasyonda suyun transfer hızı, HTÇ tarafındaki su buhar basıncı ile ters orantılı olarak değişmektedir. Bu nedenle suda çözünürlüğü yüksek olan ve düşük eşdeğer ağırlığa sahip NaCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> gibi tuz çözeltileri veya karışımlarının [67,68] kullanılarak yüksek oranda sürücü kuvvet sağlanmaktadır. NaCl'ün maliyetinin düşük olması ve toksik olmaması OMD'un gıda ürünlerinin deriştirilmesinde kullanılmasında önemli bir noktadır.

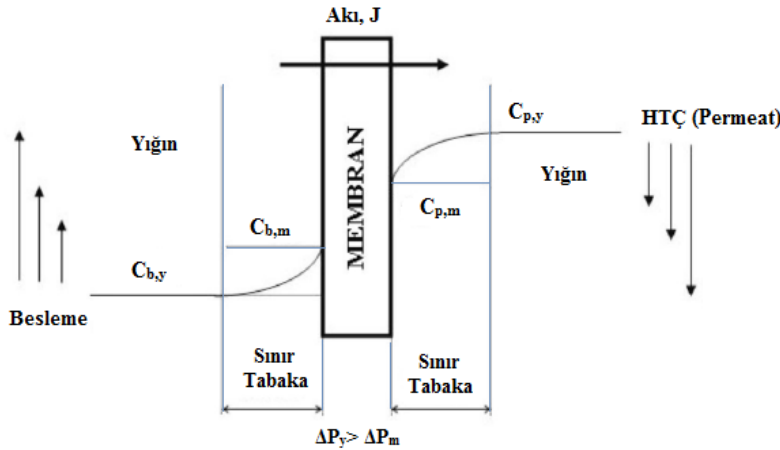
#### Ozmotik membran distilasyonunda HTÇ derişiminin aktarımdaki etkileri

Ozmotik distilasyon prosesinde kullanılan HTÇ derişimindeki artışa paralel olarak transmembran akısının önemli ölçüde arttığı ve bu buhar basıncı farklılığındaki artış nedeniyle oluştuğu birçok araştırmacı tarafından belirtilmiştir. [21,69].

#### Ozmotik membran distilasyonunda derişim polarizasyonun etkileri

OMD prosesinde; hidrofobik karakterdeki membran sadece su buharı geçişine izin verdiği için, besleme çözeltisi içerisinde bulunan çözünen molekülleri besleme-membran ara yüzeyinde birikerek derişebilirler. HTÇ tarafındaki çözelti-membran ara yüzeyinde ise membran boyunca taşınan su buharı yoğunlaşmakta ve ara yüzeydeki derişim azalmaktadır. Su buharı transferinin gerçekleştiği membran ara yüzeylerindeki çözelti derişimleri, hem besleme hem de HTÇ tarafındaki yığın derişimlerinde farklı olduğu gözlenir (Şekil 2.17.). Derişim polarizasyonu olarak adlandırılan bu olay yüzünden OMD prosesinin performansı olumsuz yönde etkilenir [70,71]. Derişim polarizasyonu; membran yüzeyinde ozmotik

basıncın artması ve akının azalması, membran gözeneklerinin tıkanması gibi etkilere sebep olur.



Şekil 2.17. OMD prosesinde ortaya çıkan derişim profilleri [71-73].

Şekil 2.17.'de

$C_{b,y}$ : besleme yığın derişimi,

$C_{b,m}$ : besleme membran yüzeyindeki derişim,

$C_{p,y}$ : permeat yığın derişimi,

$C_{p,m}$ : permeat membran yüzeyindeki derişim,

$\Delta P_y$ = yığın su buharı basıncı farkı,

$\Delta P_m$ = membran yüzeyindeki su buharı basıncı farkıdır.

### Ozmotik membran distilasyonunda membran ıslanmasının etkileri

OMD prosesinin en önemli parçası olan hidrofobik karakterdeki membranda karşılaşılan en büyük problem ıslanmadır. Hidrofobik karakterdeki membranın ıslanması, membranın özelliklerinin yanı sıra membran boyunca uygulanan basınç farkı ile yakından ilişkilidir. Membran boyunca kritik basınç değerinin üzerinde bir basınç uygulandığında gözeneklere sıvı girişi başlar. Sıvı girişi geri dönüşümsüz bir olaydır [74]. Deterjan, yüzey aktif veya benzer özellik gösteren çözücüler de membranın yüzey gerilimini düşürerek, hidrofobik karakterdeki membranın ıslanmasına yol açmaktadır [75,76]. Turunçgil suları gibi kabuk yağı veya yüksek miktarda lipofilik karakterde aroma bileşiği içeren bazı meyve suları membran yüzey gerilimini düşürerek hidrofobik yüzeyin ıslanmasına neden

olmaktadır [77]. Islanan membran hidrofilik özellik kazanmakta ve klasik mikrofiltrasyon membranı gibi davranmaktadır. Bu durumda membran boyunca su akısı sıvı fazda oluşmakta ve su ile birlikte suda çözünen bileşenler de taşındığından deriştirme işlemleri gerçekleşmemektedir [22].

## **2.7. Ozmotik Membran Distilasyonu Prosesinin Uygulamaları ile İlgili Literatür Araştırması**

1999 yılında Mansouri ve Fane [78] yağlı besinlerin OMD işleminde, modifiye edilmiş üç farklı ticari membran; Celgard 2500 (PP/PE), Millipore GVSP (PVDF) ve UPVP (ultra yüksek molekül kütleli polietilen) kullanarak, polivinil alkol ile kapladıkları ticari membranlarda akı değerinde önemli olmayan bir artış elde etmişlerdir. Limoneni portakal içerisinde yer alan başlıca yağ olması sebebiyle model yağlı besin olarak kullanmışlar, PVA kaplanmış membranların 24 saatlik deney süresi boyunca yağ emülsiyonunda kararlı olduğunu, ıslanmadığını ve kaplamalarda herhangi bir kopma ya da hasarın olmadığını tespit etmişlerdir. Kaplamalardaki hidrofilik karakterin artmasıyla limonen içeren beslemelerde akıda çok az bir artış gözlemişlerdir.

2000 yılında Courel ve arkadaşları [26] sakkaroz çözeltisinin OMD ile deriştirilmesinde PP destekli PTFE ince gözenekli (TF 220) ticari membranları kullanmışlar, HTC, besleme derişimlerinin, sirkülasyon hızlarının, sıcaklığın, besleme ve HTC arasında oluşturulan sıcaklık farkının aktarıma etkisini incelemişlerdir. Aktarım aktivasyon enerjini 43,7 kJ/mol olarak hesaplamışlardır. Besleme ve HTC arasında sıcaklık farkı oluşturduklarında ise akıda önemli bir artış gözlemişlerdir.

Courel ve arkadaşları [79], iki farklı düzlemsel PP destekli PTFE ince tabakalı membranlar (TF200 ve TF450) ile suyun aktarımını çalışmışlar. HTC sirkülasyon hızının artmasıyla akıdaki artışın kütle transfer direncinin düşmesine atfetmişler. TF200 membran kullanarak HTC kütle kesrinin buhar akısına etkisini incelediklerinde, HTC kütle kesrinin artmasıyla akının arttığını bulmuşlardır.

2001 yılında Vaillant ve arkadaşları [80] OMD ile PP boş lif içeren membranlarla çarkıfelek meyve suyunun deriştirilmesi incelemişlerdir. Hızın, sıcaklığın ve çözelti derişiminin akı üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Su kullanılması halinde ortalama

buhar akısını 0,75 kg/m<sup>2</sup>h, meyve suyunun 40 g TSS/100 g'a deriştirilmesi halinde buhar akısını 0,65 kg/m<sup>2</sup>h ve meyve suyunun 60 g TSS/ 100 g'a deriştirilmesi halinde buhar akısını 0,50 kg/m<sup>2</sup>h olarak elde etmişlerdir.

2003 yılında Cassano ve arkadaşları [7] geleneksel yöntemlere alternatif olarak turunçgil (portakal ve limon) ve havuç suyunun UF, RO ve OMD birleştirilmiş membran prosesleri ile berraklaştırılması ve deriştirilmesini çalışmışlardır. UF ile ham meyve suyunu berraklaştırdıktan sonra, RO ile meyve sularını 15–20 g TSS/100 g deriştirmişlerdir. Son basamakta da RO'dan elde ettiği ürünü OMD ile 60–63 g TSS/100 g derişime kadar ortalama 1 kg/m<sup>2</sup>h'lik akı ile deriştirmişlerdir. Elde ettikleri ürünün aroma ve renginin taze meyve suyuna benzer olduğunu ve aynı zamanda toplam antioksidan aktivitesinin de korunduğunu belirtmişlerdir.

2003 yılında Ali ve arkadaşları [81] OMD ile sakkaroz çözeltisinin deriştirilmesi esnasında uçucu maddelerin aktarımını, yarı endüstriyel pilot tesis üzerinde yaptıkları çalışmalarda, meyvelere ait dört aroma bileşiminin transfer kinetiğini gaz kromatografi ile incelemişlerdir. Belirgin geçirgenlik tanımına dayanan basit bir modeli, transfer kinetiği karakterize etmek için geliştirmişler. Aroma transferinin, deriştirilecek çözeltinin sirkülasyon hızı ve sıcaklığının azaltılması ile önemli ölçüde azaltılabileceğini belirtmişlerdir. Klasik buharlaştırma işlemi ile karşılaştırıldığında, OMD da aroma maddelerinde daha küçük kayıpların olduğunu rapor etmişlerdir.

2004 yılında Alves ve arkadaşları [82] sakkarozun iki ayrı membran reaktörden (Accurel® PP Q3/2 PP fiber ve Microdyn üç adet tübüler PP membran) deriştirilmesini incelemişler, deriştirme işlemlerinde besleme olarak 12 ° Briks'lik sakkarozu deriştirmişlerdir. Ozmotik çözelti olarak 5,4 M 9L birinci reaktörde, 3,5 M 2,5 L CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O'ı ikinci reaktörde kullanmışlar, birinci reaktörde çalışma sıcaklığını 25 °C ikinci de ise 30 °C'u tercih etmişlerdir. CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O'ün derişiminin artmasına bağlı olarak akı değerinin arttığını, bu durumun sürücü kuvvetin artmasından dolayı olduğunu ve beklendiğini belirtmişlerdir. Sakkaroz çözeltisi derişimdeki artışa bağlı olarak da her iki membran reaktörde sürücü kuvvetin azalmasına bağlı olarak akıda azalma gözlemişlerdir.

2004 yılında Bui ve arkadaşları [28], PP boş lif (PP375) ve PVDF boş lif (PV 375 ve PV 660) membranlar ile glikoz çözeltisini deriştirmişlerdir. HTÇ olarak % 45 (m/m)'lik  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kullanmışlardır. Çalışma koşullarından sıcaklığın, besleme derişiminin ve HTÇ çapraz akış hızının akı üzerinde önemli artışlara sebep olduğunu ama besleme çapraz akış hızının akıda önemli bir değişikliğe sebep olmadığını belirtmişler, PV375 membranda akı değeri 1,67-4,73  $\text{kg/m}^2\text{h}$  iken PV660 için akı değeri 1,00-2,87  $\text{kg/m}^2\text{h}$  aralığında bulmuşlardır.

2005 yılında Xu ve arkadaşları [83] koruyucu kaplama malzemesi olarak aljinik asit-silika hidrojelleri, PTFE membranlarda kullanarak, yağlar ve deterjanlara karşı ıslanabilir yüzey aktif kompozit membranlar oluşturmuşlardır. Membranlarda silika oranını % 5-20 aralığında değiştirmişler ve plastikleştirici olarak gliserol olması ve olmaması durumundaki etkileri incelemişlerdir. Gliserol ile hazırlanan membranlarda gliserol eklenmeden hazırlananlara göre daha iyi bir ısıl kararlılık, mekanik mukavemet ve su emme yeteneği olduğunu gözlemişlerdir. Kaplanmamış ve gliserol eklenerek kaplanmış membranlardan saf su, portakal yağı (limonen)-su karışımı ve sodyum dodesilbenzen sülfonat çözeltilerinin OMD testlerini incelemişlerdir.

2006 yılında Babu ve arkadaşları [17] ananas suyunu, ozmotik ajan olarak sadece sakkaroz, sakkaroz-NaCl karışımlarına ve sadece NaCl çözeltilerine karşı OMD ile deriştirmişlerdir. Sıcaklığın aktarım üzerindeki etkilerini çalışmışlar ve ozmotik ajan olarak % 40 sakkaroz / % 12 NaCl kullanmaları halinde sıcaklığın 25° C'dan 45° C'a çıkmasıyla akının yaklaşık % 78 arttığını bulmuşlardır.

2006 yılında Nagaraj ve arkadaşları [21] farklı gözenek çapına sahip (0,05 ve 0,2 $\mu\text{m}$ ) PP düz tabakalı membran modüllerden, ananas/limon suyunu OMD prosesi ile deriştirmişlerdir. HTÇ çeşidini (NaCl-  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), akış hızının, derişiminin, membran türünün ve sıcaklığın aktarıma etkilerini incelemişlerdir. Her iki HTÇ için en yüksek derişim kullanılması halinde en yüksek akıyı elde ettiklerini fakat kalsiyum klorürün akı değerinin sodyum klorürden fazla olduğunu söylemişlerdir.

2006 yılında Babu ve arkadaşları [84] OMD ile yosunlardan elde edilen mavi pigmentin ve limon suyu deriştirilmesinde besleme ve HTÇ derişimleri ve sirkülasyon hızlarının

etkilerini incelemişler, HTÇ derişimi ve sirkülasyon hızının artmasıyla akının arttığını belirtmişlerdir.

2007 yılında, Cassano ve arkadaşları [6] membrana dayalı prosesler ile dikenli armut (cactus pear) meyve suyunu berraklaştırmayı ve deriştirmeyi hedeflemişlerdir. Yaklaşık 11° Briks, toplam çözünebilir katı (TSS) içeriği olan taze meyve suyunu, laboratuvar ölçeğindeki, bir ultrafiltrasyon (UF) aşaması ile berraklaştırmışlar, berraklaştırılan meyve suyunu daha sonra OMD ile deriştirmişlerdir. Süpürme çözeltisi olarak % 60 (m/m)  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ve Celgard mikrogözenekli PP boş lif içeren membran kullandıklarında  $1,16 \text{ kg/m}^2\text{h}$ 'lik akı elde etmişlerdir.

Warckzok ve arkadaşları [85], elmanın ozmotik dehidrasyonundan elde edilen şeker çözeltinin OMD ile deriştirilmesini çalışmışlardır. Çalışmalarında ticari PTFE membran, HTÇ olarak da % 50,0 (m/m)  $\text{CaCl}_2$  ve % 24,6 (m/m) NaCl kullanmışlardır. HTÇ çeşidinin ve besleme çözeltisi derişiminin aktarımdaki etkilerini incelemişler, besleme çözeltisi viskozitesinin su akısını sınırladığını bunun aksine HTÇ derişiminin sınırlamadığını belirtmişlerdir.

2007 yılında Thanedgunbaworn ve arkadaşları [86] PVDF boş lif içeren membranlardan fruktoz ve üzüm suyunu OMD prosesi ile deriştirmişlerdir. Besleme ve HTÇ sirkülasyon hızının, besleme derişiminin ve sıcaklığın akı üzerine etkilerini incelemişlerdir. HTÇ olarak % 43 (m/m)  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  tercih etmişlerdir. Sıcaklığın ve besleme çözeltisi derişiminin aktarım üzerinde önemli bir etki oluşturduğunu, HTÇ ve besleme sirkülasyon hızlarının akı üzerindeki etkisini az olduğunu rapor etmişlerdir.

2008 yılında Hongvaleerat ve arkadaşları [18] ananas suyunu OMD ile deriştirmişlerdir. HTÇ sirkülasyon hızının ve besleme ile HTÇ arasında oluşturulan sıcaklık farkının aktarıma etkilerini incelemişler, besleme ile HTÇ çözeltisi arasındaki sıcaklık farkının 15 °C olması halinde, hiç sıcaklık farkı olmaması durumuna göre akının yaklaşık iki kat arttığını belirlemişlerdir. HTÇ sirkülasyon hızının artmasıyla elde edilen akıdaki artışın sıcaklık farkına göre elde edilen kadar önemli olmadığını gözlemişlerdir.

2009 yılında Valdés ve arkadaşları [23] tropikal bir meyve olan noni meyvesinin suyunu OMD ile deriştirmişlerdir. Proseslerinde iki boş lif içeren modül (Celgard Liquicel 1\*5,5

ve Celgard Liquicel 1,7\*5,5) ve HTÇ olarak da kalsiyum klorür kullanmışlardır. 30 °C'luk sabit sıcaklıkta sirkülasyon hızının 0,1-1,0 L/dak olarak değişmesiyle akı değeri 0,090-0,413 kg/m<sup>2</sup>h elde etmişler ve fenolik bileşik kaybı olmaksızın yüksek kalitede ürün elde ettiklerini belirtmişlerdir.

2012 yılında Hasanoğlu ve arkadaşları [87] dört ortak aroma bileşikleri içeren temsili meyve suları ( her birinin besleme çözeltisindeki derişimi 500 ppm olan etanol, etil asetat, bütanol ve asetaldehit içeren 10<sup>0</sup> Briks sakkaroz çözeltisi) besleme çözeltisi olarak, makro-gözenekli bir hidrofobik membranla (Celgard Liquicel PP), CaCl<sub>2</sub> HTÇ çözeltisi olarak kullanarak OMD yoluyla deriştirmişlerdir. HTÇ tarafında absorbe olan aroma bileşenleri vakum altında soğuk tuzakların kullanılması ile membran evaporatör aracılıyla ekstrakte etmişlerdir. Meyve sularının bu şekilde, hem deriştirilmesi hem de aroma geri kazanımı eş zamanlı olarak iki fiber membran düzeneği ile gerçekleştirmişlerdir. Aroma transferine hidrodinamik koşulların, HTÇ derişiminin, ekstraksiyona uygulanan vakum basıncının ve OMD prosesinde ekstraksiyon bileşenlerinin aroma kinetiklerinin etkilerini incemişlerdir.

2013 yılında Kujawski ve arkadaşları [88] kırmızı üzüm suyunun OMD ile suyunu gidermeye çalışmışlardır. Farklı gözenek boyutlarına sahip PTFE membranlar ve süpürme çözeltisi olarak da % 50 (m/m) CaCl<sub>2</sub> kullanmışlardır. Her bir deney için permeat akısı, başlangıç ve son meyve suyu derişimini, toplam fenolik içeriğini ve antioksidan aktivitesini ölçmüşlerdir. Son meyve suyu derişiminin, OMD ile su giderme işleminin süresinin ve ilk meyve suyu derişimi ile orantılı olduğu bulmuşlardır. Elde ettikleri sonuçlardan OMD meyve suyunun deriştirilmesi sırasında toplam fenolik endeksi ve antioksidan etkinliği gibi fiziko-kimyasal özelliklerin iyi korunmuş olduğunu görmüşlerdir.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

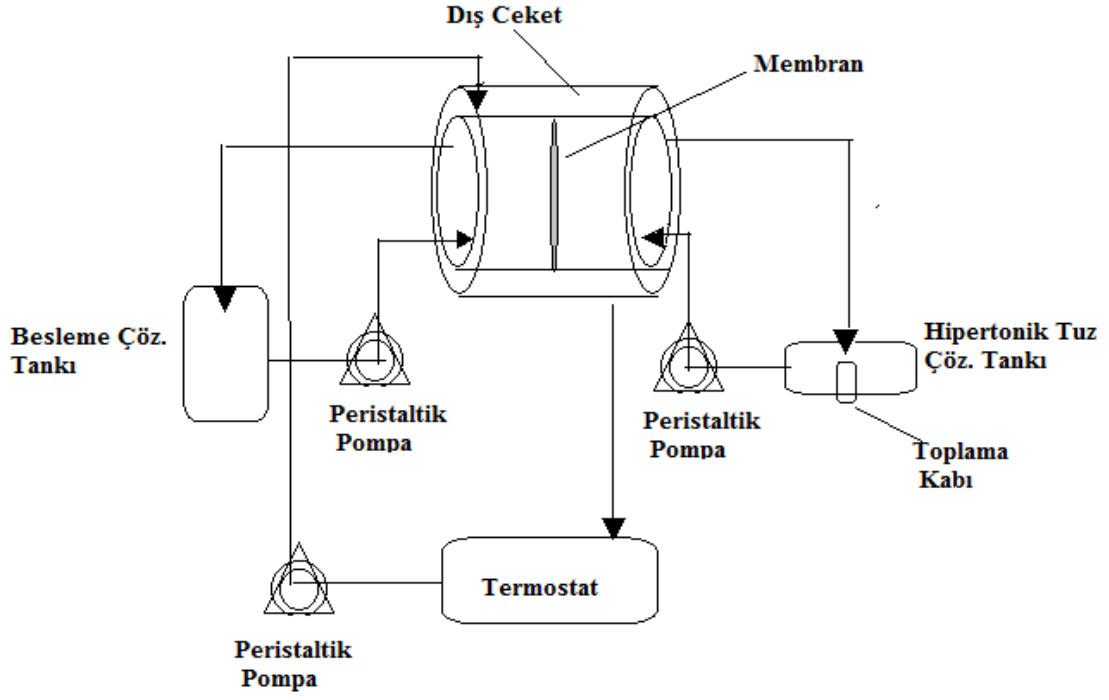
#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Deneylerde kullanılan cihaz ve düzenekler

1. Fourier transform infrared spektrometresi (FTIR, Mattson-1000)
2. Diferansiyel taramalı kalorimetre (General V4.1C DuPont 2000)
3. Taramalı elektron mikroskobu (QUANTA 400F Field Emission)
4. Termogravimetrik Analiz ve Diferansiyel Termal Analiz Sistemi (Perkin Elmer Pyris 1)
5. Temas açısı ölçüm cihazı (Surface Electro Optics PHX 150)
6. Ozmotik membran distilasyon düzeneği
7. Peristaltik pompa (Masterflex L/S)
8. Sabit sıcaklık banyosu (Julabo termostatlı banyo)
9. Etüv (Memmert)
10. Analitik terazi (Adam)
11. Mikrometre (Aldrich)
12. X-Işını difraksiyonu (Rigaku Ultim-IV)

##### Ozmotik Membran Distilasyon Düzeneği

Şekil 3.1. ve Resim 3.1.'de sırasıyla OMD prosesinde kullanılan düzeneğin şematik ve fotoğraf görüntüleri verilmiştir. OMD düzeneği; eşit iki ayrı bölmeden oluşmuş ve bu bölmelerin arasındaki hidrofobik membran, bir çelik kelepçe ile sabitlenmiştir. HTÇ ve besleme çözeltilerinin sistemdeki sirkülasyonu peristaltik pompalar ile sağlanmıştır. Deney süresince sıcaklığın sabit kalması için hücre dışında yer alan çekette termostatlı banyodan gelen su sirküle ettirilmiştir. HTÇ tankının fotoğrafı Resim 3.2.'de verilmiştir. Aktarılan su bu tankta toplanmıştır.



Şekil 3.1. Deneilerde kullanılan OMD düzeneğinin şematik gösterimi.



Resim 3.1. OMD düzeneğinin fotoğrafı.



Resim 3.2. HTÇ tankı fotoğrafı.

*Fourier Transform İnfrared Spektrometresi (FTIR):* PS, PVDF/PS ve PS/Psf blend membranların ince dökülmüş filmlerinin infrared spektrumları, Mattson 1000 model FTIR spektrometresi kullanılarak elde edilmiştir.

*Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC):* Membran örneklerinin (5-8 mg) DSC termogramları, N<sub>2</sub> atmosferinde ve 10 °C/dak ısıtma hızında, General V4.1C DuPont 2000 model kalorimetre kullanılarak elde edilmiştir.

*Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM):* Membran örneklerinin SEM migrografları, numuneler altın ile kaplandıktan sonra, QUANTA 400F Field Emission model taramalı elektron mikroskobu kullanılarak elde edilmiştir.

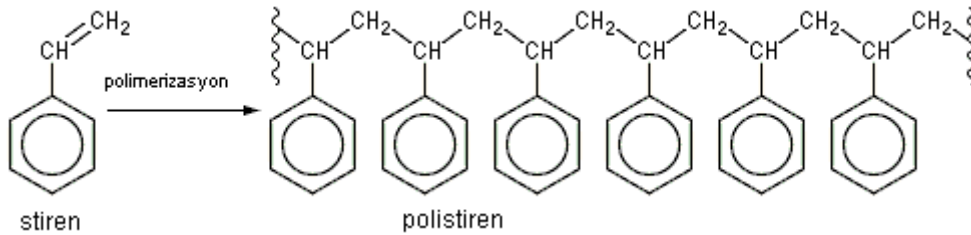
*Termal Garvimetrik Analiz (TGA):* Membran örneklerinin (5-8 mg) TGA termogramları, N<sub>2</sub> atmosferinde ve 10 °C/dak ısıtma hızında, Perkin Elmer Pyris 1 model cihaz kullanılarak elde edilmiştir.

*X-Işını Difraksiyonu (XRD):* Membran örneklerinin, XRD sonuçları Rigaku Ultim-IV marka X-ışını kırınım cihazı kullanılarak elde edilmiştir.

### 3.1.2. Deneyleerde kullanılan kimyasal maddeler

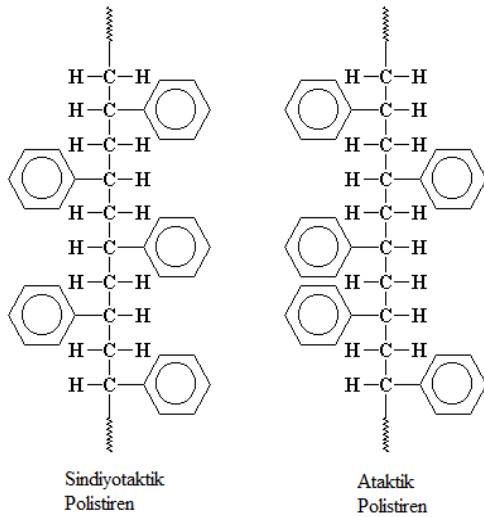
*Polistiren (PS)*: Petkim K-500  $M_w$ : 290.000 g/mol moleköl ağırlıklı, ticari adı “petren” olan polistiren kullanıldı.

Polistiren, stiren monomerinin polimerizasyonu ile yapılan katı ve saydam bir plastik hammaddedir. Dünyada genel amaçlı en çok kullanılan plastik hammadde sıralamasında ilk beşe girmektedir. Şeffaflığı, iyi işlenebilmesi, akışkanlığı, gıdaya uygunluğu ve diğere birçok özellikleri nedeniyle tercih edilmektedir. İzolasyon malzemesi olarak, ince cidarlı kaplarda, boru köpük, kauçuk, çeşitli aletler, otomobil parçaları, paneller ve elektronik aletlerin plastik aksamlarında yaygın olarak kullanılır. Tek kullanımlık bardak, tabak, yoğurt kapları ve ayran kaplarında da sıklıkla kullanılır. Genetik ve moleküler biyolojinin en temel uygulamalarından biri olan hücre kültürlerinde kullanılan kapların yapısında bulunur. Sıklıkla kullanılan çözücöleri ksilen, toluen, N,N-dimetilasetamid (DMAc), N,N-dimetilformamid (DMF)’dir.



Şekil 3.2. Polistirenin kimyasal yapısı.

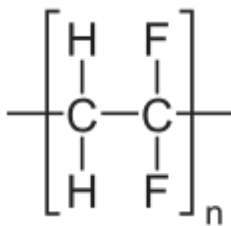
Polistiren bir vinil polimeridir. Yapısal olarak, her bir karbon atomuna bağılı bir fenil grubu ile birlikte, bir uzun hidrokarbon zinciridir. Polistiren; monomer stirenin, vinil serbest radikal polimerizasyonu ile üretilir. Stiren monomerinin; serbest radikal zincir polimerizasyonu ile ataktik, Ziegler-Natta polimerizasyonundan sindiyotaktik yapıda PS polimeri üretilmektedir (Şekil 3.3.). Ataktik yapıdaki PS yüksek oranda amorf olurken sindiyotaktik polistiren yüksek oranda kristalin yapıdadır. Sindiyotaktik PS’in yapısındaki fenil gruplarının düzenli olarak dizilmesinden ötürü kristalin özellik gösterir ve erime noktası 270° C’dir ama üretim maliyetinin yüksek olmasından ötürüde çok pahalıdır [89].



Şekil 3.3. Ataktik ve sindiyotaktik polistiren.

*Poliviniliden florür (PVDF)*: Shanghai Ofluorine Chemical Technology Co. LTD firmasından hediye olarak temin edildi.

Poliviniliden florür (PVDF) kimyasal direnci ve termal kararlılığı nedeniyle mikrofiltrasyon membranları için çok iyi bir malzemedir; kimyasal yapısı Şekil 3.4'de gösterilmiştir. Çoğu inorganik ve organik asitlere dayanıklıdır ve geniş bir pH aralığını tolere edebilir. PVDF, dimetil formamid (DMF), N,N dimetil asetamid (DMAc), N metil prolidon (NMP), dimetilsülfoksit (DMSO) ve trietil fosfat (TEP) içinde çözünür. Bu hidrofobik ve yarı kristalin polimer, genel olarak faz dönüşüm işlemi ile mikrofiltrasyon membranlarını üretmede kullanılır.

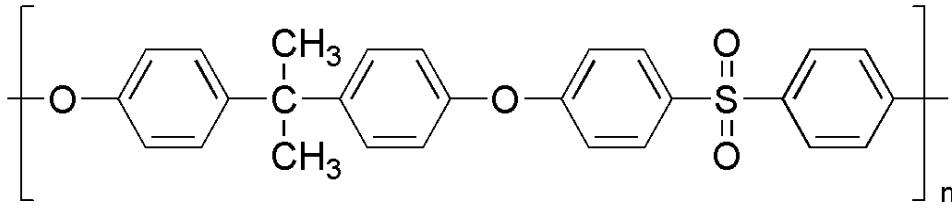


Şekil 3.4. Poliviniliden florürün kimyasal yapısı.

*Polisülfon (PSf)*: Aldrich firmasına ait  $M_w$ : 35.000 g/mol molekül ağırlıklı ürün kullanıldı.

Polisülfon (PSf), amorf, yüksek derecede kimyasal ve termal kararlılık gösteren yüksek performanslı bir polimerdir ve kimyasal yapısı, Şekil 3.5.' de gösterilmektedir.

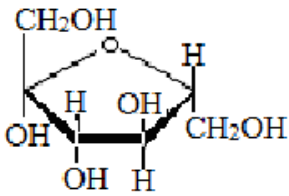
Polisülfonlar genel olarak ultrafiltrasyon, mikrofiltrasyon ve gaz ayırma da kullanılır, fakat birçok ters ozmos, nanofiltrasyon ve bazı gaz ayırma membranlarında gözenekli destek tabaka olarak kullanılır. Cihaz parçalarında, elektronik parçalarda, izolatörlerde, medikal aletlerde, konnektörlerde, pil dış hücresi gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Sıklıkla kullanılan çözücüleri; N-metilprolidon (NMP), dimetil formamid (DMF) , N,N dimetil asetamid (DMAc)'dir.



Şekil 3.5. Polisülfonun kimyasal yapısı.

Fruktoz: Deneylede besleme çözeltisi olarak kullanıldı. Merck firmasından temin edildi.

Fruktoz birçok besin maddesinde (özellikle meyvelerde) bulunan altı karbonlu bir monosakkarittir (Şekil 3.6.). Beyaz katı görünümünde olup suda çok kolay çözünür. Glikozun izomeri olan molekülün kimyasal formülü  $C_6H_{12}O_6$ 'dır. Molar kütlesi 180,16 g/mol olan fruktozun erime noktası 103 °C'dur. Çizelge 3.1.'de çeşitli besinlerin 100 gramında yer alan fruktoz miktarı verildi.



Şekil 3.6. Fruktozun kimyasal yapısı.

Çizelge 3.1. Besinlerin 100 gramında yer alan fruktoz miktarı.

100 g Besin						
<b>Meyveler</b>	<b>Elma</b>	<b>Kayısı</b>	<b>Üzüm</b>	<b>Şeftali</b>	<b>Ananas</b>	<b>Armut</b>
<b>Saf Fruktoz (g)</b>	5,9	0,9	8,1	1,5	2,1	6,2
<b>Sebzeler</b>	<b>Kırmızı Pancar</b>	<b>Havuç</b>	<b>Tatlı Mısır</b>	<b>Şeker Kamışı</b>	<b>Tatlı Soğan</b>	<b>Tatlı Patates</b>
<b>Saf Fruktoz (g)</b>	0,1	0,6	0,5	0,2-1,0	2,0	0,7

*Diğer Maddeler:* Sodyum klorür (NaCl), kalsiyum klorür dihidrat (CaCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O), dipotasyum hidrojen fosfat (K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) tuzları Merck firmasından temin edildiği gibi kullanıldı.

*N,N-dimetilasetamid (DMAc):* Polimer çözeltilerinde çözücü olarak kullanıldı. Merck firmasından temin edildiği gibi kullanıldı.

## 3.2. Yöntem

### 3.2.1. Membranların hazırlanması

#### PS membranların hazırlanması

PS membranlar, % 20 (m/v)'lik PS'nin N,N-dimetilasetamid'deki çözeltisinden belirli hacimde 30 °C sıcaklıkta, 24 saat sürede, buhar fazda çöktürücünün (su) difüzyonu ile hazırlandı. Bu çözeltiden farklı hacimlerde petri kaplarına döküm yapıldı ve membranların oluşması sağlandı.

Hazırlanan membranların denge su içeriği teorik olarak Eş.3.1 ile hesaplandı [90,91].

$$(\%)DSI = \frac{(m_1 - m_k)}{m_1} \times 100 \quad (3.1)$$

Eşitlikte;

DSİ: Denge su içeriği

$m_1$  : Islak membran kütlesi (g)

$m_k$  : Kuru membran kütlesidir (g).

### PVDF/PS blend membranların hazırlanması

PVDF/PS (95/5, 85/15 % (m/m)) blend membranlar çözücü-çöktürücü karışımı ortamına daldırılarak, faz dönüşümü yöntemi ile hazırlandı. PVDF ve PS' den PVDF/PS oranı (95/5, 85/15, % (m/m)) olacak şekilde % 10 (m/v)'luk N,N-dimetilasetamid'te çözeltileri hazırlandı. 75 °C'da iki saatlik jelleşme sonrasında DMAc/su (75-25 % (v/v)) çözücü/çöktürücü banyosuna daldırılarak membran oluşumu sağlandı.

### PS/PSf membranların hazırlanması

PS ve PSf' den PS/PSf oranı (95/5, 85/15 % (m/m)) olacak şekilde % 20 (m/v)'luk N,N-dimetilasetamid'te çözeltileri hazırlandı. PS membranların hazırlanmasında kullanılan aynı teknik bu membranların hazırlanmasında da kullanıldı.

### **3.2.2. Ozmotik membran distilasyon (OMD) çalışması**

PS, PVDF/PS ve PS/PSf blend membranlar Şekil 3.1.'deki OMD prosesi için tasarlanan hücreye yerleştirildi ve fruktozun deriştirme işlemi uygulandı. Deriştirme işlemine membran kalınlığının, HTC ile besleme çözeltilerinin sirkülasyon hızlarının ve derişimlerinin, HTC çeşidinin, sıcaklığın etkileri incelendi. 6 saatlik deriştirme işlemi ile aktarılan su miktarı HTC tankındaki kütle değişiminden izlendi. Akı değerleri Eş. 3.2, membran kütle transfer katsayısı Eş. 3.3, HTC ve besleme çözeltilerinin ozmotik basınçları Eş. 3.4'den hesaplandı.

### Ozmotik membran distilasyonunda akı

OMD'de akı değerleri Eş. 3.2 kullanılarak hesaplandı [90].

$$J = \frac{m_{su}}{A \times t} \quad (3.2)$$

Eşitlikte;

$J$  : Akı (birim zamanda birim yüzeyden aktarılan madde miktarı) ( $\text{kg}/\text{m}^2\text{saat}$ )

$m_{\text{su}}$ : Membrandan geçen su kütlesi (kg)

$A$  : Membran yüzey alanı ( $\text{m}^2$ )

$t$  : Süredir (saat).

### Membran kütle transfer katsayısı

OMD’de aktarımı etkileyen en önemli faktörlerden biri membran kütle transfer katsayısıdır ( $k_m$ ). “ $k_m$ ”; membranın aktarıma karşı gösterdiği direncin ölçüsü olup, aktarımla ters orantılıdır.  $k_m$  değeri Eş. 3.3 ile verilir [17,92].

$$k_m = \frac{1}{J} \times \ln \left( \frac{\pi_{\text{HTÇ}}}{\pi_{\text{BÇ}}} \right) \quad (3.3)$$

Eşitlikte;

$J$  : Akı

$\pi_{\text{HTÇ}}$ : HTÇ ‘nin ozmotik basıncı

$\pi_{\text{BÇ}}$  : Besleme çözeltisinin ozmotik basıncıdır.

### HTÇ ve besleme çözeltilerinin ozmotik basıncı

HTÇ ve besleme çözeltilerinin ozmotik basıncı ( $\pi$ ) Eş. 3.4’de olduğu gibi su aktiviteleri ile ilişkilendirildi [17].

$$\pi = -(RT/V) \ln a_{\text{su}} = (RT/V) \ln(P_{\text{su}}/P) \quad (3.4)$$

Eşitlikte;

$R$  : İdeal gaz sabiti ( $\text{J}/\text{mol K}$ )

$T$  : Sıcaklık (K)

$V$  : Suyun molar hacmi

$a_{\text{su}}$ : Su aktivitesidir.

