

PSF/SiO₂ NANOKOMPOZİT MEMBRAN ÜRETİMİ VE ELMA SUYU BERRAKLAŞTIRMA PROSESİNDE KULLANIMI

Solmaz Sebnem Severcan^a, Niğmet Uzal^b, Kevser Kahraman^{c*}

^aAbdullah Gül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Makine Mühendisliği, Kayseri, Türkiye

^bAbdullah Gül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği, Kayseri, Türkiye

^cAbdullah Gül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Mühendisliği, Kayseri, Türkiye

Geliş / Received: 25.05.2019; Kabul / Accepted: 06.07.2019; Online baskı / Published online: 12.07.2019

Severcan, S.S., Uzal, N., Kahraman, K (2019). PSF/SiO₂ nanokompozit membran üretimi ve elma suyu berraklaştırma prosesinde kullanımı. *GIDA* (2019) 44 (4): 618-628 doi: 10.15237/gida.GD19083

Severcan, S.S., Uzal, N., Kahraman, K (2019). Fabrication of PSF/SiO₂ nanocomposite membrane and application in apple juice clarification process. *GIDA* (2019) 44 (4): 618-628 doi: 10.15237/gida.GD19083

ÖZ

Bu çalışmada faz dönüşümü yöntemi kullanılarak üretilen PSF/PEI (%20/2, w/w) membranlar, farklı konsantrasyonlarda SiO₂ nanopartikülü (%0,01; 0,03; 0,05) kullanılarak modifiye edilmiş ve üretilen nanokompozit membranların bulanık elma suyunun berraklaştırılmasında performansları değerlendirilmiştir. Membran deneyleri sonlu filtrasyon sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Üretilen yeni nesil nanokompozit membranlar saf su akı değerleri, SEM ve yüzey temas açısı değerleri açısından karakterize edilmiştir. Aynı zamanda, üretilen PSF/PEI/SiO₂ yeni nesil nanokompozit membrandan elde edilen berrak elma suyu örnekleri renk (Pt-Co), bulanıklık (NTU) ve toplam suda çözünür kuru madde bakımından karakterize edilmiştir ve Döhler Gıda San. A.Ş.'den temin edilen berrak elma suyu örnekleri (Brix) ile bu parametreler açısından karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre %0,01 oranında SiO₂ ilave edilerek üretilen PSF/PEI/SiO₂ membranın en yüksek saf su akısına ve en yüksek hidrofilikliğe sahip olduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda bu membrandan elde edilen berrak meyve suyu örneği en yüksek renk ve toplam suda çözünür kuru madde sahipken aynı zamanda en düşük bulanıklık değeri ile elma suyu berraklaştırma deneylerinde de en iyi performansı sergilemiştir.

Anahtar kelimeler: nanokompozit membran, SiO₂ nanopartikül, berraklaştırma, elma suyu

FABRICATION OF PSF/SiO₂ NANOCOMPOSITE MEMBRANE AND APPLICATION IN APPLE JUICE CLARIFICATION PROCESS

ABSTRACT

In this study, PSF/PEI (20/2% w/w) membranes which were fabricated by using phase inversion method were modified with using SiO₂ nanoparticles at different concentrations (0.01, 0.03, 0.05% w/w) and performance of fabricated nanocomposite membranes were evaluated in clarification of turbid apple juice. Membrane experiments were conducted using dead-end filtration process. Fabricated new generation nanocomposite membranes were characterized in terms of pure water flux, SEM and water contact angle. Moreover, clarified apple juice samples obtained from fabricated PSF/PEI/SiO₂ new generation nanocomposite membranes were characterized in terms of color (Pt-Co), turbidity (NTU) and total soluble solid content (Brix) and these samples were compared to clarified apple juice samples supplied from Döhler Inc. in terms of these parameters. According to the obtained results, the membrane produced by adding 0.01% SiO₂ was determined as the membrane having the highest pure water flux and highest hydrophilicity. At the same time, this membrane showed the best performance in apple juice clarification experiments by producing apple juice which had the highest color and total solid matter content and lowest turbidity value.

Keywords: nanocomposite membrane, SiO₂ nanoparticle, clarification, apple juice

* Yazışmalardan sorumlu yazar / Corresponding author;

✉ kevser.kahraman@agu.edu.tr ,

☎ (+90) 352 224 8800

☎ (+90) 352 338 8828

GİRİŞ

Gıda endüstrisinde meyve suyu üretimi ve konsantrasyonu meyvelerin yüksek oranda vitamin, mineral ve antioksidan içermesi, aynı zamanda yoğun lif içeriği ile sindirim sistemine yardımcı olmasından dolayı oldukça popüler hale gelmiştir. Meyve suları besin değeri açısından meyveye en yakın olan içecektir ve son yıllarda taze meyve tüketimi azalırken, meyve suyu ve diğer işlenmiş meyve tüketimi bir artış göstermektedir (Nighojkar vd., 2019). 2012 yılı verilerine göre meyve ve sebze suyu tüketimi artarak yaklaşık 46.8 milyar litreye ulaşmıştır (Cassano vd., 2011).

Meyve suyu ekstrasyonundan sonra elde edilen ürün, lif, selüloz, hemiselüloz, protopektin, nişasta ve lipidler gibi suda çözünmeyen molekülleri ve aynı zamanda pektin, protein ve polifenoller gibi kolloid makromolekülleri içermesinden dolayı bulanıktır (Hui vd., 2008). Ayrıca bu içeriklerin konsantrasyonu bulanıklık derecesini etkilemektedir (Vaillant vd., 2001). Meyve suyunun berraklaştırması işlemi, düşük vizkoziteli, daha parlak ve berrak ürün elde etmek için uygulanmaktadır. Berraklaştırma prosesi hem geleneksel yöntemlerle (enzim, durultma ajanları, vb.) hem de membran uygulamasıyla işletilebilmektedir. Membran işlemleri geleneksel işlemlerle karşılaştırıldığında, antosiyaninler, karotenoidler ve vitaminler gibi besleyici bileşenlerin ve kimyasal, biyolojik gibi bazı işlemlerden olumsuz olarak etkilenen renk, aroma, lezzet gibi duyuşsal parametrelerin korunması açısından önemli avantajlara sahiptir (Lipnizki, 2010). Meyve suyu berraklaştırma işleminde, UF membranlar, protein, tanen ve polisakaritlerin yanı sıra maya, küf, mikroskobik organizma ve kolloidler uzaklaştırmak ve meyve suyunu konsantre etmek için kullanılmaktadır (Mohammad vd., 2012).

