

## MEMBRAN DİSTİLASYON VE OZMOTİK DİSTİLASYON İLE MEYVE SUYU KONSANTRASYONU

Pelin Onsekizoğlu\*

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

Geliş tarihi / Received: 26.09.2011

Kabul tarihi / Accepted: 24.11.2011

### Özet

Geleneksel termal evaporasyonla meyve suyu konsantresi üretiminde uygulanan yüksek sıcaklıklar, uçucu aroma maddeleri, vitaminler ve diğer besin öğelerinde kayıplar, pişmiş tat oluşumu, renk bozulması ve insan sağlığı üzerinde olumsuz etkilere neden olmaktadır. Geleneksel uygulamaların yerini almak üzere, hem iyi kalitede hem de güvenilir ürün üretimine olanak tanıyan alternatif konsantrasyon teknolojileri gün geçtikçe önem kazanmaktadır. Bu teknolojiler arasında, membran distilasyon ve ozmotik distilasyon gibi membran uygulamaları meyve sularının oda sıcaklığında veya buna yakın sıcaklıklarda 60-65 °Briks ve hatta daha yüksek seviyelere konsantrasyonuna olanak sağlamaları bakımından ön plana çıkmışlardır. Çalışmada, taze ürün karakteristiklerine yakın ürün üretiminde gelecek vadede bu membran uygulamalarının temel ilkeleri ve meyve suyu sanayinde kullanım potansiyelleri hakkında bilgi verilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Membran distilasyon, ozmotik distilasyon, meyve suyu konsantresi, termal evaporasyon

## NEW MEMBRANE PROCESSES FOR CONCENTRATION OF FRUIT JUICES: MEMBRANE DISTILLATION AND OSMOTIC DISTILLATION

### Abstract

High temperatures applied during fruit juice concentrate production with traditional thermal evaporation results in unfavorable effects like volatile flavor, vitamin and other nutritional compound losses, off-flavor formation, color degradation and potential health risks. Alternative concentration technologies providing both good quality and reliable product production for replacing traditional applications are becoming important by day. Among these technologies, membrane applications like membrane distillation and osmotic distillation are at the forefront since they provide concentration of fruit juices up to 60-65 °Brix and even more °Brix levels at room temperature or close to room temperature. In this study, principal characteristics of these promising membrane processes able to retain the uniqueness of the fresh juices and potential for their utilization in fruit juice industry was evaluated.

**Keywords:** Membrane distillation, osmotic distillation, fruit juice concentrate, thermal evaporation

\*Yazışmalardan sorumlu yazar / Corresponding author;

✉ pelinonsekizoglu@gmail.com

☎ (+90) 284 226 1217- 2305

☎ (+90) 284 226 1225

## GİRİŞ

Meyve suları mikrobiyolojik ve kimyasal stabilitenin sağlanması için genellikle çok kademeli termal evaporatörler kullanılarak konsantre edilmektedir. Konsantrasyon prosesi ile meyve sularının kuru madde miktarı %5-20'den %60-75'e çıkarılır. Ürün hacmi 6-7 defa daha azaldığından depolama ve taşıma giderleri de ayrıca düşmektedir. Depolanan meyve suyu konsantresi yıl boyunca pazar ihtiyaçlarına göre uygun koşullarda işlenerek tüketime hazır hale getirilir (1) Ancak geleneksel termal evaporasyon, sıcaklığın etkisine bağlı olarak taze meyve sularına kıyasla flavor kaybına yol açarken, aynı zamanda renk bozulmalarına ve "pişmiş" tat oluşumuna neden olmaktadır. Bu ürünlerde aroma bileşenlerindeki kayıpların azaltılabilmesi için konsantrasyondan önce aroma maddeleri meyve suyundan ayrılmakta, konsantre edildikten sonra bu şekilde depolanmakta ve rekonstitüsyon işlemi sırasında tekrar meyve suyuna ilave edilmektedir. Aroma maddelerindeki kayıpların azaltılabilmesi için uygulanan tüm bu işlemler maliyet artışını da beraberinde getirmektedir (1, 2). Ancak termal evaporasyonun neden olduğu olumsuzluklar yalnızca ürün kalitesindeki azalmayla da sınırlı değildir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda elde edilen bulgular, meyve sularına uygulanan termal yöntemlerin hidrosimetil furfural (HMF) veya furan gibi bir takım olası kanserojen bileşiklerin oluşumuna da neden olabileceğine işaret etmektedir (2-6). Dolayısıyla hem iyi kalitede hem de güvenilir ürün üretimine olanak tanıyan ısı olmayan alternatif konsantrasyon teknikleri gün geçtikçe önem kazanmaktadır. Günümüzde taze sıkılmış meyve sularının karakteristiklerinin yüksek düzeyde korunmasına yönelik bu araştırmalar arasında membran sistemlerinin kullanıldığı konsantrasyon prosesi dikkat çekmektedir (7, 8). Membran proselerinin gıda endüstrisindeki uygulamaları, 1960'ların başlarında asimetrik membranların ortaya çıkmasıyla hızlı bir artış göstermeye başlamıştır. Düşük sıcaklıklarda meyve sularının konsantrasyonu amacıyla ise yoğunlukla ters ozmoz uygulaması üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Ters ozmoz prosenin geleneksel evaporasyona göre daha az enerji sarfiyatı ve duyuşsal özellikleri daha iyi düzeyde korunması gibi avantajları olmasına karşın, bu yöntemde yüksek ozmotik basınç sınırlaması dolayısıyla 25-30 °Briks seviyelerine

ancak ulaşılabilir. Bu değer, geleneksel evaporasyon yöntemi ile elde edilen ve gerçek anlamda kimyasal ve mikrobiyolojik stabilitenin sağlandığı 65-70 °Briks seviyesinin oldukça altında kalmaktadır (9, 10).

