

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

MEYVELERİN DONDURARAK
KURUTULMASI

Nesrin ÖZENİR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

GEBZE

2009

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

MEYVELERİN DONDURARAK
KURUTULMASI

Nesrin ÖZENİR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI: DOÇ. DR. HASAN SADIKOĞLU

GEBZE
2009



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 25/11/2009 tarih ve 2009.9.36.... sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 14 Aralık 2009 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Nesrin ÖZENİR 'in tez çalışması Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Hasan SADIKOĞLU

ÜYE

: Prof. Dr. Alaittin HASTAOĞLU

ÜYE

: Doç. Dr. Ercan ERTÜRK

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 25../11../2009 tarih ve 2009../36.... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI : MEYVELERİN DONDURARAK KURUTULMASI
YAZARIN ADI : NESRİN ÖZENİR

Kurutma, meyve ve sebze gibi tarımsal ürünlerin saklanması ve korunmasında kullanılan en eski metotlardan biridir. Dondurarak kurutma, kuruma işleminin süblimasyon ile gerçekleştiği pahalı ve karmaşık bir kurutma metodudur. Akla gelebilecek herhangi bir meyve dondurularak kurutulabilir. Bu konuda en fazla rastalanan meyvelerden biri olan elma, meyve tüketimi alanında çok önemli bir yere sahiptir ve hem taze olarak hem de kurutulmuş halde tüketimi oldukça yaygındır.

Bir ürünün kuruma karakteristiğinin belirlenmesi, kurutma işlemi ve kurutma tesislerinin dizayn ve kurulumunda kolaylık sağlar. Kuruma kinetiği, kurutma deneyleri ve sistemin matematiksel modellenmesi ile belirlenebilmektedir. Bu çalışmada, değişen kuruma zaman aralıkları kullanılarak elma için kuruma kinetiği oluşturulmuştur. Ayrıca, literatürde mevcut farklı kuruma modelleri denenerek matematiksel modelleme çalışması uygulanmıştır. Deneyler, pilot ölçekli tepsili tipteki dondurarak kurutucuda gerçekleştirilmiştir. Çalışmada yer alan bütün kurutma deneylerinde kurutma odasındaki basıncı 10 Pa'a sabitlenmiştir. Plaka sıcaklığı ise -40°C'dan başlayarak adım adım 20°C'a çıkartılmıştır. 21 saatlik toplam kurutma işlemi tamamlanıncaya kadar her 2 saatte bir elmada meydana gelen kütle kaybı ölçülmüştür ve bu veriler sayesinde kuruma eğrisi oluşturulmuştur. Kuruma eğrisi, zamana karşılık değişen nem oranı olarak gösterilmiştir.

Çalışmada 11 farklı model kullanılmıştır. Modellerin çözümü en küçük kareler yaklaşımı kullanılarak nonlineer regresyon ile gerçekleştirilmiştir ve regresyon katsayısı metodu ile de kuruma eğrisinin belirlenmesi için uygunlukları karşılaştırılmıştır. Küp haline getirilmiş elma parçalarının dondurarak kurutulmasında kuruma kinetiğini en iyi temsil eden difüzyon modeli Page modeli (Regresyon katsayısı: 0,991564) olarak belirlenmiştir.

SUMMARY

TITLE OF THE THESIS : FREEZE DRYING OF FRUITS

AUTHOR : NESRİN ÖZENİR

Drying is one of the oldest methods for the preservation of agricultural products such as fruits and vegetables. Freeze drying is an expensive and complex drying method where dehydration is carried out by sublimation. Freeze drying process can be applied for any fruit. Apple is one of the most common fruit that it has a significant share in fruit consumption both in fresh and dried form. It is also an important ingredient for many food products such as cakes, cereals etc.

Drying characteristics of a product can provide useful information for designing, construction and operating of dryer plants. Drying kinetics data can be determined by drying experiments and used to verify mathematical models. In this study, drying kinetics of apple cubes were determined experimentally by measuring weight loss with time. The experimental drying data were used to determine model parameters for different diffusion models. The experiments were conducted using a pilot scale tray freeze dryer. The chamber is set at the lowest value of 10 Pa of vacuum pump while plate temperature was slowly increased from -40°C to 20°C for drying experiments. The weight loss of apple cubes is measured and recorded for every 2 hours until the all drying operation is completed (21 hours). The measured data are used to obtain drying rate curves. For this purpose, the moisture ratio versus time curves were plotted.

Eleven different diffusion models were studied to find the best diffusion model to represent freeze drying of apple cubes. In order to find parameters of the different diffusion model equations, nonlinear regression analysis were performed by using least-squares approach. The non-linear regression analysis showed that best diffusion model that describes the freeze drying of apple cubes is the Page model where regression coefficient is 0,991564.

TEŞEKKÜR

Başlamış olduğum bu yolun her aşamasında bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen ve her türlü konuda desteğini gösteren saygıdeğer hocam Doç. Dr. Hasan SADIKOĞLU' na,

Kıymetli zamanlarını ayırarak tez savunmama katılan jüri üyeleri Prof. Dr. Alaittin HASTAOĞLU' na ve Doç. Dr. Ercan ERTÜRK'e,

Deneysel çalışmalarımı gerçekleştirdiğim dondurarak kurutucuyu kullanmamda yardımcı olan Araştırma Görevlisi Öznur KAYHAN ve diğer bütün hocalarıma ve arkadaşlarıma,

Çalışmalarımın yazıya dökülmesi ve düzenlenerek basıma uygun hale getirilmesi aşamasında hiçbir yardımdan kaçınmayan ve bana kılavuzluk eden başta Sayın Sinan ACABAY ve Sayın Ercan DEMİR olmak üzere diğer tüm GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü çalışanlarına,

Bugünlere gelmemde en büyük emeğe sahip, maddi ve manevi anlamda desteklerini her daim gösteren ve yanımda olan sevgili babam Ekrem ÖZENİR ve sevgili annem Safiye ÖZENİR'e,

Son olarak, çalışmalarım süresince karşılaştığım her tür sorunun üstesinden gelmemde bana yardımcı olan Mustafa İĞDELİOĞLU ve Güzin İĞDELİOĞLU' na ve ailemin diğer tüm bireylerine teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xii
 1. GİRİŞ	 1
 2. DONDURARAK KURUTMA	 9
2.1. Dondurarak Kurutmanın Uygulama Alanları	14
2.2. Gıda Sektöründe Meyvelerin Dondurarak Kurutulması	14
2.3. Meyvelerde Dondurarak Kurutmanın Tercih Nedenleri	18
2.4. Meyvelerin Dondurarak Kurutulmasında Meydana Gelebilecek Zorluklar	19
2.4.1. Rehidrasyon Etkisi	20
 3. PROSES EKİPMANLARI	 21
3.1. Pilot Ölçekli Dondurarak Kurutucular	21
3.2. Endüstriyel Dondurarak Kurutucular	23
3.2.1. Tepsili ve Farmasötik (Eczacılık Amaçlı) Dondurarak Kurutucular	23
3.2.2. Kesikli Dondurarak Kurutucular	26
3.2.3. Sürekli Dondurarak Kurutucular	28
3.2.4. Tünel Tipi Dondurarak Kurutucular	30
3.2.5. Vakum-Sprey Dondurarak Kurutucular	31
3.3. Manifold Tipi Dondurarak Kurutucular	32
 4. DONDURARAK KURUTMA İŞLEMİ	 35
4.1. Hazırlık Aşaması	36
4.2. Dondurma Aşaması	39
4.3. Birinci Kurutma Aşaması	41

4.4. İkinci Kurutma Aşaması	45
4.5. Paketleme Ve Saklama	47
5. DENEYSEL ÇALIŞMA	49
5.1. Meyvenin Hazırlanması ve Dondurulması	49
5.2. Dondurarak Kurutucu ve Deney Uygulama Basamakları	50
5.3. Kuruma Eğrilerinin Matematiksel Modellemesi	53
6.SONUÇLAR VE TARTIŞMA	58
7. KAYNAKLAR	72
8. ÖZGEÇMİŞ	76

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

a, b, c, n	Boyutsuz kuruma sabitleri
k, k_0, k_1	Kuruma hızı katsayıları ($1/h$)
X	Toplam nem içeriği
X_{kb}	Kuru baz toplam nem içeriği (kgsu/kgkatı)
MR	Nem oranı
L	Elma küplerinin yarı kalınlığı (m)
R	Regresyon katsayısı
T	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)
T_{scor}	Kavrulma sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
t	Zaman (saat)
F_0	Fourier sayısı (D_0t/r^2)
N	Deney sayısı

Alt ve Üst İndisler

0	Başlangıç
e	Denge
i	Deney numarası
scor	Kavrulma
D	Deneysel
M	Model

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Faz Diyagramı	11
2.2. Dondurarak kurumuş meyvenin gözenekli yapısı	17
3.1. Pilot dondurarak kurutucu	22
3.2. Endüstriyel dondurarak kurutucu yerleşim planı	24
3.3. Kesikli dondurarak kurutucu	27
3.4. Conrad dondurarak kurutucu	39
3.5. Conrad sürekli dondurarak kurutucu elemanları	30
3.6. Tipik bir tünel tipi dondurarak kurutucunun şematik diyagramı	30
3.7. Vakum-sprey dondurarak kurutucu görünümü	32
3.8. Düşük ısılı döndürmeli banyoda kabuksal donma oluşumu	33
3.9. Manifold dondurarak kurutucuda kullanılan şişenin görünümü	34
3.10. Manifold tipi dondurarak kurutucu temel elemanları	34
4.1. Basitleştirilmiş dondurarak kurutma ünitesi	35
4.2. Farklı çekirdekleşme sıcaklıklarının buz kristalleri oluşumu üzerine etkisi	40
4.3. Birincil kurutma boyunca, farklı yapıların su buharı difüzyonu üzerine etkisi	40
4.4. Dondurarak kurutma işlemi için süblimasyon döngüsü	43
5.1. Çalışmada kullanılan dondurarak kurutucu	51
6.1. Kuruma hızının zamanla değişimi	59
6.2. Nem içeriğinin zamanla değişimi	60
6.3. Newton modeli uygulaması	62
6.4. Page modeli uygulaması	63
6.5. Modifiye Page 1 modeli uygulaması	64
6.6. Modifiye Page 2 modeli uygulaması	64
6.7. Henderson-Pabis modeli ile elde edilen sonuçlar	65
6.8. Logaritmik model ile elde edilen sonuçlar	66
6.9. İki-terimli model uygulaması	67
6.10. İki-terimli eksponensiyel model uygulaması	68
6.11. Wang ve Singh modeli ile elde edilen sonuçlar	69
6.12. Difüzyon yaklaşım modeli ile elde edilen sonuçlar	70
6.13. Alvarez-Legues modeli ile elde edilen sonuçlar	71

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Geleneksel kurutma ve dondurarak kurutmanın karşılaştırılması	12
5.1. Dondurarak kurutma işleminin uygulama basamakları	52
5.2. Dondurarak kurutma işleminde işlem süresi, ortalama kütle kaybı ve kuru bazda toplam nem içeriği	53
5.3. Kuruma işlemi için kullanılan amprik ve yarı amprik matematiksel modeller	55
6.1. Zamana karşılık kuruma hız değerleri	58
6.2. Kullanılan matematiksel modeller için hesap edilen parametre ve regresyon katsayıları	61

1. GİRİŞ

Kurutma, ısı ve kütle transferinin sürekli şekilde gerçekleştiği karmaşık bir işlemdir. Bu işlem süresince madde içerisindeki su (ya da diğer uçucu çözücüler) uygulanan ısı ile birlikte buharlaşırlar. Buhar haline geçen suyun katı maddenin ortamından uzaklaştırılması da kurutma işleminin bir parçasını oluşturmaktadır. Kurutma işlemi boyunca su, kurutulan maddenin iç kısmından, buhar halinde uzaklaştığı yer olan maddenin yüzeyine doğru hareket eder. İşlem süresince ısı, ürünün çevresinden yüzeyine transfer olur ve bu ısının bir kısmı da ürünün iç kısmına geçerek sıcaklığın artmasıyla birlikte su buharı oluşumunu sağlar. İç kısımlara geçmeden kalan ısı yüzeydeki suyun buharlaştırılması için kullanılır [Dikbasan, 2007].

Kurutma işlemi kimyasal, tarımsal, biyoteknoloji, gıda, polimer, seramik, eczacılık, mineral işleme gibi alanlarda en temel işlemlerden biridir. Literatürde 400'den fazla kurutucu olduğu ve bunun 100'den fazlasının çok yaygın şekilde kullanıldığı bilinmektedir [Mujumdar and Devahastin, 2000].

Meyve ve sebzeler yüksek oranda vitamin ve mineral içerdiklerinden insan beslenmesinde önemli bir yer teşkil ederler. Meyve ve sebzeler %80' den fazla su içeriğine sahiptir ve bu yüzden kolay bozulabilirler. Hasat işleminden sonra meyve ve sebzeler kendilerine has koşullarda saklanmalı, nakliye edilmeli ve depolanmalıdır. Aksi takdirde önemli ölçüde su, mineral ve vitamin kaybına uğrarlar ve çürürler. Uygun olmayan depolama ve taşıma koşullarından dolayı gelişmiş ülkelerde dahi hasat edilen meyve ve sebzenin yaklaşık % 30'u kullanılamamaktadır. [Dikbasan, 2007].

Kurutma işlemi, meyve ve sebzelerin hasat mevsimi dışında da tüketilmesinin sağlanabildiği en eski saklama yöntemlerinden biridir. Tarım ürünlerinin kurutulmasındaki en büyük sebep, raf ömrünü uzatma, saklama süresince kayıpları en aza indirme ve taşıma kolaylığı sağlamaktır. Kurutmadaki asıl amaçlar şu şekilde sıralanabilir [Dikbasan, 2007]:

- Kurumuş haldeki bir gıda maddesi, bakteri, küf veya böceklerin gelişmesiyle oluşacak herhangi bir bozunmaya karşı daha dayanıklıdır.
- Kurutma ile gıda maddesinin yüksek besin değeri ve lezzet kalitesi korunabilir.
- Paketleme, depolama ve transfer işlemleri kuru maddeler içi çok daha basit ve ucuzdur çünkü kuru haldeki gıda maddesi ağırlıkça ve hacimce daha düşük seviyededir.
- Öğütme, karıştırma ve ayırma işlemleri, kuru gıdalar için çok daha kolaydır.
- Kurutma işlemi boyunca gerçekleşen su transferi ve ısı uygulaması ile böcek ve diğer organizmalar yok edilebilir. Bu sebeple kurutma işlemi gıdalar için ayrıca iyi bir sağlıklı hale getirme işlemidir.

Meyve ve sebzelerin kurutulması bir çok avantaj sağlamasına rağmen, işlemin gerçekleşmesini sağlayan ısı ve kütle transferi mekanizmaları diğer taraftan bazı değişimlere sebep olarak ürünün kalitesini düşürebilirler. Meydana gelen bu fiziksel değişimler, büzüşme, çökelme, şişme, kırılma, çatlama ve kristalizasyon şeklinde olabilmektedir. Bazı durumlarda, istenen veya istenmeyen kimyasal ya da biyokimyasal reaksiyonlar sonucunda maddenin tat, koku, renk, görünüş gibi özelliklerinde değişiklik görülebilir [Mujumdar and Devahastin, 2000].

Tarım sektöründe gelişmiş pek çok ülke, oldukça büyük miktarlarda gıda maddesini raf ömrünü uzatmak, paketleme maliyetini düşürmek, tonaj ağırlığını azaltmak, ürünün görünüşünü geliştirmek, orijinal tadı ve besin değerini korumak amacıyla kurutma işlemine tabi tutar. Bu bakımdan gıda endüstrisinde kurutma işlemine dair yapılan çalışmalar da başlıca hedefler şu şekilde sıralanabilir:

- a) Ekonomik etmenler
- b) Çevresel ilişkiler
- c) Ürün kalitesi

Gıda kurutulmasında birincil amaç saklamayı kolaylaştırmak olsa da kurutma mekanizmasına bağlı olarak ham madde, kalitede mühim değişikliklere sebep olacak farklı bir son ürün haline gelebilir. Buna ek olarak kurutma, çok fazla enerji tüketimine neden olan bir işlemdir. Birçok endüstrileşmiş ülkede kurutma için

harcanan enerji, ülkedeki toplam enerjinin %7 ila %15'ini oluşturmaktadır ve bu oran %25 ile %50 arasında değişen ve düşük sayılabilecek bir verimi sağlamak için gerekli enerjiye denk gelmektedir [Günhan et al., 2005].

Kurutma teknolojisinin en önemli yönlerinden biri de kurutma işleminin ve ekipmanının matematiksel olarak ifade edilmesi yani modellenmesidir. Buradaki amaç dizayn mühendislerinin en uygun işlem koşullarını seçmesine olanak sağlamak ve arzulanan işlem koşulları için en uygun kurutma ekipmanı ve kurutma odası ölçümlerinin yapılmasını kolaylaştırmaktır. Modelleme, sistemi en doğru şekilde karakterize eden matematiksel eşitliklerin düzenlenmesi prensibine dayanır. Bu eşitliklerin çözümü, başlangıç koşulları temel alınarak kurutucu içerisinde herhangi bir noktada işlem parametrelerinin zamanın fonksiyonu olarak belirlenmesini sağlar [Günhan et al., 2005].

Literatürde, meyve ve sebzelerin kurutulmasına yönelik pek çok matematiksel modelleme çalışması mevcuttur. Bunlardan bazıları aşağıda kısaca özetlenmiştir.

Kaya ve arkadaşları [Kaya ve ark., 2007], farklı sıcaklık, hız ve bağıl nemdeki hava ile elma dilimlerinin kurutulması üzerine bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada 35, 45 ve 55°C sıcaklıktaki, 0,2, 0,4 ve 0.6 ms⁻¹ hızdaki ve %40, %55 ve %70 bağıl neme sahip hava koşulları kullanılmıştır. Kuruma işlemi denge nem içeriğine ulaşıncaya kadar devam ettirilmiştir. Deneysel olarak elde ettikleri nem içeriği datalarını literatürde bulunan bazı modellere uygulamışlardır. Bu modeller başlıca Henderseon ve Pabis, Newton ve İki-terimli eksponensiyel modelleridir ve oldukça iyi sonuçlar elde etmişlerdir. Fick difüzyon modelinden faydalanarak nem difüzyon değerlerini elde etmişlerdir. Farklı sıcaklıklarda, kurtulmuş elma dilimleri için sorpsiyon izotermi belirlenmiştir. Çalışmanın sonucunda, sabit denge bağıl nem değerinde artan sıcaklıkla birlikte denge nem içeriğinin arttığını görmüşlerdir. Ayrıca, sabit sıcaklıkta denge nem içeriği artan denge bağıl nem ile artmıştır. Kurutucu havanın sıcaklığının ve hızın artmasıyla da toplam kuruma süresi azalmıştır. Hız veya sıcaklıktaki herhangi bir artış ya da bağıl nemdeki herhangi bir düşüş efektif difüzyon katsayısını düşürmüştür.