Membran prosesleri ürün kalitesi üzerine olumlu etkilerinin olmasının yanı sıra, uygulanması sırasında ortaya çıkan tıkanma problemleri ve yüksek enerji gereksinimi nedeniyle önemli bir dezavantaja sahiptir. Bu durumun önüne geçilmesi amacıyla meyve suyu sektöründe hali hazırda kullanılan ticari membranlara alternatif olarak, yüksek performanslı polimerik

membranların üretimi konusunda yapılan araştırmaların sayısının her geçen gün arttığı görülmektedir (Saleh ve Gupta, 2012). Membran üretiminde hedef, seçiciliği değiştirmeden taşınım hızını artırabilmek ve tıkanmayı engellemenin yollarını bulmaktır. Membran üretiminde yaygın olarak selüloz asetat, poliakrilonitril, polivinilalkol ve polisülfon (PSF) gibi polimerler kullanılmaktadır (Fenu vd., 2010; Kumar vd., 2013; van Reis ve Zydney, 2007; Vasanth vd., 2013). Diğer polimerlerle karşılaştırıldığında PSF üstün kimyasal, ısıl ve mekanik özellikler göstermesi ve organik çözücülerle kolaylıkla çözünebilmesinden dolayı membran fabrikasyonunda en çok kullanılan malzemedir (Fenu vd., 2010). Literatürde PSF'in hidrofilitliğini arttırmak için polivinilpirolidin (PVP), polietilenglikol (PEG) ve polietilenimin (PEI) gibi por yapıcı ajanlar ile membrana hidrofilitlik kazandırmaya yönelik birçok çalışma bulunmaktadır (Ba vd., 2009; Ma vd., 2011; Park vd., 2012; Sinha ve Purkait, 2013; Wu vd., 2014).

Bununla birlikte yüksek yüzey alanına sahip farklı nanopartiküllerin membran matriksine eklenmesi ile membranların hidrofilitliğinin artırılması ve tıkanma performanslarının geliştirilmesi de son yıllarda dikkat çeken uygulamalardır (Saleh ve Gupta, 2012). Membran performansı ve tıkanma direncinin geliştirilmesi için membran matriksine nanomalzeme eklenmesi ise yüksek verimli membran üretim teknolojilerinde yeni bir yaklaşımdır. Nanomalzemelerin temel amacı yüzey hidrofilitliğini artırmak ve membran tıkanmasını azaltmaya dayanır (Vanneste vd., 2011). Membran hidrofilitliği artırıldığında, membranın tıkanması yüzeydeki hidrofilitlik grupla su moleküllerinin arasında oluşan hidrojen bağına bağlı olarak azalmaktadır (Saleh ve Gupta, 2012). Bu amaçla, Baghbanzadeh vd. (2016) yaptıkları çalışmada membran matriksinde PSF polimeri ile farklı konsantrasyonlarda (0; 0,1; 0,25; 0,5; 1,0 wt%) grafen oksit nanopartikülü kullanmış ve yüzey teması açısındanki düşüş ve membran hidrofilitliğindeki artışın bir sonucu olarak su akısında artış gözlemlemişlerdir. Bir başka çalışmada hidrofilitik titanyum nanotüp ile hazırlanan ince film kompozit membranların su akısı değerlerinin ticari membranlara göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir (Bagheri vd. 2016).

Ayrıca, Sun vd. (2018) grafen oksit membranı, SiO₂ nanopartikülü kullanarak modifiye etmiş ve SiO₂ nanopartikülünün membran morfolojisini değiştirerek saf su akısında artışa neden olduğunu belirtmişlerdir. Benzer olarak, Hosseini vd. (2018), SiO₂ kullanarak modifiye ettikleri nanokompozit membranları sulu çözeltilerden boya uzaklaştırmak için kullanmışlar ve SiO₂ nanopartikülü ilavesinin membran termokimyasal özelliklerini geliştirdiğini belirtmişlerdir. Ayrıca, SiO₂ nanopartikül ilavesinin saf su akısının MF membranlar kadar artırdığını, aynı zamanda membranların boya açısından geçirgenliğinin de membranlar kadar az olduğunu belirtmişlerdir. Literatürde SiO₂ nanopartikül kullanılarak modifiye edilmiş yeni nesil nanokompozit membranların meyve suyu berraklaştırma prosesinde uygulanması ile ilgili bir çalışmaya rastlanmamıştır. Yukarıda verilen bilgiler ışığında, bu çalışmada faz dönüşümü yöntemi kullanılarak üretilen PSF/PEI (%20/2, w/w) membranlar, farklı konsantrasyonlarda SiO₂ nanopartikülü (% 0,01, 0.03, 0.05) kullanılarak modifiye edilmiş ve üretilen nanokompozit membranların performansları Döhler Gıda San. ve Tic. Ltd. Şti.'den temin edilen bulanık elma suyunun berraklaştırılmasında değerlendirilmiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışma kapsamında kullanılan bulanık elma suyu örneği (S1) Döhler Gıda San. ve Tic. Ltd. Şti.

(Karaman)'den temin edilmiştir. Ayrıca, firmanın bu çalışmada üretilen membranlara alternatif olarak proseste kullanmakta olduğu UF membran prosesi sonrası elde ettiği berrak elma suyu da (S2) karşılaştırma amacıyla temin edilmiştir.

Nanokompozit membran üretimi

Yeni nesil nanokompozit UF membranlar faz dönüşümü yöntemi kullanılarak 100±0,2 µm kalınlığında üretilmiştir. UF membranların üretiminde kullanılan PSF (Polisülfon, MA 60.000, Acros Organics) ve PEI (Polietilenimin, MA 25.000, Sigma-Aldrich, USA) polimerlerinin konsantrasyonları Saki ve Uzal'ın çalışmasına göre ayarlanmıştır (Saki ve Uzal, 2018). PSF/ SiO₂ UF membranların üretiminde ağırlıkça %20 PSF, %2 PEI ve ağırlıkça farklı konsantrasyonlarda (%0,01; %0,03; %0,05), SiO₂ nanopartikülü (Nanografi, Türkiye) kullanılmıştır. Üretilen membranların kompozisyonları Çizelge 1'de gösterilmiştir. Belirtilen kompozisyonlarda tartılan bileşenler, 70:30 oranındaki NMP ve DMF çözeltilerinde manyetik karıştırıcı kullanılarak, 400 rpm'de 12 saat boyunca karıştırılarak çözdürülmüştür. Hazırlanan çözeltilerdeki hava kabarcıklarının uzaklaştırılması için membran yapımı öncesi 2 saat ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Hazırlanan membranlar saf su içerisinde 4°C'de muhafaza edilmiştir.

