T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PEYNİR ALTI SUYUNUN SAFLAŞTIRILMASINDA KULLANILAN PLAZMA MODİFİYE MEMBRANLARIN KİRLENME KARAKTERİSTİKLERİNİN İNCELENMESİ

İREM DAMAR HÜNER

DOKTORA TEZİ

UYGULAMALI BİLİMLER VE TEKNOLOJİ ANABİLİM DALI

Tez Danışmanı: DOÇ. DR. HACI ALİ GÜLEÇ

EDİRNE-2016

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü onayı

Prof. Dr. Murat YURTCAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tezin **Doktora** tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.

Doç. Dr. Fikret İŞIK
Anabilim Dalı Başkanı

Bu tez tarafımca okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir **Doktora** tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Hacı Ali GÜLEÇ
Tez Danışmanı

Bu tez, tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından **Uygulamalı Bilimler ve Teknoloji** Anabilim Dalında bir **Doktora** tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	İmza
Prof. Dr. A. Zeynep KATNAŞ	
Prof. Dr. Metin AYDOĞDU	
Doç. Dr. Hacı Ali GÜLEÇ	
Prof. Dr. Yonca YÜCEER	
Doç. Dr. Hatice ŞANLIDERE ALOĞLU	

Tarih: 22/12/2016

T.Ü. FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

UYGULAMALI BİLİMLER VE TEKNOLOJİ DOKTORA PROGRAMI

DOĞRULUK BEYANI

İlgili tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin kaynak gösterilerek ilgili tezde yer aldığını beyan ederim.

22/12/2016

İrem DAMAR HÜNER

Doktora Tezi

Peynir Altı Suyunun Saflaştırılmasında Kullanılan Plazma Modifiye Membranların Kirlenme Karakteristiklerinin İncelenmesi

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü

Uygulamalı Bilimler ve Teknoloji Anabilim Dalı

ÖZET

Bu çalışmanın amacı, peynir altı suyu (PAS) proteinlerinin konsantrasyonu için kullanılan ticari polimerik ultrafiltrasyon (UF) membranın (UP020, MWCO; 20kDa) kirlenme performansının incelenmesi ve atmosferik basınç argon jet plazma (APAJPlz) kullanılarak membranın kirlenmesinin azaltılmasıdır. Buna ek olarak, üç farklı pH değerine (pH=4,6, pH=5,2 ve pH=6,4) ayarlanan PAS, işlem görmemiş ve APAJPlz modifiye UP020 membranı kullanılarak konsantre edilmiştir. PAS'nin pH değerlerinin de membranın kirlenmesi üzerine etkileri incelenmiştir.

Plazma modifikasyonunda argon gazı kullanılmış, modifikasyon uygulamaları plazma jeti ile yüzey arasında 3 farklı uzaklıkta (25-30-35 mm) ve 3 farklı işleme periyodunda (1-5-10 kez) gerçekleştirilmiştir. Bu koşullarda, UP020 membranın yüzeyinin hidrofilik yönde modifikasyonu sağlanmıştır. Yüzeyin hidrofilik değişimi temas açısı ölçümü, serbest yüzey enerjisi hesaplamaları ve xDLVO teorisi kullanılarak belirlenmiştir. En hidrofilik yüzey su ile membran arasındaki en yüksek ara yüzey serbest enerji değerini (ΔG_{iwi}^{Tot}=18,8 mJ/m^2) veren 30 mm uzaklıkta 5 kez işleme koşulu, plazma modifikasyon parametresi olarak belirlenmiştir.

APAJPlz modifikasyonu ile membrana kazandırılan hidrofilik etki sonucunda, pH=4,6, 5,2 ve 6,4 PAS için toplam akı azalmasında sırasıyla %23, %17 ve %21 oranında kazanım sağlanmıştır. Kek tabakası direncinin (R_c) önemli oranda düştüğü ve toplam kirlilik direncinin (R_{frev}+R_{firr}) toplam dirence katkısının %34-37 oranında azaldığı gözlemlenmiştir. Kimyasal temizleme sonrasında hidrolik geçirgenlikte daha yüksek

oranda geri dönüş elde edilmiş olmakla birlikte, APAJPlz modifikasyonu membranın gözeneklerini etkileyerek hidrolik geçirgenliğin yüksek oranda düşmesine neden olmuştur. Bu nedenle konsantrasyon işleminde, işlem görmemiş UP020 membranı ile daha yüksek ağırlık azaltma faktörü (WRF) elde edilmiştir.

Hem işlem görmemiş hem de APAJPlz modifiye UP020 membranı kullanılarak pH=4,6'da gerçekleştirilen PAS UF'si sonucunda, akının son değerinin, saf su akısı geri dönüş oranının ve ulaşılan WRF oranının diğer pH değerlerine göre daha yüksek olduğu saptanmıştır. pH=4,6'da toplam kirlilik direncinin büyük oranda geri dönüşümlü kirlilik direncinden kaynaklandığı tespit edilmiştir. Bu nedenlerle, işlem görmemiş ve APAJPlz modifiye membranlar kullanılarak yapılan konsantrasyon işlemlerinin pH=4,6 PAS ile gerçekleştirilmesinin avantajlı olduğu gözlenmiştir.

Sonuç olarak, APAJPlz modifikasyonunun membran gözenekleri üzerinde olumsuz etkileri olduğu bulunmuş ve bu nedenle hedeflenen WRF=3,43 değeri yerine UF sonucunda ancak WRF=2,36 değerine ulaşılabildiği sonucuna varılmıştır. Ancak, APAJPlz modifikasyonunun PAS proteinlerinin konsantrasyonu sırasında kullanılan UP020 ticari membranın kirlenme karakteristiğini geliştirdiği bulunmuştur. Bu nedenle, atmosferik basınç gaz plazmasının, ultrafiltrasyon membranlarında kirlenmeyi azaltmak için etkili ve güvenli bir şekilde kullanılabileceği ortaya çıkarılmıştır.

Yıl : 2016
Sayfa Sayısı : 129
Anahtar Kelimeler : Peynir altı suyu, protein, ultrafiltrasyon, plazma modifikasyonu, membran kirlenmesi

Doctoral Thesis

The Investigation of Fouling Characteristics of Plasma Modified Membranes Used in Whey Purification

Trakya University Institute of Natural Sciences

Department of Applied Sciences and Technology

ABSTRACT

The aim of this study is to investigate the fouling performance of the commercial polymeric ultrafiltration membrane (UP020, MWCO; 20 kDa), which is used for the concentration of whey proteins (PAS) and to reduce the fouling of membrane by using atmospheric pressure argon jet plasma (APAJPlz). In addition, whey, adjusted to three different pH values (pH = 4.6, pH = 5.2 and pH = 6.4), was concentrated by plain and APAJPlz modified UP020. The effects of pH values on membrane fouling were also investigated.

During plasma modifications, argon was used as gas and three different distances of nozzle to substrate surface (25-30-35 mm) and three different exposure periods (1-5-10 times) were applied. In these conditions, hydrophilic modification of the surface of the UP020 membrane was performed. The hydrophilicity of the membrane surfaces were determined by using the contact angle method, the surface free energy and the xDLVO theory. The most hydrophilic surface was determined as the plasma modification parameter, which was 5 times of exposure at 30 mm distance, based on the highest interface free energy (ΔG_{iwi}^{Tot} =18.8 mJ/m^2) between water and membrane obtained. Hydrophilic characteristics of the membrane, enhanced by APAJPlz modification, at pH=4.6, 5.2 and 6.4 provided a flux recovery of 23%, 17% and 21% respectively. Significant decrease in cake layer resistance (R_c) was observed and the contribution of the total fouling resistance (R_{frev}+R_{firr}) to the total resistance decreased by 34-37%. After chemical cleaning, higher percentages of recovery was obtained in the hydraulic

permeability. However, APAJPlz modification caused higher decrease in hydraulic permeability by affecting the membrane pores. Therefore, a higher weight reduction factor (WRF) was obtained with the plain UP020 during concentration.

Final flux, percentage recovery of pure water flux and WRF upon ultrafiltration of whey using plain and APPlzAJ modified UP020 membranes were higher for whey processed at pH=4.6 when compared with other pH values. Total fouling resistance at pH=4.6 was determined to be due to substantially reversible fouling resistance. Thus, it is advantageous to carry out ultrafiltration of whey at pH = 4.6 regardless of whether the UP020 commercial membrane is plasma-modified or not.

As a result, it was found that APAJPlz modification had negative effects on the membrane pores and it was concluded that the WRF = 2.36 value could be achieved in ultrafiltration instead of the target WRF = 3.43 value. However, the results of the presence study revealed that the APAJPlz modification improves the fouling characteristics of the UP020 commercial membrane during concentration of whey proteins. Therefore, it has been found that atmospheric pressure gas plasma can effectively and safely be used to reduce fouling on ultrafiltration membranes.

Year : 2016
Number of Pages : 129
Keywords : Whey, protein, ultrafiltration, plasma modification, membrane fouling

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, eksilmeyen hoşgörüsü ile desteğini her zaman hissettiğim tez danışmanım ve değerli hocam sayın Doç. Dr. Hacı Ali GÜLEÇ'e,

Tez çalışmamın şekillenmesi ve sonuçlanması aşamasındaki katkılarından dolayı tez izleme komitemdeki hocalarım sayın Prof. Dr. A. Zeynep KATNAŞ'a ve sayın Prof. Dr. Metin AYDOĞDU'ya,

Bu tezin yürütülmesi amacıyla "Peynir Altı Suyunun Saflaştırılmasında Kullanılan Plazma Modifiye Membranların Kirlenme Karakteristiklerinin İncelenmesi" başlıklı 2014-75 numaralı doktora projesine maddi destek veren Trakya Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Fonuna,

Bu mesleğe başlamama neden olan, her adımda önümü aydınlatan ve manevi desteği hep benimle olan çok değerli hocam sayın Prof. Dr. Kamuran AYHAN'a,

Tüm çalışma süresince bilgilerini ve desteklerini esirgemeyen Trakya üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölüm hocalarım sayın Doç. Dr. Pelin ONSEKİZOĞLU BAĞCI, Doç. Dr. Sami BULUT, Yrd. Doç. Dr. Abdullah AKGÜN ve Yrd. Doç. Dr. Ufuk BAĞCI'ya,

Tez çalışmam boyunca, yardım ve desteklerini esirgemeyen arkadaşlarım Araş. Gör. Dr. Eda DEMİROK SONCU, Dr. Kübra ŞAHİN ÖZKAN, Araş. Gör. Dr. Onur KETENOĞLU'na,

Peynir altı suyu örneklerimin sağlanmasında verdiği destek için Ceren PEKGİRTİNE ve ailesine,

İlgi ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen sevgili arkadaşım Araş. Gör. Kadir ÇINAR'a,

Her an yanımda olan, bilgilerini ve sevgilerini benimle paylaşan çok değerli dostlarım Araş. Gör. Dr. Pınar Aydan DEMİRHAN ve Araş. Gör. Emel YILMAZ'a,

Çalışmam süresince gösterdikleri sabır, anlayış ve manevi destekleri için sevgili ANNEM ve KARDEŞİME,

Ve her an yanımda olduğu, sabrı ve sevgisiyle bana hep destek olduğu için canım eşim Ümit HÜNER'e teşekkürü bir borç bilirim.

İrem DAMAR HÜNER

Edirne 2016

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET i
ABSTRACT iii
TEŞEKKÜR v
İÇİNDEKİLER vi
SİMGELER DİZİNİ viii
TABLO LİSTESİ ix
ŞEKİL LİSTESİ xi
Bölüm 1 1
GİRİŞ ve AMAÇ 1
Bölüm 2 4
GENEL BİLGİLER 4
2.1 Peynir altı suyu 4
2.1.1 Başlıca PAS Proteinleri 6
2.1.2. Yan PAS Proteinleri 9
2.1.3 PAS'nin Gıda Endüstrisinde Kullanım Alanları 10
2.1.4 Ticari PAS Protein Ürünleri ve Üretim Yöntemleri 10
2.2. Membran filtrasyon ve mekanizması 12
2.2.1. Membran Filtrasyon Prosesleri 12
2.2.2. Membranların sınıflandırılması ve çeşitleri 15
2.2.3. Filtrasyon teknikleri 19
2.2.4. Membranın Kirlenmesi 19
2.2.5. Membran kirlenme modelleri 22
2.2.6. Membran kirlenmesine etki eden protein ve membran özellikleri 25
2.2.7. Membran Yüzeylerinin Modifikasyonu 28
2.3. Plazma Modifikasyon Tekniği 29
2.3.1. Plazmanın Yapısı 29
2.3.2. Plazma modifikasyonu 33
2.4. Yüzey Analiz Teknikleri 39

2.4.1. Temas Açısı 39
2.4.2. Serbest Yüzey Enerjisi (SYE) 41
2.4.3. Atomik Kuvvet Mikroskopisi (Atomic Force Microscopy, AFM) 42
2.4.4. Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi-Attenuated Total Reflection (FTIR-ATR) 43
2.4.5. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) 44
Bölüm 3 45
MATERYAL VE METOT 45
3.1. Materyal 45
3.1.1. Hammadde 45
3.1.2. Kullanılan kimyasallar ve teknik özellikleri 46
3.1.3. Kullanılan membranlar ve teknik özellikleri 47
3.2. Metot 47
3.2.1. Membranın modifikasyonu 47
3.2.2. Plazma modifikasyon koşulunun belirlenmesi 49
3.2.3. Membran performansının belirlenmesi 53
3.2.4. Kimyasal Analizler 59
3.2.5. Membran Yüzeyinin Karakterizasyonu 61
3.2.6. İstatistiksel Analiz 62
Bölüm 4 63
SONUÇLAR VE TARTIŞMA 63
4.1. Plazma modifikasyon koşulunun belirlenmesi 63
4.2. PAS proteinlerinin konsantrasyonu 73
4.2.1. Membranların akı performanslarının değerlendirilmesi 73
4.2.2. Membranların hidrolik geçirgenlik performanslarının değerlendirilmesi 81
4.2.3. Membranların kirlilik performanslarının değerlendirilmesi 86
4.2.4. Membranların geçirgenlik performanslarının değerlendirilmesi 91
4.3. Ultrafiltrasyon sonucunda elde edilen kirli membranların yüzey karakterizasyonları 103
Bölüm 5 111
SONUÇLAR VE ÖNERİLER 111
KAYNAKLAR 113
ÖZGEÇMİŞ 127

SİMGELER DİZİNİ

$\mathbf{R_t}$	:	Toplam Direnç
$\mathbf{R_m}$	:	Membran Direnci
$\mathbf{R_c}$	:	Kek Tabakası Direnci
$\mathbf{R_{frev}}$	:	Geri Dönüşümlü Kirlilik Direnci
$\mathbf{R_{firr}}$	:	Geri Dönüşümsüz Kirlilik Direnci
$\mathbf{R_f}$	:	Geri Dönüşümlü ve Geri Dönüşümsüz Kirlilik Dirençleri Toplamı
$\mathbf{J}$	:	Permeat Akısı
$\Delta\mathbf{G_{iwi}^{Tot}}$	:	Membran ve Su Ara Yüzeyindeki Adezyon Serbest Enerjisi
$\boldsymbol{\gamma_S^+}$	:	Serbest Yüzey Enerjisinin Elektron Alıcı (Asit) Bileşeni
$\boldsymbol{\gamma_S^-}$	:	Serbest Yüzey Enerjisinin Elektron Verici (Baz) Bileşeni

Kısaltmalar

AFM	:	Atomik Kuvvet Mikroskobisi
APPlz	:	Atmosferik Basınç Plazma
APAJPlzM	:	Atmosferik Basınç Argon Jet Plazma Modifiye
APAJPlzM-UP020	:	APAJPlz ile belirlenen işleme koşulunda modifiye edilen UP020
FTIR-ATR	:	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi-Attenuated Total Reflection
IEP	:	İzoelektrik Nokta
kDa	:	Kilo Dalton
M-PAS	:	Mikrofiltrasyon Permeatı
MWCO	:	Molekül Ağırlık Engelleme Sınırı
PAS	:	Peynir Altı Suyu
PES	:	Polietersülfon
P-UP020	:	İşlem Görmemiş UP020
RP-HPLC	:	Ters-Faz Yüksek Performans Sıvı Kromatografisi
SYE	:	Serbest Yüzey Enerjisi
TMP	:	Transmembran Basıncı
UF	:	Ultrafiltrasyon
WPC	:	Peynir Altı Suyu Protein Konsantratları
WPI	:	Peynir Altı Suyu İzolatları
WRF	:	Ağırlık Azaltma Faktörü
xDLVO	:	Derjaguin, Landau, Verwey ve Overbeek teorisi
α-La	:	α-Laktalbumin
β-Lg	:	β-Laktoglobulin

TABLO LİSTESİ

			Sayfa
Tablo 2.1	**:**	Tatlı ve ekşi PAS'nin ve sütün kimyasal özellikleri	5
Tablo 2.2	**:**	PAS proteinlerinin bileşimi ve özellikleri	6
Tablo 2.3	**:**	Membran proseslerinin sürücü güçlere göre sınıflandırılması	12
Tablo 2.4	**:**	Ticari organik membran üretmek için kullanılan polimer çeşitleri	16
Tablo 2.5	**:**	Akı azalmasını açıklamak için kullanılan matematiksel kirlenme modelleri	23
Tablo 2.6	**:**	Atmosferik plazma ve vakum plazma çeşitlerinin karşılaştırılması	31
Tablo 2.7	**:**	Literatürde PES membran ile yapılan plazma modifikasyon çalışmaların detayları ve karşılaştırılması	36
Tablo 3.1	**:**	Analizlerde kullanılan kimyasal maddelere ait bilgiler	46
Tablo 3.2	**:**	Kullanılan ticari membranlar ve teknik özellikleri	47
Tablo 3.3	**:**	Kullanılan standart sıvılara ait One Attension sisteminden alınan veriler	50
Tablo 3.4	**:**	Kullanılan membran modülünün teknik özellikleri	54
Tablo 3.5	**:**	RP-HPLC analizinde kullanılan kromatografik çalışma koşulları	60
Tablo 3.6	**:**	RP-HPLC analizinde kullanılan elüsyon profili	60
Tablo 3.7	**:**	RP-HPLC analizinde kullanılan standartların teknik özellikleri	60
Tablo 4.1	**:**	İşlem görmemiş ve APAJPlz yöntemi ile farklı koşullarda modifiye edilmiş UP020 membrana ait temas açısı, serbest yüzey enerjisi bileşenleri ve ΔG_{iwi}^{Tot} değerleri	64
Tablo 4.2	**:**	P-UP020 ve APAJPlzM-UP020 membranlara ait muhtemel kromofor grupları, şiddetleri ve dalga sayısı (cm^{-1})	70
Tablo 4.3	**:**	pH değerlerine göre P-UP020 ve APAJPlzM-UP020'nin permeat akısı performansları	79
Tablo 4.4	**:**	M-PAS (pH=4,6) için P-UP020 ve APAJPlzM-UP020'ye ait hidrolik geçirgenlik değerleri (kg $m^{-2}saat^{-1}bar^{-1}$)	82
Tablo 4.5	**:**	M-PAS (pH=5,2) için P-UP020 ve APAJPlzM-UP020'ye ait hidrolik geçirgenlik değerleri (kg $m^{-2}saat^{-1}bar^{-1}$)	82
Tablo 4.6	**:**	M-PAS (pH=6,4) için P-UP020 ve APAJPlzM-UP020'ye ait hidrolik geçirgenlik değerleri (kg $m^{-2}saat^{-1}bar^{-1}$)	83
Tablo 4.7	**:**	pH değerlerine göre P-UP020 ve APAJPlzM-UP020'nin hidrolik geçirgenlik performansları (%)	85
Tablo 4.8	**:**	M-PAS (pH=4,6) ait toplam direnç ve kirlilik dirençleri (m^{-1})	86
Tablo 4.9	**:**	M-PAS (pH=5,2) ait toplam direnç ve kirlilik dirençleri (m^{-1})	87
Tablo 4.10	**:**	M-PAS (pH=6,4) ait toplam direnç ve kirlilik dirençleri (m^{-1})	87
Tablo 4.11	**:**	Farklı pH değerlerine göre kirlilik dirençlerinin toplam dirence oranları (%)	90
Tablo 4.12	**:**	PAS ve M-PAS örneklerine ait kalite kontrol analizleri	91
Tablo 4.13	**:**	PAS ve M-PAS örneklerine ait protein fraksiyonlarının konsantrasyonları (mg mL^{-1})	92
Tablo 4.14	**:**	M-PAS (pH=4,6) için permeat ve retentatlara ait kalite kontrol analizleri	93

Tablo 4.15	**:**	M-PAS (pH=4,6) için permeat ve retentatlara ait protein fraksiyonları miktarları (mg mL^{-1})	94
Tablo 4.16	**:**	M-PAS (pH=5,2) için permeat ve retentatlara ait kalite kontrol analizleri	95
Tablo 4.17	**:**	M-PAS (pH=5,2) için permeat ve retentatlara ait protein fraksiyonları miktarları (mg mL^{-1})	96
Tablo 4.18	**:**	M-PAS (pH=6,4) için permeat ve retentatlara ait kalite kontrol analizleri	97
Tablo 4.19	**:**	M-PAS (pH=6,4) için permeat ve retentatlara ait protein fraksiyonları miktarları (mg mL^{-1})	97
Tablo 4.20	**:**	P-UP020 ile APAJPlzM-UP020'nin farklı pH değerlerine ayarlanmış M-PAS'nin bileşenleri üzerine gösterdikleri alıkoyma oranları (%)	99
Tablo 4.21	**:**	P-UP020 ve APAJPlzM-UP020 membranlarla yürütülen UF'den elde edilen örneklere ait kalite kontrol analizleri	102
Tablo 4.22	**:**	Kirli membranların pürüzlülük değerleri (nm)	106

ŞEKİL LİSTESİ

			Sayfa
Şekil 2.1	**:**	β-Laktoglobulinin sekonder yapısı	7
Şekil 2.2	**:**	β-Lg proteininin pH'ya bağlı net yük değişimi	8
Şekil 2.3	**:**	Besleme, permeat ve retentat akışının şematik gösterimi	12
Şekil 2.4	**:**	Simetrik ve asimetrik membranların şematik gösterimi	17
Şekil 2.5	**:**	PES membranın kimyasal yapısı	17
Şekil 2.6	**:**	Dik akış (dead-end) (a) ve çapraz akış (cross-flow) (b) filtrasyonları ve zamanla akı azalması ve kek tabakasının değişimi	19
Şekil 2.7	**:**	Membran ayırma prosesi süresince permeat akısında meydana gelen 3 aşamalı azalmanın şematik gösterimi	21
Şekil 2.8	**:**	Kirlenme mekanizmalarının şematik diyagramı	22
Şekil 2.9	**:**	Basıncın sürücü güç olduğu membran proseslerinde kütle taşınımına karşı meydana gelen direnç çeşitleri	24
Şekil 2.10	**:**	Membranların hidrofobiklik özelliklerinin partikül birikimine etkisi, hidrofilik partiküllerin hidratlanmış tabaka etkisi (a), hidrofilik membran yüzeyinde oluşan su tabakası etkisi (b)	27
Şekil 2.11	**:**	Plazma Treat Atmosferik basınç plazmanın jet tasarımına ait şematik gösterim (a) ve fotoğrafı (b)	33
Şekil 2.12	**:**	Katı yüzey üzerindeki sıvı damlası ve üzerine etki eden kuvvetler	39
Şekil 2.13	**:**	Suyun katıyı ıslatma durumları	40
Şekil 2.14	**:**	AFM'nin şematik gösterimi	42
Şekil 3.1	**:**	Uygulanan deney prosedürü	46
Şekil 3.2	**:**	Plasmatreat OPENAIR Atmosferik basınç plazma jet sistemi	48
Şekil 3.3	**:**	KSV Attension Theta Temas açısı sisteminden bir görünüm	50
Şekil 3.4	**:**	One Attension yazılımından argon gazıyla 30 mm'de 5 kez işlenmiş UP020 PES membranına ait ultra saf su ile alınan temas açısı ölçümüne ait bir görüntü	50
Şekil 3.5		Laboratuvar ölçekli çapraz akışlı düz tabakalı membran test ünitesi (SEPA CF-II, GE, Osmonics)	53
Şekil 3.6	**:**	Hücre gövdesi ve yardımcı elemanlar	55
Şekil 4.1	**:**	APAJPlz modifikasyonu öncesi ve sonrasında UP020 membrana ait FTIR-ATR spektrumları	68
Şekil 4.2	**:**	P-UP020 (a) ve APAJPlzM-UP020'ye (b) ait AFM görüntüleri	71
Şekil 4.3	**:**	P-UP020 (a), APAJPlzM-UP020'ye (b) ait yüzey SEM görüntüleri	72
Şekil 4.4	**:**	P-UP020 (a), APAJPlzM-UP020'ye (b) ait kesit SEM görüntüleri	72
Şekil 4.5	**:**	M-PAS'nin zamana karşı akı değişimi (pH=4,6)	74
Şekil 4.6	**:**	M-PAS'nin normalize akı grafiği (pH=4,6)	74
Şekil 4.7	**:**	M-PAS'nin zamana karşı akı değişimi (pH=5,2)	75
Şekil 4.8	**:**	M-PAS'nin normalize akı grafiği (pH=5,2)	75
Şekil 4.9	**:**	M-PAS'nin zamana karşı akı değişimi (pH=6,4)	76
Şekil 4.10	**:**	M-PAS'nin normalize akı grafiği (pH=6,4)	76
Şekil 4.11	**:**	PAS ve M-PAS'ye ait RP-HPLC protein fraksiyonları kromatogramları	92

Şekil 4.12	**:**	M-PAS'nin (pH=4,6) UF sonucu elde edilen permeat ve retentatlarına ait protein fraksiyonlarının RP-HPLC kromatogramları	94
Şekil 4.13	**:**	M-PAS'nin (pH=5,2) UF sonucu elde edilen permeat ve retentatlarına ait protein fraksiyonlarının RP-HPLC kromatogramları	96
Şekil 4.14	**:**	M-PAS'nin (pH=6,4) UF sonucu elde edilen permeat ve retentatlarına ait protein fraksiyonlarının RP-HPLC kromatogramları	98
Şekil 4.15	**:**	Farklı pH'larda M-PAS ile yürütülen UF sonrasında ulaşılan WRF oranları	99
Şekil 4.16	**:**	P-UP020 ile kirli P-UP020'nin FTIR-ATR karşılaştırması (pH=4,6 M-PAS)	103
Şekil 4.17	**:**	APAJPlzM-UP020 ile kirli APAJPlzM-UP020'nin FTIR-ATR karşılaştırması (pH=4,6 M-PAS)	104
Şekil 4.18	**:**	M-PAS (pH=4,6) için kirli P-UP020 (a) ve kirli APAJPlzM-UP020'ye (b) ait AFM görüntüleri	105
Şekil 4.19	**:**	M-PAS (pH=5,2) için kirli P-UP020 (a) ve kirli APAJPlzM-UP020'ye (b) ait AFM görüntüleri	106
Şekil 4.20	**:**	M-PAS (pH=6,4) için kirli P-UP020 (a) ve kirli APAJPlzM-UP020'ye (b) ait AFM görüntüleri	106
Şekil 4.21	**:**	M-PAS (pH=4,6) ile kirlenmiş UP020'ye ait yüzey SEM görüntüleri, P-UP020 (a), APAJPlzM-UP020 (b)	108
Şekil 4.22	**:**	M-PAS (pH=5,2) ile kirlenmiş UP020'ye ait yüzey SEM görüntüleri, P-UP020 (a), APAJPlzM-UP020 (b)	108
Şekil 4.23	**:**	M-PAS (pH=6,4) ile kirlenmiş UP020'ye ait yüzey SEM görüntüleri, P-UP020 (a), APAJPlzM-UP020 (b)	109

Bölüm 1

GİRİŞ ve AMAÇ

Peynir altı suyu (PAS) süt ve süt ürünleri endüstrisinin en önemli yan ürünüdür. Doğal yapısı doğada kolaylıkla bozulmasını engellediğinden işlenmeden çevreye verilmesi çevre kirliliğine neden olmaktadır [1]. Buna ek olarak, PAS'ye atık olarak bakış açısı sonucu içindeki katma değeri yüksek pek çok bileşen geri kazanılmadığı için ekonomik kayıplar da yaşanmaktadır. Günümüzde PAS'den peynir altı suyu protein konsantratları (WPC), peynir altı suyu izolatları (WPI) ve peynir altı suyu protein fraksiyonlarının konsantratları gibi katma değeri yüksek ürünler üretilmektedir [2, 3]. Son yıllarda, endüstride tüketilebilir WPC ve WPI üretilmesi için klasik ayırma yöntemlerine göre ultrafiltrasyon (UF) tekniği daha yaygın olarak kullanılmaktadır [3, 4]. UF, düşük basınç ve sıcaklıkta gerçekleştiği için faz değişimi olmaması, kimyasal madde tüketiminin az olması, steril koşulların sağlanabilmesi ve diğer ayırım ve reaksiyon proseslerine entegrasyon kolaylığı nedeniyle ayrım süreçlerinde tercih edilen bir yöntemdir. UF ayırma tekniği yüksek sıcaklık gerektirmediği için protein denatürasyonuna yol açmaz. Dolayısıyla, proteinlerin ayrılması amacıyla kullanıldığında yüksek kalitede, kararlı ürünler elde edilmesini sağlar [5, 6].

PAS UF'sini kısıtlayan en önemli unsur, PAS'nin büyük bir bölümü protein olan kimyasal bileşimi ve proteinlerin polimerik membranlarla etkileşimleri nedeniyle membranın kirlenmesi sonucu ürün akısının ve membran seçiciliğinin hızla azalmasıdır [7, 8]. Membran kirlenmesini etkileyen temel faktörler sıcaklık, transmembran basıncı, akış hızı gibi proses çalışma koşulları ve besleme çözeltisinin bileşimi, pH değeri ve membranın kimyasal ve morfolojik yapısıdır [9-13]. Yürütülen çalışmada süreç ortamının

sıcaklığı, transmembran basıncı ve akış hızı sabit tutulmuş; besleme çözeltisinin pH değeri ve membranın morfolojik yapısının kirlenme üzerine etkisi incelenmiştir.

PAS'nin pH'sı peynir yapımında kullanılan sütün çeşidine, peynirin çeşidine ve peynir yapım yöntemine göre PAS'nin pH'sı değişir [14]. pH'ya bağlı olarak PAS proteinlerinin çözelti içindeki yükleri değiştiği için UF süresince membranın yüküne de bağlı olarak proteinlerin birbirleriyle ve membran ile olan etkileşimleri değişir [15, 16]. Örneğin PAS'nin baskın proteini β-Laktoglobulin (β-Lg), ekşi PAS'de (pH=4,6) artı yüklü, tatlı PAS'de (pH=6,4) ise eksi yüklüdür [17]. Bu nedenle UF sürecinde farklı pH değerlerine sahip PAS besleme olarak kullanıldığında, membran kirlenmesi olgusunda farklılıklar meydana gelmektedir [18].

Literatür incelendiğinde, membran kirlenmesi üzerine yürütülen farklı çalışmaların sonuçları [12, 13, 19], polimerik membranların ıslanabilirlik özelliklerinin de membran kirlenmesini önemli derecede etkilediğini göstermiştir. Özellikle PAS gibi yüksek oranda protein içeren beslemelerle çalışıldığında, hidrofobik yapıdaki proteinler, hidrofobik yapıdaki membranlar ile daha fazla etkileşime girerler [19]. Dolayısıyla, hidrofobik membranların hidrofilik yönde modifikasyonlarının kirlenmeyi azaltacağı hipotezi ortaya koyulmuştur.

Polimerik membranların yüzey modifikasyonları fiziksel ve kimyasal yöntemlerle gerçekleştirilir. Fiziksel modifikasyon yöntemlerinin dezavantajları: etkinliklerinin kısa sürmesi, masraflı olmaları ve gözeneklerin daralması sonucu saf su akısının azalmasıdır. Kimyasal yüzey modifikasyon yöntemlerinin dezavantajı ise fazla miktarda kimyasal ve organik çözücü kullanılması nedeniyle çevre kirliliğine neden olmalarıdır [20]. Son yıllarda, plazma teknolojisi kuru, temiz, hızlı, etkin ve çevre dostu alternatif bir modifikasyon tekniği olarak dikkat çekmektedir. Plazma maddenin katı, sıvı ve gaz halinden farklı özellikler gösteren dördüncü halidir ve içerisinde iyonlar, elektronlar ve nötr atomlar bulunan iyonize gaz karışımı olarak tanımlanır. Plazma ile yüzey modifikasyonu gerçekleştirmenin en büyük avantajı, modifikasyonun sadece yüzeyde gerçekleştirilebilmesi ve membranın yığın yapısında herhangi bir değişime neden olmamasıdır [21]. Bu avantajları nedeniyle, özellikle düşük basınç plazmaları elektronik, makine, metalurji, tekstil, biyomedikal ve gıda sanayinde geniş bir yelpazede kullanım alanı bulmaktadır [22, 23]. Düşük basınç plazma sistemlerinin en önemli dezavantajı vakum sistemi gereksinimi nedeniyle üretim süreçlerine adaptasyonlarının zorluğu ve

yüksek maliyetidir. Düşük basınç plazma sisteminin alternatifi olan atmosferik basınç plazma (APPlz) sistemleri kullanım kolaylığı ve düşük sıcaklıklarda çalışabilmeleri nedeniyle plazma teknolojisinin üretim sistemlerine entegrasyonunu sağlamıştır [24, 25]. Atmosferik basınç jet plazma (APJPlz) yüzey modifikasyon tekniği ile hidrofobik membranın yüzey polaritesi, ıslanabilirliği ve yapışma özellikleri yığın yapısını etkilemeden çok kısa sürede değiştirilebilir [26].

Bu amaçla, çalışmada endüstride PAS proteinlerinin konsantrasyonu için kullanılan orta dereceli hidrofobik ya da hidrofobik yapıdaki polietersülfon (PES) membranın hidrofilik yönde modifikasyonu APJPlz tekniği ile gerçekleştirilecektir. Modifikasyon ile UF süresince oluşan kirlenmenin azaltılması ve permeat akısına bağlı olan membran performansının arttırılması hedeflenmiştir. Bu amaçla, PAS'nin işlenmemiş ve modifiye PES membranlar kullanılarak UF ile konsantrasyonu gerçekleştirilecek, membran kirliliği olgusu seri direnç kirlenme modeli ile açıklanacaktır. Buna ek olarak, PAS'nin farklı pH'larda ortaya çıktığı göz önüne alınarak, pH değerinin kirlenme üzerindeki etkisinin açığa çıkarılması için üç farklı pH ile yapılan ultrafiltrasyonda seri direnç kirlilik modeline göre PAS'nin pH değerinin kirlenme üzerine olan etkisi de araştırılacaktır.

Bölüm 2

GENEL BİLGİLER

2.1 Peynir altı suyu

Peynir altı suyu (PAS) peynir üretimi sırasında kazeinin çöktürülmesi sonucunda ortaya çıkan yarı saydam ve yeşilimsi sarı renkte bir sıvıdır. PAS laktoz, mineraller ve süt proteinlerinin yaklaşık %20'sinden oluşur. Bu nedenle kimyasal, fiziksel ve fonksiyonel özellikleri ve beslenme açısından oldukça önemli bir yan üründür [27]. Peynir üretimi sırasında kazein koagülasyonun çeşidine bağlı olarak farklı özelliklerde PAS ortaya çıkar. Rennet koagülasyonu ile peynir üretiminde pH'sı 5,6'dan daha yüksek olan "Tatlı PAS", asit koagülasyonu ile peynir üretimi sonucunda pH'sı 5,1'den daha düşük olan "Ekşi PAS" ortaya çıkar [14]. PAS'nin bileşimi ve özellikleri, kullanılan sütün kalitesine, üretilen peynirin çeşidine ve üretim yöntemine bağlı olarak değişir (Tablo 2.1). PAS doğal kimyasal bileşimi nedeniyle doğada kolay parçalanmaz BOİ>30 g O_2 L^{-1}, KOİ>60 g O_2 L^{-1}), bu nedenle işlenmeden çevreye atılan PAS çevre kirliliğine neden olur [1].

Ülkemizde endüstriyel atık suların çevreye verilmesinin yasal yükümlüğü 9 Ağustos 1983 tarih ve 2872 sayılı Resmi gazetede yayınlanan Çevre Kanununa bağlı olan, 31 Aralık 2004 tarih ve 25687 sayılı Resmi Gazete' de yayınlanan "Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği" ile belirlenmiştir. Su Kirliliği Kontrolü yönetmeliği uyarınca PAS'ye özel olarak parametre seçimi yapılmamıştır. Ancak, gıda sanayi için bütün süt ve süt ürünleri atık sularında toplu olarak kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), yağ ve gres ve pH olmak üzere 3 parametre üzerinden değerlendirilmesi uygun görülmüştür [28]. PAS, belediyelerin atık suların kanalizasyona deşarj yönetmeliklerinde kanalizasyon

şebekesine verilemeyecek atıklar-artıklar ve diğer maddeler içinde yer almaktadır [29]. Bu çevre düzenlemeleri sonucunda PAS'nin işlenmesi için alternatif ekonomik uygulamalar giderek önem kazanmaya başlamıştır.

Tablo 2.1. Tatlı ve ekşi PAS'nin ve sütün kimyasal özellikleri [1]

Bileşenler/Değerler	Tatlı PAS	Ekşi PAS	Süt
Toplam kurumadde (%)	6,3	6,6	12,8
Toplam protein (%)	0,75	0,75	3,5
Yağ (%)	0,1	0,1	3,7
Kül (%)	0,5	0,8	0,7
Laktoz (%)	4,9	4,9	4,9
pH	>5,6	<5,1	6,5-6,8
BOİ[a] (g O_2 L^{-1})	>30	>35	140
KOİ[b] (g O_2 L^{-1})	>60	~80	218
Enerji (kJ L^{-1})	~1100	~1100	~1710

[a] Biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ)
[b] Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)

1 kg peynir üretimi için yaklaşık 11 kg süt kullanılır, peynir için işlenen 100 kg sütün ise yaklaşık 90 kg'ı PAS olarak ortaya çıkar [30]. 2012 yılının verilerine göre, Türkiye'de toplam 176.000 ton peynir üretildiği göz önüne alındığında [31] üretim sonunda 1.742.400 ton PAS açığa çıkmıştır. PAS'nin yüzde bileşimi göz önüne alındığında ise [1], 1.742.400 ton PAS işlenmeden ve kontrolsüzce çevreye verildiğinde çevre kirliliğine neden olması yanında, 85377,6 ton laktoz, 13.068 ton protein, 1742,4 ton yağ ve 8712 ton mineral madde kaybedilmektedir. Bu nedenle PAS'nin çevreye verilmeden önce etkin bir şekilde işlenip, bileşenlerine ayrılması ve bu bileşenlerin geri kazanılması önemli çevresel ve ekonomik kazanımlara neden olacaktır.

Peynir yapımında, kazein pH 4,6'da pıhtılaşarak peyniri oluşturur, serum proteinleri ise aynı pH'da pıhtılaşmadıkları için çözeltide kalırlar. PAS'nin yaklaşık %0,75'i serum proteinleridir. Serum proteinleri miktarlarına göre başlıca proteinler ve yan proteinler olarak gruplandırılır. β-laktoglobulin ve α-laktalbumin başlıca proteinlerdir. Bovin serum albumin, immunoglobulinler, laktoferrin, laktoperoksidaz ve

glikomakropeptitler gibi küçük molekül ağırlıklı peptitler ve enzimler yan PAS proteinleridir (Tablo 2.2) [2, 32].

Tablo 2.2. PAS proteinlerinin bileşimi ve özellikleri [2, 32, 33]

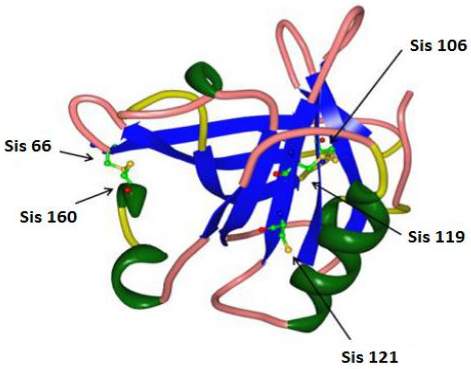
Protein	Kısaltma	Molar Ağırlık (kDa)	Konsantrasyon (g/L)	İzoelektrik nokta
β-Laktoglobulin	β-Lg	18,4	3,5±0,02	5,2-5,4
α-Laktalbumin	α-La	14,2	1,4±0,01	4,2
Bovin serum albumin	BSA	66,0	0,4±0,01	4,9-5,1
Laktoferrin	LF	78,0	0,05±0,01	8,0
Laktoperoksidaz	LP	78,0	0,06±0,02	9,6
Immunoglobulinler	IGs	160,0	0,6±0,02	4,5-9,5

PAS proteinleri genel olarak birbirinden farklı özellikler gösterse de, hepsi pH 4,6 ve 20ºC 'de çözünür özellik sergilerler ve çözelti içinde sekonder ve tersiyer yapıdadırlar. PAS proteinlerinin globuler yapısını; disülfit bağları, hidrofobik etkileşimler, hidrojen bağları, iyon çifti etkileşimleri ve van der Waals etkileşimleri korur. Proteinlerin bu doğal yapısı (globuler yapının yüzeyinde bulunan hidrofilik uçlar ve disülfit bağlarının miktarlarının fazlalığı) süt içinde geniş bir pH aralığında çözünürlüklerini sağlar [34].

2.1.1 Başlıca PAS Proteinleri

2.1.1.1 β-laktoglobulin (β-Lg)

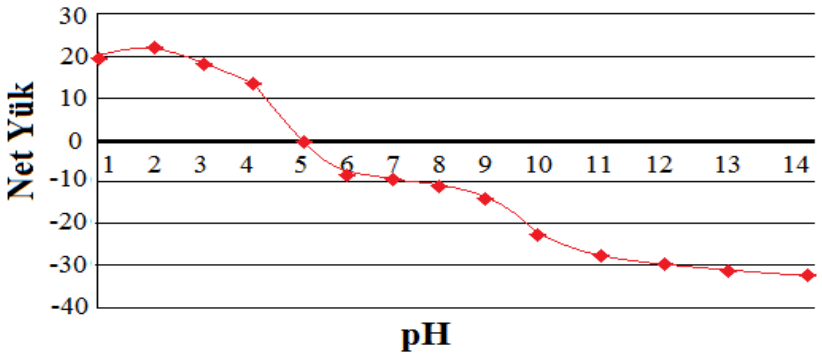
β-Lg PAS proteinlerinin yaklaşık %50'sini, süt proteinlerinin % 12'sini oluşturan PAS proteinidir. β-Lg'nin ortalama molekül ağırlığı 18,4 kDa'dur, 162 aminoasitten oluşur. Yapısında 5 tane sistein (Sis) vardır (Şekil 2.1). Sistein, Sis66-Sis160 ve Sis106-Sis119 arasında moleküller arası disülfit bağı oluşturur, Sis121 ise bağ oluşturmaksızın doğal yapıda bulunur. β-Lg, 9 β-dizisi, 1 α-heliks'in oluşturduğu anti-paralel β-levha tipi yapısal bir proteindir [34].



Şekil 2.1. β-Laktoglobulinin sekonder yapısı [34]

β-Lg'nün 13 farklı genetik türevi tanımlanmıştır, fakat inek sütünde en yaygın bulunan türevleri A ve B'dir. A türevinde 64. sırada glisin, 118. sırada alanin vardır, B türevinde ise aynı sıralarda aspartik asit ve valin vardır. A türevi B'ye göre daha az topaklanma eğilimindedir. Dolayısıyla, B türevi ısıl işlemlere daha duyarlıdır [34].

β-Lg'nin 78ºC'de denatüre olmaya başlar. β-Lg'nin izoelektrik noktası (IEP) pH 5,2'de yer alır. Ortam pH'sı proteinin net yükünü değiştirdiği için (Şekil 2.2), çözünürlük, ısıl kararlılık ve topaklanma gibi özelliklerini de etkiler. β-Lg pH 3'te pozitif yüklü olduğundan çözeltideki proteinler birbirini iterler. Bu nedenle çözelti ısıl işleme dayanıklıdır. pH 4'e yükseldiğinde net yük düşer, proteinler arasındaki etkileşim nedeniyle çözeltinin bulanıklığı artar [35]. pH 7'ye yükseltildiğinde β-Lg'nin net yükü negatiftir ve çözelti içinde pozitif yükteki gibi davranır [17]. Nötral pH'da ve oda sıcaklığında 2 monomer yapının kovalent olmayan bağ ile bağlanması sonucu dimer yapıda bulunur. Monomer yapısı sadece pH 3'ün altında ve pH 8'in üstünde görülür. Ortamda yüksek konsantrasyonlarda bulunduğunda pH 3,7 ile 5,1 arasında özellikle pH=4,6'da dimer yapıları oktomer yapılara dönüşür [36]. Metsämuuronen ve Nyström [37] α-La ve β-Lg'nin bir arada olduğu besleme çözeltisinin pH'sını 4,3'e ayarlayarak, β-Lg'lerin oktomer yapısının oluşmasını sağladıktan sonra UF gerçekleştirdiklerinde oktomer yapıların retentatta tutulmasını sağlayarak iki proteinin birbirinden ayrılmasını sağlamışlardır.



Şekil 2.2. β-Lg proteininin pH'ya bağlı net yük değişimi

β-Lg'de antioksidan fonksiyonları destekleyen sülfürlü aminoasitler (sistein, metiyonin), L-isolösin, L-lösin ve L-valin gibi kısa zincirli aminoasitler açısından zengindir. β-Lg mide asidine ve proteolitik enzimlere karşı dirençlidir, bu nedenle ineklerden buzağılara suda çözünmeyen retinolün (vitamin A) taşınmasında rol alır [2]. β-Lg'nin sisteince zengin yapısından dolayı vücudun antioksidan ve bağışıklık sistemlerinin temeli olan glutatyon sentezini arttıran tek protein olduğu belirlenmiştir [38].

2.1.1.2. α-Laktalbumin (α-La)

α-La inek sütündeki PAS proteinlerinin %20'sini oluşturur. Ortalama moleküler ağırlığı 14,2 kDa'dur ve 123 aminoasitten oluşur. Bu aminoasitlerden 8 tanesi sisteindir ve Sis6-Sis120, Sis28-Sis111, Sis61-Sis77 ve Sis73-Sis91 molekülleri arasındaki 4 disülfit bağını oluştururlar. Birçok genetik türevi tanımlanmasına rağmen, inek sütlerinde B türevi bulunmaktadır. α-La metal bağlayıcı bir proteindir ve molekül başına bir Ca^{2+} molekülü bağlayabilir. α-La ile kalsiyum arasındaki bağ kuvvetlidir ve bu nedenle kalsiyum bağlı α-La proteinleri ısıl işleme karşı dirençlidir [17].

α-La insan ve inek sütünde laktoz biyo-sentezini düzenleyen proteindir. Sütteki laktoz miktarı α-La derişimi ile doğrudan ilgilidir. Laktoz sütte ozmotik basıncın %50'sini oluşturan çok önemli bir bileşendir. İnsan sütünün en önemli bileşenidir ve yeni doğanlar için beslenme açısından elzemdir. Ayrıca triptofan içeriğinin yüksek olması nedeniyle bazı ülkelerde α-La bebek formüllerini insan sütüne benzer hale getirmek için katkı olarak kullanılmaktadır [39]. α-La, kaslarda enerji üretimi ve protein sentezi için

kullanılan dallı aminoasit yapılarını içerdiği için sporcu içeceklerinde kullanımı popülerlik kazanmıştır [14].

2.1.2. Yan PAS Proteinleri

BSA moleküler ağırlığı 66 kDa olan globuler yapıda bir proteindir. Toplam PAS proteinlerinin %5-10'nu oluşturur, 582 aminoasit ve 9253 atomdan oluşur. BSA, yağ bağlama özelliği olan bir proteindir. Karaciğerde glutatyon üretiminde suda çözünmeyen serbest yağ asitlerini bağlar. Esensiyal aminoasit kaynağıdır. Besleyici formüllerde kullanılır [40].

Laktoferrin (LF) demir bağlama özelliği olan, 700 aminoasitten oluşan bir glikoproteindir [40]. Gıdalar ile tüketilen laktoferinin antibakteriyal, antiviral, anti-enflamatuar ve antioksidan özellikleri vardır. LF vücutta antimikrobiyal özellik gösterir [2]. Bağışıklık geliştirme ve demir emiliminde önemli bir rol oynar ve alerjik etkilerin oluşmasını engeller [41, 42]. Ayrıca besleyici formüllerde, ağız ve sağlık ürünlerinde (örneğin gargara, diş macunu gibi) kullanılır [43].

Laktoperoksidaz (LP), PAS'deki derişimi 1-30 mg/L olan, antimikrobiyal özellik gösteren bir enzimdir. Glikoprotein yapıdadır ve ısıl işlemlere dayanıklıdır. Tiyosiyanat ve hidrojen peroksit ile girmesi sonucu oluşan oksitlenme tepkimesi streptokok bakterilerin membran zarlarını hasara uğratarak bakteri yıkımı sağlar [44]. Kişisel bakım ürünlerinde (örneğin, ağız çalkalama suyu, cilt kremleri ve şampuanlar gibi) kullanılır [45]. PAS laktoferrin ve laktoperoksidaz sayesinde kemik gelişimini ve korunmasını destekleyerek osteoporozu, kilo kontrolü sayesinde de obeziteyi engeller [46].

İmmunoglobulinler IgG, IgA ve IgM'i içeren kompleks protein grubudur. İmmunoglobulinler kolostrumda bulunurlar ve PAS proteinlerinin %10-15'ini oluştururlar [44]. Yapısal olarak, monomer halinde veya molekül ağırlığı düşük iki zincirle (~20 kDa) ve molekül ağırlıklı yüksek iki zincirin (~50-70 kDa) disülfit bağları ile birbirine bağlanması sonucu oluşan glikoprotein polimeri halinde bulunurlar [40, 44]. İmmunoglobulinler bağışıklık arttırıcı özellikleri nedeniyle beslenme formüllerinde kullanılır [45].

