



TÜRKİYE CUMHURİYETİ
ADANA ALPARSLAN TÜRKER BİLİM VE TEKNOLOJİ
ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

SERAMİK TÜBÜLER MEMBRANLAR KULLANILARAK STEVİA
EKSTRAKTLARININ MİKROFİLTRASYONU

ÖZGE AĞAR
YÜKSEK LİSANS

DANIŞMAN
DR. ÖĞR. ÜYE. ALİ EMRAH ÇETİN

Bu tezde yer alan tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik davranışa uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu beyan ederim. Ayrıca, bu kuralların ve davranışların gerektirdiği şekilde bu çalışmaya özgün olmayan tüm bilgiler için atıf verdiğimi ve kaynak gösterdiğimi beyan ederim.

[İmza]

Özge AĞAR

ÖZET

SERAMİK TÜBÜLER MEMBRANLAR KULLANILARAK STEVİA EKSTRAKTLARININ MİKROFİLTRASYONU

Özge AĞAR

Yüksek Lisans, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Ali Emrah Çetin

Eylül 2022, 100 sayfa

Stevia rebaudiana Bertoni (stevia) sakkarozaya göre yüksek tatlılık oranlarına sahip, kalori değeri sıfır olan ve steviol glikozit adı verilen doğal bileşikler içeren bir bitkidir. Yüksek saflıktaki steviol glikozitler, gıdalarda doğal tatlandırıcı olarak kullanılmaktadır. Stevia yapraklarından yüksek saflıktaki steviol glikozitlerin üretimi ekstraksiyon, ayırma ve saflaştırma işlem basamaklarını içermektedir. Bu amaçla, önce stevia yapraklarından stevia ekstraktı elde edilmekte, daha sonra stevia ekstraktına koagülasyon/flokülasyon, aktif karbon, adsorpsiyon ve iyon değişimi reçineleriyle kolon kromatografisi ve kristalizasyon gibi işlemler uygulanarak yüksek saflıkta steviol glikozitler üretilmektedir.

Membran filtrasyon işlemleri endüstride sıkça kullanılan ayırma işlemleri olup membran adı verilen seçici geçirgen bir bariyer kullanılarak sıvı veya gaz akımlarından moleküllerin ve/veya parçacıkların ayrılmasını sağlarlar. Membran filtrasyon işlemlerinde sıklıkla polimerik membranlar kullanılmasına karşın, polimerik membranların seramik membranlara kıyasla; mekanik, kimyasal ve termal dirençleri düşük, kullanım ömürleri kısadır. Seramik membranlar, yüksek saflıkta steviol glikozitlerin üretimi sırasında stevia ekstraktının berraklaştırılması, renginin giderilmesi, steviol glikozitlerin ayrılması ve konsantre edilmesi için büyük kullanım potansiyeli taşımaktadırlar.

Bu tezin amacı, tek kanallı tübüler Al_2O_3 mikrofiltrasyon membranlarının hazırlanması ve çapraz akışlı filtrasyon sistemi kullanılarak stevia ekstraktının mikrofiltrasyonundaki performanslarının belirlenmesidir. Bu amaçla, Al_2O_3 mikrofiltrasyon membran tabakası kaplı

tübüler Al_2O_3 destek membranları hazırlanmış ve bu membranların stevia ekstraktının mikrofiltrasyonundaki performansları sistematik olarak dört farklı çapraz akış hızında (0,22, 0,30, 0,38 ve 0,44 m/s) ve üç farklı çapraz membran basıncında (2, 3 ve 4 bar) gerçekleştirilen denemelerle belirlenmiştir. Permeat akıları ve zamana bağlı alınan permeat örneklerinin % transmitans, renk ve refraktif indeks değerleri ölçülerek tübüler Al_2O_3 mikrofiltrasyon membranlarının filtrasyon işlemleri süresince performansları takip edilmiştir. Bu membranların stevia ekstraktının berraklaştırılması ve/veya renk giderilmesindeki genel performansları ise her bir filtrasyon işlemi sonunda toplanan permeat numunelerinin % transmitans, renk ve refraktif indeks değerlerinin, toplam katı madde, rebaudioside A ve stevioside içeriklerinin ölçülmesi ile belirlenmiştir.

Tüm mikrofiltrasyon denemelerinde, filtrasyon işleminin ilk 5. dakikasında ölçülen permeat akılarının birbirine benzer olduğu, bu akı değerlerinin filtrasyonun ilk 30 dakikasında hızlı bir şekilde, daha sonra yavaşlayarak düştüğü ve sabit değerlere ulaştığı görülmüştür. Stevia ekstraktında membran tıkaçıcı maddelerin miktarlarının yüksek olması dolayısıyla çapraz akış hızının ve çapraz membran basıncının artırılmasının permeat akısının iyileştirilmesi üzerine ciddi düzeyde bir etkisi olmamıştır. Mikrofiltrasyon işlemleri sonucu stevia ekstraktının % transmitans değeri % 60 - 241 oranında artarken, renginin % 27 - 68, suda çözünür madde miktarının % 23 - 55 ve toplam katı madde miktarının ise % 14 - 32 oranında azaldığı tespit edilmiştir. Ayrıca mikrofiltrasyon işlemlerinde, seramik membranların rebaudioside A'yı % 9 - 37 ve stevioside'i ise % 9 - 41 oranında tuttuğu gözlenmiştir. En yüksek % transmitans artışı, renkte % azalma ve toplam katı madde miktarında % azalma, en düşük °brikste % azalma oranı göz önüne alındığında, en iyi performansın 0,22 m/s çapraz akış hızı ve 4 bar çapraz membran basıncında gerçekleştirilen mikrofiltrasyon işleminde elde edildiği görülmüştür. Fakat bu koşulda rebaudioside A ve stevioside'in sırasıyla % 36 ve 32 oranında tutulduğu görülmüştür. Yüksek saflıkta rebaudioside A üretimi açısından, diğer performans kriterleri ile birlikte en düşük % rebaudioside A fakat en yüksek % stevioside tutulması göz önüne alındığında en iyi performansın 0,44 m/s çapraz akış hızı ve 4 barda elde edildiği bulunmuştur.

Anahtar kelimeler: *Stevia rebaudiana* Bertoni, seramik membran, mikrofiltrasyon, steviol glikozit, Al_2O_3 , çapraz akış, berraklaştırma

ABSTRACT

MICROFILTRATION OF STEVIA EXTRACTS BY USING CERAMIC TUBULAR MEMBRANES

Özge AĞAR

M. Sc., Food Engineering Department

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Ali Emrah Çetin

September 2022, 100 pages

Stevia rebaudiana Bertoni (stevia) is a plant which contains zero-calorie and highly sweet (relative to saccharose) natural compounds called steviol glycosides. Steviol glycosides in high purity have been used as natural sweeteners in foods. The production of highly pure steviol glycosides from stevia leaves includes extraction, separation and purification steps. Steviol glycosides are first extracted from the leaves and the extract then undergoes a series of separation and purification processes such as coagulation/flocculation, column chromatography by using activated carbon, adsorption and ion-exchange resins and crystallization.

Membrane filtrations are separation processes frequently used in industry and employed for the separation of molecules and/or particles from liquid or gas streams by using a selective-permeable barrier called membrane. Although polymeric membranes are frequently employed in the membrane filtration processes, they have lower mechanical, chemical and thermal stabilities and shorter lifetimes compared to ceramic membranes. Ceramic membranes hold a great potential for use in clarification and decolorization of the stevia extract as well as separation and concentration of the steviol glycosides during the production of high-purity steviol glycosides.

The aim of this thesis was to prepare single-channel Al_2O_3 microfiltration membranes and to evaluate their performances in the microfiltration of stevia extract by using a cross-flow filtration system. For this purpose, Al_2O_3 microfiltration layer coated tubular Al_2O_3 supports

were prepared and their performances in the microfiltration of the stevia extract were systematically evaluated by the experiments carried out at four different cross-flow velocities (0.22, 0.30, 0.38 ve 0.44 m/s) and three different transmembrane pressures (2, 3 and 4 bars). Performances of Al₂O₃ microfiltration membranes were monitored via measuring time-dependent permeate fluxes and % transmittance, color and refractive indices of the permeate samples collected in pre-determined time periods. The overall performances of these membranes in the clarification and/or decolorization of the stevia extract were also determined by measuring % transmittance, color and refractive index values and total solid, rebaudioside A and stevioside contents of the total permeate samples collected at the end of each filtration run.

In all microfiltration experiments, the permeate fluxes measured at the 5th minutes of filtrations were found to be similar to each other and these fluxes decreased rapidly within the first 30 minutes, slowly thereafter and reached constant values. Increase in both cross-flow velocity and transmembrane pressure did not exhibit any significant effect on the improvement of the permeate fluxes due to the higher amounts of membrane-fouling substances present in the stevia extract. While % transmittance of the stevia extract was found to increase by 60 – 241 %, color, water soluble dry matter and total solid contents of the extract were found to decrease by 27 – 68 %, 23 - 55 % and 14 – 32 %, respectively as a result of microfiltration experiments. Additionally, it was observed that ceramic membranes showed 9 - 37 % and 9 - 41 % retentions in rebaudioside A and stevioside, respectively in the microfiltration experiments. When the highest increase in % transmittance, the highest % decreases in color and total solid content yet the lowest % decrease in °brix were considered, the maximum performance was observed in the microfiltration experiment performed at 0.22 m/s and 4 bar. This microfiltration experiment however resulted in 36 and 32 % retentions in rebaudioside A and stevioside. In terms of high-purity rebaudioside A production, the maximum performance was found at 0.44 m/s and 4 bar by considering the lowest % rebaudioside A yet the highest % stevioside retentions along with the other performance criteria.

Keywords: *Stevia rebaudiana* Bertoni, ceramic membrane, microfiltration, steviol glycoside, Al₂O₃, cross-flow, clarification



TEŞEKKÜR

Öncelikle, yüksek lisans tez danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Ali Emrah ÇETİN'e, tez çalışmam sırasında verdiği büyük emek, destek, özveri ve yol göstericiliği için teşekkür ederim.

Seramik membranların hazırlanması konusundaki yardım ve destekleri ve bize laboratuvarlarında sağladığı çalışma fırsatı için İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Mühendisliği bölümünden Prof. Dr. Muhsin ÇİFTÇİOĞLU'na da teşekkürlerimi sunarım. Tezimin düzeltmelerine değerli katkıları bulunan jüri üyesi Dr. Öğr. Üyesi Fatma Burcu ALP'e çok teşekkür ederim.

Tez araştırmam sırasında benden yardımlarını esirgemeyen arkadaşım Ayça GÖKÇELİ'ye çok teşekkür ederim. Tez çalışmamda kullanmak üzere Stevia bitkisini bana sağlayan, Anadolu Grubundan İsmet MISIR ve Anadolu Etap Penkon Gıda ve Tarım Ürünleri Sanayi ve Ticaret A.Ş.'den Cemre AKTÜRK'e teşekkürlerimi sunarım. HPLC analizlerini gerçekleştirebilme fırsatı sunduğu ve bu analizlerdeki emek ve desteği ve tezimin düzeltilmesindeki katkıları için Prof. Dr. Osman KOLA'ya teşekkürü bir borç bilirim. HPLC analizleri sırasında bizden yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Erva PARILDI'ya teşekkür ederim. Ayrıca çalışmam sırasındaki değerli emek ve yardımları için Prof. Dr. Haşım KELEBEK, Dr. Öğr. Üyesi Hüsnü Arda YURTSEVER ve Öğr. Gör. Dr. Nurten CENGİZ'e teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak anne, babam Gülay ve Ali AĞAR'a; kardeşim Özgür AĞAR'a sonsuz destek, teşvik ve sevgileri için teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER.....	x
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xii
TABLolar LİSTESİ.....	xv
KISALTMALAR.....	xvi
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	4
2.1. <i>Stevia Rebaudiana</i> Bertoni	4
2.2. Membranlar ve Membran Ayırma İşlemleri	13
2.3. Seramik Membranlar.....	18
2.4. <i>Stevia</i> Ekstraktında Membran Ayırma Uygulamaları	22
3. MALZEME VE YÖNTEM	30
3.1. Malzemeler.....	30
3.2. Yöntemler.....	31
3.2.1. Tübüler Seramik Mikrofiltrasyon Membranlarının Hazırlanması.....	31
3.2.1.1. Tübüler Seramik Desteklerin Hazırlanması	31
3.2.1.2. Mikrofiltrasyon Membran Tabakalarının Hazırlanması.....	33
3.2.2. Membran Su Geçirgenliği Ölçümü.....	36
3.2.3. <i>Stevia</i> Ekstraktının Hazırlanması.....	39
3.2.3.1. <i>Stevia</i> Bitkisinin Öğütülmesi	39
3.2.3.2. <i>Stevia</i> Bitkisinin Ekstraksiyonu	39
3.2.4. <i>Stevia</i> Ekstraktının Mikrofiltrasyonu	41
3.2.5. Analizler	42
3.2.5.1. Berraklık	42
3.2.5.2. Renk.....	42
3.2.5.2.1. UV-Görünür Bölge Spektrofotometresi ile Renk Ölçümü.....	42
3.2.5.2.2. Spektrofotometrik Renk Ölçüm Cihazı ile Renk Ölçümü.....	43
3.2.5.3. Suda Çözünür Katı Madde Miktarı	44
3.2.5.4. Toplam Kuru Madde	44
3.2.5.5. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) Yöntemi.....	45
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	48
4.1. Seramik Tübüler Mikrofiltrasyon Membranlarının Temiz Su Akılarının Belirlenmesi... 48	

4.2. Seramik Tübüler Membranlar Kullanılarak Stevia Ekstraktının Mikrofiltrasyonu	50
4.3. Mikrofiltrasyon İşlemlerinin Stevia Ana Ekstraktının Rebaudioside A ve Stevioside İçerikleri Üzerine Etkisi.....	80
5. SONUÇLAR	87
6. ÖNERİLER.....	89
KAYNAKLAR.....	91
ÖZGEÇMİŞ	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Stevia Rebaudiana Bertoni.....	4
Şekil 2.2. Steviol	6
Şekil 2.3. Steviol glikozitlerin kimyasal yapısı.....	7
Şekil 2.4. Rebaudioside A (a) ve stevioside'in (b) kimyasal yapısı	7
Şekil 2.5. Geleneksel steviol glikozit saflaştırma işlemi	11
Şekil 2.6. Membran işleminin genel gösterimi	13
Şekil 2.7. Başlıca membran tiplerinin şematik gösterimleri	14
Şekil 2.8. İtici gücün basınç farkı olduğu membran ayırma süreçleri	16
Şekil 2.9. a. Çıkmaz ve b. çapraz akışlı filtrasyon işlemlerinin şematik gösterimi ve zamana bağlı permeat akıları grafikleri.....	17
Şekil 2.10. 1998'den 2016'ya kadar seramik membranlar üzerine yapılan yayınlar	20
Şekil 3.1. Tübüler Al ₂ O ₃ desteklerin hazırlanması.....	32
Şekil 3.2. Mikrofiltrasyon katmanlarının hazırlanması	34
Şekil 3.3. Tübüler Al ₂ O ₃ a. destek ve b. mikrofiltrasyon membranları	35
Şekil 3.4. Çalışmada kullanılan filtrasyon sistemi	36
Şekil 3.5. Stevia ekstraksiyonu.....	40
Şekil 3.6. Stevia ekstraktı kaba filtrasyonu.....	40
Şekil 3.7. CIELAB Renk Koordinat Sistemi	43
Şekil 4.1. Tübüler Al ₂ O ₃ MF membranının 0,30 m/s akış hızı ve 1, 2, 3, 4 bar basınçlarında zamana bağlı su geçirgenliği akıları.....	48
Şekil 4.2. Tübüler Al ₂ O ₃ MF membranlarının 0,07, 0,22, 0,30, 0,38 ve 0,44 m/s'lik çapraz akış hızlarında ve 1, 2, 3 ve 4 çapraz membran basınçlarındaki temiz su geçirgenlik akıları.....	49
Şekil 4.3. Tübüler Al ₂ O ₃ membran ile 0,38 m/s çapraz akışında ve 3 bar çapraz membran basıncında gerçekleştirilen MF denemesinde zamana bağlı toplanan numuneler.....	51
Şekil 4.4. 0,22 m/s çapraz akış hızında gerçekleştirilen mikrofiltrasyon denemelerinde permeat akısının zamana bağlı değişimi	52
Şekil 4.5. Stevia ekstraktının ultraviyole-görünür bölge spektrumu	53
Şekil 4.6. 0,22 m/s çapraz akış hızında gerçekleştirilen mikrofiltrasyon denemelerinde zamana bağlı alınan permeat numunelerinin yüzde transmitans değerleri	54
Şekil 4.7. 0,22 m/s çapraz akış hızında gerçekleştirilen mikrofiltrasyon denemelerinde zamana bağlı alınan permeat numunelerinin renk değerlerinde gözlenen yüzde azalma	55
Şekil 4.8. Stevia ana ekstraktının ve 0,22 m/s, 2 bar çapraz membran basıncında gerçekleştirilen MF işleminde zamana bağlı alınan permeat örneklerinin L*, a*, b*, c*, h değerleri.....	56
Şekil 4.9. Stevia ana ekstraktının ve 0,22 m/s, 3 bar çapraz membran basıncında gerçekleştirilen MF işleminde zamana bağlı alınan permeat örneklerinin L*, a*, b*, c*, h değerleri.....	57

Şekil 4.10. Stevia ana ekstraktının ve 0,22 m/s, 4 bar çapraz membran basıncında gerçekleştirilen MF işleminde zamana bağlı alınan permeat örneklerinin L^* , a^* , b^* , c^* , h değerleri.....	57
Şekil 4.11. 0,22 m/s çapraz akış hızında gerçekleştirilen mikrofiltrasyon denemelerinde zamana bağlı alınan permeat numunelerinin °briks değerleri.....	59
Şekil 4.12. 0,30 m/s çapraz akış hızında gerçekleştirilen mikrofiltrasyon denemelerinde permeat akısının zamana bağlı değişimi	62
Şekil 4.13. 0,30 m/s çapraz akış hızında gerçekleştirilen mikrofiltrasyon denemelerinde zamana bağlı alınan permeat numunelerinin yüzde transmitans değerleri	62
Şekil 4.14. 0,30 m/s çapraz akış hızında gerçekleştirilen mikrofiltrasyon denemelerinde zamana bağlı alınan permeat numunelerinin renk değerlerinde gözlenen yüzde azalma.....	63
Şekil 4.15. Stevia ana ekstraktının ve 0,30 m/s, 2 bar çapraz membran basıncında gerçekleştirilen MF işleminde zamana bağlı alınan permeat örneklerinin L^* , a^* , b^* , c^* , h değerleri.....	64
Şekil 4.16. Stevia ana ekstraktının ve 0,30 m/s, 3 bar çapraz membran basıncında gerçekleştirilen MF işleminde zamana bağlı alınan permeat örneklerinin L^* , a^* , b^* , c^* , h değerleri.....	64
Şekil 4.17. Stevia ana ekstraktının ve 0,30 m/s, 4 bar çapraz membran basıncında gerçekleştirilen MF işleminde zamana bağlı alınan permeat örneklerinin L^* , a^* , b^* , c^* , h değerleri.....	64
Şekil 4.18. 0,30 m/s çapraz akış hızında gerçekleştirilen mikrofiltrasyon denemelerinde zamana bağlı alınan permeat numunelerinin °briks değerleri.....	65
Şekil 4.19. 0,38 m/s çapraz akış hızında gerçekleştirilen mikrofiltrasyon denemelerinde permeat akısının zamana bağlı değişimi	66
Şekil 4.20. 0,38 m/s çapraz akış hızında gerçekleştirilen mikrofiltrasyon denemelerinde zamana bağlı alınan permeat numunelerinin yüzde transmitans değerleri	67
Şekil 4.21. 0,38 m/s çapraz akış hızında gerçekleştirilen mikrofiltrasyon denemelerinde zamana bağlı alınan permeat numunelerinin renk değerlerinde gözlenen yüzde azalma	68
Şekil 4.22. Stevia ana ekstraktının ve 0,38 m/s, 2 bar çapraz membran basıncında gerçekleştirilen MF işleminde zamana bağlı alınan permeat örneklerinin L^* , a^* , b^* , c^* , h değerleri.....	69
Şekil 4.23. Stevia ana ekstraktının ve 0,38 m/s, 3 bar çapraz membran basıncında gerçekleştirilen MF işleminde zamana bağlı alınan permeat örneklerinin L^* , a^* , b^* , c^* , h değerleri.....	69
Şekil 4.24. Stevia ana ekstraktının ve 0,38 m/s, 4 bar çapraz membran basıncında gerçekleştirilen MF işleminde zamana bağlı alınan permeat örneklerinin L^* , a^* , b^* , c^* , h değerleri.....	69
Şekil 4.25. 0,38 m/s çapraz akış hızında gerçekleştirilen mikrofiltrasyon denemelerinde zamana bağlı alınan permeat numunelerinin °briks değerleri.....	70
Şekil 4.26. 0,44 m/s çapraz akış hızında gerçekleştirilen mikrofiltrasyon denemelerinde permeat akısının zamana bağlı değişimi	72
Şekil 4.27. 0,44 m/s çapraz akış hızında gerçekleştirilen mikrofiltrasyon denemelerinde zamana bağlı alınan permeat numunelerinin yüzde transmitans değerleri	72

Şekil 4.28. 0,44 m/s çapraz akış hızında gerçekleştirilen mikrofiltrasyon denemelerinde zamana bağlı alınan permeat numunelerinin renk değerlerinde gözlenen yüzde azalma	73
Şekil 4.29. Stevia ana ekstraktının ve 0,44 m/s, 2 bar çapraz membran basıncında gerçekleştirilen MF işleminde zamana bağlı alınan permeat örneklerinin L*, a*, b*, c*, h değerleri.....	74
Şekil 4.30. Stevia ana ekstraktının ve 0,44 m/s, 3 bar çapraz membran basıncında gerçekleştirilen MF işleminde zamana bağlı alınan permeat örneklerinin L*, a*, b*, c*, h değerleri.....	74
Şekil 4.31. Stevia ana ekstraktının ve 0,44 m/s, 4 bar çapraz membran basıncında gerçekleştirilen MF işleminde zamana bağlı alınan permeat örneklerinin L*, a*, b*, c*, h değerleri.....	75
Şekil 4.32. 0,44 m/s çapraz akış hızında gerçekleştirilen mikrofiltrasyon denemelerinde zamana bağlı alınan permeat numunelerinin °briks değerleri.....	75
Şekil 4.33. Standart steviol glikozit karışım çözeltisinin HPLC kromatogramı.....	81
Şekil 4.34. a. Stevia ana ekstraktının HPLC kromatogramı, b. 0,38 m/s çapraz akış hızı ve 2 bar çapraz membran basıncında gerçekleştirilen MF işleminde elde edilen toplama permeatın HPLC kromatogramı	81
Şekil 4.35. Farklı çapraz akış hızları ve çapraz membran basınçlarında gerçekleştirilen mikrofiltrasyon işlemlerindeki rebaudioside A'nın tutulma yüzdeleri	83
Şekil 4.36. Farklı çapraz akış hızları ve çapraz membran basınçlarında gerçekleştirilen mikrofiltrasyon işlemlerindeki stevioside'in tutulma yüzdeleri.....	84

TABLÖLER LİSTESİ

Tablo 2.1. Stevia rebaudiana'daki steviol glikozitler	5
Tablo 2.2. Membranların Sınıflandırılması	14
Tablo 2.3. Membranların uygulanan itici güce göre sınıflandırılması	15
Tablo 2.4. Polimerik ve seramik membranların yapıldıkları malzemeler	19
Tablo 2.5. Polimerik membranlar kullanılarak stevia ekstraktının ultrafiltrasyonu çalışmaları.....	23
Tablo 2.6. Polimerik membranlar kullanılarak stevia ekstraktının mikrofiltrasyon çalışmaları	24
Tablo 2.7. Seramik membranlar kullanılarak stevia ekstraktının filtrasyonu üzerine yapılmış bilimsel çalışmalar.....	27
Tablo 3.1. Çalışmada kullanılan malzemeler ve özellikleri	30
Tablo 3.2. Farklı frekans regülatörüne karşılık gelen çapraz akış hızları.....	38
Tablo 4.1. Farklı çapraz akış hızlarından ve çapraz membran basınçlarında tübüler Al ₂ O ₃ MF membranlarının temiz su geçirgenlik akıları.....	50
Tablo 4.2. Seramik membranların 0,22 m/s çapraz akış hızında gerçekleştirilen mikrofiltrasyon işlemlerindeki genel performansı	61
Tablo 4.3. Seramik membranların 0,30 m/s çapraz akış hızında gerçekleştirilen mikrofiltrasyon işlemlerindeki genel performansı	66
Tablo 4.4. Seramik membranların 0,38 m/s çapraz akış hızında gerçekleştirilen mikrofiltrasyon işlemlerindeki genel performansı	71
Tablo 4.5. Seramik membranların 0,44 m/s çapraz akış hızında gerçekleştirilen mikrofiltrasyon işlemlerindeki genel performansı	77
Tablo 4.6. Tübüler Al ₂ O ₃ seramik membranları kullanılarak gerçekleştirilen stevia ekstraktının mikrofiltrasyon denemelerinde elde edilen permeat akıları	78
Tablo 4.7. Seramik membranların stevia ekstraktının mikrofiltrasyonundaki genel performansları	79
Tablo 4.8. Mikrofiltrasyon denemeleri öncesi ana ekstraktların ve filtrasyon sonrası elde edilen toplam filtratların rebaudioside A ve stevioside derişimleri.....	82
Tablo 4.9. Mikrofiltrasyon denemelerinde rebaudioside A ve stevioside'in yüzde tutulma değerleri.....	82

KISALTMALAR

Abs	: Absorbans
Al ₂ O ₃	: Alüminyum oksit/Alümina
CAP-PAN	: Selüloz asetat ftalat-poliakrilonitril
CFV	: Çapraz akış hızı
CIE	: Uluslararası Aydınlatma Komisyonu
d	: Yoğunluk
FAO	: Gıda ve Tarım Örgütü
JECFA	: Ortak FAO/WHO Gıda Katkı Maddeleri Uzman Komitesi
MA	: Moleküler ağırlık
MF	: Mikrofiltrasyon
PES	: Polietilsülfon
PSF	: Polisülfon
PVDF	: Polivinilidin florür
RebA	: Rebaudioside A
TFC	: İnce film kompozit membran
TMP	: Çapraz membran basıncı
UF	: Ultrafiltrasyon
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü

1. GİRİŞ

Şeker günümüzde insan beslenmesinin ayrılmaz bir parçası haline gelmiştir. Bununla beraber şeker tüketimi, dünyadaki yetişkin nüfusun yaklaşık % 40'ını ve milyonlarca çocuğu etkileyen obezite sorununu da beraberinde getirmiştir (WHO, 2022). Bu sorunun ortaya çıkması ile birlikte, Dünya Sağlık Örgütü şeker tüketiminin azaltılması üzerine tavsiyeler yayınlamış ve çeşitli önlemler almıştır. Bu sorun doğrultusunda, şekere alternatif olabilecek maddelerin arayışına girilmiş ve bu amaçla tatlandırıcı adı verilen maddeler kullanılmaya başlanmıştır. Şekere alternatif olarak geliştirilen bu tatlandırıcılar sentetik olarak üretildikleri için yapay tatlandırıcılar olarak adlandırılmış ve gıda katkı maddesi olarak kullanılmaya başlanmıştır.

Yapay bir tatlandırıcı olan sakkarin ilk başlarda, şekerden daha tatlı olması ve az kalori içeriği nedeniyle şekere iyi bir alternatif olarak görülmüş ve sakkarinin popülerliğini arttırması üzerine, aspartam ve asesülfam-K da tatlandırıcı olarak kullanılmaya başlanmıştır (Saraiva vd., 2020). Ancak sonrasında yapılan araştırmalar, aspartam, sükraloz, ksilitol, asesülfam-k ve sakkarin gibi yapay tatlandırıcıların fazla miktarda tüketiminin, sağlık üzerinde olumsuz etkilerinin olabileceğini göstermiş (Chattopadhyay & Raychaudhuri, 2011) ve insan sağlığı üzerine kanserojen etki de dahil olmak üzere bazı yan etkiler de kaydedilmiştir (Serra-Majem & Raposo, 2018). Yapılan bu araştırmalar, yapay tatlandırıcıları fazla tüketen insanların aşırı kilo alımı, metabolik sendrom ve kardiyovasküler hastalık riski altında olabileceğini göstermiştir. Ayrıca yapay tatlandırıcı tüketimi, insülin direncinin neden olduğu ve obez hastalarda daha sık görülen tip II diyabet riski ile de ilişkilendirilmiştir (Swithers, 2013). Bütün bunların sonucunda tatlandırıcılar, Ortak FAO/WHO Gıda Katkı Maddeleri Uzman Komitesi (JECFA) ve diğer yetkili kuruluşlar tarafından güvenli alım seviyelerinin belirlenmesi için değerlendirmeye tabi tutulmuştur.

İnsanların sağlığa verdikleri önemin artması ve yapay tatlandırıcılara olan güvenin azalması ile birlikte doğal kaynaklardan elde edilen tatlandırıcılara olan talep, son 10 yılda ciddi bir şekilde artış göstermiştir (Philippe vd., 2014). Bu tatlandırıcılar, doğal kaynaklardan elde edilen şeker tadı veren bileşikler oldukları için doğal tatlandırıcılar olarak sınıflandırılmıştır. Bu doğal tatlandırıcılar içerisinde, sofr şeker olarak da adlandırılan sakkarozu göre 200 - 300 kat daha tatlı olan fakat sıfır kaloriye sahip dolayısıyla diyabet riskini azaltabilen glikozitleri içerdii için *Stevia rebaudiana* Bertoni (kısaca stevia) bitkisi yoğun ilgi

görmektedir. Steviol glikozitler, Güney Amerika'ya özgü bir bitki olan *Stevia rebaudiana* Bertoni'nin yapraklarından ekstrakte elde edilen tatlı bileşiklerdir. Stevia'da tatlı tada sahip 11 adet steviol glikozit bulunmakta ve bu glikozitlerden rebaudioside A (reb A) ve stevioside, stevia bitkisinin dikkat çeken iki ana steviol glikoziti olarak bilinmektedir (Prakash vd., 2008). Başlangıçta stevioside doğal tatlandırıcı olarak ilgi görmüş fakat tüketim sonrası ağızda bıraktığı acı tat sebebiyle yerini rebaudioside A'ya bırakmış ve yüksek saflıktaki rebaudioside A, doğal tatlandırıcı olarak kullanılmaya başlamıştır.

Şeker ikamesi olarak kullanılacak yüksek saflıkta rebaudioside A'nın üretilmesi için, öncelikle steviol glikozitlerin stevia yapraklarından ekstrakte edilmesi, bu ekstrakttan glikozit dışındaki proteinler, polisakkaritler, pigmentler vb. gibi bitkisel maddelerin uzaklaştırılması ve elde edilen berrak ve renksiz toplam steviol glikozit karışımından ise rebaudioside A'nın ayrılıp saflaştırılması gerekmektedir. Bu amaçla, önce stevia yaprakları ekstraksiyon sıvısından filtrasyon ile, ekstrakta kalan kolloidal maddeler, proteinler vb. ise pH ayarlaması ve koagülasyon/flokülasyon işlemleri ile ayrılmaktadır. Adsorpsiyon kromatografisi ile pigmentlerin ve bazı safsızlıkların ekstrakttan uzaklaştırılması gerçekleştirilebildiği gibi, adsorpsiyon reçinelerinin kullanımı ile steviol glikozitlerin kolonda tutulması ve daha sonra uygun çözügen ile alınması sağlanarak safsızlıkları uzaklaştırılmış toplam steviol glikozit karışımı elde edilebilmektedir (Giovanetto, 1990). Rebaudioside A ise elde edilen toplam steviol glikozit karışımından kristalizasyon işlemi ile saflaştırılarak ayrılmaktadır.

Membran ayırma işlemleri, bir karışımdan, bu karışımdaki çözünmüş veya askıda kalan maddelerin, membran adı verilen seçici geçirgen bir bariyer kullanılarak ayrılması işlemidir. Membran ayırma işlemleri temel olarak uygulanan itici güce (basınç, sıcaklık, konsantrasyon ve elektriksel potansiyel farkı) bağlı olarak farklı şekillerde gerçekleştirilmekte ve en sık uygulama alanı bulan işlemler ise basıncın itici güç olarak kullanıldığı mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters ozmoz işlemleridir. Mikro, ultra, nanofiltrasyon ve ters ozmoz işlemlerinde ayırma, moleküler büyüklüklere göre eleme mekanizması ile gerçekleşmekte, membran gözenek boyutundan büyük moleküller membran tarafından tutulurken gözenek boyutundan küçük moleküller membrandan geçebilmektedir. Membranlar, membranın hazırlandığı malzemenin tipine göre polimerik, seramik, metalik ve kompozit membranlar olarak sınıflandırılmakta ve endüstriyel işlemlerde polimerik ve seramik membranlar sıkça kullanılmaktadır. Seramik membranların sıcaklık, kimyasal ve mekanik

dayanımları, polimerik membranların bu dayanımlarına kıyasla daha üstün olup bu yüzden seramik membranlar çok farklı koşullarda gerçekleştirilen ayırma işlemlerinde kullanılabilmektedirler (Sondhi vd., 2003). Ayrıca seramik membranların kullanım ömürleri daha uzun olup, oksidatif, korozif, derişik ve yüksek sıcaklıktaki çözeltiler seramik membranların temizlenmesi için kullanılabilmektedir. Membran ayırma işlemlerinden mikro, ultra ve nanofiltrasyon işlemleri stevia ekstraktının berraklaştırması, renk giderilmesi ve steviol glikozitlerin saflaştırılması açısından büyük potansiyele sahiptir. Polimerik mikrofiltasyon (Chhaya vd., 2013; Vanneste vd., 2011) ve ultrafiltrasyon (Chhaya, Mondal, vd., 2012; Chhaya, Sharma, vd., 2012; Das vd., 2015; Rao vd., 2012) membranları, stevia ekstraktının berraklaştırılması ve steviol glikozitlerin saflaştırılmasında denenmiş olup seramik membranlar kullanarak stevia ekstraktının mikro ve ultrafiltrasyonu üzerine çalışmalar sınırlı sayıdadır (Martínez-Alvarado vd., 2017; Reis vd., 2009; Silva vd., 2007; Zhang vd., 2000). Bu çalışmalarda seramik mikrofiltasyon membranları ya seçilen bir çapraz akış hızında farklı basınçlarda stevia ekstraktının berraklaştırılması ve saflaştırılmasında (Reis vd., 2009; Silva vd., 2007) ya da ultrafiltrasyon/diafiltrasyon (Zhang vd., 2000) ve ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon işlemleri (Martínez-Alvarado vd., 2017) ile birlikte steviol glikozitlerin ayırma ve izolasyonunda ekstratın berraklaştırılması amacıyla kullanılmıştır. Seramik mikrofiltasyon membranları kullanılarak stevia ekstraktının berraklaştırılması ve/veya renk giderilmesi üzerine sistematik olarak farklı çapraz akış hızlarının ve çapraz membran basınçlarının etkisinin detaylı olarak araştırıldığı herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Bu çalışmanın amacı, tek kanallı seramik tübüler Al_2O_3 mikrofiltasyon membranlarının hazırlanması ve pilot ölçekli bir membran filtrasyon sistemi kullanılarak bu membranların farklı çapraz akış hızları ve çapraz membran basınçlarında stevia ekstraktlarının berraklaştırılması ve renklerinin giderilmesindeki performanslarının belirlenmesidir. Bu amaçla stevia ekstraktları, hazırlanan seramik tübüler Al_2O_3 membranlar kullanılarak farklı çapraz akış hızları ve çapraz membran basınçlarında mikrofiltasyon işlemlerine tabi tutulmuştur. Çapraz akış hızı ve çapraz membran basıncının stevia ekstraktının berraklaştırılması ve/veya renk giderilmesi üzerine etkileri, ekstraktların bulanıklık ve renk değerlerindeki ve suda çözünür katı madde, toplam katı madde, rebaudioside A ve stevioside içeriklerindeki değişimin ölçülmesi ile belirlenmiştir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. *Stevia Rebaudiana* Bertoni

Stevia rebaudiana Bertoni, Güney Amerika'nın orta kesiminde bulunan Paraguay'ın dağlık bölgelerindeki Rio Monday vadisine özgü, 30 cm yüksekliğe kadar büyüeyebilen, çok yıllık bir çalı bitkisi olarak bilinir (Şekil 2.1) (Madan vd., 2010). Aynı zamanda, Asteraceae familyasından olan *Stevia* cinsinin bilinen 154 üyesinden biridir (Madan vd., 2010). Yaprakları 3 veya 4 cm uzunluğunda ve tüylüdür, sapları ise zayıf ve odunsudur (Lemus-Mondaca vd., 2012). Bu cinsin üyesi olan *Stevia rebaudiana* Bertoni, şeker yaprağı olarak da bilinmektedir (Lemus-Mondaca vd., 2012). *Stevia rebaudiana* Bertoni, Paraguay ile Brezilya arasında sınır bölgesi olarak görülen Amambay bölgesinin Iguac yaylalarında yabani olarak yetişen ve farklı formları kullanılabilen bir bitkidir (Madan vd., 2010). Bu bitki tatlılığı dolayısıyla Paraguay yerlileri tarafından fark edilip tüketilmeye başlanmıştır.



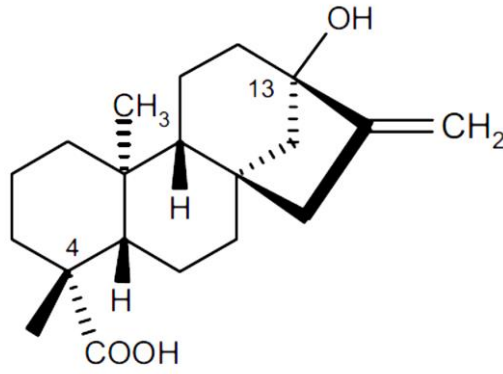
Şekil 2.1. *Stevia Rebaudiana* Bertoni (Madan vd., 2010)

Stevia rebaudiana Bertoni, tatlılık veren ve steviol glikozitler olarak adlandırılan bileşikleri içermektedir. Steviol glikozitler, günümüzde kozmetik sektörü, ilaç sektörü (Bhutia & Sharangi, 2016), yiyecek, içecek (Woelwer-Rieck vd., 2010) ve diğer gıda endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Stevia bitkisinin yapraklarında bulunan 11 adet tatlı tada sahip steviol glikozit Tablo 2.1’de verilmiştir (Castro-muñoz vd., 2020; JECFA, 2010; Prakash vd., 2008, 2014; Puri vd., 2011). Bunlar karbonhidrat olmayan ve aglikon olarak adlandırılan ortak bir kök olan steviolün (ent-13-hidroksikaur-16-en-19-oik asit) (Şekil 2.2) glikozitleri olarak bilinir (O’Donnell & Kearsley, 2012).

