

T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TİCARİ TERS OZMOZ MEMBRANLARININ PLAZMA TEKNOLOJİSİ
İLE YÜZEY MODİFİKASYONU**

MERYEM AKBAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Pelin ONSEKİZOĞLU BAĞCI

EDİRNE-2018

MERYEM AKBAŞ'ın hazırladığı “TİCARİ TERS OZMOZ MEMBRANLARININ PLAZMA TEKNOLOJİSİ İLE YÜZEY MODİFİKASYONU” başlıklı bu tez, tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından Gıda Mühendisliği Anabilim Dalında bir Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri (Ünvan, Ad, Soyad):

Doç. Dr. Pelin ONSEKİZOĞLU BAĞCI

Yrd. Doç. Dr. Sine ÖZMEN TOĞAY

Yrd. Doç. Dr. Ufuk BAĞCI

İmza



Tez Savunma Tarihi: .29/01/2018

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylıyorum.

İmza

Doç. Dr. Pelin ONSEKİZOĞLU BAĞCI
Tez Danışmanı



Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü onayı



Prof. Dr. Murat YURTCAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

T.Ü.FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI YÜKSEK LİSANS PROGRAMI
DOĞRULUK BEYANI

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada, tüm verilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini, kullanılan verilerde tahrifat yapılmadığını, tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını, kullanılan tüm literatür bilgilerinin bilimsel normlara uygun bir şekilde kaynak gösterilerek ilgili tezde yer aldığını ve bu tezin tamamı ya da herhangi bir bölümünün daha önceden Trakya Üniversitesi ya da farklı bir üniversitede tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

29 / 01 / 2018

MERYEM AKBAŞ

İmza



Yüksek Lisans Tezi

Ticari Ters Ozmoz Membranlarının Plazma Teknolojisi İle Yüzey Modifikasyonu

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

ÖZET

Meyve suyu konsantresi üretiminde çok aşamalı vakum evaporatörlerin kullanılması üründe yüksek sıcaklıkların etkisiyle kalite kayıplarına neden olmaktadır. Bu doğrultuda, meyve sularının ısıl olmayan konsantrasyonu için ters ozmoz (TO) uygulamaları son yıllarda ön plana çıkmaktadır. Ancak, TO prosesinde, membran kirlenmesinin etkilerinin hızla görülmesi ve yüksek ozmotik basınç sınırlamasıyla beraber permeat akısının kabul edilemez seviyelere düşmesi, meyve suyu konsantrasyonunda önemli bir engel oluşturmaktadır. Bu çalışma kapsamında plazma uygulamaları ile membran kirlenmesinin azaltılarak, konsantrasyon performansının iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, poliamid ve selüloz asetat yapıdaki TO membranları farklı sistem parametreleri kullanılarak azot, argon ve oksijen gazı öncülüğünde, atmosferik basınç ve düşük basınç plazma sistemleri ile modifiye edilmiştir.

Plazma etkinliğinin belirlenmesinde yüzeyin temas açısı ölçümleri alınmıştır. Bulunan temas açısı verileri, Van Oss yaklaşımı ile Asit-Baz denkleğinde kullanılarak yüzeylerin yüzey serbest enerjisi (YSE) bileşenleri ve ΔG_{iwi} değerleri hesaplanmıştır. Plazma modifikasyonu sonucunda membran yüzeylerinin kimyasal ve fiziksel özelliklerinde meydana gelen değişimler sırasıyla FTIR-ATR spektrumları ve SEM yardımıyla karakterize edilmiştir. Membran yüzeylerinin YSE bileşenlerindeki değişimler ile ileri karakterizasyon analizleri toplu olarak değerlendirilerek, her membran için en uygun plazma parametreleri seçilmiştir. Çalışma kapsamında ayrıca, model ortam olarak belirlenen nar suyunun, seçilen koşullar kullanılarak modifiye edilen ticari TO membranları ile konsantrasyonu sürecinde elde edilen permeat akıları ve konsantrasyon

düzeyleri ticari membranlarla erişilen değerlerle karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.

Poliamid membran yüzeyler için, atmosferik basınç plazma modifiye membranlar başlangıç akısında yaklaşık %11'lik artışa sebep olurken, düşük basınç plazma modifiye membranlar yaklaşık 3 kat değerinde artış sağlamıştır. Selüloz asetat membran yüzeyler için ise atmosferik basınç plazma modifiye membranlar başlangıç akısında herhangi bir değişime neden olmazken, düşük basınç plazma modifiye membranlar başlangıç akısını 2 kat arttırmıştır. Sonuç olarak her iki membran için de düşük basınç azot plazma uygulaması atmosferik plazmaya göre daha etkili bulunmuştur. Nar suyunun ters ozmoz ile konsantrasyonu sürecinde aynı koşullar altında poliamid membranların, selüloz asetat membranlara kıyasla daha yüksek akı ve konsantrasyon derecesine ulaşmaya olanak sağladığı gözlenmiştir.

Yıl : 2018

Sayfa Sayısı : 75

Anahtar Kelimeler : Meyve suyu konsantrasyonu, ters ozmoz, atmosferik basınç plazma, düşük basınç plazma.

Master's Thesis

Surface Modification Of Commercial Reverse Osmosis Membranes By Plasma Technology

Trakya University Institute of Natural Sciences

Department of Food Engineering

ABSTRACT

The use of multi-stage vacuum evaporators in the production of fruit juice concentrate causes quality losses due to high temperatures. In this direction, reverse osmosis (RO) applications for the non-thermal concentration of fruit juices have come to the fore in recent years. However, rapid reduction of permeate flux due to membrane fouling and high osmotic pressure limitation are major drawbacks of reverse osmosis process, in the concentration of fruit juices. In this study, it is aimed to improve the concentration performance by reducing the membrane fouling by plasma applications. For this purpose, RO membranes of the polyamide and cellulose acetate structures were modified with atmospheric pressure and low-pressure plasma using nitrogen, argon, and oxygen gas precursors at different system parameters.

For determination of the plasma activity, contact angles of the surfaces were measured. The surface free energy (SFE) components and ΔG_{iwi} values of the surfaces were calculated by using Acid-Base equations according to Van Oss approach. The alterations in physical and chemical characteristics of the membrane surfaces with the effect of plasma modifications were characterized by FTIR-ATR spectrums and SEM images, respectively. The most effective plasma parameters were selected for each membrane by evaluating the alterations in the YSE components of the resulting membrane surfaces and further characterization analyzes, collectively. The permeate fluxes and concentration levels obtained during the concentration of pomegranate juice, selected as a model medium, by plasma-modified and by commercial plain reverse osmosis membranes were also evaluated comparatively in the study.

For polyamide membrane surfaces, atmospheric pressure plasma modified membranes resulted an increase of about 11% in the initial flux, where low-pressure plasma modified membranes increased by about 3 times. For cellulose acetate membrane surfaces, atmospheric pressure plasma modified membranes did not induce any change in the initial flux, while low-pressure plasma modified membranes resulted a 2 fold increase in the initial flux. Eventually, low-pressure nitrogen plasma application was found to be more effective than atmospheric plasma. It was observed that polyamide membranes allow to reach higher fluxes and concentration ratios compared to the cellulose acetate membranes during concentration of pomegranate with reverse osmosis under the same conditions.

Year : 2018

Number of Pages : 75

Keywords : Fruit juice concentration, reverse osmosis, atmospheric pressure plasma, low pressure plasma.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın her aşamasında değerli görüş ve katkılarıyla beni yönlendiren, yol gösteren ve katkı sağlayan, sonsuz sabrı ve engin bilgileriyle bana destek olan değerli hocam Sayın Doç. Dr. Pelin ONSEKİZOĞLU BAĞCI' ya,

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca akademik çalışmalarını ve fikirlerini bana her zaman katkıda bulunan hocalarım Sayın Doç. Dr. Hacı Ali GÜLEÇ ve Yrd. Doç. Dr. Ufuk BAĞCI' ya,

Çalışmalarım süresince laboratuvarı birlikte paylaştığımız, desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen Araş. Görevlisi hocalarım Emel YILMAZ, İrem DAMAR ve Kadir ÇINAR' a

Her olumsuzluğa kapıldığımda kendimi yanında bulduğum, bana her zaman yol gösteren Bölüm Başkanımız değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ayşe Zeynep HİÇŞAŞMAZ KATNAŞ' a

TOVAG 1150591 no'lu proje kapsamında sağlanan maddi katkılardan dolayı TÜBİTAK'a,

TUBAP 2016/163 no'lu proje kapsamında sağladıkları maddi katkıları ve ilgilerinden dolayı Trakya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne,

Tanıştığım ilk günden bu yana sevgisi, saygısı, sabrı ve her türlü yardımıyla bana her zaman destek olan hayat arkadaşım Türker AKBAŞ' a,

Tüm hayatım boyunca bana sonsuz güvenleri, destekleri ve sevgileri için başta annem, kardeşim ve dedem olmak üzere tüm aileme teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vii
SİMGELER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiv
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	3
LİTERATÜR ÖZETİ.....	3
BÖLÜM 3	15
MATERYAL VE METOT	15
3.1.Materyal.....	16
3.1.1.Hammadde.....	16
3.1.2. Kimyasallar	16
3.1.3. Ultrafiltrasyon sistemi	16
3.1.4. Ters ozmoz sistemi	17
3.2. Metot	18
3.2.1. Ters ozmoz membran yüzeylerinin plazma sistemleri ile modifikasyonu	18
3.2.1.1.Düşük basınç plazma teknolojisi ile yüzey modifikasyonu.....	18
3.2.1.2.Atmosferik basınç plazma teknolojisi ile yüzey modifikasyonu	19
3.2.2. Membran yüzeylerinin karakterizasyonu	20
3.2.2.1.Temas açısı ölçümleri	20
3.2.2.2. Yüzey enerjisi bileşenlerinin hesaplanması.....	21
3.2.2.3. FTIR-ATR analizleri.....	23

3.2.2.4.SEM analizleri	24
3.2.3. Berrak nar suyu üretimi	24
3.2.4. Berrak nar sularının ters ozmoz ile konsantrasyonu.....	25
BÖLÜM 4	27
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	27
4.1. İşlem görmemiş ticari ters ozmoz membran yüzeylerinin karakterizasyonu	27
4.1.1. İşlem görmemiş membranlara ait temas açısı ve yüzey serbest enerjisi bileşenleri	28
4.1.2. İşlem görmemiş membranlara ait FTIR - ATR spektrumları.....	29
4.1.3. İşlem görmemiş membranlara ait SEM Görüntüleri	32
4.2. Plazma uygulamaları ile modifiye edilen ticari ters ozmoz membran yüzeylerinin karakterizasyonu.....	33
4.2.1. Plazma parametrelerinin membran serbest yüzey enerjisi bileşenlerine etkisi .	33
4.2.1.1. Düşük basınç plazma uygulamasının ters ozmoz membran yüzey serbest enerjisi bileşenlerine etkisi.....	34
4.2.1.2. Atmosferik basınç plazma uygulaması ile poliamid ve selüloz asetat ters ozmoz membranların yüzey serbest enerjisi bileşenlerinin belirlenmesi	39
4.2.2. Plazma uygulamaları ile modifiye edilen ticari ters ozmoz membranlarına ait FTIR - ATR spektrumları.....	43
4.2.2.1. Plazma uygulamaları ile modifiye edilen ticari poliamid ters ozmoz membranlarına ait FTIR - ATR spektrumları.....	43
4.2.2.2. Plazma uygulamaları ile modifiye edilen ticari selüloz asetat ters ozmoz membranlarına Ait FTIR - ATR spektrumları.....	45
4.3.SEM bulguları	47
4.3.1. Toray UTC73U poliamid membranlara ait SEM bulguları.....	47
4.3.2. GE Osmonics CE selüloz asetat membranlara ait SEM bulguları	48
4.4.İşlem görmemiş ve plazma modifiye ters ozmoz membranları ile nar sularının konsantrasyonu	51

4.4.1. İşlem görmemiş ve plazma modifiye poliamid ters ozmoz membranları ile nar sularının ön konsantrasyonu	51
4.4.2. İşlem görmemiş ve plazma modifiye selüloz asetat ters ozmoz membranları ile nar sularının konsantrasyonu	55
4.4.3. Plazma modifikasyonunun ticari ters ozmoz membran performanslarına etkisi	57
BÖLÜM 5	63
SONUÇLAR	63
KAYNAKLAR	66
ÖZGEÇMİŞ	75

SİMGELER DİZİNİ

γ_s^T	Toplam Yüzey Enerjisi
γ_s^{LW}	Yüzey Enerjisinin Dağılım Bileşeni
γ_s^{AB}	Yüzey Enerjisinin Polar Bileşeni
θ	Temas Açısı
γ^+	Yüzey Bileşeninin Asidik Bileşeni
γ^-	Yüzey Bileşeninin Bazik Bileşeni
ΔG_{iwi}	Etkileşimlerin Serbest Yüzey Enerjisi

KISALTMALAR

AB	Asit Baz
ABP	Atmosferik Basınç Plazma
ABPJ	Atmosferik Basınç Plazma Jet
AC	Alternatif Akım
CA	Selüloz Asetat
CF ₄	Tetraflorometan
CO ₂	Karbondioksit
DBD	Dielektrik Bariyer Deşarj
DC	Doğru Akım
DPB	Düşük Basınç Plazma
İFK	İnce Film Kompozit
MF	Mikrofiltrasyon

MW	Mikrodalga
NaOH	Sodyum Hidroksit
NF	Nanofiltrasyon
PA	Poliamid
PP	Polipropilen
PS	Polisülfon
PVPP	Polivinilpolypirorolidon
RC	Rejenere Selüloz
RF	Radyo Frekansı
TMP	Trans Membran Basıncı
TO	Ters Ozmoz
UF	Ultrafiltrasyon
YSE	Yüzey Serbest Enerjisi

ÇİZELGELER DİZİNİ

		<u>Sayfa</u>
Çizelge 3.1.	Temas açısı ölçümlerinde kullanılan sıvıların yüzey serbest enerjisi bileşenleri	23
Çizelge 4.1.	İşlem görmemiş membranlara ait temas açısı değerleri	28
Çizelge 4.2.	İşlem görmemiş ters ozmoz membran yüzeylerine ait yüzey serbest enerjisi bileşenleri	29
Çizelge 4.3.	Poliamid (Toray UTC 73U) ters ozmoz membran için farklı öncü gazlar kullanılarak yapılan düşük basınç plazma uygulamaları sonrasında ölçülen yüzey serbest enerjisi bileşenleri	36
Çizelge 4.4.	Selüloz asetat (GE Osmonics CE) ters ozmoz membran için farklı öncü gazlar kullanılarak yapılan düşük basınç plazma uygulamaları sonrasında ölçülen yüzey serbest enerjisi bileşenleri	38
Çizelge 4.5.	Poliamid (Toray UTC 73U) ters ozmoz membran için farklı öncü gazlar kullanılarak yapılan atmosferik basınç plazma uygulamaları sonrasında ölçülen yüzey serbest enerjisi bileşenleri	40
Çizelge 4.6.	Selüloz asetat (GE Osmonics CE) membran için farklı öncü gazlar kullanılarak yapılan atmosferik basınç plazma uygulamaları sonrasında ölçülen yüzey serbest enerjisi bileşenleri	42
Çizelge 4.7.	Uygulanan plazma işlemleri sonrası belirlenen optimum parametreler	43
Çizelge 4.8.	Düşük ve atmosferik basınç plazma uygulamaları için belirlenen etkin parametreler	50

ŞEKİLLER DİZİNİ

		<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1.	Ozmoz ve ters ozmoz şematik gösterimi	5
Şekil 2.2.	Ticari olarak kullanılan ters ozmoz membran modülleri a) spiral sarımlı, b)tübüler, c) tabaka çerçeve d) içi boş fiber modülü	6
Şekil 2.3.	İnce film kompozit poliamid membran yapısı	7
Şekil 2.4.	Membran uygulamasının şematik gösterimi	7
Şekil 2.5.	Kirlenme önleyici yüzeylerin şematik gösterimi: a) Hidrofilik yüzey b) Elektrostatik itme	10
Şekil 2.6.	Atmosferik Basınç Plazma Uygulama Seçenekleri a)Korona Deşarj b)Bielektrik Bariyer Deşarj c)Plazma Jet	13
Şekil 3.1.	Ultrafiltrasyon sisteminin gösterimi	16
Şekil 3.2.	Ters ozmoz sisteminin şematik gösterimi	17
Şekil 3.3.	Düşük basınç plazma sisteminin şematik gösterimi	18
Şekil 3.4.	Atmosferik basınç plazma sisteminin şematik gösterimi	20
Şekil 3.5.	a)Temas açısı ölçüm cihazı b)Üçlü faz sisteminin şematik gösterimi	21
Şekil 3.6.	Süreç akım şeması. PVPP: polyvinylpoliprolidon, PA: poliamid, CA: selüloz asetat	25
Şekil 4.1.	İşlem görmemiş Toray UTC 73 U poliamid ve ters ozmoz membran yüzeyine ait FTIR-ATR spektrumu	30
Şekil 4.2.	İşlem görmemiş GE Osmonics CE selüloz asetat ters ozmoz membran yüzeyine ait FTIR-ATR spektrumu	32
Şekil 4.3.	İşlem görmemiş Toray UTC73U poliamid membrana ait SEM görüntüsü: a) 2500 X; b) 10000X	33
Şekil 4.4.	İşlem görmemiş GE Osmonics CE selüloz asetat membrana ait SEM görüntüsü: a) 2500 X; b) 10000 X	33
Şekil 4.5.	Farklı öncü gazlar kullanılarak uygulanan düşük basınç plazma işlemleri sonrasında Toray UTC 73 U poliamid ters ozmoz membran yüzeyine ait FTIR-ATR spektrumu	44
Şekil 4.6.	Farklı öncü gazlar kullanılarak uygulanan atmosferik basınç plazma işlemleri sonrasında Toray UTC 73 U poliamid ters ozmoz membran yüzeyine ait FTIR-ATR spektrumu	44
Şekil 4.7.	Farklı öncü gazlar kullanılarak uygulanan düşük basınç plazma işlemleri sonrasında GE Osmonics CE selüloz asetat ters ozmoz membran yüzeyine ait FTIR-ATR spektrumu	46
Şekil 4.8.	Farklı öncü gazlar kullanılarak uygulanan atmosferik basınç plazma işlemleri sonrasında GE Osmonics CE selüloz asetat ters ozmoz membran yüzeyine ait FTIR-ATR spektrumu	46

Şekil 4.9.	Düşük basınç plazma uygulamaları ile modifiye edilen Toray UTC73U poliamid membrana ait SEM görüntüleri: [a] Oksijen 90W 5 dak; [b] Azot 90W 15 dak; [c] Argon 90 W 10 dak	48
Şekil 4.10.	Atmosferik basınç plazma uygulamaları ile modifiye edilen Toray UTC73U poliamid membrana ait SEM görüntüleri: [a] Oksijen 2.5 mm/s 4 kez; [b] Azot 2 mm/s 6 kez; [c] Argon 1.5 mm/s 4 kez	48
Şekil 4.11.	Düşük basınç plazma uygulamaları ile modifiye edilen GE Osmonics CE selüloz asetat ters ozmoz membranına ait SEM görüntüleri: [a] Oksijen 90W 1 dak; [b] Azot 90W 5 dak; [c] Argon 75 W 5 dak	49
Şekil 4.12.	Atmosferik plazma uygulamaları ile modifiye edilen GE Osmonics CE selüloz asetat ters ozmoz membranına ait SEM görüntüleri: [a] Oksijen 2.5 mm/s 6 kez; [b] Azot 1.5 mm/s 2 kez; [c] Argon 2 mm/s 6 kez	49
Şekil 4.13.	İşlem görmemiş ticari poliamid ters ozmoz membranı (Toray UTC 73U) ile nar suyu ön konsantrasyonu sırasında akı ve retentat çözünür kuru madde profili	51
Şekil 4.14.	Atmosferik basınç oksijen plazması ile modifiye edilen ticari poliamid ters ozmoz membranı (Toray UTC 73U) ile nar suyu ön konsantrasyonu sırasında akı ve retentat çözünür kuru madde profili	53
Şekil 4.15.	Düşük basınç azot plazması ile modifiye edilen ticari poliamid ters ozmoz membranı (Toray UTC 73U) ile nar suyu ön konsantrasyonu sırasında akı ve retentat çözünür kuru madde profili	54
Şekil 4.16.	İşlem görmemiş ticari selüloz asetat ters ozmoz membranı (GE Osmonics CE) ile nar suyu ön konsantrasyonu sırasında akı ve retentat çözünür kuru madde profili	55
Şekil 4.17.	Atmosferik argon plazması ile modifiye edilen ticari selüloz asetat ters ozmoz membranı (GE Osmonics CE) ile nar suyu ön konsantrasyonu sırasında akı ve retentat çözünür kuru madde profili	56
Şekil 4.18.	Düşük basınç azot plazması ile modifiye edilen ticari selüloz asetat ters ozmoz membranı (GE Osmonics CE) ile nar suyu ön konsantrasyonu sırasında akı ve retentat çözünür kuru madde profili	57
Şekil 4.19.	İşlem görmemiş ve plazma uygulamaları ile modifiye edilen ticari poliamid ters ozmoz membranları (Toray UTC 73U) ile nar suyu ön konsantrasyonu sırasında akı [a] ve retentat çözünür kuru madde miktarındaki [b] değişimler	59

Şekil 4.20. İşlem görmemiş ve plazma uygulamaları ile modifiye edilen ticari selüloz asetat ters ozmoz membranı (GE Osmonics CE) ile nar suyu ön konsantrasyonu sırasında akı [a] ve retentat çözünür kuru madde miktarındaki [b] değişimler 61

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Nar suyu konsantresi üretim ve ihracatı bakımından ülkemiz ekolojik yapısı, üretim potansiyeli ve stratejik konumu gereği birçok avantaja sahip olmasına rağmen, yurt dışındaki rekabet gücünün düşük olması var olan bu önemli potansiyelin verimli bir şekilde kullanılmamasına yol açmaktadır. Dış piyasalardaki rekabetçi ortam yüksek kalitede ürün üretme gereksinimini ortaya çıkarmaktadır.

Konsantrasyon prosesi için günümüzde çok aşamalı termal buharlaştırma düzenekleri kullanılmaktadır. Ancak bu prosesler ürünün duyuusal ve besinsel özelliklerini olumsuz yönde etkileyerek ürün kalitesinin düşmesine yol açmaktadır. Son zamanlarda geleneksel yöntemlere alternatif olarak ters ozmoz prosesi meyve suyu konsantresi üretiminde üzerinde durulan bir konu haline gelmiştir.

Ters ozmoz prosesinde yüksek basınç altında başlangıçta yüksek akı seviyelerine ulaşabilmektedir. Ancak difüzyon mekanizmasıyla su geçişine izin veren bu membranlarda fouling etkileri hızla hissedilmekte ve yüksek ozmotik basınç sınırlamasıyla beraber permeat akısı kabul edilemez seviyelere düşmektedir.

Proseste kullanılan ters ozmoz membranların yüzey özellikleri, membran performansını önemli ölçüde etkilemektedir. Polimer yapıdaki ters ozmoz membranlar hidrofobik özellikteki yüzeyleriyle hızlı kirlenme eğilimindedir. Bu doğrultuda membran performanslarının geliştirilmesi amacıyla yüzeye fiziksel ve kimyasal modifikasyonlar uygulanmaktadır. Bunlar içerisinde kimyasal modifikasyonlar ile yapılan işlemler, etkili olsalar dahi tekrarlanabilir olmamaları ve çevreye zarar vermeleri nedeni ile kullanışlı değildir. Bu nedenle son yıllarda çevre dostu alternatif yöntemler önem kazanmaya başlamıştır. Bunlar arasında plazma tekniği, ön plana çıkan

modifikasyonlardandır. Plazma modifikasyonu yüzey özelliklerini istenilen doğrultuda değiştirirken, yığın yapıda herhangi bir değişikliğe neden olmamaktadır.

Literatürde farklı membran yapılarının, özellikle membran kirlenmesi probleminin engellenmesi için, plazma teknolojisi kullanılarak modifiye edildiği çalışmalara rastlamak mümkündür. Ancak meyve sularının ters ozmoz prosesi ile konsantrasyonunda başlangıç su akısının korunmasına yönelik olarak plazma teknolojisinin ele alındığı bir çalışma henüz yoktur. Ters ozmoz membranlarının plazma modifikasyonları ile akı profillerinin geliştirilmesi bu tez kapsamında değerlendirilmiştir.

Çalışma kapsamında poliamid ve selüloz asetat yapıdaki ters ozmoz membranların yüzey özellikleri hidrofilik yönde modifiye edilmiştir. Yüzeyle argon, azot ve oksijen gazları öncülüğünde düşük ve atmosferik basınç plazma modifikasyonu uygulanmıştır. Yüzey analiz sonuçları yüzey serbest enerjisi bileşenleri ve ΔG_{iwi} değerleri, Van Oss yaklaşımında Asit-Baz denkliği kullanılarak belirlenerek, karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Bu veriler ışığında tutarlı yüksek polarite ve ΔG_{iwi} değerine sahip parametreler kullanılarak modifiye edilen membranların yüzeyleri FTIR-ATR ölçümleri ve SEM görüntüleri yardımıyla karakterize edilmiştir. Membran yüzeylerinin hidrofilik karakteri ve yüzey morfolojisi göz önünde bulundurularak en etkili sonuçlara sahip membran yüzeylerin performansları karşılaştırmalı olarak ters ozmoz prosesinde incelenmiştir.

BÖLÜM 2

LİTERATÜR ÖZETİ

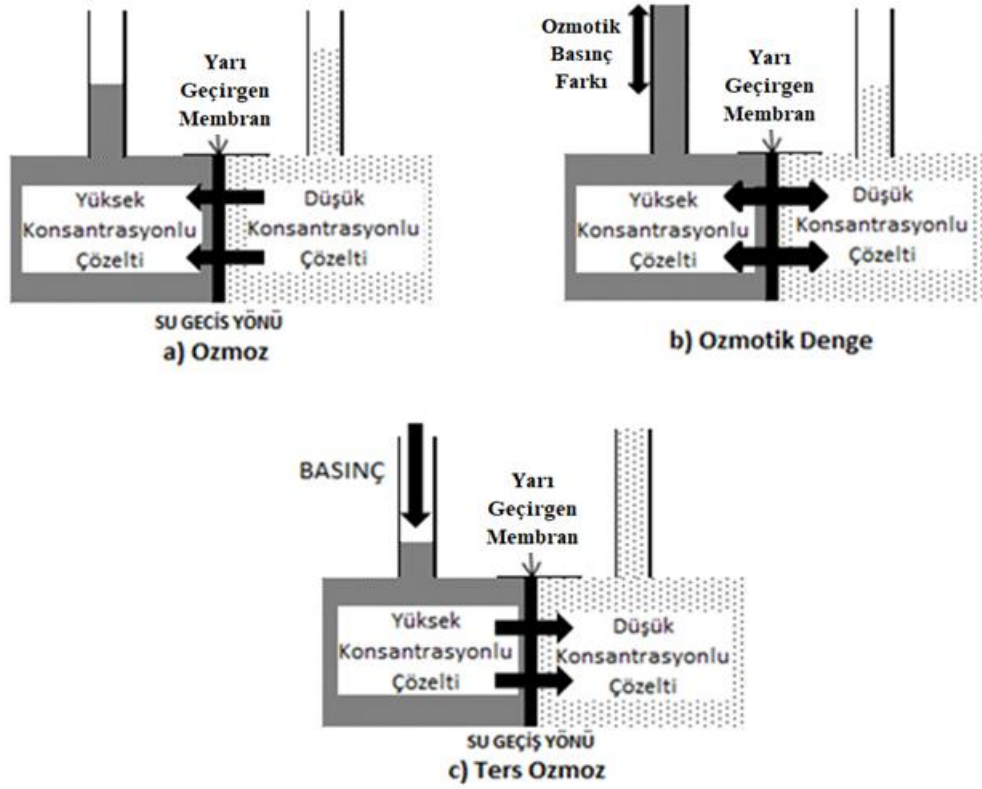
Meyve suyu endüstrisinde, meyvelerin üretim ve hasat zamanındaki farklılıkların giderilebilmesi ve tüketicilerin meyve suyu ihtiyacının yıl boyunca karşılanabilmesi amacıyla meyve suları konsantre edilerek muhafaza edilmektedir. Konsantrasyon süreci ile meyve suyunun kuru madde miktarı %5-20'den %60-75'e çıkarılarak konsantrenin kimyasal ve mikrobiyolojik stabilitesinin korunması sağlanmaktadır. Konsantrasyon ile sağlanan hacim azalması sayesinde ürünün taşıma ve depolama hacmi 6-7 kat azaldığından, bu giderler de ciddi oranda düşmektedir (Acar & Gökmen, 2005; Cassano, Conidi & Drioli, 2011).