Glikomakropeptid (GMP) κ-kazein üzerinde rennet enziminin etkinliği sonucu oluşur. Bu nedenle sadece tatlı PAS'lerde bulunur. Ortalama molekül ağırlıkları yaklaşık 8 kDa olan küçük molekülerdir, toplam PAS proteinlerin %10-20'sini oluştururlar [40].

GMP'ler vücutta mineral adsorpsiyonunu arttırırlar ve prebiyotik etki gösterirler [47]. GMP'de fenilalanin bulunmadığından, fenilketonuri hastalarının gıdalarında katkı olarak kullanılabilir [38].

2.1.3 PAS'nin Gıda Endüstrisinde Kullanım Alanları

PAS proteinlerinin fonksiyonel özellikleri nedeniyle gıda endüstrisinde yeni fonksiyonel ürünlerin üretilmesinde ve ürünlerin duyusal ve tekstürel özelliklerinin geliştirilmesinde yaygın olarak kullanılır. PAS proteinleri emülsiyon kapasiteleri ve stabilitelerinin yüksek olması nedeniyle yağ oranı yüksek mayonez, kek hamurları ve dondurma gibi ürünlerin üretiminde kullanılır. PAS proteinleri, kıvam arttırma özellikleri nedeniyle salça ve hazır çorbalarda, jel oluşumunu güçlendirme özellikleri nedeni ile jöle, et ve deniz ürünleri, yoğurt gibi süt ürünlerinde kullanılır. PAS proteinleri, su tutma kapasitesini arttırarak faz ayrımını engeller (sosis-salam, kek-ekmek, salata sosları, hazır çorbalar), köpüklenme kapasitesini arttırarak çırpma özelliklerini geliştirir (dondurma ve donmuş tatlılar). Bunlara ek olarak, PAS protein değeri başta olmak üzere besin değerlerini yükseltmek için, bebek mamalarında, devam formüllerinde ve sporcu içeceklerinde kullanılır [2, 3, 48].

2.1.4 Ticari PAS Protein Ürünleri ve Üretim Yöntemleri

Endüstride PAS'den PAS tozu, PAS protein konsantratı (whey protein concentrate, WPC) ve PAS protein izolatları (whey protein isolate, WPI) gibi ticari ürünler üretilir. Bu ürünlerin üretiminde membran ayırım teknolojileri, iyon değiştirme, elektrodiyaliz ve kromatografik yöntemler kullanılır. Bu ürünlerin başında, sıvı PAS'den klarifikasyon, pastörizasyon, konsantrasyon, püskürtmeli kurutma ve kristalizasyon aşamaları ile üretilen PAS tozu gelmektedir. WPC'lerin protein konsantrasyonları ürüne göre %34-80 arasında değişir ve protein içeriklerine göre adlandırılırlar. Örneğin %34 protein içeren ürün WPC34 olarak tanımlanır [3]. Gıda endüstrisinde, WPC34 yağsız süt tozu yerine, WPC60 fırıncılık ürünlerinde yumurta beyazı yerine, WPC80 ise et ve balık ürünlerinde sıklıkla kullanılır [2]. WPC34 üretiminde yalnızca UF, WPC80 üretiminde mikrofiltrasyon, UF ve diafiltrasyon birlikte kullanılır. WPI protein içeriği en yüksek (>90) olan ticari protein ürünleridir [49]. Bu tür ürünlerde ayırma yöntemi olarak iyon

değiştiriciler ve/veya UF sistemlerinden yararlanılmaktadır [3]. Bu ürünlere ek olarak, PAS proteinleri tek tek ayrılarak saf halde ticari ürün olarak da üretilebilmektedir [40].

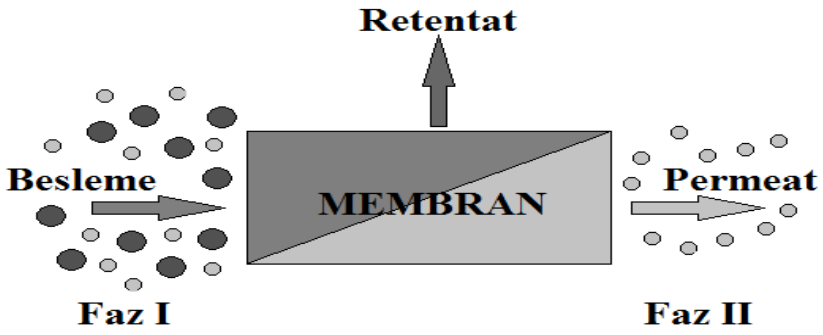
Günümüzde, ticari PAS protein ürünlerinin ve protein fraksiyonlarının üretilmesinde kromatografik ayırma yöntemleri önemli bir yer tutmaktadır. Molekül büyüklüklerine göre proteinleri ayırmada kullanılan en temel yöntem jel filtrasyon kromatografisidir. Jel filtrasyon kromatografisinde sabit faz, kolona su emdirilerek koşullandırılan bir polimerden (Sefadeks, Sefaroz, Biogel), hareketli faz ise yıkama tamponu içindeki çözünmüş proteinlerden oluşur. Jel kromatografisi bir moleküler eleme tekniğidir. Protein moleküllerinin jel içinde oyalanma süreleri molekül ağırlıkları arttıkça azalır ve bu şekilde farklı molekül ağırlıklarına sahip protein fraksiyonlarının ayrımı gerçekleştirilir [47]. İyon değiştirici (ID) yönteminde, iyon değiştirici reçineler kullanılır. Reçinelerin yüzeylerinde çok sayıda aktif uç vardır. Bu uçlar çözeltideki iyonlar ile ters yüklü olduklarından çözeltideki iyonları çekerek iyonik bağ oluştururlar. Protein çözeltisi reçineye beslendiğinde çözeltideki proteinlerle reçinedeki iyonlar yer değiştirirler. Bu biçimde tutulan protein molekülleri iyonik gücü farklı bir çözelti ile yıkanarak proteinlerin reçine yüzeyinden kopartılması sağlanır. Bu yöntem düşük derişimde aminoasit ve benzeri küçük moleküllerin ayrılmasında kullanılır, proteinler için tercih edilmez. Çünkü proteinlerin artı ve eksi yüklü uçları reçineye güçlü biçimde çekildikleri için ayrılırken denatüre olmaları kaçınılmazdır. Elektrodiyaliz (ED) yöntemi ise çözeltiden iyonları ayırmak için iyon seçici geçirgen membranların kullanıldığı elektro-kimyasal bir ayırma tekniğidir. Membranlar arasına uygun doğru akım voltajı uygulanarak peynir altı suyundan tuzun ayrılması amacıyla kullanılır [2, 47].

İyon değiştirme (ID) yönteminde, kullanılan reçine miktarı ayırma kapasitesini sınırlar ve enerji tüketimini arttırır [50, 51]. ID tekniği ile üretilen WPI'larda protein fraksiyonlarının konsantrasyonlarının, membran ayırma prosesiyle üretilen WPI'lardan daha düşük olduğu gözlenmiştir. Membran ayırma süreçlerindeki mikrofiltrasyon (MF) ve UF basamağı proteinlerin konsantrasyonunda önemli bir rol oynar. Bu nedenle MF ve UF'nin süt endüstrisinde etkin olarak kullanılmaya başlamasıyla WPC'lerin ve WPI'ların üretimi ivme kazanmıştır [52]. PAS işlemede membran ayırım teknolojileri, düşük enerji tüketimleri, çevre dostu, ekonomik ve hızlı olmaları, süreç hattına entegrasyon kolaylığı, ayırma işlemi sırasında kimyasal katkılara gerek olmaması, kullanılabilecek membran olanaklarının çeşitliği, ayırımın düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmesi nedeniyle

proteinlerin denatürasyona uğramaması ve son ürünün saflaştırılabilmesi nedenleriyle tercih edilmeye başlanmıştır [4].

2.2. Membran filtrasyon ve mekanizması

Membran, iki farklı fazı veya ortamı birbirinden ayıran seçici geçirgen bir tabakadır. Membranlar, katı/sıvı, sıvı/sıvı ve gaz karışımlarının bileşenlerine ayrılması amacıyla kullanılır. Ayırma işleminde besleme sürücü kuvvetlerin etkisiyle iki akışa ayrılır. Membrandan geçerek süzülen hatta permeat (süzüntü), permeat tarafına geçemeyen parçacıkları içeren hatta ise retentat (konsantre) denir (Şekil 2.3) [4].



Şekil 2.3. Besleme, permeat ve retentat akışının şematik gösterimi

2.2.1. Membran Filtrasyon Prosesleri

Membranlardan kütle geçişi basınç, sıcaklık, derişim ve elektrik potansiyel farkı gibi farklı sürücü güçlerle gerçekleştirilir (Tablo 2.3).

Tablo 2.3. Membran proseslerinin sürücü güçlere göre sınıflandırılması [4]

Basınç farkı	Sıcaklık farkı	Konsantrasyon farkı	Elektrik potansiyel farkı
Mikrofiltrasyon	Pervaporasyon	Ozmotik distilasyon	Elektrodiyaliz
Ultrafiltrasyon	Gaz ayrımı		
Nanofiltrasyon	Diyaliz		
Ters ozmoz	Sıvı membranlar		

Basınç farkı, membran proseslerinde uygulanan en yaygın sürücü güçtür. Proseste transmembran basıncı (TMP) olarak Eşitlik 2.1'deki gibi ifade edilir [40].

$$TMP=\frac{(Pg+Pç)}{2}-Pp \quad (2.1)$$

Pg : Giriş basıncı (besleme girişi)

Pç : Çıkış basıncı (konsantre çıkışı)

Pp : Permeat basıncı (permeat çıkışı)

Günümüzde kullanılan membran ayırma proseslerinin başında mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters ozmoz (RO) gelmektedir. Bu yöntemlerde ayırma, molekül boyutuna veya molekül kütlesine göre gerçekleşir. Uygulanan basınç ile çözelti içindeki çözücü ve çözünen moleküller membranın içinden akarken, diğer parçacıklar membranın yapısına bağlı olarak membrandan geçmezler. MF'den TO'ya doğru gidildikçe membranın gözenek boyutları küçüldüğü için ayrılan moleküllerin boyutları da küçülmektedir. Gözenek boyutu küçüldükçe kütle geçişine karşı gösterilen direnç de arttığı için, istenen akının elde edilebilmesi için basıncın artırılması gerekir. MF'de membran kalınlığı kütle geçişine karşı oluşan dirence katkıda bulunur ve membran kalınlığı 10 µm'den 150 µm'ye kadar ulaşabilir. MF membranlarında asimetrik üst tabakanın kalınlığı 1 µm'dir. UF, NF ve TO membranlarında 0,1-1,0 µm kalınlığındaki asimetrik üst tabaka 50-150 µm kalınlığındaki gözenekli alt tabaka ile desteklenir. Hidrolik direncin tamamı üst tabakada oluşur, alt tabaka sadece destek görevi görür [4].

2.2.1.1. Mikrofiltrasyon (MF)

MF membranının gözenek boyutları 10-0,05 µm arasında değişir. Süreç 0-2 bar basınç altında gerçekleştirilir. Genellikle ısıl işlemlere alternatif olarak soğuk sterilizasyon için kullanılır. MF, biyoteknolojide membran biyoreaktörlerde hücre veya enzimlerin tutuklanması amacıyla, biyomedikal alanında kan hücrelerinden plazmanın ayrılması ve plazma içindeki değerli bileşenlerin ayrılması amacıyla kullanılır [4]. Gıda endüstrisinde ise içeceklerin soğuk sterilizasyonunda, meyve suyu, bira ve şarabın durultulmasında, atık suyun arıtılmasında, yağ-su emülsiyonlarının ayrılmasında kullanılır [4]. MF, süt ve süt ürünleri endüstrisinde genellikle 0,8-1,4 µm gözenek çapına sahip membranlar ile sütten bakteri ve sporların ayrılması için pastörizasyona alternatif

olarak kullanılır [53]. Ayrıca, gözenek çapı 0,05-0,2 μm olan seramik membranlar ile kazein misellerinin konsantrasyonu amacıyla kullanılır [54,55].

2.2.1.2. Ultrafiltrasyon (UF)

UF membranlarının gözenek boyutları 0,05 μm ile 1 nm arasında değişir. Süreç 10 bar'a kadar uygulanan basınç altında yürütülür. UF çözeltilerdeki makro molekül ve kolloidleri retentat kısmında alıkoyarak çözeltinin konsantrasyonu için kullanılır [56]. Alıkoyma mekanizması; beslemenin özelliklerine, uygulanan basınca ve membranın gözenek boyutuna bağlı olarak değişir. Ticari membranların gözenek boyutları molekül ağırlığı engelleme sınırı (molecular weight cut-off, MWCO) ve dalton (Da) birimi ile ifade edilir [57]. Molekül ağırlığı, molekül ağırlığı engelleme sınırından düşük olan moleküller membrandan geçerler. UF membranlar moleküler ağırlıkları 1.000–100.000 Da arasında değişen maddeleri geçirmez [58]. UF farmasötik, tekstil, kimya, metalurji, kağıt ve deri endüstrisinde kullanılır [4]. Süt ve süt ürünleri endüstrisinde ise peynir yapımında UF retentatının kullanılması, UF permeatından içecek üretimi, partiküllü süt ürünleri ve uzun ömürlü süt (extended shelf life milk-ESL) üretimi gibi süt ve süt ürünlerinin çeşitlendirilmesinde, PAS'den konsantre protein ürünlerinin üretiminde ve PAS protein/peptitlerinin fraksiyonlara ayrılmasında kullanılır [6]. Ayrıca UF, PAS'den %90-95 saflıkta α-La elde edilmesi [37, 59], α-La ile β-Lg'nin birbirinden ayrılması [36] ve farklı molekül ağırlığı engelleme sınırına sahip membranlar kullanılarak proteinlerin fraksiyonlarına ayrılması ve laktozun eldesi amacıyla [33] da kullanılır.

2.2.1.3. Nanofiltrasyon (NF)

NF membranların molekül ağırlığı engelleme sınırı 200-1000 Da aralığındadır ve süreç 10-25 bar basınç altında gerçekleştirilir [60]. Uygulama basıncının yüksek olması nedeniyle, NF membranlarının hidrodinamik dayanıklılığı yüksek olmalıdır. En önemli NF uygulamaları, atık sulardan monovalen iyonların uzaklaştırılması, PAS'den tuzun uzaklaştırılması ve farklı değerliklere sahip iyonların ayrılmasıdır [5]. NF, PAS, salamura ve atık suların arıtılmasında kullanılır [6].

2.2.1.4. Ters Ozmoz (TO)

TO uygulamalarında MWCO değerleri 100 Da'dan küçüktür [57]. TO gıda endüstrisinde deniz suyu ya da tuzlu sudan tuzun ayrılarak içme ve kullanma suyunun elde edilmesi amacıyla kullanılır. Ayrıca, değerli bileşenleri deriştirilmesi veya saflaştırılması amacıyla UF ve MF prosesleri ile birlikte kullanılır [61]. Tuzlu suyun ters ozmozunda 15 ile 25 bar arasında basınç kullanılırken, deniz suyu için 40-80 bar basınç kullanılması gerekmektedir [4].

2.2.2. Membranların sınıflandırılması ve çeşitleri

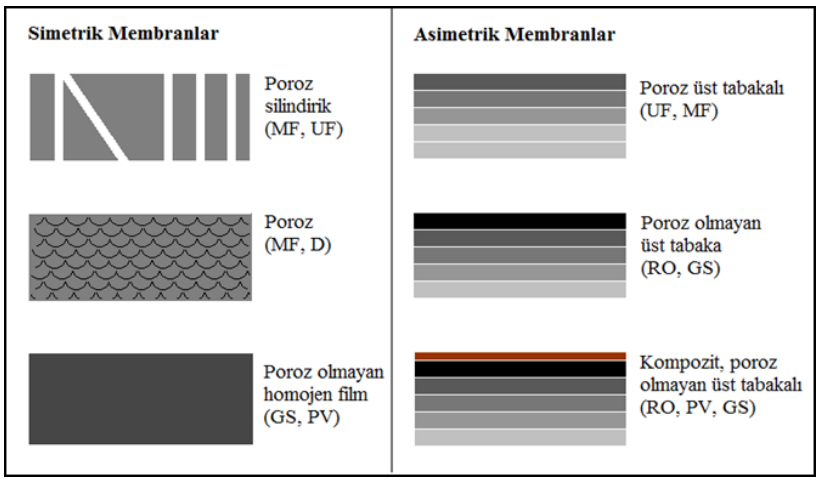
Membranlar kimyasal yapılarına göre doğal (biyolojik) ve yapay (sentetik) olarak sınıflandırılırlar. Doğal membranlar insan vücudundaki hücre yapılarında karşımıza çıkarken, yapay membranlar doğal membranlardan esinlenerek ticari ve laboratuvar ölçekli ayırım süreçlerinde farklı gereksinimlere yanıt vermek amacıyla geliştirilmiştir. Yapay membranlar organik ve anorganik olmak üzere ikiye ayrılır. Anorganik membranlar seramik, cam, metal gibi maddelerden üretilir. Organik membranlarla karşılaştırıldıklarında kimyasal ve ısıl dirençlerinin yüksek olmasına karşın maliyeti daha yüksektir ve kırılgandırlar. Bu nedenlerle anorganik membranların endüstriyel kullanım alanları sınırlıdır. Organik membranlar polimerlerin özel yöntemlerle işlenmesi sonucu elde edilir. Çok sayıda polimerik madde membran üretimlerinde kullanılabilir (Tablo 2.4). Membranlar, ayırım süreçlerinin kimyasal, mekanik, ısıl dayanıklılık ve seçicilik ve gereksinimlerine bağlı olarak farklı polimerlerden farklı gözenek yapısı ve gözenek boyutunda üretilir [4].

Selüloz asetat membranlar hidrofiliktirler ve kolay kirlenmezler. Üretim maliyetleri düşüktür. Ancak kimyasal açıdan klor dayanıklılıkları düşük ve pH duyarlılıkları yüksektir. Selüloz asetat membranlar 40°C'den yüksek sıcaklıklarda yapısal bozulmaya uğrarlar. Poliamid membranların selüloz asetat membranlara üstünlüğü ısıl dayanıklılıklarının daha yüksek olması ve daha seçici olmalarıdır. Polisülfon, polietersülfon ve gibi membranların da kimyasal ve ısıl dayanıklılıkları yüksek olmakla birlikte, hidrofobikliğe bağlı adsorpsiyon ve kirlenme sorunu önemli bir dezavantajdır [62-64].

Tablo 2.4. Ticari organik membran üretmek için kullanılan polimer çeşitleri [62].

Malzeme	Uygulama Alanı	Malzeme	Uygulama Alanı		
	MF		MF	UF	NF ve TO
Alumina (A)	X	Rejenere selüloz (RC)	X	X	
Selüloz esterler (CE)	X	Poliakrilonitril (PAN)	X	X	
Selüloz nitrat (CN)	X	Polivinil alkol (PVA)	X	X	
Polikarbonat (PC)	X	Polisülfon (PS)	X	X	X
Poliester	X	Polietersülfon (PES)	X	X	X
Polipropilen (PP)	X	Selüloz asetat (CA)	X	X	X
Politetrafloroetilen (PTFE)	X	Selüloztriasetat (CTA)	X	X	X
Polivinilklorür (PVC)	X	Poliamid (PA)	X	X	X
Polivinilden florit (PVDF)	X	Poliimid (PI)		X	X

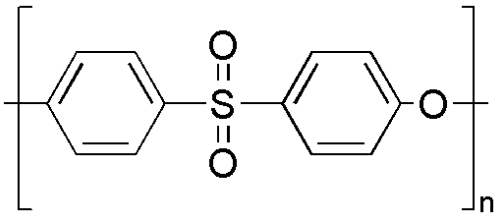
Membranlar morfolojilerine göre ise simetrik ve asimetrik membranlar olarak iki gruba ayrılırlar (Şekil 2.4). Simetrik membranlar ayırma mekanizmalarına göre gözenekli ve gözeneksiz membranlar olarak sınıflandırılırlar. Gözenekli membranlarda ayırma işlemi eleme mekanizması ile, gözeneksiz membranlarda ise difüzyon mekanizması ile gerçekleşir. Gözenekli membranlar MF ve UF uygulamalarında, gözeneksiz membranlar ise gazların saflaştırılması ve pervaporasyon uygulamalarında kullanılır [4, 62]. Endüstriyel uygulamalarda, üstün geçirgenlik özellikleri nedeniyle asimetrik membranlar tercih edilir. Asimetrik membranlar, ince tabaka kompozit membranlar şeklinde üretilirler. Filtrasyon ince (0,1-1 μm) üst katmanda gerçekleşir. Alttaki katman (50-150 μm) ise membranın basınca karşı mekanik dayanıklılık sağlar. İnce tabaka, toplam membran kalınlığının yaklaşık %1'ini oluşturur. Alt ve üst katmanda kullanılan polimer farklı olabilir. İnce tabaka kompozit membranlarda membran performansının (seçicilik, akı hızı, kimyasal ve ısıl dayanıklılık) sağlaması için her iki tabaka birbirinden bağımsız olarak optimize edilebilir [4].



Şekil 2.4. Simetrik ve asimetrik membranların şematik gösterimi [4].

2.2.2.1. Polietersülfon (PES) membranlar

PES ve polisülfon (PS) membranlar MF ve UF uygulamalarında kullanılan polimerik membranlardır. Polisülfon, difenilsülfonun tekrarlayan ünitelerinin bir araya gelmesi ile elde edilir. Polietersülfonun kararlı yapıda bir polimer olmasının nedeni birbirine komşu aromatik monomerdeki $-SO_2$ gruplarını karakterize eden serbest elektronlar arasındaki çekim kuvvetidir. $-SO_2$ grubu dışında kalan değerlikli iki oksijen atomu elektronlarını çözünen ve çözücü moleküllerle paylaşarak hidrojen bağı oluşturma eğilimindedirler. Ancak, tekrarlayan fenilen halkaları molekülün içindeki dönme hareketine ve rezonans yapan elektronlar ile komşu moleküller arasındaki elektronik çekime karşı yapısal engel oluştururlar. Dolayısıyla, molekülün sabit kalmasını sağlarken, yapının dayanımına, kaymaya karşı direncine ve boyutsal kararlılığına katkıda bulunurlar. Fenileneter ve fenilen halkaları ise yapının ısıl dayanıklılık ve oksitlenme direncini sağlar. Dolayısıyla polietersülfon membranlar uzun süreli kullanıma izin vererek membran ayırma sistemlerinin çalışma maliyetinin azalmasını sağlar [62]. PES polimerinin kimyasal yapısı Şekil 2.5'de verilmiştir.



Şekil 2.5. PES membranın kimyasal yapısı [4]

PES membranın bu kimyasal yapısı membran yüzeyinde polar grupların iyonize olmasını ve sulu çözeltilerdeki anyonların seçici olarak membrana çekilerek adsorplanmasını sağlar. Bu nedenle PES membran yüzeyi eksi değerlikle yüklenir [65]. Literatürde farklı kaynaklardan elde edilen PES membranlarıyla yapılan çalışmalarda PES membranların zeta potansiyelinin negatif olduğu ve çözeltinin pH'sının yükselmesiyle negatif yükün değerinin arttığı gösterilmiştir [66, 67].

UF uygulamalarında PES/PS membranların avantaj ve dezavantajları aşağıda özetlenmiştir.

Avantajları;

• 75^{o}C sıcaklığına kadar hasar görmeden kullanılabilirler. Bazı PES membranların ısıl dayanıklılıkları 125^{o}C sıcaklığına kadar kullanılabilirliklerini sağlar. Bu tür PES membranlar biyoteknoloji ve fermentasyon uygulamalarında sterilizasyon sıcaklıklarında kullanılabilir.

• Geniş pH aralığında (pH=1-13) çalışma olanağı vardır. Geniş pH aralığında çalışmak özellikle temizleme prosedüründe kullanılacak kimyasal seçiminde avantaj sağlamaktadır.

• Klora karşı kimyasal dayanıklılıkları vardır. Dolayısıyla temizlik (200 ppm) ve depolama (50 ppm) amaçlı klor kullanılabilir.

• Farklı konfigürasyonda ve modülde üretim için uygundur.

• Geniş bir gözenek boyutu dağılımına sahip olacak şekilde (10Å=1000 MWCO – 0,2 μm) üretilebilirler.

Dezavantajları;

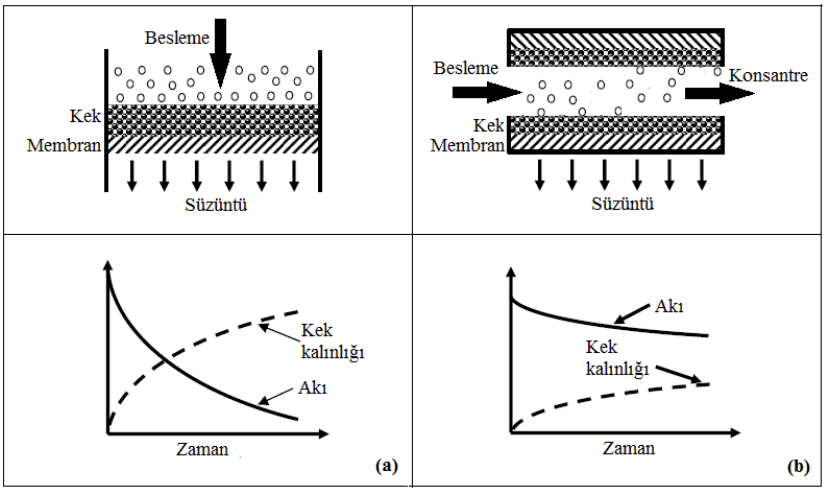
• Kullanılabilir basınç aralığı düşüktür. Düz levha membranlarda 7 bar'a kadar, içi boş fiber membranlarda ise 1,7 bar'a kadar kullanılabilirler.

• UF uygulamalarında kirlenme eğilimleri, hidrofobik yapıları nedeniyle, hidrofilik yapıdaki selüloz ve rejenere selüloz membranlara göre daha yüksektir [4]. Endüstriyel uygulamalardaki besleme çözeltisindeki proteinler [69, 70], polisakkaritler [71], ve diğer doğal organik maddelerle (NOM) [72] kolayca etkileşime girerler. Bu etkileşim sonucu

membran yüzeyinde geri dönüşümlü kirlilik ya da membran gözeneklerinde geri dönüşümsüz kirlilik oluşur [73].

2.2.3. Filtrasyon teknikleri

Membran filtrasyon süreçleri dik akış (dead-end) ve çapraz akış (cross-flow) olmak üzere iki farklı şekilde uygulanır. Dik akış filtrasyon tekniğinde (Şekil 2.6-a) besleme membran yüzeyine dik verilir. Bu akış tekniğinde retentatta kalan parçacıklar zamanla membran yüzeyinde birikir. Bunun sonucunda oluşan kek tabakası filtrasyon hızının azalmasına neden olur. Kek tabakasının oluşumunu azaltmak için çapraz akış tekniği kullanılır. Çapraz akış tekniğinde (Şekil 2.6-b) besleme membran yüzeyine paraleldir ve membrandan geçiş membranın iki yanı arasındaki basınç farkına bağlı olarak gerçekleşir. Çapraz akış filtrasyonda partiküller yüzeyde biriken kek tabakasını kısmen de olsa kendileri süpürür, bu nedenle kek birikimini kısmen yavaşlatarak temizlikten önceki çalışma süresini artırarak sürekli üretim süresini uzatır. Böylelikle, çalışma maliyeti azalır [74].



Şekil 2.6. Dik akış (dead-end) (a) ve çapraz akış (cross-flow) (b) filtrasyonları ve zamanla akı azalması ve kek tabakasının değişimi [74]

2.2.4. Membranın Kirlenmesi

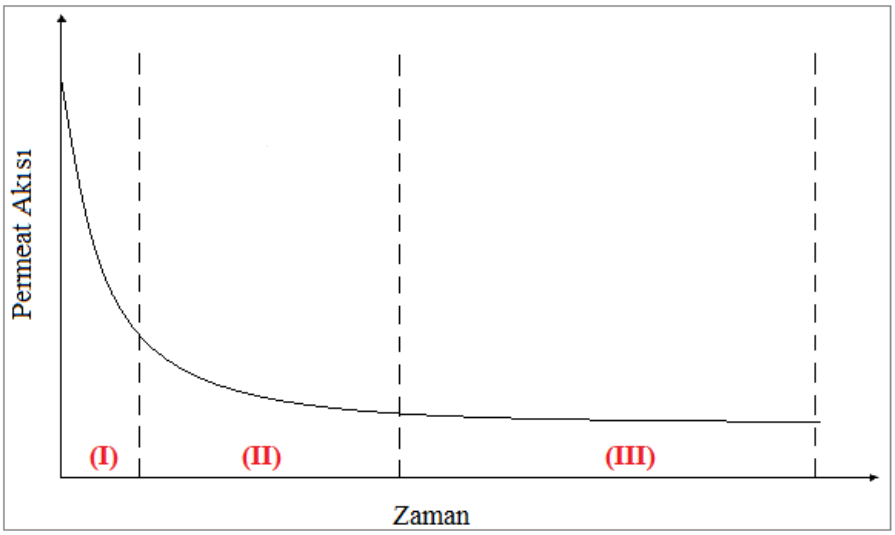
Membranın performansı akı ve seçicilik terimleriyle ifade edilmektedir. Membranın akısı birim zamanda birim alandan geçen permeat akısı cinsinden ifade edilir [62, 75]. Seçicilik ise, membranın besleme içindeki çözünen maddelerden bir ya da daha fazlasını retentatta alıkoyma özelliğidir.

Membranın kirlenmesi membran uygulamalarında süreç verimliliğini etkileyen en önemli sorundur. Membran kirlenmesi konsantrasyon polarizasyonu, kek tabakası oluşumu, inorganik ve kolloidal çökme, organik adsorpsiyon ve biyolojik kirlenme olmak üzere beş farklı mekanizmayla açıklanır [76]. Membran kirlendiğinde bileşenlerin geçiş özelliklerinin değişmesine bağlı olarak, membranın seçiciliği ve geçirgenliği azalır. Bunun sonucunda, endüstriyel uygulamalar göz önüne alındığında ürün kalitesinin değişmesi ve çalışma maliyetinin yükselmesi söz konusu olur [77].

Ayrıca, retentatta kalan parçacıkların bir bölümü düzensiz biçimde membrana tutunarak birikme alanları oluştururlar. Bu bölgelerin yakınında çözelti derişimi besleme derişiminden daha fazladır. Bunun sonucunda kütle akışının yönü değişerek geri akım oluşur. Membran teknolojisinde bu olguya "Konsantrasyon Polarizasyonu" adı verilir [78]. Konsantrasyon polarizasyonu öncelikle molekül ağırlıkları yüksek bileşenlerin membrana çekilerek tutulmasıyla başlar. Önce bölgesel olarak başlayan kirlenme, bu moleküllerin küçük molekülleri de çekmeye başlaması sonucu, bir kek tabakası durumuna gelir. Bir sonraki aşamada ise membranın üstün kaplayan kek tabakası jel tabakasına dönüşür ve jel tabakasının membrana yaptığı baskı sonucu kek tabakasının altındaki moleküller membran gözeneklerinin içine doğru ilerleyerek gözeneklerin tıkanmasına neden olur [4, 62, 77].

Konsantrasyon polarizasyonu olgusu geri dönüşümlüdür ve temizlik prosedürleri uygulandıktan sonra membran sürecin başındaki geçirgenlik ve seçiciliğe döndürülebilir. Buna karşın, membran kirlenmesi olgusu geri dönüşümsüz değişimlere de neden olur [11]. Kirlenme unsurları, (1) magnezyum, kalsiyum tuzları, silika ve demir gibi inorganik bileşiklerin membran yüzeyinde birikmesiyle oluşan "inorganik kirlenme", (2) kolloidal asılı katı maddeler, çözünen katı maddeler ve mikroorganizmalardan oluşan "parçacıklı kolloidal kirlenme", (3) çözülmeyen organik maddelerin ve mikroorganizmaların membran yüzeyine tutunmasıyla oluşan tabakalardan kaynaklanan "biyokirlenme" ve (4) yağ, protein ve karbonhidrat gibi organik maddelerin neden olduğu "organik kirlenme" olarak özetlenebilir [79]. Membranın kirlenmesi, besleme çözeltisinin doğasına bağlı olarak birden fazla kirlenme unsurunun birlikte çalışması sonucu gerçekleşebilir. Birlikte çalışan bu kirlenme kaynakları: (1) filtrasyon sırasında besleme çözeltisi deriştikçe derişimleri çözünürlük sınırını aşan çözünmüş katı maddelerin çökerek membran yüzeyinde birikmesi (2) çözelti içindeki asılı katı ve kolloidal maddelerin membranın

yüzeyinde ve gözeneklerinde birikmesi, (3) çözelti içindeki bazı maddelerle membran arasındaki kimyasal etkileşim sonucu membran-çözelti ara yüzeyinde gerçekleşen kimyasal tepkimeler sonucu oluşan çözünmeyen tepkime ürünlerinin birikmesi, (4) düşük molekül ağırlıklı maddelerin membran yüzeyinde adsorpsiyonu, (5) yüksek moleküler ağırlıklı makromoleküler maddelerin membran yüzeyinde jel tabaka oluşturması ve (6) mikroorganizmaların membran polimeri ile hidrofobik etkileşimde bulunması sonucu membranın kirlenmesine neden olurlar [80]. Tüm bu kirlenme etmenleri göz önüne alındığında, UF ve MF uygulamaları sırasında permeat akısının azalması 3 aşamalı olarak açıklanmıştır (Şekil 2.7) [81].



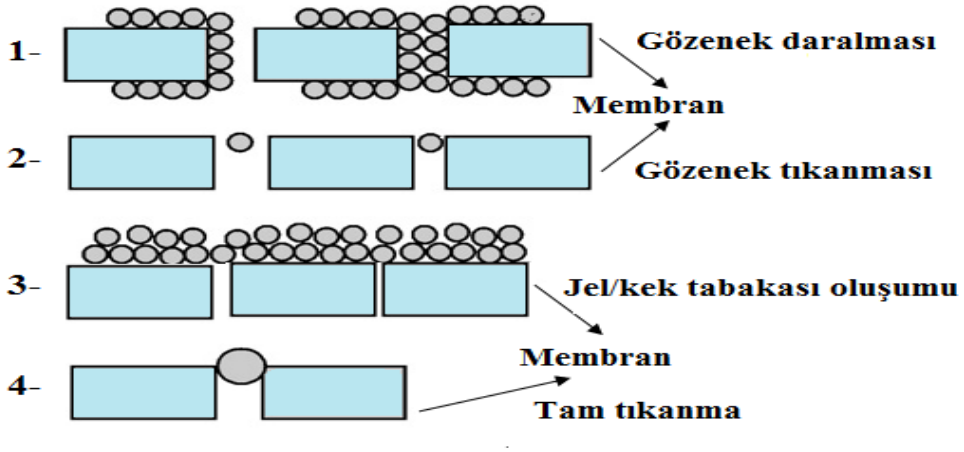
Şekil 2.7. Membran ayırma prosesi süresince permeat akısında meydana gelen 3 aşamalı azalmanın şematik gösterimi (I-konsantrasyon polarizasyon, II-deposit oluşumu, III-kararlı hal)

1. aşamada gözlemlenen permeat akısındaki hızlı azalma konsantrasyon polarizasyonuna bağlıdır. 2. aşamada yavaşlayan permeat akısındaki azalma membran gözeneklerinin içindeki birikimlerle ilgilidir. 3. aşamada ise permeat akısı kararlı hale gelir [81]. 1. aşamada konsantrasyon polarizasyonu nedeniyle oluşan kirlenmeler geri dönüşümlüdür ve uygun temizleme prosedürleriyle uzaklaştırılabilir. 2. aşamada oluşan kirlenme membran yüzeyinde jel biçimde bir kek tabakasının oluşması ve bu tabakanın baskısı sonucunda kirlilik unsurlarının membran gözeneklerine itilmesi sonucu oluşturduğundan membran seçiciliğinin değişmesine neden olur ve geri dönüşümsüzdür [77, 81].

2.2.5. Membran kirlenme modelleri

PAS'nin UF'si sırasında kirlenmeye neden olan temel bileşikler PAS proteinleridir. Tatlı PAS'nin UF'sinde α-La permeat akısında kısa süreli azalmaya neden olurken, β-Lg ise uzun süreli kirlenmenin temel kaynağıdır [7]. PAS'de bulunan kalsiyum ve fosfatlar da protein-protein ve protein-membran arasındaki etkileşimleri aralarında mineral köprüler kurarak destekler [82].

PAS proteinleri UF süresince membran yüzeyine ve gözenek çeperlerine adsorplanarak, konsantrasyon polarizasyonu aşamasında jel tabakası oluşturarak ve membran gözeneklerinin içinde birikerek tıkanmasına neden olarak kirlenmeyi oluştururlar [77]. Genel olarak bu şekilde açıklanan kirlenmeyi modellemek için, gözeneklerin tam tıkanması, ara gözenek tıkanması, gözenek daralması ve kek filtrasyonunu içeren klasik kirlenme modelleri ile kullanılır (Şekil 2.8) [83, 84].



Şekil 2.8. Kirlenme mekanizmalarının şematik diyagramı [77].

Membran kirlenmesi nedeniyle filtrasyon sürecinin yarı kesikli olması, endüstriyel tasarımlarda sürekliliği sağlamak amacıyla verimli filtrasyon süresi, geri dönüşümlü kirlenmenin temizlenmesi için gerekli süre ve geri dönüşümsüz kirlenmenin sonucunda membran yenileme süresinin öngörülerek minimum yatırım ve çalışma maliyetini sağlayacak paralel modül sayısının kararlaştırılmasını gerektirir [85]. Bu bağlamda, çeşitli sürelerin öngörülebilmesi için ampirik matematiksel modeller kullanılır (Tablo 2.5). Bu modeller temel alınarak seri direnç modeli ortaya çıkarılmıştır. Seri direnç kirlenme modeli; meyve sularının berraklaştırılmasında ve değerli bileşenlerin

kazanımında [86-88], PES membranda tutuklanmış enzimlerin tuz çözeltileri kullanılarak temizlik prosedürlerinin geliştirilmesinde [89], argon/metan plazma modifikasyonun PVDF UF membranlarının kirlenmesi üzerindeki etkilerinin araştırılmasında [90], PAS çözeltilerinin faklı gözenek boyutlarında UF membranlarında kirlenme sonucu oluşan permeat akısındaki azalmanın öngörülmesinde [85] başarıyla kullanılmıştır.

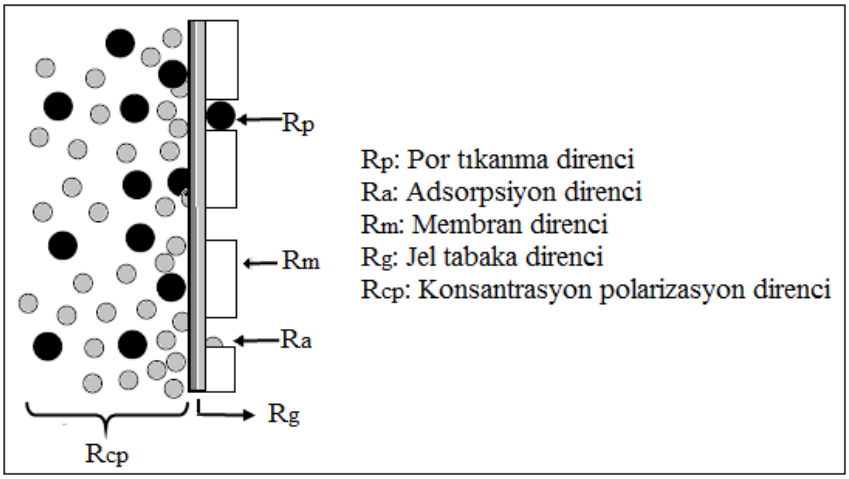
Tablo 2.5. Akı azalmasını açıklamak için kullanılan matematiksel kirlenme modelleri [91]

Model	Yönetici Denklem	Açıklamalar
Tam gözenek tıkanması	$V = J_0(1 - e^{-kt})$	Partikül boyutları membran gözenekleri ile benzer büyüklüktedir ve gözenekleri kapatır.
Standart gözenek tıkanması	$t/V = (kt/2) + (1/J_0)$	Partikül boyutları membran gözenek boyutundan daha küçüktür ve gözeneklerin iç yüzeyine tutunarak gözenek hacmini azaltır.
Ara seviye gözenek tıkanması	$kV = \ln(1 + ktJ_0)$	Partiküller gözenekler arasında birbirlerinin üzerinde birikir ve uzun süreli adsorpsiyondan sorumludur
Kek filtrasyonu	$t/V = (kV/2) + (1/J_0)$	Partikül boyutları membran gözenek boyutundan daha büyüktür ve gözenek içinde değil yüzeyde birikme gözlemlenir.

2.2.5.1. Seri Direnç Kirlenme Modeli

İdeal durumda, saf suyun filtrasyonuna karşı membran tarafından gösterilen tek direnç membran direncidir (R_m). Ancak, beslemenin modüle verilmesiyle birlikte başlayan konsantrasyon polarizasyonu olgusu çözünen akısını retentat yönüne döndürdüğü için konsantrasyon polarizasyonu direnci (R_{cp}) oluşur. Bir süre sonra jel

yapıda oluşan kek tabakası direnci (R_g) gerçekleşir. Kek tabaksının baskısıyla membran gözeneklerine itilen maddelerin gözeneklere adsorplanmasıyla gözenek adsorplanma direnci (R_a) oluşur. Bunun sonucunda gözenek çapları önce daralır, sonra da tıkanarak gözenek tıkanma direnci (R_p) oluşur (Şekil 2.9) [4].



Şekil 2.9. Basıncın sürücü güç olduğu membran proseslerinde kütle taşınımına karşı meydana gelen direnç çeşitleri [4].

Normal koşullarda bir membrandan sadece su geçirildiğinde akı, Darcy yasasıyla ifade edilir (Eşitlik 2.2):

$$J = \frac{\Delta P}{\mu \, Rm} \tag{2.2}$$

Darcy yasasında J (kg/m^2 saat) akı, ΔP (Pa) transmembran basıncı, μ (Pa s) suyun viskozitesi, R_m (m^{-1}) ise membranın direncidir.

Bu modele göre, membrandan su yerine çözelti geçirildiğinde Şekil 2.9'da verilen dirençler toplamı etkinleşir ve permeat akısının azalması üzerinde etkili olmaktadır (Eşitlik 2.3).

$$J = \frac{\Delta P}{\mu Rt} = \frac{\Delta P}{\mu \, (Rm+Rc+Rf)} \tag{2.3}$$

Burada, J (kg/m^2 saat) akı, ΔP (Pa) transmembran basıncı, μ (Pa s) suyun viskozitesi, R_t (m^{-1}) ise toplam dirençtir.

Toplam direnç (R_t), membran direnci (R_m), kek tabakası direnci (R_c), geri dönüşümlü ve dönüşümsüz kirlilik dirençlerinin (R_f) toplamından oluşur. Geri dönüşümlü kirlilik direnci (R_{frev}) kimyasal temizleme sonucu giderilebilen kirliliğe bağlıdır. Geri dönüşümsüz kirlilik direnci (R_{firr}) ise kimyasal temizleme prosedürleri sonucunda giderilmeyen kirliliktir. Membran direnci (R_m) filtrasyon işleminin gerçekleştiği üst yüzeyin ve destek tabakasının kalınlıkları ve permeatın membrandan geçerken izlediği yola bağlıdır. Gözenek boyutu küçüldükçe membran direnci artar [92, 93]. Kek tabakası direnci (R_c), suyla temizleme sonrası giderilebilir ve transmembran basıncı arttıkça artarken, membran direnci (R_m) arttıkça azalır [92, 93]. Bu dirençlerin her biri hidrolik geçirgenlik değerleri kullanılarak hesaplanır [86].

2.2.6. Membran kirlenmesine etki eden protein ve membran özellikleri

Besleme çözeltisinin pH'sı ve iyonik gücü, besleme içindeki proteinlerin elektrik yükleri kirlenmeyi etkiler. Membranların ise ortalama gözenek boyutu, gözenek boyutu dağılımı, gözeneklilik katsayısı (porozitesi), pürüzlülüğü, yüzeydeki elektrik yükü, yüzey enerjisi ve hidrofilik/hidrofobik yapısı membranın kirlenmesini etkiler [11].

Yapılan araştırmalar sonucunda elde edilen bulgular protein içeren besleme çözeltilerinin pH'larının kirlenme üzerine etkili olduğunu ortaya koymuştur [12, 13, 18]. BSA UF'sinde [94-96] en çok kirlenme, çözelti pH'sı izoelektrik noktaya eşit olduğunda gerçekleşir. Bu olgunun nedenleri farklı şekillerde açıklanır. Bunlardan biri, proteinlerin izoelektrik noktalarında hidrofobik özelliklerinin artması ve bunun sonucunda hidrofobik membranlara adsorplanma eğilimlerinin artmasıdır [18]. Bir başka neden ise proteinlerin izoelektrik kuvvetlerin azalması olması sonucu çözünürlüklerinin azalarak agregat oluşturma eğilimlerinin artması ve oluşan agregatların çökelmeleridir [96]. Bir diğer neden ise, izoelektrik noktada çökelme eğiliminde olan proteinlerin besleme çözeltisi içinde modüle verilir verilmez membran üzerinde bir tabaka oluşturmaları, elektrostatik yükleri olmayan protein moleküllerinin kendi aralarında itme kuvveti oluşmaması nedeniyle birbirleri üstüne bağlanması ve bu nedenle kek tabakası kalınlığının giderek artmasıdır [97].

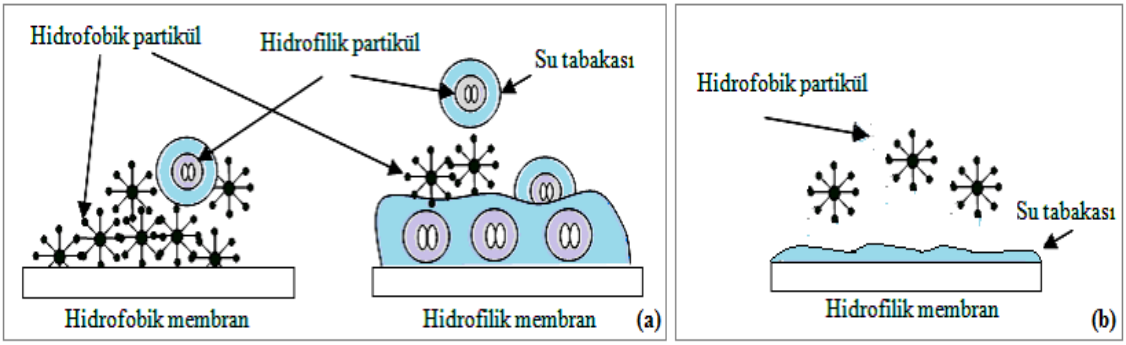
Süt ve süt ürünleri yalnızca proteinlerden oluşmadıkları için membranın kirlenme özelliği tek bir protein içeren model çözeltilerden farklıdır. Bu durumda, kirlenme sürecinde protein-protein ve protein-membran etkileşimleri dışında protein-katyon etkileşimleri de önem taşır [82]. Bu tür sistemlerde çözelti pH'sını izoelektrik noktadan uzaklaştırmak membranın kirlenmesini engellemek için yeterli olmaz. PAS söz konusu olduğunda membranın kirlenmesini pH yanında kalsiyum-protein etkileşimleri de aynı ölçüde etkiler. PAS besleme çözeltisinin pH'sı 5'ten 7,5'e yükseltildiğinde kalsiyumun çözünürlüğü azalır ve kalsiyum UF sırasında membran üzerinde çökelme eğilimi gösterir [15, 16]. Beslenen PAS çözeltisinde NaCl gibi çözeltide iyonize olmuş tuzların bulunması proteinlerin izoelektrik noktalarından uzaklaştıkça oluşan elektrostatik yüklü gruplarının tuz iyonları tarafından nötrlenmesine neden olarak proteinlerin membranda tutulmasına ve dolayısıyla kirlenmeye katkıda bulunurlar [16].

Kirlenme mekanizması ve kirlenme şiddeti protein-protein ve protein-membran arasındaki elektrostatik etkileşimlere bağlıdır. İki yüzey arasındaki elektrostatik etkileşimin gücü aradaki zeta potansiyeline bağlıdır. Zeta potansiyeli ölçümlerinde, protein ile membran arasındaki elektrostatik etkileşim ζp ζm ve protein ile protein arasındaki elektrostatik etkileşim ise ζp ζp olarak tanımlanır. ζp ζm'nin değeri artı ζp ζp'nin değeri de artı ise birbirlerinin iterler. Bunun sonucunda kirlenme azaldığı için permeat akısı artar. Dolayısıyla protein-protein ve protein-membran arasındaki artı değerlikli zeta potansiyel farkı arttıkça, kirlenme azaldığı için permeat akısı artar [18].

Membranın kirlenmesi membranın yüzeydeki elektrostatik yükü ve pürüzlülüğüyle doğrudan ilgilidir [98, 99]. Membran yüzeyindeki pürüzler besleme çözeltilerindeki parçacıkların tutunması için elverişli bölgeler oluştururlar. Pürüzlülüğü oluşturan derin ve yüksek noktalar bakterilerin ve bakteriler tarafından salgılanan biyolojik maddelerin de yerleşimi için uygun bölgelerdir [100, 101].

Polimerik membranlar yüzeylerindeki sülfonik ve/veya karboksilik asit grupları nedeniyle negatif yüklüdür. Besleme çözeltisinin pH'sı arttıkça karboksilik/sülfonik fonksiyonel grupların yüklenmesi nedeniyle, membranların negatif yükleri de artar. Dolayısıyla, çözünenler ile membran yüzeyinin aynı elektrostatik yüke sahip olması kirlenmenin azalmasını sağlar [102, 103]. PAS çözeltileri açısından bakıldığında, nötr pH'larda PAS proteinleri eksi yüklü olduklarından yüzeyleri eksi elektrostatik yüklü membranlarla çalışmak kirlenmeyi azaltır [5, 67, 104].