Son yıllarda teknolojiadaki gelişmelere bağlı olarak, meyve sularının düşük sıcaklıklarda ve atmosferik basınç altında 60-65 °Briks ve hatta daha yüksek seviyelere konsantrasyonuna olanak sağlayan "membran distilasyon" ve "ozmotik distilasyon" proseleri alternatif membran uygulamaları olarak ortaya çıkmıştır (2, 11, 12). Bu araştırma, taze ürün karakteristiklerinin yüksek düzeyde korunması, gelişen tüketici taleplerine cevap vermesinin yanı sıra ekonomik olmaları dolayısıyla son yıllarda literatürde geniş olarak yer alan bu membran uygulamaları hakkında ayrıntılı olarak bilgi vermektedir.

### Membran distilasyon

Membran distilasyon atmosferik basınç altında gerçekleştirilmektedir. Membran distilasyon ile meyve sularının konsantrasyonunda meyve sularının sıcaklığı, kullanılan membranın özelliklerine (membran kalınlığı, por çapı, membranın ısı direnci vs.) bağlı olarak genellikle 30-60 °C arasında tutulmaktadır. Farklı sıcaklıklara sahip meyve suyu ile permeat (distile su) mikroporöz hidrofobik bir membran tarafından birbirinden ayrılmaktadır. Membranın hidrofobik karakteri sayesinde sıvı fazda kütle transferinin önüne geçilmekte ve membran porlarının girişinde bir buhar-sıvı faz oluşmaktadır. Bu koşullar altında sıcak taraftan soğuk tarafa doğru su buharı transferi gerçekleşmektedir. Membran distilasyon uygulamasında sürücü güç, mevcut sıcaklık gradyeni dolayısıyla iki çözelti arasında oluşan buhar basıncı farkıdır (13). Sistemde üç aşamalı bir kütle aktarım mekanizması söz konusudur: (1) sıcak meyve suyu-membran ara yüzeyinde suyun evaporasyonu; (2) su buharının mikroporöz sistem boyunca taşınımı; (3) soğuk permeat -membran ara yüzeyinde su buharının yoğunlaşması (13, 14). Membran distilasyon prosesi ile, ters ozmoz sisteminde sistem performansını olumsuz yönde etkileyen konsantrasyon polarizasyonu sorununun büyük oranda önüne geçilmekte ve meyve suları düşük oranda bir akı azalması ile yüksek konsantrasyonlara kadar konsantre edilebilmektedir (14).

### Ozmotik distilasyon

Ozmotik distilasyon, ozmotik evaporasyon, izotermal membran distilasyon veya gaz membran ekstraksiyon gibi isimlerle de anılmaktadır. Bu membran sisteminde, meyve sularının yüksek °Briks değerlerine konsantrasyonu atmosferik basınç altında ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmektedir (13). Ozmotik distilasyonda, farklı çözünen konsantrasyonlarına sahip olan besleme (meyve suyu) ve hipertonic tuz çözeltisi mikroporöz hidrofobik bir membran kullanılarak birbirinden ayrılmaktadır. İki çözeltinin çözünen madde konsantrasyonları arasındaki buhar basıncı farkı ve bunun sonucunda oluşan su aktivitesindeki farklılık, seyreltik çözeltiden tuz çözeltisine doğru su buharı transferine yol açmaktadır. Suyun membran boyunca transferi üç aşamada gerçekleşir: (1) seyreltik çözeltide buhar-sıvı ara yüzeyinde suyun buharlaşması; (2) su buharının membran boyunca taşınımı; (3) tuz çözeltisi-membran ara yüzeyinde su buharının yoğunlaşması (15).

Ozmotik distilasyon prosesi ile ters ozmozda karşılaşılan yüksek ozmotik basınç sınırlaması ve membran distilasyonda ise uygulama sıcaklığına bağlı olarak ortaya çıkan uçucu bileşen kaybı, ısıl degradasyon gibi dezavantajların önemli ölçüde önüne geçilebilmektedir (10, 16, 17). Ozmotik distilasyon prosesi ile meyve suları, bileşiminde önemli bir farklılık olmadan, 60 °Briks ve üzerine konsantre edilebilmektedir (10, 18). Diğer taraftan, lipofilik karakterdeki aroma bileşenlerinin ozmotik çözeltide çözünürlüğü sudaki çözünürlüğünden daha düşük olduğundan, bu maddelerin meyve suyundan hipertonic tuz çözeltisine buhar fazında transferi için sürücü güç, suya kıyasla çok daha düşüktür (19). Tüm bu faktörlerin sonucu olarak ozmotik distilasyon prosesi, özellikle yüksek oranda uçucu aroma maddeleri içeren meyve sularının konsantrasyonunda önem kazanmaktadır (2, 20).