Konsantrasyon prosesi çoğunlukla termal buharlaştırma düzenekleri kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Bu işlem sonrasında üründe taze meyve sularına kıyasla tat-koku kayıpları oluşurken, aynı zamanda renk bozulmaları da görülmektedir. Geleneksel vakum evaporasyon ile üretilen ürünlerde aroma kayıplarının azaltılabilmesi için konsantrasyon işleminden önce aroma maddeleri meyve suyundan ayrılmakta ve konsantre edildikten sonra bu şekilde depolanmaktadır. Rekonstitüsyon işlemi sırasında aroma maddeleri tekrar meyve suyuna ilave edilmektedir. Aroma maddelerindeki kayıpların azaltılabilmesi için yapılan tüm bu işlemler de fazladan maliyet artışlarına sebep olmaktadır (Maskan, 2006; Onsekizoglu, Bahceci & Acar, 2010).

Geleneksel evaporasyon ile konsantre edilen meyve sularının doğal, taze ürün özelliklerini kaybetmesi, tüketiciler tarafından daha az tercih edilmesine neden olmaktadır. Bu nedenle meyve sularının konsantrasyonu sırasında duyu ve besinsel özelliklerin yüksek düzeyde korunmasına olanak veren alternatif sistemlere ihtiyaç duyulmaktadır (Ferrari, Maresca & Ciccarone, 2010).

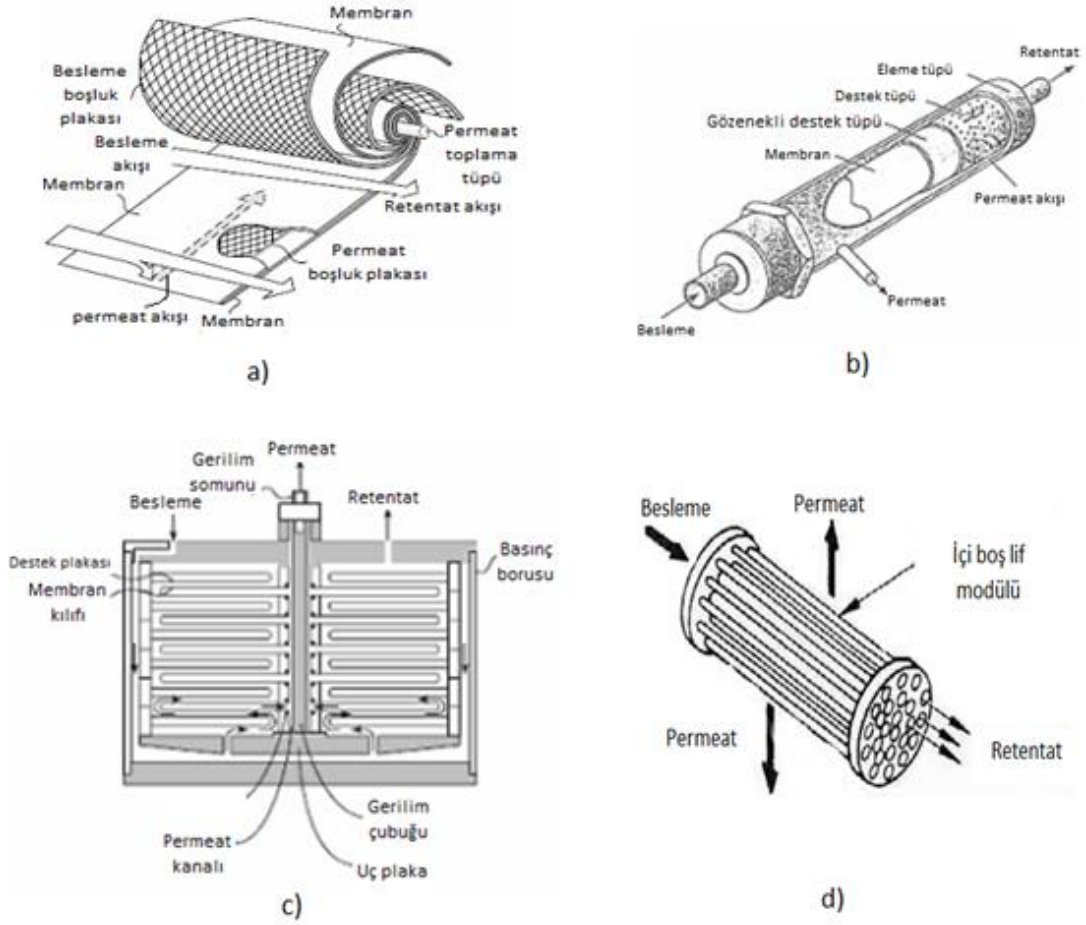
Geleneksel ayırma tekniklerine kıyasla sahip olduğu avantajlar nedeniyle gıda sanayinde membran süreçlerinin uygulamaları son yıllarda ivme kazanmıştır. Bunlar içerisinde ters ozmoz (TO) teknolojisi meyve sularının konsantrasyonunda geleneksel buharlaştırma yöntemlerine alternatif olarak üzerinde önemle durulan bir konu haline gelmiştir (Jiao, Cassano & Drioli, 2004).

TO, isminden de anlaşılacağı gibi, ozmoz olayından esinlenilerek geliştirilmiş bir tekniktir. Eğer konsantrasyonu farklı iki sulu çözelti yarı geçirgen bir membranla birbirinden ayrılırsa, çözünen madde konsantrasyonunun az olduğu ortamdan, çözünen madde konsantrasyonunun fazla olduğu ortama su geçişi olur. İki ortam arasında dinamik denge kuruluncaya kadar devam eden bu olay “ozmoz” olarak adlandırılır. Dengeye erişildiğinde her iki ortamın sıvı seviyelerinin birbirinden farklı olduğu görülür (Şekil 2.1). Su tarafında seviye düşerken, çözelti tarafında seviye yükselir. İki ortam arasındaki seviye farkı ozmotik basınç farkına eşittir. Suyun akış yönünü değiştirmek için ozmotik basıncı düşük olan ortama iki ortam arasındaki ozmotik basınç farkından daha büyük bir basınç uygulamak gerekir. Bu durumda su, yoğun olan kısımdan seyreltik kısma doğru geçecektir. Bu olaya “ters ozmoz” denir (Aksangür, 2014; Koçak 2007; Güler, 2011). Sulu çözeltilerde suyun seçici olarak uzaklaştırılmasına olanak sağlayan bu yöntem, meyve sularının oda sıcaklığında konsantrasyonu için önemli bir seçenektir (Onsekizoğlu, 2010).



Şekil 2.1. Ozmoz ve ters ozmoz sisteminin şematik gösterimi

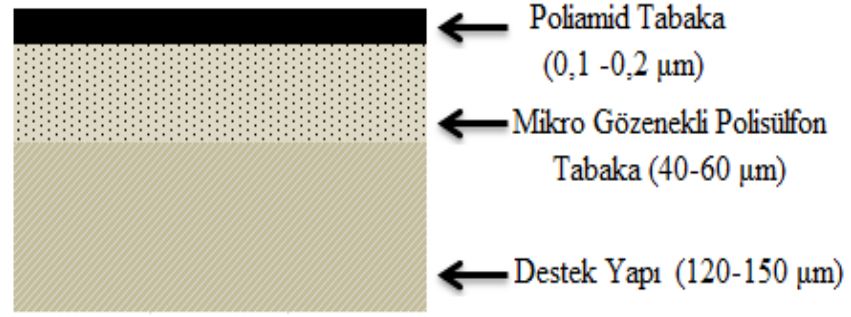
TO membranları asimetrik yapıda, yüzeyi polar karakterde membranlardır. Çalışma basıncı 10-100 bar arasında ve membran kalınlıkları 0,1-1.0 μm aralığındadır (Salt & Dinçer, 2006). Ticari olarak 4 tip membran modülü bulunmaktadır. Bunlar; spiral sarımlı, içi boş fiber, tübüler ve tabaka çerçeve modülleridir (Burden, 2000) (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Ticari olarak kullanılan ters ozmoz membran modülleri a) spiral sarımlı, b) tübüler, c) tabaka çerçeve d) içi boş fiber modülü (Salt & Dinçer, 2006)

1960'ların başlarında üretilen asimetrik selüloz asetat (CA) ve ince film kompozit (İFK) aromatik poliamid (PA) membranları halen en yaygın olarak kullanılan polimerik TO membran yapılarıdır (Erkmen, 2013).

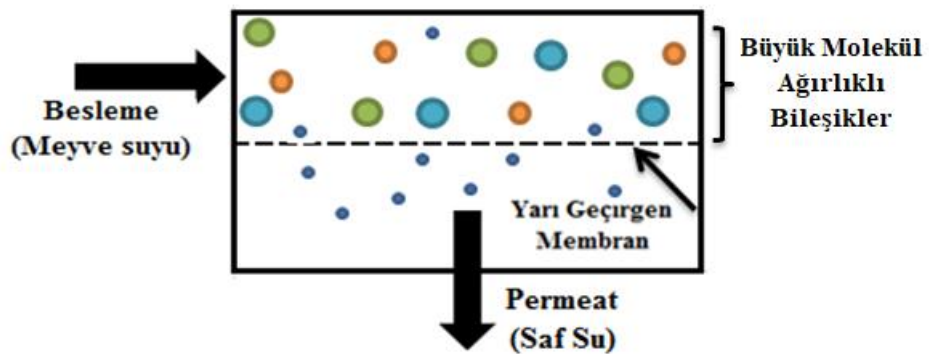
Asimetrik selüloz TO membranları faz dönüşüm yöntemi ile hazırlanırken, İFK PA TO membranları ara yüzey polimerizasyon işlemi vasıtasıyla üç katmandan oluşacak şekilde imal edilir (Misdan, Lau & Ismail, 2012). Bu katmanlar işlev görmeyen bir yapısal destek katmanı (120-150 µm kalınlık), mikro gözenekli bir polisülfon (PS) katmanı (yaklaşık 40 µm kalınlık) ve üst yüzeyde ultra ince bir PA bariyer katmanından (0.2 µm kalınlık) oluşmaktadır (Şekil 2.3). Oluşan PA TO membran yüzeyi çok sayıda açıl halojenür grubuna sahiptir (Roh, Park, Kim & Kim, 1998; Yılmaz, 2015).



Şekil 2.3. İnce film kompozit poliamid membran yapısı

CA membranlar kloro karşı direçli, oksidasyona dayanıklı ve ucuzdur. Ancak basınca ve biyolojik ortamlara duyarlıdır. Sınırlı pH aralıklarında (4.5-7.5) ve düşük sıcaklıklarda çalışma gerektirir. İFK aromatik PA membranlar ise, üstün su akışı ve yüksek tuz geri çevirme derecesine sahiptir. Basınca karşı dirençlidir ve biyolojik ortamlara karşı daha yüksek kararlılık sergilemektedir. Daha geniş pH aralıklarında (4-11) ve daha yüksek sıcaklıklarda çalışma imkanı sağlarlar. Ancak bu membranlar CA membranlara göre daha pahalı, kloro ve oksidasyona karşı daha duyarlıdır (Soyoğlu, 2014).

Bir TO sisteminde, su “permeat” olarak adlandırılan geçen madde ve “retentat” çözünen bakımından konsantre olan, geçmeden kalan çözeltiyi ifade etmektedir (Bağcı, 2015) (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Membran uygulamasının şematik gösterimi

TO prosesi ile meyve suyu konsantrasyonu oda sıcaklığında gerçekleştiğinden termal etki en aza indirgenmektedir (Ahmed, 2015). Böylece enerji tüketimi azaltılmakta ve ekipman giderleri düşürülerek ticari avantaj sağlanmaktadır (Echavarría vd., 2012).

Diğer taraftan, TO uygulaması esnasında meyve suyunda bulunan büyük moleküllü bileşikler besleme tarafında konsantre olduğundan, ozmotik basınç devamlı olarak yükselir. Ozmotik basınç farkının artış gösterdiği fakat sistemde yaratılan transmembran basınç gradyeninin işlem boyunca sabit kaldığı düşünüldüğünde, ozmotik farkın giderek artması, sürücü gücün, dolayısı ile permeat debisinin devamlı azalmasına ve sistem performansının düşmesine sebep olmaktadır. Bu durum TO prosesinin meyve sularının konsantrasyonunda kullanılmasında en önemli kısıtlamayı oluşturmaktadır (Madaeni, Mohamamdi & Moghadam, 2001; Zou vd., 2011).

Oda sıcaklığında gerçekleştirilebilen TO ile yüksek kalitede ürün elde edilebilse de, yüksek ozmotik basınç sınırlaması dolayısıyla membran kapasitesi ve uygulanan basınç düzeylerine bağlı olarak 25-30 °Briks seviyelerine ancak ulaşılabilir. Örneğin, Matta, Moretti ve Cabral (2004) yaptıkları çalışmada mikrofiltrasyon ile durultulan Barbados kirazı suyunu, 6 MPa transmembran basınç altında TO prosesi ile 7 °Briksten 29,2 °Brikse kadar konsantre edebilmişlerdir. Echavarría vd. (2012) basınç artışının TO prosesindeki etkisini araştırmak amacı ile 12,2 °Brikslik şeftali, armut, elma ve mandalina karışımını TO prosesi ile konsantre etmiştir. 2 ve 4 MPa çalışma basıncında °Briks seviyesi 12,2 °Briks'ten sırasıyla 21,52° ve 30,5 °Briks seviyelerine çıkarılmıştır. Rektör, Kozak, Vatai ve Molnar (2007) yaptıkları çalışmada sırasıyla başlangıç çözünür kuru madde düzeyleri 17,5 ve 15,2 °Briks olan beyaz ve kırmızı üzümlerin çözünür kuru madde miktarını TO prosesi kullanarak 25 °Briks'e çıkarırken, Pap vd. (2009) frenk üzümünün °Briks seviyesini ancak 16,58 den 28,68'e yükseltebilmişlerdir. Aynı işlem salça için gerçekleştirildiğinde ise ancak 7-8 °Briks'e ulaşılabilmiştir (Yıldız & Baysal, 2005). Bu değerler ise geleneksel yöntemler ile elde edilen ve gerçek anlamda mikrobiyolojik ve kimyasal stabilitenin sağlandığı 65-70 °Briks seviyesinin oldukça altındadır.

TO uygulamasının endüstriyel boyutta meyve suyu konsantrasyonunda kullanımını sınırlandıran bir diğer faktör de membran kirlenmesidir. TO sürecinin henüz başlangıcında permeat debisinin hızla düşmesine neden olan kirlenme, membran performansını düşürmekte, membranın ömrünü azaltarak maliyet artışlarına da neden

olmaktadır (Hoek, Allred, Knoell & Jeong, 2008; Pulido, Verardo, Carretero & Ferez, 2015).

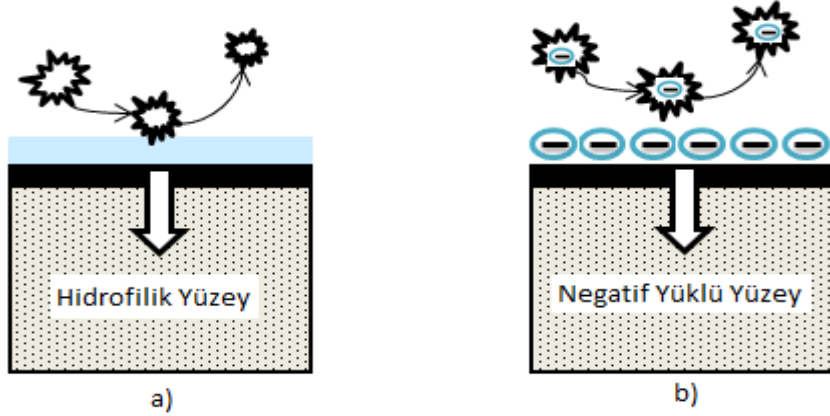
Esas itibariyle TO membran kirlenmesinde etkili olan dört çeşit kirlilik bulunmaktadır. Bunlar: inorganik, organik, kolloidal ve biyolojik kirlenmelerdir. TO membran kirlenmesi, kirleticiler ve membran yüzeyi arasındaki etkileşim ile yakından ilişkilidir (Sohrabi, Madaeni, Khosravi & Ghaedi, 2011). Membran pürüzlülüğü, hidrofiliği, ortalama gözeneklilik, pH, iyonik kuvvet, uygulanan basınç, çapraz akış hızı (türbülans) ve sıcaklık gibi bir çok faktör membran kirlenmesinde önemli rol oynamaktadır (Pulido vd., 2015).

Genel olarak, pürüzsüz bir membran yüzeyinde pürüzlü bir yüzeye kıyasla daha az kirlenme yaşanması beklenir çünkü kirletici parçacıkların pürüzlü yüzeylere tutunması daha olasıdır (Xu, Wang & Li, 2013). Nitekim Vrijenhock, Hong ve Elimelech, (2001) yaptıkları çalışmada TO membranlarında kolloidal kirlenmenin yüzey pürüzlülüğü ile doğru orantılı olduğunu ortaya koymuştur. Bir diğer çalışmada poliamid yapıdaki TO membranların selüloz asetat TO membranlarına kıyasla belirgin olarak daha yüksek bir kolloidal kirlenme oranına sahip olduğu gösterilmiş ve bu durum yüzey pürüzlülüğü ile ilişkilendirilmiştir (Elimelech, Zhu, Childress & Hong, 1997). Yüzey pürüzlülüğünün azaltılması ile TO membranlarının kirlenmesinin azaltılabileceği sonucuna varılmıştır.

Membranın hidrofilik özelliğinin artışı da daha iyi bir kirlenme direnci sağlamaktadır. Hidrofiliklik, esas olarak su molekülleri ve hidrojen bağı ile ilişkilidir. Hidrofilik yüzeyler su molekülleri ile kolayca bağ oluşturabilir. Farklı su moleküllerine ait hidrojen atomlarının daha zayıf bağları kolayca kırılır ve hidrofilik yüzey molekülleri ile yeni bağlar oluşturabilir (Özgen, 2011). Hidrofilik yüzey özelliklerine sahip membran üzerinde hızla bir saf su tabakası oluşur ve bu da membran yüzeyine hidrofobik karakterdeki kirliliklerin adsorpsiyonunu ve çökmesini önleyerek kirlenme eğilimini sınırlandırır (Kang & Cao, 2012) (Şekil 2.5.a).

Membran kirlenmesini etkileyen bir diğer faktör de yüzey yüküdür. Esas olarak membran yüzeyinin karşı yüklü kirleticiler tarafından kirlenme eğilimi elektrostatik etkileşimler nedeniyle daha yüksektir (Cheng vd., 2013; Kim, Lee, Cho & Park, 2002). Dolayısıyla kirlilik etmeni oluşturan bileşiklerin genel olarak negatif yüklü olduğu meyve suları için membran yüzeyinde negatif iyonların bulunması büyük avantaj sağlamaktadır. Pratikte TO membranları potansiyel kirleticilerin elektrostatik

özelliklerine göre seçilmeli veya yüzey özellikleri bu durum dikkate alınarak geliştirilmelidir (Şekil 2.5.b).



Şekil 2.5. Kirlenme önleyici yüzeylerin şematik gösterimi: a) Hidrofilik yüzey b) Elektrostatik itme (Kang & Cao, 2012)

Polimerik membranlar düşük yoğunluk, esneklik, üretim kolaylığı ve maliyet etkinlikleri bakımından halen en yaygın olarak tercih edilen membran yapıları olmakla birlikte, ticari polimerik membran yüzeyleri genellikle ıslanabilirlik, biyouyumluluk, gaz iletimi, yapışma veya sürtünme ile ilgili talepleri karşılayamamaktadır. Bu sebeple, yaygın özelliklerinin korunarak istenilen özelliklerin elde edilebileceği ek bir yüzey değişikliğine ihtiyaç duyulmaktadır (Hegemann, Brunner & Oehr, 2003).

Membran yüzey özelliklerini geliştirmek için fiziksel ve kimyasal işlemler ile çeşitli modifikasyon yöntemleri uygulanmaktadır. Bunlar içerisinde kimyasallar ile yapılan işlemler, yüzeyde kapsamlı ve yoğun kimyasal reaksiyonlara sebep olduğundan oldukça etkilidir. Ancak kimyasal işlemlerle yapılan modifikasyonlar kararlılık göstermediklerinden, kontrol edilmeleri ve tekrarlanabilir sonuçlar alınması zordur. Diğer taraftan, kimyasal bazlı modifikasyon süreçlerinde çevreye oldukça fazla miktarda kimyasal salınmaktadır (Yang & Gupta, 2006). Endüstrinin çevreye verdiği hasarı azaltmak ve ekolojik dengeyi korumak amacı ile alternatif çevre dostu yöntemler son yıllarda popülerite kazanmıştır. Bu bağlamda plazma uygulaması yenilikçi bir yüzey modifikasyon tekniği olarak umut vaat etmektedir. Suya ihtiyaç duyulmaması, kimyasal kullanılmaması, kısa sürelerde tamamlanabilmesi, endüstriyel atık oluşmaması, tekrarlanabilir olması, sürecin sadece malzeme yüzeyinde etkili olması ve

enerji tasarrufu sağlaması plazma işleminin sunduğu avantajlardandır (Şen, Bağcı, Güleç & Mutlu, 2012; Oztürk, 2012).

Maddenin dördüncü hali olarak kabul edilebilen plazma, oldukça hareketli atomik, moleküler, iyonik ve radikal türlerden meydana gelmektedir (Chu, Chen, Wang & Huang, 2002). Plazmanın maddenin diğer hallerinden farklı özelliği, plazmayı oluşturan parçacıkların yüklü olması ve bu parçacıkların Coulomb kuvvetleri ile birbirlerini etkilemeleridir. Plazma ortamında bulunan her parçacık komşusu ya da kendisinden daha uzakta bulunan tüm parçacıklara aynı anda etki eder. Bu sebeple plazma içindeki parçacıklar, sürekli birbirleriyle etkileşerek kolektif bir davranış içinde olurlar (Kolbay, 2014).

Plazma reaktif ya da inert bir gaz kullanılarak atmosferik ve düşük basınç ortamında bir çift veya seri elektroda doğru akım, alternatif akım, mikro dalga, radyo frekansı gibi farklı gerilimler uygulanarak elde edilebilmektedir (Teke, 2012). Plazma ile oluşturulmuş bir ortamda enerji kazanmış serbest elektronlar, ortamdaki diğer atom ve moleküllere çarparak enerjilerini transfer eder ve ışıma yaparlar. Bu atom ve moleküllerin birbirleriyle reaksiyona girmeleri ile ortamda çok değişik tür ve sayıda yeni moleküller, radikaller, atomlar vb. oluşur (Li, Ye & Mai, 1996; Güleç, 2004). Plazma ile yüksek yoğunluklu iyonize edilmiş ve uyarılmış türler her türlü malzemenin yüzey özelliklerini değiştirebilir (Thirumdas, Sarangapani & Annapure, 2015; Yasuda, 1985). Plazmanın ortamda bulunan malzemenin yüzeyine etkisi yüzeyden kopmalar ya da yüzeyde birikmeler şeklinde görülebilmektedir. Basınç, gaz akış hızı, gaz bileşimi, elektrot yerleşimi, reaktör geometrisi, elektriksel güç ve frekans gibi parametreler bu iki süreçten hangisinin etkin olacağını belirlemektedir (Güleç, 2011; Kim, Yu & Deng, 2011). Yüzeyler karakteristik bağlanma enerjisinden daha yüksek enerjilere maruz kaldığında, bu kısımlar parçalanma tepkimelerine girer ve yüzey üzerinde yeni bağlanma yapıları oluştururlar (Oehr, 2003). Plazma modifikasyonları sonrasında, olağan yüzeylerden tamamen farklı özelliklere sahip yeni yüzeyler elde edilebilmektedir (Sever vd., 2009). Bu işlemde malzemenin yığın yapısında hiçbir değişiklik meydana gelmemektedir (Armağan, 2013).

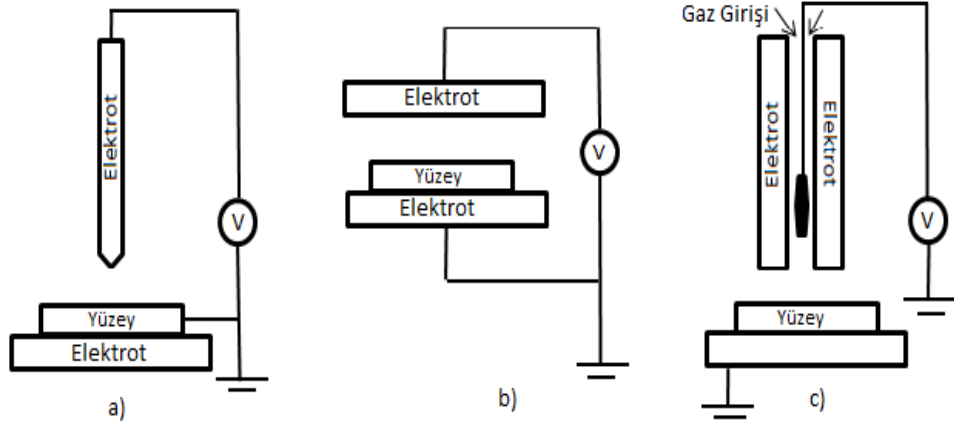
Plazmalar genel olarak doğal ve yapay plazmalar olarak adlandırılmaktadır. Doğal plazmalar güneş gibi sıcak ve termodinamik dengede olan plazmalardır. Laboratuvar

ortamında oluşturulan plazmalar ise soğuk plazmalar olup, genel olarak düşük basınç ve atmosferik olmak üzere ikiye ayrılmaktadır (Bárdos & Baránková, 2010).

Düşük basınç plazma (DBP) uygulaması, kontrollü ve kapalı bir sistem içerisinde kesikli olarak gerçekleşmektedir. Düşük basınç, içerisindeki iyon ve elektronların serbest yol uzunluğunu artırmaktadır. Bu uzaklık sebebiyle elektronların düşük sıcaklığa sahip diğer türlerle çarpışmaları azaldığından reaksiyon sıcaklığındaki artış engellenmektedir. Diğer bir deyişle, ortamda bulunan gaz molekülü veya uyarılmış tür sayısı daha az olduğundan oluşan çarpışma sayısı da azalır. Böylece diğer türlerin yüzeye etkileşim olasılığı artar. Bunlarla birlikte DBP için, iyon, elektron ve V-UV (vakum-ultraviyole) ışınlarının sinerjik etki göstermesi yüzey modifikasyonunu etkileyerek atmosferik basınç plazmadan (ABP) daha verimli sonuçların meydana gelmesini sağlamaktadır. Enerjisi fazla elektronların vakum plazma içerisindeki hareketi, yüzey ya da yüzeye yakın kısımlarda yoğun kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesine sebep olmaktadır (Teke, 2012).

ABP ise, atmosferik koşullar çerçevesinde oluşturulan bir plazma çeşididir. ABP'nin DBP'dan temel farkı vakum ünitesine ihtiyaç duyulmaması ve sistemin süreklilik göstermesidir (Yaman, 2008).

ABP yüzeye 3 şekilde uygulanabilir. Bunlar: korona deşarj, dielektrik bariyer deşarj (DBD) ve atmosferik basınç plazma jettir (ABPJ) (Kaminska, Kaczmarek & Kowalonek, 2002) (Şekil 2.6). Korona deşarj yeterli yoğunlukta plazma üretmesine rağmen düzlemsel elektroda bağlı olarak deşarjın düzgünlüğü ve metal uç çevresindeki kısıtlı plazma alanı ile sınırlıdır. DBD plazma iki paralel plaka arasında oluşturulur. Burada bulunan mikroarkların heterojen dağılımı düzgün olmayan plazma deşarjı ile sonuçlanır. Paralel levhalar elektrot boşluğu değiştirilmeyecek şekilde sabitlenir. Bu nedenle DBD, yüzeyi taramak üzere taşınmaz. ABPJ ise plazma işlemi için yüzey üzerine kolaylıkla taşınabilmektedir. DBD ve korona kaynaklarına göre gaz yoğunluğu 4 kat daha fazladır. Plazma yoğunluğundaki belirgin artış, daha yüksek yoğunluğa sahip yüzeyler oluşmasını sağlar (Moses, 2016).