Partikül-membran etkileşimleri açısından membran yüzeyinin hidrofilik özellikte olması büyük önem taşır [20]. BSA çözeltilerinin UF'si sırasında membran yüzeyinin hidrofobik özelliklerindeki artış, kirlenmenin artmasına, dolayısıyla permeat akısının azalmasına neden olmuştur. Bunun nedeni, hidrofobik parçacıkların, hidrofobik özellikteki membrana çekilerek kümelenmeleridir (Şekil 2.10-a). Buna karşın besleme çözeltisindeki hidrofilik parçacıklar sürekli olarak bir su tabakası tarafından korunurlar. Böylelikle hidrofilik yüzey özelliklerine sahip membranların yüzeyinde hidratlanmış koruyucu bir tabaka oluşturarak hidrofobik kirleticilerin membran yüzeyine ulaşarak birikmelerine engel olurlar [105]. Ayrıca, hidrofobik yüzey özelliklerine sahip membranların yüzeylerinde polar etkileşimlere girebilecek, iyonik bağlar veya hidrojen bağları oluşturacak yapılar bulunmadığı için suyla etkileşimde bulunamazlar. Oysa hidrofilik membranlar su ile hidrojen bağı kurabildikleri için koruyucu bir su tabakası oluşturabilirler. Böylelikle, kirleticilere karşı oluşan su tabakası engeli kirlenme eğilimini azaltır (Şekil 2.10-b) [104, 106]. Proteinlerin hidrofobik membran yüzeylerindeki gruplarla kimyasal etkileşime girebilecek hidrofobik grupları vardır. Dolayısıyla hidrofobik kirlenme yalnızca fiziksel adsorpsiyonu değil, kimyasal adsorpsiyonu da içerir. Bu nedenle, hidrofobik kirliliklerin temizlenmesi hidrofilik kirliliklerin temizlenmesinden daha zordur [47].



Şekil 2.10. Membranların hidrofobiklik özelliklerinin partikül birikimine etkisi, hidrofilik partiküllerin hidratlanmış tabaka etkisi (a), hidrofilik membran yüzeyinde oluşan su tabakası etkisi (b) [104, 106]

Bu bulgulardan yararlanarak, çeşitli amaçlarla kullanılan hidrofobik membran yüzeylerinin hidrofilik yüzeylere dönüştürülmesi, kirlenme süresini uzatarak, permeat akısını artıracaktır [106].

2.2.7. Membran Yüzeylerinin Modifikasyonu

Membranda yüzeyinde yapılan modifikasyonların amacı yüzeye yeni fonksiyonel gruplar kazandırarak membran performansını düşüren yüzey etkileşimlerini azaltarak, membranın kirlenme süresini uzatmak ve filtrasyon süresi boyunca permeat akısını artırmaktır. Hidrofobik membranlar ısıl işlem koşullarına karşı dayanıklılıkları, çeşitli pH'larda çalışılmasını olanaklı kılmaları ve mekanik dayanıklılıkları nedeniyle membran ayırma süreçlerinde tercih edilirler. Ancak bu tür membranların sulu çözeltilerle çalışıldığında kirlenme sonucu performansları düşer. Dolayısıyla, sulu çözeltilerin işlenmesinde hidrofobik membranların özelliklerinden yararlanabilmek için membran yüzeylerine hidrofilik özellikler kazandıracak [4] fiziksel veya kimyasal modifikasyonlar [5] uygulanmalıdır.

Fiziksel modifikasyon harmanlama (blending) ve kaplama (coating) olmak üzere iki yöntem kullanılarak yapılır. Harmanlama yönteminde, membran, hidrofobik bir polimerle hidrofilik bir polimer karıştırıldıktan sonra elde edilir [107-109]. Başka bir yöntem ise amfifillik kopolimerleşmedir [110, 111]. İnorganik nanopartiküllerle harmanlamanın da nanopartiküllerin membran yüzeyinin alanını arttırması sonucu mekanik dayanıklılığı ve kirlenme direncini artırdığı gözlenmiştir [112]. Ancak, harmanlama yöntemiyle iki polimer arasında tam uyum sağlanamadığı için bu yöntemin etkisi geçicidir. Amfifillik kopolimerleşme ise uzun ve masraflı protokollerle gerçekleştirilir, yüksek miktarda kimyasal kullanılması nedenle maliyetli ve çevre dostu olmayan bir modifikasyon tekniğidir. Nanoparçacıklarla harmanlama işleminde ise, nanoparçacıkların membran yüzeyine tutunmaları zordur, yüzeyden koptuklarında ise fonksiyonlarını yitirirler [20]. Kaplama yönteminde ise membran yüzeyi kovalent bağ oluşturmamak kaydıyla, hidrofilik bir kimyasalla tabaka halinde kaplanır [113]. Ancak, kaplama sırasında etkin üst tabakadaki gözeneklerin bir kısmının tıkanması sonucu hedeflenen permeat akısı değerlerine ulaşılamamıştır [20].

Kimyasal modifikasyon ise yöntemleri yüzey tepkimeleri, yüzeye aşılama (grafting) ve enzim uygulamaları ile gerçekleştirilmektedir. Membran yüzeylerinin modifikasyonunda yaygın olarak kullanılan kimyasal yöntem aşılama (grafting) tekniğidir. Aşılama tekniğinde önce membran yüzeyinde hidrofilik grupların bağlanması için gerekli reaktif gruplar oluşturulur [20]. PES membran üzerinde UV-uyarımlı aşılama [114-117], plazma uyarımlı aşılama [118-120], iyon demeti ışınlama uyarımlı aşılama

[121] ve redokstan sonra aşılama [122, 123] yöntemleri uygulanarak başarılı hidrofilik özellik kazandırma çalışmaları yapılmıştır. Ancak, kimyasal modifikasyon teknikleri çok miktarda organik çözücü kullanılması nedeniyle çevre kirliliğine neden olan maliyetli yöntemlerdir [20].

Plazma modifikasyon tekniği kimyasal yöntemlerle karşılaştırıldığında, kimyasal ve enerji kullanımı daha düşük, kuru, temiz, hızlı, etkin ve çevre dostu bir modifikasyon tekniğidir. Plazma modifikasyon tekniğinde, membran yüzeyi çok kısa sürede membranın yığın yapısında hiçbir değişime neden olmadan hedeflenen doğrultuda etkin ve homojen bir şekilde modifiye edilir [21].

2.3. Plazma Modifikasyon Tekniği

2.3.1. Plazmanın Yapısı

Plazma, maddenin katı, sıvı ve gaz hallerinden farklı özellikleri nedeniyle maddenin dördüncü hali olarak tanımlanır [124]. Plazma radyasyon, elektrik alan ve elektriksel boşalım gibi bazı güçlü enerji kaynakları kullanılarak elde edilir [125]. Enerji gazlarda iyonlaşma tepkimelerini tetikler. İyonlaşma tepkimeleri sonucunda enerji kazanan serbest elektronlar ortamda bulunan diğer moleküller ve atomlara çarparak enerjilerini aktarırlar [126]. Bu şekilde başlayan iyonlaşma tepkimeleri sonucunda farklı parçacıklar birbirleriyle etkileşerek, iyonlar, elektronlar, fotonlar, nötr ve uyarılmış moleküllerden oluşan iyonize gaz karışımını oluştururlar. Bu gaz karışımına plazma denir [25]. Plazma ortamındaki pozitif ve negatif parçacıkların sayısı eşit olduğu için plazma elektriksel olarak nötrdür [23]. Plazmalar, iyon ve elektronların sıcaklığı ve plazmanın oluştuğu basınca göre sınıflandırılır.

2.3.1.1. Yüksek ve düşük sıcaklık plazmaları

Plazma biliminde, parçacıkların sıcaklığı öteleme enerjisi ile ilgilidir ve eV birimi ile ifade edilir, dönüşüm faktörü 1 eV = 11600 K'dir. Plazmayı oluşturan elektronlar, iyonlar ve nötr parçacıkların sıcaklıkları sırasıyla Te, Ti ve Tn olarak tanımlanır [127]. Plazmalar iyonizasyon derecesi, iyon ve elektronların sıcaklığına göre; yüksek ve düşük sıcaklık plazması olarak ikiye ayrılır. Yüksek sıcaklık plazmalarında iyonlarla elektronlar ısıl dengededir. Düşük sıcaklık plazmalarında ise ısıl denge oluşmamıştır [23].

Yüksek sıcaklık plazmasında gaz sıcaklığı 10^6 K'den yüksek olduğundan parçacıkların tamamına yakını iyonlaşmıştır. Güneş sisteminde meydana gelen nükleer patlamalar ve denetimli füzyon tepkimeleri yüksek sıcaklık plazmasına örnek verilebilir [25]. Yüksek sıcaklık plazmaları, metal ekstraksiyonu, metal ve alaşımların saflaştırılması, ince seramik tozlarının sentezi, sprey boyaların üretimi ve tehlikeli atıkların imhasında kullanılır [23].

Düşük sıcaklık plazmasında sıcaklık 10^6 K'den düşüktür. Parçacıkların enerjisi iyonlaşma, uyarılma ve ayrılma tepkimelerini gerçekleştirebilecek niteliktedir. Ayrılma tepkimesi sonucunda oluşan nötr atom ve moleküllerin uyarılmasıyla ışıltılı boşalım gerçekleşir. Bu nedenle soğuk plazmalar, ışıltılı boşalım plazmaları (glow discharge plasma) olarak da adlandırılır [128]. Düşük sıcaklık plazmaları da sıcak plazma ve soğuk plazma olmak üzere iki gruba ayrılır. Sıcak plazmanın sıcaklığı 10^4 K, soğuk plazmanın sıcaklığı ise 300-400 K'dir. Elektronların sıcaklığı 1-10 eV arasında, iyon ve nötr parçacıkların sıcaklıkları oda sıcaklığına (0.025 eV) yakındır. Soğuk plazmada sadece %1 oranında iyon bulunur [124, 129]. Soğuk plazma tepkimelerinde, elektronlar malzemeyle tepkimeye girdiklerinde, malzemenin sıcaklığını fazlaca değiştirmeden çeşitli modifikasyonlara yol açarlar. Dolayısıyla soğuk plazma malzemelerin işlenmesinde önemli bir rol oynar [127]. Soğuk plazma, düz ekran televizyonlarda ışık yaymak ve görüntü oluşturmak amacıyla kullanılır [25].

Düşük sıcaklık plazmalarının elde edilmesinde doğru akım (DC) ve alternatif akım (AC, 50~60 Hz) güç kaynakları kullanılır. Plazmanın elde edilmesinde kullanılan alternatif akım spektrumu 100 Hz'dir [130]. Plazma sistemlerinde alternatif akım güç kaynakları tercih edilir. Doğru akımla elde edilen plazmalar elektrik yüklü parçacıkların işlenen materyalin yüzeyinde birikmesine neden olabilirler. Alternatif akımda akımın yönü sürekli değiştiği için işlenen yüzeyde elektrik yükü birikmez [25].

2.3.1.2. Düşük ve atmosferik basınç plazmaları

Düşük ve atmosferik basınç plazmaları düşük sıcaklık plazmalarıdır ve plazma vakum altında veya atmosfer basıncında elde edilebilir. Endüstriyel nitelikli vakum ve atmosferik plazmaların özellikleri Tablo 2.6'da karşılaştırmalı olarak verilmiştir [24].

Tablo 2.6. Atmosferik plazma ve vakum plazma çeşitlerinin karşılaştırılması

Özellik	APNEP[a]	APG[b]	CRNP[c]	Paralel plaka	Vakum
Öncü gaz	He, Ar, N_2, hava, karışımlar vb.	He	He, Ar, N_2	He, Ar, hava	He, Ar, N_2, hava, karışımlar vb.
Frekans (MHz)	2450	0,003, 13,56	2450	0,001-0,100	13,56
Basınç	atmosferik	atmosferik	1,3-6,7 kPa[d]	atmosferik	>1.3 kPa
Güç (W)	1000-3000	16-50	0-1500	0-180	>100
Gaz çıkışı ($dm^3\ min^{-1}$)	0-160	~5	10-30	100-150	>1

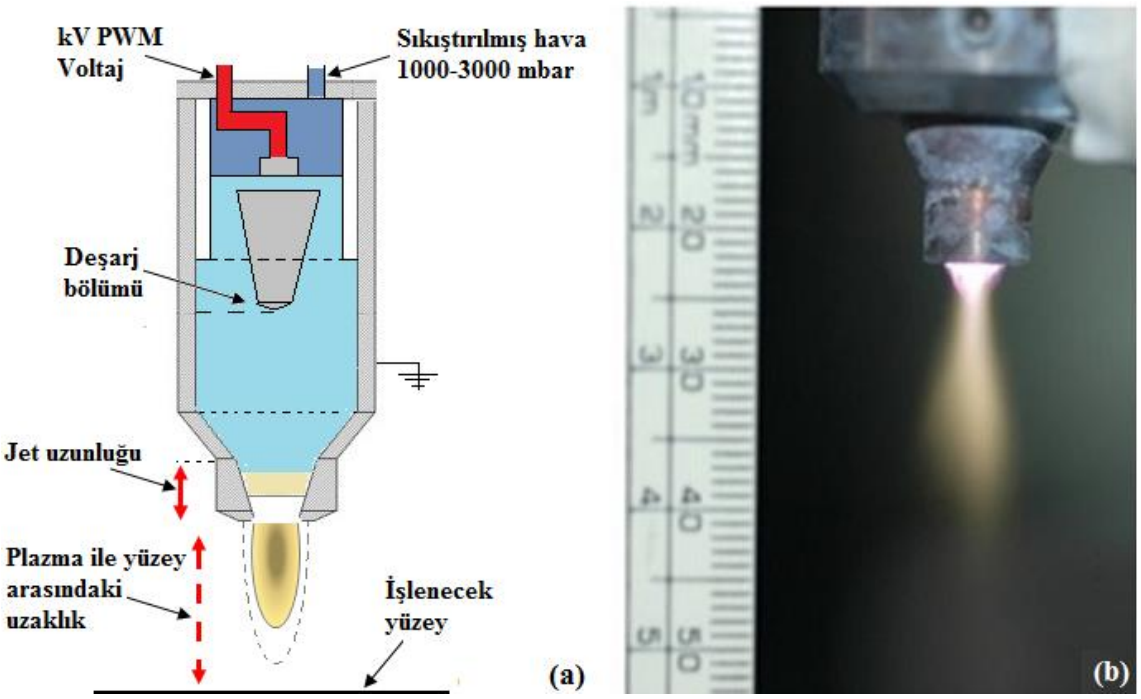
[a]: atmosferik basınç dengede olmayan plazma, [b]: atmosferik ışıltılı boşalım plazma, [c]: soğuk nitrojen plazma, [d]: belirli koşullar altında atmosferik

2.3.1.2.1. Düşük Basınç Plazmaları

Düşük basınç ve düşük sıcaklık yük boşalımı plazma teknolojisi elektronik, makine, metalurji, tekstil, biyomedikal ve gıda endüstrisinde uygulama alanı bulmaktadır, özellikle yarı iletken malzeme üretiminin ana unsurlarından biri haline gelmiştir. Plazma reaktörleri, uygulama alanına bağlı olarak çeşitlilik kazanır. Düşük basınç plazma reaktörleri, doğru akım (DC) deşarjları, düşük frekanslı deşarj (örneğin korona tedavi, kHz aralığında), radyo frekans (RF) deşarjlar (MHz aralığında) ve mikrodalga deşarjları (GHz aralığı) gibi farklı deşarj türleri ile plazma oluşturabilir [22]. Düşük basınç plazma reaktörlerinde üretilen plazmada yüksek miktarda reaktif parçacık üretilir. Bu tür plazmalar, mikrondan küçük düzeyde yüzey aşındırma veya yüzey kaplama amacıyla kullanılır. Kullanılan öncü gazın sıcaklığı 150°C'nin altında olduğu için ısıl işleme duyarlı materyaller zarar görmeden işlenebilir [25]. Ancak, düşük basınç plazma sistemlerinin sürekli proseslere adaptasyonları zor vakum sistemlerini içermeleri maliyetlerini arttırır. Bu dezavantajların üstesinden gelebilmek amacıyla atmosferik plazma sistemleri geliştirilmiştir [131].

2.3.1.2.2. Atmosferik Basınç Plazmaları

Atmosferik basınç plazmalarının temel avantajları vakum odalarına ve aletlerine gerek olmaması, çalışma koşullarının esnek ve kararlı olması, sürekli proseslere entegre edilebilmesi, düşük maliyetli ve çevre dostu bir teknoloji olmasıdır [24, 25]. Atmosferik basınç plazmaları 5 gruba ayrılır: plazma ışıması, ark, korona boşalım (corona discharge), dielektrik bariyer boşalımı (dielectric barrier discharge; DBD) atmosferik basınç ışıltılı boşalım plazmaları (atmospheric pressure glow discharge, APGD) ve atmosferik basınç plazma jeti (atmospheric pressure plasma jet, APPlzJ). Işıma ve ark boşalım plazmalarında elektron ve nötr parçaların sıcaklıkları 3000°C'ye ulaşır, yüklü türlerin yoğunlukları ise 10^{16} cm^{-3} ile 10^{19} cm^{-3} arasında değişir. Yüksek sıcaklıklarından dolayı metalürjide kullanılırlar. Korona ve dielektrik bariyer boşalım plazma cihazları gaz sıcaklığı 50-400°C olan dengede olmayan plazmalar üretirler. Bu cihazlarda atmosfer basıncında gazlara iyonizasyon enerjisi kazandırabilmek için yüksek voltaj gerektiği için plazma elektrotlar arasında oluşur [25, 132]. APGD plazmalar helyum ve argon gazlarının iyonlaşmasıyla elde edilir. Düşük basınç ışıltılı plazmalar ile benzerdir, fakat atmosfer basıncında elde edilir. DBD plazmalarına göre uygulama yüzeyinde daha homojen ve daha ince bir kaplama tabakası oluşmasını sağlarlar. APPlzJ sistemleri atmosferik basınç plazma sistemleri arasında en son gelişen tekniktir. Süreç koşulları korunması ve düşük sıcaklıklarda çalışılabilmesi için jet yapıdaki bu plazmalar tasarlanmıştır (Şekil 2.11) Plazma jetinde üretilen plazma iyonlaştırılmak istenen gazın iki eşmerkezli elektrotun içinden geçirilmesiyle elde edilir. 100-250 V, 13,56 MHz radyo frekans uygulanarak başlatılır. Üretilen plazma yüzeye birkaç milimetre uzaklıktan 12 m/s akış hızında 150 °C sıcaklığında plazma jetiyle verilir [133]. Plazma jetlerinde plazmanın elde edilmesinde geniş bir gaz yelpazesi kullanılabilir ve uygulama yüzeyinin geometrisi kısıtlayıcı bir etken değildir [132].



Şekil 2.11. Plazma Treat Atmosferik basınç plazmanın jet tasarımına ait şematik gösterim (a) ve fotoğrafı (b) [134].

2.3.2. Plazma modifikasyonu

Ticari polimerik membranlarda gerçekleştirilen plazma modifikasyon uygulamalarının amacı membran performansını arttırmak için membran gözenek çapının kontrollü olarak değiştirilmesi ile membran geçirgenliğinin değiştirilmesi, yüzeye yeni fonksiyonel gruplar kazandırılarak seçiciliğin değiştirilmesi ve/veya kirlenme süresinin uzatılmasıdır [135-137].

Plazma, materyal yüzeylerini temizlemek amacıyla kullanılabilir. Yüzey temizliğinde plazma uygulamalarının en önemli avantajı temizlik sırasında materyal özelliklerinde hiçbir değişim olmamasıdır. Bu nedenle, plazma, polimerik yüzeylerdeki biyolojik kirlenmenin giderilmesinde kullanılabilir [138].

Plazma uygulamaları materyal yüzeyini aşındırmak (ablation/etching) amacıyla da kullanılabilir. Bu tür plazma uygulaması membran gibi gözenekli kompozit yapılarda yüzeyin aşınması ve kopmalar sonucunda gözenek boyutlarının genişletilmesi ve hedefe yönelik yeni membranların üretilmesi sağlanabilir [135-137].

Plazma uygulaması ile materyal yüzeyleri farklı bir polimer tabakasıyla kaplanabilir. Bu yöntem membran teknolojisinde kirlenmeye hassas üst tabakanın korunması amacıyla kullanılabilir. Bu amaçla genellikle akrilik asit [139], etilendiamin

[140], polietilenimin [141] allilamin [142], polietilenglikol [143, 144], amonyak [145] vb. organik ve silisyum, silisyum oksit ve titanyum oksit [146] gibi inorganik monomerler kullanılır.

Plazma, polimer yüzeylerle karşılaştığında yüzeydeki kimyasal etkinliğe sahip gruplarla bağlar oluşturarak yeni fonksiyonel grupların oluşumuna yol açar ve bu yolla polimer tabakanın yüzey aktivitesini ve özelliğini değiştirebilir [132, 147, 148]. Bu amaçla, Ar, He, H_2, N_2, O_2, NH_3, CO_2, SO_2, H_2O ve CF_4 gibi çeşitli gazlardan yararlanılabilir. Gazlar saf olarak veya farklı oranlarda karıştırılarak kullanılabilirler [149, 150]. Yapılan modifikasyon sonrasında membranların yığın yapısında değişim oluşmaz, yalnızca ıslanabilirlik, adezyon ve biyo-uyumluluk gibi özellikleri değişir. Dolayısıyla, plazma modifikasyon tekniğiyle bir membranın yüzey enerjisindeki değişime bağlı hidrofilik/hidrofobik özellikleri de değiştirilebilir [151, 152]. Plazma modifikasyonunun etkinliği, öncü gaz/gaz karışımı, uygulanan mikrodalga veya radyo frekans (RF) gücü, işleme süresi, plazma kaynağı ile membran yüzeyi arasındaki uzaklık, sistem basıncı gibi plazma sistemiyle ilgili parametrelere bağlıdır [153-155]. Literatürde, uzun işlem süresi ve/veya yüksek O_2 konsantrasyonları aşındırma (etching) etkisi nedeniyle membran yüzeyinde yapısal değişimlere yol açabildiği ve bunun sonucunda gözenek boyutlarının arttığı gözlemlenmiştir [149]. Farklı çalışmalarda ise plazma modifikasyonu süresi uzatıldığında membranın gözenek boyutunun küçülerek hidrolik geçirgenliğin azaldığı da gözlenmiştir [152]. Plazma jeti ile membran yüzeyi arasındaki uzaklığın kısa olması nedeniyle polimerik madde üzerinde ısı etkisi nedeniyle yanmalar ve bozulmalar gözlenmiştir [156]. Uzaklığın fazla olması ise reaktif türlerin substrat yüzeyine bağlanmalarını zorlaştırmakta ve plazma etkinliğini düşürmektedir [134].

Literatürde PES membran ile yapılan plazma modifikasyon çalışmalarında, farklı plazma çeşitleri (DC ve RF vakum plazma) [37, 40] ve farklı öncü gazlar (CO_2 [118, 157, 158], Ar [159], Ar/O_2 [149], N_2, NH_3, Ar/NH_3 ve O_2/NH_3 [150] ve H_2O [160]) kullanılmıştır. Plazma modifikasyonu sonucu membranın yüzey özelliklerindeki değişimler temas açısı (TA) ölçümleri, FTIR, XPS, AFM ve SEM ölçümleri ile belirlenir. Yapılan çalışmalarda yalnızca plazma uygulaması sonucu yüzey modifikasyonu incelenmemiş, modifikasyonun kalıcılığını ortaya koymak üzere yaşlandırma çalışmaları da yürütülmüştür (Tablo 2.7). Modifikasyon sonucu hidrofilik özellik kazandırılan membranların geçirgenliği saf su, kirlenme özellikleri ise farklı konsantrasyonlarda BSA

ve polietilen glikol (PEG) gibi model kirlilik çözeltileri kullanılarak incelenmiştir (Tablo 2.7).

Bu çalışmalar sonucunda, kullanılan öncü gazın özelliklerine ve çalışma koşullarına bağlı olarak, PES membran yüzeyinde Ar/O_2 plazması ile yapılan modifikasyon sonucunda hidroksil, karbonil ve karboksil gruplarının artığı [149], N_2 kaynaklı plazma modifikasyonu sonucunda amin, imin, amid ve nitril gruplarının oluştuğu [150], CO_2 plazma modifikasyonu sonucunda ise yüzeyde ester, asit, aldehit ve keton gruplarının [157] oluştuğu gözlenmiştir. XPS incelemeleri sonucunda genellikle modifiye membranlarda normal membrana göre C oranlarının düştüğü, O oranlarının arttığı saptanmıştır. İşlem görmemiş PES membranın temas açısı derecesi 96° ile 47° arasında geniş bir aralıkta bulunmuştur. Modifikasyon sonrası temas açılarının 22.3°-0° aralığına kaydığı gözlenmiştir. Yaşlandırma denemeleri sonucunda plazma modifiye PES membranların en az 45 gün en çok 1 yıl süresince ıslanabilirlik özelliklerini korudukları bulunmuştur. Su geçirgenliğinde %28 ile %44 aralığında artış saptanırken, BSA ve PEG kirlenmesinde azalma olduğu gözlenmiştir. Modifikasyondan sonra SEM ile incelenen membranların yapılarında deformasyon olmadığı belirtilmiştir. Plazma modifiye PES membranları üzerinde yapılan araştırmalar farklı yorumlara yol açmıştır. Bazı araştırma grupları plazma uygulamalarının pürüzlülüğü arttırdığını gözlemiş [159], diğerleri ise modifikasyon işleminin membran yüzeyindeki pürüzleri giderdiği sonucuna varmışlardır [157, 158] (Tablo 2.7).

Tablo 2.7. Literatürde PES membran ile yapılan plazma modifikasyon çalışmaların detayları ve karşılaştırılması

Plazma işlemi	Membran özellikleri	Membran performansı belirleme	Membran performansı sonucu	Modifiye membranın kimyasal kompozisyonu	Yüzey karakterizas-yon metotları	Yorumlar	Kaynak
H_2O plazma Vakum plazma RF (13,56 MHz) reaktör $t_{işlem}$=2 dak Güç= 25 W Basınç= 50 mTorr	PES ve PE asimetrik membran (Millipore Corp.)	Su geçirgenliği	Su akısında %28.3 artış	C oranı düşmüş, O oranı artmış, S oranı düşmüştür. Modifikasyon sonucu N tespit edilmiştir. C=O, O=C–O gruplarında artış gözlemlenmiş	Temas açısı (asılı damla), SEM, XPS	2 dak işleme sonucunda TA =69,5±0.1° den 0°'ye düşmüş 9 aylık yaşlandırma sonucunda ıslanabilirlik özellikleri değişmemiş Plazma işlemi sonunda gözenek genişlikleri artmış	[160]
Soğuk CO_2 plazma Vakum plazma RF (13,56 MHz) reaktör $t_{işlem}$=0,5-15 dak Güç= 20-35 W Basınç= 8 mTorr	PES asimetrik membran (Millipore Corp.)	Belirtilmemiş	Belirtilmemiş	15 dak 35W işleme koşulunda en düşük C oranı, en yüksek O ve S oranı saptanmış. Plazma sonrası N tespit edilmiştir.	Temas açısı (asılı damla), FTIR, SEM, DSC	2 dak işleme sonucunda TA =90°den 0°'ye düşmüş 6 aylık yaşlandırma sonucunda ıslanabilirlik özellikleri değişmemiş Membran yüzeyinde karboksilik asit, keton/aldehit ve ester grupları gibi fonksiyonel oksijen grupları oluşmuş	[118]
N_2, NH_3, Ar/NH_3, O_2/NH_3	Asimetrik mikro poroz	Dik akış karıştırmalı UF hücresi	Su akısında ~2 kat artış	O_2 (~%10) ve N_2 (~%5) konsantrasyonda artış	Temas açısı (asılı damla), FE-SEM,	O_2/NH_3 (5:3) oran diğer gazlara ve oranlara göre daha iyi sonuç vermiş	[150]

RF (13,56 MHz) reaktör $t_{işlem}$=2-25 dak Güç= 15–120W Basınç= 50–400mTorr	PES membran (Millipore Inc.)	Su geçirgenliği, BSA çözeltisi, (%5)	BSA kirlenmesinde ~%76 azalma Temizleme sonunda %90 geri dönüş		FTIR, XPS	O_2/NH_3 (5:3) plazma ile işleme sonucunda 96±0.1° olan temas açısı 0'a düşürülmüş ve 1 yıl sonunda etkinliğini korumuştur. CH germe bantlarında azalma saptanmış	
Soğuk CO_2 plazma Vakum plazma DC plazma $t_{işlem}$=1-25 dak Güç= 2000 V Hücre Basıncı= 1,33 Pa	PES (50 kDa, MWCO) UF membranı (Permionics Vadodara, India)	Su geçirgenliği, BSA çözeltisi, (%0,15; w/v)	Su akısında %30 artış BSA ile kirlenen membranın geri dönüşünde %10,6 artış	Belirtilmemiş	Temas açısı (asılı damla), AFM, Wavelet ana. PSD- FFT teknik	12 dak işleme sonucunda TA =87°'den 22.3°'ye düşmüş 1 aylık yaşlandırma sonucunda TA= 29,1° 12 dak fazla işleme sürelerinde TA=0° AFM ile pürüzsüzlük artmış	[157]
Soğuk CO_2 plazma Vakum plazma DC plazma $t_{işlem}$=1-25 dak Güç= 2000 V Hücre Basıncı= 0,27 Pa	PES, PA, PPE (50 kDa, MWCO) UF membranı (Permionics Vadodara, India)	Su geçirgenliği, BSA çözeltisi, (%0,15; w/v)	Su akısında %28 artış İşlenmemişte % 92,7–90,4 BSA tutulumu Plazma mod. % 93,1–91 BSA tutulumu	C=O şiddetlerinde artış gözlemlenmiş, işleme süresi arttıkça şiddetler de artmıştır	Temas açısı (asılı damla), AFM, FTIR	12 dak işleme sonucunda TA =87°'den 22,3°'ye düşmüş 12 dak işleme sonucunda pürüzlülük 111,25 nm'den 19,8 nm'ye düşmüş 1 aylık yaşlandırma sonucunda ıslanabilirlik özellikleri değişmemiş	[158]

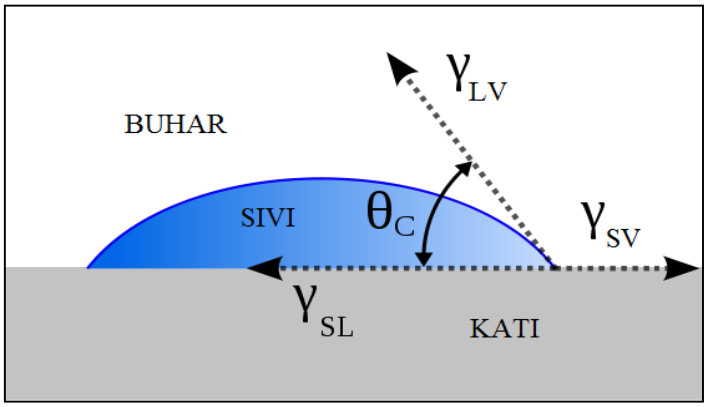
Ar/O_2 plazma (%20, %40 ve %60 O_2 oranlarında) $t_{işlem}$=6-10 dak Güç= 50W Basınç= 150 mTorr	PES (20 kDa, MWCO) UF membranı (Permionics Vadodara, India)	Su geçirgenliği, PEG, (Ma:20,000)	Su akısında %44 artış PEG %3 (w/w) UF'da akı %28,6, PEG %5 (w/w) akı %26,9 artış	Belirtilmemiş	Temas açısı (asılı damla), FTIR, SEM,	10 dak işleme sonucunda TA =57°'den 8.6°'ye düşmüş Ar–O_2 plazma (%60 O_2) 45 gün sonunda TA stabildir SEM ile gözenek miktarının arttığı saptanmış	[149]
Ar plazma $t_{işlem}$=5, 10, 50 dak Güç= belirtilmemiş Hücre Basıncı= 0.1 mbar	PES	Belirtilmemiş	Belirtilmemiş	10 dak işleme sonucunda C oranı düşerken, O oranı artmış sonuç olarak O/C oranı 0.177 den 0.277'e yükselmiş	Temas açısı (asılı damla), SYE (asit-baz) XPS, AFM	10 dak işleme sonucunda TA =49°'den 10° düşmüş 5 dak işleme sonucunda SYE 66.3 mJ/m^2 79.5 mJ/m^2'e artış AFM sonuçlarına göre ortalama pürüzlülük işleme süresi arttıkça artmış	[159]

2.4. Yüzey Analiz Teknikleri

Modifikasyon çalışmalarında modifikasyonun etkinliğinin belirlenmesi amacıyla yüzey özellikleri analiz edilir. Yüzeylerin hidrofilik/hidrofobik özelliklerinin saptanması için yaygın olarak temas açısı ölçümü, serbest yüzey enerjisi hesaplamaları ve xDLVO teorisi kullanılmaktadır. Yüzey pürüzlülüğünün değerlendirilmesi için AFM ile 3 boyutlu topografya görüntüsünden, yüzeyde meydana gelen değişimin gözlenebilmesi için SEM görüntülerinden yararlanılır. Yüzeyde meydana gelen kimyasal değişimin gözlenmesi ve modifikasyon sonucunda değişen kimyasal grupların saptanabilmesi amacıyla FTIR kullanılır.

2.4.1. Temas Açısı

Katı yüzeylerin serbest yüzey enerjisi (veya yüzey gerilimi) (SYE) katı maddenin yığın yapısındaki atomlar arasındaki kuvvetli çekim nedeniyle doğrudan ölçülemez. Bu nedenle dolaylı metotlara ihtiyaç duyulmaktadır. Ancak, katı madde yüzeyine damlatılan bir sıvı damlasının temas açısı (ıslanabilirlik açısı, θ) ölçülebilir ve temas açısı ölçümlerinden yararlanılarak serbest yüzey enerjisi hesaplanabilir [161]. Sıvı damlası katı maddenin yüzeyiyle karşılaştığında katı-sıvı (SL), katı-buhar (SV) ve sıvı-buhar (LV) olmak üzere üç tane ara yüzey oluşur (Şekil 2.12). Bu ara yüzeyler arasındaki yüzey gerilimleri birbirleriyle denge durumundayken katı-sıvı ara yüzeyinde oluşan açıya temas açısı (θ) denir.



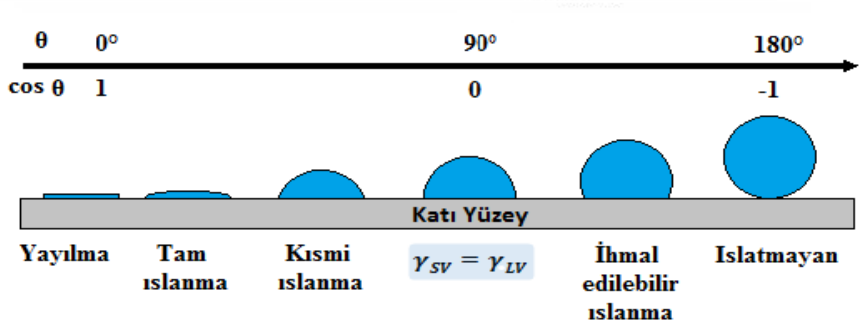
Şekil 2.12. Katı yüzey üzerindeki sıvı damlası ve üzerine etki eden kuvvetler [161]

Katı-sıvı ara yüzeyinde oluşan temas açış 1805 yılında Thomas Young tarafından aşağıdaki eşitlikle tanımlanmıştır [161].

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta \qquad (2.4)$$

Bu eşitlikte; θ: temas açısı; γ_{SV} : katı serbest yüzey enerjisi; γ_{LV}: sıvı serbest yüzey enerjisi; γ_{SL}: katı-sıvı ara serbest yüzey enerjisi değerlerini ifade etmektedir.

Young eşitliği katı madde yüzeyinin sıvı maddeyle ıslanabilirliğinin ölçütüdür. Kullanılan sıvı su olduğunda, katı sıvı ara yüzeylerinde oluşan açı 90°'den küçük ise yüzey hidrofilik olarak tanımlanır, 90°'den büyük ise yüzey hidrofobik olarak tanımlanır. Temas açısı 5°'den düşük olan yüzeyler süperhidrofilik, 150°'den büyük olanlar süperhidrofobik, 160°'den büyük olanlar ise ultrahidrofobik yüzeyler olarak tanımlanır (Şekil 2.13) [162].



Şekil 2.13. Suyun katıyı ıslatma durumları [162]

Temas açısının saptanması için, katı yüzeylerin düzgün, homojen, hareketsiz olması ve ölçüm sırasında deformasyona uğramaması gerekir. Temas açısının ölçülmesi için asılı damla (sessile drop), tutuklanmış hava kabarcığı (captive air bubble), kapiler yükselme (capillary rise) ve Wilhelmy düzeneği gibi deneysel yöntemler geliştirilmiştir [163-165]. Asılı damla yönteminde; katı madde yüzeyiyle sıvı arasındaki temas açısı ölçümleri saniyede bir fotoğraf alan bilgisayar kontrollü dijital bir kamera ile belirlenir. Bu sistemde ultra saf su ile çalışılabildiği gibi yüzey serbest enerjileri bilinen farklı hidrofilik/hidrofobik özellik gösteren test sıvıları (formamid, diiyodometan, etilenglikol vb.) ile de çalışılabilir [166- 168]. Bu yöntem, özel laboratuvar şartları gerektirmemesi, basit bir cihazla deneylerin yürütülmesi, su ile çalışma imkânı sunması ve kullanılan sıvı

hacminin 2-3 μL gibi az miktarlarda olması nedeniyle çabuk sonuç vermesi ve deney için fazla katı yüzey alanına gerek duyulmaması nedeniyle tercih edilir [140].

2.4.2. Serbest Yüzey Enerjisi (SYE)

Aynı türden molekülleri içeren bir sıvı ya da katı maddenin ara yüzeydeki moleküllerinin birbirleri arasındaki çekim kuvvetleriyle, iç kısımdaki moleküllerinin birbirlerini çekim kuvvetleri farklıdır. Yüzeydeki moleküller ara yüzeyde çevreyle etkileşim halindedir. Bu etkileşim sonucunda oluşan gerilime veya serbest enerjiye Yüzey Gerilimi ya da Serbest Yüzey Enerjisi denir [163, 169].

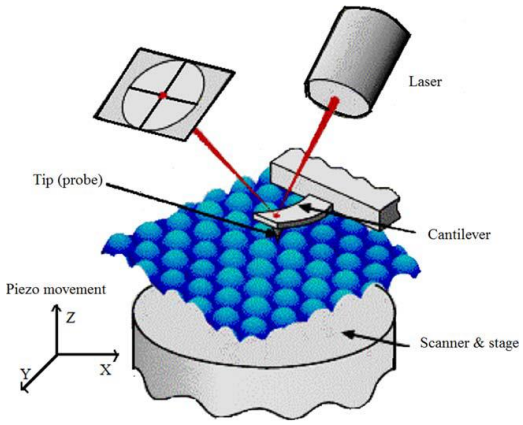
Serbest yüzey enerjisi, birim yüzey alanını genişletmek için yapılan iş veya yüzeyin genişlemesi için birim uzunluğa uygulanan kuvvet olarak tanımlanır. İş/alan olarak tanımlandığında birimi mJ/m^2, din/cm^2 iken, kuvvet/yol olarak tanımlandığında birimi mN/m, din/cm'dir. Literatürde serbest yüzey enerjisinin hesaplanmasında, Zisman Çizgesi (Zisman Plot, ZP), Durum Denklemi (Equation of State, ES), Fowkes/OWRK (Geometrik Ortalama, GO), Wu (Harmonik Ortalama, HO) ve van Oss-Chaudhury-Good (Asit-Baz, AB) yaklaşımları kullanılır.

ZP yaklaşımı, düşük enerjili polimerlerin kritik yüzey gerilimlerini (γ_c) ön görmek için tasarlanmış deneysel bir yaklaşımdır. Bu nedenle sıvı maddenin katı madde yüzeyini tamamen ıslatmadığı durumlarda doğru sonuçlar vermez [170]. ES yaklaşımında yalnızca bir tane test sıvısı kullanılır ve serbest yüzey enerjisini oluşturan bileşenlerin eşit olduğu kabul edilir. Bu nedenle yaklaşımın eksik kaldığı kabul edilir [171, 172]. GO yaklaşımında, sıvı ile temas halindeki bir katı yüzeyin serbest enerjisinin dispersiyon $\left(\gamma_{SV}^{d}\right)$ ve polar $\left(\gamma_{SV}^{p}\right)$ bileşenlerin geometrik ortalaması olarak ifade edilir. HO yaklaşımında geometrik ortalama yerine harmonik ortalama kullanılır [173, 174]. AB yaklaşımı, serbest yüzey enerjisinin polar bileşenini (γ_{SV}^{p}), asit ve baz olarak nitelendirilen iki kısma ayırarak, yüzeyin elektron alıcı ve elektron verici özelliklerini tanımlar [174]. GO yaklaşımı ile AB yaklaşımı arasında serbest yüzey enerjisinin $\left(\gamma_{SV}^{d}\right)$ ve $\left(\gamma_{SV}^{p}\right)$ bileşenleri arasında istatistik olarak fark olmadığı gösterilmiştir [166, 175, 176]. Fakat AB, serbest yüzey enerjisinin polar bileşeni hakkında daha detaylı bilgi verdiği için katı yüzeyde yapılan modifikasyonların daha detaylı biçimde açıklanmasını sağlar [177-180]. AB yaklaşımı ile elde edilen serbest yüzey enerjisi bileşenleri kullanılarak Derjaguin, Landau, Verwey ve Overbeek (xDLVO) teorisine göre membran ile su arasındaki

adezyon serbest enerjisi $\left(\Delta G_{iwi}^{Tot}\right)$ hesaplanır [181]. ΔG_{iwi}^{Tot}'nin eksi değeri ($\Delta G_{iwi}<0$), membran ile suyun etkileşiminin zayıf olduğunu ve iki yüzeyi birbirinden ayırmak için verilmesi gereken enerjinin az olduğunu belirtir. ΔG_{iwi}^{Tot}'nin artı değeri ($\Delta G_{iwi}>0$) ise membran ile suyun etkileşiminin kuvvetli olduğunu ve iki yüzeyi birbirinden ayırmak için sisteme fazla enerji verilmesi gerektiğini gösterir [182]. Bu nedenle negatif değerler membranın hidrofobik özellikte olduğunu, pozitif değerler ise hidrofilik özellikte olduğunu ifade eder [183].

2.4.3. Atomik Kuvvet Mikroskopisi (Atomic Force Microscopy, AFM)

AFM yüzeylerin pürüzlülüğünü atomik düzeyde çözünürlük ile ölçebilen bir yüzey karakterizasyon tekniğidir. Manivela üzerine tutturulmuş bir uçtan yararlanılarak sabit bir kuvvet ile yüzey taranır, tarama sırasında uç ile yüzey arasında oluşan itme-çekme kuvvetleri nedeniyle manivela hareket eder. Maniveladaki sapma büyüklüğü lazer ışını tarafından yakalanır ve yüzeyin topografyası nanometre boyutunda belirlenir (Şekil 2.14). AFM temaslı, temassız ve vurmalı modda çalıştırılabilir. Temaslı modda ölçümlerde membran yüzeylerinin zarar görme olasılığı olduğu için, karakterizasyon çalışmalarında genellikle vurmalı mod tercih edilir. Vurmalı modda yüzeyin yakınında hızlıca salınım yapan bir manivela kullanılır [128, 184].



Şekil 2.14. AFM'nin şematik gösterimi [185]

Membranların morfolojik yapıları üretim süreçlerine ve kullanım alanlarına göre farklılıklar gösterir. AFM membranların pürüzlülük, gözeneklilik katsayısı, gözenek boyutu dağılımı gibi yüzey özellikleri hakkında detaylı bilgi edinmek amacıyla kullanılır. AFM sonuçları, yapılan modifikasyon çalışmaları sonrasında işlem görmemiş ve modifiye membranın yüzey ve pürüzlülük özelliklerini karşılaştırmak için etkin bir

yöntemdir [158, 186, 187]. Pürüzlülük farkı membran ile kirletici arasındaki adezyon eğiliminin belirlenmesinde kullanılır [185]. AFM ile yüzey taramaları genlik (amplitude), aralık (spacing) ve hibrid yöntemleri kullanılarak elde edilir. Genlik yöntemi yüzey pürüzlülüğünü farklı parametreler ile tanımlar. Ortalama pürüzlülük değeri R_a olarak ifade edilebilir. R_a değeri yükseklik değişimleri hakkında bilgi verir ama dalga boyu hakkında bilgi vermez, profildeki küçük değişimlere de duyarlı değildir. Dolayısıyla, kalite kontrol amacıyla spesifikasyonlarla karşılaştırmak için kullanılır. Membran yüzeyindeki 5 en düşük ve 5 en yüksek noktanın ortalamasının farkı R_z ile ifade edilir. Yükseklik ve derinliğin arasındaki farkların yüksek olduğu örneklerde Rz Ra'ya göre daha hassas sonuçlar verir. Karekök ortalama pürüzlülük değeri (Rq) yüzey yüksekliği dağılımının standart hatasını temsil eder ve RMS olarak da bilinir. Yüzey pürüzlülüğünün istatistiksel olarak açıklanmasında önemli bir parametredir ve Ra'ya göre daha hassas sonuçlar verir [188]. Membran çalışmalarında, pürüzlülüğü belirlemek için R_q değeri kullanılır [85, 189].

2.4.4. Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi-Attenuated Total Reflection (FTIR-ATR)

Kızılötesi (IR) adsorpsiyon spektroskopisi bir tür titreşim spektroskopisidir. IR ışınları değişken dipol momente sahip moleküller tarafından soğurulurlar. Bunun sonucunda kimyasal bağlar bozulmaz, ancak molekül içindeki titreşim enerjisi düzeyleri atomların kütlelerine, bağların gücüne ve molekül geometrisine bağlı olarak değişirler. Her molekülün kendine özgü bir titreşim frekansı olduğu için farklı dalga boylarında adsorpsiyon bantları verirler. Moleküllerdeki titreşim frekanslarına uyan infrared fotonlarının dalga sayısı 4000–650 cm^{-1} aralığındadır. IR bölgesinin 4000–1300 cm^{-1} arasındaki bölgede karşılaşılan bantlar moleküldeki çeşitli fonksiyonel gruplara ait parmak izi bantlardır [190].

FTIR-ATR, polimerik membranlarda yüzey modifikasyonlarından sonra meydana gelen kimyasal değişimleri saptamak amacıyla kullanılır. Membran yüzeyine kaplanan ya da aşılanan monomerler FTIR-ATR spektrumunda yeni adsorplanan bantları oluştururlar [122, 191]. FTIR-ATR spektroskopisi plazma modifikasyonlarından sonra yüzeye kazandırılan aktif grupların tespiti ve moleküllerin değişen yapısının ortaya çıkarılmasında da kullanılmaktadır [160, 192]. FTIR-ATR tekniği ile albumin, BSA gibi

proteinlerin membran yüzeyinde bulunup bulunmadığı belirlenerek, membran performansına etkileri tartışılmıştır [122, 193, 194].

2.4.5. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)

SEM çalışılan örneklerinin görüntülerini yüksek enerjili elektron demetleri ile yüzeyi tarayarak oluşturur. Yüzeye çarpan elektronlar farklı türlerden elektronlar oluşturur, bunlardan ikincil (sekonder) elektronlar dedektör tarafından algılanır ve görüntüye dönüştürülür. Böylece her noktadan yansıyan elektronlarla yüzeyin topografyası ile ilgili görüntüyü oluşur [57].

SEM veya alan emisyonu SEM (Field Emission, FE-SEM) görüntülerinin analizi membran yapılarını görselleştirmek ve kirlenme mekanizmalarını açıklamak için kullanılır. Gözeneklilik katsayısı, ortalama gözenek çapı ve gözenek boyutu dağılımları gibi kirlenme mekanizmasıyla ilgili membran öğeleri ve tıkanmış gözenekler, jel tabakası ile kaplanmış membran yüzeyi, SEM görüntülerinin görüntü işleme yazılımları kullanılarak açıklanır. Harmanlama, kaplama, aşılama, ışınlama gibi modifikasyon teknikleri membran yüzeyinde morfolojik değişikliklere neden olabilir. Bu değişikliklerin belirlenmesi için SEM ile yüzey ve kesit görüntüleri alınarak, modifikasyonun etkinliği belirlenebilir [185].