### Ozmotik distilasyon ve membran distilasyonda kullanılan proses parametrelerinin akı ve ürün karakteristikleri üzerine etkisi

Ozmotik çözeltinin çeşidi

Ozmotik distilasyonda suyun transfer hızı, ozmotik çözelti tarafındaki su buharı basıncı ile ters orantılı olarak değişmektedir. Bu nedenle suda çözünürlüğü yüksek olan ve düşük eşdeğer ağırlığa sahip NaCl,

CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> ve KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> gibi tuz çözeltileri kullanılarak yüksek oranda sürücü güç sağlanmaktadır. Çözünürlüğün eşdeğer ağırlığa oranı olan ozmotik aktivite değerlerine göre CaCl<sub>2</sub> ve K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> çözeltilerinin NaCl'den daha iyi ozmotik özellik gösterdiği bilinmektedir (21, 22).

### Ozmotik çözeltinin derişimi

Ozmotik distilasyon prosesinde kullanılan ozmotik çözeltinin derişimindeki artışa paralel olarak transmembran akısının önemli ölçüde arttığı belirlenmiştir. Bu buhar basıncı farklılığındaki artış nedeniyle oluşmaktadır (22-24). Babu et al. (25), ozmotik distilasyonla ananas suyunun konsantrasyonu sürecinde, ozmotik çözelti derişiminin 2 mol/kg'dan 10 mol/kg'a çıkarılmasının, transmembran akısında 6 misli bir artışa neden olduğunu belirlemiştir. Passion suyunun konsantrasyonunda endüstriyel pilot ölçekli ozmotik distilasyon sisteminin kullanım potansiyelinin araştırıldığı bir çalışmada (26), berrak passion suyunun 30 °C'de 60 °Briksin üzerine konsantrasyonu 28 saat gibi uzun bir zaman diliminde tamamlanmıştır. Proses boyunca akıda gözlenen düşüşün temel nedeninin, ozmotik çözelti konsantrasyonundaki azalma olduğu ortaya konmuştur. Bu bağlamda gerçekleştirilen diğer birçok çalışmada da bu sonucu desteleyen bulgular elde edilmiştir (18, 27).

### Sıcaklık farkı

Membran distilasyon prosesinde, besleme ve permeat arasındaki sıcaklık farkı ile akı arasında doğrusal bir ilişki bulunmaktadır. Membranın iki ayrı yüzeyine temas eden iki çözelti arasındaki sıcaklık farkı ne kadar büyükse, kütle aktarımı için sürücü güç olan su buharı basıncı farkı da o kadar fazla olacaktır (8, 28).

Membran distilasyon prosesinde sıcaklık farklılığındaki artışa paralel olarak akının büyümesi, ozmotik distilasyon prosesinde beslemenin ısıtılıp, ozmotik çözeltinin soğutulması yoluyla konsantrasyon farkına ilave bir sürücü güç yaratılabileceği fikrini doğurmuştur. Ozmotik distilasyon ve membran distilasyon proseslerinin bir arada kullanıldığı ve "tümleşik membran distilasyon sistemi" olarak isimlendirilen bu sistemde, ozmotik çözelti ile besleme arasında bir sıcaklık farkı oluşturularak, sürücü güç artırılmakta ve transmembran akısında gözle görülür bir fark

belirmektedir (29-32). Tümüleşik membran distilasyon sisteminde, sıcaklık artışına bağlı olarak meyve suyunun viskozitesinde meydana gelen azalma da akı artışına katkıda bulunmaktadır (32). Fruktoz çözeltileri ve üzüm suyunda gerçekleştirilen denemelerde, besleme çözeltisinin sıcaklığının 25 °C'den 35 °C'ye çıkarılması sonucu ozmotik distilasyon akısının %20 oranında artış gösterdiği bulunmuştur (33).

Sıcaklık farkının membran ve ozmotik distilasyon akısına etkisini tartışırken ele alınması gereken bir diğer husus da, sıcaklık farkındaki yükselmeye beraber evaporasyon hızındaki artışın, konsantrasyon polarizasyonu oluşumunu da hızlandırmasıdır. Bu nedenle tümleşik membran distilasyon prosesinde, özellikle uzun soluklu uygulamalar için, besleme çözeltisinin sıcaklığının ve akış hızının optimizasyonu önem taşımaktadır.

