

GIDA ENDÜSTRİSİNDE KULLANILAN POLİMERİK YAPIDA ULTRAFİLTRASYON MEMBRANLARININ SERBEST YÜZEY ENERJİSİ ANALİZİNDE FARKLI YAKLAŞIMLARIN KARŞILAŞTIRILMASI

İrem Damar Hüner*, Hacı Ali Güleç

Trakya Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Edirne

Geliş tarihi / Received: 31.07.2015

Düzeltilerek Geliş tarihi / Received in revised form: 03.11.2015

Kabul tarihi / Accepted: 17.11.2015

Özet

Bu çalışmanın amacı, polisülfon (PS) yapıda ultrafiltrasyon membranının serbest yüzey enerjisinin (SYE) hesaplanmasında kullanılan farklı yaklaşımların karşılaştırılmasıdır. PS membranının serbest yüzey enerjisi, Zisman Plot (ZP), Equation of State (ES), Fowkes/OWRK (GO), Wu (HO) ve vanOss-Chaudhury-Good (AB) yaklaşımları ile hesaplanmıştır. ZP ve HO yaklaşımları ile hesaplanan SYE sonuçları, diğer yaklaşımların sonuçlarından istatistiksel olarak farklı bulunmuştur ($P<0.01$). GO yaklaşımında toplam SYE 38.0 ± 2.3 mN/m, AB yaklaşımında ise 36.1 ± 1.8 mN/m hesaplanmıştır. İki yaklaşımın dağılım ve polar bileşen sonuçları arasında da istatistiksel olarak fark gözlenmemiştir ($P>0.01$). Ancak AB yaklaşımı yüzey enerjisinin elektron alıcı (1.0 ± 0.7 mN/m) ve verici bileşenleri (12.8 ± 1.4 mN/m) ile ilgili daha detaylı bilgi sağlamıştır. Sonuç olarak ayırım prosesleri süresince besleme çözeltilerinin karakteristik özelliklerinde değişimler meydana geldiği için, polimerik yapıda membran yüzey özelliklerinin üç farklı test sıvısıyla analiz edilmesinin daha doğru bir yaklaşım olduğu ortaya konulmuştur.

Anahtar kelimeler: Polisülfon, ultrafiltrasyon, membran, temas açısı, serbest yüzey enerjisi

SURFACE FREE ENERGY ANALYSIS OF POLYMERIC ULTRAFILTRATION MEMBRANES USED IN FOOD INDUSTRY: A COMPARISON OF DIFFERENT APPROACHES

Abstract

The aim of this study was to compare of different approaches used to calculate the surface free energy (SFE) of polysulfone ultrafiltration membrane. SFE of polysulfone membrane was calculated by Zisman Plot (ZP), Equation of State (ES), Fowkes/OWRK (GM), Wu (HM) and van Oss-Chaudhury-Good (AB) approaches. The results of ZP and HM approaches were significantly different than the others ($P<0.01$). According to GM and AB methods, the total SFE values were 38.0 ± 2.3 and 36.1 ± 1.8 mN/m, respectively. No statistical difference observed between two approaches based on dispersive and polar components ($P>0.01$). However, AB approach provided more detailed information about electron-acceptor (1.0 ± 0.7 mN/m) and electron-donor (12.8 ± 1.4 mN/m) components of the SFE. In conclusion, carrying out the analysis of surface characteristics of a polymeric membrane with three different test liquids used in AB approach have shown to be a more accurate way due to variation of characteristics of feed solutions during the separation processes.

Keywords: Polysulfone, ultrafiltration, membrane, contact angle, surface free energy

*Yazışmalardan sorumlu yazar / Corresponding author;

✉ irem_damar@hotmail.com,

☎ (+90) 284 226 1218/1315,

☎ (+90) 284 226 1225

GİRİŞ

Son yıllarda membran teknolojileri gıda endüstrisi ve biyoteknoloji alanlarında ayırım ve saflaştırma süreçlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (1-3). Düşük sıcaklıkta çalışma olanağı, düşük enerji tüketimleri, proses hattına kolay entegrasyon ve çevre dostu özellikleri, geleneksel yöntemlere kıyasla bu tercihin en önemli nedenleridir (4, 5).

Membran ayırım süreçlerinde yaygın olarak polimerik yapıda ticari membranlar kullanılmaktadır (6). Ancak polimerik membranların doğal yapıları gereği oluşan membran kirlenmesi sonucu meydana gelen permeat akısındaki azalma, bu membranların özellikle gıda sanayinde kullanımını sınırlayan en önemli sorundur (7, 8). Membran kirlenmesi özellikle süreç verimliliğini olumsuz yönde etkilemekte ve oluşturduğu ek giderler nedeniyle ekonomik kayıplara neden olmaktadır (9). Membran kirlenmesi probleminin; membranın yüzey özellikleri, özellikle de yüzeyin hidrofobik karakteri ve pürüzlülüğü ile direkt ilgili olduğunu gösteren pek çok çalışma mevcuttur (10-13). Bu nedenle, kullanılacak sürecin doğasına en uygun membran materyalinin seçimi ve dolayısıyla membran kirlenmesi probleminin en aza indirilmesi için ıslanma olayı temelinde materyalin yüzey özelliklerinin (yüzey enerjisi ve yüzey yükü) hızlı ve doğru bir şekilde saptanması ve gerekli ise hedefe yönelik modifikasyon yapılması son derece önemlidir (14). Bu bağlamda temas açısı ölçümleri, hem materyal yüzeyinin serbest enerjisi ve ıslatılabilirliği hakkında bilgi veren hem de yüzey yükünün belirlenmesini sağlayan bir yöntem olarak sıklıkla kullanılmaktadır (15). Temas açısı ölçümü kolay, kullanışlı ve duyarlı bir yöntemdir ve ilk kez 1805 yılında katı, sıvı ve gaz arasındaki denge göz önüne alınarak Thomas Young tarafından tanımlanmıştır (16).