Şekil 2.6. Atmosferik basınç plazma uygulama seçenekleri a)Korona Deşarj b) Bielektrik Bariyer Deşarj c) Plazma Jet (Moses, 2016)

DBP ve ABP uygulamaları yüzey aktifleştirmek, yüzey temizleme, aşındırma ve yüzeyde birikim gibi farklı amaçlara hizmet edebilir. Yüzey aktifleştirme bir yüzey katmanına işlevsel gruplar yerleştirmek için kullanılır (Özdemir, Yurteri & Sadikoglu, 1999). Yüzeyde çapraz bağlanma oluşumunu teşvik eden bu serbest radikal gruplar yüzeyin polar özelliklerini artırarak, yapışkanlık özelliklerini geliştirir (Kim & Kim, 2006). Yüzeyde polar grupların birikimi ise yüzey pürüzlülüğüne neden olarak temas açılarında etkin azalmalar meydana getirmektedir (Morent vd.,2008).

Plazma işlemi ile yüzeyde oluşturulan çeşitli reaksiyonlar hidrofobik özellikte olan birçok membran yüzeyinin hidrofilik yönde modifikasyonuna katkı sağlamaktadır (Karahana, 2007). Hidrofilik karakterin iyileştirilmesi ile membran yüzeyinde etkin bir ıslanma görülmektedir (Chan, Ko & Hiraoka, 1996). Plazma modifikasyonu ile oluşturulan hidrofilik yüzeylerde organik birikimler azalma gösterirken, membran akısında artış görülmektedir (Yu vd., 2008).

Plazma kaynağı olarak azot, oksijen ve argon gazlarının kullanımı membranların hidrofobikliğini arttırmakta ve kirlenme direncini düşürmektedir. Oksijen gazı yüzeyde eter, karboksilik asit ve ester grupları gibi oksijen işlevselliği içeren asidik gruplar oluştururken, azot gazı yüzeylerde amin, imin, amid, nitril gibi gruplar oluşmasını ve yüzeye oksijen bağlanmasını teşvik eder (Yan vd., 2008; Gancarz, Pozniak & Bryjak, 2000). Oluşan bu radikal gruplar membran yüzey özelliklerini önemli ölçüde geliştirir.

Atmosferik ve düşük basınç plazma uygulamasının inert (He, Ar), oksidatif (CO₂, H₂O) ve indirgeyici gazlar (CF₃Cl, CF₂, NH₃) kullanılarak mikro ve ultrafiltrasyon membran yüzey özelliklerinin geliştirilmesi için kullanıldığı araştırmalar bulunmaktadır (Juang, Huang & Hsieh, 2014; Khulbe, Feng & Matsuura, 2009; Saxena, Prabhavathy, De & DasGupta, 2009; Steen vd., 2001). Ancak TO membran yüzeylerinin plazma uygulamaları ile geliştirilmesine yönelik literatür verileri son derece sınırlı sayıdadır. Reis vd. (2016), İFK PA membran yüzeylerine argon gazı kullanılarak DBP işlemi uygulanmasının membran performansını geliştirdiğini ileri sürmektedirler. Çalışmada, DBP argon gazı ile İFK membran yüzeylerinin hidrofilik karakterinin iyileştirmesinin akıda belirgin bir artışa neden olduğu vurgulanmaktadır. Aynı zamanda serbest radikallerin oluşturduğu negatif yük artışının ve pürüzsüz yüzey morfolojisinin de akının artışına katkıda bulunduğu belirtilmiştir. Kim ve Kim (2006) tarafından gerçekleştirilen araştırmalarda ise İFK TO membran performansı, membran desteklerinin DBP uygulaması ile modifikasyonu yoluyla geliştirilmiştir. Çalışmada, geleneksel faz inversiyon yöntemi ile modifiye edilen ticari polipropilen mikrofiltrasyon ve PS ultrafiltrasyon destek membranları, ara yüzey polimerizasyonu öncesinde plazma ile işlemden geçirilmiştir. Sonuçlar plazma işlemine tabii tutulmuş PS ve polipropilen membranların, işlem görmemiş membranlara kıyasla daha iyi akı profilleri sağladığını göstermiştir. Tetraflorometan (CF₄) ile karbondioksit (CO₂) öncü gazları kullanılarak gerçekleştirilen DBP işleminin selüloz triasetat ultrafiltrasyon ve selüloz asetat TO membranları üzerine etkisinin araştırıldığı bir diğer çalışmada, CO₂ gazının yüzeyin hidrofilik karakterinin iyileştirdiği, CF₄ gazının ise daha hidrofobik yüzeyler yarattığı ortaya konulmuştur. Yüzeyin hidrofilikliğinin artışı yüzeyin daha az kirlenmesini sağlamıştır (Riekerink, Engbers, Wessling & Feijen, 2002).

Bu tez çalışması kapsamında ticari poliamid ve selüloz asetat TO membran yüzeylerinin, DBP ve ABP uygulamalarıyla süperhidrofilik yönde modifikasyonu yoluyla meyve suyu konsantrasyonunda sistem performansının geliştirilmesi hedeflenmiştir.

BÖLÜM 3

MATERYAL VE METOT

Bu çalışmanın temel hedefi, polimerik yapıda ticari poliamid ve selüloz asetat ters ozmoz membran yüzeylerinin plazma teknolojisi kullanılarak süperhidrofilik yönde modifiye edilmesi ile meyve suyu konsantrasyonunda performans gelişiminin sağlanmasıdır. Çalışma birkaç farklı aşamadan oluşmaktadır. Bu aşamalar sırasıyla:

(1) Membran yüzeylerinin atmosferik basınç ve düşük basınç plazma uygulamalarıyla modifikasyonu,

(2) Farklı sistem parametreleri kullanılarak gerçekleştirilen plazma etkinliklerinin ölçülmesi,

(3) En yüksek polarite (süperhidrofilik) değerine ulaşılan plazma koşulları ile işlenen TO membran yüzeylerinde meydana gelen değişikliklerin karakterizasyonu,

(4) Model ortam olarak seçilen nar suyunun plazma modifiye ters ozmoz membranları ile konsantrasyonu sürecinde elde edilen permeat akıları ve konsantrasyon düzeylerinin, ticari membranlarla erişilen değerlerle karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesi

olarak özetlenebilir.

3.1. Materyal

3.1.1. Hammadde

Laboratuvar koşullarında berrak nar suyu üretimi amacıyla kullanılan narlar Edirne piyasasından temin edilmiştir.

3.1.2. Kimyasallar

Polivinilpoliprolidon (PVPP), bentonit, sodyum hidroksit (NaOH), formamid ve diiyodometan Sigma Aldrich (St. Louis, MO, ABD) firmasından temin edilmiştir. Selüloz asetat ters ozmoz membranları (GE Osmonics, CE) ve poliamid ters ozmoz membranları (Toray-UTC 73U) ise Sterlitech (WA, USA) firmasından temin edilmiştir.

3.1.3. Ultrafiltrasyon sistemi

Ultrafiltrasyon uygulamalarında laboratuvar ölçekli tabaka-çerçeve membran modülü (Sepa CF II, GE Osmonics) kullanılmıştır. UF işleminin 4 bar basınç altında gerçekleştirilmiştir. UF sisteminin gösterimi Şekil 3.1' de verilmektedir.

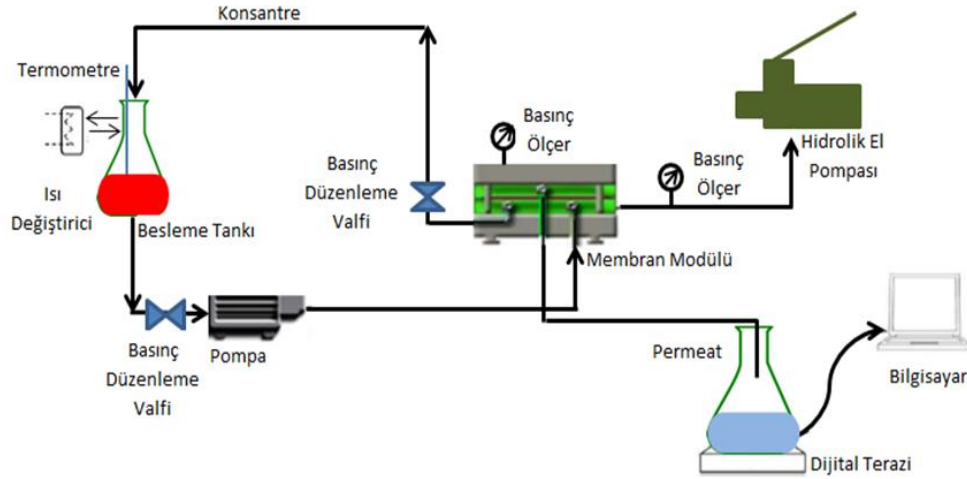


Şekil 3.1. Ultrafiltrasyon sisteminin gösterimi

Sistemde rejenerasyon selüloz (RC) yapıda, efektif yüzey alanı 140 cm² olan ve 30 kDa cut-off değerine sahip UF membranı kullanılmıştır. Sistem her uygulamanın ardından 0.1 N NaOH çözeltisi yıkanarak bol su ile temizlenmiştir.

3.1.4. Ters ozmoz sistemi

TO uygulamaları laboratuvar ölçekli, tabaka-çerçeve membran modülü (SEPA CF-II, GE, Osmonics) ile gerçekleştirilmiştir. Sistem temelde, hidrolik el pompası (SPX Power team, ABD), frekans değiştirici (ABB, IP20 UL Open, Finland) eklenmiş besleme pompası (Wanner Engineering. Inc., Minneapolis, USA), hücre gövdesi ve hücre tutucudan oluşmaktadır. TO sisteminde konsantre ürün, resirküle edilen besleme tankında toplanmıştır. Ters ozmoz sisteminin şematik gösterimi Şekil 3.2' de verilmektedir.



Şekil 3.2. Ters ozmoz sisteminin şematik gösterimi

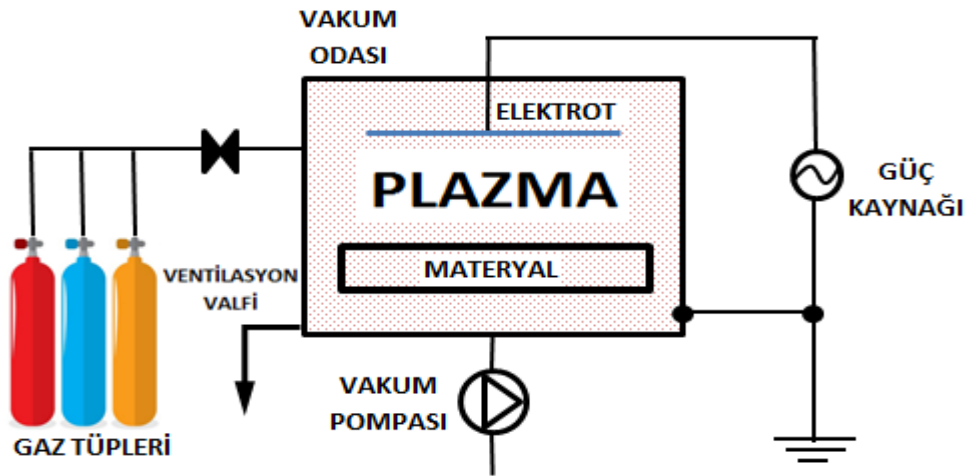
TO sisteminde ticari olarak temin edilen 140 cm² efektif membran alanına ve en az %99.5 NaCl geri çevirme potansiyeline sahip PA (Toray UTC-73UAC) ve CA (GE Osmonics CE) yapısında düz (flat sheet) TO membranları (plazma ile modifiye edilen ve edilmeyen) kullanılmıştır.

3.2. Metot

3.2.1. Ters ozmoz membran yüzeylerinin plazma sistemleri ile modifikasyonu

3.2.1.1. Düşük basınç plazma teknolojisi ile yüzey modifikasyonu

Düşük basınç plazma uygulamalarında laboratuvar ölçekli Flecto 10 sistemi (Plasma Technology, Almanya) kullanılmıştır. Sistem tamamen kapalı ve bilgisayar kontrollü olarak çalışmaktadır. Flecto 10 plazma ünitesi, bir vakum çemberi, kayar kapı, işlenecek materyalin yerleştirildiği bir taşıyıcı, maksimum 300W (%10-%100 aralığında ayarlanabilir) ve 40 kHz frekansında çalışan plazma jeneratörü ve gaz bağlantı elemanlarından oluşmaktadır. Sistemde basınç ayarlaması için Edwards model (10-3-1000 mbar) Pirani sensor mevcuttur. Plazma ünitesi ayrıca Pfeiffer Duo 10M model bir vakum pompasına bağlıdır. Proses koşulları cihaza entegre bilgisayar ve Plasma Ant yazılımı üzerinden sisteme tanıtılarak kullanılmaktadır. Sistemin şematik gösterimi Şekil 3.3' de verilmiştir.



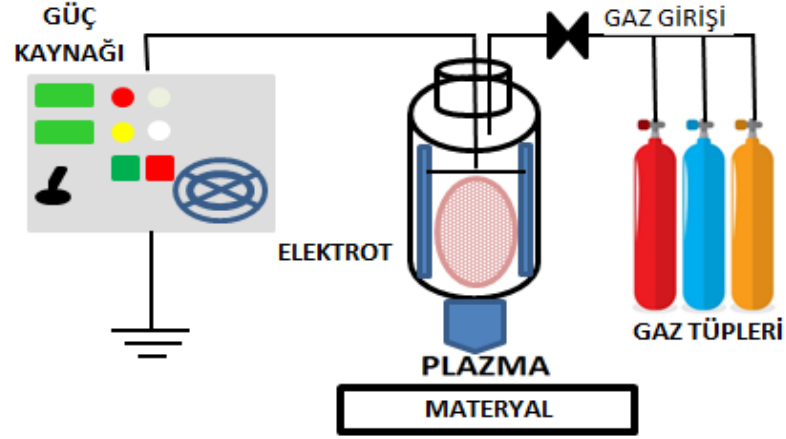
Şekil 3.3. Düşük basınç plazma sisteminin şematik gösterimi

Sistem çalıştırılmadan önce etil alkol kullanılarak temizlenmiştir. İşlem öncesi uygulanacak olan öncü gaz 10 dakika boyunca sistemden geçirilmiştir. PA ve CA membranlar 7x2 cmxcm'lik parçalar halinde kesilerek, cam lam üzerine sabitlenmiştir. Sistemde 10 sccm sabit gaz akışı kullanılmıştır. Gaz akışı, basınç 0.1 mbar'a inince başlamakta ve gaz akışının başlaması ile basınç değeri 0.28-0.35 aralığına geldiğinde

plazma oluşumu gerçekleşmektedir. DBP sisteminde oksijen, azot ve argon öncü gaz olarak kullanılmıştır. Farklı gaz plazmalarının PA ve CA membran yüzeylerinde oluşturduğu değişimin değerlendirilmesi amacıyla plazma gücü ve uygulama süresi bağımsız değişkenler olarak belirlenmiştir. Çalışma kapsamında kullanılacak olan bağımsız değişkenlerin seviyelerini belirlemek için ilk olarak tüm öncü gaz kompozisyonlarında farklı boşalım güçleri (60, 75, 90, 105, 120 W) ve plazma süreleri (1, 5, 10, 15 dak) kullanılarak ön denemeler yapılmıştır. Buna göre argon ve azot gazları için her iki membran yüzeyinde kullanılmak üzere 75, 90 ve 105 W boşalım gücü ve 5, 10, 15 dak plazma süresi seviyeleri seçilmiştir. Oksijen gazı için PA membranlarda da aynı değişken seviyeleri kullanılırken, ısıya duyarlı CA membranlarda oksijen gazının agresif yapısı dolayısıyla 105 W ve üzerinde boşalım gücü uygulandığında membran yüzeylerinde gözle görülür bir deformasyon meydana geldiği ve kenar kısımlarında kıvrımlara neden olduğu görülmüştür. Bu nedenle oksijen gazı için boşalım gücü 60, 75, 90 W ve plazma süresi 1, 5, 10 dak olarak uygulanmıştır.

3.2.1.2. Atmosferik basınç plazma teknolojisi ile yüzey modifikasyonu

ABP uygulamalarında Plasmatreat OPENAIR (Almanya) atmosferik plazma sistemi kullanılmıştır. Sistem, x-yönünde hareket edebilir bir tabla (PT60), döner plazma jeti (RD2004), plazma jeneratörü (1KVA, FG5001), trafo (HTR12) ve karbon filtre (DAE10)'den oluşmaktadır. Plazma işlemleri 1 KVA sabit güçte sürdürülmüştür. Atmosferik basınç plazma sisteminin şematik gösterimi Şekil 3.4' de verilmiştir.



Şekil 3.4. Atmosferik basınç plazma sisteminin şematik gösterimi

PA ve CA TO membranlar 7x2 cmxcm'lik parçalar halinde kesilerek, cam lam üzerine sabitlenmiştir. Plazma jeti ile substrat yüzeyi arasındaki çalışma aralığı 35 mm olarak sabit tutulmuştur. Plazma işlemlerinde oksijen, azot ve argon öncü gaz olarak kullanılmış, sisteme 3 bar basınçta gaz beslemesi yapılmıştır. Gazlar plazma sistemine gönderilmeden önce karbon filtreden geçirilmiştir. Farklı gaz plazmalarının PA ve CA membran yüzeylerinde oluşturduğu değişimin değerlendirilmesi amacıyla tabla hızı ve işleme sayısı bağımsız değişkenler olarak belirlenmiştir. Tüm öncü gaz kompozisyonlarında yapılan ön denemeler sonucunda tez kapsamında çalışılacak parametrelerin seviyeleri tabla hızı için 1,5, 2,0, 2,5 mm/dak ve işleme sayısı için 2, 4, 6 kez olarak belirlenmiştir.

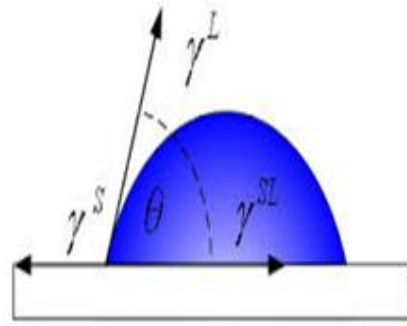
3.2.2. Membran yüzeylerinin karakterizasyonu

3.2.2.1. Temas açısı ölçümleri

Temas açısı ölçümleri için KSV Attension Theta (Finlandiya) sistemi kullanılmıştır. Sistem, x-y-z düzleminde hareket edebilen bir gövde ile 60 fps hızında çekim yapan dijital bir kamera, bilgisayar, otomatik sıvı dispenseri, ve One Attension yazılımından oluşmaktadır (Şekil 3.5a).



a)



b)

Şekil 3.5. a) Temas açısı ölçüm cihazı b) Üçlü faz sisteminin şematik gösterimi.

Yüzeyinin temas açısı ölçümleri için asılı damla tekniği kullanılmıştır. Hesaplama için kullanılan sistem sıvı yüzey, katı yüzey ve hava içeren üçlü faz sisteminden oluşmaktadır (Şekil 3.5b). Sistemde standart test sıvısı olarak, formamid, saf su ve diiyodometan sıvıları kullanılmıştır. Yüzeğe standart test sıvıları otomatik sıvı dispenseri ile damla hacmi 2.5 µl ve damlatma hızı 5 µl/s olacak şekilde damlatılmıştır. Membran yüzeyleri için 5 farklı noktadan 3 farklı sıvı için ölçüm alınmış ve bu ölçümlerin ortalaması derece cinsinden temas açısı olarak ifade edilmiştir.

3.2.2.2. Yüzey enerjisi bileşenlerinin hesaplanması

Ölçülen temas açıları referans alınarak Van Oss yaklaşımı kullanılarak Asit Baz denkliği ile YSE bileşenleri hesaplanmıştır. Bu yaklaşım katı ve sıvı yüzeyler arasındaki elektron alışverişine dayanmaktadır. Asit baz denkliğine göre, katının toplam yüzey gerilimi, Lifshitz-Van Der Waals kuvvetlerinin (polar olmayan) ve Lewis asit-baz (polar) kuvvetlerinin etkileşimlerinin toplamıdır. London (LW) dispersiyon (dağılım) kuvvetleri apolar etkileşimleri temsil ederken; asit-baz etkileşimleri (AB) polar etkileşimleri temsil etmektedir (Hüner & Güleç, 2016; Oss, Chaudhury & Good, 1988).

$$\gamma^T = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} \quad (3.1)$$

Burada katı ve sıvı faz için (γ^{AB}) polar bileşeni kendi içinde elektron alıcı ve elektron verici bileşene ayrılmaktadır ve bu bileşenlerin kohezyon kuvvetlerinin geometrik

ortalaması asit-baz bileşenlerinin YSE'ni oluşturmaktadır (Hüner & Güleç, 2016; Oss, 2007).

$$y^{AB} = 2\sqrt{(y^{i+} \cdot y^{i-})} \quad (3.2)$$

Buradan toplam yüzey enerjisi;

$$y^T = y^{LW} + 2\sqrt{(y^{+} \cdot y^{-})} \quad (3.3)$$

halini almaktadır.

Katı sıvı ara yüzey gerilimini ifade eden eşitlik, Young-Dupre eşitliği ile birleştirildiğinde Asit-Baz eşitliği ortaya çıkmaktadır (Gardner, 1996; Oss vd., 1988)

$$y^T(1 + \cos \Theta) = 2(\sqrt{y_s^{LW} \cdot Y_t^{LW}} + \sqrt{y_s^{+} \cdot Y_t^{-}} + \sqrt{y_s^{-} \cdot Y_t^{+}}) \quad (3.4)$$

y_s , katı fazı ifade ederken, Y_t sıvı fazı ifade etmektedir. y_s^{+} , y_s^{-} , y_s^{LW} gibi 3 bilinmeyen bulunan asit-baz denkleminin çözülebilmesi için genel özellikleri bilinen en az 3 adet standart test sıvısına ihtiyaç vardır (Özcan, 2006). Temas açısı ölçümlerinde test sıvısı olarak genellikle yüzey gerilim bileşenleri bilinen, diiodometan gibi dispersif monopolar, düşük oranda asidik karakter gösteren bipolar ve asit-baz karakteri eşit olarak barındıran, su ve formamid gibi yüksek oranda bazik sıvılar kullanılmaktadır. Diiodometan için Y_t^{-} ve Y_t^{+} değerleri sıfıra eşit olduğundan, toplam serbest yüzey enerjisinin dispersif bileşeni y_s^{LW} diiodometan temas açısı kullanılarak hesaplanabilmektedir. Ardından Y_t^{-} ve Y_t^{+} değerleri su ve formamid temas açıları kullanılarak Eşitlik (3.4)'den hesaplanmaktadır. Son olarak katı yüzeyin polar bileşeni y^{AB} ve toplam yüzey enerjisi y^T sırasıyla Eşitlik (3.2) ve (3.3)'den hesaplanabilmektedir.

AB yaklaşımında yüzey özellikleri farklı en az üç standart test sıvısının kullanılması, YSE hakkında daha detaylı bilgi elde edilmesini mümkün kılmaktadır. Bunun sayesinde YSE' nin polar bileşeni asit ve baz olmak üzere ayrıca iki bileşen üzerinden değerlendirilerek ticari polimerik membranların ıslanma olayı temelinde yüzey karakterizasyonunda daha doğru ve kesin sonuç saptanabilmektedir (Hüner & Güleç,

2016). Denklemde hesaplanmasında kullanılan sıvıların özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Temas açısı ölçümlerinde kullanılan sıvıların yüzey serbest enerjisi bileşenleri (Sadiki, Barkai, Koraichi & Elabed, 2014)

	γ^T	γ^{LW}	γ^{AB}	γ^+	γ^-
Standart Test Sıvısı	(mN/m)	(mN/m)	(mN/m)	(mN/m)	(mN/m)
Su	72,8	21,8	51,0	25,5	25,5
Formamid	58,0	39,0	19,0	2,28	39,6
Diyodometan	50,8	50,8	0,00	0,00	0,00

γ : Yüzey enerjisi; T : toplam; LW : Lifshitsz van der Waals etkileşimi; AB : asit baz etkileşimi; $+$: Lewis asit bileşeni; $-$: Lewis baz bileşeni;

Yüzeyin hidrofobikliği, ayrıntılı biçimde Van Oss yaklaşımı kullanılarak değerlendirilmektedir. ΔG_{iwi} , etkileşimlerin YSE aşağıdaki formüle göre hesaplanabilmektedir (El Farricha, 2015) :

$$\Delta G_{iwi} = -2[(\sqrt{\gamma_i^{LW}} - \sqrt{\gamma_w^{LW}})^2 + 2((\sqrt{\gamma_i^+ \cdot \gamma_i^-}) + (\sqrt{\gamma_w^+ \cdot \gamma_w^-}) - (\sqrt{\gamma_i^+ \cdot \gamma_w^-}) - (\sqrt{\gamma_w^+ \cdot \gamma_i^-}))] \quad (3.5)$$

Çalışmanın hedefleri doğrultusunda PA ve CA membranlar için polarite ve ΔG_{iwi} değerlerinde en belirgin ve tutarlı artışa neden olan parametreler seçilerek, bu koşullarda modifiye edilen membranların yüzeyleri üzerinde ileri karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

3.2.2.3. FTIR-ATR analizleri

Plazma etkisi ile membran yüzeyindeki kimyasal gruplardaki değişimler FTIR/ATR spektroskopisi ile incelenmiştir. Bu amaçla her bir gaz için en tutarlı ve en yüksek ΔG_{iwi} ve YSE bazik bileşenine sahip yüzeyler, işlem görmemiş membran ile karşılaştırmalı olarak FTIR/ATR spektrofotometresinde (Perkin-Elmer Frontier, ABD) kaydedilmiştir. Tüm spektrumlar 4 cm^{-1} çözünürlükle 64 interferogramda toplanmıştır. ATR ölçümlerinde geliş açısı 90° olacak şekilde ayarlanmıştır. Kristal ile örnek arasındaki ara

yüzeyde iyi temas sağlanması amacıyla membranlar bilgisayar kontrollü çok hassas bir basınç kolu ile kristal üzerine preslenmiştir.

3.2.2.4.SEM analizleri

Plazma etkisi ile membran yüzey morfolojilerinde meydana gelen değişimler taramalı elektron spektroskopisi (SEM) (Zeiss EVO LS10, Almanya) ile incelenmiştir. Bu amaçla, her bir gaz için en yüksek ΔG_{iwi} ve YSE bazik bileşenine sahip yüzeyler, işlem görmemiş membran ile karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. 2500X ve 10000X büyütme oranları kullanılmıştır.

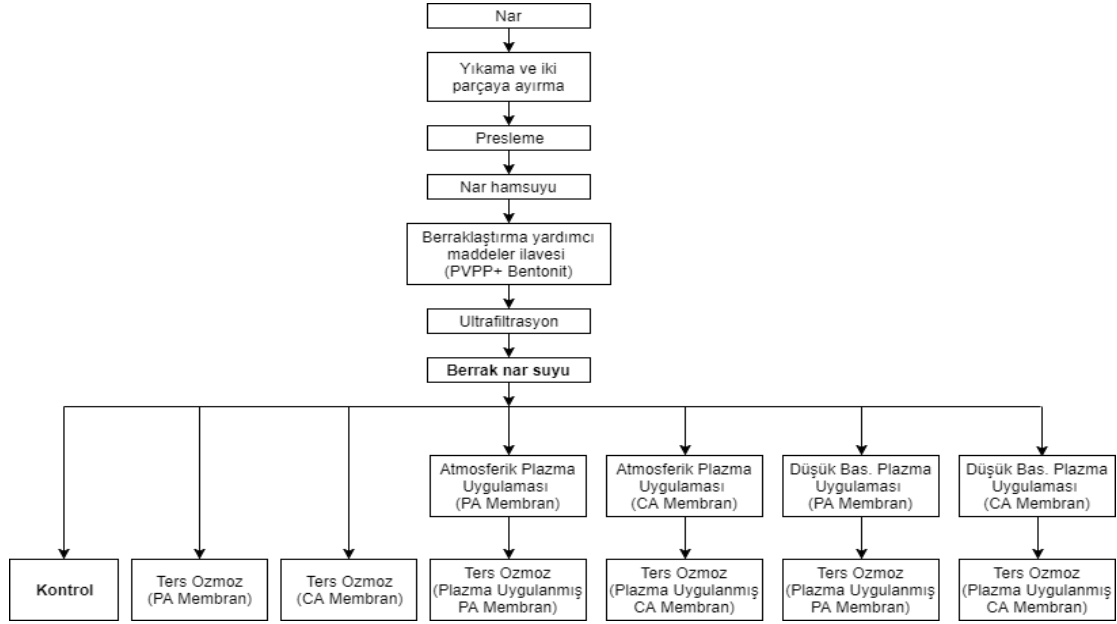
Ticari membran yüzeylerine ABP ve DBP uygulamaları ile yapılan modifikasyonlar sonucu membran yüzeylerinin YSE bileşenlerindeki değişimler ile ileri karakterizasyon analizleri toplu olarak değerlendirilerek, her membran için en uygun işleme koşulları seçilmiştir. Seçilen koşullar kullanılarak membran modülü ile uyumlu 14x19 cmxcm boyutlarındaki ticari PA ve CA membranları modifiye edilmiştir.