Tümüleşik membran distilasyon sistemi ile meyve sularının konsantrasyonu ozmotik distilasyon ve membran distilasyona kıyasla çok daha kısa sürede tamamlandığından, aroma maddelerindeki kayıpların önemli ölçüde önüne geçilmektedir. Onsekizoğlu et al. (2) elma sularını membran distilasyon, ozmotik distilasyon, tümleşik membran distilasyon sistemi ve geleneksel evaporasyonla konsantrasyonu sırasında aroma bileşimindeki kayıpları incelemiştir. Çalışılan elma suyu örneklerinde tespit edilen en baskın aroma maddesi olan trans-2-hekzenal miktarı ile gerçekleştirilen denemelerde, tümleşik membran distilasyon sistemi ile konsantrasyonun elma sularının aroma bileşiminde önemli bir kayba sebep olmadığı; taze ürün özelliklerinin büyük ölçüde korunduğu saptanmıştır. Araştırmada elma sularının trans-2-hekzenal içeriğinde membran distilasyon sisteminde ozmotik distilasyona göre daha belirgin bir düşüş olmuş; geleneksel evaporasyonda ise bileşiğin hemen hemen tamamının kaybolduğu tespit edilmiştir. Diğer taraftan, yüksek sıcaklıklar vitamin kayıplarını da beraberinde getirmektedir. Nitekim membran distilasyon prosesi ile konsantre edilen portakal sularının şeker ve organik asit bileşiminde bir değişim görülmezken, askorbik asit bileşiminde %42 oranında bir azalma tespit edilmiştir (13).

#### Akış hızı

Yüksek akış hızında oluşan kayma kuvvetleri pektin ve selüloz gibi yüksek molekül ağırlıklı

partiküllerin membran yüzeyinde birikimini engellemekte ve böylece membran yüzeyinde film tabakası oluşumunu azaltmaktadır (28). Diğer taraftan, düşük akış hızı Reynold sayısını düşürmekte ve yığın ile membran yüzeyi arasındaki ısı alışverişini minimize ederek, sıcaklık polarizasyonu etkilerini arttırmaktadır (13, 34). Özellikle meyve suyunun kuru madde miktarının ve dolayısıyla viskozitesinin yükseldiği konsantrasyonun ileri aşamalarında akış hızının etkinliği de daha belirgin şekilde hissedilmektedir. Örneğin, 11 °Briks suda çözünür kuru madde miktarına sahip elma suyunun membran distilasyon ile konsantrasyonunda, akış hızının 0.37 m/s'den 0.58 m/s'e çıkarılması permeat akısında %12 artışla sonuçlanmıştır. Buna karşılık, 25 °Brikse kadar akış hızının aynı düzeyde yükseltilmesinin, permeat akısında %23 oranında bir artışa neden olduğu belirlenmiştir (8). Benzer şekilde, 55 °Briksteki limon suyunun ozmotik distilasyon ile konsantrasyonunda, ozmotik çözelti akış hızının 25 mL/dak'dan 100 mL/dak'a çıkarılmasının akıda %42 oranında bir artışa neden olduğu belirlenmiştir (22). Onsekizoğlu et al. (28) sıcaklık, akış hızı, tuz derişimi parametrelerinin sistem performansı üzerine etkilerini, akı ve suda çözünür kuru madde miktarı bakımından full faktöriyel tasarım ile incelemiştir. İncelenen tüm koşullar için uygulanan parametrelerin üst limitlerinde daha yüksek akı ve °Briks değerleri elde edilmekle birlikte, en önemli etkinin tuz derişimi olduğu saptanmıştır. Tuz derişimini sırasıyla sıcaklık farkı ve akış hızı parametrelerini takip ettiği belirtilmektedir.

#### **Diğer membran uygulamaları ile bir arada kullanım potansiyelleri üzerine araştırmalar**

Ozmotik distilasyon ve membran distilasyon prosesleri ile konsantre edilen meyve sularının başlangıç kuru madde içeriği ne kadar fazlaysa, birim zamanda aynı miktarda uzaklaştırılan su, daha yüksek konsantrasyon değerlerine ulaşmaya olanak sağlayacaktır. Örneğin, teorik olarak, başlangıçta 12 °Briks olan 500 g meyve suyunun yapısından 200 g su uzaklaştırıldığında, 20 °Brikse ulaşılırken, 24°Briks kuru maddeye sahip meyve suyundan aynı miktarda su uzaklaştırıldığında erişilen kuru madde oranı 40 °Briks olacaktır. Bu nedenle meyve suları membran distilasyon ya da ozmotik distilasyon öncesinde genellikle ters ozmoz veya nanofiltrasyon gibi yöntemlerle belli

bir düzeye kadar konsantr edilerek işlem süresi kısaltılmakta ve sistem performansı önemli ölçüde arttırılmaktadır (14, 35).

Diğer taraftan, portakal suyu gibi yüksek kuru madde ve pektin içeren meyve sularına doğrudan ters ozmoz, membran distilasyon veya ozmotik distilasyon uygulandığında oldukça viskoz bir yapı oluşmakta ve permeat akısı düşmektedir. Konsantrasyon aşamasından önce meyve suyundaki süspans katılar ve pektinin mikrofiltrasyon veya ultrafiltrasyon ile ayrılması sonucu ise viskozite azalmakta ve buna bağlı olarak permeat akısındaki azalmanın önüne geçilebilmektedir (2, 31, 36, 37). Nitekim membran distilasyon prosesinden önce ultrafiltrasyon ile berraklaştırılan meyve sularının başlangıç kuru madde içeriğinin iki katına kadar konsantrasyonu boyunca akıda herhangi bir değişim olmadığı rapor edilmiştir (13).