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (1)$$

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

Temas açısı ölçümleri kullanılarak direkt olarak hesaplanamayan serbest yüzey enerjisi (SYE), Zisman Plot (ZP), Equation of State (ES), Fowkes/OWRK (Geometrik Ortalama, GO), Wu (Harmonik Ortalama, HO) ve vanOss-Chaudhury-Good (Asit-Baz, AB) olmak üzere beş farklı yaklaşımla dolaylı olarak hesaplanabilmektedir. Analiz edilen yüzeyin pürüzlü olması, temas açısı ölçümünde farklı yöntemlerin (asıllı damla, tutuklanmış kabarcık vb.) kullanılması ve seçilen test sıvılarının farklılığı nedeniyle, genellikle SYE hesaplamalarında, hesaplamada kullanılan yaklaşıma bağlı olarak, farklı sonuçlar elde edilmektedir. Bununla birlikte, aynı temas açısı yöntemi, aynı test sıvısı ve aynı

materyal kullanılarak yapılan çalışmalarda da yaklaşımların farklı sonuç verdiği görülmektedir. Bunun temel nedeni kuramların kurulmasında yüzeye etki eden kuvvetlerin farklı şekillerde tanımlanması ve bu yönde çeşitli varsayımlar yapılmasıdır (17).

ZP yaklaşımı, SYE hesaplamak için kullanılmasına rağmen, temelinde düşük enerjili polimerlerin kritik yüzey gerilimlerini (γ_c) tahmin edebilmek için tasarlanmış deneysel bir yaklaşımdır. Bu nedenle bir sıvının katı yüzeyini tamamen ıslatmadığı durumlarda doğru sonuçlar vermemektedir (18). ES yaklaşımında tek test sıvısı ile çalışılması ve SYE ile dağılım kuvvetlerin eşit öngörülmesi nedeniyle yaklaşımın tam olarak tanımlanamadığı ve eksik kaldığı kabul edilmektedir (19, 20). GO yaklaşımı literatürde sıklıkla kullanılmakta ve bu yaklaşımda, sıvı ile temas halindeki bir katının SYE dispersiyon (γ_{SV}^d) ve polar (γ_{SV}^p) bileşenlerin geometrik ortalaması olarak ifade edilmektedir. Temelinde yatan hipotez aynı olmakla birlikte, HO yaklaşımında geometrik ortalama yerine harmonik ortalama kullanılmaktadır (21). AB yaklaşımı, SYE'nin polar bileşenini (γ_{SV}^p), asit ve baz olarak nitelendirilen iki kısma ayırarak, yüzeyin elektron alıcı ve verici özelliklerini tanımlamıştır. Bu nedenle son yıllarda SYE hesaplamalarında sıklıkla tercih edilen yaklaşım konumundadır (22). Literatürde farklı yapıdaki polimerik membranlarla yapılan çalışmalar incelendiğinde, SYE hesaplamak için farklı yaklaşımların kullanıldığı görülmektedir. Bu durum yapılan çalışmalar arasında farklılığa neden olarak, sonuçların bir bütünlük içerisinde değerlendirilmesini zorlaştırmaktadır. Bu çalışmada, PS yapıdaki ultrafiltrasyon membranının yüzey özelliklerinin belirlenmesinde farklı yaklaşımlar arasındaki yorumsal farklılığın değerlendirilmesi ve yaklaşımlar arasındaki farklılıkların istatistiksel olarak ortaya koyulması amaçlanmıştır. Bu sayede, gıda endüstrisinde kullanılan farklı ayırım uygulamaları için polimerik materyal tercihinde, ıslanma olayı temelinde (serbest yüzey enerjisi ve yüzey yükü) yüzey özelliklerinin doğru bir şekilde tanımlanmasının önemi ortaya koyulmuştur.

MATERYAL VE YÖNTEM

Materyal

Bu çalışmada kullanılan polisülfon (PS) yapısındaki ultrafiltrasyon membranı Mycrodyne NADIR® (Almanya) firmasından 5 m x 1 m boyutlarında temin edilmiştir. Temas açısı ölçümlerinde kullanılacak membranlar 76 mm x 20 mm boyutlarında kesilerek, cam bir destek üzerine sabitlenmiştir. Membrana ait spesifik özellikler Çizelge 1'de detaylı olarak verilmiştir.

Çizelge 1. Ticari membranın teknik özellikleri
Table 1. Specific properties of commercial membrane

Ultrafiltrasyon Membrani Ultrafiltration Membrane	MWCO (kDa)	Membran materyali Material	Saf su akışı Pure Water Flux (L/m ² h)
US100	100	PS	>300 ¹⁾

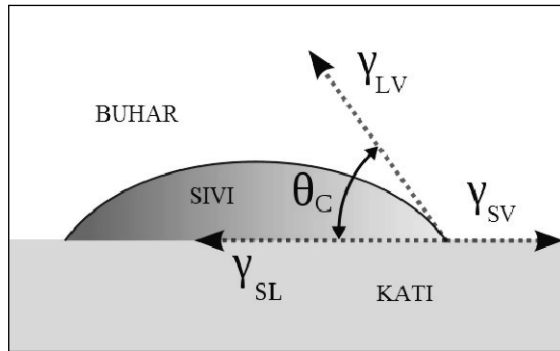
¹⁾Çalışma koşulları: 0.7 bar, 20°C, 700rpm, PS: Polisülfon, MWCO: Molecular weight cut off

¹⁾Test conditions: 0.7 bar, 20 °C, stirred cell 700rpm, PS: Polysulfone, MWCO: Molecular weight cut off