Çizelge 1. PSF/PEI/SiO₂ nanokompozit UF membranların kompozisyonları
Table1. Compositions of PSF/PEI/SiO₂ nanocomposite UF membranes

Membran Membrane	PSF (wt%)	PEI (wt%)	SiO ₂ (wt%)
UF1	20	-	-
UF2	20	2	-
UFS1	20	2	0.01
UFS3	20	2	0.03
UFS5	20	2	0.05

UF1: %20 PSF; UF2: %20PSF/%2PEI; S: SiO₂; 1, 3, 5: %0,01, 0.03, 0.05 membran matriksine ilave edilen nanopartikül oranı

UF1: 20% PSF; UF2: 20%PSF/2%PEI; S: SiO₂; 1, 3, 5: %0.01, 0.03, 0.05 nanoparticle incorporation ratios

Membran karakterizasyonu

Elektron taramalı mikroskop (SEM)

Membran kesit ve yüzey morfolojisi ile ilgili nano ölçekte bilgi almak için SEM (Zeiss Leo 440, Almanya) analizi gerçekleştirilmiştir. Membran yüzey alanları 1 cm² olacak şekilde kesilerek ölçüm öncesi JEOL JFC 1600 kullanılarak platin ile kaplanmıştır. Analizler 25 kV altında gerçekleştirilmiştir.

Yüzey temas açısı ölçer

Membranların hidrofilik özelliği yüzey temas açısı ölçer (Attention-Theta Lite, Biolin Scientific, Finlandiya) kullanılarak belirlenmiştir. Cihaza yerleştirilen membranların yüzeyine mikro şırınga kullanılarak 5 µL su damla şeklinde damlatılmıştır. Ölçüm sırasında “sessile drop” metodu kullanılmış ve ölçüm oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Membran yüzeyindeki üç farklı noktada yüzey temas açısı ölçümü gerçekleştirilmiş ve ortalama değerleri kaydedilmiştir.

Sonlu filtrasyon

Üretilen yeni nesil nanokompozit membranların saf su akışı ve meyve suyu berraklaştırma performansının tayini için, net filtrasyon alanı 14,6 cm² olan ve 300 mL besleme haznesine sahip, sonlu filtrasyon membran modülü (Sterlitech, HP4750, ABD) kullanılmıştır. Membran örnekleri besleme haznesinin altına yerleştirilmiş ve hazne 250 mL örnek ile doldurulmuştur (saf su/bulanık elma suyu). Filtrasyon deneyi için gerekli olan basınç sıkıştırılmış N₂ gazından elde edilmiştir. Ölçümler oda sıcaklığında (25±3°C) yapılmıştır. Karıştırıcı hızı 250 rpm olarak ayarlanmış ve basınç Döhler Ltd. Şti. tarafından kullanılan basınç ile uyumlu olacak şekilde, 5,4 bar olarak ayarlanmıştır. Saf su için membrandan geçen süzüntü belirli aralıklarla 10 mL'lik dereceli silindire toplanarak akışı aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır;

$$J_w = \frac{V}{A \times t}$$

Burada J, saf su akışını, A membran filtrasyon alanını (m²), V elde edilen süzüntü hacmini (L), t ise süreyi (sa) ifade etmektedir.

Elma Suyu Karakterizasyonu

Renk ölçümü

Örneklerin renk parametresi ASTM metod No: 1209'a göre (ASTM, 2001) RFID teknolojisine sahip spektrofotometre (Hach, DR 6000, Almanya) kullanılarak 465 nm dalga boyunda absorbans değeri ölçülerek belirlenmiş ve renk değerleri Pt-Co renk birimi cinsinden belirlenmiştir. Ölçümler 3 tekrarlı olarak yapılmış ve ortalama değerleri verilmiştir.

Bulanıklık tayini

Elma suyu örneklerinin bulanıklık tayini türbidimetre (Thermo Scientific, Eutech TN-100, Singapur) kullanılarak He vd (2007) tarafından belirtilen yönteme göre gerçekleştirilmiş ve sonuçlar NTU cinsinden ifade edilmiştir. Cihazın kalibrasyon ayarı her ölçüm öncesinde yapılmıştır. Ölçümler 3 kez tekrarlanmış ve ortalama değerleri verilmiştir.

Suda çözünür kuru madde tayini

Örneklerdeki toplam suda çözünür kuru madde miktarı refraktometre (Abbe ATAGO, DR-A1, Japonya) kullanılarak belirlenmiştir ve değerler °Brix cinsinden ifade edilmiştir. (He vd., 2007) Bu amaçla 100 µL elma suyu örnekleri refraktometre yüzeyine damlatılmış ve ölçümler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

İstatistiksel Analiz

Üretilen membranların yüzey temas açısı değerleri, ve üretilen berrak elma suyu örneklerinin bulanıklık, renk ve toplam suda çözünür katı madde içerikleri açısından karşılaştırmak için tek yönlü varyans analizi (ANOVA) kullanılmıştır. Örnekler arasındaki bu farklılığı belirtmek için Duncan testi uygulanmıştır.