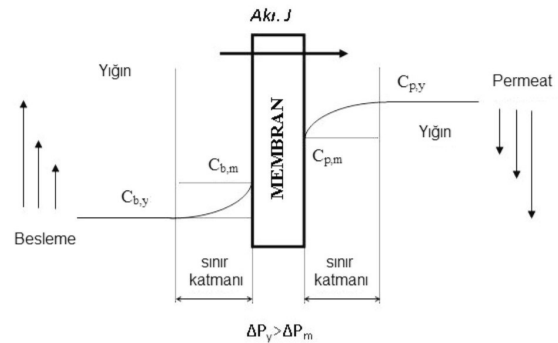
Cassano *et al.* (18) tarafından gerçekleştirilen araştırmalarda portakal, limon ve havuç sularının klarifikasyonu ve yüksek kalitede meyve suyu konsantrasyonu üretimi amacıyla tümleşik membran prosesleri kullanılmıştır. Bu amaçla ilk aşamada, pilot ölçekli bir ultrafiltrasyon düzeneğinde serum ve pulp kısımları birbirinden ayrılan örneklerin serum kısmı, 15-20 °Brikse kadar ters ozmozla konsantr edilmiştir. Daha sonra ozmotik distilasyon ile kuru madde içeriği 60 °Briksin üzerine çıkarılmıştır. Pulp kısmı ise pastörize edildikten sonra konsantr serum ile birleştirilmiştir. Bu yöntemle göre üretilen konsantrelerin toplam antioksidan aktivitelerinin, geleneksel evaporasyon tekniği ile üretilen konsantrelere kıyasla daha iyi ölçüde korunduğu belirlenmiştir. Kompleks membran prosesleri ile yüksek kalitede konsantr ananas suyu üretimi üzerine gerçekleştirilen bir başka çalışmada (23), ultrafiltrasyon ile berraklaştırılan ananas suyu, ters ozmoz tekniği ile 25 °Brikse konsantr edilmiş, ardından, ozmotik distilasyon ile kuru madde içeriği 60 °Briksin üzerine çıkarılmıştır. Ultrafiltrasyon ile süspans haldeki katılar ve kolloidler uzaklaştırılmış ve böylece sonraki aşamada uygulanan ters ozmoz ve ozmotik distilasyon işlemlerinde konsantrasyon polarizasyonu minimize edilerek sistem kapasitesi önemli ölçüde arttırılmıştır. Kompleks membran prosesleri ile üretilen ananas sularının duyu niteliklerinin taze sıkılmış ananas suyuna çok yakın olduğu, son ürünlerde gerçekleştirilen duyu analizlerle ortaya konmuştur (23). Yüksek

kalitede kivi suyu üretimi amacıyla tümleşik membran proseslerinin kullanıldığı bir diğer çalışmada, ilk aşamada ham kivi suyunun aroması pervaporasyon tekniği ile ayrılmıştır. Böylece durultma ve konsantrasyon sırasında ortaya çıkabilecek aroma kayıplarının önüne geçilmiştir. Daha sonra, ultrafiltrasyon ile serum ve pulp kısımları birbirinden ayrılan örneklerin serum kısmı ozmotik distilasyon ile 60 °Briks ve üzerine konsantr edilmiştir. Pulp kısmı pastörize edildikten sonra konsantr serum ve pervaporasyonla önceden ayrılan aroma ile birleştirilerek, taze kivi suyunun aroma, askorbik asit ve toplam antioksidan aktivite değerlerine çok yakın özellikte ürünler elde edilmiştir (27).

### Polarizasyon etkileri

Konsantrasyon polarizasyonu

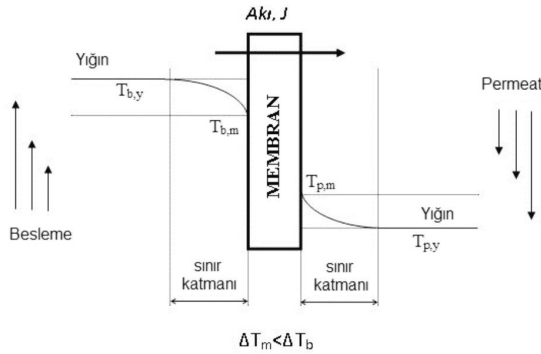
Ozmotik distilasyon prosesinde, hidrofobik karakterdeki membran sadece su buharı geçişine izin verdiği için, besleme içerisinde bulunan çözünen molekülleri besleme-membran ara yüzeyinde birikerek konsantr olmaktadır. Tuzlu çözelti-membran ara yüzeyinde ise membran boyunca taşınan su buharı yoğunlaşmakta ve ara yüzeydeki konsantrasyonu azaltmaktadır. Sonuç olarak su buharı transferinin gerçekleştiği membran ara yüzeylerindeki çözelti konsantrasyonları, hem retentat hem de permeat tarafındaki yoğun konsantrasyondan farklı olmaktadır (Şekil 1). Konsantrasyon polarizasyonu olarak isimlendirilen bu olay, ozmotik distilasyonda performansı olumsuz yönde etkileyen en önemli faktördür (25, 38, 39).