Yöntem

Temas Açısı Ölçümü

Temas açısı ölçümlerinde KSV AttensionTheta (Finlandiya) sistemi kullanılmıştır. Sistem, x-y-z düzleminde örnek hareketine izin veren bir gövde yanında, 60 fps hızında çekim yapabilen bir dijital kamera, otomatik sıvı dispenser, bilgisayar ve OneAttention yazılımından oluşmaktadır. Membran yüzeyinin temas açısı değerlerini ölçmek için asılı damla (sessile drop) tekniği kullanılmıştır. Temas açısı hesaplanan sistem sıvı (ultra saf su/formamid/diyodometan), katı yüzey ve hava içeren bir üçlü faz sisteminden oluşmaktadır (Şekil 1). Sistemde standart test sıvısı olarak, farklı yüzey enerjisi değerlerine sahip olan ultra saf su (PURELAB Option-Q), formamid (F7508, Sigma Aldrich) ve diyodometan (158429, Sigma Aldrich) (Çizelge 2) kullanılmıştır. Standart test sıvıları membran yüzeyine otomatik sıvı dispenser ile damla hacmi 2.5 µL ve damlatma hızı 2 µL/s olacak şekilde damlatılmıştır. Her bir yüzey için 10 farklı noktadan 1 dakikada 60 ölçüm alınmış ve bu ölçümlerin ortalaması derece cinsinden temas açısı olarak ifade edilmiştir. Sonuçlar ortalama ve standart hata olarak verilmiştir.



Şekil 1. Katı yüzey, sıvı damlası ve hava arasındaki üçlü faz dengesi

Figure 1. Contact angle in a three-phase system consisting of solid surface, liquid, and air

Çizelge 2. Kullanılan test sıvılarının OneAttention sisteminden alınan teknik özellikleri
Table 2. Specific properties of the test liquids used in this study (from OneAttention software)

Test Sıvısı (Test Liquids)	γ^{tot} [mN/m]	γ^d (γ^{AW}) [mN/m]	γ^p (γ^{AB}) [mN/m]	γ^r [mN/m]	γ^b [mN/m]	g [g/cm ³]	T [°C]	Ma [gmol]
Su (Water)	72.80	21.80	50.00	25.50	25.50	0.998	20.0	18.01
FA ^a	58.00	39.00	19.00	2.28	39.60	1.133	20.0	45.04
DIM ^b	50.80	50.80	0.00	0.00	0.00	3.325	25.0	267.84

^a: Formamid, ^b: Diyodometan, ^a: Formamide, ^b: Diiodomethane

Ultra saf su, formamid ve diyodometan damlacıklarından elde edilen temas açısı değerleri ile yüzey enerjisinin toplam (γ^{tot}), dağılım (γ^d), polar (γ^p), asit (γ^r) ve baz (γ^b) gibi bileşenlerin hesaplanması için 5 farklı SYE yaklaşımı kullanılmıştır.

Serbest Yüzey Enerjisinin Hesaplanması

Zisman Plot Yaklaşımı (ZP)

Zisman ve ark. 1950 yılında düşük enerjili polimerlerin kritik yüzey gerilimlerini (γ_c) tahmin edebilmek için deneysel bir yaklaşım geliştirmişlerdir (23). Bu yaklaşımın uygulanabilmesi için sıvının katıyı tamamen ıslatması gerekmektedir. Bu yaklaşımda, çalışılan katı üzerinde farklı yüzey enerjisine sahip organik sıvıların homolog serilerinin temas açısı ölçümü yapılarak, ölçülen temas açılarının kosinüslerine karşı sıvıların yüzey gerilimleri grafiğe geçirilmektedir. n-alkanlardan elde edilen temas açılarının kosinüs değerleri, sıvıların yüzey gerilimlerine karşı grafiğe geçirildiğinde doğrusal bir eğri elde edilmektedir. $\cos\theta=1$ noktasında yani $\theta=0^\circ$ iken bu doğrunun ekstrapolasyonu, o noktada sıvının yüzey gerilimine eşit olan katının kritik yüzey gerilimini (γ_c) vermektedir (23, 24).

Equation of State Yaklaşımı (ES)

Neumann ve ark. (25) katı-sıvı arasındaki ara yüzey geriliminin (γ_{SL}), kullanılan sıvı ve ideal katının yüzey gerilimlerinin bir fonksiyonu olduğunu ileri sürmüşlerdir. Berthelot 19. yy'ın sonlarında ara yüzeydeki adhezyon işinin (W_{SL}) katının kohezyon işi (W_{SS}) ile sıvının kohezyon işinin (W_{LL}) geometrik ortalamasına eşit olduğunu öngörmüştür (26). Buna göre adhezyon işi aşağıdaki eşitlikle tanımlanmıştır;

$$W_{SL} = \sqrt{W_{SS}W_{LL}} \quad (2)$$

Kohezyon işi ve Eşitlik (2) W_{SL} birleştirildiğinde aşağıdaki gibi tanımlanır;

$$W_{SL} = 2\sqrt{\gamma_{SV}\gamma_{LV}} \quad (3)$$

Eşitlik (3) ile Young-Dupree eşitliği birleştirildiğinde γ_{SL} aşağıdaki denklem ile hesaplanmaktadır;

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2\sqrt{\gamma_{SV}\gamma_{LV}} \quad (4)$$

Girifalco ve Good (27), ES denklemine ara yüzey etkileşimlerini daha iyi karakterize etmek için Φ parametresini eklemiştir ve aynı tip etkileşime sahip yüzeylerde $\Phi = 1$ olarak kabul edilmiştir. Neumann ve ark. Φ parametresini açıklamak için aşağıdaki eşitliği türetmişlerdir (28, 29);

$$\Phi = e^{-\beta(\gamma_{LV}-\gamma_{SV})^2} \quad (5)$$

Yaklaşımın moleküller arası etkileşimleri içermesi amacıyla aşağıdaki eşitlik geliştirilmiştir.

$$\gamma_{SL} = \frac{(\sqrt{\gamma_{SV}-\gamma_{LV}})^2}{1-0.015\sqrt{\gamma_{SV}\gamma_{LV}}} \quad (6)$$