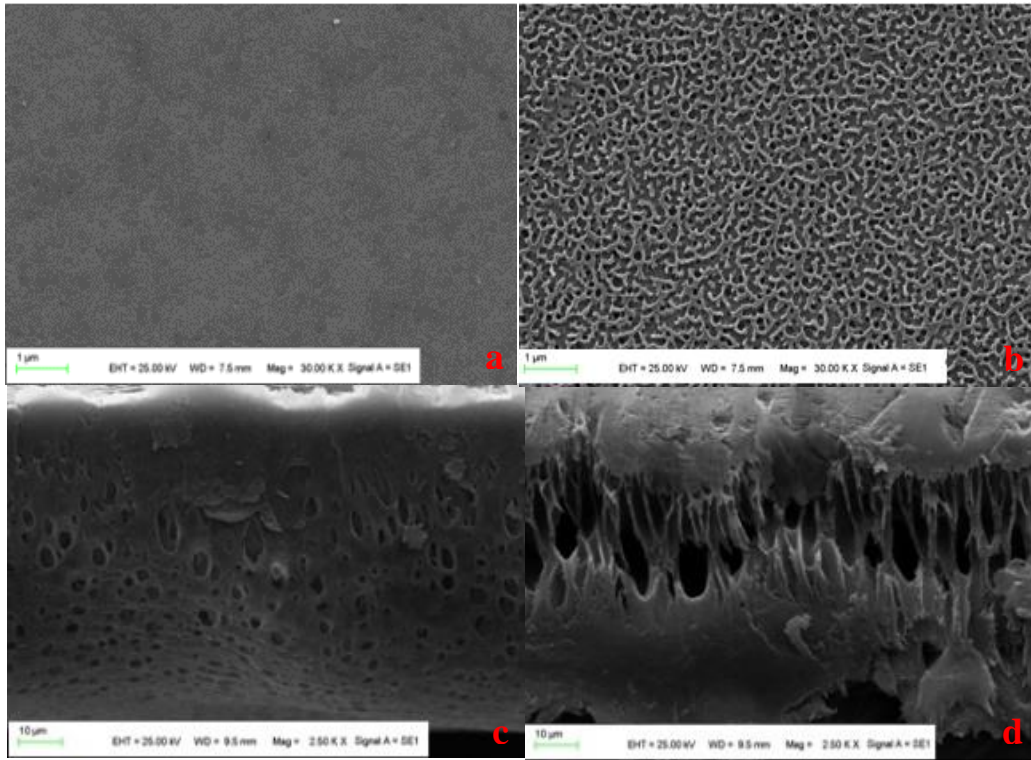
SONUÇLAR VE TARTIŞMA

PSF/PEI /SiO₂ Nanokompozit Membranların Karakterizasyonu SEM

Membranların morfolojik özelliklerinin bilinmesi filtrasyon performanslarının değerlendirilmesinde yol göstermesi açısından oldukça önemlidir. Üretilen nanokompozit membranların yapısına PEI ve SiO₂ nanopartikülü eklenmesiyle elde edilen membran yüzey ve yan kesitindeki

morfolojik değişimler SEM analizi ile belirlenmiştir. Bu çalışmada, üretimi gerçekleştirilen nanopartikül eklenilmemiş UF1 (%20 PSF) ve UF2 (%20 PSF/%2 PEI) membranların yüzey ve yan kesit yapıları Şekil 1'de verilmiştir. Yalnızca PSF kullanılarak üretilen membranın (UF1) yüzeyi pürüzsüz bir yapıya sahipken (Şekil 1a), membran matrisine PEI eklenmesiyle membran yüzey yapısı tamamen değişerek küçük porların olduğu gözlenmektedir (Şekil 1b). Membran örneklerinin yan kesit görüntülerinde de benzer şekilde değişiklikler gözlenmiştir. PSF içeren membranın yan kesiti gözeneksiz yapıya sahipken (Şekil 1c), membran

matrisine PEI eklenmesiyle küçük gözenekler oluşmuştur (Şekil 1d). PSF'in yoğun yapısı morfolojik olarak mekanik dayanımına katkı sağlamaktadır. Yalnızca PSF içeren membranın yan kesitinde sıkı alt ve üst tabakanın arasında makro düzeyde gözenek yapıları oluşurken (Şekil 1c), PEI'nin gözenek oluşturma kabiliyetinden dolayı yeni mikro düzeyde gözenekler görülmektedir (Şekil 1d). Bu sonuçlarla benzer şekilde literatürde polimerik membran matrisine PEI eklenmesiyle membran yüzey ve yan kesitinde yeni porların gözlemlendiği çalışmalar bulunmaktadır (Costa vd., 1999; Uzal vd., 2017).



Şekil 1. PSF ve PSF/PEI membranları SEM görüntüleri (a) UF1 (%20 PSF) yüzey görüntüsü (b)UF2 (%20 PSF) yüzey görüntüsü (c) UF1 (%20 PSF/%2 PEI) yan kesit görüntüsü (d) UF2 (%20 PSF/%2 PEI) yan kesit görüntüsü

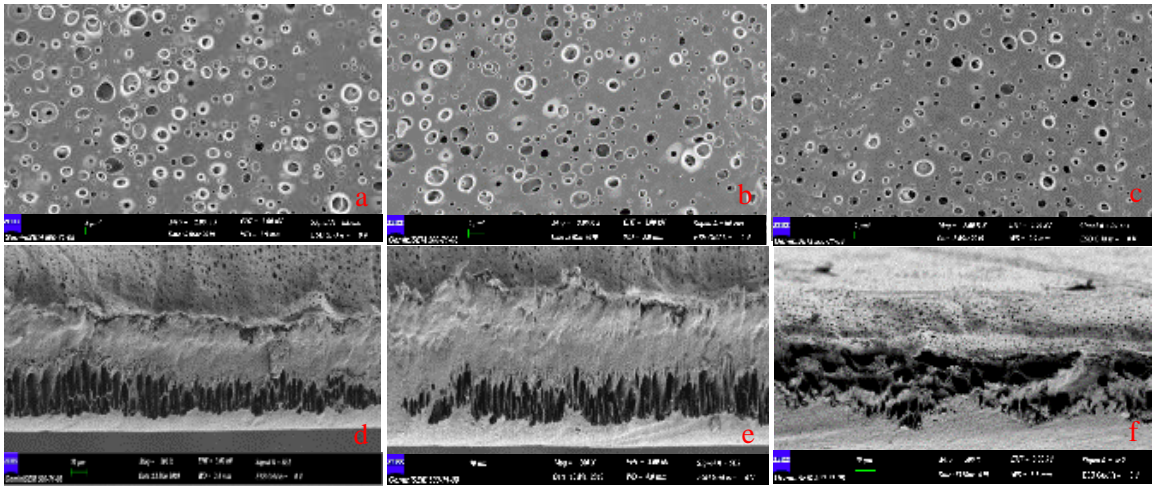
Figure 1. SEM images of PSF and PSF/PEI membranes (a) UF1 (20%PSF) (b) UF2 (20%PSF/2%PEI), (c) Cross-section of UF1 (20%PSF), (d) Cross-section of UF2 (20%PSF/2%PEI)