3.2.3. Berrak nar suyu üretimi

Edirne piyasasından temin edilen narlar, bol su ile yıkanmış ve ortadan iki eşit parçaya bölündükten sonra, laboratuvar ölçekli meyve presinde preslenerek nar ham suyu elde edilmiştir. Nar ham sularının berraklaştırılmasında geleneksel olarak berraklaştırma yardımcı maddelerinden yararlanılmaktadır (Alper, Onsekizoğlu & Acar; 2009; Rai & De, 2009). Teğet akış membran sistemlerinin geliştirilmesiyle, meyve sularının berraklaştırılması amacıyla UF uygulamaları da geleneksel berraklaştırma yöntemlerinin bir alternatifi olarak hızla yaygınlaşmıştır. Ancak UF prosesinin kapasitesinin artırılması ve sonradan bulanmanın önlenmesi için UF aşamasından önce geleneksel yöntemlere göre daha düşük miktarda berraklaştırma yardımcı maddelerinin kullanımı önerilmektedir (Rai, Majumdar, Gupta & De, 2007). UF ile birlikte kullanıldığında geleneksel berraklaştırma işleminde gereksinim duyulan berraklaştırma ajanı miktarları %80'e kadar azaltılabilmektedir. Bu bağlamda nar ham suyuna 0.4 g/L PVPP ve 0.5 g/L bentonit kombinasyonunda berraklaştırma yardımcı maddeleri ilave edilmiştir. Örnekler 50°C'de 1 saat boyunca bekletildikten sonra 30 kDa RC UF membranından geçirilerek berraklaştırma işlemi tamamlanmıştır. Örnekler ters ozmoz aşamasına kadar -20°C'de depolanmıştır.

3.2.4. Berrak nar sularının ters ozmoz ile konsantrasyonu

Berraklaştırma işlemi uygulanan nar suları, 6 eşit hacme bölünmüş ve farklı (modifiye edilmiş ve edilmemiş CA ve PA) ters ozmoz membranları kullanılarak 200 kg/h akış hızı ve 30 bar transmembran basıncı (TMP) altında konsantre edilmiştir (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Süreç akım şeması. PVPP: polivinylpoliprolidon, PA: poliamid, CA: selüloz asetat

TO ile konsantrasyon süresince meyve suyundan permeat tarafına aktarılan su miktarı bilgisayar kontrollü bir terazi yardımı ile zamana bağlı olarak ölçülerek, akı verileri Eşitlik (3.6)'ya göre hesaplanmıştır:

$$J = \frac{1}{A} \cdot \frac{\Delta m_{su}}{\Delta t} \quad (3.6)$$

$\frac{\Delta m}{\Delta t}$: su transfer hızı, kg/h

A: efektif membran alanı, m²

Nar sularının konsantrasyonu sırasında kuru maddedeki değişim dijital refraktometre (Atago PAL-3, Japonya) yardımıyla takip edilmiştir.

BÖLÜM 4

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Çalışma kapsamında poliamid ve selüloz asetat membranlar, azot, argon ve oksijen gazı kullanılarak, atmosferik basınç ve düşük basınç plazma ile modifiye edilmiştir. Plazma etkinliğinin belirlenmesinde yüzeyin temas açısı ölçümleri alınmıştır. Bulunan temas açısı verileri, Van Oss yaklaşımı ile Asit-Baz denkleğinde kullanılarak yüzeylerin yüzey serbest enerjisi (YSE) bileşenleri ve ΔG_{iwi} değerleri hesaplanmıştır. Tutarlı yüksek polarite ve ΔG_{iwi} değerine sahip parametreler kullanılarak modifiye edilen membranların yüzeyleri FTIR-ATR ölçümleri ve SEM görüntüleri yardımıyla karakterize edilmiştir. Çalışma kapsamında ayrıca model ortam olarak seçilen nar suyunun plazma ile modifiye edilen TO membranları ile konsantrasyonu sürecinde elde edilen permeat akıları ve konsantrasyon düzeyleri ticari membranlarla erişilen değerlerle karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.

4.1. İşlem görmemiş ticari ters ozmoz membran yüzeylerinin karakterizasyonu

Bu çalışmada polimerik yapıda ticari TO membran yüzeylerinin plazma teknolojisi kullanılarak süperhidrofilik yönde modifiye edilmesi ile meyve suyu konsantrasyonunda performans gelişiminin sağlanması amaçlanmıştır. Bir materyal yüzeyinin hidrofobisitesi temelde yüzey serbest enerjisi; yüzeydeki radikal gruplara ve yüzeyin geometrisine dayanmaktadır (Güleç, 2004).

4.1.1. İşlem görmemiş membranlara ait temas açısı ve yüzey serbest enerjisi bileşenleri

Çalışmada kullanılan poliamid yapıda Toray UTC 73U (99.5-99.7% NaCl rejeksiyonu) ve selüloz asetat yapıda GE Osmonics CE ters ozmoz membranlarına (97.0% NaCl rejeksiyonu) ait temas açısı değerleri Çizelge 4.1’de verilmektedir.

Çizelge 4.1. İşlem görmemiş membranlara ait temas açısı değerleri

	Θ_S^* (°)	Θ_D^* (°)	Θ_F^* (°)
PA (Toray UTC 73U)	101.33±5.69	35.00±5.20	30.00±6.56
CA (GE Osmonics CE)	61.50±1.73	41.25±2.22	47.50±1.73

* Θ_S :su temas açısı; Θ_F :formamid temas açısı; Θ_D :diiodometan temas açısı

Temas açısı bir materyalin hidrofobik veya hidrofilik davranışı için genel bir ölçüttür. Bir sıvı damlası katı bir yüzeye bırakıldığında yüzey ile temas açısı meydana getirir (Şekil 3.5-b). Temas açısı, membranların bağıl ıslanabilirliği ile ilgili bilgi vermektedir. Mükemmel bir ıslanma için temas açısının $\theta=0$ olması gerekir. Bu durumda sıvı katı yüzeye ince bir film halinde yayılır. $\theta = 180^\circ$ durumu pratikte gözlenmemektedir. Damla üzerine etki eden yerçekim kuvveti damlayı katı yüzeyine çeker. Eğer $\theta < 90^\circ$ ise sıvının katı yüzeyini ıslattığı; $\theta > 90^\circ$ ise ıslatmadığı söylenebilir. $\theta < 20^\circ$; güçlü bir ıslatma, $\theta > 140^\circ$ ise güçlü bir ıslatmama özelliğini gösterir (Onsekizoğlu, 2012).

Membran yüzeylerine ait su temas açılarına bakıldığında, PA membranın CA membrandan daha hidrofobik nitelikte olduğu sonucuna varılabilir. Ancak membran yüzeylerinin hidrofilisite durumlarının değerlendirilmelerinde sadece su temas açısı verilerine göre değerlendirme yapmak sağlıklı değildir. Bu nedenle membran yüzeylerinde ölçülen temas açıları referans alınarak Van Oss yaklaşımı ve Asit Baz denkliği kullanılarak YSE bileşenleri ve ΔG_{iwi} değerleri hesaplanmıştır. Hesaplama, yüzey özellikleri farklı en az üç standart test sıvısının kullanılması YSE hakkında daha detaylı bilgi elde edilmesini mümkün kılmaktadır (Murat, 2012). Bu amaçla su ve formamid hidrofilik, diiodometan ise hidrofobik test materyali olarak seçilmiştir. Polar bileşenin asit ve baz bileşen olarak ayrıntılı olarak incelenmesi, ticari polimerik membranların yüzey morfolojisinin daha doğru anlaşılması için katkı sağlamaktadır (Hüner & Güleç, 2016). İşlem görmemiş membranlara ait yüzey enerjisi bileşenleri ise Çizelge 4.2’de verilmektedir.

Çizelge 4.2. İşlem görmemiş TO membran yüzeylerine ait yüzey serbest enerjisi bileşenleri

Yüzey Serbest Enerjisi Bileşenleri						
MEMBRAN	γ^{LW} (mN/m)	γ^- (mN/m)	γ^+ (mN/m)	γ^{AB} (mN/m)	γ^T (mN/m)	ΔG_{iwi} (mN/m)
Poliamid	41.95±2.47	9.78±3.53	8.46±1.75	17.69±2.43	59.64±4.75	(-)23.05±1.88
Selüloz Asetat	38.96±1.14	19.43±1.06	0.23±0.09	4.14±0.87	43.10±0.95	(-)16.76±2.16

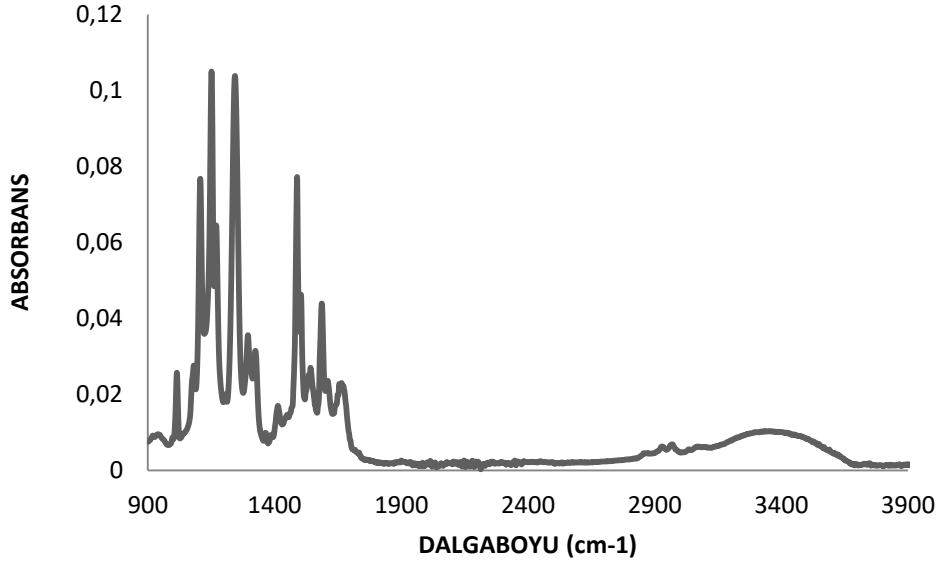
γ : Yüzey enerjisi; T : toplam; LW : Lifshitsz van der Waals etkileşimi; AB : asit baz etkileşimi; $+$: Lewis asit bileşeni; $-$: Lewis baz bileşeni; ΔG_{iwi} : etkileşimlerin serbest yüzey enerjisi

γ^T yüzeyin toplam YSE ifade etmektedir. Yüksek bir γ^T değeri hidrofilik bir yüzey karakterini işaret etmektedir. Ayrıca YSE'nin yüksek bir dispersif bileşene sahip olması da hidrofobik bir yüzeyi gösterir. Bu durumda yüksek γ^{AB} değeri hidrofilikliğin, yüksek γ^{LW} değeri ise hidrofobikliğin göstergesi konumundadır (Güleç, Sarıoğlu & Mutlu, 2006). YSE'nin bazik karakteri olan γ^- , membranın yüksek elektron alıcı bileşenler içerdiğini ve daha hidrofilik bir yapı sergilediğini belirtmektedir (Oss, 2006). ΔG_{iwi} değeri ise etkileşimlerin yüzey serbest enerjisidir. Suya daldırılmış materyaller için yüzey ve su arasındaki etkileşim hakkında bilgi verir. Pozitif değerlere sahip ΔG_{iwi} , materyal yüzeyinin hidrofilik yapıda olduğuna işaret ederken, ΔG_{iwi} değerinin negatif olması materyal yüzeyinin hidrofobik karakterde olması anlamına gelmektedir (Coelho, 2016).

Çizelge 4.2'deki YSE değerleri incelendiğinde her iki membranın da hidrofobik karakterde olduğu söylenebilir. PA membranın, CA membrana kıyasla daha yüksek toplam YSE ve polar komponente sahip olduğu görülmektedir. Her iki membran türü için dispersif (non-polar) bileşenleri, polar bileşenlerine kıyasla daha yüksek bulunmuştur. Polar komponenti oluşturan bazik bileşenin asit bileşene göre daha baskın olduğu görülmüştür. Yüzey hidrofilitasını değerlendirmede önemli bir bileşen olan etkileşimlerin yüzey serbest enerjisi ΔG_{iwi} değerleri karşılaştırıldığında ise her iki membranın da negatif değerlere sahip olduğu görülmektedir. Negatif değerler her iki membranın hidrofobik karakterde olduğunun göstergesidir.

4.1.2. İşlem görmemiş membranlara ait FTIR - ATR spektrumları

FTIR-ATR spektrumları membran yüzeyinin kimyasal karakteristikleri hakkında bilgi vermektedir. İşlem görmemiş poliamid ters ozmoz membranlarına ait FTIR-ATR spektrumları Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



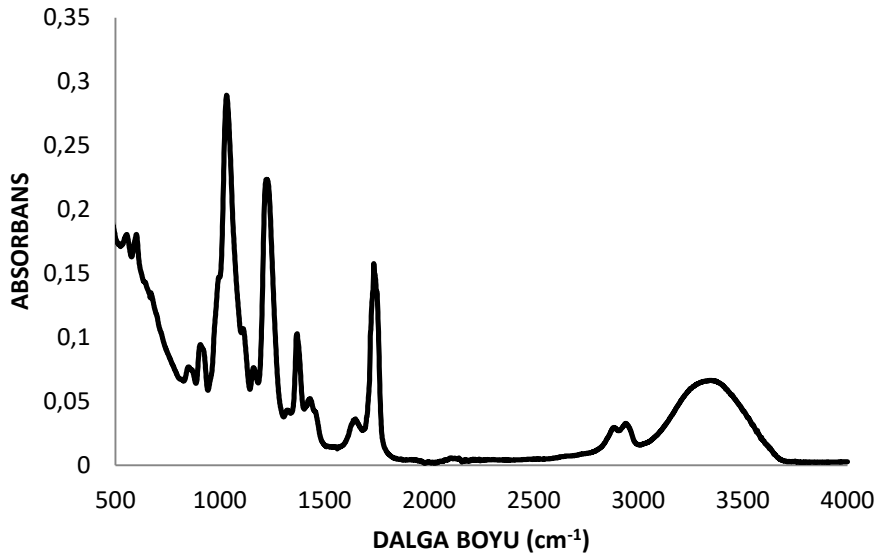
Şekil 4.1. İşlem görmemiş TORAY UTC 73 U poliamid ve ters ozmoz membran yüzeyine ait FTIR-ATR spektrumu

Genellikle anlamlı pik ve pik değişimlerinin meydana geldiği bölge, 900 ile 3900 cm^{-1} spektrum bölgesi olduğu için, değişimler bu bölge için yorumlanmıştır. 2500 cm^{-1} 'den düşük dalga boylarında, penetrasyon derinliği 300 nm'nin üzerinde olduğu için membran yüzeyinin yanısıra, destek materyalinin yapısı hakkında da fikir verebilir. FTIR spektrumunun bu bölgesi tamamen aromatik PA yüzey tabakasının yanısıra, polisülfon alt tabakasının varlığına da işaret etmektedir. Daha yüksek dalga boylarında penetrasyon derinliği daha düşük olduğundan, spektrum membranın yalnızca yüzey kimyası hakkında bilgi vermektedir. Genellikle yüzeyi kaplı olmayan PA, 3470 cm^{-1} dolaylarında hafif bir omuz veren ve merkezi 3330 cm^{-1} dalga boyu civarında konumlanan geniş bir pik ile karakterize edilir (Tang, Kwon & Leckie, 2007). Bu pikler amid gruplarının N-H gerilmeleri ve karboksilik asit gruplarının O-H gerilme bandına aittir. PA yüzey tabakasının tamamlanmamış çapraz bağları, 3300 cm^{-1} (O-H gerilmesi) dolayına konumlanan geniş bir pik ve 3470 cm^{-1} dolaylarında omuz (N-H gerilmesi) oluşumuna neden olmaktadır (Mouhoumed, Szymczyk, Schäfer, Paugam & La, 2014). Yüzeyi kaplı olmayan poliamid membranın diğer karakteristik pikleri olan aromatik =C-H gerilmesine ait ~ 3100–3000 cm^{-1} ve alifatik C-H gerilmesine ait olan ~ 3000–2900 cm^{-1} pikleri de incelenen UTC73U membranda gözlenmiştir. Yüzeyi polivinil alkol ile kaplı poliamid membranlarda 3470 cm^{-1} 'deki omuz piki görülmemekte; 3330 cm^{-1} 'de daha yoğun bir pik gözlenmektedir. Yüzeyi kaplı membranlarda ayrıca 3100-

2900 cm^{-1} 'deki karakteristik piklerin de görülmediği bilinmektedir. 1663 cm^{-1} (amid I bandı)'deki pik amid grubunun C=O gerilmesi, C-N gerilmesi ve C-C-N deformasyon vibrasyonu ile ilişkilendirilmiştir (Kwon, Hong, Choi & Tak, 2012; Murphy & de Pinho, 1995). Amid II bandı (1541 cm^{-1}) N-H düzlemsel eğilimi ve -CO-NH- grubunun N-C gerilme vibrasyonundan ileri gelmektedir (Kwon, Hong, Choi & Tak, 2008; Socrates, 1994). 1609 cm^{-1} 'deki pik ise hidrojen bağlı amid I gruplarıyla ilişkilidir (Ni, Meng, Li & Zhang, 2014) ve N-H deformasyon vibrasyonu ve C=C gerilme vibrasyonundan ileri gelmektedir (Socrates, 1994; Murphy & de Pinho, 1995). Tüm bu nedenlerle çalışma kapsamında kullanılan ticari UTC 73U membranının kaplı olmayan tipik bir tam aromatik poliamid yüzey tabakasından oluştuğu yorumu yapılmıştır.

Diğer taraftan, 1585 cm^{-1} ve 1490 cm^{-1} bantları karakteristik PS destek tabakasına aittir (Sadler, 1980; Kwon vd., 2008). 1080 cm^{-1} , 1105 cm^{-1} , 1150 cm^{-1} ve 1170 cm^{-1} 'deki pikler de aromatik halkalardaki C-C gerilmeleri ile ilişkilendirilmiştir (Tang, 2007). ~ 3100–3000 cm^{-1} 'daki yoğun ve baskın pik ise PS tabakasındaki aril-O-aril grubunda bulunan C-O-C asimetrik gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla UTC 73U membranının tamamen aromatik poliamid yüzeyinin altında destek materyali olarak PS tabakası içerdiği yorumu yapılabilir.

İşlem görmemiş selüloz asetat ters ozmoz membranlarına ait FTIR-ATR spektrumları Şekil 4.2'de gösterilmiştir.

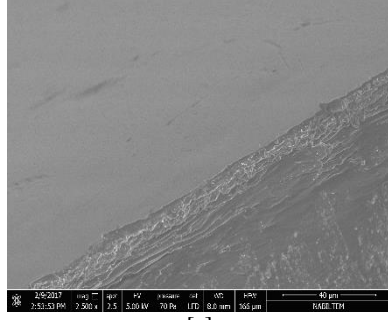


Şekil 4.2. İşlem görmemiş GE Osmonics selüloz asetat ters ozmoz membran yüzeyine ait FTIR-ATR spektrumu

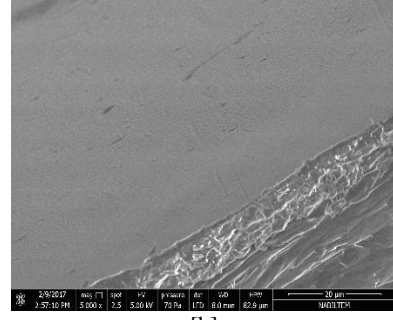
İşlem görmemiş CA membranının FTIR/ATR spektrumunda sırasıyla C=O gerilmesi, CH₂ deformasyonu, CH₃ deformasyonu, karboksilatın C-O gerilme modu, C-O-C köprüsünün asimetrik gerilme modu, piranoz halkasının C-O-C gerilme modu ve CH'ın tabaka dışı kırılma modu ile ilişkilendirilen 1751, 1432, 1369, 1233, 1161, 1034 ve 902 cm⁻¹ 'de absorbans veren karakteristik pikler gözlenmiştir (Güleç, Topaçlı, Topaçlı, Albayrak & Mutlu, 2010; Liu, Chen, Wua, Shena & Lin, 2010). Spektrumda aynı zamanda merkezi 3340 cm⁻¹ olan geniş bir -OH gerilme titreşimi bandı göze çarpmaktadır. Bu bant hidroksil oluşturan molekül içi hidrojen bağlarından ve serbest hidroksil gruplarından ileri gelmektedir. Spektrumun 2944 ve 2886 cm⁻¹ dalga boyundaki pikleri ise CH gerilmesiyle ilişkilendirilmiştir (Al-Ahmed, Mohammad & Rahman, 2004; Güleç vd., 2010).

4.1.3. İşlem görmemiş membranlara ait SEM Görüntüleri

İşlem görmemiş Toray UTC73U poliamid membrana ait SEM görüntüleri Şekil 4.3'te verilmektedir. FTIR/ATR spektrum analizinde de saptanan poliamid yüzey tabakası ve altındaki polisülfon destek tabakası net olarak görülmektedir.



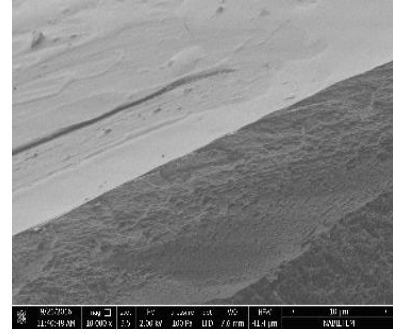
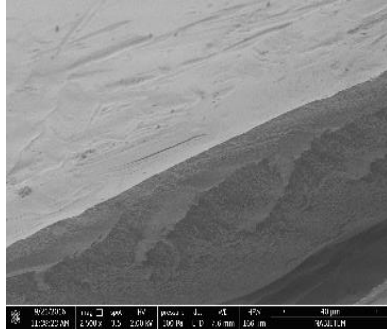
[a]



[b]

Şekil 4.3. İşlem görmemiş Toray UTC73U poliamid membrana ait SEM görüntüsü: a) 2500 X; b) 10000X

İşlem görmemiş GE Osmonics CE selüloz asetat membrana ait SEM görüntüleri Şekil 4.4’ de verilmektedir. Membranda farklı polimerik yapıda bir destek tabakasına rastlanmamıştır.



Şekil 4.4. İşlem görmemiş GE Osmonics CE selüloz asetat membrana ait SEM görüntüsü: a) 2500 X; b) 10000X

4.2. Plazma uygulamaları ile modifiye edilen ticari ters ozmoz membran yüzeylerinin karakterizasyonu

4.2.1. Plazma parametrelerinin membran serbest yüzey enerjisi bileşenlerine etkisi

Membran yüzeylerinde polimerik bir tabaka oluşturmaksızın, çeşitli gaz ve gaz kompozisyonları kullanılarak oluşturulan yüksek enerjili plazma ışınlarının etkisiyle, polimerik membran yüzey aktivasyonu ile membran yüzeylerine süper hidrofilik bir yapı kazandırılması amacıyla plazma yaklaşımları yaygın bir biçimde kullanılmaktadır.

Plazma, maddenin dördüncü hali olarak bilinen iyonize olmuş gaz anlamına gelen ve mikroskopik açıdan ise sürekli hareket eden ve etkileşen yüklü parçacıklar

topluluklarını ifade etmektedir. Dolayısıyla yüksek enerjili plazma ışınları ile membran yüzeyleri arasında çok çeşitli plazma reaksiyonları (çapraz bağlanma, film tabakası oluşumu, yüzeyde aşınma ve kopmalar, vs) meydana gelebilmektedir (Güleç vd., 2006; Riekerink vd., 2002). Plazma ışınlarının yüksek enerjili doğası gereği özellikle yüksek enerji seviyelerinde ve uzun süreli uygulamalarda oksijen, azot gibi reaktif gazların membran yüzeylerinde meydana getirdiği değişimler düzensiz (non-uniform) bir özellik göstermektedir. Söz konusu bu dezavantaj özellikle atmosferik basınç plazma uygulamalarında daha belirgin hale gelmektedir. Bu durumun temel nedeni, atmosferik jet plazması sisteminde kullanılan plazma başlığı ile yüzey arasındaki mesafeye de bağlı olarak, kullanılan öncü gaz türünden bağımsız olarak başlık ucunda oluşan ışınların ileri düzeyde ve kontrolsüz bir şekilde atmosferik hava kompozisyonu ile de reaksiyon vermesidir (Huang, Wu, Liu, Chang & Tsai, 2011). İşte bu nedenlerle plazma modifiye membran uygulamalarının membran YSE bileşenlerine etkilerinde paralel denemeler arasında tutarsızlıklar görülebilmektedir. Dolayısıyla çalışmanın hedefleri doğrultusunda yüzey enerjisi bileşenlerinde en belirgin ve en tutarlı hidrofilitate (polar bileşen ve ΔG_{iwi}) artışı sağlayan parametreler belirlenmiş ve bu parametreler kullanılarak modifiye edilen membranların yüzeyleri FTIR/ATR analizleri ve SEM görüntüleri yardımıyla karakterize edilmiştir.

4.2.1.1. Düşük basınç plazma uygulamasının ters ozmoz membran yüzey serbest enerjisi bileşenlerine etkisi

Toray UTC 73U PA membran için farklı öncü gazlar kullanılarak yapılan DBP uygulamaları sonrasında ölçülen YSE bileşenleri verileri Çizelge 4.3' te sunulmaktadır.

Literatürde γ değeri hidrofilitatenin temel ölçütlerinden biri olarak kabul edilmekte ve γ değeri ne kadar büyükse, yüzeyin o kadar hidrofilitate olduğu ifade edilmektedir (Subhi, Verliefe, Chen & Le-Clech, 2012). Yüzey hidrofilitatesindeki artışın diğer bir önemli göstergesi ise ΔG_{iwi} değeridir. ΔG_{iwi} değerinde negatif yöndeki artış hidrofobitedeki; pozitif yöndeki artış ise hidrofilitatedeki artışa işaret etmektedir (Oss, 1997).

Plazma modifiye membranların YSE ile işlem görmemiş PA membranın YSE bileşenleri (Çizelge 4.2) karşılaştırılmalı olarak değerlendirildiğinde, PA membran için en yüksek polariteye erişilen DBP koşulları oksijen gazı için 90W 5 dak; argon gazı için 90W 10 dak ve azot gazı içinse 90W 15 dak olarak belirlenmiştir.

Genel olarak, oksijen gazı kullanılarak uygulanan DBP işleminde oksijenin reaktif bir gaz olması sebebiyle daha kısa işlem sürelerinde hedeflenen yüksek polarite değerlerine ulaşılmıştır. Buna karşın, inert bir gaz olan argon gazı için daha yüksek boşalım gücü ve işlem sürelerine ihtiyaç duyulmuştur. YSE bileşenleri incelendiğinde DBP uygulamasının kullanılan öncü gaz kaynaklarının her birinde, tüm parametreler için yüzey enerjisinin elektron verici bileşeninde (γ) belirgin bir artışa neden olduğu görülmüştür. Bu yüzeyde artan işlevselliğin göstergesidir. Ancak beklendiği şekilde, polarite düzeyindeki artış, plazma parametrelerine bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Uygulanan farklı gaz ve parametreler için toplam yüzey enerjisi değerlerinde belirgin bir farklılık görülmemiştir.

İncelenen öncü gazlar içerisinde plazma etkinliği en yüksek olan uygulamanın azot gazı ile gerçekleştiği görülmüştür. Azot plazma işlemi yüzeye amin, imin, amid, nitril gibi azot içeren türlerin bağlanmasını teşvik ederek yüzeyi işlevselleştirmekte ve aynı zamanda plazma işlemi sonrasında havaya maruz kalan yüzeylere oksijen alımını hızlandırmaktadır (Gancarz vd., 2000).