### Hidrodinamik koşullar

Yüksek akış hızında oluşan kayma kuvvetleri pektin ve selüloz gibi yüksek molekül ağırlıklı partiküllerin membran yüzeyinde birikimini engellemekte ve böylece membran yüzeyinde film tabakası oluşumunu azaltmaktadır [93]. HTÇ ve besleme çözeltilerinin kütle transfer katsayıları çözeltilerin fiziksel özelliklerine ve hidrodinamik koşullara bağlıdır. Reynold (Re), Sherwood (Sh) ve Schmidt (Sc) sayıları birbiri ile ilişkilidir [21,88].

$$Sh=0,66 Re^{0,5} \times Sc^{0,33} \quad (3.5)$$

$$Sh=(ki\delta)/D_{su}, \quad Re=(u\delta\rho)/\mu, \quad Sc=(\mu)/\rho D_{su} \quad (3.6)$$

Eşitlikte;

$\delta$  : Membran kalınlığı (m)

$u$  : Çözelti hızı (m/s)

$\rho$  : Çözelti yoğunluğu (kg/m<sup>3</sup>)

$D_{su}$ : Suyun difüzyon katsayısı (m<sup>2</sup>/s)

$\mu$  : Çözelti viskozitesi (Pa.s)

$ki$  : HTÇ veya besleme transfer katsayısıdır.

### Difüzyon katsayısı

Suyun difüzyon katsayısı OMD'de önemli bir faktör olup aktarımla doğru orantılıdır. Suyun difüzyon katsayısı arttıkça aktarım da artmaktadır ve Eşitlik 3.7'de verildiği gibi hesaplanır [21,84].

$$D_{su}=[117,3 \times 10^{-18} \times (\varphi M)^{0,5} T] / \mu v_A^{0,6} \quad (3.7)$$

Eşitlikte;

$v_A$ : Suyun molal hacmi (m<sup>3</sup>/kmol)

$M$ : suyun molekül kütlesi (kg/mol)

$\varphi$ : Suyun assosiyasyon faktörü (2,26)

T: Sıcaklık (K)

$\mu$ : Viskozitedir (Pa.s)

### Aktarım aktivasyon enerjisi

Akının sıcaklıkla değişimi Arrhenius tipi davranış gösterir [27] ve Eş. 3.8 ile verilir:

$$J = A \cdot e^{-E/RT} \quad (3.8)$$

Eşitlikte;

J: Akı

A: Arrhenius sabiti

E: Aktarım aktivasyon enerjisidir.

Bu eşitlik gözönüne alınarak  $\ln J$ 'ye karşı  $1/T$  grafiği çizildiğinde, eğim aktarım aktivasyon enerjisini (E) verir. Aktarım aktivasyon enerjisi tercihen aktarılan bileşenin transferinin ve sıcaklıktan etkilenmesinin bir ölçüsüdür [94] ve akı ile ters orantılıdır.



## 4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada; OMD yöntemiyle PS, PVDF/PS ve PS/PSf membranlar kullanılarak fruktoz çözeltisinin deriştirilmesi incelendi. Membranlar, bu amaç için tasarlanan Şekil 3.1 deki OMD sistemine yerleştirildi.

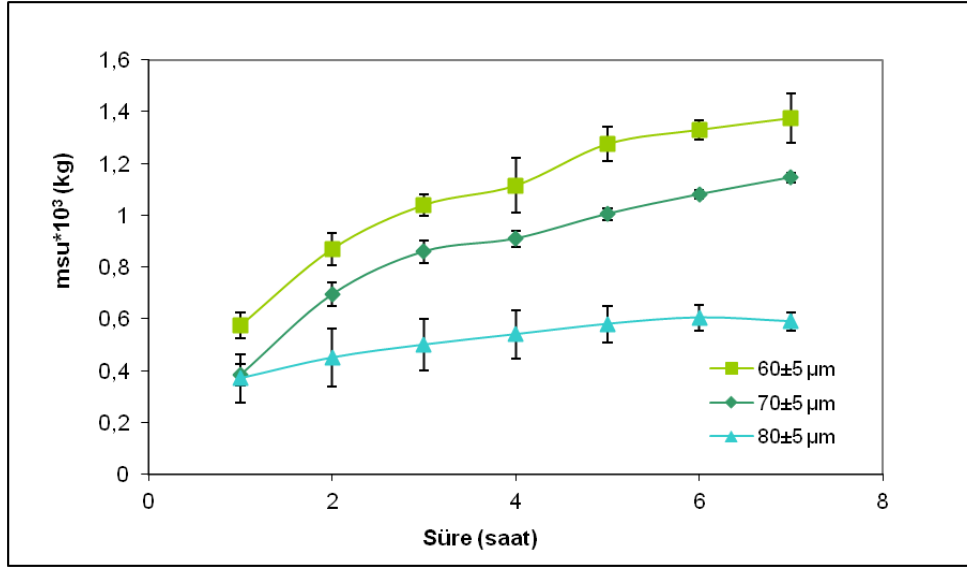
HTÇ ile besleme çözeltilerinin sirkülasyon hızlarının ve derişimlerinin, sıcaklığın ve HTÇ çeşidinin OMD'de aktarım üzerine etkileri incelendi. OMD prosesinde kullanılan membranlar SEM, temas açısı, DSC, TGA, FTIR, XRD ve intrinsik viskozite yöntemiyle karakterize edildi.

### 4.1. PS Membranların OMD Prosesinde Kullanılması

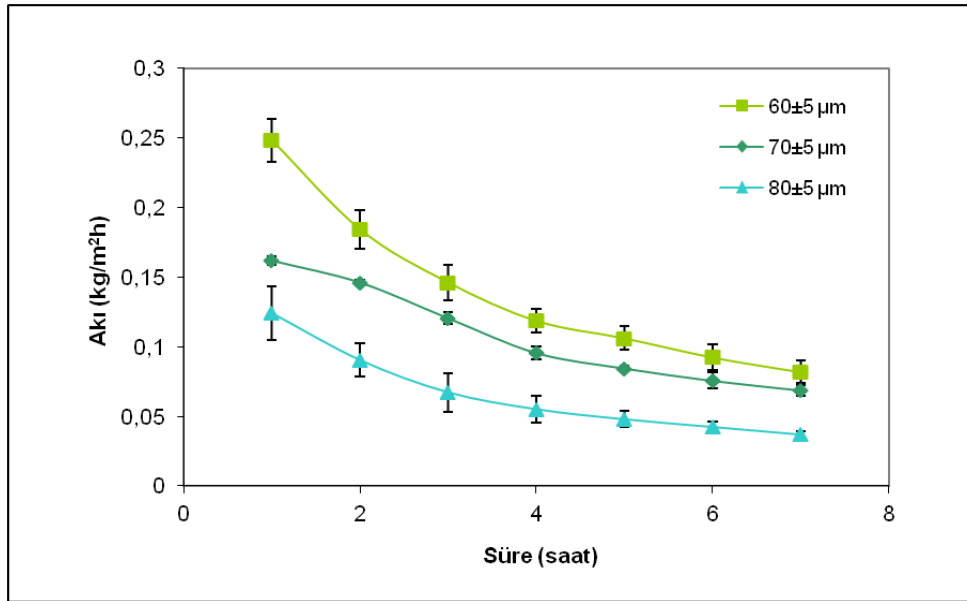
#### 4.1.1. Membran kalınlığının aktarıma etkisi

Membran kalınlığının aktarıma etkisini incelemek amacıyla, farklı kalınlıklarda, % 75 bağıl nem ortamında (RH) buhar fazda çöktürücü difüzlenmesi ile oluşturulan membranlar, OMD için tasarlanan hücreye yerleştirildi. HTÇ olarak % 20 (m/m) NaCl çözeltisi, besleme olarak saf su kullanıldı. Hücrenin her iki bölmesinin sıcaklığı  $30\pm 1^\circ\text{C}$ , sirkülasyon hızı 50 rpm (mL/dak) olacak şekilde 7 saat süre ile geçen su kütlesine bakıldı ve Eş. 3.3 ile akı değerleri hesaplandı. Sonuçlar Şekil 4.1. ve 4.2. de verildi.

Şekil 4.1. ve 4.2.'deki değişim incelendiğinde, membran kalınlığının artmasıyla aktarılan su miktarının ve su akısının azaldığı, en yüksek akı değeri, membran kalınlığı  $60\pm 5\ \mu\text{m}$  olan membranda gözlemlendi.  $60\pm 5\ \mu\text{m}$ 'den daha ince membran oluşturmak mümkün olmadı. Literatürde de membran kalınlığının aktarım üzerindeki etkilerinin incelendiği diğer çalışmalarda da benzer durumların rapor edildiği tespit edildi.



Şekil 4.1. PS membran kalınlığının, aktarılan su miktarına etkisi (HTÇ: % 20 (m/m) NaCl, Besleme: Su, T=30±1°C, Besleme ve HTÇ sirkülasyon hızları: 50 rpm).



Şekil 4.2. PS membran kalınlığının, akı üzerine etkisi (HTÇ: % 20 (m/m) NaCl, Besleme: Su, T=30±1°C, Besleme ve HTÇ sirkülasyon hızları= 50 rpm).

Babu ve arkadaşları [73], ticari polipropilen (PP) membrandan ananas suyunu deriştirdiği çalışmada, membran kütle transfer katsayısının membran kalınlığı ile ters orantılı olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca Grayta [77] OMD ve diğer membran distilasyon yöntemlerinden bahsettiği yayınında OMD'da akının, membran kalınlığının azalması ile arttığını söylemiştir.

Courel ve arkadaşları [24], membran geçirgenliğinin, membran kalınlığı ile ters orantılı

olduğunu eşitlik ile belirtmişlerdir. Benzer durum Nagaraj [27] ve arkadaşlarının, H. Valdés ve arkadaşlarının [23] akıyı; Knudsen ve moleküler difüzyon ile ifade etmek için kullandıkları eşitliklerde de görülmektedir.

En yüksek aktarımın elde edildiği  $60\pm 5$   $\mu\text{m}$  kalınlığındaki membran ile çalışmalara devam edildi.

#### 4.1.2. Farklı bağıl nem ortamlarında hazırlanan membranların aktarıma etkisi

$60\pm 5$   $\mu\text{m}$  kalınlığındaki membranın optimize edilmesinden sonra farklı gözenek boyutuna ve gözenekliliğe sahip membranlar oluşturmak için farklı nem ortamlarında membranlar hazırlandı.

PS membranlar, % 20 (m/v)'lik PS'nin N,N-dimetilasetamid'deki çözeltisinden belirli hacimde, 30 °C sıcaklıkta, 24 saat süre ile, bağıl nemi (RH) % 97 , % 75 ve % 32 olan ortamlarda buhar fazda çöktürücünün (su) difüzyonu ile hazırlandı ve su ile yıkandı. Membranların denge su içeriği değerleri Eş. 3.1 ile hesaplandı, gözenek boyutları Resim 4.1., Resim 4.2. ve Resim 4.3.'den ortalama olarak belirlendi ve Çizelge 4.1.'de verildi.

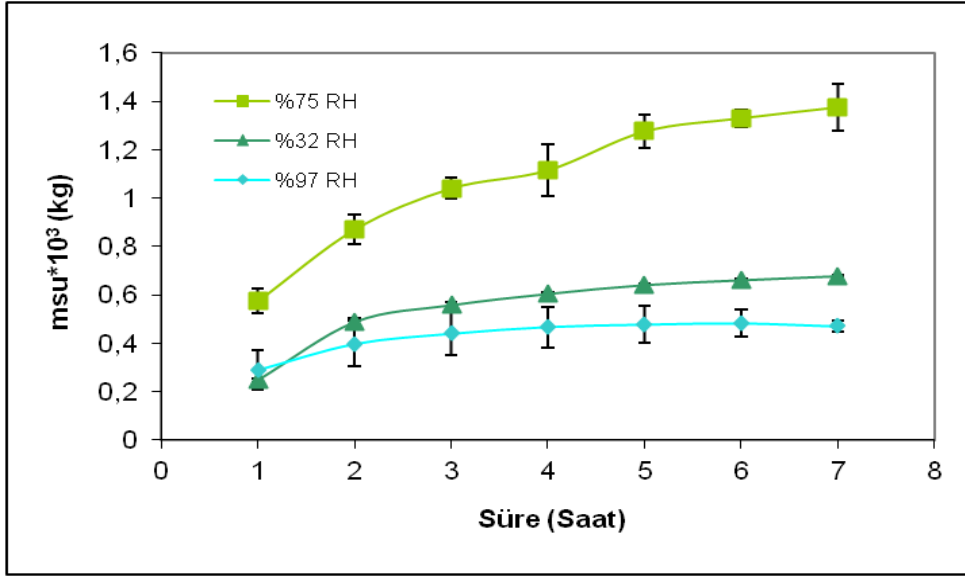
Çizelge 4.1. Farklı bağıl nem ortamlarında hazırlanan PS membranların denge su içeriği ve gözenek boyutu değerleri.

Membran Hazırlama Ortamı	% 97 RH	% 75 RH	% 32 RH
Gözenek Boyutu ( $\mu\text{m}$ )	17,4 $\pm$ 3,5	45,7 $\pm$ 5,10	70 $\pm$ 5,2
Denge Su İçeriği (DSİ)	35,9	38,1	40,0

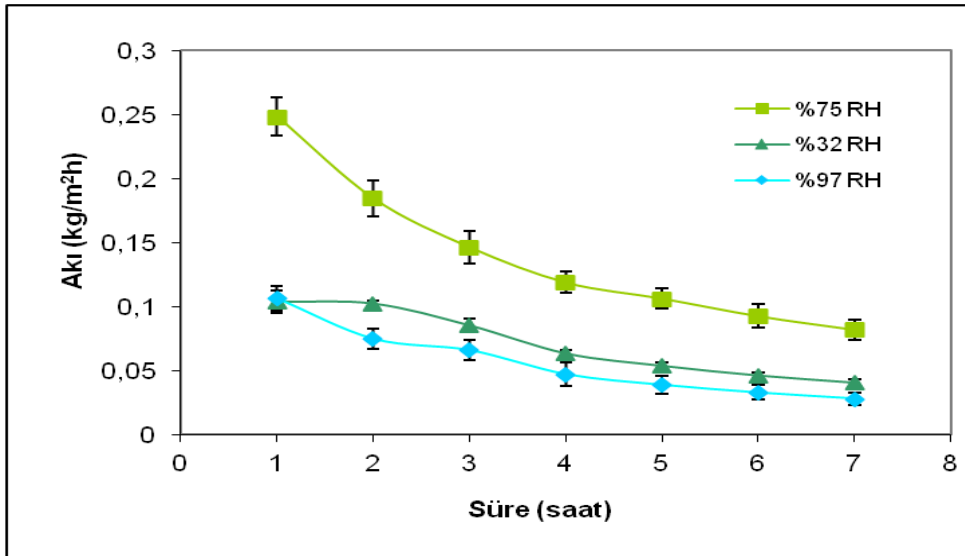
Çizelge 4.1.'de görüldüğü gibi bağıl nem azaldıkça gözenek boyutu artmıştır.

Park ve arkadaşları [95] polisülfon/N-metil-2-pirolidon polimer çözeltisinden çöktürücünün su buharı olduğu ortamda membran hazırlamışlardır. Membran döküm ortamı bağıl neminin % 65'i geçmesi durumunda faz ayırımının olduğunu belirtmişler ve gözenek boyutunda polimer çözeltisi derişimi ile bağıl nemin çok fazla etkili olduğunu belirtmişlerdir.

Farklı RH'da oluşturulan membranların aktarıma etkisini incelemek amacıyla; hazırlanan membranlar, OMD için tasarlanan hücreye yerleştirildi. HTÇ ve besleme olarak sırasıyla % 20 (m/m) NaCl çözeltisi ile saf su kullanıldı. Hücrenin her iki bölmesinin sıcaklığı  $30\pm 1^\circ\text{C}$ , sirkülasyon hızı 50 rpm olacak şekilde 7 saat süre ile geçen su kütlesine bakıldı. Kütle artışı ve akı grafikleri Şekil 4.3. ve 4.4.'de verildi.



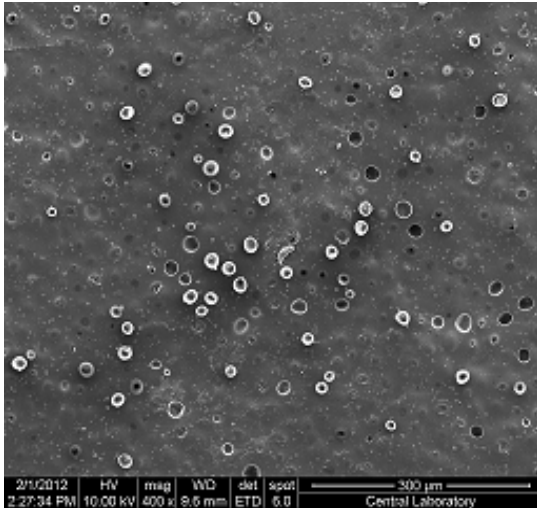
Şekil 4.3. Farklı RH'da hazırlanan PS membranlardan aktarılan su miktarı (HTÇ: % 20 (m/m) NaCl, Besleme: Su,  $T=30\pm 1^\circ\text{C}$ , HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 50 rpm,  $\delta:60\pm 5 \mu\text{m}$ ).



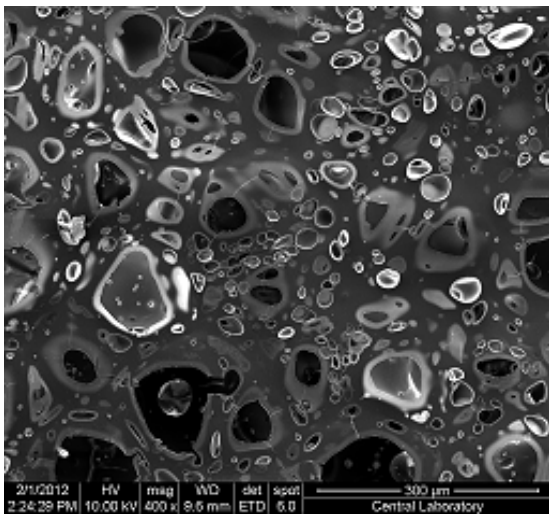
Şekil 4.4. Farklı RH'da hazırlanan PS membranlarda akı (HTÇ: % 20 (m/m) NaCl Besleme: Su,  $T=30\pm 1^\circ\text{C}$ , HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 50 rpm,  $\delta:60\pm 5 \mu\text{m}$ ).

Şekil 4.3. ve Şekil 4.4. de görüldüğü üzere en yüksek akı ve aktarılan su miktarı % 75 RH'da oluşturulan membranda görülmüştür. Çalışmanın bundan sonraki basamaklarında % 75 bağıl nem ortamında oluşturulan PS membranlarla ( $\delta=60\pm 5\mu\text{m}$ ) devam edildi.

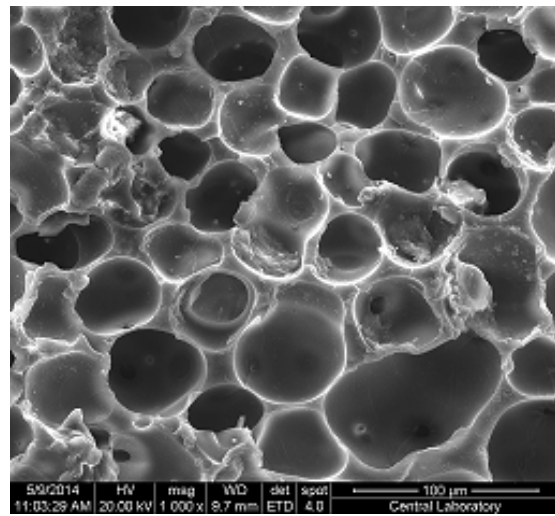
Membranların karakterizasyonu ve morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelendi. Farklı RH'da oluşturulan PS membranların 400 kat ve % 75 RH'da oluşturulan PS membranın kesitine ait 1000 büyütmedeki SEM mikrografları alındı Resim 4.1., Resim 4.2. ve Resim 4.3.'de verildi.



Resim 4.1. % 97 bağıl nem ortamında hazırlanan PS membranının 400 büyütmedeki SEM mikrografı.

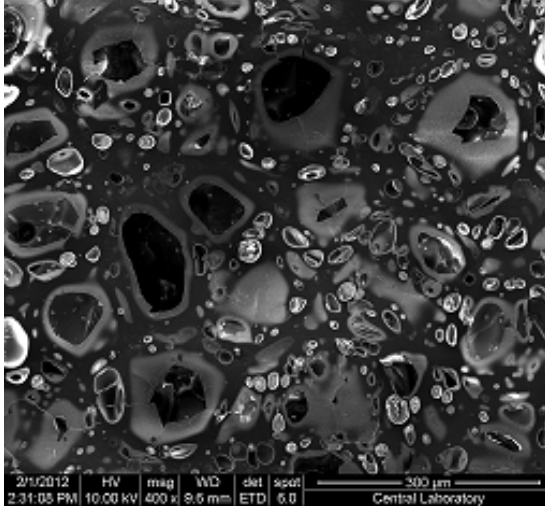


(a)



(b)

Resim 4.2. % 75 bağıl nem ortamında hazırlanan PS membranının (a) yüzeye ait 400 büyütmedeki, (b) kesite ait 1000 büyütmedeki SEM mikrografları.



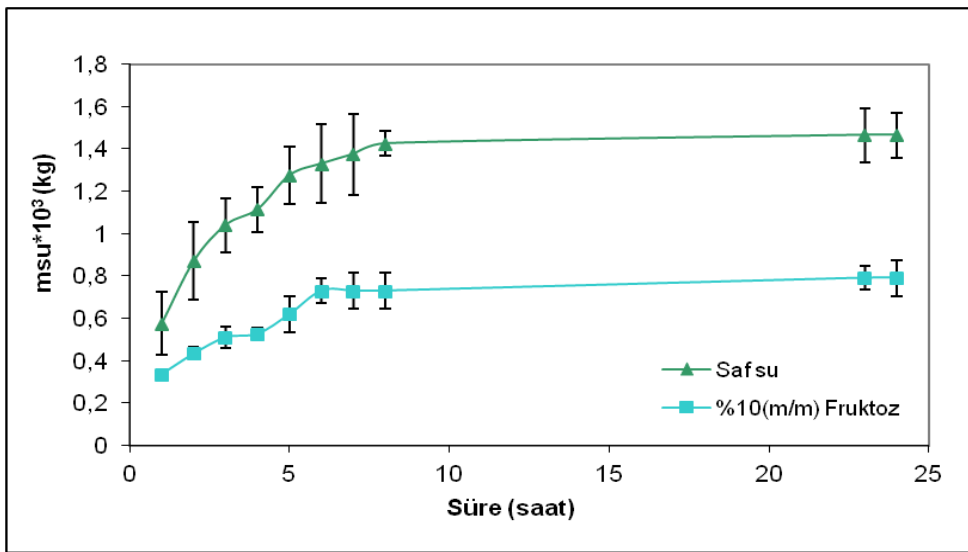
Resim 4.3. % 32 bağıl nem ortamında hazırlanan PS membranın 400 büyütmedeki SEM mikrografları.

Farklı RH'da oluşturulan PS membranların SEM görüntüleri incelendiğinde, % 97 RH'da oluşturulan membranda, nem ortamında bulunan doygun su buharı miktarının fazla olmasından dolayı, membranın üst yüzeyine hızlı difüzyonla bağlı olarak çok sayıda küçük yuvarlak şekilli gözenek olduğu görülmektedir. % 75 RH 'da oluşturulan membran ve % 32 RH 'da oluşturulan membrana ait görüntüleri incelediğimizde, % 75 RH'da oluşturulan PS membran yüzeyinde % 32 lik RH 'da oluşturulan membrana göre daha fazla gözenek olduğu gözlenmektedir. Bu durum % 75 RH ortamında, % 32 RH ortamına kıyasla daha fazla su buharının olmasına atfedilebilir. % 75 RH'da hazırlanan membranlara ait gözenek boyutunun, % 32 RH'da hazırlanan membranlara göre daha küçük olduğu Çizelge 4.1.'den görülmektedir. % 75 ve % 32 RH'da oluşturulan PS membranların gözenek şekillerinin ise % 97 RH'da oluşturulan PS membranlar kadar yuvarlak olmadığı da görülmektedir.

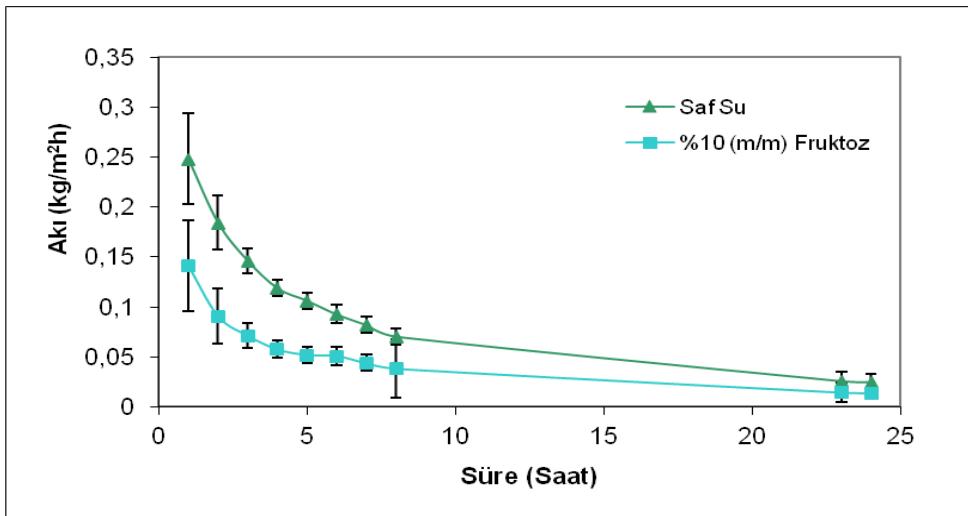
SEM mikrograflarının Şekil 4.3. ve Şekil 4.4.'deki aktarımı desteklediği düşünülmektedir. Elde edilen sonuçlara bağlı olarak % 75 bağıl nem ortamında oluşturulan membranın aktarım için en uygun gözenek boyutuna sahip olduğu düşünülmektedir. En yüksek aktarımın bu membranla elde edilmesinden dolayı çalışmaların bundan sonraki kısmında % 75 bağıl nem ortamında oluşturulan PS membranlar kullanıldı.

#### 4.1.3. Farklı besleme çözeltilerinin aktarıma etkisi

30 ±1°C'da % 75'lik RH'da 24 saatlik süre sonunda hazırlanan 60±5 µm kalınlığındaki PS membranlar ile besleme çözeltisi çeşidinin aktarıma etkisini incelemek amacıyla; membranlar OMD için tasarlanan hücreye yerleştirildi. HTÇ olarak % 20 (m/m) NaCl çözeltisi kullanıldı. Hücrenin her iki bölmesinin sıcaklığı 30±1°C, sirkülasyon hızı 50 rpm olacak şekilde 24 saat süre ile geçen su kütlesine bakıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.5. ve Şekil 4.6.'da verildi.



Şekil 4.5. Farklı besleme çözeltilerinin, aktarılan su miktarına etkisi (HTÇ: % 20 (m/m) NaCl, T=30±1°C, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 50 rpm, δ:60±5 µm).

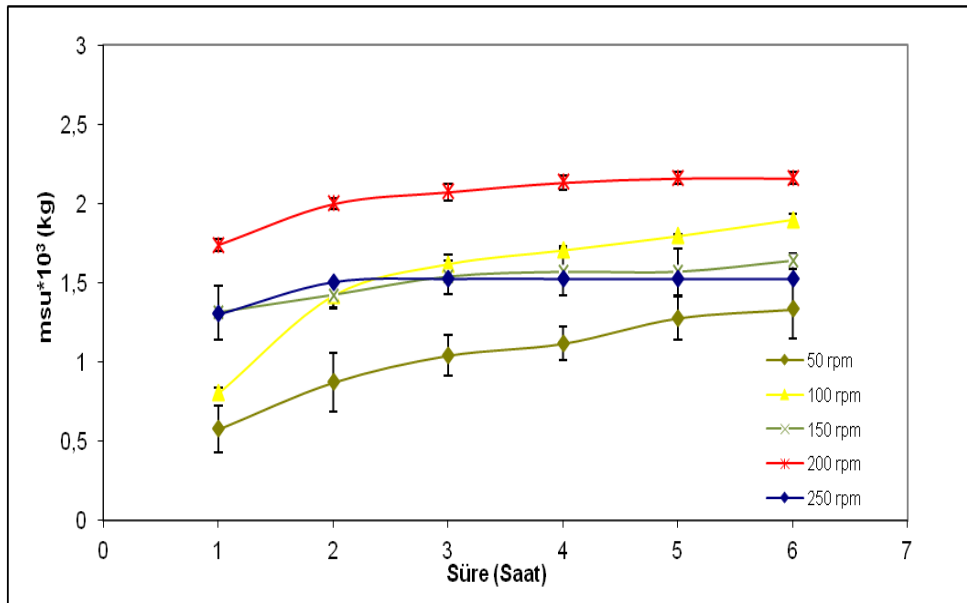


Şekil 4.6. Farklı besleme çözeltilerinin, akı üzerine etkisi (HTÇ: % 20 (m/m) NaCl, T=30 ±1°C, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 50 rpm, δ:60±5 µm).

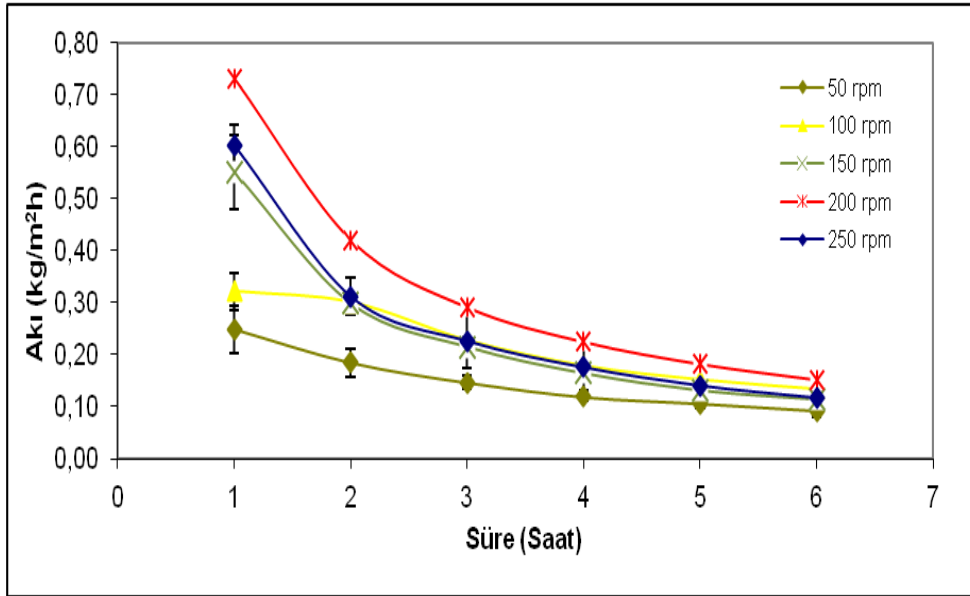
Besleme çözeltisinin, kütle artışı ve akı üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla, saf su ve % 10'luk (m/m) fruktoz çözeltisi kullanılmıştır. Şekil 4.6. ve Şekil 4.7. incelendiğinde besleme olarak saf su kullanılması halinde su akışı, % 10'luk (m/m) fruktoz çözeltisinden daha yüksek çıkmıştır. Bu durum saf suyun buhar basıncının % 10'luk (m/m) fruktoz çözeltisine göre yüksek olmasına atfedilebilir [27,96,97].

#### 4.1.4. Sirkülasyon hızının aktarıma etkisi

$30 \pm 1^\circ\text{C}$ 'da % 75'lik RH'da 24 saatlik süre sonunda hazırlanan  $60 \pm 5 \mu\text{m}$  kalınlığındaki PS membranlar ile sirkülasyon hızının aktarıma etkisini incelemek amacıyla; membranlar OMD için tasarlanan hücreye yerleştirildi. HTÇ ve besleme olarak sırasıyla % 20 (m/m) NaCl ile % 10 (m/m) fruktoz çözeltileri kullanıldı. Her iki tarafın sıcaklığı  $30 \pm 1^\circ\text{C}$ 'da sabit tutuldu ve farklı sirkülasyon hızları 50-250 rpm aralığında, aynı anda iki çözeltiliye de uygulanarak belirli sürelerde geçen toplam su miktarı belirlendi ve akı hesaplandı. Elde edilen sonuçlar sırasıyla Şekil 4.7. ve Şekil 4.8.'de verildi.



Şekil 4.7. PS membranlarda HTÇ ve besleme çözeltilerinin sirkülasyon hızlarının, aktarılan su miktarına etkisi (HTÇ: % 20 (m/m) NaCl, Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz,  $T=30 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $\delta:60 \pm 5 \mu\text{m}$ ).



Şekil 4.8. PS membranlarda HTÇ ve besleme çözeltilerinin sirkülasyon hızlarının, akı üzerine etkisi (HTÇ: % 20 (m/m) NaCl, Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz,  $T=30 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $\delta:60 \pm 5 \mu\text{m}$ ).

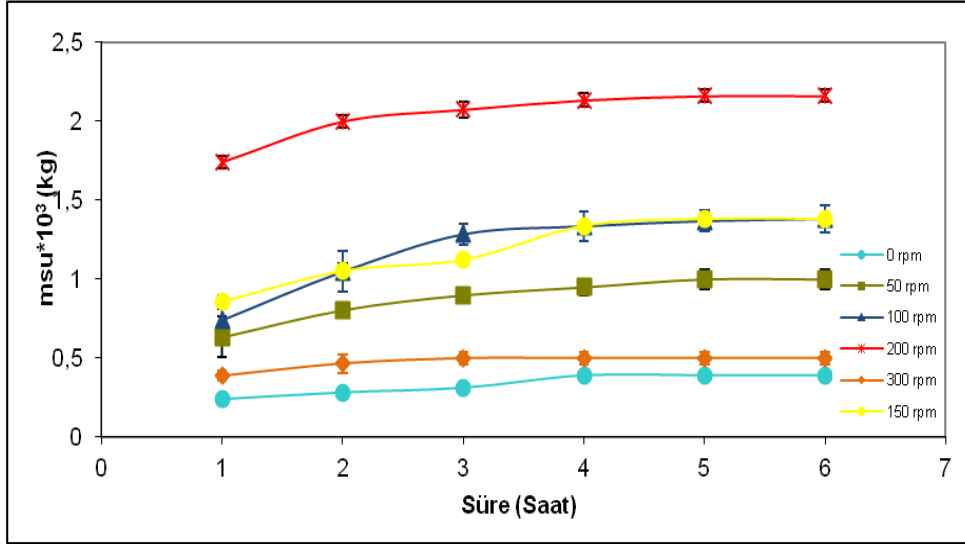
Şekil 4.7. ve Şekil 4.8. incelendiğinde en yüksek aktarım, HTÇ ve besleme çözeltilerinin sirkülasyon hızları 200 rpm olduğunda, en düşük aktarım ise sirkülasyon hızı 50 rpm de iken görülmektedir.

OMD de kütle transferi üç basamakta gerçekleşmektedir [24,27,73,77] bunlar; (1) buhar-sıvı ara yüzeyinde buharlaşma, (2) buhar moleküllerinin membran gözeneklerinden aktarımı ve (3) membranın HTÇ çözeltisi tarafında buharın yoğunlaşmasıdır. Sirkülasyon hızı 250 rpm'e çıkarıldığında elde edilen sonuç 200 rpm'den daha düşük olmuştur. Bu durum, kütle transferinin birinci aşamasında besleme çözeltisi tarafında süpürülen çözeltinin hızının fazla olmasından dolayı buhar-sıvı ara yüzeyinde buharlaşmanın yeteri kadar olamamasına atfedilebilir.