Akpınar ve Biçer [Akpınar and Biçer, 2003] elma dilimlerinin konvektif tipte siklon kurutucudaki kuruma davranışlarını incelemişler ve literatürdeki tek-tabaka kuruma modellerini kullanarak matematiksel modelleme üzerine çalışmışlardır. DeneySEL 60, 70 ve 80°C sıcaklığa sahip ve 1 ve 1,5 ms⁻¹ hızındaki kurutucu hava ile gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma şartlarında 12,5 mm kalınlığındaki elma dilimleri 280-540 dakika arasında, 8 mm kalınlığındaki elma dilimleri ise 180-320 dakika arasında kurumuştur. Elmaların kuruma davranışlarını açıklamak için 11 farklı tek-tabaka kuruma modeli karşılaştırılmış ve logaritmik modelin elma örnekleri için kuruma özelliğini ifade eden en iyi model olduğunu belirtmişlerdir. Tek-tabaka kuruma eğrilerini temsil eden matematiksel modeller non-lineer regresyon analiziyle çözümlenmiştir. Kuruma zamanı, nem transferi ve kurutma havasının hızı ve sıcaklığı gibi parametreler göz önüne alındığında elma dilimleri optimum işlem koşullarından daha yüksek koşullarda kurumuşlardır.

Simal et al., [Simal et al., 2005] kivi meyvesinin kuruma kinetiğini belirlemek amacıyla 3 farklı modeli incelemişlerdir. Çalışmaları laboratuvar ölçekli bir kurutucuda iki farklı yöntem ile gerçekleştirilmiştir. İlk olarak yıkanmış ve kabuğu soyulmuş 10⁻² m kenar uzunluğundaki kübik dilimler 30, 40, 50, 60, 70, 80, ve 90°C sıcaklıktaki ve 3 kg/m²s akıya sahip hava ile kurtulmuştur. Diğer bir yöntemde ise yıkanmış ancak kabuğu soyulmamış 6x10⁻³ m kalınlığındaki kivi dilimleri 35 ve 65 °C 'de ve 3 kg/m²s akıdaki hava ile kurutulmuşlardır. Bu çalışmada herhangi bir sabit hız periyoduna rastlanmamış ve bütün kuruma azalan-hız periyodunda gerçekleşmiştir. Uyguladıkları modeller içerisinde en iyi sonucu Page modeli ile elde ettikleri kuruma eğrisinde gözlemlemişlerdir. Diğer taraftan sadece difüzyonel model, farklı sıcaklık ve geometrik koşullar altında model parametrelerinin belirlenmesinde elverişli sonuçlara ulaşıldığını belirtmişlerdir.

Ceylan ve arkadaşları [Ceylan ve ark., 2007], kivi, avokado ve muz gibi bazı tropikal meyvelerin kurumalarına dair deneysel verilerini kullanarak PID kontrollü bir ısı pompası kurutucu dizayn etmişlerdir. Kurutucu hava sıcaklığı 40°C'de sabit tutulmuş ve hızı 0,03 ms⁻¹ ile 0,39 ms⁻¹ arasında değiştirilerek deneyler gerçekleştirilmiştir. Çalışmada muz ve kivin kuruma oranının daha yüksek olduğunu görmüşlerdir ve bunu sebebinin bu meyvelerin avokadoya göre daha

yüksek başlangıç nem içeriğine sahip olmasını göstermişlerdir. Azalan nem içeriği ile birlikte kuruma oranı da azalmıştır. Meyvelerin kuruma kinetikleri literatürde varolan bazı kuruma modelleriyle oluşturulmuştur ve deneysel verilere dayanılarak uygulanan bu modellerden kivi için Newton modelinin, muz ve avokado içinse Page modelinin en iyi sonuçları verdiğini tespit etmişlerdir. Ayrıca kurutucu içerisinde ısı pompası kurutucu sistemi kondenseri haricinde başka bir enerji kaynağının kullanılmasının daha uygun olacağı sonucuna varmışlardır.

Doymaz, [Doymaz, 2007] yapmış olduğu çalışmada kullanım alanı çok geniş olan çilek meyvesinin kuruma kinetiğini laboratuvar ölçekli kurutucu ile incelemiştir. Bu amaçla alkalın etil oleat (alkaline ethyl oleate) çözeltisi ile ön işlemden geçirilmiş ve ön işlemden geçirilmemiş iki farklı çilek örneklerini, 50, 55 ve 65°C sıcaklıklarda $1,2 \text{ ms}^{-1}$ sabit kurutucu hava hızında işleme tabi tutmuştur. Deney sonucunda rehidrasyon karakteristiğine dair incelemede bulunmuş ve ön işlem görmüş çileklerin ön işlem görmemişlere göre daha hızlı rehidrasyon özelliğinde olduğunu tespit etmiştir. Ayrıca çileğin kuruma kinetiğini belirlemede Lewis, Henderson ve Pabis, logaritmik, Page ile Wang ve Singh ince-tabaka kuruma modellerini kıyaslamış ve deneysel kurutma kinetiği datalarını en iyi temsil eden empirik modelin logaritmik model olduğunu tespit etmiştir. Ancak çalışmasına göre, logaritmik model 50–55 °C’ler için uygun sonuçları verirken, 65°C’deki çalışma için Wang ve Sing modelinin daha uygun olduğunu göstermiştir.

Toğrul ve Pehlivan [Toğrul ve Pehlivan, 2002], kayısı meyvesi üzerinde yaptıkları kuruma kinetiği çalışmasında literatürde yer alan 14 farklı model denemişler ve bu modellerden ayrı olarak kendileri de bir model geliştirmişlerdir. Bu amaçla sıcak havanın geçirildiği kurutma odasına asılan farklı hava akış hızlarında (0,2, 0,5, 1,0 ve $1,5 \text{ ms}^{-1}$) ve sıcaklıklarda (50, 60, 70 ve 80°C) işleme tabi tutulmuşlardır. Modellerin uygulanmasında zamanla değişen kuruma hızı ve nem içeriği verilerinden faydalanmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre; sabit hava sıcaklığında ve farklı hava hızlarında nem içeriğinde meydana gelen değişim, sabit hava hızı ve farklı hava sıcaklıklarında gerçekleşen değişime göre daha belirgindir. Tespit ettikleri sabitler ve katsayılar için çoklu regresyon analizi kullanarak en uygun modelin logaritmik model olduğunu göstermişlerdir. Ayrıca geliştirdikleri yeni

modelin de kuruma kinetiğine %99,9 uyum gösterdiğini bulmuşlardır. Bütün bunlara ek olarak logaritmik modelin, kayısının güneşte kurutulmasına dair kuruma eğrisini de ifade eden model olduğunu belirtmişlerdir.

Eliçin ve Saçılık [Eliçin ve Saçılık, 2005], tünel tipi güneş enerjili kurutucu kullanarak ince-tabaka halinde elmanın kurutulmasını incelemiştir. Gerçekleşen deneyler sonucunda güneş enerjili tünel tipli kurutucuda elmalar %82'lik nem içeriğinden %11'lik nem içeriğine 1,5 günde (28 saat) düşerken, açık havada güneş altında bırakılan elmalar bu nem içeriğine 2 günde (32 saat) ulaşmıştır. Elde edilen deneysel veriler Page, logaritmik ve Wang ve Singh modelleri üzerinde denenmiş ve bu modellere ait sabitler non-lineer regresyon analizi ile tespit edilmiştir. Çalışmalarının sonucunda Wang ve Singh modeli için kurumayı destekleyici sonuçlar elde edilmiş ancak Page modelinin daha destekleyici olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca hava koşullarına bağlı olarak, güneş enerjili tünel tipi kurutucu, açık havada güneş altında gerçekleşen kuruma işlemine göre kuruma zamanını %14,28'e varan oranda azaltmıştır.

Velic et al., [Velic et al.,2004] deneysel olarak konvektif kurutucuda kurutulan elmaların kuruma kinetiğini, farklı hava hızlarının ısı taşınımına ve ortalama difüzyon kat sayısına olan etkisini incelediler. Bu amaçla hava kurutma işlemi tepsili bir kurutucuda, 60⁰C sıcaklıkta ve sırasıyla 0,64, 1,00 1,5, 2,00, 2,50 ve 2,75 ms⁻¹ hızındaki hava ile (20x20x5mm) boyutlarındaki elma parçaları ile gerçekleştirilmiştir. Kuruma süresince ürünlerdeki sıcaklık değişimleri, bağıl nem ve kurutucu havanın sıcaklığını ölçmüşlerdir. Rehidrasyon oranı kurumuş maddenin kalitesini belirlemede bir parametre olarak kullanılmıştır. Kinetik eşitlikler eksponensiyel matematik ifadeleri ile belirlenmiştir. Hesaplamalar sonucunda modelin deneysel verilerle iyi şekilde uyum gösterdiğini bulmuşlardır. Hava hızında meydana gelen herhangi bir artış ile nem içeriğinin azalması için gerekli zaman değerinde düşme görülmüştür. Ayrıca havanın hızı arttıkça ısı transfer katsayısında ve efektif difüzyon katsayısında artış meydana gelmiştir. Rehidrasyon süresince, kurutma işlemi ile uzaklaştırılan suyun %72 kadarının geri döndüğü tespit edilmiştir.

Literatürde bir çok kurutma yöntemi mevcuttur. Bunlardan bazıları: güneş ile kurutma, sıcak hava ile kurutma, mikrodalga ile kurutma, püskürterek kurutma, dondurarak kurutma ve ozmotik kurutma olarak sıralanabilir. Bunların içerisinde yer alan dondurarak kurutma, vakumlu bir odada donmuş haldeki üründen suyun süblimasyon ile uzaklaştırılması temeline dayanır. Bu yöntemin diğer kurutma yöntemlerine göre avantajı, çok yüksek kalitede ürün elde edilebilmesidir.

Su içeriği çok yüksek ve hassas yapıda olan meyve ve sebzelerde klasik kurutma tekniklerinin uygulanması çok zor olabilir. Örneğin hava ile kurutma süresince herhangi bir çökme meydana gelerek fiziksel yapıda önemli değişikliklere neden olabilir. Ürün yapısında meydana gelebilecek farklılaşmalar dışında, ürünün besin değerini de yok edici etmenler klasik kurutma tekniklerinde baş edilmesi gereken diğer bir sorundur. Meyve ve sebzeler birer vitamin deposu olmalarına karşın, kurutulmaları esnasında bu özelliklerini yitirebilirler. Sıcak ortamda gerçekleştirilen kurutma işlemlerinde, ürünün içerisindeki besin değeri taşıyan maddeler sıcaklığın etkisiyle kolaylıkla bozunabilirler. Dondurarak kurutma, ürünün yapısal kararlılığının ve besin değerinin korunması açısından en iyi yöntemdir.

Dondurarak kurutma işlemi aşağıdaki safhalardan meydana gelir: (1) Dondurma safhası; (2) Birinci kurutma periyodu ve (3) İkinci kurutma periyodu. Dondurma safhasında, dondurarak kurutulacak gıda maddeleri veya çözeltiler, içerdikleri çözücünün tümü donana kadar soğutulurlar. Birinci kurutma periyodunda, donmuş haldeki çözücü (solvent) süblimasyonla uzaklaştırılır. Bunun için kurutulacak maddenin bulunduğu sistemin (dondurarak kurutucu) basıncı donmuş çözücünün buhar basıncına yakın veya daha az olması gerekir. Süblimasyon için gerekli olan süblimasyon ısısının (2840 kJ/kg) maddeye transferi üstten kurutulmuş tabaka veya alttan dondurulmuş tabaka boyunca sağlanır. Buharlaşmış olan çözücü (su buharı) gözenekli olan kurutulmuş tabaka içinden taşınır. İkinci kurutma periyodu, kurutulacak maddenin içinde bulunan bağlı suyu (donmamış su) uzaklaştırmayı içerir. İkinci kurutma periyodu, birinci kurutma periyodunun bitmesinden hemen sonra başlar ve desorb olmuş bağlı su buharı kurutulmuş tabakanın gözeneklerinden taşınarak maddeden uzaklaştırılır [Sadıkoğlu ve Özdemir, 2001].

Diğer kurutma yöntemleriyle karşılaştırıldığında kural olarak en kaliteli ürün dondurarak kurutma yöntemi ile elde edilebilir. Burada en önemli faktör olan yapısal sertlik, süblimasyonun meydana geldiği yüzeyin donmuş olmasıyla sağlanmaktadır. Bu yapısal sertlik, kurutma işleminden sonra, kurutulmuş maddenin şeklinin bozulmasını da önler. Sonuç olarak dondurarak kurutulmuş maddeye tekrar su ilave edildiğinde, büzülmemiş ve gözenekli yapısı sayesinde hızlı bir şekilde bünyesine su alarak (rehidrasyon), kurutma öncesi yapısına çok yakın bir yapıya ulaşır. Dondurarak kurutulmuş gıda ve biyolojik maddelerin diğer bir avantajı da kurutma işlemi sırasında çok az tat ve aroma kaybına uğramalarıdır. Sıcaklığın çok düşük olması, bağıl nemin düşük olması, lokal olarak su kaybının çok hızlı olması, diğer geleneksel kurutma yöntemlerine göre enzimatik olmayan kararma, gıdanın yapısındaki proteinlerin bozulmasını ve enzimatik reaksiyonları minimuma indirir [Sadıkoğlu ve Özdemir, 2001].

Bu çalışmada amaç, Golden Smith olarak adlandırılan yeşil ve sulu elmanın kuruma kinetiğinin literatürde mevcut bazı kuruma modelleriyle karşılaştırılarak, bu sayede elmanın kuruma davranışının ne şekilde geliştiğinin belirlenmesidir. Bu amaçla elma, yüksek vakum altında dondurarak kuruma işlemine tabii tutulmuştur. Belli zaman aralıklarında elmanın nem içeriğinde meydana gelen değişimler gözlemlenmiş ve hesaplamalarda bu veriler kullanılmıştır.

2. DONDURARAK KURUTMA

Dondurarak kurutma, diğerk adıyla liyofilizasyon, en basit haliyle maddenin içinde bulunan çözücünün genelde suyun dondurulduktan sonra yüksek vakum altında süblimasyonla uzaklaştırılma işlemidir. Birçok ilaç ve gıda maddesi ilk üretildiklerinde yüksek oranda çözücü (su) içerirler ve bu halde paketlenip saklanmaları yüksek su içeriğinden dolayı mümkün değildir. Yine ilaç ve gıda maddeleri sıcaklığa son derece duyarlıdır ve birçok ilaç ve gıda maddesi yüksek sıcaklıkta hem deforme olur hem de aktivitelerini kaybederler. Sıcaklığa duyarlı ve yüksek nem içeriğine sahip maddeler üretildikten hemen sonra nem içerikleri azaltılarak kararlı hale getirilmeleri gerekir. Aksi halde yüksek nem içeriğinden dolayı ürünler üzerinde bakteri, küf, maya gibi istenmeyen, ürünün aktivite ve kalitesini bozacak zararlıların üremesine imkan verecektir. Dondurarak kurutma işlemi çok düşük sıcaklıklarda gerçekleşebildiğinden sıcaklığa duyarlı olan ilaç ve gıdalar rahatlıkla dondurarak kurutulabilirler.

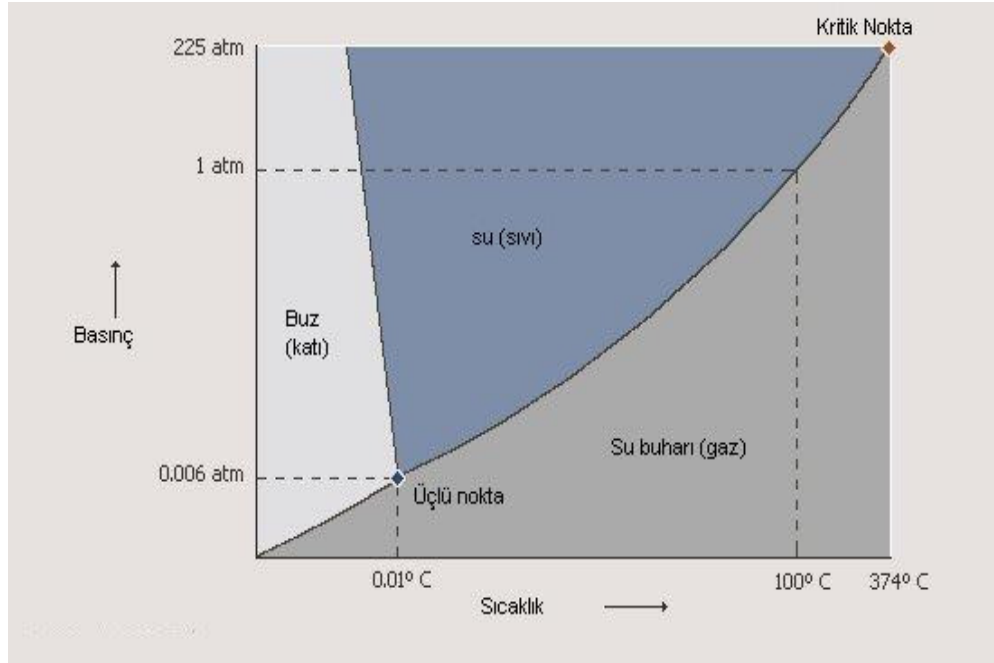
Diğerk kurutma yöntemleriyle karşılaştırıldığında kural olarak en kaliteli ürün dondurarak kurutma yöntemi ile elde edilebilir. Burada en önemli faktör olan yapısal sertlik, süblimasyonun meydana geldiği yüzeyin donmuş olmasıyla sağlanmasıdır. Bu yapısal sertlik, kurutma işleminden sonra, kurutulmuş maddenin şeklinin bozulmasını da önler. Sonuç olarak dondurarak kurutulmuş maddeye tekrar su ilave edildiğinde, büzülmemiş ve gözenekli yapısı sayesinde hızlı bir şekilde bünyesine su alarak (rehidrasyon), kurutma öncesi yapısına çok yakın bir yapıya ulaşır. Dondurarak kurutulmuş gıda ve biyolojik maddelerin diğerk bir avantajı da kurutma işlemi sırasında çok az tat ve aroma kaybına uğramalarıdır. Sıcaklığın çok düşük olması, bağıl nemin düşük olması, lokal olarak su kaybının çok hızlı olması, diğerk geleneksel kurutma yöntemlerine göre enzimatik olmayan kararma, gıdanın yapısındaki proteinlerin bozulmasını ve enzimatik reaksiyonları minimuma indirir [Sadıkoğlu ve Özdemir, 2001].

Dondurarak kurutma işlemi sırasında her gıda maddesinde bağıl su olarak adlandırılan donmamış halde bir miktar suyun bulunması kaçınılmazdır. Bununla birlikte bu suyun bulunduğu nemli bölgedeki geçiş sıcaklığının çok düşük olması

kurutulmuş ürün kalitesini oldukça artırmaktadır. Kurutulacak maddenin içerisinde yeterli miktarda donmuş suyun bulunması, dondurarak kurutma işlemi için oldukça önem taşır. Bununla birlikte dondurarak kurutma, gıdalar için oldukça pahalı bir kurutma yöntemidir. Bunun nedeni, kurutma hızının çok düşük olması ve çok yüksek oranda enerji kullanılmasını gerektiren vakum içermesidir. Dondurarak kurutulmuş ürünün soğutmaya, soğukta saklamaya gerek duymaması, pahalı bedeli ile bir denge sağlamaktadır [Sadıkoğlu ve Özdemir, 2001].

Geleneksel kurutma yöntemleri ile kurutulmaları çok zor olan kahve, soğan, çorba, bazı deniz ürünleri ve meyveler gibi bazı gıda maddeleri giderek artan bir hızla dondurarak kurutma yöntemiyle kurutulmaktadır. Yine ilaç sanayinde de dondurarak kurutma yöntemi giderek artmaktadır. Birçok ilaç, solüsyon halindeyken zamanla bozulmaya uğrarlar. Bunu önlemenin en iyi yolu bu ilaçların dondurularak kurutulmasıdır. Bozulmaya eğilimli bu ilaç solüsyonları, üretilmelerinin hemen ardından dondurarak kurutularak, molekülleri kararlı (stable) hale getirilir ve böylece bu maddeler biyoaktivitelerini korurlar [Sadıkoğlu ve Özdemir, 2001].