Çizelge 4.3 Poliamid (Toray UTC 73U) membran için farklı öncü gazlar kullanılarak yapılan düşük basınç plazma uygulamaları sonrasında ölçülen yüzey serbest enerjisi bileşenleri

Plazma Koşulları			Serbest Yüzey Enerjisi Bileşenleri					
Öncü gaz	Güç (W)	Zaman (dak)	γ^T (mN/m)	γ^{LW} (mN/m)	γ^{AB} (mN/m)	γ^+ (mN/m)	γ^- (mN/m)	ΔG_{iwi} (mN/m)
İşlem görmemiş			59.64±4.75	41.95±2.47	17.69±2.43	8.46±1.75	9.78±3.53	-23.05±1.88
Argon	75	5	58.20±0.98	45.08±3.40	13.11±2.42	1.47±0.46	29.58±1.45	-2.49±3.82
	75	10	57.75±0.09	43.53±0.01	14.23±0.08	1.43±0.09	35.52±1.88	6.60±2.57
	75	15	58.60±0.30	48.71±0.53	9.89±0.24	0.74±0.00	32.99±1.79	0.93±2.96
	90	5	58.09±0.70	44.44±1.39	13.65±1.26	1.29±0.05	36.05±5.38	6.79±8.11
	90	10	58.44±0.14	48.45±0.52	10.00±0.66	0.66±0.14	38.41±3.13	8.97±4.34
	90	15	58.33±0.55	46.79±2.02	11.54±1.47	0.88±0.18	37.80±1.71	8.59±3.14
	105	5	58.11±0.02	42.93±0.17	15.18±0.15	1.90±0.08	30.33±0.74	-0.38±0.94
	105	10	57.99±0.20	43.07±0.75	14.92±0.55	1.88±0.37	30.04±3.72	-0.81±4.80
	105	15	57.79±0.66	48.37±0.61	9.43±0.05	0.49±0.06	35.24±4.71	1.66±6.77
Azot	75	5	58.35±0.81	46.38±3.40	11.97±2.59	0.97±0.26	37±6.23	6.95±9.98
	75	10	58.06±0.50	48.46±1.57	9.6±2.07	0.77±0.47	37.05±9,50	6.99±13.35
	75	15	57.4±0.37	48.13±0.39	9.27±0.03	0.46±0.02	46.58±2.53	20.7±3.61
	90	5	58.17±0.40	42.48±4.17	15.69±3.77	1.58±0.53	39.44±5.40	11.18±7.89
	90	10	57.68±0.80	49.43±0.63	8.25±0.17	0.39±0.07	44.76±5.87	17.74±8.57
	90	15	56.34±0.05	50.21±0.17	6.13±0.12	0.18±0.01	53.2±0.19	29.87±0.29
	105	5	57.51±0.32	42.71±0.40	14.8±4.54	1.34±0.42	45.37±0.00	19.56±0,00
	105	10	57.68±0.41	48.31±0.73	9.36±3.00	0.55±0.24	43.63±0,00	16.46±0,00
	105	15	56.22±0.19	49.99±0.69	6.23±2.76	0.18±0.11	54.15±0.18	31.18±0.84
Oksijen	75	5	57.46±0.07	44.08±0.02	13.38±0.09	0.93±0.03	47.97±0.70	22.88±0.92
	75	10	57.92±0.04	45.41±0.40	12.51±0.36	0.90±0.05	43.34±0.29	16.58±0.45
	75	15	58.24±0.16	46.78±0.49	11.47±0.34	0.81±0.02	40.74±1.22	12.70±1.84
	90	5	57.25±0.08	48.00±1.00	9.25±1.09	0.44±0.11	49.08±0.55	24.14±0.68
	90	10	57.45±0.47	44.55±2.09	12.90±2.56	0.97±0.44	46.84±4.38	21.49±5.65
	90	15	57.31±0.36	48.61±0.04	8.70±0.40	0.39±0.06	48.63±2.40	23.43±3.36
	105	5	57.05±0.18	46.76±0.83	10.29±1.01	0.53±0.11	50.62±1.08	26.34±1.44
	105	10	57.18±0.53	47.68±0.08	9.49±0.61	0.46±0.09	49.43±3.69	24.63±5.08
	105	15	58.01±0.15	46.51±1.15	11.50±1.00	0.77±0.12	42.98±0.88	15.87±1.43

γ : Yüzey enerjisi; T : toplam; LW : Lifshitsz van der Waals etkileşimi; AB : asit baz etkileşimi; $+$: Lewis asit bileşeni; $-$: Lewis baz bileşeni; ΔG_{iwi} : etkileşimlerin serbest yüzey enerjisi

GE Osmonics CE CA membran için farklı öncü gazlar kullanılarak yapılan DBP uygulamaları sonrasında ölçülen YSE bileşenleri verileri Çizelge 4.4' te sunulmaktadır.

CA yüzeylerin modifikasyonlarında argon ve azot gazı için aynı boşalım gücü (75, 90, 105 W) ve işlem süreleri (5, 10, 15 dak) kullanılırken, oksijen gazı için boşalım gücü (60, 75, 90 W) ve işlem süreleri (1, 5, 10 dak) olarak ayarlanmıştır. Oksijenin agresif bir gaz olması sebebiyle polimerik yapıdaki CA membran yüzeyi yüksek plazma sürelerinde zarar görmüş ve membran kenarlarında kıvrılmalar meydana gelmiştir.

İşlem görmemiş ve plazma ile modifiye edilen membran yüzeyleri için yüzey serbest enerjisi bileşenleri (Çizelge 4.2) karşılaştırılmalı olarak incelendiğinde CA membran için tutarlı en yüksek hidrofiliğe ulaşılan düşük basınç plazma koşulları oksijen gazı için 90W 1 dak; argon gazı için 75W 5 dak ve azot gazı içinse 90W 5 dak olarak belirlenmiştir. CA membran yüzeylerinde argon gazı ile modifikasyon işleminde düşük boşalım gücü ve uygulama süresi etkin plazma uygulaması için yeterli görülmüştür. Uygulanan tüm parametreler için toplam yüzey serbest enerjisinde belirgin bir artış görülmemiştir.

Oksijen gazı ile gerçekleştirilen DBP uygulaması, polarite değerini yaklaşık 2 kat arttırırken, bazik bileşenin ise yaklaşık 1,5 kat artışına sebep olmuştur. Argon ve azot gazı öncülüğünde uygulanan plazma işlemi polarite değerinde düşüğe neden olurken, bazik bileşen yaklaşık 2 kat artmıştır. CA yüzeyler için uygulanan DBP işlemleri için en etkili plazma uygulaması argon gazı ile gerçekleşmiştir. İşlem görmemiş CA membran yüzeylerinde ölçülen negatif ΔG_{iwi} değeri, belirlenen tüm parametreler için pozitif değerlere ulaşmıştır.

Bazik bileşen ve ΔG_{iwi} değerindeki bu artışlar DBP işlemlerinin CA membran yüzeyini aktifleştirerek yüzeyin hidrofilik yönde modifiye edildiğinin göstergesidir.

Çizelge 4.4 Selüloz asetat (GE Osmonics CE) membran için farklı öncü gazlar kullanılarak yapılan düşük basınç plazma uygulamaları sonrasında ölçülen yüzey serbest enerjisi bileşenleri

Plazma Koşulları			Serbest Yüzey Enerjisi Bileşenleri					
Öncü gaz	Güç (W)	Zaman (dak)	γ^T (mN/m)	γ^{LW} (mN/m)	γ^{AB} (mN/m)	γ^+ (mN/m)	γ^- (mN/m)	ΔG_{iwi} (mN/m)
Oksijen	İşlem görmemiş		43.10±0.95	38.96±1.14	4.14±0.87	0.23±0.09	19.43±1.06	-16.76±2.16
	60	1	42.87±3.53	39.04±0.08	3.83±3.45	0.23±0.23	32.16±3.12	6.92±6.01
	60	5	47.21±1.49	41.76±2.55	5.44±1.06	0.24±0.10	33.29±2.50	6.71±2.87
	60	10	47.23±1.52	43.31±3.34	3.92±1.83	0.15±0.13	42.08±12.76	19.01±17.89
	75	1	45.88±0.37	37.31±2.11	8.56±1.73	0.57±0.18	32.51±2.94	6.81±5.12
	75	5	47.49±2.06	42.71±3.16	4.78±1.10	0.18±0.07	33.53±0.95	6.65±3.07
	75	10	46.64±0.97	43.82±3.50	2.81±2.53	0.12±0.12	40.89±11.73	17.66±16.93
	90	1	47.21±0.49	39.70±1.13	7.50±0.64	0.47±0.08	30.36±0.23	2.70±0.85
	90	5	47.32±0.54	43.02±2.42	4.30±1.88	0.17±0.13	35.51±3.41	9.90±4.60
	90	10	47.43±0.87	43.96±2.75	3.47±1.88	0.12±0.10	42.44±9.59	19.86±13.51
	75	5	46.84±2.00	43.85±0.31	3.00±1.69	0.08±0.07	41.59±4.27	19.32±7.35
	75	10	50.63±2.89	46.40±0.15	4.23±3.05	0.22±0.21	38.52±7.95	12.57±13.23
	75	15	49.72±1.61	46.53±0.47	3.19±2.08	0.12±0.11	39.05±9.00	13.39±14.47
	90	5	49.68±1.63	45.51±1.75	4.17±3.37	0.24±0.23	38.20±7.84	12.68±12.24
Argon	90	10	49.83±1.14	46.15±1.19	3.68±2.33	0.19±0.18	33.66±9.46	4.82±15.42
	90	15	50.06±2.08	46.30±0.73	3.77±2.81	0.21±0.21	34.78±9.21	6.7±15.24
	105	5	45.70±1.70	44.23±1.32	1.47±0.38	0.01±0.01	43.38±1.75	22.45±1.67
	105	10	48.78±0.08	46.61±0.91	2.17±0.99	0.04±0.03	41.61±3.86	17.97±5.74
	105	15	47.89±3.06	44.92±0.57	2.97±2.49	0.13±0.12	38.01±8.27	12.99±14.26
	75	5	46.66±2.10	42.93±1.09	3.72±1.01	0.10±0.06	42.19±7.15	20.16±11.72
Azot	75	10	46.91±2.42	43.86±0.26	3.05±2.16	0.09±0.08	42.26±3.16	20.35±5.84
	75	15	48.57±0.27	45.84±0.66	2.73±0.94	0.06±0.04	40.95±6.18	17.05±9.42
	90	5	46.81±0.46	44.76±1.52	2.04±1.99	0.05±0.05	40.54±2.55	17.61±3.84
	90	10	49.00±2.10	46.29±1.24	2.71±0.86	0.04±0.02	47.35±4.79	26.19±5.61
	90	15	48.52±0.61	47.07±1.47	1.46±0.86	0.02±0.02	39.85±5.12	15.15±7.45
	105	5	48.39±0.48	45.40±1.40	2.99±1.88	0.10±0.09	35.53±4.05	8.92±6.28
	105	10	51.00±0.10	46.96±1.69	4.04±1.79	0.14±0.12	44.43±10.85	20.59±15.52
	105	15	47.83±1.36	45.43±2.16	2.39±0.80	0.04±0.03	42.30±3.61	19.62±4.48

γ : Yüzey enerjisi; T: toplam; LW: Lifshitsz van der Waals etkileşimi; AB: asit baz etkileşimi; +: Lewis asit bileşeni; -: Lewis baz bileşeni; ΔG_{iwi} : etkileşimlerin serbest yüzey enerjisi

4.2.1.2. Atmosferik basınç plazma uygulaması ile poliamid ve selüloz asetat ters ozmoz membranların yüzey serbest enerjisi bileşenlerinin belirlenmesi

Toray UTC 73U poliamid ters ozmoz membran için farklı öncü gazlar kullanılarak yapılan ABP uygulamaları sonrasında ölçülen yüzey serbest enerjisi bileşenleri verileri Çizelge 4.5' te sunulmaktadır.

Plazma modifiye membranların YSE ile işlem görmemiş PA membranın YSE bileşenleri (Çizelge 4.2) karşılaştırılmalı olarak değerlendirildiğinde, PA membran için en yüksek polariteye erişilen ABP koşulları oksijen gazı için 2,5 mm/dak 4 kez; argon gazı için 1,5 mm/dak 4 kez ve azot gazı için 2 mm/dak 6 kez olarak belirlenmiştir.

Bu sonuçlara göre argon gazı ile uygulanan ABP işlemi için membran yüzeyinin zarar gördüğü düşünülmektedir. Uygulanan her bir parametre için membran toplam yüzey enerjisi, dağılım bileşeni ve ΔG_{iwi} değerlerinde düşüş görülürken, polarite ve bazik bileşenlerde artış yaşanmıştır. Bu membran yüzeyinin daha hidrofobik hale geldiğinin göstergesidir. Bu nedenle verimli sonuçlar elde edilememiştir.

Toray UTC 73U PA membran için oksijen ve azot gazları eşliğinde uygulanan ABP işleminin yüzeyi hidrofilik yönde etkilediği görülmektedir. Bazik bileşen her iki gaz uygulaması için yaklaşık 5 kat artış gösterirken, ΔG_{iwi} değerleri pozitif yönde değişmiştir. Bu gazlar öncülüğünde uygulanan her bir parametre ve öncü gaz için toplam YSE değerlerinde ve dispersif dağılım bileşenlerinde kayda değer önemli değişimler görülmemiştir. Polar bileşen her iki gaz uygulaması için az miktarda düşüş gösterirken, asidik bileşen önemli derecede azalmıştır.

ΔG_{iwi} ve YSE bazik bileşeni (γ) değerlerinde görülen önemli artışlar, PA membran yüzeylerinin hidrofilik yönde modifikasyonunda ABP uygulamasının kullanılabileceğinin göstergesidir.

Çizelge 4.5 Poliamid (Toray UTC 73U) membran için farklı öncü gazlar kullanılarak yapılan atmosferik basınç plazma uygulamaları sonrasında ölçülen yüzey serbest enerjisi bileşenleri

Öncü gaz	Plazma Koşulları		Serbest Yüzey Enerjisi Bileşenleri					
	Tabla hızı (mm)	İşleme sayısı (dak)	γ^T (mN/m)	γ^{LW} (mN/m)	γ^{AB} (mN/m)	γ^+ (mN/m)	γ^- (mN/m)	ΔG_{iwi} (mN/m)
	İşlem görmemiş		59.64±4.75	41.95±2.47	17.69±2.43	8.46±1.75	9.78±3.53	-23.05±1.88
Argon	1.5	2	58.06±14.66	44.44±2.12	13.62±12.54	6.10±2.42	10.08±10.00	-40.3±26.17
	1.5	4	54.54±0.66	44.91±1.99	9.63±1.33	4.31±3.15	9.47±5.44	-31.85±3.46
	1.5	6	51.38±2.25	46.01±0.14	5.38±2.39	2.97±0.89	3.92±3.35	-52.4±9.58
	2.0	2	55.33±7.27	45.60±0.92	9.73±6.35	3.78±1.06	7.19±6.15	-44.03±18.85
	2.0	4	55.12±0.63	45.77±0.95	9.35±0.32	5.05±0.32	4.33±0.02	-42.08±1.50
	2.0	6	46.23±1.34	44.70±1.43	1.53±0.09	3.66±0.24	0.16±0.01	-66.5±2.14
	2.5	2	53.94±3.67	44.01±1.46	9.93±2.21	4.06±0.29	6.20±2.25	-39.46±5.48
	2.5	4	48.37±5.83	43.24±1.57	5.13±4.26	4.69±1.75	1.74±1.68	-55.35±14.99
	2.5	6	48.04±4.43	43.49±0.97	4.55±3.46	2.57±1.00	2.34±2.15	-60.99±15.97
Azot	1.5	2	55.23±0.16	44.62±0.09	10.61±0.08	0.67±0.00	42.15±0.64	16.33±0.78
	1.5	4	54.07±1.32	45.82±0.65	8.25±0.66	0.39±0.11	45.59±5.44	21.28±8.14
	1.5	6	54.53±0.12	44.39±1.64	10.13±1.52	0.61±0.21	44.11±2.36	19.36±2.91
	2.0	2	54.69±0.13	45.06±1.24	9.63±1.37	0.59±0.16	40.31±0.05	13.95±0.13
	2.0	4	55.14±0.15	44.58±1.95	10.56±1.81	0.71±0.22	39.82±0.94	13.12±1.75
	2.0	6	53.54±0.50	46.85±0.10	6.68±0.40	0.23±0.02	48.56±0.96	25.59±1.01
	2.5	2	55.58±0.70	45.14±0.71	10.44±1.42	0.80±0.24	34.98±1.34	6.05±1.93
	2.5	4	54.98±0.28	44.99±0.79	9.99±1.07	0.61±0.17	42.17±3.26	16.41±4.46
	2.5	6	55.10±0.22	44.53±0.37	10.57±0.59	0.65±0.05	42.79±1.72	17.25±2.28
Oksijen	1.5	2	56.54±0.54	44.16±0.19	12.38±0.73	0.86±0.18	45.54±4.30	20.23±5.81
	1.5	4	56.46±0.45	45.75±1.69	10.71±1.24	0.65±0.08	44.23±4.63	18.16±6.64
	1.5	6	56.27±0.23	42.72±0.07	13.56±0.30	1.03±0.02	44.46±0.95	19.13±1.12
	2.0	2	56.15±0.37	42.69±0.50	13.47±0.14	0.95±0.00	47.50±1.05	23.06±1.54
	2.0	4	55.71±0.41	46.51±0.55	9.21±0.13	0.46±0.01	46.21±0.24	21.32±0.59
	2.0	6	56.70±0.29	44.21±3.31	12.49±3.02	1.00±0.48	41.88±1.33	15.37±1.12
	2.5	2	56.59±0.23	44.07±0.50	12.52±0.73	0.97±0.10	40.72±0.41	13.90±0.54
	2.5	4	55.65±0.11	44.85±1.79	10.80±1.90	0.62±0.22	48.25±0.23	24.16±0.26
	2.5	6	56.72±0.38	43.44±2.56	13.28±2.18	1.00±0.30	44.77±1.13	19.15±1.87

γ : Yüzey enerjisi; T: toplam; LW: Lifshitz van der Waals etkileşimi; AB: asit baz etkileşimi; +: Lewis asit bileşeni; -: Lewis baz bileşeni; ΔG_{iwi} : etkileşimlerin serbest yüzey enerjisi

GE Osmonics CE CA membran için farklı öncü gazlar kullanılarak yapılan ABP uygulamaları sonrasında ölçülen YSE bileşenleri verileri Çizelge 4.6' de sunulmaktadır.

Plazma ile modifiye membranların YSE ile işlem görmemiş CA membranın YSE bileşenleri (Çizelge 4.2) karşılaştırılmalı olarak değerlendirildiğinde, CA membran için en tutarlı ve yüksek polarite değerine erişilen ABP koşulları oksijen gazı için 2,5 m/dak 6 kez; argon gazı için 2 m/dak 6 kez ve azot gazı için 1,5 mm/dak 2 kez olarak belirlenmiştir.

Belirlenen tüm optimum değerler için toplam yüzey serbest enerjisi ve yüzey serbest enerjisinin dağılım bileşenleri değerlerinde belirgin değişimler görülmemiştir. Belirlenen tüm optimum parametreler için ΔG_{iwi} değeri pozitif değerlere ulaşmıştır. Oksijen gazı öncülüğünde uygulanan plazma işleminde polarite değeri artış gösterirken argon ve azot gazı için polarite değerleri düşüş göstermiştir. Üç öncü gaz eşliğinde uygulanan ABP uygulaması için yüzey enerjisinin elektron verici bileşeni (γ) yaklaşık olarak 2 kat artış göstermektedir. İncelenen öncü gazlar içerisinde CA membran yüzeyleri için plazma etkinliği en yüksek olan uygulamanın, ABP uygulamasında olduğu gibi argon gazı öncülüğünde gerçekleştiği görülmektedir.

Bazik bileşen ve ΔG_{iwi} değerindeki bu artışlar yüzeyin aktifleştirildiğinin birer göstergesidir.

Çizelge 4.6 Selüloz asetat (GE Osmonics CE) membran için farklı öncü gazlar kullanılarak yapılan atmosferik basınç plazma uygulamaları sonrasında ölçülen yüzey serbest enerjisi bileşenleri

Öncü gaz	Plazma Koşulları		Serbest Yüzey Enerjisi Bileşenleri					
	Tabla hızı (mm)	İşleme sayısı (dak)	γ^T (mN/m)	γ^{LW} (mN/m)	γ^{AB} (mN/m)	γ^+ (mN/m)	γ^- (mN/m)	ΔG_{iwi} (mN/m)
Oksijen	İşlem görmemiş		43.10±0.95	38.96±1.14	4.14±0.87	0.23±0.09	19.43±1.06	-16.76±2.16
	1.5	2	46.31±0.86	37.35±0.03	8.96±0.89	0.8±0.26	26.7±3.74	-2.2±6.09
	1.5	4	49.06±4.01	40.15±0.03	8.91±3.97	0.82±0.64	30.86±2.38	3.26±4.42
	1.5	6	48.63±1.00	41.49±0.31	7.14±0.69	0.44±0.12	30.11±2.80	1.39±4.82
	2.0	2	45.54±1.64	38.51±1.52	7.03±3.16	0.58±0.47	29.1±4.37	1.58±6.80
	2.0	4	45.97±0.59	38.09±2.27	7.88±2.86	0.63±0.44	29.74±2.75	2.59±3.72
	2.0	6	43.21±0.48	38.6±0.67	4.61±0.19	0.17±0.03	31.73±2.45	6,00±3.78
	2.5	2	42.98±1.45	38.46±0.61	4.52±2.06	0.24±0.19	28.2±3.04	0.21±5.20
	2.5	4	42.58±0.99	36.83±1.21	5.75±2.20	0.31±0.22	33.68±3.96	9.88±6.30
	2.5	6	44.35±0.65	39.58±2.68	4.77±2.03	0.18±0.13	36.12±0.97	12.49±2.26
Argon	1.5	2	43.17±0.56	38.19±0.50	4.98±1.07	0.21±0.03	30.27±8.14	2.7±13.93
	1.5	4	41.75±0.44	38.01±0.41	3.74±0.03	0.10±0.01	34.55±2.13	11.15±3.67
	1.5	6	44,00±2.60	38.21±0.13	5.79±2.73	0.32±0.26	33.82±2.62	9.49±4.80
	2.0	2	41.80±3.76	35.88±0.64	5.91±3.12	0.71±0.66	27.65±12.73	-0.11±22.09
	2.0	4	41.06±0.03	36.7±1.81	4.36±1.83	0.16±0.12	36.35±2.50	14.51±3.71
	2.0	6	39.12±0.65	38.54±0.38	0.58±0.27	0.00±0.00	42.9±0.38	25.29±0.89
	2.5	2	38.77±0.19	37.77±0.46	1.01±0.27	0.01±0.00	36.36±0.35	15.11±0.44
	2.5	4	39.79±0.25	38.5±0.41	1.29±0.66	0.01±0.01	40.63±3.98	21.4±6.28
	2.5	6	41.15±0.45	37.01±1.31	4.14±0.86	0.13±0.06	35.36±2.16	12.83±3.10
Azot	1.5	2	45.79±0.41	44.59±0.11	1.21±0.52	0.01±0.01	35.47±0.68	9.87±1.23
	1.5	4	51.96±0.57	38.35±3.92	13.61±4.49	1.53±0.98	35.21±2.56	9.25±2.92
	1.5	6	50.21±0.99	35.66±3.74	14.55±4.73	1.68±0.90	33.35±2.64	7.09±4.06
	2.0	2	47.82±1.92	39.66±0.34	8.16±1.57	0.64±0.29	28.29±2.64	-0.62±4.62
	2.0	4	52.44±0.30	44.39±2.90	8.05±2.59	0.68±0.43	27.95±2.49	-3.79±2.56
	2.0	6	50.03±1.52	38.97±0.22	11.06±1.74	0.84±0.21	36.77±2.46	11.7±3.01
	2.5	2	47.94±0.71	40.71±1.10	7.23±0.39	0.49±0.04	26.69±0.87	-3.87±2.04
	2.5	4	48.8±1.19	44.84±1.92	3.96±0.73	0.12±0.06	37.54±5.35	11.94±7.46
	2.5	6	54.22±0.65	46.9±0.20	7.32±0.45	0.54±0.08	24.78±0.60	-10.72±1.15

γ : Yüzey enerjisi; T : toplam; LW : Lifshitz van der Waals etkileşimi; AB : asit baz etkileşimi; $+$: Lewis asit bileşeni; $-$: Lewis baz bileşeni; ΔG_{iwi} : etkileşimlerin serbest yüzey enerjisi

Uygulanan tüm düşük basınç ve atmosferik basınç plazma işlemleri sonrasında poliamid ve selüloz asetat membran yüzeyleri için belirlenen tutarlı yüksek polarite ve ΔG_{iwi} değerlerine sahip parametreler Çizelge 4.7 'de sunulmaktadır. Bu parametreler kullanılarak modifiye edilen membranların yüzeyleri FTIR-ATR ölçümleri ve SEM görüntüleri yardımıyla karakterize edilmiştir.

Çizelge 4.7. Uygulanan plazma işlemleri sonrası belirlenen optimum parametreler

Membran	Plazma çeşidi	Gaz	Parametre
Poliamid membran	Düşük Basınç Plazma	Azot	90 W 15 dak
	Düşük Basınç Plazma	Argon	90 W 10 dak
	Düşük Basınç Plazma	Oksijen	90 W 5 dak
	Atmosferik Basınç Plazma	Azot	2mm/dak 6 kez
	Atmosferik Basınç Plazma	Argon	1,5mm/dak 4 kez
	Atmosferik Basınç Plazma	Oksijen	2,5mm/dak 4 kez
Selüloz asetat membran	Düşük Basınç Plazma	Azot	90 W 5 dak
	Düşük Basınç Plazma	Argon	75 W 5 dak
	Düşük Basınç Plazma	Oksijen	90 W 1 dak
	Atmosferik Basınç Plazma	Azot	1,5mm/dak 2 kez
	Atmosferik Basınç Plazma	Argon	2mm/dak 6 kez
	Atmosferik Basınç Plazma	Oksijen	2,5mm/dak 6 kez

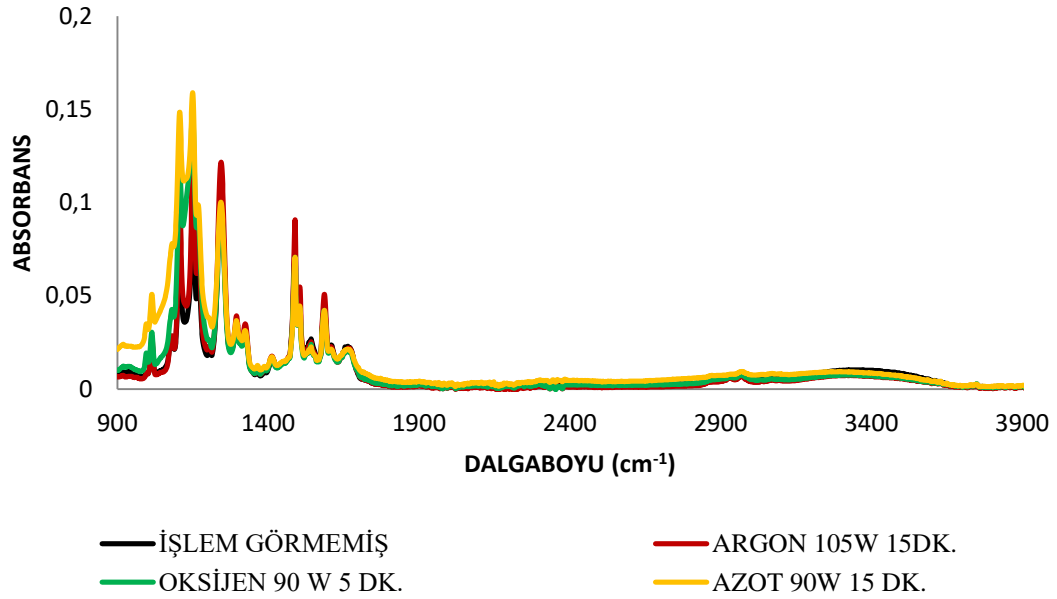
4.2.2. Plazma uygulamaları ile modifiye edilen ticari ters ozmoz membranlarına ait FTIR - ATR spektrumları

Plazma ile modifiye edilen membran yüzeylerinin karakterizasyonu amacı ile FTIR-ATR yöntemi kullanılmıştır.