PSF/PEI matrisine farklı konsantrasyonlarda SiO₂ (%0,01; 0.03; 0.05) eklenmesi ile elde edilen nanokompozit membranların yüzey ve yan kesit SEM görüntüleri Şekil 2'de verilmiştir. Membran matrisine SiO₂ nanopartikülü eklenmesiyle

membran yüzeyinde oluşan makro porların yerini (Şekil 2a) daha homojen dağılan mikro ve makro porlar almaktadır. Membran yüzeyinde oluşan bu düzenli dağılım ile membran porozitesi ve buna bağlı olarak da membran akı değerlerinin

iyileşeceği düşünülmektedir. Ayrıca yan kesit görüntülerine göre, SiO_2 nanopartikülü kullanılarak modifiye edilen membranların yan kesit görüntüleri membran matrisine eklenen SiO_2 nanopartikülünün konsantrasyonuna göre farklılık göstermektedir. % 0,01 ve %0,03 oranında SiO_2 nanopartikülü ilave edilerek üretilen membranların (sırasıyla UFS1, UFS3) üst ve alt tabakası arasında uzanan parmaklı por yapılar gözlemlenirken %0,05 oranında SiO_2 nanopartikülü ilave edilerek üretilen membranda (UFS5) bu yapılar gözlenmemiştir. Bu durum,

SiO_2 konsantrasyonunun artması ile nanopartiküllerin topaklaşarak yüzey alanı azalmasına neden olduğu ve membran yapısındaki parmak benzeri porların oluşumunu azalttığı şeklinde değerlendirilmektedir. Benzer şekilde Sun vd. (2018)'nin çalışmasında da membran matrisine SiO_2 nanopartikülü eklenmesiyle membran yan yüzeyinde porların oluştuğu gözlemlenmiş ve bu porların membran kalınlığının artmasına neden olduğu belirtilmiştir. Oluşan bu porların akı üzerine olumlu etki yaptığı da belirtilmiştir.



Şekil 2. PSF/PEI/ SiO_2 membranlar için SEM görüntüleri (a) UFS1 yüzey görüntüsü (b) UFS3 yüzey görüntüsü (c) UFS5 yüzey görüntüsü (d) UFS1 yan kesit görüntüsü (e) UFS3 yan kesit görüntüsü (f) UFS5 yan kesit görüntüsü, S: SiO_2 ; 1,3,5: %0,01, 0,03, 0,05 membran matrisine ilave edilen nanopartikül yüzdesi

Figure 2. SEM images of PSF/PEI/ SiO_2 membranes. (a) UFS1 (b) UFS3 (c) UFS5 (d) Cross-section of UFS1 (e) Cross-section of UFS3 (f) Cross-section of UFS5. S: SiO_2 ; 1, 3, 5: 0.01, 0.03, 0.05 wt% nanoparticle incorporation ratios

Yüzey Temas Açısı

PSF/PEI/ SiO_2 nanokompozit UF membranların hidrofiliği yüzey temas açısı ölçümü ile belirlenip sonuçlar Çizelge 2'de gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre %20 oranında PSF kullanılarak üretilen saf PSF membran (UF1) en yüksek yüzey temas açısı değerine sahiptir. PEI ve SiO_2 nanopartikül ilavesi ile yüzey temas açısı değerlerinin azaldığı gözlemlenmiştir. Yüzey temas açısı değerinin azalması hidrofilitikteki artışın bir göstergesidir. Yüksek oranda amin içeren PEI, hidrofilik özellikte artışa ve

membranların pozitif yüklenmesine neden olur (Albrecht vd., 2003; Trimpert vd., 2006). Bu çalışmada üretilen membranlar arasında %0,01 oranında SiO_2 nanopartikülü ilave edilerek üretilen membran (UFS1) en düşük yüzey temas açısı değerine ($76,6 \pm 6^\circ$) sahiptir. Membran hidrofiliği ile membran akısı arasında doğrudan bir ilişki vardır. Bu sonuçlarla benzer olarak, Sun vd. (2018) de SiO_2 nanopartikül ilavesinin membran hidrofiliğini artırdığını belirtmişlerdir.

Çizelge 2. UF membranların yüzey temas açısı değerleri

Membran Membrane	Yüzey temas açısı (°) Contact angle (°)
UF1	96.6±6 ^c
UF2	88.4±4 ^{b,c}
UFS1	76.6±6 ^a
UFS3	79.5±7 ^{a,b}
UFS5	88.7±2 ^{b,c}

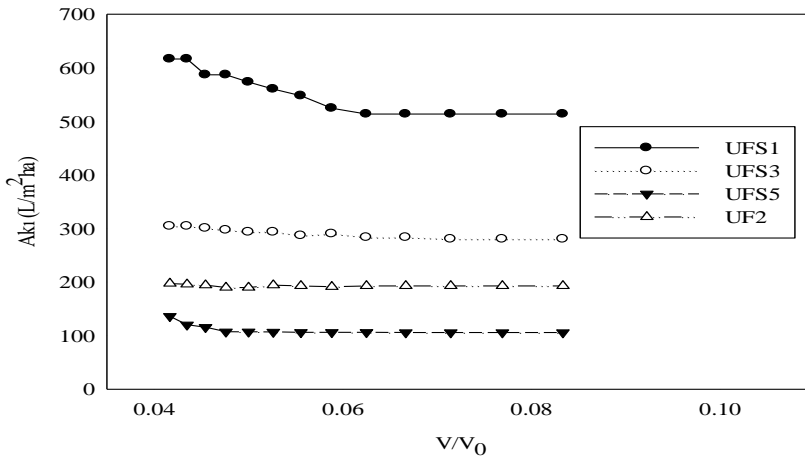
UF1: %20 PSF; UF2: %20PSF/%2PEI; S: SiO₂; 1, 3, 5: %0.01, 0.03, 0.05 membran matrisine ilave edilen nanomateryal oranı

Aynı sütündeki farklı harfler, örnekler arasında istatistiksel olarak farklılık olduğunu göstermektedir (P < 0.05)

UF1: 20% PSF; UF2: 20%PSF/2%PEI; S: SiO₂; 1, 3, 5: %0.01, 0.03, 0.05 nanoparticle incorporation ratios
For each sample, means with different letters within each column are significantly different (P < 0.05)

PSF/PEI/SiO₂ Membranların Filtrasyon Akısı

SiO₂ nanopartikül ilavesinin PSF/PEI membranların performansı üzerindeki etkisi, sonlu filtrasyon sistemi kullanılarak saf su akısı açısından analiz edilmiştir. Ağırlıkça %0.01; %0,03 ve %0.05 oranında SiO₂ nanopartikül ilavesi ile hazırlanan nanokompozit PSF/PEI UF membranların saf su akı değerleri Şekil 3'te gösterilmektedir. Yalnızca PSF kullanılarak hazırlanan membranın (UF1) saf su akısı 24 L/m²sa olarak belirlenmişken, PSF/PEI kullanılarak modifiye edilmiş membranın (UF2) saf su akısı 192 L/m²sa gibi oldukça yüksek değerlerde olup, artış göstermiştir. Makromoleküler yapıda olan PEI, membranın ana malzemesi olarak kullanılan polimerlerle reaktiflik göstermediği için por boyutlarının artmasını sağlamaktadır (Sun vd., 2011). Chiang vd. (2009) bu çalışmada elde edilen sonuçlara benzer şekilde, PEI kullanılarak modifiye edilen membranların büyük por boyutuna ve dolayısıyla yüksek filtrasyon akısına sahip olduğunu göstermişlerdir.