Dondurarak kurutma işlemi 3 ana basamaktan oluşur: donma, birincil ve ikincil kurutma evreleri. İlk basamakta tamamen bir katılaşma gerçekleştikten sonra, buzun süblimasyonunda kullanılacak olan ısıyı sağlamak için sıcaklık yavaşça arttırılır. İkincil kurutma evresi, suyun genellikle oda sıcaklığından daha üst sıcaklıklarda desorpsiyon ile uzaklaştırılmasını içerir [Gieseler, 2004].



Şekil 2.1.Faz Diyagramı

Bu teknik, ısısal zararların gerçekleştiği diğer kurutma teknikleriyle karşılaştırıldığında son ürünün çok yüksek kalitede elde edildiği yaygın bir dehidrasyon tekniğidir. Dondurarak kurutulmuş ürün iyi bir yapısal sertliğe, yüksek rehidrasyon kapasitesine, düşük yoğunluğa ve görünüş, şekil, tat gibi başlangıç ham madde özelliklerini koruma yeteneğine sahiptir [Hui, 2006].

Örneğin geleneksel yöntem olarak adlandırdığımız ve suyun kaynatarak uzaklaştırılması esasına dayanan yöntemde, maddeye verilen ısı duyuşal özelliklerin ve gıdalarda besinsel karakteristiğın kaybına neden olur. Dondurarak kurutma ile geleneksel kurutma arasında temel farklılıklar Tablo 2.1’de görölmektedir [Fellows, 2000].

Tablo 2.1. Geleneksel Kurutma ve Dondurarak Kurutmanın Karşılaştırılması

Geleneksel kurutma	Dondurarak Kurutma
Kolay kuruyan gıdalarda uygun (sebzeler ve tahıllar)	Çoğu gıda maddesinde uygulanabilir ancak kuruması zor maddelerde diğer metotlara göre kısıtlıdır.
Kötü kalite etlerin kurutulmasında	Pişmiş ve ham etlerde
Sıcaklık aralığı 37-93°C	Sıcaklık donma noktasının altında
Atmosferik basınç	Düşük basınç (27-133 Pa)
Yüzeyden buharlaşma	Buz yüzeyinde süblimasyon
Çözücü hareket halinde	Minimum çözücü hareketi
Yapısal bozulma ve büzülme	Minimum yapı bozunumu ve büzülme
Yavaş, tamamlanmamış rehidrasyon	Hızlı tamamlanmış rehidrasyon
Katı ya da gözenekli yapıdaki kurumuş taneler genellikle orijinal maddeden daha yüksek yoğunluktadır.	Gözenekli kuru taneler orijinal maddeden düşük yoğunluktadır
Koku ve tat sıkça bozunur	Koku ve tat genellikle normaldir
Renk koyulaşır	Renk genellikle normaldir
Besin değeri düşer	Besin değeri korunur
Düşük maliyetlidir	Yüksek maliyetlidir

Dondurarak kurutma yönteminde kurutulmuş maddenin yapısı bozulmadığı için liyofilizasyon sadece bir kurutma değil aynı zamanda mükemmel bir koruma yöntemidir. Çünkü yöntemin en belirgin özelliği, malzemeleri dondurulmuş ürünler kadar, hatta onlardan daha uzun raf ömrü sağlayarak, normal ortam sıcaklığı koşullarında başlangıçtaki halleriyle koruyabilmesidir [Çelebi, 2006].

Ürünler üzerindeki etkisi açısından bakıldığında dondurarak kurutmanın diğer avantajları aşağıdaki gibidir:

- Dondurarak kurutulmuş madde, soğutucu gerektirmeksizin rahatça depolanabilir ve bu da saklama ve taşıma maliyetini düşürür [Senawong, 1988].

- Düşük sıcaklıkta gerçekleşen bir kurutma işlemi olduğu için ısıya duyarlı her çeşit malzemede asgari düzeyde hasar ve etkinlik kaybına yol açtığından ötürü tercih edilmektedir.
- Kimyasal oluşumların kararlılıklarını koruyarak ilaç benzeri veya kimyasal malzemelerin daha uzun dayanabilmelerini sağlar.
- Çok düşük nem kalanı düzeylerine kadar kurutulabilen malzemenin gözenekli, ufalanabilir bir yapısı vardır ve bu da kolayca toz haline getirilebilmesini ve çok hızlı biçimde sulandırılmasını sağlar.
- Malzemelerin nihai kaplarında liyofilize edilebilmeleri; belli miktardaki sıvının dolumu maddenin toz haline kıyasla daha rahat yapılabilirdiği için biyokimya, ecza vb. sektörlerde nihai kaptaki malzemenin dozajı kesin şekilde belirlenebilmektedir.
- Yöntem mikroorganizmaları ve diğer canlı yaşam biçimlerini bir yandan korur diğer yandan da ortamdaki suyu almak suretiyle bunların üremelerini ve faaliyetlerini engeller [Çelebi, 2006].

Buna karşılık dondurarak kurutmayı olumsuz kılan bazı özellikler de vardır. Bunlardan bazıları [Senawong, 1988]:

- Tesis donanım sermaye maliyeti oldukça fazladır: Diğer kurutma tesislerinden 3 kat fazla.
- Enerji maliyeti yüksektir: Diğer metotlardan 2-3 kat fazla.
- İşlem süresi çok uzundur: 24 saati bulan kurutma döngüsü.

Bu kurutma yöntemi, işlemde geçirilecek olan ürün kararsız olduğunda, ısıya duyarlı olduğunda, minimum partikül ihtiyacında, doğru ve hassas dozaj yapılması gerektiğinde, hızlı bir işlem istendiğinde, tamamlanmış bir rehidrasyon ihtiyacında ve yüksek kalitede ürün ihtiyacında kullanılmalıdır [Senawong, 1988].

2.1. Dondurarak Kurutmanın Uygulama Alanları

Tarihde bilinen en eski dondurarak kurutma uygulaması antik çağlarda Peru'nun And Dağları'nda yaşamış olan İnkalar'da görülmektedir [<http://inventors.about.com>]. İnkalar patatesleri ve diğer gıda ürünlerini bu dağların doruklarında dondurup kurutuyorlardı [Çelebi, 2006].

Dondurarak kurutma prosesi İkinci Dünya Savaşı süresince, kan plazması ve penisilini muhafaza etmek amaçlı kullanılmaya başlanmış ve ticari hale gelmiştir [<http://inventors.about.com>].

Günümüzde bu prosesin en yaygın kullanımı sağlık sektöründe görülmektedir [Jennings, 2008]. Özellikle, bozulmaya eğilimi olan ilaç solüsyonları, üretilmelerinin hemen ardından dondurarak kurutularak molekülleri kararlı hale getirilir ve böylece biyoaktivitelerini korurlar [Sadıkoğlu ve Özdemir, 2001]. Bunun yanı sıra kimya ve biyokimya, kozmetik ve gıda sanayilerinde sıkça rastlanmaktadır. Bu alanlardan daha az rastlanan uygulamaları ise, sudan zarar görmüş kitaplar, belgeler ve el yazmaları, dokumalar, hayvani yan ürünler, süt ürünleri mayaları ve çeşitli arkeolojik kazı çıktılarının korunması, cerrahi nakil dokuları, bitkiler ve hayvanlar gibi müze sergi objeleri ve araştırma projelerinde gereken bitkisel maddeler üzerindedir [Çelebi, 2006].

2.2. Gıda Sektöründe Meyvelerin Dondurarak Kurutulması

Gıda maddeleri için “liyofilizasyon” ya da dondurarak kurutma, olduğu gibi dondurma, canlılığını askıya alma anlamına gelmektedir. Dondurularak kurutulup saklanmış bir gıda maddesini yıllarca bekletip, yeme sırası geldiğinde de orijinal tadından hiçbir şey yitirmeden tüketmek mümkündür. Dondurarak kurutmanın sıradan dehidrasyondan (suyunu giderme) farkı, maddenin orijinal özelliklerini tümüyle korumasıdır [Yöney, 2005].

İlk dondurularak kurutulmuş gıda örneği olan hazır kahve, ilk defa 1938’de, Brezilya’nın fazla kahve stoklarına çözüm bulması talebi üzerine Nestle tarafından geliştirilerek üretildi ve toz içecekler ve gıda ürünleri sektörünün gelişmesine yol açtı [<http://inventors.about.com>].

Dondurarak kurutma, gıdanın ağırlığında da önemli bir azalmaya yol açar. Çoğu gıda maddesi, özellikle de çoğu meyvenin yüzde 80-90’ı sudan oluşur. Bu suyu çıkarırsak, çok hafifleşir ve nakliyesi de o kadar kolaylaşır. Özellikle askeri tayınlar ve kamping malzemeleri üreten firmalar, bir kişinin yeterli gıdayı tek başına yanında taşıyabileceği gibi dondurularak kurutulmuş yiyecek maddeleri üretirler. Dondurularak kurutulmuş gıdaların tüketildiği bir başka önemli alan ise uzay gemileridir [Yöney, 2005].

Gıda sektöründe çok fazla kullanım alanına sahip dondurarak kurutma tekniği, bir insanın besin ihtiyacı zincirinde önemli yeri olan meyveler için de vazgeçilmez bir yöntemdir. Meyve sularından pürelerine kadar birçok meyve çeşidi dondurarak kurutulur ve toz ya da parçacıklar halinde temin edilebilir. Bu kurutulmuş meyveler daha sonra çabuk rehidrasyon gerektiren kahvaltılık gevrekler veya çerezler gibi ürünlere katılır [Leibowitz, 2006].

Akla gelebilecek herhangi bir meyve dondurarak kurutma işlemine tabii tutulabilir. Dondurarak kurutulmuş halde daima bulunabilecek başlıca meyveler çilek, şeftali, frambuaz, ahududu, böğürtlen, portakal, limon ve ananastır. Bunlar dışında kivi, armut, papaya, muz, kayısı, üzüm ve elma gibi meyveler ile tropik meyvelerde dondurarak kurutulur. Dondurarak kurutulmuş meyveler dilimler halinde, küp şekilde veya toz olarak üretilmektedir [Aschkenasy, 1989].

Dondurarak kurutma tekniğinin tercihinde tabii ki bazı avantajlar aranmaktadır. Bunlardan en önemlileri şu şekilde sıralanabilir:

- ✓ Yılın 12 ayı boyunca bulunabilirler, geniş kullanım alanları sağlarlar [Leibowitz, 2006].

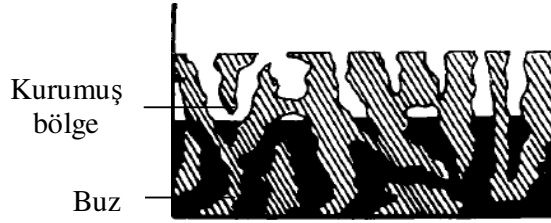
- ✓ Uçucu aroma bileşikleri süblimasyon ile uzaklaşan su buharına katılmazlar ve meyve yapısında kalırlar. Böylece %80–100 oranında aroma korunumu sağlanır [Fellows, 2000].
- ✓ Kuru hallerinde renklerini, tatlarını, şekillerini ve kokularını korurlar [Çelebi, 2006].
- ✓ Buzdolabında saklanma ihtiyacı duyulmaz [Aschkenasy, 1989].
- ✓ Ambalajlarının ve kendi net ağırlıkları oldukça hafiftir. Bu nedenle nakilde de kolaylık sağlarlar. [Çelebi, 2006]
- ✓ Uzun, kimi durumlarda çok uzun raf ömrüne sahiptirler: Meyvelerde yaklaşık 8–10 yıl [Çelebi, 2006].
- ✓ Yeniden sulandırılmaları halinde taze hallerine geri dönerler, eski dokularını geri kazanırlar.
- ✓ İşlemden herhangi bir katkı maddesine ihtiyaç duyulmaz.
- ✓ Liyofilizasyonla kurutulmuş toz içecekler suda daha kolay ve hızlı çözünürler ve topak bırakmazlar.
- ✓ Bir günde ihtiyaç duyulan meyve miktarının temin edilmesinde kolaylık sağlarlar ve pratiktirler.

Bunların yanında kullanımı ekonomiktir. Taze meyveler yalnızca mevsimlerinde bulunmalarına rağmen, dondurulmuş meyveler yıl boyunca temin edilebilir. Ayrıca taze meyveler buzdolabında saklanmalarına rağmen çabucak bozunabilirler. Bu yüzden birkaç gün içerisinde tüketilmeleri gerekir. Ancak dondurularak kurutulmuş gıdalar alındıktan sonra çok uzun süre saklanabildiklerinden bu durum onları daha ekonomik yapar. Alınıp çürüyerek atılan meyveler daha masraflı olabilir [Leibowitz, 2006].

İri meyveler ve sebzeler de genellikle dilimler halinde liyofilize edilirler. Elbette bu da rast gele yapılmaz. Dilimin veya parçanın boyutları ve kurutma süresi ile kalan nem yüzdesi arasında matematiksel bir modele çevrilebilecek bir bağıntı vardır. Dolayısıyla sistematik bir yaklaşımla, işlem istenen sonuçlar elde edilecek şekilde uygulanmalıdır [Çelebi, 2006].

Dalında koparılmış taze ve hoş kokulu meyveler her ne kadar insanlara daha çekici görünse de, dondurarak kurutulmuş bir meyve beslenme ve sağlık açısından aynı derecede tatmin edicidir. Bütün bu iyi yönlerine rağmen dondurarak kurutulmuş meyveler mat renkleri ve çiğneme sırasında verdiği histen dolayı çok fazla tercih edilmez. Oysa dondurulmuş meyveler dört mevsim boyunca elimizin altında bulunan sağlıklı gıdalardır [Leibowitz, 2006].

Dondurarak kurutulmuş meyveleri olumsuz kılan etmenlerden biri de C vitamini başta olmak üzere birçok vitamin miktarı taze meyvelere göre daha azdır [<http://www.mamashealth.com>]. Proteinler, nişasta veya diğer karbonhidratlarda ise çok küçük derecede kayıplar olabilir. Diğer taraftan açık gözenekli yapı (Şekil 2.2) oksijenin meyve içerisine girmesine izin verebilir ve sonuçta lipidlerin oksidatif bozunması gerçekleşebilir [Fellows, 2000].



Şekil 2.2. Dondurarak kurumuş meyvenin gözenekli yapısı

Kuruyan maddede oluşan açık gözenekli yapı, hızlı ve tamamlanmış bir rehidrasyon sağlamasına rağmen oldukça narin ve kırılgan özelliktedir. Bu yüzden mekanik olarak gelebilecek zararlara karşı korunmalıdırlar. Bu amaçla paketlemede genellikle inert bir gaz kullanılır [Fellows, 2000].

Dondurarak kurutma, meyveler ve diğer gıda ürünleri için kısmen pahalı bir kurutma yöntemidir. Bunun nedeni, kurutma hızının çok düşük olması ve çok yüksek oranda enerji kullanılmasını gerektiren vakum içermesidir. Dondurarak kurutulmuş ürünün soğutmaya ve soğukta saklamaya gerek duymaması pahalı bedeli ile bir denge sağlamaktadır [Sadıkoğlu ve Özdemir, 2001].

2.3. Meyvelerde Dondurarak Kurutmanın Tercih Nedenleri

Dondurarak kurutulmuş meyvelerin temel tazelik niteliklerinin olduğu gibi korunması dondurarak kurutmanın diğer dehidrasyon tekniklerine tartışmasız üstünlüğüdür. Dondurarak kurutuma aynı zamanda yüksek sıcaklıkların söz konusu olduğu bir kurutma tekniği olmadığı için meyvelerin besin kalitesini daha iyi korur [Çelebi, 2006].

Yaygın bir teknik olan evaporasyon ile kurutma ise atmosferik koşullarda gerçekleşir. Bunun sonucunda meyvenin hücresel yapısında bulunan nem uzaklaşırken, atmosferik basınç bu hücrelerin şekil değiştirmesine ve özelliklerini kaybetmelerine sebep olur. Meyve dondurup kurutulduğunda ise, kurutma süresince yüksek vakum uygulanmasıyla neredeyse meyve üzerinde hiç basınç olmadığından tat ve koku hücreleri sağlam kalır ve zarar görmez. Bu sebeple dondurarak kurutulmuş meyve taze haldeki tat, renk ve rengini muhafaza eder [Aschkenasy, 1989].

Sıcak hava kurutmasıyla ürünlerdeki suyun sadece % 90-95'i yok edilir. Oysa dondurarak kurutmada daha düşük nem kalanı seviyelerine kadar kurutma yapmak mümkündür. Gıda veya diğer ürünlerde dondurarak kurutma bu nedenle raf ömrünü sıcak hava kurutmasına kıyasla daha fazla uzatır [Çelebi, 2006].

Dondurarak kurutulmuş bir meyvede dikkat çeken diğer bazı özellikler ise, çözünme özelliğindeki kararlılık, geliştirilmiş tat karakteristiği ve okside olmamasıdır. Bu şekilde üretilen meyve tozları neredeyse higroskopik olmayan (havadaki su buharını emen) ve oda koşullarında bir yıl veya daha uzun süre stabil kalabilen özelliktedir [Duxbury, 1993] .

Meyvelerde fermentasyonla oluşabilecek bozunmaları önlemek için nem içeriğinin belli limitlerde olması gerekir. Dondurarak kurutulmuş bir meyvede en fazla %3 nem bulunduğundan bu duruma oldukça uygundur [Aschkenasy, 1989].

Dondurularak kurutulmuş meyvelerin hacimleri sabit kalır, ürünler başlangıçtaki formlarını tümüyle korurlar. Meyve dokuları genellikle buharlaşan su moleküllerinden arta kalan iri gözeneklere sahiptir ve sıcak hava kurutmasında olduğu gibi ürünün dış yüzeyinde büzülme ve sertleşme, ikinci bir dış kabuk oluşumu, meydana gelmez. Bu nedenlerle de bu ürünlerin kolayca yeniden sulandırılabilmesi mümkündür. Su, sessiz sakın, ürünün moleküler yapısında evvelce işgal ettiği yeri geri edinir [Çelebi, 2006].

Pastacılıkta ve şekerleme yapımında kullanılan taze veya yalnızca donmuş haldeki meyveler, içerisindeki sudan kurtulmak için çoğu zaman pişirilirler. Bu hem vakit kaybı hem de daha çok emek demektir. Dondurarak kurutulmuş bir meyvede ise böyle bir sorun olmaz çünkü nem içeriği oldukça düşüktür [Aschkenasy, 1989].

2.4. Meyvelerin Dondurarak Kurutulmasında Meydana Gelebilecek Zorluklar

Dondurarak kurutma işleminde iki büyük sorun vardır. Birincisi; buharlaştırma yöntemiyle suyun tümünü çıkarmak çok zordur çünkü suyun tamamı havaya doğrudan maruz kalmamaktadır. Genel olarak bu yöntemle yiyecek kurutmak suyun sadece %90-95'ini çıkarabilir. Bu oran bakteri ve enzimlerin etkinliğini önemli ölçüde yavaşlatır ama tamamıyla durdurmaz. İkinci sorun, buharlaşma sürecinde işin içine giren ısı, maddenin şeklini, dokusunu ve bileşimini değiştirecek kimyasal reaksiyonları tetikler. Bu da pişirmenin temel amacıdır. Bu değişiklikler, yiyecek maddesini daha lezzetli kılıyorsa kabul edilebilir ancak daha sonra yeniden eski haline getirmek üzere bir şeyi kurutuyorsak, bu süreç farklı bir nitelikte olmak durumundadır. Dondurarak kurutma işleminin ardındaki temel amaç, buharlaşma süreci için gerekli ısıyı atlayarak kurutmaktır ki, bu sayede maddenin bileşimi ve yapısı değişime uğramaz [Yöney, 2005].