Tablo 2.1. *Stevia rebaudiana*’daki steviol glikozitler (Castro-muñoz vd., 2020; JECFA, 2010; Prakash vd., 2008, 2014; Puri vd., 2011)

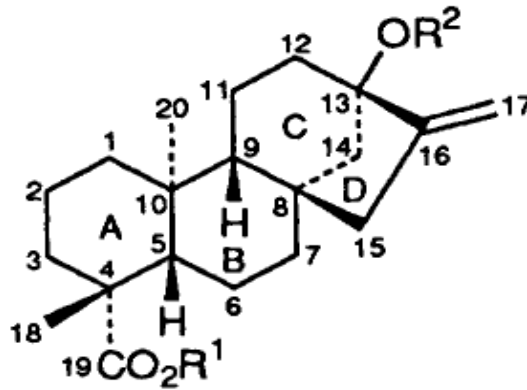
Glikozit	Moleküler Formül	Moleküler Ağırlık (g/mol)	Yapraktaki Oran (%)	Tatlılık Potansiyeli*
Steviol	C ₂₀ H ₃₀ O ₃	318,45	-	-
Rebaudioside A	C ₄₄ H ₇₀ O ₂₃	967,01	2,0 – 4,0	200 – 300
Rebaudioside B	C ₃₈ H ₆₀ O ₁₈	804,88	<< 1,0	150
Rebaudioside C	C ₄₄ H ₇₀ O ₂₂	951,01	1,0 – 2,0	30
Rebaudioside D	C ₅₀ H ₈₀ O ₂₈	1129,15	<< 1,0	221
Rebaudioside E	C ₄₄ H ₇₀ O ₂₃	967,01	<< 1,0	174
Rebaudioside F	C ₄₃ H ₆₈ O ₂₂	936,99	<< 1,0	200
Rebaudioside M	C ₅₆ H ₉₀ O ₃₃	1291,3	-	250
Stevioside	C ₃₈ H ₆₀ O ₁₈	804,88	5 – 10	210
Steviolbioside	C ₃₂ H ₅₀ O ₁₃	642,73	<< 1,0	90
Rubusoside	C ₃₂ H ₅₀ O ₁₃	642,73	-	114
Dulcoside A	C ₃₈ H ₆₀ O ₁₇	788,87	0,4 – 0,7	30

*Sakkarozaya göre



Şekil 2.2. Steviol (Brahmachari vd., 2011)

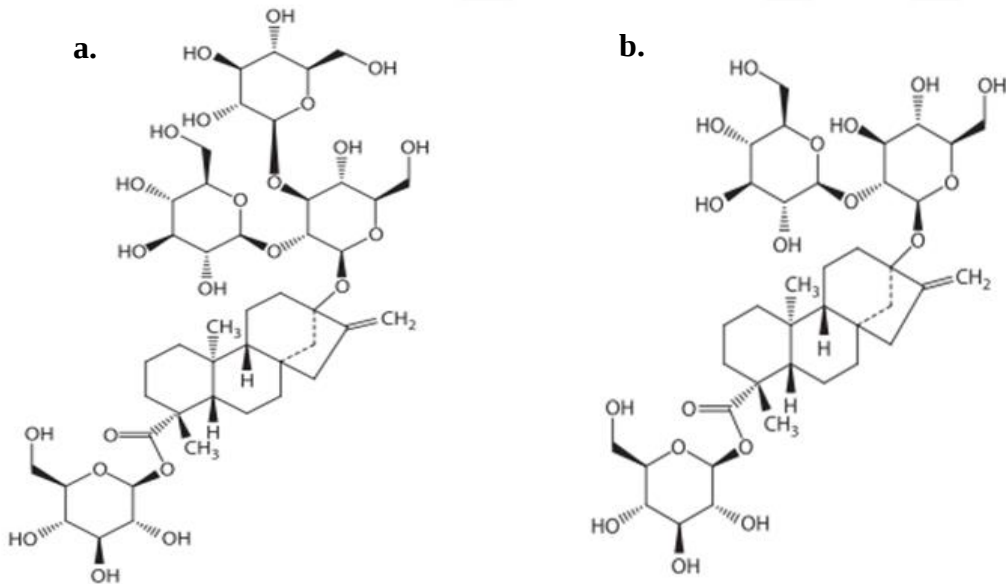
Steviol glikozitlerin çeşitliliği, steviol'ün 13. karbonundaki hidroksil grubuna ve 19. karbonun yer aldığı karboksil grubuna farklı karbonhidratların bağlanmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 2.3'de steviol kökü, steviolde karbonhidrat bağlanan aktif gruplar (R1 ve R2), bu gruplara bağlanan karbonhidratlar ve steviol glikozitler gösterilmiştir. Rebaudioside A, steviolün 13. karbonuna üç ve 19. karbonuna bir glikoz molekülünün bağlanması ile oluşmuş bir steviol glikozitken stevioside ise steviolün 13. karbonuna iki ve 19. karbonuna ise bir glikoz molekülünün bağlanmasıyla oluşmuştur (Şekil 2.4).



Glikozit	R ¹	R ²
Steviol	H	H
Steviolbioside	H	β-Glc-β-Glc (2→1)
Stevioside	β-Glc	β-Glc-β-Glc (2→1)
Rebaudioside A	β-Glc	β-Glc-β-Glc (2→1) β-Glc (3→1)
Rebaudioside B	H	β-Glc-β-Glc (2→1)

		β -Glc (3→1)
Rebaudioside C	β -Glc	β -Glc- α -Rha (2→1) β -Glc (3→1)
Rebaudioside D	β -Glc- β -Glc (2→1)	β -Glc- β -Glc (2→1) β -Glc (3→1)
Rebaudioside E	β -Glc- β -Glc (2→1)	β -Glc- β -Glc (2→1)
Rebaudioside F	β -Glc	β -Glc- β -Xyl (2→1) β -Glc (3→1)
Rebaudioside M	β -Glc- β -Glc (2→1) β -Glc (3→1)	β -Glc- β -Glc (2→1) β -Glc (3→1)
Rubusoside	β -Glc	β -Glc
Dulcoside A	β -Glc	β -Glc- α -Rha (2→1)

Şekil 2.3. Steviol glikozitlerin kimyasal yapısı glc: glukoz, rha: ramnoz, xyl: ksiloz (Geuns, 2003; Perrier vd., 2018; Prakash vd., 2014)



Şekil 2.4. Rebaudioside A (a) ve stevioside'in (b) kimyasal yapısı (O'Donnell & Kearsley, 2012)

Stevia'nın özellikle büyük önem taşıyan iki ana steviol glikoziti, stevioside ve rebaudioside A olarak bilinir (Gasmalla, 2015). Rebaudioside A'nın, sakkarozaya göre 200-300 kat daha tatlı olduğu bilinmektedir (Prakash vd., 2008). Keşfedilmesinin ilk zamanlarında, sakkarozaya göre yaklaşık 210 kat daha fazla tatlılık potansiyeli bulunan stevioside'in (Tablo 2.1) tatlandırıcı olarak üretimi ilgi çekmiştir. Stevioside tüketimden sonra ağızda bıraktığı acı tat dolayısıyla yerini ağızda acı bir tat bırakmayan rebaudioside A'ya bırakmıştır. Bununla birlikte son zamanlarda, yüksek oranlarda (% 95) saflaştırılmış rebaudioside A ve yüksek saflıkta steviol glikozit karışımları ticari olarak temin edilebilir hale gelmiştir (McQuate, 2011).

Genel olarak stevia'dan tatlandırıcı olarak kullanılmak amacıyla farklı ürünler üretilmektedir. En temel ürün, kurutulmuş stevia yapraklarının öğütülmesi ve paketlenmesi ile elde edilen toz üründür (Fava Herb, 2022). Bu öğütülmüş yaprak herhangi bir ayırma ve saflaştırma işlemine tabi tutulmadığı için steviol glikozitler dışındaki bitkisel maddelerin varlığı bu ürünün direkt veya gıda ürünlerinin formülasyonlarında kullanımlarını sınırlamaktadır. Stevia'dan elde edilen diğer doğal tatlandırıcı ürünler ise glikozitlerin ekstrakte edilip saflaştırılması ile elde edilen steviol glikozit karışımı ve yüksek saflıktaki steviol glikozitlerdir (Perrier vd., 2018). Perrier ve diğerleri (2018) steviol glikozitlerin tatlandırıcı ve tat modifiye edici olarak kullanımları için Amerika Birleşik Devletleri Gıda ve İlaç Dairesi'ne (FDA) yapılan "Genel Olarak Güvenli Kabul Edilen" (Generally Regarded as Safe, GRAS) bildirimleri derlemiştir. Bu bildirimlerde göze çarpan bir ürün grubu, en az kuru ağırlıkta % 95 ve daha yüksek oranda steviol glikozit içeren rebaudioside A, stevioside, rebaudioside C, rebaudioside M veya rebaudioside A ve stevioside'in beraberce temel bileşen olduğu steviol glikozit karışımlarıdır. Diğer ürün grubu ise yüksek saflıkta rebaudioside A (≥ 95 , ≥ 97 , ≥ 98), stevioside (≥ 95), rebaudioside C (≥ 95), rebaudioside D (≥ 95) ve rebaudioside M (≥ 95)'dir. Ayrıca enzimatik modifikasyon veya genetik olarak modifiye edilmiş mayalarla fermentasyon gibi biyoteknolojik yollarla üretilmiş steviol glikozit karışımları ya da saf rebaudioside A, rebaudioside M ve rebaudioside D için de GRAS bildirimi yapıldığı da görülmektedir (Perrier vd., 2019).

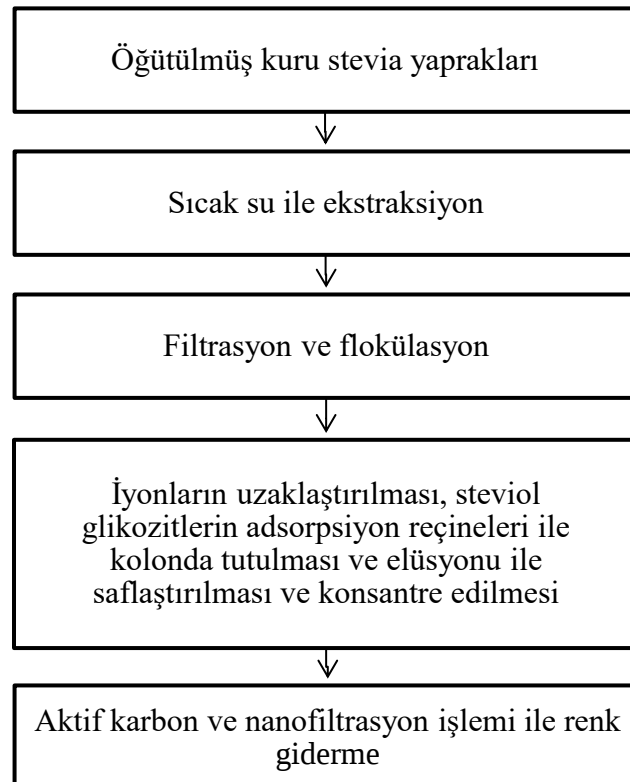
Steviol glikozitlerin gıda katkı maddesi olarak kullanımlarıyla ilgili insan sağlığı üzerine etkileri ve kabul edilebilir günlük alım doz değerleri JECFA tarafından 2000 yılından (FAO/WHO & JECFA, 2000) beri değerlendirilerek gözden geçirilmektedir. 2004 yılında düzenlenen 63. JECFA toplantısında, steviol glikozitler için günlük kabul edilebilir alım

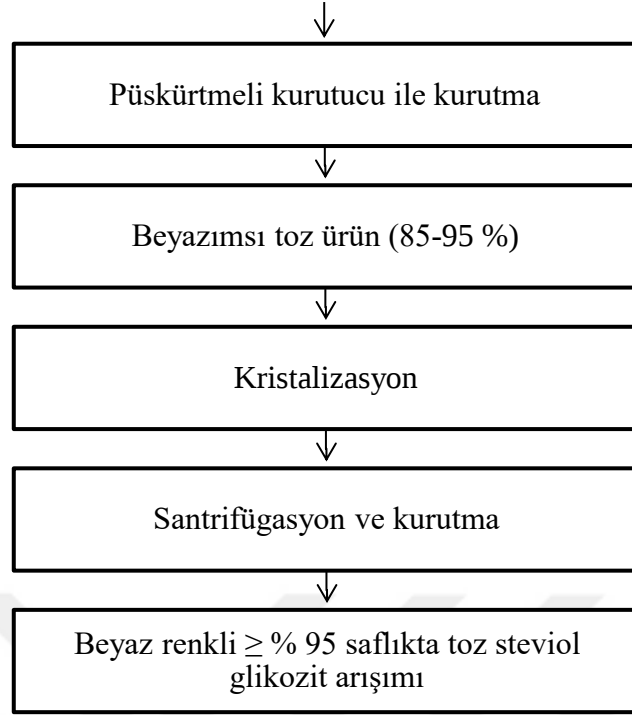
miktarı olarak steviol cinsinden 0-2 mg/kg vücut ağırlığı olacak şekilde geçici bir değer belirlenmiştir (FAO/WHO & JECFA, 2004). Aynı toplantıda, rebaudioside A ve stevioside'i ana, rebaudioside C ve dulcoside'i ise ikincil glikozitler olarak içeren ayrıca diğer glikozitlerin de bulunabileceği bildirilen ürünün en az % 95 oranında toplam steviol glikozit içeriğine sahip olması gerektiği ve rebaudioside A ve stevioside yüzdelерinin toplamının da % 70'den az olmayacağı belirtilmiştir. 2007 yılında gerçekleştirilen 68. JECFA toplantısında ürünün, stevioside ve rebaudioside A ana glikozitler; rebaudioside C, dulcoside A, rubusoside, steviolbioside, and rebaudioside B diğer glikozitler olmak üzere 7 steviol glikozitin karışımı olduğu ve üründe bu 7 glikozitin kuru temelde en az % 95 oranında bulunması gerektiği belirtilmiştir (FAO/WHO & JECFA, 2007). 69. JECFA toplantısında steviol glikozitler için günlük kabul edilebilir alım miktarı 0-4 mg/kg vücut ağırlığı olarak belirlenmiştir (FAO/WHO & JECFA, 2009). 73. JECFA toplantısında ise ürün içeriğinde tanımlanan glikozitlere rebaudioside D ve rebaudioside F eklenerek glikozit sayısı 9'a çıkartılmış ve üründe bu 9 glikozitin toplam miktarının kuru temelde en az % 95 olması gerektiği bildirilmiştir (FAO/WHO & JECFA, 2010). Steviol glikozitlerin günlük kabul edilebilir alım miktarı steviol cinsinden verildiği için, 2017 yılında gerçekleştirilen 84. toplantıda ürün, steviol'e bağlı herhangi bir sayıda, kombinasyonda ve yönlenmede glikoz, ramnoz, ksiloz, fruktoz, arabinoz, galaktoz ve deoksiglikoz gibi şeker moleküllerinden oluşmuş bileşiklerin karışımı olarak tanımlanmıştır (FAO/WHO & JECFA, 2017). Bu toplantıda, ürün saflığının ise bu steviol içeren bileşiklerin miktarlarının ölçülmesi ile belirlenmesi belirtilip bu bileşiklerin toplam oranın kuru temelde en az % 95 olması gerektiği işaret edilmiştir.

Uzun yıllardır Güney Amerika, Çin, Japonya ve Güney Kore'de stevia bazlı tatlandırıcıların kullanımına izin verilmekte ve son yıllarda ise Meksika, Avusturalya, Yeni Zellanda, İsviçre, Fransa ve Hong Kong'da steviol glikozitler gıdalarda tatlandırıcı olarak kullanılmaları için onay almış bulunmaktadır (McQuate, 2011). Amerika Birleşik Devletlerinde ise 2008 yılından beri GRAS olarak belirlenmiş saf steviol glikozit karışımlarının ve yüksek saflıktaki rebaudioside A'nın gıdalarda kullanımına izin verilmektedir (McQuate, 2011). Ayrıca steviol glikozitler FAO/WHO Codex Alimentarius (Gıda Kodeksi) Komisyonu tarafından onaylanarak Codex Alimentarius Gıda Standartlarının Gıda Katkı Maddeleri grubu altında tatlandırıcı olarak sınıflandırılmışlardır (FAO, 2019). Bu standartlarda steviadan elde edilen steviol glikozitler INS 960a koduyla, genetik olarak modifiye edilmiş *Yarrowia Lipolitica* ile

Üretilen rebaudisoide A ise INS 960b(i) koduyla yer almaktadır. Ülkemizde 2013 yılından beri ise steviol glikozitler Türk Gıda Kodeksi Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliği ile (Anonim, 2013) E 960 E-kodu ile gıda katkı maddesi olarak kullanılmaktadır.

Geleneksel olarak stevia yapraklarından yüksek saflıkta steviol glikozit eldesi ekstraksiyon, ön işlem, ayırma ve saflaştırma basamaklarını içermektedir (Zhang vd., 2000). Castro-muoz ve diğerleri (2020), bu basamakları çözgen ile ekstraksiyon, konsantre etme, reğine ile saflaştırma ve kurutma olarak şematize etmişlerdir. Geleneksel steviol glikozit saflaştırma işlemi daha ayrıntılı bir şekilde şekil 2.5’de gösterilmiştir. Stevia yapraklarından steviol glikozitler öncelikle sıcak su ile ekstrakte edilmekte, daha sonra yapraklar filtre edilerek ekstrakttan ayrılmakta; proteinler, karbondhidratlar, polifenoller vb. gibi bitkisel kökenli safsızlıklar koagülasyon/flokülasyon işlemi ile çöktürülerek uzaklaştırılmaktadır (Oehme vd., 2017). Pigmentler aktif karbon, anyon ve katyonlar iyon değişimi reçineleri ile ayrılmakta steviol glikozitler adsorpsiyon reçineleri ile kolonda tutulup ve uygun çözgen ile kolonda alınarak konsantre edilip pşkrtmeli kurutucuda kurutularak % 85 – 95 saflıkta açık sarı renkli bir ürün elde edilmektedir (Oehme vd., 2017). Bu rn daha sonra su-etanol karışımlarında kristalizasyonla istenen saflığa ve kompozisyona saflaştırılarak kurutulmakta ve yüksek saflıkta steviol glikozit tozu üretilmektedir (Oehme vd., 2017).





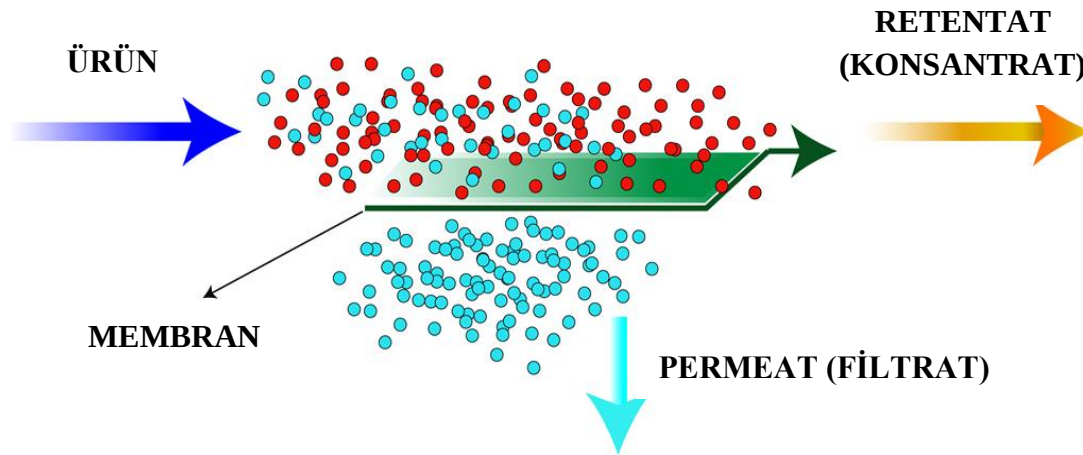
Şekil 2.5. Geleneksel steviol glikozit saflaştırma işlemi (Oehme vd., 2017)

Stevia yaprağında en yüksek miktarda bulunan iki glikozitin stevioside ve rebaudioside A olması dolayısıyla enzimatik modifikasyon veya biyoteknolojik yollarla üretilen ürünler haricinde elde edilen saf steviol glikozitlerin temel bileşeni stevioside ve rebaudioside A olmaktadır. Stevioside'in tüketim sonrası ağızda bıraktığı acı tat ve rebaudioside A'nın stevioside'e göre daha yüksek tatlılık oranı yüksek saflıkta rebaudioside A'nın üretimine yol açmıştır. Yüksek saflıkta rebaudioside A üretimi için, rebaudioside A ve stevioside'in birbirinden ayrılması gerekmektedir. Bilimsel literatürde steviol glikozitlerin birbirinden ayrılması için yüksek hızlı ters akışlı kromatografi (Huang vd., 2021), santrifügal partitasyon kromatografisi (Hubert vd., 2015), hidrofilik sıvı interaksiyon kromatografisi (Zimmermann vd., 2012), ince tabaka kromatografisi (Nikolova-Damyanova vd., 1994), ters fazlı yüksek basınç kromatografisi (Chaturvedula & Zamora, 2014), makro gözenekli adsorpsiyon reçineleri (Chen vd., 2012; Liu vd., 2011) kullanılarak adsorpsiyon-desorpsiyon vb. gibi farklı teknikler belirtilmektedir.

Endüstriyel uygulamalarda yüksek saflıkta rebaudioside A veya stevioside üretimi için genelde kristalizasyon işlemi uygulanmaktadır (Abelyan & Sembilan, 2010; Payzant & Kenneth, 1999). Payzant ve diğerleri (1999) iki iyon değişimi kolonundan geçirilen ve ikinci kolondan metil alkol ile alınarak safsızlıkları uzaklaştırılmış steviol glikozit karışımını, metanolde kristalize ederek % 91 saflıkta stevioside'i ve geri kalan çözeltiyi konsantre edip oda sıcaklığına soğutma ile % 98,6 saflıkta rebaudioside A'yı üretmişlerdir. Abelyan ve diğerleri (2010) ise bir dizi ön işlemle saflaştırılmış stevia ekstraktından rebaudioside A'yı % 96,2'lik etanol çözeltisi ekleyerek çöktürme ile ayırmış, daha sonra % 95'lik etanol içerisinde rekristalize ederek yüksek saflıkta rebaudioside A elde etmiştir. Ayrıca rebaudioside A'nın çöktürülmesinden sonra kalan ekstrakt da saflaştırılarak yüksek saflıkta stevioside üretilmiştir. Diğer bir yüksek saflıkta rebaudioside A üretimi ile ilgili patent ise % 40 saflıkta ham rebaudioside A karışımın su-organik çözgen veya organik çözgen içerisinde tek basamakta kristalizasyonu ile yaklaşık % 95 saflıkta rebaudioside A üretimi üzerinedir (Prakash vd., 2007). Purkayastha ve diğerleri (2012), flokülasyon ile ön saflaştırma yapılmış, reçinelerden geçirilerek deiyonize edilmiş stevia su bazlı ekstraktını vakum altında konsantre ederek ve kurutarak toz steviol glikozit karışımı elde etmişlerdir. Bu toz karışımını metanolde çözerek stevioside'in kristalize olmasını sağlamışlardır. Elde edilen stevioside % 90 – 91 saflıkta olup daha ileri bir saflaştırma stevioside'in % 90'lık etanolde çözülmesi ve 10-12°C'de kristalize edilmesi ile gerçekleştirilmiş ve sonuç olarak % 98,5 – 99,4 saflıkta stevioside üretilmiştir. Rebaudioside A üretimi ise stevioside üretimindeki filtratların toplanması, metanolün buharlaştırılması, elde edilen şurubun deiyonize su ile seyreltilerek 2,5 kDa gözenek boyutlarında polisülfon membran kullanılarak ultrafiltrasyon ve diafiltrasyon işlemlerine tabi tutulduktan sonra kurutulması ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen toz ürünün saflaştırılması için toz ürün, % 96,2'lik etanolde çözülerek rebaudioside A kristalize edilmiştir. Bu ürünün saflığı % 88 – 90 olup, ürün % 92'lik etanolde 10-12°C'de tekrar kristalize edilerek % 98,9 saflıkta rebaudioside A elde edilmiştir.

2.2. Membranlar ve Membran Ayırma İşlemleri

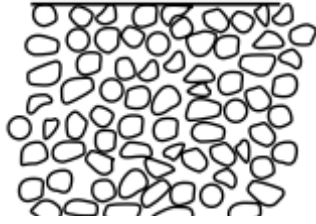
Membran, bir karışımdaki çözünmüş veya askıda kalan maddelerin geçişini kısmen veya tamamen engelleyen seçici geçirgen bir bariyer olarak tanımlanmaktadır. Membranlar, yapı ve boyutlarına göre bileşenleri ayıran ara faz görevi görürler. Membran ayırma işleminin genel olarak gösterimi Şekil 2.6’da verilmiştir. Membran ayırma işleminde membrandan geçen molekülleri içeren akım permeat ya da filtrat diye adlandırılırken; membran tarafından geçişine izin verilmeyen molekülleri içeren akımsa retantat ya da konsantrat olarak tanımlanır.



Şekil 2.6. Membran işleminin genel gösterimi

Membranlar özellikleri açısından, homojen, heterojen, pozitif, negatif veya nötr yüklü, asimetrik, gözenekli veya yoğun olarak adlandırılırlar (Şekil 2.7) (Mohanty & Purkait, 2011). Bir membran ayırma işlemi, membranın hem kimyasal hem de fiziksel özellikleriyle belirlenir. Membran ayırma işlemlerinde kullanılan itici güç; basınç, sıcaklık, konsantrasyon farkı veya elektrik potansiyeli olmaktadır (Scott, 1998). Aynı zamanda, membranlar uygulanan ayırma işleminin niteliğine göre katı, sıvı veya gaz formda da olabilirler. Tablo 2.2’de membran modülü, itici güç, yapı ve ayrılması istenen maddeye göre ayırma gibi temellere dayanan membran işleminin sınıflandırması gösterilmektedir.

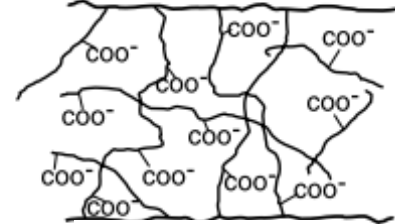
Simetrik Membranlar



İzotropik mikro
gözenekli membran

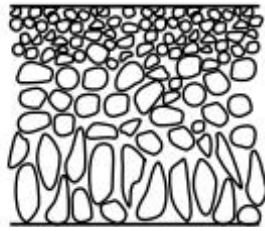


Gözeneksiz yoğun
membran

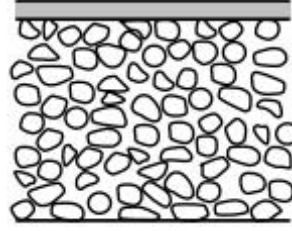


Elektrik şarjlı
membran

Asimetrik Membranlar



Loeb-Sourirajan
anizotropik membran



İnce film kompozit
anizotropik membran

Şekil 2.7. Başlıca membran tiplerinin şematik gösterimleri (Mohanty & Purkait, 2011)

Tablo 2.2. Membranların Sınıflandırılması (Mohanty & Purkait, 2011)

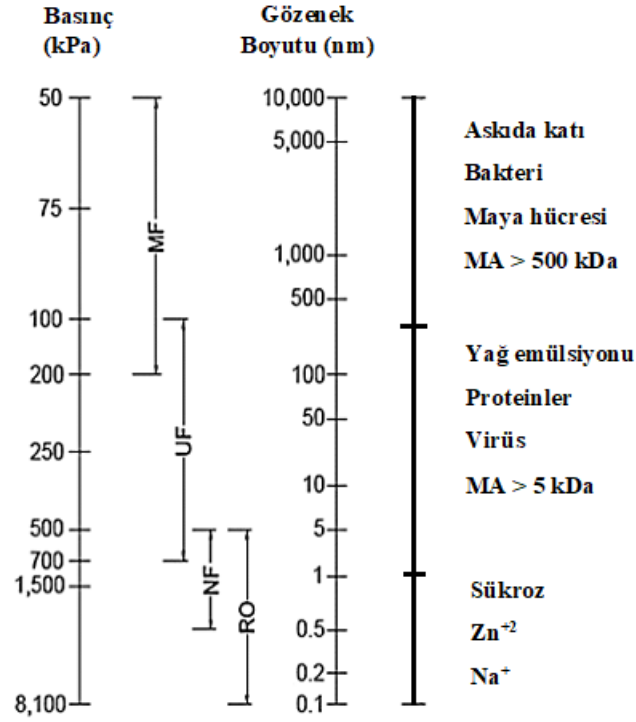
Membran Şekli	Levha-Çerçeve
	Tübüler
	İçi Boş Fiber
	Kapiler (Kılcal)
İtici Güç	Basınç
	Konsantrasyon
	Sıcaklık
	Potensiyel Fark
Yapı	Katı Film
	Gözenekli Film
	Şarjlı Film
	Simetrik
	Asimetrik
Ayırma	Gazlar
	İyonlar
	Moleküller
	Partiküller

Membran ayırma işlemleri sırasında uygulanan itici kuvvetler Tablo 2.3’de verilmiştir. Membran ayırma işlemlerinde kullanılacak olan itici güç, basınç farkı, elektrik potansiyel farkı, konsantrasyon farkı veya sıcaklık farkı olabilmektedir.

Tablo 2.3. Membranların uygulanan itici güce göre sınıflandırılması (Scott, 1998)

İTİCİ GÜÇ	Basınç	Sıcaklık	Konsantrasyon	Elektrik Potansiyel Farkı
	Membran gaz ve buhar ayırımı	Membran Damıtma	Membran ekstraksiyonu	Elektrodiyaliz
	Nanofiltrasyon		Diyaliz	
	Ultrafiltrasyon			
	Mikrofiltrasyon			
	Ters Osmoz			
	Pervaporasyon			

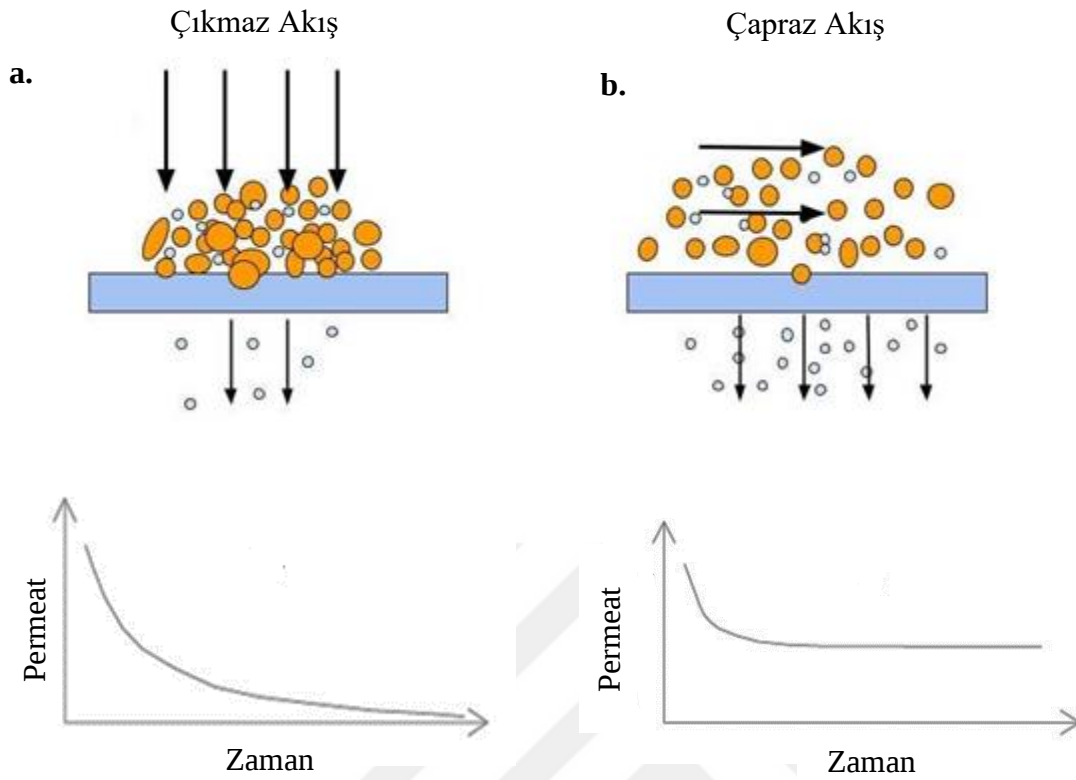
Basınç farkının itici güç olduğu membran prosesleri; membran gaz ve buhar ayırma, nanofiltrasyon, ultrafiltrasyon, mikrofiltrasyon, ters osmoz ve pervaporasyondur. Şekil 2.8’de basınç farkının itici güç olduğu membran ayırma süreçleri verilmiştir. İtici gücün sıcaklık farkı olduğu membran ayırma işlemlerinde, gazların kısmi basınçlarındaki farklılıklar, membran damıtma işlemi ile ayırmayı sağlar. Diyaliz ve membran ekstraksiyon, konsantrasyon farkının itici güç olduğu uygulamalardır. Elektrodiyaliz kullanılarak ayırma, elektriksel potansiyel farkı ile sağlanır.



Şekil 2.8. İtici gücün basınç farkı olduğu membran ayırma süreçleri (Singh, 2006)

Mikro, ultra, nanofiltrasyon ve ters ozmos işlemleri sık kullanılan membran ayırma işlemleri olup moleküllerin boyutlarına göre ayırma gerçekleştiren işlemlerdir. Mikro, ultra, ve nanofiltrasyon membranlarının gözenek boyut aralıkları sırasıyla 0,1-10 μm , 1-100 nm ve 1-10 nm'dir (Mohanty & Purkait, 2011; Scott, 1998). Ters ozmos işleminde ise membrandan gözenek boyutu 0,1 nm'den küçük olup sadece çözgen molekülleri membrandan geçebilmektedir (Scott, 1998). Mikrofiltrasyon membranları genellikle bakteri ve küçük partikülleri ayırmak için kullanılırken; ultrafiltrasyon, koloidal partiküllerin ve makromoleküllerin çözeltilerden ayrılması için kullanılır. Nanofiltrasyonda ise, çözelti içerisindeki tek değerlikli ve bazı çok değerlikli iyonların ayrılması amaçlanır (Abdel-Fatah, 2018).

Mikrofiltrasyon membranlarının gözenek boyutları, ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon membranlarından daha büyüktür. Bu nedenle, mikrofiltrasyon işleminde, membrandan süzülen permeatın akışı daha yüksektir. Mikrofiltrasyon (MF), işleminde daha küçük boyutlu moleküller ve çözgen molekülleri membrandan geçmektedir. MF işlemi çıkmaz akışlı ve çapraz akışlı olarak iki farklı şekilde gerçekleştirilebilmektedir (Şekil 2.9) (Scott, 1998).



Şekil 2.9. a. Çıkmaz ve **b.** çapraz akışlı filtrasyon işlemlerinin şematik gösterimi ve zamana bağlı permeat akıları grafikleri (Biron vd., 2018).

Çıkmaz akışlı filtrasyonda; beslenen ürün, membran yüzeyine dik bir şekilde beslenir. Bu işlem sırasında, moleküller membran yüzeyinde birikerek bir kek tabakası oluşturur. Şekil 2.9.a.'da verilen grafikten görüldüğü üzere, permeat akısı zamanla ciddi ölçüde düşer. Çıkmaz akışa göre daha fazla miktarda çözünen madde içeren ürünler için çapraz akış kullanılmaktadır. Çapraz akışlı filtrasyon, beslemenin membran yüzeyine paralel olarak aktığı filtrasyon modudur. Çapraz akışlı filtrasyon uygulamasının amacı, beslenen ürünün akışının membrana teğet olması, bu akışın hızı ile membran yüzeyinde biriken maddelerin yüzeyden süpürülerek alınmasıdır. Bu durum, membranın kirlenme derecesini azaltırken permeat akışını artırır ve filtrasyondaki permeat veriminin iyileştirilmesine yardımcı olur. Beslenen ürünün akış hızının ayarlanması ile permeat akısı belli düzeye düştükten sonra sabit kalmaktadır. Sonuç olarak, çıkmaz akışlı filtrasyona kıyasla çapraz akışlı filtrasyonda daha yüksek permeat akıları elde edilmektedir (Şekil 2.9.b.).

Diğer ayırma işlemleri ile karşılaştırıldığında membran ayırma teknolojisinin bazı avantajlara sahip olduğu görülmektedir. Membran ayırma sistemlerinin başlangıç yatırım ve membran hazırlama maliyetleri yüksek olmasına rağmen, membran ayırma işlemlerinde diğer ayırma işlemlerine göre daha düşük enerji tüketilmesi sebebiyle, yapılan başlangıç yatırım maliyetleri oldukça hızlı bir şekilde geri kazanılmaktadır (Scott, 1998). Membranların ayırılacak bileşenler için son derece yüksek seçiciliklerle üretilmesi daha yüksek saflıkta, dolayısıyla daha yüksek kalitede ürün elde edilmesini sağlamaktadır. Ayrıca membran işlemlerinde, pervaporasyon haricinde, ayırma yapmak için faz değişikliği gerekmemektedir. Membran ayırma işlemleri fiziksel işlemler olup ayırma işleminin gerçekleştirilmesi için herhangi bir kimyasal kullanımı gerekmezken, membran temizleme işlemlerinde belirli kimyasal temizleme çözeltilerinin kullanımı söz konusudur.

2.3. Seramik Membranlar

Membranlar, organik veya inorganik malzemelerden hazırlanabilmekte ve yapıldıkları malzemelere göre, polimerik (organik), seramik (inorganik) veya kompozit membranlar olarak sınıflandırılmaktadırlar. Sıkça kullanılan membranlar genelde polimerik ya da seramik membranlar olup kompozit membranlar ise birden fazla aynı tipte ya da farklı tipte malzemeler kullanılarak hazırlanırlar. Kompozit membranlar bileşimlerini oluşturan farklı malzemelerin olumlu özelliklerinin bir araya getirilmesi amacıyla hazırlanmaktadır. Polimerik membranlarının hazırlanmasında kullanılan malzemeler genel olarak selüloz asetat, poliakrilonitril, yüksek yoğunluklu polietilen, polietil sülfon, politetrafloroetilen ve polivinilidin florür gibi polimerler olup, seramik membranlar ise Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SiC , SiO_2 gibi malzemelerden hazırlanmaktadır (Tablo 2.4)

Tablo 2.4. Polimerik ve seramik membranların yapıldıkları malzemeler (Burggraaf, 1996; Scott & Hughes, 1996)

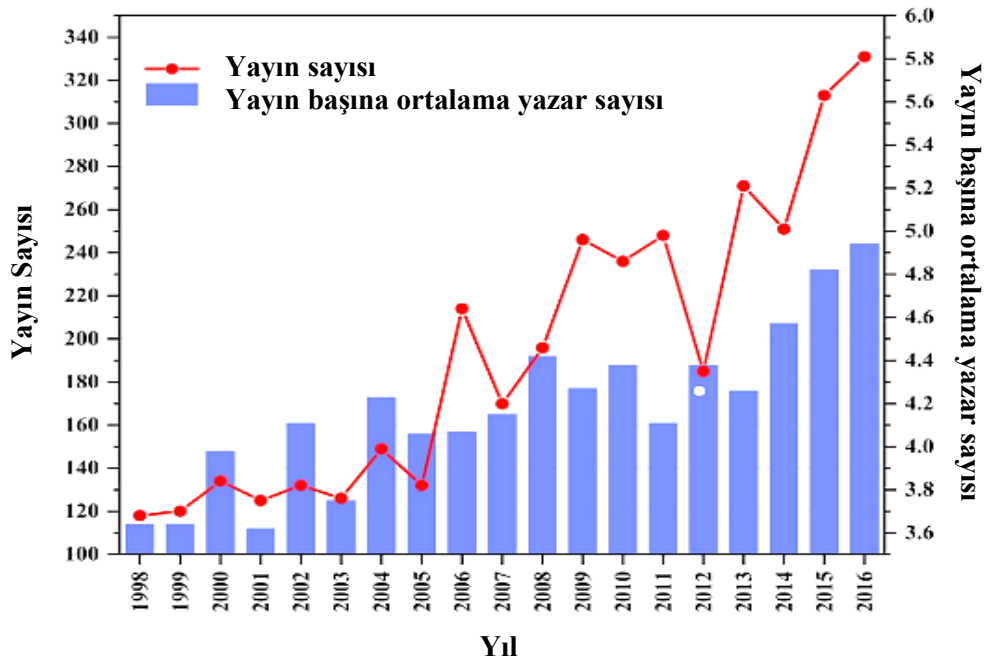
<u>POLİMERİK</u>	<u>SERAMİK</u>
Poliakrilonitril (PAN)	Alüminyum oksit / Alümina (Al_2O_3)
Yüksek Yoğunluklu Polietilen (HDPE)	Silisyum karbür (SiC)
Polietilsülfon (PES)	Titanyum dioksit / Titanya (TiO_2)
Polisülfon (PS)	Zirkonyum dioksit / Zirkonya (ZrO_2)
Politetrafloroetilen (PTFE)	Silisyum Dioksit (SiO_2)
Polivinilidin florür (PVDF)	Vanadyum oksit (V_2O_5)
Selüloz asetat (CA)	Zirkonyum hidroksit ($ZrOH_4$)
Poliamit (PA)	Seryum Oksit (CeO_2)
Divinilbenzen (DVB)	Cam
Polietilen (PE)	Zeolit
Polipropilen (PP)	

Polimerik membranlar, ilaç endüstrisi, içecek endüstrisi, su ve atık arıtımı, petrol endüstrisi gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Polimerik membranlar düşük maliyetleri, yüksek ayırma performansları ve üretim kolaylığı nedeniyle seramik membranlara göre daha çok tercih edilmektedir. Polimerik membranların mekanik, kimyasal ve termal dirençleri daha düşük olup bu durum polimerik membranların kullanım alanlarını sınırlamaktadır. Özellikle polimerik membranların zayıf kimyasal dirençleri koroziv, oksidatif, asidik ve bazik ortamların ve organik çözücülerin membran temizleme aşamasında kullanılmasını engellemekte, membran tıkanıklığının temizlenememesi polimerik membranların kullanım ömürlerinin kısa olması ile sonuçlanmaktadır. Polimerik membranların düşük mekanik dayanımları, zayıf kimyasal ve termal dirençleri, kısa kullanım ömürleri yüzünden seramik malzemelerden hazırlanan membranlar membran ayırma işlemlerinde kullanılmaya başlanmıştır.