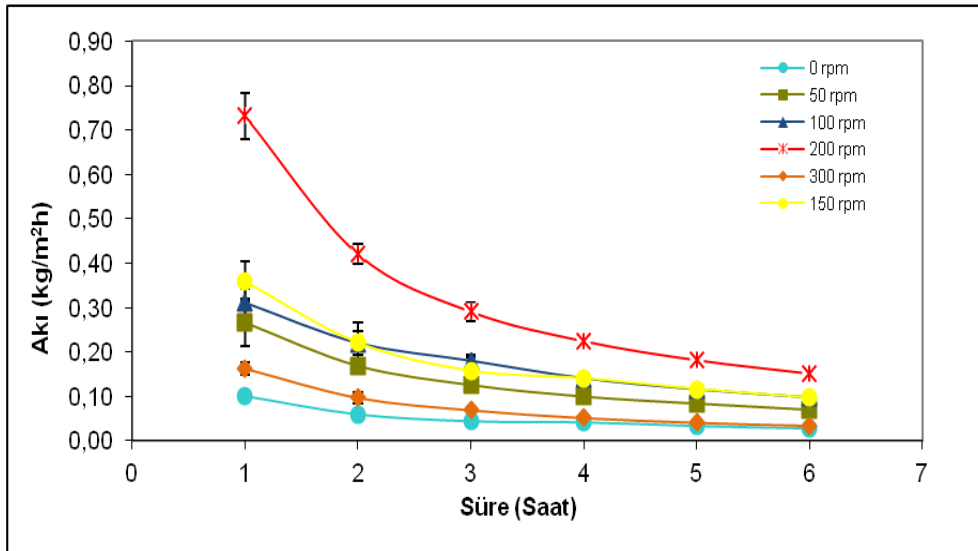
#### 4.1.5. Hipertonik tuz çözeltisi sirkülasyon hızının aktarıma etkisi

$30 \pm 1^\circ\text{C}$ 'da % 75'lik RH'da 24 saatlik süre sonunda hazırlanan  $60 \pm 5 \mu\text{m}$  kalınlığındaki PS membranlar ile HTÇ sirkülasyon hızının aktarıma etkisini incelemek amacıyla; membranlar OMD için tasarlanan hücreye yerleştirildi. HTÇ ve besleme olarak sırasıyla % 20 (m/m) NaCl ile % 10 (m/m) fruktoz çözeltileri kullanıldı. Her iki tarafın sıcaklığı  $30 \pm 1^\circ\text{C}$  da sabit tutuldu. Farklı sirkülasyon hızları (0-300 rpm) HTÇ çözeltisine uygulandı

ve besleme çözeltisinin hızı 200 rpm de sabit tutuldu. Belirli sürelerde geçen toplam su miktarı belirlendi ve akı hesaplandı. Elde edilen sonuçlar sırasıyla Şekil 4.9. ve Şekil 4.10.'da verildi.



Şekil 4.9. PS membranlarda HTÇ sirkülasyon hızının, aktarılan su miktarına etkisi (HTÇ: % 20 (m/m) NaCl, Besleme: % 10 (m/m) Fruktöz, T=30 ±1°C, Besleme sirkülasyon hızı: 200 rpm,  $\delta$ :60±5  $\mu$ m ).



Şekil 4.10. PS membranlarda HTÇ sirkülasyon hızının, akı üzerine etkisi (HTÇ: % 20 (m/m) NaCl, Besleme: % 10 (m/m) Fruktöz, T=30 ±1°C, Besleme sirkülasyon hızı: 200 rpm,  $\delta$ :60±5  $\mu$ m ).

Şekil 4.9. ve Şekil 4.10. incelendiğinde en yüksek aktarımın, HTÇ çözeltisinin sirkülasyon hızı 200 rpm olduğunda, en düşük aktarımın ise sirkülasyon yapılmadığında gerçekleştiği

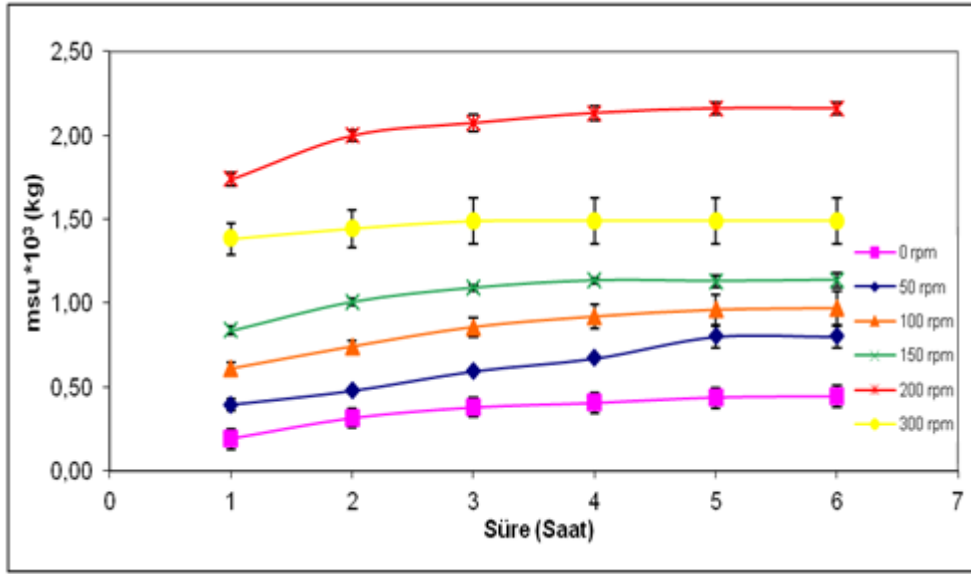
görülmektedir. Sirkülasyon yapılmadığında aktarımın az olma nedeni derişim polarizasyonu etkisine atfedilebilir.

Bui ve arkadaşları [28] polipropilen (PP) ve PVDF boş lif içeren modüllerden glukozun OMD ile deriştirilmesinde düşük besleme derişimlerinde, besleme çözeltisi hızı sabit tutularak, HTÇ çözeltisi hızının artmasıyla akının arttığını rapor etmişlerdir. Nagaraj ve arkadaşlarının [27] politetrafloroetilen (PTFE) ve PP farklı gözenek çapındaki membranlar ile şeker kamışı suyu deriştirme çalışmasında, HTÇ çözeltisinin karıştırma hızının (0-450 rpm) su akısına etkisi incelenmiş ve karıştırmanın membran yüzeyine yakın kısımlarda derişim polarizasyonunu azalttığını, hücre içerisinde daha sabit derişim elde ettiklerini böylelikle etkili sürücü kuvvetin membran boyunca korunduğunu rapor etmişlerdir. Courel ve arkadaşları [79] ince PTFE tabakalı, PP destekli iki farklı gözenek boyutlu ticari membran ile saf suyun aktarımını incelemiş, HTÇ sirkülasyon hızının artmasıyla akıdaki artışı HTÇ tarafındaki kütle transfer direncinin azalmasıyla açıklamışlardır.

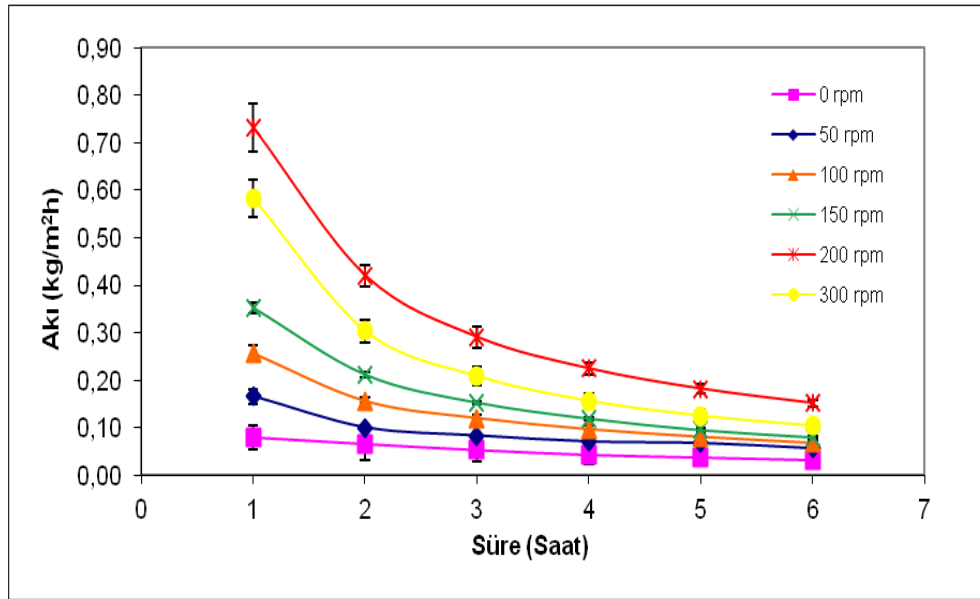
HTÇ sirkülasyon hızının 200 rpm olması durumunda en yüksek aktarım gerçekleştiği için, besleme sirkülasyon hızının aktarımdaki etkisi çalışmasında HTÇ hızı 200 rpm olarak seçildi.

#### **4.1.6. Besleme çözeltisi sirkülasyon hızının aktarıma etkisi**

$30\pm 1^\circ\text{C}$ 'da % 75'lik RH'da 24 saatlik süre sonunda hazırlanan  $60\pm 5$   $\mu\text{m}$  kalınlığındaki PS membranlar ile besleme çözeltisi sirkülasyon hızının aktarıma etkisini incelemek amacıyla; membranlar OMD için tasarlanan hücreye yerleştirildi. HTÇ ve besleme olarak sırasıyla % 20 (m/m) NaCl ile % 10 (m/m) fruktoz çözeltileri kullanıldı. Her iki tarafın sıcaklığı  $30\pm 1^\circ\text{C}$ 'da sabit tutuldu. Farklı sirkülasyon hızları (0-300 rpm) besleme çözeltisine uygulandı ve HTÇ hızı 200 rpm de sabit tutuldu. Belirli sürelerde geçen toplam su miktarı belirlenerek akı hesaplandı. Elde edilen sonuçlar sırasıyla Şekil 4.11. ve Şekil 4.12.'de verildi.



Şekil 4.11. PS membranlarda besleme çözeltisi sirkülasyon hızının, aktarılan su miktarına etkisi (HTÇ: % 20 (m/m) NaCl, Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz,  $T=30 \pm 1^\circ\text{C}$ , HTÇ sirkülasyon hızı: 200 rpm,  $\delta:60\pm 5 \mu\text{m}$ ).



Şekil 4.12. PS membranlarda besleme çözeltisi sirkülasyon hızının, akı üzerine etkisi (HTÇ: % 20 (m/m) NaCl, Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz,  $T=30 \pm 1^\circ\text{C}$ , HTÇ sirkülasyon hızı: 200 rpm,  $\delta:60\pm 5 \mu\text{m}$ ).

Şekil 4.11. ve Şekil 4.12. incelendiğinde en yüksek aktarımın 200 rpm'de olduğu, besleme çözeltisinin sirkülasyon hızının 0 rpm'den 200 rpm'e yükselmesiyle su akısının arttığı görülmektedir. En düşük aktarımın sirkülasyon yapılmadığında görülmesinin nedeni membran yüzeyine yakın olan bölgedeki derişim polarizasyonu olayına bağlanabilir. Besleme çözeltisi sirkülasyon hızının artmasıyla akının artması, membran yüzeyindeki

kayma geriliminin yüksek olmasına bağlı olarak da derişim polarizasyonunun daha az olmasına atfedilebilir. Sirkülasyon hızı 300 rpm'e çıkarıldığında elde edilen sonuç 200 rpm' den daha düşük olmuştur. Bu durum, kütle transferinin birinci aşamasında besleme çözeltisi tarafında süpürülen çözeltinin hızının fazla olmasından dolayı, buhar-sıvı ara yüzeyinde buharlaşmanın yeteri kadar olamamasına atfedilebilir.

Thanedgunbaworn ve arkadaşlarının [86] PVDF boş lif içeren membranlar ile fruktoz ve üzüm suyunun OMD ile deriştirme çalışmasında, farklı sıcaklık değerlerinde besleme çözeltisi hızının akıya etkisini çalışmışlardır. Besleme çözeltisi hızını 0,1 den 0,5 ms<sup>-1</sup>'e yükselmesiyle akıda % 8,5'lik artış elde etmişlerdir.

M. Cerele ve C. Gostoli'nin [98] ticari PTFE membran ve farklı ozmotik ajan türlerinin ( kütlece % 24 NaCl, % 40 CaCl<sub>2</sub>, % 70 gliserol, gliserol-NaCl karışımı) su akısına etkisini incelediği çalışmada, akının suyun akış hızının azalması ile daha düşük değerlere kaydığını gözlemlemişlerdir.

Aktarımda önemli bir etkisi olan ve sirkülasyon hızı ile orantılı olarak değişen Reynold sayısı farklı besleme sirkülasyon hızları için Eş. 3.6 kullanılarak hesaplandı sonuçlar Çizelge 4.2.'de verildi.

Çizelge 4.2. Farklı sirkülasyon hızları için Re değerleri.

<b>Sirkülasyon Hızı (rpm)</b>	0	50	100	200	300
<b>Re</b>	0	1,82	3,65	7,30	10,95

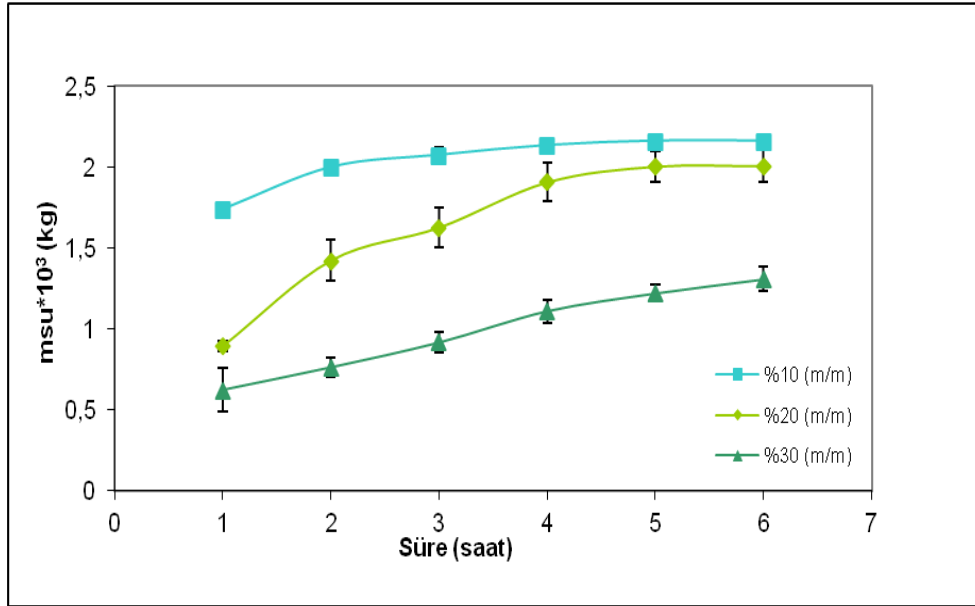
Çizelge 4.2.'den de görüldüğü gibi sirkülasyon hızının artmasıyla Re sayısı da doğru orantılı olarak artmaktadır. Re sayısındaki artış derişim polarizasyonun azalmasına neden olmaktadır.

#### **4.1.7. Besleme çözeltisi derişiminin aktarıma etkisi**

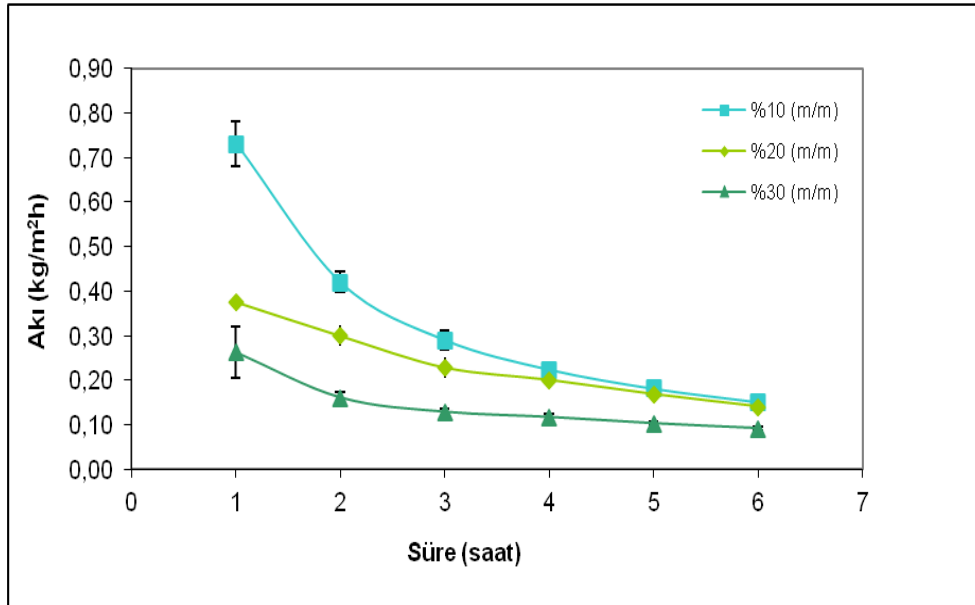
30±1°C'da % 75'lik RH'da 24 saatlik süre sonunda hazırlanan 60±5 µm kalınlığındaki PS membranlar ile besleme çözeltisi derişiminin aktarıma etkisini incelemek amacıyla;

membranlar OMD için tasarlanan hücreye yerleştirildi. HTÇ olarak % 20 (m/m) NaCl çözeltisi kullanıldı. Her iki tarafın sıcaklığı  $30 \pm 1^\circ\text{C}$  da sabit tutuldu. HTÇ ve besleme sirkülasyon hızları 200 rpm olarak seçildi. Besleme olarak farklı derişimlerdeki % 10-30 (m/m) fruktoz çözeltileri kullanıldı. Belirli sürelerde geçen toplam su miktarı izlendi ve akı hesaplandı. Elde edilen sonuçlar sırasıyla Şekil 4.13. ve Şekil 4.14.'de verildi.

En yüksek akı % 10 (m/m) fruktoz çözeltilisinde elde edildi. Fruktoz derişiminin artmasına bağılı olarak akı değerlerinin azaldığı görüldü. Bu durum artan derişme bağılı olarak çözeltili viskozitesinin artmasına ve su aktivitesinin azalmasıyla besleme buhar basıncı değerinin azalmasına atfedilebilir.



Şekil 4.13. PS membranlarda besleme çözeltili derişiminin, aktarılan su miktarına etkisi (HTÇ: % 20 (m/m) NaCl,  $T=30 \pm 1^\circ\text{C}$ , HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 200 rpm,  $\delta:60 \pm 5 \mu\text{m}$ ).



Şekil 4.14. PS membranlarda besleme çözeltisi derişiminin, akı üzerine etkisi (HTÇ: % 20 (m/m) NaCl,  $T=30 \pm 1^\circ\text{C}$ , HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 200 rpm,  $\delta:60\pm 5 \mu\text{m}$ ).

Farklı besleme derişimleri için Eş. 2.5'ten hesaplanan kütle transfer katsayıları değerleri Çizelge 4.3.'te verildi.

Çizelge 4.3. Farklı besleme çözeltisi derişimleri için hesaplanan toplam kütle transfer katsayıları.

Besleme Çözeltisi Derişimi (% m/m)	Akı $J$ ( $\text{kg/m}^2\text{h}$ )	Toplam Kütle Transfer Katsayısı $K$ ( $10^{-3} \text{ kg/m}^2\text{h Pa}^{-1}$ )
10	0,152	0,22
20	0,141	0,20
30	0,092	0,17

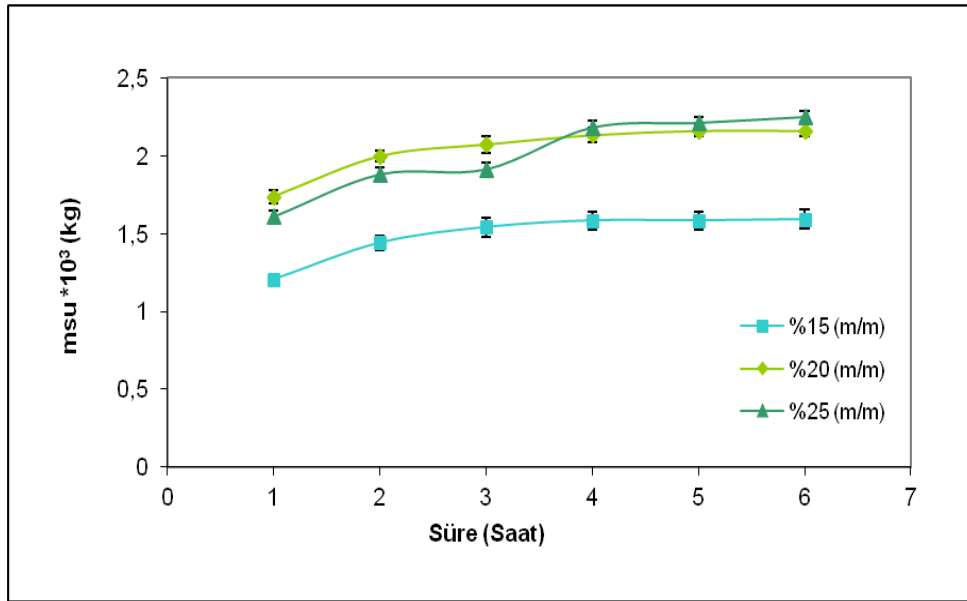
Bui ve arkadaşları [28] PP ve PVDF boş lif içeren modüllerden glukozun OMD ile deriştirilmesi çalışmasında glikoz derişimi % 30' dan % 45'e çıkartıldığında akıdaki azalma belirgin değilken, glikoz derişiminin % 45' ten % 60'a çıkmasıyla akıdaki azalmanın belirgin olduğunu belirtmişlerdir. Bu durumu glikozun su aktivitesinin ve viskozitesinin, % 45 ten % 60 'a çıkılmasıyla daha etkin olmasına bağlanmışlardır. Thanedgunbaworn ve arkadaşlarının [86] PVDF boş lif içeren membranlar ile fruktoz ve üzüm suyu OMD ile deriştirmesinde besleme çözeltisi derişimi % 35' ten % 40'a arttığında, su akısının % 12

azaldığını bulmuşlardır. Besleme derişiminin artmasıyla su aktivitesi ve akının azaldığını belirtmişlerdir.

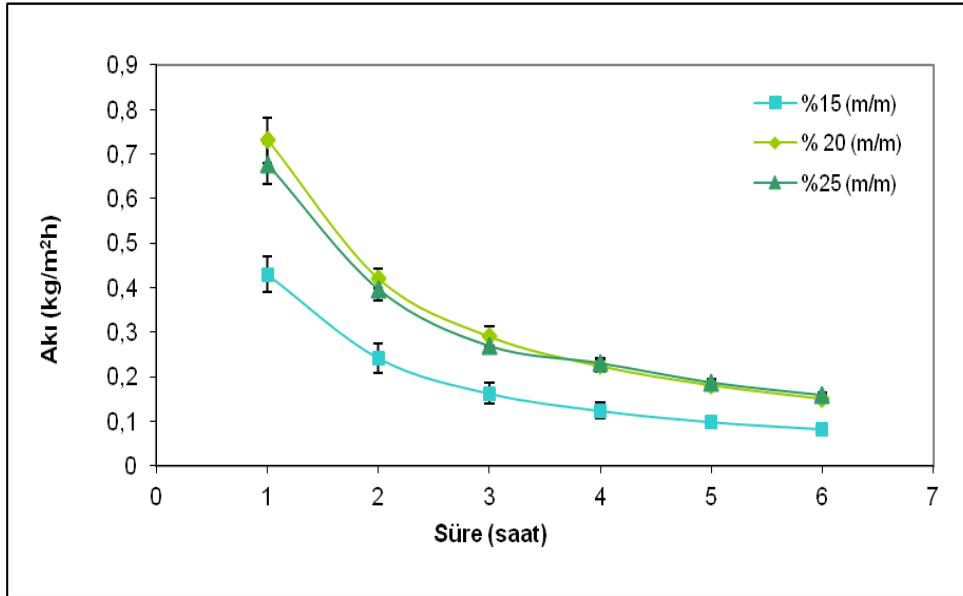
Çizelge 3.1.'den görüldüğü gibi meyve ve sebzelerdeki fruktoz derişimi genellikle % 10 veya altında olduğu ve en yüksek akı değeri bu derişimde elde edildiği için daha sonraki çalışmalarda fruktoz derişimi % 10 (m/m) olarak kullanılmıştır.

#### 4.1.8. HTÇ derişiminin aktarıma etkisi

PS membranlar ile HTÇ derişiminin aktarıma etkisini incelemek amacıyla; besleme olarak % 10 (m/m) fruktoz çözeltisi, HTÇ olarak farklı derişimlerdeki % 15-25 (m/m) NaCl çözeltisi kullanıldı. Belirli sürelerde geçen toplam su miktarı belirlendi ve akı hesaplandı. Elde edilen sonuçlar sırasıyla Şekil 4.15. ve Şekil 4.16.'da verildi.



Şekil 4.15. PS membranlarda, HTÇ derişiminin, aktarılan su miktarına etkisi (Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz, T=30 ±1°C, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 200 rpm, δ:60±5 µm ).



Şekil 4.16. PS membranlarda, HTÇ derişiminin, akı üzerine etkisi (Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz,  $T=30 \pm 1^\circ\text{C}$ , HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 200 rpm,  $\delta:60\pm 5 \mu\text{m}$ ).

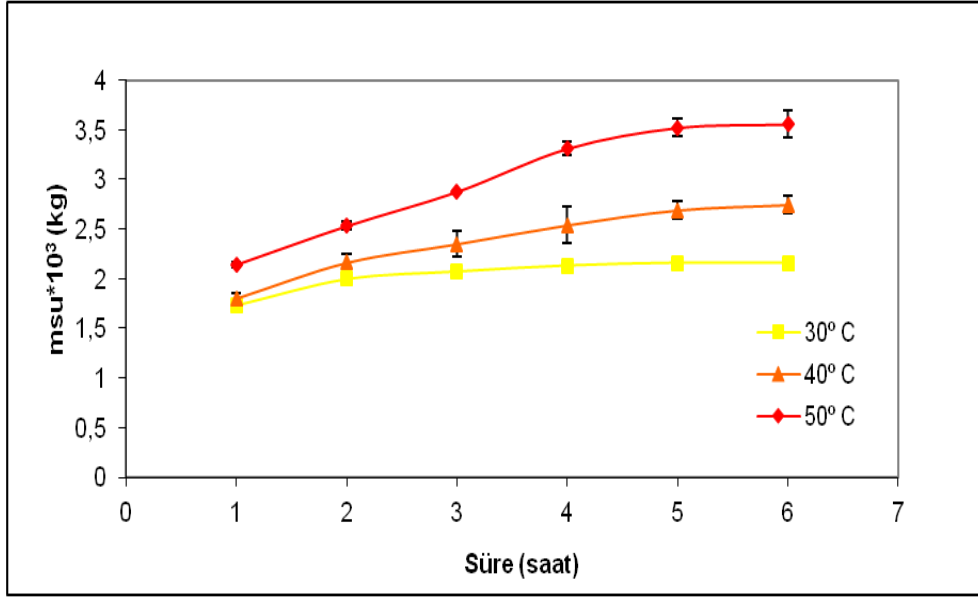
HTÇ derişiminin etkisinin incelendiği Şekil 4.15. ve 4.16.'dan görüldüğü gibi en düşük aktarılan su kütlesi ve akı değeri % 10 (m/m) NaCl çözeltilisinde görüldü, % 20 ve % 25 (m/m) derişimlerinde birbirine yakın değerler elde edildi. Bu durum, doygunluğa yakın derişimlerde aktarımlar arasında belirgin bir farkın oluşmamasına atfedilebilir.

Babu ve arkadaşları [17] ticari membran ile ananas suyunun OMD yöntemiyle derişirme çalışmasında ozmotik ajan olarak NaCl ve NaCl/sakkaroz karışımını kullanmışlardır. Sadece NaCl'ü ozmotik ajan olarak kullandıklarında NaCl derişiminin % 6, 12 ve 26 değerlerinde artmasıyla akı değerinin arttığını belirtmişlerdir.

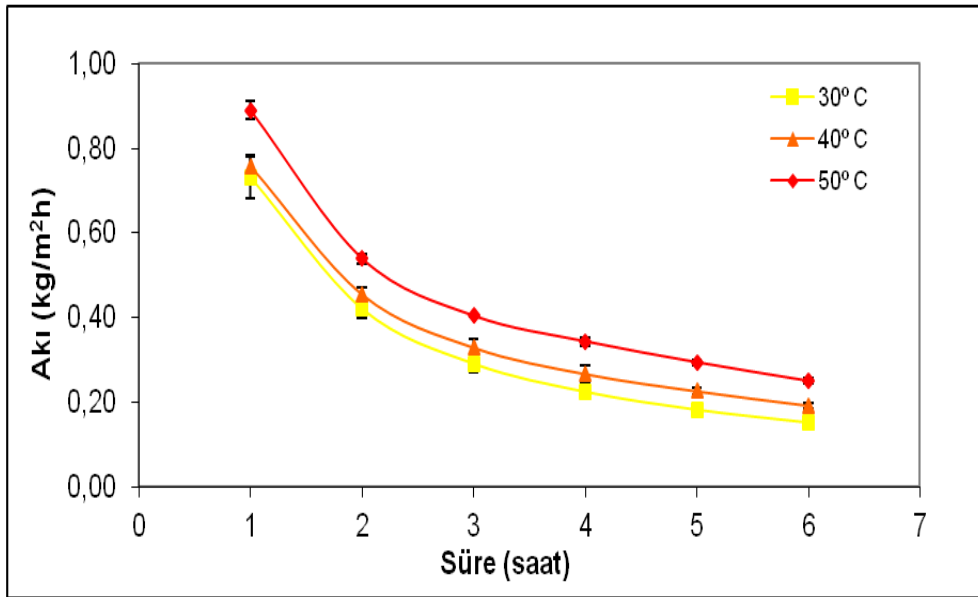
Daha sonraki çalışmalarda daha az madde kullanmak için HTÇ derişimi % 20 (m/m) olarak seçildi.

#### 4.1.9. Sıcaklığın aktarım üzerine etkisi

PS membranlar ile sıcaklığın aktarıma etkisini incelemek amacıyla, HTÇ olarak % 20 NaCl çözeltilisi, besleme çözeltilisi olarak % 10 (m/m) fruktoz çözeltilisi kullanıldı. Besleme ve HTÇ bölmelerinin sıcaklıkları  $(30-50) \pm 1^\circ\text{C}$ 'da sabit tutuldu, geçen toplam su miktarı belirlendi ve akı hesaplandı ve sonuçlar sırasıyla Şekil 4.17. ve Şekil 4.18.'de verildi.



Şekil 4.17. PS membranlarda sıcaklığın, aktarılan su miktarına etkisi (HTÇ: % 20 NaCl, Besleme: % 10 (m/m) Fruktöz,  $T=30 \pm 1^\circ\text{C}$ , HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 200 rpm,  $\delta:60\pm 5 \mu\text{m}$ ).



Şekil 4.18. PS membranlarda sıcaklığın, akı üzerine etkisi (HTÇ: % 20 NaCl, Besleme: % 10 (m/m) Fruktöz,  $T=30 \pm 1^\circ\text{C}$ , HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 200 rpm,  $\delta:60\pm 5 \mu\text{m}$ ).

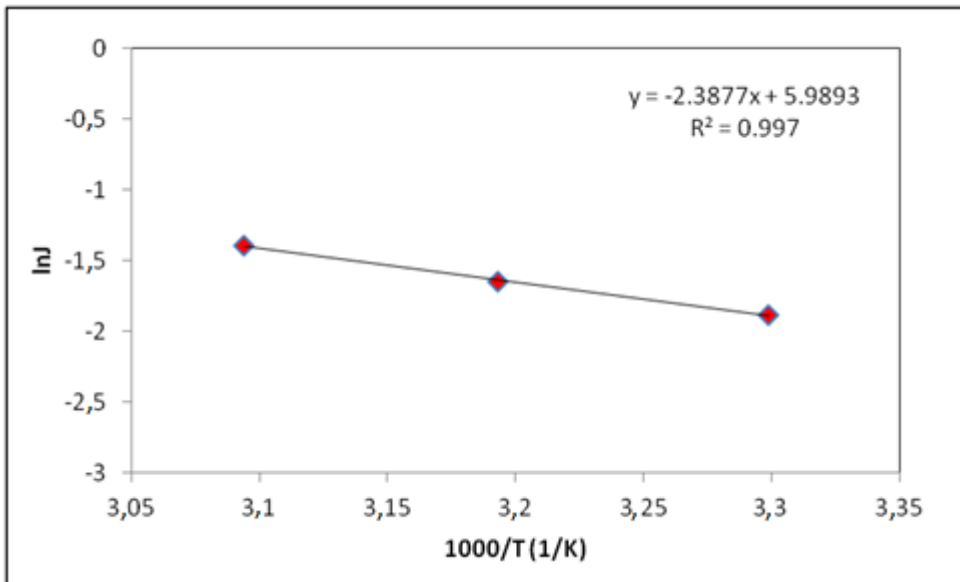
Elde edilen sonuçlardan da görüldüğü gibi sıcaklığın artması ile aktarım artmaktadır. Bu durum sıcaklık etkisiyle buhar basıncının artmasına, çözelti viskozitesinin azalmasına ve prosesin sürücü kuvveti ile sıcaklık arasında üstel bir ilişkisi olmasına atfedilebilir. Ayrıca yüksek sıcaklığın, su buharının membrandan aktarımı esnasında su buharı moleküllerine

daha fazla kinetik enerji vermesinden ötürü akı değerinin arttığı literatürde geçmektedir [86].

Benzer durumlara literatürde de rastlanmaktadır. Thanedgunbaworn ve arkadaşları [86] PVDF boş lif içeren membranlar ile fruktoz ve üzüm suyunun OMD ile deriştirme çalışmasında sıcaklığın 25 °C'dan 35 °C'a çıkması durumunda akının % 20 arttığını gözlemişlerdir.

F. Brodard ve arkadaşları [99] tubuler seramik membranlar ile suyun OMD çalışmasında sıcaklığın etkisini çalışmışlardır. Bu amaçla 298-313 K aralığında 4 farklı sıcaklık belirlemişler, sıcaklığın artmasına bağlı olarak su akısının arttığını bulmuşlar, sonuçların Clapeyron yasasıyla uyumlu olduğunu ve su akısının buhar basıncına bağlı olduğunu belirtmişlerdir.

Akının sıcaklıkla değişimi Arrhenius tipi davranış gösterir. Eş. 3.8 kullanılarak  $\ln J$ 'ye karşı  $1/T$  grafiğinin (Şekil 4.19.) eğiminden PS membran için aktarım aktivasyon enerjisi 19,85 kJ/mol olarak hesaplandı.



Şekil 4.19. Farklı sıcaklıklara ait  $\ln J$ - $1/T$  grafiği.

Suyun difüzyon katsayısındaki artış aktarımı artırdığından OMD'da aktarımı etkileyen önemli bir faktördür. Eş. 3.7 kullanılarak bu sıcaklıklarda difüzyon katsayıları hesaplandı ve Çizelge 4.4.'de verildi.

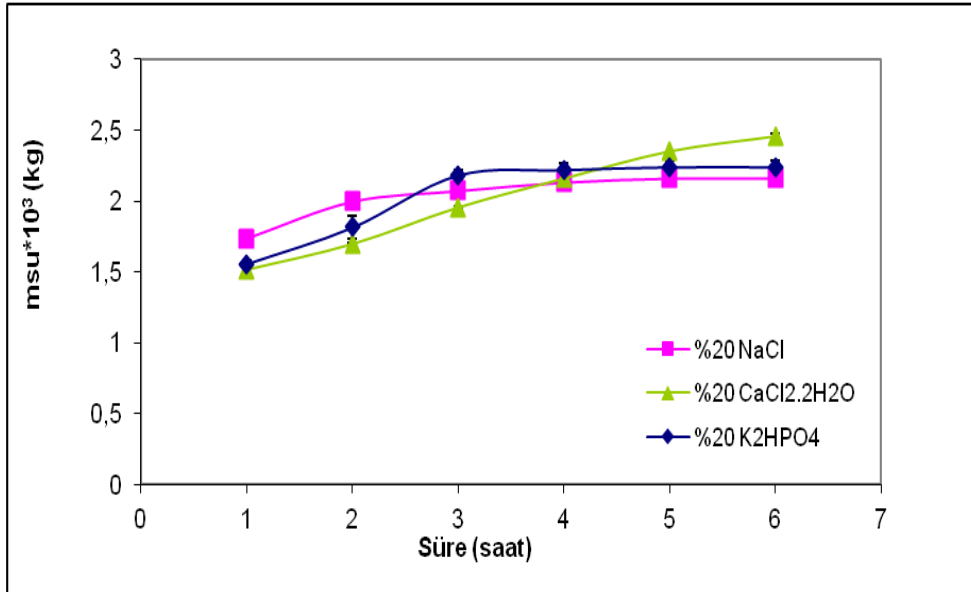
Çizelge 4.4. PS membranlarda suyun difüzyon katsayısının sıcaklıkla değişimi.

Sıcaklık (°C)	30	40	50
Difüzyon Katsayısı (m <sup>2</sup> /s)	5,32.10 <sup>-9</sup>	6,70.10 <sup>-9</sup>	8,03.10 <sup>-9</sup>

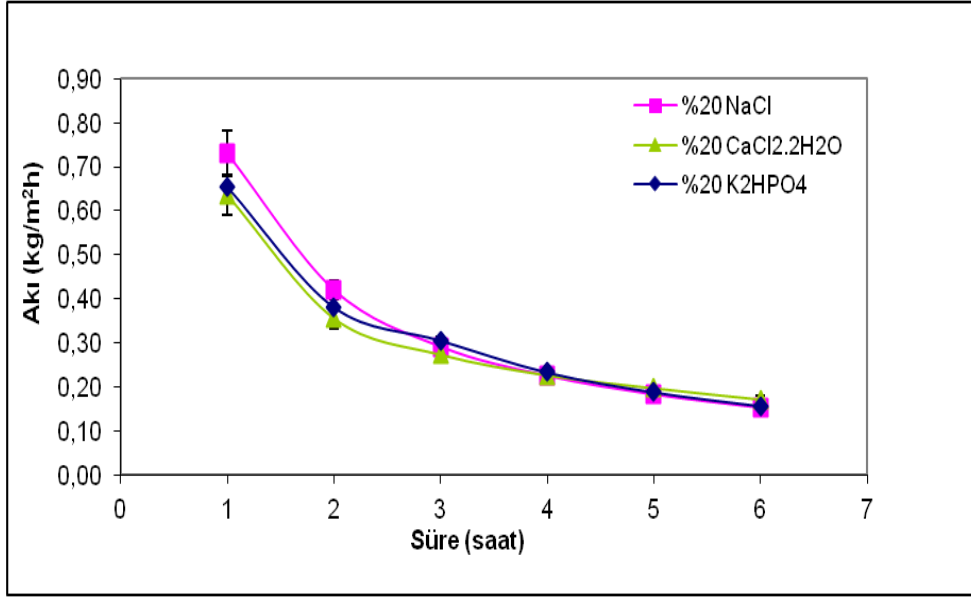
Çizelge 4.4. incelendiğinde sıcaklığın artmasıyla suyun difüzyon katsayısının arttığı gözlenmektedir. Bu durum aktarımı desteklemektedir.