Li ve Neuman (28) minimum γ_{SL} değerinin negatif değer alamayacağını göstermişlerdir. Sıfırın altında değer almaması için Eşitlik (6) aşağıdaki şekilde modifiye edilmiştir;

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - [2(\sqrt{\gamma_{SV}\gamma_{LV}})\exp - \psi(\gamma_{LV} - \gamma_{SV})^2] \quad (7)$$

Bu eşitlikte $\psi = 0.000115\left(\frac{m^2}{mJ}\right)^2$ değerini almaktadır

ve Young-Dupree eşitliği birleştirildiğinde ES yaklaşımının ana denklemi elde edilmektedir.

$$\cos \theta = -1 + 2\sqrt{\frac{\gamma_{SV}}{\gamma_{LV}}}\exp - \beta(\gamma_{LV} - \gamma_{SV})^2 \quad (8)$$

$\beta = 0.0001247$ 'dir ve deneysel olarak belirlenmiştir (30).

Fowkes/OWRK (Geometrik Ortalama) Yaklaşımı (GO)

Fowkes yaklaşımına göre, SYE'si birbiri ile ilişkili olmayan spesifik etkileşimlerin toplamı olarak tanımlanmıştır (31).

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SV}^d + \gamma_{SV}^p + \gamma_{SV}^h + \gamma_{SV}^i + \gamma_{SV}^{ab} + \gamma_{SV}^o \quad (9)$$

Eşitlikte, d; dispersiyon, p; polar, h; hidrojen bağı, i; indüksiyon, ab; asit-baz etkileşimleri ve o; bunların dışında kalan bütün etkileşimleri ifade etmektedir.

Fowkes'a (32) göre dispersiyon etkileşimler elektron dipol dalgalanmalarından kaynaklanan London etkileşimleri ile ilgilidir ve yaklaşım sadece dispersiyon etkileşimlerinin etkili olduğu bir ara yüzün serbest enerjisini bulmak üzerine kurulmuştur. Katı sıvı ara yüzün SYE'si adhezyon kuvvetlerinin geometrik ortalamasını kullanılarak hesaplanmaktadır.

Katı ile sıvı arasındaki adhezyon işinin dispersiyon bileşeni Eşitlik (10) ile ifade edilmektedir.

$$W_{SL}^a = 2\sqrt{\gamma_{SV}^d\gamma_{LV}^d} \quad (10)$$

London dispersiyon kuvvetlerinden etkilenen ara yüz gerilimi Eşitlik (11) ile tanımlanmıştır.

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2\sqrt{\gamma_{SV}^d\gamma_{LV}^d} \quad (11)$$

Eşitlik (11) ve Young-Dupree eşitliği birleştirildiğinde Fowkes-Young eşitliği elde edilmektedir.

$$\cos \theta = -1 + 2\sqrt{\gamma_{SV}^d}\left(\sqrt{\frac{\gamma_{LV}^d}{\gamma_{LV}}}\right) \quad (12)$$

Owens ve Wendt (33), Fowkes yaklaşımını temel alarak, Eşitlik (9)'daki dispersiyon (γ_{SV}^d) kuvvetlerinin dışındaki bütün etkileşimleri polar (γ_{SV}^p) etkileşim gibi varsayarak yeni bir yaklaşım geliştirmişlerdir. Bu yaklaşıma göre, katının yüzey gerilimi (γ_{SV}^n) ve (γ_{SV}^p) bileşenlerinin toplamından oluşmaktadır. Sıvı ile temas halindeki bir katının adhezyon serbest enerjisi dispersiyon ve polar bileşenlerin geometrik ortalaması ile ifade edilmektedir. Katı-sıvı sistem için dispersiyon ve polar kuvvetlerinden etkilenen ara yüz gerilimi tanımlanmakta ve ara yüz gerilimi Young eşitliği ile birleştirildiğinde OWRK eşitliği elde edilmektedir.

$$0.5\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = \sqrt{\gamma_{SV}^d\gamma_{LV}^d} + \sqrt{\gamma_{SV}^p\gamma_{LV}^p} \quad (13)$$

Wu (Harmonik Ortalama) Yaklaşımı (HO)

Wu (34) Owens ve Wendt'in teorisini kabul etmiş fakat geometrik ortalama yerine harmonik ortalama kullanmıştır. Eşitlik Young-Dupree eşitliği ile birleştirildiğinde Wu eşitliği oluşmaktadır.

$$0.25\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = \left[\frac{\gamma_{SV}^d\gamma_{LV}^d}{\gamma_{SV}^d+\gamma_{LV}^d} - \frac{\gamma_{SV}^p\gamma_{LV}^p}{\gamma_{SV}^p+\gamma_{LV}^p}\right] \quad (14)$$

Eşitlik (13 ve 14)'ün çözülmesi için yüzey gerilimi bilinen 2 test sıvısı ile çalışılmakta ve sıvıların dispersif ve polar bileşen değerleri eşitlikte yerine konularak katının SYE değerine ulaşılmaktadır.

vanOss-Chaudhury-Good (Asit-Baz) Yaklaşımı (AB)

Bu yaklaşım sıvı ve katı ara yüzündeki moleküller arasındaki elektron alma verme etkileşimleri göz önüne alınarak vanOss, Good ve Chaudhury tarafından ileri sürülmüştür (35). Bu yaklaşıma göre, katının yüzey gerilimi 2 bileşen arasındaki Lifshitz-van der Waals kuvvetlerinin $[(\gamma)^{LW}]$ ve Lewis asit-baz etkileşimlerinin $[(\gamma)^{AB}]$ toplamıdır (Eşitlik 15). 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 etmektedir (36, 37).