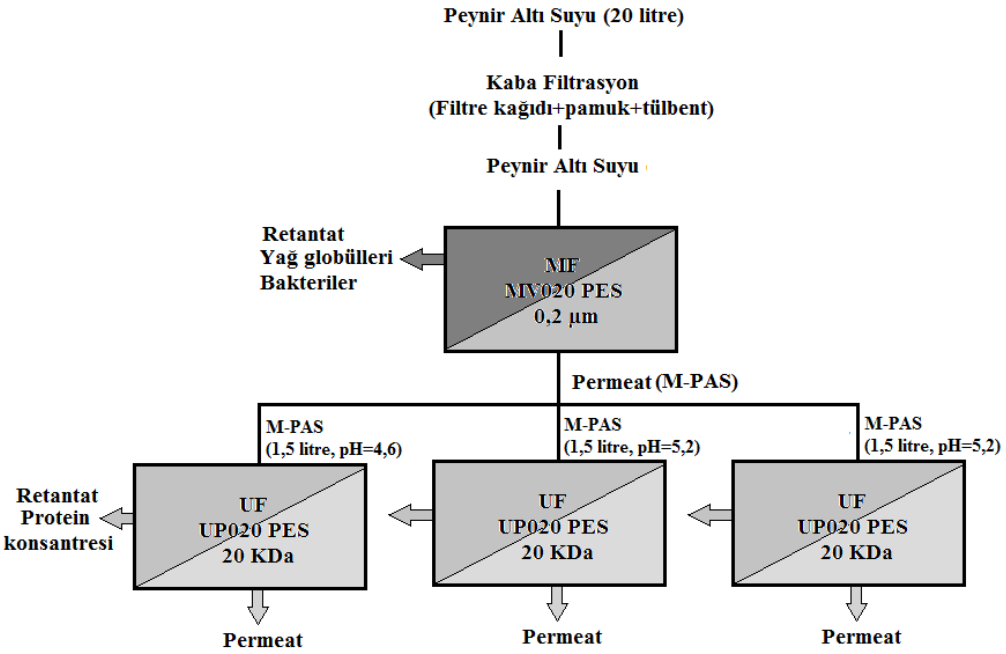
Bölüm 3

MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Hammadde

Peynir altı suyu Mevar Süt Ürünleri İmalat Pazarlama Gıda İth. İhr. Tic. Ltd. Şti.'den (Edirne, Türkiye) temin edilmiştir. Peynir altı suyu, inek sütünden beyaz peynir üretimi sırasında pıhtı oluşumundan hemen sonra herhangi bir ısıl işlem görmeden alınmış ve analizlerde kullanılana kadar +5°C'de depolanmıştır. PAS firmadan bir seferde 20 litre temin edilmiştir. Temin edilen peynir altı suyu öncelikle safsızlıklarından (peynir parçaları ve kaba kirler) ayrılması için kaba filtre kağıdı+pamuk+tülbentten oluşan çok tabakalı bir kaba filtrasyondan geçirilmiştir. Bu işlemden sonra, PAS'den bakterilerin ve yağ globüllerinin ayrılması amacıyla mikrofiltrasyon yapılmıştır. Elde edilen permeat M-PAS olarak adlandırılmış ve UF çalışmalarında besleme olarak kullanılmıştır. Her UF deneyi için besleme olarak 1,5 litre M-PAS kullanılmıştır ve pH değeri 4,6, 5,2 ve 6,4'e 1 N NaOH/HCl ile standardize edilmiştir. UF deneyi her bir pH değeri için 2 paralelli olarak yürütülmüştür (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Uygulanan deney prosedürü

3.1.2. Kullanılan kimyasallar ve teknik özellikleri

Analizler için kullanılan kimyasal maddelere ait bilgiler Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Analizlerde kullanılan kimyasal maddelere ait bilgiler

Kimyasal madde	Alındığı Firma	Katalog Numarası	Kullanıldığı Analiz
Formamid (CH_3NO)	Sigma-Aldrich[a]	47670	Temas açısı
Diiyodometan (CH_2I_2)	Sigma-Aldrich	15842-9	Temas açısı
Sodyum hidroksit (NaOH)	Sigma-Aldrich	06203	Titrasyon asitliği, UF temizleme aşaması
Hidroklorik asit (HCl)	Sigma-Aldrich	07102	Toplam protein
Borik asit (H_3BO_3)	Sigma-Aldrich	B6768	Toplam protein
Kjeldahl Katalizörü	Sigma-Aldrich	31835	Toplam protein
Sülfürik asit (H_2SO_4)	Sigma-Aldrich	07208	Toplam protein, Gerber yağ
n-amil alkol ($C_5H_{11}OH$)	Merck[b]	1.00975.1000	Gerber yağ
Trifloroasetik asit (CF_3COOH)	Sigma-Aldrich	91700	RP-HPLC protein
Asetonitril (C_2H_3N)	Sigma-Aldrich	34851	RP-HPLC protein

[a]: Sigma-Aldrich; St. Louis, MO, ABD, [b]: Merck; Darmstadt, Almanya

3.1.3. Kullanılan membranlar ve teknik özellikleri

Polivinilidenflorid (PVDF) yapıdaki mikrofiltrasyon (MF) ve polietersülfon (PES) yapıdaki ultrafiltrasyon (UF) düz dikdörtgen kesitli (flat sheet) membranlar Microdyn-Nadir GmbH. (Wiesbaden, Almanya) firmasından 5x1 m boyutlarında temin edilmiştir. MV020 MF membran UF'den önce, PAS'den bakterilerin ve yağ globüllerinin uzaklaştırılması için kullanılmıştır. UP020 UF membran ise PAS proteinlerinin konsantrasyonunda kullanılmıştır. Membranların spesifik özellikleri ile ilgili bilgiler Tablo 3.2'de detaylı olarak verilmiştir.

Tablo 3.2. Kullanılan ticari membranlar ve teknik özellikleri

Membranlar	Nominal gözenek boyutu / MWCO	Membran materyali	pH	Maks. Sıcaklık (°C)	Saf su akısı[a] ($Lm^{-2}saat^{-1}$)
MV020	0,2 µm	PVDF	1-14	95	>700
UP020	20 kDa	PES	1-14	95	>200

[a] 0,7 bar, 20°C de, 700 Rpm de karıştırılan besleme ile çalışılmıştır, PVDF: Polivinilidenflorid, PES: Polietersülfon, MWCO: Moleküler ağırlığı engelleme sınırı

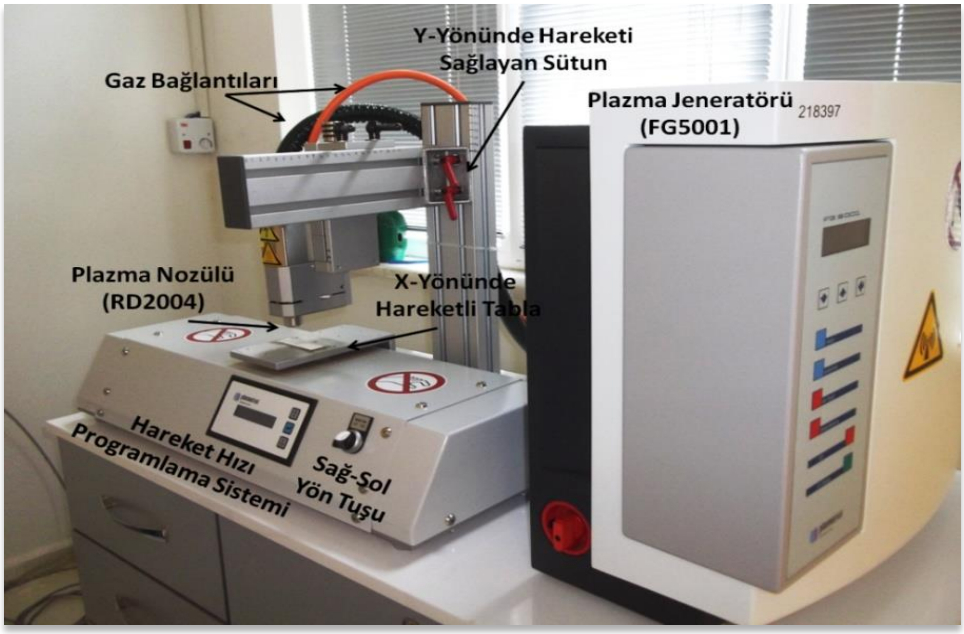
3.2. Metot

3.2.1. Membranın modifikasyonu

3.2.1.1. Atmosferik basınç plazma jet sistemi ve modifikasyon işlemi

Çalışmada PlasmaTreat GmbH (Steinhagen, Almanya) firmasından temin edilen laboratuvar ölçekli OPENAIR atmosferik basınç plazma jet sistemi kullanılmıştır (Şekil 3.2). OPENAIR plazma ünitesi, döner plazma jeti (RD2004), programlanan hızda x-yönünde hareket kabiliyetine sahip (0-60 m/dak) işlenecek materyalin yerleştirildiği bir taşıyıcı tabla, jetin y yönünde hareketinin sağlandığı ve işlenecek materyale uzaklığının ayarlandığı manuel hareket sütunundan oluşmaktadır. Ayrıca yapısında 1000 VA çıkış gücü, 100-240 VA güç kaynağı ve 0-35°C çalışma sıcaklığına sahip, voltaj, akım, frekans, hata ve durum bildirimleri gibi çalışma verileri çeşitli dillerde programlanabilen plazma jeneratörü (FG5001) bulunmaktadır. Sistemin diğer parçalarını bir trafo, gaz bağlantı elemanları ve gazların depolandığı gaz tüpleri oluşturmaktadır (Şekil 3.2). Plazma ile yapılan modifikasyon işleminde, etkenliği ve inert özelliğinden dolayı argon gazı kullanılmıştır. Plazmanın oluşması için argon gazı sisteme 3 bar basınçta verilmiştir ve plazma sistemde 13,56 MHz radyo frekans uygulanarak oluşturulmuştur. Argon gazı

%99.99 saflıkta olup, Uşar Gaz ve Dayanıklı Tüketim Malları Tic. ve San. Lim. Şti.'nden (Edirne, Türkiye) temin edilmiştir.



Şekil 3.2. Plasmatreat OPENAIR Atmosferik basınç plazma jet sistemi

APAJPlz modifikasyonunun yüzeydeki etkinliği temas açısı ölçümleri ile belirlenmiştir. Bu nedenle, UP020 PES membran 76x20 mm boyutlarında kesilmiş ve çift taraflı bant ile cam destek üzerine sabitlenmiştir. Membran oda sıcaklığında saf su içinde 24 saat yüzeyinin ıslanması için bekletilmiştir. Saf su içinden çıkarılan membranın yüzeyindeki fazla su kaba filtrasyon kâğıdı ile yüzeye zarar vermeden uzaklaştırılmıştır. Membran, x-yönündeki hareketli tabaka üzerine yerleştirilmiştir (Şekil 3.2). APAJPlz modifikasyonu, plazma jetinin membran yüzeyine farklı uzaklıklarında (25, 30, 35 mm) ve farklı işleme periyotlarında (1, 5 ve 10 kez) gerçekleştirilmiştir. Membran 1,5 m/dak hız ile plazma jetinin altından geçirilmiş ve jetin altından bir tam geçiş 1 kez işleme periyodu olarak belirlenmiştir. Modifiye membranlar, yüzeydeki aktif grupların su ile temasının sağlanması amacıyla tekrar saf su içinde oda sıcaklığında 24 saat bekletilerek koşullandırılmıştır. Bu süre sonunda yüzeydeki fazla su kaba filtre kâğıdı ile uzaklaştırılmıştır. Bu koşullarda modifiye edilen membranların hidrofilik/hidrofobik özellikleri temas açısı ölçümleri, serbest yüzey enerjisi hesaplaması ve xDLVO metodu kullanılarak belirlenmiştir. En yüksek hidrofilikliğin elde edildiği plazma işleme koşulu UF aşamasında kullanılmak üzere seçilmiştir. Bu amaçla, UF ünitesinde kullanılacak olan

membran yüzeyinde APAJPlz modifikasyonunun gerçekleştirilmesi için, membran 19,1x14,0 cm boyutlarında kesilmiş ve bu boyutlardaki özel cam destek ünitesinin içine sabitlenmiştir. Belirlenen plazma işleme koşuluna (en yüksek hidrofilikliğin elde edildiği plazma işleme koşulu) göre modifiye edilmiştir. Membran, modifikasyon öncesinde ve sonrasında koşullanmanın sağlanması için oda sıcaklığında saf su içerisinde 24 saat bekletilmiştir.

3.2.2. Plazma modifikasyon koşulunun belirlenmesi

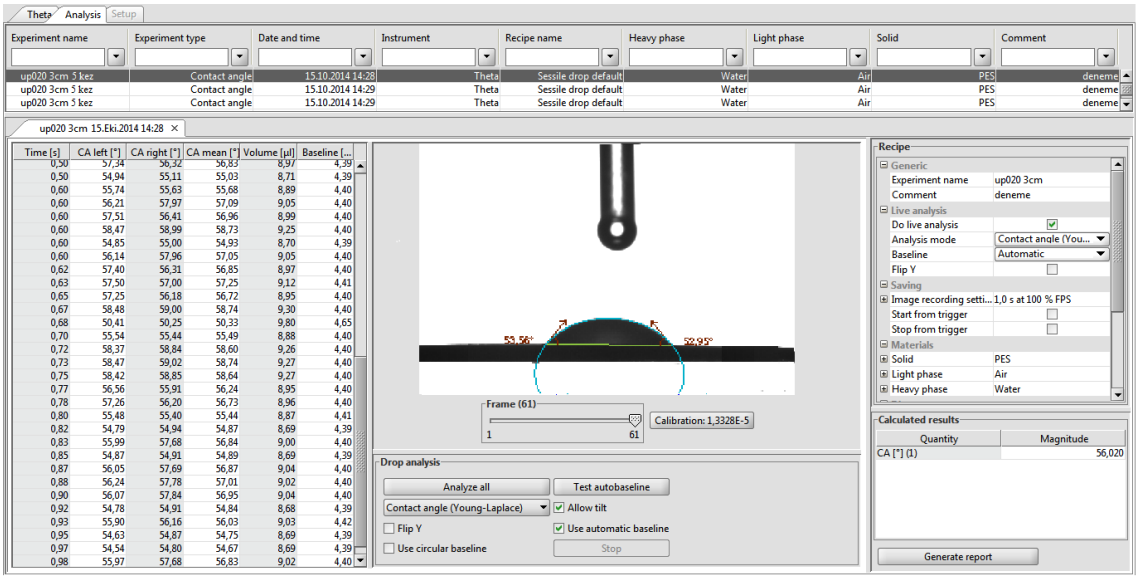
3.2.2.1. Temas Açısı Yöntemi

Membran yüzeylerinin temas açısı değerlerini ölçmek için asılı damla (sessile drop) tekniği kullanılmıştır. Temas açısı Theta Optical Tensiometer (KSV Attension Instruments, Helsinki, Finlandiya) cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Sistem, x-y-z düzleminde hareket edebilen bir gövde, 60 fps hızında çekim yapabilen bir dijital kamera, otomatik sıvı dispenseri, bilgisayar ve One Attension yazılımından oluşmaktadır (Şekil 3.3).

Membranın yüzeyinin asit-baz yaklaşımına göre serbest yüzey enerjisinin hesaplanabilmesi için farklı yüzey enerjisi değerlerine sahip en az üç test sıvısı ile çalışılmalıdır. Bu nedenle modifiye edilmemiş UP020 PES membranın ve APAJPlz modifiye membranların yüzeylerinin temas açısı ölçümlerinde ultra saf su, formamid ve diiyodometan test sıvıları olarak kullanılmıştır. Test sıvılarına ait One Attention yazılımından alınan veriler Tablo 3.3'de verilmiştir. Test sıvıları membranın yüzeyine otomatik sıvı dispanseri ile damla hacmi 2,5 µL, damlatma hızı 2 µL/s olacak şekilde damlatılmıştır. Her bir test sıvısı için membranın yüzeyinden 5 farklı noktadan 1 dakikada 60 ölçüm alınmış (Şekil 3.4) ve bu ölçümlerin ortalaması derece cinsinden temas açısı olarak ifade edilmiştir.



Şekil 3.3. KSV Attension Theta Temas açısı sisteminden bir görünüm



Şekil 3.4. One Attension yazılımından argon gazıyla 30 mm'de 5 kez işlenmiş UP020 PES membranına ait ultra saf su ile alınan temas açısı ölçümüne ait bir görüntü

Tablo 3.3. Kullanılan standart sıvılara ait One Attension sisteminden alınan veriler

	γ^{tot} [mN/m]	γ^{d} [mN/m]	γ^{+} [mN/m]	γ^{-} [mN/m]	g [g/cm^3]	Ŋ [mPa.s]	T [°C]	Ma [gmol]
Su	72,8	21,8	25,5	25,5	0,998	1,002	20,0	18,01
Formamid	58,0	39,0	2,28	39,6	1,133	3,300	20,0	45,04
Diiyodometan	50,8	50,8	0,00	0,00	3,325	2,800	25,0	267,84

3.2.2.2. Asit-Baz (van Oss-Chaudhury-Good) yaklaşımı ile serbest yüzey enerjisi hesaplanması

Bu yaklaşıma göre, katının yüzey gerilimi 2 bileşen arasındaki Lifshitz-van der Waals kuvvetlerinin (γ^{LW}) ve Lewis asit-baz etkileşimlerinin (γ^{AB}) toplamıdır (Eşitlik 3.1). γ^{LW} London dispersiyon kuvvetleri, dipol-dipol Debye ve Keesom etkileşimleri gibi apolar etkileşimleri temsil ederken, γ^{AB}asit-baz etkileşimleri, hidrojen bağı, π bağı ve ligand oluşumları gibi polar etkileşimleri temsil eder [177-179].

$$\gamma_{SV}^{TOT} = \gamma_{SV}^{LW} + \gamma_{SV}^{AB} \tag{3.1}$$

γ_{SV}^{AB} (polar bileşen) içinde elektron alıcı (Lewis asit) γ_i^+ ve elektron verici (Lewis baz) γ_i^- bileşenler vardır. Bu bileşenlerin kohezyon kuvvetlerinin geometrik ortalaması asit-baz bileşenlerinin serbest yüzey enerjisini oluşturur (Eşitlik 3.2)

$$\gamma_i^{AB} = 2\sqrt{\gamma_i^+ \gamma_i^-} \tag{3.2}$$

Katı sıvı ara yüzey gerilimi matematiksel olarak aşağıdaki eşitlik ile (Eşitlik 3.3) ifade edilir:

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2\left[\sqrt{\gamma_{SV}^{LW}\gamma_{LV}^{LW}} + \sqrt{\gamma_{SV}^{+}\gamma_{LV}^{-}} + \sqrt{\gamma_{SV}^{-}\gamma_{LV}^{+}}\right] \tag{3.3}$$

Eşitlik (3.3) Young eşitliği (Eşitlik 2.4) ile birleştirildiğinde aşağıda verilen asit-baz eşitliği ortaya çıkar:

$$\gamma_{LV}\,(1+\cos\theta) = 2\left[\sqrt{\gamma_{SV}^{LW}\gamma_{LV}^{LW}} + \sqrt{\gamma_{SV}^{+}\gamma_{LV}^{-}} + \sqrt{\gamma_{SV}^{-}\gamma_{LV}^{+}}\right] \tag{3.4}$$

Asit baz eşitliğinin çözülebilmesi için katı maddenin yüzey gerilim bileşenlerinin ($\gamma_{SV,}^{+}\gamma_{SV,}^{-}\gamma_{SV}^{LW}$) bulunması gerekir. Bu nedenle özellikleri bilinen en az 3 standart sıvıyla temas açısı ölçümleri yapılmalıdır. Bu çalışmada, Lewis asit etkileşimi göstermeyen (dispersif) monopolar bir sıvı (diiyodometan), yüksek oranda bazik, düşük

oranda asidik karakter gösteren bipolar bir sıvı (formamid) ve asit-baz karakteri eşit bir sıvı (ultra saf su) kullanılmıştır. İlk olarak diiyodometan temas açısı kullanılarak asit-baz eşitliği çözülmüştür ve membranın Lifshitz-van der Waals (γ_{SV}^{LW}) serbest yüzey enerjisi bileşeni elde edilmiştir. Daha sonra ultra saf su ve formamid test sıvıları kullanılarak iki bilinmeyenli iki denklemden, membran yüzeyinin elektron alıcı (γ_{SV}^{+}) ve elektron verici (γ_{SV}^{-}) serbest yüzey enerjisi bileşenleri hesaplanmıştır.

3.2.2.3. xDLVO metodu

Membran ile su arasındaki Lifshitz-Van der Waals (LW) ve Lewis asit-baz (AB) etkileşimlerini açıklamak için Derjaguin, Landau, Verwey ve Overbeek (xDLVO) teorisi kullanılmıştır. Membran ve su arasındaki ara yüzeyde oluşan adezyon serbest enerjisi $\left(\Delta G_{iwi}^{Tot}\right)$ apolar Lifshitz–van der Waals (LW), polar asit–baz (AB) kuvvetlerin toplamından oluşur (Eşitlik 3.5) [181].

$$\Delta G_{iwi}^{Tot} = \Delta G_{iwi}^{LW} + \Delta G_{iwi}^{AB} \tag{3.5}$$

ΔG_{iwi}^{AB} bileşeni, yüzeylerin hidrasyon derecesini temsil ederken; ΔG_{iwi}^{LW} bileşeni yüzeyin apolar özelliğini temsil eder. Bu nedenle yüksek ΔG_{iwi}^{AB} değerlerine sahip yüzeylerin yüksek hidrofiliklik özelliği gösterdiği bildirilir [165]. Membranla su arasındaki ara yüzeyin etkileşim serbest enerjisi $\left(\Delta G_{iwi}^{Tot}\right)$ ile toplam yüzey gerilimi arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlikle (Eşiklik 3.6) ile ifade edilir [165].

$$\Delta G_{iwi}^{Tot} = -2\gamma_{iw}$$

$$\Delta G_{iwi}^{Tot} = -2\left[\left(\left(\gamma_i^{LW}\right)^{\frac{1}{2}} - \left(\gamma_w^{LW}\right)^{\frac{1}{2}}\right)^2 + 2\left((\gamma_i^{+}\gamma_i^{-})^{\frac{1}{2}} + (\gamma_w^{+}\gamma_w^{-})^{\frac{1}{2}} - (\gamma_i^{+}\gamma_w^{-})^{\frac{1}{2}} - (\gamma_w^{+}\gamma_i^{-})^{\frac{1}{2}}\right)\right] \tag{3.6}$$

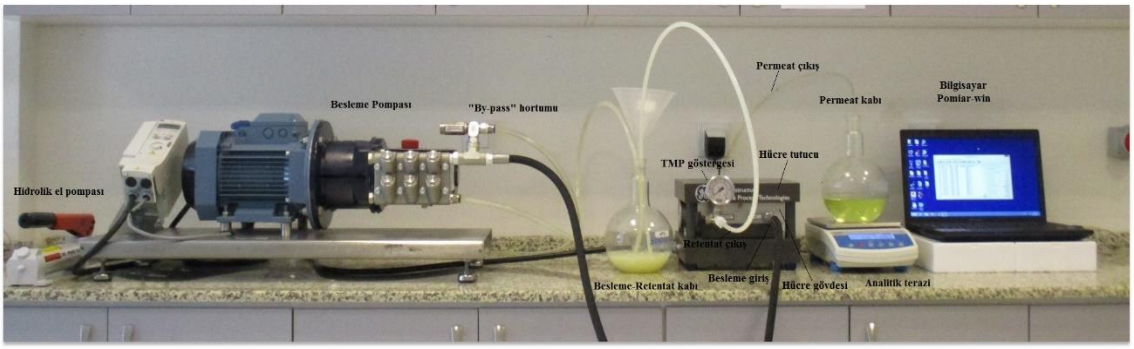
Membranla su arasında olan etkileşim büyük olduğunda, suyun membrandan ayrılması için sisteme daha çok enerji verilmesi gerekir. Membranla su arasındaki etkileşim zayıf olduğunda ise, suyun membrandan ayrılması için sisteme daha az enerji verilmesi gerekir. Bu nedenle, $\Delta G_{iwi}^{Tot} > 0$ olduğunda membranın hidrofilik, $\Delta G_{iwi}^{Tot} < 0$ olduğunda membranın hidrofobik yapıda olduğu belirlenir [165].

Bu çalışmada, membranın serbest yüzey enerjisi bileşen değerleri asit-baz yaklaşımına göre (Eşitlik 3.4) hesaplanmıştır ve bu değerler kullanılarak her bir modifiye membran için membran ile su arasındaki adezyon serbest yüzey enerjisi ΔG_{iwi}^{Tot} değeri Eşitlik 3.6'ya göre belirlenmiştir. En yüksek ΔG_{iwi}^{Tot} değerinin elde edildiği işleme koşulu, membranın hidrofilikliğinin en yüksek olduğunu göstermiştir. Bu nedenle, en yüksek ΔG_{iwi}^{Tot} değerinin elde edildiği işleme koşulu, UF kirlilik çalışmalarında kullanılacak plazma modifikasyon koşulu olarak belirlenmiştir.

3.2.3. Membran performansının belirlenmesi

3.2.3.1. Membran modülü ve teknik özellikleri

Membran performansı laboratuvar ölçekli çapraz akışlı düz tabakalı membran test ünitesi SEPA CF-II, GE, Osmonics (Minnetonka, MN, ABD) ile ölçülmüştür (Şekil 3.5). Membran test ünitesine ait teknik özellikler Tablo 3.4'de verilmiştir.



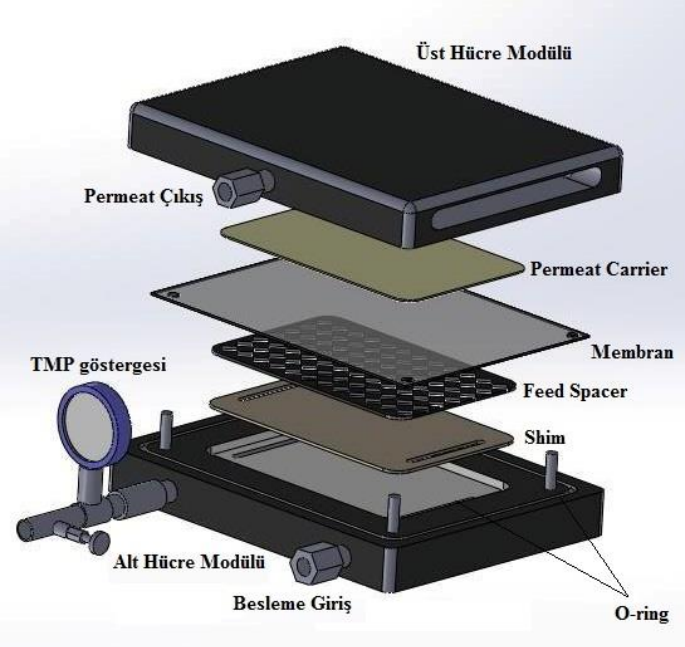
Şekil 3.5. Laboratuvar ölçekli çapraz akışlı düz tabakalı membran test ünitesi (SEPA CF-II, GE, Osmonics)

Tablo 3.4. Kullanılan membran modülünün teknik özellikleri

İşlem parametreleri		
Efektif membran alanı	140 cm^2	
Hücre içinde tutulan hacim	70 ml	
Hücre gövdesinin maks. dayanabileceği basınç	69 bar	
Hücre gövdesinin maks. dayanabileceği sıcaklık	177 °C	
"Feed Spacer"ın maks. dayanabileceği sıcaklık	82 °C	
"Permeat Carrier"ın maks. dayanabileceği sıcaklık	82 °C	
pH aralığı	Membran özelliğine göre değişmektedir	
Çapraz akış hızı	Membrandan dakikada geçen litre beslemeye göre değişmektedir	
Cihaz elemanlarının malzeme özellikleri		
Hücre gövdesi (316SS)	316 paslanmaz çelik	
Hücre tutucu	Anotlanmış alüminyum	
Konsantre akış kontrol vanası	316 paslanmaz çelik	
"O-ring"	Viton	
Konsantre basınç göstergesi	316 paslanmaz çelik	
Cihaz elemanlarının çapları ve ağırlıkları		
Hücre gövdesi (316SS)	16,51 x 21,3 x 5,0 cm	2,8 kg
Hücre tutucu	20 x 28 x 20 cm	21 kg
"Shim"	14,6 x 9,5 cm	0,5 kg
"Feed Spacer"	14,6 x 9,5 cm	0,5 kg
Membran	19,1 x 14,0 cm	0,5 kg
"Permeat Carrier"	14,6 x 9,5 cm	0,5 kg

Sistem hücre gövdesi, hücre tutucu ve besleme pompasından oluşur. Hücre gövdesi, beslemenin girdiği ve retentatın çıktığı alt hücre elemanı ve permeatın çıktığı üst hücre elemanından oluşur. Alt ve üst hücrelerin arasında sızdırmazlığı sağlamak için contalar (O-ring), alt kısımla üst kısım arasındaki açıklığın ayarlanması için "shim", filtrasyon sırasında akışı türbülans hale getirerek filtrasyonu kolaylaştırmak için "feed spacer", permeatın dışarı taşımak için "permeate carrier" bulunur (Şekil 3.6). 5x1 m boyutunda üretilen PES membranlar (Microdyn-Nadir GmbH., Wiesbaden, Almanya) membran filtrasyon modülünde kullanılmaları için 19,1x14,0 cm boyutlarında kesilmiştir. Membranların filtrasyon süresince hareketsiz kalacak biçimde hücreye yerleştirilebilmeleri için dört köşesine birer delik açılmıştır. Membranlar, aktif üst

yüzeyleri besleme tarafına bakacak biçimde alt hücre üzerindeki pimlere pens kullanılarak el değdirmeden yerleştirilmişlerdir.



Şekil 3.6. Hücre gövdesi ve yardımcı elemanlar

Alt ve üst hücreler birleştirildikten sonra hücre gövdesi, hücre tutucunun içine yerleştirilir ve hidrolik el pompası (SPX Power team, General Electronic, PA, ABD) kullanılarak hücre tutucu basınç (69 bar) ile sıkıştırılır. Retentat çıkışında transmembran basıncının ayarlanması için kullanılan basınç vanası ve basınç göstergesi bulunur. Modülde besleme pompası olarak Hydra-Cell G03-X pompa (Wanner Engineering. Inc., Minneapolis, ABD) bulunur. Pompa pozitif deplasmanlı pompa (positive displacement) olup, 1450 devirde, maksimum 9,3 L/dak pompalama hacmine sahip olup, ulaşılabilecek en yüksek deşarj basıncı 69 bar'dır. Frekans değiştirici (ABB, IP20 UL Open, Helsinki, Finlandiya) kullanılarak besleme akış hızı ayarlanır. Besleme, pompa içinden sirküle edilerek hücre gövdesi içine aktarılır. Membrandan geçen kısım permeat kabına alınır, geçemeyen kısım besleme kabına geri aktarılır (Şekil 3.5).

3.2.3.2. Permeat Akısı performansının belirlenmesi

Membranların performansları birim zamanda birim alandan geçen permeat akısı cinsinden belirlenmiştir. Membranlar UF modülüne takılmadan önce membranın ıslanması amacıyla 24 saat saf su içinde oda sıcaklığında bekletilmiştir. Membran modüle

takıldıktan sonra basıncın sabitlemesi ve membranın koşullanması amacıyla 5 L deiyonize su 210 L/saat akış hızında ve atmosfer basıncında 30 dak boyunca geri döngülü olarak sistemden geçirilmiştir. Bu işlemden sonra, M-PAS besleme olarak sistemden 210 L/saat akış hızında, 2,76 bar transmembran basıncında ve oda sıcaklığında (25±2°C) geçirilmiş ve işlem 3 saat sonunda sonlandırılmıştır. Permeat, terazi üzerindeki bir toplama kabında biriktirilirken, retentat besleme tankının içine geri beslenmiştir. İşlem boyunca permeat ağırlığındaki artış 30 s aralıklarla bilgisayara bağlı analitik terazi (WLC 20\A2, Radwag, Radom, Polonya) ve Pomiar-Win programı ile kayıt altına alınmış ve kaydedilen ağırlık değerlerinden permeat akısı değerleri Eşitlik 3.7 ile hesaplanmıştır. İşlem sonunda besleme ağırlığının retentat ağırlığına bölünmesiyle ağırlık azaltma faktörü (WRF) hesaplanmıştır. Membranın PAS içindeki bileşenlere gösterdiği seçicilik (alıkoyma oranı) Eşitlik 3.8 ile hesaplanmıştır.

$$J = \frac{\Delta m_{permeat}}{A.\Delta t} \tag{3.7}$$

Burada,

J: permeat akısı, kg/m^{2}saat; $\Delta m_{permeat}/\Delta t$: Permeat transfer hızı, kg/saat; 1/A: Efektif membran alanı, m^2

$$R_i = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) x100 \tag{3.8}$$

Eşitlikte,

R_i: i bileşeninin alıkonma faktörü; Cp ve Cf: i bileşeninin permeat ve beslemedeki derişimleridir.

UF işlemi bittikten sonra iki aşamalı temizleme prosedürü uygulanmıştır. Buna göre ilk olarak saf su ile yıkama yapılmıştır. 5 L saf su 30 dak süreyle yüksek akış hızında (420 L/saat) ve 0 bar transmembran basıncında sisteme geri döngülü olarak verilmiştir. Bu işlemden sonra 0,01 N NaOH ile kimyasal yıkama yapılmıştır. Sistem 5 L 0,01 N NaOH ile 420 L/saat akış hızında süpürülmüştür. 5 L 0,01 N NaOH 30 dak süreyle yüksek akış hızında (420 L/saat) ve 0 bar transmembran basıncında sisteme geri döngülü olarak

verilmiştir. Sistemden kimyasalın uzaklaştırılması için, sisteme 15 dak boyunca 5 L saf su yüksek akış hızında (420 L/saat) ve 0 bar transmembran basıncında geri döngülü olarak verilmiştir. Temizleme işlemi bittikten sonra membran hücresindeki basınç düşürülmüş, akış hızı sıfırlanmış, membran tutucunun basıncı düşürülerek membran hücresi alt üst elemanlarına ayrılmıştır. Membran dikkatli bir şekilde çıkarılarak, temiz bir filtre kâğıdı üzerinde oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır.

3.2.3.3. Hidrolik geçirgenlik performansının belirlenmesi

Hidrolik geçirgenlik değerlerinin elde edilmesi amacıyla UF'den önce, UF'den sonra, suyla yıkamadan sonra ve kimyasal yıkamadan sonra sisteme 210 L/saat akış hızında saf su verilmiş ve 0, 2, 2,76 ve 4 bar transmembran basınçlarına permeat akısı değerleri alınmıştır. Bu permeat akısı değerleri TMP'lere karşı grafiğe geçirilmiş ve grafikten hidrolik geçirgenlik değerleri (kg/m^2 saat bar) elde edilmiştir. UF öncesi ölçülen hidrolik geçirgenlik L_p^0, UF sonrası ölçülen hidrolik direnç L_p^1, suyla temizleme sonrası ölçülen hidrolik direnç L_p^2, kimyasal temizleme sonrası ölçülen hidrolik direnç L_p^3 olarak verilmiştir.

3.2.3.4. Membran Kirlenme Performansının Test Edilmesi

Permeat akısındaki azalma, seri direnç modeline uygun olarak, membran direnci (R_m), kek tabakası direnci (R_c) ve geri dönüşümlü (R_{frev}) ve geri dönüşümsüz kirlilik (R_{firr}) dirençleri kapsayan toplam direnç (R_t) üzerinden analiz edilmiştir. Bu dirençleri hesaplamak için hidrolik geçirgenlik değerleri kullanılmıştır.

UF öncesi saf suyun kütle geçişine karşı gösterilen direnç sadece membran direncidir. Bu nedenle membran direnci (R_m), L_p^0 hidrolik geçirgenlik değeri kullanılarak aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır.

$$R_m = \frac{1}{\mu_w L_p^0} \tag{3.9}$$

μ_w (Pa s) saf suyun viskozitesi, $L_p^0 = {J_w^0}/{\Delta P}$ (kg/m^2 saat bar) besleme çözeltisi geçirildikten sonra saptanan hidrolik geçirgenliktir.

Sistemden PAS geçirildikten sonra membranın üzerinde toplam direnç (R_t) oluşmuştur. Toplam direnç aşağıdaki eşitlik (Eşitlik 3.10) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$R_t = \frac{1}{\mu_w L_p^1} \tag{3.10}$$

μ_w (Pa s) saf suyun viskozitesi, $L_p^1 = {J_w^1}/{\Delta P}$ (kg/m^2 saat bar) besleme çözeltisi geçirildikten sonra saptanan hidrolik geçirgenliktir.

Su ile yapılan temizleme sonrasında kek tabakası direncini oluşturan kirlilikler ortamdan uzaklaştırılmıştır. Bu nedenle L_p^0 hidrolik geçirgenlik değeri kullanılarak membran direnci (R_m), geri dönüşümlü (R_{frev}) ve geri dönüşümsüz kirlilik dirençleri (R_{firr}) Eşitlik (3.11) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$R_m + R_{frev} + R_{firr} = \frac{1}{\mu_w L_p^2} \tag{3.11}$$

μ_w (Pa s) saf suyun viskozitesi, $L_p^2 = {J_w^2}/{\Delta P}$ (kg/m^2 saat bar) suyla temizleme sonrası saptanan hidrolik geçirgenliktir. R_m (m^{-1}) membran iç direnci, R_c (m^{-1}) kek tabakası direnci, R_f (m^{-1}) geri dönüşümlü ve dönüşümsüz kirlilik dirençlerinin toplamıdır.

Kimyasal temizleme sonrasında ortamdan geri dönüşümlü kirlilik direncini oluşturan kirlilik unsurları uzaklaştırılmıştır. Bu nedenle, membran direnci (R_m) ve geri dönüşümsüz kirlilik direnci (R_{firr}) L_p^3 hidrolik geçirgenlik değeri kullanılarak Eşitlik 3.12 ile hesaplanmıştır.

$$R_m + R_{firr} = \frac{1}{\mu_w L_p^3} \tag{3.12}$$

μ_w (Pa s) saf suyun viskozitesi, $L_p^3 = {J_w^3}/{\Delta P}$ (kg/m^2 saat bar) kimyasal temizleme sonrası saptanan hidrolik geçirgenliktir. R_m (m^{-1}) membran iç direnci, R_{firr} (m^{-1}) geri dönüşümsüz kirlilik direncidir.

3.2.4. Kimyasal Analizler

PAS, mikrofiltrasyon sonrasında elde edilen permeat (M-PAS) ve UF sonrasında elde edilen permeat ve retentat örneklerinde kalite unsurlarının belirlenmesi amacıyla kimyasal analizler yapılmıştır. Örneklerin pH değerleri dijital portatif bir pH-metre (Mettler-Toledo, SG-2 SevenGo, Greifensee, İsviçre) yardımı ile 25°C de 0,01 birim hassasiyette doğrudan ölçülmüştür. Toplam titrasyon asitliği SH (Soxhlet-Henkel) yöntemine göre kolorimetrik titrasyon ile belirlenmiş ve laktik asit miktarı (ağırlık/ağırlık %), SH değerinin 0,0225 ile çarpılmasıyla elde edilmiştir [195]. Örneklerin kütleleri aynı sıcaklıkta ve aynı hacimdeki suyun kütlesine oranlanarak relatif yoğunlukları hesaplanmıştır. [196]. Kurumadde tayini AOAC, 1990 (metot 926.08) göre belirlenmiştir [197]. Örneklerin kül miktarları 550° C'de bir kül fırınında (Protherm PLF 120/7, Labomar, Türkiye) yakılarak AOAC, 1990 (metot 935.42) yöntemine göre belirlenmiştir [198]. Örneklerin yağ miktarları TS 1018'de verilen Gerber metodu kullanılarak belirlenmiştir [199]. Toplam azot miktarını Kjeldahl protein tayin yöntemine (AOAC, 1990; metot 920.123) göre tasarlanmış yakma düzeneği (Kjeldatherm Digestion Systems KB8S, Gerhardt, Almanya) ve otomatik destilasyon üniteleri (Vapodest VAP 20s, Gerhardt, Almanya) kullanılarak yapılmış ve toplam protein miktarı toplam azot miktarının 6,38 protein faktörü ile çarpılmasıyla hesaplanmıştır [200].

3.2.4.1. RP-HPLC yöntemi ile proteinlerin tanımlanması

PAS, mikrofiltrasyon sonrasında elde edilen permeat (M-PAS) ve UF sonrasında elde edilen permeat ve retentat örneklerindeki protein fraksiyonlarının tanımlanması RP-HPLC (Agilent 1200 Series, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, ABD) yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Analizlerde Bonfatti ve ark [201] tarafından önerilen yöntem modifiye edilerek uygulanmıştır (Tablo 3.5 ve Tablo 3.6) Sistem dörtlü pompa (Agilent, G1311C), otomatik örnekleme ünitesi (Agilent, G1329B), kolon termostatı (Agilent, G1316A), UV-dedektöründen (Agilent, G1315D) oluşur. Sonuçların analizi için Agilent Chem-Station yazılımı kullanılır. Protein ayrımı için ters-faz C8 (Zorbax 300SB-C8 RP, Agilent Technologies) silika bazlı (parçacık boyutu 3,5 μm, gözenek boyutu 300 A˚, uzunluk=150 mm, çap=4.6 mm I.D.) analitik kolonu kullanılmıştır. PAS proteinlerinin tanımlanmasında kullanılan standartlar Sigma Aldrich (St. Louis, MO, ABD) firmasından temin edilmiş ve standartlara ait teknik özellikler Tablo 3.7'de verilmiştir. Asetonitril

(ACN), trifloroasetik asit (TFA) ve deiyonize su kromatografik saflıkta, diğer tüm kimyasallar ise analitik saflıktadır. Standartlar mobil faz A:mobil faz B (60:40, v:v) karışımı ile seyreltilerek istenilen konsantrasyonlarda hazırlanmış ve 0,45 μm naylon filtreden (Sartorious, GmbH, Almanya) geçirildikten sonra RP-HPLC kolonuna enjekte edilmiştir.

Tablo 3.5. RP-HPLC analizinde kullanılan kromatografik çalışma koşulları

Mobil faz A:	%0,1 TFA/SU	Dedeksiyon dalgaboyu:	210 nm
Mobil faz B:	%0,1 TFA/ACN	Örnek enjeksiyon hacmi:	20 μL
Kolon sıcaklığı:	45 °C	Elüasyon süresi:	45 dakika
Akış hızı:	0,5 $mLdak^{-1}$		

Tablo 3.6. RP-HPLC analizinde kullanılan elüsyon profili

Süre (dak.)	Mobil Faz A, %	Mobil Faz B, %
0-1	67	33
1-5	65	35
5-9	63	37
9-18	60	40
18-22	59	41
22-27,5	59	41
27,5-28	57	43
28-36	55	45
36-37	67	33
37-45	67	33

Tablo 3.7. RP-HPLC analizinde kullanılan standartların teknik özellikleri

Protein	Kısaltma	Molar Ağırlık (kg/mol)	Sigma No
α-Kazein	aCa	23,6	C-6780
β-Kazein	bCa	24,0	C-6905
κ-Kazein	kCa	19,0	C-0406
α-Laktalbumin	α-La	14,2	L-6010
β-Laktoglobulin	β-Lg	18,4	L-3908
Laktoferrin	LF	77,0	L-9507
Bovin serum albumin	BSA	67,0	A-7030

3.2.5. Membran Yüzeyinin Karakterizasyonu

3.2.5.1. Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi-Attenuated Total Reflection (FTIR-ATR) Analizleri

FTIR-ATR spektroskopisi tekniği ile argon plazma ile modifikasyondan sonra membran yüzeyinde oluşan fonksiyonel gruplar belirlenmiştir. Bu amaçla işlem görmemiş membranların FTIR-ATR spektrumlarıyla plazma modifikasyonuna uğramış membranların FTIR-ATR spektrumları (Perkin-Elmer spectrum BX, Perkin-Elmer, Massachusetts, ABD) karşılaştırılmıştır. FTIR-ATR spektrumlarının elde edilebilmesi için membranın aktif üst yüzeyi ZnSe kristali üzerine preslenmiş ve aradaki ışın geliş açısı 90° olacak şekilde ayarlanmıştır. FTIR-ATR spektrumları 450-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında, 4 cm^{-1} çözünürlükle, 20 tarama yapılarak elde edilmiştir. Analiz Trakya Üniversitesi, Teknoloji Araştırma ve Geliştirme Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (TÜTAGEM) yapılmıştır.

3.2.5.2. Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM) Analizleri

Membran yüzeyinde oluşan kirlilik AFM (AFM Plus+, Nano Magnetics Instruments, Ankara, Türkiye) kullanılarak yapılan topografik analiz sonucu incelenmiştir. Sonuçlar, membranlar üzerinde 25 μm^{2}'lik (5x5 μm) alanda yapılan 3 taramanın ortalaması olarak verilmiştir. Analiz Namık Kemal Üniversitesi, Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (NABİLTEM) yapılmıştır.

3.2.5.3. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)

SEM argon plazma ile modifikasyondan sonra membran yüzeyinde herhangi bir deformasyon olup olmadığının tespiti için kullanılmıştır. Membranların yüzey görüntüleri SEM cihazı (FEI QUANTA FEG 250, Oregon, ABD) kullanılarak alınmıştır. Analiz Namık Kemal Üniversitesi, Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (NABİLTEM) yapılmıştır.

3.2.6. İstatistiksel Analiz

pH değerinin bileşen geçirgenliği üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla, besleme (M-PAS), retentat ve permeat örneklerinden elde edilen kalite kontrol analiz sonuçları tek yönlü varyans analizi (One-way Anova) kullanılarak değerlendirilmiştir. Bu amaçla istatistik analiz paket programı SPSS 22 (IBM Corp. Armonk, NY, ABD) kullanılmıştır. Varyans analizi sonucunda önemli olan veriler Duncan çoklu karşılaştırma testine göre $p<0,05$ düzeyinde test edilmiştir.

Bölüm 4

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Plazma modifikasyon koşulunun belirlenmesi

Çalışma kapsamında PES yapıda UP020 UF membranı (MWCO: 20 kDa) kullanılmıştır. PES gibi hidrofobik membranların hidrofilik yönde modifikasyonlarının UF sırasında oluşan kirlenmeyi azaltacağı hipotezi ortaya koyulmuştur. Bu amaçla membranın yüzeyinin hidrofilik yönde modifikasyonu için atmosferik basınç plazma argon jet (APAJPlz) yöntemi kullanılmıştır. Plazma modifikasyonu, plazma jetinin membran yüzeyine farklı uzaklıklarında (25, 30, 35 mm) ve farklı işleme periyotlarında (1, 5 ve 10 kez) gerçekleştirilmiştir. En hidrofilik membran yüzeyinin elde edildiği plazma modifikasyon koşulunun belirlenmesi amacıyla ultra saf su, formamid ve diiyodometan kullanılarak temas açısı ölçümleri alınmıştır. Alınan temas açısı ölçümlerinden membranın serbest yüzey enerjisi değerleri hesaplanmış (Eşitlik 3.4) ve bu değerler kullanılarak xDLVO metodu ile (Eşitlik 3.6) membran ve su arasında oluşan ara yüzeyin adezyon serbest enerji $\left(\Delta G_{iwi}^{Tot}\right)$ belirlenmiştir (Tablo 4.1). $\Delta G_{iwi}^{Tot\prime}$nin negatif değerleri membranın yüzeyinin hidrofobik özellik gösterdiğini, $\Delta G_{iwi}^{Tot\prime}$ nin pozitif değerleri ise membranın yüzeyinin hidrofilik özellik gösterdiğini belirtir [165, 183, 202]. $\Delta G_{iwi}^{Tot\prime}$nin en yüksek pozitif değere ulaştığı plazma işleme koşulu kirlilik çalışmalarında kullanılmak üzere plazma modifikasyon koşulu olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.1. İşlem görmemiş ve APAJPlz yöntemi ile farklı koşullarda modifiye edilmiş UP020 membrana ait temas açısı, serbest yüzey enerjisi bileşenleri ve ΔG_{iwi}^{Tot} değerleri

Plazma İşleme Koşulları		θ_s (°)	θ_d (°)	θ_f (°)	γ_S^{top} (mJ m^{-2})	$\gamma_S^{LW}(\gamma_S^d)$ (mJ m^{-2})	$\gamma_S^{AB}(\gamma_S^p)$ (mJ m^{-2})	γ_S^+ (mJ m^{-2})	γ_S^- (mJ m^{-2})	ΔG_{iwi}^{Tot} (mJ m^{-2})
İşlenmemiş Membran→		53±1	24±1	35±1	63±1	58±1	4±1	0±0	23±2	-22,6
25 mm	1 Kez	45±1	34±1	36±2	48±1	42±1	6±1	0±0	33±1	6,2
	5 Kez	37±2	42±3	25±2	53±1	38±2	14±2	2±0	36±2	10,3
	10 Kez	34±1	39±1	24±1	53±1	40±1	13±1	1±0	41±0	15,7
30 mm	1 Kez	41±0	35±2	31±0	51±0	42±1	9±1	1 ±0	36±0	9,9
	5 Kez	43±2	36±1	40±1	44±1	42±0	3±1	0±0	40±3	18,8
	10 Kez	37±1	31±1	23±2	54±1	44±0	10±1	0±0	36±2	8,2
35 mm	1 Kez	50±2	34±0	29±1	52±0	42±0	10±0	1±0	23±2	-10,8
	5 Kez	51±1	37±1	32±1	51±0	41±1	10±0	1±0	23±1	-9,6
	10 Kez	53±2	35±1	36±0	49±0	42±0	7±1	1±0	24±3	-9,6

θ_s: Su temas açısı, θ_d: Diiyodometan temas açısı, θ_f: Formamid temas açısı, γ_S^{top}: Toplam serbest yüzey enerjisi, γ_S^{LW}: Serbest yüzey enerjisinin Lifshitz–van der Waals (Dispers) bileşeni, γ_S^{AB}: Serbest yüzey enerjisinin Lewis asit-baz (AB) bileşeni, γ_S^+: Serbest yüzey enerjisinin elektron alıcı (asit) bileşeni, γ_S^-: Serbest yüzey enerjisinin elektron verici (baz) bileşeni, ΔG_{iwi}^{Tot} : Membran ve su arasındaki toplam adezyon serbest enerjisi, sonuçlar ortalama (n=5) ± standart hata şeklinde verilmiştir.

İşlem görmemiş UP020 membranın su temas açısı değeri 53±1º olarak saptanmıştır. Su temas açıları 65º'den büyük olan polimerik membranlar hidrofobik, 65º'den küçük olanlar hidrofilik olarak değerlendirilir [165]. Bu nedenle ticari UP020 membranının orta derecede hidrofobik yapıda olduğu tespit edilmiştir. Tablo 4.1'deki su temas açısı değerleri dikkate alındığında, uygulanan tüm plazma koşullarında membran yüzeyinin hidrofobik karakteristiğinde değişim gözlemlenmiştir. 25 mm ve 30 mm uzaklıkta plazma modifikasyonu sonucunda su temas açısının azaldığı belirlenmiştir. 25 mm uzaklıkta işlem periyodu arttıkça su temas açısı azalmıştır. 30 mm uzaklıkta ise su temas açısının işleme periyodundan bağımsız olarak azaldığı tespit edilmiştir. 35 mm uzaklıkta su temas açısı değerlerinde dikkat çekici bir değişim gözlenmemiştir. Benzer sonuçların sunulduğu çalışmalarda, plazma jetinin uygulandığı mesafenin artmasıyla yüzeyde oluşan fonksiyonel grupların azaldığı ve dolayısıyla su temas açısının daha yüksek olduğu bildirilmiştir [203, 204]. Bu çalışmada, plazma etkisinin 35 mm uzaklıkta azalmasının nedeninin, plazmanın oluşturduğu iyonlar ile membranın yüzeyindeki moleküllerin uzaklık nedeniyle daha az etkileşime girerek, membranın yüzeyinde daha az miktarda reaktif grup oluşturması olarak yorumlanmıştır.