Çoğunlukla ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon uygulamalarında kullanılan seramik membranlar, yüksek mekanik ve termal mukavemete sahip membranlardır. Polimerik membranlara benzer olarak gözeneklidirler. Seramik membranlar, yüksek yatırım maliyetlerine karşın polimerik membranların kullanımının uygun olmadığı koşullarda

rahatlıkla kullanılabilirler. Polimerik membranlara kıyasla seramik membranların mekanik dirençleri ve permeat akıları yüksek olup; basınca, yüksek sıcaklıklara ve geniş pH aralığına karşı daha dayanıklıdır. Seramik membranlar polimerik membranların aksine, asitlerin, bazların, oksidatif ve korozyon kimyasallarının ve güçlü çözücülerinin söz konusu olduğu ayırma işlemlerinde kullanılabilirler. Seramik membranların yüksek kimyasal kararlılıkları bu membranların temizlenmesinde derişik ve güçlü kimyasalların kullanımına olanak tanıdığı için seramik membranlar temizlenerek tekrar tekrar kullanılabilirler. Yüksek mekanik, kimyasal ve termal dayanımları ve tekrar tekrar temizlenerek kullanılabilirleri sayesinde seramik membranlar uzun ömürlü olup, birçok endüstriyel uygulamada kullanılmaya başlanmıştır (Scott & Hughes, 1996).

Şekil 2.10, seramik membranlar ile membran ayırma işlemleri içeren bilimsel yayınların yıllara göre sayısını göstermektedir. Son yıllarda seramik membranların membran ayırma işlemlerinde kullanımları üzerine yapılan bilimsel çalışmaların arttığı Şekil 2.10'da verilen grafikten kolayca görülmektedir.



Şekil 2.10. 1998'den 2016'ya kadar seramik membranlar üzerine yapılan yayınlar (W. Li vd., 2018)

Seramik membranların uygulama alanları arasında, tekstil (Yadav vd., 2020), biyoteknoloji (Ranieri & Mazzei, 2016) ve ilaç sektörü, petrokimya, kimya (Ali vd., 2016), kağıt, mekanik,

otomotiv ve gıda endüstrisi bulunmaktadır. Geniş bir uygulama alanı olan seramik membranlar, ürünleri istenmeyen safsızlıklardan ayırmada, saflaştırmada, berraklaştırmada, konsantrasyon işlemlerinde, mikroorganizma/bakterileri uzaklaştırmada, endüstriyel ve evsel atıksuların geri kazanımında ve içme ve kullanma suyu eldesinde kullanılmaktadır. Seramik membranların kullanımı, her sektörün kendine özgü ihtiyaçları doğrultusunda gittikçe artış göstermektedir. Gıda endüstrisinde kullanılan seramik membranlar tübüler formda olup sıvı akımlarda gerçekleştirilen ayırma işlemlerinde kullanılmaktadırlar. Çoğunlukla meyve/sebze suyu (Nandi, Das, vd., 2009), bira (Fillaudeau & Carrère, 2002), şarap (M. Li vd., 2010), süt (Schiffer vd., 2020) ve su endüstrilerinde (Abadi vd., 2011) seramik membranların kullanımı üzerine çalışmalara rastlanmaktadır. Meyve suyu endüstrisinde, askıda kalan katı maddeleri ve makromolekülleri meyve suyundan arındırmak, filtrelenmiş, berrak ve daha yüksek kalitede meyve suyu üretimini sağlamak için ultrafiltrasyon membranları kullanılmaktadır. Bu işlem hem seramik hem de polimerik membranlar ile gerçekleştirilebilir. Elma, portakal, şeftali, armut, üzüm, ananas, kivi, çilek gibi çeşitli meyve suları seramik membranlar kullanılarak işlenmektedir (Pabby vd., 2009).

Depektinize elma suyunda ultrafiltrasyon seramik membran sistemi kullanılarak yapılan ve bunların sonucunda istenen berraklığın eldesinin sağlandığı membran çalışmaları vardır (Vladislavjević vd., 2003). Bunun yanında, ultrafiltrasyon seramik membranlar kullanılarak, şeker kamışı suyunun arıtımı farklı araştırmacılar tarafından denenmiştir (Akhtar vd., 2020; Shi vd., 2019). Şeker kamışı suyunun işlenmesi sonrası seramik membranların kirlenmesi de bir başka araştırma konusu olmuştur (Akhtar vd., 2020). Bunların yanı sıra; Nandi B. ve diğerleri, düşük maliyetli seramik membranlar kullanarak mosambi suyunun mikrofiltrasyonu, portakal suyunun arıtılması ve yağlı atık suyun arıtılması üzerine çalışmalar gerçekleştirmiştir (Nandi vd., 2010; Nandi, Das, vd., 2009; Nandi, Moparthi, vd., 2009). Ayrıca bunlardan farklı olarak, seramik membranlar kullanılarak su kabağı suyunun berraklaştırılması (Chakraborty vd., 2020) ve ham soya sosunun mikrofiltrasyonu (M. Li vd., 2007) üzerine bilimsel çalışmalar yapılmıştır.

Membranlar kullanılarak biranın berraklaştırılabilmesi ve bakterilerin biradan kolayca uzaklaştırılabilmesi dolayısıyla membran teknolojisi bira endüstrisinde de talep görmeye başlamıştır. Seramik membran ile yapılan bira çalışmalarında, mikrofiltrasyon ile biradaki bulanıklığın giderilmesi/biranın berraklaştırılması (Gan vd., 2001) ve arıtılmış birada

pastörizasyon (Fillaudeau & Carrère, 2002) üzerine araştırmalar yapılmıştır. Şarap endüstrisinde ise biradaki gibi, daha iyi şarap eldesi için filtrasyon çalışmaları yapılmıştır. Seramik mikrofiltrasyon membranlarının kırmızı ve beyaz şarapta berraklaştırma amacıyla kullanılabilirlikleri belirlenmiştir (Peinemann ve ark. 2010).

Membran ayırma işlemlerinin uygulama alanı bulduğu süt teknolojisinde de seramik membranların kullanımı üzerine araştırmalar yapılmıştır (Pafylas vd., 1996; Schiffer vd., 2020). Bu alanda, pastörize yağsız sütün konsantrasyonu (Schäfer vd., 2018) süttten mikrobiyal yükün azaltılması (Beolchini vd., 2004), peynir altı suyunda filtrasyon (Almécija vd., 2007) gibi amaçlarla seramik membranlar denenmiştir. Seramik membranların en çok kullanıldığı alanlardan diğeri ise, su filtrasyonudur. İçme suyundan bakterilerin uzaklaştırılması amacıyla yapılan mikrofiltrasyon, tekstil, sanayi, yağlı su, yağsız atık su arıtmaları ve bunların geri kazanımları çalışmaları (Bhattacharjee vd., 2019) literatürde mevcuttur.

2.4. Stevia Ekstraktında Membran Ayırma Uygulamaları

Literatürde membran filtrasyon teknolojisinin stevia ekstraktları üzerinde kullanımına dayanan birçok çalışma bulunmaktadır. Özellikle ultrafiltrasyon (UF) membranları ile steviol glikozitlerin geri kazanımı konusu fazlaca araştırılmıştır (Tablo 2.5). Bu konuda en çok çalışılan membran ise bir polimerik membran türü olan polietersülfon (PES) membranları olmuştur. Tablo 2.5’de görüldüğü üzere, yapılan birçok çalışmada (Chhaya, Mondal, vd., 2012; Das vd., 2015; Kootstra vd., 2015; Mondal vd., 2012a, 2013; Rao & Prasad, 2012) UF membranları kullanılmıştır. Araştırmacılar çalışmalarında membran teknolojisi kullanarak, stevia ekstraktlarını farklı çapraz membran basınçları ve farklı çapraz akış hızları altında incelemiş ve çalışma koşullarının permeat akış performansı ve permeat kalitesi üzerindeki etkilerini araştırmışlardır.

Tablo 2.5. Polimerik membranlar kullanılarak stevia ekstraktının ultrafiltrasyon çalışmaları

Malzeme tipi	Gözenek Boyutu	Referanslar
PSF	25 kDa	(Fuh & Chiang, 1990)
PVDF	100 kDa	
PES	30 kDa, İçi boş fiber	(Rao & Prasad, 2012; Rao vd., 2012)
TFC	5 kDa	(Chhaya, Mondal, vd., 2012)
PES	10 kDa	
	30 kDa	
	100 kDa	
PSF	5 kDa	(Mondal vd., 2013)
PES	10 kDa	
	30 kDa	
	100 kDa	
PES	30 kDa	(Mondal vd., 2012b)
CR	3 kDa	(Lorenzo vd., 2014)
CR	5 kDa	
CAP-PAN	90 kDa	(Roy & De, 2014)
CAP-PAN	90 kDa	(Roy & De, 2015)
CAP-PAN	30 kDa, İçi boş fiber	(Roy vd., 2015)
PES	10 kDa	(Das vd., 2015)
	20 kDa	
	30 kDa	
	50 kDa	
PSF	50 kDa, İçi boş fiber	(Kootstra vd., 2015)
PES	100 – 150 kDa	
PSF	30 kDa, İçi boş fiber	(Kootstra vd., 2016)
PSF	50 kDa	

Tübüler polisülfon (PSF) ve poliviniliden florür (PVDF) membranlar, stevia ekstraktındaki safsızlıkları gidermek için kullanılmıştır (Fuh & Chiang, 1990). Chhaya, Mondal vd. (2012), PES membranları ile yaptıkları çalışmalarında farklı gözenek boyutlarına sahip (5, 10, 30 ve 100 kDa) UF membranları kullanarak, permeat akı değerlerini ve stevioside'nin permeatla

geri kazanım performanslarını değerlendirmişlerdir. Roy vd. (2014, 2015), selüloz asetat ftalat-poliakrilonitril (CAP-PAN) membranları ile hidrofilik yüksek seçiciliğe sahip membranlar hazırlamayı amaçlamış ve bu membranların steviol glikozitlerin ekstraksiyonu üzerindeki etkinliklerini araştırmışlardır.

Steviadan elde edilen ekstraktlarda mikrofiltrasyon uygulamaları ile ilgili yayınlar sınırlı sayıda olsa da literatürde birkaç farklı çalışmaya rastlanmıştır. Bu çalışmalardan polimer membranlar kullanılarak gerçekleştirilenler Tablo 2.6'da özetlenmiştir.

Tablo 2.6. Polimerik membranlar kullanılarak stevia ekstraktının mikrofiltrasyon çalışmaları

İşlem	Malzeme tipi	Gözenek Boyutu	Referanslar
MF UF NF	PES	MF: 0,05 µm	(Vanneste vd., 2011)
		UF: 10 kDa	
MF	PES	0,2 µm	(Chhaya vd., 2013)

Chhaya vd. (2013) çalışmalarında, ön işlem olarak uygulanan santrifügasyon sonrasında polimerik bir mikrofiltrasyon membranı kullanarak, stevia ekstraktının berraklaştırılmasını hedeflemişlerdir. 0,2 µm gözenek boyutundaki membran ile farklı çapraz membran basınçlarında mikrofiltrasyon denemeleri gerçekleştirilmiştir. Filtrasyon sonrası berraklaştırılan stevia ekstraktı renk, berraklık, toplam katı madde ve stevioside içeriği açısından analiz edilmiştir. Çalışmanın sonucunda, daha düşük çalışma basıncında daha fazla stevioside geri kazanımı olduğu görülmüş ve en uygun koşul olarak seçilen 138 kPa'da yaklaşık % 89 geri kazanım elde edildiği gözlenmiştir.

Benzer şekilde, Vanneste vd. (2011) de steviol glikozitlerin saflaştırılması için stevia ekstraktını sırasıyla MF, UF ve NF işlemlerinden geçirmiştir. Çalışmada, ultrafiltrasyon membran aşaması için farklı ticari ve laboratuvar yapımı polietersülfon membranlar kullanılmış ve membranların performansları tatlandırıcı verimi açısından incelenmiştir. Stevia ekstraktının filtrasyonunda gözlenen akı düşüşü ve steviol glikozitlerin membran tarafından tutulması, laboratuvarda yapılan membranların aksine, çoğu ticari membranda ayırma performansını olumsuz yönde etkileyen bir tıkanıklık tabakasının oluştuğunu göstermiştir. Laboratuvar yapımı membranların yüksek geçirgenliğinin, düşük polimer derişimleriyle

Üretilen membranlarda (% 27 PES) elde edilebileceği görülmüş ve bu membranın, stevia ekstraktının filtrasyonu sırasında, en iyi ticari membrana (PW010) benzer bir akışa sahip olduğu belirlenmiştir. En iyi ticari membran (PW010), laboratuarda yapılan en iyi membrana (% 27 PES) göre tatlandırıcıları daha fazla tuttuğu için laboratuvarıa yapılan membran tercih edilmiştir.

Seramik membranlar kullanılarak gerçekleştirilen stevia ekstraktının mikrofiltrasyonu üzerine alışmalar Tablo 2.7’de gösterilmiştir. Tablo 2.7’den görüldüğü üzere seramik membranlar kullanılarak stevia ekstraktının mikro, ultra ve nanofiltrasyonu üzerine yapılmış bilimsel çalışmalar oldukça sınırlı sayıdadır.

Zhang ve diğerleri (2000) mikrofiltrasyon, diafiltrasyon modunda ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon işlemlerini içeren çok aşamalı bir membran ayırma işlemini, steviadan steviol glikozitlerin ekstrakte edilip saflaştırılmasında kullanmışlardır. Çalışmanın amacı, steviol glikozit ekstraksiyonun ve saflaştırılmasının daha az miktarda kimyasal kullanımı ya da hiçbir kimyasal kullanmadan az sayıda temel işlemlerle gerçekleştirilmesidir. Stevia yapraklarından elde edilen su bazlı ekstrakt önce 0,35 µm gözenek boyutlu tübüler seramik membran kullanılarak 1,04 barda mikrofiltrasyon işlemine tabi tutulmuş, mikrofiltrasyondan elde edilen permeat 2,5 kDa moleküler ağrılık kesim değerine sahip ultrafiltrasyon membranı kullanılarak 4,40 barda diafiltrasyon modunda ultrafiltrasyon işlemine beslenmiş ve son olarak ultrafiltrasyondan elde edilen permeat ise diafiltrasyon modunda 5,10 barda nanofiltrasyona tabi tutulmuştur. 0,35 µm gözenek boyutlu seramik membranın stevia ekstraktındaki askıda kalan küçük boyutlu parçacıkların ve büyük moleküler ağrılıklı parçacıkların tutulmasını sağlamak için yeterli olduğu, steviol glikozitlerin % 80’inin membrandan geçtiği, geri kalan glikozitlerin de mikrofiltrasyonda elde edilen retentatın (konsantrat) sulandırılarak mikrofiltrasyona tabi tutulması ile alınabileceği bildirilmiştir. Diafiltrasyon modundan gerçekleştirilen ultrafiltrasyon işleminde ise 2,5 – 3,0 kDa moleküler ağrılık kesim değerine sahip ultrafiltrasyon membranının steviol glikozitleri geçirdiği fakat daha yüksek moleküler ağrılıklı maddeleri tuttuğu gözlenmiştir. Ultrafiltrasyondan elde edilen permeat, besleme akımının 80 °C’ye kadar ısıtılabil-diği diafiltrasyon modunda nanofiltration işlemine tabi tutulmuştur. Yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen nanofiltrasyonla ultrafiltrasyondan elde edilen permeatın konsantre edilebilmesinin yanı sıra ürünün tat profilinin de iyileştirildiği belirtilmiştir. HPLC kromatogramlardaki safsızlıklara ait piklerin azalması değerlendirilerek

80 °C’de gerçekleştirilen nanofiltrasyonla safsızlıkların % 55’e, 50 °C’de gerçekleştirilen ile % 89’a düştüğü gözlenmiştir. Bu çalışmada kullanılan membranlardan mikrofiltrasyon membranının seramik membran olduğu bildirilmişken, ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon membranlarının hangi malzemeden yapıldığı açıkça belirtilmemiştir. UF membranının Liumar Technologies (Ottawa, Kanada) firmasından nanofiltrasyon membranının ise Duratherm™ markalı olup Osmonics/Desalination (Minnetonka, MN, ABD.) firmasından edinildiği belirtilmiştir.

Silva ve diğerleri (2007) su bazlı stevia ekstraktının saflaştırılması amacıyla, CaX-zeolit içeren kolonda adsorpsiyonla ön saflaştırma işlemini takiben seramik membranlar ile filtrasyon denemeleri gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada stevia ekstraktı CaX-zeolit içeren kolonda 12 saatlik adsorpsiyon işlemine tabi tutularak safsızlıkları giderilmiştir. Adsorpsiyon kolonundan geçirilen ekstrakt daha sonra 3 farklı gözenek boyutuna sahip (0,05, 0,1 ve 0,2 µm) tübüler α -Al₂O₃/TiO₂ membranları kullanılarak çapraz akışlı filtrasyon sisteminde 3 farklı çapraz membran basıncında (2, 4 ve 6 bar) filtrasyon işlemlerine tabi tutulmuştur. Farklı çapraz membran basınçlarında gerçekleştirilen filtrasyon işlemlerinin performansı permeat akılarının, berraklaştırma yüzdelерinin ve stevioside ve rebaudioside geri kazanım oranlarının belirlenmesi ile değerlendirilmiştir. Tüm filtrasyon denemelerinde permeat akısının, membran tıkanması ve/veya konsantrasyon polarizasyonuna bağlı olarak ilk bir saat içerisinde düşerek sabit bir değere ulaştığı gözlenmiştir. Kullanılan membranlar içerisinde en yüksek permeat akısı 0,2 µm gözenek boyutuna sahip membranda ölçülmüştür. Filtrasyon işlemlerinin stevia ekstraktını berraklaştırma performansları incelendiğinde, tüm farklı gözenek boyutuna sahip membranlar için 4 bar çapraz membran basıncında en yüksek sonuçlar elde edilmiş, 150 dakikalık filtrasyon sonucunda % 95’ten daha yüksek berraklaştırma değerlerine ulaşılmıştır. En düşük gözenek boyutuna sahip membran (0,05 µm) kullanıldığında, 4 bar çapraz akış hızında yaklaşık % 100’e yakın berraklaştırma gerçekleştirilmiştir. Silva ve diğerleri (2007) ayrıca stevia ekstraktının filtrasyon ile berraklaştırılmasında membran gözenek boyutunun ve çapraz membran basıncının stevioside ve rebaudioside A’nın membran tarafından tutulması üzerine etkilerini de belirlemişlerdir. 0,05 µm gözenek boyutlu membranda en yüksek stevioside ve rebaudioside A geri kazanımı 2 bar çapraz akış hızında belirlenmişken; 0,1 µm gözenek boyutlu membranda en yüksek stevioside ve rebaudioside A geri kazanımı 6 bar çapraz akış hızında tespit edilmiştir. 0,1 µm gözenek boyutlu membranda maksimum stevioside geri kazanımı 6 barda, maksimum rebaudioside A geri kazanımı ise 4 barda

ölçülmüştür. 0,05 ve 0,2 μm gözenek boyutlu membranlarda en düşük stevioside ve rebaudioside A geri kazanımları sırasıyla 6 bar ve 2 barda gözlenmiştir. Membran gözenek boyutu arttıkça çapraz membran basıncının artması, daha yüksek stevioside ve rebaudioside A geri kazanımına sebep olmuş, bu durumun gözenek boyutu küçük olan membranın yüksek çapraz akış hızları ile daha miktarda safsızlığı tutup yüksek oranlarda berraklaştırma sağlamasına rağmen glikozitleri de daha yüksek oranda tutmasının sonucu olduğu şeklinde değerlendirilmiştir.

Tablo 2.7. Seramik membranlar kullanılarak stevia ekstraktının filtrasyonu üzerine yapılmış bilimsel çalışmalar

İşlem	Malzeme tipi	Gözenek Boyutu	TMP	CFV (m/s)	Referanslar
MF-UF-NF-kombinasyonu	MF: Seramik (-) Tübüler UF: - NF: -	MF: 0,35 μm	MF: 1,04 bar UF: 4,40 bar	-	(Zhang vd., 2000)
		UF: 2,5 kDa			
		NF: -			
MF UF	Seraamik α - (Al ₂ O ₃ /TiO ₂) Tübüler	UF: 0,05 μm	2, 4 ve 6 bar	-	(Silva vd., 2007)
		MF: 0,1 μm			
		MF: 0,2 μm			
MF UF	Seraamik (α - Al ₂ O ₃ /TiO ₂) Tübüler	UF: 0,05 μm	2, 4 ve 6 bar	4,84	(Reis vd., 2009)
		MF: 0,1 μm			
		MF: 0,2 μm			
MF-UF/Diafiltrasyon kombinasyonu	MF ve UF: Seraamik (TiO ₂ /ZrO ₂) Tübüler	MF: 0,2 μm (çok kanallı)	MF: 0,9 bar 3kDa UF: 0,9, 1,05 ve 1,20 kPa 15 kDa UF: 1,10, 1,30, 1,50 bar	MF: 10,6 3kDa UF: 6,73, 7,47 ve 8,21 15 kDa: 6,90, 7,65 ve 8,41	(Martínez-Alvarado vd., 2017)
		UF: 3 kDa (çok kanallı)			
		UF: 15 kDa (çok kanallı)			

Reis ve diğerleri (2009) tübüler α -Al₂O₃/TiO₂ membranlarının su bazlı stevia ekstraktının berraklaştırılması ve stevioside ile rebaudioside A'nın saflaştırılmasındaki performanslarını araştırmışlardır. $1,86 \times 10^{-4}$ m³/s (4,84 m/s)  apraz akış hızı ve 2, 4 ve 6 bar çapraz membran basınçlarında gerçekleştirilen filtrasyon işlemlerinde 0,05, 0,1 ve 0,2  m olmak üzere üç ayrı gözenek boyutuna sahip seramik membranlar kullanılmıştır. Tüm filtrasyon denemelerinde membran tıkanmasının sonucu olarak permeat akıları zamana bağlı olarak düşerek sabit değere ulaşmıştır. Tüm membranlarda çapraz membran basıncının artışının daha yüksek permeat akısı ile sonuçlandığı belirlenmiştir. 0,05  m gözenek boyutlu membran kullanılarak gerçekleştirilen filtrasyon işleminde çapraz membran basıncının arttırılmasının renk giderme ve berraklaştırma yüzdelerine etkisi incelenmiş ve çapraz membran basıncı 2 bardan 6 bara arttırıldığında daha yüksek renk giderme ve berraklaştırma performansı elde edilmiştir. Farklı gözenek boyutuna sahip membranlarla 2, 4 ve 6 bar çapraz membran basınçlarında gerçekleştirilen bu çalışmada, permeattaki derişimleri  l  lerek yüzde stevioside ve rebaudioside A geri kazanım oranları da belirlenmiştir. Genel olarak 0,05  m gözenek boyutlu membranla 6 barda gerçekleştirilen filtrasyon denemesi dışında gerçekleştirilen tüm denemelerde birbirine yakın stevioside ve rebaudioside A geri kazanım oranları bulunmuştur. En yüksek stevioside geri kazanımı % 97,7 ile 0,1  m gözenek boyutlu membran kullanılarak 4 barda gerçekleştirilen mikrofiltrasyon işleminde gözlenmiş olup en yüksek rebaudioside A geri kazanımı (% 97,0) ise 0,2  m gözenek boyutlu membran ile 6 bar yapılan mikrofiltrasyonda bulunmuştur. En düşük stevioside ve rebaudioside A geri kazanımı (sırasıyla % 50,3 ve 50,5) 0,05  m gözenek boyutlu membran ile 6 barda gözlenmiştir. Araştırmacılar ayrıca membran tıkanma mekanizmasını incelemişler ve ana mekanizmanın tam gözenek tıkanması olduğunu belirtmişlerdir.

Mart nez-Alvarado ve diğerleri (2017) mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon basamaklarından oluşan iki basamaklı membran filtrasyon işlemini stevia ekstraktından steviol glikozitlerin izolasyonu için kullanmışlardır. Çalışmada mikrofiltrasyon için çok kanallı 0,2  m gözenek boyuna sahip TiO₂/ZrO₂ membran, ultrafiltrasyon/diafiltrasyon için ise yine çok kanallı 3 kDa ve 15 kDa moleküler ağırlık kesme değerine sahip 2 ayrı TiO₂/ZrO₂ membran kullanılmıştır. Mikrofiltrasyon işlemi stevia ekstraktının berraklaştırılması için kullanılmış, mikrofiltrasyon işlemi 10,6 m/s çapraz akış hızında ve 0,9 barda gerçekleştirilmiştir. İki farklı bölgede yetiştirilmiş kurutulmuş stevia yapraklarından (A ve B) elde edilmiş stevia ekstraktlarının filtrasyon öncesi ve sonrası renk ve yüzde berraklık değerleri, toplam katı madde, stevioside

ve rebaudioside A derişimleri ölçölerek mikrofiltrasyon işleminin performansı değeriendirilmiştir. Mikrofiltrasyonla bir çeşit yapraktan (A) elde edilen ekstraktta renk, toplam katı, stevioside ve rebaudioside A değerilerinde sırasıyla % 22, 18, 16 ve 15; diğeri çeşit yaprakta (B) ise sırasıyla % 76, 41, 71 ve 28 azalma sağlanmıştır. A yaprağından elde edilen ekstraktta mikrofiltrasyon sonunda yaklaşık % 33 berraklık elde edilmişken B yaprağından elde edilen ekstraktta bu değeri % 53 olmuştur. Berraklaştırılmış ekstrakttan ultrafiltrasyon ile steviol glikozitlerin eldesi işlemini ise her iki UF membranla 0,40 ve 1,60 bar çapraz membran basıncı aralığında üç farklı çapraz akış hızında gerçekleştirilmiştir. Her iki UF membranı ile farklı hidrodinamik koşullarda gerçekleştirilen filtrasyon işlemleri sonucu, A yaprağından elde edilen ve mikrofiltrasyonla berraklaştırılan ekstraktın toplam katı madde ve renk değeriilerindeki yüzde azalma oranları ve % berraklık değeriileri arasındaki farkın sadece yaklaşık % 6 civarında olduğı, fakat stevioside ve rebaudioside A geri kazanımlarının 15 kDa moleküler kesme değeriine sahip membranla yapılan UF işleminde çok az da olsa daha yüksek olduğı gözlenmiştir. B yaprağından elde edilen ve mikrofiltrasyonla berraklaştırılan ekstraktın ultrafiltrasyon ile saflaştırılmasında 15 kDa ultrafiltrasyon membranıyla elde edilen renkte yüzde azalma (~ % 76 – 77), yüzde berraklık (~ % 90 – 94), yüzde toplam katı madde miktarında azalma değeriileri (~ % 28 – 31), 3 kDa ultrafiltrasyon membranıyla elde edilenlerden daha düşük bulunmuştur. 15 kDa UF membranı ~ % 64 – 70 oranında stevioside ve ~ % 62 – 67 oranında rebaudioside A geri kazanımı sağlamıştır. 3 kDa ultrafiltrasyon membranıyla renkte ~ % 86 – 87 azalma, ~ % 92 – 96 berraklık, toplam katı madde miktarında ise ~ % 28 – 31 azalma tespit edilmiş, fakat stevioside ve rebaudioside A geri kazanımları sırasıyla ~ % 59 – 61 ve ~ % 55 – 60 olarak belirlenmiştir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Malzemeler

Stevia rebaudiana Bertoni yapraklarından elde edilen su bazlı ekstraktların mikrofiltrasyon ile berraklaştırma ve/veya renk giderme işlemlerinde tübüler Al_2O_3 destekleri ile hazırlanan Al_2O_3 mikrofiltrasyon membranları kullanılmıştır. Bu çalışmada kullanılan malzemeler ve özellikleri Tablo 3.1’de gösterilmiştir.

Tablo 3.1. Çalışmada kullanılan malzemeler ve özellikleri

No	Malzeme	Özellikler
1	0,18 μm alümina	% 99,8, AKP-50, Sumitomo
2	0,5 μm alümina	% 99,8, CT 3000 SG, Almatic
3	1,3 μm alümina	% 99,8, CT 1200 SG, Almatic
4	5,2 μm alümina	% 99,8, CL 4400 FG, Almatic
5	Böhmit ($AlO(OH)$)	% 99,8, Disperal P2, Sasol
6	Hidroksipropil metilselüloz (HPMC)	Methocel F4M, The Dow Chemical Company
7	Gliserin ($C_3H_8O_3$)	% 99,5, Merck
8	Polivinil alkol (PVA)	% 80 hidrolize, MA=9000-100000 g/mol, Aldrich
9	Dispersan, Dolapix CE 64	Eurokimya
10	Köpük kırıcı	Dağlar Kimya
11	Nitrik asit, HNO_3	% 65, MA=63,01 g/mol, $d=1,39 g/cm^3$, Merck
12	Rebaudioside A HPLC Standardı	$\geq$ % 96 (HPLC), MA=967,01 g/mol, CAS: 58543-16-1, Sigma-Aldrich
13	Stevioside HPLC Standardı	$\geq$ % 98 (HPLC), MA=804,89 g/mol, CAS: 57817-89-7 / 3725 S, Extrasynthese
14	Asetonitril	% 99,9, MA=41,05 g/mol, 100030, Merck
15	Sodyum dihidrojen fosfat dihidrat, $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	MA=156,00 g/mol, Merck
16	H_3PO_4 , Orto- Fosforik Asit	% 85, $d=1,71 g/cm^3$, 100573, Merck
17	0,45 μm şırınga ucu filtre	25 mm FLL/MLS PP, GVS ABLUO

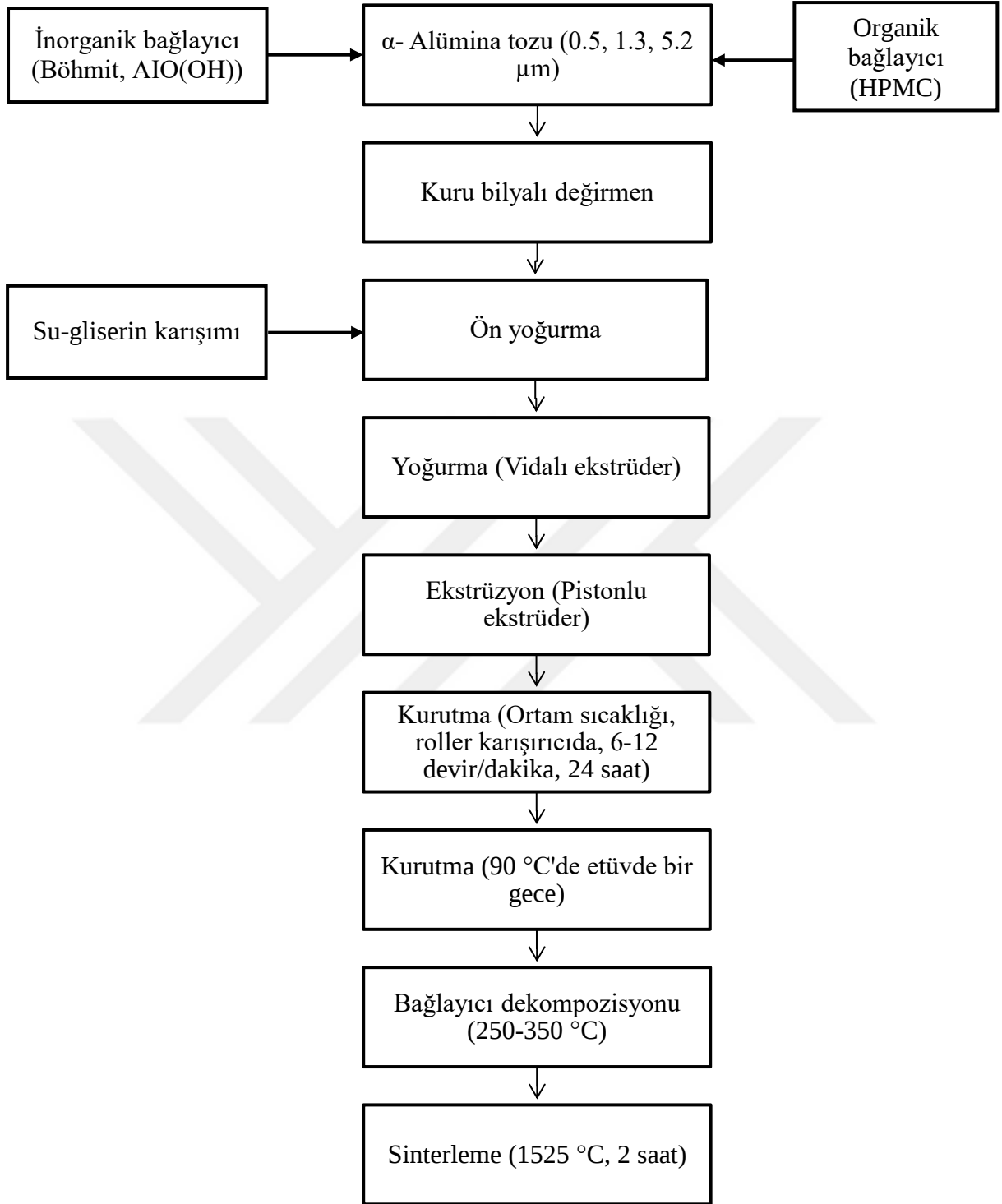
3.2. Yöntemler

3.2.1. Tübüler Seramik Mikrofiltrasyon Membranlarının Hazırlanması

Seramik tübüler destek ve mikrofiltrasyon membranlarının hazırlanması, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü'nde Prof. Dr. Muhsin Çiftçioğlu gözetiminde gerçekleştirilmiştir. İlk önce tübüler Al_2O_3 destekleri hazırlanmış ve daha sonra bu desteklerin iç yüzeylerine mikrofiltrasyon tabakaları kaplanarak mikrofiltrasyon membranları elde edilmiştir. Hazırlanan mikrofiltrasyon membranları su bazlı stevia ekstraktının berraklaştırılması ve/veya renk giderme işlemlerinde kullanılmıştır.

3.2.1.1. Tübüler Seramik Desteklerin Hazırlanması

Tübüler Al_2O_3 destek membranları, Yaltrık (2017), Çetin (2018) ve Eren (2020)'in çalışmalarında belirtilen prosedür takip edilerek hazırlanmıştır. Seramik tübüler desteklerin gözenek yapısının optimizasyonu için ortalama 0,5, 1,3 ve 5,2 μm boyutlarındaki 3 farklı α -alümina tozu, organik bağlayıcı olarak hidroksipropil metilselüloz, inorganik bağlayıcı olarak böhmit ($AlO(OH)$) ve gliserin kullanılmıştır. Al_2O_3 tozları, böhmit ve hidroksipropil metil selüloz karışımı bilyalı değirmende 2 saat boyunca karıştırılarak homojenize edilmiştir. Daha sonra toz karışımına distile su ve gliserin karışımı ilave edilmiş ve karışım elle yoğurulmuştur. Elde edilen seramik hamur vidalı ekstrüderde en az 6 kez yoğurulmuş ve homojenize seramik hamuru elde edilmiştir. Yoğurma işlemi sonucu elde edilen 30 cm uzunluğundaki silindirik seramik sucuk, suyun homojen olarak hamurun her yerine difüze olabilmesi için, buzdolabı poşetine konup oda sıcaklığında bir gece bekletilmiştir. Elde edilen seramik hamuru iç çapı (D_i) 16 mm, dış çapı (D_o) 25 mm ve uzunluğu 200 mm tübüler desteklerin elde edilmesi için piston ekstrüdere beslenmiştir. Ekstrüzyon sonucu elde edilmiş 24-25 cm uzunluğunda seramik tüpler, roller tüp karıştırıcıda 6-12 devir/dakika hızda döndürülerek oda sıcaklığında 1 gün boyunca kontrollü bir kurutma işlemine tabi tutulmuş ve daha sonra 90 °C'ye ayarlı etüvde bir gece daha kurutma işlemi uygulanmıştır. İnorganik bağlayıcının dekompozisyonu ve organik bileşiklerin uzaklaştırılması amacıyla, tübüler destekler 250-350 °C'de ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Bağlayıcı olarak kullanılan böhmitin, γ -alüminaya dönüşümü bu işlem sırasında gerçekleşmektedir. Destekler 1525 °C'de 2 saat ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur (Yılmaz, 2016). Alümina desteklerin ısıtılma işlemine tabi tutulması, yüksek sıcaklık fırınında (Carbolite RHF 1600, İngiltere) gerçekleştirilmiştir. Alümina tübüler destek membranlarının hazırlanışı Şekil 3.1'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Tübüler Al_2O_3 desteklerin hazırlanması

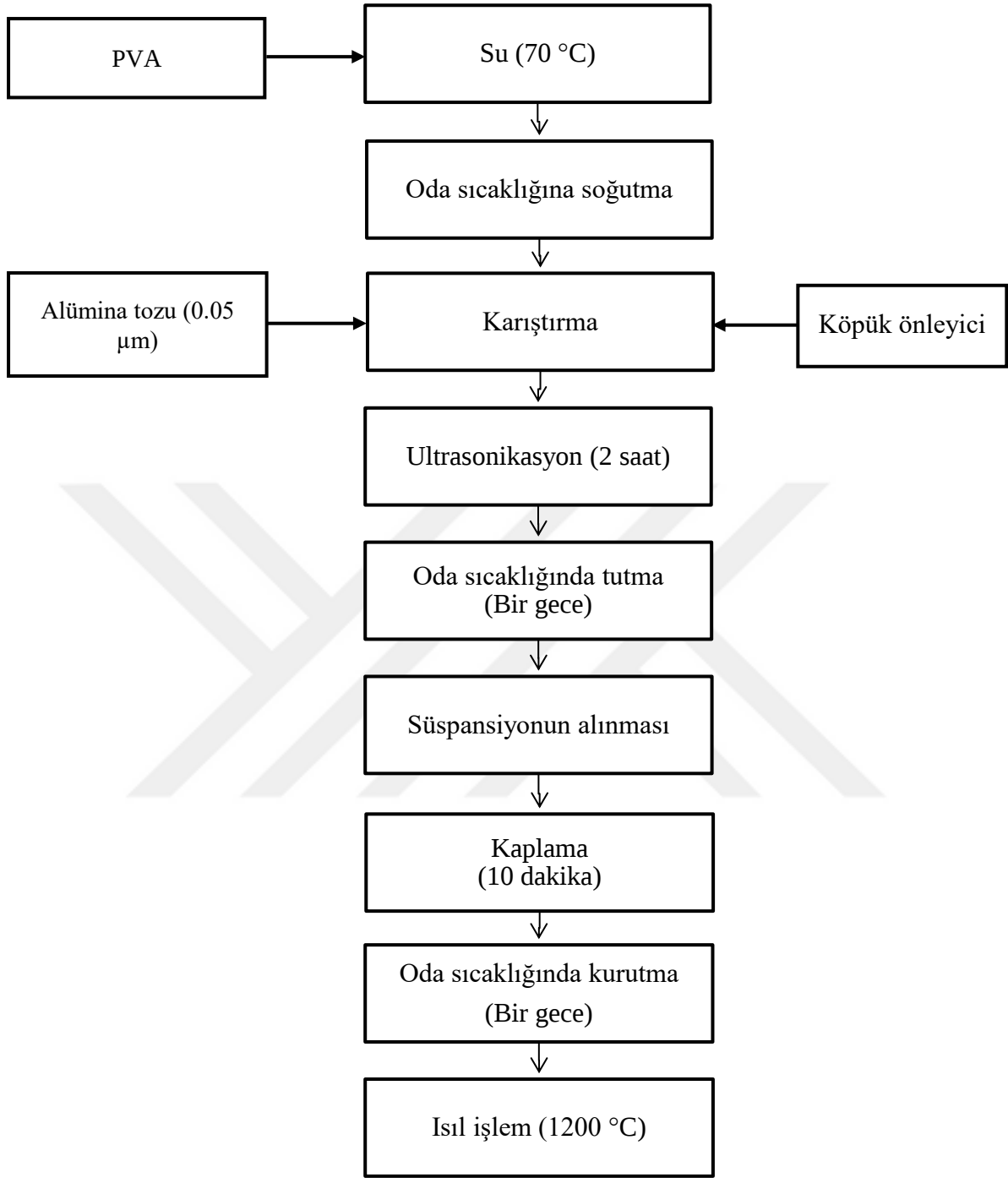
3.2.1.2. Mikrofiltrasyon Membran Tabakalarının Hazırlanması

Seramik tübüler mikrofiltrasyon membranları, Al₂O₃ destek membranlarının i  yüzeylerinin kararlı ve iyi bir şekilde dağılmış 0,5  m  -alümina parçacıkları içeren süspansiyonlar/soller ile kaplanması ile hazırlanmıştır. Mikrofiltrasyon membran tabakalarının hazırlanması, Yaltrık (2017),  etin (2018) ve Eren (2020)'de belirtilen ve  ekil 3.2'de gösterilen prosedür takip edilerek gerçekleştirilmiştir.