$$\gamma_{SV}^{TOT} = \gamma_{SV}^{LW} + \gamma_{SV}^{AB} \quad (15)$$

Temas açısı ölçümü için kullanılan her iki faz içinde γ_{SV}^{AB} (polar bileşen) kendi içinde elektron alıcı (Lewis asit, γ^+) ve elektron verici (Lewis baz, γ^-) bileşen olmak üzere ikiye ayrılmaktadır ve bu bileşenlerin kohezyon kuvvetlerinin geometrik ortalaması asit-baz bileşenlerinin SYE'ni oluşturmaktadır (Eşitlik 16).

$$\gamma_{SV}^{TOT} = \gamma_{SV}^{LW} + \gamma_{SV}^{AB} \quad (16)$$

Katı sıvı arayüzey gerilimini ifade eden eşitlik, Young-Dupre eşitliği ile birleştirildiğinde asit-baz eşitliği ortaya çıkmaktadır.

$$\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = 2 \left[\sqrt{\gamma_{SV}^{LW} \gamma_{LV}^{LW}} + \sqrt{\gamma_{SV}^+ \gamma_{LV}^-} + \sqrt{\gamma_{SV}^- \gamma_{LV}^+} \right] \quad (17)$$

Asit-baz eşitliğinin çözülebilmesi için katının yüzey gerilim bileşenlerinin γ_{SV}^+ , γ_{SV}^- , γ_{SV}^{LW} bulunması gerekmektedir. Bu nedenle özellikleri bilinen en az 3 standart test sıvısına ihtiyaç duyulmaktadır. Temas açısı ölçümlerinde genellikle standart test sıvısı olarak yüzey gerilim bileşenleri bilinen, diiodometan gibi Lewis asit etkileşimi göstermeyen (dispersif) monopolar, formamid gibi yüksek oranda bazik, düşük oranda asidik karakter gösteren bipolar ve asit-baz karakteri eşit olarak barındıran su gibi sıvılar kullanılmaktadır (37, 38).

İstatistik Değerlendirme

SYE hesaplamak için kullanılan yaklaşımların ortalamalarını birbirleriyle karşılaştırmak amacıyla ANOVA Tek Yönlü Varyans analizi kullanılmıştır. Yaklaşımlar arasında farklılığın önemi TUKEY çoklu karşılaştırma testi ile belirlenmiştir. Analizler Minitab (Release, 14.2) istatistik programında gerçekleştirilmiştir.

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

PS yapıda US100 kodlu ticari membranın su, diiodometan ve formamid temas açısı değerleri Çizelge 3'de verilmiştir. Bu sonuçlar US100 membranın kısmen hidrofobik ($\theta > 65^\circ$) bir karakterde olduğunu göstermektedir. Metsamuuronen ve Nyström (39) aynı firmadan sağlanan US100 PS membranın su temas açısını asılı damla metodu kullanarak $62 \pm 2^\circ$ olarak belirlemişken, Wavhal (40) farklı bir üreticiden sağladığı US100 membranın su temas açısını aynı yöntemle 85° olarak ölçmüştür. Muppala ve ark. (41) PS yapıda membranın su temas açısı değerini yaklaşık 70° olarak bildirmişlerdir.

Farklı kaynaklardan temin edilen polimerik membranların ıslanma özelliklerinde tespit edilen bu farklılığın nedenleri, üretim şekilleri ve üretimde kullanılan çözügen, stabilizatör ve katkı çeşit ve türlerindeki farklılıklar olarak düşünülmektedir.

Çizelge 3. US100 PS membrana ait temas açısı ölçümleri
Table 3. Contact angle measurements of US100 PS membrane

Test sıvıları Test Liquids	Temas Açısı (θ°) Contact Angle (θ°)	
	Ortalama Mean value	Standart Hata Standard Deviation
Ultra saf su Ultra pure water	71.00	6.46
Formamid/Formamide	55.73	5.76
Diiodometan/Diiodomethane	59.42	2.74

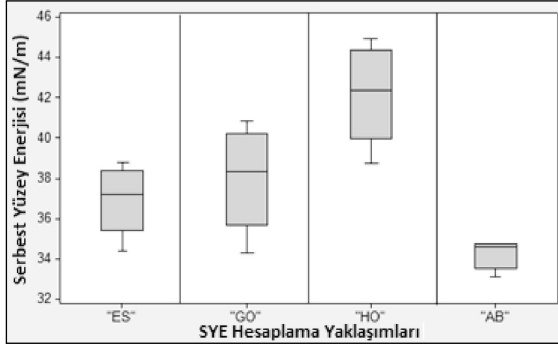
Çizelge 3'deki temas açısı ölçümleri kullanılarak, 5 farklı yaklaşımla SYE ve SYE bileşenleri hesaplanmıştır (Çizelge 4). ZP yaklaşımıyla elde edilen SYE değeri, diğer yaklaşımlara kıyasla daha düşük çıkmıştır. Wu (42) yapmış olduğu bir çalışmada, ZP yaklaşımıyla SYE değerinin %10-15 oranında daha düşük hesaplandığını göstermiştir. Bu durumun temel nedeni, yaklaşımda SYE'ne benzeyen bir ifade olan "kritik yüzey geriliminin (γ_c)" hesaplanmasıdır. γ_c katının yüzey karakteristiğini belirleyen deneysel bir veri iken, SYE termodinamik bir parametredir (18). Bu nedenle sonuçlar SYE'ni ifade etmemekte ve deneylerde homolog n-alkan serisi kullanılmadığı için yüksek standart hata (± 18.8) oluşmaktadır. Standart hatanın diğer ölçümlere göre 2 kat yüksek çıktığı Gindl ve ark. (17) tarafından da ifade edilmiştir. Bu durum, yaklaşımın düşük enerjili yüzeylerde polar olmayan sıvılar ile çalışıldığında katının yüzey karakteristiğiyle ve ıslanılabilirlik ile ilgili doğru sonuçlar vermesiyle açıklanabilmektedir (22). Diğer yaklaşımlarla karşılaştırıldığında ZP yaklaşımının en önemli dezavantajları deney prosedürünün fazla zaman alması (23) ve teorik alt yapısının yetersiz olması nedeniyle SYE'nin polar ve dispersif bileşenlerinin tahminini olanaksız kılmasıdır (17).