Yapılan araştırmalarda, şimdiye kadar yalnızca dondurarak kurutulmuş haldeki çileğin bazı enzimatik veya mikrobiyal etkiler gösterdiği görülmüştür. Çileğin içerisindeki renk pigmentlerinin doğasından kaynaklanan bazı etkileşimleri sonucu

renklerinin kahverengiye döndüğü görülmüştür. Bu olayın oluşum süresi 30 gün olarak tespit edilmiştir. Diğer taraftan, böyle bir değişimin meyvenin içinde (merkezinde) çok nadir olarak pembeden beje kaçan bir renk dönüşümüne neden olduğu, tat da ise hiçbir değişime neden olmadığı söylenebilir [Aschkenasy, 1989].

Çoğu meyvenin yüzeyinde liyofilizasyonla, donmuş su kristallerinin yol açtığı ve şişe mantarını anımsatan bir görüntü oluşur. Bu yüzey niteliği mükemmel bir yalıtıcıdır. Fakat bu tip meyveler bu özellikleri dolayısıyla merkezlerinde bulunan buz kristallerinin süblimasyonu için gereken ısının içeri iletilebilmesini de engellerler. Ancak oldukça yüksek bir sıcaklığa çıkıldığında ısı içeriye iletilebilir ki bu da üründe bozulmaya neden olur. Bu sorunun aşılabilmesi için ışınlama ısıtma yöntemi geliştirilmiştir. Yüksek frekanslı dalgalar içeride saklı molekülleri dürtüştürüp devindirerek sadece süblimasyon için gerekecek kadar ısıyı oluştururlar. Bu nedenle gıda ürünlerinin liyofilizasyonunda çoğu zaman bu yöntem kullanılır [Çelebi, 2006].

2.4.1. Rehidrasyon Etkisi

Dondurarak kurutulmuş meyvelerdeki tadı geri alabilmek için su eklenmesi ve bunun miktarı çok önemlidir. Böyle meyvelerle yapılan bir şekerleme ancak ağızdaki salgı (tükrük) ile ıslatılır ve bu da meyvenin tadını tam olarak almaya yeterli olacak kadar nem sağlamayabilir. Bu yüzden hazırlanan şekerlemeler, içerisinde su barındıran bazı yardımcı maddelerle kaplanarak, tat alma özelliği geliştirilebilir [Aschkenasy, 1989]. Ancak taze meyve tadını %100 su kullanarak yapmak mümkün olmadığından üretilen bazı ürünlerin içerisine % 25 hazır meyve suyu, doğal yağlar ve tatlandırıcılar (dextrin) eklenir [Duxbury, 1993].

Kurutulan ürünler normalde içerdikleri su oranına karşılık gelecek şekilde sulandırılmalıdırlar [Çelebi, 2006].

3. PROSES EKİPMANLARI

Bir dondurarak kurutucu, belli başlı bazı ekipmanlardan meydana gelir. Bu temel ekipmanlar arasında numunenin düşük basınç altında istenen sıcaklığa düşürüleceği bir soğutucu bulunur. Bir diğer ihtiyaç da donmuş materyali ısıtmak için gerekli ısıtma araçlarıdır. Böylece suyun süblimasyonu ve katı ürün içerisinde arta kalan bağıl suyun uzaklaştırılması sağlanır [Franks and Auffret, 2007]. Isıtıcılar süblimasyon gizli ısınısını sisteme sağlarlar [Fellows, 2000].

Kondenser sistemi kendi kompresöründen ve ısı değiştiricisinden oluşur. Sistem, soğutma odasında buzun süblimasyonu ile serbest kalan su buharının uzaklaşmasını sağlar [Franks and Auffret, 2007]. Sistemdeki enerjinin büyük kısmı kondenserin soğutulması için harcanır. Bu nedenle dondurarak kurutma ekonomisi kondenserin verimliliğine göre belirlenir [Fellows, 2000].

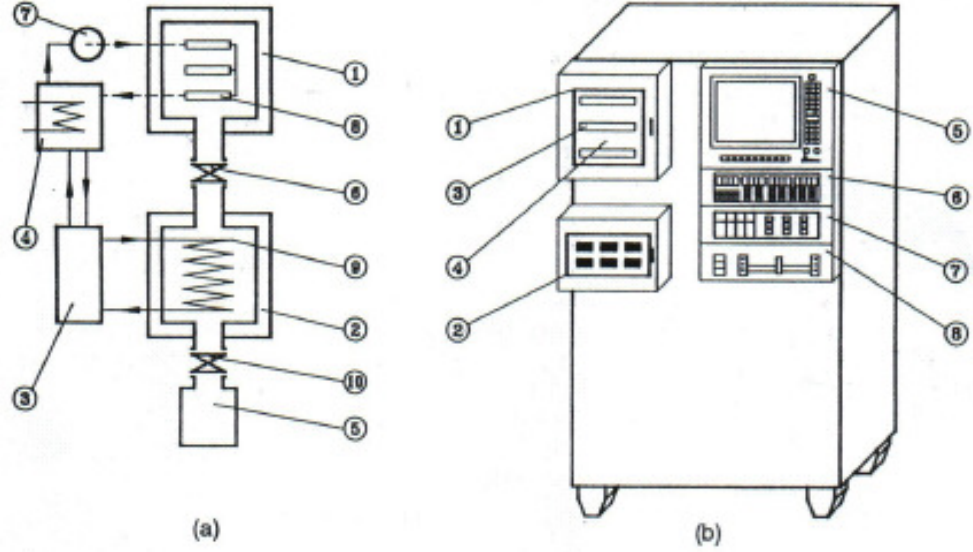
Vakum sistemi, seçilen işlem sıcaklığında soğutma odası basıncını buzun doymuş buhar basıncı değerinin altında tutacak özellikle olmalıdır [Franks and Auffret, 2007].

Bunların dışında iyi bir sıcaklık kontrol sistemi ile proses süresince ürün sıcaklığını gösterecek iyi bir monitör sisteminin bulunması gerekir. Modern dondurarak kurutma ekipmanları, bilgisayar destekli kontrol sistemi ve önceden belirtilen kurutma döngüsünü gösteren sistemlere sahip olmalıdır [Franks and Auffret, 2007].

3.1. Pilot Ölçekli Dondurarak Kurutucular

İlaç ve gıda endüstrisinde olduğu kadar laboratuvarlarda da kullanılabilen pilot ölçekli dondurarak kurutuculara karşı oldukça yüksek bir talep vardır çünkü bu kurutucular dayanıksız ürünlerin, özellikle biyolojik kökenlilerin saklanması için gerekli şartların araştırılmasında kullanılmaktadır. Bu tipteki kurutucu sistemler

portatiftir ve dünyanın her tarafında ki fabrika ve laboratuvarlarda dondurarak kurutulan ürünlerin geliştirilme çalışmaları için uygundur. Birbirinden bağımsız, müstakil denebilecek özelliğe sahip olan soğutucu, ısıtıcı ve vakum pompası gibi elemanlar sayesinde oldukça fazla sayıda dizayn kolaylığı sağlanır. Bu kurutucular 2 kg'dan 20 kg'a kadar donmuş ürünü kurutabilirler [Liapis and Bruttini, 1995].



ŞEKİL 3.1. Pilot dondurarak kurutucu (a) Criofarma model C5-2 diyagramı; 1 kurutma odası, 2 kondenser, 3 soğutma ünitesi, 4 plakaları soğutma/ısıtma ünitesi, 5 vakum ünitesi, 6 izolasyon kelebek valf, 7 silikon yağı pompası, 8 soğutma/ısıtma plakası, 9 soğutma bobini, 10 kondenser vakum valfı, (b) C5-2 modelinin önden görünüşü, 1 kurutma odası, 2 kondenser, 3 soğutma/ısıtma plakası, 4 kontrol penceresi, 5 bilgisayar sistemi, 6 vakum göstergesi ve regülatör, 7 sıcaklık kontrol paneli, 8 yazıcı.

Şekil 3.1' de, pilot sistemin (Criofarma model C5-2) şematik diyagramı gösterilmektedir. Sistemin içeriği şu şekildedir:

(a) Kondensördeki ısı değişiriciye ya da ürünün dondurulması için soğutma bobinine gönderilebilen dondurma akışkan sistemi

- (b) Plakanın ısıtılması için ısıtma devresi (ısıtma akışkanı olarak silikon yağı) ve kondensördeki buzu çözme
- (c) Kurutmadan önce ve kurutma boyunca vakum sistemiyle havanın cihazdan boşaltılması.

Dondurarak kurutucuların pilot olarak kullanımı, proses değişkenleri üzerinde tam kontrol sağlanmasına olanak tanıyabilir. Ayrıca üretim sistemi boyunca sınırlanan basınç ve sıcaklık değerlerinin geçilmesinde başarı sağlanacak koşulları sunabilir. Plaka ve kondensör sıcaklığı -50°C ve -70°C ve kurutma odasındaki basınç 1 Pa ya da daha az değerde olabilir. Pilot ölçekli dondurarak kurutuculardaki kontrol paneli tamamen (a) ürün sıcaklığı (b) plaka sıcaklıkları (c) kondensör bobin sıcaklığı (d) kurutma odasındaki basınç (e) vakum sisteminin basıncı ve (f) kondensör kısmındaki basıncı gösterebilen ve kaydedebilen cihazlarla donatılmıştır [Liapis and Bruttini, 1995].

3.2. Endüstriyel Dondurarak Kurutucular

Endüstriyel dondurarak kurutma ele alındığında aşağıdaki kriterler başlıca önem taşımaktadır [Liapis and Bruttini, 1995]:

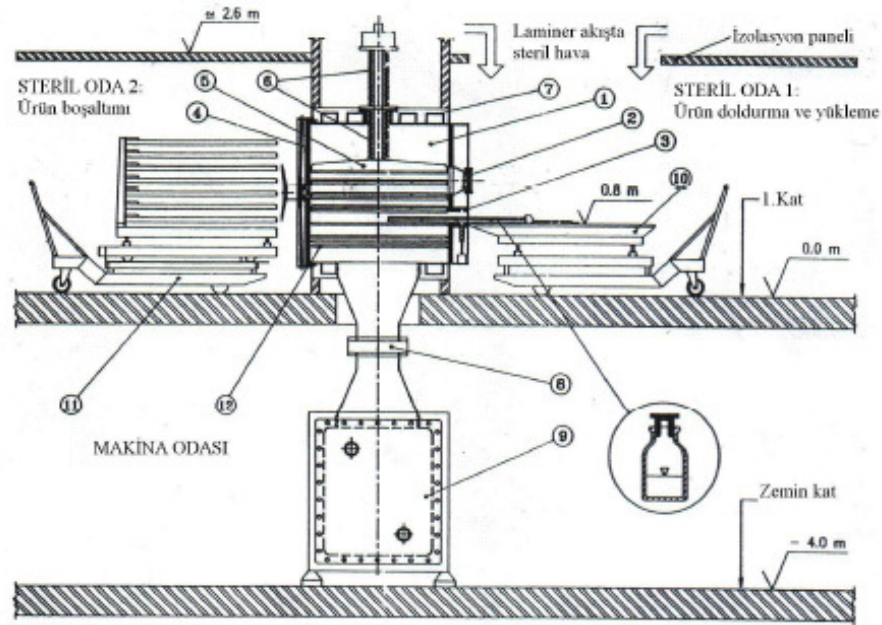
- ✓ İşletim güvenilirliği
- ✓ Kolay ve kaliteli proses kontrolü
- ✓ Ürün kayıpları
- ✓ Buhar dönüşüm verimi

3.2.1. Tepsili ve Farmasötik (Eczacılık Amaçlı) Dondurarak Kurutucular

Endüstriyel dondurarak kurutucular içerisinde en fazla tercih edilen, ürünlerin tepsilerde kurutulduğu kesikli vakum tipteki (vacuum-batch) dondurarak kurutuculardır. Bu tip dondurarak kurutucularda kullanılan kondensöre göre değişen iki tür mevcuttur. İlk türünde, kondensör plakaları aynı kurutma odası içerisinde, tepsi ısıtıcılarının yanına monte edilmiştir. İkinci türde ise; kondensör ayrı odadadır

ve genellikle kelebek tipteki geniş bir valf ile ilk odaya bağlıdır. İlaç endüstrisinde daima ikinci türdeki tesis kullanılır fakat bu aynı zamanda gıdaların dondurarak kurutulması içinde kullanılabilir [Liapis and Bruttini, 1995].

Bu tip dondurarak kurutucularda, özellikle ilaçların işlem görmesi esnasında steril koşulların sağlanması çok önemlidir. Ürün kapları (şişeler veya paslanmaz çelik tepsilere yerleştirilen küçük ampuller) doldurma ve yükleme işlemi öncesinde genellikle ayrı bir ünite sterilize edilirler. Şekil 3.2' de gösterilen tesis iki kapılıdır. Küçük kapı, kurutma öncesi ürünün doldurulması içindir. Küçük kapının karşısına yerleştirilen büyük kapı ise kurutmadan sonra ürünün boşaltılması içindir. Kondenser, soğutma odasının bulunduğu birinci katın altındaki zemin kata yerleştirilir. Ürünün yüklenmesi, laminar akıştaki steril hava eşliğinde gerçekleşir. Küçük kapı açılarak steril hava eşliğinde plakaların dolumu sağlanır ve ardından hemen kapanır [Liapis and Bruttini, 1995].



Şekil 3.2. Endüstriyel dondurarak kurutucu yerleşim planı (Crioforma model C300-7): 1 kurutma odası, 2 kontrol penceresi, 3 otomatik küçük kapı açma, 4 bütün kapı, 5 kurutma sonrası şişelere tıpa takılan hidrolik baskı, 6 tıpa içi sterilizasyon için

PTFE dirsekleri, 7 buhar sterilizasyonu sonrası soğutma bobini ve destek elemanı, 8 izolasyon kelebek valfi, 9 kondenser odası, 10 yükleme ekipmanı, 11 boşaltma ekipmanı, 12 yüklenmeyen raflar.

Eğer dondurarak kurutulacak ürün kararsız değil ise (örn. kolajen) ve donma işlemi de dahil olmak üzere uzun süre dayanabilecekse, tepsiler genellikle yükleme aracında biriktirilirler. Yükleme aracı dolduktan sonra dondurarak kurutucu önüne yerleştirilir ve tepsiler otomatik olarak raflara doğru itilir. Bu sistem, dondurarak kurutucunun maksimum kapasitede kullanımına olanak sağlar [Liapis and Bruttini, 1995].

Eğer ürün kararsız durumda sıvı fazda ise (örn. ampisilin sodyum tuzu) ve hemen soğutulmaya ihtiyaç duyuyorsa, tepsiler doldurulmadan önce soğutulmuş raflara yerleştirilirler. Böylece donma aşaması oldukça çabuk gerçekleşir ve donma işlemi yükleme boyunca devam eder. Bu sistem sayesinde dondurarak kurutma zamanı oldukça kısalmıştır [Liapis and Bruttini, 1995].

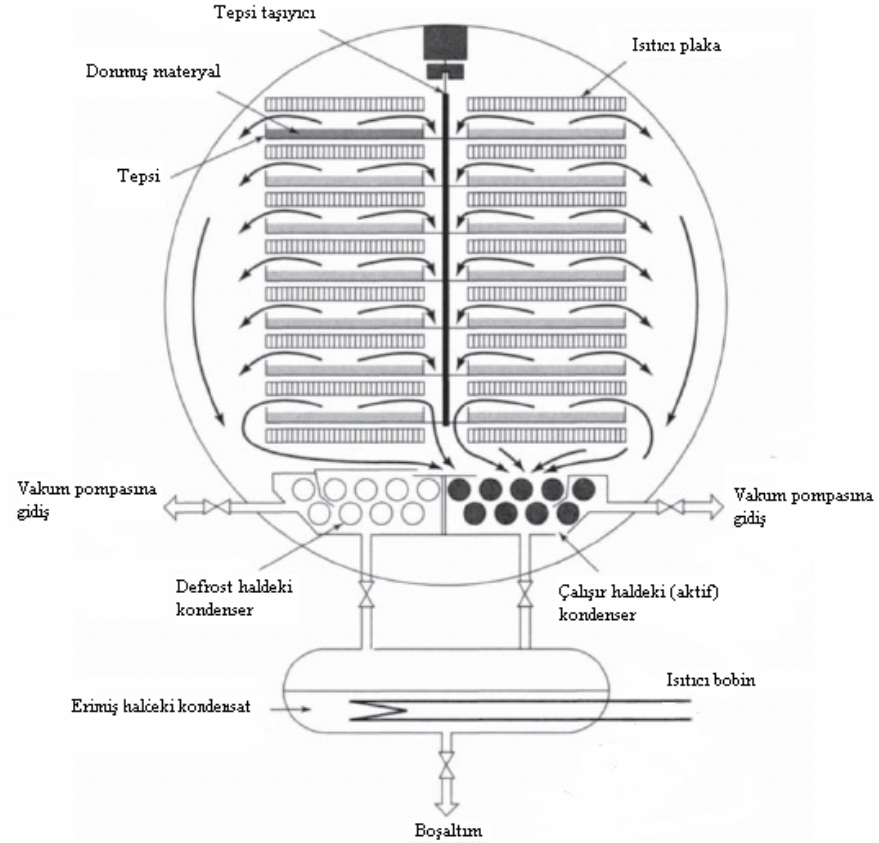
Ürünün dondurarak kurutucuya direk yüklendiği yoğun üretimlerde fazladan bir kondenser bulundurulması kolaylık sağlar. Buna yardımcı kondenser (auxiliary ice condenser) adı verilir ve ana kondenser ile birlikte soğutma odasına bağlıdır [Liapis and Bruttini, 1995].

Ham madde işlenmesinde birden fazla dondurarak kurutucu kullanıldığı takdirde, her bir tesisteki vakum hattı diğer tesislerdeki vakum hatları ile farklı valfler kullanılarak birbirine bağlanır. Böylece herhangi bir tesisin vakum sisteminde bozukluk olduğunda, bu tesis, bir başka tesisin pompalama işleminden faydalanarak işlemini yarıda kesmeden kurutma döngüsünü tamamlayabilir [Liapis and Bruttini, 1995].

3.2.2. Kesikli Dondurarak Kurutucular

Kesikli (batch) bir tesiste gerçekleşen dondurarak kurutma işlemi genellikle kurutma zamanını düşürmek ve üretimi arttırmak için program kontrollü şekilde gerçekleşir [Liapis and Bruttini, 1995].

Kesikli olarak gerçekleştirilen dondurarak kurutma tesislerinde gıdalar genellikle çok çeşitli boyutlarda ki silindirik vakum odalarında işlem görürler. Çok geniş sayılabilecek bir sistem 90 m² toplam raf alanı ve 227 kg/saat 'lik süblimasyon kapasitesi sağlayabilir. Bazı sistemlerde donmuş madde tepsisi raflara üst taraftan gelen ray sistemi üzerinden itilerek yerleştirilir. Böylece, tepsi yüklü raflar ısıtıcı plakalar arasında sanki gömülürcesine yüklenir (Şekil 3.3). Diğer tip dondurarak kurutucularda, yüklü tepsiler ısıtıcı plakalar arasında bulunan yol boyunca ilerleyen raylar üzerinde işlem görürler. Yine diğer sistemlerde, raflar ve ısıtıcı plakalar kurutucu içerisine doğru itilen taşıyıcı araca ait bir kısım durumunda bulunabilirler. Isıtıcı akışkan, taşıyıcı araç kurutucuya girdikten sonra plakalara doğru hareket eder [Francis, 1999].