Polivinil alkol 70  C'ye ısıtılmış distile suda     lerek (süspansiyonda son derişimi kütlece % 3 olacak şekilde) PVA   zeltisi elde edilmiştir. Oda sıcaklığına soğutulmuş PVA   zeltisi manyetik karıştırıcıda karı tırılırken içerisine 0,5  m parçacık boyutuna sahip  -alümina tozu (süspansiyonda son alümina derişimi kütlece % 7 olacak miktarda) yavaşça eklenmiştir. Karıştırma işlemi devam ederken dispersant (Dolapix CE64) ve köpük kırıcı karışıma yavaşça eklenmiştir. Elde edilen karışımda aglomere olmuş parçacıkların dağılması ve kararlı ve iyi bir şekilde dağılmış parçacıkları içeren kolloidal bir solün eldesi için karışım 2 saat ultrasonikasyona tabi tutulmuştur. Elde edilen sol, büyük parçacıkların dibe çökmesi için bir gece oda koşullarında bekletilmiş ve üstten alınan süspansiyon desteklerin i  yüzeylerinin kaplanmasında kullanılmıştır.

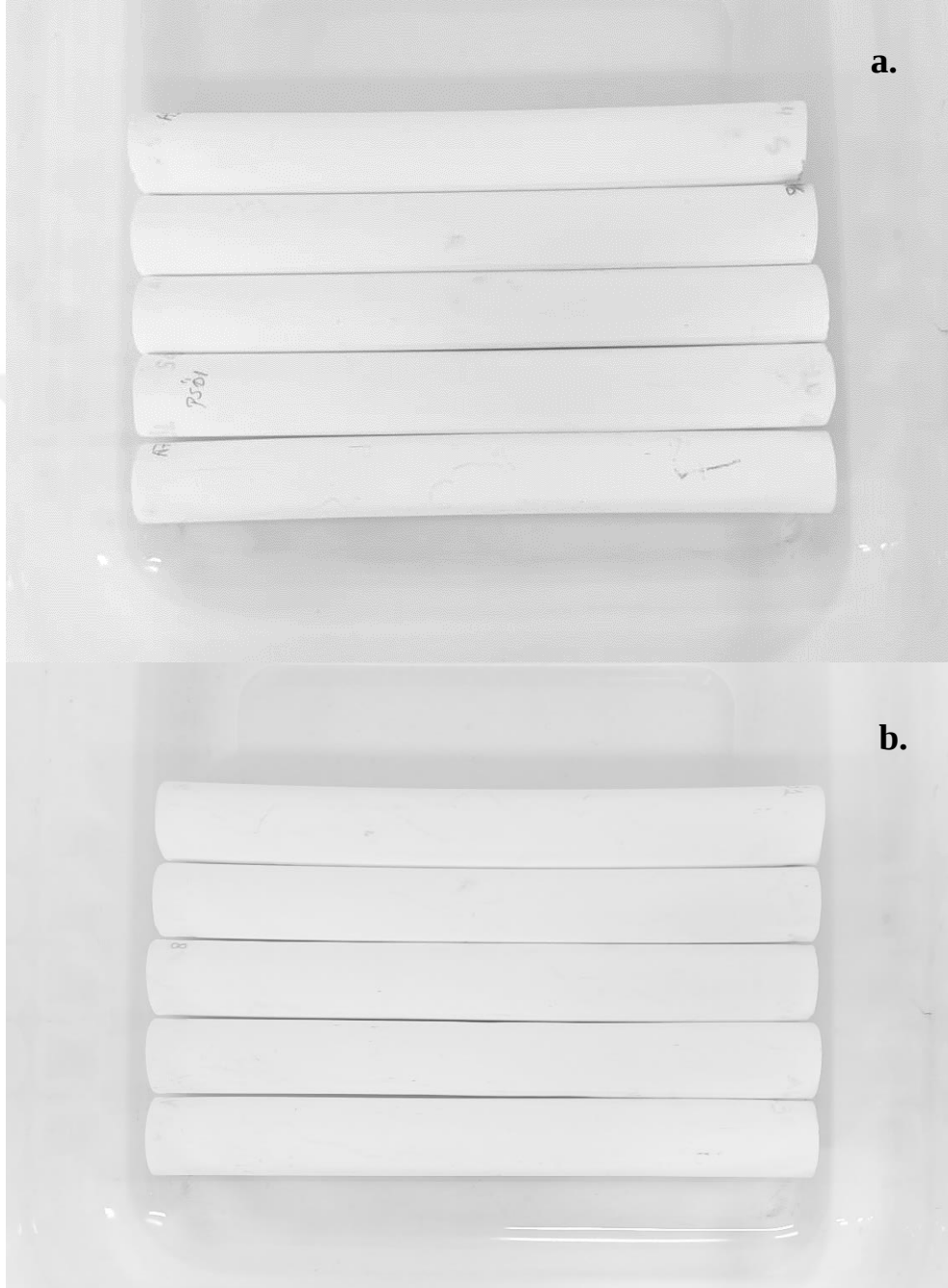
Seramik tübüler desteklerin bir kenarı silikon kauçuk ile kapatılmış, açık olan u  yukarı gelecek şekilde tüpler laboratuvar stantlarına bağlanmıştır. Açık uçlardan süspansiyon tüplere doldurulmuş ve 10 dakika boyunca kaplama işlemi yapılmıştır. T p içerisindeki süspansiyonun fazlası, tüpün iç duvarlarında düz bir y zeeye sahip mikrofiltrasyon tabakasının oluşumu için silikon kauçuğa şırınga ucu batırılması ile yavaşça bo altılmı tır. Mikrofiltrasyon tabakası kaplı destekler oda sıcaklığında dik olarak bir gece kurutulduktan sonra yüksek sıcaklık fırınında (Carbolite CWF 1300, İngiltere) aşağıda belirtilen programa göre ısıtma işleme uğratılmı tır.

- 450  C'ye 2  C/dakika hızla ısıtma
- 450  C'de 10 dakika bekleme
- 1200  C'ye 3.5  C/dakika hızla ısıtma
- 1200  C'de 1 saat bekleme



Şekil 3.2. Mikrofiltrasyon katmanlarının hazırlanması

Tübüler Al_2O_3 destek membranları ve bu membranlar kullanılarak hazırlanan tübüler Al_2O_3 mikrofiltrasyon membranları sırasıyla Şekil 3.3 a. ve Şekil 3.3 b.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Tübüler Al_2O_3 **a.** destek ve **b.** mikrofiltrasyon membranları

3.2.2. Membran Su Geçirgenliği Ölçümü

Seramik tübüler MF membranlarının temiz su geçirgenlikleri aşağıda Şekil 3.4'de gösterilen çapraz akışlı bir filtrasyon sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.4. Çalışmada kullanılan filtrasyon sistemi: 1. pompa, 2. çözelti tankı, 3. membran modülü, 4. manometre (membran girişi), 5. manometre (membran çıkışı), 6. iğne vana, 7. permeat çıkışı, 8. pompa kontrol ünitesi

Hazırlanan mikrofiltrasyon membranlarının farklı çapraz akış hızlarında ve çapraz membran basınç değerlerinde temiz su akıları belirlenmiştir. Temiz su geçirgenliklerinin ölçümü için tanka yaklaşık 3 L distile su konmuş, pompa kontrol panelinden frekans regülatörü istenen değere ayarlanmış ve sistemin kararlı hale gelmesi için en az 30 dakika boyunca su sistemde sirküle edilmiştir. Çapraz membran basıncı iğne vana vasıtasıyla istenen gösterge basıncı değerine ayarlanmış ve ilgili frekans regülatörü değerlerine karşılık gelen çapraz membran akış hızı değerleri, belirli bir zamanda tank girişindeki borudan deşarj olan suyun toplanarak ağırlığının ölçülmesi ile aşağıda belirtilen şekilde hesaplanmıştır. Membran iç çapı yaklaşık

14,5 mm ve uzunluğu 20 cm olup hesaplamalarda suyun yoğunluğu ise 1000 kg/m³ olarak alınmıştır.

$$\dot{m} = \frac{m}{t} \quad (1)$$

$$\dot{V} = \frac{\dot{m}}{d} \quad (2)$$

$$A = \frac{\pi D_i^2}{4} \quad (3)$$

$$CFV = \frac{\dot{V}}{A} \quad (4)$$

m : suyun kütlesi, kg

t : zaman, s

$\dot{m}$: kütleel akış hızı, kg/s

d : suyun yoğunluğu, kg/m^3

$\dot{V}$: hacimsel akış hızı, m^3/s

A : membran kesit alanı, m^2

D_i : membran içi çapı, m

CFV : çapraz akış hızı, m/s

Çapraz membran basıncı (TMP) ise aşağıda belirtildiği şekilde (5) membran giriş ve çıkış basınçlarının ortalamasından permeat akım basıncının çıkarılması ile hesaplanmıştır.

$$TMP = \frac{P_1 + P_2}{2} - P_3 \quad (5)$$

TMP : çapraz membran basıncı, bar

P_1 : membran giriş basıncı, bar

P_2 : membran çıkış basıncı, bar

P_3 : permeat akım basıncı, bar

Farklı frekans regülatörü değerlerine (F) karşılık gelen çapraz akış hızı değerleri Tablo 3.2.'de gösterilmiştir.

Tablo 3.2. Farklı frekans regülatörüne karşılık gelen çapraz akış hızları

Frekans Regülatörü (F)	Çapraz Akış Hızı (m/s)
2,5	0,07
7,5	0,22
10	0,30
12,5	0,38
15	0,44

Hazırlanan seramik tübüler mikrofiltrasyon membranlarının temiz su geçirgenlik akıları, farklı çapraz akış hızlarında (0,07 m/s, 0,22 m/s, 0,30 m/s, 0,38 m/s ve 0,44 m/s) ve çapraz membran basınçlarında (1, 2, 3 ve 4 bar) ölçülmüştür. Temiz su geçirgenlik akıları belirli sürede membrandan süzülen suyun toplanıp ağırlığının ölçülmesi ile belirlenmiştir. Temiz su geçirgenlik akıları aşağıda gösterilen formüller kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\dot{m}_p = \frac{m_p}{t} \quad (6)$$

$$\dot{V}_p = \frac{\dot{m}_p}{d} \times 3600 \quad (7)$$

$$A_i = \pi D_i L \quad (8)$$

$$Ak_1 = \frac{\dot{V}_p}{A_i} \quad (9)$$

m_p : permeat kütlesi, kg

t : zaman, s

$\dot{m}_p$: permeat kütleli akış hızı, kg/sa

d : permeat yoğunluğu, kg/m^3

$\dot{V}_p$: permeat hacimsel akış hızı, m^3/sa

A_i : membran iç yüzey alanı, m^2

D_i : membran içi çapı, m

L : membran uzunluğu, m

Ak_1 : permeat akısı, $L/m^2 \cdot sa$

3.2.3. Stevia Ekstraktının Hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan kurutulmuş *Stevia rebaudiana* Bertoni yaprakları Anadolu Etap A.Ş. tarafından sağlanmıştır.

3.2.3.1. Stevia Bitkisinin Öğütülmesi

Stevia yaprakları ekstraksiyon işleminden önce öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Öğütme işlemi Retsch ZM 200 santrifüjlü öğütücüde 6000 devir/dakika dönüş hızında 0,5 mm boyutunda paslanmaz çelik elek kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Öğütülmüş yapraklar, vida kapaklı cam şişeler içerisine alınarak oda sıcaklığında saklanmıştır.

3.2.3.2. Stevia Bitkisinin Ekstraksiyonu

Stevia ekstraksiyonu, Das ve diğerleri (2014, 2015) tarafından belirtilen şekilde 2,36 g/mL kuru yaprak/distile su oranı ile 71 °C sıcaklıkta 700 devir/dakika karıştırma hızında 51 dakika süresince gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, önceden 71°C'ye ayarlı etüvde tutulan ve 2 L distile su içeren borosilikat cam şişe 71 °C sıcaklığa ayarlı su banyosu içerisine yerleştirilmiştir. Yaklaşık 47,2 gram öğütülmüş Stevia yaprağı distile su içerisine eklenmiş ve IKA Eurostar 20 model dijital mekanik karıştırıcı ile cam karıştırma shaftı kullanılarak 700 devir/dakika karıştırma hızında 51 dakika boyunca ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.5). Ekstraksiyon işlemi sırasında distile suyun sıcaklığı cam termometre ile ölçülerek sürekli kontrol altında tutulmuştur. Elde edilen ekstrakt, oda sıcaklığına soğutulmuş, nuçe erleni, seramik bühner hunisi ve vakum pompası kullanılarak kaba filtre kağıdından süzölmüştür (Şekil 3.6). Bu ekstraksiyon işlemi 2 kere tekrarlanarak elde edilen ekstraktlar birleştirilmiş ve filtrasyon işlemine kadar 4°C'de bir gece saklanmıştır.



Şekil 3.5. Stevia ekstraksiyonu



Şekil 3.6. Stevia ekstraktı kaba filtrasyonu

3.2.4. Stevia Ekstraktının Mikrofiltrasyonu

Stevia ekstraktının mikrofiltrasyon denemeleri 0,22, 0,30, 0,38 ve 0,44 m/s çapraz akış hızlarında ve 2, 3 ve 4 bar çapraz membran basınç değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Mikrofiltrasyon işlemi öncesi 4 °C’de saklanmış ana ekstrakt oda sıcaklığına getirilmiş ve 3 L ana ekstrakt sisteminin çözelti tankına konmuştur. Frekans regülatörü istenen değere ayarlanarak sistemin kararlı hale gelmesi için ekstrakt en az 30 dakika boyunca sistemde sirküle edilmiştir. Çapraz membran basıncı iğne vana vasıtasıyla istenen gösterge basıncı değerine ayarlanmıştır. Çapraz membran akış hızı değerleri stevia ekstraktı için de ölçülerek hesaplanmıştır. Bu amaçla belirli bir zamanda tank girişindeki boru çıkışından toplanan ekstraktın ağırlığı ölçülmüş ve çapraz membran akış hızları 3.2.2 Membran Su Geçirgenliği Ölçümü bölümünde belirtilen şekilde hesaplanmıştır.

Filtrasyon boyunca 5. dakika, 30. dakika, 1., 2., 3., 4., 5., 6., 7. ve 8. saatlerde belirli sürede membrandan geçen permeatlar bir kap içerisinde toplanmış, ağırlıkları ölçülmüş, yoğunlukları 1000 kg/m³ olarak alınarak permeat akıları 3.2.2 Membran Su Geçirgenliği Ölçümü bölümünde belirtilen şekilde hesaplanmıştır. Çapraz membran basınç değerlerinin hesaplanması 3.2.2. Membran Su Geçirgenliği Ölçümü bölümünde verildiği şekilde gerçekleştirilmiştir.

Zamana bağlı alınan numunelerde suda çözünür kuru madde, renk ve bulanıklık ölçümleri yapılmıştır. Bu numuneler daha sonra filtrasyon boyunca toplanan permeata eklenerek toplam permeat (filtrat) elde edilmiştir. Toplam mikrofiltrasyon performansının belirlenmesi için ana ekstrakt ve filtrasyon sonunda elde edilen toplam filtratta da suda çözünür kuru madde, renk ve bulanıklık analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca numuneler buzdolabında +4 derecede saklanmış ve bu numunelerde toplam kuru madde, stevioside ve rebaudioside A analizleri de yapılmıştır.

Her filtrasyon denemesi sonrası sistem yüksek çapraz akış hızlarında basınçsız ve basınçlı olarak distile su ile defalarca temizlenmiştir.

3.2.5. Analizler

Stevia ana ekstraktında, mikrofiltrasyon denemeleri sırasında zamana bağlı alınan örneklerde ve toplam filtratta renk, berraklık, suda çözünür kuru madde analizleri yapılmış ve ayrıca ana ekstrakt ve toplam filtrate, toplam kuru madde, stevioside ve rebaudioside A içerikleri açısından da karakterize edilmiştir.

3.2.5.1. Berraklık

Stevia ana ekstraktı ve filtrasyon numunelerinin berraklık değerleri Agilent Cary 60 UV-Vis spektrofotometre kullanılarak belirlenmiştir. Stevia ekstraktlarının berraklık ölçümü genel olarak 660 ve 670 nm değerlerinde belirlenmektedir (Chhaya, Mondal, vd., 2012; Meric vd., 2019). Berraklık ölçümü yapılacak dalga boyu (nm) değerinin belirlenmesi için önce numunelerin UV-görünür bölge spektrumları 400-800 nm dalga boyu aralığında, 1 nm tarama aralığı ve 4800 nm/dakika tarama hızında 1 cm ışık yoluna sahip kuvars küvet kullanılarak ölçülmüştür.

Bulanıklık ölçümleri spektrum taramalar sonucunda bulunan (Şekil 4.5) maksimum absorbans değerine sahip dalga boyunda (670 nm) gerçekleştirilmiş ve her numuneden 3 örnek alınarak her örnek için 3 defa absorbans değeri ölçümü yapılmıştır. Ölçülen absorbans değerlerinin ortalaması bulunarak numunelerin yüzde transmitans değerleri (%T), $\%T = 100 \times 10^{-A}$ denklemi ile hesaplanmıştır (Martínez-Alvarado vd., 2017).

3.2.5.2. Renk

Stevia ana ekstraktı ve filtrasyon numunelerinin renk değerlerinin ölçümü hem UV-görünür bölge spektrofotometresi hem de spektrofotometrik Konica Minolta CM-5 renk ölçüm cihazı kullanılarak belirlenmiştir.

3.2.5.2.1. UV-Görünür Bölge Spektrofotometresi ile Renk Ölçümü

Stevia ana ekstraktı ve filtrasyon numunelerinin renk değerleri Agilent Cary 60 UV-görünür bölge spektrofotometresinde 420 nm dalga boyunda 1 cm ışık yoluna sahip kuvars küvet kullanılarak absorbans ölçümü yapılarak belirlenmiştir. Her bir numuneden 3 örnek alınmış ve her örnek için 3 absorbans değeri ölçümü gerçekleştirilmiştir. Absorbans değerlerinin 1'den yüksek çıktığı durumlarda, ana ekstrakt ve bu ekstrakt kullanılarak gerçekleştirilen

filtrasyon denemelerinden elde edilen tüm numuneler ¼ oranında distile su ile seyreltilerek absorbans ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

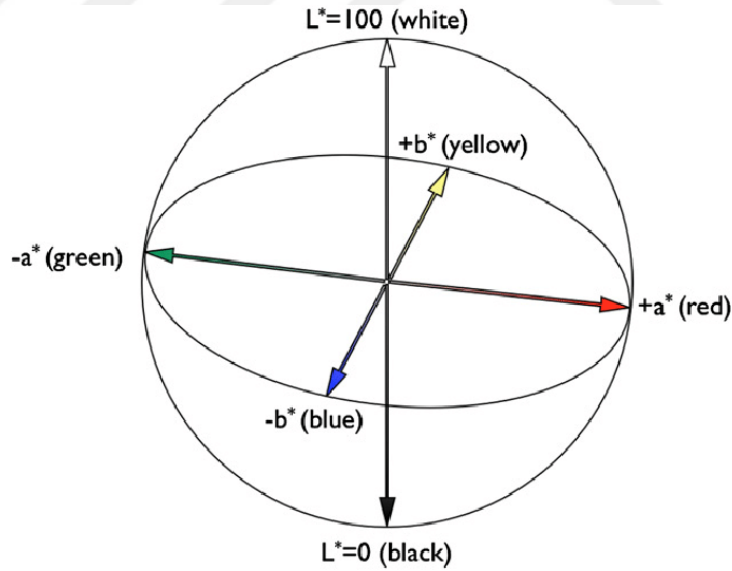
Mikrofiltrasyon işleminin renk giderme performansı absorbanstaki yüzde azalma cinsinden aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$\text{Renkte \% azalma} = \frac{A_{\text{ana ekstrakt}} - A_{\text{numune}}}{A_{\text{ana ekstrakt}}} \times 100 \quad (10)$$

A: 420 nm dalga boyunda ölçülen absorbans

3.2.5.2.2. Spektrofotometrik Renk Ölçüm Cihazı ile Renk Ölçümü

Stevia ana ekstraktı ve filtrasyon numunelerinin L* (parlaklık), a* (kırmızı/yeşil), b* (sarı/mavi), c* (kroma) ve h (doygunluk) değerleri Konica Minolta CM-5 kullanılarak ölçülmüştür. CIE, Uluslararası Aydınlatma Komisyonu tarafından geliştirilen bu sistemdeki renk belirteçleri Şekil 3.7’de verilmiştir.



Şekil 3.7. CIELAB Renk Koordinat Sistemi

3.2.5.3. Suda Çözünür Katı Madde Miktarı

Stevia ana ekstraktı ve filtrasyon numunelerinin suda çözünür madde miktarları, numunelerin refraktif indeks değerleri Abbe Refraktometresi kullanılarak ölçülmesi ile belirlenmiştir. Numunelerden pastör pipeti yardımı ile alınan berrak örnekler Abbe refraktometresinin ölçüm haznesine bir film şeklinde yayılmış ve refraktif indeksleri ölçülmüştür. Refraktif indeks değerleri, °briks değerlerine çevrilerek suda çözünür katı madde miktarları belirlenmiştir.

3.2.5.4. Toplam Kuru Madde

Kurutulmuş Stevia yapraklarının kuru madde miktarları AOAC (1990)'ye göre, stevia ekstraktı ve mikrofiltrasyon numunelerinin toplam kuru madde içerikleri ise Arslan Kulcan & Karhan (2021) tarafından belirtilen yöntem modifiye edilerek belirlenmiştir.

Öğütülmüş stevia yapraklarından 3 paralel olacak şekilde önceden darası alınmış kuru madde analiz kaplarına 1'er gram alınmış ve 105 °C'ye ayarlı etüvde sabit tartıma gelene kadar bekletilmiştir.

Oda sıcaklığına getirilmiş ana ekstrakt ve toplam filtrat numunelerinden ise 3'er paralel olacak şekilde 25 mL'şer alınarak önceden darası alınmış kuru madde kaplarına konmuştur. Örneklerde kaynamanın önlenmesi için, kaplar öncelikle 90°C'ye ayarlanmış etüve yerleştirilmiştir. Suyun büyük bir kısmı buharlaşıp örnekler film haline geldiği zaman etüv sıcaklığı 105 °C'ye çıkartılmış ve 105 °C'de bekletilmiştir.

Belirli zaman aralıklarında kaplar, 105 °C'den alınarak desikatör içinde oda sıcaklığına soğutulmuş ve ağırlıkları ölçülmüştür. Bu işleme, örnekler sabit tartıma ulaşana kadar devam edilmiştir.

Stevia yaprağının % kuru madde içeriği:

$$\% \text{ Kuru madde} = \frac{m_s - m_d}{m_y} \times 100 \quad (11)$$

formülü ile

m_s : Öğütülmüş yaprak ve kabın toplam son ağırlığı (g)

m_d : Kap dara (g)

m_v : Öğütölmüş yaprağın başlangıç ağırlığı (g)

Ana ekstrakt ve toplam filtrat kuru madde içerikleri ise:

$$Kuru\ madde\ miktarı\ (g/L) = \frac{m_f - m_d}{V_n} \quad (12)$$

formölü ile hesaplanmıştır.

m_f : Örnek ve kabın toplam son ağırlığı (g)

m_d : Kap dara (g)

V_n : Örnek hacmi (L)

3.2.5.5. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) Yöntemi

Stevia yapraklarının, ana ekstraktların ve mikrofiltrasyon işlemleri sonucu elde edilen toplam filtratların stevioside ve rebaudioside A içerikleri yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) kullanılarak JECFA'nın 10 No'lu monografında (JECFA, 2010) belirtildiğı şekilde belirlenmiştir.

Öğütölmüş stevia yapraklarının stevioside ve rebaudioside A içeriklerinin belirlenmesi için glikozitler, yaprakdan asetonitril-su (30:70, v/v) karışımı ile ekstrakte edilmiştir. Bu amaçla beher içerisine 50 mg öğütölmüş yaprak tartılmış ve üzerine 50 mL asetonitril-su (30:70, v/v) su karışımı eklenerek manyetik karıştırıcıda 5 dakika boyunca karıştırılmıştır. Elde edilen ekstrakt 0,45 µm'lik naylon şırınga ucu filtreden geçirilerek bir vial içerisine alınmıştır. Bu işlem 3 paralel olarak gerçekleştirilmiştir.

Stevia ana ekstrakt ve mikrofiltrasyon numuneleri ise oda sıcaklığına getirildikten sonra 0,45 µm'lik naylon filtrelerden geçirilerek viallere alınmıştır. Naylon filtrelerden geçirilen her bir numuneden, 50 µL numune yeni viallere alınmış ve üzerlerine 1200 µL asetonitril-su (30:70, v/v) karışımı eklenerek seyreltme yapılmıştır. Vial kapakları kapatıldıktan sonra karışımlar iyice çalkalanarak karıştırılmıştır.

Steviol glikozit analizi, Capcell pak C18 (5 µm, 250 × 4.6 mm, MGII 100 Å, Ea) kolonu ve fotodiyot dizisi (PDA) dedektör ile donatılmış Shimadzu Prominence-i LC-2030C 3D Plus,

yüksek performans sıvı kromatografisi (HPLC) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hareketli faz olarak 1 mL/dakika akış hızına sahip asetonitril:10 mmol/L sodyum tamponu (32:68, v/v; pH 2.61) kullanılmıştır. Kullanılan mobil fazın (asetonitril:10 mmol/L sodyum tamponu, 32:68, v/v) hazırlanması için, 2,652 gram sodyum dihidrojen fosfat dihidrat belli miktar distile suda çözülmüş ve 1,156 mL fosforik asit % 85 eklendikten sonra oluşturulan çözelti üzerine ultra saf su eklenerek 3400 mL'ye tamamlanmıştır. 1600 mL asetonitril eklenmesi ile elde edilen 5000 mL mobil faz, pH ölçümü yapıldıktan sonra gazının alınması amacıyla 10 dk boyunca ultrasonik banyoda tutulmuştur. Analizler için kolon sıcaklığı 40 °C'ye ayarlanmış, enjeksiyon hacmi 5 µL olarak seçilmiş ve her örnekten 3 enjeksiyon yapılmıştır. Analizler 210 nm dalga boyunda gerçekleştirilmiştir.

Steviol glikozitlerin tanımlanması için rebaudioside A, B, C, D ve F, stevioside, dulcoside A, rubusoside ve steviolbioside olmak üzere 9 steviol glikoziti içeren standart steviol glikozit karışımı, rebaudioside A ve stevioside miktar tayini için ise 1000 mg/L derişime sahip rebaudioside A ve stevioside standart çözeltileri kullanılmıştır.

Stevia yapraklarının rebaudioside A ve stevioside içerikleri JECFA'nın 10 No'lu monografında (JECFA, 2010) belirtildiği şekilde aşağıdaki formüller kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{Rebaudioside A} = \left[\frac{W_R}{W} \right] \times \left[\frac{A_1}{A_R} \right] \times 100 \quad (13)$$

$$\% \text{Stevioside} = \left[\frac{W_S}{W} \right] \times \left[\frac{A_2}{A_S} \right] \times 100 \quad (14)$$

Stevia ana ekstraktlarının ve mikrofiltrasyon işlemleri sonucu toplanan toplam permeat numunlerinin rebaudioside A ve stevioside derişimleri ise JECFA 10 No'lu monografında (JECFA, 2010) belirtilen hesaplama modifiye edilerek aşağıda belirtildiği şekilde hesaplanmıştır.

$$\text{Rebaudioside A} \left(\frac{g}{L} \right) = \frac{W_R \times \left[\frac{A_1}{A_R} \right]}{V} \times \frac{1250}{50} \times 1000 \quad (15)$$

$$Stevioside \left(\frac{g}{L} \right) = \frac{W_s \times \left[\frac{A_1}{A_s} \right]}{V} \times \frac{1250}{50} \times 1000 \quad (16)$$

W_R : Cihaza enjekte edilen 5 μ L rebaudioside A standart çözeltisindeki kuru temelde hesaplanan rebaudioside A miktarı (mg),

W_S : Cihaza enjekte edilen 5 μ L stevioside standart çözeltisindeki kuru temelde hesaplanan stevioside miktarı (mg),

W : Cihaza enjekte edilen 5 μ L örnek çözeltisindeki kuru temelde hesaplanan yaprak miktarı (mg),

A_1 : Örneğin HPLC kromatogramındaki rebaudioside A pikinin alanı

A_2 : Örneğin HPLC kromatogramındaki stevioside pikinin alanı

A_R : Rebaudioside A standart çözeltisinin HPLC kromatogramındaki pik alanı

A_S : Stevioside standart çözeltisinin HPLC kromatogramındaki pik alanı

V : Enjeksiyon hacmi (5 μ L)

Rebaudioside A ve stevioside'in mikrofiltrasyon işlemlerindeki tutulma yüzdeleri ise,

$$\% Tutulma = \left(\frac{C_1 - C_2}{C_1} \right) \times 100 \quad (17)$$

C_1 : Stevia ana ekstratındaki rebaudioside A/stevioside derişimi (g/L),

C_2 : Permeattaki rebaudioside A/stevioside derişimi (g/L)

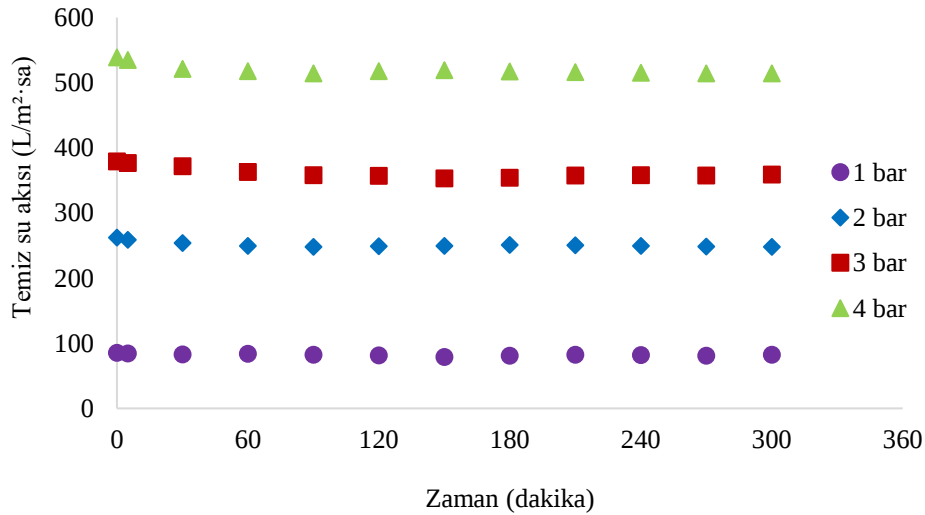
şeklinde hesaplanmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Seramik Tübüler Mikrofiltrasyon Membranlarının Temiz Su Akılarının Belirlenmesi

Bir membranın temiz su geçirgenlik akısının belirlenmesi, membran ayırma işlemindeki performansının değerlendirilmesinde önemli rol oynar. Membranın temiz su geçirgenliği, membranla gerçekleştirilen ve su bazlı akımlara uygulanan ayırma işlemlerinde elde edilebilecek en yüksek akıya eşit olup permeat akısı değeriyle karşılaştırılarak membran tıkanma düzeyi belirlenebilmektedir. Stevia ekstraktının mikrofiltrasyonu öncesinde tübüler Al_2O_3 membranlarının temiz su akıları, 3.2.2 Membran Su Geçirgenliği Ölçümü bölümünde belirtildiği şekilde, çeşitli çapraz akış hızlarında (CFV) ve çapraz membran basınçlarında (TMP) ölçülerek belirlenmiştir.

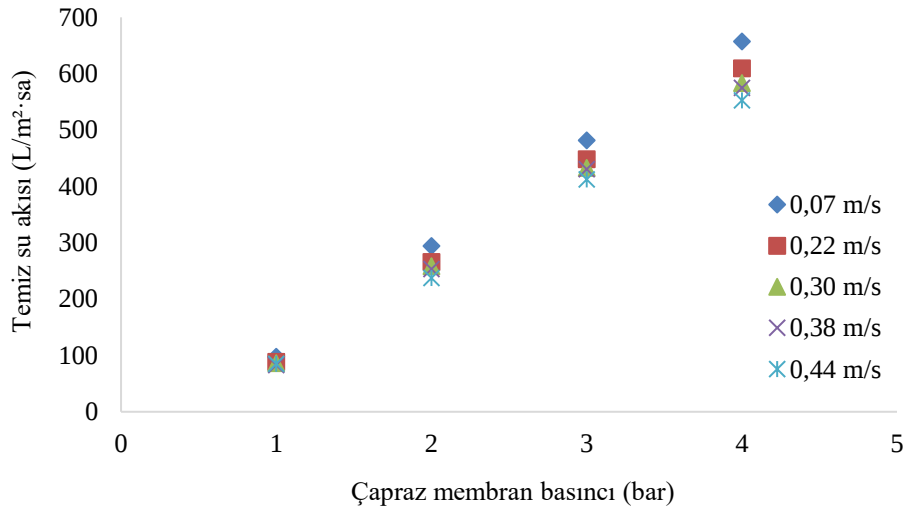
Membranların temiz su akılarının stabilitesi, bir Al_2O_3 mikrofiltrasyon membranı ile 0,30 m/s çapraz akış hızında ve 1, 2, 3 ve 4 çapraz membran basınçlarında temiz su akılarının 300 dakika boyunca takibi ile belirlenmiştir (Şekil 4.1). Belirtilen çapraz akış hızında, uygulanan tüm çapraz membran basınçlarında temiz su akılarının stabil olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.1. Tübüler Al_2O_3 MF membranının 0,30 m/s akış hızı ve 1, 2, 3, 4 bar basınçlarında zamana bağlı su geçirgenliği akıları

Çalışmada ayrıca, tübüler Al_2O_3 membranların, farklı çapraz akış hızlarında ve çapraz membran basınçlarındaki temiz su akıları da incelenmiştir. Bu amaçla 5 farklı çapraz akış hızı (0,07, 0,22, 0,30, 0,38 ve 0,44 m/s) ve 4 farklı TMP değeri (1, 2, 3 ve 4 bar) seçilmiş ve bu koşullarda tübüler Al_2O_3 MF membranlarının temiz su geçirgenlik akıları belirlenmiştir.

Seramik tübüler membranların farklı çapraz hızları ve çapraz membran basınçlarındaki temiz su akıları Şekil 4.2’de gösterilmiştir. 0,07 m/s’lik çapraz akış hızında, 1, 2, 3 ve 4 bar çapraz membran basınçları için su akıları sırasıyla yaklaşık 98, 294, 482 ve 658 $\text{L/m}^2\cdot\text{sa}$ olarak bulunmuştur. 0,22 m/s çapraz akış hızında 1, 2, 3 ve 4 bar çapraz membran basınçlarında temiz su akıları sırasıyla yaklaşık 89, 266, 449 ve 610 $\text{L/m}^2\cdot\text{sa}$ olarak ölçülmüşken; 0,30 m/s çapraz akış hızında yaklaşık 87, 259, 433 ve 583 $\text{L/m}^2\cdot\text{sa}$ olarak belirlenmiştir. Çapraz akış hızı 0,38 m/s’ye çıkarıldığında ise 1, 2, 3 ve 4 bar çapraz membran basınçları için temiz su akıları sırasıyla 83, 254, 431 ve 575 $\text{L/m}^2\cdot\text{sa}$ olarak bulunmuştur. Çapraz akış hızının biraz daha yükseltilerek 0,44 m/s’ye çıkarılması sonucu 1, 2, 3 ve 4 bar çapraz membran basınçları için temiz su akıları sırasıyla 86, 238, 413 ve 553 $\text{L/m}^2\cdot\text{sa}$ civarında olmuştur. Çalışmada en yüksek temiz su geçirgenlik akısı 0,07 m/s çapraz akış hızında 4 barda görülmüşken en düşük temiz su akısı 0,38 m/s akış hızında ve 1 bar çapraz membran basıncında bulunmuştur.



Şekil 4.2. Tübüler Al_2O_3 MF membranlarının 0,07, 0,22, 0,30, 0,38 ve 0,44 m/s’lik çapraz akış hızlarında ve 1, 2, 3 ve 4 çapraz membran basınçlarındaki temiz su geçirgenlik akıları

Membranların temiz su geçirgenlik akıları değerlendirildiğinde, tüm çapraz membran akışlarında olması beklendiği gibi, itici gücün (çapraz membran basıncının) artmasıyla temiz su akılarının önemi ölçüde arttığı tespit edilmiştir (Tablo 4.1). Aynı çapraz membran basınçlarında farklı çapraz akış hızlarında ise birbirine benzer temiz su akıları elde edilmiş olup genel olarak çapraz akışının artışıyla temiz su akılarında çok az da olsa düşme olduğu görülmüştür.