Su temas açısının azalması membran yüzeyinin hidrofilik karakter kazandığını gösterir. Temas açısı sıfır dereceye yaklaştığında transmembran basıncına karşı gösterilen kapiler basınç azalacağı için membranın gözeneklerinin suyla dolması kolaylaşır. Bu nedenle temas açısı sadece yüzeye yapışma açısını göstermeyip, sıvının gözeneklerin içine çekilmesini de ifade etmektedir. Fakat temas açısı niteliksel ıslanabilirlik ölçütü olduğu için tek başına hidrofilikliği açıklamada yetersiz kalmaktadır. Bu amaçla, kapiler basınç ve membranın gözenek çapı göz önüne alınarak yüzeyin serbest enerjisi hesaplanabilir [205]. Fakat su ile membranın yüzeyi temas ettiğinde ara yüzeyde ortaya çıkan moleküler etkileşimlerin fiziksel etkileşimlerden daha etkin olduğu birçok çalışmada rapor edilmiştir [206-208]. Bundan dolayı, bu çalışma kapsamında membran ve su ara yüzeyindeki etkileşimlerin açıklanması için membranın γ_S^{AB} bileşeninin γ_S^+ ve γ_S^- bileşenlerinin belirlendiği Asit-Baz yaklaşımı (Eşitlik 3.4) kullanılmıştır.

Asit-Baz yaklaşımı eşitliğinin (Eşitlik 3.4) sol tarafı sıvının birim alandaki kohezyon serbest enerjisini temsil eder, sağ tarafı ise membran ile sıvı arasındaki adezyon serbest enerjisini temsil eder. Farklı serbest enerjilerin eşit olması termodinamik denge koşulunu sağlar. Temas açısı su ile ölçüldüğünde, belirlenen temas açısı değeri düştükçe

eşitliğin sol tarafının sayısal değeri artar. Bu artışı dengelemek ve termodinamik dengeye ulaşılması için sisteme verilmesi gereken adezyon serbest enerjisi arttırılmalıdır [209]. Eşitliğin sağlanabilmesi için özellikle membranın elektron verme kapasitesinin (γ_S^-) arttırılması gerekir. Bu nedenle membranın elektron verici bileşeninin artışı hidrofiliklik ile ilişkilendirilir [165, 183, 209].

Tablo 4.1 incelendiğinde, işlem görmemiş UP020 membranın serbest yüzey enerjisi bileşenlerinden olan elektron verme kapasitesinin (γ_S^-) alma kapasitesinden (γ_S^+) daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Yapılan benzer çalışmaların bulgularına göre, polimerik membranların yüksek elektron verici monopolar özellikte olduğu bildirilmiştir [183, 209, 210]. Bu çalışmada, 25 mm ve 30 mm uzaklıkta uygulanan APAJPlz modifikasyonu sonucunda γ_S^- değerinin arttığı tespit edilmiştir. Modifikasyon çalışmaları incelendiğinde, modifikasyon sonucunda, γ_S^- değerinin artmasıyla birlikte kirlenme oluşumunun azaldığı ortaya çıkarılmıştır [181, 183, 211]. Protein gibi kirleticilerin sulu çözeltilerde elektron verme eğiliminde olduğu göz önüne alınırsa, membranın γ_S^- değerinin artmasıyla membran ile kirleticiler arasında itme kuvveti oluştuğu, bu nedenle de kirleticilerin yüzeye yapışmasının zorlaştığı bildirilmiştir [183]. Buna ek olarak, atmosfere açık olarak gerçekleştirilen modifikasyon sırasında plazma etkisiyle membranın yüzeyinde oluşan serbest radikallerin atmosferdeki O_2'nin yüzeye bağlamasını sağladığı bildirilmiştir. Bu nedenle, PES membranın yüzeyinde C=O, (C-O)-O ve C-O gibi oksijen içeren fonksiyonel grupların arttığı tespit edilmiştir. Bu fonksiyonel grupların O_2'nin elektronegatif olması nedeniyle su molekülleri ile etkileşimi yüksektir. Bu nedenle, membranın yüzeyinin γ_S^- değerinin artmasıyla membran ile su molekülleri arasında hidrojen bağları kurulduğu ve membranın yüzeyinde ince bir su tabakası oluştuğu belirlenmiştir [212, 213]. Bu oluşumun, kirleticilerin yüzeye yapışmasını engelleyerek, kirlenmenin azalmasına neden olduğu tespit edilmiştir [21, 105].

γ_S^- değerindeki artış, membran ile su arasındaki ara yüzey etkileşimini arttırarak hidrojen bağlarının kurulmasına neden olur. Membran ile su arasında ne kadar fazla sayıda hidrojen bağı kurulursa membranın hidrofiliklik özelliği o kadar artar. Bu nedenle membran yüzeyi ile bağ yapan su moleküllerinin ayrılması için sisteme verilen enerjinin arttırılması gerekir. Membran ile su ara yüzeyini ayırmak için sisteme verilen adezyon serbest enerjisinin büyüklüğü membranın hidrofilikliğini ifade eder. $\Delta G_{iwi}^{Tot}>0$ olduğunda

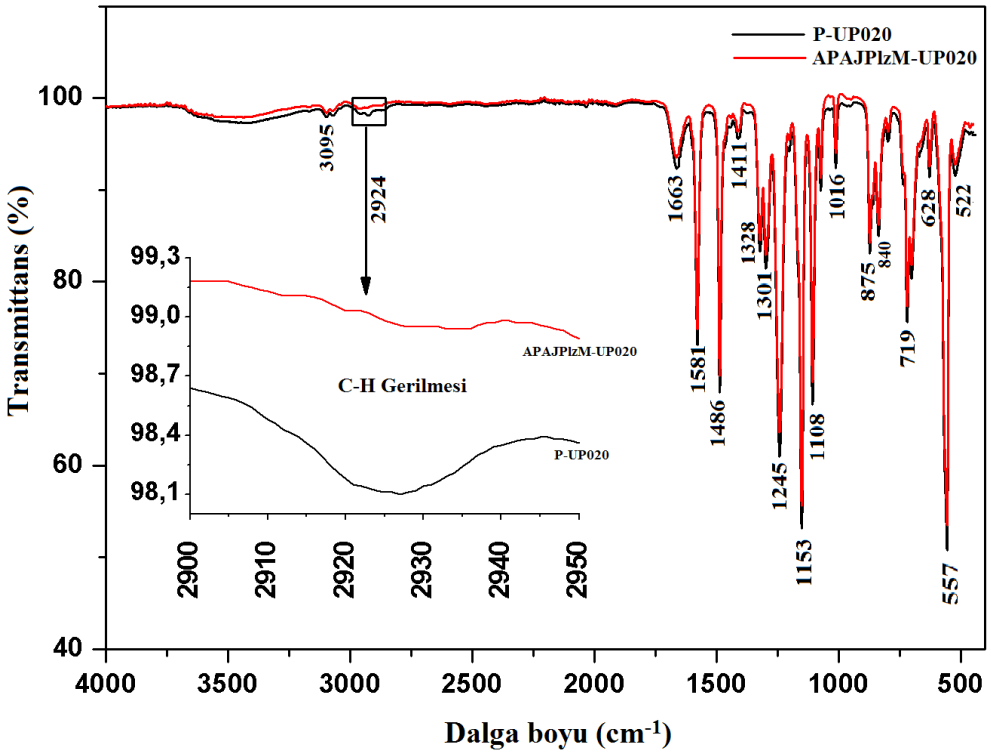
membranın hidrofilik, ΔG_{iwi}^{Tot} <0 olduğunda membranın hidrofobik yapıda olduğu belirlenir [165, 183, 202].

Bu çalışmada (Tablo 4.1), ticari UP020 membranın ΔG_{iwi}^{Tot} değeri -22,6 mJm^{-2} olarak hesaplanmıştır. 35 mm uzaklıkta tüm işleme periyotlarında ΔG_{iwi}^{Tot} değerleri sıfırın altında değer almıştır. Bu durum 35 mm uzaklıkta APAJPlz ile yapılan modifikasyonun diğer uzaklıklara kıyasla daha az etkili olduğunu ifade etmiştir. Uzaklık nedeniyle plazmanın elektron bombardımanın yüzeyde yeterli kadar fonksiyonel grup oluşturmadığı düşünülmektedir. Bu nedenle, membranın yüzeyinin modifikasyon sonrasında hala hidrofobik özellikte olduğunu kanıtlanmıştır. 25 mm ve 30 mm uzaklıklarda ise tüm işleme koşullarında ΔG_{iwi}^{Tot} pozitif değer almıştır. En yüksek değer (18,8 mJm^{-2}) aldığı işleme koşullu 30 mm uzaklıkta 5 kez işleme periyodu olarak belirlenmiştir. Bu modifikasyon koşulunda, membran ile su arasındaki etkileşimin diğer koşullara göre daha yüksek olduğu, hidrojen bağlarının daha çok kurulduğu ve bu nedenle membranın yüzeyinin en yüksek hidrofiliklik özellik gösterdiği belirlenmiştir. Dolayısıyla bu koşulda, yüzeyde oluşan su tabakası nedeniyle kirleticilerin membrana yapışması engellenecek ve kirlenme eğiliminin diğer modifikasyon koşullarına kıyasla daha fazla düşürüleceği hipotezi ortaya konmuştur. Bu nedenle, UF çalışmalarında kullanılacak modifiye membranın APAJPlz işleme koşulları, en yüksek ΔG_{iwi}^{Tot} değerinin elde edildiği, plazma jetiyle membran arasında 30 mm uzaklıkta 5 kez işleme periyodu olarak belirlenmiştir. Kirlilik ve seçicilik performanslarının belirlenmesi için yürütülen bütün deneylerde işlem görmemiş ve 30 mm uzaklıkta 5 kez plazma ile işlenen membran birbiriyle karşılaştırılmıştır.

4.1.1. İşlem görmemiş ve APAJPlz modifiye UP020'nin yüzey karakterizasyonu

İşlem görmemiş membran P-UP020 olarak, 30 mm uzaklıkta 5 kez işleme koşulunda modifiye edilen membran ise APAJPlzM-UP020 olarak tanımlanmıştır. Plazma modifikasyonun membranın kimyasal bağlarında, pürüzlülüğünde ve yüzeyinde oluşturduğu etkilerin açığa çıkarılması için sırasıyla FTIR-ATR, AFM ve SEM analizleri yapılmıştır.

P-UP020 ve APAJPlzM-UP020 membranları için elde edilen FTIR-ATR spektrumları Şekil 4.1'de verilmiştir. Spektrumda kaydedilen piklerin literatürle karşılaştırılması Tablo 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.1. APAJPlz modifikasyonu öncesi ve sonrasında UP020 membrana ait FTIR-ATR spektrumları

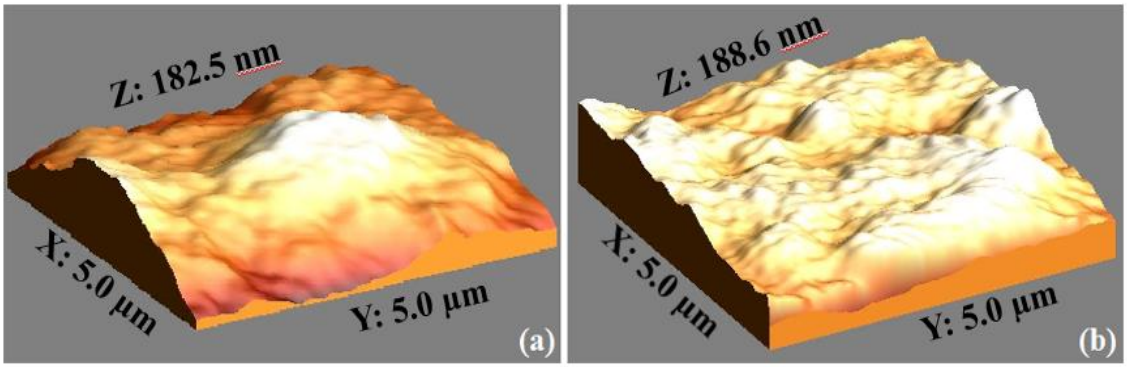
Polietersülfon (PES) membranlar için, 1581 cm^{-1} ve 1486 cm^{-1} bandında yer alan geniş ve şiddetli piklerin karakteristik pikler olduğu ve C=C aromatik halka, asimetrik gerilme titreşimlerinden kaynaklandığı bildirilmiştir [118, 149, 214-216]. 1301 cm^{-1}, 1328 cm^{-1} ve 1153 cm^{-1} bandında yer alan piklerin sülfon grubunun simetrik ve asimetrik (O=S=O gerilmesi) titreşimlerinden kaynaklandığı belirtilmiştir (Tablo 4.2) [118, 149, 214-216]. Plazma etkisi ile gerçekleşen elektron bombardımanı sonucunda genellikle aromatik yapılarda değişim söz konusu olmazken, yapısal etkilere karşı çok hassas olan alifatik gruplar üzerinde değişim olduğu rapor edilmiştir [122]. Bu nedenle 500-2500 cm^{-1} bölgesinde plazma işlemi sonrasında, işlem görmemiş membrana kıyasla, spektrum görünümünde önemli bir değişim olmamıştır. Plazma modifikasyonu sonucunda PES'in belirleyici kimyasal gruplarından biri olan sülfonun simetrik ve asimetrik gerilim titreşimlerinin azaldığı gözlenmiştir. Buna ek olarak, APAJPlz modifikasyonu sonrasında, 1245 cm^{-1} (C-O-C) ve 1663 cm^{-1} (C=O) piklerinin altındaki alanların arttığı belirlenmiştir. Bu durum yüzeyden adsorbe edilen O_2 miktarının arttığının kanıtıdır. Bu da membranın hidrofilik yapı kazandığını gösterir [212]. APAJPlz modifikasyonu sonrasında UP020 PES membranın yapısında gözlemlenen en önemli değişiklik, C-H

gerilme titreşimden kaynaklanan 2924 cm^{-1} pikinin yok olmasıdır (Şekil 4.1). Plazmanın yarattığı enerjinin alifatik grupları etkilediği ve C-H gerilme titreşimini ortadan kaldırdığı düşünülmektedir. C-H grubundaki azalmanın, membran yüzeyinde C-O ve O-C=O fonksiyonel grupların miktarındaki yüzdesel artışla dengelendiği rapor edilmiştir. Bu durumun, atmosferik basınç argon plazma işleminin C-C/C-H bağlarını kesip O_2 içeren işlevsel grupları membran yüzeyinin moleküler zincirine dâhil etmesinden kaynaklandığı bildirilmiştir [212, 217]. Bu değişim ile PES içindeki apolar grupların azaldığı ve yapının polar (hidrofilik) özellik kazandığı savunulmuştur [212, 218]. Bu çalışmada xDLVO teorisi ile membranın yüzeyinin hidrofilikliği ortaya koyulmuş, hidrofilik özellik FTIR-ATR analizi ile doğrulanmıştır (Bakınız Bölüm 4.1) .

Tablo 4.2. P-UP020 ve APAJPlzM-UP020 membranlara ait muhtemel kromofor grupları, şiddetleri ve dalga sayısı (cm^{-1})

Dalga sayısı	Kromofor grup	Şiddet (Transmittans, %)		Kaynak
		P-UP020	APAJPlzM-UP020	
3293	-OH grubunun karakteristik bandı			[189]
3095	C-H aromatik gerilme titreşimleri	97,98	98,43	[122]
2924	Alifatik CH_3 ve CH_2 asimetrik C-H gerilme titreşimleri	98,12	99,00	[122, 150]
1663	C=O, gerilme titreşimi	92,33	93,62	[215, 216]
1581	C=C, aromatik halka asimetrik gerilme titreşimleri PES' nin karakteristik bandı	75,24	76,78	[118, 149, 214-216]
1486	C=C, aromatik halka asimetrik gerilme titreşimleri PES' nin karakteristik bandı	68,05	69,96	[118, 149, 214-216]
1411	C=C, aromatik halka gerilme titreşimleri	95,60	96,39	[118, 214]
1328	Sülfonil grubunun (O=S=O), asimetrik gerilme titreşimi	85,92	86,98	[118, 219]
1301	S=O asimetrik gerilme titreşimi	82,41	83,80	[118, 149, 214-216]
1245	C-O-C, gerilme titreşimi	62,15	64,72	[118, 216]
1153	Sülfonil grubunun (O=S=O), simetrik gerilme titreşimi	54,15	56,56	[118, 149, 214-216]
1108	C-C gerilme titreşimi	67,83	70,19	[149, 214]
1016	C-C gerilme titreşimi	95,26	96,74	[214]
875	C-C gerilme titreşimi	84,65	85,82	[214]
840	C-H, aromatik gerilme titreşimi	86,08	87,21	[214]
719	C-Cl gerilme titreşimi	75,65	77,28	[47]
628	C-Cl gerilme titreşimi	91,40	92,51	[47]
557	C-Cl gerilme titreşimi	51,09	53,80	[47]
522	C-Cl gerilme titreşimi	91,58	92,79	[47]

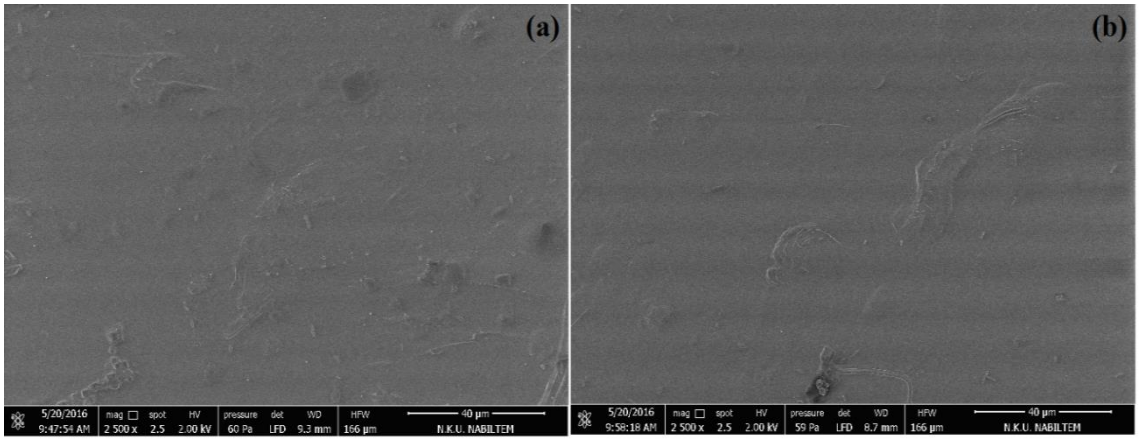
P-UP020 ve APAJPlzM-UP020 membranlara ait AFM görüntüleri Şekil 4.2 (a) ve (b)'de verilmiştir.



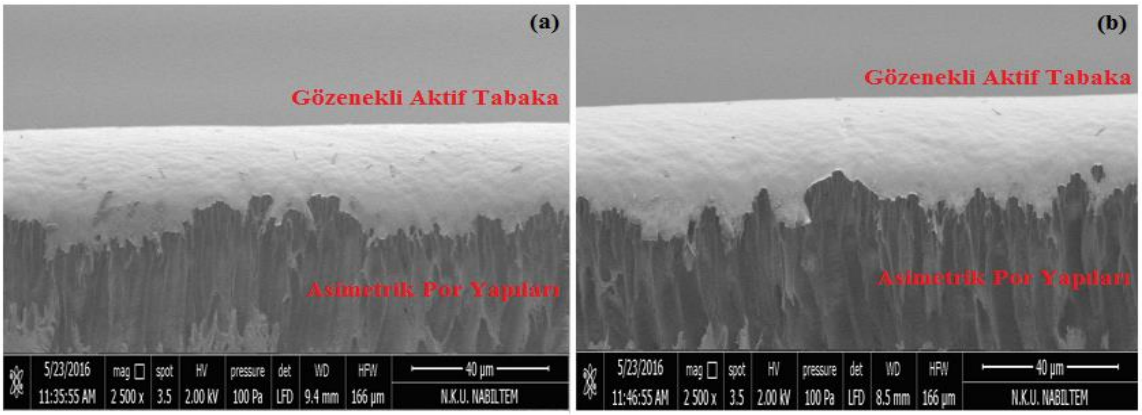
Şekil 4.2. P-UP020 (a) ve APAJPlzM-UP020'ye (b) ait AFM görüntüleri

Membranların pürüzlülüğü, yüzey yüksekliğinin standart hatasını temsil ettiği ve daha hassas sonuçlar verdiği için karekök ortalama pürüzlülük değeri (Rq) baz alınarak değerlendirilmiştir. P-UP020 membranın pürüzlülüğü 32,1 nm ölçülürken, plazma modifikasyonundan sonra pürüzlülük 19,8 nm olarak belirlenmiştir. APAJPlz modifikasyonu pürüzlülüğü %38,3 oranında azaltmıştır. Pürüzlülükte meydana gelen azalmanın, plazmanın güç etkisi nedeniyle yüzeyden kopan polimerik parçaların tekrar membrana bağlanmasından kaynaklandığı bildirilmiştir. Bu şekilde membranda kütle kaybı oluşmazken, modifikasyonla açığa çıkan polimerik malzemenin gözeneklerin içine çapraz bağlanma yaparak tekrar yerleştiği ve kütle yığılmasına neden olduğu rapor edilmiştir [157, 213]. Genel olarak, pürüzlülükte meydana gelen azalmanın, protein gibi kirleticilerin yüzeyde tutunacakları yüksek ve derin noktaları ortadan kaldırdığı tespit edilmiştir. Bu nedenle, pürüzlülüğün azaltılmasının kirlenmenin düşürülmesi açısından önemli bir olgu olduğu ortaya konmuştur [99, 100]. Buna ek olarak, pürüzlü yüzeylerde gerçekleşen akışlarda sürtünme faktörü artacağı için akışkanın hızı azalır. Bu nedenle, membran yüzeyi ile besleme arasındaki sınır tabakasının kalınlığı artar ve besleme içindeki kirleticiler ile membran yüzeyi arasında daha fazla temas alanı oluşur ve membranda oluşan kirlilik artar [220, 221]. Bu bilgilere dayanarak, çalışma kapsamında pürüzlülüğün giderilmesiyle, membran yüzeyindeki yüksek ve derin noktaların ve membran ile besleme arasında oluşan sınır tabaka kalınlığının azalacağı, bu nedenle de kirlenmenin daha az oluşacağı öngörülmüştür.

P-UP020 ve APAJPlzM-UP020'ye ait SEM yüzey görüntüleri Şekil 4.3 (a) ve (b)'de, SEM kesit görüntüleri ise Şekil 4.4 (a) ve (b)'de verilmiştir.



Şekil 4.3. P-UP020 (a), APAJPlzM-UP020'ye (b) ait yüzey SEM görüntüleri



Şekil 4.4. P-UP020 (a), APAJPlzM-UP020'ye (b) ait kesit SEM görüntüleri

Şekil 4.3 (b)'de görüldüğü üzere, APAJPlz modifikasyonu sonucunda membran yüzeyinde herhangi bir deformasyona rastlanmamıştır. Plazma işlemleri, yığın yapıda bir değişim yaratmaksızın sadece yüzeyin ince bir bölgesinde değişime neden olduğu için, bu beklenen ve olumlu bir sonuç olarak yorumlanmıştır. Plazma modifikasyonu neticesinde, işlenmemiş membran yüzeyinde mevcut olan toz partiküllerinin uzaklaştırıldığı gözlemlenmiştir. AFM sonuçlarına paralel olarak, pürüzlü bir yapı gösteren yüzeyin daha pürüzsüz bir yapıya kavuştuğu gözlemlenmiştir. Şekil 4.4'deki kesit SEM görüntüleri incelendiğinde, UP020 membranı oluşturan üst kısımdaki PES yapıdaki gözenekli aktif tabaka rahatlıkla gözlemlenmektedir.

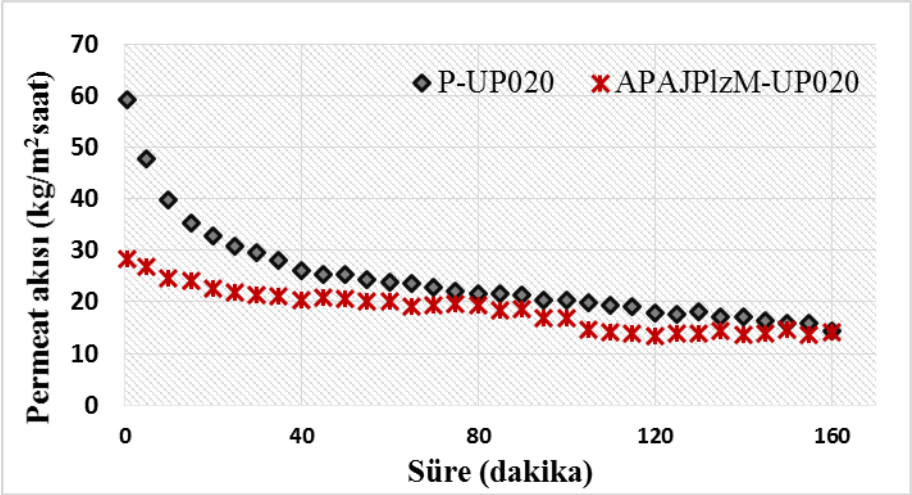
4.2. PAS proteinlerinin konsantrasyonu

İlk olarak PAS'den bakteri ve yağ globüllerinin ayrılması amacıyla MV020 PVDF membranı ile mikrofiltrasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Mikrofiltrasyon sonucu elde edilen permeat (M-PAS), UF ile konsantrasyon deneylerinde besleme olarak kullanılmıştır. M-PAS'nin konsantrasyonu, P-UP020 ile kıyaslamalı olarak APAJPlzM-UP020 ile gerçekleştirilmiştir. Membran kirlenmesi üzerine pH'ın etkisinin incelenmesi için 3 faklı besleme pH'sı ile çalışılmıştır. Çalışılan pH değerleri, miktar olarak PAS'de en çok bulunan protein olan β-Laktoglobulinin (β-Lg) çözelti ortamında alacağı yükler göz önüne alınarak belirlenmiştir. pH=4,6'da β-Lg'nin pozitif (+) yüklü, izoelektrik nokta (pH=5,2)'da yüksüz ve pH=6,4'de ise negatif (-) yüklüdür.

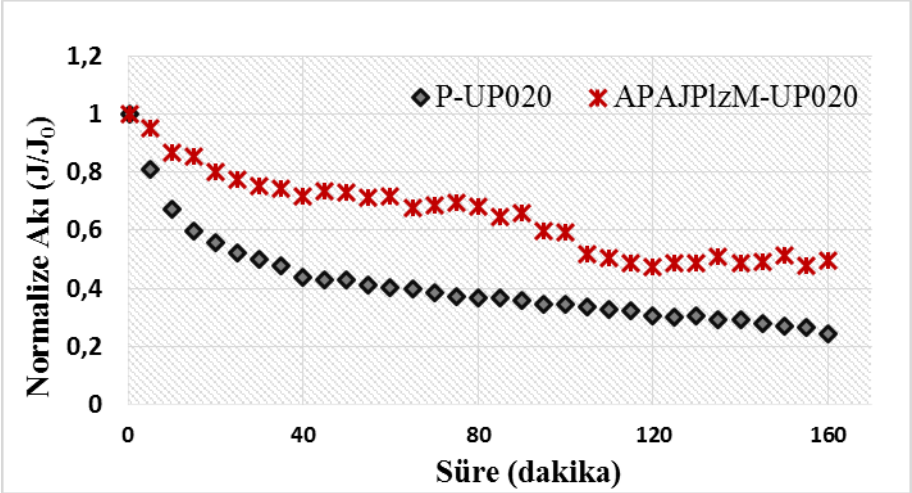
4.2.1. Membranların akı performanslarının değerlendirilmesi

pH=4,6, 5,2 ve 6,4'e ayarlanan M-PAS P-UP020 ve APAJPlzM-UP020 membranlardan sırasıyla geçirilmiştir. Membranların performansları birim zamanda birim alandan geçen permeat akısı ile belirlenmiştir. Permeat akısının azalması 3 aşamalı olarak değerlendirilmiştir [81]. Bu amaçla, 0 ile 40 dakika arası 1. aşama, 40 ile 120 dakika arası 2. Aşama, 120 ile 160 dakika arası ise 3. aşama olarak tanımlanmıştır. Permeat akısının kendi içindeki değişimini değerlendirmek amacıyla ise, normalize akı değerleri her akının ilk akı değerine bölümü ile hesaplanmıştır.

pH=4,6'da gerçekleştirilen M-PAS UF'si sonucunda elde edilen permeat akısı grafikleri P-UP020 ve APAJPlzM-UP020 membranlar için karşılaştırmalı olarak Şekil 4.5'de ve normalize akı grafikleri ise Şekil 4.6'da verilmiştir.



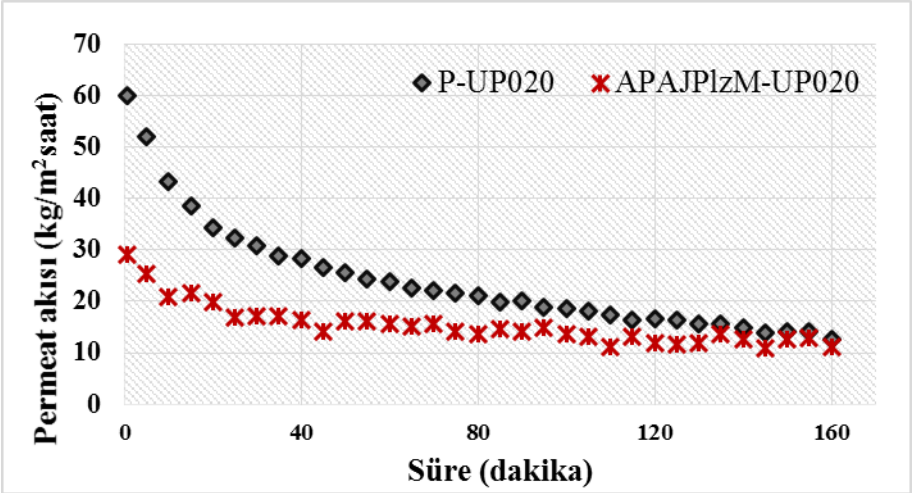
Şekil 4.5. M-PAS'nin ultrafiltrasyondaki zamana karşı akı değişimi (pH=4,6)



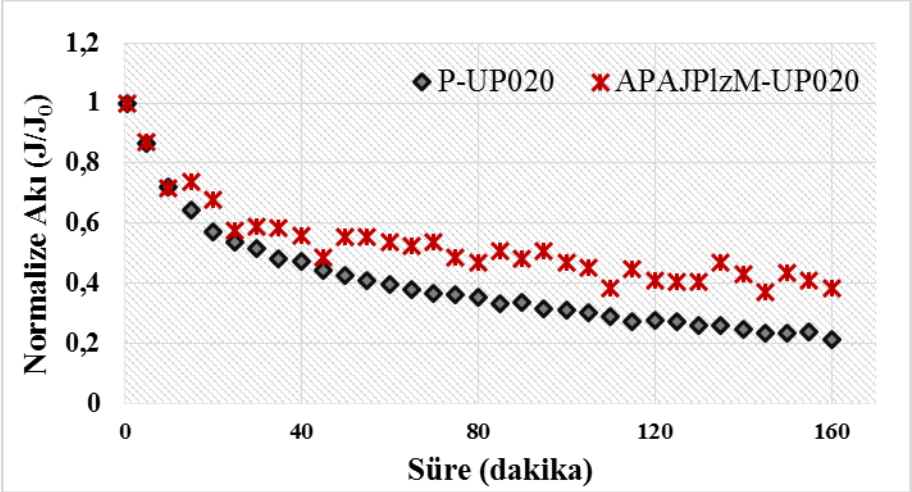
Şekil 4.6. M-PAS'nin normalize akı grafiği (pH=4,6)

Şekil 4.5 incelendiğinde, P-UP020'nin permeat akısının ilk değerinin APAJPlzM-UP020'nin ilk değerinden 2 kat fazla olduğu görülmüştür. 1. aşamada permeat akısı P-UP020'de %57,0, APAJPlzM-UP020'de %30,0 azalmıştır. 2. aşamadaki permeat akısındaki azalma P-UP020 ile APAJPlzM-UP020 için sırasıyla %30,0 ve %29,0 olarak belirlenmiştir. 3. aşamada, P-UP020'de permeat akısındaki azalma (%20,1) devam ederken, APAJPlzM-UP020'de yatışkın duruma ulaştığı gözlemlenmiştir. UF süresince, normalize akıda toplam azalma oranları P-UP020'de %77 ve APAJPlzM-UP020'de %54 olarak saptanmıştır (Şekil 4.6).

pH=5,2'de gerçekleştirilen M-PAS UF'si sonucunda elde edilen permeat akısı grafikleri P-UP020 ve APAJPlzM-UP020 membranlar için karşılaştırmalı olarak Şekil 4.7'de ve normalize akı grafikleri ise Şekil 4.18'de verilmiştir.



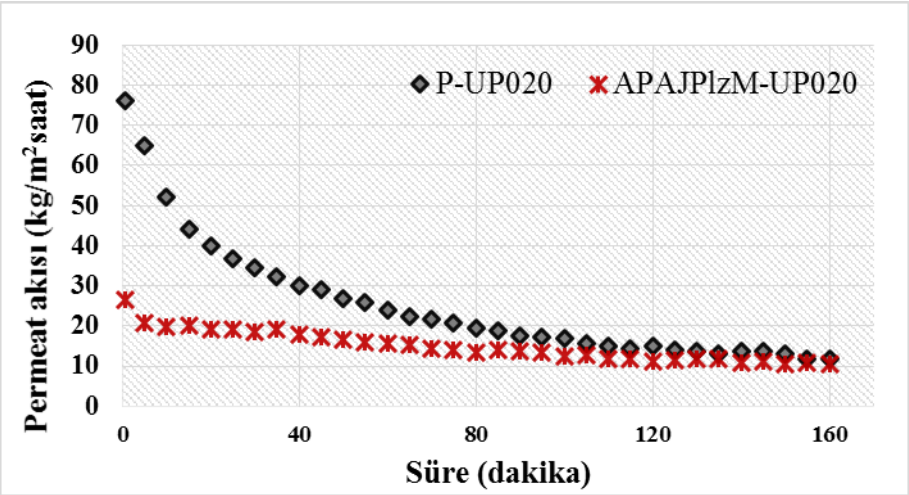
Şekil 4.7. M-PAS'nin zamana karşı akı değişimi (pH=5,2)



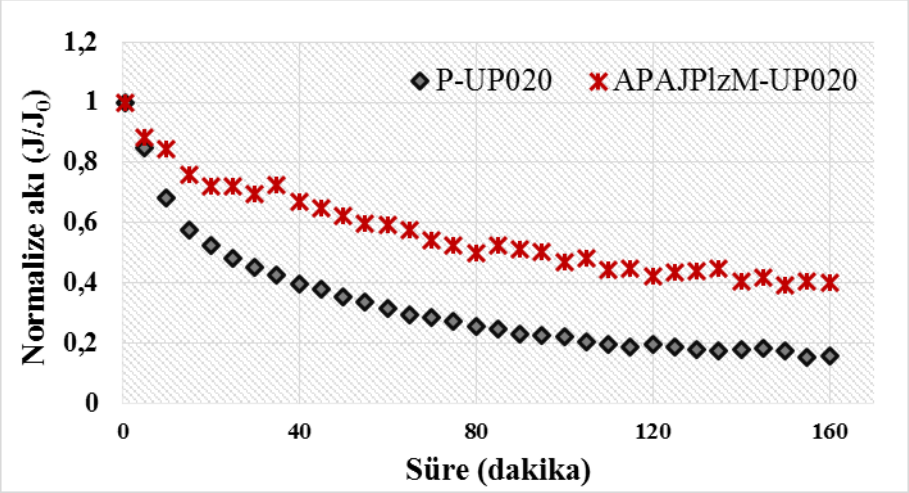
Şekil 4.8. M-PAS'nin normalize akı grafiği (pH=5,2)

Şekil 4.7 incelendiğinde, P-UP020'nin permeat akısının ilk değeri 60 kg m^{-2} $saat^{-1}$ olarak belirlenirken, APAJPlzM-UP020'nin permeat akısının ilk değeri 29,1 kg m^{-2} $saat^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Permeat akısı 1. aşamada P-UP020'de %52,6, APAJPlzM-UP020'de %44,1 oranında azalmıştır. 2. aşamada P-UP020'de kaydedilen azalma %41,6 iken, APAJPlzM-UP020'de %26,8 oranında azalma saptanmıştır. 3. aşamada ise bu oranlar P-UP020 ve APAJPlzM-UP020 membranlar için sırasıyla %23,7 ve %5,75 olarak belirlenmiştir. Normalize akıda toplam azalma oranları P-UP020'de %79 ve APAJPlzM-UP020'de %62 olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.8).

pH=6,4'de gerçekleştirilen M-PAS UF'si sonucunda elde edilen permeat akısı grafikleri P-UP020 ve APAJPlzM-UP020 membranlar için karşılaştırmalı olarak Şekil 4.9'da ve normalize akı grafikleri ise Şekil 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.9. M-PAS'nin zamana karşı akı değişimi (pH=6,4)



Şekil 4.10. M-PAS'nin normalize akı grafiği (pH=6,4)

Şekil 4.9 incelendiğinde, P-UP020'nin permeat akısının ilk değerinin APAJPlzM-UP020'nin ilk değerinden 2,9 kat daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Permeat akısındaki azalma oranları 1. aşamada P-UP020'de ve APAJPlzM-UP020'de sırasıyla %60,6 ve %49,8 olarak saptanmıştır. 2. aşamada P-UP020'de %50,1 ve APAJPlzM-UP020'de %36,7 olarak tespit edilmiştir. 3. aşamada ise P-UP020'de %13,9 iken, APAJPlzM-UP020'de %1,6 olarak belirlenmiştir. UF süresince normalize akıda P-UP020'de %84, APAJPlzM-UP020'de ise %63 oranında azalma tespit edilmiştir (Şekil 4.10).

APAJPlz modifikasyonun UP020 membranın permeat akısı davranışı üzerindeki etkilerinin incelenmesi amacıyla, P-UP020 ve APAJPlzM-UP020 membranlar kendi aralarında karşılaştırılmıştır. P-UP020 membranların permeat akılarının ilk değerlerinin APAJPlzM-UP020 membranlara oranla daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. APAJPlz modifikasyonu sonucunda PAS geçirgenliği düşmüş ve permeat akısının ilk değeri işlem görmemiş membrana kıyasla daha az bulunmuştur. Plazma modifikasyonu sonrasında, genel olarak O_2 gibi reaktif gazlar ile çalışıldığında plazmanın aşındırma (etching) etkisi nedeniyle membranın gözenek boyutlarının genişlediği ve geçirgenliğin arttığı bildirilmiştir [149]. Buna rağmen, He ve ark. [222] CO_2 plazmada modifikasyonda uygulanan işleme süresine göre membranın gözenek boyutlarının hem artabileceğini hem de azalabileceğini savunmuştur. Buna göre, 1 dakikaya kadar yapılan işlemelerde plazmanın aşındırma etkisi nedeniyle gözenek boyutlarının arttığını, 1 dakikadan 8 dakikaya uzanan işleme sürelerinde ise plazmanın güç etkisi nedeniyle membranın gözeneklerinin boyutlarının azaldığını rapor etmişlerdir. Membranın gözenek boyutlarının azalmasını, plazma uygulaması sırasında yüksek enerji ve güç etkisi nedeniyle, membranın yüzeyinden kopan polimerik parçacıkların gözeneklerin içine yerleşmesiyle açıklamışlardır [222]. Vidarrue ve ark [213] ise, argon plazması sonrasında polisülfon membranda, uygulanan güce ve işleme süresine bağlı olarak gözeneklerin genişlediğini veya daraldığını bildirmişlerdir. Meydana gelen gözenek daralmasını, plazma tarafından oluşturulan iyonların yüzeydeki elektronlara enerji aktararak, bu enerjinin yüzeyde çapraz bağlanma (cross linking) tepkimelerini oluşturmasına bağlamışlardır. Tsai ve ark [212] alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopisi (FESEM) analizi ile argon atmosferik plazma ile işlenen membranın gözeneklerinin yüzeyde genişlediğini bildirmişlerdir. Bu çalışmada ise, membran gözeneklerinde meydana gelen daralmanın kullanılan PES membranın kompozit (aktif+destek kısımdan oluşan) yapıda olmasıyla ilgili olduğu düşünülmüştür. AFM ve SEM sonuçları göz önüne alındığında, membran yüzeyinin pürüzlülüğünün azaldığı tespit edilmiştir. Plazmanın yüzeyde gösterdiği etkinliğe bağlı olarak, yüzeyden kopan polimerik malzemenin membranın aktif kısmı ile destek kısmı arasında biriktiği ve bu alanda kütle yığılmasına neden olduğu düşünülmektedir. Bu oluşum sonucunda membranın asimetrik gözeneklerin destek kısma yaklaştıkça daraldığı, bu nedenle geçirgenliğin düşüşüne sebep olduğu anlaşılmaktadır. Yapılan hidrolik geçirgenlik testleri sonucunda

APAJPlzM-UP020 membranların hidrolik geçirgenlik değerleri P-UP020 membranlara kıyasla daha az bulunmuştur. Elde edilen bu sonuçlar da, APAJPlz modifikasyonu sonucunda membranın gözenek boyutlarında bir azalma olduğunu doğrulamıştır. İlgili sonuçlar Bölüm 4.2.2'de ayrıntılarıyla verilmiştir.

UF süresince, her 3 aşamada permeat akısındaki azalma oranları APAJPlz modifikasyonu sonrasında azalmıştır (Tablo 4.3). APAJPlz modifikasyonu ile, konsantrasyon polarizasyonu olgusu nedeniyle 1. aşamada gözlemlenen akı azalmalarında ortalama %18,6 oranında kazanım sağlanmıştır. Özellikle 3. aşamadaki permeat azalma oranları dikkate alındığında, APAJPlz modifikasyonun akının kararlı duruma ulaşmasında katkı sağladığı ortaya çıkarılmıştır. Bu sonuçlara ek olarak, normalize akılarda meydana gelen toplam azalma oranları incelendiğinde (Tablo 4.3), APAJPlzM-UP020'lerin toplam akı azalma oranlarının daha az olduğu ve permeat akılarının kendi içlerinde daha kararlı oldukları gözlemlenmiştir. Bu sonuçlara dayanarak, APAJPlz modifikasyonun permeat akısı azalma davranışlarını geliştirdiği belirlenmiştir. APAJPlz modifikasyonu ile yüzeye kazandırılan hidrofilik etkinin bu konu üzerinde etkili olduğu düşünülmektedir. Yapılan seri direnç kirlilik analizi sonuçları da (Bakınız Bölüm 4.2.3) APAJPlz modifiye membranın toplam kirlilik dirençlerinin azaldığını göstermiş ve modifikasyonun kirlilik üzerindeki olumlu etkisini doğrulamıştır.

4.2.1.1. pH' nın membran akı performansı üzerine etkisi

pH=4,6, 5,2 ve 6,4 M-PAS ile yürütülen UF'de, P-UP020 ve APAJPlzM-UP020 membranlarının permeat akısı performanslarına ait permeat akısı grafiklerinden elde edilen veriler Tablo 4.3'de detaylı olarak verilmiştir.

Tablo 4.3. pH değerlerine göre P-UP020 ve APAJPlzM-UP020'nin permeat akısı performansları

		pH=4,6		pH=5,2		pH=6,4	
		P-UP020	APAJPlzM-UP020	P-UP020	APAJPlzM-UP020	P-UP020	APAJPlzM-UP020
Akının ilk değeri (kg m^{-2} $saat^{-1}$)		59,1	28,3	60,0	29,1	76,3	26,5
Akının son değeri (kg m^{-2} $saat^{-1}$)		14,3	14,1	12,7	11,2	11,1	10,6
Permeat akısı azalma oranları (%)	1. aşama (0-40 dak)	57,0	30,0	52,6	44,1	60,6	49,8
	2. Aşama (40-120 dak)	30,0	29,0	41,6	26,8	50,1	36,7
	3. Aşama (120-160dak)	20,1	0,0	23,7	5,75	13,9	1,6
Normalize akıda toplam azalma oranı (%)		77	54	79	62	84	63

pH değerinin akı performansı üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla, P-UP020 membranlar kendi aralarında, APAJPlzM-UP020 membranlar ise kendi aralarında karşılaştırılmıştır. P-UP020 membranlara ait permeat akılarının ilk ve son değerleri incelendiğinde (Tablo 4.3), pH=6,4'deki M-PAS'nin permeat akısının ilk değerinin (76,3 kg m^{-2} $saat^{-1}$) diğer iki pH'nın değerlerinden daha yüksek olduğu, son akı değerinin ise diğer pH'lara göre daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Benzer olarak, Huisman ve ark. [18], BSA (0,5 g L^{-1}) ve KCl (10^{-3} mol L^{-1}) karışımı ile yürüttükleri UF'de, pH değerinin izoelektrik noktadan (IEP) yüksek olduğu durumda, diğer pH değerlerine kıyasla akının ilk değerinin daha yüksek, son değerinin ise daha düşük olduğunu bildirmişlerdir. PES membranları ile yürütülen çalışmalarda, membranların yükünün içinde bulundukları çözeltinin iyonik gücüne bağlı olarak genellikle negatif olduğu ve çözeltinin pH'sının artmasıyla negatif gücün arttığı gösterilmiştir [65, 66]. Bu nedenle pH=6,4'te, negatif yüklü olan PAS proteinleri ile güçlü negatif yüklü membran arasında itme kuvveti oluştuğu, bu nedenle permeat akısının ilk değerinin diğer pH'lara göre daha yüksek olduğu düşünülmektedir. Buna karşın, permeat akısının son değerinin diğer pH' lara göre

daha düşük bulunması pH=6,4'te daha fazla kirlenme oluştuğunu göstermiştir. Proteinler ile gözenek içi etkileşiminin artması nedeniyle akının daha fazla düştüğü düşünülmektedir. Steinhauer ve ark. [68], pH>IEP'de zeta potansiyeli sonucu ortaya çıkan itme kuvveti nedeniyle daha az kirlenme oluşumu beklenmesine rağmen daha fazla kirlenme oluşmasını, β-Lg'nin yapısına bağlamışlardır. pH>IEP'de β-Lg'nin sülfidril gruplarından hidrojen iyonlarının ayrıldığını ve β-Lg'nin disülfit bağı yapma eğiliminin artması nedeniyle daha fazla kirlenme oluşturduklarını bildirmişlerdir. Bu çalışmada, pH=6,4'te 2. aşamasında saptanan akı düşüşü oranı (%50,1) diğer pH'lara kıyasla daha fazla bulunmuştur (Tablo 4.3). 2. aşamadaki permeat akısının düşüşünün, proteinlerin membranın gözenekleri içinde birikmesinden kaynaklandığı göz önüne alındığında, β-Lg'nin disülfit bağı yapma eğiliminin artmasıyla gözenekler ile daha fazla etkileşime girdiği ve geri dönüşümsüz kirlenme oluşturma eğilimin fazla olduğu saptanmıştır. Bu nedenle, pH=4,6'nın normalize akıda saptanan toplam azalma oranı (%84) diğer pH'lara kıyasla daha yüksek tespit edilmiştir (Tablo 4.3).

P-UP020 membranlar için pH=4,6 ve pH=5,2 M-PAS kendi aralarında karşılaştırıldığında, pH=4,6'daki M-PAS 1. aşamada yüksek konsantrasyon polarizasyonu göstermiştir. Fakat pH=5,2'de 2. ve 3. aşamadaki düşüş oranlarının daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Yapılan benzer bir çalışmada [18], M30 (MWCO=30 kDa) membranda en yüksek kirlenme oranı IEP'de (pH=5) saptanmıştır. Buna ek olarak, düşük pH değerinde (pH=3) yüksek pH değerine (pH=7) göre daha fazla protein geçişi gözlemlenmiştir (Tablo 4.3). Pelegrine ve ark. [35] ise IEP'de protein moleküllerin elektrostatik kuvvetlerinin çok az olması nedeniyle protein-protein etkileşimlerin arttığını, bunun sonucu olarak proteinlerin suda daha az çözündüklerini ve IEP'de kirlenmenin fazla oluştuğunu bildirmişlerdir. Bir başka çalışmada, düşük pH değerinde (pH=4,6) β-Lg'nin oktomer yapısı [36, 37] nedeniyle membranın yüzeyini yığınlar oluşturarak kapladığı, bu nedenle de UF sırasında gözeneklerin tamamen tıkanmadığı belirtilmiştir [18]. Buna paralel olarak, bu çalışmada da IEP'de (pH=5,2) membranın kirlenme eğiliminin daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Bu konuya ilişkin detaylı inceleme seri direnç kirlenme modeli ile ortaya koyulmuştur (Bakınız Bölüm 4.2.3). Bu sonuçlara ek olarak, normalize akılarda saptanan toplam akı azalması oranları incelendiğinde pH=4,6 M-PAS'ın diğer pH değerlerine göre daha az akı düşüşü gösterdiği gözlemlenmiştir.

APAJPlzM-UP020 pH=6,4 M-PAS ile yapılan çalışma sonucunda 1. ve 2. aşamada diğer pH'lara göre daha yüksek azalma saptanmıştır. Buna rağmen, pH=6,4 ile pH=5,2 M-PAS arasında permeat akısının son değerlerinin ve normalize akıda belirlenen toplam düşme oranlarının birbirine yakın olduğu gözlemlenmiştir (Tablo 4.3). APAJPlz modifikasyonu sonucunda, membranın yüzeyinde oluşan radikal gruplar nedeniyle membranın yükünün değiştiği ve negatif yükün gücünün azalması sonucu böyle bir sonucun ortaya çıktığı düşünülmektedir. Bu nedenle APAJPlz modifikasyonu sonrasında, pH=6,4'te görünen akı davranışı pH=5,2'de görülen akı davranışına benzer özellikler göstermiştir. Normalize akıda toplam azalma oranının daha düşük olması ve permeat akısının son değerinin daha yüksek olması nedeniyle, APAJPlzM-UP020 ile yapılan UF çalışmasında da P-UP020 gibi pH=4,6 M-PAS ile çalışmanın avantajlı olduğu saptanmıştır.