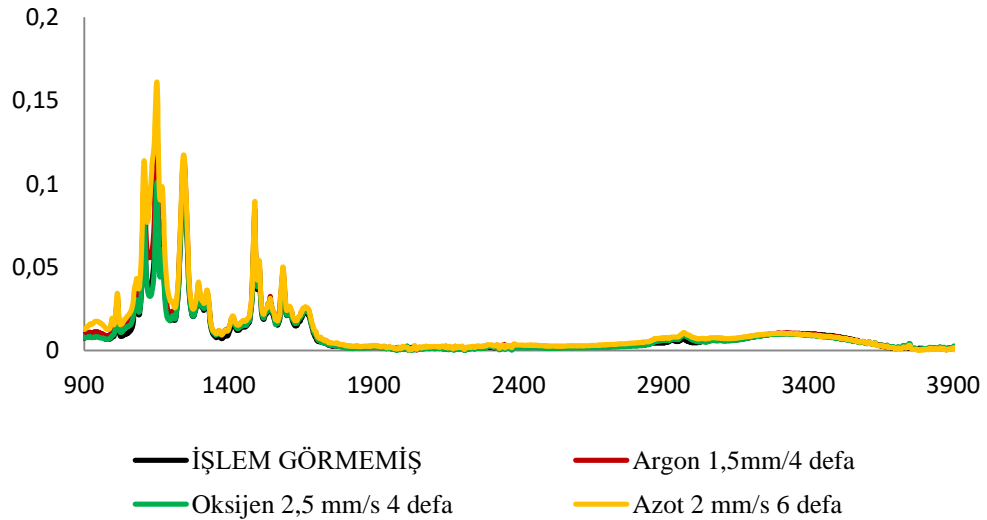
4.2.2.1. Plazma uygulamaları ile modifiye edilen ticari poliamid ters ozmoz membranlarına ait FTIR - ATR spektrumları

Yüzey serbest enerjisi ve bileşenleri veri sonuçlarının değerlendirmesine göre uygun görülen Toray UTC 73U PA membranlar için işlem görmemiş ve farklı öncü gazlar

kullanılarak uygulanan düşük basınç ve atmosferik basınç plazma işlemleri sonrasında ölçülen FTIR-ATR spektrumları sırasıyla Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'de gösterilmiştir.



Şekil 4.5. Farklı öncü gazlar kullanılarak uygulanan düşük basınç plazma işlemleri sonrasında TORAY UTC 73 U poliamid ters ozmoz membran yüzeyine ait FTIR-ATR spektrumu



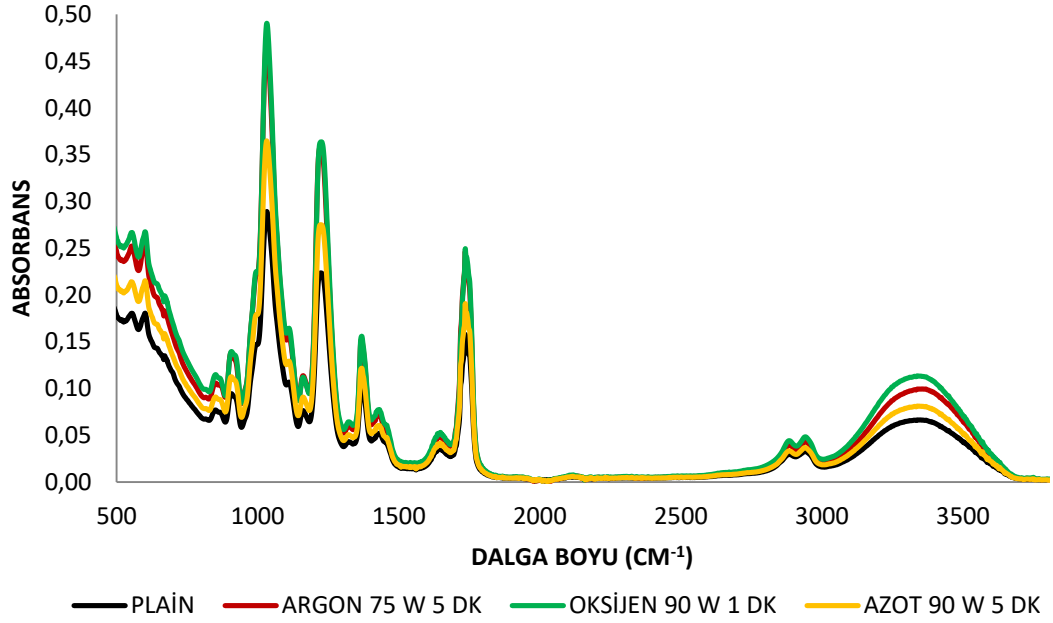
Şekil 4.6. Farklı öncü gazlar kullanılarak uygulanan atmosferik basınç plazma işlemleri sonrasında TORAY UTC 73 U poliamid ters ozmoz membran yüzeyine ait FTIR-ATR spektrumu

FTIR-ATR spektrumları incelendiğinde 3296, 3078, 2930, 2860, 1663, 1630 ve 1580 cm^{-1} 'de bulunan pikler PA membranlar için karakteristik piklerdir. Yüksek yoğunlukta 3296 cm^{-1} 'de ve düşük yoğunlukta 3078 cm^{-1} 'de görülen tepeler ikincil amidlerin, $\nu(\text{N-H})$, transvibrasyonunu göstermektedir. 720 cm^{-1} 'de görülen deformasyon titreşim piki $\delta(\text{N-H})$ sekonder amidin bağlı olduğu hidrojenin varlığını gösterirken, sekonder amid grubunun varlığını teyit etmektedir. 2930 ve 2860 cm^{-1} 'da görülen daha küçük pik $\nu(\text{C-H})$ 'in asimetric ve simetric titreşimlerini vermektedir. (Yaman, 2008). Spektrumda 3300 cm^{-1} 'de görülen pik O-H veya N-H grubuna ait olan piktir. FTIR-ATR spektrumunda plazma işlemi uygulaması sonrasında, işlem görmemiş ve plazma uygulanan membran yüzeyleri arasında yeni pik oluşumu görülmemiştir. Bununla birlikte, işlem görmüş numunelerin pik boyutlarında belirgin şekilde artış görülmüştür.

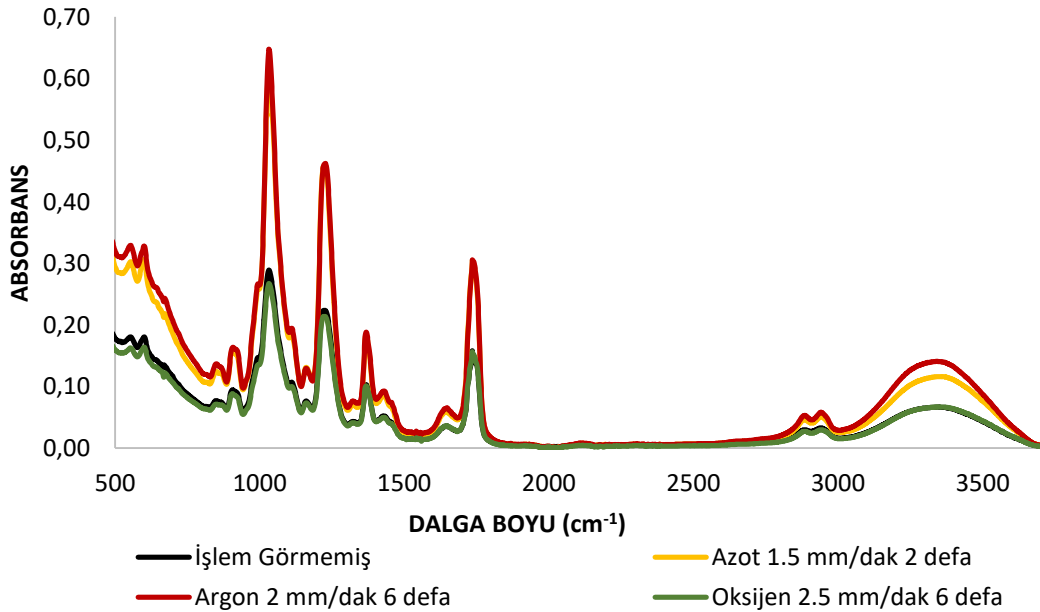
PS tabakasına ait karakteristik 1585 cm^{-1} ve 1490 cm^{-1} bantları argon gazı plazma uygulamasında ön plana çıkmaktadır. Burada membran yüzeyinde zayıf bağların koparak yüzeyde aşınmaların meydana geldiği yorumu yapılabilir (Guruvenket, Rao, Komath & Raichur, 2004). Yüzey enerjileri incelendiğinde DBP uygulamasının etkili azot gazı öncülüğünde gerçekleştiği görülmüştür. FTIR-ATR spektrumunda piklerin yoğunluğu azot gazında maksimum seviyeye ulaşmaktadır. Azot gazı membran yüzeyinin işlevselleştirilmesine katkı sağlarken bir yandan da yüzeye oksijen bazlı bileşiklerin bağlanmasını hızlandırmaktadır (Sanchis, Calvo, Fenollar, Garcia & Balart, 2008).

4.2.2.2. Plazma uygulamaları ile modifiye edilen ticari selüloz asetat ters ozmoz membranlarına Ait FTIR - ATR spektrumları

Yüzey enerjisi bileşenleri veri sonuçlarına göre uygun görülen GE Osmonics CE CA membranlar için işlem görmemiş ve farklı öncü gazlar kullanılarak uygulanan DBP ve ABP işlemleri sonrasında ölçülen FTIR-ATR spektrumları sırasıyla Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de verilmektedir.



Şekil 4.7. Farklı öncü gazlar kullanılarak uygulanan düşük basınç plazma işlemleri sonrasında GE Osmonics CE selüloz asetat ters ozmoz membran yüzeyine ait FTIR-ATR spektrumu



Şekil 4.8. Farklı öncü gazlar kullanılarak uygulanan atmosferik basınç plazma işlemleri sonrasında GE Osmonics CE selüloz asetat ters ozmoz membran yüzeyine ait FTIR-ATR spektrumu

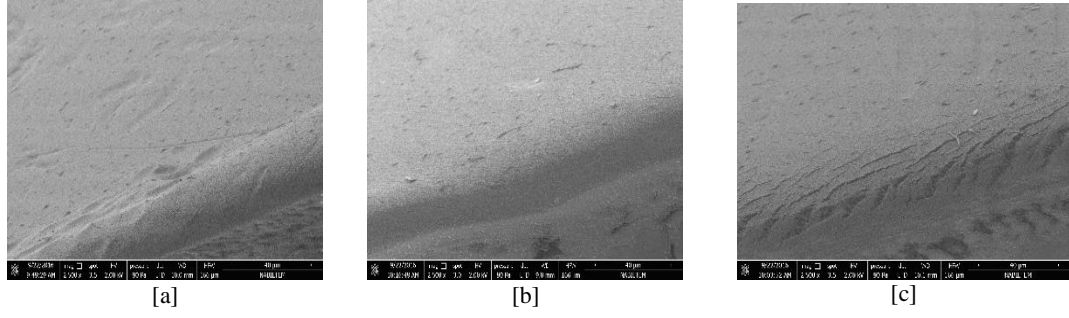
1751, 1432, 1369, 1233, 1161, 1034 ve 902 cm^{-1} 'de absorpsiyon veren pikler CA membran yüzeyine ait karakteristik piklerdir (Güleç vd., 2010; Liu, Chen, Wu, Shen & Lin, 2010). 2500-4000 cm^{-1} bölgesindeki absorpsiyon tepeleri CA membrana ait karakteristik pikler ile karşılaştırıldığında, daha zayıf bir karakter göstermektedir. Bu bölge OH, NH₂ ve CH₂ gruplarının gerilme titreşimlerine aittir (Güleç vd., 2010). Bunun yanı sıra FTIR-ATR spektrumunda 1641 cm^{-1} bandında serbest hidroksil gruplarına ait küçük bir bant görülmektedir. Bunun nedeni plazma işlemi sonrasında membran yüzeyinin, oda koşullarında bulunan su buharını yüzeyine bağlamasıdır (Choukourov vd., 2004). Ayrıca, CA membran spektrumunda 2944 ve 2886 cm^{-1} 'de bulunan pikler CH gerilmesini gösteren absorpsiyon bantlarıdır (Al-Ahmed vd., 2004, Güleç vd., 2010).

İşlem görmemiş ve plazma işlemi uygulanmış tüm parametreler için spektrumlar benzer özelliktedir. Plazma işlemi sonrasında spektrumda yeni pikler görülmemektedir. FTIR-ATR spektrumunda piklerin yoğunluğu oksijen ve azot gazları uygulanan parametreler için ΔG_{iwi} değerlerindeki artış ile eşdeğer olarak maksimum seviyeye ulaşmaktadır.

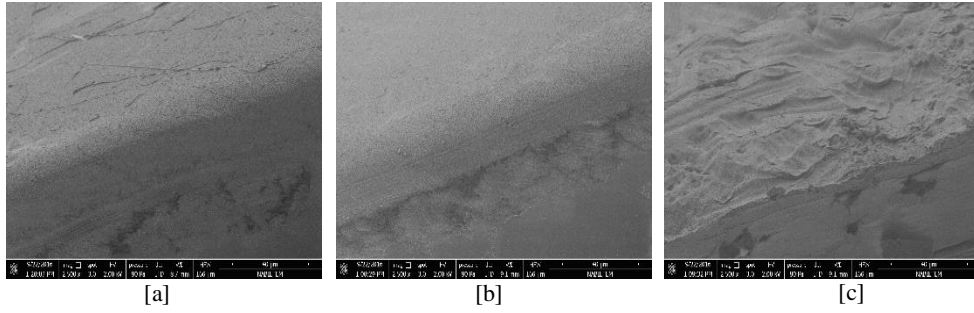
4.3.SEM bulguları

4.3.1. Toray UTC73U poliamid membranlara ait SEM bulguları

Plazma işleminin Toray UTC73U poliamid membran yüzeylerinde meydana getirdiği değişimler SEM analizleri ile incelenmiştir. Düşük basınç ve atmosferik basınç plazma uygulanan membran yüzey analizleri Şekil 4.9-4.10' da verilmiştir.



Şekil 4.9. Düşük basınç plazma uygulamaları ile modifiye edilen Toray UTC73U poliamid membrana ait SEM görüntüleri: [a] Oksijen 90W 5 dak; [b] Azot 90W 15 dak; [c] Argon 90 W 10 dak

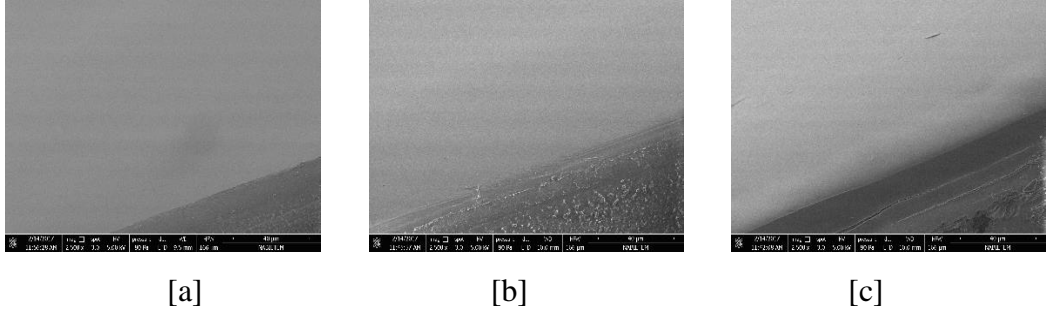


Şekil 4.10. Atmosferik basınç plazma uygulamaları ile modifiye edilen Toray UTC73U poliamid membrana ait SEM görüntüleri: [a] Oksijen 2.5 mm/s 4 kez; [b] Azot 2 mm/s 6 kez; [c] Argon 1.5 mm/s 4 kez

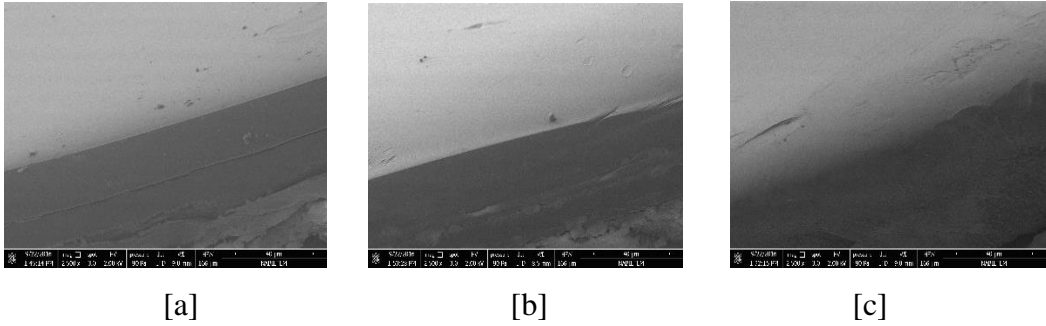
Şekil 4.10’da görüldüğü gibi, atmosferik basınç argon gazı uygulaması için plazma işleminin yüzeye zarar verdiği görülmektedir. ΔG_{iwi} değerlerinde görülen negatif değerler de membran yüzey pürüzlülüğünü doğrular niteliktedir. Yüzeylerin kenarlarında görülen çatlaklar membranın analiz için hazırlanması esnasında meydana gelmiştir. Genel olarak işlem görmemiş membranlarla kıyaslandığında plazma, yüzeylerde pürüzlülüğün azalmasına neden olmuştur. Yüzeylerdeki değişim yüzey serbest enerjisi bileşenlerindeki değişim ile paralel etki göstermiştir.

4.3.2. GE Osmonics CE selüloz asetat membranlara ait SEM bulguları

Plazma işleminin GE Osmonics CE selüloz asetat ters ozmoz membran yüzeylerinde meydana getirdiği değişimler SEM analizleri ile incelenmiştir. Düşük ve atmosferik basınç plazma uygulanan yüzey analizleri Şekil 4.11- 4.12’ de verilmiştir.



Şekil 4.11. Düşük basınç plazma uygulamaları ile modifiye edilen GE Osmonics CE selüloz asetat ters ozmoz membranına ait SEM görüntüleri: [a] Oksijen 90W 1 dak; [b] Azot 90W 5 dak; [c] Argon 75 W 5 dak



Şekil 4.12. Atmosferik plazma uygulamaları ile modifiye edilen GE Osmonics CE selüloz asetat ters ozmoz membranına ait SEM görüntüleri: [a] Oksijen 2.5 mm/s 6 kez; [b] Azot 1.5 mm/s 2 kez; [c] Argon 2 mm/s 6 kez

GE Osmonics CE selüloz asetat membranına ait SEM görüntüleri incelendiğinde plazma işleminin yüzey pürüzlülüğünü azalttığı açıkça görülmektedir. Yüzey yapısal ve kimyasal değişikliklerinin derecesi plazma parametrelerinin değiştirilmesi ile ayarlanabilmektedir. Yüzey özelliklerinde meydana gelen bu değişiklikler, membranın akı özelliklerinde etkiye sahip olmaktadır.

FTIR-ATR ve SEM analizleri neticesinde poliamid ve selüloz asetat ters ozmoz membran yüzeyleri için düşük basınç ve atmosferik basınç plazma uygulamalarında etkin plazma parametreleri belirlenerek ters ozmoz prosesinde akı profilleri incelenmiştir. Belirlenen sonuçlar Çizelge 4.8' de sunulmaktadır.

Çizelge 4.8. Düşük ve atmosferik basınç plazma uygulamaları için belirlenen etkin parametreler

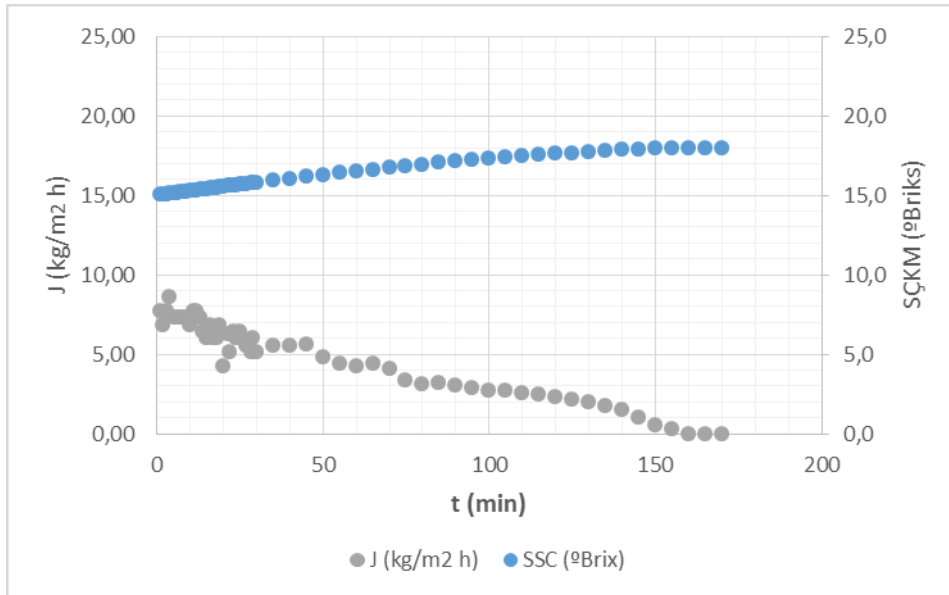
Membran	Plazma çeşidi	Gaz	Parametre
Poliamid membran	Düşük Basınç Plazma	Azot	90 W 15 dak
	Atmosferik Basınç Plazma	Oksijen	2,5mm/dak 4 kez
Selüloz asetat membran	Düşük Basınç Plazma	Azot	90 W 5 dak
	Atmosferik Basınç Plazma	Argon	2mm/dak 6 kez

4.4.İşlem görmemiş ve plazma modifiye ters ozmoz membranları ile nar sularının konsantrasyonu

Çalışma kapsamında Bölüm 3.2.4 ve Şekil 3.6’da verilen akım şemasına göre üretilen ve başlangıçta 15°Briks kuru madde içeriğine sahip berrak nar suları, ters ozmoz prosesi ile konsantre edilmiştir. Konsantrasyon işlemleri boyunca, meyve suyundan uzaklaştırılan su miktarı ölçülerek akı değerleri Bölüm 3.2.4 ve Eşitlik 3.6’ya göre hesaplanmıştır. Ters ozmoz prosesinde atmosferik ve düşük basınç plazma ile modifiye edilen ve işlem görmemiş poliamid ve selüloz asetat ters ozmoz membranlar kullanılmıştır. Uygulanan plazma işleminin ters ozmoz uygulamasına etkisi zamana bağlı akı ve suda çözünen kuru madde profilleri incelenerek araştırılmıştır.

4.4.1.İşlem görmemiş ve plazma modifiye poliamid ters ozmoz membranları ile nar sularının ön konsantrasyonu

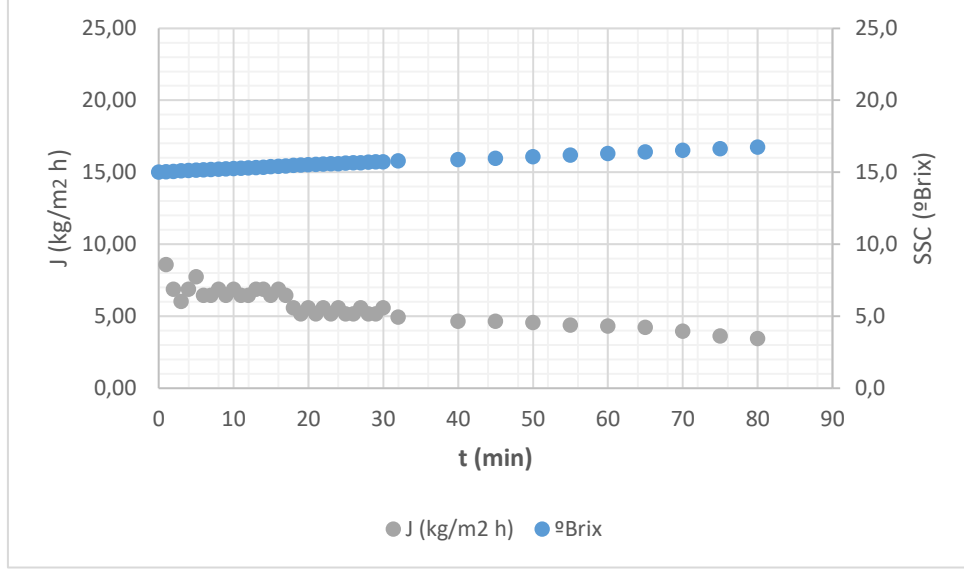
İşlem görmemiş ticari poliamid membranın kullanıldığı ters ozmoz sistemi ile konsantrasyon süresince akı (J) ve suda çözünen kuru madde (SÇKM) değerlerindeki değişimler sırasıyla Şekil 4.13’de gösterilmektedir.



Şekil 4.13. İşlem görmemiş ticari poliamid ters ozmoz membranı (Toray UTC 73U) ile nar suyu ön konsantrasyonu sırasında akı ve retentat çözünen kuru madde profili

İşlem görmemiş ticari poliamid membran kullanılarak uygulanan ters ozmoz prosesi için başlangıç akısı $7.71 \text{ kg/m}^2\text{h}$ düzeyinde iken, 80 dakikalık işlem sonrasında akı %60 oranında azalarak $3.09 \text{ kg/m}^2\text{h}$ düzeyine gerilemiştir. 160 dakikalık işlem sonrasında ise %100 azalarak su geçişi durmuştur. 15°Briks kuru madde içeriğine sahip berrak nar suyunun kuru madde miktarı 80 dakikalık işlem sonrasında, işlem görmemiş ticari membran ile ancak 16.94°Brikse konsantre edilebilmiştir. Ters ozmoz ile konsantrasyon esnasında meyve suyunda bulunan büyük moleküllü bileşiklerin retentat tarafında konsantre olması, ozmotik basıncın sürekli artmasına neden olmaktadır. Sabit basınç altında gerçekleşen ters ozmoz sisteminde ozmotik basıncın sürekli artması, membran performansını düşürerek, permeat akısının azalmasına neden olmaktadır (Agenson & Urase, 2007). Matta vd. (2004) yaptıkları çalışmada mikrofiltrasyon ile durultulan Barbados kirazı suyunu, 6 MPa transmembran basınç altında TO prosesi ile 7 °Briksten 29.2 °Brikse kadar konsantre edebilmişlerdir. Echavarría vd. (2012) basınç artışının TO prosesindeki etkisini araştırmak amacı ile 12.2 °Brikslik şeftali, armut, elma ve mandalina karışımını TO prosesi ile konsantre etmiştir. 2 ve 4 MPa çalışma basıncında 12.2 °Briks olan meyve suyu karışımını sırasıyla 21.52° ve 30.5 °Briks seviyelerine çıkarabilmişlerdir. Rektor vd. (2007) yaptıkları çalışmada sırasıyla başlangıç çözünür kuru madde düzeyleri 17.5 ve 15.2 °Briks olan beyaz ve kırmızı üzümlerin çözünür kuru madde miktarını TO prosesi kullanarak konsantre ederek 23 °Briks'e çıkarırken, Pap vd. (2009) ise frenk üzümünü ters ozmoz uygulamasıyla konsantre ederek °Briks seviyesini ancak 16.58 den 28.68' e yükseltebilmişlerdir.

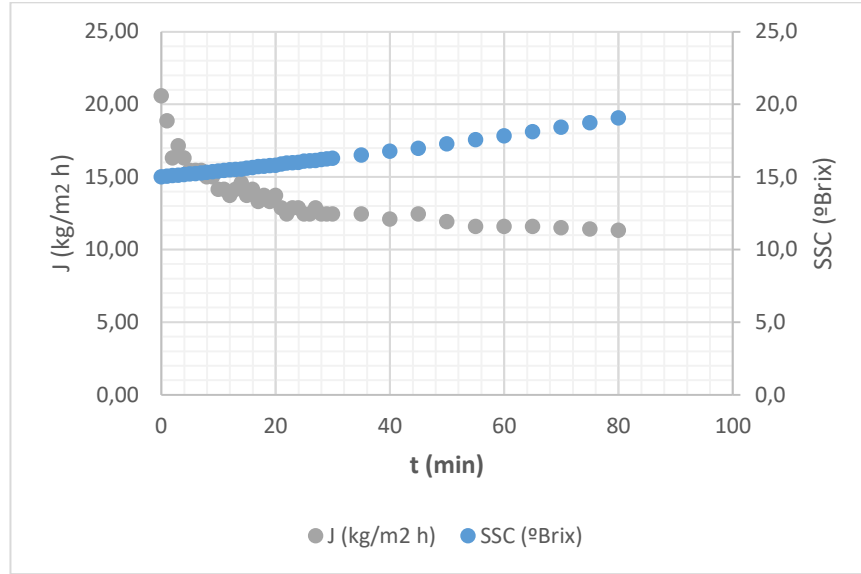
Atmosferik basınçta oksijen öncü gazı ile 2.5 mm/dk tabla hızı ve 4 kez işleme sayısı parametreleri kullanılarak modifiye edilen ticari poliamid ters ozmoz membranı ile nar suyu konsantrasyonu sırasında erişilen akı profili ve retentat çözünür kuru maddesindeki değişim Şekil 4.14'te verilmektedir.