Şekil 1. Ozmotik distilasyon prosesinde ortaya çıkan konsantrasyon profilleri:  $C_{b,y}$ : besleme yığın konsantrasyonu;  $C_{b,m}$ : besleme membran yüzeyindeki konsantrasyonu;  $C_{p,y}$ : permeat yığın konsantrasyonu;  $C_{p,m}$ : permeat membran yüzeyindeki konsantrasyonu;  $\Delta P_p =$  yığın su buharı basıncı farkı;  $\Delta P_m =$  membran yüzeyindeki su buharı basıncı farkı (22, 25, 40 ve 41'den derlenmiştir).

## Sıcaklık polarizasyonu

Membran distilasyon prosesi ile meyve sularının konsantrasyonunda akıyı olumsuz yönde etkileyen faktörlerin başında ise sıcaklık polarizasyonu gelmektedir. Termal sınır katmanı dirençleri nedeniyle, buhar-sıvı geçişinin gerçekleştiği membran-çözelti ara yüzeyindeki çözeltinin sıcaklığı, besleme yığın sıcaklığından daha düşük düzeydedir (40). Başka bir deyişle, konsantrasyon boyunca, besleme tarafında suyun buharlaşması sırasında verilen buharlaşma gizli ısı nedeniyle membran-çözelti ara yüzeyindeki meyve suyu soğumakta, permeat tarafında ise su buharının yoğunlaşması sırasında açığa çıkan buharlaşma gizli ısı nedeniyle permeat-membran ara yüzeyindeki su ısınmaktadır. Membran distilasyon prosesinde ortaya çıkan sıcaklık polarizasyonu nedeniyle membran yüzeyinde oluşan sıcaklık profilleri Şekil 2'de şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2. Membran distilasyon prosesinde ortaya çıkan sıcaklık profilleri:  $T_{b,y}$ : besleme yığın sıcaklığı;  $T_{b,m}$ : besleme membran yüzeyindeki sıcaklık;  $T_{p,y}$ : permeat yığın sıcaklığı;  $T_{p,m}$ : permeat membran yüzeyindeki sıcaklık;  $\Delta T_m = T_{b,m} - T_{p,m}$ ;  $\Delta T_y = T_{b,y} - T_{p,y}$  (40, 41, 42 ve 45'ten derlenmiştir)

Aslında, çalışılan parametreler de göz önüne alındığında, her iki membran sisteminde de konsantrasyon polarizasyonu ve sıcaklık polarizasyonu etkilerinin belirebileceği açıkça görülmektedir. Ancak yapılan çalışmalarda membran distilasyon sisteminde konsantrasyon polarizasyonu etkilerinin; ozmotik distilasyon sisteminde ise sıcaklık polarizasyonu etkilerinin genellikle ihmal edilebilir düzeylerde ortaya çıktığı belirlenmiştir (33, 42).

## İslanma olayı

Ozmotik distilasyon ve membran distilasyon sistemlerinin en önemli parçası olan hidrofobik

karakterdeki membranda karşılaşılan en büyük problem ıslanmadır. Hidrofobik karakterdeki membranın ıslanması, membranın özelliklerinin yanı sıra membran boyunca uygulanan basınç farkı ile yakından ilişkilidir. Membran boyunca kritik basınç değerinin üzerinde bir basınç uygulandığında porlara sıvı penetrasyonu başlamaktadır. Sıvı penetrasyonu geri dönüşsüz bir olaydır (43). Deterjan, surfaktan veya benzer özellik gösteren çözücüler de membranın yüzey gerilimini düşürerek, hidrofobik karakterdeki membranın ıslanmasına yol açmaktadır (44, 45). Turunçgil suları gibi kabuk yağı veya yüksek miktarda lipofilik karakterde aroma bileşiği içeren bazı meyve suları membran yüzey gerilimini düşürerek hidrofobik yüzeyin ıslanmasına neden olmaktadır (46). Islanan membran hidrofilik özellik kazanmakta ve klasik mikrofiltrasyon membranı gibi davranmaktadır. Bu durumda membran boyunca su akısı sıvı fazda oluşmakta ve su ile birlikte suda çözünen bileşenler de taşındığından konsantrasyon gerçekleşmemektedir. Ozmotik distilasyon ve membran distilasyon proseslerinde çok uzun süreli kullanım sonrasında film tabakası ortaya çıkabilmekte ve hatta ilerleyen aşamalarda bu oluşum membranın ıslanmasıyla sonuçlanabilmektedir. Bu nedenle her kullanımdan sonra membranın etkin bir temizlik prosedürü ile temizlenmesi ve besleme çözeltisinin konsantrasyon aşamasından önce durultulması gibi önlemler alınarak film tabakası oluşumunun önüne geçilmelidir.

## Membran modülleri

Membran distilasyon ve ozmotik distilasyon proseslerinde yaygın olarak kullanılan hidrofobik karakterdeki membranlar polivinildiflorid (PVDF), politetrafloroetilen (PTFE) ve polipropilen (PP) yapısında olup, por çapları 0.2–1.0  $\mu\text{m}$  aralığındadır. Membran porozitesi %60–80 arasında ve kalınlığı destek materyalinin varlığına bağlı olarak 80–250  $\mu\text{m}$  düzeyindedir (46–48). Genel olarak düşük kalınlık ve yüksek poroziteye sahip membranlarda daha büyük akı elde edilmektedir. Her iki membran prosesi için de tercih edilen modül konfigürasyonları, tabaka-çerçeve (plate-frame), spiral sarılmış (spiral wound), tubular, kapiler ve hollow fiber (içi boş fiber) membran modülleri (23, 30, 49).