4.2.2. Membranların hidrolik geçirgenlik performanslarının değerlendirilmesi

APAJPlz modifikasyonun membranın kirlilik performansının üzerine etkisini incelemek için seri direnç kirlilik analizi gerçekleştirilmiştir. Kirlilik dirençlerinin hesaplanabilmesi için ilk olarak hidrolik geçirgenlik değerleri hesaplanmıştır. Bu amaçla, UF'den önce, UF'den sonra, su ile temizledikten sonra ve 0,01 N NaOH ile temizledikten sonra farklı TMP basınçlarına (0-4 bar) karşı saf su akısı değerleri alınmıştır. Alınan su akısı değerleri ile TMP'ler grafiğe geçirilmiş ve elde edilen eğrilerin eğiminden membranlara ait hidrolik geçirgenlik değerleri (kg m^{-2} $saat^{-1}$ bar^{-1}) belirlenmiştir. UF'den önce, UF'den sonra, su ile temizledikten sonra ve 0,01 N NaOH ile temizledikten sonra elde edilen hidrolik geçirgenlik değerleri sırasıyla Lp^0, Lp^1, Lp^2 ve Lp^3 olarak tanımlanmıştır.

pH=4,6, pH=5,2 ve pH=6,4 M-PAS için P-UP020 ve APAJPlzM-UP020'ye ait hidrolik geçirgenlik değerleri sırasıyla Tablo 4.4, Tablo 4.5 ve Tablo 4.6'da verilmiştir.

Tablo 4.4. M-PAS (pH=4,6) için P-UP020 ve APAJPlzM-UP020'ye ait hidrolik geçirgenlik değerleri (kg $m^{-2}saat^{-1}bar^{-1}$)

	Hidrolik geçirgenlik	
	P-UP020	APAJPlzM-UP020
UF'den önce (L_P^0)	203,830	28,715
UF'den sonra (L_P^1)	11,204	11,486
Su ile temizledikten sonra (L_P^2)	11,235	11,495
NaOH ile temizledikten sonra (L_P^3)	103,52	20,232

Tablo 4.4 incelendiğinde, P-UP020'nin hidrolik geçirgenliğinin APAJPlz modifikasyonu sonunda %85,9 oranında azaldığı dikkat çekmiştir. Sistemden PAS geçirildikten sonra P-UP020'nin hidrolik geçirgenliği %94,5 oranında azalırken, APAJPlzM-UP020'de %60 oranında azalmıştır. Membranın su ile temizlenmesi sonrası, her iki membranda da hidrolik geçirgenlikteki azalma oranını neredeyse hiç değiştirmemiş ve herhangi bir rejenerasyon etkisi yaratmamıştır. NaOH ile temizlikten sonra, P-UP020 membranın hidrolik geçirgenliğinde %50,8, APAJPlzM-UP020'de ise %70,5 oranında geri kazanım sağlanmıştır.

Tablo 4.5. M-PAS (pH=5,2) için P-UP020 ve APAJPlzM-UP020'ye ait hidrolik geçirgenlik değerleri (kg $m^{-2}saat^{-1}bar^{-1}$)

	Hidrolik geçirgenlik	
	P-UP020	APAJPlzM-UP020
UF'den önce (L_P^0)	148,700	22,933
UF'den sonra (L_P^1)	10,155	10,574
Su ile temizledikten sonra (L_P^2)	10,610	10,747
NaOH ile temizledikten sonra (L_P^3)	74,744	14,867

P-UP020'nin hidrolik geçirgenliği APAJPlz ile modifikasyondan sonra %84,6 oranında azalmıştır. PAS'nin UF'sinden sonra P-UP020 ve APAJPlzM-UP020'de saptanan hidrolik geçirgenlik düşüşü sırasıyla %93,2 ve %53,9 olarak belirlenmiştir. Su ile temizleme işlemi sonrasında P-UP020'de hidrolik geçirgenlikte %4,6 kazanım sağlanırken, APAJPlzM-UP020'de bu oran %1,6 olarak tespit edilmiştir. NaOH ile

yapılan temizleme sonrasında ise, P-UP020'de hidrolik geçirgenlikte %50,3 oranında, APAJPlzM-UP020'de %64,8 oranında geri dönüşüm sağlanmıştır (Tablo 4.5).

Tablo 4.6. M-PAS (pH=6,4) için P-UP020 ve APAJPlzM-UP020'ye ait hidrolik geçirgenlik değerleri (kg $m^{-2}saat^{-1}bar^{-1}$)

	Hidrolik geçirgenlik	
	P-UP020	APAJPlzM-UP020
UF'den önce (L_P^0)	217,810	29,075
UF'den sonra (L_P^1)	24,837	14,946
Su ile temizledikten sonra (L_P^2)	26,590	14,975
NaOH ile temizledikten sonra (L_P^3)	85,147	20,215

pH=6,4 M-PAS ile yürütülen UF'den önce hidrolik geçirgenlik değerleri P-UP020 ve APAJPlzM-UP020 için sırasıyla 217,810 ve 29,075 kg m^{-2} $saat^{-1}$ bar^{-1} olarak belirlenmiştir. APAJPlz modifikasyonundan sonra hidrolik geçirgenlikte %86,7 oranında düşüş kaydedilmiştir. M-PAS (pH=6,4) uygulandıktan hidrolik geçirgenlik P-UP020 ve APAJPlzM-UP020'de sırasıyla %88,6 ve %48,6 oranında azalmıştır. Su ile temizlik aşamasından sonra, hidrolik geçirgenlik P-UP020 ve APAJPlzM-UP020 membranlar için sırasıyla %7,1 ve %0,2 oranında artmıştır. Kimyasal temizleme sonunda P-UP020 ve APAJPlzM-UP020'nin hidrolik geçirgenliklerinde sırasıyla %39,1 ve %69,5 geri dönüşüm gözlemlenmiştir (Tablo 4.6).

Hidrolik geçirgenlik deneyleri sonucunda, her 3 pH değerinde de, P-UP020 membranların hidrolik geçirgenliklerinin APAJPlz modifikasyonu sonucunda yüksek oranda azaldığı dikkat çekmektedir (Tablo 4.4, 4.5, 4.6). Hidrolik geçirgenlik değerlerinde modifikasyon sonrasında pH değerlerine göre (pH= 4,6, 5,2, 6,4) sırasıyla %85,9; %84,6; %86,7 oranında azalma tespit edilmiştir. APAJPlz modifikasyonundan sonra hidrolik geçirgenlik değerlerinin daha düşük bulunması, APAJPlzM-UP020 membranların permeat akısının ilk değerinin daha az olmasını açıklamaktadır (Şekil 4.5, Şekil 4.7, Şekil 4.9). APAJPlz modifikasyonu sonrasında, plazmanın güç etkisiyle membranın gözeneklerinde, özellikle gözeneklerin altına doğru meydana gelen daralmanın geçirgenliği düşürdüğü bulunmuştur (Bakınız Bölüm 4.2.1).

APAJPlz modifikasyonun hidrolik geçirgenlik üzerine etkisini açığa çıkarmak için P-UP020 ve APAJPlzM-UP020 membranlar birbirleriyle karşılaştırılmıştır. Tablo

4.7 incelendiğinde, UF sonrası, P-UP020 membranların hidrolik geçirgenliklerinde daha yüksek azalma oranları gözlemlenmiştir. Bu sonuçlara dayanarak, UF sonrasında P-UP020 membranlarda oluşan kirliliğin APAJPlzM-UP020 membranlara kıyasla daha fazla olduğu saptanmıştır. Bu nedenle, APAJPlz modifikasyonu UP020 membranların hidrolik geçirgenliğini düşürmesine rağmen, UF sonrasındaki toplam kirlenme karakteristiklerini geliştirmiştir. Su ile temizleme sonrasında, UF sonrasındaki haline göre P-UP020 membranlarda APAJPlzM-UP020 membranlara kıyasla daha fazla geri dönüş sağlanmıştır (Tablo 4.7). APAJPlz modifikasyonu sonucunda yüzeyde oluşturulan hidrofilik etki ile APAJPlzM-UP020 membranlarda kek tabakası oluşumunun büyük oranda engellendiği, P-UP020 membranlarda ise yüzeyde daha fazla kek tabakası oluştuğu şeklinde yorumlanmıştır. Bu olgu seri direnç kirlilik analizi ile de doğrulanmıştır. Her 3 pH değerinde de, P-UP020 membranlarda saptanan kek tabakası direncinin toplam dirence oranının, APAJPlzM-UP020 membranlarda saptanandan daha yüksek olduğu tespit edilmiştir (Bakınız Bölüm 4.2.3). NaOH ile temizleme sonrasında, bütün pH değerlerinde, APAJPlzM-UP020 membranların geri dönüşüm oranları P-UP020 membranlara kıyasla daha yüksek bulunmuştur (Tablo 4.7). Bu sonuçlar, APAJPlz modifikasyonu ile membranların hidrolik geçirgenlik geri dönüşüm oranları ortalama %21,6 arttırılmıştır.

4.2.2.1. pH'nın hidrolik geçirgenlik performansı üzerine etkisi

pH=4,6, pH=5,2 ve pH=6,4 M-PAS ile yürütülen UF çalışmalarında, P-UP020 ve APAJPlzM-UP020 membranların hidrolik geçirgenlik performanslarının arasındaki farkın ortaya çıkarılması için Tablo 4.4, Tablo 4.5 ve Tablo 4.6 aracılığıyla hesaplanan oranlar Tablo 4.7'de detaylı olarak verilmiştir.

Tablo 4.7. pH değerlerine göre P-UP020 ve APAJPlzM-UP020'nin hidrolik geçirgenlik performansları (%)

	pH=4,6		pH=5,2		pH=6,4	
	P-UP020	APAJPlzM-UP020	P-UP020	APAJPlzM-UP020	P-UP020	APAJPlzM-UP020
UF sonrası meydana gelen hidrolik geçiş düşüş oranı **$(L_P^0-L_P^1)x100/(L_P^0)$**	94,5	60,0	93,2	53,9	88,6	48,6
Su ile temizleme sonrasında meydana gelen geri dönüşüm oranı **$(L_P^2-L_P^1)x100/(L_P^1)$**	0,3	0,1	4,5	1,6	7,1	0,2
NaOH ile temizleme sonrasında meydana gelen geri dönüşüm oranı **$100-[(L_P^0-L_P^3)x100/(L_P^0)]$**	50,8	70,5	50,3	64,8	39,1	69,5

L_P^0: UF'den önce, L_P^1: UF'den sonra, L_P^2: su ile temizledikten sonra, L_P^3: kimyasal ile temizledikten sonra elde edilen hidrolik geçirgenlik değerleri

pH değerinin hidrolik geçirgenlik performansı üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla, P-UP020 membranlar kendi aralarında, APAJPlzM-UP020 membranlar ise kendi aralarında karşılaştırılmıştır (Tablo 4.7). P-UP020 membranlara ait değerleri incelendiğinde, UF sonrasında, pH=4,6 M-PAS'da en yüksek, pH=6,4 M-PAS'da en düşük hidrolik geçirgenlik düşüşü saptanmıştır. Bu nedenle, pH=4,6'te diğer pH değerlerine kıyasla daha fazla kirlilik oluştuğu söylenebilir. Fakat NaOH ile temizleme sonrasında hidrolik geçirgenlikteki geri dönüşüm oranları incelendiğinde, pH=4,6'da daha fazla geri dönüşüm oranı (%50,8) saptanmıştır. Bunun nedeni seri direnç kirlilik analizinde açıkça ortaya konmuştur. Seri direnç kirlilik analizine göre pH=6,4 PAS'nin R_{firr}/R_t oranı yüksekken, pH=4,6'nın R_{frev}/R_t oranı yüksektir. pH=6,4'te kirliliğin daha çok geri dönüşümsüz kirlilikler nedeniyle ortaya çıktığı, pH=4,6'daki kirliliğin büyük oranla geri dönüşümlü kirliliklerden meydana geldiği tespit edilmiştir (Bakınız Bölüm 4.2.3). Bu nedenle geri dönüşümlü kirliliklerin giderildiği NaOH ile yıkama sonrasında pH=4,6'da pH=6,4'e göre daha yüksek geri dönüşüm saptanmıştır. Bunun yanında,

pH=6,4'te kek tabakasının daha fazla oluşması nedeniyle su ile temizleme sonrasında bu pH'da daha fazla geri dönüşüm elde edilmiştir.

APAJPlzM-UP020 membranlarda da benzer olarak, UF sonrasında en fazla düşüş gösteren pH=4,6'da, NaOH ile temizleme sonrasında en yüksek geri dönüş elde edilmiştir (Tablo 4.7). Seri direnç kirlilik analizi ile pH=4,6'daki kirlenmenin daha çok geri dönüşümlü kirliliklerden kaynaklandığı tespit edilmiştir. NaOH ile temizleme sonrasında en az geri dönüş pH=5,2'de elde edilmiş ve bu pH'da kirlenmenin daha çok geri dönüşümsüz kirliliklerden kaynaklandığı bulunmuştur (Bakınız Bölüm 4.2.3). Buna ek olarak, APAJPlz modifiye membranlar arasında, pH=5,2'de kek tabakası oluşumunun diğer pH'lara göre daha fazla olduğu da görülmüştür (Tablo 4.7).

4.2.3. Membranların kirlilik performanslarının değerlendirilmesi

Permeat akısının azalmasına neden olan toplam direnci oluşturan membran direnci (R_m), kek tabakası direnci (R_c) ve toplam kirlenme dirençleri (R_f) seri direnç kirlilik modeline uygun olarak belirlenmiştir. Her bir direnç (m^{-1}) hidrolik geçirgenlik değerlerinden yola çıkılarak hesaplanmıştır. pH=4,6, 5,2 ve 6,4 M-PAS ile P-UP020 ve APAJPlzM-UP020 ile yapılan UF sonucunda elde edilen dirençler Tablo 4.8, Tablo 4.9 ve Tablo 4.10'da verilmiştir.

Tablo 4.8. M-PAS (pH=4,6) ait toplam direnç ve kirlilik dirençleri (m^{-1})

UP020	R_t ($x10^{12}$)	R_m ($x10^{12}$)	R_c ($x10^{12}$)	R_{frev} ($x10^{12}$)	R_{firr} ($x10^{12}$)	R_m/R_t (%)	R_c/R_t (%)	R_f/R_t (%)
P-UP020	32,1	1,8	0,1	28,6	1,7	5,6	0,3	94,4
APAJPlzM-UP020	31,3	12,5	0,0	13,5	5,3	40,0	0,0	60,1

R_t: toplam direnç, R_m: membran direnci, R_c: kek tabakası direnci toplam R_{frev}: geri dönüşümlü kirlilik direnci, R_{firr}: geri dönüşümsüz kirlilik direnci, R_f: geri dönüşümlü ve geri dönüşümsüz kirlilik dirençleri toplamı, toplam kirlilik direnci

Tablo 4.8 incelendiğinde, APAJPlz modifikasyonu sonrasında, toplam kirlilik direncinin (R_f) toplam dirence katkısının düştüğü, buna rağmen işlem görmemiş ve plazma modifiye membranın toplam dirençlerin birbirine yakın olduğu gözlemlenmiştir. Plazma işlemi sonucunda membran direncinin toplam dirence katkısı 7 kat artmıştır. APAJPlz modifikasyonu öncesinde membran direncinin toplam dirence oranı %5,6 iken modifikasyon sonrasında bu oran %40,0'a yükselmiştir. APAJPlzM-UP020 membranda

kek tabakası direncinin toplam dirence katkısı sıfırlanmıştır. APAJPlz modifikasyonu sonrasında, geri dönüşümlü kirliliklerin direnci %52,8 oranında azalmıştır. Geri dönüşümsüz kirliliklerin dirençlerinin 3,1 kat arttığı tespit edilmiştir. Bunun sonucunda geri dönüşümlü ve geri dönüşümsüz kirliliklerin toplam dirence katkısı %34,3 oranında azalmıştır.

Tablo 4.9. M-PAS (pH=5,2) ait toplam direnç ve kirlilik dirençleri (m^{-1})

UP020	R_t ($x10^{12}$)	R_m ($x10^{12}$)	R_c ($x10^{12}$)	R_{frev} ($x10^{12}$)	R_{firr} ($x10^{12}$)	R_m/R_t (%)	R_c/R_t (%)	R_f/R_t (%)
P-UP020	35,5	2,4	1,5	29,1	2,4	6,8	4,2	88,7
APAJPlzM-UP020	34,1	15,7	0,6	9,3	8,5	46,0	1,8	52,2

R_t: toplam direnç, R_m: membran direnci, R_c: kek tabakası direnci toplam R_{frev}: geri dönüşümlü kirlilik direnci, R_{firr}: geri dönüşümsüz kirlilik direnci, R_f: geri dönüşümlü ve geri dönüşümsüz kirlilik dirençleri toplamı, toplam kirlilik direnci

APAJPlz modifikasyonu sonrası, toplam kirlilik direncinin (R_f) toplam dirence katkısının %36,5 oranında azaldığı gözlemlenmiştir. Buna rağmen toplam dirençler her iki membranda birbirine yakın belirlenmiştir. Membran direnci modifikasyon sonrasında 6,5 kat artmıştır. Modifikasyon öncesinde membran direncinin toplam dirence oranı %6,8 iken modifikasyon sonrasında bu oran %46,0'a yükselmiştir. APAJPlzM-UP020 membranda kek tabakası direnci %60 oranında azalmıştır. Geri dönüşümlü kirliliklerin direncinin plazma modifikasyonu sonucunda %32,0 oranında azaldığı, geri dönüşümsüz kirliliklerin dirençlerinin ise 3,5 kat arttığı tespit edilmiştir (Tablo 4.9).

Tablo 4.10. M-PAS (pH=6,4) ait toplam direnç ve kirlilik dirençleri (m^{-1})

UP020	R_t ($x10^{12}$)	R_m ($x10^{12}$)	R_c ($x10^{12}$)	R_{frev} ($x10^{12}$)	R_{firr} ($x10^{12}$)	R_m/R_t (%)	R_c/R_t (%)	R_f/R_t (%)
P-UP020	14,5	1,7	1,0	9,3	2,6	11,7	6,9	82,1
APAJPlzM-UP020	24,1	12,4	0,1	6,2	5,4	51,5	0,4	48,1

R_t: toplam direnç, R_m: membran direnci, R_c: kek tabakası direnci toplam R_{frev}: geri dönüşümlü kirlilik direnci, R_{firr}: geri dönüşümsüz kirlilik direnci, R_f: geri dönüşümlü ve geri dönüşümsüz kirlilik dirençleri toplamı, toplam kirlilik direnci

Tablo 4.10 incelendiğinde, P-UP020 membranın toplam direncinin plazma modifikasyonu sonucunda %66,2 oranında arttığı gözlemlenmiştir. Membran direnci modifikasyon sonunda 7,3 kat artmıştır. Modifikasyon öncesinde membran iç direncinin toplam dirence oranı %11,7 iken modifikasyon sonrasında bu oran %51,5'e yükselmiştir. Kek tabakası direnci plazma modifiye membranda işlem görmemiş membrana kıyasla 10 kat azalmıştır. Geri dönüşümlü kirliliklerin direncinin plazma modifikasyonu sonucunda %33,3 oranında azaldığı, geri dönüşümsüz kirliliklerin dirençlerinin ise 2,1 kat arttığı saptanmıştır. APAJPlz modifikasyonu sonucunda toplam kirlilik dirençlerinin toplam dirence katkısının %34,0 oranında düştüğü tespit edilmiştir.

Tablo 4.8, Tablo 4.9 ve Tablo 4.10'da verilen değerler incelendiğinde, P-UP020 ve APAJPlzM-UP020'nin toplam dirençlerinin birbirine yakın olduğu gözlemlenmiştir. APAJPlz modifikasyonu sonucunda toplam dirençte beklenen düşüşün gözlenememesinin sebebi, plazma işlemi sonucunda membran iç direncinin toplam dirence katkısı artması olarak yorumlanmıştır. Zhu ve ark. [92] ve Fan ve ark. [93], membranın gözenek çapının küçüldükçe direncinin arttığını rapor etmişlerdir. Bu çalışmada membran direncinin artmasının öncelikli nedeninin, modifikasyon sonucunda membranın gözenek boyutlarının küçülmesi olduğu sonucuna varılmıştır. Membran direncinin artması APAJPlzM-UP020 membranlarda permeat akısının ilk değerinin ve hidrolik geçirgenliğin düşmesine de neden olmuştur. APAJPlzM-UP020'nin kek tabakası direnci ve kek tabakası direncinin toplam dirence katkısı P-UP020'ye göre daha az belirlenmiştir. Bu durum, APAJPlz modifikasyonu sonrasında yüzeyde oluşan fonksiyonel grupların su ile etkileşimi sonucunda yüzeyde su tabakasının oluşması nedeniyle, PAS'nin ana kirleticileri olan proteinler ile membran yüzeyinin etkileşiminin zayıflatılması olduğu şeklinde yorumlanmıştır. Bu nedenle APAJPlz modifikasyonunun kek tabakası oluşumunu azaltma üzerinde olumlu katkısı olduğu tespit edilmiştir. APAJPlz modifikasyonu sonucunda geri dönüşümlü kirliliklerin dirençleri azalmıştır. Modifikasyon nedeniyle yüzeyde oluşan su tabakası kek tabakası oluşumunu engellemiş, bunun bir sonucu olarak da kek tabakasına bağlanarak geri dönüşümlü kirliliği meydana getiren kirlilik oluşumunu da azaltmıştır. Buna rağmen geri dönüşümsüz kirlilik dirençlerinde artış tespit edilmiştir. Geri dönüşümsüz kirlilik dirençlerinin artması, membranın gözeneklerinin plazma modifikasyonu sonucunda daralmasıyla ilişkilendirilmiştir. Membranın gözeneklerinin daralmasının plazmanın güç etkisiyle

membranın yüzeyinden kopan parçaların gözeneklerin içine çapraz bağlarla bağlanmasına bağlı olduğu bildirilmiştir [213]. Bu bağlanma sonucunda asimetrik yapıda olan gözeneklerin membranın aktif kısmından destek kısmına gidildikçe daraldığı sonucuna varılmıştır (Bakınız Bölüm 4.2.1). Modifiye membranlarda kek tabakası oluşumu daha az olduğu için UF sırasında kirleticilerin membranın gözenekleriyle daha fazla etkileşime geçtiği ve gözeneklerde meydana gelen daralma sonucunda daha çok gözeneğin geri dönüşümsüz olarak tıkandığı bulunmuştur. APAJPlz modifikasyonu sonucunda geri dönüşümsüz kirliliklerde artış olmasına rağmen, toplam kirlilik direncinin (R_{frev}+R_{firr}) toplam dirence katkısı plazma modifikasyonu ile düşürülmüştür. Wavhal ve ark. [118], argon plazması ile modifikasyon sonucunda kirliliğin düşürülmesini, modifikasyondan sonra membranın yüzeyinde karbon ve sülfür bileşenlerde azalma meydana gelmesi ve yeni sülfit gruplarının oluşmasına bağlamışlardır. Argon plazma ile yapılan modifikasyon sonucunda yüzeyin oksijen tutma kapasitesinin, C-O bağlanma enerjisinin arttığını ve C konsantrasyonun azaldığını bildirmişlerdir. Bu nedenle membranın O_2 tutma kapasitesinin arttığını ve yüzeyde C-O ve O-C=O gibi fonksiyonel gruplarının oluştuğunu X-ray fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile belirlemişlerdir [118, 212]. Bu grupların yüzeyde yarattığı hidrofilik özelliğin özellikle protein gibi hidrofobik kirleticilerin membranda meydana getirdiği kirlenmeyi azalttığını bildirmişlerdir. Bu çalışmada da, APAJPlz modifikasyonu sonucunda yüzeyde yaratılan hidrofilik etki nedeniyle PAS kirlenmesinin düşürüldüğü gözlemlenmiştir.

4.2.3.1. pH'nın kirlilik performansı üzerine etkisi

pH'nın kirlilik performansları üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla seri direnç kirlilik analizine ait veriler Tablo 4.11'de verilmiştir.

Tablo 4.11. Farklı pH değerlerine göre kirlilik dirençlerinin toplam dirence oranları (%)

M-PAS		R_m/R_t	R_c/R_t	R_{frev}/R_t	R_{firr}/R_t	$R_{frev}+R_{firr}/R_t$
pH=4,6	P-UP020	5,6	0,3	89,1	5,3	94,4
	APAJPlzM	39,9	0,0	43,1	16,9	60,1
pH=5,2	P-UP020	6,8	4,2	82,0	6,8	88,7
	APAJPlzM	46,0	1,8	27,3	24,9	52,2
pH=6,4	P-UP020	11,7	6,9	64,1	17,9	82,1
	APAJPlzM	51,5	0,4	25,7	22,4	48,1

R_t: toplam direnç, R_m: membran direnci, R_c: kek tabakası direnci toplam R_{frev}: geri dönüşümlü kirlilik direnci, R_{firr}: geri dönüşümsüz kirlilik direnci, R_f: geri dönüşümlü ve geri dönüşümsüz kirlilik dirençleri toplamı, toplam kirlilik direnci

pH değerinin kirlilik üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla P-UP020 membranlar kendi aralarında karşılaştırıldıklarında, en dikkat çeken sonuç, akı performansı ve kimyasal yıkama sonrası hidrolik geçirgenlik geri dönüş oranı açısından daha iyi sonuçlar alınan pH=4,6'da $R_{frev}+R_{firr}/R_t$ oranının en yüksek çıkmasıdır. Geri dönüşümlü ve geri dönüşümsüz kirlilik oranları incelendiğinde, pH=4,6 M-PAS'de %94,4 olarak saptanan $R_{frev}+R_{firr}/R_t$ oranının %88,9'unun geri dönüşümlü kirlilik direncinden kaynaklandığı gözlemlenmiştir. Bu nedenle, pH=4,6 M-PAS ile yürütülen UF sonucunda, pH=4,6'da daha iyi permeat akısı performansı ve NaOH ile yıkama sonrasında hidrolik geçirgenlikte daha yüksek oranda geri dönüş oranı elde edilmiştir (Bakınız Bölüm 4.2.2). pH=6,4 M-PAS ile yapılan UF sonucunda ise, diğer pH'lara kıyasla $R_{frev}+R_{firr}/R_t$ oranı en düşük bulunmuştur. Fakat R_{firr}/R_t oranı diğer pH değerlerine göre hayli yüksektir (Tablo 4.11). Bunun nedeni, akı performansı değerlendirmesinde de belirtildiği gibi (Bakınız Bölüm 4.2.1), pH=6,4'te β-Lg'nin disülfit bağı yapma eğiliminin artması nedeniyle daha fazla kirlenme oluşturmasıyla açıklanmıştır.

APAJPlzM-UP020'nin kirlenme davranışları üzerine pH'nın etkisi incelendiğinde, toplam dirence katkı yapan en yüksek kirlilik direncinin ($R_{frev}+R_{firr}/R_t$=%59,9) pH=4,6'da olduğu görülmektedir (Tablo 4.11). Fakat bu toplam kirlilik direncinin %43,2'si geri dönüşümlü kirlilik direncinden oluşmaktadır. Bu nedenle pH=4,6'da kirlenmenin daha az olduğu, yapılan akı performans çalışmaları ve NaOH yıkama sonrasında hidrolik geçirgenlikte elde edilen geri dönüş oranları ile kanıtlanmıştır. pH=4,6 M-PAS ile APAJPlzM-UP020'de yapılan UF sonucunda

kimyasal yıkama ile hidrolik geçirgenlikte elde edilen geri dönüşüm oranı (%70,5) diğer pH'lara göre daha yüksek bulunmuştur. pH=5,2 ve pH=6,4 M-PAS karşılaştırıldığında, pH=5,2'nin R_c/R_t, $R_{frev}+R_{firr}/R_t$ ve R_{firr}/R_t oranının pH=6,4'ten daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bu nedenle APAJPlzM-UP020 ile yapılan UF sırasında en yüksek kirlenme eğilimi olan pH değeri 5,2 olarak belirlenmiştir.

4.2.4. Membranların geçirgenlik performanslarının değerlendirilmesi

PAS proteinlerinin P-UP020 ve APAJPlzM-UP020 membranı ile konsantrasyonunda son ürünün kalite unsurlarını belirlemek için kalite kontrol analizleri yapılmıştır. Çalışma kapsamında ilk olarak PAS'nin MV020 membranı ile mikrofiltrasyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen permeat (M-PAS) UF'de besleme olarak kullanılmıştır. Bu nedenle ilk olarak PAS'nin ve M-PAS'nin kimyasal kompozisyonu belirlenmiştir.

PAS ve M-PAS örneklerinin kalite analiz sonuçları Tablo 4.12'de, RP-HPLC kromatogramları Şekil 4.11'de ve RP-HPLC protein fraksiyonlarının konsantrasyonları Tablo 4.13'de verilmiştir.

Tablo 4.12. PAS ve M-PAS örneklerine ait kalite kontrol analizleri

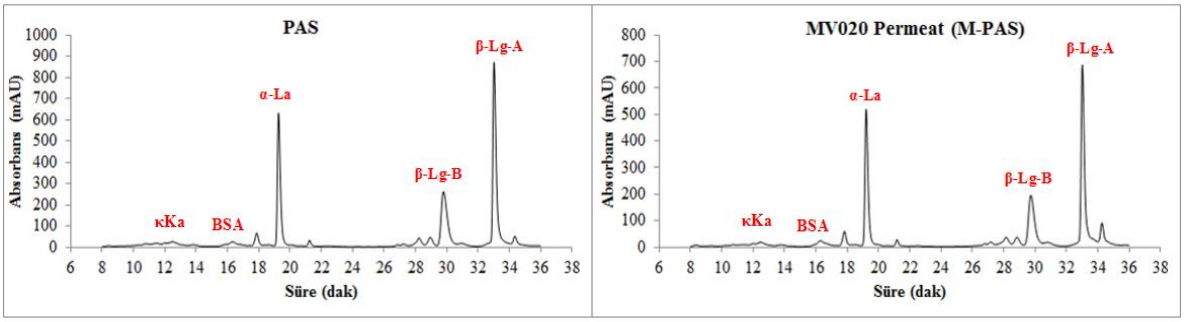
Kalite kontrol analizleri	PAS	M-PAS
T(°C)	20,7±0,02	20,5±0,00
pH	4,84±0,00	5,19±0,01
Titrasyon Asitliği (g laktik asit/100 mL)	0,32±0,00	0,26±0,01
Relatif Yoğunluk	1,025±0,01	1,016±0,00
Yağ (%w/w)	0,1±0,00	-
Kurumadde (%w/w)	6,21±0,04	5,79±0,03
Kül (%w/w)	0,60±0,02	0,59±0,00
Toplam Protein (mg/mL)	9,83±0,00	9,37±0,08

Sonuçlar ortalama (n=3) ± standart hata şeklinde verilmiştir.

Tablo 4.12'de incelendiğinde, mikrofiltrasyon ile yağ moleküllerinin alıkoyulduğu ve permeatta yağa rastlanmadığı görülmüştür. Kül değerinde besleme ve permatta herhangi bir değişim olmamış, relatif yoğunluk, kurumadde, titrasyon asitliği ve toplam protein miktarının mikrofiltrasyon sonucunda az oranda düştüğü belirlenmiştir.

MV020 mikrofiltrasyon membranın kurumadde üzerinde %6,76 ve toplam protein üzerinde %4,68 oranında alıkoyma gösterdiği tespit edilmiştir. Bunların yanında pH değerinin MV020 permeatında artış gösterdiği dikkat çekmektedir. Mikrofiltrasyon öncesi PAS'nin pH'sının 6,5±0,5 değerine ayarlanması ve filtrasyonun ayarlanan pH'da gerçekleştirilmesi nedeniyle permeatta artış saptanmıştır.

RP-HPLC ile PAS'de 5 adet protein fraksiyonu tespit edilmiştir (Şekil 4.11). Bunlar sırasıyla κKa, BSA, α-La, β-Lg-B ve β-Lg-A şeklinde belirlenmiştir. PAS'nin baskın proteinin beklendiği gibi β-Lg olduğu ve A ve B türevinden oluştuğu saptanmıştır. β-Lg-A türevinin β-Lg-B türevinden daha fazla miktarda olduğu tespit edilmiştir (Tablo 4.13). κKa süt proteini olduğu için [32], PAS'de çok az miktarda bulunmuştur. MV020 mikrofiltrasyon membranı protein fraksiyonları üzerinde %7,6-39,3 arasında alıkoyma göstermiştir.



Şekil 4.11. PAS ve M-PAS'ye ait RP-HPLC protein fraksiyonları kromatogramları

Tablo 4.13. PAS ve M-PAS örneklerine ait protein fraksiyonlarının konsantrasyonları (mg mL^{-1})

Protein fraksiyonları	PAS	M-PAS
β-Lg-B	3,46±0,03	2,55±0,01
β-Lg -A	5,81±0,04	4,96±0,03
α-La	1,08±0,01	0,94±0,01
BSA	0,33±0,01	0,20±0,01
κKa	0,13±0,00	0,12±0,00

Sonuçlar ortalama (n=3) ± standart hata şeklinde verilmiştir.

pH 4,6'ya ayarlanan M-PAS ile gerçekleştirilen konsantrasyon çalışmalarında P-UP020 ve APAJPlzM-UP020 ile elde edilen permeat ve retentat örnekleri için kalite kontrol analizleri Tablo 4.14'de, protein fraksiyonları konsantrasyonları Tablo 4.15'de

özetlenmiştir. RP-HPLC kromatogramları Şekil 4.12'de verilmiştir.

Tablo 4.14. M-PAS (pH=4,6) için permeat ve retentatlara ait kalite kontrol analizleri

	P-UP020		APAJPlzM-UP020	
Kalite kontrol analizleri	Retentat	Permeat	Retentat	Permeat
T(°C)	25,6±0,09	23,3±0,04	25,6±0,16	23,2±0,05
pH	4,54±0,00	4,56±0,01	4,54±0,00	4,57±0,00
TA[a] (%w/v)	0,46±0,00	0,25±0,01	0,43±0,00	0,24±0,01
Relatif Yoğunluk	1,025±0,01	1,014±0,00	1,027±0,01	1,013±0,01
Kül (%w/w)	0,66±0,00	0,55±0,00	0,69±0,01	0,58±0,00
Kurumadde (%w/w)	7,86±0,04	3,46±0,03	7,44±0,02	3,20±0,00
Toplam Protein (mg/mL)	20,98±1,11	2,65±0,18	17,08±0,90	2,00±0,12

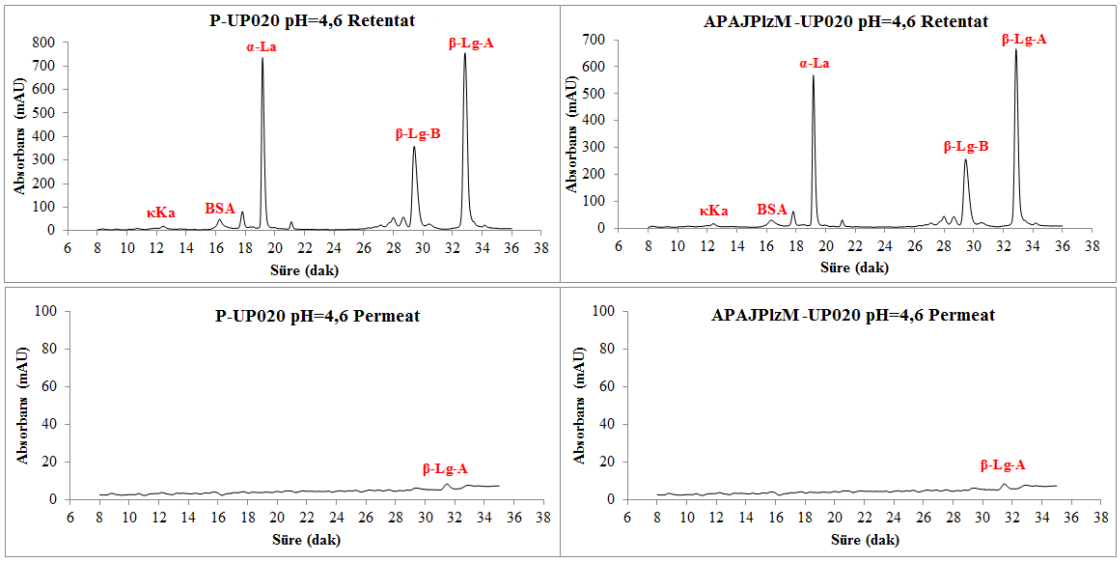
[a]: toplam asitlik (g laktik asit/100 mL), sonuçlar ortalama (n=3) ± standart hata şeklinde verilmiştir.

Tablo 4.14 incelendiğinde, P-UP020 ve APAJPlzM-UP020 ile gerçekleştirilen konsantrasyon işleminde retentat ve permeat örneklerinin pH değerlerinde, besleme çözeltisine kıyasla, önemli bir değişim kaydedilmemiştir. Baldasso ve ark. [36] protein konsantratı elde etmek için yaptıkları PAS UF'si sonunda elde edilen permeat ve retentat örneklerinde benzer pH ve TA sonuçlarına ulaşmışlardır. Permeat örneklerinin toplam titrasyon asitliği değerlerinde herhangi bir değişim saptanmamıştır. Uygulanan konsantrasyon işleminin doğal sonucu olarak retentat örneklerinin relatif yoğunlukları permeat örneklerinin relatif yoğunluklarından daha fazla bulunmuştur. P-UP020 toplam külü oluşturan maddeleri %6,8 oranında alıkoymuş, APAJPlzM-UP020 %1,7 oranında alıkoymuştur. P-UP020 kurumaddeleri %40,2 oranında alıkoymuş, APAJPlzM-UP020 %44,7 oranında alıkoymuştur. APAJPlzM-UP020 toplam proteinler üzerinde P-UP020'ye göre %6,9 oranında daha fazla alıkoyma göstermiştir. Tablo 4.15 ve Şekil 4.12 beraber ele alındığında, P-UP020 ve APAJPlzM-UP020'nin M-PAS protein fraksiyonlarının permeata geçmelerine büyük oranda izin vermediği gözlenmiştir. Yüksek alıkoyma davranışı protein konsantrasyonu açısından olumlu bir davranış olarak yorumlanmıştır. Her iki membranda da sadece β-Lg-A fraksiyonunda çok az miktarda geçiş gözlemlenmiştir. Buna rağmen alıkoyma oranları P-UP020 ve APAJPlzM-UP020 için sırasıyla, %99,2 ve %99,6 olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.15. M-PAS (pH=4,6) için permeat ve retentatlara ait protein fraksiyonları miktarları (mg mL^{-1})

Protein Fraksiyonları	P-UP020		APAJPlzM-UP020	
	Retentat	Permeat	Retentat	Permeat
β-Lg-B	8,09±0,05	Nd.	6,23±0,01	Nd.
β-Lg-A	12,69±0,03	0,04±0,02	9,57±0,04	0,02±0,00
α-La	2,47±0,00	Nd.	1,86±0,00	Nd.
BSA	0,34±0,01	Nd.	0,25±0,01	Nd.
κKa	0,24±0,00	Nd.	0,18±0,01	Nd.

Sonuçlar ortalama (n=3) ± standart hata şeklinde verilmiştir.



Şekil 4.12. M-PAS'nin (pH=4,6) UF sonucu elde edilen permeat ve retentatlarına ait protein fraksiyonlarının RP-HPLC kromatogramları

M-PAS (pH=5,2) ile gerçekleştirilen konsantrasyon çalışmalarında P-UP020 ve APAJPlzM-UP020 ile elde edilen permeat ve retentat örnekleri için kalite kontrol analizleri Tablo 4.16'da, protein fraksiyonları konsantrasyonları Tablo 4.17'de özetlenmiştir. RP-HPLC kromatogramları Şekil 4.13'de verilmiştir.

Tablo 4.16. M-PAS (pH=5,2) için permeat ve retentatlara ait kalite kontrol analizleri

	P-UP020		APAJPlzM-UP020	
Kalite kontrol analizleri	Retentat	Permeat	Retentat	Permeat
T(°C)	24,17±0,04	22,70±0,08	26,13±0,05	22,63±0,09
pH	4,56±0,00	4,81±0,01	4,83±0,00	5,00±0,00
TA[a] (%w/v)	0,45±0,01	0,20±0,01	0,38±0,00	0,14±0,01
Relatif Yoğunluk	1,016±0,01	1,012±0,00	1,017±0,01	0,965±0,02
Kül (%w/w)	0,68±0,00	0,52±0,01	0,72±0,00	0,54±0,01
Kurumadde (%w/w)	7,59±0,01	3,96±0,00	6,92±0,02	3,29±0,02
Toplam Protein (mg/mL)	17,11±0,10	2,23±0,18	13,79±0,16	1,71±0,12

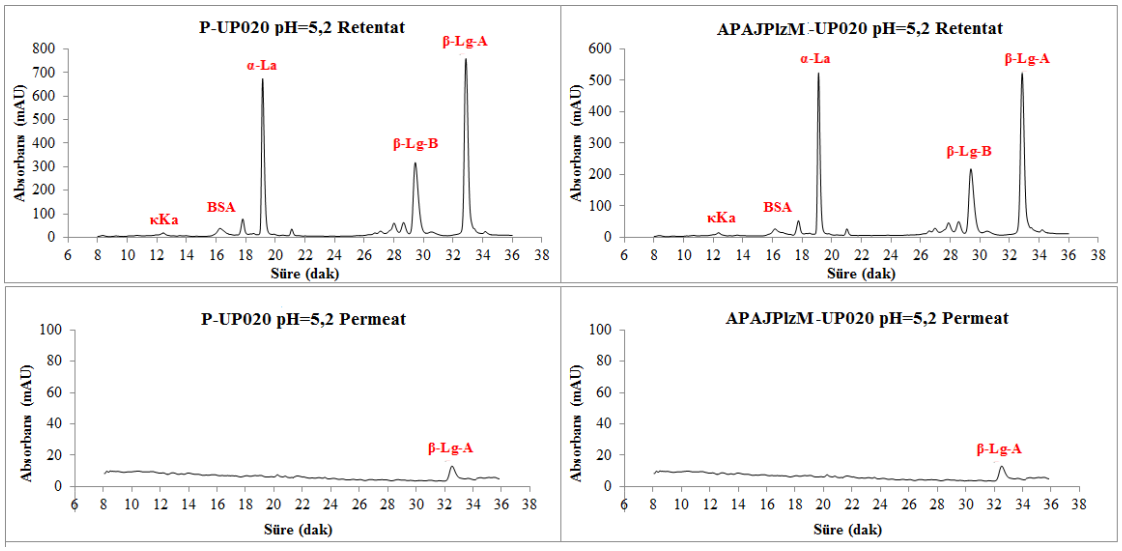
[a]: toplam asitlik (g laktik asit/100 mL), sonuçlar ortalama (n=3) ± standart hata şeklinde verilmiştir.

P-UP020 külü oluşturan maddeleri %11,9 oranında alıkoymuş, APAJPlzM-UP020 %8,5 oranında alıkoymuştur. Kurumaddeleri alıkoyma oranları P-UP020 ve APAJPlzM-UP020 membranlar için sırasıyla %36,3 ve %43,2 olarak belirlenmiştir. APAJPlzM-UP020 toplam proteinler üzerinde P-UP020'ye göre %5,6 oranında daha fazla alıkoyma göstermiştir. PAS'nin (pH 5,2) UF'si sonucu elde edilen permeat ve retentatlara ait protein fraksiyonlarının miktarları ve RP-HPLC kromatogramları birlikte incelendiğinde her iki membranın da protein fraksiyonları üzerinde yüksek alıkoyma özelliği gösterdiği gözlemlenmiştir (Tablo 4.16). β-Lg-A fraksiyonu için alıkoyma oranları P-UP020 ve APAJPlzM-UP020 için sırasıyla %98,8 ve %99,0 olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.17. M-PAS (pH=5,2) için permeat ve retentatlara ait protein fraksiyonları miktarları (mg mL^{-1})

Protein Fraksiyonları	P-UP020		APAJPlzM-UP020	
	Retentat	Permeat	Retentat	Permeat
β-Lg-B	7,19±0,04	Nd.	4,98±0,00	Nd.
β-Lg-A	11,73±0,02	0,06±0,01	8,14±0,02	0,05±0,02
α-La	2,27±0,00	Nd.	1,60±0,00	Nd.
BSA	0,30±0,00	Nd.	0,20±0,00	Nd.
κKa	0,17±0,00	Nd.	0,14±0,01	Nd.

Sonuçlar ortalama (n=3) ± standart hata şeklinde verilmiştir.



Şekil 4.13. M-PAS'nin (pH=5,2) UF sonucu elde edilen permeat ve retentatlarına ait protein fraksiyonlarının RP-HPLC kromatogramları

M-PAS (pH=6,4) ile gerçekleştirilen konsantrasyon çalışmalarında P-UP020 ve APAJPlzM-UP020 ile elde edilen permeat ve retentat örnekleri için kalite kontrol analizleri Tablo 4.18'de, protein fraksiyonları konsantrasyonları Tablo 4.19'da özetlenmiştir. RP-HPLC kromatogramları Şekil 4.14'de verilmiştir.

Tablo 4.18. M-PAS (pH=6,4) için permeat ve retentatlara ait kalite kontrol analizleri

	P-UP020		APAJPlzM-UP020	
Kalite kontrol analizleri	Retentat	Permeat	Retentat	Permeat
T(°C)	26,47±0,05	23,63±0,05	27,40±0,05	22,47±0,05
pH	4,73±0,00	5,36±0,01	4,86±0,00	5,38±0,00
TA[a] (%w/v)	0,44±0,01	0,14±0,02	0,38±0,02	0,13±0,01
Relatif Yoğunluk	1,020±0,01	1,012±0,00	1,019±0,01	1,014±0,02
Kül (%w/w)	0,61±0,00	0,56±0,00	0,68±0,01	0,58±0,02
Kurumadde (%w/w)	7,63±0,04	3,96±0,06	6,74±0,05	3,28±0,08
Toplam Protein (mg/mL)	18,28±0,18	2,28±0,18	12,45±0,10	1,76±0,08

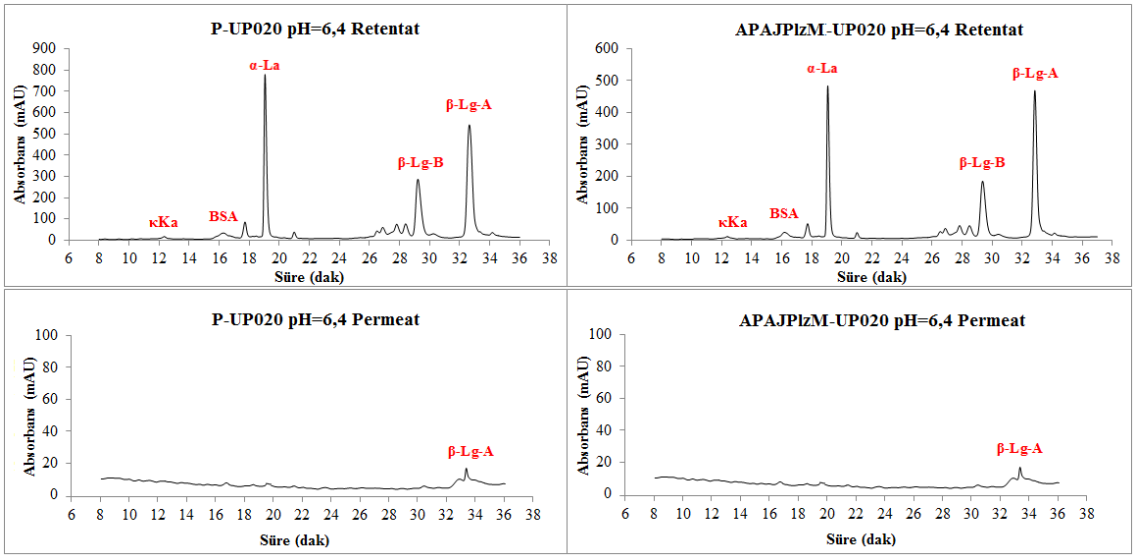
[a]: toplam asitlik (g laktik asit/100 mL), sonuçlar ortalama (n=3) ± standart hata şeklinde verilmiştir.

P-UP020 toplam külü oluşturan maddeleri %5,1 oranında alıkoymuş, APAJPlzM-UP020 %1,7 oranında alıkoymuştur. P-UP020 kurumadde üzerinde %31,6 APAJPlzM-UP020 ise %43,2 oranında alıkoyma göstermiştir. APAJPlzM-UP020'nin toplam proteinleri P-UP020'ye göre %5,5 oranında daha fazla alıkoyduğu belirlenmiştir (Tablo 4.18). Tablo 4.19 ve Şekil 4.14 birlikte incelendiğinde, P-UP020 ve APAJPlzM-UP020'nin β-Lg-B, α-La, BSA ve κKa fraksiyonlarını üzerinde yüksek alıkoyma oranı gösterdiği saptanmıştır. β-Lg-A fraksiyonu için, P-UP020 ve APAJPlzM-UP020 %99,6 oranında alıkoyma göstermiştir.

Tablo 4.19. M-PAS (pH=6,4) için permeat ve retentatlara ait protein fraksiyonları miktarları (mg mL^{-1})

Protein Fraksiyonları	P-UP020		APAJPlzM-UP020	
	Retentat	Permeat	Retentat	Permeat
β-Lg-B	6,59±0,03	Nd.	4,21±0,02	Nd.
β-Lg-A	11,19±0,02	0,02±0,01	7,20±0,00	0,02±0,02
α-La	2,45±0,00	Nd.	1,48±0,00	Nd.
BSA	0,20±0,00	Nd.	0,20±0,02	Nd.
κKa	0,16±0,01	Nd.	0,13±0,01	Nd.

Sonuçlar ortalama (n=3) ± standart hata şeklinde verilmiştir.