Şekil 3. PSF/PEI ve SiO₂ nanopartikülü içeren nanokompozit UF membranların saf su akıları. (TMP=5,4 bar, T= 25±5°C). UF2:%20PSF/%2PEI; S:SiO₂; 1, 3, 5: %0.01, 0.03, 0.05 membran matrisine ilave edilen nanopartikül oranı

Figure 3. Pure water flux values for PSF/PEI and SiO₂ nanoparticle incorporated nanocomposite UF membranes (TMP=5.4 bar, T= 25±5°C). S: SiO₂; 1, 3, 5: 0.01, 0.03, 0.05 wt% nanoparticle incorporation ratios

Şekil 3'te de görüleceği gibi, nanopartikül ilavesi genellikle PSF/PEI membranların saf su akışlarında artışa neden olmuştur. En yüksek akı değeri, %0.01 oranında SiO₂ nanopartikül ilave

edilerek üretilen membran (UFS1) kullanıldığında elde edilmiştir (514±15 L/m²sa).

Literatürde SiO₂ nanopartikül ilavesinin membran performansı üzerindeki etkisini araştıran çeşitli

çalışmalar bulunmaktadır. Hosseini vd. (2018), farklı konsantrasyonlarda SiO₂ içeren PVA (polivinil alkol) membranların saf su akısını incelemiş ve SiO₂ nanopartikülü içeren membranın saf su akısının, saf PVA membranın saf su akısından daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Sun vd. (2018) de SiO₂ nanopartikül ilavesinin membranın saf su akısını artırdığını belirtmişlerdir.

Elma Suyunun PSF/PEI/SiO₂ Membranlarla Berraklaştırılması

SiO₂ nanopartikül ilavesi ile üretilmiş yeni nesil PSF/PEI/SiO₂ nanokompozit membranlar

kullanılarak elde edilen berrak elma suyu örneklerinin renk, bulanıklık ve toplam suda çözünür kuru madde sonuçları Çizelge 3'te gösterilmiştir. Bu çalışmada elde edilen berrak elma suyu örneklerinin yanı sıra Döhler Gıda San. A.Ş.'den temin edilen bulanık ve berrak elma suyu örneklerine ait sonuçlar da Çizelge 3'te verilmiştir. SiO₂ nanopartikül kullanılarak modifiye edilmemiş membranlardan elde edilen meyve sularının, modifiye edilmemiş membranlardan elde edilen berrak meyve suyuna göre daha yüksek renk ve suda çözünür kuru madde ve daha düşük bulanıklık değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 3. Elma suyu örneklerinin renk, bulanıklık ve toplam suda çözünür kuru madde içeriği
Table 3. Color, turbidity and total soluble solid content of apple juice samples

Membran Membrane	Renk Color (PtCo)	Bulanıklık Turbidity (NTU)	Suda çözünür kuru madde madde Total soluble solid (°Brix)
UF1	424±5 ^a	12.2±2 ^d	11.4±0.1 ^a
UF2	628±8 ^b	7.4±1 ^c	12.8±0.2 ^b
UFS1	660±10 ^e	4.6±2 ^b	13.6±0.2 ^b
UFS3	634±9 ^c	6.3±2 ^{b,c}	13.4±0.7 ^b
UFS5	652±9 ^d	5.9±1 ^{b,c}	13.0±0.5 ^b
S2	754±7 ^f	0.34±0.3 ^a	16.2±0.6 ^c
S1	-	478±12 ^e	16.5±0.6 ^c

UF1: %20 PSF; UF2: %20PSF/%2PEI; S: SiO₂; 1, 3, 5: %0.01, 0.03, 0.05 membran matriksine ilave edilen nanopartikül oranı

S2: Döhler San. A.Ş.'den temin edilen berrak elma suyu. S1: Döhler Gıda San. A.Ş.'den temin edilen bulanık elma suyu

Aynı sütundaki farklı harfler, örnekler arasında istatistiksel olarak farklılık olduğunu göstermektedir (P < 0.05)

UF1: 20% PSF; UF2: 20%PSF/2%PEI; S: SiO₂; 1, 3, 5: %0.01, 0.03, 0.05 nanoparticle incorporation ratios

S2 (Döhler Inc.): clarified apple juice from Döhler Inc. S1 (Döhler Inc.): turbid apple juice from Döhler Inc

For each sample, means with different letters within each column are significantly different (P < 0.05)

Renk, elma suyu için tüketicinin kalite algısını etkileyen önemli bir parametredir. Döhler Gıda San. A.Ş.'den temin edilen bulanık elma suyu örneği (S1), spektrofotometrik ölçüm sırasında yanlıtıcı sonuçlara neden olabilecek yüksek konsantrasyonda askıda katı madde içermesi nedeniyle renk analizinin dışında tutulmuştur. SiO₂ nanopartikülü kullanılarak modifiye edilen membranlardan elde edilen berrak elma suyunun saf PSF ve PSF/PEI membranlara göre daha yüksek renk yoğunluğuna sahip oldukları gözlemlenmiştir. SiO₂ nanopartikül ilavesi ile

modifikasyonun, membranların porozite ve por büyüklüğü özelliklerinin artmasına neden olarak, membranların geçirgenliğini artırdığı ve daha fazla renk pigmentinin geçişini sağladığı düşünülmektedir.

Yeni nesil PSF/PEI/SiO₂ nanokompozit membran kullanılarak elde edilen berrak meyve suyu örnekleri arasında, en yüksek renk yoğunluğu (660 Pt-Co) %0.01 oranında SiO₂ nanopartikülü ilave edilerek üretilen membran (UFS1) kullanılarak elde edilmiştir. Ancak bu değer

Döhler Gıda San. A.Ş.'den temin edilen berrak elma suyuna göre daha düşük bulunmuştur.