Çizelge 4 incelendiğinde, ES, GO, HO ve AB yaklaşımlarının sonuçlarının birbirine yakın olmasına rağmen, γ^{tot} en yüksek HO yaklaşımında bulunmuştur. Bu sonuca göre HO yaklaşımı ANOVA tek yönlü varyans analizine göre diğer yaklaşımlardan farklıdır ($P < 0.01$) (Şekil 2). Literatür

Çizelge 4. US100 PS membrana ait farklı yaklaşımlarla hesaplanan SYE ve SYE bileşenleri
Table 4. The surface free energy (SFE) and SFE components of US100 PS membrane calculated with different approaches

Yaklaşımlar Approaches	γ^{tot} [mN/m]	γ^d (γ^{LW}) [mN/m]	γ^o (γ^{AB}) [mN/m]	γ^- (Asit) [mN/m]	γ^+ (Baz) [mN/m]
ZismanPlot (ZP)	23.6 \pm 18.8	-	-	-	-
Equation of State (ES)	37.0 \pm 1.5	37.0 \pm 1.5	-	-	-
Fowkes/OWRK (GO)	38.0 \pm 2.3	27.9 \pm 1.9	10.2 \pm 2.4	-	-
Wu (HO)	42.2 \pm 2.2	28.3 \pm 1.7	13.9 \pm 2.5	-	-
vanOss-Chaudhury-Good (AB)	36.1 \pm 1.8	28.9 \pm 1.6	7.2 \pm 1.1	1.0 \pm 0.7	12.8 \pm 1.4

verileri incelendiğinde, HO yaklaşımından elde edilen sonuçların genel olarak polimerik materyallerin SYE'si ve ıslanabilirliği konusunda yaygın olarak kullanılmadığı vurgulanmıştır (43).



Şekil 2. 5 farklı yaklaşımla hesaplanan SYE'nin ortalama ve standart hatalarının kutu-serim gösterimi.

Figure 2. Box and whisker plot of mean value and standard deviation of SFE calculated with 5 different approaches

ANOVA analizine göre, toplam SYE değerleri açısından ES, GO ve AB yaklaşımları arasında fark bulunmamaktadır ($P>0.01$). Fakat ES yaklaşımı γ^{ot} bileşeni ile γ^{d} bileşenini eşit olarak kabul etmektedir ve bu durum yaklaşımın en büyük problemi olarak bilinmektedir (17). Yaklaşımın prensibinde sadece bir sıvı kullanılmaktadır ve hangi sıvı kullanılırsa kullanılsın toplam SYE aynı çıkmaktadır. Diğer teorilerle karşılaştırıldığında tek sıvı kullanan tek teorinin bu olduğu görülmektedir. Bu nedenle bu teori literatürde yoğun olarak eleştirilmiş ve yaklaşımın termodinamik açıdan doğru olmadığı gösterilmiştir (19, 20). Yaklaşımda elde edilen eşitlik sonucunda alınan sonuç ile deneysel veriler arasında büyük farklılıklar bulunmaktadır. Neumann ve ark. (28) bu yaklaşımın temelini atarken yüzeyde oluşan hidrojen bağları ve asit-baz etkileşimleri gibi kimyasal etkileri göz ardı etmişlerdir. Bütün yüzey gerilimine etki eden kuvvetleri van der Waals etkileşimleri olarak öngörmüşlerdir. Bu nedenle yaklaşım tam olarak tamamlanmamış kabul edilmekte ve yüzey gerilimi hesaplamaları için yaklaşımın kullanılması tavsiye edilmemektedir (22).

GO ve AB yaklaşımında SYE'nin γ^{ot} , γ^{d} ve γ^{p} değerleri arasında istatistiksel olarak fark olmamasına rağmen ($P>0.01$), AB yaklaşımı polar bileşen bazında US100 membran yüzeyinin elektron alıcı (1.0 ± 0.7 mN/m) ve verici bileşenleri (12.8 ± 1.4 mN/m) ile ilgili detaylı bilgi vermiştir. Literatür incelendiğinde, bir materyalin SYE'nin hesaplanması için en yaygın kullanılan yaklaşımın GO yaklaşımı olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, güçlü polar ya da hidrojen bağı etkileşimlerinin etkin olduğu katı yüzeylerde bu yaklaşımın doğru olmadığı ayrıca öne sürülmektedir (24). Yani yaklaşım ara

yüzeydeki asit-baz etkileşimlerini göz ardı ettiği için eksik olarak kabul edilmektedir (22). Zuove ark. (44) hidrofobik karakterdeki polivinilidenflorid (PVDF) membranın yağ kirlenmesine karşı olan direncini artırmak amacıyla hidrofilik yönde yüzey modifikasyonu yaptıkları bir çalışmada, işlem görmemiş membranın toplam SYE'ni 21.71 mN/m olarak hesaplamışlardır. Hidrofilik modifikasyon sonucunda bu değer 54.23 mN/m olarak bulunmuştur. Su teması açısındaki değişim ise 120° 'den 5° 'ye kadar azalma şeklinde rapor edilmiştir. Yani bir yüzeyin hidrofilisite düzeyi arttığında toplam SYE'nin de yükseldiği şeklinde yorumlanabilir. Ancak tam ve doğru bir değerlendirme yapmak için, SYE'nin elektron alıcı ve verici bileşenlerinin polarite düzeyine payasal katkısı matematiksel olarak değerlendirilmelidir. Gindl ve ark. (17) ahşap bir yüzeyin SYE'sini hesaplamak için 5 farklı hesaplama yaklaşımını kullanmıştır. Sonuç olarak AB yaklaşımının, doğal bir polimer olan ve selüloz, lignin ve hemiselüloz türevlerinden oluşan ahşabın kimyasal kompozisyonu hakkında diğer yaklaşımlara göre daha detaylı bilgi verdiği ve ahşap yüzeylerin kaplama (adhezyon) özelliklerini belirtmek için en uygun yöntem olduğu belirtilmiştir. Kompozit yapıda PVDF/PES membranın kirlenme direncinin artırılmasına yönelik yapılan bir çalışmada, işlem görmemiş membrana ait su teması açısı $69.25\pm 2.02^\circ$ değerinden $58.81\pm 1.57^\circ$ düşürülmüştür. Modifikasyon sonucunda toplam SYE ve SYE'nin dağılım bileşeni değerinde önemli bir değişim kaydedilemezken, SYE'nin baz karakterinde (γ) 2 kat artış sağlanmıştır. Bu nedenle membranın yüksek elektron alıcı bileşenler içerdiği ve hidrofilik olduğu belirtilmiştir (45).