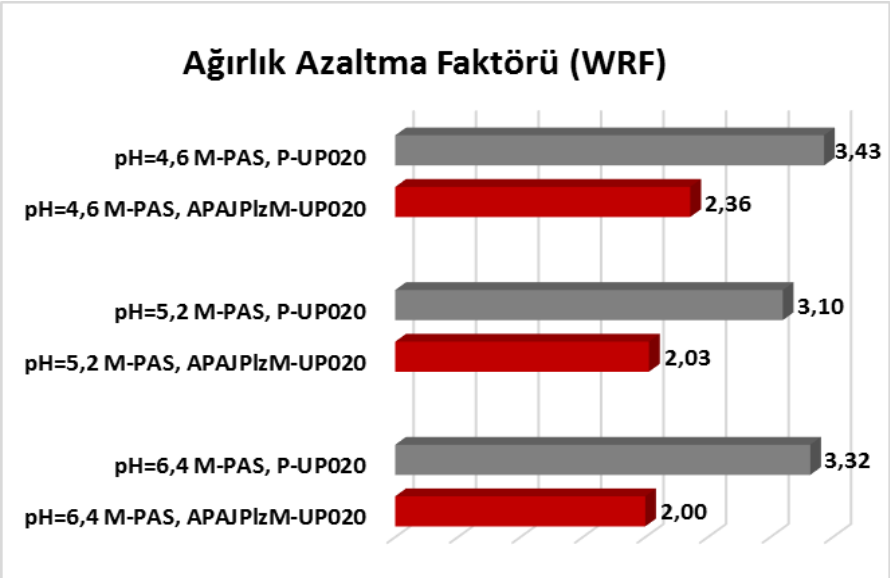


Şekil 4.14. M-PAS'nin (pH=6,4) UF sonucu elde edilen permeat ve retentatlarına ait protein fraksiyonlarının RP-HPLC kromatogramları

P-UP020 ile APAJPlzM-UP020'nin geçirgenlik performansları karşılaştırıldığında, APAJPlzM-UP020'nin kül dışında kurumadde ve toplam protein üzerindeki alıkoyma oranının daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir (Tablo 4.20). P-UP020'nin külü oluşturan bileşenler üzerindeki alıkoyma oranının yüksek olmasının sebebinin membran yüzeyinde meydana gelen fazla orandaki kirlenme olduğu düşünülmektedir. P-UP020'de APAJPlzM-UP020'ye göre daha fazla miktarda kek tabakası direnci oluşmuş (Bakınız Bölüm 4.2.3), bu kek tabakasının da külü oluşturan küçük molekül ağırlığındaki mineral madde ve bunların tuzlarının permeata geçişine engel olmuştur. Kurumadde, toplam protein analizlerinde ve β-Lg-A protein fraksiyonunda APAJPlzM-UP020'nin daha fazla oranda alıkoyma gösterdiği saptanmıştır (Tablo 4.20). Bu sonuçlar APAJPlz modifikasyonunun membranın geçirgenlik performansı üzerine konsantrasyon açısından olumlu etki yaptığını kanıtlamaktadır. APAJPlzM-UP020'de alıkoyma oranları yüksek olmasına rağmen, P-UP020'de retentat örneklerinde saptanan sonuçlar sayısal olarak daha yüksek çıkmıştır. Bunun nedeni, 3 saat devam eden konsantrasyon sonucunda P-UP020'nin ağırlık azaltma faktörünün (WRF) APAJPlzM-UP020'ye göre daha yüksek çıkmasıdır (Şekil 4.15).

Plazma modifikasyonu sırasında membran gözeneklerinde meydana gelen daralma nedeniyle aynı süredeki UF sonunda P-UP020 ile APAJPlzM-UP020'de aynı WRF değerine ulaşılamamıştır (Şekil 4.15). Gözeneklerdeki daralma nedeniyle hidrolik

geçirgenlik düşmüş ve işlem sırasındaki kütle aktarımı engellenmiştir (Bakınız Bölüm 4.2.2), bu nedenle P-UP020 ile APAJPlzM-UP020'de aynı oranda konsantrasyon sağlanamamıştır.



Şekil 4.15. Farklı pH'larda M-PAS ile yürütülen UF sonrasında ulaşılan WRF oranları

4.2.4.1. pH'nın geçirgenlik performansı üzerine etkisi

pH değerinin geçirgenlik performansı üzerine etkisinin açığa çıkarılması için M-PAS bileşenleri üzerindeki alıkoyma oranları ve istatistiksel analiz kullanılmıştır. UP020 ile APAJPlzM-UP020'nin farklı pH değerlerine ayarlanmış M-PAS'nin bileşenleri üzerine gösterdikleri alıkoyma oranları Tablo 4.20'de verilmiştir. P-UP020 ve APAJPlzM-UP020 membranlara ait kalite kontrol analizleri ise Tablo 4.21'de verilmiştir.

Tablo 4.20. P-UP020 ile APAJPlzM-UP020'nin farklı pH değerlerine ayarlanmış M-PAS'nin bileşenleri üzerine gösterdikleri alıkoyma oranları (%)

Alıkoyma Oranı	pH=4,6		pH=5,2		pH=6,4	
	P-UP020	APAJPlzM-UP020	P-UP020	APAJPlzM-UP020	P-UP020	APAJPlzM-UP020
Kül	6,8	1,7	11,9	8,5	5,1	1,7
Kurumadde	40,2	44,7	36,3	43,2	31,6	45,6
Toplam Protein	71,7	78,7	76,2	81,8	75,7	81,1
β-Lg-A	99,2	99,6	98,8	99,0	99,6	99,6

P-UP020 membranlar için pH'nın geçirgenlik performansı üzerine etkisi incelendiğinde, pH=5,2 M-PAS ile yürütülen UF sonucunda kül ve toplam protein üzerinde diğer pH değerlerine göre daha yüksek alıkoyma oranları saptanmıştır (Tablo 4.20). pH=5,2 değerinde gerçekleşen yüksek kirlenmenin buna neden olduğu düşünülmektedir. Yine aynı nedenle, bu pH'da WRF değerlerinin en az olduğu görülmüştür (Şekil 4.15). APAJPlzM-UP020 membranlar kendi içinde karşılaştırıldıklarında, pH=5,2'de külde gözlemlenen alıkoyma oranı diğer pH'lara kıyasla daha yüksek bulunmuştur. Küçük molekül ağırlığına sahip mineral maddelerin bu pH'da membran yüzeyinde oluşan kek tabakası üzerinde tutulduğu düşünülmektedir. Diğer bileşenlerin alıkoyma oranları üzerinde pH değerlerinin net bir etkisi gözlenememiştir. APAJPlzM-UP020'in WRF oranları incelendiğinde, pH=4,6 PAS'nin daha yüksek WRF gösterdiği görülmüştür (Şekil 4.15). Diğer pH değerlerine göre kirlenmenin daha az oluşması (Bakınız Bölüm 4.2.3) nedeniyle yüksek WRF'ye ulaşılmıştır. Bu nedenle APAJPlzM-UP020'ler içinde pH=4,6 diğer pH değerlerine göre konsantrasyon bakımından daha iyi sonuç vermiştir.

Tablo 4.21 incelendiğinde, P-UP020 membranla yürütülen UF sonucunda elde edilen örneklerin titrasyon asitliği sonuçları arasında retentat örnekleri arasında önemli düzeyde farklılık bulunmamış ($p>0,05$), permeat örnekleri arasında ise önemli düzeyde farklılık saptanmıştır ($p<0,05$). Retentat ve permeat örneklerinin relatif yoğunlukları arasında ve kül sonuçları arasında önemli düzeyde farklılık saptanmıştır ($p<0,05$). Farklı ağırlık oranına sahip olan örnekler için bu durum beklenen bir sonuç olarak yorumlanmıştır. Kurumadde sonuçları incelendiğinde pH=4,6'nın retentat ve permeat örneklerinin diğer pH'ların retentat ve permeat örneklerinden istatistiksel olarak önemli düzeyde farklı olduğu ortaya konmuştur ($p<0,05$). pH=4,6 ile yürütülen UF'de P-UP020 membran kurumaddeler üzerinde diğer pH değerlerine kıyasla daha iyi oranda (%40,2) alıkoyma göstermiştir (Tablo 4.21). Toplam protein ve β-Lg-A fraksiyonu için permeat örnekleri istatistiksel açıdan benzerlik göstermesine karşın ($p>0,05$), retentat örnekleri arasında pH değerlerine göre istatistiksel açıdan önemli farklılık bulunmuştur ($p<0,05$). Farklı pH değerleri toplam protein ve β-Lg-A fraksiyonu üzerinde farklı oranda alıkoyma davranışı göstermiştir.

APAJPlzM-UP020 membranla yürütülen UF sonucunda elde edilen örneklerin titrasyon asitliği sonuçları arasında pH=4,6'nın retentat ve permeat örneklerinin diğer pH'ların retentat ve permeat örneklerinden istatistiksel olarak önemli düzeyde farklı olduğu ortaya konmuştur ($p<0,05$). Relatif yoğunluk sonuçları arasında önemli düzeyde farklılık saptanmıştır ($p<0,05$). Kül sonuçları incelendiğinde ise pH=5,2'nin hem retentat hem de permeat örneklerinin diğer pH değerlerine kıyasla istatistiksel açıdan farklılık gösterdiği bulunmuştur ($p<0,05$). pH=5,2'de külde gözlemlenen alıkoyma oranı da diğer pH'lara kıyasla daha yüksek bulunmuştur. Bu iki sonuç seri direnç kirlilik analizinde pH=5,2'nin kek tabakası direncinin yüksek olmasının bir sonucu olarak ortaya çıkmıştır. Fazla miktarda oluşan kek tabakası külü oluşturan maddeler üzerinde daha fazla oranda alıkoyma davranışı sergilemiştir. Kurumadde, toplam protein ve β-Lg-A fraksiyonu için retentat örnekleri arasında pH değerlerine göre istatistiksel açıdan önemli farklılık bulunmuştur ($p<0,05$). Farklı WRF oranlarının neden olduğu farklılık istatistiksel açıdan da ortaya çıkarılmıştır (Tablo 4.21).

Tablo 4.21. P-UP020 ve APAJPlzM-UP020 membranlarla yürütülen UF'den elde edilen örneklere ait kalite kontrol analizleri

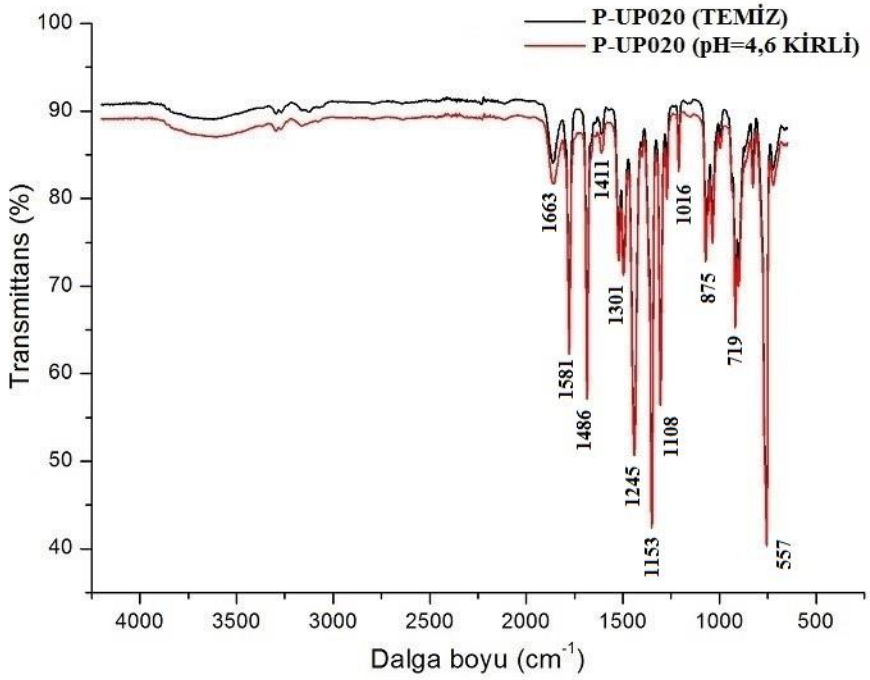
		P-UP020					
		pH=4,6	pH=5,2	pH=6,4	pH=4,6	pH=5,2	pH=6,4
Kalite kontrol analizleri	M-PAS	Retentat	Retentat	Retentat	Permeat	Permeat	Permeat
Toplam Asitlik (%w/v)	0,26±0,01^{c}	0,46±0,00^{d}	0,45±0,01^{d}	0,44±0,01^{d}	0,25±0,01^{c}	0,20±0,01^{b}	0,14±0,02^{a}
Relatif Yoğunluk	1,016±0,00^{b}	1,025±0,01^{d}	1,016±0,01^{b}	1,020±0,01^{c}	1,014±0,00^{ab}	1,012±0,00^{a}	1,012±0,00^{a}
Kül (%w/w)	0,59±0,00^{d}	0,66±0,00^{f}	0,68±0,00^{g}	0,61±0,00^{e}	0,55±0,00^{b}	0,52±0,01^{a}	0,56±0,00^{c}
Kurumadde (%w/w)	5,79±0,03^{c}	7,86±0,04^{e}	7,59±0,01^{d}	7,63±0,04^{d}	3,46±0,03^{a}	3,96±0,00^{b}	3,96±0,06^{b}
Toplam Protein (mg/mL)	9,37±0,08^{b}	20,98±1,11^{e}	17,11±0,10^{c}	18,28±0,18^{d}	2,65±0,18^{a}	2,23±0,18^{a}	2,28±0,18^{a}
β-Lg-A (mg/mL)	4,96±0,03^{b}	12,69±0,03^{e}	11,73±0,02^{d}	11,19±0,02^{c}	0,04±0,02^{a}	0,06±0,01^{a}	0,02±0,01^{a}
Kalite kontrol analizleri				**APAJPlzM-UP020**			
Toplam Asitlik (%w/v)	0,26±0,01^{c}	0,43±0,00^{e}	0,38±0,00^{d}	0,38±0,02^{d}	0,24±0,01^{b}	0,14±0,01^{a}	0,13±0,01^{a}
Relatif Yoğunluk	1,016±0,00^{bc}	1,027±0,01^{d}	1,017±0,01^{b}	1,019±0,01^{c}	1,013±0,01^{b}	0,965±0,02^{a}	1,014±0,02^{b}
Kül (%w/w)	0,59±0,00^{b}	0,69±0,01^{c}	0,72±0,00^{d}	0,68±0,01^{c}	0,58±0,00^{b}	0,54±0,01^{a}	0,58±0,02^{b}
Kurumadde (%w/w)	5,79±0,03^{c}	7,44±0,02^{f}	6,92±0,02^{e}	6,74±0,05^{d}	3,20±0,00^{a}	3,29±0,02^{b}	3,28±0,08^{b}
Toplam Protein (mg/mL)	9,37±0,08^{c}	17,08±0,90^{f}	13,79±0,16^{e}	12,45±0,10^{d}	2,00±0,12^{b}	1,71±0,12^{a}	1,76±0,08^{a}
β-Lg-A (mg/mL)	4,96±0,03^{b}	9,57±0,04^{e}	8,14±0,02^{d}	7,20±0,00^{c}	0,02±0,00^{a}	0,05±0,02^{a}	0,02±0,02^{a}

$^{a-f}$: Aynı satırda yer alan ayrı harfle simgelenmiş ortalamalar birbirinden farklıdır ($p<0,05$),
Sonuçlar ortalama (n=3) ± standart hata şeklinde verilmiştir

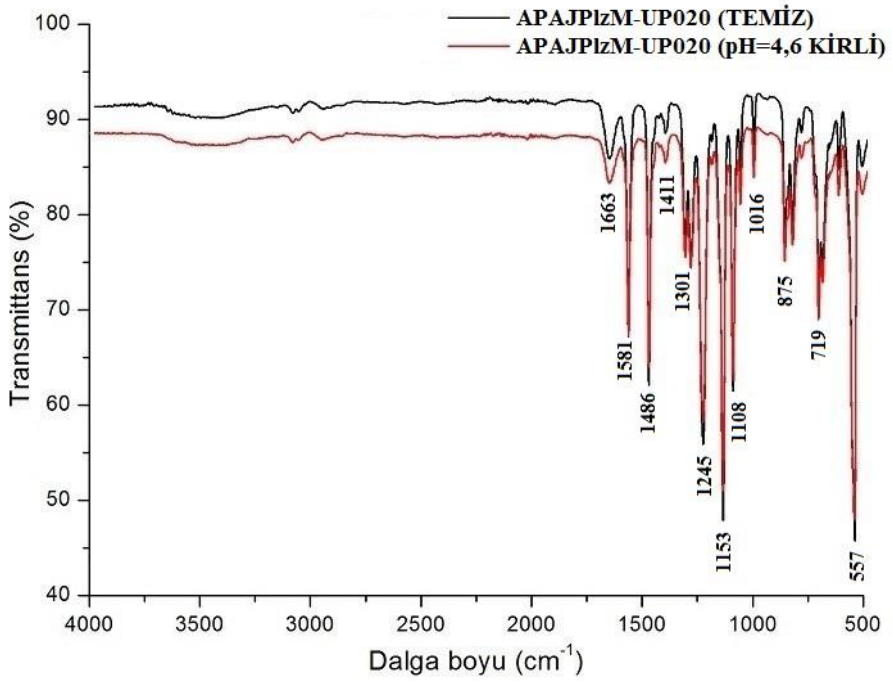
4.3. Ultrafiltrasyon sonucunda elde edilen kirli membranların yüzey karakterizasyonları

UF sonrasında temizlik prosedüründen sonra üniteden çıkarılan membranlar P-UP020 ve APAJPlzM-UP020 kirli membranlar olarak tanımlanmıştır. Yüzey özelliklerinin karakterizasyonu için Fourier transform infrared spektroskopisi-Attenuated Total Reflection (FTIR-ATR), atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) ve taramalı elektron mikroskopisi (SEM) analizleri kullanılmıştır.

pH=4,6 M-PAS için, P-UP020 (temiz) ile P-UP020 (kirli) membranın FTIR-ATR spektrumlarının karşılaştırılması Şekil 4.16'da verilirken, APAJPlzM-UP020 (temiz) ile APAJPlzM-UP020 (kirli) membranın karşılaştırılması Şekil 4.17'de verilmiştir.



Şekil 4.16. P-UP020 ile kirli P-UP020'nin FTIR-ATR karşılaştırması (pH=4,6 M-PAS)



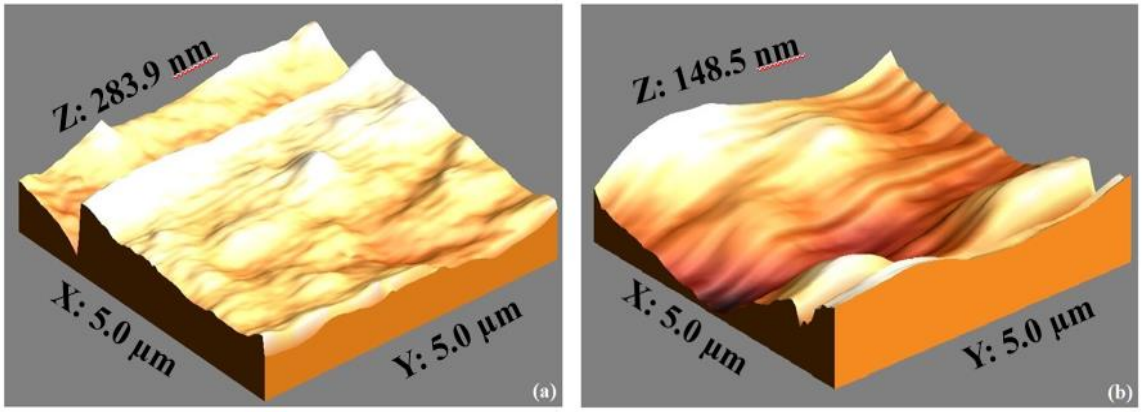
Şekil 4.17. APAJPlzM-UP020 ile kirli APAJPlzM-UP020'nin FTIR-ATR karşılaştırması (pH=4,6 M-PAS)

Temiz ve kirli P-UP020 ve APAJPlzM-UP020'nin FTIR-ATR spektrumları karşılaştırıldığında, kirlenmiş membranlarda protein kirlenmesinden kaynaklanan amid I ve amid II piki gözlenememiştir. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, protein ile kirlenme sonucunda FTIR-ATR spektrumlarında 1640-1680 cm^{-1} arasındaki bölgede proteinlerin peptid bağı üzerinde bulunan C=O gerilmesinden kaynaklanan amid I bağı ve 1500-1600 cm^{-1} bölgesinde ise proteinlerin peptid bağındaki N-H gerilmesinden kaynaklanan amid II bağı oluştuğu rapor edilmiştir [193, 215]. Salgın [47], BSA ile kirlenmiş 10 kDa PES membranın FTIR-ATR spektrumunda amid I pikini 1640-1670 cm^{-1} arasındaki bölgede, amid II pikini ise 1540 cm^{-1} bölgesinde tanımlamıştır ve piklerin şiddetinin besleme pH'sına göre değiştiğini bildirmiştir.

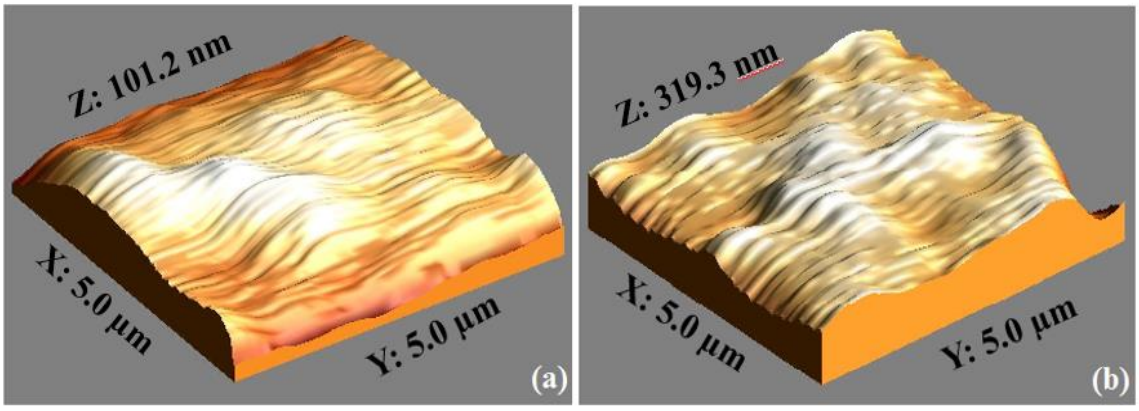
Salgın [47], temiz PES membranda 1640-1670 cm^{-1} bölgesinde herhangi bir pik tespit etmemiştir. Buna rağmen, bu çalışmada kullanılan P-UP020 ve APAJPlzM-UP020 PES membranda 1663 cm^{-1} bölgesinde C=O gerilme titreşimine bağlı olarak oluşan bir pik tespit edilmiştir (Şekil 4.1). Bu farklılığın sebebinin PES membranların farklı firmalardan temin edilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu düşünceyi doğrular nitelikte olarak, Kaya ve ark. [189] tarafından yapılan çalışmada, bu çalışmada kullanılan membran ile aynı firmadan temin edilen herhangi bir işlem görmemiş PES membranın

FTIR-ATR spektrumunda da 1655 cm^{-1} bölgesinde C=O gerilimi sonucunda oluştuğu açıklanan bir pike rastlanmıştır. Amid I protein bağının görüldüğü bölgede temiz membranlarda (hem P-UP020 hem de APAJPlzM-UP020) pik olduğu ve işlem sonrasında bu pikin şiddetinin değişmediği saptanmıştır. Bu nedenle 1663 cm^{-1} bölgesindeki pikin C=O gerilme titreşimine bağlı olduğu ve proteinlerin amid I bağı ile ilgili olmadığı sonucuna varılmıştır. Amid II bağı bölgesinde her 2 membranda da pike rastlanmamıştır. UF sonucunda uygulanan su ve NaOH ile temizleme nedeniyle kirli membranda protein piklerinin gözlemlenemediği düşünülmektedir. pH=5,2 ve pH=6,4 M-PAS ile yürütülen UF sonucunda elde edilen kirli membranlarda da protein kirlenmesinden kaynaklanan herhangi bir pik gözlemlenmemiştir. Bu nedenle pH'nın FTIR-ATR spektrumları üzerindeki etkileri detaylı olarak karşılaştırılamamıştır ve sadece pH=4,6 M-PAS'la yürütülen UF sonucu elde edilen FTIR-ATR spektrumları verilmiştir. Yıkama işleminde kullanılan 0,01 N NaOH kimyasalının kirli membranlarda farklı bir pik oluşturmadığı görülmüştür. Anton ve ark. [223] Nadir PES membranlarda 0,01, 0,1 ve 1,0 M NaOH ve HNO_3 ile 50°C'de 150 gün yaşlandırma çalışması yapmışlardır. Yaşlandırma sonucunda yapılan FTIR-ATR analizi sonucunda membranın alt yüzündeki polietilen (PE) ve polipropilen (PP) karışımı olan destek kısmında değişim gözlendiği, PES yapısında olan üst yüzündeki aktif kısımda ise herhangi bir değişiklik olmadığını rapor etmişlerdir.

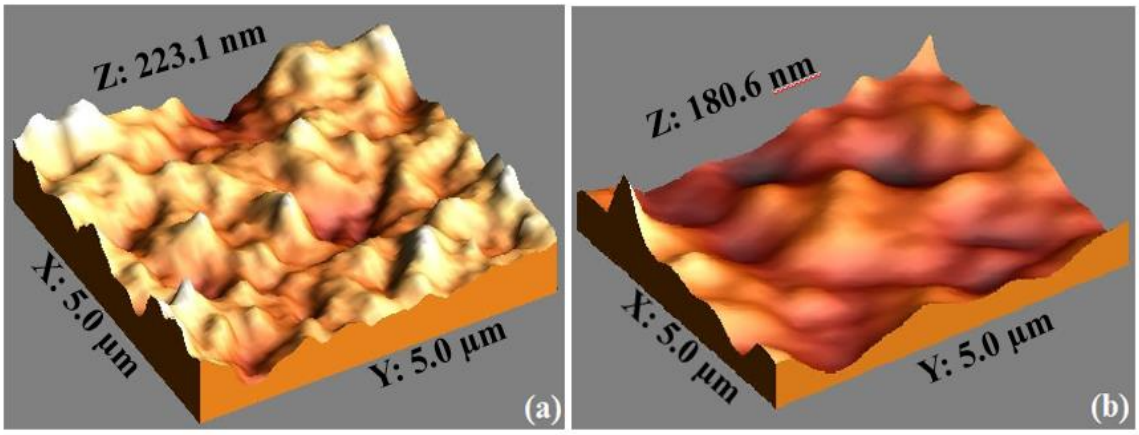
Kirli P-UP020 ve APAJPlzM-UP020' ye ait AFM görüntüleri pH 4,6; 5,2 ve 6,4 M-PAS için sırasıyla Şekil 4.18, Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'de, pürüzlülük ile ilgili veriler ise Tablo 4.22'de verilmiştir.



Şekil 4.18. M-PAS (pH=4,6) için kirli P-UP020 (a) ve kirli APAJPlzM-UP020'ye (b) ait AFM görüntüleri



Şekil 4.19. M-PAS (pH=5,2) için kirli P-UP020 (a) ve kirli APAJPlzM-UP020'ye (b) ait AFM görüntüleri



Şekil 4.20. M-PAS (pH=6,4) için kirli P-UP020 (a) ve kirli APAJPlzM-UP020'ye (b) ait AFM görüntüleri

Tablo 4.22. Kirli membranların pürüzlülük değerleri (nm)

UP020	pH	Rq	Rq düşüş oranı (%)
P-UP020	4,6	39,7	22,7
APAJPlzM-UP020	4,6	30,7	
P-UP020	5,2	45,5	19,1
APAJPlzM-UP020	5,2	36,8	
P-UP020	6,4	40,2	34,5
APAJPlzM-UP020	6,4	26,3	

(R_q: pürüzlülüğün karekök ortalaması)

Temiz P-UP020 membranın pürüzlülük değeri 32,1 nm'dir ve bu membrana kıyasla kirli P-UP020'nin pürüzlülük oranlarının, her pH değeri için, arttığı

gözlemlenmiştir. APAJPlzM-UP020 membranlarda da sonuç benzerdir, kirli APAJPlzM-UP020 membranların pürüzlülüğü temiz APAJPlzM-UP020'den (19,75 nm) daha yüksek tespit edilmiştir (Tablo 4.22). UF sonrasında yapılan temizleme prosedüründen sonra yüzeyden tam olarak temizlenemeyen proteinlerin varlığının pürüzlülüğü arttırdığı düşünülmektedir.

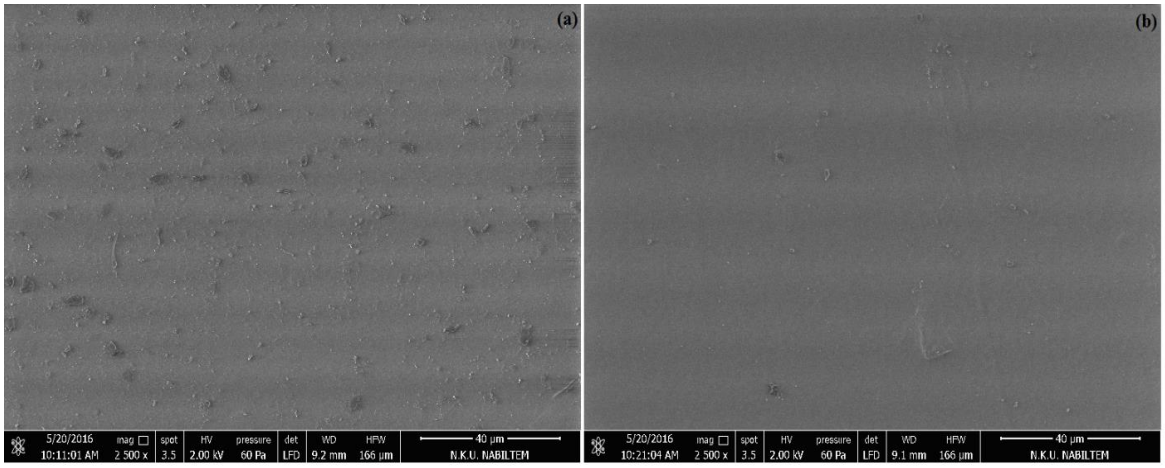
Kirli P-UP020 ve kirli APAJPlzM-UP020 membranlar kendi içlerinde karşılaştırıldıklarında (Tablo 4.22), her pH için değişmekle birlikte, kirli APAJPlzM-UP020'nin pürüzlülük değerlerinin kirli P-UP020'lerin pürüzlülük değerlerinden düşük olduğu gözlemlenmiştir. APAJPlz modifikasyonu sonrasında membranların yüzeylerinin hidrofilik karakterleri nedeniyle akı ve kirlenme performanslarının daha iyi olduğu permeat akısı ve seri direnç kirlilik analizi ile ortaya konmuştur. Temizleme prosedürü sonucunda yüzeydeki kirliliklerin daha çok giderilmesi sonucunda kirli APAJPlzM-UP020 membranların pürüzlülük değerlerinin daha düşük olduğu düşünülmektedir. UF sonrasında temizlik aşamasından sonra, SEM görüntü sonuçları da kirli plazma modifiye membranların yüzeyinin işlem görmemiş membranlara kıyasla daha temiz olduğunu göstererek bu düşünceyi doğrulamaktadır (Bakınız Bölüm 4.3.3).

M-PAS'nin pH değerlerinin pürüzlülük üzerindeki etkisi incelendiğinde, kirli P-UP020 ve kirli APAJPlzM-UP020'nin pürüzlülük oranlarındaki düşüş miktarı en az pH=5,2'de belirlenmiştir. Buna ek olarak, kirli P-UP020 membranlar arasında pH=5,2'deki M-PAS geçirilen membranın pürüzlülük değeri diğer pH'lara göre daha yüksek bulunmuştur. Aynı şekilde kirli APAJPlzM-UP020 membranlar arasında yapılan karşılaştırma sonucunda da en yüksek pürüzlülük değeri pH=5,2 M-PAS ile çalışılan membranda elde edilmiştir. Buna durum pH=5,2 PAS'nin UF'sinde diğer pH'lara göre temizlik prosedürünün daha az etkin olduğu ve membran yüzeyinde daha fazla protein kaldığı için yüzey pürüzlülüğünün arttığı şeklinde yorumlanmıştır. Seri direnç kirlilik modelinden elde edilen sonuçların pürüzlülük sonuçlarını doğrular nitelikte olduğu görülmüştür (Bakınız Bölüm 4.2.3).

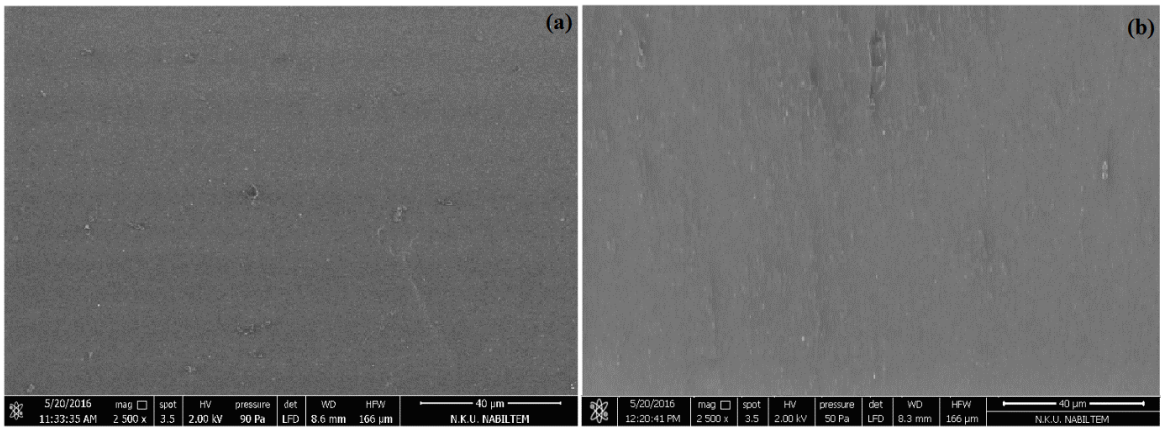
Huismann ve ark. [18], farklı pH değerlerinde BSA+KCl ile yürüttükleri UF çalışması sonucunda kirli membranların yüzeylerini AFM ile vurmalı modda incelemiştir. Bunun sonucu olarak pH=3'te membran yüzeyinin protein yığınlarıyla kaplanmış olduğu fakat gözeneklerin açık olduğunu, pH=7'de yüzeyin proteinlerin daha küçük yapılarıyla kaplandığı ve gözeneklerin daha az açık olduğu belirtilmiştir. Bu pH'ların aksine en çok

kirlenme pH=5'te (IEP) saptanmış ve yüzeyin tamamen yoğun ve düzensiz bir kalınlığı olan protein tabakası ile kaplandığı ve gözeneklerin görülmediği vurgulanmıştır. Bu çalışmada kullanılan AFM modunun farklı olması ve uygulanan UF sonunda hem saf su hem de NaOH ile yıkama yapılması sonucunda kirleticilerin yüzeyden büyük oranda uzaklaştırılması nedeniyle AFM sonuçları ile pH'lar arasındaki kirlenme farkları Huismann ve ark. [18] kadar net açıklanamamıştır. Buna rağmen pürüzlülük değerleri ile pH=5,2'de kirlenmenin daha yoğun olduğu doğrulanmıştır.

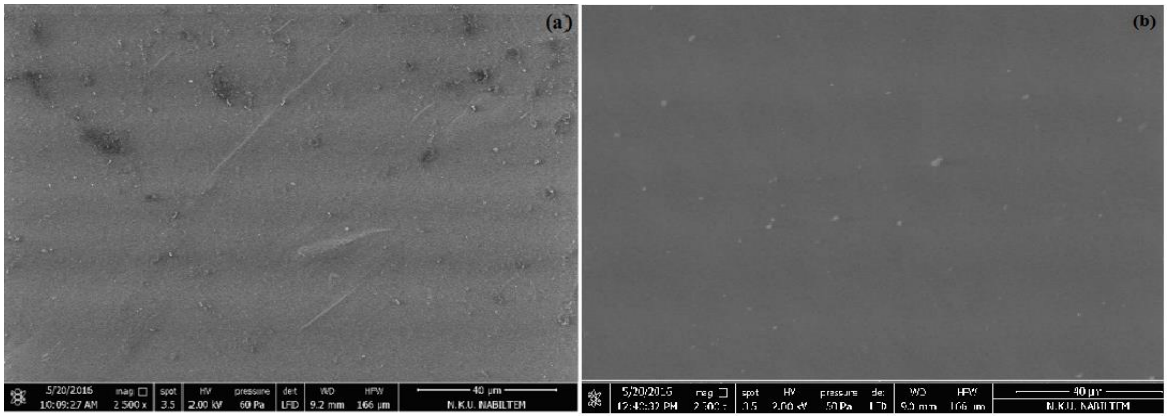
pH=4,6, pH=5,2 ve pH=6,4 M-PAS'nin proteinlerinin konsantrasyonunun ardından kirli P-UP020 ve kirli APAJPlzM-UP020'ye ait yüzey görüntüleri sırasıyla Şekil 4.21, Şekil 4.22 ve Şekil 4.23'de verilmiştir.



Şekil 4.21. M-PAS (pH=4,6) ile kirlenmiş UP020'ye ait yüzey SEM görüntüleri, P-UP020 (a), APAJPlzM-UP020 (b)



Şekil 4.22. M-PAS (pH=5,2) ile kirlenmiş UP020'ye ait yüzey SEM görüntüleri, P-UP020 (a), APAJPlzM-UP020 (b)



Şekil 4.23. M-PAS (pH=6,4) ile kirlenmiş UP020'ye ait yüzey SEM görüntüleri, P-UP020 (a), APAJPlzM-UP020 (b)

pH=4,6, 5,2 ve 6,4'de M-PAS'nin proteinlerinin konsantrasyonunun ardından P-UP020 ve APAJPlzM-UP020'nin yüzeyinde oluşan ve temizleme prosedürü sonrasında yüzeyden uzaklaştırılamayan kirlilik unsurlarına ait SEM görüntüleri benzer sonuçlar vermiştir. Kirli P-UP020 membranların yüzeyinde, kirli APAJPlzM-UP020 membranların yüzeyine daha fazla miktarda kirlilik unsuru ve bakteri olduğu gözlemlenmiştir. AFM sonuçlarına paralel olarak, APAJPlzM-UP020 membranların yüzeylerinin temizleme prosedürü sonucunda daha pürüzsüz ve temiz olduğu rahatlıkla görülmektedir. APAJPlz modifikasyonu ile UP020 membrana hidrofilik özellik kazandırıldığı temas açısı, serbest yüzey enerjisi, xDLVO ve FTIR-ATR analizleri sonucunda tespit edilmiştir. Bu hidrofilik özelliğin membranın kirlenme performansını olumlu yönde etkilediği uygulanan seri direnç kirlilik modeli ile kanıtlanmıştır. Plazma modifiye membranların kimyasal temizleme prosedüründen sonra deiyonize su geçirgenlikleri işlem görmemiş membranlara oranla daha fazla geri dönüş göstermiştir ve yüzeydeki kirlilikler daha fazla oranla ortamdan giderilmiştir. Bütün bunlar göz önüne alındığında her 3 pH'da da APAJPlzM-UP020 membranların yüzeyinin P-UP020'nin yüzeyine oranla daha temiz olması beklenen bir sonuçtur ve SEM görüntü analizi bu sonucu doğrulamıştır.

pH değerleri kendi aralarında karşılaştırıldığında, pH=4,6 ve pH=6,4 M-PAS ile gerçekleştirilen denemelerdeki P-UP020'nin yüzey görüntüleri birbirine çok benzer gözlemlenmiştir (Şekil 4.21-a, Şekil 4.23-a). Her iki membranın yüzeyinde de kirletici unsurların ve bir miktar bakterinin bulunduğu ve kirleticilerin yüzeyde dağıldığı rahatlıkla gözlemlenmiştir. Buna karşıt olarak, pH=5,2 PAS ile yapılan denemede P-

UP020 yüzeyindeki kirlilik unsurları daha az ve homojen olduğu görülmektedir, bu nedenle yüzey diğer pH'larla işlenen UP020 membrana göre daha temiz algılanmaktadır (Şekil 4.22-a). Seri direnç kirlilik analizi sonuçları ve kirli membranlarda AFM pürüzlülük değerleri (Tablo 4.22) göz önüne alındığında, pH=5,2 M-PAS ile kirlenen membranın yüzeyinin diğer pH'larla işlenen membranlara göre daha kirli görünmesi beklenmektedir. SEM yüzey görüntüsüne göre daha temiz anlaşılmasının sebebi olarak, fazla olan kirleticilerin üst üste yığılarak daha pürüzsüz ve homojen bir yapı kazanması nedeniyle membranın yüzeyinin ilk görünüşte daha temiz algılanmasına neden olmuştur.

Bölüm 5

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışma ile elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

- Atmosferik basınç plazma argon jet ile 30 mm uzaklıkta 5 kez işleme periyodunda yapılan modifikasyon sonucunda, membran ile suyun ara yüzeyinin adezyon serbest enerjisinin artması ile membranın hidrofilik özellik kazandığı belirlenmiştir.
- Membranın hidrofilik özellik gösterdiği, FTIR-ATR spektrumunda membranın O_2 oranındaki artış ve C-H grubundaki azalmaya karşın membranın yüzeyinde C-O ve O-C=O fonksiyonel grupların artmasıyla kanıtlanmıştır.
- AFM analizi sonucunda yüzeyin pürüzlülüğünde düşüş olduğu saptanmış, yüzeyin daha düz olduğu SEM görüntüleri ile doğrulanmıştır. Ayrıca, SEM görüntüleri ile membranın yüzeyinde herhangi bir deformasyon olmadığı gözlenmiştir.
- Modifikasyon sonrasında, UP020 membranın hidrolik geçirgenliğinde yüksek oranda düşüş kaydedilmiştir. Pürüzlülüğün azalmasının, plazmanın güç etkisi nedeniyle yüzeyden kopan polimerik parçaların membranın gözenekleri içine çapraz bağlanması nedeniyle oluşabileceği kanısına varılmıştır. UP020 membranın kompozit yapısı nedeniyle, asimetrik gözeneklerin özellikle destek kısmına yakın bölgelerde kütle yığılması nedeniyle daraldığı sonucuna varılmıştır. Bu nedenle PAS proteinleri konsantrasyonunda işlem görmemiş ve plazma modifiye membranlarda aynı sürede aynı ağırlık azaltma faktörüne ulaşılamamış ve plazma modifiye membranlarda geri dönüşümsüz kirlilik direncinin artmasına neden olmuştur.

- Atmosferik basınç argon jet plazması modifikasyonu ile ultrafiltrasyon sırasında toplam akıda kazanım sağlanmıştır. Membran yüzeyinin hidrofilik özelliklerinin gelişmesi nedeniyle kek tabakası kalınlığı azalmıştır. Geri dönüşümlü ve toplam kirlilik direncinin azaldığı seri direnç kirlilik modeli ile tespit edilmiştir.
- Plazma modifiye membranların hidrolik geçirgenlikleri kimyasal yıkama sonrasında işlem görmemiş membranlara kıyasla daha yüksek geri dönüş göstermiştir.
- Gözenek daralmasına bağlı olarak membranın kurumadde, toplam protein ve protein fraksiyonları üzerine gösterdikleri alıkoyma verimi artmıştır.
- Toplam akıdaki azalma, kirlilik dirençleri ve ağırlık azaltma faktörü oranları göz önüne alındığında işlem görmemiş ve plazma modifiye membranda pH=4,6 değerindeki PAS ile çalışmanın daha avantajlı olduğu kanısına varılmıştır.
- Kirli membranların yüzey pürüzlülük değerlerinin daha az bulunması nedeniyle plazma modifiye membranların işlem görmemiş membranlara kıyasla daha iyi temizlendiği kanıtlanmıştır.

Bu sonuçlar çerçevesinde, atmosferik basınç argon jet plazma modifikasyonu sonucunda hidrofobik yapıdaki polimerik membranların yüzey özelliklerinin gelişerek kirlenme eğilimlerinin azaldığı, bu nedenle plazma modifikasyonun endüstriyel kullanım potansiyeli olduğu tespit edilmiştir. Buna ek olarak, modifikasyonun membranın gözeneklerinde daralmaya neden olduğu, bu nedenle hidrolik geçirgenliği sınırladığı ortaya çıkarılmıştır. Bu amaçla atmosferik basınç argon jet plazmanın endüstriyel anlamda kullanılabilmesi için farklı jet tasarımları geliştirilerek modifikasyonun farklı uzaklıklarda ve periyotlarda optimizasyonu yapılmalıdır. Modifiye membranlar kullanılarak yapılacak endüstriyel uygulamalarla, sürekli çalışma imkânı sunularak maliyet düşürülecek ve gıda endüstrisi ve farklı endüstri kollarına ait atık suların ve yan ürünlerin değerlendirilmesinde ve katma değer kazandırılmasında katkı sağlanacaktır.

KAYNAKLAR

[1] Smithers, GW. ***Whey-ing up the options Yesterday, today and tomorrow,*** International Dairy Journal, 48, 2-14, (2015).

[2] De Wit, JN. ***Lecturer's Handbook on whey and whey products.*** European Whey Products Association 14, Rue Montoyer 1000 Brussels, Belgium, 91 p. (2001).

[3] Page, J., Meyer, D., Haines, B., Lagrange, V., Kenney, A., Clark, Jr., WS. ***Reference Manual for U.S. Whey and Lactose Products,*** U.S. Dairy Export Council, 226p., (2004).

[4] Mulder, MHV. ***Basic Principles of Membrane Technology,*** Second Edn, Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, (1996).

[5] Ulbricht, M. ***Advanced functional polymer membranes,*** Polymer, 47, 2217-2262, (2006).

[6] Pouliot, Y. ***Membrane processes in dairy technology: from a simple idea to worldwide panacea,*** International Dairy Journal, 18, 735-740, (2008).

[7] Merin, U., Cheryan, M. ***Factors affecting the mechanism of flux decline during ultrafiltration of cottage cheese whey,*** Journal of Food Processing and Preservation, 4, 183–198, (1980).

[8] Al-Ahmad, M., Aleem, FAA., Mutiri, A. ***Biofouling in RO membrane systems Part 1: Fundamentals and control,*** Desalination, 132: 173–179, (2000).

[9] Steinhauer, T., Lonfat, J., Hager, I., Gebhardt, R., Kulozik U. ***Effect of pH, transmembrane pressure and whey proteins on the properties of casein micelle deposit layers,*** Journal of Membrane Science, 493, 452–459, (2015).

[10] Steinhauer, T., Hanély, S., Bogendörfer, K., Kulozik, U. ***Temperature dependent membrane fouling during filtration of whey and whey proteins,*** Journal of Membrane Science, 492, 364–370, (2015).

[11] Zhao, Y-J., Wu, K-F., Wang, Z-J, Zhao, L., Li, S-S. ***Fouling and cleaning of membrane-a literature review,*** Journal of Environmental Science, 12, 241-251, (2000).

[12] Palacio, L., Calvo, J.I., Prádanos, P., Hernández, A., Väisänen, P., Nyström, M. ***Contact angles and external protein adsorption onto UF membranes,*** Journal of Membrane Science, 132, 189–201, (1999).

[13] Gekas, V., Persson, KM., Wahlgren, M., Sivik, B. ***Contact angles of ultrafiltration membranes and their possible correlation to membrane performance,*** Journal of Membrane Science, 72 293–302, (1992).

[14] Tunick, MH. Chapter 1, ***Whey Protein Production and Utilization***: In: : Onwulata CI., Huth, PJ. (Eds*): **A Brief History Whey Processing, Functionality and Health Benefits.*** John Wiley & Sons, Inc. ISBN: 978-0-813-80903-8, 416p, (2008).

[15] Hanemaaijer, JH., Robbersten, T., van der Boomgaard, Th., Gunnink JW. ***Fouling of ultrafiltration membranes; role of protein adsorption and salt precipitation,*** Journal of Membrane Science, 40, 2, 199-217, (1989).

[16] Marshall, A., Daufin, G. ***Physico-chemical aspect of membrane fouling by dairy fluids,*** International Dairy Federation, Special Issue, 9504, 8-35, (1995).

[17] Burrington, KKJ. ***Technical Report Whey Protein Heat Stability,*** U.S. Dairy Export Council, 8p., (2012).

[18] Huismann, IH., Prádanos, P., Hernández, A. ***The effect of protein–protein and protein–membrane interactionson membrane fouling in ultrafiltration,*** Journal of Membrane Science, 179, 79–90, (2000).

[19] Macedo, A., Duarte, E., Fragos, R. ***Assessment of the performance of three ultrafiltration membranes for fractionation of ovine second cheese whey,*** International Dairy Journal, 48, 31-37, (2015).
[20] Hoek, EMV., Tarabara, VV. ***Encyclopedia of Membrane Science and Technology***, John Wiley & Sons, Inc, ISBN: 978-0-470-90687-3, 2390 p, (2013).
[21] Papakonstantinou, D., Amanatides, E., Mataras, D., Ioannidis, V., Nikolopoulos, P. ***Improved surface energy analysis for plasma treated PET films,*** Plasma Processes Polymers, 4, 1057–1062, (2007).
[22] Braithwaite, N. St. J. ***Introduction to gas discharges,*** Plasma Sources Science and Technology, 9, 517-527, (2000).
[23] Rauscher, H., Perucca, M., Buyle, G. ***Plasma Technology for Hyperfunctional Surfaces Food, Biomedical and Textile Applications***, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, ISBN: 978-3-527-32654-9, 391p, (2010).
[24] Shenton, MJ., Stevens, GC. ***Surface modification of polymer surfaces: atmospheric plasma versus vacuum plasma treatments,*** Journal of **Physics D**: **Applied Physics,** 34, 2761–2768, (2001).
[25] Samanta, K., Jassal, M., Agrawal, AK. ***Atmospheric pressure glow discharge plasma and its application in textile,*** Indian Journal of Fibre & Textile Research, 31, 83-98, (2006).
[26] Laroussi, M., Akan, T. ***Arc-free atmospheric pressure cold plasma jets: a review,*** Plasma Processes Polymers, 4, 777-788, (2007).
[27] McIntosh, GH., Royle, PJ., Le Leu, RK., Regester, GO., Johnson, MA., Grinsted, RL., Kenward, RS., Smithers, GW. **Whey proteins as functional food ingredients?,** International Dairy Journal, 8, 425-434, (1998).
[28] ***Su Kirliliği Yönetmeliği,*** Resmi Gazete Tarihi: 31.12.2004 Resmi Gazete Sayısı: 25687, (2004).
[29] ***Atıksuların Kanalizasyona Deşarj Yönetmeliği,*** Saski Genel Müdürlüğü, Çevre Koruma ve Kontrol Dairesi Başkanlığı, (2016).
[30] Madaeni, SS., Mansourpanah, Y. ***Chemical cleaning of reverse osmosis membranes fouled by whey,*** Desalination, 161, 13-24, (2004).
[31] FaoStat 2014, Food and Agriculture Organization of The United Nations database. http://faostat.fao.org/site/603/DesktopDefault.aspx?PageID=603#ancor. Accessed November 2016.
[32] Metsämuuronen, S., Mänttäri, M., Nyström, M. ***Comparison of analysis methods for protein concentration and its use in UF fractionation of whey,*** Desalination, 283, 156–164, (2011).
[33] Nath, A., Chakraborty, S., Bhattacharjee, C., Chowdhury, R. ***Studies on the separation of proteins and lactose from casein whey by cross-flow ultrafiltration.*** Desalination and Water Treatment, 54, 481–501, (2015).
[34] Akkerman, M. ***The effect of heating processes on milk whey protein denaturation and rennet coagulation properties,*** Department of Food Science, Aarhus University, Master Thesis, 91 p, Denmark, (2014).
[35] Pelegrine, DHG., Gasparetto, C.A. ***Whey proteins solubility as function of temperature and pH,*** Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie, 38, 77–80, (2005).
[36] Baldasso, C., Barros, T.C., Tessaro, I.C., ***Concentration and purification of whey proteins by ultrafiltration,*** Desalination, 278, 381–386, (2011).