Şekil 4.14. Atmosferik basınç oksijen plazması ile modifiye edilen ticari poliamid ters ozmoz membranı (Toray UTC 73U) ile nar suyu ön konsantrasyonu sırasında akı ve retentat çözünür kuru madde profili

Atmosferik basınç oksijen plazması ile modifiye edilen poliamid membran kullanılarak uygulanan konsantrasyon işlemi için başlangıç akısı, işlem görmemiş membrana kıyasla artış göstererek 8.57 kg/m²h düzeyine yükselmiştir. Başlangıç akısında görülen %11 oranındaki artış plazma uygulamasının yüzeyi hidrofilik yönde modifikasyonu ile ilişkilendirilmiştir. Oksijen plazma uygulanan polisülfon membran yüzeyleri için yüzeyde oksijen içerikli bileşiklerin artışı ile yüzeyde hidrofilik tabaka oluşumuna yönelik literatür verileri mevcuttur (Kim vd., 2002). Diğer taraftan, başlangıç akısında gözlenen artış süreç boyunca korunamamış ve 80 dakikalık işlem sonrasında akı 3.43 kg/m²h seviyesine düşerek %60 oranında azalmayla işlem görmemiş membranla erişilen değerlerle aynı düzeylerde kalmıştır. Bu süreçte 15 °Briks başlangıç çözünür kuru madde miktarına sahip berrak nar sularının konsantrasyonu 16.7 °Brikse kadar yükselmiştir. İşlem görmemiş poliamid membranda 80 dakika sonunda permeat akısının 3.09 kg/m²h ve ulaşılan Briks seviyesinin ise yaklaşık olarak 16.9 °Briks düzeyinde olduğu göz önünde bulundurulduğunda, atmosferik basınçta oksijen plazma uygulamasının poliamid membranın performansında belirgin bir artışa neden olmadığı görülmektedir. Atmosferik basınç plazma uygulamasının vakum plazmaya göre etkinliğinin daha sınırlı olabileceği belirtilmekte ve bu durum atmosferik plazma

uygulamasında membran yüzeyinin atmosfer gazları ile etkileşime açık olması ile ilişkilendirilmektedir. (Seventekin & Özdoğan, 2008).

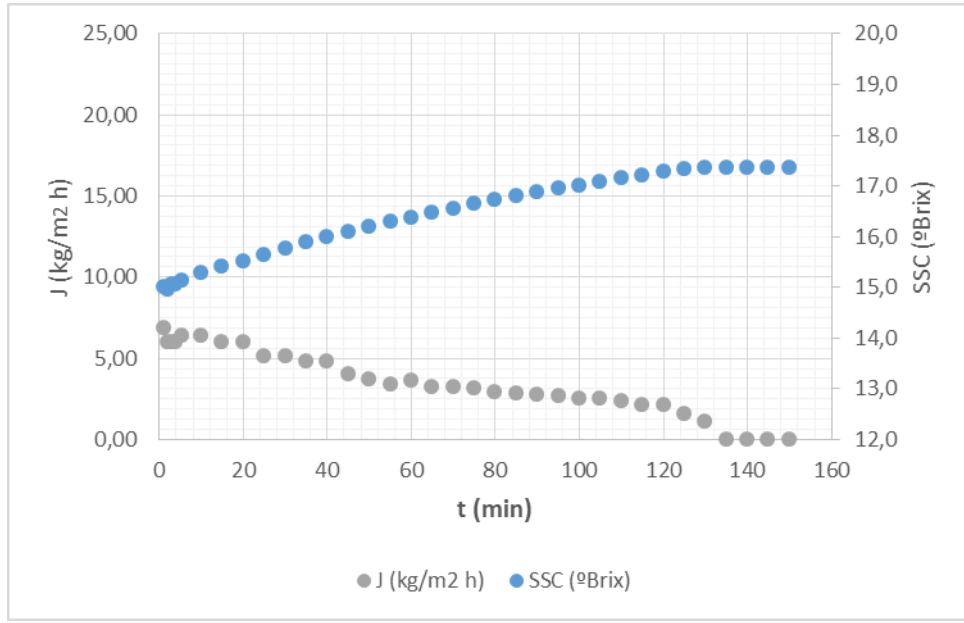


Şekil 4.15. Düşük basınç azot plazması ile modifiye edilen ticari poliamid ters ozmoz membranı (Toray UTC 73U) ile nar suyu ön konsantrasyonu sırasında akı ve retentat çözünür kuru madde profili

Düşük basınç azot plazma ile modifiye edilen poliamid membranın kullanıldığı konsantrasyon işlemi için ise başlangıç akısı işlem görmemiş membran ile kıyaslandığında yaklaşık üç kat artış göstererek 20,50 kg/m²h seviyesine yükselmiştir (Şekil 4.15). 80 dakika sonunda ise akı ancak 11,31 kg/m²h seviyelerine inmiş olup, bu değer işlem görmemiş poliamid membranının başlangıç akı değerinden yaklaşık %30 daha yüksek bir değerdir. Başlangıç akısında görülen bu artış düşük basınç plazma uygulamasının yüzeyi hidrofilik yönde modifikasyonu ile ilişkilendirilmektedir. Hidrofilik yüzeylerde daha iyi akı performansı beklenmektedir (Wavhal & Fisher, 2005). Kim vd. (2011) yapmış oldukları çalışmada aromatik poliamid manofiltrasyon membran yüzeylerine düşük basınç NH₃ plazma uygulamasının hidrofilik bir yüzey oluşturduğu ve akı profilini %20 oranında geliştirdiği gösterilmiştir. Konsantrasyon sürecinde akı profilinde gözlenen bu olumlu etki suda çözünür kuru madde miktarını da önemli ölçüde etkilemiştir. 15°Briks kuru madde içeriğine sahip berrak nar 80 dakikalık işlem sonrasında düşük basınç plazma modifiye membran ile 19,06 °Brikse kadar konsantre edilmiştir.

4.4.2. İşlem görmemiş ve plazma modifiye selüloz asetat ters ozmoz membranları ile nar sularının konsantrasyonu

İşlem görmemiş ticari selüloz asetat ters ozmoz membranı ile nar suyu konsantrasyonu sırasında erişilen akı profili (J) ve suda çözümlü kuru madde (SÇKM), değişimleri Şekil 4.16'da verilmektedir.

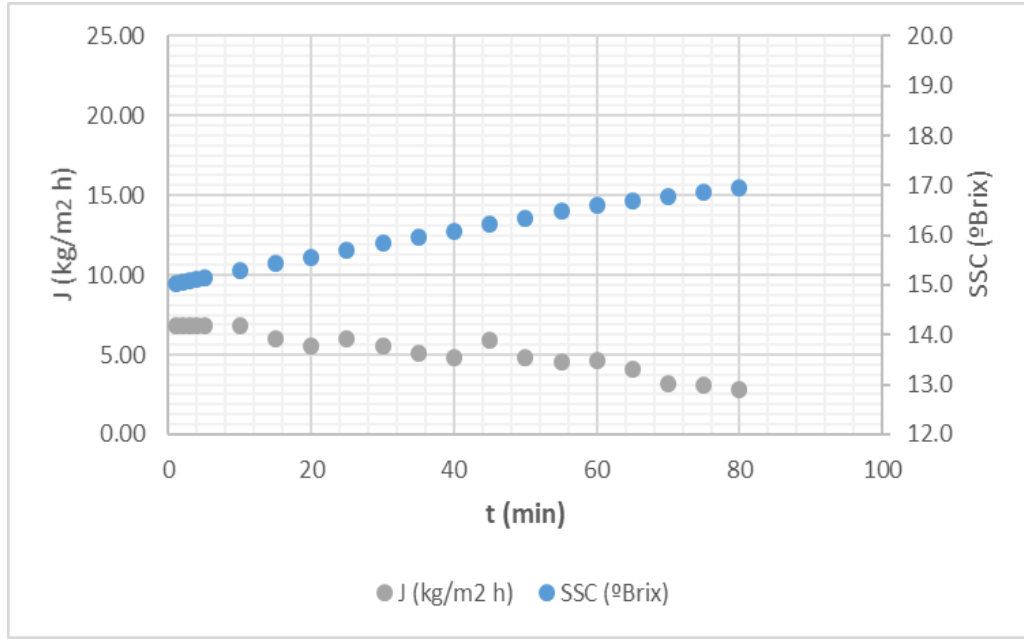


Şekil 4.16. İşlem görmemiş ticari selüloz asetat ters ozmoz membranı (GE Osmonics CE) ile nar suyu ön konsantrasyonu sırasında akı ve retentat çözünür kuru madde profili

İşlem görmemiş ticari selüloz asetat membran kullanılarak uygulanan ters ozmoz prosesi için başlangıç akısı $6.86 \text{ kg/m}^2\text{h}$ düzeyinde iken, 80 dakikalık işlem sonrasında akı %58 azalarak $2.91 \text{ kg/m}^2\text{h}$ düzeyine gerilemiştir. 135 dakikalık işlem sonrasında ise %100 azalma göstererek su geçişi durmuştur. 15°Briks kuru madde içeriğine sahip berrak nar suyunun kuru madde miktarı 80 dakikalık işlem sonrasında, işlem görmemiş membran için 16.7°Brikse ulaşılmıştır.

Atmosferik basınçta argon plazması ile 2.0 mm/dak tabla hızı ve 6 kez işleme sayısı parametreleri kullanılarak modifiye edilen ticari selüloz asetat ters ozmoz membranı ile nar suyu konsantrasyonu sırasında erişilen akı profili ve suda çözümlü kuru maddedeki değişim Şekil 4.17'de verilmektedir. Atmosferik basınç argon plazma modifiye selüloz asetat membran kullanılarak uygulanan ters ozmoz prosesi için başlangıç akısı 6.86

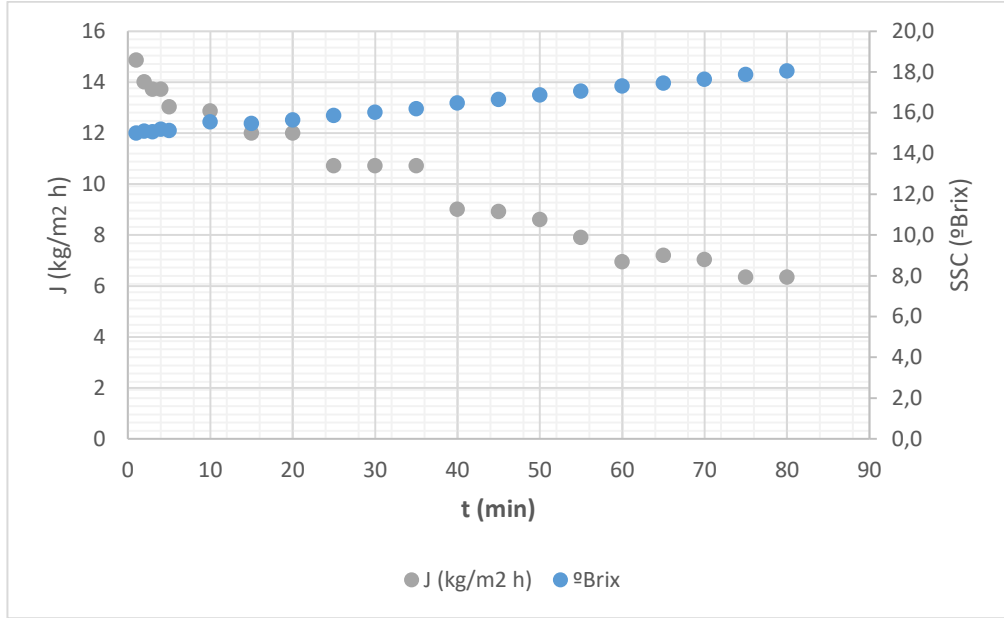
kg/m²h düzeyinde iken, 80 dakikalık işlem sonrasında %59 azalarak 2.83 kg/m²h seviyesine düşmüştür. Atmosferik basınç argon plazma uygulaması ters ozmoz performansında belirgin bir gelişime neden olmamıştır. Argon plazma uygulanan yüzeylerde görülen muhtemel etching etkisi membran performansının gelişimini olumsuz yönde etkilemiş olabilir (Özgen, 2011).



Şekil 4.17. Atmosferik argon plazması ile modifiye edilen ticari selüloz asetat ters ozmoz membranı (GE Osmonics CE) ile nar suyu ön konsantrasyonu sırasında akı ve retentat çözünür kuru madde profili

Düşük basınç azot plazması ile modifiye edilen selüloz asetat membranının kullanıldığı konsantrasyon işlemi için ise başlangıç akısı işlem görmemiş membran ile kıyaslandığında yaklaşık iki kat artış göstererek 14.86 kg/m²h seviyesine yükselmiştir. 80 dakikalık işlem sonrasında akı %57 azalma göstererek ancak 6.34 kg/m²h düzeyine düşmüştür. Azot gazı plazma uygulaması polimer yüzeyinde reaksiyonların hızlanmasına ve radikal grupların yüzeye dahil edilmesine neden olan reaktif plazma ortamıdır. Azot plazmasına maruz kalan yüzeylerde, amin, imin, amid, nitril vb. gruplar oluşmaktadır. Aynı zamanda modifiye membran yüzeyinin havaya maruz kalması, yüzeyde oksijen içerikli bileşiklerin artmasına neden olurken yüzeyleri hidrofilik hale getirmektedir (Gancarz vd., 2000). Başlangıç akısındaki artış, düşük basınç azot plazma uygulamasının yüzeyin adezyon ve ıslanabilirlik özelliklerini geliştirdiğinin ve yüzeyi

hidrofilik yönde modifikasyonunun göstergesidir. Hidrofilik yüzeylerde kirlenmenin daha geç olması beklenmektedir. Bunun nedeni ise, yüzeyde oluşan koruyucu tabakanın yüzey ile su arasındaki yüzey gerilimini düşürmesidir (Cerrah, 2016).



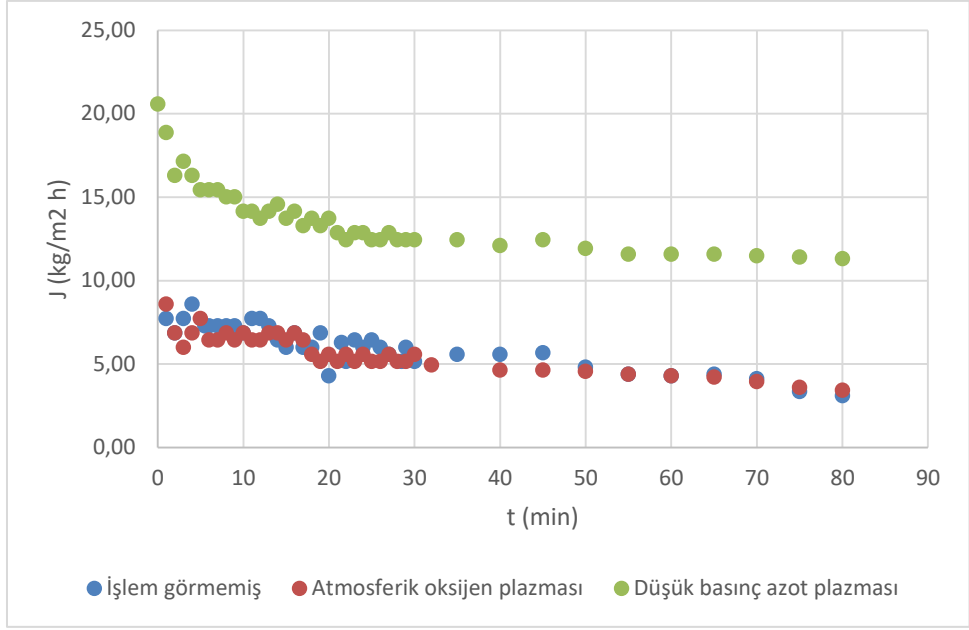
Şekil 1.18. Düşük basınç azot plazması ile modifiye edilen ticari selüloz asetat ters ozmoz membranı (GE Osmonics CE) ile nar suyu ön konsantrasyonu sırasında akı ve retentat çözünür kuru madde profili

4.4.3. Plazma modifikasyonunun ticari ters ozmoz membran performanslarına etkisi

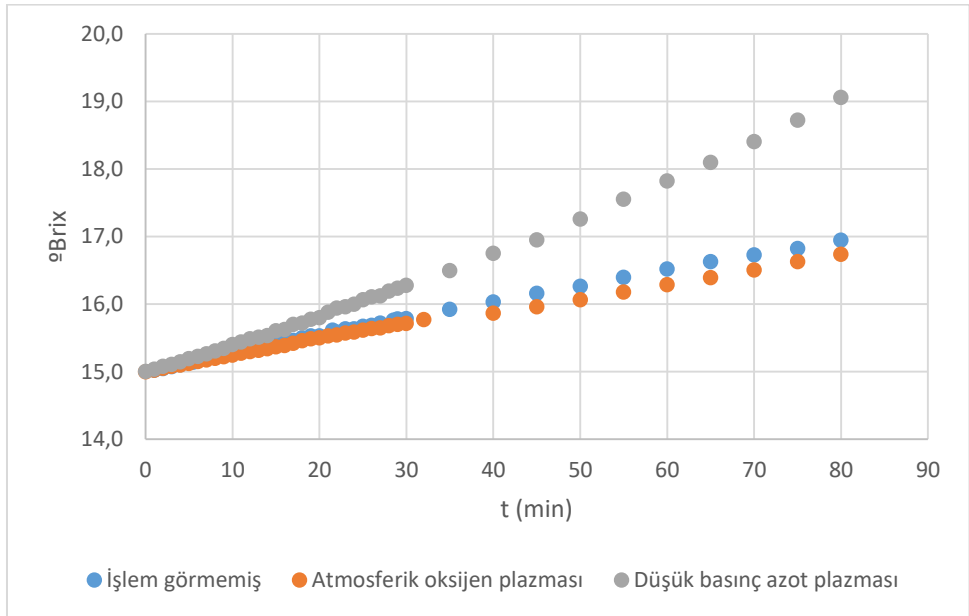
İşlem görmüş ve görmemiş poliamid ters ozmoz membran performansları akı profili ve erişilen suda çözünür kuru madde seviyeleri dikkate alınarak karşılaştırmalı olarak incelenmiştir (Şekil 4.19) Atmosferik basınçta oksijen plazmasının işlem görmemiş membranın akı profiline herhangi bir etkisinin olmadığı Şekil 4.19a'da da belirgin şekilde görülmektedir. Diğer taraftan, düşük basınç azot plazması ile modifiye edilen poliamid membranın akı seviyesi tüm proses boyunca, diğer iki membrana kıyasla oldukça yüksek seviyelerde kalmıştır.

Basınç temelli membran proseslerinde akı profili grafiği temel olarak iki ayrı bölümden oluşmaktadır: [1] Proses başında porların iç kısımlarına ve yüzeyine adsorplanan tanecikler nedeniyle oluşan iç polarizasyon tabakası ile ilişkilendirilen hızlı

bir akı düşüşünün gözlemlendiği bölge; [2] bu bölgenin devamında, artık porların tıkanmaya başladığı ve kek tabakasının olduğu, sonuç olarak da yatışkına yakın bir profilin gözlemlendiği bölge. Akı profilleri bakımından bir kıyaslama yapıldığında, atmosferik basınçta plazma ile modifiye edilen ve işlem görmemiş membranların, düşük basınç azot plazması ile modifiye edilen membrana kıyasla daha sabit değerlerde seyrettiği görülmektedir. Basınç temelli membran proseslerinde başlangıç akısının yatışkına yakın bu eğilimi genellikle membranların kirlenme eğiliminin daha yüksek olduğunun bir göstergesi olarak değerlendirilmektedir (Cassano & Drioli, 2007; Onsekizoğlu Bağcı, 2014). Düşük basınç azot plazması ile modifiye edilen poliamid membranda ise ilk 10 dakikada akıda hızlı bir düşüş gözlenmiş, bu noktadan sonra akı daha yatışkın bir hal almıştır. Bu durum da düşük basınç ile modifiye edilen membranda iç polarizasyon ve adsorpsiyon etkilerinin daha baskın olduğunun; membran geçirgenliğinin daha yüksek olduğunun bir göstergesidir.



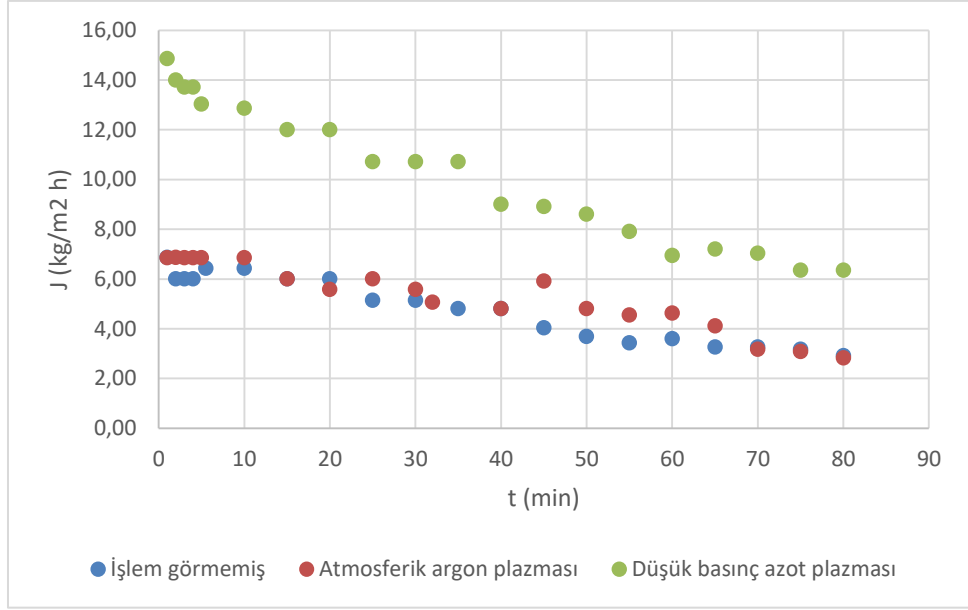
[a]



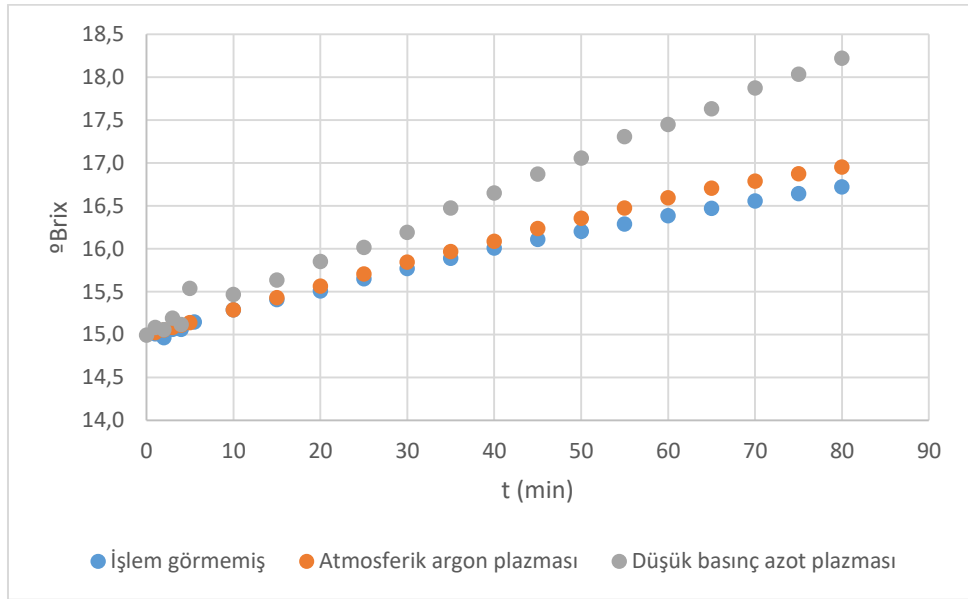
[b]

Şekil 4.19. İşlem görmemiş ve plazma uygulamaları ile modifiye edilen ticari poliamid ters ozmoz membranları (Toray UTC 73U) ile nar suyu ön konsantrasyonu sırasında akı [a] ve retentat çözünür kuru madde miktarındaki [b] değişimler

İşlem görmüş ve görmemiş ticari selüloz asetat ters ozmoz membran performansları akı profili ve erişilen suda çözünür kuru madde seviyeleri dikkate alınarak karşılaştırmalı olarak incelenmiştir (Şekil 4.20). Atmosferik basınç argon plazmasının işlem görmemiş membranın akı profiline herhangi bir etkisinin olmadığı Şekil 4.20.a'da belirgin şekilde görülmektedir. Diğer taraftan, düşük basınç azot plazması ile modifiye edilen membranın akı seviyesi tüm proses boyunca, diğer iki membrana kıyasla daha yüksek seviyelerdedir. Ancak selüloz asetat membranda görülen artış oranı, poliamid membrana kıyasla daha düşük düzeyde kalmıştır. Selüloz asetat membranda da, poliamid membrana benzer şekilde akı profilinde iki bölge görülmektedir. Ancak, düşük basınç azot plazması ile modifiye edilen selüloz asetat membranda başlangıçta hızlı bir akı düşüşünün gözlemlendiği [1] numaralı bölge, poliamid membranda gözlenen farklılık kadar büyük boyutta olmamıştır. 80 dakika boyunca retentatın Briks seviyesindeki değişimde (Şekil 4.20.b) de bu durum açıkça görülmektedir. Düşük basınç plazma ile modifiye edilen membrandaki çözünür kuru maddede gözle görülebilir farklılık ancak 35-40 dakika sonunda oluşmaya başlamıştır.



[a]



[b]

Şekil 4.20. İşlem görmemiş ve plazma uygulamaları ile modifiye edilen ticari selüloz asetat ters ozmoz membranı (GE Osmonics CE) ile nar suyu ön konsantrasyonu sırasında akı [a] ve retentat çözünür kuru madde miktarındaki [b] değişimler

Görüldüğü üzere, poliamid membranlar, selüloz asetat membrana göre daha üstün su akışı ve kirlenme direnci sunmaktadırlar. Aynı koşullar altında, ticari poliamid membranlarla erişilen suda çözünür kuru madde miktarı selüloz asetat membrana kıyasla daha yüksek bulunmuştur. Chua vd. (1987) yapmış oldukları çalışmada elma suyunun ters ozmoz ile konsantrasyonu esnasında PA ve CA membranların performanslarını değerlendirilmiştir. Değerlendirme sonucunda poliamid membranın, selüloz asetat membrana kıyasla daha yüksek akı ve konsantrasyon derecesine sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Yüzeyin adezyon gelişiminin sağlanarak yüzeye hidrofilik özellik kazandırmak amacı ile uygulanan plazma işlemleri arasında her iki membran için de düşük basınç azot plazma uygulaması atmosferik plazmaya göre daha etkili olmuştur. Düşük basınç plazma uygulaması sırasında enerjisi yüksek elektronların sinerjik etki göstermesi yüzey modifikasyonunu etkileyerek atmosferik basınç plazmadan daha verimli sonuçların meydana gelmesini sağlamaktadır (Teke, 2012). Azot gazı plazmasının reaktif bir plazma ortamı oluşturması, diğer gazlara oranla yüzeyde etki mekanizmasını arttırmaktadır. Azot plazma yüzeyde zayıf bağların koparak, yüzeye azot ve oksijen içerikli bileşiklerin bağlanmasını sağlamaktadır. Oluşan bu radikal gruplar suyun geçişini hızlandırmakta ve membranın daha geç kirlenmesini sağlamaktadır.