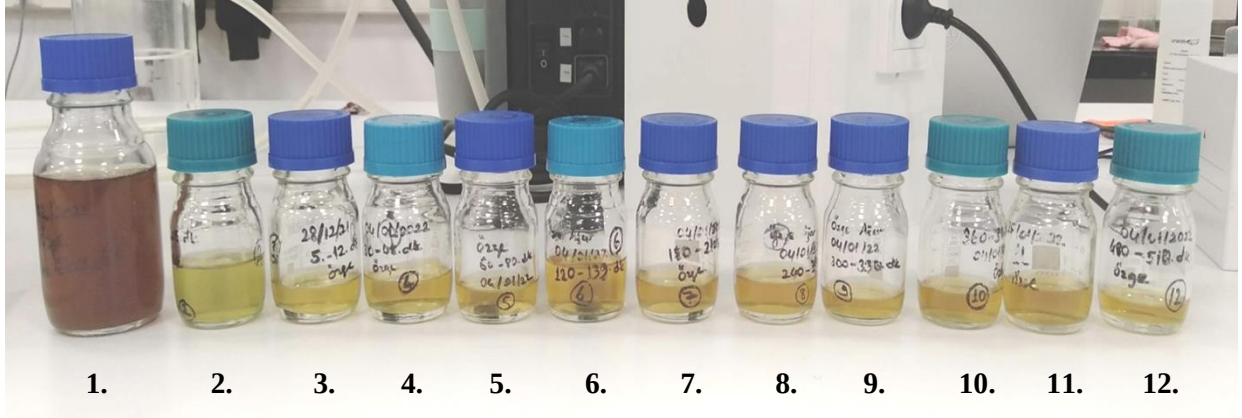
Tablo 4.1. Farklı çapraz akış hızları ve çapraz membran basınçlarında tübüler Al₂O₃ MF membranlarının temiz su geçirgenlik akıları

	0,07 m/s	0,22 m/s	0,30 m/s	0,38 m/s	0,44 m/s
1 bar	98 ± 15	89 ± 7	87 ± 8	83 ± 11	86 ± 7
2 bar	294 ± 37	266 ± 7	259 ± 17	254 ± 26	238 ± 31
3 bar	482 ± 41	449 ± 23	433 ± 41	431 ± 48	413 ± 60
4 bar	658 ± 47	610 ± 40	583 ± 42	575 ± 75	553 ± 59

4.2. Seramik Tübüler Membranlar Kullanılarak Stevia Ekstraktının Mikrofiltrasyonu

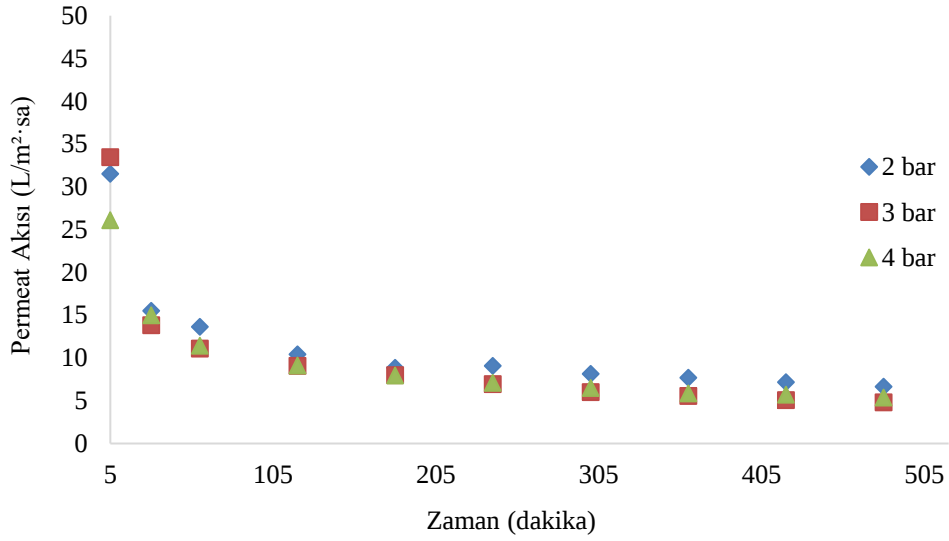
Stevia ekstraktlarının seramik tübüler mikrofiltrasyon membranları ile berraklaştırılması ve/veya renk giderimi işlemleri farklı çapraz akış hızlarında (0,22, 0,30, 0,38 ve 0,44 m/s) ve çapraz membran basınçları (2, 3 ve 4 bar) altında 3.2.4. Stevia Ekstraktının Mikrofiltrasyonu bölümünde açıklandığı gibi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada temiz su geçirgenlik akısı ölçümlerinin gerçekleştirildiği 0,07 m/s'lik çapraz akış hızı ve 1 bar çapraz membran basıncı koşulları stevia ekstraktının mikrofiltrasyonu için denenmiş olup gözlenen başlangıç permeat akılarının düşük olması sebebiyle, bu koşullarda MF denemesine devam edilmemiştir. Ayrıca 1 bar çapraz membran basınç değerlerinde gözlenen temiz su akılarının düşük oluşu sebebiyle bu çalışmada stevia ekstraktı mikrofiltrasyon denemeleri 1 barda gerçekleştirilmemiştir.

Stevia ekstraktının tübüler Al₂O₃ membranı kullanılarak 0,38 m/s çapraz akışı ve 3 bar çapraz membran basıncında mikrofiltrasyonu sırasında zamana bağlı toplanan numunelerin görseli Şekil 4.3'de örnek olarak verilmiştir.



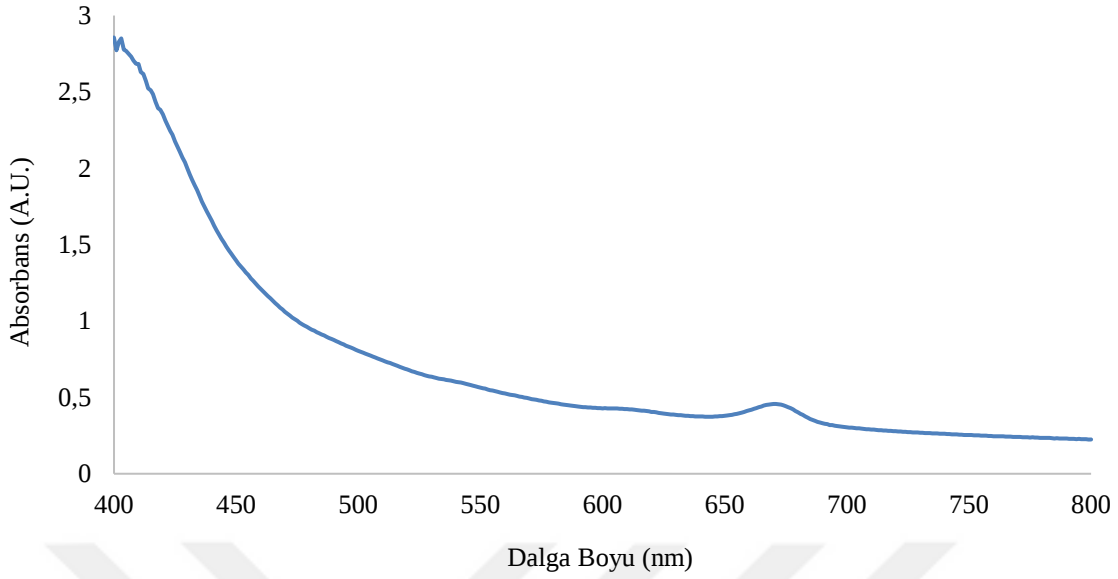
Şekil 4.3. Tübüler Al_2O_3 membran ile 0,38 m/s çapraz akışında ve 3 bar çapraz membran basıncında gerçekleştirilen MF denemesinde zamana bağlı toplanan numuneler: Ana Ekstrakt, 2. Sistemden alınan ilk numune, 3. Şişe 5.dk'da, 4. Şişe 30. dk, 5. Şişe 60. dk, 6. Şişe 120. dk; 7. Şişe 180. dk; 8. Şişe 240. dk, 9. Şişe 300. dk, 10. Şişe 360. dk, 11. Şişe 420. dk, ve 12. Şişe 480. dk toplanan numuneler

Stevia ekstraktının tübüler Al_2O_3 membranları kullanılarak 0,22 m/s çapraz akış hızında 2, 3 ve 4 bar çapraz membran basınçlarında gerçekleştirilen mikrofiltrasyon ile berraklaştırılması ve/veya renk giderilmesi işlemleri sırasında permeat akısının zamanla değişimi Şekil 4.4'de gösterilmiştir. 2 bar TMP'de permeat akışı ilk 5 dakika sonrasında $31,5 \text{ L/m}^2\cdot\text{sa}$ olarak ölçülmüş ve 8 saatlik filtrasyon sonunda akının $6,6 \text{ L/m}^2\cdot\text{sa}$ 'ya düştüğü görülmüştür. 3 bar TMP'de ise 5. dakikada $33,5 \text{ L/m}^2\cdot\text{sa}$ olan akı, filtrasyon sonunda $4,8 \text{ L/m}^2\cdot\text{sa}$ değerine düşmüştür. TMP'nin 4 bar'a çıkarılması ile 5. dakikada ölçülen permeat akısı $26,1 \text{ L/m}^2\cdot\text{sa}$ olmuş ve filtrasyon sonunda da $5,4 \text{ L/m}^2\cdot\text{sa}$ değerine kadar gerilemiştir. 0,22 m/s çapraz akış hızı değerinde 2, 3, ve 4 bar çapraz membran basınçlarında 5. dakika sonunda ölçülen başlangıç permeat akı değerleri arasında önemli bir fark gözlenmemiş olup, tüm basınç değerlerinde 8 saatlik mikrofiltrasyon işlemi sonucunda permeat akıları benzer değerlere düşmüştür. Şekil 4.4'ten anlaşılabileceği üzere filtrasyon işlemlerinin ilk 30 dakikası sonunda permeat akılarında ciddi bir düşüş görülmüş, bu düşüş zamanla azalarak 3 saat sonunda akılar neredeyse sabit değerlere ulaşmıştır.



Şekil 4.4. 0,22 m/s çapraz akış hızında gerçekleştirilen mikrofiltrasyon denemelerinde permeat akısının zamana bağlı değişimi

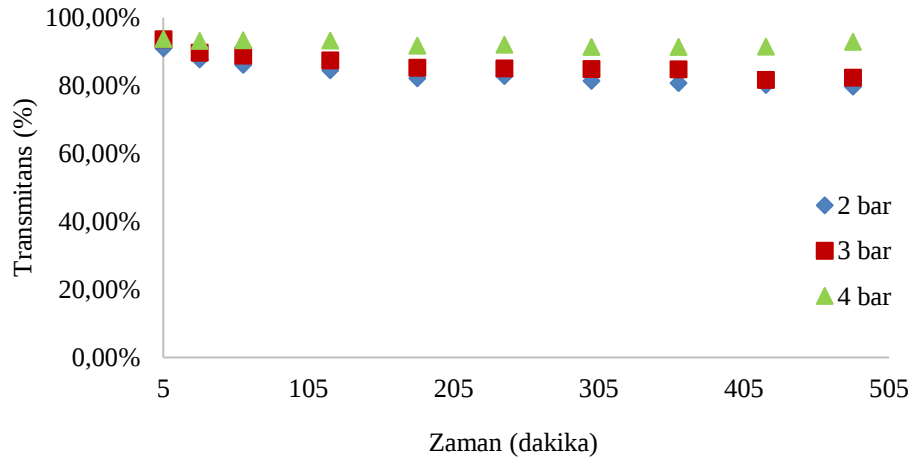
Bu çalışmada, seramik membranlarla gerçekleştirilen mikrofiltrasyon denemelerinin stevia ekstraktının berraklaştırılması ve/veya renk giderilmesindeki performansları hem zamana bağlı toplanan permeat akılarının berraklık ve renk değerleri ile suda çözünür madde içeriklerinin filtrasyon süresince zamana bağlı olarak takip edilmesiyle, hem de kullanılan ekstraktların (ana ekstrakt) ve filtrasyon denemelerinde toplanan toplam permeatların berraklık ve renk değerlerinin ve suda çözünür madde, toplam katı madde, stevioside ve rebaudioside A içeriklerinin ölçülmesi ile belirlenmiştir. Örneklerin berraklık ve renk değerlerinin ölçümünün yapılacağı dalga boyları bilimsel literatürde gerçekleştirilen çalışmalar göze alınarak belirlenmiş ve ayrıca stevia ekstraktının ultraviyole-görünür bölge spektrumu ölçülerek doğrulanmıştır. Bilimsel literatürde stevia ekstraktının berraklık değerleri, örneğin 660 nm veya 670 nm dalga boyundaki absorbans değerleri ölçülerek bu dalga boyundaki ışığı geçirme yüzdesi ile hesaplanmıştır (Chhaya, Mondal, vd., 2012). Renk ölçümü için örneğin 420 nm dalga boyundaki absorbans değerleri ölçülmüştür (Chhaya, Mondal, vd., 2012). Şekil 4.5’de stevia ekstraktının ultraviyole-görünür bölge spektrumu verilmiştir. Şekil 4.5’den görüldüğü üzere stevia ekstraktının görünür bölgede maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyu 670 nm olup yüzde transmitans değerleri bu dalga boyunda absorbans ölçümü ile hesaplanmıştır.



Şekil 4.5. Stevia ekstraktının ultraviyole-görünür bölge spektrumu

Çapraz akış hızının 0,22 m/s ve çapraz membran basıncı değerlerinin 2, 3 ve 4 bar olduğu koşullarda gerçekleştirilen MF işlemlerinde zamana bağlı olarak toplanan permeat numunelerinin berraklık değerleri Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Ana ekstraktın yüzde transmitans değerlerine bakıldığında % 27 - % 43 berraklığa sahip olduğu belirlenmiş ve mikrofiltrasyon ile yüzde transmitans değerlerinin, filtrasyonun ilk 5. dakikasında % 90'ın üzerine çıktığı görülmüştür (Şekil 4.6). Çapraz membran basıncının 2 bar olduğu durumda 5. dakika sonunda alınan numunenin yüzde transmitans değeri ~ % 91, 8 saat sonunda alınan numunenin yüzde transmitans değerinin ise ~ % 80 olduğu tespit edilmiştir. 3 bar çapraz akış hızında ilk 5 dakika sonunda numunede % 94 transmitans görülürken, filtrasyon sonundaki yüzde transmitans ~ % 82 olmuştur. Çalışmada seçilen en yüksek membran çapraz basıncı olan 4 barda ise 5. dakika sonu ~ % 94 yüzde transmitans değerine sahip numune elde edilirken filtrasyon süresince alınan numunelerin yüzde transmitans değerleri % 91 - 92 civarında seyredip, filtrasyon sonunda alınan numunede ~ % 93 olarak ölçülmüştür. Çapraz membran basıncının artışının, filtrasyon işleminin başlangıcında % transmitans üzerine etkisinin olmadığı fakat filtrasyon devam ettikçe daha yüksek çapraz membran basınçlarında elde edilen numunelerin transmitans yüzdelerinin dolayısı ile berraklık değerlerinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Belirlenen yüzde transmitans oranları arasında en iyi berraklaştırma performansı 4 barda gerçekleştirilen mikrofiltrasyonda elde edilmiştir. Reis ve diğerleri (2009), 0,05, 0,1 ve 0,2 µm seramik membranlar kullanarak, 4,84 m/s çapraz akış hızında 2, 4 ve 6 barda gerçekleştirdikleri stevia ekstraktının berraklaştırılması üzerine

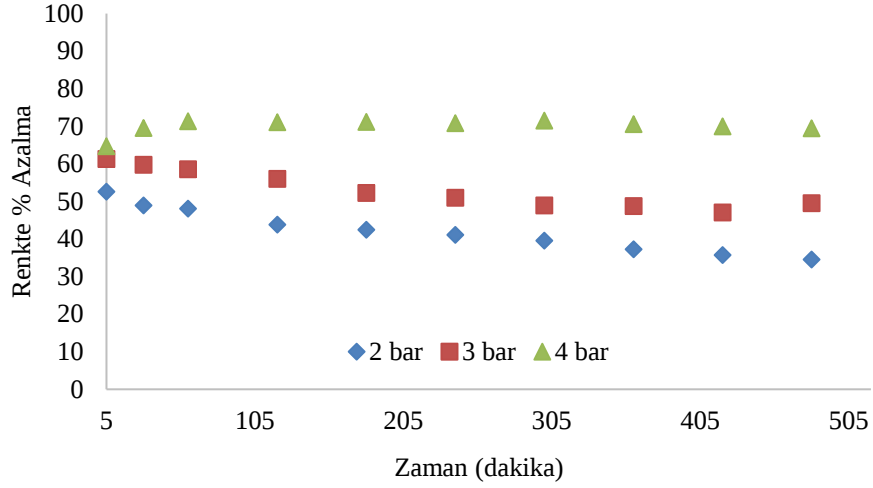
çalışmada, 0,2 µm gözenek boyutlu membran ile elde ettikleri % berraklaştırma değerlerinin 0,05 ve 0,1 µm gözenek boyutlarına sahip membranlarla elde edilen değerlerden biraz düşük olduğunu ve % berraklaştırma değerlerinin çapraz membran basıncının artışıyla arttığını bildirmişlerdir.



Şekil 4.6. 0,22 m/s çapraz akış hızında gerçekleştirilen mikrofiltrasyon denemelerinde zamana bağlı alınan permeate numunelerinin yüzde transmittans değerleri

Şekil 4.7’de 0,22 m/s çapraz akış hızında 2, 3 ve 4 bar çapraz membran basınçlarında gerçekleştirilen mikrofiltrasyon işleminde ana ekstrakt ve filtrasyon boyunca zamana bağlı alınan permeate numunelerinin 420 nm’de ölçülen absorbans değerleriyle hesaplanan renkte yüzde azalma değerleri verilmiştir. 0,22 m/s çapraz akış hızında gerçekleştirilen mikrofiltrasyon işlemlerinde, 2 barda 5. dakikada ~ % 53 olan renkte % azalma değeri filtrasyon sonunda % 35’e, 3 barda ise 5. dakikada ~ % 61 olan renkte % azalma değeri filtrasyon sonunda % 50’ye düşmüştür. Bu iki çapraz akış hızında, renkteki yüzde azalma değerlerinin filtrasyon süresince düştüğü dolayısıyla membranların pigmentleri tutma kapasitesinin azaldığı görülmüştür. Çapraz membran basıncının 4 bar olduğu koşulda ise bunun tam tersine 5. dakikada gözlenen renkte yüzde azalmanın (~ % 65) filtrasyonun 30. dakikasında ~ % 70’e çıktığı ve filtrasyon süresince hemen hemen sabit kaldığı görülmüştür. Bu çalışmada, 0,22 m/s çapraz akış hızında gerçekleştirilen mikrofiltrasyon işlemlerinde çapraz membran basıncının artması, renkte gözlenen yüzde azalma değerlerinin artışı ile sonuçlanmış olup basınç artışının daha yüksek oranda pigment ayrımı sağladığı tespit edilmiştir. Benzer durum Reis vd. (2010) tarafından belirlenmiş olup yüksek basıncın

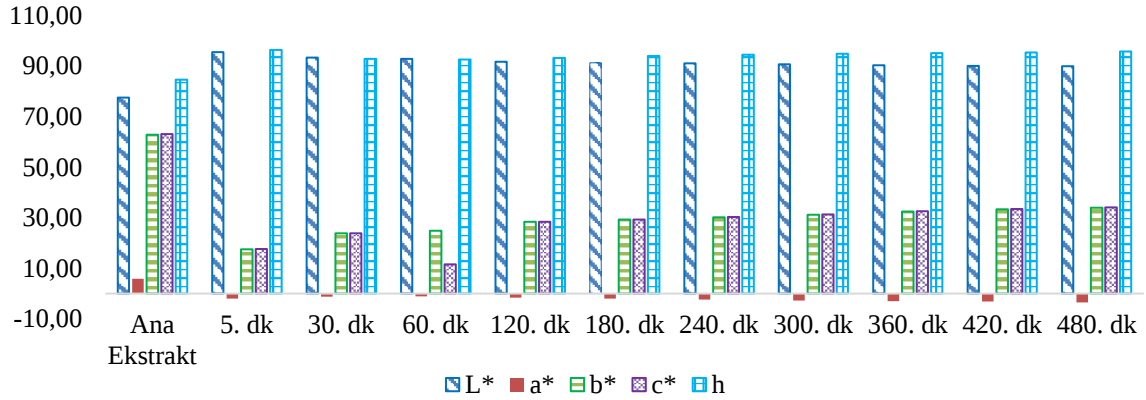
membran yüzeyinde biriken jel tabakasının daha fazla sıkışmasına sebep olduğu ve sonuç olarak yüksek basıncın daha iyi bir pigment ayrımı sağladığı şeklinde yorumlanmıştır.



Şekil 4.7. 0,22 m/s çapraz akış hızında gerçekleştirilen mikrofiltrasyon denemelerinde zamana bağlı alınan permeat numunelerinin renk değerlerinde gözlenen yüzde azalma

Bu çalışmada, uygulanan mikrofiltrasyon işlemlerinin stevia ekstraktının renginin açılması üzerine etkileri, ana ekstrakt ve zamana bağlı alınan permeat örneklerinin rengin farklı belirteçleri olan L^* , a^* , b^* , c^* ve h değerlerinin ölçülmesi ile de belirlenmiştir. Ana stevia ekstraktının ve 0,22 m/s çapraz akış hızında 2, 3 ve 4 bar çapraz membran basınçlarında gerçekleştirilen MF işlemlerinde zamana bağlı alınan permeat örneklerinin L^* , a^* , b^* , c^* , h değerleri sırasıyla Şekil 4.8, 4.9 ve 4.10’da gösterilmiştir.

Şekil 4.8, 4.9 ve 4.10’da verilen grafikler incelendiğinde ana stevia ekstraktlarının beyaza yakınlık durumunu ifade eden L^* değerlerinin 76 - 78 olduğu ve tüm basınçlarda ilk 5. dakikada alınan permeat örneklerinin L^* değerlerinin 93 ve üzeri olarak bulunduğu görülmektedir. 2 bar ve 3 barda gerçekleştirilen MF işlemlerinde 5. dakikadan sonra alınan permeat numunelerinin L^* değerlerinde çok az da olsa azalma görülmüş, 4 barda ise L^* değerlerinin 94 - 95 civarında sabit kaldığı görülmüştür. Filtrasyon denemeleri sırasında permeat akımının zamana bağlı takip edilen L^* değerleri, mikrofiltrasyon işlemi sonucu stevia ekstraktının renginin beyaza doğru yaklaştığını göstermiştir. Aynı hızda ve 2, 3, 4 çapraz membran basınçlarında gerçekleştirilen MF işlemleri sonucu L^* değerlerinde ciddi bir fark görülmemesine rağmen, filtrasyon sonundaki değerler karşılaştırıldığında, en iyi performansın 4 barda olduğu görülmüştür.

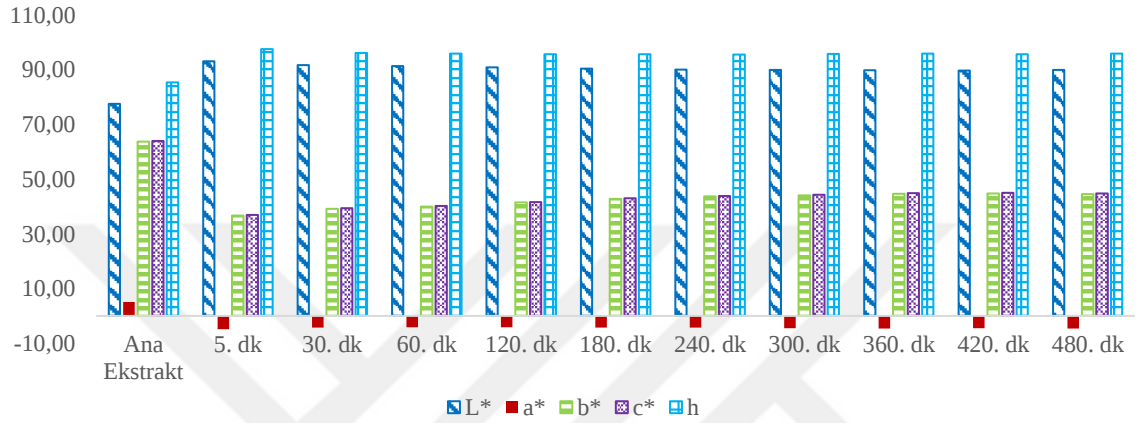


Şekil 4.8. Stevia ana ekstraktının ve 0,22 m/s, 2 bar çapraz membran basıncında gerçekleştirilen MF işleminde zamana bağlı alınan permeat örneklerinin L*, a*, b*, c*, h değerleri

Ana ekstrakt ve 2, 3 ve 4 bar çapraz akış hızlarında zamana bağlı olarak toplanan permeat numunelerinin a* değerleri incelendiğinde, ana ekstraktların ~ 5.13 - 6.27 aralığında pozitif olan a* değerlerinin filtrasyon işlemleri ile negatif değerlere dönüştüğü gözlenmiştir. a* değerinin pozitif oluşu kırmızı, negatif oluşu yeşil rengi ifade etmekte olup Al₂O₃ mikrofiltrasyon membranlarının stevia ekstraktının renginde kırmızılığa sebep olan pigmentleri tutarak ekstraktın yeşil renginin renginin ön plana çıkmasına sebep olduğu belirlenmiştir. Çapraz membran basıncının artması ile ekstraktların a* değerlerinin mutlak değerlerinin arttığı görülmüş ve bu, basınç artışının daha fazla miktarda kırmızı renk veren pigmentlerin ayrılmasına sebep olduğunu göstermiştir.

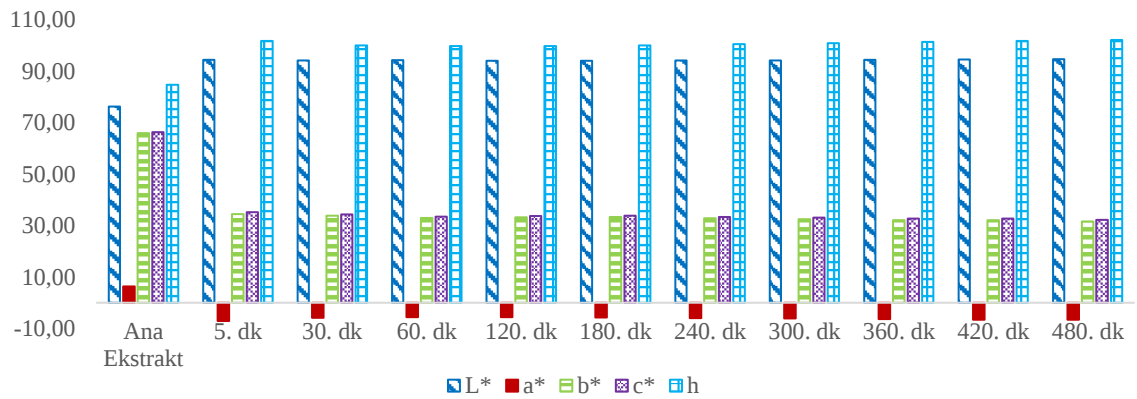
Rengin b* komponenti mavilik ve sarılık belirteci olup, -b* değerleri mavi rengi, +b* değerleri ise sarı rengi belirtmektedir. Ana stevia ekstraktlarının b* değerleri ~ 63 - 66 civarında olup ekstraktların sarı renge katkı sağlayan pigmentleri de içerdiğini göstermektedir. 2, 3 ve 4 bar çapraz membran basınçlarında MF denemelerinin ilk 5. dakikasında permeat akımlarının b* değerleri sırasıyla 18, 37 ve 34 olarak ölçülmüştür. 2 barda ilk 5 dakika sonunda 18 olarak ölçülen b* değeri filtrasyon süresince yavaş yavaş artarak 8 saat sonunda 34'e ulaşmıştır. Benzer bir artış eğilimi 3 bar çapraz akış hızında gerçekleştirilen MF denemesinde de gözlenmiş, 5. dakikada 37 olarak belirlenen b* değeri, 8 saat sonunda 44 olarak ölçülmüştür. Çapraz membran basıncı 4 iken b* değeri 31 - 34 aralığında sabit kalmıştır. Ana ekstraktların b* değerlerinin MF sonucu düşmesi ekstraktlardan sarı renk veren pigmentlerin de belli ölçüde ayrıldığını işaret etmektedir.

Ana stevia ekstraktlarının c^* (kroma) değerleri ~ 63 - 66 olup ilk 5. dakikada alınan permeat akımlarının c^* değerleri 2 barda 18, 3 barda 37 ve 4 barda 35 olarak ölçülmüş olup, 8 saat sonunda alınan permeat örneklerinde ise bu değerler sırasıyla 34, 45 ve 32 olarak bulunmuştur. Elde edilen bu veriler, MF işlemleri sonucu stevia ekstraktının kroma değerlerinin düştüğünü göstermiştir.



Şekil 4.9. Stevia ana ekstraktının ve 0,22 m/s, 3 bar çapraz membran basıncında gerçekleştirilen MF işleminde zamana bağlı alınan permeat örneklerinin L^* , a^* , b^* , c^* , h değerleri

Ana stevia ekstraktlarının ve mikrofiltrasyon işlemleri sırasında zamana bağlı alınan permeat örneklerinin doygunluk (h) değerleri (Şekil 4.8, 4.9 ve 4.10) incelendiğinde ise ana stevia ekstraktlarının h değerlerinin 85 olduğu ve mikrofiltrasyon işlemleri sonucunda bu değerlerin arttırdığı görülmüştür.

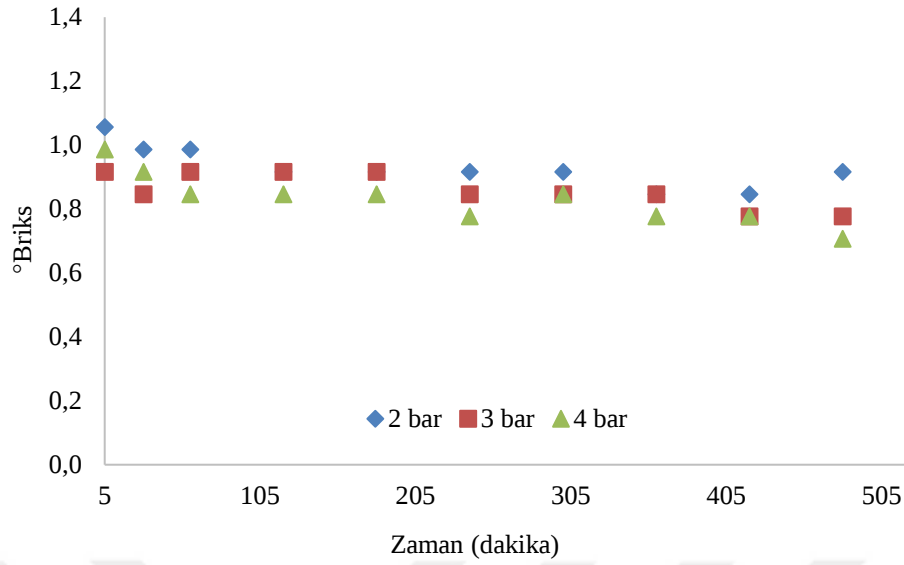


Şekil 4.10. Stevia ana ekstraktının ve 0,22 m/s, 4 bar çapraz membran basıncında gerçekleştirilen MF işleminde zamana bağlı alınan permeat örneklerinin L^* , a^* , b^* , c^* , h değerleri

Reis vd. (2009) 0,05, 0,1 ve 0,2 µm gözenek boyutlu üç ayrı seramik membran ile gerçekleştirdikleri filtrasyon çalışmasında 4,84 m/s çapraz akış hızında 2, 4 ve 6 bar çapraz membran basınçlarında bu membranların stevia ekstraktından zamana bağlı renk giderme performanslarını da incelemişlerdir. 2 barda gerçekleştirilen filtrasyonun ilk 5 dakikasında, renkte ~ % 60 - 65 azalma gözlenmiş, bu değer filtrasyon sonunda ~ % 70'lere ulaşmıştır. 4 barda ise filtrasyonun ilk 5 dakikası sonunda yaklaşık % 88 renk giderme sağlanmış, bu oran filtrasyon sonunda biraz artarak ~ % 92 seviyelerine ulaşmıştır. 4 bar ve 6 barda elde edilen renk giderme yüzdeleri birbirine benzer olarak bulunmuş ve 6 barda ilk 5. dakika ve filtrasyon sonu renk giderme yüzdeleri sırasıyla ~ % 76 ve ~ % 95 olarak tespit edilmiştir. Araştırmacılar renk giderme yüzdesinin çapraz membran artışı ile arttığını ifade etmişlerdir. Yapılan bu çalışmada, 0,22 m/s çapraz akış hızında gerçekleştirilen MF denemeleri sonucu, Reis vd. (2009) tarafından çok daha yüksek çapraz akış hızında gerçekleştirilen çalışmada elde edilen renk giderme verimlerinden daha yüksek renk giderme yüzdelerine ulaşılmıştır.

Mikrofiltrasyon işlemlerinin stevia ekstraktlarının suda çözünür kuru madde içeriklerine etkisi, ana ekstrakt ve permeat numunelerinin refraktif indeks değerleri ölçülerek °briks değerlerine çevrilmesi ile belirlenmiştir. Tüm mikrofiltrasyon denemeleri için hazırlanan ana ekstraktların % 1,1 - 1,3 °briks değerlerinde suda çözünür kuru madde içerdiği belirlenmiştir. Reis vd. (2009) tarafından elde edilen stevia ekstraktı % 4.0 °briks değerinde olup, bu değer, bu çalışmadaki ana stevia ekstraktlarının °briks değerlerinden daha yüksektir. Bunun sebebi araştırmacıların stevia ekstraktını (% 10 yaprak/su oranında) bu çalışmada belirtilen yaprak/su oranından (2,36 g/100 mL) daha yüksek bir oranda hazırlayarak gerçekleştirmesinden kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.11, 0,22 m/s çapraz akış hızında gerçekleştirilen MF işlemleri boyunca zamana bağlı alınan permeat örneklerinin °briks değerlerini göstermektedir. Başlangıçta ana stevia ekstraktının ~ % 1,3 olan °briks değeri, 2 barda gerçekleştirilen mikrofiltrasyon sonunda ~ % 0,9'a düşmüştür. °Briks değeri, çapraz membran basıncının 3 bar olduğu durumda MF işlemi ile ~ % 1,2'den % 0,8'e; 4 bar olduğu durumda ise ~ % 1,2'den ~ % 0,7'ye düşmüştür. Bu durum, tübüler Al₂O₃ membranları kullanılarak gerçekleştirilen mikrofiltrasyon işlemlerinin stevia ekstraktlarındaki suda çözünmüş maddelerin ayrılmasını da sağladığını göstermektedir.



Şekil 4.11. 0,22 m/s çapraz akış hızında gerçekleştirilen mikrofiltrasyon denemelerinde zamana bağlı alınan permeat numunelerinin °briks değerleri

Bu tez çalışmasında seramik membranlar ile gerçekleştirilen mikrofiltrasyon işlemlerinin genel performansları her bir filtrasyon işleminde elde edilen tüm permeat numunelerinin bir araya toplanması ve bu toplam permeat numunelerinin % transmitans ve renk değerlerinin, toplam suda çözünür katı madde, toplam katı madde, stevioside ve rebaudioside A içeriklerinin analiz edilmesi ile de değerlendirilmiştir.

Tablo 4.2’de seramik MF membranlarının 0,22 m/s çapraz akış hızında ve 2, 3 ve 4 barda gerçekleştirilen stevia ekstraktının berraklaştırılması ve/veya renk giderilmesi işlemindeki genel performansları verilmiştir. % Transmitans değerleri incelendiğinde, 2 bar çapraz membran basıncında, başlangıçta % 43,02 % transmitans değerine sahip olan ana ekstraktın, mikrofiltrasyonu sonucu % transmitans değeri % 83,75’e yükselmiştir. 3 bar basınçta gerçekleştirilen MF işlemi için hazırlanan stevia ekstraktı % 39,85 transmitansa sahip olup, mikrofiltrasyon işlemi sonucunda % 73,62 transmitans değerine ulaşmıştır. Stevia ekstraktının başlangıç % transmitansı % 27,11 olup 4 bar çapraz akış hızındaki MF ile bu % transmitans değeri % 92,38’e ulaşmıştır. Yüzde transmitans değerlerindeki yüzde artış oranları hesaplandığında; 2, 3 ve 4 bar için sırasıyla % 95, 85 ve 241 oranında artış görülmüştür. Özellikle 4 bar basınçta ana ekstraktın % transmitans değeri diğer basınçlarda kullanılmak için hazırlanan ekstraktan daha düşük (yani bu ekstraktın diğerlerine göre daha bulanık) olmasına rağmen, 4 barda MF işleminin çok daha yüksek düzeyde berraklaştırma sağladığı görülmüştür.

420 nm dalga boyunda gerçekleştirilen absorbans okuma ile ölçülen renk değerlerinde MF işlemleri ile renk giderme yüzdeleri incelendiğinde, 2 ve 3 bar çapraz membran basınçlarında gerçekleştirilen MF işlemlerinde ekstraktın renginin sırasıyla ~ % 44 ve 45 oranında azaltıldığı, 4 barda ise renk giderme yüzdesinin ~ % 68 olduğu görülmüştür. Tüm basınçlarda gerçekleştirilen MF işlemlerinde ekstraktların L* değerleri artmış, a* değerleri azalarak negatif değerlere ulaşmış ve b* değerlerinde de azalma görülmüştür. Bu sonuçlar MF ile ekstraktların beyazlıklarının arttığını, renkteki kırmızılığın azalıp yeşil rengin öne çıktığını ve sarılığın azaldığını göstermektedir. Kroma (c*), rengin griye veya saf renge ne kadar uzaklıkta olduğunu gösteren ve rengin saflık oranını ifade eden değer olarak tanımlanmaktadır. h, doygunluk değeri ise rengin yoğunluğunu ifade eden ve rengin parlaklığına orantılı olarak değişen bir renk değeri olarak bilinmektedir. Tüm filtrasyonlarda stevia bitkisinin ana ekstraktında, c* değeri ile ifade edilen renk karışımının yüksek olduğu belirlenmiş ve filtrasyon sonrasında bu renk fazlalığının azaldığı görülmüştür. Yine tüm filtrasyonlarda, ana ekstraktta 85 – 86 olan doygunluk değerlerinin, filtrasyon sonrası 92 – 103 değerlerinde olduğu görülmüş ve parlaklık ile orantılı olarak değiştiği gözlenmiştir. c* ve h değerlerinin tüm filtrasyon sonrasında neredeyse aynı değerlerde olduğu belirlenmesi nedeniyle genel performans değerlendirme tablolarında yer verilmemiştir.

Ana ekstraktların ve toplam permeatların suda çözünür katı madde miktarlarındaki değişim incelendiğinde suda çözünür katı madde miktarlarında 2, 3 ve 4 bar çapraz membran basınçları için sırasıyla yaklaşık % 28, 35 ve 23 oranlarında azalma görülmüştür. Benzer şekilde çapraz membran basınç değerlerinin ekstraktların toplam katı madde miktarlarında sebep olduğu yüzde değişim incelendiğinde, 2, 3 ve 4 bar basınçlarda toplam katı madde miktarında sırasıyla yaklaşık % 18, 22 ve 29 giderim sağlanmıştır.

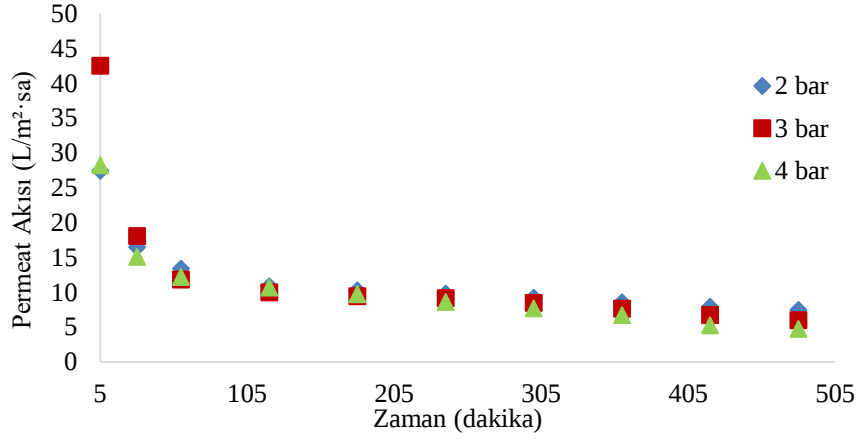
MF membranlarının 0,22 m/s çapraz akış hızında ve 2, 3 ve 4 bar basınçlarında genel performansları incelendiğinde % transmitans değerlerinin, renkte ve toplam kuru madde içeriklerindeki yüzde azalma oranlarının benzer şekilde değiştiği gözlenmiştir. 2 ve 3 bar çapraz membran basıncı değerlerinde gerçekleştirilen MF işlemlerinde bu değerler birbirine benzer olarak bulunmuştur. 4 barda gerçekleştirilen MF işleminde elde edilen % transmitans değerlerinin, renkte ve toplam katı madde içeriklerindeki yüzde azalma oranlarının 2 ve 3 barda gerçekleştirilen işlemlerdeki elde edilenlerden daha yüksek olduğu görülmüştür. Elde edilen °briks değerlerine bakıldığında suda çözünür kuru madde miktarında en çok azalmanın

~ % 35 ile 3 barda, daha sonra ~ % 28 ile 2 barda, en az düşüşün ise ~ % 23 ile 4 barda gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bu °briks değerlerinde azalma, mikrofiltrasyon işlemlerinin steviol glikozitler, proteinler, karbonhidratlar, fenolik bileşikler vb. gibi suda çözünür maddelerin de belli oranda ayrılmasını sağladığını işaret etmektedir. Tübüler Al₂O₃ seramik membranların genel performansları değerlendirildiğinde 0,22 m/s çapraz akış hızında ve 4 bar çapraz membran basıncında gerçekleştirilen MF işleminin en iyi berraklaştırma performansı gösteren işlem olduğu bulunmuştur.