Döhler Gıda San. A.Ş.'den temin edilen bulanık elma suyu örneğinin (S1) bulanıklık değeri 478 NTU olarak ölçülmüştür. PSF/PEI/SiO₂ nanokompozit membran uygulaması ile beklendiği gibi, elma suyu örneklerinin bulanıklık değerleri önemli ölçüde azalmıştır. Elde edilen berrak elma suyu örneklerinin bulanıklık ölçüm sonuçları kıyaslandığında SiO₂ nanopartikülü kullanılarak modifiye edilmiş membranlardan elde edilen örneklerin, yalnızca PSF kullanılarak hazırlanan membran (UF1) ve PEI kullanılarak modifiye edilmiş membran (UF2) kullanılarak elde edilen elma suyu örneklerine göre daha düşük bulanıklık değerine sahip oldukları gözlemlenmiştir. Bu, nanopartikül ile modifiye edilmiş membranların daha iyi tutma özelliğine sahip olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlara benzer olarak, Ngo vd. (2016) TiO₂ nanopartikül eklenmesi UF membranlarının tutma kapasitesini artırdığını bildirmiştir. Bruijn vd (2003)'ne göre ticari elma suyu örneklerinin bulanıklık değeri 5 NTU'dan az olmalıdır. UFS1 kullanılarak elde edilen berrak elma suyu örneğinde 4.6 NTU değeri ile bu sınırın altında sonuç elde edilmiştir. Ancak, bu değer Döhler Gıda San. A.Ş.'den temin edilen berrak elma suyu örneği (0.34 NTU) ile karşılaştırıldığında daha yüksektir. Başka bir çalışmada ticari membran (Carbosep®) kullanılarak berraklaştırılmış elma suyunun türbiditesi 1.8 NTU olarak bulunmuştur (De Bruijn vd., 2003).

Toplam suda çözünür kuru madde içeriği S1 ve S2 için sırasıyla 16,5 °Brix ve 16,2 °Brix olarak belirlenmiştir. Üretilen PSF/PEI/SiO₂ nanokompozit UF membranlar kullanılarak berraklaştırılan örneklerin tamamı, S2 örneğine göre düşük toplam suda çözünür kuru madde içeriğine sahiptir. Bununla birlikte, bütün örnekler ticari şartnamede belirtilen berrak elma suyu toplam suda çözünür kuru madde içeriğine ($\geq 10^\circ\text{Brix}$) sahiptir (De Bruijn vd., 2003). Elde edilen berrak elma suyu örnekleri, arasında, %0.01 oranında SiO₂ nanopartikülü ilave edilerek üretilen membran (UFS1) kullanılarak elde edilmiş berrak elma suyu örneği 13,6 °Brix değeri ile en yüksek

suda çözünür kuru madde içeriğine sahiptir. Bu sonuçlara benzer olarak, Pap vd. (2012), membran filtrasyonuna tabi tuttıkları siyah frenküzümü suyunun toplam suda çözünür kuru madde miktarının 15°Brix'den 14°Brix'e düştüğünü gözlemlemişlerdir. Ayrıca, Gulec vd. (2017) üç farklı UF membran (US100, UH050 ve UC030) kullanarak berraklaştırdıkları elma suyu örneklerinin toplam suda çözünür kuru madde içeriğinin 11.9 °Brix'den, sırasıyla 9, 8,8, 9,7 °Brix'e düştüğünü belirtmişlerdir.

SONUÇ

Bu çalışmada, SiO₂ nanopartikülü kullanılarak yeni nesil PSF bazlı nanokompozit UF membranlar üretilmiş ve bu membranlar sonlu filtrasyon sistemi kullanılarak elma suyu berraklaştırması işleminde kullanılmıştır. Üretilen membranların performansı, hem membranların fizikokimyasal özellikleri açısından hem de elde edilen meyve suyu örneklerinin karakterizasyonu gerçekleştirilerek elma suyu berraklaştırması açısından değerlendirilmiştir. Elde edilen membran karakterizasyon sonuçlarına göre gözenek oluşturucu olarak kullanılan polimer PEI ilavesi ile PSF membranın saf su akısının ve hidrofilikliğin arttığı tespit edilmiştir. Saf PSF membran için 24 L/m²sa olan saf su akı değeri, membran matrisine PEI ilavesi ile 192 L/m²sa değerine ulaşmıştır. Ayrıca, PEI ilavesi ile PSF membranın temas açısı değeri 96.6°den 88.4°e düşmüştür. Üretilen PSF/PEI/SiO₂ nanokompozit membranlar arasında %0.01 oranında SiO₂ nanopartikül ilave edilerek üretilen membranın (UFS1) en yüksek hidrofilikliğe (en düşük temas açısı) ve saf su akı değerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Aynı zamanda, SEM görüntüleri de, PEI'nin ve SiO₂ nanopartikülünün membran matrisine tutunduğunu ve membran yüzey ve yan kesit morfolojisinde olumlu değişikliklere neden olduğunu göstermektedir. Diğer taraftan elma suyu karakterizasyon sonuçlarına göre membran performansı kıyaslandığında, PSF/PEI/%0.01SiO₂ membranı kullanılarak üretilen berrak elma suyunun diğer membranlara göre, en iyi sonuçları verdiği ve 4.6 NTU bulanıklık, 660 Pt-Co renk ve 13.6 mg/L suda çözünür kuru madde sahip olduğu belirlenmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Abdullah Gül Üniversitesi Bilimsel Araştırma Birimi tarafından FCD-2017-92 No'lu proje ile desteklenmiştir. Bu çalışmadaki meyve suyu örneklerinin teminindeki desteğinden ötürü Döhler Gıda San. ve Tic. Ltd. Şti.'ye teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

Albrecht, W., Seifert, B., Weigel, T., Schossig, M. (2003). Amination of poly(ether imide) membranes using di- and multivalent amines. *Macromolecular ChemPhysics*, 204(3), 510–521.

ASTM D1209-05(2019). Standard Test Method for Color of Clear Liquids (Platinum-Cobalt Scale). ASTM International, West Conshohocken, PA, 2019, www.astm.org

Ba, C., Langer, J., Economy, J. (2009). Chemical modification of P84 copolyimide membranes by polyethylenimine for nanofiltration. *J Membrane Sci*, 327(1–2), 49–58.

Baghbanzadeh, M., Rana, D., Lan, C. Q., Matsuura, T. (2016). Effects of Inorganic Nano-Additives on Properties and Performance of Polymeric Membranes in Water Treatment. *Separation & Purification Reviews*, 45(2), 141–167.

Bagheri, H., Baktash, M. Y., Jahandar, K. (2016). Electrospun superhydrophobic polystyrene hollow fiber as a probe for liquid–liquid microextraction with gas chromatography-mass spectrometry". *J Separation Sci*, 39(19), 3782–3788.