Şekil 3.3. Kesikli dondurarak kurutucu

Isıtıcı cihazların yüzey alanları genellikle en önemli üretim parametrelerinden birini oluşturur ve ısıtıcı yüzeye bağlı olarak şu şekilde sınıflandırma yapılabilir: düşük kapasitede üretim (7 m^2 ile 27 m^2 arası), orta kapasitede üretim (70 m^2 'ye kadar), ve yüksek kapasitede üretim (140 m^2 'ye kadar) [Ratti, 2009].

Kesikli tipte bir dondurarak kurutucunun dizaynı, pilot tipteki dondurarak kurutucu ile aynı karakteristikleri gösterir ancak üretim kapasitesine bağlı olarak daha büyük boyutlara sahiptir. Kesikli dondurarak kurutucular aşağıdaki temel unsurlara sahip olmalıdırlar [Ratti, 2009]:

- Kondenser bobinlerini ve vakum dolabı
- Alüminyum ürün tepsileri ve kolay dolum ve boşaltım için raflar
- Isıtma, vakum sağlama gibi işlemler için gerekli dıştan müdahale olanağı

- Kontrol sistemi
- Genellikle amonyak bazlı kondenser soğutma sistemi

Düşük ve orta kapasitedeki kondenserler, süblime olmuş bütün suyu kurutma işlemi devam ederken kondense edebilirler. Yüksek kapasitede üretim yapan tesisler için bazı buz kırıcı cihazlar kondenserle beraber kullanılabilir. Bu şekildeki özel tip kondenserlerin fonksiyonu, işlem boyunca çözünmeyi ve süblime edilmiş buharın tahliyesini sağlamaktır [Ratti, 2009].

Kesikli dondurarak kurutucular, olabilecek en yüksek üretimi en kısa zamanda yapmaya programlanmışlardır. Tek bir cihazın istenilen miktarda üretim için yetersiz kaldığı durumlarda başka kesikli sistemler de kullanılabilir. Bu amaçla, çok aşamalı kesikli (multi-batch) tipteki dondurarak kurutucuların kullanımı yaygın hale gelmiştir. Bu tip dondurarak kurutucular, birbirinden ayrı programlanmış ancak birbirini takip eden kurutma döngülerinin gerçekleştiği birçok kesikli kurutucudan meydana gelir. Herbir kurutucu ısıtma, soğutma ve vakum kontrolü gibi işlemlerde tek merkezden kontrol edilebilir ve aynı anda farklı veya aynı karakteristikteki ürünlerin işlem görmesi sağlanabilir [Ratti, 2009].

3.2.3. Sürekli Dondurarak Kurutucular

Sürekli sistem, doğasına bağlı olarak her ürünün işlenmesi için kullanıma uygundur ve ayrıca bu sistem fazla üretimin gerçekleşeceği işlemlerde de kullanılabilir [Ratti, 2009]. Bu sistemlerde, örneğin gıda maddeleri üretiminde, 3,7 m genişlik ve 25 m uzunluğa varan ve bir seferde 15 tepsi dolumu yapılabilen silindirik odalar kullanılır [Francis, 1999]. Sistemde otomatik olarak doldurulan, taşınan ve boşaltılan ürün tepsileri mevcuttur [Ratti, 2009]. Süblimleşen buhar, elektrikle çalışan kondenserler ile giderilir. Donmuş ürün tepsileri, çift valf kilidi boyunca sisteme bir seferde girer ve bu sayede vakum kaybı yaşanmaz. Sisteme giren tepsiler otomatik olarak kaldırılırlar, dikey halde dizilirler ve ardından bir sıra haline gelecek şekilde ileriye itilirler. İtilen tepsiler kurutucu boyunca ayrı sıralar halinde ısıtıcı plakalar arasında hareket eder. Kurutucunun boşaltımı tamamlandığında tepsiler ve

içerisindeki kurumuş haldeki ürünler birer birer çift valf kilit sistemi ile dışarı çıkarılırlar. Kilit çiftleri büyük kurutucularda her çıkışta mevcuttur. Küçük kurutucularda ise her çıkışta tek bir kilit bulunur [Francis, 1999].

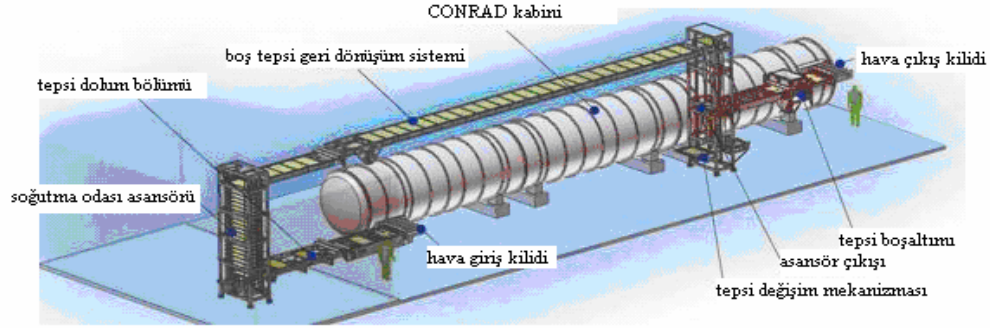
Bu tip dondurarak kurutucularda, ürüne ve tepsilere olan ısı transferi radyasyonla gerçekleşir. Bu yöntem, proses süresince ısı transferinin en doğru şekilde ve eşit biçimde dağıtılması açısından en kolay yöntemdir. Radyant ısı, yatay şeklindeki ısıtıcı plakalar tarafından üretilir. Bu plakalar belirli sıcaklık bölgelerine yerleştirilmişlerdir ve her tepsi, kurutma süresini minimuma indirecek sabit bir zaman aralığında, her bir sıcaklık bölgesinde durur [Liapis and Bruttini, 1995].

. Sürekli dondurarak kurutucular, kurutucu boyutuna ve beslemenin nem içeriğine bağlı olarak bir günde 5.000 ile 27.500 kg arası üretim yapabilirler [Francis, 1999].

Conrad sistemi, sürekli dondurarak kurutucularda tepsideki ürünün işlenmesinde yaygın olarak tercih edilen bir yöntemdir. Bu tür sistemin başarısı, sistemi oluşturan her bir bileşenin güvenilirliğine ve basitliğine dayanmaktadır [Liapis and Bruttini, 1995]. Bu sistemde donmuş granül haldeki ürün ile yüklenmiş tepsiler, soğutucu odayı (yaklaşık -40°C) otomatik olarak terk eder ve bir valf sistemi yardımı ile dondurarak kurutucu odasına taşınır. Dondurarak kurutma süresince, tepsilerin boşaltılıp soğutma odasına tekrar geri döndürülmesi de dâhil olmak üzere bütün işlemler otomatik olarak gerçekleşir [<http://www.niro.com>].



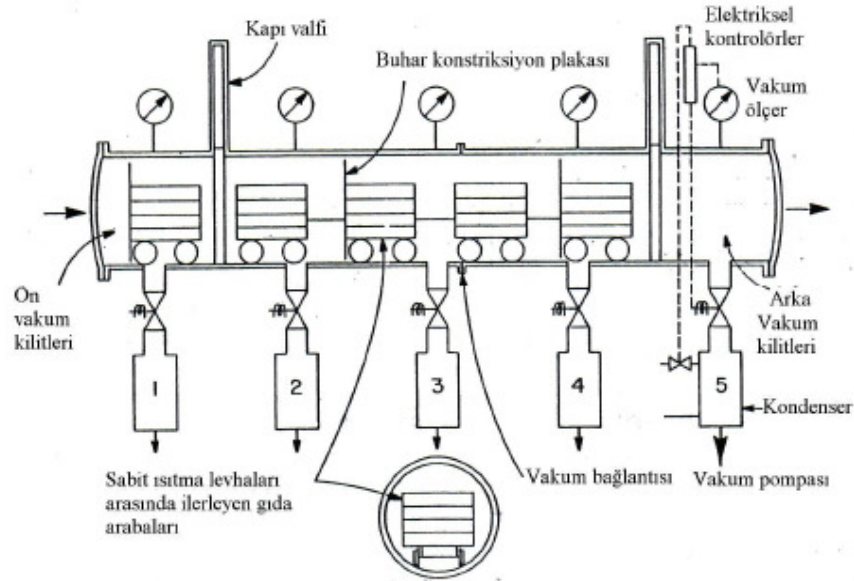
Şekil 3.4. Conrad Dondurarak Kurutucu



Şekil 3.5. Conrad sürekli dondurarak kurutucu elemanları

3.2.4. Tünel Tipi Dondurarak Kurutucular

Tünel tipi dondurarak kurutucularda proses geniş vakum kabininde gerçekleşmektedir. Bu kabinlerde, tepsi taşıyan arabalar, geniş vakum kilitlerinin bulunduğu tünel boyunca bir uçta yüklenirler ve aynı şekilde diğer uçta boşaltılırlar [Liapis and Bruttini, 1995].



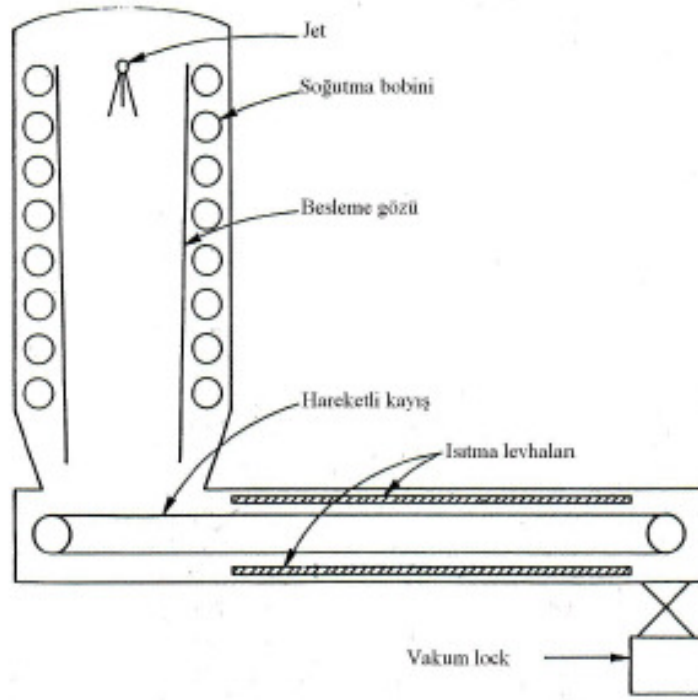
Şekil 3.6. Tipik bir tünel tipi dondurarak kurutucunun şematik diyagramı

Şekil 3.6' da her bir ucunda vakum kilitlerinin bulunduğu tünel biçimindeki dondurarak kurutucu gösterilmektedir. Vakum kilitlerinden biri, donmuş gıdaları taşıyan derin alüminyum tepsilerin tünele yüklenmesi; diğeri ise paketleme işleminden önce kurumuş ürünün taşındığı havalandırılmalı odaya boşaltılması için kullanılır. Kuruma şartları tünelin boyunca bulunan sıcaklık – basınç kontrolörleriyle dikkatlice kontrol edilmektedir. Tünelin duvarlarına yerleştirilen ve yük arabalarının geçişini mümkün kılan buhar sıkıştırma plakaları, tünelin ana kısmında iki bölgede bulunur ve kapı valfları ana bölümden kilitleri kapatır. Bu sebeple tünel birbirinden bağımsız beş işlem bölgesine bölünmüştür [Liapis and Bruttini, 1995].

Soğutma sistemi, kompresörlü sistem yerine, geniş bir sulu amonyak absorpsiyon soğutucu içerir. Tünel tipi dondurarak kurutucu toplam kapasitesi, işlem hacminin artmasıyla artabilir. Bu tip kurutucular, tesis kullanım kapasitesi açısından çok aşamalı-kesikli dondurarak kurutucular ile aynı avantajları sağlayabilir. Ancak farklı ürünlerin eş zamanlı üretimi ve bir üründen diğerine geçiş esnekliğini göstermez [Liapis and Bruttini, 1995].

3.2.5. Vakum-Sprey Dondurarak Kurutucular

Vakum sprej dondurarak kurutucu (Şekil 3.7) kahve ekstraktı, çay infüzyonu ya da süt için geliştirilmiştir. Ürün, belli bir çap ve yükseklikteki silindir kuleye, hareketli bir aparat yardımıyla püskürtülür. Bütün bir tesis yaklaşık 67 Pa vakum altında çalışmaktadır. Sıvılar bu işlem ile küçük partiküllere dönüşerek katılaşır [Liapis and Bruttini, 1995].



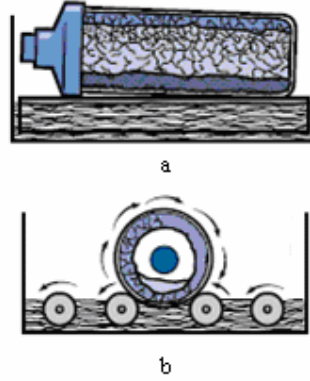
Şekil 3.7. Vakum-sprey dondurarak kurutucu görünümü

Spreyleme yöntemi ile dondurarak kurutulmuş kahve normal dondurarak kurutma yöntemine göre genellikle daha az lezzet içerir. Lezzet, kule içerisine spreylemeden önce ürünün konsantre edilmesi ile geri kazanılabilir [Liapis and Bruttini, 1995].

3.3. Manifold Tipi Dondurarak Kurutucular

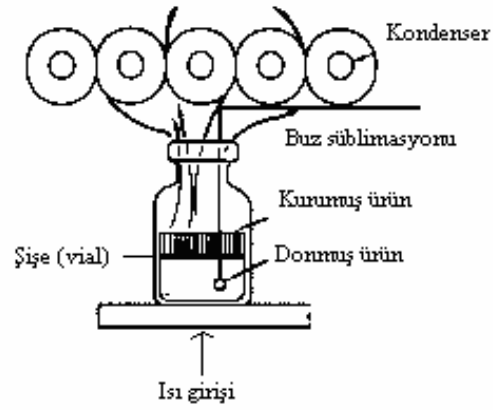
Manifold tipi dondurarak kurutucular genellikle küçük kaplarda büyük miktarda üretim gerçekleştirilmesi gerektiğinde ve kısa sürede tüketilmesi gereken ürünlerin üretilmesinde kullanılır. Bir manifold kurutucu, ürünü %5'den daha az miktarda su kalana kadar kurutabilir. Isı aktarımı olmadan yalnızca birincil kurutma işlemi (bağlanmamış suyun uzaklaştırılması) gerçekleştirilebilir. Bağlı suyun uzaklaştırıldığı ve daha az nem içeriğine sahip ürünün elde edildiği ikincil kurutma işlemi için ise bir ısıtıcıya ihtiyaç duyulur [www.wikipedia.com].

Bu tip dondurarak kurutucularda, ürün küçük şişeler içerisinde önceden dondurulabilir. Bu şişeler daha sonra kondensere bağlanmış bir manifolda monte edilirler. Prosesi hızlandırmak için şişe, düşük ısılı bir banyoda döndürülerek kabuksal donma sağlanabilir (Şekil 3.8) [www.niro.com].

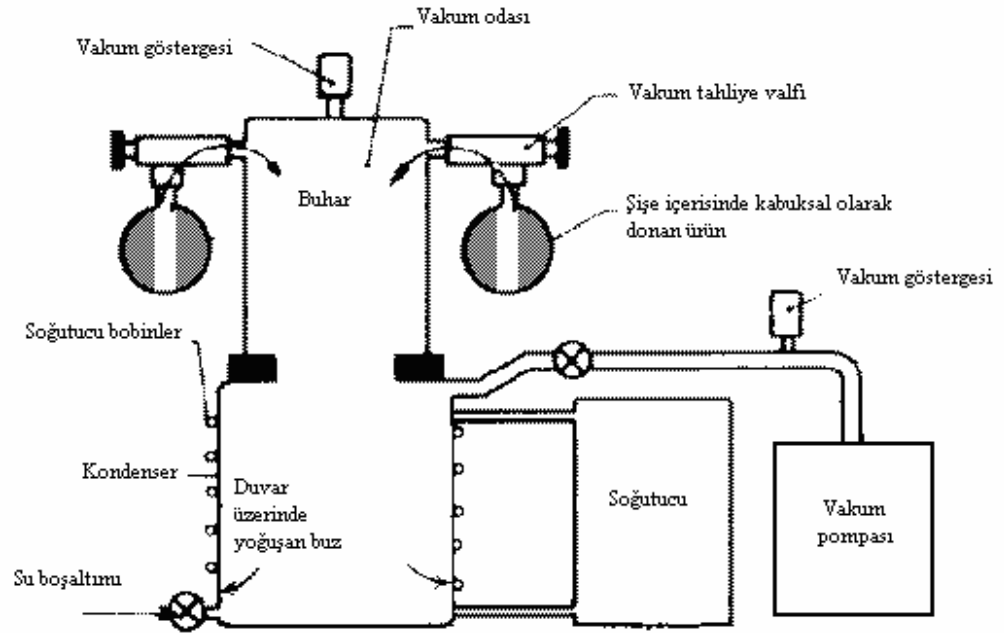


Şekil 3.8. Düşük ısılı döndürmeli banyoda kabuksal donma oluşumu; (a) yandan görünüm, (b) önden görünüm

Manifold sistemine yerleştirilen çeşitli kaplar mevcuttur. Bu kaplar, aynı anda farklı ürünlerin, farklı boyutlardaki şişelerde ve çok çeşitli kapatma yöntemleri ile kurumasına olanak sağlar. Ürünün boyutu ve hacmi değişken olabildiğinden her kap, kurutma işlemi tamamlandıktan sonra manifolddan ayrılabilir. Ayrıca sistemin toplayıcıya yakın gerçekleşebilen bir yöntem olması, kurutma verimini maksimize edici bir ortam oluşmasını sağlar [www.labconco.com]. Şekil 3.9’da kurutucu içerisine yerleştirilen manifold şişesi ve Şekil 3.10’da tipik bir manifold kurutucusu görülmektedir.



Şekil 3.9. Manifold dondurarak kurutucuda kullanılan şişenin görünümü

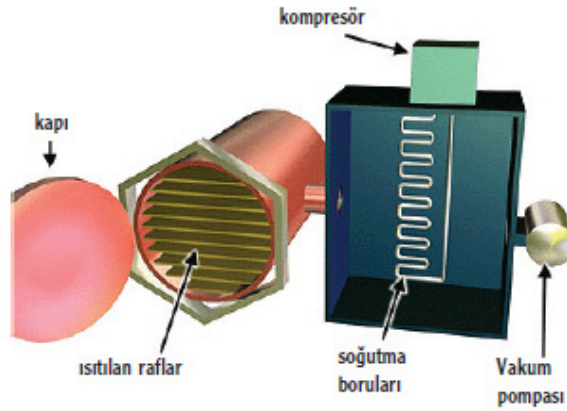


Şekil 3.10. Manifold tipi dondurarak kurutucu temel elemanları

4. DONDURARAK KURUTMA İŞLEMİ

Dondurarak kurutma, saklama koşullarında stabilizasyonundan emin olunması gereken ve ısıya hassas ya da kolay bozunan ürünlerin üretiminde en fazla tercih edilen yöntemdir. Bu ihtiyacı karşılamak için dondurarak kurutmada 3 gerekli adım vardır. Bunlardan ilki suyun çoğunluğunun buza dönüştürüldüğü dondurma işlemi, ikincisi buzun süblime edildiği birincil kurutma işlemi ve üçüncü olarak da donmamış suyun desorpsiyonla uzaklaştırılma işlemidir [Gieseler, 2004].