#### 4.1.10. Hipertonik tuz çözeltisi çeşidinin aktarıma etkisi

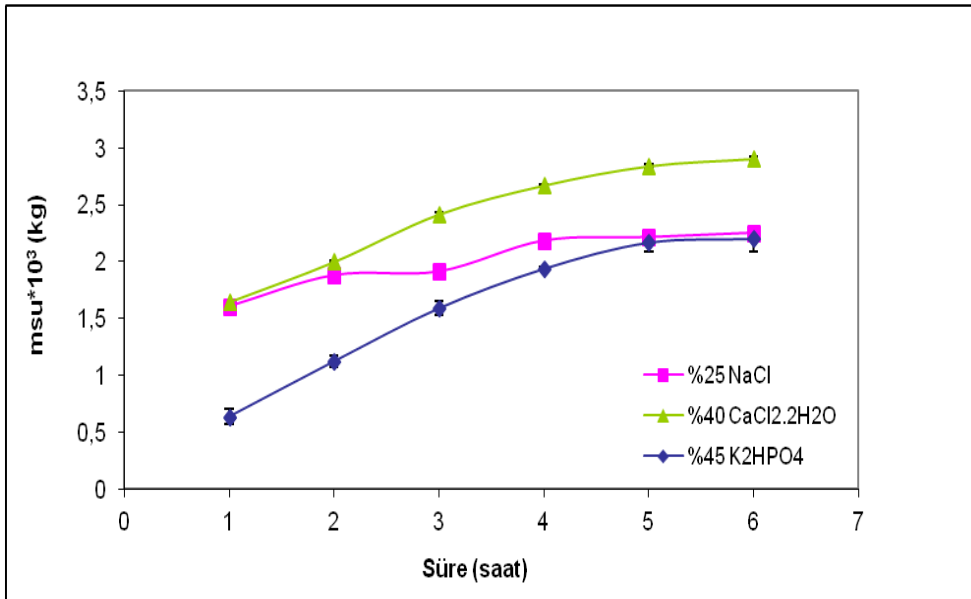
PS membranlar ile HTÇ çeşidinin aktarıma etkisini incelemek amacıyla, besleme olarak % 10 (m/m) fruktoz çözeltisi kullanıldı. HTÇ olarak NaCl, CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O ve K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> tuzlarının %20 (m/m) derişimi ve doygunluk derişimine yakın derişimler (NaCl % 25(m/m), CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O % 40 (m/m) ve K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> % 45 (m/m)) kullanıldı. Her iki tarafın sıcaklığı 30±1°C da sabit tutuldu ve HTÇ ve besleme sirkülasyon hızları 200 rpm olarak uygulandı, geçen toplam su miktarı ve akı hesaplandı. Elde edilen sonuçlar sırasıyla Şekil 4.20., Şekil 4.21., Şekil 4.22. ve Şekil 4.23.'de verildi.



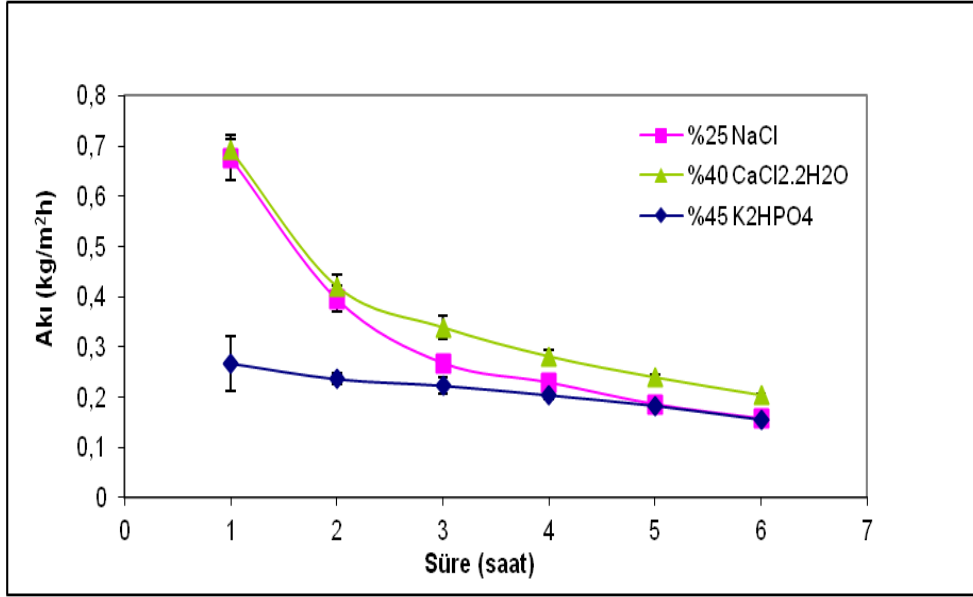
Şekil 4.20. PS membranlarda tuz çeşidinin, aktarılan su miktarına etkisi (Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 200 rpm ve Sıcaklık: 30±1°C, δ:60±5 µm).



Şekil 4.21. PS membranlarda tuz çeşidinin, akıya etkisi (Besleme: % 10 (m/m) Fruktöz, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 200 rpm ve Sıcaklık:  $30\pm 1^{\circ}\text{C}$ ,  $\delta: 60\pm 5 \mu\text{m}$ ).



Şekil 4.22. PS membranlarda doygunluk derişimine yakın tuz çeşidinin, aktarılan su miktarına etkisi (Besleme: % 10 (m/m) Fruktöz, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 200 rpm ve Sıcaklık:  $30\pm 1^{\circ}\text{C}$ ,  $\delta: 60\pm 5 \mu\text{m}$ ).



Şekil 4.23. PS membranlarda doyumluk derişimine yakın tuz çeşidinin, akıya etkisi (Besleme: % 10 (m/m) Fruktöz, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 200 rpm ve Sıcaklık:  $30\pm 1^{\circ}\text{C}$ ,  $\delta:60\pm 5\ \mu\text{m}$ ).

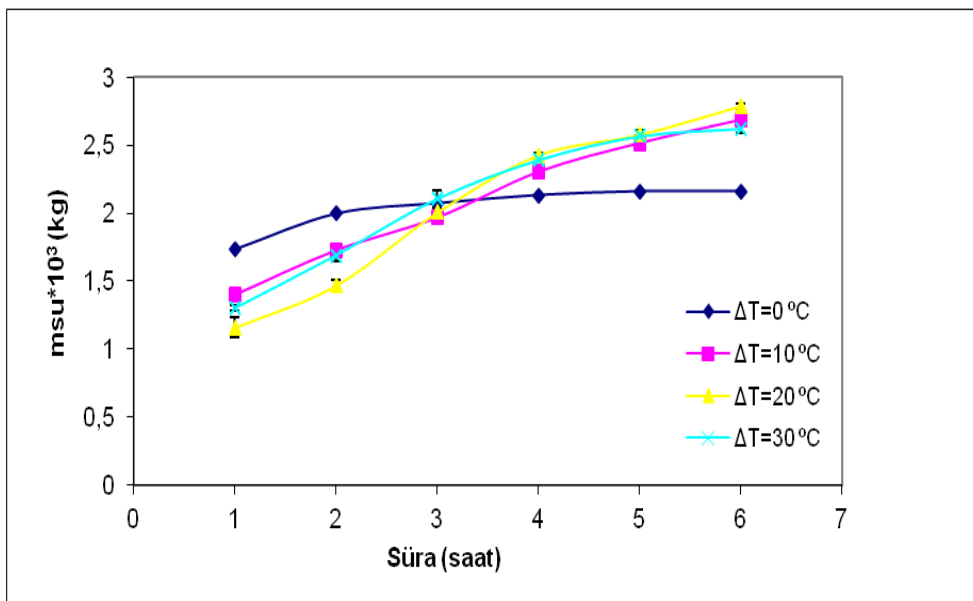
Şekil 4.20., Şekil 4.21., Şekil 4.22. ve Şekil 4.23. incelendiğinde doyumluk derişimine yakın derişimlerde daha fazla olmak üzere hem % 20 (m/m) derişimde hem de doyumluğa yakın derişimde en yüksek aktarım  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ile elde edildi. Bu durum çözünürlüğün, eşdeğer kütleyle oranı olan ozmotik aktivite değeri ile açıklandı.

Narayan ve arkadaşları [27] PTFE ve PP farklı gözenek çapındaki ticari membranlarla şeker kamışı suyunun OMD ile deriştirme çalışmasında tuz çeşidinin etkisini iki farklı membranda da incelemiştir. Her iki membran içinde en yüksek akı değerini  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ile elde ettiklerini rapor etmişleridir. Bu durumda  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ 'ün ozmotik aktivitesinin NaCl den daha yüksek olmasıyla açıklamışlardır.

Benzer bir durumu Alves ve Coelho'sunun [69], PP ticari membranlar ile suyun OMD'da gözlemiştir. Ozmotik ajan türünün akı üzerindeki etkisini incelemek amaçlı deney koşullarını karıştırma hızı 400 rpm ve sıcaklık  $25^{\circ}\text{C}$ 'da sabit tutmuşlardır. Ozmotik ajan olarakta kalsiyum klorür, sodyum klorür ve gliserol kullanmışlardır. En yüksek su akısını kalsiyum klorürün ve en düşük su akısını da gliserolün ozmotik ajan olması durumunda elde etmişlerdir.

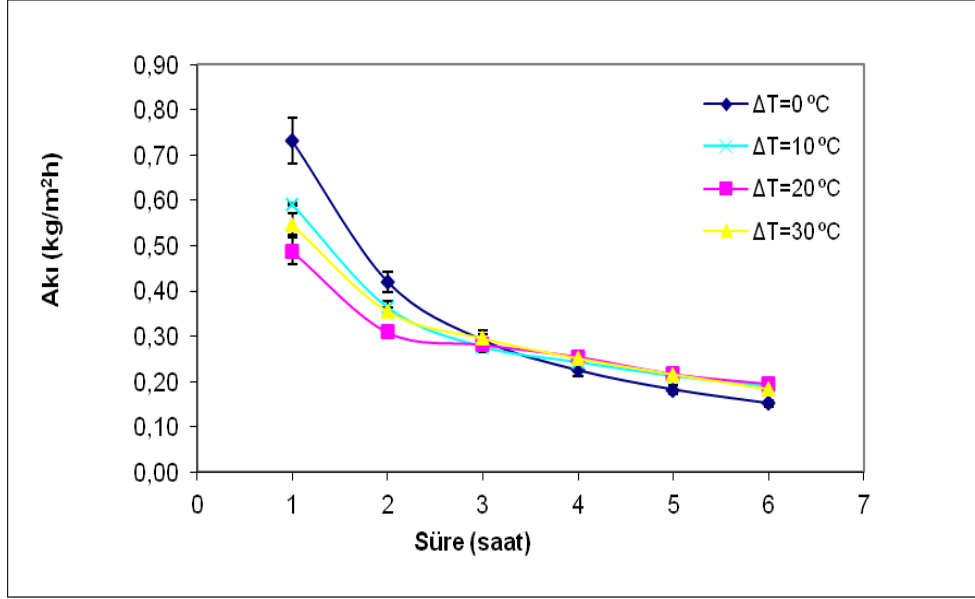
#### 4.1.11. Sıcaklık farkının aktarıma etkisi

PS membranlar ile sıcaklık farkının ( $\Delta T = T_{\text{besleme}} - T_{\text{HTÇ}}$ ) aktarıma etkisini incelemek için, HTÇ olarak % 20 (m/m) NaCl ve besleme olarak % 10 (m/m) fruktoz çözeltileri kullanıldı. HTÇ ve besleme sirkülasyon hızları 200 rpm olarak uygulandı. Besleme tarafının sıcaklığı  $30 \pm 1^\circ\text{C}$ 'da sabit tutuldu ve HTÇ tarafının sıcaklık değerleri  $0-30 \pm 1^\circ\text{C}$ 'da sabitlendi. Geçen toplam su miktarı ve akı hesaplandı. Elde edilen sonuçlar sırasıyla Şekil 4.24. ve Şekil 4.25.'de verildi.



Şekil 4.24. PS membranlarda sıcaklık farkının, aktarılan su miktarına etkisi (HTÇ: % 20 (m/m), Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 200 rpm,  $\delta: 60 \pm 5 \mu\text{m}$ ).

Sıcaklık farkına ait aktarım ve akı grafikleri incelendiğinde besleme ve HTÇ arasına sıcaklık farkı uygulamasının, kütle aktarımında ve akıda önemli bir etki oluşturduğu gözlenmektedir. Sıcaklık farkı membrandan aktarım esnasında buhar basıncının artmasına neden olur ki, bu da derişim farkından kaynaklı aktarımın artmasına katkıda bulunur [10].



Şekil 4.25. PS membranlarda sıcaklık farkının, akıya etkisi (HTÇ: % 20 (m/m), Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 200 rpm,  $\delta$ :60±5  $\mu$ m).

Courel ve arkadaşları [26] sakkaroz çözeltisinin OMD ile değiştirilmesinde besleme ve HTÇ arasındaki sıcaklık farkının 10 °C olduğunda saf suyun akısında % 75 artış elde etmişlerdir.

C. Hongvaleerat ve arkadaşları [18] 0,2  $\mu$ m gözenekli PTFE ticari membranla ananas suyunun OMD ile değiştirme prosesinde  $\Delta T=15$  °C olması durumunda ( $\Delta T=T_{\text{meyve suyu}}-T_{\text{HTÇ}}$ ) en yüksek akı değerini elde etmişlerdir.

#### 4.2. Poliviniliden Florür /Polistiren Blend (PVDF/PS) Membranların Hazırlanması ve OMD İşleminde Kullanılması

Çalışmanın bu kısmında membranın hidrofobik özelliğini ve gözenekliliğini artırmak için poliviniliden florür / polistiren polimerlerinden (PVDF/PS) blend membranlar hazırlandı. PVDF/PS blend oranın etkisi incelendi. En yüksek aktarımın elde edildiği PVDF/PS (85/15) membranlar ile HTÇ ve besleme sirkülasyon hızlarının, derişimlerinin, sıcaklığın ve tuz çeşidinin aktarımdaki etkileri incelendi.

#### 4.2.1. PVDF/PS blend oranlarının viskozite ölçümleri

PVDF/PS blendlerinin viskozite ölçümleri Ubbelohde viskozimetresi kullanarak  $30\pm 1^\circ\text{C}$ 'da yapıldı. PVDF/PS blendlerinin intrinsik viskozite değeri Eş. 4.1. kullanılarak hesaplandı ve sonuçlar Çizelge 4.5.'de sunuldu.

$$\eta_{sp} = \frac{(t-t_0)}{t_0} \quad (4.1)$$

Eşitlikte;

$t_0$  : Çözücünün akış süresi (s)

$t$  : Polimer çözeltisinin akış süresi (s)

$\eta_{sp}$ : Spesifik viskozitedir.

$\eta_{sp}/C$ 'nin-  $C$ 'ye karşı grafiği çizildi ve sıfır derişime karşı gelen intrinsik viskozite  $[\eta]$  değeri belirlendi.

Çizelge 4.5. Homopolimerler ile blend polimerlerinin intrinsik viskozite değerleri.

PVDF Oranı (m/m)	PS Oranı (m/m)	$[\eta]$ (dL/g)
-	100	0,61
100	-	1,62
95	5	1,59
85	15	1,53

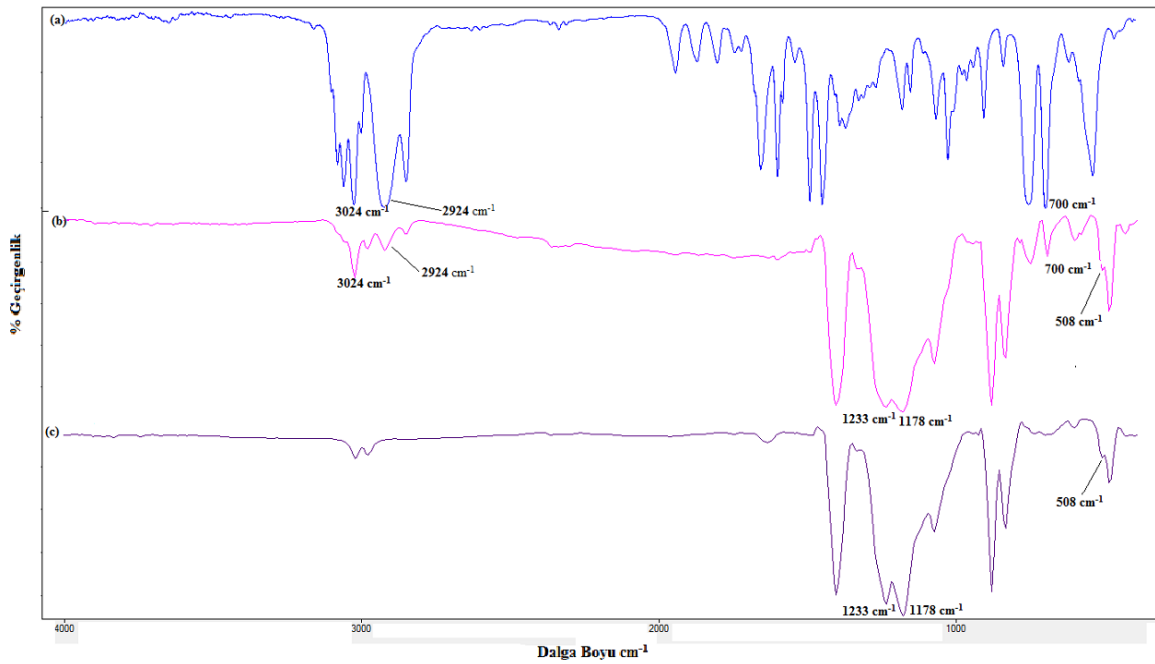
Blend içerisinde yer alan PS miktarının artmasına bağlı olarak intrinsik viskozite değerlerinde azalma olduğu görüldü. Düşük viskoziteli polimer çözeltilerinin çöktürücü banyosundaki çökme hızının arttığı Minagava ve arkadaşları [100] tarafından söylenmiştir. Srivastava ve arkadaşları [101] ise düşük viskozitenin daha gözenekli yapıya sebep olduğunu ve böylelikle membran yapısının etkilendiğini belirtmişlerdir.

#### 4.2.2. PVDF/PS blend'nin FTIR spektrumu

Şekil 4.26.'da PS, PVDF homopolimer ve PVDF/PS blendin FTIR spektrumlarına yer verildi. (a)'da PS homopolimerinin aromatik ve alifatik C-H gerilme pikleri  $3024$  ve  $2924$   $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. PS ait karakteristik bir pik olan monosüstitüe benzen piki  $700$   $\text{cm}^{-1}$ 'de görüldü [101].

Şekil 4.26. (b)'de ise hem PS hem de PVDF'ye ait olan karakteristik pikler görüldü. Özellikle PVDF homopolimerinde olmayıp, PS'ne ait olan benzen piki (85/15) blend oranında görüldü ( $700\text{ cm}^{-1}$ ). Bununla birlikte PVDF'ye ait olan  $1233\text{-}1178$  ve  $508\text{ cm}^{-1}$  pikler ise blend membranda da tespit edildi.

Şekil 4.26. (c)'de ise PVDF homopolimerine ait C-F düzlem gerilme pikleri [ $101,102$ ] ve  $\text{CF}_2$  bükülme pikleri sırasıyla  $1233\text{-}1178$  ve  $508\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi [ $101$ ].

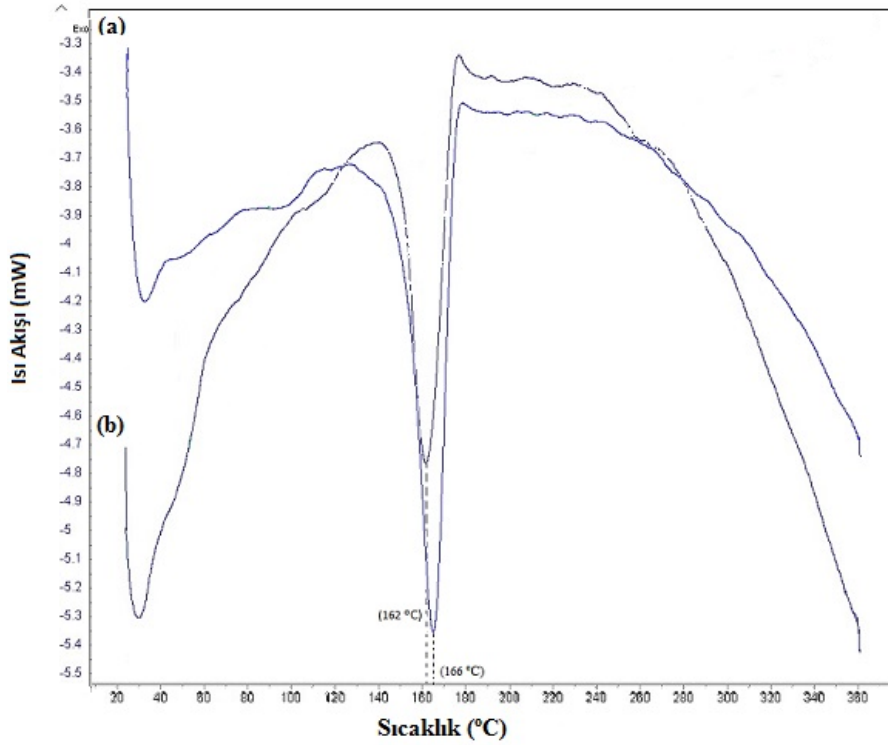


Şekil 4.26. (a) PS, (b) PVDF/PS (85/15) ve (c) PVDF polimerlerinin FTIR spektrumları.

### 4.2.3 DSC sonuçları

Şekil 4.27.'de (a) PVDF membrana, (b) PVDF/PS 85/15 blend oranındaki membrana ait DSC termogramları verildi. Camı geçiş sıcaklığının ( $T_g$ ) PVDF için  $-40$  ile  $-25\text{ }^\circ\text{C}$  aralığında yer aldığı literatürde belirtilmektedir [ $101$ ], bu değerler bizim DSC analiz aralığımızın dışında kalmaktadır. PVDF membrana ait erime noktası ( $T_m$ )  $162\text{ }^\circ\text{C}$  iken PVDF/PS 85/15 blend oranında  $T_m$  değerinin  $166\text{ }^\circ\text{C}$ 'a yükseldiği görülmektedir.  $T_m$  değerleri arasındaki farkın blend yapısında yer alan PS polimerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Benzer durum literatürde de Srivastava ve arkadaşlarının PVDF polimeri ile genel amaçlı PS polimerinden difüzyon etkili faz ayırma tekniği ile oluşturduğu

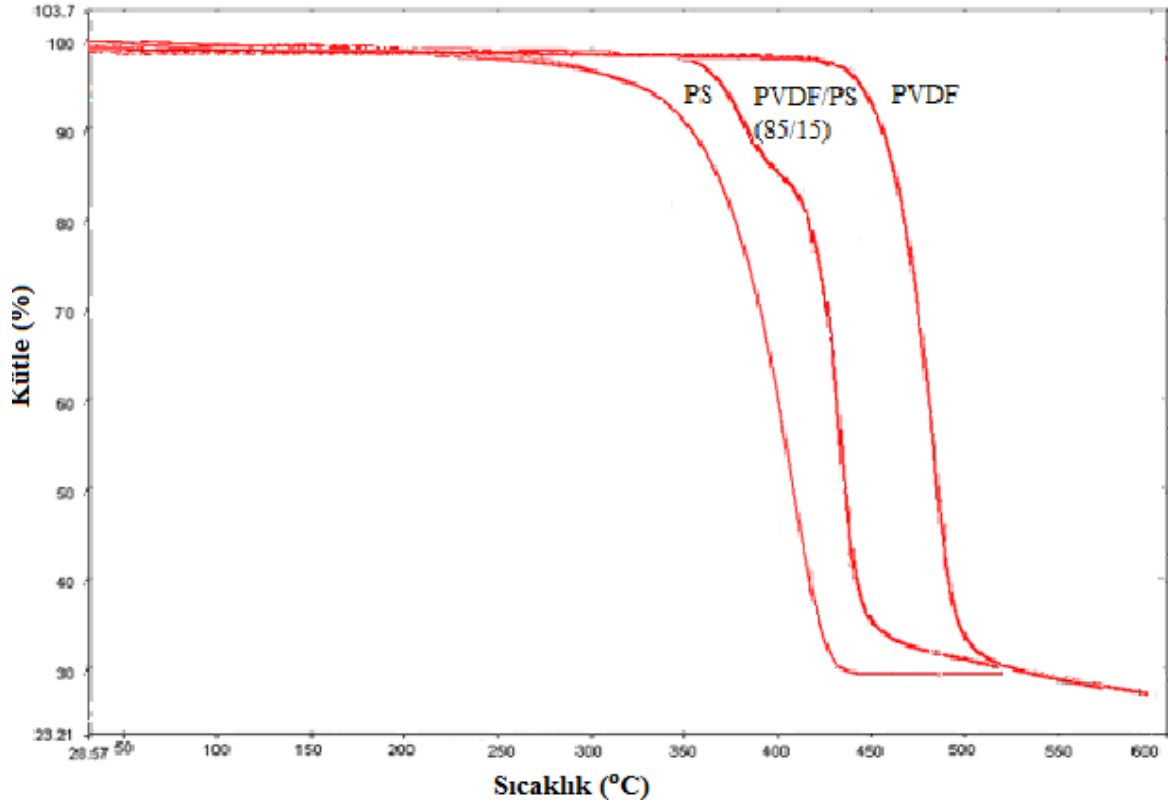
membranlarda gözlenmiştir [101].



Şekil 4.27. (a) PVDF ve (b) PVDF/PS (85/15)'in DSC termogramları.

#### 4.2.4 TGA sonuçları

PVDF, PS homopolimer ve PVDF/PS (85/15) blend membranlara ait TGA sonuçları Şekil 4.28 verilmektedir. Şekil incelendiğinde en fazla kütle kaybı PS membranlarda görüldü. 50-200°C aralığındaki kütle kayıplarının görülmesinin sebebinin ise nem ve membranda kalan çözücü olduğu düşünüldü. Şekil incelendiğinde en yüksek bozunma sıcaklığının PVDF membrana ait olduğu tespit edildi. Fakat en fazla kütle kaybı ise PS membranda oldu. Şekil 4.28'de % 100 PVDF membranın bozunma başlangıç sıcaklığı 458 °C, bozunma sıcaklığı ise 483 °C olarak eğriden okundu. PS membranda ise bozunma başlangıç sıcaklığı 375 °C, bozunma sıcaklığı ise 405 °C olarak belirlendi. PVDF/PS blend membranda ise bozunma başlangıç sıcaklığı ve bozunma sıcaklıkları sırasıyla 408 °C ve 429 °C olarak bulundu. PVDF/PS (85/15) blendinde, blend içerisindeki PS miktarından ötürü bozunma sıcaklığı, PVDF membrana göre bir miktar düştüğü belirlendi. Bu durum C-F bağ enerjisinin C-fenil bağ enerjisinden %20 fazla olmasına atfedilebilir [101].



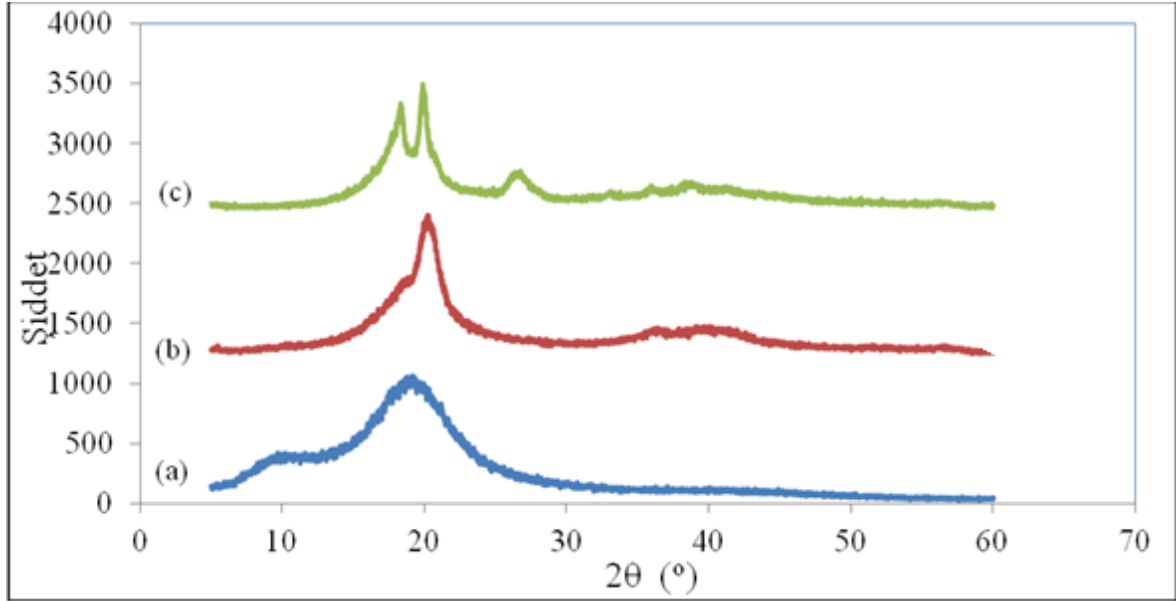
Şekil 4.28. % 100 PVDF, %100 PS ve PVDF/PS (85/15) membranların TGA termogramları.

Çizelge 4.6. PVDF, PS ve PVDF/PS (85/15) membranların bozunma başlangıç ve son sıcaklığı, bozunma sıcaklığı ve yüzde kayıp değerleri

Membran	Bozunma Başlangıç Sıcaklığı (°C)	Bozunma Sıcaklığı (°C)	Bozunma Son Sıcaklığı (°C)	Kayıp (%)
PVDF	458	483	493	70,72
PS	375	405	423	99,85
PVDF/PS (85/15)	408	431	495	73,14

#### 4.2.5. XRD sonuçları

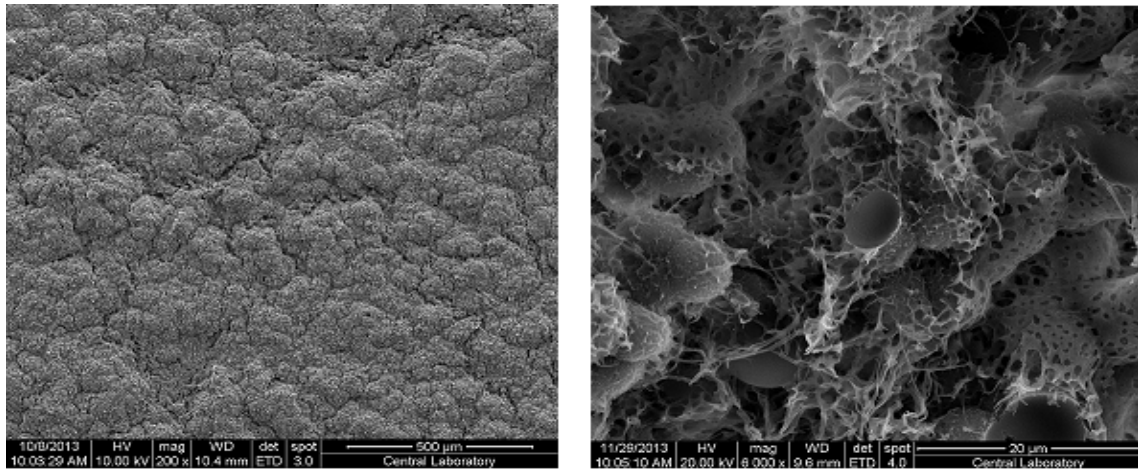
PS (a), PVDF/PS (85/15) (b) ve PVDF (c) membranlara ait XRD spektrumları Şekil 4.29'da sunulmuştur. PS membranlara ait spektrumda (a) görülen  $2\theta = 9,91$  ve  $19,29$  da piklerin amorf yapıli polimerden kaynaklandığı düşünöldü. PVDF/PS (85/15)'ye ait XRD spektrumunda PVDF'ye ait pikler bulunmaktadır. Şekil 4.31 incelendiğinde PVDF membrana ait spektrumda (c)  $2\theta = 18,44$ ;  $19,95$ ; ve  $26,85$  değerlerinde görölen pikler PVDF/PS (85/15) membrana ait spektrumda da (b)  $2\theta = 18,40$  ve  $20,36$ 'da gözlemlenmiştir. Fakat bu pikler PS (özellikle  $2\theta = 18,44$ 'deki pik) kaynakli amorf yapıli nedeni ile biraz örtölmüş durumdadır [101].



Şekil 4.29. PS (a), PVDF/PS (85/15) (b) ve PVDF (c) membranlara ait XRD spektrumları

#### 4.2.6. Farklı blend oranındaki PVDF/PS membranların SEM mikrografları

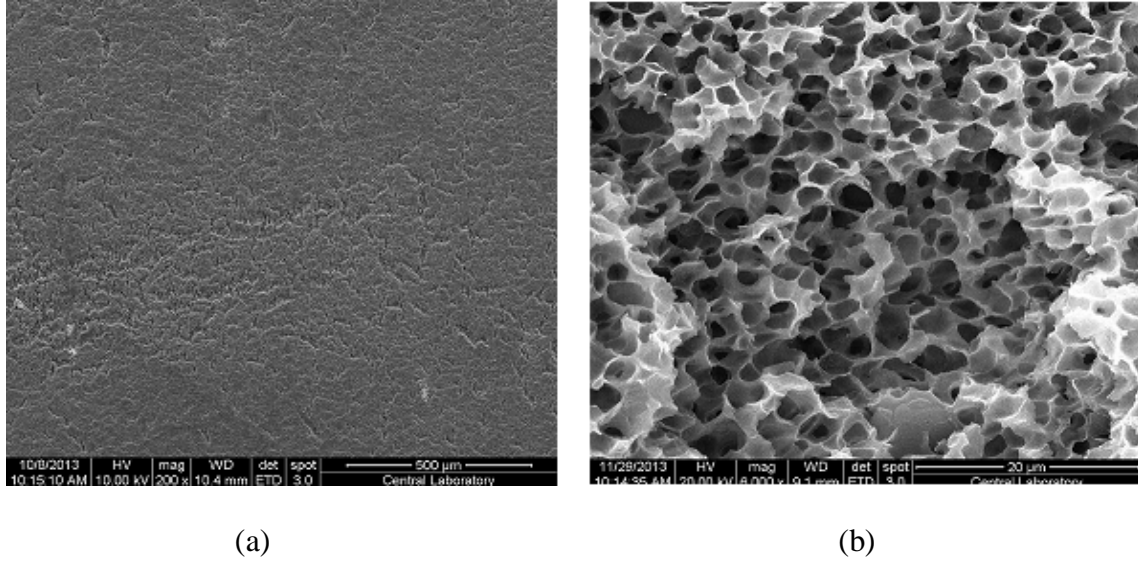
Çözücü/çöktürücü ortamına daldırılarak faz dönüşüm yöntemiyle hazırlanan farklı PVDF/PS blend oranlarındaki membranların SEM mikrografları Resim 4.4. ve 4.5.'de verildi.



(a)

(b)

Resim 4.4. PVDF/PS (95/5) membranın (a) yüzey (200 büyütmeli), (b) kesit (6000 büyütmeli) SEM mikrografı.



Resim 4.5. PVDF/PS (85/15) membranın (a) yüzey (200 büyütmeli), (b) kesit (6000 büyütmeli) SEM mikrografı.

SEM mikrografları incelendiğinde her iki membranın yüzeyinde jelleşme periyodu sonrasında çözücü/çöktürücü banyosuna daldırmadan dolayı membranın üst yüzeyinde derimsi bir tabaka oluştuğu Resim 4.4. ve 4.5.'in (a) görüntülerinden tespit edildi. Her iki membrana ait Resim 4.4. ve 4.5.'in (b) görüntülerinde membran kesitindeki gözenekler olduğu tespit edildi. Resim 4.4. (b)'de çok küçük gözenekler ile birlikte büyük gözenekler olduğu görüldü. Resim 4.5. (b)'de ise aynı büyüklükte ve daha fazla gözenek tespit edildi. PVDF/PS (85/15) oranındaki membranın gözenek boyutlarının PVDF/PS (95/5) oranına göre daha birbirine yakın olduğu ve (85/15) oranındaki membranın gözenek boyutunun (95/5) oranından daha büyük olduğu gözlemlendi. Gözenek boyutları, gözenek boyut aralığı ve denge su içerikleri Çizelge 4.7.'de verildi.

Çizelge 4.7. Farklı blend oranındaki membranların gözenek boyutu, gözenek boyut aralığı ve denge su içeriği değerleri.