Tablo 4.2. Seramik membranların 0,22 m/s çapraz akış hızında gerçekleştirilen mikrofiltrasyon işlemlerindeki genel performansı

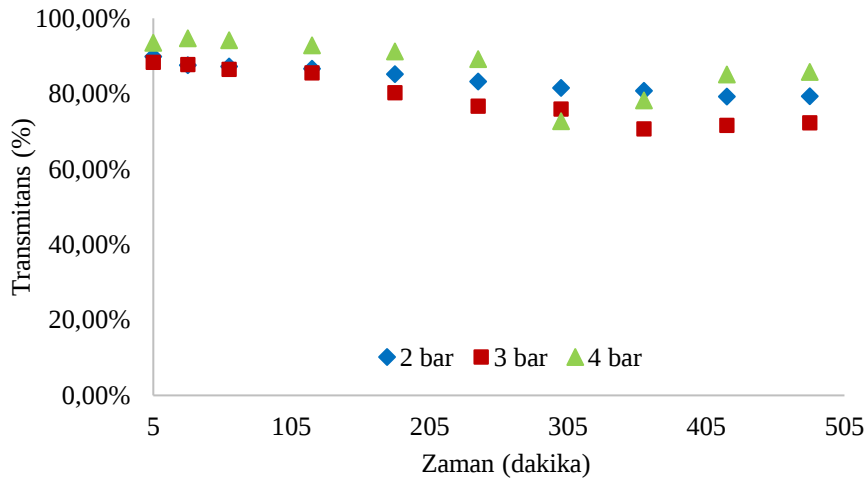
TMP (bar)		% Transmitans	Renk (A)	Renk			°Briks	Kuru Madde (g/L)
				L*	a*	b*		
2 bar	Ekstrakt	%43,02 ± 0,00	2,31 ± 0,01	77,50 ± 0,03	5,84 ± 0,01	62,85 ± 0,02	1,26 ± 0,00	10,98 ± 0,03
	Filtrat	%83,75 ± 0,00	1,30 ± 0,00	87,60 ± 0,00	-4,27 ± 0,01	46,47 ± 0,00	0,92 ± 0,00	9,04 ± 0,06
	% Değişim	95	44	13	173	26	28	18
3 bar	Ekstrakt	%39,85 ± 0,01	2,29 ± 0,01	77,56 ± 0,00	5,13 ± 0,01	63,75 ± 0,01	1,19 ± 0,00	10,42 ± 0,03
	Filtrat	%73,62 ± 0,01	1,24 ± 0,02	91,45 ± 0,02	-4,66 ± 0,00	41,63 ± 0,01	0,78 ± 0,00	8,12 ± 0,06
	% Değişim	85	46	18	191	35	35	22
4 bar	Ekstrakt	%27,11 ± 0,00	2,49 ± 0,01	76,05 ± 0,01	6,27 ± 0,01	65,81 ± 0,00	1,19 ± 0,00	10,6 ± 0,03
	Filtrat	%92,38 ± 0,00	0,80 ± 0,00	93,88 ± 0,01	-6,00 ± 0,00	32,58 ± 0,01	0,92 ± 0,00	7,55 ± 0,03
	% Değişim	241	68	23	196	50	23	29

Çapraz akış hızının 0,30 m/s olduğu koşulda 2, 3 ve 4 bar çapraz membran basınçlarında gerçekleştirilen mikrofiltrasyon denemelerinde permeat akılarının zamana göre değişimi Şekil 4.12'de verilmiştir. MF işlemlerinin ilk 5. dakikası sonunda elde edilen akı değerleri 2, 3 ve 4 barda sırasıyla 27,4, 42,5 ve 28,2 L/m²·sa olarak bulunmuş olup bu değerler filtrasyon sonunda sırasıyla 7,5, 6,0 ve 4,7 L/m²·sa değerlerine düşmüştür. Şekil 4.12'den görüldüğü üzere membranların filtrasyon işleminin ilk yarım saatlik süresinde membranların tıkanması sonucu akılarda hızlı bir düşüş olmuş, bu düşüş daha sonra azalarak akılar hemen hemen sabit kalmıştır.



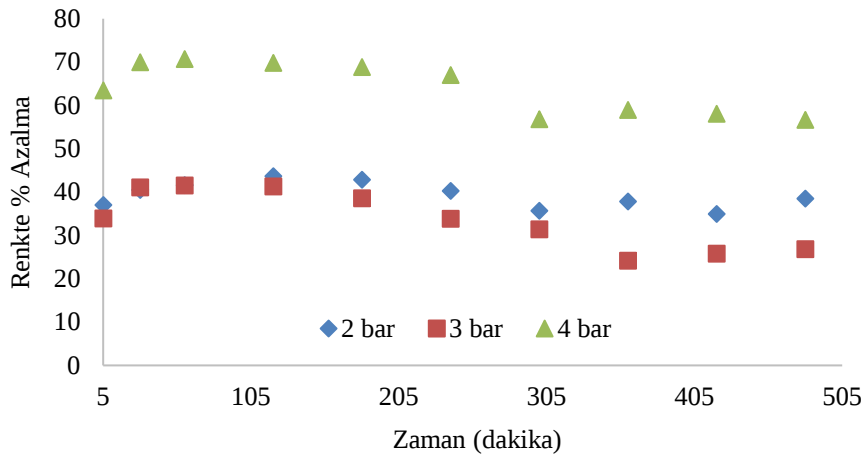
Şekil 4.12. 0,30 m/s çapraz akış hızında gerçekleştirilen mikrofiltrasyon denemelerinde permeat akısının zamana bağlı değişimi

Şekil 4.13’de stevia ekstraktının 0,30 m/s çapraz akış hızında 2, 3 ve 4 bar çapraz membran basınçlarında zamana bağlı toplanan permeat akımlarının yüzde transmitans değerleri değişimi gösterilmiştir. 0,30 m/s 2 barda gerçekleştirilen MF denemesi için hazırlanan ana ekstraktın yüzde transmitansı yaklaşık % 40 olup; bu değer mikrofiltrasyonun ilk 5. dakikasında % 90’a çıkmış daha sonra yavaşça azalarak ~ % 79 değerine düşmüştür. Çapraz membran basıncının 3 bar olduğu durumda, ana ekstraktın ~ % 45 olan yüzde transmitans değeri 5. dakika sonunda % 88 olarak belirlenmiş ve filtrasyon süresince düşerek % 72’ye ulaşmıştır. 4 barda kullanılmak için hazırlanan ana ekstrakt, diğer koşullar için hazırlanmış ekstraktlara kıyasla daha bulanık olarak tespit edilmiş (~ % 21 yüzde transmitans), ilk 5. dakikada alınan permeat numunesinin % transmitans değeri ~ % 94 olarak bulunmuş ve filtrasyon sonunda alınan permeat numunesinde ise bu değer ~ % 85 olarak tespit edilmiştir.



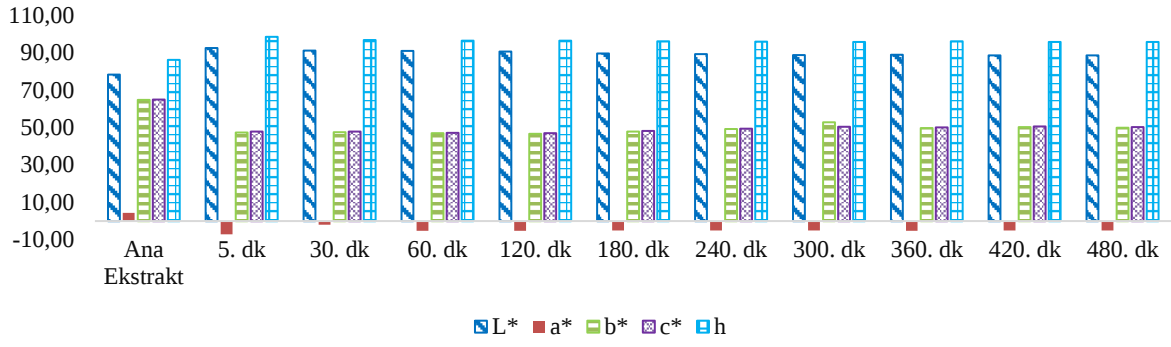
Şekil 4.13. 0,30 m/s çapraz akış hızında gerçekleştirilen mikrofiltrasyon denemelerinde zamana bağlı alınan permeat numunelerinin yüzde transmitans değerleri

Seramik tübüler MF membranlarının 0,30 m/s çapraz akış hızında stevia ekstraktının renk giderme performansları aşağıda şekil 4.14’de verilmiştir. 2 barda filtrasyon işlemi süresince renk gideriminin yaklaşık % 35 ile 44 arasında değiştiği, 3 barda ise renk gideriminin ~ % 24 ile 42 arasında olduğu görülmüştür. En yüksek renk giderim performansı 4 barda gerçekleştirilen MF işleminde elde edilmiş olup renk giderme yüzdesi % 57 – 71 aralığında değişmiştir.

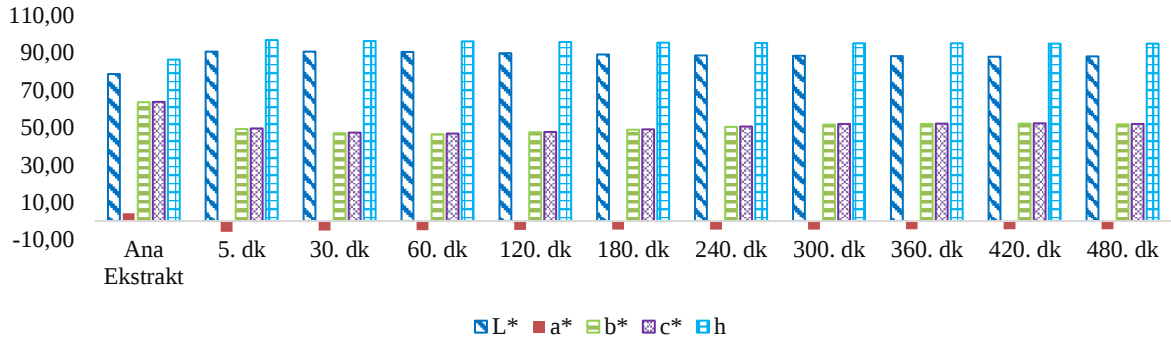


şekil 4.14. 0,30 m/s çapraz akış hızında gerçekleştirilen mikrofiltrasyon denemelerinde zamana bağlı alınan permeat numunelerinin renk değerlerinde gözlenen yüzde azalma

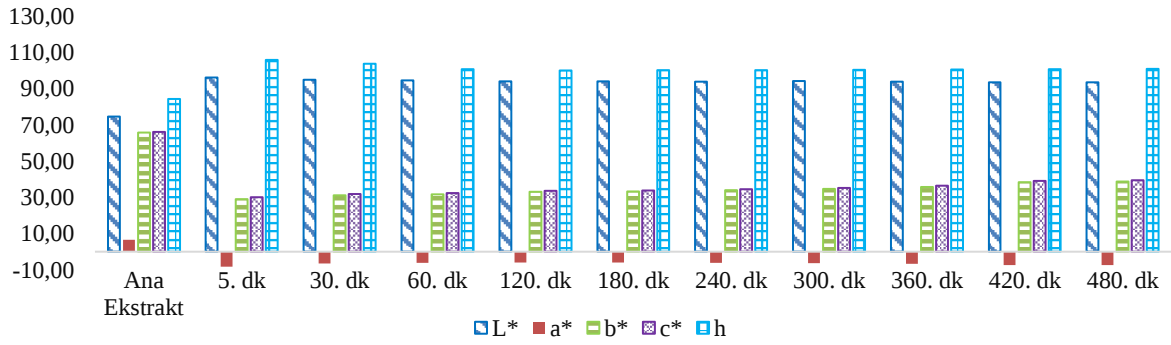
0,30 m/s çapraz akış hızı ve 2, 3 ve 4 bar çapraz membran basıncı değerlerinde gerçekleştirilen MF işlemlerinde zamana bağlı alınan permeat  rneklerinin L^* , a^* , b^* , c^* ve h değerleri sırasıyla şekil 4.15, 4.16 ve 4.17’de verilmiştir. Ana ekstraktın 75 - 79 olan L^* değeri, filtrasyon işlemleri süresince 88 ve üzerindeki değerlere çıkmıştır. Her üç basınç değerinde elde edilen permeatların L^* değerleri birbirlerine çok yakın olarak bulunmuş, aralarındaki fark az da olsa en yüksek L^* değerleri 4 barda elde edilmiştir. Başlangıçta pozitif olan a^* değerleri ise filtrasyon işlemleri boyunca negatif değerlerde seyretmiştir. b^* değerleri incelendiğinde, ana ekstraktın 64 - 66 olan b^* değerinin, filtrasyon ile 31 - 52 aralığına düşmüş olduğu görülmüş ve en yüksek b^* değeri azalması 4 barda gözlenmiştir. c^* değerleri de b^* değerlerine yakın değerler göstermiş olup ana ekstraktın 64 - 66 olan c^* değerleri, filtrasyon işlemleri sırasında 30 - 53 aralığında değişen değerlere düşmüştür. En yüksek c^* değeri azalması ise yine 4 barda gözlenmiştir. Ana ekstraktın h değeri 84 - 86 olarak tespit edilmiş filtrasyon sırasında alınan permeat numunelerinin bu değerleri 95 ile 106 arasında seyretmiştir.



Şekil 4.15. Stevia ana ekstraktının ve 0,30 m/s, 2 bar çapraz membran basıncında gerçekleştirilen MF işleminde zamana bağlı alınan permeat örneklerinin L*, a*, b*, c*, h değerleri

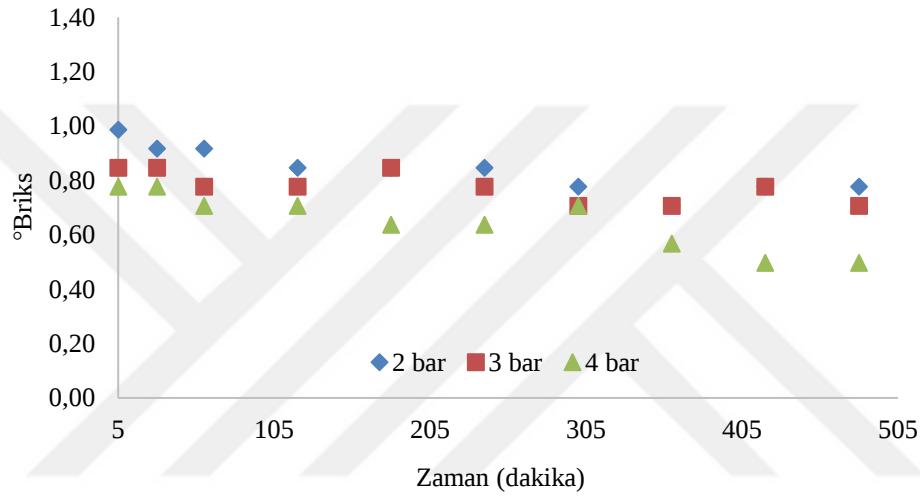


Şekil 4.16. Stevia ana ekstraktının ve 0,30 m/s, 3 bar çapraz membran basıncında gerçekleştirilen MF işleminde zamana bağlı alınan permeat örneklerinin L*, a*, b*, c*, h değerleri



Şekil 4.17. Stevia ana ekstraktının ve 0,30 m/s, 4 bar çapraz membran basıncında gerçekleştirilen MF işleminde zamana bağlı alınan permeat örneklerinin L*, a*, b*, c*, h değerleri

0,30 m/s çapraz akış hızı ve 2, 3 ve 4 bar çapraz membran basınçlarında uygulanan mikrofiltrasyon işlemleri süresince stevia ekstraktının suda çözünür kuru madde oranlarındaki azalma Şekil 4.18’de verilmiştir. Şekil 4.18’den görüldüğü üzere MF işlemlerinde stevia ekstraktında bulunan suda çözünür maddelerin de membranlar tarafından tutulması söz konusu olup °briks değerlerinde en yüksek azalma 4 barda gerçekleşmiştir. Stevia ekstraktının % 1,3 olan °briks değeri, 4 barda uygulanan mikrofiltrasyon sonunda % 0,5 olarak bulunmuştur.



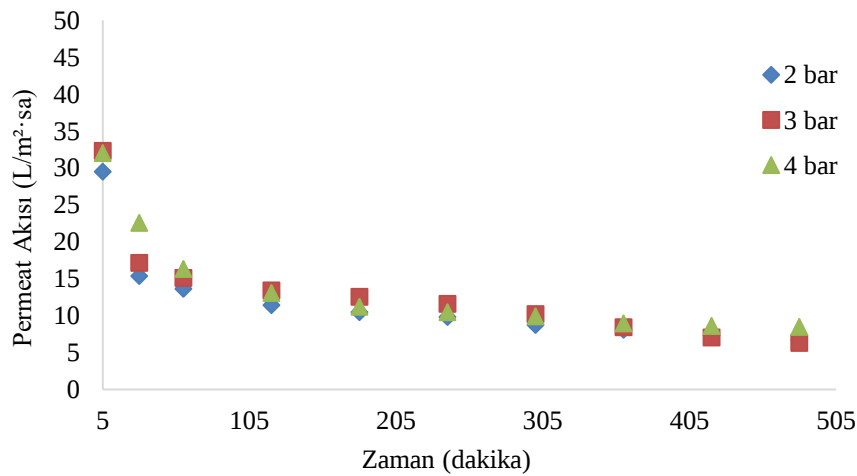
Şekil 4.18. 0,30 m/s çapraz akış hızında gerçekleştirilen mikrofiltrasyon denemelerinde zamana bağlı alınan permeat numunelerinin °briks değerleri

Tübüler seramik MF membranları kullanılarak stevia ekstraktının 0,30 m/s çapraz akış hızlarında gerçekleştirilen mikrofiltrasyon denemelerinin genel performansları, stevia ekstraktının ve filtrasyon işlemleri sonrası toplam filtratların % transmitans, renk, °briks ve toplam katı madde değerlerinin karşılaştırılması ile belirlenmiştir (Tablo 4.3). Ana ekstraktların ve toplam filtratların % transmitansı, renk, °briks ve toplam katı madde değerleri incelendiğinde, en yüksek berraklaştırma, en yüksek renk giderme ile suda çözünür kuru madde ve toplam katı madde miktarlarında en yüksek azalma 4 barda gerçekleştirilen mikrofiltrasyonda görülmüştür. Ayrıca 4 bar L^* değerlerinde en yüksek artışın, a^* ve b^* değerlerinde en yüksek azalmanın görüldüğü çapraz membran basıncı değeri olmuştur. Benzer durum 0,22 m/s çapraz akışında gerçekleştirilen mikrofiltrasyon denemelerinde elde edilen durumla uyumlu bulunmuş, her iki çapraz akış hızında en yüksek performans 4 barda elde edilmiştir.

Tablo 4.3. Seramik membranların 0,30 m/s çapraz akış hızında gerçekleştirilen mikrofiltrasyon işlemlerindeki genel performansı

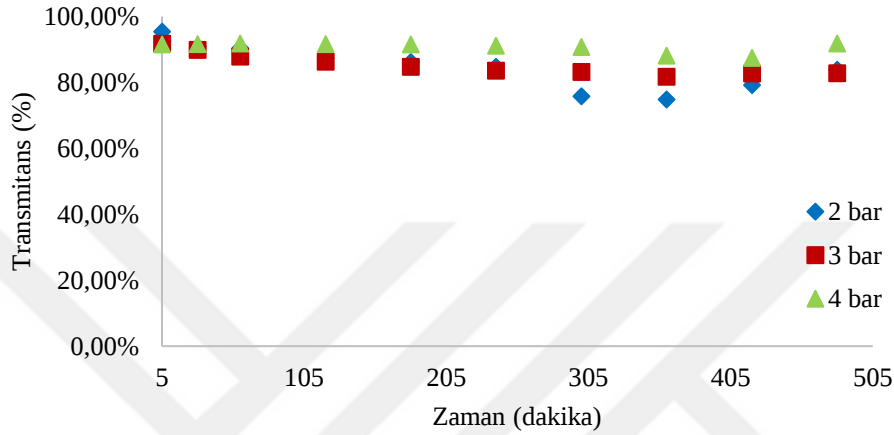
TMP (bar)		% Transmittans	Renk (A)	Renk			°Briks	Kuru Madde (g/L)
				L*	a*	b*		
2 bar	Ekstrakt	%40,02 ± 0,00	2,34 ± 0,00	78,27 ± 0,00	4,42 ± 0,01	64,83 ± 0,02	1,19 ± 0,00	11,08 ± 0,07
	Filtrat	%75,87 ± 0,00	1,57 ± 0,00	89,99 ± 0,02	-5,39 ± 0,00	48,5 ± 0,01	0,78 ± 0,00	9,31 ± 0,09
	% Değişim	90	33	15	222	25	35	16
3 bar	Ekstrakt	%45,48 ± 0,00	2,23 ± 0,00	78,55 ± 0,03	4,16 ± 0,01	63,58 ± 0,01	1,19 ± 0,00	10,32 ± 0,13
	Filtrat	%72,55 ± 0,00	1,63 ± 0,00	89,28 ± 0,01	-4,92 ± 0,01	49,85 ± 0,01	0,78 ± 0,00	8,51 ± 0,03
	% Değişim	60	27	14	218	22	35	18
4 bar	Ekstrakt	%20,87 ± 0,00	2,58 ± 0,00	74,65 ± 0,02	6,55 ± 0,01	65,75 ± 0,00	1,26 ± 0,00	10,85 ± 0,06
	Filtrat	%70,39 ± 0,00	1,14 ± 0,00	94,43 ± 0,03	-6,66 ± 0,01	34,64 ± 0,02	0,71 ± 0,00	7,33 ± 0,07
	% Değişim	237	56	27	202	47	44	32

Stevia ekstraktının 0,38 m/s çapraz akış hızında gerçekleştirilen mikrofiltrasyon denemelerinde permeat akısının filtrasyon işlemleri boyunca değişimi Şekil 4.19’da verilmiştir. 0,38 m/s’de 2, 3 ve 4 bar TMP’de gerçekleştirilen mikrofiltrasyon deneylerinde, benzer başlangıç (29,5, 32,3 ve 31,9 L/m²·sa) ve filtrasyon sonu (6,8, 6,3 ve 8,5 L/m²·sa) permeat akıları elde edilmiştir. Permeat akıları daha önceki çapraz akış hızlarında gözlendiği gibi, filtrasyonun ilk 30 dakikası sonunda hızla düşmüş ve daha sonra bu düşüş oranı azalarak filtrasyon sonuna doğru neredeyse sabit akılar elde edilmiştir.



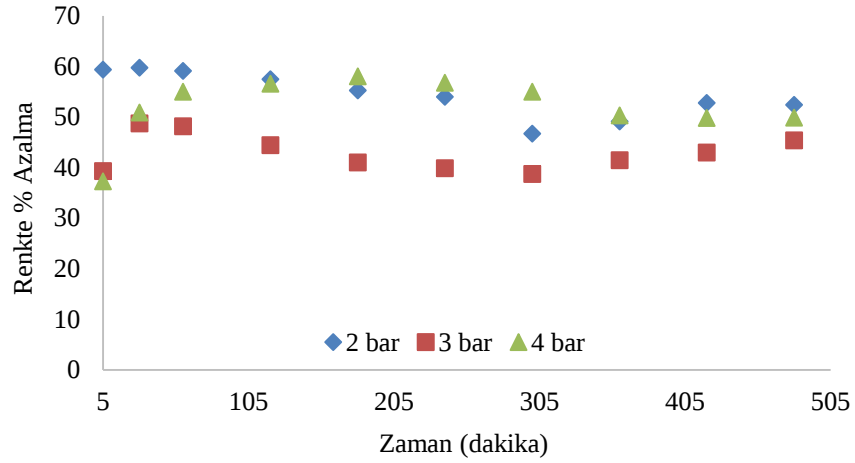
Şekil 4.19. 0,38 m/s çapraz akış hızında gerçekleştirilen mikrofiltrasyon denemelerinde permeat akısının zamana bağlı değişimi

0,38 m/s çapraz akış hızında uygulanan mikrofiltrasyon denemelerinde ölçülen % transmitans değerleri incelendiğinde (Şekil 4.20) 8 saatlik filtrasyon işlemi sonunda, 2, 3 ve 4 barda % transmitans değerleri sırasıyla ~ % 84, ~ % 83 ve ~ % 92 olarak bulunmuştur. Şekil 4.20'den en yüksek berraklaştırmanın 4 barda gerçekleştirilen mikrofiltrasyon işlemi ile elde edildiği görülmektedir.



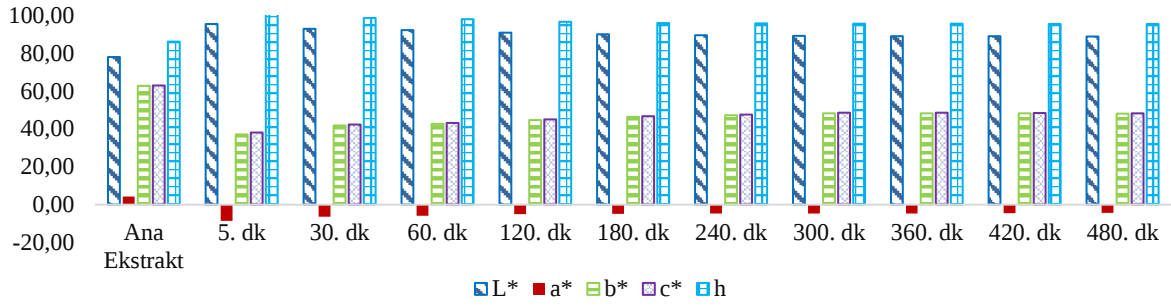
Şekil 4.20. 0,38 m/s çapraz akış hızında gerçekleştirilen mikrofiltrasyon denemelerinde zamana bağlı alınan permeat numunelerinin yüzde transmitans değerleri

0,38 m/s çapraz akış hızında seramik tübüler membranlar ile 2, 3 ve 4 bar çapraz membran basınçlarında gerçekleştirilen stevia ekstraktının mikrofiltrasyon işlemlerinde elde edilen yüzde renk giderme değerleri Şekil 4.21'de verilmiştir. 2 barda gerçekleştirilen mikrofiltrasyon işleminde, ilk 5. dakika sonunda ~ % 59 renk giderimi gerçekleşmiş ve 8 saatlik filtrasyon sonunda alınan permeat örneğinde renk giderimi ~ % 52 olarak bulunmuştur. 3 ve 4 barda ilk 5. dakika sonunda sırasıyla ~ % 39 ve % 37 renk giderimi gerçekleşmişken filtrasyon sonunda yüzde renk giderim oranları sırasıyla ~ % 45 ve 50 olarak ölçülmüştür. 2 ve 4 barda zamanla elde edilen renkte yüzde azalma değerleri genel olarak birbirlerine yakın olarak bulunmuş, sadece 2 barda filtrasyonun 5. dakikasında % 59 renk giderme oranlarına ulaşılırken, 4 barda bu değer civarına 3 saat filtrasyon sonrasında ulaşılmıştır.

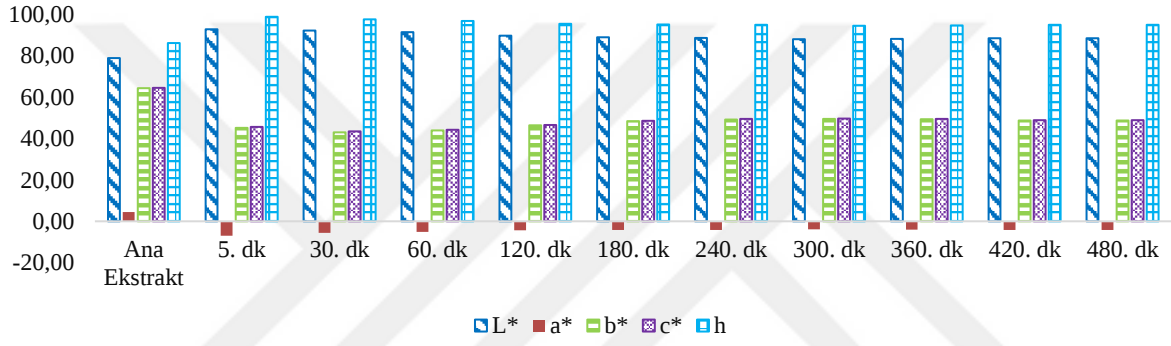


Şekil 4.21. 0,38 m/s çapraz akış hızında gerçekleştirilen mikrofiltrasyon denemelerinde zamana bağlı alınan permeat numunelerinin renk değerlerinde gözlenen yüzde azalma

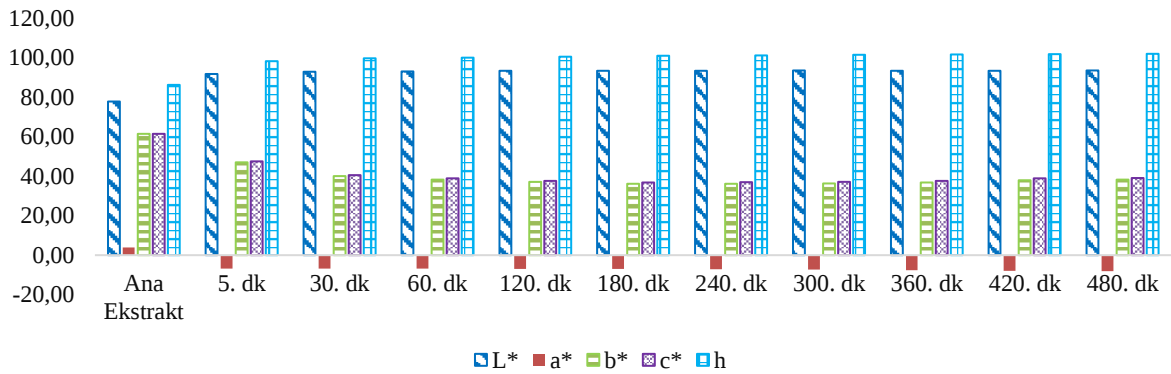
0,38 m/s çapraz akış hızında ve 2, 3 ve 4 bar çapraz membran basınçlarında zamana bağlı olarak alınan permeat numunelerinin L^* , a^* , b^* , c^* , h değerleri sırasıyla Şekil 4.22, 4.23 ve 4.24’de gösterilmektedir. Ana ekstraktın renk değerleri ile filtrasyon sırasında alınan permeat örneklerinin renk değerleri karşılaştırıldığında, L^* değerinin filtrasyon başlangıcında her 3 basınçta da yaklaşık % 18 - 22’lik bir oran ile arttığı görülmektedir. L^* değeri renkte beyazlığın ifadesi olup, permeat numunelerinin L^* değerleri 89 ve üzerinde olarak gözlenmiştir. Seçilen her üç çapraz membran akışında gerçekleştirilen mikrofiltrasyon denemelerinde a^* değerlerinin mikrofiltrasyon süresince negatif değerlere döndüğü, 2 ve 3 barda 5. dakikada alınan permeat örneklerinin a^* değerlerinin en düşük değerler olduğu ve filtrasyon süresince ise değerlerin yükseldiği görülmüştür. 4 barda ise filtrasyon süresince a^* değerlerinin zamanla düşüş gösterdiği görülmüştür. a^* değerlerinin pozitiften negatif değerlere ulaşması kırmızı renk veren pigmentlerin membran tarafından tutulduğu ve yeşil rengin öne çıktığını göstermektedir. Uygulanan her üç çapraz membran basıncı değerlerinde ana ekstraktların b^* ve c^* değerlerinde mikrofiltrasyon ile düşüş, h değerlerinde ise artış gözlenmiştir.



Şekil 4.22. Stevia ana ekstraktının ve 0,38 m/s, 2 bar çapraz membran basıncında gerçekleştirilen MF işleminde zamana bağlı alınan permeat örneklerinin L*, a*, b*, c*, h değerleri

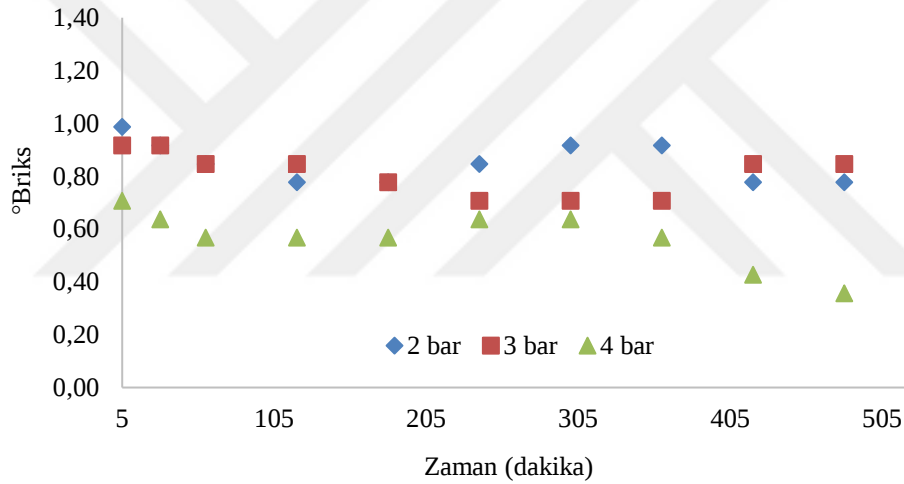


Şekil 4.23. Stevia ana ekstraktının ve 0,38 m/s, 3 bar çapraz membran basıncında gerçekleştirilen MF işleminde zamana bağlı alınan permeat örneklerinin L*, a*, b*, c*, h değerleri



Şekil 4.24. Stevia ana ekstraktının ve 0,38 m/s, 4 bar çapraz membran basıncında gerçekleştirilen MF işleminde zamana bağlı alınan permeat örneklerinin L*, a*, b*, c*, h değerleri

Çapraz membran basınçlarının 0,38 m/s çapraz akış hızında stevia ekstraktının suda çözünmüş kuru madde miktarları üzerine etkileri Şekil 4.25’de gösterilmiştir. Başlangıçta % 1,1 °briks değerine sahip ana ekstraktın 2 bar çapraz membran basıncında gerçekleştirilen mikrofiltrasyonunda, 5. dakika sonunda % 1, filtrasyon sonunda % 0,8 °briks değerine ulaştığı görülmüştür. 3 barda % 1,1 olan °briks değeri 5. dakikada % 0,9’a; filtrasyon sonunda ise % 0,8’e düşmüştür. Çapraz membran basıncının 4 bara çıkarılması suda çözünür kuru madde miktarında azalmanın artmasına sebep olmuş, % 1,3 °briks değerine sahip ekstraktın 4 barda mikrofiltrasyonu sonucu °briks değeri ilk 5 dakikada % 0,7’ye ve filtrasyon sonunda da % 0,4’e inmiştir. Stevia ekstraktlarının °briks değerlerindeki en yüksek düşüşün 4 barda olması büyük olasılıkla yüksek basınçta membran yüzeyinde daha sıkı bir jel tabakasının oluşması ile ilintilidir.



Şekil 4.25. 0,38 m/s çapraz akış hızında gerçekleştirilen mikrofiltrasyon denemelerinde zamana bağlı alınan permeat numunelerinin °briks değerleri

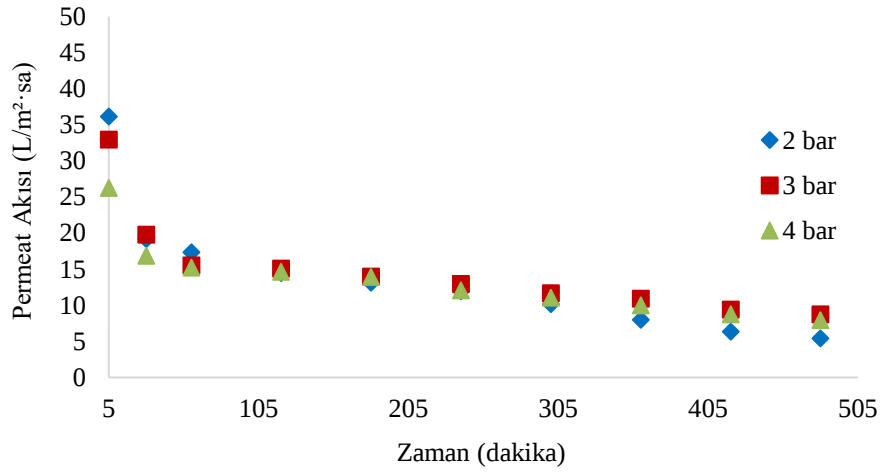
Al₂O₃ seramik membranlar kullanılarak 0,38 m/s çapraz akış hızında 2, 3 ve 4 bar çapraz membran basınçlarında gerçekleştirilen mikrofiltrasyon işlemlerinin stevia ekstraktının berraklaştırılması ve/veya renk giderilmesindeki genel performansları Tablo 4.4’de sunulmuştur. Stevia ekstraktının berraklığının ölçüsü olan % transmitans değerleri incelendiğinde, stevia ekstraktlarının % transmitans değerleri 2, 3 ve 4 bar çapraz membran basınçlarında gerçekleştirilen MF işlemleri ile sırasıyla ~ % 65, 88 ve 95 oranlarında artma göstermiştir. Ekstraktların renk değerleri ise 2, 3 ve 4 bar çapraz membran basınçlarında sırasıyla ~ % 33, 40 ve 49 oranlarında azalmıştır. Stevia ekstraktlarının suda çözünür madde içerikleri 2 barda ~ % 31, 3 barda ~ % 25 ve 4 barda ~ % 55 oranında azalmıştır. Toplam katı

madde miktarında azalma ise 2, 3 ve 4 bar çapraz membran basınçlarında gerçekleştirilen MF işlemleri sonucu sırasıyla % 21, 14 ve 14 olarak tespit edilmiştir. Renk belirteçlerindeki değişim incelendiğinde ise MF işlemleri ile L* değerlerinde artış, a* ve b* değerlerinde ise azalma gözlenmiştir. Basınç artışının a* ve b* değerlerinde daha fazla azalmaya sebep olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 4.4. Seramik membranların 0,38 m/s çapraz akış hızında gerçekleştirilen mikrofiltrasyon işlemlerindeki genel performansı

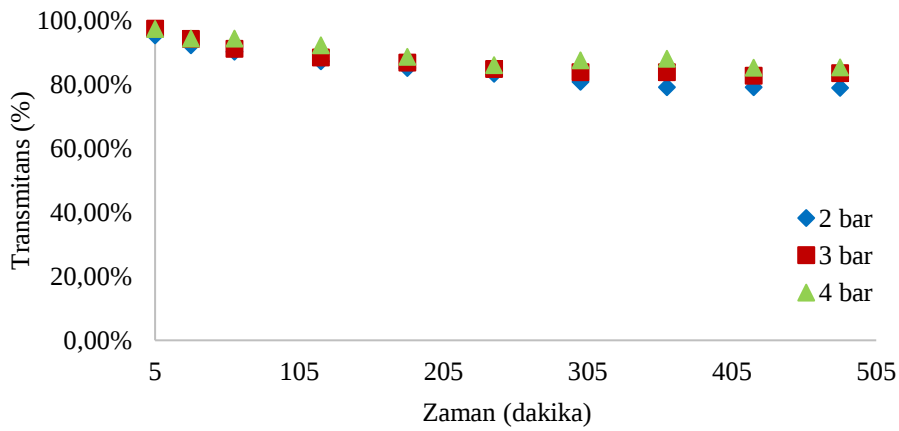
TMP (bar)		% Transmittans	Renk (A)	Renk			°Briks	Kuru Madde (g/L)
				L*	a*	b*		
2 bar	Ekstrakt	%45,53 ± 0,00	2,17 ± 0,00	77,96 ± 0,00	4,29 ± 0,00	62,73 ± 0,01	1,13 ± 0,00	10,31 ± 0,07
	Filtrat	%75,15 ± 0,00	1,44 ± 0,00	90,78 ± 0,02	-5,45 ± 0,00	45,67 ± 0,01	0,78 ± 0,00	8,13 ± 0,03
	% Değişim	65	33	16	227	27	31	21
3 bar	Ekstrakt	%43,03 ± 0,00	2,30 ± 0,01	78,71 ± 0,01	4,42 ± 0,01	64,33 ± 0,00	1,13 ± 0,00	10,54 ± 0,35
	Filtrat	%80,79 ± 0,01	1,39 ± 0,02	89,08 ± 0,00	-4,63 ± 0,00	46,94 ± 0,00	0,85 ± 0,00	9,06 ± 0,02
	% Değişim	88	40	13	205	27	25	14
4 bar	Ekstrakt	%45,68 ± 0,00	2,12 ± 0,00	77,84 ± 0,00	3,98 ± 0,01	61,34 ± 0,02	1,26 ± 0,00	10,69 ± 0,03
	Filtrat	%89,00 ± 0,00	1,08 ± 0,01	92,84 ± 0,01	-7,10 ± 0,01	38,63 ± 0,01	0,57 ± 0,00	9,19 ± 0,02
	% Değişim	95	49	19	278	37	55	14

0,44 m/s çapraz akış hızında 2, 3 ve 4 bar çapraz membran basınçlarında gerçekleştirilen MF işlemlerinde permeat akısının zamana göre değişimi Şekil 4.26'da gösterilmiştir. Filtrasyon işlemlerinin ilk 5. dakikasında elde edilen permeat akı değerleri 2, 3 ve 4 barda sırasıyla ~ 36,2, 33,0 ve 26,2 L/m²·sa, filtrasyon işlemlerinin sonunda ise yine sırasıyla ~ 5,4, 8,7 ve 8,0 L/m²·sa olarak bulunmuştur. Tüm basınç değerlerinde, permeat akıları birbirine yakın değerler sergilemiş filtrasyonun ilk 5 dakikası sonunda 4 barda elde edilen akı diğer basınç değerlerinde elde edilen değerlerden biraz daha düşük bulunmuştur.