Dondurarak kurutma üretimine teknik olarak bakıldığında, bir dondurarak kurutucu genellikle 2 ana parçadan meydana gelir: sıcaklık kontrol raflarının bulunduğu bir kurutma odası ve bu kurutma odasının bir valf ile bağlı bulunduğu kondenser odası (Şekil 4.1). Kondenser odası çok düşük sıcaklıklara ulaşılmasını sağlayan bobinler içerir. Sistem içerisinde çok düşük basınçlara ulaşılmasını sağlayan bir ya da daha fazla vakum pompası da bu kondensere bağlıdır. Bu düzenek ile birincil kurutma işleminde süblime olan su, kondenser sayesinde tekrar buza dönüştürülür ve ortamdan uzaklaştırılır [Gieseler, 2004].



Şekil 4.1. Basitleştirilmiş dondurarak kurutma ünitesi [Yöney, 2005].

Ürün bozunmalarını önlemek için kurutma evrelerinin prensiplerinin ve termodinamik davranışların anlaşılması oldukça fazla önem içermektedir [Gieseler, 2004].

4.1. Hazırlık Aşaması

Dondurarak kurutulacak madde, işlem öncesinde bazı hazırlık aşamalarından geçer. Kurutulacak madde eğer gıda maddesi ise, ilk olarak içeriğine ve saflığına bakılır. Meyveler, etler ve bazı diğer yiyecekler bakteri içerikleri ve bozunma özellikleri açısından test edilirler. Çoğu gıda maddesi için hazırlık aşaması, hasat mevsimine bağlılığıyla başlar [Brennan, 1994].

Dondurarak kurutulacak madde et ya da deniz ürünü ise, kurutmadan önce pişirilmesi gerekmektedir. Bu ürünler genellikle küçük parçalar halinde işlem görürler. Meyveler ise genellikle doğranmış, çekirdeği çıkarılmış ve kabuğu soyulmuş şekilde işlem görürler. Bu gıdalar kurutma öncesi basitçe yıkanır. Bezelye ve mısır gibi bazı sebzeler dondurarak kurutma işlemi öncesi çabucak haşlanabilirler. Kahve ise, önceden demlendirilerek konsantre hale getirilmiş şekilde bulunabilir [Brennan, 1994].

Dondurarak kurutma prosesi öncesinde, bu basit fiziksel hazırlıkların yanında, prosesin en önemli aşaması olan dondurma evresinin kontrolü içinde ön işlem yapılması gerekebilir.

Dondurarak kurutma, bozunma sürecini yavaşlatır ve ürünü daha kararlı hale getirir. Bu işlem, ürünlerdeki çözücü bileşen ya da bileşenleri, herhangi bir kimyasal reaksiyonun veya biyolojik büyümenin olmayacağı seviyeye düşürür. Bu düşüş öncelikle ürün formülasyonunun dondurulmasıyla gerçekleşir¹. Dondurma ile çözücü

¹ Formülasyon, bir veya daha fazla aktif bileşenin (kimyasal ya da biyolojik) kararlı halde durduğu ve belli zaman periyotlarında etkisini sürdürdüğü sıvı ortam olarak tanımlanabilir. Dondurarak kurutulacak ürün formülasyonu başlıca 3 unsurdan meydana gelir: aktif bileşenler, eksipientler ve çözücü sistemi.

(veya çözücüler) çözünen maddelerden ayrılır ve çözücü kristallerin yapı da hareketsiz hale gelir [Jennings, 1997].

Kompleks organik çözeltiler ve süspansiyonların (örneğin ilaçlar) donma özelliklerinin teorik olarak belirlenmesi çoğunlukla zordur. Ürünün donması pek çok etmene bağlıdır. Örneğin; donma hızı, yabancı maddelerin sayısı ve geometrisi, buz kristallerini büyüme hızı, donmayan su içeriği gibi. Böyle bir durumda, *eksipient* adı verdiğimiz maddelerin eklenmesi ile soğuma ve katılaşma prosesleri kontrol edilebilir [Oetjen, 1999].

Özellikle ilaç endüstrisinde çok fazla tercih edilen eksipientler için IPEC' in tanımına göre; eksipientler ürün güvenliği açısından uygun şekilde araştırılan ve ilaç üretimi boyunca koruyucu, destekleyici, stabilizasyon geliştirici, biyoyararlanım¹ amaçlı kullanılan, ve ilacın saklanma ve kullanımı boyunca gerekli diğer güvenlik ve etkinlik özelliklerinin gelişimine yardımcı olacak maddelerdir. Eksipientler farmakolojik etkiler göstermemelidirler [Franks and Auffret, 2007].

Eksipientlerin belli başlı bazı fonksiyonları vardır. Bunlardan ilki, belli bir zaman içerisinde aktif bileşenler için kararlı sıvı ortamı sağlamaktır [Jennings, 1997]. Yaygın olarak kullanılan eksipientler, kuruma prosesi boyunca ya da sonrasında gösterdikleri etkilere göre kimyasal gruplara ayrılırlar [Franks and Auffret, 2007]. Tampon çözeltiler, kriokoruyucular (cryoprotectants; soğğun zararlı etkisinden koruyan), hacim veren bileşikler (bulking compounds), stabilizasyon maddeleri ve liokoruyucular (lyoprotectants) gibi örnekler sıralanabilir [Jennings, 2008].

Bazı aktif bileşenler sulu çözeltide iyi derecede çözünmezler. Bunun sonucunda içerikteki katı yüzdesi %2'den daha az hale gelir [Jennings, 2008].

¹Biyoyararlanım: Bir ilacın ya da aktif metabolitinin etkin olabilmek için uygulandığı yerden hızla ve yeterince emilmesi ve kana karışan miktarı ya da yüzdesi. Biyofarmaside biyoyararlanım, kısaca bir ilaç, besin ya da toksik maddenin hedef hücreye dolaşım yoluyla ulaşan miktarının yüzde olarak belirtilmesidir diye tarif edilmektedir (Roche tıp sözlüğü).

Formülasyondaki katı konsantrasyonu %2'den daha az değere ulaşırsa, oluşan kek yapısında zayıflama gösterebilir ve kuruma süreci boyunca kaptan dışarı çıkabilir [Jennings, 1997].

Hacim verici bileşikler daha sağlam yapıda keklerin oluşması amacıyla toplam katı içeriğini yükseltmek için kullanılırlar [Franks and Auffret, 2007]. En fazla kullanılan hacim verme bileşiği manitoldur. Manitolün en önemli avantajı, eğer formülasyon yavaş şekilde donuyorsa, manitol kristalleşerek aktif bileşenler için destek yapı sağlar ve ürün kaybını önler. Manitol genellikle aktif bileşenlerle reaksiyona girmez. Bir diğer önemli hacim verici bileşense polivinil pirolidin'dir (polyvinyl pyrrolidone, PVP). PVP diğer eksipientlerinde varlığıyla kekin kuvvetini büyük ölçüde artırır [Jennings, 2008].

Tampon çözeltiler formülasyonun sıvı fazının satbilizasyonunda önemli rol oynarlar [Jennings, 2008]. pH tamponlama söz konusu olduğunda, çözeltiler için izotonisite özelliği gereklidir. Bu aşamada uygun konsantrasyondaki fosfat-tamponlu tuz çözeltisi tercih edilen bir eksipienttir. Diğer taraftan, bu süreçte eğer aktif materyalin korunumu söz konusu ise (örn. protein) daha uygun bir tamponun seçilmesi gereklidir. Bu tamponlar genellikle fosfat/sitrat, bikarbonat ve asetat içeriklidir [Franks and Auffret, 2007]. Burada, dondurma hızı, tampon sistemin kritik soğutma hızından daha yüksek olmalıdır. Minimum soğutma hızı da çözünenin kristalizasyonunu önleyecek kadar hızlı olmalıdır [Gieseler, 2004].

Eksipientler ayrıca aktif bileşenler üzerinde kriyoprotektan etki gösterirler. Kriyoprotektan eksipientlere örnek olarak sukroz, glukoz ve dextran gösterilebilir [Jennings, 1997].

Liyoprotektanların fonksiyonu, kriyoprotektanlardan farklı olarak dondurarak kurutma prosesi süresince aktif bileşenlerin bozunmasını engellemektir. Diğer bir tanımla liyoprotektanlar liyofilizasyon işlemi boyunca proteinlerin bozunmasını engelleyerek kararlılığı artırır. Şeker bu konuda en iyi eksipienttir [Jennings, 2008].

4.2. Dondurma Aşaması

Kavramda çok basitmiş gibi görünse de, dondurma evresi en karışık ve anlaşılması en zor basamak olarak nitelendirilebilir. Bu evre, kurutma işleminde oldukça büyük öneme sahiptir ve son ürünün özelliklerini etkiler [Jennings, 2008]. Prosesin ilk aşaması olması ve oluşacak kristal yapısını belirlemesi, bu evreye ayrıca önem katmaktadır. Bu basamakta oluşan donmuş tabaka, birinci ve ikinci kurutma evresinin hızları üzerinde ve ürün re-kristalizasyonunda etkilidir [Gieseler, 2004].

Donma işlemi boyunca oluşan donmuş tabaka (matrix), kurutma prosesini kontrol eden ana etmenlerden biridir. Bu tabakanın birincil ve ikincil kurutma süresince su buharının geçişine engel olmayacak şekilde oluşması istenir. Donmuş tabakanın oluşumu yalnızca suyun içeriğine değil donma özelliğine de bağlıdır [Jennings, 2008]. Pratikte maddeler iki farklı şekilde donma özelliği gösterir:

- Kurutulacak madde içinde bulunan katı madde içeriğine bağlı olarak sistemdeki sıvı belli bir sıcaklıkta aniden katılaşır.
- Sıvı faz katılaşmaz (camsı oluşum) fakat çok viskoz hale gelir. Böyle bir sistemde ötektik sıcaklıktan bahsedilemez ve bu tür sistemler için minimum donma sıcaklığı geçerlidir [Sadıkoğlu ve Özdemir, 2001].

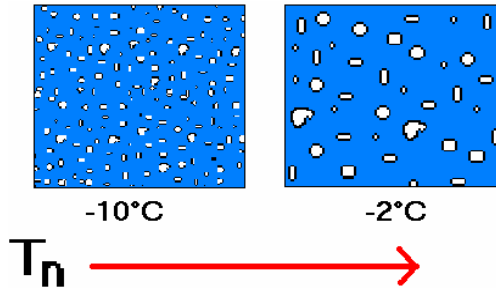
Dondurma işlemi iki önemli parametreyle karakterize edilir: (1) soğutma aşırılık derecesi (supercooling) ve (2) kristalizasyon hızı [Gieseler, 2004].

Soğutma aşırılık derecesi, denge sıcaklığı ile üründe ilk buz kristalinin oluştuğu sıcaklık arasındaki fark olarak ifade edilir. Üründe ilk buz kristalinin görüldüğü sıcaklık *çekirdekleşme sıcaklığı* (T_n) olarak adlandırılır [Gieseler, 2004]. Bilinen iki tür çekirdekleşme mevcuttur. Bunlardan ilki, buz kristal çekirdeklerinin yabancı maddeler üzerinde oluştuğu heterojen çekirdekleşmedir. Bu yabancı maddeler, kurutulan maddenin bulunduğu kabın yüzeyi, suda bulunan partiküller veya protein gibi büyük moleküllerin üzeri olabilir. Diğer tür olan homojen çekirdekleşme ise, su moleküllerinin aniden bir araya gelerek kümelenmesi ve diğer

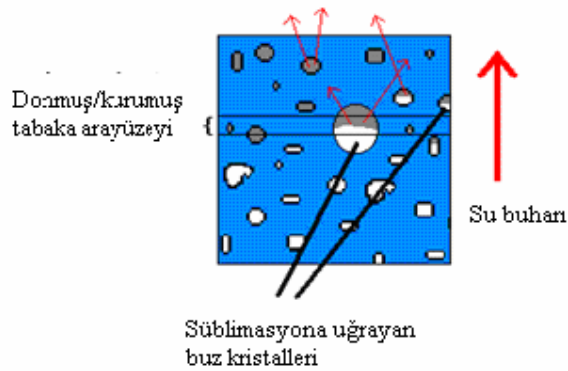
moleküllerinde buna tutunarak bir kalıp oluşturması ile gerçekleşir. Bu moleküller sonuç olarak kristal yapısını oluştururlar [Gieseler, 2004].

Kristal büyümesi; moleküllerin çekirdek yüzeyine difüzyonu, uygun bir yer bulmaları ve çevrelerindeki serbest enerji dağılımlarına göre saptanır [Oetjen, 1999].

Oluşan bu buz kristallerinin boyutu, soğutmadaki aşırılık derecesi ile ters orantılıdır. Sonuç olarak hızlı bir soğutma, soğutma aşırılık derecesini büyütür ve çok sayıda çekirdek oluşumuna neden olur. Donan su miktarı aynı olmasına rağmen, oluşan buz kristalleri boyut olarak oldukça küçüktür (Şekil 4.2 ve Şekil 4.3). Bu durum proses dizaynı ve ürün kalitesini olumsuz etkiler [Gieseler, 2004].



Şekil 4.2. Farklı çekirdeklenme sıcaklıklarının buz kristalleri oluşumu üzerine etkisi.



Şekil 4.3. Birincil kurutma boyunca, farklı yapıların su buharı difüzyonu üzerine etkisi.

Çekirdekleşme derecesi küçük olduğunda ise soğutma aşırılık derecesi daha küçüktür ve büyük buz kristalleri oluşumuna neden olur [Oetjen, 1999].

Dondurarak kurutma işlemi sırasında oluşan kurutulmuş tabakadaki gözeneklerin boyutu, dağılımı ve gözeneklerin birbirleriyle olan ilişkileri, dondurma işlemi sırasında oluşan buz kristallerine son derece bağlıdır. Çünkü dondurarak kurutma işlemi sırasında süblimasyonla oluşan kurumuş tabakayı karakterize eden ısı ve kütle transferi parametreleri kurutulmuş tabakanın gözenekli yapısına bağlılık gösterir. Eğer buz kristalleri küçük ve birbirleriyle olan bağları az ise kurutulmuş tabakadaki su buharının taşınımı sınırlı olacaktır [Sadıkoğlu ve Özdemir, 2001]. Diğer bir deyişle, kurumuş tabakada mevcut olabilecek küçük boyuttaki gözenekler, birinci kurutma evresi boyunca su buharının transferine karşı bir direnç meydana getirecektir. Ayrıca kurutma zamanını da uzatacaktır. Diğer taraftan, küçük buz kristalleri yüksek oranda yüzey alanına sahiptir ve bu sayede ikinci kurutma evresi boyunca suyun desorpsiyonuna olanak sağlarlar [Gieseler, 2004].

Büyük ve homojen dağılmış buz kristalleri oluşursa kurutulmuş tabakadaki su buharı taşınımı daha hızlı olacaktır ve madde daha hızlı kuruyacaktır [Sadıkoğlu ve Özdemir, 2001].

4.3. Birinci Kurutma Aşaması

Birincil kurutma işlemi öncesinde başlangıçtaki ürün içerisindeki suyun %90'ından fazlası donmuş halde bulunur ve buz süblimasyon işlemi ile uzaklaştırılır. Dondurma prosesinden farklı olarak buz süblimasyonu daha kontrol edilebilir bir işlemdir. Buz yüzeyine doğru olan ısı akışı, süblimasyon sıcaklığındaki buzun süblimasyonu boyunca absorbladığı ısı ile dengede olmalıdır [Franks and Auffret, 2007].

Birinci kurutma süreci boyunca gerçekleşen süblimasyon işlemi için özellikle dikkat edilmesi gereken ve kontrolü çok önemli olan iki parametre sıcaklık ve basınçtır [Wasan et al, 2006]. Süblimasyonun asıl yürütücü kuvveti, buz yüzeyi ile

kondenser yüzeyi arasındaki su buhar basıncı farkıdır. Bunun anlamı; moleküller yüksek basınçlı bölgeden düşük basınçlı bölgeye doğru göç ederler [Franks and Auffret, 2007].

Dondurma işleminin ardından, ürünün içerisine yerleştirildiği kurutma odasının basıncı çözücünün (suyun) süblimasyonuna olanak sağlayacak değere kadar düşürülür. Su molekülleri süblime olup buhar faza geçtiklerinde önemli miktardaki süblimasyon gizli ısını da alıkoymalar (2840 kJ/kg) ve bu yüzden donmuş maddenin sıcaklığı yeniden düşer. Eğer ürüne herhangi bir ısı kaynağından ısı sağlanmazsa, donmuş ürün ile aynı sıcaklıktaki suyun buhar basıncı, kurutma odasındaki su buharının kısmi buhar basıncına ulaşır. Bunun sonucunda sistem dengeye ulaşır ve üründe gerçekleşen su süblimasyonu daha fazla devam edemez. Sürekli devam eden bir süblimasyon işlemi için, herhangi bir ısı kaynağından ürüne süblimasyon gizli ısının sağlanması gerekir [Liapis and Bruttini, 1995].

Buzun süblimasyonu için gerekli enerji sisteme farklı yollarla sağlanabilir [Oetjen, 1999]:

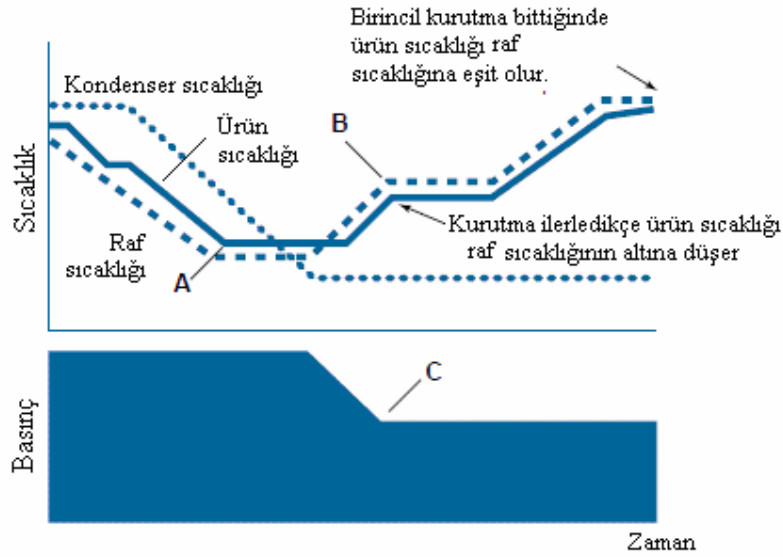
- ✓ Sıcak yüzeylerden kaynaklanan radyasyon ile
- ✓ Sıcak plaka ya da gazlardan kondüksiyon ile
- ✓ Gaz konveksiyonu ile

Ürüne sağlanan ısı miktarı geliş güzel arttırılamaz çünkü birinci kurutma işlem süresince dikkat edilmesi gereken bazı kısıtlamalar mevcuttur. Kısıtlamalardan bir tanesi kurumuş üründe bazı değişikliklere sebep olmayacak şekilde maksimum sıcaklık etkisidir. Maksimum sıcaklık, kurumuş üründe (a) biyoaktiviteyi kaybettirecek, (b) rengi değiştirecek, (c) kimyasal ve biyokimyasal reaksiyonlara sebep olacak ve (d) kuru tabakada yapı bozukluğuna sebep olacak sıcaklığı geçmemelidir. Yukarıda sözü edilen olumsuz etkilere maruz kalmadan, kurutulmuş tabaka için ulaşılabilinecek en yüksek sıcaklığa T_{scor} (genellikle kurumuş ürünün kavrulmuş sıcaklığı olarak ifade edilir) adı verilir [Liapis and Bruttini, 1995].