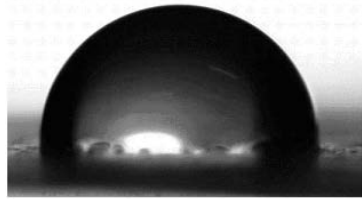
PVDF/PS	95/5	85/15
<b>Gözenek Boyutu (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	0,95 $\pm$ 0,32	1,81 $\pm$ 0,37
<b>Gözenek Boyut Aralığı (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	0,7-1,2	1,35-1,97
<b>Denge Su İçeriği (DSİ)</b>	14,3	17,7

#### 4.2.7. Farklı blend oranlarında çözücü/çöktürücü banyosuna daldırılarak oluşturulan PVDF/PS ve % 75 RH'da oluşturulan PS membranların temas açıları

Farklı blend oranındaki membranların hidrofobik özelliğini belirlemek amaçlı membranların temas açıları ölçüldü ve Çizelge 4.8.'de verildi.

PVDF/PS blend oranındaki PS miktarının artmasına bağlı olarak temas açılarında azalma gözlemlendi. En büyük temas açısı değeri PVDF/PS blend oranı 95/5 olan membranda görüldü. Blenddeki PS miktarının artmasına bağlı olarak hidrofobik karakterde azalma olduğu düşünüldü [101].

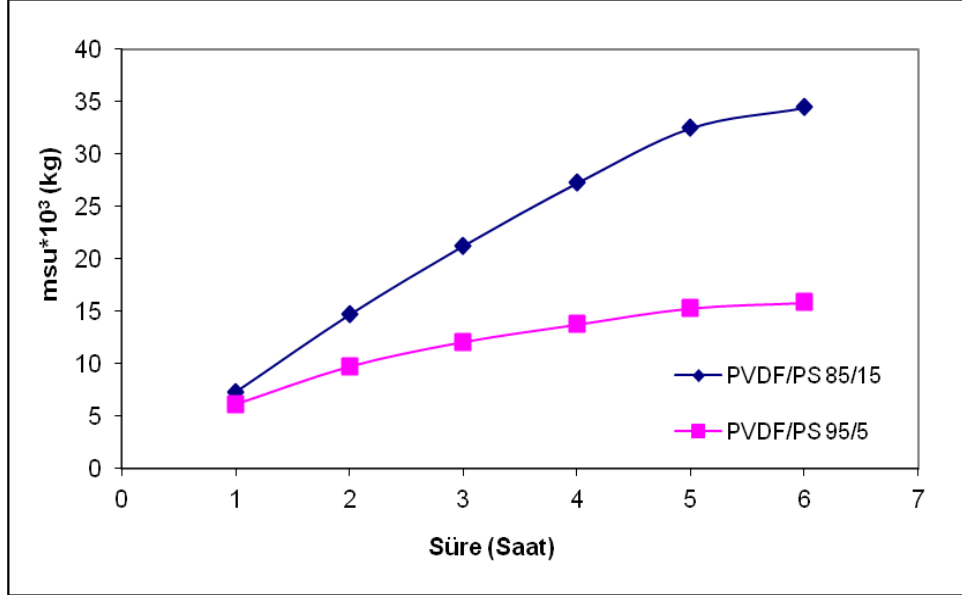
Çizelge 4.8. PS ve PVDF/PS membranların temas açısı değerleri.

Membran	Temas Açısı (°)	
PS	85,4±1	
PVDF/PS (95/5)	91,2±1	
PVDF/PS (85/15)	87,5±1	

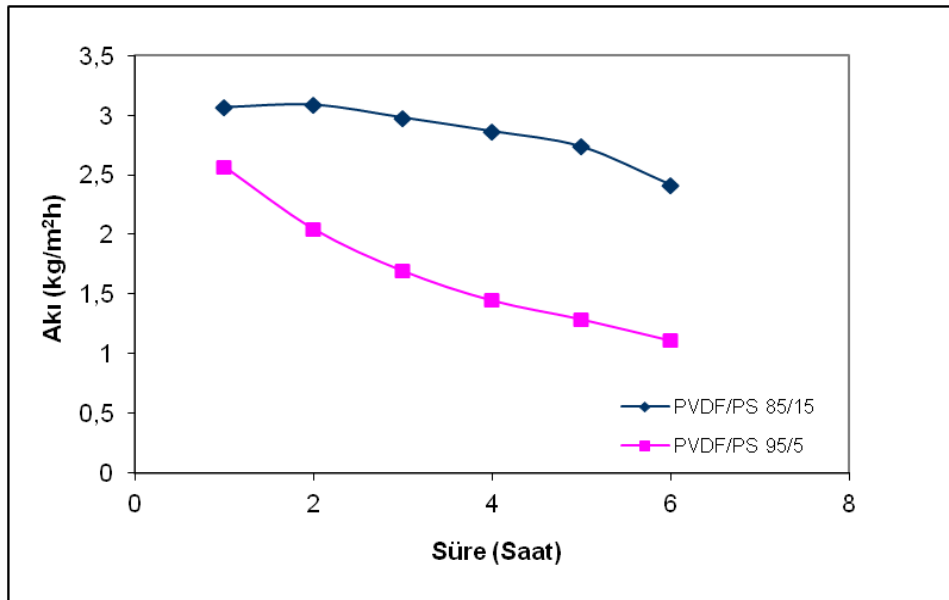
#### 4.2.8. PVDF/PS oranının aktarıma etkisi

PVDF/PS blend oranının aktarıma etkisini incelemek için, HTÇ ve besleme olarak sırasıyla % 40 (m/m) CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O ile % 10 (m/m) fruktoz çözeltileri kullanıldı. Her iki tarafın sıcaklığı 30±1°C' da sabit tutuldu. HTÇ ve besleme sirkülasyon hızları 200 rpm olarak

uygulandı, 6 saat süre ile aktarılan su kütlesi ve akı değeri hesaplandı. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.30. ve Şekil 4.31.'de verildi.



Şekil 4.30. PVDF/PS oranının, aktarılan su miktarına etkisi (HTÇ: % 40 (m/m)  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Besleme: % 10 (m/m) Fruktöz, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 200 rpm ve  $T: 30 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $\delta: 60 \pm 5 \mu\text{m}$ ).



Şekil 4.31. PVDF/PS oranının, akıya etkisi (HTÇ: % 40 (m/m)  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Besleme: % 10 (m/m) Fruktöz, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 200 rpm ve  $T: 30 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $\delta: 60 \pm 5 \mu\text{m}$ ).

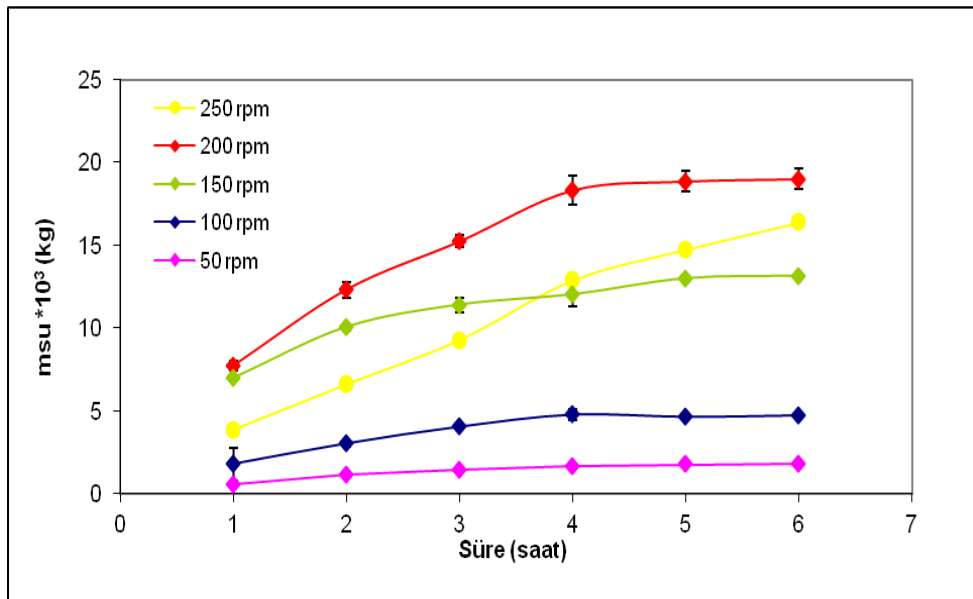
PVDF/PS oranına ait şekiller incelendiğinde membranlardaki PVDF içerisindeki PS miktarının artmasına bağlı olarak kütle artışı ve akı değerleri artış gösterdi. Bu durum

blend oranındaki PS miktarındaki artışa bağlı olarak membran yapısındaki gözenekliliğin artmasına atfedilebilir [101]. PS oranının artmasına bağlı olarak aktarımın artması Çizelge 4.7.'deki veriler ve Resim 4.4. ve Resim 4.5. ile desteklenmektedir.

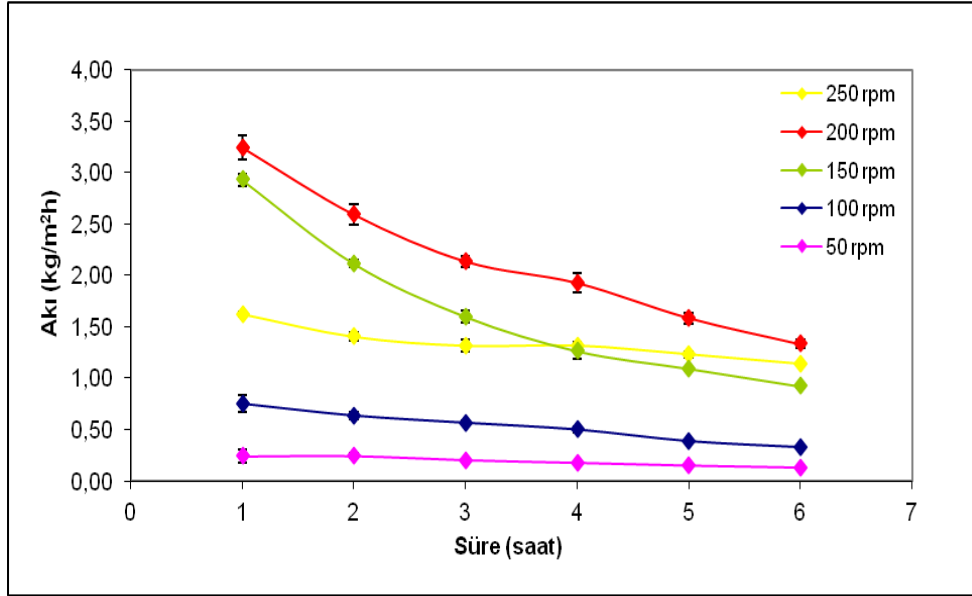
Shobana ve arkadaşlarının [103] PVDF/PS farklı blend oranlarında hazırladıkları membranlar ile uyguladıkları ultrafiltrasyon prosesinde en yüksek saf su akısını 75/25 blend oranında gözlemlemişlerdir. En yüksek gözenekliliğide yine aynı blend oranındaki membranda elde etmişlerdir. Bu çalışmada PVDF/PS (75/25) oranı da denenmiş ama bu oranda istenilen şekilde membran hazırlanamadı. Çalışmanın bundan sonraki bölümlerinde PVDF/PS oranı (85/15) olan membranlar kullanılarak çalışmalar sürdürüldü.

#### 4.2.9. PVDF/PS (85/15) membranlarda sirkülasyon hızının aktarıma etkisi

Çözücü/çöktürücü banyosuna daldırılarak oluşturulan PVDF/PS (85/15) membranlar ozmotik membran distilasyon için tasarlanan hücreye yerleştirildi. HTÇ ve besleme olarak sırasıyla % 20 (m/m) NaCl ve % 10 (m/m) fruktoz çözeltileri kullanıldı. Her iki tarafın sıcaklığı  $30 \pm 1^\circ\text{C}$ ' da sabit tutuldu ve farklı sirkülasyon hızları 50-250 rpm aralığında her iki çözeltiye uygulanarak 6 saat süre ile aktarılan su kütlesi belirlendi ve akı hesaplandı. Elde edilen sonuçlar sırasıyla Şekil 4.32. ve Şekil 4.33.'de verildi.



Şekil 4.32. PVDF/PS (85/15) membranlarda sirkülasyon hızının, aktarılan su miktarına etkisi (HTÇ: % 20 (m/m) NaCl, Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz,  $T=30 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $\delta:60 \pm 5\mu\text{m}$ ).

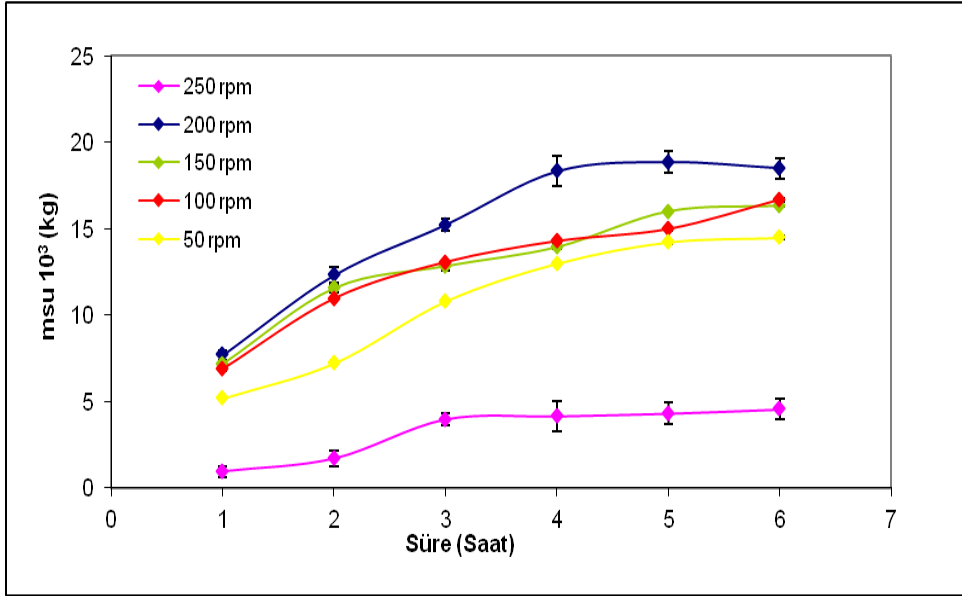


Şekil 4.33. PVDF/PS (85/15) membranlarda sirkülasyon hızının, akıya etkisi (HTÇ: % 20 (m/m) NaCl, Besleme: % 10 (m/m) Fruktöz, T=30 ±1°C, δ:60±5µm).

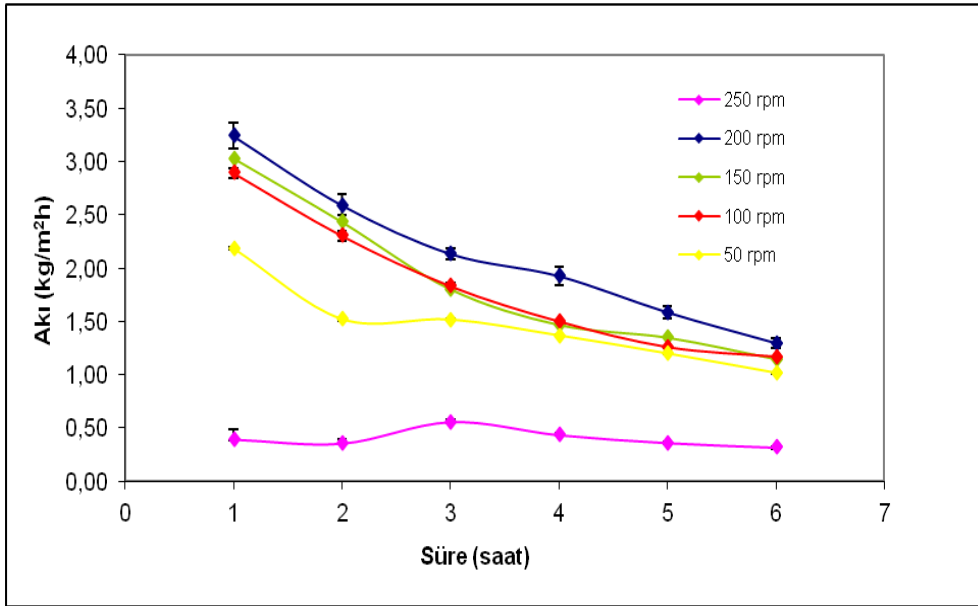
Şekil 4.32. incelendiğinde en yüksek aktarımın 200 rpm’de olduğu görülmektedir. Daha önce Bölüm 4.1.4.’de ifade edildiği gibi OMD de kütle transferi üç basamakta gerçekleşir [24,27,73,77] bunlar; (1) buhar-sıvı ara yüzeyinde buharlaşma, (2) buhar moleküllerinin membran gözeneklerinden aktarımı ve (3) membranın HTÇ çözeltisi tarafında buharın yoğunlaşması şeklindedir. Sirkülasyon hızının 250 rpm’e çıkarılması sonucunda elde edilen sonuç 200 rpm’den düşük olduğu görülmektedir. Bu durum, kütle transferinin birinci aşamasında besleme çözeltisi tarafında süpürülen çözeltinin hızının fazla olmasından dolayı buhar-sıvı ara yüzeyinde buharlaşmanın yeteri kadar olamamasına atfedilebilir.

#### 4.2.10. PVDF/PS (85/15) membranlarda hipertonic tuz çözeltisi sirkülasyon hızının aktarıma etkisi

Hipertonik tuz çözeltisi sirkülasyon hızının aktarıma etkisini incelemek amacıyla, PVDF/PS (85/15) membranlar, OMD hücrelerine yerleştirildi. HTÇ ve besleme olarak sırasıyla % 20 (m/m) NaCl ile % 10 (m/m) fruktoz çözeltileri kullanıldı ve farklı sirkülasyon hızları (50-250 rpm) hipertonic tuz çözeltisine uygulandı. Besleme çözeltisinin hızı 200 rpm de sabit tutuldu. 6 saat süre ile aktarılan su kütlesi incelendi ve akı hesaplandı. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.34. ve Şekil 4.35.’de verildi.



Şekil 4.34. PVDF/PS (85/15) membranlarda HTÇ sirkülasyon hızının, aktarılan su miktarına etkisi (HTÇ: % 20 (m/m) NaCl, Besleme: % 10 (m/m) Fruktöz, Besleme sirkülasyon hızı:200 rpm,  $T=30 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $\delta:60 \pm 5\mu\text{m}$ ).



Şekil 4.35. PVDF/PS (85/15) blend membranlarda HTÇ sirkülasyon hızının, akıya etkisi (HTÇ:% 20 (m/m) NaCl, Besleme: % 10 (m/m) Fruktöz, Besleme sirkülasyon hızı:200 rpm,  $T=30 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $\delta:60 \pm 5\mu\text{m}$ ).

Şekil 4.34. ve 4.35. incelendiğinde aktarım, HTÇ çözeltisinin sirkülasyon hızının artmasıyla önce artmış (50-200 rpm) daha sonra azalmıştır (250 rpm). HTÇ çözeltisinin sirkülasyon hızının artmasıyla membranda yoğunlaşmanın olduğu tarafta kayma geriliminin güçlü olmasından dolayı akımın arttığı düşünülmektedir. Ayrıca düşük sirkülasyon

hızlarındaki derişim polarizasyonun zararlı etkisi, yüksek sirkülasyon hızlarında ihmal edilebilir.

Courel ve arkadaşlarının [26] TF200 (PP destek tabakalı PTFE 0,2 µm gözenekli) ticari mikroltrasyon membranla sakkarozun OMD ile deriştirilmesi çalışmasında da görölmüştür.

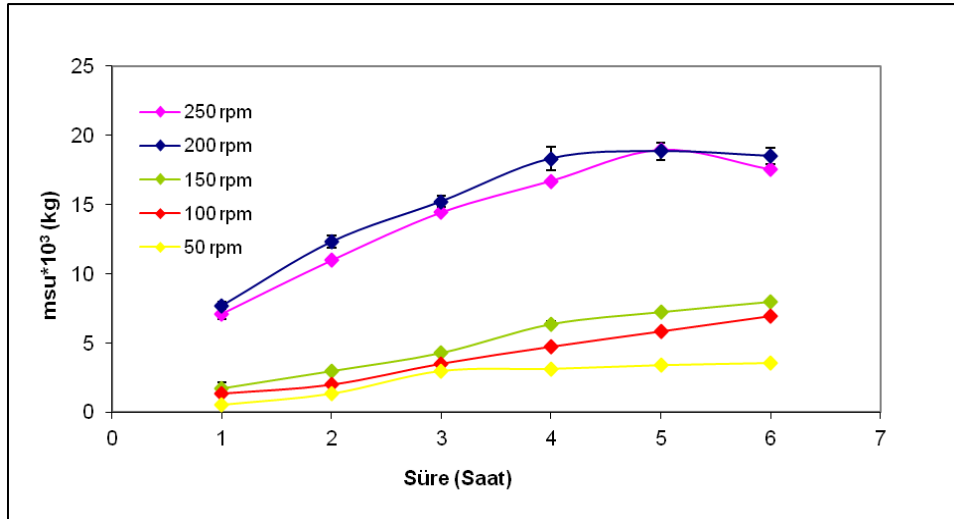
Ayrıca Babu ve arkadaşları [73] 0,2 µm gözenekli PP ticari membrandan ananas suyunun OMD ile deriştirme çalışmasında besleme çözeltisi akış hızını 100 ml/dak sabitlediklerinde HTÇ çözeltisinin akış hızının 25-100 ml/dak değişmesi halinde akının  $4,9 \cdot 10^{-7}$  den  $5,9 \cdot 10^{-7}$   $m^3 m^2 s^{-1}$  e arttığını bulmuşlardır.

Alves ve Coelho'su'da [18] saf suyun PP ticari membranla OMD'da, ozmotik çözelti karıştırma hızının 100-600 rpm'e çıkmasıyla iki farklı ozmotik çözelti (kalsiyum klorür dihidrat ve gliserol) için de akının arttığını söylemişler ve bu durumu sınır tabakasındaki direncin azalmasıyla açıklamışlardır.

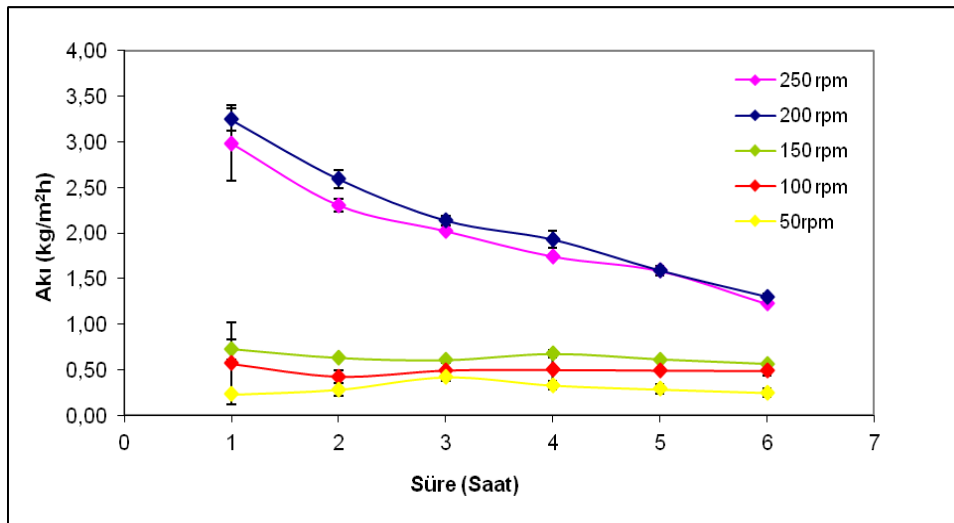
Besleme çözeltisi sirkülasyon hızının aktarıma etkisinin çalışılacağı bir sonraki aşama da HTÇ sirkülasyon hızı 200 rpm olarak belirlendi.

#### **4.2.11. PVDF/PS (85/15) membranlarda besleme çözeltisi sirkülasyon hızının aktarıma etkisi**

PVDF/PS (85/15) membranlar ile besleme çözeltisi sirkülasyon hızının aktarıma etkisini incelemek amacıyla, HTÇ çözeltisi sirkülasyon hızı sabit tutulup besleme çözeltisi tarafındaki sirkülasyon hızı 50-250 rpm aralığında değiştirildi. 6 saat süre ile aktarılan su kütlesi belirlendi ve akı değeri hesaplandı. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.36. ve Şekil 4.37.'de verildi.



Şekil 4.36. PVDF/PS (85/15) membranlarda besleme sirkülasyon hızının, aktarılan su miktarına etkisi (HTÇ: %20 (m/m) NaCl, Besleme: %10 (m/m) Fruktöz, HTÇ sirkülasyon hızı:200 rpm,  $T=30 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $\delta:60 \pm 5\mu\text{m}$ ).



Şekil 4.37. PVDF/PS (85/15) blend membranlarda besleme sirkülasyon hızının, akıya etkisi (HTÇ: % 20 (m/m) NaCl, Besleme: % 10 (m/m) Fruktöz, HTÇ sirkülasyon hızı:200 rpm,  $T=30 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $\delta:60 \pm 5\mu\text{m}$ ).

Şekillerden de görüldüğü gibi en yüksek aktarım 200 rpm'de dir. Besleme çözeltisinin sirkülasyon hızının 50 rpm'den 200 rpm'e yükselmesiyle su akısının arttığı görüldü. En düşük aktarımın sirkülasyon hızının 50 rpm'de görülmesinin nedeni membran yüzeyine yakın olan bölgedeki derişim polarizasyonu olarak düşünöldü. Besleme çözeltisi sirkülasyon hızının artmasıyla akının artması, membran yüzeyindeki kayma geriliminin yüksek olmasına bağılı olarak derişim polarizasyonunun daha az olmasına atfedildi. Bununla beraber, 250 rpm sirkülasyondaki kütle aktarımının ve akının, 200 rpm değerinin hemen altında çıkması besleme çözeltisi tarafında süpürölen çözeltinin hızının fazla

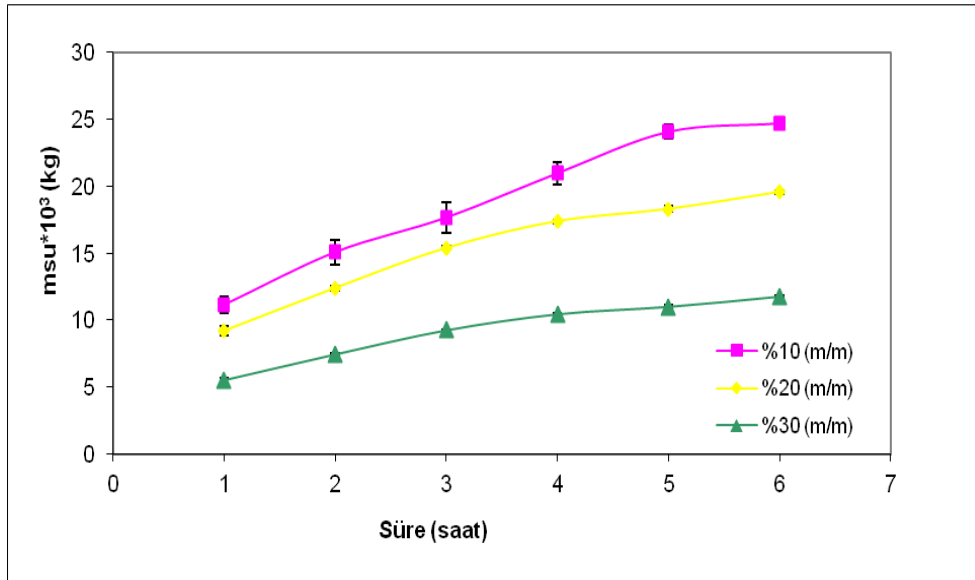
olmasından dolayı buhar-sıvı ara yüzeyinde buharlaşmanın yeteri kadar olamamasından olabileceği düşünüldü.

Bui ve arkadaşları [28] PP ve PVDF boş lif içeren modülden glikozun OMD' da, farklı glikoz derişimlerinde besleme çözeltisi sirkülasyon hızını incelemiştir. Besleme çözeltisindeki sirkülasyon hızının artmasına bağı olarak yüksek derişimler de akının % 3 arttığını belirtmişlerdir. Babu ve arkadaşlarının [73] PP ticari membrandan OMD ile ananas suyu deriştirme çalışmasında besleme çözeltisi akış hızının 25-100 ml/dak değışmesi ile akının % 8 arttığını bulmuşlardır.

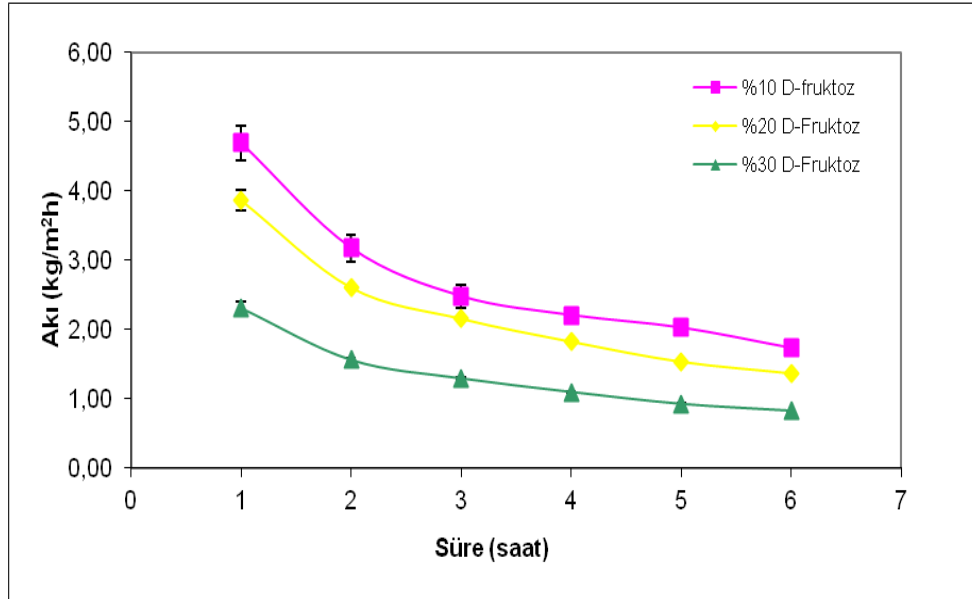
Bundan sonraki çalışmalarda besleme çözeltisi sirkülasyon hızı 200 rpm olarak belirlendi.

#### 4.2.12. PVDF/PS (85/15) membranlarda besleme çözeltisi derişiminin aktarıma etkisi

PVDF/PS (85/15) membranlar ile besleme çözeltisi derişiminin aktarıma etkisini incelemek amacıyla, HTÇ olarak % 20 (m/m) NaCl çözeltisi ve besleme çözeltisi olarak % 10-30 (m/m) fruktoz kullanıldı, 6 saat süre ile aktarılan su kütlesi ve akı değıeri hesaplandı. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.38. ve Şekil 4.39.'da verildi.



Şekil 4.38. PVDF/PS (85/15) membranlarda besleme çözeltisi derişiminin, aktarılan su miktarına etkisi (HTÇ: % 20 (m/m) NaCl, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları:200 rpm, T=30 ±1°C, δ:60±5µm).



Şekil 4.39. PVDF/PS (85/15) blend membranlarda besleme çözeltisi derişiminin, akıya etkisi (HTÇ: % 20 (m/m) NaCl, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları:200 rpm,  $T=30 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $\delta:60 \pm 5\mu\text{m}$ ).

Şekiller incelendiğinde, akı değerinin besleme derişiminin artmasına bağılı olarak azaldığı görüldü. Besleme su aktivitesinin, derişimin artmasıyla, azalması sonucu sürücü kuvvetin azalması ile akı değeri azalmaktadır. Çizelge 4.9.'da % 10 derişimde besleme sınır tabakası direncinin daha az olmasından ötürü, bu derişim değerine ait toplam kütle transfer katsayısıda en yüksek değerde bulundu.

Bölüm 4.1.7.'de olduğu gibi farklı besleme derişimleri için Eş. 2.5'ten hesaplanan kütle transfer katsayıları değerleri Çizelge 4.9.'da verildi.

Çizelge 4.9. Farklı besleme derişimleri için hesaplanan toplam kütle transfer katsayıları.

Besleme Çözeltisi Derişimi (% m/m)	Akı J (kg/m²h)	Toplam Kütle Transfer Katsayısı K(10 <sup>-3</sup> kg/m²h Pa <sup>-1</sup> )
10	1,73	2,55
20	1,37	2,21
30	0,82	1,48

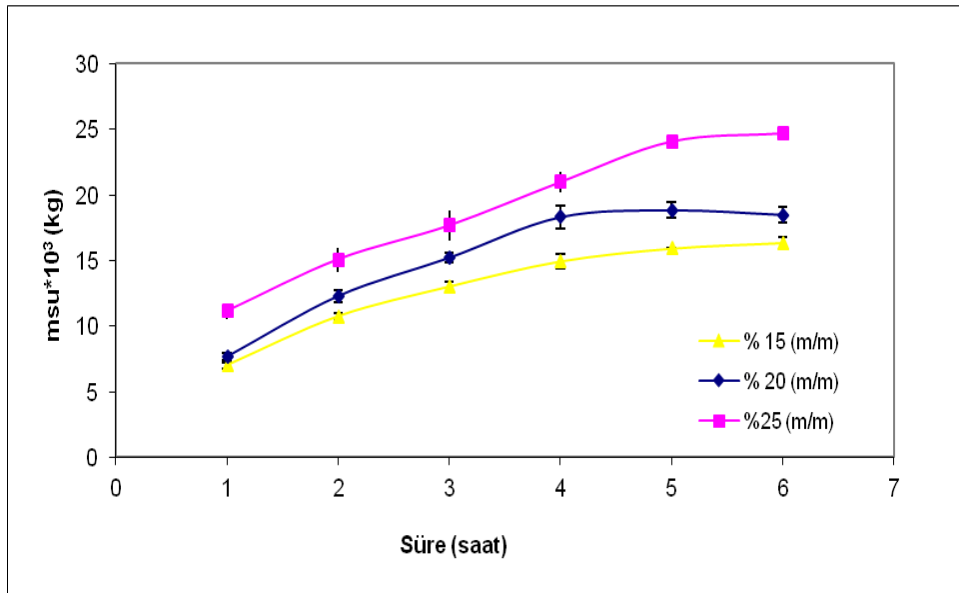
J.Warczok ve arkadaşları [85] PTFE membranla sakkarozun OMD ile deriştirilmesi prosesinde süpürme çözeltisi olarak NaCl ve CaCl<sub>2</sub> ve dört farklı derişimdeki sakkaroz

çözeltisi kullanmışlar, her iki süpürme çözeltisi içinde en yüksek su akısını düşük derişimde elde etmişlerdir.

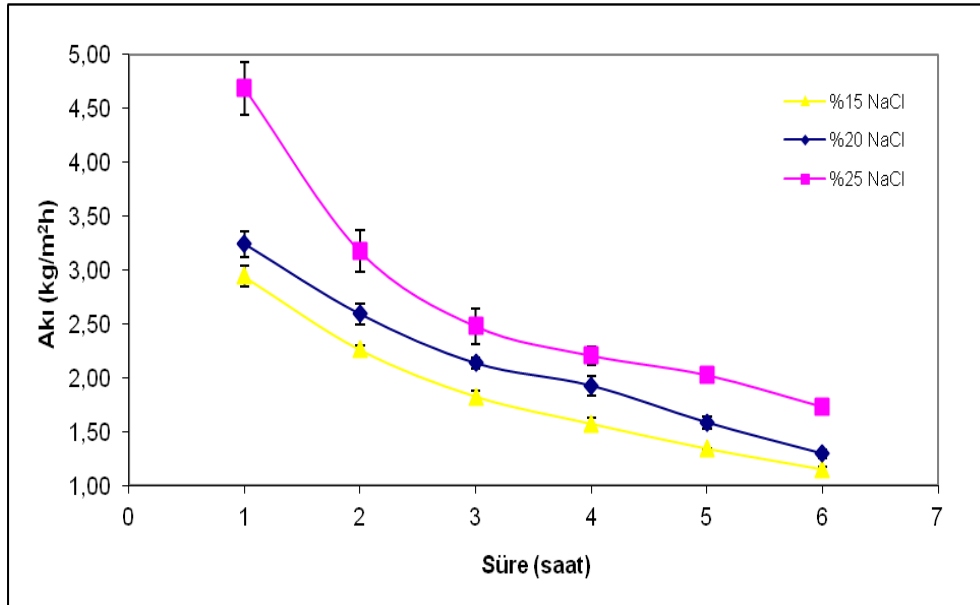
Courel ve arkadaşları [26] PTFE ince tabakalı PP destekli ticari membran ile sakkaroz çözeltisinin OMD yöntemiyle deriştirme prosesinde besleme olarak % 0-65 (m/m) lik sakkaroz çözeltilerini, HTÇ olarak da % 45,5 (m/m) 'lik  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kullanmışlardır. Sakkaroz derişiminin artmasıyla, akı değeri  $10,3$ 'ten  $1,1 \text{ kgm}^{-2}\text{h}^{-1}$  düştüğünü belirtmişler, bu durumu şeker çözeltisi viskozitesinin üstel artmasına bağlı olarak difüzyon katsayısının azalmasına bağlamışlardır.