SONUÇ

Ticari US100 membran için farklı yaklaşımlarla hesaplanan SYE sonuçları kıyaslamalı olarak incelendiğinde, AB yaklaşımının, yüzeyin asit/baz etkileşimleri ile ilgili daha detaylı veri sağladığı saptanmıştır. ZP yaklaşımı ile hesaplanan değerlerin, yaklaşımda termodinamik bir parametre olan SYE yerine deneysel bir parametre olan kritik yüzey gerilimi değerinin temel alınması nedeniyle, göreceli olarak daha düşük çıktığı belirlenmiştir. ES yaklaşımında ise toplam SYE'nin sadece dağılım bileşeninden oluştuğunun kabul edilmesi, yaklaşımın kullanımını sınırlandırmıştır. HO yaklaşımı ile elde edilen toplam SYE değeri diğer yaklaşımlara kıyasla daha yüksek bulunmuş ve bu farkın istatistiksel olarak önemli olduğu ($P<0.01$) gösterilmiştir. GO ve AB yaklaşımlarının birbirlerine benzer sonuçlar verdiği saptanmıştır. Yaklaşımlar arasındaki belirgin farklılıkların sadece temas açısı yönteminin uygulama koşullarına bağlı olmadığı; ayrıca kullanılan matematiksel formüller ve varsayımlara

bağlı olduğu gösterilmiştir. Bu sonuca ek olarak, SYE değerlerinde ortaya çıkan farklılığın bir diğer önemli nedeni de yöntemde kullanılan test sıvılarının çeşidi ve özellikleridir. AB yaklaşımında yüzey karakteristikleri birbirinden farklı en az üç test sıvısının kullanılması nedeniyle, SYE hakkında daha detaylı bilgi sağlanması mümkün olmuştur. Bu sayede SYE'nin polar bileşeni asit ve baz olmak üzere ayrıca iki bileşen üzerinden değerlendirilmiş ve bu değerlendirmenin de ticari polimerik membranların ıslanma olayı temelinde yüzey karakterizasyonunda daha doğru ve kesin sonuç verdiği saptanmıştır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma TÜBİTAK (112O836) ve TUBAP (2014/75) tarafından desteklenen projelerin bir bölümünü oluşturmaktadır.

KAYNAKLAR

- Baldasso C, Barros TC, Tessaro IC. 2011. Concentration and purification of whey proteins by ultrafiltration. *Desalination*, 278 (1): 381-386.
- Onsekizoglu P. 2013. Production of high quality clarified pomegranate juice concentrate by membrane processes. *J Membr Sci*, 442 (1): 264-271.
- Schmidt A, Schomacker R. 2007. Partial hydrogenation of sunflower oil in a membrane reactor. *J Mol Catal A: Chem*, 271 (1-2): 192-199.
- Lawrence ND, Kentish SE, O'Connor AJ, Barber AR, Stevens GW. 2008. Microfiltration of skim milk using polymeric membranes for casein concentrate manufacture. *Sep Purif Technol*, 60 (3): 237-244.
- Mirza S. 2008. Reduction of energy consumption in process plants using nanofiltration and reverse osmosis. *Desalination*, 224 (1-3): 132-142.
- Mulder M. 1996. *Basic Principles of Membrane Technology*. 2nd Edition, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 564 p.
- Argüello MA, Alvarez S, Riera FA, Alvarez R. 2002. Enzymatic cleaning of inorganic ultrafiltration membranes fouled by whey proteins. *J Agr Food Chem*, 50 (7): 1951-1958.
- Madaeni SS, Tavakolian HR, Rahimpour F. 2011. Cleaning optimization of microfiltration membrane employed form milk sterilization. *Separ Sci Technol*, 46 (4): 571-580.
- Madaeni SS, Mansourpanah Y. 2004. Chemical cleaning of reverse osmosis membranes fouled by whey. *Desalination*, 161 (1): 13-24.
- Xiao K, Wang X, Huang X, Waite TD, Wen X. 2011. Combined effect of membrane and foulant hydrophobicity and surface charge on adsorptive fouling during microfiltration. *J Membr Sci*, 373 (1-2): 140-151.
- Rahimpour A. 2011. Preparation and modification of nano-porous polyimide (PI) membranes by UV photo-grafting process: Ultrafiltration and nanofiltration performance. *Korean J Chem Eng*, 28 (1): 261-266.
- Juang R-S, Huang C, Hsieh C-L. 2014. Surface modification of PVDF ultrafiltration membranes by remote argon/methane gas mixture plasma for fouling reduction. *J Taiwan Inst Chem Eng*, 45 (5): 2176-2186.
- Rahimpour A, Madaeni SS, Amirinejad M, Mansourpanah Y, Zereszki S. 2009. The effect of heat treatment of PES and PVDF ultrafiltration membranes on morphology and performance for milk filtration. *J Membr Sci*, 330 (1-2): 189-194.
- Zhang M, Nguyen QT, Pinga Z. 2009. Hydrophilic modification of poly (vinylidene fluoride) microporous membrane. *J Membr Sci*, 327 (1-2): 78-86.
- Gulec HA, Saroglu K, Mutlu M. 2006. Modification of food contacting surfaces by plasma polymerization technique. Part I. Determination of hydrophilicity, hydrophobicity and surface free energy by contact angle method. *J Food Eng*, 75 (2): 187-195.
- Young T. 1805. An Essay on the Cohesion of Fluids. *Philos T Roy Soc A*, 95: 65-87.
- Gindl M, Sinn G, Gindl W, Reiterer A, Tschegg S. 2001. 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.
- David R, Neumann AW. 2014. Contact Angle Patterns on Low-Energy Surfaces. *Adv Colloid Interfac*, 206: 46-56.
- Siboni S, Volpe CD, Maniglio D, Brugnara M. 2004. The solid surface free energy calculation II. The limits of the Zisman and of the "equation-of-state" approaches. *J Colloid Interf Sci*, 271 (2): 454-472.
- Morrison ID. 1989. On the Existence of an Equation of State for Interfacial Free Energies. *Langmuir*, 5 (2): 540-543.
- Gancarz I, Pozniak G, Bryjak M. 2000. Modification of polysulfone membranes 3. Effect of nitrogen plasma. *Eur Polym J*, 36 (8): 1563-1569.
- Erbil HY. 2014. The debate on the dependence of apparent contact angles on drop contact area or three-phase contact line: A review. *Surf Sci Rep*, 69 (4): 25-36.
- Zisman WA. 1964. Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution In: *Contact Angle, Wettability, and Adhesion*, Frederick M. Fowkes (chief ed), Volume 43, ACS Adv. Chem. Ser., Washington, DC, pp. 1-51.
- Zenkiewicz M. 2007. Methods for the calculation of surface free energy of solids. *J Achiev Mater Manuf Eng*, 24 (1): 137-145.