Diğer bir sınırlandırma da donmuş tabakanın bu halinde kalması için gerekli maksimum sıcaklık ile ilgilidir. Birinci kurutma süresince madde ötektik formda ise

ve sıcaklık en düşük ötektik sıcaklığı geçerse, donmuş tabakada erime meydana gelir. Süblimasyon ara yüzeyinde olacak erime veya donmuş tabakadaki herhangi bir erime, şişme, büzülme, suyla dolan yapısal boşluklar meydana getirebilir. Donmuş tabakanın herhangi bir noktasında erime meydana geldiğinde, bu noktadaki çözücü süblimasyonla uzaklaştırılmaz. Bu sebeple, donmuş maddenin kurutulması işleminde başarısızlık meydana gelir ve yapısal kararlılıkta kayıp yaşanır [Liapis and Bruttini, 1995].

Bazı ürünler (örneğin sulu sukroz çözeltisi), kurumu işlemi süresince *çökme* adı verilen yapısal bir değişime uğrarlar. Ürün ötektik sıcaklığın altına soğutulmasına rağmen, dondurarak kurutma prosesi süresince gerçekleşen ısıtma işlemi, kurumuş tabakanın sınırında bulunan donmuş kısımda yapısal değişikliğe neden olur. Bu da çökme ile sonuçlanır. Çökmeyi engellemek için, kurutma işlemi boyunca ürün sıcaklığı kritik çökme sıcaklığı altında tutulmalıdır [www.labconco.com].



Şekil 4.4. Dondurarak kurutma işlemi için süblimasyon döngüsü (raflardan oluşan tepsili tip kurutucuda)

Şekil 4.4’de tipik bir süblimasyon işlemi döngüsü görülmektedir. Ürün ilk olarak ötektik sıcaklığın altındaki bir değere soğutulur (A noktası). Ürün, ötektik ya

da çökme sıcaklığından biraz daha düşük sıcaklıkta dondurarak kurutulmalıdır (B noktası). Ürün ne kadar çok soğutulursa birincil kurutma aşaması o derece uzayacaktır. Ürün istenilen derecede soğutulduktan sonra, vakum pompası yardımı ile sisteme vakum uygulanır (C noktası). Bu noktada birincil kurutma aşaması başlar ve tüm donmuş tabaka kuruyana kadar devam eder [www.labconco.com].

Süblimasyon ile oluşan su buharının ara yüzeyden kondensere taşınımı, kurutma işlemi boyunca su buharının akışını engelleyen çeşitli kısıtlamalar altında kütle transferi ile gerçekleşir. Kütle transferine karşı oluşan toplam direnç, seri halinde bulunan çeşitli dirençlerin toplamı ile oluşur. Bunlar kısaca (1) kısmi olarak kurutulmuş tabaka, (2) ürünün bulunduğu kap (örneğin tıpa geçirilmiş şişeler) ve (3) kurutma odasından kondensere olan yoldur. En büyük direnç ve bu yüzden en fazla basınç düşüşü, kurutulmuş tabaka boyunca oluşur. Su molekülleri kondensere ulaşmak için, bu tabaka boyunca dondurma evresinde oluşan gözenek ve kanallardan geçmek zorundadır [Gieseler, 2004]. 67 Pa basınçta 1 g buz 2 m³ su buharı meydana getirir ve ticari amaçlı kullanılan dondurarak kurutma işlemlerinde kurumuş tabaka gözeneklerinden saniyede birkaç yüz metre küp suyun taşınması gerekir [Fellows, 2000].

Su buharının basınç gradyentini etkileyen bazı faktörler vardır [Fellows, 2000]:

- ✓ Kurutma odası basıncı
- ✓ Kondenser sıcaklığı
- ✓ Süblimasyon yüzeyindeki buz sıcaklığı olarak sıralanabilir.

Burada kondenser sıcaklığı ekonomik olarak sağlanabilecek en düşük değerde, buz sıcaklığı da erime olmadan sağlanabilecek en yüksek değerde olmalıdır [Fellows, 2000].

Hangi tip dondurarak kurutucu olursa olsun, su moleküllerinin üründen uzaklaşması şarttır. Bunu gerçekleştirmek için, ürün çevresindeki basıncı düşüren bir vakum pompası ve donmuş üründen ayrılan suyu toplayan elemanlar bulunmalıdır [www.labconco.com]. Dengesizlik şartlarının oluşup kuruma prosesinin devamın

sağlamak için su buharının ortamdan uzaklaştırılması genellikle kurutma odası ve vakum pompası arasında yerleştirilen bir kondenser ile gerçekleşir [Liapis and Bruttini, 1995]. Süblimasyonun gerçekleşeceği daha fazla donmuş tabaka kalmadığı an birinci kurutma aşamasının bittiği kabul edilir.

4.4. İkinci Kurutma Aşaması

Buzun süblimasyonunun ve birinci kurutma aşamasının tamamlanmasının ardından [Wasan et al, 2006], ürün içerisinde amorf yapılar için %20–30 [Franks and Auffret, 2007], kristal yapılar için maksimum %7–8 oranında bağlı su (donmamış su) hala bulunmaktadır. Ürün içerisindeki kalan suyu kabul edilebilir değerlere indirebilmek için daha yüksek sıcaklıklara çıkılarak kurutmanın devam etmesi gerekmektedir [Wasan et al, 2006]. Bağlı su (a) fiziksel adsorpsiyon, (b) kimyasal adsorpsiyon ve (c) kristalizasyon suyu mekanizmaları olarak ibraz edilir. Bağlı su, toplam su içeriğinin yaklaşık %10-35'i kadardır (toplam suyun %65-90'ı serbest haldeki donmuş sudur ve birinci kurutma aşaması boyunca süblimasyonla uzaklaştırılır) ve kuruma süresi ile toplam kurutma zamanı üzerine etkisi oldukça fazladır. Bağlı suyun uzaklaştırılması için gerekli süre serbest haldeki suyun uzaklaştırılması için gereken süreye eşit ya da daha uzun olabilir [Liapis and Bruttini, 1995]. Kristal yapıdaki ürünlerin camsı (amorf) yapılara göre ikinci kurutma süresi daha kısa olabilir çünkü ürün bozunması riski olmaksızın daha yüksek sıcaklıklara ve sıcaklık artırma oranlarına (0,3°C veya 0,4°C) çıkılabilir. Buna karşılık camsı yapıların kuruma hızı (1) kuru tabakada daha yavaş moleküler difüzyon ve (2) daha yüksek miktardaki donmamış su oranından dolayı daha sınırlıdır [Gieseler, 2004].

İkincil kurutma aşaması boyunca süblimasyon ile kurumuş haldeki katı ürün ile etkileşen su (örneğin kristalleşemeyen su) ortamdan uzaklaştırılır. Bağlı su ürün içerisinden difüzyon, desorpsiyon ve evaporasyon (kondensere olan transfer) ile gerçekleştirilir [Franks and Auffret, 2007]. Su, kristalleşmiş ürünün kristal yüzeyine bağlanmış halde ya da amorf yapının içerisinde bağlı halde bulunabilir. İkincil kurutma aşamasıyla ilgili dört durum söz konusudur [Oetjen, 1999]:

- i. İkincil kurutmanın başlangıcında su içeriği hızlı bir biçimde düşer ancak bunun ardından istikrarlı biçimde işlem devam eder.
- ii. Bu istikrarlı şekildeki durum, artan sıcaklıkla birlikte daha az su içeriği olan yöne doğru ilerler
- iii. Kurutma hızı, ürünün spesifik yüzey alanının artmasıyla artar.
- iv. İkincil kurutma süresince, kurutma odasında meydana gelebilecek herhangi bir değişim eğer 0,26 mbar'dan daha düşük ise kurutma hızını etkilemez.

Birincil ve ikincil kurutma aşamaları arasında meydana gelen iki durum farklılığı öz konusu olabilir: (a) ürün sıcaklığındaki yükselme ve (b) kısmi buhar basıncında azalma [Oetjen, 1999].

Genellikle birincil ve ikincil kurutma arasında belirli bir sınır yoktur çünkü giderek azalan buz tabasının üst kısmında gerçekleşen bağıl suyun uzaklaşması işlemi, donmuş kısmın altında devam eden süblimasyon işlemine rağmen başlamış olabilmektedir [Franks and Auffret, 2007]. İdeal dondurarak kurutma süreçlerinde ikinci kurutma birinci kurutmanın bitmesinin hemen ardından başlar. Burada ideal kelimesiyle anlatılmak istenen şudur: ideal bir kurutma sürecinde birincil kurutma aşaması boyunca yalnızca donmuş haldeki su, ikinci kurutma aşaması süresince yalnızca bağıl su uzaklaştırılır. Fakat gerçek kurutma sistemlerinde, birinci kurutma aşaması boyunca bir miktar bağıl su da desorpsiyon ile uzaklaşmaktadır ve bu nedenle kurumuş tabakada ikinci kurutma işleminin gerçekleştiği söylenebilir [Liapis and Bruttini, 1995].

Bağıl su, ürünün vakum altında ısıtılması ile uzaklaştırılır. Ancak birinci kurutma işleminde de olduğu gibi ısı, sisteme gelişi güzel verilemez çünkü ikinci kurutma süresince de bazı kısıtlamalar mevcuttur. Bu kısıtlamalar nem içeriği ve ürün sıcaklığıyla ilgilidir ve bu iki değişken yapısal kararlılığı etkilediği kadar kuruma öncesi ve sonrası ürün kararlılığını da etkiler. Yapısal kararlılık söz konusu olduğunda, birinci kurutmada bahsedilen çökme, erime (eğer sabit nem oranında sıcaklık artarsa) ve çözünme (eğer sabit sıcaklıkta nem fazlaysa) olaylarından bahsedilebilir. Ürün kararlılığı (örn. bioaktivite) hem nem içeriğinin hem de sıcaklığın bir fonksiyonudur ve ikinci kurutma süresince nem konsantrasyonu ile

sıcaklık, zaman ve mekâna göre büyük farklılıklar gösterebilir. Bunun anlamı, ürünün bozunma potansiyelinin zaman ve mekâna göre değişiklik göstereceğidir. Nem konsantrasyonu sıcaklıkla ilişkili olduğundan örnekteki nem içeriği tek başına kontrol edilemez. Birçok ürün ısıya duyarlı olduğundan, ürün kararlılığı kontrolü ikinci kurutma boyunca sıcaklık kısıtlamaları ile yapılır ve böylece son durumdaki nem içeriği kurutma döngüsü bitiminden hemen önce kontrol edilir [Liapis and Bruttini, 1995].

Vakum altında sisteme sağlanan ısı genellikle kondüksiyon, konveksiyon ve radyasyon ile iletilir. Birinci kurutmanın aksine, kurutma odası basıncının ise ikinci kurutma hızı üzerinde önemli bir etkisi yoktur [Franks and Auffret, 2007]. Diğer bir deyişle, ikinci kurutma süresince kurutma odası basıncını değiştirmek gereksizdir çünkü belirtilen ürün sıcaklığında ürünün buhar basıncı kurutma odasının buhar basıncından daha yüksek olduğu müddetçe, oda basıncının kurutma hızında kayda değer bir etkisi bulunmamaktadır [Gieseler, 2004].

4.5. Paketleme Ve Saklama

Dondurarak kurutulan ürün eğer işlem öncesinde nihai ambalajına konulmamışsa işlem bitiminde ortamdan nem kapmaması için mümkün olan en kısa sürede ambalajlanmalıdır. Dolayısıyla ambalajlama işleminin de dondurarak kurutma tesisinde yerine getirilmesi bir zorunluluktur. Bu ürünler katı olmaları halinde tepsiler, sulu iseler (hazır yemekler gibi) kalıplar veya kaplar içerisinde işlem görürler. İşlem sonrasında kurumuş oldukları için kullanım amaçlarına göre poşet tipi veya özel iç kaplamalı teneke kutu ambalajlara konurlar. Poşetler plastik lamine folyo tipte olurken, teneke kutular metal ve plastik veya büyük miktarlı davul tipi kutular için metal ve fiber malzemeden yapılma olurlar. Ambalaj ne şekilde olursa olsun su ve nem geçirmez olması çok önemlidir. [Çelebi, 2006].

Gıda ürünleri söz konusu olduğunda, aynı şekilde, dondurarak kurutulmuş gıdaların ortamdan nem kapmalarını önlemek için hava geçirmeyen şekilde muhafaza edilmeleri gerekir [Brennan, 1994]. Ambalajın içinde oksijen

bulunmaması ürünün daha uzun dayanmasını sağlar. Bu nedenle kurutulmuş gıdalarla birlikte ambalajın içine ya oksijen emici bir ped konur ve/veya azot gibi inert bir gazın enjekte edilmesiyle ortamdaki oksijen dışarı atılır [Çelebi, 2006]. Bu sayede ürünün oksidasyonu ya da bozunması engellenmiş olur. Bazı ürünler vakumlanarak paketlenir, yani paket içerisindeki havanın boşaltılması sağlanır. [Brennan, 1994].

Liyofilize gıda poşetlerinin veya ambalajlarının delinmeye dayanıklı, su ve hava geçirmez olmaları gerekir. Büyükçe veya ele gelir parçalar halinde satılacak olan bazı meyveler benzeri kimi hassas ürünlerin nakliye ve depolama esnasında hasar nedeniyle parçalanmalarını ve dağılmalarını engelleyecek biçimde plastik kapaklı ambalajlar gibi daha korunaklı bir ambalaja sahip olmaları gerekebilir. Gıda ürünlerinin hem liyofilizasyonun gerçekleşmesine izin verecek hem de nem ve oksijen geçirmez poşetlere veya kaplara konulabilmesi ambalajlamanın en azından bazı ürün çeşitlerinde liyofilizasyon öncesinde yapılmasını sağlayacaktır. Bu liyofilizasyon tesislerinin sadece liyofilizasyona odaklanmasını sağlayacaktır. Gıdanın ambalajı ne kadar koruyucu olursa olsun, bulundurulacağı mekanın koşullarına yine de dikkat edilmelidir [Çelebi, 2006].

Bazı aşılar, -20°C’de muhafaza edildiklerinde yıllarca stabil kalabilirler. Buna karşılık, eğer 37°C’de saklanırlarsa bir yıl içerisinde özelliklerini kaybedebilirler. Kızamık ve kızamıkçık gibi aşılar aşırı kurutma ile zarar görebilirler (özelliklerini muhafaza etmede son ürünlerdeki %2 nem içeriği idealdir). Kemoterapi ilaçları ve antibiyotikler için en uygun nem içeriği, son ürün için %0,01’den daha düşük olanıdır [Sadıkoğlu ve Özdemir, 2001].

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

Deneyisel çalışma başlıca 3 kısım altında incelenmiştir:

1. Meyvenin hazırlanması ve dondurulması
2. Dondurarak kurutucu ve deney uygulama basamakları
3. Kuruma eğrilerinin matematiksel modellemesi

5.1. Meyvenin Hazırlanması ve Dondurulması

Deneyde kullanılan elmalar Granny Smith çeşidi olarak adlandırılan ve sert, sulu, mayhoş, yeşil ve orta iri büyüklükte elma türüdür. Her bir kurutma işlemi için yaklaşık 120 g ağırlığında tek bir elma kullanılmıştır. Elmalar ilk olarak iyice yıkanarak kabuk ve çekirdek kısımlarından ayrıştırılmıştır. Kurutma işlemi uygulanacak elma parçaları, kesim stiline göre kübik veya dikdörtgenler prizması şeklinde ki geometrik biçimlerden meydana gelmiş olup, boyutları 1x1x1cm olan küpler veya 1,5x1x1 cm, 0,8x1x1 cm, 0,5x0,5x1 cm gibi değişen boyutlardaki dikdörtgenik prizmalardan oluşmaktadır. Buna bağlı olarak, ölçüleri alınıp kurutma işlemine tabii tutulan elma parçalarının toplam hacmi yaklaşık 108,5 cm³ ve toplam yüzey alanı ortalama 650 cm²'dir. İşlem öncesi boş halde tartılan 20x25 cm boyutlarındaki kurutma tepsisine elma parçaları yerleştirilmiştir. İçerisinde elma bulunan tepsi tekrar tartılarak kurutma işlemi öncesi net elma ağırlığı elde edilmiştir.

Dondurma işlemi, kurutma işleminin optimizasyonu ve elmanın biyolojik mikro yapısının korunması açısından oldukça büyük bir öneme sahiptir. Materyalde donma süresince oluşan buz kristal yapısı, süblimasyonun gerçekleşmesini sağlayacak gözenek yapısının oluşumunda direkt etkilidir. Bu aşamada, yüksek dondurma hızında daha küçük buz kristalleri oluşur ve daha yoğun gözenekli yapıdaki maddeden su buharı çıkışı daha sınırlı hale gelir. Yavaş dondurma hızında ise daha büyük boyutta buz kristalleri meydana gelir ve gözenek yapısı daha büyük ve homojen bir hal alır. Bu sayede su buharı taşınımı daha kolay olur ve kuruma daha hızlı gerçekleşir. Fakat buz kristallerinin iri olmasının dezavantajı ise, suyun donarak içinde bulunduğu hücreleri parçalaması ve kurutulan maddeyi deforme etmesidir. Bundan dolayı ürün temelinde en iyi kurutma performansını verecek

dondurma hızı seçilmelidir. Bu çalışmada elma parçaları tepsiye yerleştirilerek -40 °C'e kadar soğutulmuş plaka üzerinde nispeten hızlı bir dondurma işlemine tabi tutulmuştur.

Yapılan deneysel çalışmalarda elmalar ezilip püre haline getirilmeden parçalar halinde kurutma işlemine tabii tutulmuştur. Bunun en önemli sebebi, su oranı yüksek gıdalarda, ezilip püre haline getirilmiş ürün için kuruma hızı çok daha düşük olmaktadır. Marquez ve arkadaşlarının [Marquez et al, 2006] yaptıkları deneysel çalışmalarda püre haline getirdikleri yüksek oranda serbest su içeren Hint kirazı ya da Barbados kirazı olarak bilinen akerolanın dondurarak kurutma sürecinde, kuruma hızının parçalanarak kurutulan çileğe göre çok daha düşük olduğunu rapor etmektedirler. Bunun nedeni ezilmiş üründe koheziv (cohesive) kuvvetlerin var olması olarak açıklanabilir. Püre, kuruma süreci boyunca giderek büzülür ve bu yüzden kütle transferi için gerekli alan azalırken kütle transferine karşı olan direnç artar. Dilimlenmiş ürünlerde ise, maddenin içindeki ve dışındaki gözenekler de dahil olmak üzere orijinal yapısı kuruma süresince korunur. Bunun sonucunda, öncesinde buzla dolu olan kanallardan kütle transferi kolaylıkla gerçekleşir ve kütle transferine karşı olan direnç azalır. İkincil kurutma evresinde ürünün fiziksel durumu kuruma üzerinde herhangi bilinen bir etkiye neden olmaz çünkü bu aşama yalnızca bağlı suyun uzaklaştırılması ile karakterize edilir.