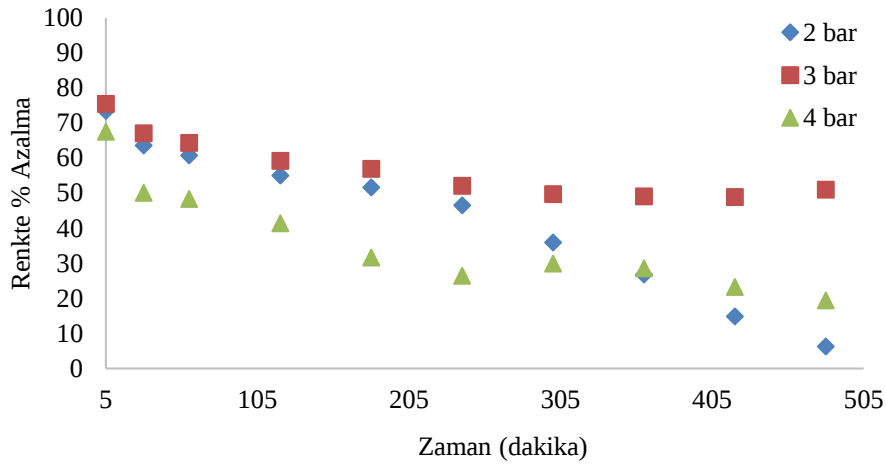
Şekil 4.26. 0,44 m/s çapraz akış hızında gerçekleştirilen mikrofiltrasyon denemelerinde permeat akısının zamana bağlı değişimi

Çapraz akış hızının 0,44 m/s olduğu MF denemelerinde zamana bağlı toplanan permeat örneklerinin % transmitans değerleri Şekil 4.27’de verilmiştir. Kullanılan stevia ekstraktlarının % transmitans değerleri ~ % 34 - 40 arasında olup, her üç filtrasyon denemesinde % transmitans ilk 5 dakika sonrası ~ % 95 - 97 seviyelerine ulaşmıştır. İlk 5 dakika sonrası ölçülen % transmitans değerleri filtrasyon boyunca azalarak filtrasyon sonunda 2, 3 ve 4 bar için sırasıyla ~ % 79, 84 ve 85 değerlerine ulaşmıştır. En yüksek % transmitans değerlerine 4 barda gerçekleştirilen MF işlemlerinde ulaşılmış olmasına karşın, bu değerlerle diğer basınçlarda ölçülen değerler arasındaki farkın düşük seviyelerde olduğu görülmüştür. Diğer tüm çapraz akış hızlarında olduğu gibi, 0,44 m/s çapraz akış hızında da en iyi performans 4 barda elde edilmiştir.



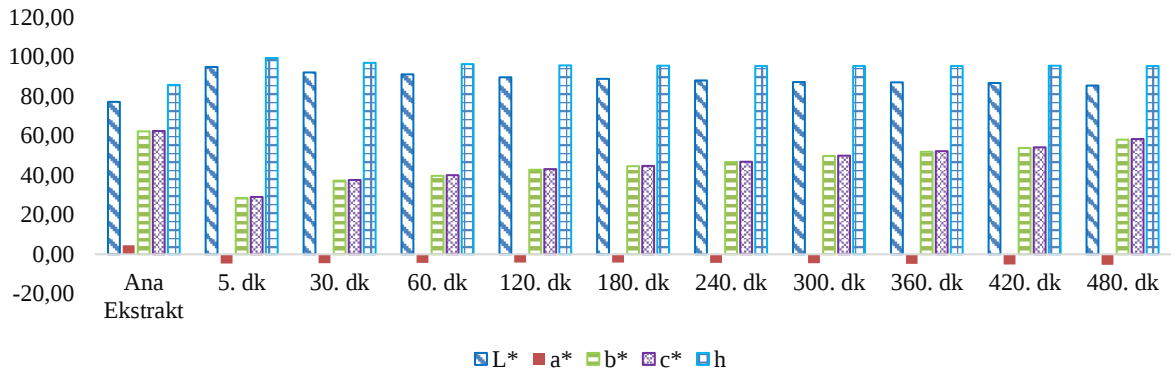
Şekil 4.27. 0,44 m/s çapraz akış hızında gerçekleştirilen mikrofiltrasyon denemelerinde zamana bağlı alınan permeat numunelerinin yüzde transmitans değerleri

Seçilen tüm çapraz membran basınçlarında filtrasyonun başlarında gözlenen renkte % azalma değerleri filtrasyonun sonuna doğru gittikçe düşmüştür. MF işlemlerinin ilk 5. dakikası sonrasında 2, 3 ve 4 bar çapraz membran basınçlarında sırasıyla ~ % 73, 75 ve 67 oranında renk giderme sağlanırken filtrasyon sonunda ölçülen renk giderme yüzdeleri sırasıyla ~ % 6, 51 ve 19 olmuştur. MF işlemleri sırasında renk giderme performanslarındaki düşüş 2 ve 4 barda çok ciddi düzeydeyken 3 bardaki düşüş diğerlerine kıyasla daha düşük düzeyde olmuştur (Şekil 4.28).

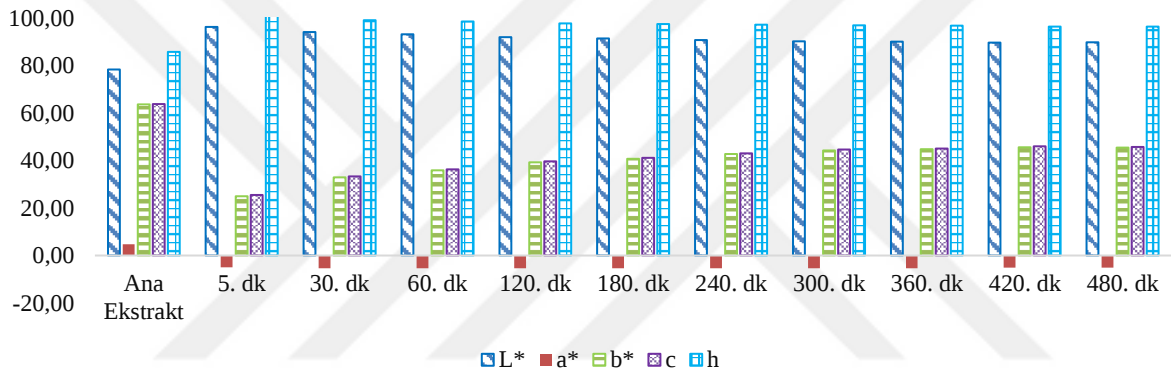


Şekil 4.28. 0,44 m/s çapraz akış hızında gerçekleştirilen mikrofiltrasyon denemelerinde zamana bağlı alınan permeat numunelerinin renk değerlerinde gözlenen yüzde azalma

Çapraz akış hızının 0,44 m/s ve çapraz membran basıncının 2, 3 ve 4 bar olduğu MF işlemlerinde toplanan permeat örneklerinin L^* , a^* , b^* , c^* , h değerleri sırasıyla Şekil 4.29, 4.30 ve 4.31’de verilmiştir. Ana ekstraktın 77 - 78 olan L^* değerleri filtrasyon denemelerinin ilk 5. dakikası sonunda 95 ve üzerine çıkmış ve filtrasyon işlemlerinin devamında bu değerlerin 85 - 95 arasında değiştiği görülmüştür. Diğer çapraz akış hızlarında gözlenen duruma benzer şekilde, 0,44 m/s çapraz akışlarında gerçekleştirilen MF işlemlerinde a^* değerleri pozitiften negatife dönmüştür. Her üç filtrasyon denemesinde de ana ekstrakt ve permeat numunelerinin b^* değerlerinin hemen hemen c^* değerlerine eşit olduğu görülmüştür. Filtrasyon denemelerinin ilk 5. dakikasında ana ekstraktın b^* ve c^* değerlerinin ~ % 53 - 71 oranında azaldığı, bu azalma oranının filtrasyon devam ettikçe düştüğü ve ana ekstraktın başlangıç b^* ve c^* değerlerine yaklaştığı görülmüştür. Özellikle 2 bar çapraz membran basıncında filtrasyon işleminin son noktası olan 8. saat sonunda alınan permeat örneklerinin b^* ve c^* değerlerinin, ana ekstraktın b^* ve c^* değerlerine çok yakın olduğu da gözlenmiştir.

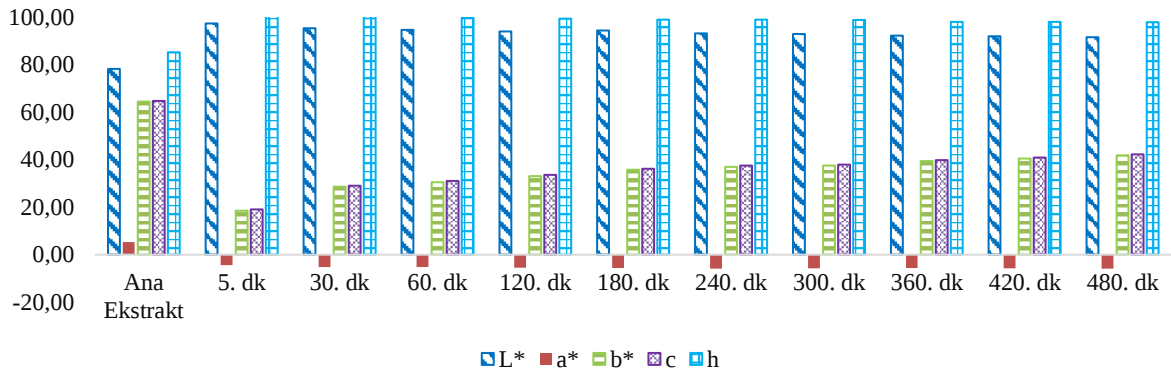


Şekil 4.29. Stevia ana ekstraktının ve 0,44 m/s, 2 bar çapraz membran basıncında gerçekleştirilen MF işleminde zamana bağlı alınan permeat örneklerinin L*, a*, b*, c*, h değerleri



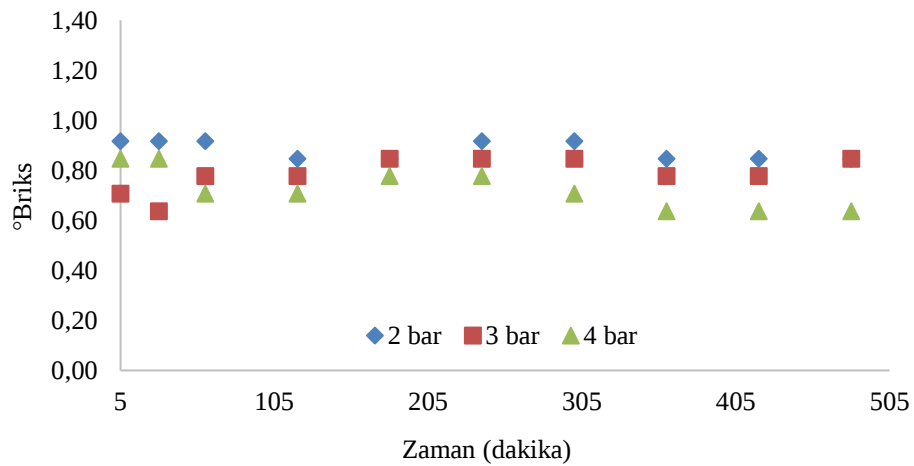
Şekil 4.30. Stevia ana ekstraktının ve 0,44 m/s, 3 bar çapraz membran basıncında gerçekleştirilen MF işleminde zamana bağlı alınan permeat örneklerinin L*, a*, b*, c*, h değerleri

Ana stevia ekstraktının 85 - 86 olan h değeri filtrasyon denemelerinin ilk 5. dakikasında 2, 3 ve 4 bar çapraz membran basınçları için sırasıyla 99, 101 ve 105 olarak ölçülmüş filtrasyon ilerledikçe bu değerler azalarak 2 barda 95, 3 barda 96 ve 4 barda 98 değerlerine ulaşarak sabitlenmiştir.



Şekil 4.31. Stevia ana ekstraktının ve 0,44 m/s, 4 bar çapraz membran basıncında gerçekleştirilen MF işleminde zamana bağlı alınan permeat örneklerinin L*, a*, b*, c*, h değerleri

Filtrasyon öncesi ana ekstraktta gözlenen koyu kahverengiye yakın olan renk, filtrasyon sonrası a* değerlerinin azalması ile yeşil renge dönmüştür. Şekil 4.32, 0,44 m/s çapraz akış hızında 2, 3 ve 4 bar çapraz membran basınçlarında gerçekleştirilen MF işlemlerinde stevia ekstraktının °briks değerindeki değişimi göstermektedir. Ana ekstraktın °briks değeri ~ % 1,2 - 1,3 olup bu değer 2 ve 3 barda gerçekleştirilen filtrasyon sonunda ~ % 0,8'e, 4 barda gerçekleştirilen MF sonucu ise ~ % 0,6'ya düşmüştür. Elde edilen veriler sonucu 0,44 m/s çapraz akışı ve 2 ve 3 bar basınçlarda suda çözünür kuru madde miktarında ~ % 29, 4 barda ise ~ % 50 oranında azalma olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.32. 0,44 m/s çapraz akış hızında gerçekleştirilen mikrofiltrasyon denemelerinde zamana bağlı alınan permeat numunelerinin °briks değerleri

0,44 m/s çapraz akış hızında 2, 3 ve 4 bar çapraz membran basınçlarında gerçekleştirilen MF işlemlerinin genel performans değerlendirmeleri ana ekstrakt ve filtrasyon denemeleri sonunda toplanan toplam filtrat numunelerinin % transmitans, renk, suda çözünür kuru madde ve toplam katı madde miktarı değerlerinin karşılaştırılması ile gerçekleştirilmiştir (Tablo 4.5). Stevia ekstraktının % transmitansı, 3 ve 4 barda gerçekleştirilen MF işlemleri sonucu sırasıyla ~ % 119, 113 ve 140 oranlarında artmıştır. Bu sonuçlar MF işlemleri sonucu stevia ekstraktının berraklaştırıldığını, en yüksek berraklaştırmanın da 4 barda gerçekleştiğini göstermiştir. Benzer şekilde MF işlemlerinin stevia ekstraktının renginin giderilmesinde de etkili olduğu ve 2, 3 ve 4 barda elde edilen renkte yüzde azalma değerlerinin sırasıyla ~ % 47, 55 ve 61 olduğu bulunmuştur. Her üç çapraz membran basınç değerlerinde gözlenen renk giderme yüzdelerinin birbirlerine yakın olduğu ve en yüksek renk gidermenin 4 barda gerçekleştiği görülmüştür.

°Briks değerlerinde MF işlemleri sonucu elde edilen değişim incelendiğinde, 2 ve 3 barda suda çözünür kuru madde miktarındaki değişim % 23, 4 barda ise % 44 olarak bulunmuştur. 2, 3 ve 4 barda gerçekleştirilen MF işlemlerinde toplam kuru madde miktarındaki değişim yüzdeleri sırasıyla % 22, 22 ve 23 olarak gözlenmiştir. Yapılan tüm MF denemelerinde filtrasyon işlemleri sonucu ana ekstraktın L* değerinin arttığı, a* ve b* değerlerinin ise azaldığı gözlenmiş olup mikrofiltrasyon ile stevia ekstraktının renginin beyaza yaklaştığı, kırmızı rengin azalıp yeşil rengin öne çıktığı ve sarılığının ise azaldığı tespit edilmiştir.

Tablo 4.5. Seramik membranların 0,44 m/s çapraz akış hızında gerçekleştirilen mikrofiltrasyon işlemlerindeki genel performansı

TMP (bar)		% Transmittans	Renk (A)	Renk			°Briks	Kuru Madde (g/L)
				L*	a*	b*		
2 bar	Ekstrakt	%38,89 ± 0,01	2,29 ± 0,01	77,08 ± 0,01	4,57 ± 0,00	62,20 ± 0,00	1,19 ± 0,00	8,95 ± 0,03
	Filtrat	%85,26 ± 0,00	1,21 ± 0,00	89,39 ± 0,00	-4,65 ± 0,01	43,80 ± 0,00	0,92 ± 0,00	6,98 ± 0,02
	% Değişim	119	47	16	202	30	23	22
3 bar	Ekstrakt	%39,66 ± 0,00	2,30 ± 0,01	78,32 ± 0,02	4,71 ± 0,01	63,61 ± 0,02	1,19 ± 0,00	11,21 ± 0,05
	Filtrat	%84,60 ± 0,00	1,03 ± 0,00	91,83 ± 0,01	-5,40 ± 0,01	39,65 ± 0,01	0,92 ± 0,00	8,74 ± 0,01
	% Değişim	113	55	17	214	38	23	22
4 bar	Ekstrakt	%34,22 ± 0,01	2,43 ± 0,01	78,21 ± 0,01	5,31 ± 0,01	64,51 ± 0,01	1,26 ± 0,00	10,7 ± 0,02
	Filtrat	%82,24 ± 0,00	0,95 ± 0,00	93,94 ± 0,00	-5,79 ± 0,01	35,08 ± 0,01	0,71 ± 0,00	8,28 ± 0,04
	% Değişim	140	61	20	209	46	44	23

Tübüler Al₂O₃ membranları ile gerçekleştirilen mikrofiltrasyon işlemlerinde elde edilen permeat akıları Tablo 4.6’da özetlenmiştir. Farklı çapraz akış hızlarında ve farklı çapraz membran basınçlarında ilk 5. dakika sonrasında elde edilen akıların genel olarak birbirlerine yakın değerlerde olduğu gözlenmiştir. Bu durum seçilen çapraz akış hızı ve çapraz membran basıncı değerleri aralığında çapraz akış hızının ve çapraz membran basıncının artırılmasının stevia ekstraktının geçirgenlik akısı üzerine etkisi olmadığını göstermiştir. Membranların temiz su akıları aynı çapraz membran basınçlarında farklı çapraz akış hızları için birbirlerine benzer olarak bulunmuştur. 2, 3 ve 4 barda ölçülen temiz su akılarının sırasıyla 238 - 266, 413 - 449 ve 553 - 610 L/m²·sa aralıklarında olduğu görülmüştür. Stevia ekstraktının tüm mikrofiltrasyon denemelerinde permeat akısının 26,1 - 42,5 L/m²·sa aralığında bulunması ve bu değerlerin temiz su akılarından oldukça düşük olması, stevia ekstraktının membran tıkanmasını sağlayan maddeler açısından oldukça zengin olduğunu, filtrasyonun ilk 5 dakikasında bile membranların ciddi düzeyde tıkanarak düşük permeat akılarıyla sonuçlandığını işaret etmektedir. Bu çalışmada elde edilen stevia ekstraktı ön işlem olarak sadece toz yaprakların sıvıdan ayrılması amacıyla sadece kaba filtreleme işlemine tabi tutulmuş, ekstrakta herhangi bir koagülasyon/flokülasyon işlemi uygulanmamıştır. Ektrakta ön işlem olarak koagülasyon/flokülasyon işlemi uygulandığında mikrofiltrasyondaki permeat akılarının iyileştirileceği düşünülmektedir. Benzer şekilde mikrofiltrasyon işlemlerinin

sonunda elde edilen permeat akı değerlerinin de birbirlerine yakın ve 4,7 ile 8,7 L/m²·sa aralığında olduğu tespit edilmiştir. İlk 5 dakika sonrasında ölçülen akıların filtrasyon sonunda bu değerlere ulaşmasının, membranların tıkanmasının bir sonucu olduğu görülmektedir.

Tablo 4.6. Tübüler Al₂O₃ seramik membranları kullanılarak gerçekleştirilen stevia ekstraktının mikrofiltrasyon denemelerinde elde edilen permeat akıları

CFV (m/s)	TMP (bar)					
	2		3		4	
	5. dakika	8. saat	5. dakika	8. saat	5. dakika	8. saat
0,22	31,5	6,6	33,4	4,8	26,1	5,4
0,30	27,4	7,5	42,5	6,0	28,2	4,7
0,38	29,5	6,7	32,3	6,3	32,0	8,5
0,44	36,2	5,4	33,0	8,7	26,2	8,0

Seramik membranların stevia ekstraktının mikrofiltrasyonundaki genel performansları Tablo 4.7’de özetlenmiştir. Çalışmada en iyi berraklaştırma performansı 0,22 m/s çapraz akış hızında 4 bar çapraz membran basıncında gerçekleştirilen mikrofiltrasyon denemesi ile elde edilmiştir. Tüm çapraz akış hızlarında çapraz membran basıncının artışının % transmitans değerlerini arttırdığı yani daha fazla berraklaştırma sağladığı görülmüştür. Bu sonuçlar mikrofiltrasyon sırasında membran yüzeyinde oluşan jel tabakasının berraklık gidermede etkili olduğunu, çapraz membran basıncı arttıkça daha sıkı bir yapıda bir jel tabakası oluşup membranın ayırma potansiyelini arttırdığını işaret etmektedir. 4 bar çapraz membran basıncında çapraz akış hızının artırılması ise berraklaştırma oranında düşüş ile sonuçlanmıştır. Bu durum ise çapraz akış hızının artışının oluşan jel tabakasının sıkılığı üzerinde etkili olduğunu, aynı yüksek basınç değerinde düşük çapraz akış hızında daha sıkı bir tabaka oluştuğunu göstermektedir.

Çalışmada gerçekleştirilen MF denemeleri sonucu aynı çapraz akış hızı değerlerinde çapraz membran basıncının artırılmasının renkte % azalma oranını arttırdığı tespit edilmiştir. Bu da MF işlemleri sırasında membran üzerinde oluşan tabakanın pigmentlerin ayrılmasına da katkıda bulunduğunu göstermektedir. Renk gidermede en yüksek performans 0,22 m/s çapraz akış hızı ve 4 bar çapraz membran basınç değerinde elde edilmiştir (~ % 68).

Tablo 4.7. Seramik membranların stevia ekstraktının mikrofiltrasyonundaki genel performansları

		0,22 m/s	0,30 m/s	0,38 m/s	0,44 m/s
% Transmitansta Artış (%)	2 bar	85	90	65	119
	3 bar	85	60	88	113
	4 bar	241	237	95	140
Renkte % Azalma	2 bar	44	33	33	47
	3 bar	46	27	40	55
	4 bar	68	56	49	61
°Brikste % Azalma	2 bar	28	35	31	23
	3 bar	35	35	25	23
	4 bar	23	44	55	44
Toplam Katı Madde Miktarında % Azalma	2 bar	18	16	21	22
	3 bar	22	18	14	22
	4 bar	29	32	14	23

Çalışmada ayrıca seramik membranlar ile gerçekleştirilen MF işlemlerinde ekstraktın °briks değerlerinde % 23 - 55 aralığında azalma gözlenmiştir. Bu °briks değerlerindeki azalma mikrofiltrasyon ile ekstrakttan suda çözünür maddelerin de ayrılabilmesini göstermektedir. Suda çözünür maddelerin MF işlemlerinde ayrılması, seramik membranlar tarafından suda çözünmüş yüksek moleküler ağırlıklı maddelerin tutulmasının veya mikrofiltrasyon işlemleri sırasında oluşan jel tabakasının suda çözünür maddelerin ayırmasını sağlamasının ya da her ikisinin bir sonucu olabilir. Stevia ekstraktının mikrofiltrasyonla berraklaştırılması ve/veya renk giderilmesi işleminde suda çözünür kuru madde miktarında görülen azalma koşullara göre olumlu ya da olumsuz olarak kabul edilebilir. Steviol glikozitler suda çözünen bileşikler olup mikrofiltrasyon işlemlerinde membran tarafından tutularak berraklaştırılmış ekstraktta steviol glikozit miktarlarının düşük olması söz konusu olabilir. Bu durum mikrofiltrasyon ile berraklaştırma için olumsuz bir sonuçtur. Eğer MF işlemlerinde steviol glikozitler dışı suda çözünmüş bileşikler ya da seçici olarak stevioside ya da rebaudioside A ayrılıyor ise, °briks değerlerinde azalmanın yüksek olması olumlu bir sonuçtur. MF işlemleri sonucu stevioside ve rebaudioside A geri kazanım değerleri 4.3. Mikrofiltrasyon İşlemlerinin Stevia Ana Ekstraktının Rebaudioside A ve Stevioside İçerikleri Üzerine Etkisi bölümünde tartışılmıştır.

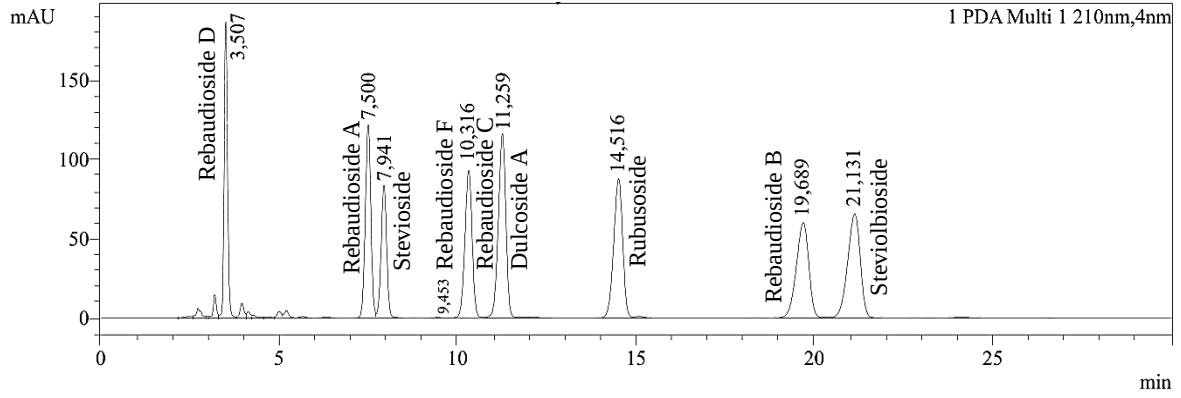
Toplam katı madde miktarında azalma incelendiğinde düşük çapraz akış hızlarında (0,22 ve 0,30 m/s) çapraz membran basıncı arttıkça toplam katı madde miktarında % azalmanın arttığı, daha yüksek çapraz akış hızlarında (0,38 ve 0,44 m/s) çapraz membran basıncının 4 bara çıkarılması ile toplam katı madde miktarında % azalmanın azaldığı görülmüştür.

Sonuç olarak tüm MF işlemlerinde gözlenen permeat akıları birbirine benzer olup yüksek seviyede berraklık sağlama, renk giderme, toplam katı madde miktarında azalma ve daha düşük düzeyde suda çözünür kuru madde uzaklaştırılması göz önüne alındığında en iyi performansın 0,22 m/s çapraz akış hızında ve 4 bar basınçta gerçekleştirilen MF işlemi ile elde edildiği gözlenmiştir.

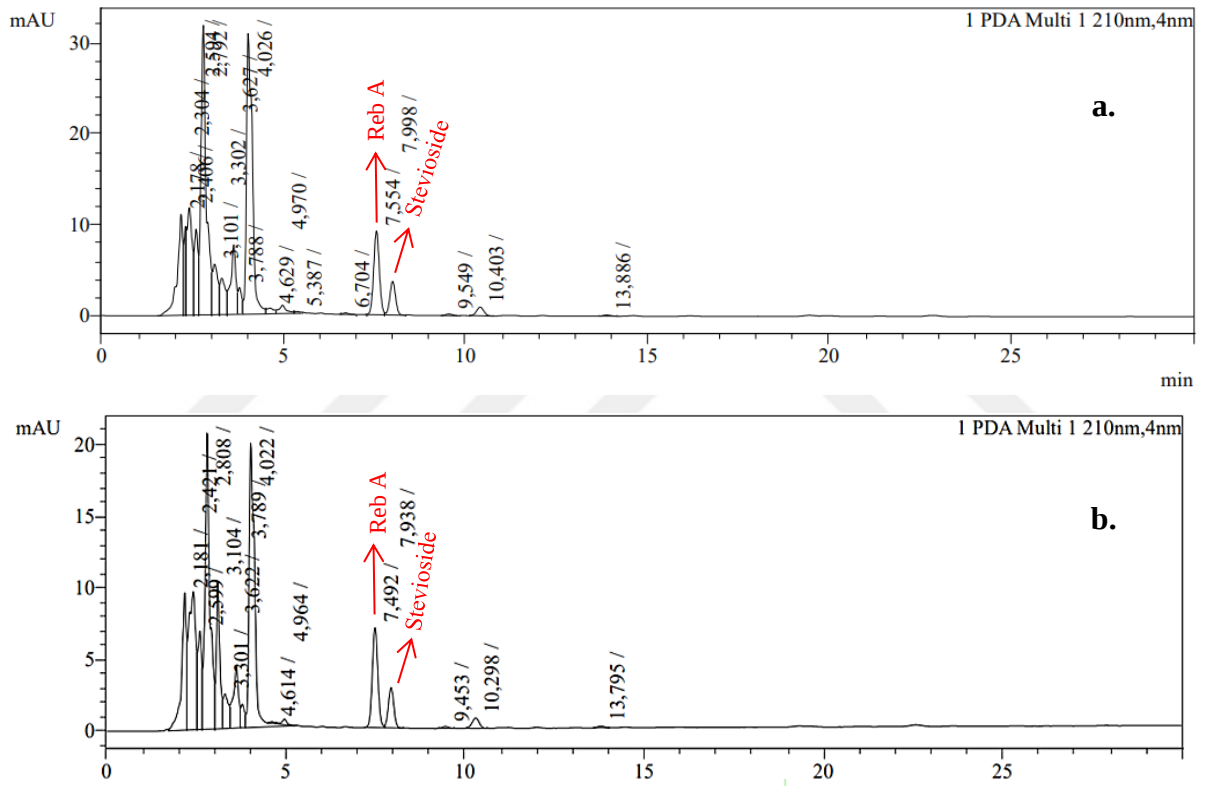
4.3. Mikrofiltrasyon İşlemlerinin Stevia Ana Ekstraktının Rebaudioside A ve Stevioside İçerikleri Üzerine Etkisi

Yüksek saflıkta rebaudioside A üretimi için suda çözünmeyen bitkisel katı maddelerin, kolloidal maddelerin, pigmentlerin, proteinler, karbonhidratlar ve lipitler gibi steviol glikozitler dışındaki moleküllerin ekstraktan uzaklaştırılması gerekmektedir. Sonuç olarak elde edilen renksiz ve berrak sıvı toplam steviol glikozit karışımı olarak da adlandırılmakta ve bu steviol glikozitlerden rebaudioside A ayrılarak saflaştırılmaktadır. Bu yüzden stevia ekstraktlarının mikrofiltrasyon ile berraklaştırılması ve renk giderimi işlemlerinde en önemli kriterlerden biri de ayrılması istenen moleküllerin membran tarafından geçişlerine izin verilmemesi fakat steviol glikozitlerin membrandan tutulmadan geçebilmesidir. Bu tez çalışmasında tüm filtrasyon denemelerinde kullanılan ana ekstraktların ve mikrofiltrasyon işlemleri sonucunda elde edilen tüm toplam filtratların rebaudioside A ve stevioside derişimleri belirlenerek, mikrofiltrasyon işlemleri sonucu bu steviol glikozitlerin seramik mikrofiltrasyon membranları tarafından tutulma oranları takip edilmiştir.

Çalışmada pik tanımlamada kullanılan standart steviol glikozit karışım çözeltisinin kromatogramı Şekil 4.33'de gösterilmiştir. Standart steviol glikozit karışımının HPLC kromatogramında rebaudioside A ve stevioside'in kolonda alıkonma zamanlarının sırasıyla 7,500 ve 7,941 dakika olduğu görülmektedir. Şekil 4.34 a. ve b.'de sırasıyla stevia ekstraktının ve 0,38 m/s çapraz akış hızı ve 2 bar çapraz membran basıncında gerçekleştirilen MF işleminde elde edilen permeatın HPLC kromatogramları örnek olarak verilmiştir. Alıkonma zamanlarına göre tanımlanan rebaudioside A ve stevioside pikleri kromatogramlar üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 4.33. Standart steviol glikozit karışım çözeltisinin HPLC kromatogramı



Şekil 4.34. a. Stevia ana ekstraktının HPLC kromatogramı, **b.** 0,38 m/s çapraz akış hızı ve 2 bar çapraz membran basıncında gerçekleştirilen MF işleminde elde edilen toplama permeatın HPLC kromatogramı

Çalışmada öncelikle kurutulmuş stevia yapraklarının rebaudioside A ve stevioside içerikleri belirlenmiştir. Kurutulmuş stevia yapraklarının ortalama kuru madde miktarı $91,77 \pm 0,02$ olarak belirlenmiştir. Stevia yaprağının toplam kuru madde üzerinden kütlece rebaudioside A ve stevioside yüzdeleri ise sırasıyla $11,42 \pm 0,15$ ve $2,08 \pm 0,05$ olarak hesaplanmıştır. Ana ekstraktların ortalama rebaudioside A ve stevioside derişimleri ise sırasıyla $2,14 \pm 0,29$ ve $0,5 \pm 0,07$ g/L bulunmuştur (Tablo 4.8). Her bir mikrofiltrasyon denemesi öncesi ana ekstraktın

ve filtrasyon sonrası elde edilen toplam filtratın rebaudioside A ve stevioside derişimleri belirlenmiş (Tablo 4.8) ve mikrofiltrasyon işlemlerinde rebaudioside A ve stevioside'in membranlar tarafından % tutulma değerleri hesaplanmıştır (Tablo 4.9).

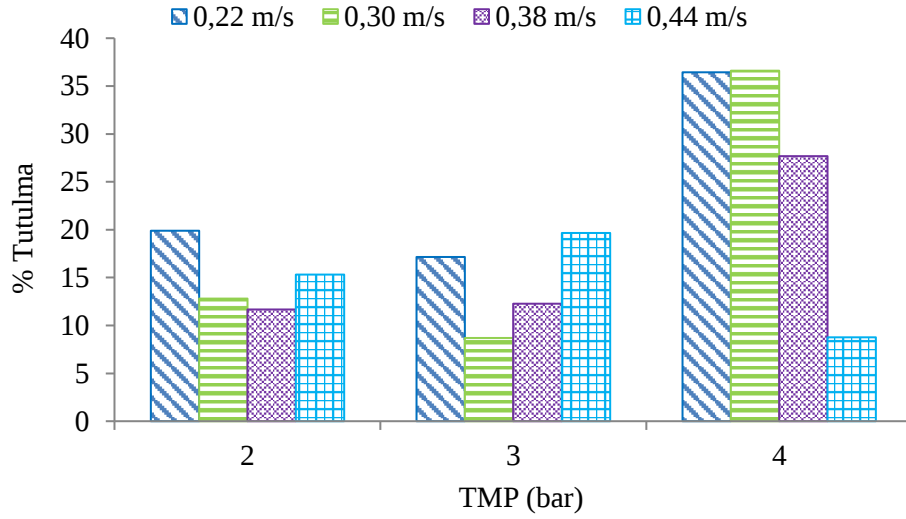
Tablo 4.8. Mikrofiltrasyon denemeleri öncesi ana ekstraktların ve filtrasyon sonrası elde edilen toplam filtratların rebaudioside A ve stevioside derişimleri

MF Koşulları		Ana Ekstrakt		Toplam Filtrat	
CFV (m/s)	TMP (bar)	Rebaudioside A (g/L)	Stevioside (g/L)	Rebaudioside A (g/L)	Stevioside (g/L)
0,22	2	2,37	0,62	1,90	0,47
0,22	3	2,08	0,56	1,73	0,46
0,22	4	2,22	0,59	1,41	0,40
0,30	2	2,29	0,45	1,99	0,40
0,30	3	2,02	0,44	1,84	0,40
0,30	4	2,19	0,57	1,39	0,34
0,38	2	1,85	0,48	1,64	0,43
0,38	3	2,39	0,44	2,10	0,38
0,38	4	1,69	0,53	1,22	0,39
0,44	2	1,60	0,49	1,36	0,42
0,44	3	2,40	0,43	1,93	0,34
0,44	4	2,52	0,43	2,30	0,32
Ortalama		2,14	0,50	-	-
Standart Sapma		0,29	0,07	-	-

Tablo 4.9. Mikrofiltrasyon denemelerinde rebaudioside A ve stevioside'in yüzde tutulma değerleri

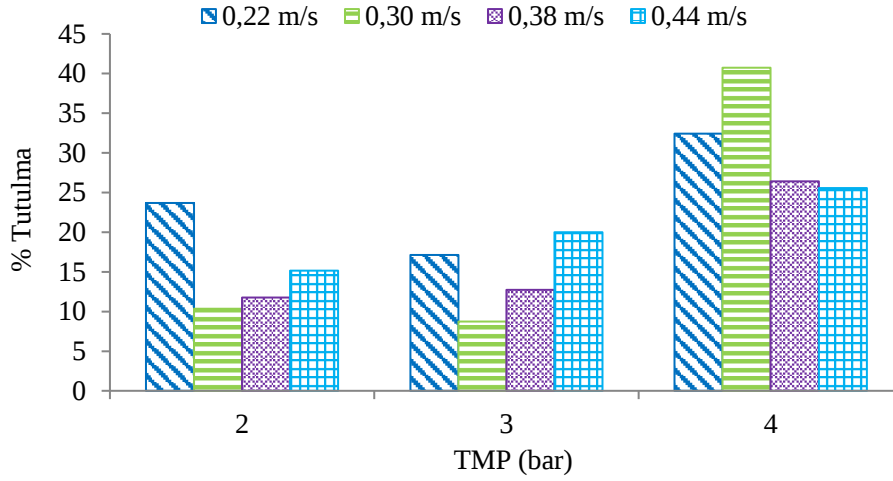
MF Koşulları		% Tutulma	
CFV (m/s)	TMP (bar)	Rebaudioside A	Stevioside
0,22	2	20	24
0,22	3	17	17
0,22	4	36	32
0,30	2	13	10
0,30	3	9	9
0,30	4	37	41
0,38	2	12	12
0,38	3	12	13
0,38	4	28	26
0,44	2	15	15
0,44	3	20	20
0,44	4	9	26

Mikrofiltrasyon işlemlerinde rebaudioside A'nın membranlar tarafından tutulma oranının % 9 ile 37, stevioside'in tutulma oranının ise % 9 ile 41 arasında değiştiği tespit edilmiştir. Çapraz akış hızının 0,44 m/s ve membran çapraz basıncın 4 bar olduğu mikrofiltrasyon denemesi dışındaki tüm denemelerde gözlenen % rebaudioside A ve stevioside tutulma oranları birbirine benzer olarak tespit edilmiştir. Rebaudioside A tutulma yüzdesinin sabit çapraz akış hızı ve çapraz membran basıncı ile değişimi Şekil 4.35'de gösterilmiştir. 0,44 m/s çapraz akış hızında ve 4 bar çapraz membran basıncında gerçekleştirilen mikrofiltrasyon denemesi dışındaki denemeler sabit çapraz akış hızında basıncın 4 bara çıkarılmasının genel olarak rebaudioside A tutulma oranını arttırdığı göstermiştir.