#### 4.2.13. PVDF/PS (85/15) membranlarda hipertonic tuz çözeltisi derişiminin aktarıma etkisi

PVDF/PS (85/15) membranlar ile HTÇ derişiminin aktarıma etkisini incelemek amacıyla , besleme olarak % 10 (m/m) fruktoz çözeltisi ve HTÇ olarak % 15-25 (m/m) NaCl çözeltisi kullanıldı, 6 saat süre ile aktarılan su kütlesi ve akı değeri hesaplandı. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.40. ve Şekil 4.41.'de verildi.



Şekil 4.40. PVDF/PS (85/15) membranlarda HTÇ derişiminin, aktarılan su miktarına etkisi (Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları:200 rpm,  $T=30 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $\delta:60 \pm 5\mu\text{m}$ ).



Şekil 4.41. PVDF/PS (85/15) membranlarda HTC derişiminin, akıya etkisi (Besleme: % 10 (m/m) Fruktöz, HTC ve Besleme sirkülasyon hızları:200 rpm,  $T=30 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $\delta:60 \pm 5\mu\text{m}$ ).

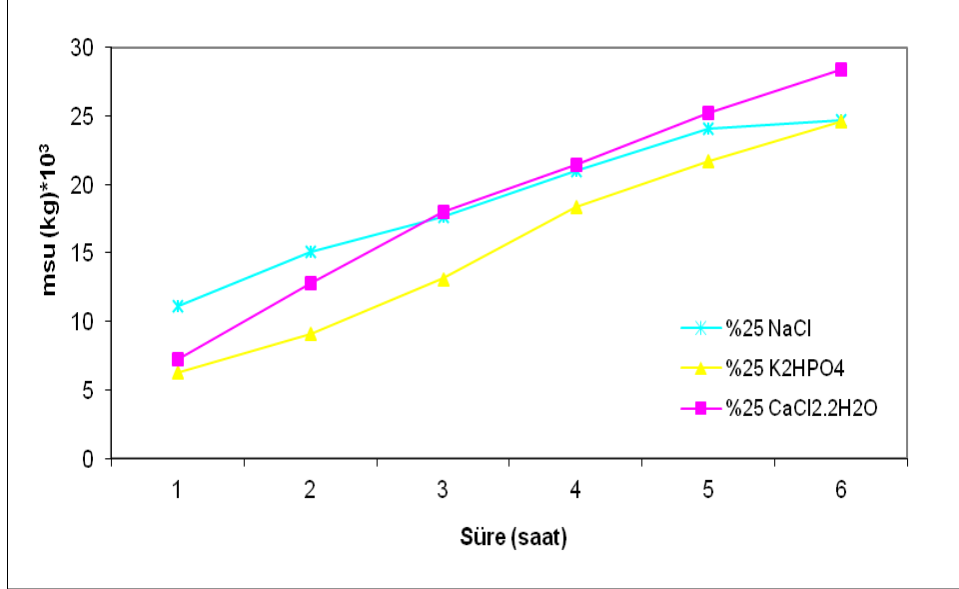
Şekillerden görüldüğü gibi % 25 (m/m) NaCl çözeltisinde aktarılan su kütlesinin en yüksek olduğu görülmektedir. NaCl derişiminin artmasına bağı olarak akı değerinin arttığı Şekil 4.41.'de açıkça görülmektedir.

Benzer durumlara literatürde de rastlanmaktadır. Alves ve Coelho [69] PP ticari membranlar ile suyun OMD çalışmasında, üç farklı yapıdaki ozmotik ajanın (sodyum klorür, kalsiyum klorür dihidrat ve gliserol) derişiminin artmasıyla akının arttığını belirtmişlerdir. Nagaraj ve arkadaşlarının [21] PP ticari membran kullanarak ananas ve misket limon suyunun OMD ile deriştirmesinde, sodyum klorür (2-6 M) ve kalsiyum klorür dihidratın (2-14 M) farklı derişim değerlerini çalışmışlar ve her iki tuz çeşidi içinde derişimin artmasına bağı olarak akının arttığını belirtmişlerdir.

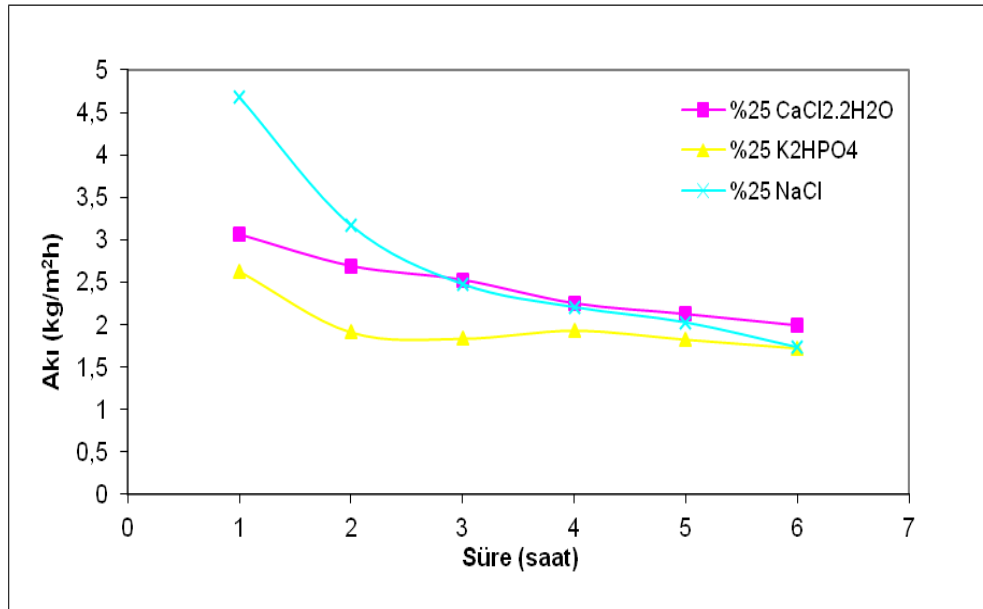
#### 4.2.14. PVDF/PS (85/15) membranlarda HTC çeşidinin aktarıma etkisi

PVDF/PS (85/15) membranlar ile HTC çeşidinin aktarıma etkisini incelemek amaçlı, besleme olarak % 10 (m/m) fruktoz çözeltileri kullanıldı. HTC olarak NaCl,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  tuzlarının % 25 (m/m) derişimi ve doyunluk derişimine yakın derişimler (NaCl % 25(m/m),  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  % 40 (m/m) ve  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  % 45 (m/m)) kullanıldı, 6 saat

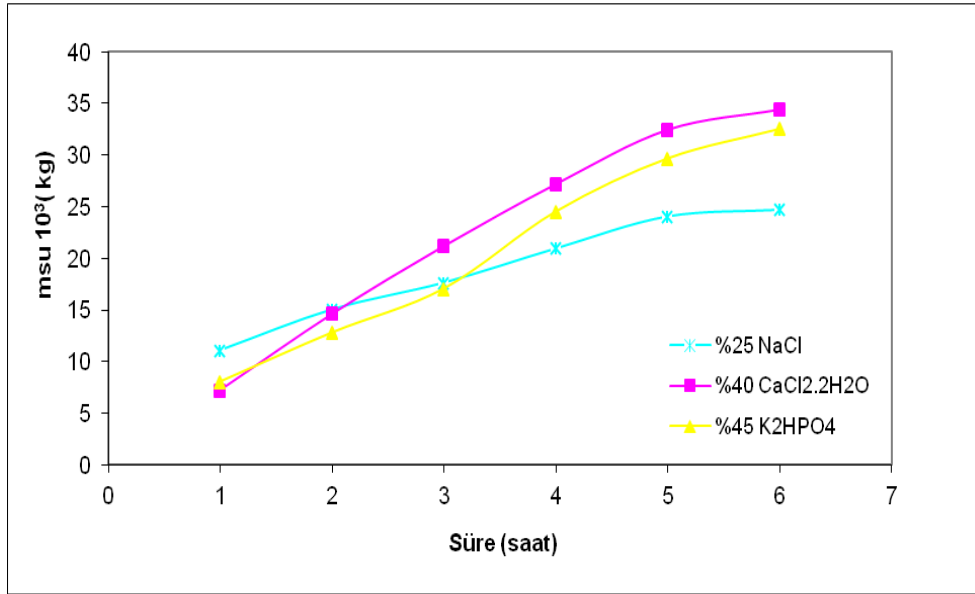
süre ile aktarılan su kütlesi ve akı değeri hesaplandı. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.42., Şekil 4.43., Şekil 4.44. ve Şekil 4.45.'de verildi.



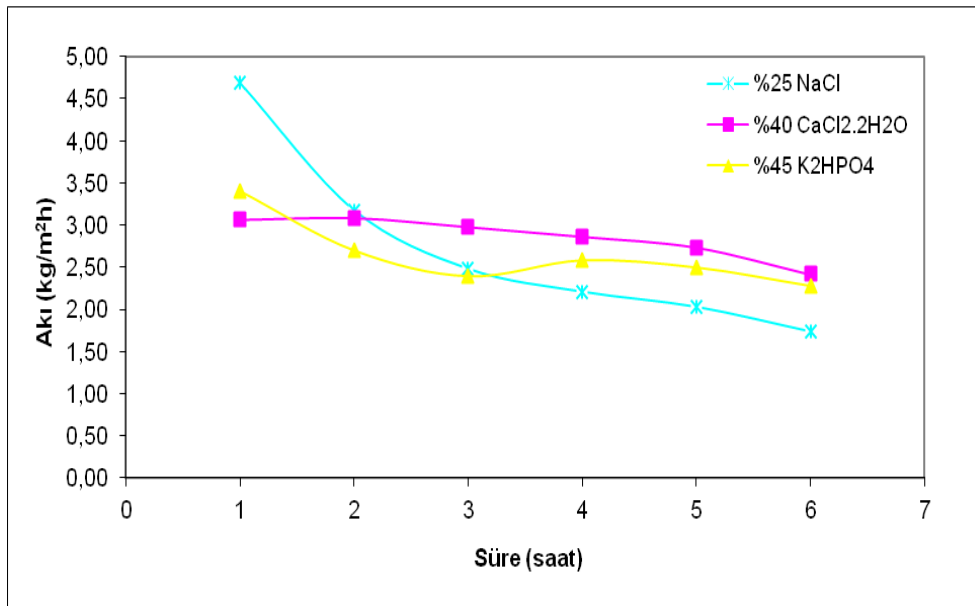
Şekil 4.42. PVDF/PS (85/15) membranlarda HTÇ çeşidinin, aktarılan su miktarına etkisi (Besleme: % 10 (m/m) Fruktöz, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 200 rpm, ve  $T=30 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $\delta:60 \pm 5\mu\text{m}$ ).



Şekil 4.43. PVDF/PS (85/15) membranlarda HTÇ çeşidinin, akıya etkisi (Besleme: % 10 (m/m) Fruktöz, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 200 rpm ve  $T=30 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $\delta:60 \pm 5\mu\text{m}$ ).



Şekil 4.44. PVDF/PS (85/15) membranlarda doymunluk derişimine yakın HTÇ çeşidinin, aktarılan su miktarına etkisi (Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 200 rpm ve  $T=30 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $\delta:60 \pm 5\mu\text{m}$ ).



Şekil 4.45. PVDF/PS (85/15) membranlarda doymunluk derişimine yakın HTÇ çeşidinin, akıya etkisi (Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 200 rpm ve  $T=30 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $\delta:60 \pm 5\mu\text{m}$ ).

Şekil 4.42., Şekil 4.43., Şekil 4.44. ve Şekil 4.45.'den görüldüğü üzere en yüksek akı ve aktarım % 40 (m/m)  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  da elde edilmiştir. Bu durum  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  'nin ozmotik aktivitesinin yüksek olmasıyla açıklanabilir.

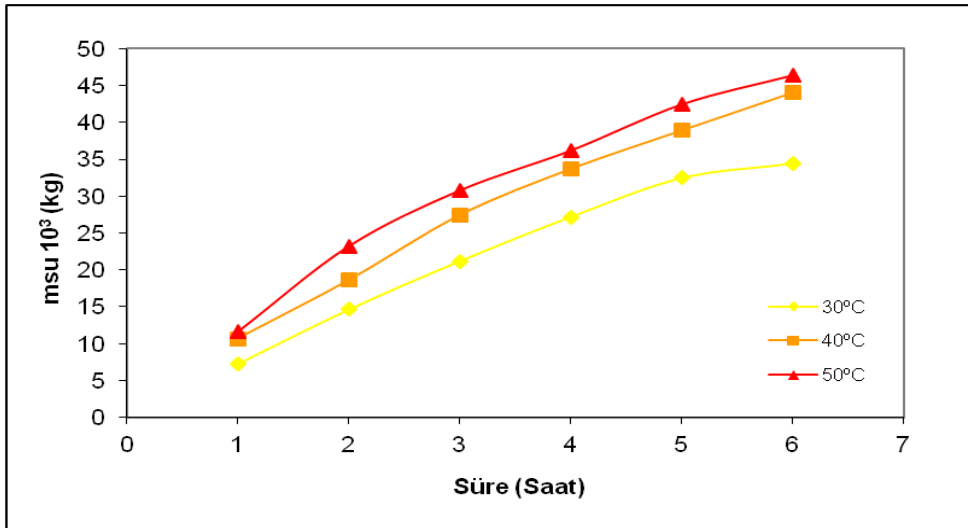
Warczok ve arkadaşları [22] şeker çözeltisinin OMD ile PTFE ticari membranlardan

deriştirilmesi deneyinde süpürme çözeltisinin su akısına etkisini incelemek için  $\text{CaCl}_2$  ve  $\text{NaCl}$  tuzlarının farklı derişimlerini kullanmışlardır. Yüksek viskozitede  $\text{CaCl}_2$  süpürme çözeltisi olarak kullanılması durumunda su akısı değerleri  $\text{NaCl}$  ile elde edilene kıyasla iki kat daha yüksek çıktığını belirtmişlerdir. Babu ve arkadaşları [23] PP membran modül ile tatlı misket limon suyunun OMD tekniğiyle deriştirilmesi deneyinde ozmotik ajan olarak  $\text{CaCl}_2$  ve  $\text{NaCl}$  tuzlarının farklı derişimlerini kullanmışlar.  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kullanılması halinde akının sodyum klorüre göre daha yüksek olduğunu gözlemişlerdir.

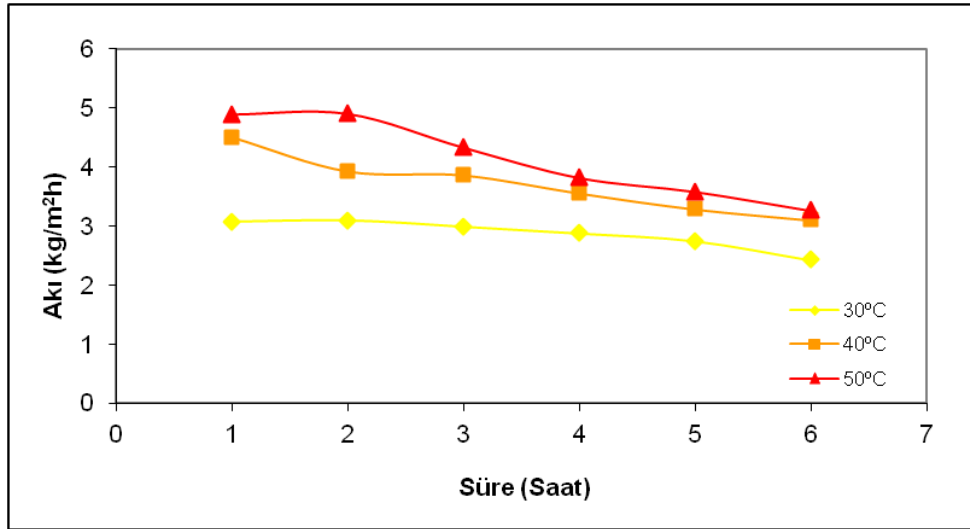
Sıcaklığın aktarıma etkisinin inceleneceği bir sonraki basamakta % 40 (m/m) 'lik  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi HTÇ olarak kullanıldı.

#### 4.2.15. PVDF/PS (85/15) membranlarda sıcaklığın aktarıma etkisi

Sıcaklığın aktarıma etkisini incelemek amacıyla PVDF/PS (85/15) membranlar ile, HTÇ ve besleme olarak sırasıyla % 40 (m/m)  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ile % 10 (m/m) fruktoz çözeltileri kullanıldı. Her iki tarafın sıcaklığı (30-50)  $\pm 1^\circ\text{C}$ ' da sabit tutuldu, 6 saat süre ile aktarılan su kütlesi belirlendi ve akı değeri hesaplandı. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.46. ve Şekil 4.47.'de verildi.



Şekil 4.46. PVDF/PS (85/15) membranlarda sıcaklığın, aktarılan su miktarına etkisi (HTÇ: % 40 (m/m)  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  , Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 200 rpm,  $\delta: 60 \pm 5 \mu\text{m}$  ).

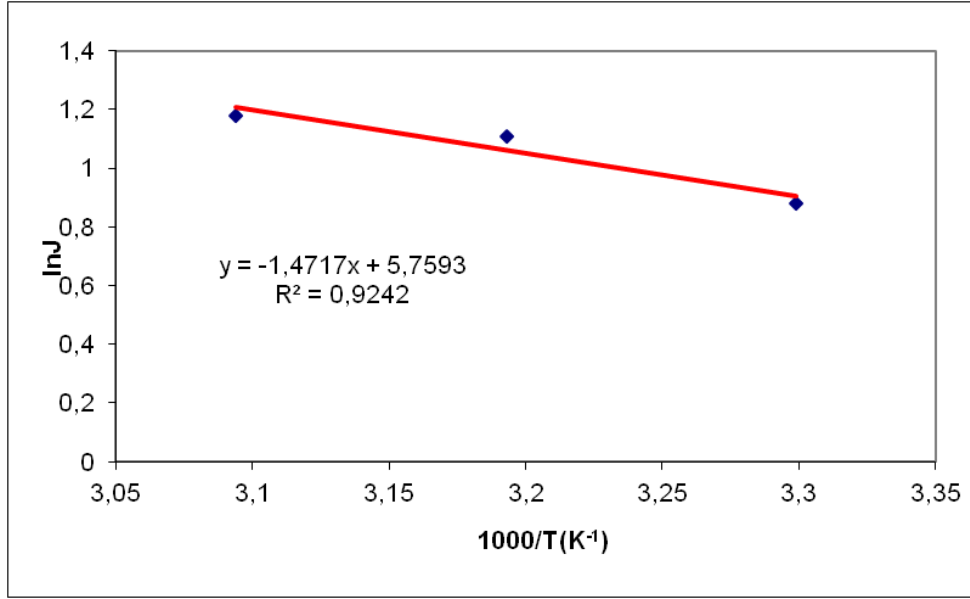


Şekil 4.47. PVDF/PS (85/15) membranlarda sıcaklığın, akıya etkisi (HTÇ: % 40 (m/m)  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 200 rpm,  $\delta: 60 \pm 5 \mu\text{m}$ ).

Şekillerden görüldüğü gibi, artan sıcaklıkla, çözeltilerin buhar basıncı değeri artacağından OMD'de sürücü kuvvet olan buhar basıncı farkı artmış ve akı değerlerinde artış gözlenmiştir.

Bui ve arkadaşları [28] PP ve PVDF boş lif içeren modülden glikozun OMD ile deriştirme prosesinde akının sıcaklıkla üstel olarak değiştiğini belirtmişlerdir. Nagaraj ve arkadaşları [27] şeker kamışı suyunun deriştirilme çalışmasında üç farklı membran kullanmışlardır. PP 0,05  $\mu\text{m}$  gözenekli membranda sıcaklığın 25-60 °C artmasıyla akıda önemli artış elde etmişlerdir. Fakat aynı durumu PP 0,25  $\mu\text{m}$  ve PTFE 0,025  $\mu\text{m}$  gözenekli membranlarda gözlemediklerini belirtmişlerdir. Sıcaklığın 50 °C kadar artmasıyla akıda artış olduğunu ve sonrada kısmen sabitlendiğini belirtmişleridir.

Aktarım aktivasyon enerjisi Eş.3.8 kullanılarak, Şekil 4.48.'deki grafiğin eğiminden faydalınarak hesaplandı ve 12,23 kJ/mol olarak bulundu.



Şekil 4.48. PVDF/PS (85/15) membranlarla fruktoz deriştirilmesine ait ln J-1/T grafiği.

### 4.3. Polistiren/Polisülfon Blend (PS/PSf) Membranlar ve OMD İşleminde Kullanılması

OMD prosesinde, önce PS/PSf blend membranların karakterizasyonu yapıldı, aktarım için en uygun oran belirlendikten sonra, HTÇ, besleme derişimlerinin, sıcaklığın ve tuz çeşidinin aktarımdaki etkileri incelendi.

#### 4.3.1. PS/PSf blend oranlarının viskozite ölçümleri

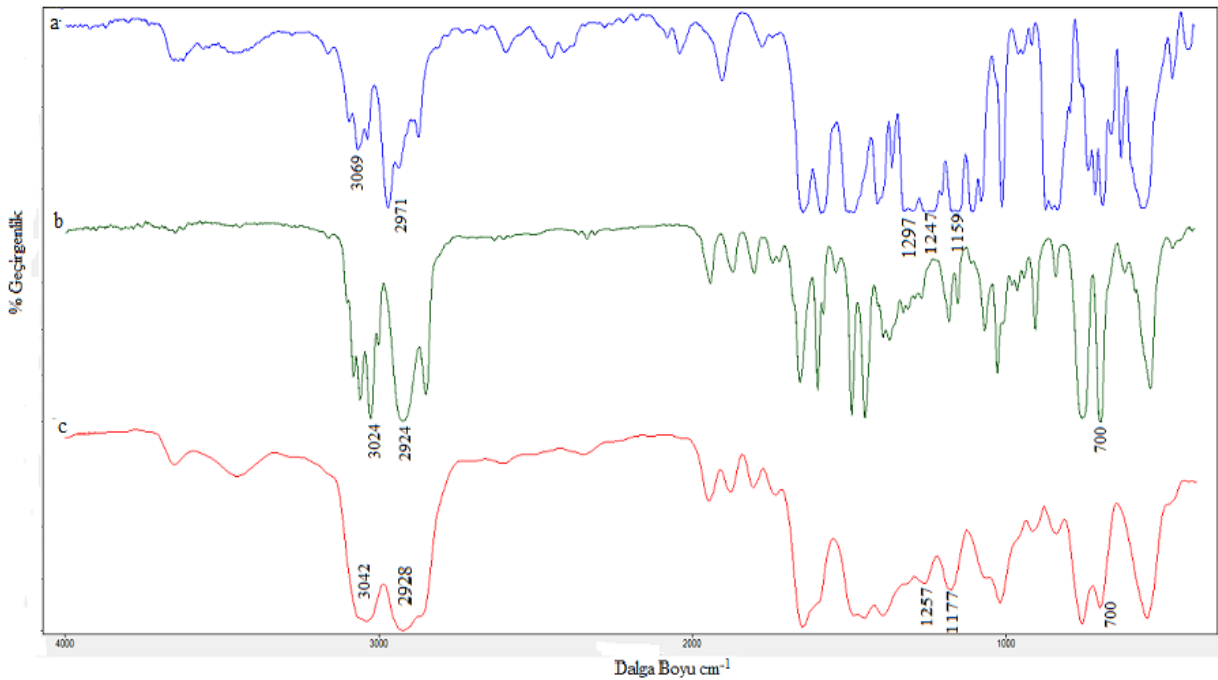
PS/PSf blendleri viskozite ölçümleri Ubbelohde viskozimetresi kullanarak  $30 \pm 1^\circ\text{C}$ 'da yapıldı. PS/PSf blendlerinin intrinsik viskozite değeri Eş. 4.1. kullanılarak hesaplandı ve sonuçlar Çizelge 4.10.'da sunuldu.

Çizelge 4.10. Homopolimerler ile blend polimerlerinin intrinsik viskozite değerleri.

PS Oranı (m/m)	PSf Oranı (m/m)	$[\eta]$ (dL/g)
100	-	0,61
-	100	0,38
95	5	0,52
85	15	0,43

Çizelge 4.10.'da membran içerisindeki PSf miktarının artmasına bağlı olarak intrinsik viskozite değerlerinde azalma olduğu görülmektedir.

#### 4.3.2. PS/PSf blendin FTIR spektrumu



Şekil 4.49. (a) PSf, (b) PS (c) PS/PSf (85/15) blendi FTIR spektrumları.

Şekil 4.49.'da PS, PSf homopolimerleri ve PS/PSf blendine ait FTIR spektrumlarına yer verildi.

(a)'da PSf homopolimerinin aromatik ve alifatik C-H gerilme pikleri  $3069$  ve  $2971$   $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. PSf ait karakteristik bir pik olan C-SO<sub>2</sub>-C simetrik gerilme bandı  $1159$   $\text{cm}^{-1}$ 'de, C-O-C simetrik gerilme bandı  $1247$   $\text{cm}^{-1}$ 'de ve  $1297$   $\text{cm}^{-1}$ 'de ise S=O gerilme bandı görüldü.

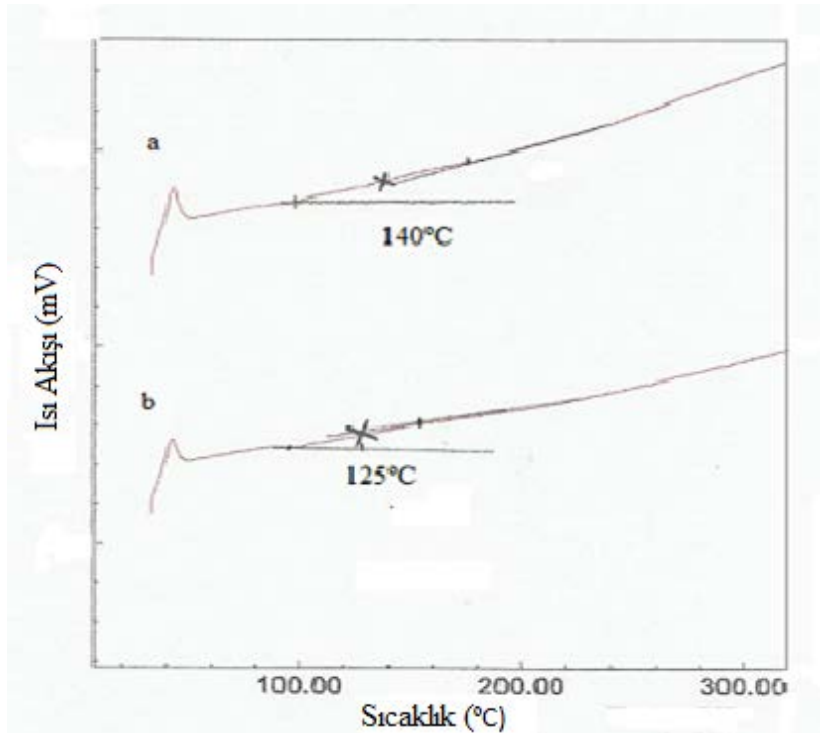
Şekil 4.49. (b)'de PS'in aromatik ve alifatik C-H gerilme pikleri  $3024$  ve  $2924$   $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. PS ait karakteristik bir pik olan monosüstitüe benzen piki  $700$   $\text{cm}^{-1}$ 'de görüldü.

Şekil 4.49. (c)'de ise hem PS hem de PVDF'ye ait olan karakteristik pikler görüldü. Özellikle PS'de olmayıp, PSf'ye ait olan C-SO<sub>2</sub>-C simetrik gerilme bandı, C-O-C simetrik gerilme bandı, (85/15) blend oranında sırasıyla  $1177$   $\text{cm}^{-1}$ 'de ,  $1257$   $\text{cm}^{-1}$ 'de görüldü.

Bununla birlikte (85/15) blend oranında aromatik ve alifatik C-H gerilme pikleri 3042 ve 2928  $\text{cm}^{-1}$ 'de tespit edildi ve pik alanında artış görüldü.

### 4.3.3. DSC sonuçları

Şekil 4.50'de. (b) PS membrana, (a) PS/PSf (85/15) blend oranındaki membrana ait DSC termogramları görülmektedir. PSf'un Tg değeri 170-185 °C [104] aralığında olduğu PS'in ise 100 °C [105] civarında Tg değeri olduğu literatürde belirtilmektedir. PS membrana (b) ait termogramda Tg değeri 125 °C, PS/PSF (85/15) blend oranının Tg değeri ise termogramdan 140 °C olarak bulunmuştur. Blendin Tg değerinin blendi oluşturan PS ve PSf polimerlerinin Tg değerlerinin arasında olması nedeniyle ve blende ait (a) termogramda tek camsı geçiş sıcaklığı görülmesinden dolayı PS/PSf blendinin oluştuğu düşünülmüştür.

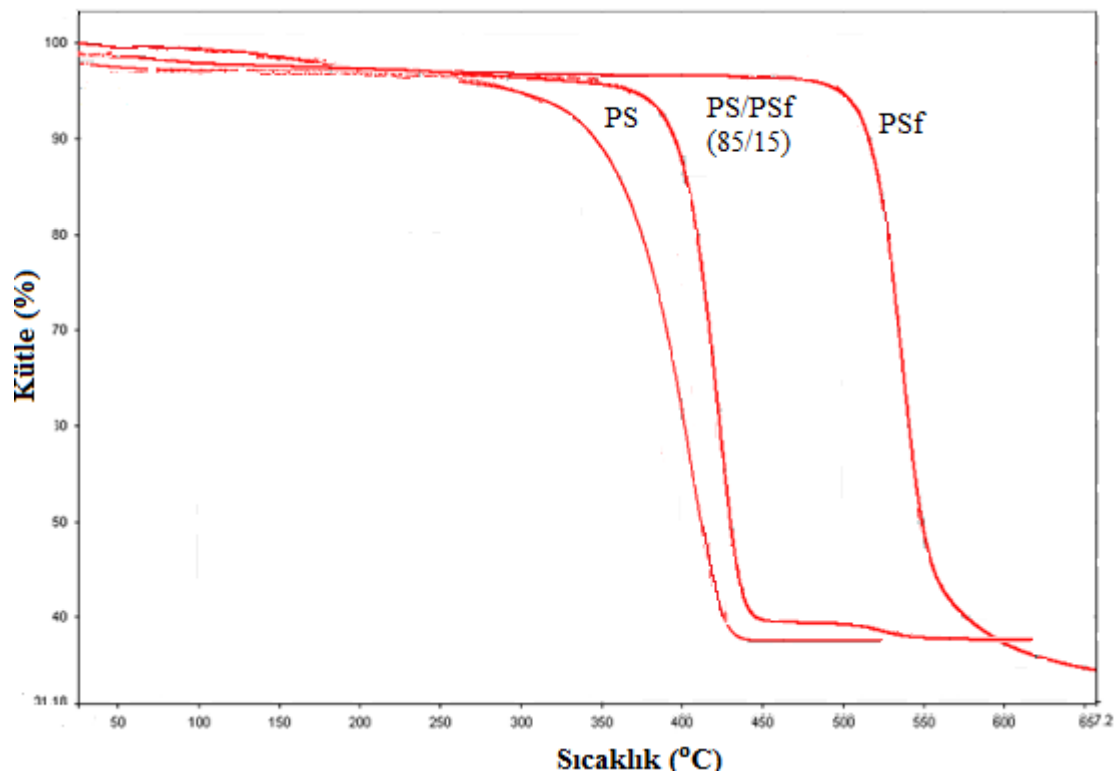


Şekil 4.50. PS/PSf (85/15) (a) ve PS 'in (b) DSC termogramı.

### 4.3.4 TGA sonuçları

PS, PSf homopolimer ve PVDF/PS (85/15) blend membranlara ait TGA sonuçları Şekil 4.51.'de verildi. Şekilin incelenmesinden PS/PSf (85/15) membranda kütle kaybının PSf

membrana göre daha fazla olduğu görülmektedir. PS/PSf (85/15) membranı PS membran ile kıyasladığımızda; PS membranda daha fazla kütle kaybı görülmektedir. PSf membranların, hem PS/PSf (85/15) hem de PS membranlara göre daha yüksek bozunma sıcaklığına sahip olduğu termogramdan tespit edilmiştir. Şekil 4.51.'de PSf membranın bozunma başlangıç sıcaklığının 515 °C, bozunma sıcaklığının ise 535 °C, PS/PSf (85/15) membranda ise bozunma başlangıç sıcaklığı 396 °C, bozunma sıcaklığı ise 421 °C olarak belirlendi. PS/PSf (85/15) blendinde, blend içerisindeki PSf miktarından ötürü bozunma sıcaklığı, PS membrana göre bir miktar arttığı, PSf membrana göre azaldığı belirlendi.



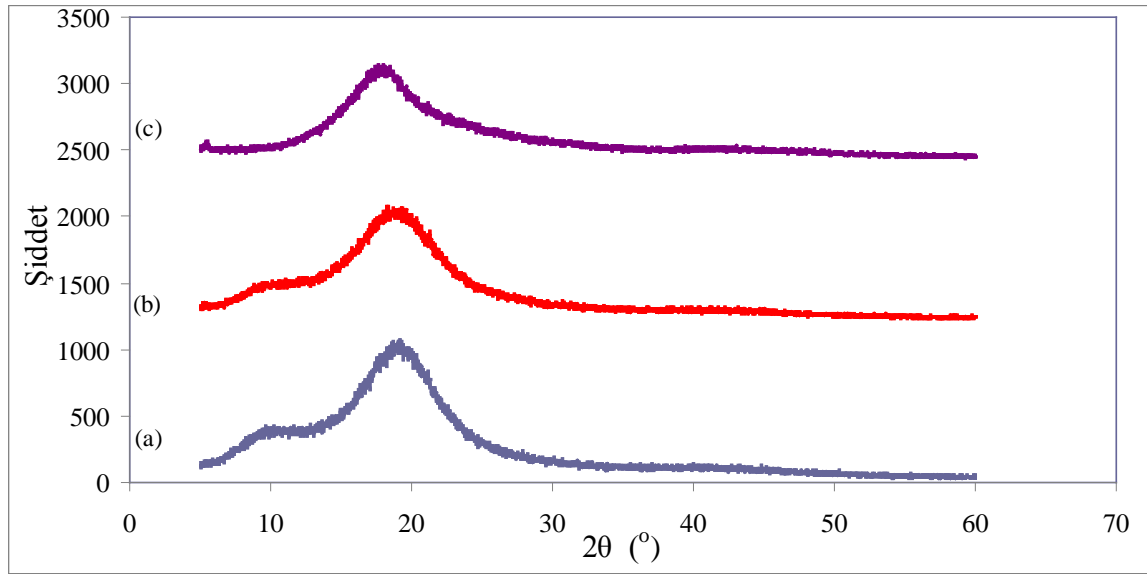
Şekil 4.51. % 100 PS, %100 PSf ve PS/PSf (85/15)membranların TGA termogramları.

PS, PSf ve PS/PSf (85/15) membranlara ait bozunma başlangıç ve son sıcaklığı, bozunma sıcaklığı ve yüzde kayıp değerleri Çizelge 4.11.'de verildi.