BÖLÜM 5

SONUÇLAR

Günümüzde meyve suyu konsantrasyon işlemi için klasik vakum evaporasyon gibi termal sistemler kullanılmaktadır. Bu sistemler üründe aroma kayıpları, pişmiş tat oluşumu ve renk bozulmaları gibi kalite kayıplarına neden olmaktadır. Bu doğrultuda son günlerde membran sistemleri, taze ürün özelliklerinin korunması amacıyla ön plana çıkmaktadır. Ters ozmoz prosesi son 40 yıldır üzerinde çalışılan önemli bir konudur. Çoğunlukla deniz suyunun saflaştırılmasında kullanılan yöntem son yıllarda meyve sularının konsantrasyonunda kullanılmaya başlanmıştır. Taze ürünün duyu ve besinsel değerlerinin termal proseslere kıyasla etkilenmemesi, enerji tüketiminin ve ekipman giderlerinin düşürülmesi gibi avantajları olmasına karşın ters ozmoz prosesi ozmotik basınç sınırlaması dolayısıyla geleneksel yöntemlerle konsantre edilen meyve sularının kuru madde miktarına erişememektedir. Bu nedenle ters ozmoz teknolojisi meyve suyu endüstrisinde ön konsantrasyon amacı ile kullanım potansiyeline sahiptir.

Proseste kullanılan ters ozmoz membranının yüzey pürüzlülüğü, hidrofobik karakteri, yüzey yükü gibi yüzey özellikleri membran kirlenmesini ve dolayısıyla membran performansını önemli ölçüde etkilemektedir. Polimer yapıdaki membranlar hidrofobik özellikteki yüzeyleriyle hızlı kirlenme eğilimindedir. Membran proseslerinde en önemli maliyeti membranın kendisi ve proseste tüketilen enerji oluşturmaktadır. Kirlenen membran daha fazla enerji tüketimine sebep olmakta ve kısa sürelerde değiştirilmesi gerekmektedir. Yani membran performansının geliştirilmesi, işletme maliyeti açısından oldukça önemlidir.

Yüzey özelliklerinin geliştirilmesi amacı ile fiziksel ve kimyasal modifikasyon yöntemleri kullanılmaktadır. Bunlar içerisinde kimyasallar ile yapılan işlemler, yüzeyde yoğun reaksiyonlara sebep olduğundan oldukça etkilidirler. Ancak modifikasyonlar

kararlılık göstermediğinden sonuçlar tekrarlanabilir değildir ve kullanılan kimyasallar çevre için tehlike oluştururlar. Son yıllarda çevre dostu alternatif yöntemlere artan ilgi ile birlikte plazma tekniği, en umut verici modifikasyonlar arasında gösterilmektedir. Plazma modifikasyonu yüzey özelliklerini istenilen doğrultuda değiştirirken, yığın yapıda herhangi bir değişikliğe neden olmamaktadır.

Çalışma kapsamında poliamid ve selüloz asetat yapıdaki ters ozmoz membranlar argon, azot ve oksijen gazları öncülüğünde, düşük ve atmosferik basınç plazma ile modifiye edilmişlerdir. Yüzey analiz sonuçları yüzey serbest enerjisi bileşenleri ve ΔG_{iwi} değerleri, Van Oss yaklaşımında Asit Baz denkliği kullanılarak belirlenmiş ve karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Bu veriler ışığında tutarlı yüksek polarite ve ΔG_{iwi} değerine sahip parametreler kullanılarak modifiye edilen membranların yüzeyleri FTIR-ATR ölçümleri ve SEM görüntüleri yardımıyla karakterize edilmiştir.

FTIR-ATR analizlerinde plazma işlemi sonrasında, işlem görmemiş ve plazma uygulanan membran yüzeyleri arasında yeni pik oluşumu görülmemiştir. Bununla birlikte, işlem görmüş numunelerin yüzey gruplarına ait pik boyutlarında belirgin şekilde artış görülmüştür. Poliamid membran spektrumunda membran yüzeyinin tam aromatik poliamid yapısında olduğu ve polisülfon destek tabakasına sahip olduğu görülmüştür. SEM analizlerinde poliamid yüzeyde polisülfon tabakasının varolduğu görsel olarak kanıtlanmıştır. Selüloz asetat membran yüzeyinde farklı polimeri bir destek materyaline rastlanmamıştır. Plazma uygulaması yüzeylerde pürüzlülüğün azalmasına neden olmuştur. Pürüzlülükteki azalma selüloz asetat membran yüzeylerinde daha belirgin görülmüştür. Yüzeylerdeki değişim yüzey serbest enerjisi bileşenlerindeki değişim ile paralel etki göstermiştir.

Uygulanan plazma işleminin ters ozmoz uygulamasının performansına etkisi zamana bağlı akı ve suda çözünür kuru madde profilleri incelenerek araştırılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde poliamid membranların, selüloz asetat membranlara göre daha üstün su akışı ve kirlenme direnci sunduğu görülmüştür. Aynı koşullar altında, ticari poliamid membranlarla erişilen suda çözünür kuru madde miktarı, selüloz asetat membrana kıyasla daha yüksek bulunmuştur.

Akı profilleri bakımından bir kıyaslama yapıldığında, atmosferik basınçta plazma ile modifiye edilen membranların kirlenme eğiliminin daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır. Düşük basınç plazması uygulanan membranlarda ise akıda daha hızlı bir

düşüş gözlenmiş ve bir noktadan sonra akı daha yatışkın bir hal almıştır. Bu durum düşük basınç ile modifiye edilen membranda iç polarizasyon ve adsorpsiyon etkilerinin daha baskın olduğunun; membran geçirgenliğinin daha yüksek olduğunun bir göstergesi olarak kabul edilmiştir. Atmosferik basınç plazma uygulamasının vakum plazmaya göre etkinliğinin daha sınırlı olduğu gösterilmiş ve bu durum atmosferik plazma uygulaması esnasında membran yüzeyinin atmosfer gazları ile etkileşimde olması ile ilişkilendirilmiştir.

KAYNAKLAR

- Acar, J. & Gökmen, V. (2005). *Meyve ve Sebze Suları Üretimi*. Ankara: Hacettepe Üniversitesi Yayınları.
- Agenson, K. O., & Urase, T. (2007). Change in membrane performance due to organic fouling in nanofiltration (NF)/reverse osmosis (RO) applications. *Separation and Purification Technology*, 55, 147–156.
- Ahmed, I. H. (2015). Recovery Of Caprolactam From Aqueous Solution Using Reverse Osmosis. M.Sc. Thesis, Selçuk Üniversitesi, Konya.
- Aksangür, İ. (2014). Ters osmoz sisteminden kaynaklanan konsantratin EDBM sistemi ile bertarafının ve optimizasyonunun araştırılması. Yüksek lisans tezi, Uludağ Üniversitesi, Bursa.
- Al-Ahmed, A., Mohammad, F., & Rahman, M. Z. A. (2004). Composites of polyaniline and cellulose acetate: Preparation, characterization, thermo-oxidative degradation and stability in terms of DC electrical conductivity retention. *Synthetic Metals*, 144, 29–49.
- Alper, N., Onsekizoglu, P., & Acar, J. (2009). Effects of various clarification treatments on phenolic compounds and organic acid compositions of pomegranate (*Punica granatum* L.) juice. *Journal of Food Processing and Preservation*, 35, 313–319.
- Armagan, O. G. (2013). Adhesion strength improvement of laminated fabrics through plasma surface modification. Ph. D. Thesis, Istanbul Technical University, İstanbul.
- Bagcı, P.O. (2014) Effective clarification of pomegranate juice: A comparative study of pretreatment methods and their influence on ultrafiltration flux. *Journal of Food Engineering*, 141, 58-64.
- Bárdos, L., & Baránková, H. (2010). Cold atmospheric plasma: Sources, processes, and applications. *Thin Solid Films*, 518 (23), 6705–6713.
- Burden, A. C. (2000). Advanced process control of a B-9 PERMASEP permeator desalination pilot plant. Master of engineering, University of Louisville, USA.
- Cassano, A., & Drioli, E. 2007. Concentration of clarified kiwifruit juice by osmotic distillation. *Journal of Food Engineering*, 79, 1397–1404.
- Cassano, A., Conidi, C., & Drioli, E. (2011). Clarification and concentration of pomegranate juice (*Punica granatum* L.) using membrane processes. *Journal of Food Engineering*, 107, 366-373.

- Cerrah, B. M. (2016). Preparation and characterization of antifouling TiO₂- polysulfone ultrafiltration membranes. Master Thesis, Marmara University, İstanbul.
- Chan, C. M., Ko, T. M., & Hiraoka, H. (1996). Polymer surface modification by plasmas and photons. *Surface Science Reports*, 24, 1-54.
- Cheng, Q., Zheng, Y., Yu, S., Zhu, H., Peng, X., Liu, J., Liu, J., Liu, M., & Gao, C. (2013). Surface modification of a commercial thin - film composite polyamide reverse osmosis membrane through graft polymerization of N-isopropylacrylamide followed by acrylic acid. *Journal of Membrane Science*, 447, 236–245.
- Chu, P. K., Chen, J. Y., Wang, L. P., & Huang, N. (2002). Plasma-surface modification of biomaterials. *Materials Science and Engineering R*, 36, 143–206.
- Chua, H. T., Rao, M. A., Acree, T. E., & Cunningham, D. G. (1987). Reverse osmosis concentration of apple juice: flux and flavor retention by cellulose acetate and polyamide membranes. *Journal of Food Process Engineering*, 9(3), 231–245.
- Coelho F. M. B., Nele, M., Ribeiro, R., Ferreira, T. F. N., & Amaral, P. F. F. (2016). Clostridium carboxidivorans' surface characterization using contact angle measurement (CAM). *Chemical Engineering Transactions*, 50, 277-282.
- Damar Hüner, İ., & Güleç, H. A. (2016). Gıda endüstrisinde kullanılan polimerik yapıda ultrafiltrasyon membranlarının serbest yüzey enerjisi analizinde farklı yaklaşımların karşılaştırılması. *Gıda*, 41 (2): 77-84.
- Echavarría, A. P., Falguera, V., Torras, C., Berdún, C., Pagán, J., & Ibarz, A. (2012). Ultrafiltration and reverse osmosis for clarification and concentration of fruit juices at pilot plant scale. *LWT - Food Science and Technology*, 46, 189-195.
- El Farricha, O., Sadiki, M., El Aabedy, A., Lekbach, Y., El Abed, S., Ibsouda, S., & El Yamani, J. (2015). The Stainless Steel 304l Surface Energy Properties Modification by Aqueous Extract from Salvia Officinalis. *International Scientific Research Journal*, 1(7), 42-47.
- Elimelech, M., Zhu, X., Childress, A. E., & Hong, S. (1997). Role of membrane surface morphology in colloidal fouling of cellulose acetate and composite aromatic polyamide reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science*, 127, 101-109.
- Erkmen, J. (2013). Boraksın bipolar membranlı bir hücrede elektrodializi ile borik asit ve sodyum hidroksit üretimi. Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.
- Ferrari, G., Maresca, P., & Ciccarone, R. (2010). The application of high hydrostatic pressure for the stabilization of functional foods: Pomegranate juice. *Journal of Food Engineering*, 100, 245–253.
- Gancarz, I., Pozniak, G., & Bryjak, M. (2000). Modification of polysulfone membranes 3. effect of nitrogen plasma. *European Polymer Journal*, 36, 1563-1569.

- Gardner, D. J. (1996). Application of the Lifshitz-van Der Waals Acid-base Approach to determine wood surface tension components. *Wood and Fiber Science*, 28(4), 422-428.
- Gulec, H. A., Topacılı, A., Topacılı C., Albayrak, N., & Mutlu, M. (2010). Modification of cellulose acetate membrane via low-pressure plasma polymerization for sugar separation applications: Part I. Membrane development and characterization. *Journal of Membrane Science*, 350, 310–321.
- Guruvenket, S., Rao, G. M., Komath, M., & Raichur, A. M. (2004). Plasma surface modification of polystyrene and polyethylene. *Applied Surface Science*, 236, 278–284.
- Güleç, A. (2011). Yüksek frekans atmosferik basınç plazma sisteminin incelenmesi. Doktora tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta.
- Güleç, H. A. (2004). Plazma polimerizasyonu ile modifiye yüzeylerde ıslanabilirlik ve yüzey enerjisi seviyesinin ölçümü. Yüksek lisans tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Güleç, H. A., Sarıoğlu, K., & Mutlu, M. (2006). Modification of food contacting surfaces by plasma polymerisation technique. Part I: Determination of hydrophilicity, hydrophobicity and surface free energy by contact angle method. *Journal of Food Engineering*, 75, 187–195.
- Güler, E. (2011). Farklı özellikte deniz sularından entegre ters ozmoz sistemi ile içme suyu eldesi. Yüksek lisans tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Gebze.
- Hegemann, D., Brunner, H., & Oehr, C. (2003). Plasma treatment of polymers for surface and adhesion improvement. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 208, 281–286.
- Hoek, E. M. V., Allred, J., Knoell, T., & Jeong, B. H. (2008). Modeling the effects of fouling on full-scale reverse osmosis processes. *Journal of Membrane Science*, 314, 33–49.
- Huang, C., Wu, S. Y., Liu, Y. C., Chang, Y. C., & Tsai C. Y. (2011). Static Water Contact Angle Analysis of Cyclonic Atmospheric Pressure Plasma-Activated Polycarbonate. *Japanese Journal of Applied Physics*, 50,1-5.
- Jiao, B., Cassano, A., & Drioli, E. (2004). Recent advances on membrane processes for the concentration of fruit juices: A review. *Journal of Food Engineering*, 63, 303-324.
- Juang, R. S., Huang, C., & Hsieh, C. L. (2014). Surface modification of PVDF ultrafiltration membranes by remote argon/methane gas mixture plasma for fouling reduction. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45, 2176–2186.
- Kamińska, A., Kaczmarek, H., & Kowalonek, J. (2002). The influence of side groups and polarity of polymers on the kind and effectiveness of their surface modification by air plasma action. *European Polymer Journal*, 38, 1915–1919.
- Kang, G. D., & Cao, Y. M. (2012). Development of antifouling reverse osmosis membranes for water treatment: A review. *Water Research*, 46, 584-600.

- Karahan, H. A. (2007). Atmosferik plazma kullanılarak doğal liflerinin yüzeysel özelliklerinin değiştirilmesi üzerine bir araştırma. Yüksek lisans tezi, Ege Üniversitesi, İzmir.
- Khulbe, K. C., Feng, C., & Matsuura, T. (2010). The art of surface modification of synthetic polymeric membranes. *Journal of applied polymer science*, 115, 855-895.
- Kim, E. S., Yu, Q., & Deng, B. (2011). Plasma surface modification of nanofiltration (NF) thin-film composite (TFC) membranes to improve anti organic fouling. *Applied Surface Science*, 257, 9863– 9871.
- Kim, H. I., & Kim, S. S. (2006). Plasma treatment of polypropylene and polysulfone supports for thin film composite reverse osmosis membrane. *Journal of Membrane Science*, 286, 193–201.
- Kim, K. S., Lee, K. H., Cho, K., & Park, C. E. (2002). Surface modification of polysulfone ultrafiltration membrane by oxygen plasma treatment. *Journal of Membrane Science*, 199, 135–145.
- Koçak, İ. (2007). Ters osmoz sistemi ile sudan borun uzaklaştırılması. Yüksek lisans tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya.
- Kolbay, K. (2014). Düşük Basınç ve Düşük Sıcaklıkta Havanın DC Post-Deşarj Plazmasının Bakteriler Üzerine Uygulanması. Yüksek lisans tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir.
- Kwon, Y. N., Hong, S., Choi, H., & Tak, T. (2012). Surface modification of a polyamide reverse osmosis membrane for chlorine resistance improvement. *Journal of Membrane Science*, 415–416, 192–198.
- Kwon, Y. N., Tang, C. Y., & Leckie, J. O. (2008). Change of chemical composition and hydrogen bonding behavior due to chlorination of crosslinked polyamide membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 108(4), 2061-2066.
- Li, R., Ye, L., & Mai, Y. W. (1997). Application of plasma technologies in fibre-reinforced polymer composites: a review of recent developments. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 28, 73-86.
- Liu, P. S., Chen, Q., Wu, S. S., Shen, J., & Lin, S. C. (2010). Surface modification of cellulose membranes with zwitterionic polymers for resistance to protein adsorption and platelet adhesion. *Journal of Membrane Science*, 350, 387–394.
- Madaeni, S. S., Mohamamdi, T., & Moghadam, M. K. (2001). Chemical cleaning of reverse osmosis membranes, *Desalination*, 134, 77-82.
- Maskan, M. (2006). Production of pomegranate (*Punica granatum L.*) juice concentrate by various heating methods: Colour degradation and kinetics. *Journal of Food Engineering*, 72, 218–224.

- Matta, V. M., Moretti, R. H., & Cabral, L. M. C. (2004). Microfiltration and reverse osmosis for clarification and concentration of acerola juice. *Journal of Food Engineering*, 61, 477–482.
- Misdan, N., Lau, W. J., & Ismail, A. F. (2012). Seawater Reverse Osmosis (SWRO) desalination by thin-film composite membrane-Current development, challenges and future prospects. *Desalination*, 287, 228–237.
- Morent, R., Geyter, N. D., Verschuren, J., Clerck, K. D., Kiekens, P., & Leys, C. (2008). Non-thermal plasma treatment of textiles. *Surface & Coatings Technology*, 202, 3427–3449.
- Moses, K. J. (2016). Surface Nanostructured Reverse Osmosis Membranes. Doctor of Philosophy, University Of California, Los Angeles.
- Mouhoumed, E. I., Szymczyk, A., Schäfer, A., Paugam, L., & La, Y. H. (2014). Physico-chemical characterization of polyamide NF/ROmembranes: Insight from streaming current measurements. *Journal of Membrane Science*, 461, 130–138.
- Murat, S. (2012). Hipoalerjenik protez kaide materyallerinin yüzey özellikleri ve bakteri tutunumlarının in-vitro değerlendirilmesi. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Murphy, D., & de Pinho M.N. (1995). An ATR–FTIR study of water in cellulose acetate membranes prepared by phase inversion. *Journal of Membrane Science*, 106, 245-257.
- Ni, L., Meng, J., Li, X., & Zhang, Y. (2014). Surface coating on the polyamide TFC RO membrane for chlorine resistance and antifouling performance improvement. *Journal of Membran Science*, 451, 205-215.
- Oehr, C. (2003). Plasma surface modification of polymers for biomedical use. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 208, 40–47.
- Onsekizoglu Bagci, P. (2014). Effective clarification of pomegranate juice: A comparative study of pretreatment methods and their influence on ultrafiltration flux. *Journal of Food Engineering*, 141, 58-64.
- Onsekizoglu, P. (2012). Membrane Distillation: Principle, Advances, Limitations and Future Prospects in Food Industry. Sina Zereshki (Ed.), *Membran Ayırma* (233-266). Croatia :İntech.
- Onsekizoglu, P. (2015). Potential of membrane distillation for production of high quality fruit juice concentrate- A comprehensive review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 55(8), 1098-1113.
- Onsekizoglu, P., Bahceci, 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.

Onsekizoğlu, P. (2010). Elma suyu üretiminde ozmotik destilasyon ve membran destilasyon uygulamalarının ürün kalitesine etkileri. Doktora tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.

Ozdemir, M., Yurteri, C. U., & Sadikoglu, H. (1999). Physical polymer surface modification methods and applications in food packaging polymers. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 39, 457–477.

Ozturk, E. (2012). Improving Hydrophobic Properties Of Some Textile Surfaces Through Plasma Polymerization Method. M.Sc. Thesis, Istanbul Technical University, İstanbul.

Özcan, C. (2006). Surface free energy evaluation, plasma surface modification and biocompatibility studies of PMMA films. The degree of master of science, Middle East Technical University, Ankara.

Özgen, Ö. (2011). Plasma Surface Modification And Characterization Of PMMA Films. Master Of Science, Middle East Technical University, Ankara.

Pap, N. , Kertész, S., Pongrácz, E., Myllykoski, L., Keiski, R. L. , Vatai, G., László, Z., Beszédes, S., & Hodúr, C. (2009). Concentration of blackcurrant juice by reverse osmosis. *Desalination*, 241, 256-264.

Pulido, J. M. O., Verardo, V., Carretero, A. S., & Ferez, A. M. (2015). Analysis of the concentration polarization and fouling dynamic resistances under reverse osmosis membrane treatment of olive mill wastewater. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 31, 132–141.

Rai, P., & De, S. (2009). Clarification of pectin-containing juice using ultrafiltration. *Current science*, 96 (10), 1361-1371.

Rai, P., Majumdar G. C., DasGupta, S., & De, S. (2007). Effect of various pretreatment methods on permeate flux and quality during ultrafiltration of mosambi juice. *Journal of Food Engineering*, 78, 561–568.

Reis, R., Dumée, L. F., Tardy, B. L., Dagastine, R., Orbell, J. D., Schutz, J. A., & Duke, M. C. (2016). Towards enhanced performance thin-film composite membranes via surface plasma modification. *Scientific Reports*, 6:29206, 1-13,

Rektor, A., Kozak, A., Vatai, G., & Molnar, E. B. (2007). Pilot plant RO-filtration of grape juice. *Separation and Purification Technology*, 57, 473–475.

Riekerink, M. B. O., Engbers, G. H. M., Wessling, M., & Feijen, J. (2002). Tailoring the properties of asymmetric cellulose acetate membranes by gas plasma etching. *Journal of Colloid and Interface Science*, 245, 338–348.

Roh, I. J., Park, S. Y., Kim, J. J., & Kim, C. K. (1998). Effects of the Polyamide Molecular Structure on the Performance of Reverse Osmosis Membranes. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 36, 1821–1830.

- Sadiki, M., Barkai, H., Koraichi, S. I., & Elabed, S. (2014). The effect of the *Thymus vulgaris* extracts on the physicochemical characteristics of cedar wood using angle contact measurement. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 28 (19), 1925–1934.
- Salt, Y., & Dinçer S. (2006). An option for special separation operations: membrane processes. *Journal of Engineering and Natural Sciences*, 4, 1-23.
- Sanchis, M. R., Calvo, O., Fenollar, O., Garcia, D., & Balart, R. (2008). Characterization of the surface changes and the aging effects of low-pressure nitrogen plasma treatment in a polyurethane film. *Polymer Testing*, 27, 75–83.
- Saxena, N., Prabhavathy, C., De, S., & DasGupta, S. (2009). Flux enhancement by argon–oxygen plasma treatment of polyethersulfone membranes. *Separation and Purification Technology*, 70, 160–165.
- Seventekin, N., & Özdoğan, E. (2008). *Atmosferik Plazma Tekniğinin Sentetik Tekstil Materyallerine Uygulanabilirliğinin Araştırılması*. Tübitak Projesi, Ankara. (Proje No: 107M527).
- Sever, K., Sarikanat, M., Seki, Y., Güleç, H. A., Mutlu, M., & Tavman, İ. H. (2009). *Application of plasma polymerization technique to improve interfacial properties of glass fiber/epoxy composites*. 5th International Advanced Technologies Symposium (IATS'09), Karabük.
- Socrates, G. (1994). *Infrared Characteristic Group Frequencies*. United States: John Wiley & Sons.
- Sohrabi, M. R., Madaeni, S. S., Khosravi, M., & Ghaedi, A. M. (2011). Chemical cleaning of reverse osmosis and nanofiltration membranes fouled by licorice aqueous solutions. *Desalination*, 267, 93–100.
- Soyoğlu, S. Y. (2014). Effect Of Pre-Treatment Conditions On Performances Of Reverse Osmosis And Nanofiltration Membranes In Desalination. Master Of Science Thesis, Ege University, İzmir.
- Steen, M. L., Hymas, L., Havey, E. D., Capps, N. E., Castner, D. G., & Fisher, E. R. (2001). Low temperature plasma treatment of asymmetric polysulfone membranes for permanent hydrophilic surface modification. *Journal of Membrane Science*, 188, 97–114.
- Subhi, N., Verliedde, A. R. D., Chen, V., & Clech, P. L. (2012). Assessment of physicochemical interactions in hollow fibre ultrafiltration membrane by contact angle analysis. *Journal of Membrane Science*, 403–404, 32–40.
- Şen, Y., Bağcı, U., Güleç, H. A., & Mutlu, M. (2012). Modification of food-contacting surfaces by plasma polymerization technique: Reducing the biofouling of microorganisms on stainless steel surface. *Food Bioprocess Technol*, 5, 166–175.
- Tang, C. Y., Kwon, Y. N., & Leckie J. O. (2007). Probing the nano- and micro-scales of reverse osmosis membranes-A comprehensive characterization of physicochemical

properties of uncoated and coated membranes by XPS, TEM, ATR-FTIR and streaming potential measurements. *Journal of Membrane Science*, 287, 146–156.

Teke, E. (2012). Vakum ortamında plazma kaplama ve plazma parametrelerinin incelenmesi. Yüksek lisans tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta.

Thirumdas, R., Sarangapani, C., & Annapure, U. S. (2015). Cold plasma: a novel non-thermal technology for food processing. *Food Biophysics*, 10, 1–11.

van Oss, C. F. (1997). Hydrophobicity and hydrophilicity of biosurfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2, 503-512.

van Oss, C. J. (2006). *Interfacial Forces In Aqueous Media*. New York: CRC Press.

van Oss, C. J. (2007). Development and applications of the interfacial tension between water and organic or biological surfaces. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 54, 2–9.

Van Oss, C. J., Chaudhury, M. K., & Good, R. J. (1988). Interfacial Lifshitz-van der Waals and Polar Interactions in Macroscopic Systems. *American Chemical Society*, 88, 927-941.

Vrijenhoek, E. M., Hong, S., & Elimelech, M. (2001). Influence of membrane surface properties on initial rate of colloidal fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 188, 115–128.

Wavhal, D. S., & Fisher E. R. (2005). Modification of polysulfone ultrafiltration membranes by CO₂ plasma treatment. *Desalination*, 172, 189-205.

Xu, G. R., Wang, J. N., & Li C. J. (2013). Strategies for improving the performance of the polyamide thin film composite (PA-TFC) reverse osmosis (RO) membranes: Surface modifications and nanoparticles incorporations. *Desalination*, 328, 83–100.

Yaman, N. (2008). Atmosferik plazma kullanılarak sentetik liflerinin yüzeysel özelliklerinin değiştirilmesi üzerine bir araştırma. Doktora tezi, Ege Üniversitesi, İzmir.

Yan, M. G., Liu, L. Q., Tang, Z. Q., Huang, L., Li, W., Zhou, J., Gu, J. S., Wei, X. W., & Yu, H. Y. (2008). Plasma surface modification of polypropylene microfiltration membranes and fouling by BSA dispersion. *Chemical Engineering Journal*, 145, 218–224.

Yang, S., & Gupta, M. C. (2004). Surface modification of polyethyleneterephthalate by an atmospheric–pressure plasma source. *Surface & Coatings Technology*, 187, 172–176.

Yasuda, H. (1984). Plasma polymerization for protective coatings and composite membranes. *Journal of Membrane Science*, 18, 273-284.

Yıldız, H., & Baysal, T. (2005). Domates salçası üretiminde verim ve kaliteyi yükseltmeye yönelik bazı yeni uygulamalar. *Gıda*, 30(1), 3-8.

Yılmaz, Ş. (2015). Fabrication And Characterization Of Reverse Osmosis Membranes Having Antibacterial Properties. M.Sc. Thesis, İstanbul Technical University, İstanbul.

Yu, H. Y., Liu, L. Q., Tang, Z. Q., Yan, M. G., Gu, J. S., & Wei, X. W. (2008). Surface modification of polypropylene microporous membrane to improve its antifouling characteristics in an SMBR: Air plasma treatment. *Journal of Membrane Science*, 311, 216–224.

Zou, L., Vidalis, I., Steele, D., Michelmore, A., Low, S. P., & Verberk, J. Q. J. C. (2011). Surface hydrophilic modification of RO membranes by plasma polymerization for low organic fouling. *Journal of Membrane Science*, 369, 420–428.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Meryem AKBAŞ
Doğum Yeri : Edirne
Doğum Tarihi : 22.05.1989
Medeni Hali : Evli
E-Posta : meryemdeveci22@gmail.com

Eğitim ve Akademik Durumu

Lise : 2003-2007 Edirne Anadolu Lisesi
Lisans : 2008-2012 Trakya Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü
Yabancı Dil : İngilizce

İş Tecrübesi

2012-2013 Taşhan Et Ürünleri Üretim Mühendisi
2013-2016 Teyvaş Toplu Yemek Hizmetleri San. ve Tic. A.Ş. Sorumlu Yönetici