25. Neumann AW, Good RJ, Hope CJ, Sejpal M. 1974. An equation of state approach to determine surface tensions of low-energy solids from contact angles. *J Colloid Interf Sci*, 49 (2): 291-304.
26. Berthelot M. 1898. Sur le mélange de gaz. *Compt Rend Acad Sci*, 126: 1703-1706.
27. Girifalco LA, Good RJ. 1957. A Theory for the estimation of surface and interfacial energies. I. Derivation and application to interfacial tension. *J Phys Chem*, 61 (7): 904-909.
28. Li D, Neumann AW. 1990. A reformulation of the equation of state for interfacial tensions. *J Colloid Interf Sci*, 137 (1): 304.
29. Spelt JK, Li D, Neumann AW. 1992. The Equation of State Approach to Interfacial. In: *Tension Modern Approach of Wettability: Theory and Application*, Schrader ME and Loeb GI (chief ed), Chapter 5, Plenum Press, New York, pp. 101-141.
30. Kwok D, Neumann AW. 1999. Contact angle measurement and contact angle interpretation. *Adv Colloid Interfac*, 81 (3): 167-249.
31. Fowkes FM. 1964. Attractive forces at interfaces. *Ind Eng Chem*, 56 (12): 40-52.
32. Fowkes FM. 1987. Role of acid-base interfacial bonding in adhesion. *J Adhes Sci Technol*, 1 (1): 7-27.
33. Owens DK, Wendt RC. 1969. Estimation of the surface free energy of polymers. *J Appl Polym Sci*, 13 (8): 1741-1747.
34. Wu W. 1994. Linkage Between ζ -potential and Electron Donicity of Charged Polar Surfaces-the Mechanisms of Flocculation and Repeptization of Particle Suspensions, Ph.D. Dissertation, State University of New York at Buffalo, 460 p.
35. vanOss CJ, Chaudhury MK, Good RJ. 1988. Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems. *Chem Rev*, 88 (6): 927-941.
36. Cantin S, Bouteau M, Benhabib F, Perrot F. 2006. Surface free energy evaluation of well-ordered Langmuir Blodgett surfaces Comparison of different approaches. *Colloid Surface A*, 276 (1-3): 107-115.
37. Rieke PC. 1997. Application of Van Oss-Chaudhury-Good theory of wettability to interpretation of interfacial free energies of heterogeneous nucleation. *J Cryst Growth*, 182 (3-4): 472-484.
38. Hansen FK. 2004. The Measurement of Surface Energy of Polymers by Means of Contact Angles of Liquids on Solid Surfaces, A short overview of frequently used methods. *Surf Energ Polym*, 1-11p.
39. Metsämuuronen S, Nyström M. 2009. Enrichment of α -lactalbumin from diluted whey with polymeric ultrafiltration membranes. *J Membr Sci*, 337 (1-2): 248-256.
40. Wavhal DS, Fisher ER. 2005. Modification of polysulfone ultrafiltration membranes by CO₂ plasma treatment. *Desalination*, 172 (2): 189-205.
41. Muppalla R, Jewrajka SK, Reddy AVR. 2015. Fouling resistant nanofiltration membranes for the separation of oil-water emulsion and micro pollutants from water. *Sep Purif Technol*, 143: 125-134.
42. Wu S. 1979. Surface tension of solids: An equation of state analysis. *J Colloid Interf Sci*, 71 (3): 605-609.
43. Roudman AR, DiGiano F. 2000. Surface energy of experimental and commercial nanofiltration membranes: effects of wetting and natural organic matter fouling. *J Membr Sci*, 175 (1): 61-73.
44. Zuo G, Wang R. 2013. Novel membrane surface modification to enhance anti-oil fouling property for membrane distillation application. *J Membr Sci*, 447: 26-35.
45. Zhang J, Wang Q, Wang Z, Zhu C, Wu Z. 2014. Modification of poly(vinylidene fluoride)/polyethersulfone blend membrane with polyvinylalcohol for improving anti fouling ability. *J Membr Sci*, 466: 293-301.