Çizelge 4.11. PS, PSf ve PS/PSf (85/15) membranların bozunma başlangıç ve son sıcaklığı, bozunma sıcaklığı ve yüzde kayıp değerleri

Membran	Bozunma Başlangıç Sıcaklığı (°C)	Bozunma Sıcaklığı (°C)	Bozunma Son Sıcaklığı(°C)	Kayıp (%)
PS	375	405	423	99,85
PSf	515	535	505	65,50
PS/PSf (85/15)	405	421	436	98,75

#### 4.3.5. XRD sonuçları

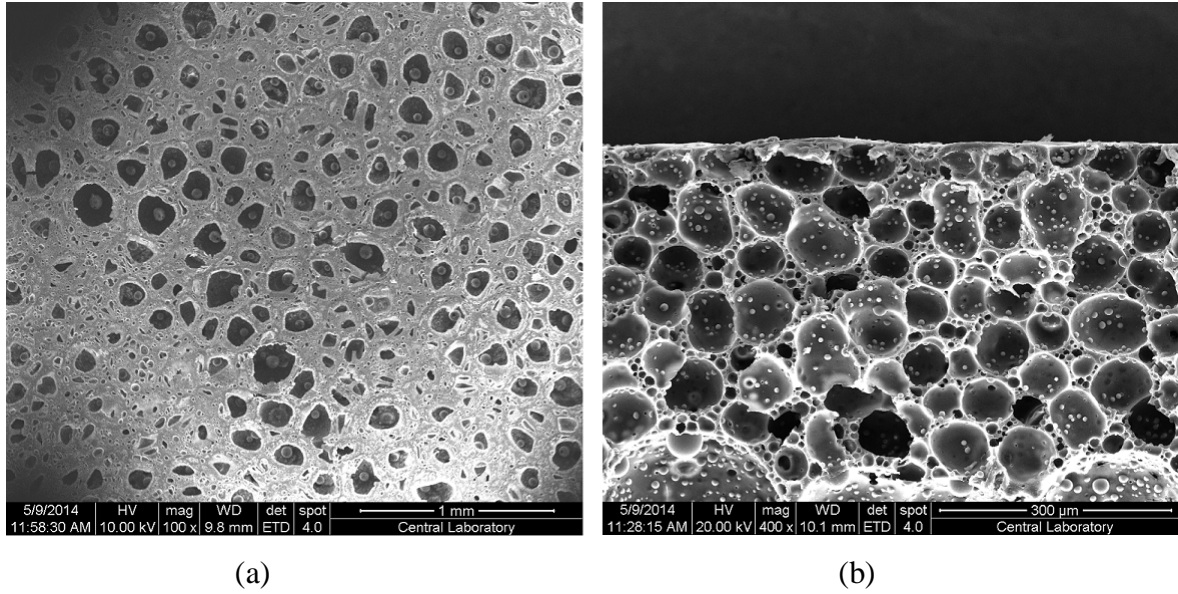


Şekil 4.52. PS (a), PS/PSf (b) ve PSf (c) membranlara ait XRD spektrumları

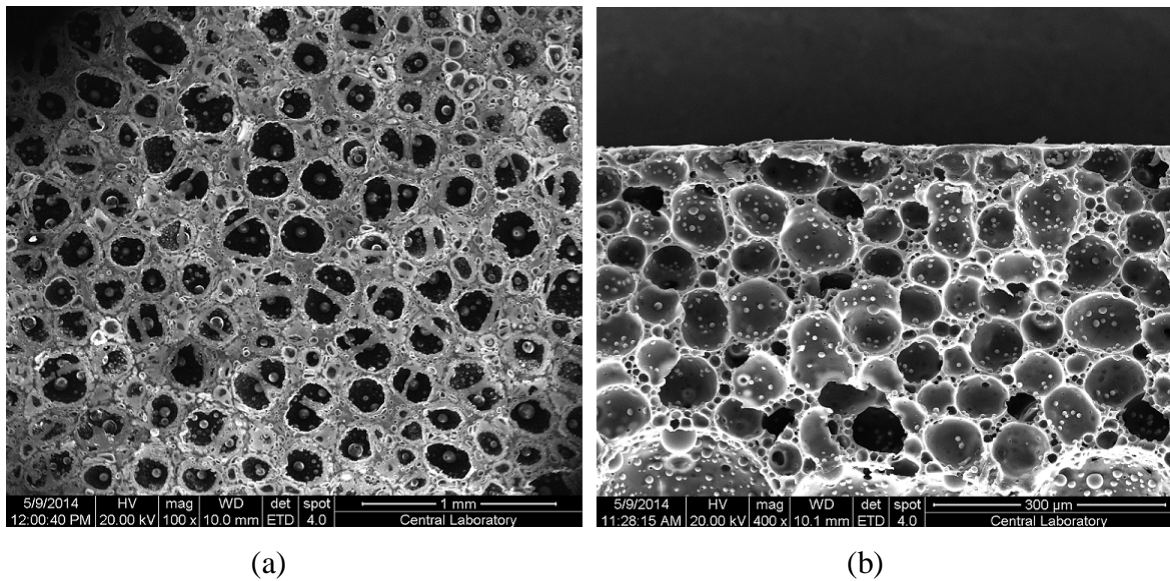
PS, PS/PSf (85/15) ve PSf membranlara ait XRD spektrumları Şekil 4.52.'de sunulmuştur. Polimer blendlerinin XRD analizleri, aynı zamanda polimerlerin karışabilirliğini belirlemede bir ölçüt olarak kullanılmaktadır. Eğer blendi oluşturan polimerler düşük uyumluluk gösterirse, XRD spektrumunda her bir polimerin kendi kristal bölgesine ait piklerin görülmesi beklenir [106]. Şekil 4.55. incelendiğinde PS ve PSf membranlarına ait spektrumlarında sırası ile  $2\theta = 9,91$  ve  $19,29$  ve  $2\theta = 17,96$ 'da sinyaller görülmüştür. Bununla birlikte, PS'de görülen piklerin, daha düşük şiddetle PS/PSf (85/15) membrana ait spektrumda (b)  $2\theta = 10,08$  ve  $18,22$ 'de bulunduğu tespit edilmiştir. Blend içerisindeki PSf miktarının düşük olması sebebi ile PS/PSf (85/15)'e ait spektrumun pik şiddeti PS membrana ait pik şiddetine göre bir miktar azalmıştır. Ayrıca, PS/PSf (85/15) membrana ait spektrumdan görüldüğü gibi düşük açıdaki PS'ye ait pik PSf'nin yapısındaki amorf fazdan dolayı biraz örtülmüştür. Bütün bu verilerden yararlanılarak PS/PSf (85/15) blendinin oluştuğu düşünülmüştür.

#### 4.3.6. Farklı blend oranındaki PS/PSf membranların SEM mikrografları

% 75 bağıl nem ortamında oluşturulan farklı PS/PSf blend oranlarındaki membranların SEM mikrografları Resim 4.6. ve Resim 4.7.'de verildi.




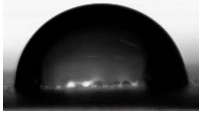
Resim 4.6. PS/PSf (95/5) blend membranın (a) yüzey (100 büyütmeli), (b) kesit (400 büyütmeli) SEM mikrografı.



Resim 4.7. PS/PSf (85/15) blend membranın (a) yüzey (100 büyütmeli), (b) kesit (400 büyütmeli) SEM mikrografı.

SEM mikrografları incelendiğinde her iki membranın yüzeyindeki gözenek boyutlarının, kesit görüntülerindeki gözenek boyutlarından daha büyük olduğu görülmektedir. PS içerisindeki PSf miktarının artmasına bağlı olarak membran gözenek boyutunun ve yüzeydeki gözenek sayısının arttığı görülmektedir. Gözenek boyutları, gözenek boyutu aralığı, denge su içerikleri ve temas açıları Çizelge 4.12’de verildi.

Çizelge 4.12. PS/PSf farklı blend oranındaki membranların gözenek boyutu, gözenek boyut aralığı, denge su içeriği ve temas açısı değerleri.

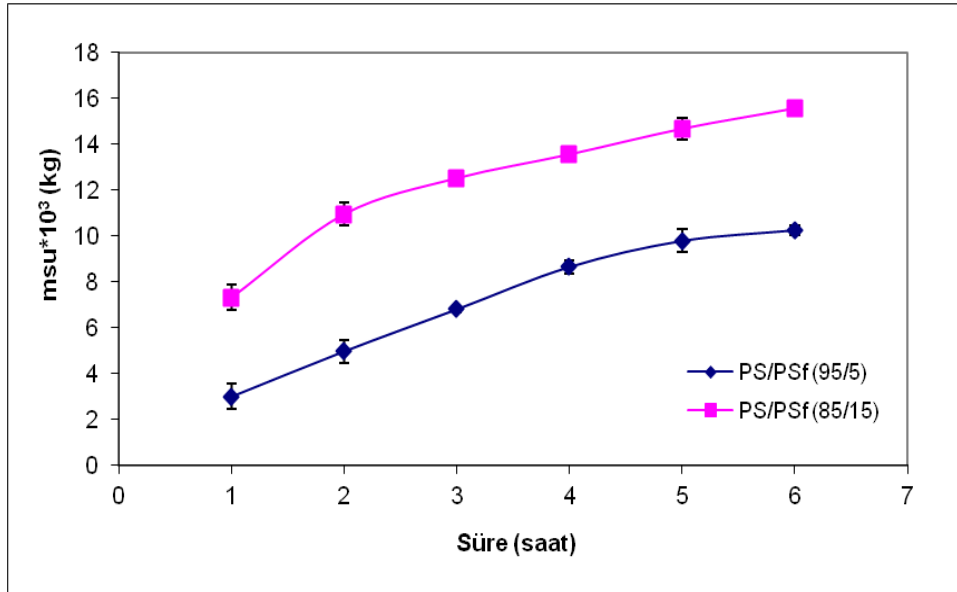
PS/PSf	95/5	85/15
Ort. Gözenek Boyutu ( $\mu\text{m}$ )	111 $\pm$ 20	128 $\pm$ 35
Gözenek Boyut Aralığı ( $\mu\text{m}$ )	85-120	60-150
Denge Su İçeriği (DSİ)	38,5	40,2
Temas Açısı ( $^{\circ}$ )	 82 $\pm$ 1	 80 $\pm$ 1

Çizelge 4.12.'yi incelediğimizde blend içerisindeki PSf miktarının artmasına bağlı olarak gözenek boyutunun ve gözenek boyutu aralığının arttığı görülmektedir. Artan PSf miktarına bağlı olarak denge su içeriği değeri artarken temas açısı değeri azalmıştır. Nem ortamında oluşturulan PS membranlar ile PS/PSf blend membranları kıyasladığımızda gözenek boyutunda artış olmakla birlikte membranın hidrofobik karakterinde azalma olduğu görülmektedir.

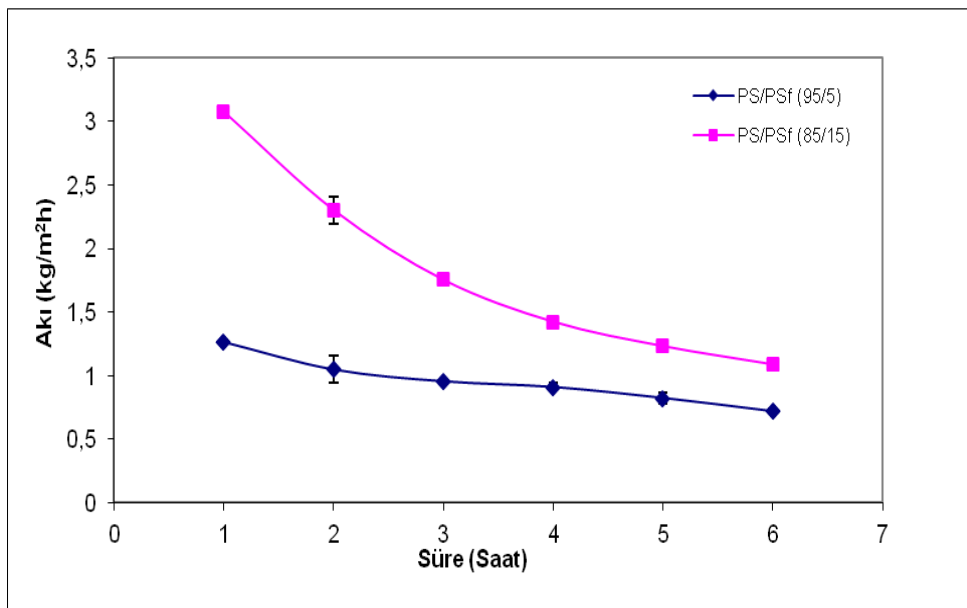
Bölüm 4.1.'de PS ve Bölüm 4.2'de PVDF/PS blend membranlarda; HTC ve besleme çözeltisi sirkülasyon hızları incelemesinde aynı sonuçların elde edilmesi üzerine, optimize edilen HTC ve besleme 200 rpm sirkülasyon hızlarında çalışmalara devam edildi.

#### 4.3.7. PS/PSf oranının aktarıma etkisi

PS/PSf blend oranının aktarıma etkisini incelemek için HTC ve besleme olarak sırasıyla % 40 (m/m)  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ile % 10 (m/m) fruktoz çözeltileri kullanıldı. HTC ve besleme sirkülasyon hızları 200 rpm olarak uygulandı, 6 saat süre ile aktarılan su kütlesi ve akı değeri hesaplandı. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.53. ve Şekil 4.54.'de verildi.



Şekil 4.53. PS/PSf oranının, aktarılan su miktarına etkisi (HTÇ: % 40 (m/m)  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  , Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 200 rpm ve T:  $30 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $\delta: 60 \pm 5 \mu\text{m}$  ).



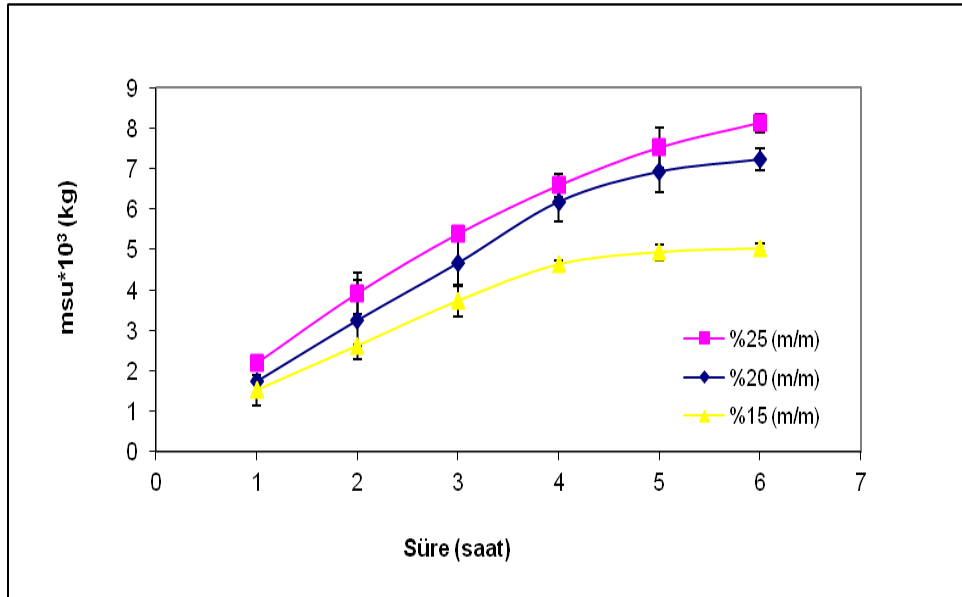
Şekil 4.54. PS/PSf oranının, akıya etkisi (HTÇ: % 40 (m/m)  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  , Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 200 rpm ve T:  $30 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $\delta: 60 \pm 5 \mu\text{m}$  ).

Şekillerin incelenmesi, blend oranındaki PSf miktarının artmasına bağlı olarak kütle artışı ve akı değerlerinin arttığını göstermektedir. Bu durum PSf miktarının artmasına bağlı olarak gözenekliliğin ve gözenek boyutunun artmasına atfedilebilir. Aktarımda gözenek boyutundaki artışın, membranın hidrofobik karakterin azalmasından daha baskın olduğu düşünüldü.

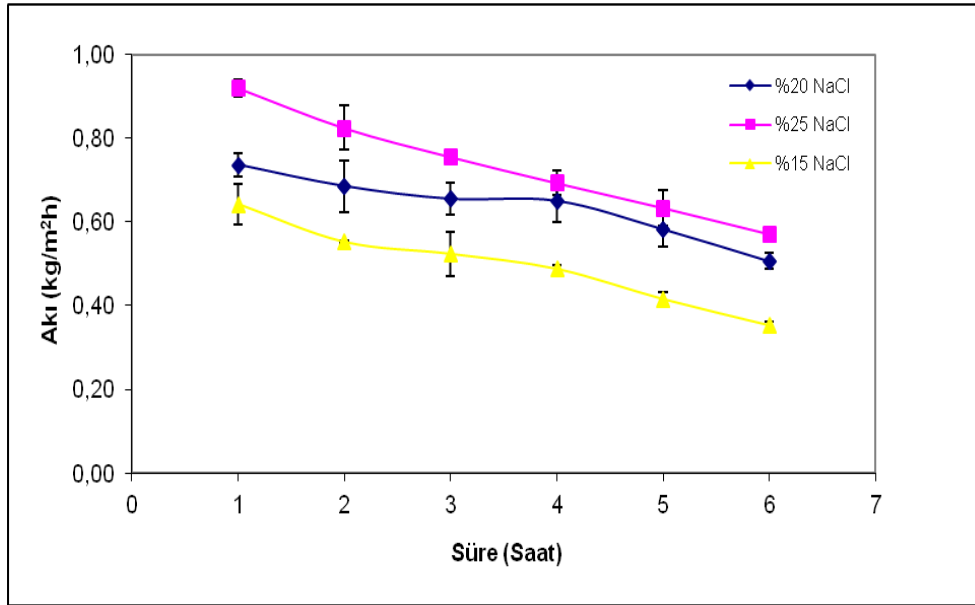
Çalışmanın bundan sonraki bölümlerinde PS/PSf oranı (85/15) olan membranlar kullanılarak çalışmalar sürdürüldü.

#### 4.3.8. PS/PSf (85/15) membranlarda HTÇ derişiminin aktarıma etkisi

PS/PSf (85/15) membranlar ile HTÇ derişiminin aktarıma etkisini incelemek amacıyla, besleme olarak % 10 (m/m) fruktoz çözeltisi ve HTÇ olarak % 15-25 (m/m) NaCl çözeltisi kullanıldı, 6 saat süre ile aktarılan su kütlesi ve akı değeri hesaplandı. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.55. ve Şekil 4.56.'da verildi.



Şekil 4.55. PS/PSf (85/15) membranlarda HTÇ derişiminin, aktarılan su miktarına etkisi (Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları:200 rpm,  $T=30 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $\delta:60 \pm 5\mu\text{m}$ ).



Şekil 4.56. PS/PSf (85/15) membranlarda HTÇ derişiminin, akıya etkisi (Besleme: % 10 (m/m) Fruktöz, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları:200 rpm, T=30 ±1°C, δ:60±5µm).

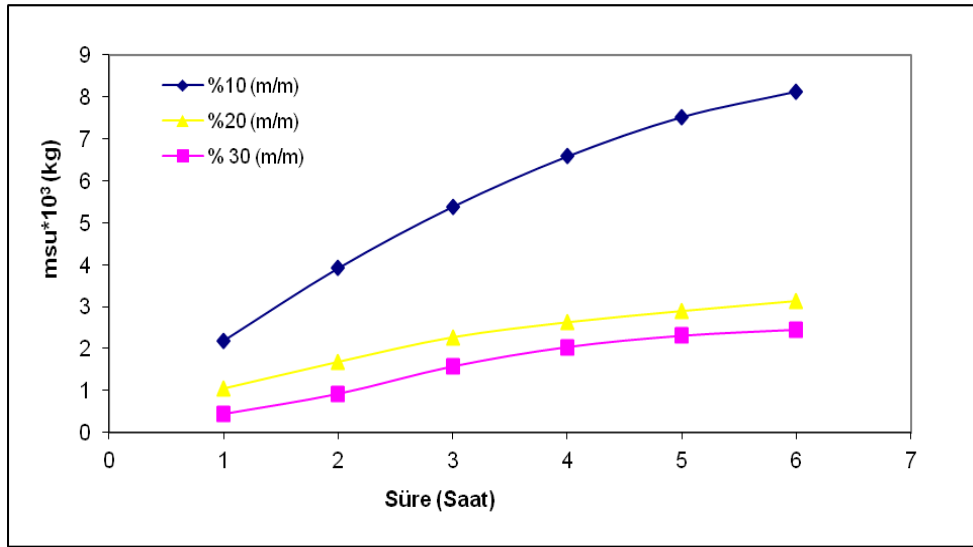
Şekillerin incelenmesi; HTÇ derişiminin artmasıyla akının arttığını göstermektedir. Bu durum HTÇ derişiminin artmasıyla HTÇ tarafında buhar basıncı değerinin düşmesine ve besleme ile HTÇ arasındaki buhar basıncı farkının artmasına adfedilebilir. Bununla beraber PS/PSf (85/15) membranlarda aktarımın, PVDF/PS (85/15) membranlardan az PS membranlardan fazla olduğu belirlendi.

Courel ve arkadaşları [26] PTFE ince tabakalı, PP destekli ticari membran ile sakkaroz çözeltisinin OMD yöntemiyle deriştirme prosesinde CaCl<sub>2</sub>'nin kütle kesri % 32,2-45,5 (m/m) oranında değiştirmişler ve en yüksek buhar akısını % 45,5 değerinde elde etmişlerdir.

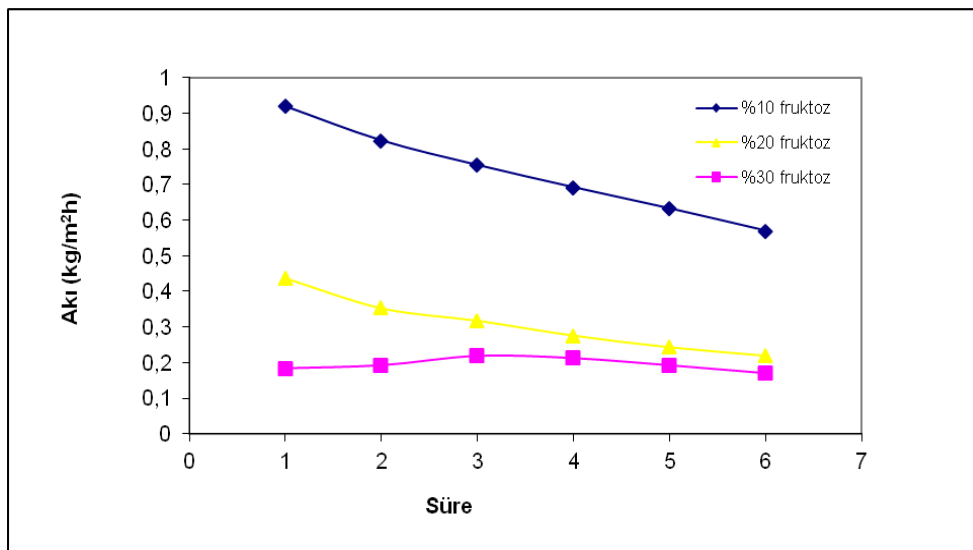
Cissé ve arkadaşları [96], PP boş lif içeren membranlar ile çeşitli meyve sularının OMD ile deriştirilmesini incelemişlerdir. Tüm meyve suları için iki farklı (5,5 ve 6,0 M CaCl<sub>2</sub>) HTÇ derişimi kullanmışlardır. Derişimin artmasına bağlı olarak da akının arttığını rapor etmişlerdir.

#### 4.3.9. PS/PSf (85/15) membranlarda besleme çözeltisi derişiminin aktarıma etkisi

PS/PSf (85/15) membranlar ile besleme çözeltisi derişiminin aktarıma etkisini incelemek amacıyla, HTÇ olarak % 25 (m/m) NaCl çözeltisi ve besleme çözeltisi olarak % 10-30 (m/m) fruktoz çözeltisi kullanıldı ve 6 saat süre ile aktarılan su kütlesi ve akı değeri hesaplandı. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.57. ve Şekil 4.58.'de verildi.



Şekil 4.57. PS/PSf (85/15) membranlarda besleme derişiminin, aktarılan su miktarına etkisi (HTÇ: % 25 (m/m) NaCl, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları:200 rpm, T=30 ±1°C, δ:60±5µm).



Şekil 4.58. PS/PSf (85/15) membranlarda besleme derişiminin, akıya etkisi (HTÇ: % 25 (m/m) NaCl, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları:200 rpm, T=30 ±1°C, δ:60±5µm).

Şekillerden de görüldüğü gibi en yüksek akı, % 10 (m/m) fruktoz çözeltisinde elde edildi. HTÇ çözeltisi derişiminde olduğu gibi besleme derişiminde de, PS/PSf (85/15) membranlarda aktarımın, PVDF/PS (85/15) membranlara göre az, PS membranlara göre fazla olduğu gözlemlendi.

Eşitlik 2.5 kullanılarak farklı derişimlerdeki besleme çözeltileri için toplam kütle transfer katsayısı değerleri hesaplandı ve Çizelge 4.13’de verildi. Çizelgeden görüldüğü gibi, besleme çözeltisi derişiminin artması ile aktarımın azalması, toplam kütle transfer katsayısının artan derişimle azalmasına atfedilebilir.

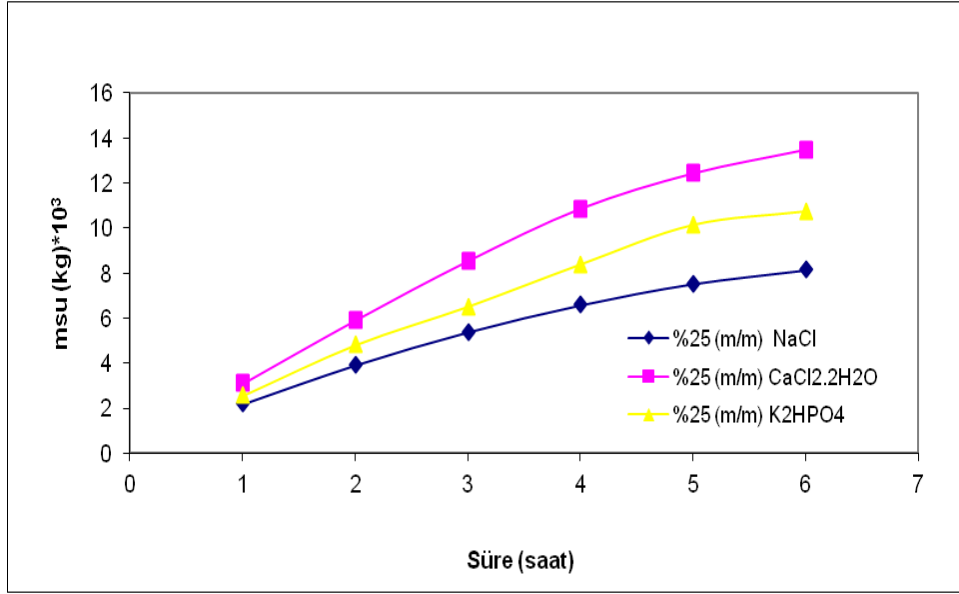
Çizelge 4.13. Farklı besleme derişimleri için hesaplanan toplam kütle transfer katsayıları.

<b>Besleme Çözeltisi Derişimi (% m/m)</b>	<b>Akı J (kg/m<sup>2</sup>h)</b>	<b>Toplam Kütle Transfer Katsayısı K(10<sup>-3</sup> kg/m<sup>2</sup>h Pa<sup>-1</sup>)</b>
10	0,57	0,84
20	0,22	0,35
30	0,17	0,31

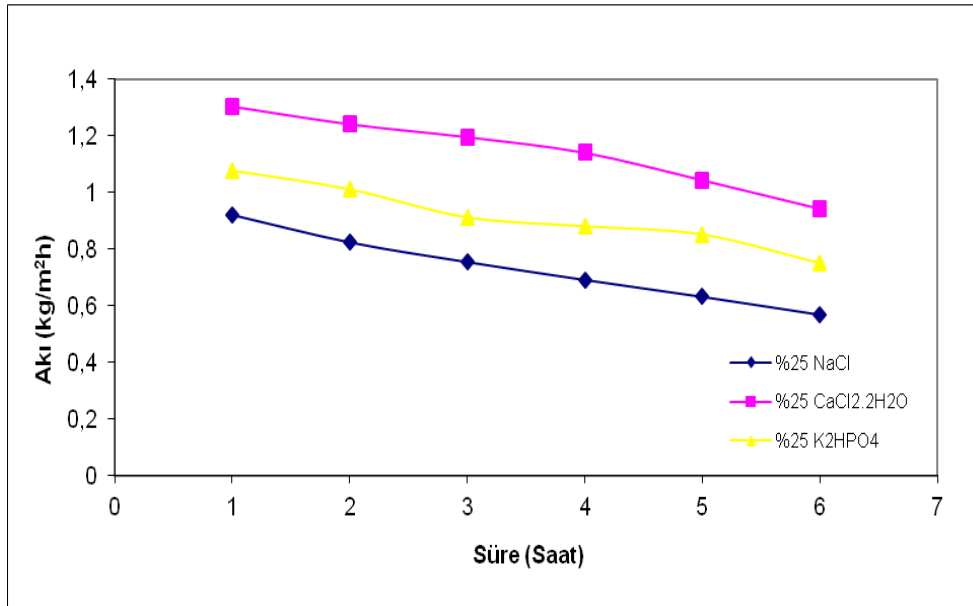
Romero ve arkadaşları [97] PTFE boş lif içeren modülle sakkarozu OMD’ da deriştirilmesi prosesinde, sakkaroz derişiminin % 0-50 (m/m) aralığında değiştirilmesi ile akımın azaldığını gözlemişlerdir.

#### **4.3.10. PS/PSf (85/15) membranlarda HTÇ çeşidinin aktarıma etkisi**

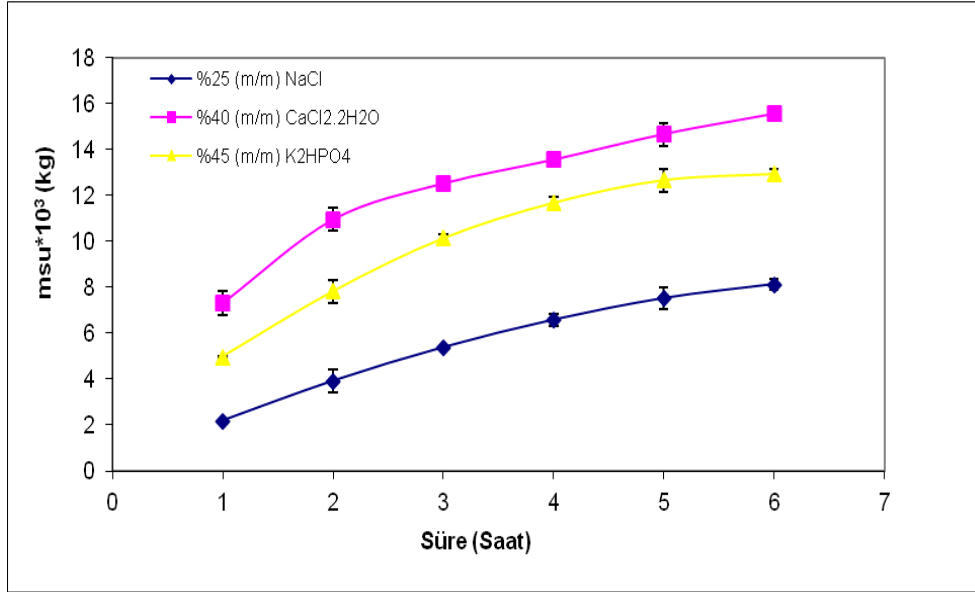
PS/PSf (85/15) membranlar ile HTÇ çeşidinin aktarıma etkisini incelemek amacıyla, besleme olarak % 10 (m/m) fruktoz çözeltileri kullanıldı. HTÇ olarak NaCl, CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O ve K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> tuzlarının % 25 (m/m) derişimi ve doğunluk derişimine yakın derişimler (NaCl % 25 (m/m), CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O % 40 (m/m) ve K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> % 45 (m/m)) kullanıldı ve 6 saat süre ile aktarılan su kütlesi ve akı değeri hesaplandı. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.59., Şekil 4.60., Şekil 4.61. ve Şekil 4.62.’de verildi.



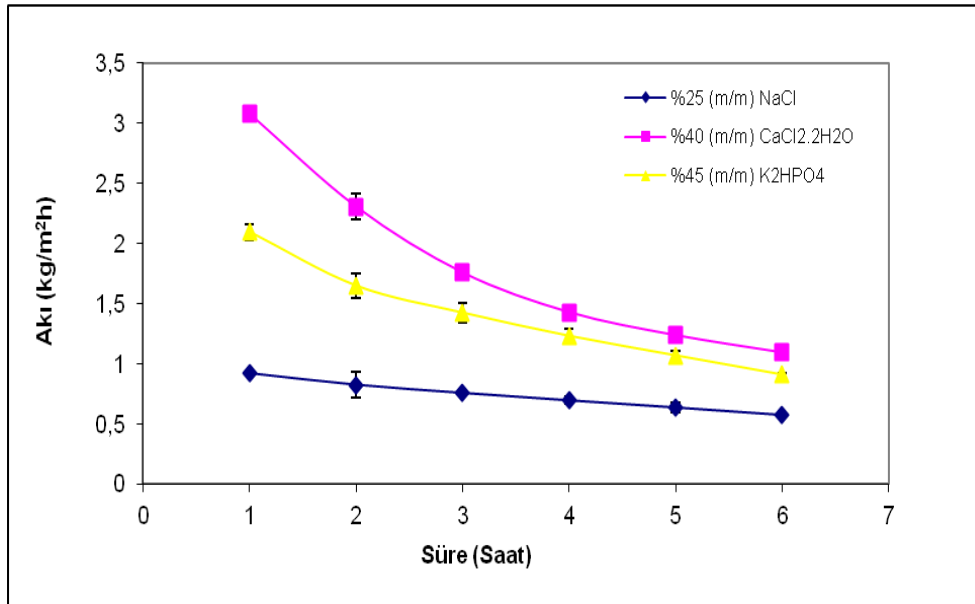
Şekil 4.59. PS/PSf (85/15) membranlarda HTÇ çeşidinin, aktarılan su miktarına etkisi (Besleme: % 10 (m/m) Fruktöz, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 200 rpm ve  $T=30 \pm 1^{\circ}\text{C}$ ,  $\delta:60 \pm 5\mu\text{m}$ ).



Şekil 4.60. PS/PSf (85/15) membranlarda HTÇ çeşidinin, akıya etkisi (Besleme: % 10 (m/m) Fruktöz, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 200 rpm ve  $T=30 \pm 1^{\circ}\text{C}$ ,  $\delta:60 \pm 5\mu\text{m}$ ).



Şekil 4.61. PS/PSf (85/15) membranlarda doygunluk derişimine yakın HTC  çeşidinin, aktarılan su miktarına etkisi (Besleme: % 10 (m/m) Fruktöz, HTC  ve Besleme sirkülasyon hızları: 200 rpm ve  $T=30 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $\delta:60\pm 5\mu\text{m}$  ).

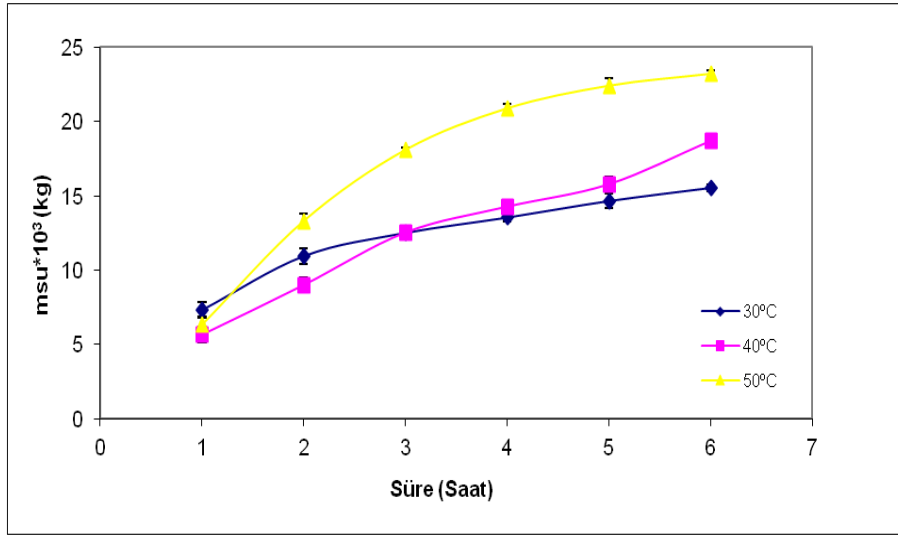


Şekil 4.62. PS/PSf (85/15) membranlarda doygunluk derişimine yakın HTC  çeşidinin, akıya etkisi (Besleme: % 10 (m/m) Fruktöz, HTC  ve Besleme sirkülasyon hızları: 200 rpm ve  $T=30 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $\delta:60\pm 5\mu\text{m}$  ).

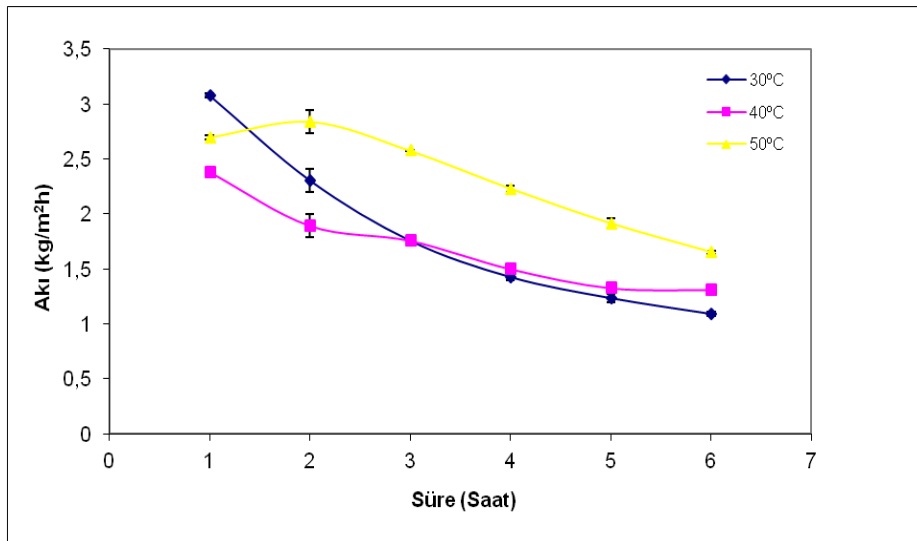
Şekillerin incelenmesinden en yüksek aktarım ve akı değerinin HTC 'nin % 40 (m/m)  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  olması durumunda elde edildiği görüldü. PS/PSf blend membranlarda da yine PVDF/PS blend membranlardaki benzer durum elde edildi. Bu durum,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'nin ozmotik aktivitesinin yüksek olmasına atfedilebilir. Sıcaklık etkisini incelerken HTC  olarak % 40 (m/m)'lik  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi kullanıldı.

#### 4.3.11. PS/PSf (85/15) membranlarda sıcaklığın aktarıma etkisi

PS/PSf (85/15) membranlar ile sıcaklığın aktarıma etkisini incelemek amacıyla, HTÇ ve besleme olarak sırasıyla % 40 (m/m)  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ve % 10 (m/m) fruktoz çözeltileri kullanıldı. Her iki tarafın sıcaklığı (30-50)  $\pm 1$  °C'da sabit tutuldu, 6 saat süre ile aktarılan su kütlesi belirlendi ve akı değerleri hesaplandı. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.63. ve Şekil 4.64.'de verildi.