**KAYNAKLAR**

1. Acar J, Gökmen V. 2005. *Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi*. Cilt 1, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, Türkiye, 674 s.
2. Onsekizoglu P, Bahceci KS, Acar MJ. 2010. Clarification and the concentration of apple juice using membrane processes: A comparative quality assessment. *J Membr Sci*, 352(1-2), 160-165.
3. Fogliano V, Capuano E. 2011. Acrylamide and 5-hydroxymethylfurfural (HMF): A review on metabolism, toxicity, occurrence in food and mitigation strategies. *Lwt-Food Sci Technol*, 44(4), 793-810.
4. Ciesarova Z, Vranova J. 2009. Furan in Food - a Review. *Czech J Food Sci*, 27(1), 1-10.
5. Crews C, Castle L. 2007. A review of the occurrence, formation and analysis of furan in heat-processed foods. *Trends Food Sci Technol*, 18(7), 365-372.
6. Appel KE, Abraham K, Gurtler R, Berg K, Heinemeyer G, Lampen A. 2011. Toxicology and risk assessment of 5-Hydroxymethylfurfural in food. *Mol Nutr Food Res*, 55(5), 667-678.
7. Galaverna G, Di Silvestro G, Cassano A, Sforza S, Dossena A, Drioli E, Marchelli R. 2008. A new integrated membrane process for the production of concentrated blood orange juice: Effect on bioactive compounds and antioxidant activity. *Food Chem*, 106(3), 1021-1030.
8. Gunka S, Verbych S, Bryk M, Hilal N. 2006. Concentration of apple juice using direct contact membrane distillation. *Desalination*, 190(1-3), 117-124.
9. Matta VM, Moretti RH, Cabral LMC. 2004. Microfiltration and reverse osmosis for clarification and concentration of acerola juice. *J Food Eng*, 61(3), 477-482.
10. Rodrigues RB, Menezes HC, Cabral LMC, Dornier M, Rios GM, Reynes M. 2004. Evaluation of reverse osmosis and osmotic evaporation to concentrate camu-camu juice (*Myrciaria dubia*). *J Food Eng*, 63(1), 97-102.
11. Dornier M, Cisse M, Vaillant F, Bouquet S, Pallet D, Lutin F, Reynes M. 2011. Athermal concentration by osmotic evaporation of roselle extract, apple and grape juices and impact on quality. *Innov Food Sci Emerg*, 12(3), 352-360.
12. Cabral LMC, Pagani MM, Rocha-Leao MH, Couto ABB, Pinto JP, Ribeiro AO, Gomes FD. 2011. Concentration of acerola (*Malpighia emarginata* DC.) juice by integrated membrane separation process. *Desalin Water Treat*, 27(1-3), 130-134.
13. Jiao B, Cassano A, Drioli E. 2004. Recent advances on membrane processes for the concentration of fruit juices: a review. *J Food Eng*, 63(3), 303-324.
14. Curcio E, Drioli E. 2005. Membrane distillation and related operations - A review. *Sep Purif Rev*, 34(1), 35-86.
15. Nagaraj N, Patil BS, Biradar PM. 2006. Osmotic Membrane Distillation - A Brief Review. *Int J Food Eng*, 2(2), -.
16. Cassano A, Drioli E. 2007. Concentration of clarified kiwifruit juice by osmotic distillation. *J Food Eng*, 79(4), 1397-1404.
17. Hongvaleerat C, Cabral LMC, Dornier M, Reynes M, Ningsanond S. 2008. Concentration of pineapple juice by osmotic evaporation. *J Food Eng*, 88(4), 548-552.
18. Cassano A, Drioli E, Galaverna G, Marchelli R, Di Silvestro G, Cagnasso P. 2003. Clarification and concentration of citrus and carrot juices by integrated membrane processes. *J Food Eng*, 57(2), 153-163.
19. Ali F, Dornier M, Duquenoy A, Reynes M. 2003. Evaluating transfers of aroma compounds during the concentration of sucrose solutions by osmotic distillation in a batch-type pilot plant. *J Food Eng*, 60(1), 1-8.
20. Alves VD, Coelho IM. 2006. Orange juice concentration by osmotic evaporation and membrane distillation: A comparative study. *J Food Eng*, 74(1), 125-133.
21. Narayan AV, Nagaraj N, Hebbar HU, Chakkaravarthi A, Raghavarao KSMS, Nene S. 2002. Acoustic field-assisted osmotic membrane distillation. *Desalination*, 147(1-3), 149-156.
22. Babu BR, Rastogi NK, Raghavarao KSMS. 2006. Mass transfer in osmotic membrane distillation of phycocyanin colorant and sweet-lime juice. *J Membr Sci*, 272(1-2), 58-69.
23. Nagaraj N, Patil G, Babu BR, Hebbar UH, Raghavarao KSMS, Nene S. 2006. Mass transfer in osmotic membrane distillation. *J Membr Sci*, 268(1), 48-56.