Cassano, A., Conidi, C., Drioli, E. (2011). Clarification and concentration of pomegranate juice (*Punica granatum* L.) using membrane processes. *J Food Eng*, 107(3–4), 366–373.

Costa, T. M. H., Gallas, M. R., Benvenuti, E. V., da Jornada, J. A. H. (1999). Study of Nanocrystalline γ -Al₂O₃ Produced by High-Pressure Compaction. *J Physical Chem B*, 103(21), 4278–4284.

De Bruijn, J. P. F., Venegas, A., Martínez, J. A., Bórquez, R. (2003). Ultrafiltration performance of Carbosep membranes for the clarification of apple juice. *LWT - Food Science and Technology*, 36(4), 397–406.

Fenu, A., Guglielmi, G., Jimenez, J., Spérandio, M., Saroj, D., Lesjean, B., Nopens, I. (2010). Activated sludge model (ASM) based modelling of membrane bioreactor (MBR) processes: A critical review with special regard to MBR specificities. *Water research* (C. 44).

He, Y., Ji, Z., Li, S. 2007. "Effective clarification of apple juice using membrane filtration without enzyme and pasteurization pretreatment". *J Separation and Purification Techn*, 57, 366–373.

Hong, T., Ngo, A., The, D., Dinh, K., Thi, T., Nguyen, M. (2016). Advanced Materials and Devices Surface modification of polyamide thin film composite membrane by coating of titanium dioxide nanoparticles. *J Sci: Advanced Materials and Devices*, 1(4), 468–475.

Hosseini, S. A., Vossoughi, M., Mahmoodi, N. M., Sadrzadeh, M. (2018). Efficient dye removal from aqueous solution by high-performance electrospun nanofibrous membranes through incorporation of SiO₂ nanoparticles. *J Cleaner Production*, 183, 1197–1206.

Hui, Y. H., Barta, J., Cano, M. P., Gusek, T. W., Sidhu, J. S., Sinha, N. (2008). *Handbook of Fruits and Fruit Processing*. <https://books.google.com.tr/books?id=Vu8gsgLeW-YC>

Kumar, R., Isloor, A. M., Ismail, A. F., Rashid, S. A., Ahmed, A. Al. (2013). Permeation, antifouling and desalination performance of TiO₂ nanotube incorporated PSf/CS blend membranes. *Desalination*, 316, 76–84.

Lipnizki, F. (2010). Cross-Flow Membrane Applications in the Food Industry. In: *Membrane Technology: Volume 3: Membranes for Food Applications*. Wiley.

Ma, Y., Shi, F., Ma, J., Wu, M., Zhang, J., Gao, C. (2011). Effect of PEG additive on the morphology and performance of polysulfone ultrafiltration membranes. *Desalination*, 272(1), 51–58.

Mohammad, A. W., Ng, C. Y., Lim, Y. P., Ng, G. H. (2012). Ultrafiltration in Food Processing Industry: Review on Application, Membrane

- Fouling, and Fouling Control. *Food Bioprocess Technol*, 5(4), 1143–1156.
- Nighojkar, A., Patidar, M. K., Nighojkar, S. (2019). 8-Pectinases: Production and Applications for Fruit Juice Beverages. A. M. Grumezescu & A. M. B. T.-P. and S. of B. Holban (Ed.) (ss. 235–273). Woodhead Publishing.
- Park, S.-J., Cheedra, R. K., Diallo, M. S., Kim, C., Kim, I. S., Goddard, W. A. (2012). Nanofiltration membranes based on polyvinylidene fluoride nanofibrous scaffolds and crosslinked polyethyleneimine networks. *J Nanoparticle Research*, 14(7), 884.
- Saki, S., Uzal, N. (2018). Preparation and characterization of PSF/PEI/CaCO₃ nanocomposite membranes for oil / water separation, 25315–25326.
- Saleh, T. A., Gupta, V. K. (2012). Synthesis and characterization of alumina nano-particles polyamide membrane with enhanced flux rejection performance. *Separation and Purification Technology*, 89, 245–251.
- Sinha, M. K., Purkait, M. K. (2013). Increase in hydrophilicity of polysulfone membrane using polyethylene glycol methyl ether. *J Membrane Sci*, 437, 7–16.
- Sun, J., Bi, H., Su, S., Jia, H., Xie, X., Sun, L. (2018). One-step preparation of GO/SiO₂ membrane for highly efficient separation of oil-in-water emulsion. *Journal of Membrane Science*, 553, 131–138.
- Sun, S. P., Hatton, T. A., Chung, T. S. (2011). Hyperbranched polyethyleneimine induced cross-linking of polyamide-imide nanofiltration hollow fiber membranes for effective removal of ciprofloxacin. *Environ Science and Technol*, 45(9), 4003–4009.
- Trimpert, C., Boese, G., Albrecht, W., Richau, K., Weigel, T. (2006). Poly(ether imide) membranes modified with poly(ethylene imine) as potential carriers for epidermal substitutes, *Macromolecular Bioscience*, 6(4), 274–284.
- Uzal, N., Ates, N., Saki, S., Bulbul, Y. E., Chen, Y. (2017). Enhanced hydrophilicity and mechanical robustness of polysulfone nanofiber membranes by addition of polyethyleneimine and Al₂O₃ nanoparticles. *Separation and Purification Technology*, 187, 118–126.
- Vaillant, F., Millan, A., Dornier, M., Decloux, M., Reynes, M. (2001). Strategy for economical optimization of the clarification of pulpy fruit juices using crossflow microfiltration. *J Food Eng*, 48(1), 83–90.
- Van Reis, R., Zydney, A. (2007). Bioprocess membrane technology. *J Membrane Sci*, 297(1), 16–50.
- Vanneste, J., Sotto, A., Courtin, C. M., Van Craeyveld, V., Bernaerts, K., Van Impe, J. (2011). Application of tailor-made membranes in a multi-stage process for the purification of sweeteners from *Stevia rebaudiana* *J Food Eng*, 103(3), 285–293.
- Vasanth, D., Pugazhenth, G., Uppaluri, R. (2013). Cross-flow microfiltration of oil-in-water emulsions using low cost ceramic membranes. *Desalination*, 320, 86–95.
- Wu, D., Huang, Y., Yu, S., Lawless, D., Feng, X. (2014). Thin film composite nanofiltration membranes assembled layer-by-layer via interfacial polymerization from polyethylenimine and trimesoyl chloride. *J Membrane Sc*, 472, 141–153.