[37] Metsämuuronen, S., Nyström, M. ***Enrichment of α-lactalbumin from diluted whey with polymeric ultrafiltration membranes,*** Journal of Membrane Science, 337, 248–256, (2009).
[38] Marshall, K. ***Therapeutic applications of whey protein, Alternative Medicine*** Review, 9, 2, 136-156, (2004).
[39] Cayot, P., Lorient, D. Chapter 8, ***Structure-function relationship of whey proteins.*** In: Damodaran S., Paraf A. (Eds.): ***Food Proteins and Their Applications***. Marcel Dekker Inc., New York, ISBN: 9780824798208, 694p, (1997).
[40] Marella, C. ***Whey Protein Fractionation Using Membrane Separation Technology,*** Major in Biological Sciences, Agricultural and Biosystems Engineering Specialization, South Dakota State University, Doctor of Philosophy, 188 p, U.S.A. (2009).
[41] Tamura, Y. ***Production and application of Bovine lactoferrin.*** IDF Bull. 389. Int. Dairy Fed., Brussels, Belgium, (2004).
[42] González-Chávez, SA., Arévalo-Gallegos, S., Rascón-Cruz, Q. ***Lactoferrin: structure, function and applications,*** International Journal of Antimicrobial Agents, 33, 301.e1–301.e8, (2009).
[43] Smithers, G.W., Ballard, JF., Copeland, AD., De Silva, KJ., Dionysius, UA., Francis, GL., Paul, CG., Griece, A., Mcintosh, GH., Mitchell, IR., Pearce, RJ., Regester, GO. ***New opportunities from the isolation and utilization of whey proteins,*** Journal of Dairy Science, 79, 1454-1459, (1996).
[44] Harper, WJ. ***Biological properties of whey components-a review.*** The American dairy products institute, Chicago, IL. (2000).
[45] El Agamy, ESI., Ruppanner, R., Ismail, A., Champagne, CP., Assaf, R. ***Antibacterial and antiviral activity of camel milk protective proteins***, Journal of Dairy Science, 59, 2, 169-175, (1992).
[46] Brück, WM., Kelleher, SL., Gibson, GR., Nielsen, KE., Chatterton, DEW., Lönnerdal, B. ***rRNA Probes Used to Quantify the Effects of Glycomacropeptide and α-Lactalbumin Supplementation on the Predominant Groups of Intestinal Bacteria of Infant Rhesus Monkeys Challenged with Enteropathogenic Escherichia coli,*** Journal of Pediatric Gastroenterology & Nutrition, 37, 3, 273-280, (2003).
[47] Salgın, SE. ***Protein-membran etkileşimleri ve proteinlerin membran sistemlerle ayrılması.*** Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 178s, Ankara, (2004).
[48] Wong, CW., Seow, HF., Husband, AJ., Regester GO., Watson, DL. ***Effects of purified bovine whey factors on cellular immune functions in ruminants,*** Veterinary Immunology and Immunopathology, 56, 1–2, 85–96, (1997).
[49] Foegeding, EA., Davis, JP., Doucet, D., McGuffey, M.K. ***Advances in modifying and understanding whey protein functionality, Trends*** in ***Food Science & Technology,*** 13, 151–159, (2002).
[50] Peters, T. ***Membrane technology for water treatment,*** Chemical Engineering Technology, 33, 8, 1233-1240, (2010).
[51] Xie, M., Nghiem, LD., Price, WE., Elimelech, M. ***Comparison of the removal of hydrophobic trace organic contaminants by forward osmosis and reverse osmosis,*** Water Research, 46, 2683-2692, (2012).
[52] El-Salam, MH., El-Shibiny, S., Salem, A. ***Factors affecting the functional properties of whey protein product,*** Food Reviews International, 25, 3, 251-270, (2009).

[53] Lawrence, ND., Kentish, SE., O'Connor, AJ., Barber, AR., Stevens, GW. ***Microfiltration of skim milk using polymeric membranes for casein concentrate manufacture,*** Separation and Purification Technology, 60, 237–244, (2008).
[54] Brans, G., Schroën, CGPH., van der Sman, RGM., Boom, RM. ***Membrane fractionation of milk: state of the art and challenges,*** Journal of Membrane Science, 243, 263–272, (2004).
[55] Hurt, EE., Barbano, DM. ***Factors that influence the membrane area of a multistage microfiltration process required to produce a micellar casein concentrate,*** Journal of Dairy Science, 98, 2222–2233, (2015).
[56] Onsekizoğlu, P., Bahçeci, KS., Acar, J. ***Clarification and the concentration of apple juice using membrane processes: a cooperative quality assessment,*** Journal of Membrane Science, 352, 160-165, (2010).
[57] Environmental protection agency (EPA), ***Membrane filtration guidance manual,*** Proposal Draft. Diane Publishing, USA, 2-3p. (2005).
[58] Rautenbach, R. ***Membran verfahren Grundlagen der Modul und Anlagenauslegung,*** Springer, Germany, 3, 540–615, (1997).
[59] Konrad, G., Kleinschmidt, T. ***A new method for isolation of native a-lactalbumin from sweet whey,*** International Dairy Journal, 18, 47–54, (2008).
[60] Wang, XL., Fang, YY., Tu, CH., van der Bruggen, B. ***Modelling of the separation performance and electrokinetic properties of nanofiltration membranes,*** International Reviews in Physical Chemistry, 31, 1, 111-130, (2012).
[61] Sohail, M. ***Reduction of energy consumption in process plants using nanofiltration and reverse osmosis,*** Desalination, 224, 1-3, 132-142, (2008).
[62] Cheryan, M. ***Ultrafiltration and microfiltration handbook***, Lancaster, Pa.: Technomic Publishing Company xvii, Lancaster, United States, 527 p, (1998).
[63] Rahimpour, A., Madaeni, SS., Amirinejad, M., Mansourpanah, Y., Zereshki, S. ***The effect of heat treatment of PES and PVDF ultrafiltration membranes on morphology and performance for milk filtration,*** Journal of Membrane Science, 330, 189-194, (2009).
[64] Boussu, B., van der Bruggen, B., Volodın, A., Snauwaert, J., Haesendonck, CV., Vandecasteele, C., ***Roughness and hydrophobicity studies of nanofiltration membranes using different modes of AFM,*** Journal of Colloid and Interface Science, 286, 2, 632–638, (2005).
[65] Burns, DB., Zydney, AL. ***Buffer effects on the zeta potential of ultrafiltration membranes,*** Journal of Membrane Science, 172, 39–48, (2000).
[66] Ernst, M., Bismarck, A., Springer, J., Jekel, M. ***Zeta-potential and rejection rates of a polyethersulfone nanofiltration membrane in single salt solutions***, Journal of Membrane Science, 165, 251–259, (2000).
[67] Dejeu, J., Lakard, B., Fievet, P., Lakard, S. ***Characterization of charge properties of an ultrafiltration membrane modified by surface grafting of poly(allylamine) hydrochloride,*** Journal of Colloid and Interface Science, 333, 335–340, (2009).
[68] Steinhauer, T.,Marx, M., Bogendörfer, K., Kulozik, U. ***Membrane fouling during ultra and microfiltration of whey and whey proteins at different environmental conditions: The role of aggregated whey proteins as fouling initiators,*** Journal of Membrane Science, 489, 20–27, (2015).
[69] Higuchi, A., Ishida, Y., Nakagawa, T. ***Surface Modified Polysulfone Membranes - Separation of Mixed Proteins and Optical Resolution of Tryptophan,*** Desalination, 90, 1-3, 127-136, (1993).

[70] Matthiasson, E. ***The Role of Macromolecular Adsorption in Fouling of Ultrafiltration Membranes,*** Journal of Membrane Science, 16, 23-36, (1983).
[71] Kimura, K., Hane, Y., Watanabe, Y., Amy, G., Ohkuma N. ***Irreversible membrane fouling during ultrafiltration of surface water,*** Water Research, 38, 14-15, 3431-3441, (2004).
[72] Zularisam, AW., Ismail, AF., Salim, MR., Sakinah, M., Hiroaki, O. ***Fabrication, fouling and foulant analyses of asymmetric polysulfone (PSF) ultrafiltration membrane fouled with natural organic matter (NOM) source waters,*** Journal of Membrane Science, 299, 1-2, 97-113, (2007).
[73] Kim, SM. ***Surface Nanostructuring of Polysulfone Membranes by Atmospheric Pressure Plasma-Induced Graft Polymerization (APPIGP),*** University of California, Los Angeles, Master Thesis, 86 p, U.S.A. (2013).
[74] Davis, RH., Grant, DC. ***Theory for Dead end Microfiltration***. In: Winston Ho, WS, Sirkar, KK. (Eds.): Membrane Handbook, Springer Science and Business Media, New York, ISBN: 978-1-4615-3548-5, 954p, (1992).
[75] Zhou, H., Smith, DW. ***Advanced technologies in water and wastewater treatment,*** Journal Environmental Engineering Science, 1, 247-264, (2002).
[76] Howe, KJ., Clark, M., ***Fouling of microfiltration and ultrafiltration membranes by natural waters,*** Environmental Science & Technology, 36, 16, 3571–3576, (2002).
[77] Saxena, A., Tripathi, BP., Kumar M., Shahi VK. ***Membrane-based techniques for the separation and purification of proteins: An overview,*** Advances in Colloid and Interface Science, 145, 1–22, (2009).
[78] Springer, F., Carretier, E., Veyret, D., Dhaler, D., Moulin, P. ***Numerical and experimental methodology for the development of a new membrane prototype intended to microfiltration bioprocesses: Application to milk filtration,*** Chemical Engineering and Processing, 50, 904-915, (2011).
[79] Al-Ahmad, M., Aleem, FAA., Mutiri, A. ***Biofouling in RO membrane systems Part 1: Fundamentals and control,*** Desalination, 132: 173–179, (2000).
[80] Schäfer, AI., Schwicker, U., Fischer, MM., Fane, AG., Waite, TD., ***Microfiltration of colloids and natural organic matter,*** Journal of Membrane Science, 171, 151–172, (2000).
[81] Nigam, MO., Bansal, B., Chen, XD. ***Fouling and cleaning of whey protein concentrate fouled ultrafiltration membranes,*** Desalination, 218, 313–322, (2008).
[82] Rice, G., Barber, A., O'Connor, A., Stevens, G., Kentish, S., ***Fouling of NF membranes by dairy ultrafiltration permeates,*** Journal of Membrane Science, 330, 117-126, (2009).
[83] Jiraratananon**,** R**.,** Uttapap**,** D**.** Sampranpiboon**,** P**.** ***Crossflow microfiltration of a colloidal suspension with the presence of macromolecules,*** Journal of Membrane Science, 140, 57-66, (1998).
[84] Duclos-Orsello**,** C**.,** Li**,** W., Ho, C-C**.** ***A three-mechanism model to describe fouling of microfiltration membranes,*** Journal of Membrane Science, **280**, 856, (2006).
[85] Corbatón-Báguena M-J., Álvarez-Blanco, S., Vincent-Vela, MC. ***Fouling mechanisms of ultrafiltration membranes fouled with whey model solutions,*** Desalination, 360, 87–96, (2015).
[86] Cassano, A., Donato, L., Drioli, E. ***Ultrafiltration of kiwifruit juice: Operating parameters, juice quality and membrane fouling,*** Journal of Food Engineering, 79, 613–621, (2007).

[87] Onsekizoglu Bagci, P. ***Effective clarification of pomegranate juice: A comparative study of pretreatment methods and their influence on ultrafiltration flux,*** Journal of Food Engineering, 141, 58–64, (2014).
[88] Azimah, S., Mimi Sakinah, AM. ***Resistance in series model for ultrafiltration betacyanin from Hylocereus polyrhizus peels,*** Journal of Applied Science, 14:12, 1343-1346, (2014).
[89] Corbatón-Báguena, M-J, Gugliuzza, A., Cassano, A, Mazzei, R., Giorno, L. ***Destabilization and removal of immobilized enzymes adsorbed onto polyethersulfone ultrafiltration membranes by salt solutions,*** Journal of Membrane Science, 486, 207–214, (2015).
[90] Juang, RS., Huang, C., Hsieh, C-L. ***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, (2014).
[91] Keir, GP. ***Coupled modelling of hyrodynamics and mass transfer in membrane filtration,*** Deakin University, Doctor of Philosophy, 362 p, Australia (2012).
[92] Zhu, Z., Liu, Y., Guan, Q., He, J., Liu, G., Li, S., Ding, L., Jaffrin, M.Y. ***Purification of Purple Sweet Potato Extract by Dead-End Filtration and Investigation of Membrane Fouling Mechanism,*** Food and Bioprocess Technology, 8, 1680–1689, (2014).
[93] Fan, R., Ebrahimi, M., Quitmann, H., Czermak, P. ***Lactic Acid Production in a Membrane Bioreactor System with Thermophilic Bacillus coagulans: Fouling Analysis of the Used Ceramic Membranes,*** Separation Science and Technology, 50, 2177-2189, (2015).
[94] Fane, AG., Fell, CJD., Suki, A. ***The effect of pH and ionic environment on the ultrafiltration of protein solutions with retentive membranes,*** Journal of Membrane Science, 16, 195–210, (1983).
[95] Möckel, D., Staude, E., Guiver, MD. ***Static protein adsorption behavior and cleanability of hydrophilized polysulfone membranes,*** Journal of Membrane Science, 158, 63-75, (1999).
[96] De la Casa, EJ., Guadix, A., Ibanez, R., Guadix, EM***. Influence of pH and salt concentration on the cross-flow microfiltration of BSA trough a ceramic membrane,*** Biochemical Engineering Journal, 33, 2, 110-115, (2007).
[97] Palacek, SP., Zydney, AL. ***Intermolecular electrostatic interactions and their effect on flux and protein deposition during protein filtration, Biotechnology Progress***, 10, 207–213, (1994).
[98] Xiao, K., Wang, X., Huang, X., Waite, TD., Wen, X. ***Combined effect of membrane and foulant hydrophobicity and surface charge on adsorptive fouling during microfiltration,*** Journal of Membrane Science, 373, 140-151, (2011).
[99] Rahimpour, A. ***Preparation and modification of nano-porous polyimide (PI) membranes by UV photo-grafting process: Ultrafiltration and nanofiltration performance,*** Korean Journal of Chemical Engineering, 28, 1, 261-266, (2011).
[100] Jin, L., Ong, SL., Ng, HY. ***Comparison of fouling characteristics in different pore-sized submerged ceramic membrane bioreactors,*** Water Research, 44, 20, 5907-5918, (2010).
[101] Hirose, M., Ito, H., Kamiyama, Y. ***Effect of skin layer surface structures on the flux behaviour of RO membranes,*** Journal of Membrane Science, 121, 209–215, (1996).

[102] Van der Bruggen, B., Mänttäri, M., Nyström, M. ***Drawbacks of applying nanofiltration and how to avoid them: a review,*** Separation and Purifications Technology, 63, 251–263, (2008).
[103] Al-Amoudi, A., Lovitt, RW. ***Fouling strategies and the cleaning system of NF membranes and factors affecting cleaning efficiency,*** Journal of Membrane Science, 303, 4–28, (2007).
[104] Kochkodan, V., Hilal, N. ***A comprehensive review on surface modified polymer membranes for biofouling mitigation,*** Desalination, 356, 187–207, (2015).
[105] Nabe, A., Staude, E., Belfort, G. ***Surface modification of polysulfone ultrafiltration membranes and fouling by BSA solutions,*** Journal of Membrane Science, 133, 57–72, (1997).
[106] Tansel, B., Sager, J., Garland, J., Xu, S., Levine, L., Bisbee, P. ***Deposition of extracellular polymeric substances (EPS) and microtopographical changes on membrane surfaces during intermittent filtration conditions,*** Journal of Membrane Science, 285, 225-231, (2006).
[107] Schaep, J., Van der Bruggen, B., Vandecasteele, C., Wilms, D. ***Salt retention of Zirfon membranes,*** Separation and Purification Technology, 14, 1–3, 155–162, (1998).
[108] Van der Bruggen, B., Vandecasteele, C., Van Gestel, T., Doyen, W., Leysen, R. ***A review of pressure-driven membrane processes in wastewater treatment and drinking water production,*** Environmental Progress & Sustainable Energy, 22, 1, 46–56, (2003).
[109] Szymczyk, A., Zhu, H., Balannec, B. ***Ion rejection properties of nanopores with bipolar fixed charge distributions,*** Journal of Physical Chemistry B, 114, 10143–10150, (2010).
[110] Nghiem, LD., Schafer, AI., Elimelech, M. ***Removal of natural hormones by nanofiltration membranes: measurement, modeling, and mechanisms, Environmental Science & Technology,*** 38, 6, 1888–1896, (2004).
[111] Yoon, Y., Westerhoff, P., Snyder, SA., Wert, EC., Yoon, J. ***Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes,*** Desalination, 202, 1–3, 16–23, (2007).
[112] Jung, YJ., Kiso, Y., Othman, RAAB., Ikeda, A., Nishimura, K., Min, KS., Kumano, A., Ariji, A. ***Rejection properties of aromatic pesticides with a hollow-fiber NF membrane,*** Desalination 180, 1–3, 63–71, (2005).
[113] Kochan, J., Wintgens, T., Wong, JE., Melin, T. ***Properties of polyethersulfone ultrafiltration membranes modified by polyelectrolytes,*** Desalination, 250, 3, 1008–1010, (2010).
[114] Susanto, H., Arafat, H., Janssen, E.M.L., Ulbricht, M. ***Ultrafiltration of polysaccharide–protein mixtures: elucidation of fouling mechanisms and fouling control by membrane surface modification,*** Separation Science and Technology**,** 63, 558–565, (2008).
[115] Taniguchi, M., Belfort, G. ***Low protein fouling synthetic membranes by UV-assisted surface grafting modification: varying monomer type,*** Journal of Membrane Science, 231, 147–157, (2004).
[116] Pieracci, J., Wood, DW., Crivello, JV., Belfort, G. ***Increasing membrane permeability of UV-modified poly(ether sulfone) ultrafiltration membranes,*** Journal of Membrane Science, 202, 1–16, (2002).

[117] Pieracci, J., Wood, DW., Crivello, JV., Belfort, G. ***UV-assisted graft polymerization of N-vinyl-2-pyrrolidinone onto poly(ether sulfone) ultrafiltration membranes: comparison of dip versus immersion modification techniques,*** Chemistry Materials, 12, 2123–2133, (2000).

[118] Wavhal, DS., Fisher, ER. ***Hydrophilic modification of polyethersulfone membranes by low temperature plasma-induced graft polymerization,*** Journal of Membrane Science, 209, 255–69, (2002).

[119] Chen, H., Belfort, G. ***Surface modification of poly(ether sulfone) ultrafiltration membranes by low-temperature plasma-induced graft polymerization, Journal*** *of* ***Applied Polymer Science,*** 72, 1699–1711, (1999).

[120] Ulbricht, M., Belfort, G. ***Surface modification of ultrafiltration membranes by low temperature plasma II. Graft polymerization onto polyacrylonitrile and polysulfone,*** Journal of Membrane Science, 111, 193–215, (1996).

[121] Keszler, B., Kovacs, G., Toth, A., Bertoti, I., Hegyi, M. ***Modified polyethersulfone membranes,*** Journal of Membrane Science, 62, 201-210, (1991).

[122] Belfer, S., Fainshtain, R., Purinson, Y., Kedem, O. ***Surface characterization by FTIR-ATR spectroscopy of polyethersulfone membranes-unmodified, modified and protein fouled,*** Journal of Membrane Science, 172,1-2, 113-124, (2000).

[123] Wang, M., An, QF., Wu, LG., Mo, JX., Gao, CJJ. ***Preparation of pH-responsive phenolphthalein poly(ethersulfone) membrane by redox-graft pore-filling polymerization technique,*** Journal of Membrane Science, 287, 2, 257-263, (2007).

[124] Li, R., Ye, L., Mai, Y-W. ***Application of plasma technologies in fibre reinforced polymer composites: a review of recent developments,*** Composites Part A, 28, 73-86, (1997).

[125] Denes, FS., Manolache, S. ***Macromolecular plasma-chemistry: en emerging field of polymer science, Progress*** in ***Polymer Science,*** 29, 815-885, (2004).

[126] Lee, HJ., Jung, H., Choe, W., Ham, JS., Lee, JH., Jo, C. ***Inactivation of Listeria monocytogenes on agar and processed meat surfaces by atmospheric pressure plasma jets,*** Food Microbiology, 28, 1468 1471, (2011).

[127] Thiry, D., Konstantinidis, S., Cornil, J., Snyders, R. ***Plasma diagnostics for the low-pressure plasma polymerization process: A critical review,*** Thin Solid Films, 606, 19–44, (2016).

[128] Şen, Y. ***Polimerik ve metalik malzemelerin ısıl olmayan plazma yöntemiyle farklı gaz kompozisyonları kullanılarak sterilizasyonunun incelenmesi,*** Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyomühendislik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 110s, Ankara, (2009).

[129] Güleç, HA. ***Enzimatik oligosakkarit üretimine plazma modifiye membran seperasyonun etkisi,*** Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 321s, Van, (2009).

[130] Rossnagel, SM., Cuomo, JJ., Westwood, WD. ***Handbook of plasma processing technology Fundamentals, etching, deposition, and surface interactions,*** Noyes Publications Park Ride, New Jersey, U.S.A., ISBN: 0-8155-1220-1, 523p, (1990).

[131] Meidanshahi, FS., Madanipour, K., Shokri, B. ***Investigation of first and second ionization on optical properties of atmospheric plasmas,*** Optics Communications, 285, 453-458, (2012).

[132] Jelil, RA. ***A review of low-temperature plasma treatment of textile materials,*** Journal of Material Science, 50, 5913–5943, (2015).

[133] Laroussi, M., Akan, T. ***Arc-free atmospheric pressure cold plasma jets: a review,*** Plasma Processes Polymers, 4, 777-788, (2007).
[134] Dowling, DP., O'Neill, FT., Langlais, SJ., Law, VJ. ***Influence of dc pulsed atmospheric pressure plasma jet processing conditions on polymer activation,*** Plasma Processes and Polymers, 8, 718-727, (2011).
[135] Roudman, AR., DiGiano, FA. ***Surface energy of experimental and commercial nanofiltration membranes: effects of wetting and natural organic matter fouling,*** Journal of Membrane Science, 175, 61-73, (2000).
[136] Grace, JM., Gerenser, LJ. ***Plasma treatments of polymers,*** Journal of Dispersion Science and Technology, 24, 3-4, 305-341, (2003).
[137] Bryjak, M., Pozniak, G., Gancarz, I., Tylus, W. ***Microwave plasma in preparation of new membranes,*** Desalination, 163, 231-238, (2004).
[138] Şen, Y., Bağcı, U., Güleç, HA., Mutlu, M. ***Modification of Food-Contacting Surfaces by Plasma Polymerization Technique: Reducing the Biofouling of Microorganisms on Stainless Steel Surface,*** Food Bioprocess Technology, 5, 166–175, (2012).
[139] Abu Seman, MN., Khayet, M., Bin Ali ZI., Hilal N. ***Reduction of nanofiltration membrane fouling by UV-initiated graft polymerization technique,*** Journal of Membrane Science, 355, 133-141, (2010).
[140] Güleç, HA., Sarıoğlu, K., Mutlu, M. ***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, 2, 187-195, (2006).
[141] Yang, Y-F., Wan, L-S., Xu, Z-K. ***Surface hydrophilization for polypropylene microporous membranes: A facile interfacial crosslinking approach,*** Journal of Membrane Science, 326, 372–381, (2009).
[142] Hamerli, P., Weigel, T., Groth, T., Paul, D. ***Surface properties of and cell adhesion onto allylamine-plasma-coated polyethylenterephtalat membranes***, Biomaterials, 24, 22, 3989-99, (2003).
[143] Zanini, S., Müllerü M., Riccardiü C., Orlandiü M. ***Polyethylene Glycol Grafting on Polypropylene Membranes for Anti-fouling Properties,*** Plasma Chemistry and Plasma Processes, 27, 446-457, (2007).
[144] Gu, M., Kilduff, JE., Belfort, G. ***High throughput atmospheric pressure plasma-induced graft polymerization for identifying protein-resistant surfaces,*** Biomaterials, 33, 1261-1270, (2012).
[145] Kim, ES., Yu, Q., Deng, B. ***Plasma surface modification of nanofiltration (NF) thin-film composite (TFC) membranes to improve anti organic fouling,*** Applied Surface Science, 257, 9863-9871, (2011).
[146] Damodar, RA., You SJ., Chou, HH. ***Study the self cleaning, antibacterial and photocatalytic properties of TiO2 entrapped PVDF membranes,*** Journal of Hazardous Materials, 172, 1321-1328, (2009).
[147] Chen, J., Li, J., Zhao, ZP., Wang, D., Chen, CX. ***Nanofiltration membrane prepared from polyacrylonitrile ultrafiltration membrane by low-temperature plasma: 5. Grafting of styrene in vapor phase and its application,*** Surface & Coatings Technology, 201, 6789-6792, (2007).
[148] Tusek, L., Nitschke, M., Werner, C., Stana-Kleinschek, K., Ribitsch, V. ***Surface characterisation of NH_3 plasma treated polyamide 6 foils,*** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 195, 81-95, (2001).

[149] Saxena, N., Prabhavathy C., De, S., DasGupta, S., ***Flux enhancement by argon–oxygen plasma treatment of polyethersulfone membranes,*** Separation and Purification Technology, 70, 160-165, (2009).
[150] Kull, KR., Steen, ML., Fisher, ER. ***Surface modification with nitrogen-containing plasmas to produce hydrophilic, low-fouling membranes,*** Journal of Membrane Science, 246, 203-215, (2005).
[151] Kim, KS., Lee, KH., Cho, K., Park, CE, ***Surface modification of polysulfone ultrafiltration membrane by oxygen plasma treatment,*** Journal of Membrane Science, 199, 135-145, (2002).
[152] He, XC., Yu, HY., Tang, ZQ., Liu, LQ., Yan, MG., Gu, JS., Wei, XW., ***Reducing protein fouling of a polypropylene microporous membrane by CO2 plasma surface modification,*** Desalination, 244, 80-89, (2009).
[153] Sanchis, MR., Blanes, V., Blanes, M., Garcia, D., Balart, R. ***Surface modification of low density polyethylene (LDPE) film by low pressure O^2 plasma treatment,*** European Polymer Journal, 42, 7, 1558-1568, (2006).
[154] Castro Vidaurre, EF., Achete, CA., Simão, RA., Habert, AC. ***Surface modification of porous polymeric membranes by RF-plasma treatment,*** Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms, 175, 732-736, (2001).
[155] Silva, S.S., Luna, SM., Gomes, ME., Benesch, J., Pashkuleva, I., Mano, JF., Reis, RL. ***Plasma surface modification of chitosan membranes: Characterization and preliminary cell response studies***, Macromolecular Bioscience, 8, 6, 568-576, (2008).
[156] Dowling, DP., Donegan, M., Cullen, PJ., Law, VJ., Milosavljevic, V. ***Importance of Plasma Thermal Energy Transfer for Plasma Jet Systems,*** Ieee Transactıons on Plasma Science, 42, 10, 2426-2427, (2014).
[157] Pal, S., Ghatak, S.K., De, S., DasGupta, S. ***Evaluation of surface roughness of a plasma treated polymeric membrane by wavelet analysis and quantification of its enhanced performance,*** Applied Surface Science, 255, 2504–2511, (2008).
[158] Pal, S., Ghatak, SK., De, S., DasGupta, S. ***Characterization of CO_2 plasma treated polymeric membranes and quantification of flux enhancement,*** Journal of Membrane Science, 323, 1–10, (2008).
[159] Singh, NL., Qureshi, A., Rane, RS., Mukherjee, S., Deshpande, UP., Shripathi, T. ***Influence of argon plasma treatment on polyethersulfone (PES) surface,*** Journal of Physics, 80, 1, 133–141, (2013)
[160] Steen, ML., Jordan, AC., Fisher, ER. ***Hydrophilic modification of polymeric membranes by low temperature H_2O plasma treatment,*** Journal of Membrane Science, 204, 341–357, (2002).
[161] Young, T. ***An Essay on the Cohesion of Fluids,*** Phil. Trans. R. Soc. Lond. 95, 65-87, (1805).
[162] Özen Cansoy, CE. ***Mikro Desenli Süperhidrofobik Yüzeylerde Yüzey Pürüzlülüğü ile Su Temas Açısı İlişkisi,*** Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Doktora Tezi, 189s, Gebze, (2011).
[163] Ratner, BD. S***urface diagnostics of plasma-treated materials. Plasma Processing of Polymers.*** d' Agostino, R., Favia, P., Fracassi, F. (eds.), Kluwer Academic Publishers, Netherlands, pp. 211-220. (1996)
[164] Marmur, A. ***Contact angle hysteresis on heterogeneous smooth surfaces: Theoretical comparison of the captive bubble and drop methods,*** Colloids and

Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 136, 209-215, (1998).
[165] Sadiki, M., Barkai, H., Koraichi, SI., Elabed, S. ***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, (2014).
[166] Gindl, M., Sinn, G., Gindl, W., Reiterer, A., Tschegg, S**. *A comparison of different methods to calculate the surface free energy of wood using contact angle measurements,*** Colloid Surface A, 181, 1-3, 279–287, (2001).
[167] Grundke, K., Bogumil, T., Werner, C., Janke, A., Poschel, K., Jacobash, H-J. ***Liquid–fluid contact angle measurements on hydrophilic cellulosic materials,*** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 116, 79–91, (1996).
[168] Wege, HA., Halgado-Terriza, JA., Rosales-Leal, JI., Osorio, R., Toledano, M., Cabrerizo-Vilchez, MA. ***Contact angle hysteresis on dentin surfaces measured with ADSA on drops and bubbles,*** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 206, 469–483, (2002).
[169] Kamińska, A., Kaczmarek , H., Kowalonek, J. ***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, 9, 1915–1919, (2002).
[170] David, R., Neumann, AW. ***Contact Angle Patterns on Low-Energy Surfaces,*** Advances in Colloid and Interface Science, 206, 46–56, (2014).
[171] Morrison, ID. ***On the Existence of an Equation of State for Interfacial Free Energies,*** Langmuir, 5, 2, 540–543, (1989).
[172] Siboni, S., Volpe, CD., Maniglio, D., Brugnara, M. ***The solid surface free energy calculation II. The limits of the Zisman and of the "equation-of-state" approaches,*** Journal of Colloid Interface Science, 271, 2, 454-472, (2004).
[173] Gancarz, I., Pozaniak, G., Bryjak, M. ***Modification of polysulfone membranes 3. Effect of nitrogen plasma,*** European Polymer Journal, 36, 8, 1563-1569, (2000).
[174] Erbil, HY. ***The debate on the dependence of apparent contact angles on drop contact area or three-phase contact line: A review,*** Surface Science Report, 69, 4, 25–36, (2014).
[175] Zenkiewicz, M. ***Methods for the calculation of surface free energy of solids,*** Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 24, 1, 137-145, (2007).
[176] Damar Huner, I., Gulec, HA. ***Gıda Endüstrisinde Kullanılan Polimerik Yapıda Ultrafiltrasyon Membranlarının Serbest Yüzey Enerjisi Analizinde Farklı Yaklaşımların Karşılaştırılması,*** GIDA, 41, 2, 77-84, (2016).
[177] van Oss, CJ., Chaudhury, MK., Good, RJ. ***Interfacial Lifshitz–van der Waals and polar interactions in macroscopic systems,*** Chemical Review, 88, 927–941, (1988).
[178] Cantin, S., Bouteau, M., Benhabib, F., Perrot, F. ***Surface free energy evaluation of well-ordered Langmuir Blodgett surfaces Comparison of different approaches,*** Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects, 276, 107–115, (2006).
[179] Rieke, PC. ***Application of Van Oss-Chaudhury-Good theory of wettability to interpretation of interracial free energies of heterogeneous nucleation,*** Journal of Crystal Growth, 182, 472-484, (1997).
[180] Hansen, FK. ***The Measurement of Surface Energy of Polymers by Means of Contact Angles of Liquids on Solid Surfaces, A short overview of frequently used***

methods, Surface Energy of Polymers, 1-11, (2004).
[181] Zhang, J., Wang, Q., Wang, Z., Zhu, C., Wu, Z. ***Modification of poly(vinylidene fluoride)/polyethersulfone blend membrane with polyvinyl alcohol for improving anti fouling ability,*** Journal of Membrane Science, 466, 293–301, (2014).
[182] Zuo, G., Wang, R. ***Novel membrane surface modification to enhance anti-oil fouling property for membrane distillation application,*** Journal of Membrane Science, 447, 26–35, (2013).
[183] Subhi, N. Verliefdeb, ARD., Chen, V., Le-Clech, P. ***Assessment of physicochemical interactions in hollow fibre ultrafiltration membrane by contact angle analysis,*** Journal of Membrane Science, 403– 404, 32– 40, (2012).
[184] Childress, AE., Brant, JA., Rempala, P., Phipps Jr., DW., Kwan, P. ***Evaluation of Membrane Characterization Methods,*** Water Research Foundation, 154p, (2012).
[185] Kumar, R., Ismail AF. ***Fouling control on microfiltration/ultrafiltration membranes: Effects of morphology, hydrophilicity, and charge,*** Journal of Applied Polymer Science**,** 132, 21, 1-20, (2015).
[186] Qiu, J., Zhang, Y., Shen, Y., Zhang, Y., Zhang, H., Liu, J. ***Hydrophilic modification of microporous polysulfone membrane via surface-initiated atom transfer radical polymerization of acrylamide,*** Applied Surface Science, 256, 3274–3280, (2010).
[187] Zou, L., Vidalis, I., Steele, D., Michelmore, A., Low, SP., Verberk, JQJC. ***Surface hydrophilic modification of RO membranes by plasma polymerization for low organic fouling,*** Journal of Membrane Science, 369, 420–428, (2011).
[188] Gadelmawla, ES., Koura, MM., Maksoud, TMA., Elewa, IM., Soliman, HH. ***Roughness parameters,*** Journal of Materials Processing Technology, 123, 133-145, (2002).
[189] Kaya, Y., Ersan, G., Vergili, I., Gönder, ZB., Yilmaz, G., Dizge, N., Aydiner, C. ***The treatment of pharmaceutical waste water using in a submerged membrane bioreactor under different sludge retention times,*** Journal of Membrane Science, 442, 72–82, (2013).
[190] Yaman, M. ***Enstrümental Analiz Ders Notları***, Fırat Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, http://www.profdrmehmetyaman.com/ders_notlari/ens.pdf, (2016).
[191] Wang, J., Wang, Z., Wang, J., Wang S. ***Improving the water flux and bio-fouling resistance of reverse osmosis (RO) membrane through surface modification by zwitterionic polymer,*** Journal of Membrane Science, 493, 188–199, (2015).
[192] Lommatzsch, U., Pasedag, D., Baalmann, A., Ellinghorst, G., Wagner, H-E. ***Atmospheric Pressure Plasma Jet Treatment of Polyethylene Surfaces for Adhesion Improvement,*** Plasma Processes and Polymers, 4, S1041–S1045, (2007).
[193] Rabiller-Baudry, M., Maux, ML., Chaufer, B., Begoin, L. ***Characterisation of cleaned and fouled membrane by ATR-FTIR and EDX analysis coupled with SEM: application to UF of skimmed milk with a PES membrane,*** Desalination, 146, 123-128, (2002).
[194] Lujan-Facundo, MJ., Mendoza-Roca, JA., Cuartas-Uribe B., Alvarez-Blanco, S. ***Evaluation of cleaning efficiency of ultrafiltration membranes fouled by BSA using FTIR ATR as a tool,*** Journal of Food Engineering, 163, 1–8, (2015).
[195] Anonymous, ***Säuregrad bestimmung nach Soxhlet-Henkel (SH). Titratable acidity evaluation with the Soxhlet-Henkel (SH) method***. Milchwissenschaft. 18, 520, (1963).

[196] Kinski R. Uygulamalı Akışkanlar Mekaniği, Çeviren Yrd.Doç.Dr. Hüseyin Bulgurcu, ISBN 007 0729964, 532s, (1992).
[197] AOAC, ***Solids (total) in milk, method no. 926.08.*** In K. Helrich (Ed.), Official methods of analysis of AOAC International (15th ed.). Virginia, USA: AOAC International, (1990a).
[198] AOAC, ***Ash of milk (Gravimetric method), method no. 945.46.*** In K. Helrich (Ed.), Official methods of analysis of AOAC International (15th ed.). Virginia, USA: AOAC International, (1990b).
[199] BSI, ***Determination of fat content of milk and milk products (Gerber Method). In: Methods for Chemical Analysis of Liquid Milk and Cream.*** BSI bulletin N° 1741. London, U.K: British Standards Institution, (1989).
[200] AOAC. (1990c). ***Kjeldahl protein tayini***, In K. Helrich (Ed.), Official methods of analysis of AOAC International (15th ed.). Virginia, USA: AOAC International.
[201] Bonfatti, V., Grigoletto, L., Cecchinato, A., Gallo, L., Carnier, P. ***Validation of a new reversed-phase high-performance liquid chromatography method for separation and quantification of bovine milk protein genetic variants***. Journal of Chromatography A, 1195, 101–106, (2008).
[202] Soumya, E., Saad, IK., Abdellah, H., Hassan, L. ***Experimental and theoretical investigations of the adhesion time of Penicillium spores to cedar wood surface,*** Materials Science and Engineering, C33, 1276–1281, (2013).
[203] Kim, Y., Rana, D., Matsuuraa, T., Chung, W-J. ***Influence of surface modifying macromolecules on the surface properties of poly(ether sulfone) ultra-filtration membranes,*** Journal of Membrane Science, 338, 84–91, (2009).
[204] Dvořáková, H., Čech, J., Černák, M., SťaheL P. ***Plasma surface activation of high density polyethylene at atmospheric pressure,*** Nano conference, Oct 14th – 16th 2015, Brno, Czech Republic, EU, (2015).
[205] Chibowski, E., Holysz, L. ***Use of the Washburn Equation for Surface Free Energy Determination,*** Langmuir, 8, 710-716, (1992).
[206] Brant, JA., Childress, AE. ***Colloidal adhesion to hydrophilic membrane surfaces,*** Journal of Membrane Science, 241, 235–248, (2004).
[207] van Oss, CJ. ***Interfacial Forces in Aqueous Media,*** Marcel Dekker, CRC Press, Marcel Dekker Inc., New York, ISBN: 978-1-57444-482-7, 440p, (1994).
[208] van Oss, CJ. ***Acid-base interfacial interactions in aqueous media,*** Colloids Surface A, 78, 1–49, (1993).
[209] Brant, JA., Childress, AE. ***Assessing short-range membrane–colloid interactions using surface energetics,*** Journal of Membrane Science, 203, 257–273, (2002).
[210] Bouchard, CR., Jolicoeur, J., Kouadio, P., Britten, M. ***Study of humic acid adsorption on nanofiltration membranes by contact angle measurements,*** The Canadian Journal of Chemical Engineering, 75, 339-345, (1997).
[211] Kim, S., Hoek E.M.V. ***Interactions controlling biopolymer fouling of reverse osmosis membranes,*** Desalination, 202 333–342, (2007).
[212] Tsai, C-Y., Chang, Y-C., Huang, C. **Surface Hydrophilization of Polysulfone Membrane by Cyclonic Atmospheric Pressure Plasma** http://www.yzu.edu.tw/admin/rd/files/%E5%AD%B8%E7%94%9F/100y-MOE/%E8%AB%96%E6%96%87%E5%85%A8%E6%96%87/Surface%20Hydrophilization%20of%20Polysulfone%20Membrane%20by%20Cyclonic%20Atmospheric%20Pressure%20Plasma-%E8%94%A1%E6%99%AF%E5%85%83.pdf

[213] Castro Vidaurre, EF., Achete, CA., Gallo, F., Garcia, D., Simão, R., Habert AC. ***Surface Modification of Polymeric Materials by Plasma Treatment,*** Materials Research, 5, 1, 37-41, (2002).

[214] Kim, JT. ***Static And Dynamic Adsorption of B-Lactoglobulin on Polymeric Membrane Surface and Development of Novel Membranes By Surface Modification,*** The State University of New Jersey, Doctor of Philosophy, 160 p, U.S.A. (2007).

[215] Bolong, N., Ismaıl, AF., Salım, MR., Matsuura T. ***Miscibility Characteristics Of Poly (Ethersulfone) (Pes) Hollow Fıber Membranes wıth Charged-Surface Modifying Macromolecules (Csmm) for Water Separations Applications,*** Journal Teknologi, 49, 123–132, (2008).

[216] Jalali, A., Shockravi, A., Vatanpour, V., Hajibeygi, M. ***Preparation and characterization of novel microporous ultrafiltration PES membranes using synthesized hydrophilic polysulfide-amide copolymer as an additive in the casting solution,*** Microporous and Mesoporous Materials, 228, 1-13, (2016).

[217] Pelagade, SM. ***Surface modification of termoplastic polymers with plasma treatment,*** Department of Physics Faculty of Science The M.S. University of Baroda Vadodara-390002, 152 p, Gujarat, India, (2013).

[218] Wolkenhauer, A., Avramidis , G., Hauswald , E., Militz , H., Viöl, W. ***Sanding vs. plasma treatment of aged wood: A comparison with respect to surface energy,*** International Journal of Adhesion & Adhesives, 29, 18–22, (2009).

[219] Ismail, AF., Norida, R., Abdul Rahman, WAW., Matsuura, T., Hashemifard, SA. ***Preparation and characterization of hyperthin-skinned and high performances asymmetric polyethersulfone membrane for gas separation,*** Desalination, 273, 93–104, (2011).

[220] Çengel, YA., Cimbala, JM. ***Fluid mechanics : fundamentals and applications,*** 1st ed. ISBN 0–07–247236–7, Published by McGraw-Hill, a business unit of The McGraw-Hill Companies, Inc., 1221 Avenue of the Americas, New York, NY 10020, 956p, (2006).

[221] Musale, DA., Kulkarni, SS. ***Effect of membrane-solute interactions on ultrafiltration performance,*** Polymer Reviews, 38, 4, 615-636, (1998).

[222] He, X-C., Yu, H-Y., Tang, Z-Q., Liu, L-Q., Yan, M-G., Gu, J-S., Wei, X-W. ***Reducing protein fouling of a polypropylene microporous membrane by CO_2 plasma surface modification,*** Desalination, 244: 80–89 (2009).

[223] Antón, E., Álvarez, J., Palacio, L., Prádanos, P., Hernández, A., Pihlajamäki, A., Luque, S. ***Ageing of polyethersulfone ultrafiltration membranes under long-term exposures to alkaline and acidic cleaning solutions,*** Chemical Engineering Science,134,178–195, (2015).

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : İrem DAMAR HÜNER
Doğum Yeri : Ankara
Doğum Tarihi : 23.04.1984
Medeni Durumu : Evli
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Kalaba Anadolu Lisesi (1995-2002)
Lisans : Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi
Gıda Mühendisliği Bölümü (2002-2007)
Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı (Eylül 2007- Şubat 2010)

Çalıştığı Kurum

Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü
Araştırma Görevlisi, Ocak 2008-Haziran 2008

Trakya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü
Araştırma Görevlisi, Şubat 2009-

BİLİMSEL FAALİYETLER

SCI-SSCI veya SCI Expanded Kapsamındaki Yayınları
Damar, I. and Eksi, A. (2012). Antioxidant capacity and anthocyanin profile of sour cherry (Prunus cerasus L.) juice. Food Chemistry, 135, 2910-2914.

Uluslararası Hakemli Dergi Kapsamındaki Yayınları
Damar Huner, I. and Eksi, A. (2016). Antioxidant capacity, monomeric anthocyanin and total phenolic content of sour cherry nectar. Asian Journal of Chemistry, 28 (5), 1103-1107.

Uluslararası Bilimsel Toplantılarda Sunulan ve Bildiri Kitabında Basılan Bildiriler (Proceedings)
Damar Huner, I. and Gulec, H.A. (2016). Determination of surface characteristic of atmospheric pressure plasma modified polymeric ultrafiltration membrane via contact angle measurements. ISTEC 2016, International Science and Technology Conference, 13-15 Temmuz, Viyana, Avusturya (Sözlü Sunum-Tam Metin)

Damar I. and Güven A., (2010) Adverse Effects of Industrial Pollution On Agricultural Crops And Fresh Water In Ergene River Basin" Food Science, Engineering And Technologies–2010", 15–16 October, Plovdiv, Bulgaria (Sözlü Sunum-Tam metin)

Uluslararası Konferans ve Sempozyumlar
Damar Huner, I. and Gulec, H.A. (2014). Investigation of Fouling Mechanism of Commercial Microfiltration Membranes In Whey Processing. Balcan Agriculture Congress. 08-11 September 2014, Edirne, Turkey (Sözlü Sunum-Özet)

Damar Huner, I. and Gulec, H.A. (2015). Improvement of the Antifouling Performances of PVDF Ultrafiltration Membrane by Atmospheric Pressure Plasma Surface Modification In Whey Processing. Eurofoodchem XVIII, 13-16 October 2015, Madrid, Spain. (Poster Sunum)

Güleç HA., **Damar Huner I.,** Bagci U., Onsekizoglu Bagci P. (2015) Improving Ultrafiltration Process Performance During Whey Treatment By Atmospheric Pressure Argon Plasma Technology: Membrane Characterization. Euromembrane 2015, 06-10 September 2015, Aachen, Germany. (Poster Sunum)

Güleç HA., **Damar Huner I.** and Güçer Y. (2014). Interaction of beta-galactosidase from Escherichia coli with polycationic polymers, International Molecular Biology and Biotechnology Congress, Sarajevo, Bosnia-Herzegovina. (Poster Sunum)

Damar, I., and Ograsici. E. (2011). Applications of supercritical fluid extraction in food industry. International Food Congress-Novel Approaches in Food Industry, 26-29 May 2011, Cesme, Turkey. (Poster Sunum)

Ograsici, E., **Damar, I.** and Gulec, H.A. (2011). Application of high pressure processing and pulsed electric fields technologies in food processing. International Food Congress-Novel Approaches in Food Industry, 26-29 May 2011, Cesme, Turkey. (Poster Sunum)

Damar, I. and Eksi, A. (2010). Positive Healty Effects of Sour Cherry Juices. Traditional Foods From Adriatic To Caucasus, 15-17 April 2010, Tekirdag, Turkey (Poster Sunum)

Damar, I. and Eksi, A. (2010). Antioxidant Activity of Sour Cherry Juice From Concentrate. 1 St İnternational Congress On Food Technology, 3-6 November 2010, Antalya, Turkey (Poster Sunum)

Ulusal Hakemli Dergilerde Yayınlanan Makaleler

Damar Huner, I. and Gulec, H.A. (2016). Gıda Endüstrisinde Kullanılan Polimerik Yapıda Ultrafiltrasyon Membranlarının Serbest Yüzey Enerjisi Analizinde Farklı Yaklaşımların Karşılaştırılması, GIDA, 41:2, 77-84

Damar, I. ve Karadeniz, F. (2012). Biyoaktif peptitlerin ve proteinlerin antioksidan aktiviteleri ve fonksiyonel gıdalarda kullanılabilirliği. Dünya Gıda, 6, 70-75.

Ulusal Bilimsel Toplantılarda Sunulan ve Bildiri Kitabında Basılan Bildiriler

Damar Huner, I. and Gulec, H.A. (2016). Peynir Altı Suyu Proteinlerinin İnsan Sağlığı Üzerindeki Olumlu Etkileri. 12. Gıda Kongresi, 5-7 Ekim 2016, Edirne (Poster Sunum-Özet)

Damar, I ve Karadeniz, F. (2012). Gıda Endüstrisi Yan Ürünlerinin Değerlendirilmesi. Türkiye 11. Gıda Kongresi, 10-12 Ekim Hatay. (Sözlü Sunum-özet)

Damar İ., Demirok E., Turhan Ö., Ekim M. Ö., Hastaoğlu E., Açıkgöz G., Denge A., Muhacir N. (2008). Avrupa Ülkelerinde Ticari Sofralık Zeytin İle Zeytinyağı Üretim Teknikleri Konusunda Eğitim-I-Zeytincilik Araştırma Sahası, I Ulusal Zeytin Öğrenci Kongresi, 17-18 Mayıs 2008, Balıkesir, Türkiye (Sözlü Sunum: İrem DAMAR-Tam metin)

Projeler

Araştırmacı, "Peynir Altı Suyunun Saflaştırılmasında Kullanılan Plazma Modifiye Membranların Kirlenme Karakteristiklerinin İncelenmesi" TÜBAP-2014-75, Yürütücü: Doç. Dr. Hacı Ali GÜLEÇ-Devam Ediyor

Bursiyer, ''Vişne Suyunun Antosiyanin Profili Ve Antioksidan Kapasitesi ve İşleme Sırasında Değişimi'' 108O610 Numaralı Tübitak Hızlı Destek Projesi Bursiyeri, 11.2008 - 11.2009.

Yararlanıcı, ''Avrupa Ülkelerinde Ticari Sofralık Zeytin İle Zeytinyağı Üretim Teknikleri Konusunda Eğitim (TOTE)'' TR/06/F/PL2-019 AB Projeleri,Ulusal Ajans, Leonardo Da Vinci Projesi Yararlanıcısı, 2006-2007 (Üç Aylık İtalya' da Eğitim, 07.2006 - 10.2006.