24. Alves VD, Coelho IM. 2002. Mass transfer in osmotic evaporation: effect of process parameters. *J Membr Sci*, 208(1-2), 171-179.
25. Babu BR, Rastogi NX, Raghavarao KSMS. 2008. Concentration and temperature polarization effects during osmotic membrane distillation. *J Membr Sci*, 322(1), 146-153.
26. Vaillant F, Jeanton E, Dornier M, O'Brien GM, Reynes M, Decloux M. 2001. Concentration of passion fruit juice on an industrial pilot scale using osmotic evaporation. *J Food Eng*, 47(3), 195-202.
27. Cassano A, Figoli A, Tagarelli A, Sindona G, Drioli E. 2006. Integrated membrane process for the production of highly nutritional kiwifruit juice. *Desalination*, 189(1-3), 21-30.
28. Onsekizoglu P, Bahceci KS, Acar J. 2010. The use of factorial design for modeling membrane distillation. *J Membr Sci*, 349(1-2), 225-230.
29. Belafi-Bako K, Koroknai B. 2006. Enhanced water flux in fruit juice concentration: Coupled operation of osmotic evaporation and membrane distillation. *J Membr Sci*, 269(1-2), 187-193.
30. Bui VA, Nguyen MH, Muller J. 2004. A laboratory study on glucose concentration by osmotic distillation in hollow fibre module. *J Food Eng*, 63(2), 237-245.
31. Koroknai B, Csanadi Z, Gubicza L, Belafi-Bako K. 2008. Preservation of antioxidant capacity and flux enhancement in concentration of red fruit juices by membrane processes. *Desalination*, 228(1-3), 295-301.
32. Min JC, Wang LN. 2011. Modeling and analyses of membrane osmotic distillation using non-equilibrium thermodynamics. *J Membr Sci*, 378(1-2), 462-470.
33. Thanedgunbaworn R, Jiratananon R, Nguyen MH. 2007. Mass and heat transfer analysis in fructose concentration by osmotic distillation process using hollow fibre module. *J Food Eng*, 78(1), 126-135.
34. Martinez-Diez L, Florido-Diaz FJ, Vazquez-Gonzalez MI. 2000. Study of polarization phenomena in membrane distillation of aqueous salt solutions. *Sep Sci Technol*, 35(10), 1485-1501.
35. Rektor A, Kozak A, Vatai G, Bekassy-Molnar E. 2007. Pilot plant RO-filtration of grape juice. *Sep Purif Technol*, 57(3), 473-475.
36. Vaillant F, Cisse M, Chaverri M, Perez A, Dornier M, Viquez F, Dhuique-Mayer C. 2005. Clarification and concentration of melon juice using membrane processes. *Innov Food Sci Emerg*, 6(2), 213-220.
37. Rektor A, Vatai G, Bekassy-Molnar E. 2006. Multi-step membrane processes for the concentration of grape juice. *Desalination*, 191(1-3), 446-453.
38. Gostoli C. 1999. Thermal effects in osmotic distillation. *J Membr Sci*, 163(1), 75-91.
39. Thanedgunbaworn R, Jiratananon R, Nguyen MH. 2009. Vapour Transport Mechanism in Osmotic Distillation Process. *Int J Food Eng*, 5(5), Article number:3.
40. Khayet M, Godino MP, Mengual JI. 2004. Study of asymmetric polarization in direct contact membrane distillation. *Sep Sci Technol*, 39(1), 125-147.
41. Bui AV, Nguyen HM, Joachim M. 2004. Characterisation of the polarisations in osmotic distillation of glucose solutions in hollow fibre module. *J Food Eng*, 68(3), 391-402.
42. Cath TY, Adams D, Childress AE. 2004. Experimental study of desalination using direct contact membrane distillation: a new approach to flux enhancement. *J Membr Sci*, 228, 5-16.
43. Martinez-Diez L, Vazquez-Gonzalez MI. 1999. Temperature and concentration polarization in membrane distillation of aqueous salt solutions. *J Membr Sci*, 156(2), 265-273.
44. Khayet A, Matsuura T, Mengual JI, Qtaishat M. 2006. Design of novel direct contact membrane distillation membranes. *Desalination*, 192(1-3), 105-111.
45. Gryta M. 2005. Long-term performance of membrane distillation process. *J Membr Sci*, 265(1-2), 153-159.
46. Gryta M. 2005. Osmotic MD and other membrane distillation variants. *J Membr Sci*, 246(2), 145-156.
47. Hogan PA, Canning RP, Peterson PA, Johnson RA, Michaels AS. 1998. A new option: Osmotic distillation. *Chem Eng Prog*, 94(7), 49-61.
48. Kunz W, Benhabiles A, Benaim R. 1996. Osmotic evaporation through macroporous hydrophobic membranes: A survey of current research and applications. *J Membr Sci*, 121(1), 25-36.
49. Alves VD, Coelho IM. 2007. Study of mass and heat transfer in the osmotic evaporation process using hollow fibre membrane contactors. *J Membr Sci*, 289(1-2), 249-257.