Şekil 4.35. Farklı çapraz akış hızları ve çapraz membran basınçlarında gerçekleştirilen mikrofiltrasyon işlemlerindeki rebaudioside A'nın tutulma yüzdeleri

Mikrofiltrasyon denemeleri sonucu ana ekstraktın stevioside içeriğindeki yüzde değişim oranları ise Şekil 4.36'da gösterilmiştir. Rebaudioside A'da gözlenen duruma benzer şekilde sabit çapraz akış hızında basıncın 4 bara çıkarılmasının stevioside'in tutulma oranını arttırdığı göstermiştir.



Şekil 4.36. Farklı çapraz akış hızları ve çapraz membran basınçlarında gerçekleştirilen mikrofiltrasyon işlemlerindeki stevioside'in tutulma yüzdeleri

Sabit çapraz membran basıncında çapraz akış hızının artırılmasının ise rebaudioside A ve stevioside'in tutulma yüzdelerinde etkisi olduğu fakat bu etkinin rebaudioside A ve stevioside tutulma yüzdelerinin artışı veya azalışı yönünde olup olmadığı net gözlenememiştir. Örneğin 2 barda çapraz akış hızının 0,22 m/s'den 0,30 m/s'ye çıkarılması rebaudioside A tutulma yüzdesini düşürmüştü, fakat çapraz akış hızının daha fazla artırılması rebaudioside A tutulma yüzdesinde daha fazla düşüşe sebep olmamıştır. Benzer bir değişim 3 bar çapraz membran basıncında gözlenmiş olup 2 barda çapraz akış hızının 0,44 m/s'ye çıkarılması ile 0,22 m/s çapraz akış hızında gözlenen tutulma yüzdesinden daha düşük rebaudioside A tutulma yüzdesi görülmüşken 3 barda 0,44 m/s çapraz akış hızında ölçülen rebaudioside A tutulma yüzdesi 0,22 m/s çapraz akış hızında gözlenenden yüksek bulunmuştur. Çapraz membran basıncının 4 bar olduğu durumda ise, çapraz akış hızının 0,44 m/s'ye çıkışı rebaudioside A tutulma yüzdesinde ciddi bir azalmaya sebep olmuştur. Stevioside tutulma yüzdelerinin çapraz akış hızı ile değişimi, rebaudioside A tutulma yüzdelerinin çapraz akış hızı ile değişimlerine benzer olarak bulunmuş, fakat 4 barda çapraz akış hızının 0,44 m/s'ye çıkarılması ile stevioside tutulma oranındaki azalma rebaudioside A oranındaki azalmaya kıyasla çok daha düşük bulunmuştur.

Silva vd. (2007) CaX-zeolit ile adsorpsiyon ile ön saflaştırma işlemine tabi tutulmuş stevia ekstraktının 0,05, 0,1 ve 0,2 μm gözenek boyutlu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ seramik membranları kullanarak 2, 4 ve 6 bar çapraz membran basınçlarında gerçekleştirdikleri filtrasyon işlemlerinde, yüzde steviol glikozit verimlerini permeat ve ham ekstrattaki rebaudioside A ve stevioside

derişimlerini kullanarak hesaplamışlardır. Filtrasyon işlemleri sonucu rebaudioside A geri kazanım veriminin % 49,39 ile 94,71, stevioside geri kazanım veriminin ise % 43,47 ile 89,85 arasında değiştğini bildirmiştir. Stevia ekstraktının 0,05 µm gözenek boyutlu membrandan filtrasyonunda çapraz membran basıncının 6 bara çıkışı ile her iki glikozitin yüzde geri kazanım verimleri azalmış, 0,1 ve 0,2 µm gözenek boyutlu membranalarda ise basıncın 6 bara çıkması ile artmıştır. Özellikle 0,2 µm gözenek boyutlu membranda basıncın 2 bardan 4 bara çıkışı ile rebaudioside A ve stevioside'in geri kazanım verimleri sırasıyla % 51,76'dan % 83,66'ya ve % 43,47'den % 78,84'e çıkmış, basınç 6 bara çıktığında rebaudioside A için 4 bardakinden daha düşük geri kazanım verimi (% 70,42) ve stevioside için 4 bardakinden daha yüksek geri kazanım (% 91,75) gözlenmiştir.

Reis vd. (2009) 0,05, 0,1 ve 0,2 µm gözenek boyutuna sahip 3 farklı tübüler α -Al₂O₃/TiO₂ seramik membranları ile 4,84 m/s sabit çapraz akış hızında 2, 4 ve 6 bar çapraz membran basınçlarında gerçekleştirdikleri stevia ekstraktlarının berraklaştırma ve saflaştırma çalışmasında rebaudioside A ve stevioside geri kazanım yüzdelerini sırasıyla % 50,5 – 97,0 ve % 50,3 – 97,7 olarak bulmuşlardır. 0,05 µm gözenek boyutlu membranda çapraz membran basıncı arttıkça rebaudioside A ve stevioside geri kazanım yüzdelerinin azaldığı görülmüştür. 0,1 µm gözenek boyutlu membranda, basıncın 2 bardan 4 bara çıkışıyla hem rebaudioside A hem de stevioside geri kazanım yüzdesinin arttığı, fakat basıncın 6 bara çıkışıyla geri kazanım yüzdelerinin azaldığı, 0,2 µm gözenek boyutlu membranda ise çapraz membran basıncının artması ile rebaudioside A geri kazanım oranının arttığı, stevioside geri kazanım oranının ise azaldığı gözlenmiştir. En düşük rebaudioside A (% 50,5) ve stevioside geri kazanım yüzdesi (% 50,3) ise en düşük gözenek boyutuna sahip membran kullanılarak 6 barda tespit edilmiş ve bu, membranın gözenek boyutunun küçük olduğu durumda yüksek çapraz membran basıncının membranın safsızlıkları tutma performansını arttırdığı ve daha iyi bir berraklaştırmaya sebep olduğu şeklinde yorumlanmıştır.

Bu çalışmada elde edilen rebaudioside A ve stevioside tutulma oranları ve Silva vd. (2007) ve Reis vd. (2009) tarafından belirtilen rebaudioside A ve stevioside geri kazanım oranları göz önüne alındığında, çapraz akış hızı ve çapraz membran basıncının bu glikozitlerin tutulma yüzdeleri üzerine ortak bir etki gösterdiği ve bu etkinin de büyük olasılıkla farklı çapraz akış hızları ve çapraz membran basınçlarında oluşan jel tabakalarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Mikrofiltrasyon sırasında oluşan jel tabakasının membran geçirgenlik

akıları üzerinde etkisi olup aynı zamanda oluşan jel tabakası membranın ayırma performansını etkilemektedir (Hakami vd., 2020; Reis vd., 2009). Mikrofiltrasyon sırasında farklı çapraz akış hızlarında ve çapraz membran basınçlarında, farklı kalınlıklarda ve gözenek boyutlarında jel tabakalarının oluşumu söz konusu olabileceği için bu jel tabakalarının farklı molekülleri ayırma kapasitesi de farklı olacaktır. Sonuç olarak steviol glikozitlerin mikrofiltrasyon işlemlerinde membranlar tarafından tutulma yüzdelerinin bu jel tabakalarının karakteristiğinin bir sonucu olduğu kanısına varılmıştır.

Seramik membranlarla gerçekleştirilen stevia ekstraktının mikrofiltrasyon işlemleri ile berraklaştırma/reng giderme denemelerinde elde edilen rebaudioside A ve stevioside tutulma yüzdeleri, rebaudioside A ve stevioside'in membranlarca tutulmasının suda çözünür kuru madde miktarlarındaki azalmaya katkıda bulunduğu görülmektedir. Dolayısıyla °brikste azalma oranlarının rebaudioside A ve stevioside tutulma yüzdeleriyle birlikte değerlendirilmesi gerektiği ortaya çıkmış ve bu değerlendirmenin ise istenen son amaca göre yapılması gerektiği düşünülmektedir. Örneğin berraklaştırma, reng giderme ve toplam katı madde ve suda çözünür katı madde uzaklaştırma yüzdelerinin yüksek fakat rebaudioside A ve stevioside tutulma yüzdelerinin düşük olduğu koşulda gerçekleştirilen MF işlemi saf steviol glikozit karışımı üretiminde önemli bir basamak olacaktır. Benzer şekilde stevioside tutulma yüzdesinin yüksek fakat rebaudioside A tutulma yüzdesinin düşük olduğu koşullarda gerçekleştirilen MF işlemi ise saf rebaudioside A üretiminde kullanılabilecek önemli bir işlem olacaktır.

Daha önce berraklık sağlama, reng giderme, toplam katı madde miktarında ve suda çözünür kuru madde miktarında azalma açısından en iyi performansın sergilendiği işlem olarak değerlendirilen 0,22 m/s çapraz akış hızında ve 4 bar basınçta gerçekleştirilen MF işleminde, rebaudioside A ve stevioside'in sırasıyla % 36 ve 32 oranında tutulduğu görülmüştür. Rebaudioside A'nın düşük seviyede fakat stevioside'in daha yüksek seviyede tutulduğu 0,44 m/s ve 4 barda gerçekleştirilen MF işlemi, diğer performans kriterleri açısından 0,22 m/s ve 4 barda gerçekleştirilen işleme yakın performans sergilemiş ve saf rebaudioside A üretimi için en iyi performans sağlayan işlem olarak önerilmektedir.

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada, seramik Al_2O_3 destekleri kullanılarak Al_2O_3 mikrofiltrasyon membranları hazırlanmış ve bu mikrofiltrasyon membranlarının stevia ekstraktının berraklaştırılması ve/veya renk giderilmesindeki performansları belirlenmiştir. 4 farklı çapraz akış hızı (0,22, 0,30, 0,38 ve 0,44 m/s) ve 3 farklı çapraz membran basıncında (2, 3 ve 4 bar) gerçekleştirilen mikrofiltrasyon denemelerinde zamana bağlı permeat akılarındaki değişim incelenmiş ve seramik membranların filtrasyon performansları belirlenmiştir. Filtrasyon öncesinde stevia ana ekstraktının ve filtrasyon sırasında zamana bağlı alınan permeat numunelerinin % transmitans, renk ve refraktif indeks değerleri ölçülmüştür. Ayrıca ana ekstrakt ve filtrasyon sırasında toplanan permeatlar birleştirildikten sonra oluşturulan toplam permeat örneklerinin % transmitans, renk ve refraktif indeks değerlerinin yanısıra toplam kuru madde, rebaudioside A ve stevioside içerikleri de belirlenmiştir.

Genel olarak, stevia bitkisinin mikrofiltrasyonunda % transmitans değerlerinin % 60 - 241 oranında arttığı görülmüş ve tüm çapraz akış hızı değerlerinde 4 bar çapraz membran basıncında en yüksek % transmitans artışı olduğu belirlenmiştir. Stevia ekstraktının mikrofiltrasyonu sonucu renginin % 27 – 68 oranında, suda çözünür madde miktarının % 23 – 55 oranında ve toplam katı madde miktarının ise % 14 – 32 oranında azaldığı gözlenmiştir. Tüm L^* değerlerinin % 13 – 27 oranında artması ile birlikte filtrasyon sonrası rengin parlaklığının ve beyaza yakınlık durumunun arttığı, a^* değerlerinin azalarak permeat numunelerinin yeşil renginin % 173 – 278 oranında öne çıktığı ve tüm mikrofiltrasyon denemelerinde filtrasyon öncesi ana ekstraktın koyu kahverengiye yakın olan renginin, filtrasyon sonrası yeşile doğru yaklaştığı görülmüştür. Mikrofiltrasyon işlemleri sonucu b^* değerlerinin % 27 – 50 oranında azalması ile renkteki sarılığın azaldığı belirlenmiştir. c^* değerlerinin filtrasyon işlemleri sonrasında azalması sonucu ekstraktın renginin canlılık durumunun da azaldığı görülmüştür. Ana ekstraktın renginin 85 – 86 olan doygunluk değerlerininin (h) filtrasyon sonrası 92 – 103 değerlerine ulaştığı ve sonuç olarak mikrofiltrasyon işlemleri sonucu ektrat renginin doygunluğunun arttığı görülmüştür.

Seçilen tüm çapraz akış hızları ve çapraz membran basınçlarında gerçekleştirilen mikrofiltrasyon işlemlerinde, filtrasyonun ilk 5. dakikasında ölçülen permeat akılarının benzer

olduğu bulunmuş, filtrasyonun işlemlerinin 30. dakikasından sonra membranların tıkanması sonucu akılarda hızlı bir düşüş yaşandığı ve daha sonra akıların hemen hemen sabit değerlerde seyrettiği gözlenmiştir. Çapraz akış hızının ve çapraz membran basıncının artırılmasının permeat akısının iyileştirilmesi üzerine ciddi düzeyde bir etkisi olmadığı görülmüştür. En yüksek % transmitans artışı, renkte % azalma ve toplam katı madde miktarında % azalma ve en düşük °brikste azalma oranı göz önüne alındığında, en iyi performans gösteren mikrofiltrasyon işleminin 0,22 m/s çapraz akış hızı ve 4 bar çapraz membran basıncında gerçekleştirilen işlem olduğu görülmüştür. Yüksek saflıkta rebaudioside A üretimi açısından, diğer performans kriterleri yanısıra en düşük % rebaudioside A ve en yüksek % stevioside tutulması göz önüne alındığında ise en iyi performansın 0,44 m/s çapraz akış hızı ve 4 barda elde edildiği bulunmuştur.

6. ÖNERİLER

Tübüler seramik membranlar kullanılarak stevia ekstraktının mikrofiltrasyonunu amaçlayan bu çalışmada elde edilen sonuçlar doğrultusunda konu ile ilgili yapılacak çalışmalara ilişkin öneriler aşağıda sıralanmıştır:

1. Stevia ekstratında membran tıkanıklığına sebep olan maddelerin yüksek miktarlarda bulunması sebebiyle mikrofiltrasyon işlemlerinde düşük permeat akıları elde edilmiş olup filtrasyon süresince bu permeat akılarının belirgin olarak düştüğü de gözlenmiştir. Mikrofiltrasyon işlemleri öncesi stevia ekstratına uygulanacak koagülasyon/flokülasyon veya santrifügasyon gibi ön işlemler permeat akılarının artmasına yardımcı olacak, membranların tıkanıklığının daha düşük seviyelerde olmasını sağlayacaktır.
2. Membran tıkanıklığının çözümünde yol gösterici olması açısından mikrofiltrasyon işlemleri sırasında gözlenen membran tıkanıklığında hangi tıkanma mekanizmasının baskın olduğunun belirlenmesi önerilmektedir.
3. Bu çalışmada stevia ekstraktının mikrofiltrasyonu için seçilen çapraz akış hızları 0,22 – 0,44 m/s aralığında olup bunlar nispeten düşük çapraz akış hızlarıdır. Stevia ekstraktının mikrofiltrasyon işlemlerinin daha yüksek çapraz akış hızlarında farklı çapraz membran basınçlarında gerçekleştirilerek seramik membranların bu koşullarda da performanslarının belirlenmesi önerilmektedir.
4. Bu çalışmada stevia ekstraktının mikrofiltrasyonu denemeleri 2, 3 ve 4 bar çapraz membran basınçlarında gerçekleştirilmiştir. Stevia ekstraktının seramik mikrofiltrasyon membranları kullanılarak berraklaştırılması ve/veya renginin giderilmesi işlemlerinin farklı çapraz akış hızlarında daha yüksek çapraz membran basınçlarında gerçekleştirilerek seramik membranların bu koşullarda da performanslarının belirlenmesi önerilmektedir.
5. Stevia ekstraktının berraklaştırılması ve/veya renginin giderilmesi, seramik tübüler destekler ve seramik MF membranları kullanılarak ya da seramik MF ve seramik UF

membranları kullanarak sıralı filtrasyon ile ya da yalnızca seramik UF membranları kullanarak da denenebilir.

6. Mikrofiltrasyon işlemlerinde kullanılan membranların temizlenme koşullarının belirlenmesi membranların tekrar tekrar kullanılabilirmeleri açısından önemli olacaktır.



KAYNAKLAR

- Abadi, S. R. H., Sebzari, M. R., Hemati, M., Rekabdar, F., ve Mohammadi, T. (2011). Ceramic membrane performance in microfiltration of oily wastewater. *Desalination*, 265(1–3), ss. 222–228. Elsevier B.V. tarihinde <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.07.055> adresinden erişildi.
- Abdel-Fatah, M. A. (2018). Nanofiltration systems and applications in wastewater treatment: Review article. *Ain Shams Engineering Journal*, 9(4), ss. 3077–3092. Ain Shams University. tarihinde <https://doi.org/10.1016/j.asej.2018.08.001> adresinden erişildi.
- Abelyan, L. A., ve Sembilan, N. (2010). (12) United States Patent, 3(12).
- Akhtar, A., Subbiah, S., Mohanty, K., Sundar, R., Unnikrishnan, R., ve Hareesh, U. S. (2020). Sugarcane juice clarification by lanthanum phosphate nanofibril coated ceramic ultrafiltration membrane: PPO removal in absence of lime pre-treatment, fouling and cleaning studies. *Separation and Purification Technology*, 249(October 2019).
- Ali, A., Ahmed, A., ve Gad, A. (2016). Chemical and microstructural analyses for heavy metals removal from water media by ceramic membrane filtration, ss. 1–12.
- Anonim. (2013). TÜRK GIDA KODEKSİ GIDA KATKI MADDELERİ YÖNETMELİĞİ. 11 Eylül 2022 tarihinde <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2013/06/20130630-4.htm> adresinden erişildi.
- AOAC (1990). Official methods of analysis. 15th ed. Washington, DC: Association of Official Analytical Chemists
- Arslan Kulcan, A., ve Karhan, M. (2021). Effect of process parameters on stevioside and rebaudioside A content of stevia extract obtained by decanter centrifuge. *Journal of Food Processing and Preservation*, 45(2).
- Beolchini, F., Veglio, F., ve Barba, D. (2004). Microfiltration of bovine and ovine milk for the reduction of microbial content in a tubular membrane : a preliminary investigation, 161, ss. 251–258.
- Bhattacharjee, C., Saxena, V. K., ve Dutta, S. (2019). Novel thermal and non-thermal processing of watermelon juice. *Trends in Food Science and Technology*, 93(September), ss. 234–243. Elsevier. tarihinde <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.09.015> adresinden erişildi.
- Bhutia, P. H., ve Sharangi, A. B. (2016). Stevia : Medicinal Miracles and Therapeutic Magic, 2(2), ss. 45–59.

- Biron, D. da S., Santos, V. dos, ve Zeni, M. (2018). *Ceramic membranes applied in separation processes. Mining, Meallurgy and Materials Engineering*. tarihinde <http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-58604-5> adresinden erişildi.
- Brahmachari, G., Mandal, L. C., Roy, R., ve Mondal, S. (2011). Stevioside and related compounds - Molecules of pharmaceutical promise: A critical overview. *Archiv der Pharmazie*, 344(1), ss. 5–19.
- Burggraaf, A. J. (1996). *FUNDAMENTALS OF INORGANIC MEMBRANE SCIENCE AND TECHNOLOGY*.
- Castro-muñoz, R., Díaz-montes, E., ve Cassano, A. (2020). Membrane separation processes for the extraction and purification of steviol glycosides : an overview. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 0(0), ss. 1–23. Taylor & Francis. tarihinde <https://doi.org/10.1080/10408398.2020.1772717> adresinden erişildi.
- Chakraborty, S., Uppaluri, R., ve Das, C. (2020). Combinatorial optimality of membrane morphology and feedstock during microfiltration of bottle gourd juice. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 63, s. 102382. Elsevier Ltd. tarihinde <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2020.102382> adresinden erişildi.
- Chattopadhyay, S., ve Raychaudhuri, U. (2011). Artificial sweeteners – a review.
- Chaturvedula, V. S. P., ve Zamora, J. (2014). Reversed-Phase HPLC Analysis of Steviol Glycosides Isolated from *Stevia rebaudiana* Bertoni. *Food and Nutrition Sciences*, 05(17), ss. 1711–1716.
- Chen, Z., Wei, X., Li, J., ve Di, D. (2012). Preparative separation of Rebaudiana A from commercialized steviol glycosides by macroporous adsorption resins mixed bed. *Separation and Purification Technology*, 89, ss. 22–30. Elsevier B.V. tarihinde <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2012.01.001> adresinden erişildi.
- Chhaya, Majumdar, G. C., ve De, S. (2013). Primary Clarification of Stevia Extract: A Comparison Between Centrifugation and Microfiltration. *Separation Science and Technology (Philadelphia)*, 48(1), ss. 113–121.
- Chhaya, Mondal, S., Majumdar, G. C., ve De, S. (2012). Clarifications of stevia extract using cross flow ultrafiltration and concentration by nanofiltration. *Separation and Purification Technology*, 89, ss. 125–134. Elsevier B.V. tarihinde <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2012.01.016> adresinden erişildi.
- Chhaya, Sharma, C., Mondal, S., Majumdar, G. C., ve De, S. (2012). Clarification of Stevia extract by ultrafiltration: Selection criteria of the membrane and effects of operating

- conditions. *Food and Bioproducts Processing*, 90(3), ss. 525–532. Institution of Chemical Engineers. tarihinde <http://dx.doi.org/10.1016/j.fbp.2011.10.002> adresinden erişildi.
- Çetin, P. (2018). INVESTIGATION OF THE PERFORMANCES OF CERAMIC MICRO / ULTRAFILTRATION MEMBRANES IN STABLE OIL IN WATER EMULSION PURIFICATION, (March).
- Das, A., Golder, A. K., ve Das, C. (2014). Enhanced extraction of rebaudioside-A: Experimental, response surface optimization and prediction using artificial neural network. *Industrial Crops & Products*. Elsevier B.V. tarihinde <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.11.006> adresinden erişildi.
- Das, A., Paul, D., Golder, A. K., ve Das, C. (2015). Separation of Rebaudioside-A from stevia extract: Membrane selection, assessment of permeate quality and fouling behavior in laminar flow regime. *Separation and Purification Technology*, 144, ss. 8–15. Elsevier B.V. tarihinde <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2015.02.004> adresinden erişildi.
- Eren, M. (2020). CERAMIC MICROFILTRATION MEMBRANE DESIGN TOWARDS OIL REMOVAL IN METAL INDUSTRY WASTEWATER STREAMS, (December).
- FAO/WHO, ve JECFA. (2000). *Fifty-first report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, Technical Report Series 891.pdf*. Geneva.
- FAO/WHO, ve JECFA. (2004). *Compendium of Food Additive Specifications, 63rd Meeting* (No. 12). 52. Geneva, Switzerland, 8-17 June 2004.
- FAO/WHO, ve JECFA. (2007). *Compendium of Food Additive Specifications, FAO JECFA Monographs, 68th meeting*.
- FAO/WHO, ve JECFA. (2009). *Safety evaluation of certain food additives*. 60. Geneva.
- FAO/WHO, ve JECFA. (2010). *Compendium of food additive specifications, 73rd Meeting*. Rome.
- FAO/WHO, ve JECFA. (2017). *Compendium of food additive specifications, 84th Meeting*. Rome.
- FAO. (2019). Steviol Glycosides. 12 Eylül 2022 tarihinde <https://www.fao.org/gsfaonline/groups/details.html?id=309> adresinden erişildi.
- Fava Herb. (2022). Stevia Powder. 11 Eylül 2022 tarihinde <http://favaherb.com/product/stevia-powder> adresinden erişildi.
- Fillaudeau, L., ve Carrère, H. (2002). Yeast cells, beer composition and mean pore diameter impacts on fouling and retention during cross-flow filtration of beer with ceramic

- membranes. *Journal of Membrane Science*, 196(1), ss. 39–57.
- Fuh, W., ve Chiang, B.-H. (1990). Purification of Steviosides by Membrane and Ion Exchange Processes. *Journal of Food Science*, 55(5), ss. 1454–1457.
- Gan, Q., Field, R. W., Mckechnie, M. T., ve Shaughnessy, C. L. O. (2001). Beer Clarification by cross-flow Microfiltration.
- Gasmalla, A. ;Yan. R. H. X. (2015). Extraction of rebaudioside-A by sonication from *Stevia rebaudiana* Bertoni leaf and decolorization of the extract by polymers. *Journal of Food Science and Technology*, 52(9), ss. 5946–5953.
- Geuns, J. M. C. (2003). Stevioside. *Phytochemistry*, 64(5), ss. 913–921.
- Giovanetto. (1990). United States Patent (19), (19).
- Hakami, M. W., Alkhudhiri, A., Al-Batty, S., Zacharof, M. P., Maddy, J., ve Hilal, N. (2020). Ceramic microfiltration membranes in wastewater treatment: Filtration behavior, fouling and prevention. *Membranes*, 10(9), ss. 1–34.
- Huang, W., Zhu, Y., Wang, L., Lv, W., Dong, B., ve Zhou, W. (2021). Reversible and irreversible membrane fouling in hollow-fiber UF membranes filtering surface water: effects of ozone/powdered activated carbon treatment. *RSC Advances*, 11(17), ss. 10323–10335. Royal Society of Chemistry.
- Hubert, J., Borie, N., Chollet, S., Perret, J., Barbet-Massin, C., Berger, M., vd. (2015). Intensified Separation of Steviol Glycosides from a Crude Aqueous Extract of *Stevia rebaudiana* Leaves Using Centrifugal Partition Chromatography. *Planta Medica*, 81(17), ss. 1614–1620.
- JECFA. (2010). Steviol glycosides, 10.
- Kootstra, A. M. J., Elissen, H. J. H., ve Huurman, S. (2015). Extraction of steviol glycosides from fresh *Stevia* using acidified water; clarification followed by ultrafiltration and nanofiltration. *National centre for applied research on renewable energy and green resources*, (February), ss. 1–38.
- Kootstra, A. M. J., Elissen, H. J. H., ve Huurman, S. (2016). Extraction of steviol glycosides from fresh *Stevia* using acidified water ; clarification followed by ultrafiltration and Extraction of steviol glycosides from fresh *Stevia* using acidified water ; clarification followed by ultrafiltration and nanofiltratio.
- Lemus-Mondaca, R., Vega-Gálvez, A., Zura-Bravo, L., ve Kong, A. H. (2012). *Stevia rebaudiana* Bertoni, source of a high-potency natural sweetener: A comprehensive review on the biochemical, nutritional and functional aspects. *Food Chemistry*, 132(3),

- ss. 1121–1132. Elsevier Ltd. tarihinde <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.11.140> adresinden erişildi.
- Li, M., Zhao, Y., Zhou, S., ve Xing, W. (2010). Clarification of raw rice wine by ceramic micro filtration membranes and membrane fouling analysis, 256, ss. 166–173.
- Li, M., Zhao, Y., Zhou, S., Xing, W., ve Wong, F. S. (2007). Resistance analysis for ceramic membrane microfiltration of raw soy sauce. *Journal of Membrane Science*, 299(1–2), ss. 122–129.
- Li, W., Dong, H., Yu, H., Wang, D., ve Yu, H. (2018). Global characteristics and trends of research on ceramic membranes from 1998 to 2016: Based on bibliometric analysis combined with information visualization analysis. *Ceramics International*, (January), ss. 1–9. Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. tarihinde <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.121> adresinden erişildi.
- Liu, Y., Di, D., Bai, Q., Li, J., Chen, Z., Lou, S., vd. (2011). Preparative separation and purification of rebaudioside A from steviol glycosides using mixed-mode macroporous adsorption resins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(17), ss. 9629–9636.
- Lorenzo, C., Serrano-Díaz, J., Plaza, M., Quintanilla, C., ve Alonso, G. L. (2014). Fast methodology of analysing major steviol glycosides from *Stevia rebaudiana* leaves. *Food Chemistry*, 157, ss. 518–523.
- Madan, S., Ahmad, S., Singh, G. N., Kohli, K., Kumar, Y., Singh, R., vd. (2010). *Stevia rebaudiana* (Bert.) Bertononi □ A Review, 1(September), ss. 267–286.
- Martínez-Alvarado, J. C., Torrestiana-Sánchez, B., ve Aguilar-Uscanga, M. G. (2017). Isolation of steviol glycosides by a two-step membrane process operating under sustainable flux. *Food and Bioproducts Processing*, 101, ss. 223–230. Institution of Chemical Engineers. tarihinde <http://dx.doi.org/10.1016/j.fbp.2016.11.013> adresinden erişildi.
- McQuate, R. S. (2011). *GRAS ASSESSMENT HIGH PURITY REBAUDIOSIDE A (> 95%), Food Usage Conditions for General Recognition of Safety*. Vista, CA.
- Meric, G. G., Gegic, F., Leblebici, S., Gungor, S., ve Degirmenci, L. (2019). Clarification of *Stevia rebaudiana* Bertoni extract by Ca based silica microspheres. *Heliyon*, 5(7), s. e02062. Elsevier Ltd. tarihinde <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02062> adresinden erişildi.
- Mohanty, K., ve Purkait, M. K. (2011). *Membrane technologies and applications. Membrane Technologies and Applications*.

- Mondal, S., Chhaya, ve De, S. (2012a). Modeling of cross flow ultrafiltration of stevia extract in a rectangular cell. *Journal of Food Engineering*, 112(4), ss. 326–337. Elsevier Ltd. tarihinde <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.05.002> adresinden erişildi.
- Mondal, S., Chhaya, ve De, S. (2012b). *Prediction of ultrafiltration performance during clarification of stevia extract*. *Journal of Membrane Science* (C. 396, ss. 138–148). Elsevier B.V. tarihinde <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2012.01.009> adresinden erişildi.
- Mondal, S., Rai, C., ve De, S. (2013). Identification of Fouling Mechanism During Ultrafiltration of Stevia Extract. *Food and Bioprocess Technology*, 6(4), ss. 931–940.
- Nandi, B. K., Das, B., ve Uppaluri, R. (2010). MEMBRANE AND EVALUATION OF FOULING MECHANISM, (2011), ss. 1–21.
- Nandi, B. K., Das, B., Uppaluri, R., ve Purkait, M. K. (2009). Microfiltration of mosambi juice using low cost ceramic membrane. *Journal of Food Engineering*, 95(4), ss. 597–605. Elsevier Ltd. tarihinde <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2009.06.024> adresinden erişildi.
- Nandi, B. K., Moparthy, A., Uppaluri, R., ve Purkait, M. K. (2009). Chemical Engineering Research and Design Treatment of oily wastewater using low cost ceramic membrane : Comparative assessment of pore blocking and artificial neural network models. *Chemical Engineering Research and Design*, 88(7), ss. 881–892. Institution of Chemical Engineers. tarihinde <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2009.12.005> adresinden erişildi.
- Nikolova-Damyanova, B., Bankova, V., ve Popov, S. (1994). Separation and quantitation of stevioside and rebaudioside a in plant extracts by normal-phase high performance liquid chromatography and thin-layer chromatography: A comparison. *Phytochemical Analysis*, 5(2), ss. 81–85.
- O'Donnell, K., ve Kearsley, M. W. (2012). *Sweeteners and Sugar Alternatives in Food Technology: Second Edition*. *Sweeteners and Sugar Alternatives in Food Technology: Second Edition*.
- Oehme, A., Ursula, W., ve Matthias, W. (2017). Original article Steviol glycosides are not altered during commercial extraction and purification processes, 2016(2010), ss. 1–7.
- Pabby, A. K., Rizvi, S. S. H., Sastre, A. M., ve Press, C. R. C. (2009). *Handbook of Membrane Separations Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications*.
- Pafylas, I., Cheryan, M., Mehaia, M. A., ve Saglam, N. (1996). Microfiltration of milk with

- ceramic membranes. *Food Research International*, 29(2), ss. 141–146.
- Payzant, J. D., ve Kenneth, J. (1999). United States Patent (19), (19).
- Perrier, J. D., Mihalov, J. J., ve Carlson, S. J. (2018). FDA regulatory approach to steviol glycosides. *Food and Chemical Toxicology*, 122(September), ss. 132–142. Elsevier. tarihinde <https://doi.org/10.1016/j.fct.2018.09.062> adresinden erişildi.
- Philippe, R. N., De Mey, M., Anderson, J., ve Ajikumar, P. K. (2014). Biotechnological production of natural zero-calorie sweeteners. *Current Opinion in Biotechnology*, 26, ss. 155–161. Elsevier Ltd. tarihinde <http://dx.doi.org/10.1016/j.copbio.2014.01.004> adresinden erişildi.
- Prakash, DuBois, G. E., King, G. A., ve Upreti, M. (2007). Rebaudioside A composition and method for purifying Rebaudioside A, 1(19).
- Prakash, I., DuBois, G. E., Clos, J. F., Wilkens, K. L., ve Fosdick, L. E. (2008). Development of rebiana, a natural, non-caloric sweetener. *Food and Chemical Toxicology*, 46(7 SUPPL.), ss. 75–82.
- Prakash, I., Markosyan, A., ve Bunders, C. (2014). Development of next generation stevia sweetener: Rebaudioside M. *Foods*, 3(1), ss. 162–175.
- Puri, M., Sharma, D., ve Tiwari, A. K. (2011). Downstream processing of stevioside and its potential applications. *Biotechnology Advances*, 29(6), ss. 781–791. Elsevier Inc. tarihinde <http://dx.doi.org/10.1016/j.biotechadv.2011.06.006> adresinden erişildi.
- Purkayastha vd. (2012). United States Patent : 7526361.
- Ranieri, G., ve Mazzei, R. (2016). Use of a Ceramic Membrane to Improve the Membrane Reactor.
- Rao, A. B., ve Prasad, E. (2012). Simple extraction and membrane purification process in isolation of steviosides with improved organoleptic activity. *Advances in Bioscience and Biotechnology*, 03(04), ss. 327–335.
- Rao, A. B., Reddy, G. R., Ernala, P., Sridhar, S., ve Ravikumar, Y. V. L. (2012). An improvised process of isolation, purification of steviosides from *Stevia rebaudiana* Bertoni leaves and its biological activity. *International Journal of Food Science and Technology*, 47(12), ss. 2554–2560.
- Reis, M. H. M., Da Silva, F. V., Andrade, C. M. G., Rezende, S. L., Wolf MacIel, M. R., ve Bergamasco, R. (2009). Clarification and purification of aqueous stevia extract using membrane separation process. *Journal of Food Process Engineering*, 32(3), ss. 338–354.
- Roy, A., ve De, S. (2014). Extraction of steviol glycosides using novel cellulose acetate

- phthalate (CAP) - Polyacrylonitrile blend membranes. *Journal of Food Engineering*, 126, ss. 7–16. Elsevier Ltd. tarihinde <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.10.035> adresinden erişildi.
- Roy, A., ve De, S. (2015). Resistance-in-series model for flux decline and optimal conditions of Stevia extract during ultrafiltration using novel CAP-PAN blend membranes. *Food and Bioproducts Processing*, 94, ss. 489–499. Institution of Chemical Engineers. tarihinde <http://dx.doi.org/10.1016/j.fbp.2014.07.006> adresinden erişildi.
- Roy, A., Moulik, S., Sridhar, S., ve De, S. (2015). Potential of extraction of Steviol glycosides using cellulose acetate phthalate (CAP) – polyacrylonitrile (PAN) blend hollow fiber membranes. *Journal of Food Science and Technology*, 52(11), ss. 7081–7091.
- Saraiva, A., Carrascosa, C., Raheem, D., ve Ramos, F. (2020). Natural Sweeteners : The Relevance of Food Naturalness for Consumers , Food Security Aspects , Sustainability and Health Impacts.
- Schäfer, J., Bast, R., Atamer, Z., Nöbel, S., Kohlus, R., ve Hinrichs, J. (2018). Concentration of skim milk by means of dynamic filtration using overlapping rotating ceramic membrane disks. *International Dairy Journal*, 78, ss. 11–19. Elsevier Ltd. tarihinde <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2017.10.004> adresinden erişildi.
- Schiffer, S., Hartinger, M., Matyssek, A., ve Kulozik, U. (2020). On the reversibility of deposit formation in low temperature milk microfiltration with ceramic membranes depending on mode of adjustment of transmembrane pressure and wall shear stress. *Separation and Purification Technology*, 247(January), ss. 1–9.
- Scott, K. (1998). Introduction to Membrane Separations.
- Scott, K., ve Hughes, R. (1996). *Industrial Membrane Separation Technology*.
- Serra-Majem, L., ve Raposo, A. (2018). *Sweeteners : Safety , Nutritional Aspects and Benefits in Food and Beverages*.
- Shi, C., Rackemann, D. W., Moghaddam, L., Wei, B., Li, K., Lu, H., vd. (2019). Ceramic membrane filtration of factory sugarcane juice: Effect of pretreatment on permeate flux, juice quality and fouling. *Journal of Food Engineering*, 243(August 2018), ss. 101–113.
- Silva, F. V., Bergamasco, R., Andrade, C. M. G., Pinheiro, N., Machado, N. R. C. F., Reis, M. H. M., vd. (2007). Purification process of stevioside using zeolites and membranes. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 5.
- Sondhi, R., Bhave, R., ve Jung, G. (2003). Applications and benefits of ceramic membranes. *Membrane Technology*, (11 NOVEMBER), ss. 5–8.

- Swithers, S. E. (2013). Artificial sweeteners produce the counterintuitive effect of inducing metabolic derangements. *Trends in Endocrinology & Metabolism*, ss. 1–11. Elsevier Ltd. tarihinde <http://dx.doi.org/10.1016/j.tem.2013.05.005> adresinden erişildi.
- Vanneste, J., Sotto, A., Courtin, C. M., Van Craeyveld, V., Bernaerts, K., Van Impe, J., vd. (2011). Application of tailor-made membranes in a multi-stage process for the purification of sweeteners from *Stevia rebaudiana*. *Journal of Food Engineering*, 103(3), ss. 285–293. Elsevier Ltd. tarihinde <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2010.10.026> adresinden erişildi.
- Vladisavljević, G. T., Vukosavljević, P., ve Bukvić, B. (2003). Permeate flux and fouling resistance in ultrafiltration of depectinized apple juice using ceramic membranes. *Journal of Food Engineering*, 60(3), ss. 241–247.
- WHO. (2022). Online public consultation: draft guideline on use of non-sugar sweeteners. tarihinde <https://www.who.int/news-room/articles-detail/online-public-consultation-draft-guideline-on-use-of-non-sugar-sweeteners> adresinden erişildi.
- Woelwer-Rieck, U., Lankes, C., Wawrzun, A., ve Wüst, M. (2010). Improved HPLC method for the evaluation of the major steviol glycosides in leaves of *Stevia rebaudiana*. *European Food Research and Technology*, 231(4), ss. 581–588.
- Yadav, N., Anand, D., Kola, K., ve Naz, I. (2020). A review on advanced physico-chemical and biological textile dye wastewater treatment techniques. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 0123456789. Springer Netherlands. tarihinde <https://doi.org/10.1007/s11157-020-09543-z> adresinden erişildi.
- Yaltrık, K. (2017). PREPARATION AND APPLICATION OF SUBNANO CERAMIC FILTRATION MEMBRANES FOR ORGANIC SPECIES REMOVAL FROM AQUEOUS STREAMS, (July).
- Yılmaz, K. (2016). RHEOLOGICAL CHARACTERIZATION AND EXTRUSION OF ALUMINA BASED PASTES FOR THE PREPARATION OF TUBULAR CERAMIC MEMBRANE SUPPORTS A Thesis Submitted to, (March).
- Zhang, S. Q., Kumar, A., ve Kutowy, O. (2000). Membrane-based separation scheme for processing sweeteners from stevia leaves. *Food Research International*, 33(7), ss. 617–620.
- Zimmermann, B. F., Woelwer-Rieck, U., ve Papagiannopoulos, M. (2012). Separation of Steviol Glycosides by Hydrophilic Liquid Interaction Chromatography. *Food Analytical Methods*, 5(2), ss. 266–271.