Şekil 4.63. PS/PSf (85/15) membranlarda sıcaklığın, aktarılan su miktarına etkisi (HTÇ: % 40 (m/m)  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  , Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 200 rpm,  $\delta: 60 \pm 5 \mu\text{m}$  ).

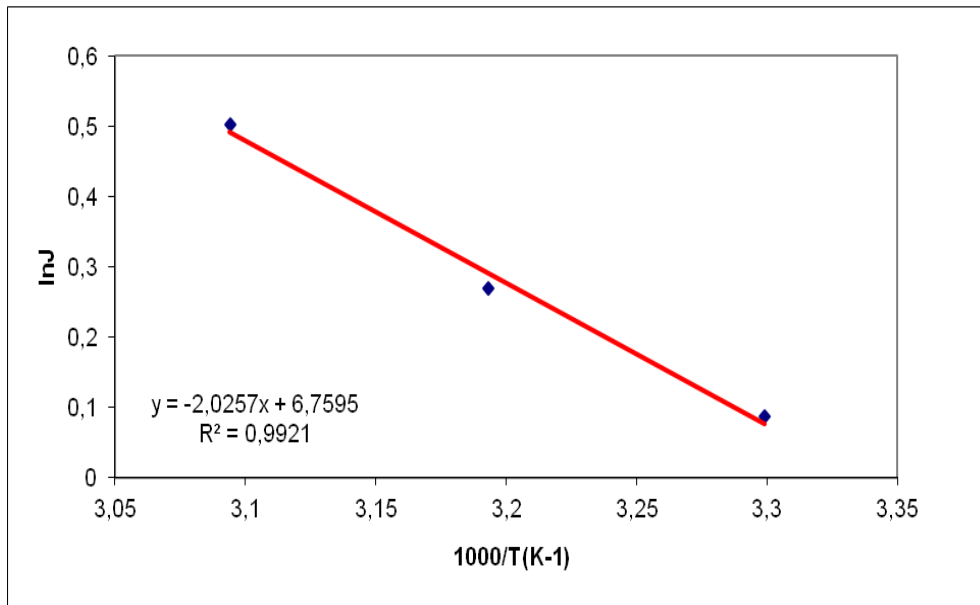


Şekil 4.64. PS/PSf (85/15) membranlarda sıcaklığın, akıya etkisi (HTÇ: % 40 (m/m)  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  , Besleme: % 10 (m/m) Fruktoz, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 200 rpm,  $\delta: 60 \pm 5 \mu\text{m}$  ).

Sıcaklığın aktarılan madde miktarı ve akıya etkilerinin incelendiği Şekil 4.66. ve 4.67.'den net olarak görüldüğü gibi sıcaklığın artmasına bağlı olarak aktarım artmıştır. Benzer durumlar hem PS membranlarda hem de PVDF/PS (85/15) blend membranlarda görülmüştür. PS/PSf (85/15) blend membranlarda aktarımın PS membranlardan fazla olmasına rağmen PVDF/PS (85/15) membranlardan düşük olduğu sonucuna varıldı.

Romero ve arkadaşlarının [97] PTFE boş lif içeren modülden sakkarozun OMD ile değiştirilmesi çalışmasında, sıcaklığın etkisini araştırmak üzere 293-303 K aralığında üç farklı sıcaklık değeri çalışılmışlar ve en yüksek akı değerini 303 K'de gözlemişlerdir.

Aktarım aktivasyon enerjisi Eş.3.8 kullanılarak, Şekil 4.65.'deki grafiğin eğiminden faydalanarak hesaplandı ve 16,84 kJ/mol olarak bulundu.

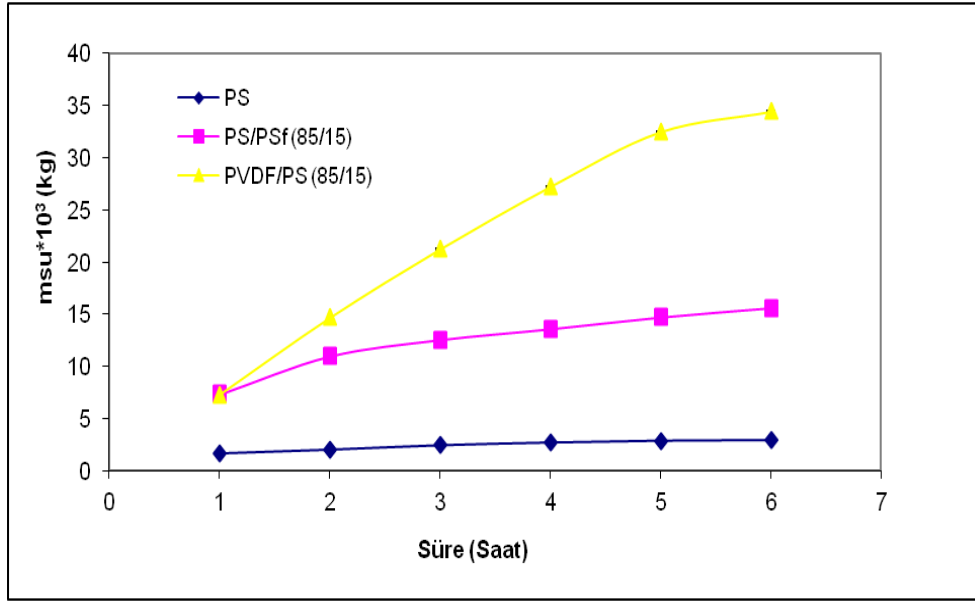


Şekil 4.65. PS/PSf (85/15) membranlarla ln J-1/T grafiği.

PS, PVDF/PS (85/15) ve PS/PSf (85/15) membranların ln J-1/T grafiklerinin eğiminden aktarım aktivasyon enerjileri sırasıyla 19,85 kJ/mol, 12,23 kJ/mol ve 16,84 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. PS/PSf (85/15) membranların aktarım aktivasyon enerjisinin PS membranlardan düşük fakat PVDF/PS (85/15) membranlardan yüksek çıkmıştır ve bu nedenle PS/PSf blend membranın aktarım miktarı bu iki membranın aktarım değeri arasında elde edilmiştir.

#### 4.4. Fruktozun OMD ile Deriştirilmesinde PS, PVDF/PS (85/15) ve PS/PSf (85/15) Membranların Karşılaştırılması

PS, PVDF/PS (85/15) ve PS/PSf (85/15) membranlarda aktarım aynı koşullar için Şekil 4.66.'da verildi.



Şekil 4.66. Membran cinsinin aktarıma etkisi (HTÇ: % 40 (m/m) CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O , Besleme: % 10 (m/m) fruktoz, HTÇ ve Besleme sirkülasyon hızları: 200 rpm, T: 30±1°C ve δ:60±5µm).

Şekil 4.66.'da görüldüğü gibi en yüksek aktarım PVDF/PS (85/15) membranlarla elde edildi. PS, PVDF/PS (85/15) ve PS/PSf (85/15) membranların Eş. 3.3 ile hesaplanan membran kütle transfer katsayıları ( $k_m$ ), Eş. 2.5 ile hesaplanan toplam kütle transfer katsayısı değerleri (K) ve Eş. 3.8 ile hesaplanan aktarım aktivasyon enerjisi değerleri Çizelge 4.14.'de verildi.

PVDF/PS (85/15) membranların gözenek boyutlarının diğer iki membrandan daha az olmasına rağmen, aktarımın yüksek olması, aktarımı etkileyen ve membranın direncinin bir ölçüsü olan " $k_m$ ", membran kütle transfer katsayısının düşüklüğüne atfedilebilir [107].

Çizelge 4.14.'den görüldüğü gibi PVDF/PS (85/15) membranlar için toplam kütle transfer katsayısı, PS/PSf (85/15) ve PS membranların toplam kütle transfer katsayısından daha büyüktür. Bu durum bu iki membrandan aktarımın fazla olmasını desteklemektedir.

Çizelge 4.14. Farklı membranların, membran kütle transfer katsayısı, toplam kütle transfer katsayısı ve aktarım aktivasyon enerjisi değerleri.

<b>Membran</b>	<b>PS</b>	<b>PVDF/PS (85/15)</b>	<b>PS/PSf (85/15)</b>
<b>Membran Kütle Transfer Katsayısı</b> $k_m$ (m <sup>2</sup> hkg <sup>-1</sup> )	14,64	1,23	2,73
<b>Toplam Kütle Transfer Katsayısı</b> $K(10^{-3} \text{ kg/m}^2\text{h Pa}^{-1})$	0,22	2,55	0,84
<b>Aktarım Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)</b>	19,85	16,84	12,23

HTÇ ve besleme çözeltilerinin sirkülasyon hızlarının 200 rpm, besleme derişiminin %10 (m/m) fruktoz, HTÇ derişiminin ve çeşidinin %40 (m/m) CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O ve sıcaklık değerinin 30°C olduğu optimum koşullarda fruktoz çözeltilsinin OMD ile deriştirilmesi işleminde en uygun membranın PVDF/PS (85/15) olduğu düşünölmektedir.



## 5. SONUÇLAR

### I. PS Membranlarda;

- ✓ Polistiren'den % 75 RH'da buhar etkili faz ayırımı yöntemi ile hazırlanan farklı kalınlıklardaki membranlarda en yüksek akı,  $60\pm 5$   $\mu\text{m}$  kalınlıktaki membranla elde edildi.
- ✓ Nem ortamının gözenek boyutuna ve aktarıma etkisini incelemek amacıyla farklı RH'da hazırlanan membranlarla en yüksek aktarım, % 75 RH'da hazırlanan membranlarda elde edildi.
- ✓ Optimize edilen koşullarda (% 75 RH'da  $60\pm 5$   $\mu\text{m}$  kalınlıkta) hazırlanan membranlar kullanılarak OMD ile fruktozun değiştirilmesinde, sirkülasyon hızının etkisi incelendiğinde, en yüksek akı değerine her iki tarafın (besleme ve hipertonic tuz çözeltisi) sirkülasyon hızı 200 rpm de tutulduğunda ulaşıldı.
- ✓ PS membranlar kullanılarak fruktozun OMD ile değiştirilmesinde HTÇ ve besleme çözeltisi hızının akıya etkisinin incelemesinde, en yüksek akı değeri HTÇ ve besleme çözeltisi sirkülasyon hızı 200 rpm değerinde tutulduğunda elde edildi.
- ✓ HTÇ derişiminin artmasına bağlı olarak akı değeri artış gösterirken, besleme çözeltisi derişiminin artmasıyla akının azaldığı gözlemlendi. En yüksek akı değerine % 20 (m/m) NaCl ve % 10 (m/m) fruktoz derişiminde ulaşıldı.
- ✓ Sıcaklığın artmasına bağlı olarak akı değerinin arttığı gözlemlendi ve aktarım aktivasyon enerjisi 19,85 kJ/mol olarak hesaplandı.
- ✓ HTÇ çeşidinin akıya etkisinde, en yüksek değere % 40 (m/m)  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ile ulaşıldı.
- ✓ Sıcaklık farkının aktarıma etkisi çalışmasında besleme çözeltisi ile HTÇ arasındaki sıcaklık farkı arttıkça akının arttığı gözlemlendi.

## II. PVDF/PS Blend Membranlarda

- ✓ PVDF/PS oranının aktarıma etkisinde incelendiğinde, PS miktarının artmasıyla akı değerinin arttığı bulundu.
- ✓ Sirkülasyon hızının etkisi incelendiğinde, en yüksek akı değerine her iki tarafın sirkülasyon hızı 200 rpm'de tutulduğunda ulaşıldı.
- ✓ PVDF/PS membranlar kullanılarak fruktozun OMD ile değiştirilmesinde, HTÇ ve besleme çözeltisi hızının akıya etkisinin incelemesinde, en yüksek akı değeri PS membranlarda olduğu gibi 200 rpm değerinde elde edildi.
- ✓ HTÇ derişiminin artmasıyla akının arttığı, besleme derişiminin artmasıyla akının azaldığı gözlemlendi.
- ✓ Artan sıcaklıkla akı değerinin arttığı gözlemlendi ve aktarım aktivasyon enerjisi 12,23 kJ/mol olarak hesaplandı.
- ✓ HTÇ çeşidi olarak  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kullanıldığında en yüksek akı değeri elde edildi.

## III. PS/PSf Blend Membranlarda

- ✓ PS/PSf oranının aktarıma etkisinde incelendiğinde, PSf miktarının artmasıyla akı değerinin arttığı bulundu.
- ✓ PS/PSf membranlarda fruktozun OMD ile değiştirilmesinde HTÇ ve besleme çözeltilerinin derişimlerinin, sıcaklığın ve HTÇ çeşidinin etkileri incelendiğinde, PVDF/PS ve PS membranlardaki benzer sonuçlar elde edildi.

## IV. PS, PVDF/PS ve PS/PSf membranların kıyaslanması

- ✓ Fruktoz çözeltilerinin PS, PVDF/PS ve PS/PSf membranlar kullanılarak OMD ile değiştirilmesi çalışmasında aktarımın PVDF/PS>PS/PSf>PS sırasında değiştiği belirlendi. Bu amaca en uygun membranın PVDF/PS (85/15) membran olduğu sonucuna varıldı.

✓ PVDF/PS, PS/PSf, PS membranların aktivasyon enerjileri sırasıyla 12,23, 16,84 ve 19,85 kJ/mol olarak hesaplandı ve aktarımı desteklediği bulundu.



## KAYNAKLAR

1. Salt, Y., Dinçer, S. (2006). Özel ayırma işlemlerinde bir seçenek: membran prosesleri. *Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 24, 1-23.
2. Girard, B., Fukumoto, L.R. (2000). Membrane processing of fruit juices and beverages: a review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 40, 91–157.
3. Fukumoto, L.R., Delaquis, P., Girard, B. (1998). Microfiltration and ultrafiltration ceramic membranes for apple juice clarification. *Journal of Food Science*, 63, 845-850.
4. Jiraratananon, R., Chanachai, A. (1996). A study of fouling in the ultrafiltration of passion fruit juice. *Journal of Membrane Science*, 111, 39-48.
5. Tasselli, F., Cassano, A., Drioli, E. (2007). Ultrafiltration of kiwifruit juice using modified poly(ether ether ketone) hollow fiber membranes. *Separation and Purification Technology*, 57, 94–102.
6. Cassano, A., Conidi C., Timpone, R., Avella, M.D, Drioli, E. (2007). A membrane based process for the clarification and the concentration of the cactus pear juice. *Journal of Food Engineering*, 80, 914-921.
7. Cassano, A., Drioli, E., Galaverna, G., Marchelli, R., Silvestro, G.Di, Cagnasso, P. (2003). Clarification and concentration of citrus and carrot juices by integrated membrane Processes. *Journal of Food Engineering*, 57, 153–163.
8. Gomes, F.S., Costa, P.A., Campos, M.B.D., Tonon R.V., Couri S., Cabral L.M.C. (2013). Watermelon juice pretreatment with microfiltration for obtaining lycopene. *International Journal of Food Science Technology*, 48, 601-608.
9. Vailllant, F., Cisse, M., Chaverri, M., Perez, A., Dornier, M., Viquez, F., Dhuidue-Mayer, C. (2005). Clarification and concentration of melon juice using membrane processes. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 6, 213-220.
10. Souza A.L.R., Pagani M.M., Dornier M., Gomes Flávia S., Tonon R.V., Cabral L. M.C. (2013). Concentration of camu–camu juice by the coupling of reverse osmosis and osmotic evaporation processes *Journal of Food Engineering*, 119, 7–12.
11. Aguiar, I.B., Miranda, N.G.M., Gomes, F.S., Santos, M.C.S., Freitas Daniela de G.C., Tonon R.V., Cabral L.M.C. (2012). Physicochemical and sensory properties of apple juice concentrated by reverse osmosis and osmotic evaporation. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 16, 137-142.
12. Johnson, R.A, Sun, J.C, Sun, J. (2002). A pervaporation–microfiltration–osmotic distillation hybrid process for the concentration of ethanol–water extracts of the *Echinacea* plant. *Journal of Membrane Science*, 209, 221-232.

13. Cassano, A., Figoli, A., Tagarelli, A., Sindona, G., Drioli, E. (2006). Integrated membrane processes for the production of highly nutritional kiwifruit juice. *Desalination*, 189, 21-30.
14. Bélafi-Bakó, K., Koroknai, B. (2006). Enhanced water flux in fruit juice concentration: Coupled operation of osmotic evaporation and membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, 269, 187-193.
15. Onsekizoğlu, P., Bahçeci K.S., Acar, M.J. (2010). Clarification and the concentration of apple juice using membrane processes: A comparative quality assessment. *Journal of Membrane Science*, 352, 160-165.
16. Gunko, S., Verbych, S., Brky, M., Hilal, N. (2006). Concentration of apple juice using direct contact membrane distillation. *Desalination*, 190, 117-124.
17. Babu, B.R., Rastogi, N.K., Raghavarao, K.S.M.S. (2006). Effect of process parameters on transmembrane flux during direct osmosis. *Journal of Membrane Science*, 280, 185-194.
18. Hongvaleerat, C., Cabral, L.M.C., Dornier, M., Reynes, M., Ningsanond, S. (2008). Concentration of pineapple juice by osmotic evaporation. *Journal of Food Engineering*, 88, 548-552.
19. Petrotos, K.B., Lazarides H.N. (2001). Osmotic concentration of liquid foods. *Journal of Food Engineering*, 49, 201-206.
20. Jiano, B., Cassano, A., Drioli, E. (2004). Recent advances on membrane processes for the concentration of fruit juices. *Journal of Food Engineering*, 63, 303-324.
21. Nagaraj, N., Patil, G., Babu, B.R., Hebbar, U.H., Raghavarao, K.S.M.S., Nene, S. (2006). Mass transfer in osmotic membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, 268, 48-56.
22. Onsekizliolu, P. (2012). Membran distilasyonu ve ozmotik distilasyon ile meyve suyu konsantrasyonu. *Gıda*, 37, 103-110.
23. Valdes, H., Romero, J., Saavedra, A., Plaza, A., Bubnovich, V. (2009). Concentration of noni juice by means of osmotic distillation. *Journal of Membrane Science*, 330, 205-213.
24. Courel, M., Tronel-Peyroz, E., Rios, G.M., Dornier, M., Reynes, M. (2001). The problem of membrane characterization for the process of osmotic distillation. *Desalination*, 140, 15-25.
25. Warczok, J., Gierszewka, M., Kujawski, W., Güell, C. (2007). Application of osmotic membrane distillation for reconcentration of sugar solutions from osmotic dehydration. *Separation and Purification Technology*, 57, 425-429.

26. Courel, M., Dornier, M., Herry, J.M., Rios, G.M., Reynes, M. (2000). Effect of operating conditions on water transport during the concentration of sucrose solutions by osmotic distillation. *Journal of Membrane Science*, 170, 281-289.
27. Narayan A.V., Nagaraj, N., Hebbar, H.U., Chakkaravarthi, A., Raghavarao, K.S.M.S., Nene, S. (2002). Acoustic field-assisted osmotic membrane distillation. *Desalination*, 147, 149-156.
28. Bui, V.A., Nguyen, M.H., Muller, J. (2004). A laboratory study on glucose concentration by osmotic distillation in hollow fibre module. *Journal of Food Engineering*, 63, 237-245.
29. Mulijani, S., Mulanavati, A. (2012). Enhanced performance of asymmetric polystyrene membrane by incorporation of pluronic F127 and its application for pervaporation separation. *Procedia Chemistry*, 4, 360-366.
30. Kang, M., Jung, R., Kim, H.S., Jin, H.J. (2008). Preparation of superhydrophobic polystyrene membranes by electrospinning. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 313-314, 411-414.
31. Li, J., Li, H., Wu, C., Ke Y., Wang, D., Li, Q, Zhang, L., Hu, Y. (2009). Morphologies, crystallinity and dynamic mechanical characterizations of polypropylene/polystyrene blends compatibilized with PP-g-PS copolymer: effect of the side chain length. *European Polymer Journal*, 45, 2619-2628.
32. Díaz, M.F., Barbosa, S.E., Capiati N.J. (2007). Reactive compatibilization of PE/PS blends. Effect of copolymer chain length on interfacial adhesion and mechanical behavior. *Polymer*, 48, 1058-1065.
33. Gao, Y., Li, H., Wang, X. (2007). Synthesis and characterization of syndiotactic polystyrene-graft-poly(glycidyl methacrylate) copolymer by atom transfer radical polymerization. *European Polymer Journal*, 43, 1258-1266.
34. Cai, G.D., Yang, H.Y., Zhu, L.D., Liu, H., Wu, G.F., Zhang M.Y., Zhou, C., Gao G.H., Toughening, H.X.Z. (2013). Polystyrene by core-shell grafting copolymer polybutadiene-graft-polystyrene with potassium persulfate as initiator. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19, 823-828.
35. Gao, Y., Li, S., Li, H., Wang, X. (2005). Synthesis of syndiotactic-polystyrene-graft-poly(methyl methacrylate) and syndiotactic-polystyrene-graft-atactic-polystyrene by atom transfer radical polymerization. *European Polymer Journal*, 41, 2329-2334.
36. Zhu, G., Li, T. (2005). Properties of polyurethane-polystyrene graft copolymer membranes used for separating water-ethanol mixtures. *European Polymer Journal*, 41, 1090-1096.

37. Abdrashitov, E.F., Bokun, V.C., Kritskaya, D.A., Sanginov, E.A., Ponomarev A.N., Dobrovolsky, Y.A. (2013). Synthesis and properties of the PVDF-based proton exchange membranes with incorporated cross-linked sulphonated polystyrene for fuel cells. *Solid State Ionics*, 251, 9-12.
38. Gibson, H.W., Bailey, F.C. (1981). Chemical modification of polymers: 17. Dyeing of sulphonated polystyrene films by ion exchange with cationic dyes. *Polymer*, 22, 1068-1072.
39. Baker R.W. (Editörler). (2004). *Membrane Technology and Applications*, California:Wiley, 1-14.
40. Loeb S., Sourirajan S. (1962) Sea water demineralization by means of an osmotic membranes. *Advances in Chemistry Series*, 38, 117-132.
41. Wang, L.K. (Editörler). (2011). *Membrane Desalination Technologies*, Londra:Springer Science, 1-100.
42. Pinnau, I., Freeman, B. (Editörler) (2000) Membrane Formation and Modification. American Chemical Society, Washington, DC, 1-15
43. Ulbricht, M. (2006). Advanced functional polymer membranes. *Polymer*, 47, 2217-2262.
44. Mulder M.H.V. (Editörler). (1996) *Basic Principles of Membrane technology*, Kluwer, Netherlands
45. Kahya, S. (2009). *Dimetilformamit/su karışımlarının sodyum aljinat, sodyum aljinat/poli(vinil alkol), sodyum aljinat/zeolit ve sodyum aljinat/poli(vinil alkol)/zeolit membranlar kullanılarak ayrılması*”, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 10.
46. [http://www.it4ip.be/en\\_US/technology/process.html](http://www.it4ip.be/en_US/technology/process.html)
47. Tomaszewska, M. (1996). Preparation and properties of flat-sheet membranes from poly(vinylidene fluoride) for membrane distillation. *Desalination*, 104, 1-11.
48. Feng, C., Shi, B., Li, G., Wu, Y. (2004). Preliminary research on microporous membrane from F2.4 for membrane distillation. *Separation and Purification Technology*, 39, 221-228.
49. Feng, C., Shi, B., Li, G., Wu, Y. (2004). Preparation and properties of microporous membrane from poly(vinylidene fluoride-co-tetrafluoroethylene) (F2.4) for membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, 237, 15-24.
50. Arcella, V., Colaianna, P., Maccone, P., Sanguinetti, A., Gordano, A., Clarizia, G., Drioli, E. (1999). A Study on a Perfluoropolymer Purification and its Application to Membrane Formation. *Journal of Membrane Science*, 163, 203-209.

51. Milisic, V. (1986). Anti-fouling techniques in cross-flow microfiltration. *Filtration & Separation*, 23, 347–349.
52. Fane, A.G., Fell, C.J.D. (1987). A review of fouling and fouling control in ultrafiltration. *Desalination*, 62, 117–136.
53. Wei, X., Wang, R., Fane, A.G. (2006). Development of a novel electrophoresis-UV grafting method to modify PES UF membranes used for NOM removal. *Journal of Membrane Science*, 273, 47–57.
54. Strathmann, H. (1981). Membrane separation processes. *Journal of Membrane Science*, 9, 121–189.
55. Rautenbach, R., Gröschl, A. (1990). Separation potential of nanofiltration membranes. *Desalination*, 77, 73–84.
56. Bhattacharyya, D., Adams, R., Williams, M. (1989). Separation of selected organic and inorganic solutes by low pressure reverse osmosis membranes. *Progress in Clinical and Biological Research*, 292, 153–167.
57. Watson, B.M., Hornburg, C.D. (1989). Low-energy membrane nanofiltration for removal of color organics and hardness from drinking water supplies. *Desalination* 72, 11–22.
58. Reddy, K.K., Kawakatsu, T., Snape, J.B., Nakajima, M. (1996). Membrane concentration and separation of L-aspartic acid and L-phenylalanine derivatives in organic solvents. *Separation Science and Technology*, 31 (8), 1161–1178.
59. Baker R.W. (Editor). (2004). *Microfiltration*. In: *Membrane Technology and Applications*, England:Wiley, 275–300.
60. Mitchell, J.K. (1833). On the penetration of gases. *American Journal of the Medical Sciences*, 13, 100–112.
61. Ismail, A.F., David, L.I.B. (2001). A review on the latest development of carbon membranes for gas separation. *Journal of Membrane Science*, 193, 1–18.
62. Paul, D., Sikdar, S.K. (1998) Clean Production with Membrane Technology. *Clean Products and Processes*, 1, 39–48.
63. <http://ukmk11.ogu.edu.tr/arsiv/ukmk5/Html/Poster/cevreveatik/CADP-05.htm>
64. Baker R.W. (Editor). (2004) *Pervaporation*. In: *Membrane Technology and Applications*,. England: Wiley, 355–392.

65. Curcio, E., Drioli, E. (2005). Membrane distillation and related operations - A review. *Separation and Purification Reviews*, 34(1), 35-86.
66. Taşkın, G. (2014). “Fruktoz çözeltilerinin ozmotik distilasyon yöntemi ile hidrofobik membranlar kullanılarak deriştirilmesi”, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 51.
67. Vahdati, M.M., Priestman, G.H. (1994). Reducing boundary layer effects in membrane osmotic distillation, ICHIME Research Event, London, , 177-179.
68. J. Sheng, (1993). Osmotic distillation technology and its applications, Austral. Chem. Eng. Conf., 3 429-432.
69. Alves, V.D., Coelho, I.M., (2002). Mass transfer in osmotic evaporation: effect of process parameters. *Journal of Membrane Science*, 208, 171-179.
70. Thanedgunbaworn, R., Jiratananon, R., Nguyen, M.H. (2009). Vapour transport mechanism in osmotic distillation process. *International Journal of Food Engineering*, 5, 11-20.
71. Gostoli C. (2002). Thermal effects in osmotic distillation. *Journal of Membrane Science*, 163, 75-91.
72. Khayet, M., Godino, M.P., Mengual, J.I. (2004). Study of asymmetric polarization in direct contact membrane distillation. *Separation Science and Technology*, 39, 125-147.
73. Babu, B.R., Rastogi, N.X., Raghavarao, K.S.M.S. (2008). Concentration and temperature polarization effects during osmotic membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, 322, 146-153.
74. Martinez-Diez, L., Vazquez-Gonzalez, M.I. (1999). Temperature and concentration polarization in membrane distillation of aqueous salt solutions. *Journal of Membrane Science*, 156, 265-273.
75. Khayet, A., Matsuura, T., Mengual, J.I., Qtaishat, M. (2006). Design of novel direct contact membrane distillation membranes. *Desalination*, 192, 105-111.
76. Gryta, M. (2005). Long-term performance of membrane distillation process. *Journal of Membrane Science*, 265, 153-159.
77. Gryta, M. (2005). Osmotic MD and other membrane distillation variants. *Journal of Membrane Science*, 246, 145-156.
78. Mansouri, J., Fane, AG. (1999). Osmotic distillation of oily feeds. *Journal of Membrane Science*, 153, 103-120.
79. Courel, M., Dornier, M., Rios, G.M., Reynes, M. (2000). Modelling of water transport in osmotic distillation using asymmetric membrane. *Journal of Membrane Science*, 173, 107-122.

80. Valliant, F., Jeanton, E., Dornier, M., O'Brien, G.M., Reynes, M., Decloux, M. (2001). Concentration of passion fruit juice on an industrial pilot scale using osmotic evaporation. *Journal of Food Engineering*, 47, 195–202.
81. Ali, F., Dornier, M., Duquenoy, A., Reynes, M. (2003). Evaluating transfer of aroma compounds during the concentration of sucrose solutions by osmotic distillation in a batch-type pilot plant. *Journal of Food Engineering*, 60, 1–8.
82. Alves, V.D., Koroknai, B., Bélafi-Bakó, K., Coelho, I.M. (2004). Using membrane contactors for fruit juice concentration. *Desalination*, 162, 263-270.
83. Xu, J.B., Spittler, D.A., Bartley, J.P., Johnson, R.A. (2005). Alginic acid-silica hydrogel coatings for the protection of osmotic distillation membranes against wet-out by surface agents. *Journal of Membrane Science*, 260, 19-25.
84. Babu, B.R., Rastogi, N.K., Ragharao, K.S.M.S. (2006). Mass transfer in osmotic membrane distillation of phycocyanin colorant and sweet-lime juice. *Journal of Membrane Science*, 272, 58-69.
85. Warczok, J., Gierszewska, M., Kujawski, W., Güell, C. (2007). Application of osmotic membrane distillation for reconcentration of sugar solutions from osmotic dehydration. *Separation and Purification Technology*, 57, 425-429.
86. Thanedgunbaworn, R., Jiratananon, R., Nguyen, M.H. (2007). Mass and heat transfer analysis in fructose concentration by osmotic distillation process using hollow fibre module. *Journal of Food Engineering*, 78, 126–135.
87. Hasanoğlu, A., Rebolledo, F., Plaza, A., Torres, A., Romero, J. (2012). Effect of the operating variables on the extraction and recovery of aroma compounds in an osmotic distillation process coupled to a vacuum membrane distillation system. *Journal of Food Engineering*, 111, 632-641.
88. Kujawski, W., Sobolewska, A., Jarzynka, K., Güell, C., Ferrando, M., Warczok, J. (2013). Application of osmotic membrane distillation process in red grape juice concentration. *Journal of Food Engineering*, 116, 801-808.
89. Internet: Polymer science learning center department of polymer science University of Southern Mississippi <http://www.pslc.ws/macrog/styrene.htm> (2005)
90. Feng, C., Shi, B., Li, G., Wu, Y. (2004). Preparation, and properties of microporous membrane from poly(vinylidene fluoride-co-tetrafluoroethylene) (F2.4) for membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, 237, 15-24.
91. Chakrabarty, B., Ghoshal, A.K., Purkait M.K. (2008). Preparation, characterization and performance studies of polysulfone membranes using PVP as an additive. *Journal of Membrane Science*, 315, 36-47.
92. Loeb, S., Titelman, L., Korngold, E., Freiman, J. (1997). Effect of porous support fabric on osmosis through a Loeb-Sourirajan type asymmetric membrane. *Journal of Membrane Science*, 129, 243-249.

93. Onsekizoglu, P., Bahceci, K.S., Acar, J. (2010). The use of factorial design for modeling membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, 349, 225-230.
94. Tuncel, D. (2006). *Poli(vinil alkol-aşı-itakonik asit) ve poli(vinil alkol-aşı-akrilamid) membranlardan salisilik asitin kontrollü salımı*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 82.
95. Park, H.C., Kim, Y.P., Kim, H.Y., Kang, Y.S. (1999). Membrane formation by water vapor induced phase inversion. *Journal of Membrane Science*, 156, 169-178.
96. Cissé, M., Vaillant, F., Bouquet, S., Palet, D., Lutin, F., Reynes, M., Dornier, M. (2011). Athermal concentration by osmotic evaporation of roselle extract, apple and grape juice and impact on quality. *Innovative Food Science and Emerging Technology*, 12, 352-360.
97. Romero, J., Rios, G.M., Sanchez, J. (2003). Analysis of boundary layer and solute transport in osmotic evaporation. *AIChE Journal*, 49, 2783-2792.
98. Cerele, M., Gostoli, C. (2005). Heat and mass transfer in osmotic distillation with brines, glycerol and glycerol-salt mixtures. *Journal of Membrane Science*, 257, 99-110.
99. Brodard, F., Romero, J., Belleville, M.P., Sanchez, J., Combe-James, C., Dornier, M., Rios, G.M. (2003). New Hydrophobic membranes for osmotic evaporation process. *Separation and Purification Technology*, 32, 3-7.
100. Minagava, M., Takasu, T., Morita, T., Shirai, H., Fujikura, Y., Kameda, Y. (1996). The steric effect of solvent molecules in the dissolution of poly(acrylonitrile) from five different N, N-dimethylformamide derivatives as studied using Raman spectroscopy. *Polymer*, 37, 463-467.
101. Srivastava, H.P., Arthanareeswaran, G., Anantharaman, N., Starov, V.M. (2011). Performance and properties of modified poly(vinylidene fluoride) membranes using general purpose polystyrene (GPPS) by DIPS method. *Desalination*, 283, 169-177.
102. Gregorio Jr, R., Borges, D.S. (1995). Effect of PMMA addition on the solution crystallization of the alpha-phase and beta phase of poly(vinylidene fluoride). *Journal of Physics D: Applied Physics*, 28, 432-436.
103. Shobana, K. H., Kumar, M. S., Radha, K.S., Mohan, D. (2012). Preparation and characterization of pvdf/ps blend ultrafiltration membranes. *Scholarly Journal of Engineering Research*, 1, 37-44.
104. [www.cidraprecisionsevices.com/life-science-materials-polymer-materials-polysulfone.html](http://www.cidraprecisionsevices.com/life-science-materials-polymer-materials-polysulfone.html).
105. Mayes, A.M. (1994). Glass transition of amorphous polymer surfaces. *Macromolecules*, 27, 3114-3115

106. Elashmawi, I.S., Hakeem, N.A., Abdelrazek, E.M. (2008). Spectroscopic and thermal studies of PS/PVAc blends. *Physica B*, 403, 3547-3552
107. Petrotos, K. B., Quantick, P., Petropakis, H. (1998). A study of the direct osmotic concentration of tomato juice in tubular membrane–module configuration. I. The effect of certain basic process parameters on the process performance. *Journal of Membrane Science*, 150, 99-110.



## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı :TUNCEL, Didem  
 Uyuğu : T.C.  
 Doğum tarihi ve yeri :12.05.1980, Karabük  
 Medeni hali : Evli  
 Telefon : 0 (532) 282 08 63  
 Faks : -  
 e-mail : didemtuncel@gmail.com



### Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Doktora	Gazi Üniversitesi /Kimya	Devam Ediyor
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya	2006
Lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya	2003
Lise	75. Yıl Karabük Anadolu Lisesi	1998

### İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2007-	AG Laboratuvar Tur. İnş. Pet. Ürn. San. Tic. Ltd. Şti.	Kalite Yönetim Temsilcisi

### Yabancı Dil

İngilizce

### Yayımlar

1. Asman G., Şanlı O., **Tuncel D.** (2008). *In vitro Release of Salicylic Acid through Poly(vinyl alcoholitaconic acid). Membranes, Journal of Applied Polymer Science*, 107, 3291-3299

2. Asman G., Şanlı O., **Tuncel D.** (2008)., *pH Temperature Sensitive In Vitro Release of Salicylic Acid through Poly(vinyl alcoholgacrylamide Membranes.* ***Journal of Applied Polymer Science***, 107, 3005-3012

### **Hobiler**

Sinema, Bilgisayar Teknolojileri

---

**A**

Aktarım Aktivasyon Enerjisi 53,  
73, 100, 117,121  
Anizotropik membran 10  
Arayüzey polimerizasyonu 17

---

**D**

Diyaliz 1, 22, 30

---

**E**

Elektrodiyaliz 1, 6, 22, 30

---

**F**

Faz dönüşümü 13, 15, 25, 47, 50,  
84

---

**G**

Gaz ayrımı 6, 29, 30, 31  
Germe 12

---

**I**

Işınla aşındırma 12

---

**İ**

İzotropik membran 9

---

**K**

Kalıp özütleme 12  
Katkı maddeleri 16  
Kompozit 1, 6, 10, 16, 25, 32, 40  
Kopolimer 16

---

**M**

Membran disitlasyonu 1, 32  
Membran modifikasyonu 15  
Membran prosesleri 22  
Mikrofiltrasyon 1, 6, 22, 38, 48

---

**N**

Nano filtrasyon 1, 9, 22, 28, 48

---

**O**

Ozmotik membran distilasyonu 1,  
32

---

**P**

Pervaporasyon 1, 6, 9, 22, 31, 18

Plazma polimerizasyonu 17

---

**R**

Radyasyonla aşılama 17

---

**S**

Sinterleme 11  
ekil · 4, 20, 21, 23, 25, 28, 47  
Şekil · 27, 68, 71  
Şekille · 9, 27

---

**T**

Temas açısı 3, 16, 18, 20, 43, 55,  
86, 107  
Ters ozmoz 1, 2, 9, 24

---

**U**

Ultrafiltrasyon 1, 6, 22, 41, 88



*GAZİ GELECEKTİR..*