Kurutulacak elma örneklerinin başlangıçtaki toplam nem içeriği kütleli olarak yaklaşık %89'dur. Bunu belirlemek amacıyla elmalar laboratuvar ortamında 105°C sıcaklıktaki etüvde 24 saat bekletilmek suretiyle kurutulmuş ve toplam kütle (nem) kaybı hesap edilmiştir.

5.2.Dondurarak Kurutucu ve Deney Uygulama Basamakları

Dondurarak kurutma işlemi Virtis Ultra 25 Super XL model, pilot ölçekli tepsili tip dondurarak kurutucuda gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.1). Kurutma odası 4 adet plakadan oluşmaktadır ve +65°C ile -60°C aralığında kullanılabilir. İçeride elma küpleri dolu kurutma tepsi dondurarak kurutucunun orta katına

yerleştirilmiştir. Tepsi içerisindeki bir elma numunesine termokapl probu saplanmış ve bu sayede proses süresince numune sıcaklığı takip edilmiştir. Kurutucunun basınca dayanıklı kapağı kapatılarak, elimizde mevcut kurutma işlem şartları kontrol sistemine girilmiştir. Bu şartlar donma sıcaklığını, birinci kurutma safhası boyunca uygulanacak sıcaklık basamakları ile sürelerini, ikinci kurutma safhası sıcaklık ile süresini ve vakum uygulanarak inilecek basınç değerini içermektedir.



Şekil 5.1. Çalışmada kullanılan dondurarak kurutucu (VirTis Ultra 25 Super XL Freeze Dryer)

Deneyler, elmanın belli zaman aralıklarında ne kadar nem kaybına uğradığını belirlemek amacıyla yapılmıştır. Dondurarak kurutma prosedürü Tablo 5.1’ de verilmiştir.

Bu prosedüre ek olarak; vakumun başlatılacağı kondenser sıcaklığı (condenser set point) -40°C , birinci kurutma evresi öncesi ulaşılacak vakum değeri 50 Pa, birinci kurutma evresinin biteceği sıcaklık 20°C ve ikinci kurutma evresi boyunca ulaşılacak son vakum değeri 100 Pa olarak sisteme girilmiştir.

Dondurarak kurutma işlemi toplam 21 saatte tamamlanmıştır. Deneysel çalışma, dondurma evresi bittikten sonra 2 şer saatlik periyotlar halinde kütle kaybının ölçülmesini kapsamaktadır. Bu amaçla yaklaşık 2 saat süren dondurma evresinin bitmesinin ardından, dondurarak kurutma cihazı sırasıyla 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 ve 20 saat sonunda kapatılmış ve numunenin tartımı yapılmıştır. Son olarak da 21 saatlik toplam çalışma gerçekleştirilmiş ve toplam kütle kaybı yüzde olarak hesaplanmıştır. 2 saatlik periyotlar halinde elde edilen kütle kayıpları yüzdesel olarak Tablo 5.2’de gösterilmektedir.

Tablo 5.1. Dondurarak kurutma işleminin uygulama basamakları

	Sıcaklık (°C)	Süre (dakika)
1. Donma İşlemi	-40	120
2. Birincil Kurutma İşlemi	-30	60
	-20	60
	-10	60
	-5	60
	0	60
	5	180
	10	180
	15	300
3. İkincil Kurutma İşlemi	20	300

Tablo 5.2. Dondurarak kurutma işleminde işlem süresi, ortalama kütle kaybı ve kuru bazda toplam nem içeriği

Dondurarak Kurutma İşlem Süresi (saat)	Ortalama Kütle Kaybı (%)	Toplam nem içeriği (kuru-baz) X_{kb}
2	20,8	6,410
4	30,7	5,320
6	51,7	3,400
8	71,2	1,633
10	74,6	1,315
12	80,8	0,748
14	81,4	0,698
16	83,7	0,482
18	84,3	0,432
20	85,5	0,320
21	86,0	0,267

Başlangıçta %89 (w/w) olarak belirlenen toplam nem içeriği, her deney sonunda ıslak-baz yüzdesi olarak elde edilmiş, daha sonra modelleme işlemleri için daha uygun olan kuru-baz haline dönüştürülmüştür. ($X_{kurubaz}$ = kg su/kg katı). Başlangıç zamanındaki kuru-baz toplam nem içeriği 8,09'dur. Her deney ikişer defa tekrar edilmiştir ve hesaplamalarda, elde edilen sonuçların ortalamaları kullanılmıştır. Buna göre deneysel olarak elde edilen kuru-baz toplam nem içerikleri Tablo 5.2'de görülmektedir.

5.3. Kuruma Eğrilerinin Matematiksel Modellemesi

Gıda maddelerinde kütle transferi oldukça karmaşıktır. Bu nedenle kuruma eğrilerinin modellenmesinde temel mekanizma olarak difüzyon prosesi varsayılır. Kuruma kinetiğinin ifadesi için kullanılan modeller ince-tabaka kuruma prensibine dayanırlar. İnce-tabaka kurumasının tanımlanması amacıyla genellikle empirik ve yarı empirik modeller kullanılır. Empirik modeller ortalama nem içeriği ve kuruma zamanı

arasında doğrudan bir ilişki kurarlar. Bu modeller kuruma prosesi temellerini yok sayarlar ve dolayısıyla parametrelerinin fiziksel bir ifadesi yoktur. Bu sebeple, kuruma süresince meydana gelen önemli bazı olayların açıklanmasında doğru sonucu vermeseler bile deneysel işlemlerin uygulanma kuruma özellikleri hakkında kabaca bir bilgi sağlarlar ve kuruma eğrilerinin ifadesinde yardımcı olurlar

Yarı-empirik modeller genellikle Fick'in ikinci yasasına dair seri çözümün basitleştirilmesiyle ya da bu basitleştirilmiş modellerin modifiye edilmesiyle elde edilirler. Empirik ve yarı-empirik modeller çözümlemede, teorik modellere nazaran daha az zaman gerektirir ve gıda maddesinin geometrisine, diffusivitesine ve kondaktivitesine vb. dair herhangi bir varsayıma gerek duymazlar. Bu sebeple otomatik kontrol prosesleri için oldukça kullanışlıdır. Empirik ve yarı empirik modeller, hangisi için geliştirildiğine bağlı olarak sıcaklık, göreceli nem, hava akış hızı ve nem içeriği oranı için geçerlilik gösterirler. Bu modeller içerisinde, gıda maddelerinin ince tabaka kuruma davranışlarını göstermede en fazla tercih edilenler Page, Henderson ve Pabis ve İki-terimli exponensiyel modelleridir [Pletney, 2007].

İnce-tabaka kuruma prensibi kuruma işleminin, ürünün yalnızca tek bir tabakasında olduğunu varsayar (Aghbashlo, 2009). Buna göre kuruma tepsisi içerisindeki bütün elmalar sabit kuruma koşullarında her bir noktada aynı kuruma özelliklerini gösterirler.

Bu çalışmada, deneysel olarak elde edilen kuruma özellikleri 11 ayrı model üzerinde uygulanmıştır (Tablo 5.3). Bu empirik (ve yarı empirik) modeller ortalama nem içeriği (MC) ve kuruma zamanının arasında doğrudan bir ilişki kurarlar.

Tablo 5.3. Kuruma işlemi için kullanılan empirik ve yarı empirik matematiksel modeller

Model No	Model Adı	Model	Referans
1	Newton	$MR = \exp(-kt)$	[40]
2	Page	$MR = \exp(-kt^n)$	[29]
3	Modifiye Page 1	$MR = \exp\left[-(kt)^n\right]$	[28]
4	Modifiye Page 2	$MR = \exp\left[-k\left(\frac{t}{L^2}\right)^n\right]$	[28]
5	Henderson ve Pabis	$MR = a \exp(-kt)$	[32]
6	Logaritmik	$MR = a \exp(-kt) + c$	[23]
7	İki terimli	$MR = a \exp(-k_0t) + b \exp(-k_1t)$	[37]
8	İki terimli eksponensiyel	$MR = a \exp(-kt) + (1-a) \exp(-kat)$	[37]
9	Wang ve Singh	$MR = 1 + at + bt^2$	[35]
10	Difüzyon yaklaşımı	$MR = a \exp(-kt) + (1-a) \exp(-kbt)$	[41]
11	Alvarez ve Legues	$MR = \exp\left[-\frac{\pi^2}{1+b}\left((1+F_0t)^{(1+b)} - 1\right)\right]$	[22]

Kullanılan modeller, maddelerin kurutulmasında oldukça fazla tercih edilen modellerden bazılarıdır. Bu modellerin ortak özelliklerinden biri bağımlı değişken olarak nem oranını (MR) kullanılmalarıdır. Nem oranı, o andaki nem içeriği ve başlangıç zamanındaki nem içeriğinin, dengedeki nem içeriği ile olan gradyentlerinin oranı olarak açıklanabilir. Buna göre nem oranı:

$$MR = \left(\frac{X - X_e}{X_0 - X_e} \right) \quad (1)$$

eşitliği ile tanımlanmaktadır ve boyutsuzdur. Burada X herhangi bir t anındaki nem içeriği, X_0 başlangıç nem içeriği ve X_e denge nem içeriğini göstermekte olup hepsi kuru-bazdadır.

Bu modellerden Wang ve Singh modeli polinomal özelliktedir ve ikinci dereceden bir polinom şeklindedir. Bütün modellerde deneysel olarak elde edilmiş

MR değerlerine karşılık kurutma zamanı kuruma kinetiğini meydana getirmektedir. Buna bağlı olarak kuruma eğrisi MR'a karşılık zaman (t) grafiği ile belirlenmiştir. Modellerde yer alan ve kuruma hızı sabiti olarak adlandırılan k parametresi ile diğer parametreler bu verilerle elde edilmiştir.

Alvarez ve Legues [Alvarez and Legues, 1986], farklı sıcaklık ve hızdaki havayı kullanarak greyfurt meyvesini kurutmuşlardır. Bu amaçla, her biri kendi içerisinde sabit hava sıcaklığına ve hızına sahip dokuz farklı deney gerçekleştirmişlerdir. 15 saat süresince 10 dakikada bir kütle kaybını ölçerek modelleme üzerinde çalışmışlardır. Modelin geliştirilmesinde öne sürdükleri varsayımlar şu şekildedir:

- a) Ürünün başlangıç su içeriği üniform (tekdüze) özelliktedir.
- b) Isı ve kütle transferine karşı dış direnç yoktur, bu şekilde ürün yüzeyi yakın çevre ile dengededir.
- c) Proses süresince kurutucu havanın özellikleri değişmez.

Bu varsayımlar ışığı altında difüzyon modelinden yola çıkarak aşağıdaki denklemi elde etmişlerdir [Alvarez and Legues, 1986]:

$$MR = \exp \left[-\frac{\pi^2}{1+b} \left((1+F_0 t)^{(1+b)} - 1 \right) \right] \quad (2)$$

Bütün modeller için non-lineer regresyon hesaplamaları için En-Küçük-Kareler yaklaşımı (Least Square Approach) kullanılmıştır ve Fortran PowerStation 4.0 programı kullanılarak fortran dilinde kodlanmıştır. Her bir model için deneysel veriler kullanılarak uygun model parametreleri belirlenmiştir. Teori ve deneysel verilerin karşılaştırılması amacıyla çizilen kuruma eğrilerinin oluşturulmasında ise SigmaPlot 2000 bilgisayar programından faydalanılmıştır.

Kuruma modellerinin uygunluğunun test edilmesi amacıyla literatürde pek çok statiksel test metotları mevcuttur. Bunlardan biri de regresyon katsayısı test metodudur. Bu sayede, deneysel veriler ile mevcut model arasındaki uyum matematiksel olarak ifade edilebilir. Regresyon katsayısı değeri 0 ile 1 arasında

değişmektedir ($0 \leq R \leq 1$). R değeri 1'e ne kadar yakınsa, o model deneysel verileri o kadar iyi destekliyor demektir. Diğer bir deyişle, R değeri 1' yaklaşıkça, data'lara en uygun matematiksel model belirlenebilmektedir. R=1 durumu mükemmeliyeti gösterir ve bunun sağlanması imkânsızdır. Regresyon katsayısı şu şekilde hesap edilmektedir:

$$S_t = \sum_{i=1}^N (y_i^D - \bar{y}^D)^2 \quad (3)$$

$$\bar{y}^D = \frac{\sum_{i=1}^N y_i^D}{N} \quad (4)$$

$$S_r = \sum_{i=1}^N (y_i^D - y_i^M)^2 \quad (5)$$

$$R = \sqrt{\frac{(S_t - S_r)}{S_t}}, \quad 0 \leq R \leq 1 \quad (6)$$

burada y_i^D deneysel olarak ölçülmüş nem oranı (MR), $\bar{y}^D$ deneysel nem oranlarının ortalaması, y_i^M modele ait nem oranı ve N deney sayısını göstermektedir.

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Çalışmada kullanılan modellere ait parametreler En-Küçük-Kareler yaklaşımı kullanılarak non-lineer regresyon analizi ile belirlenmiştir. Böylece deneysel olarak elde edilen verilerin oluşturduğu kuruma eğrisi ile, modellerin oluşturduğu kuruma eğrileri karşılaştırılmış ve uygunlukları gözlemlenmiştir.

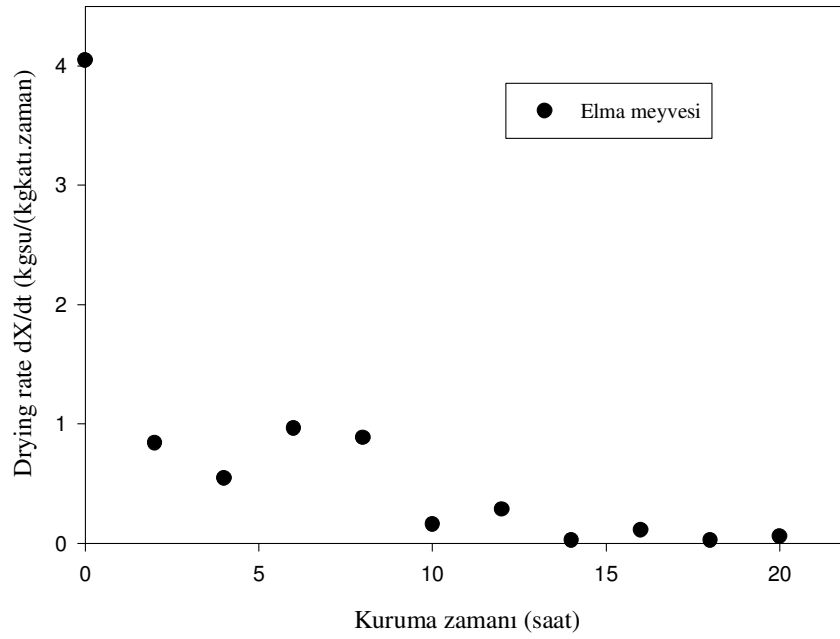
Zaman değeri olarak da deneylerin gerçekleştirildiği 2 saatlik periyotlar kullanılmış ve her bir deneysel işlem için kuruma hızı tespit edilmiştir. Hesaplanan değerler Tablo 6.1 'de görülmektedir. Kuruma hızı aşağıdaki denklemden faydalanarak bulunmuştur:

$$R = \left(\frac{X_{t+dt} - X_t}{dt} \right) \quad R = \frac{(\text{su kütlesi})}{(\text{katı kütlesi} \times \text{zaman})} \quad \left(\frac{1}{h} \right) \quad (7)$$

Bu denklemde X_t t anındaki nem içeriği, X_{t+dt} t+dt anındaki nem içeriği ve dt ise deneyin gerçekleştiği zaman aralığını göstermektedir. Kuruma hızının zamanla değişimi Şekil 5.2' de görülmektedir.

Tablo 6.1. Zamana karşılık kuruma hız değerleri

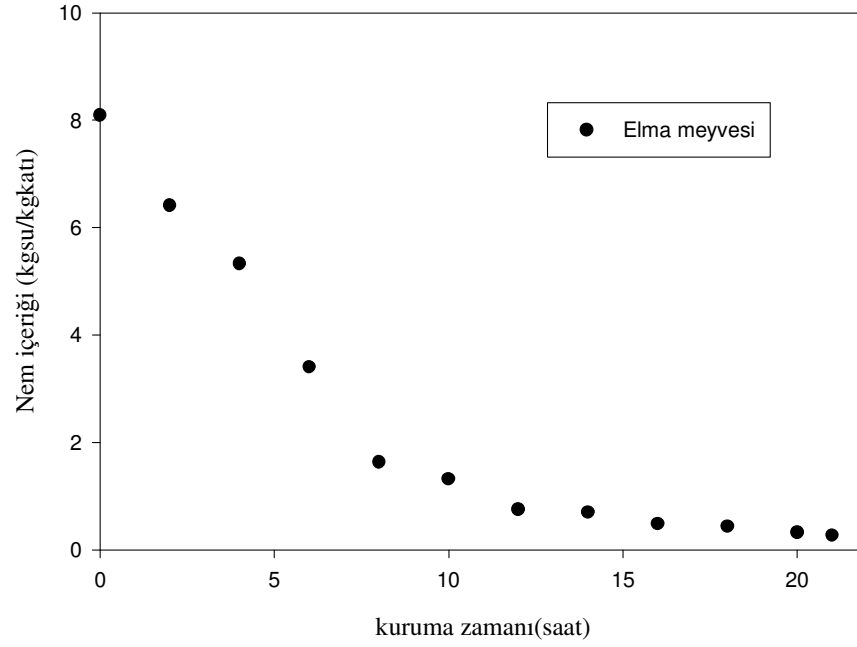
Zaman (saat)	Kuruma hızı (1/h)
0	4,045
2	0,840
4	0,544
6	0,962
8	0,884
10	0,159
12	0,284
14	0,025
16	0,108
18	0,025
20	0,056



Şekil 6.1. Kuruma hızının zamanla değişimi

Şekil 6.1’de başta çok hızlı bir kuruma gerçekleşmiş ve zamanla hızda sürekli bir düşüş olduğu görülmektedir. Kuruma hızı azalan nem içeriği ve kuruma zamanı ile giderek düşmektedir. Oluşan kuruma eğrilerinin hiç bir noktasında herhangi bir sabit kuruma hızı periyoduna rastlanmamıştır. Yani kuruma, hızdaki azalmayla birlikte sürekli bir halde devam etmektedir. Bu da göstermektedir ki difüzyon, elmalar içerisindeki nem hareketini kontrol eden en baskın fiziksel mekanizmadır.

Şekil 6.2 nem içeriğinin kg su/kg katı olarak zamanla değişimini göstermektedir. Şekilden de görüleceği gibi tüm kuruma azalan kuruma periyodunda gerçekleşmektedir yani kütle transferi önemli ölçüde difüzyon ile gerçekleşmektedir. Buna göre başlangıç nem oranı sulu bazda yaklaşık %89 olan elma meyvesinin nem içeriğini %5 civarına düşürebilmek için gerekli zaman yaklaşık olarak 21 saattir.



Şekil 6.2. Nem içeriğinin zamanla değişimi

Regresyon katsayısı analizi kullanılarak yapılan statiksel test modeline ait regresyon katsayıları da eşitlik (3), (4), (5) ve (6) ile hesap edilmiştir. Bütün bu hesaplamalara ait sonuçlar Tablo 6.2’de görülmektedir.

Tablo 6.2. Kullanılan matematiksel modeller için hesap edilen parametre ve regresyon katsayıları

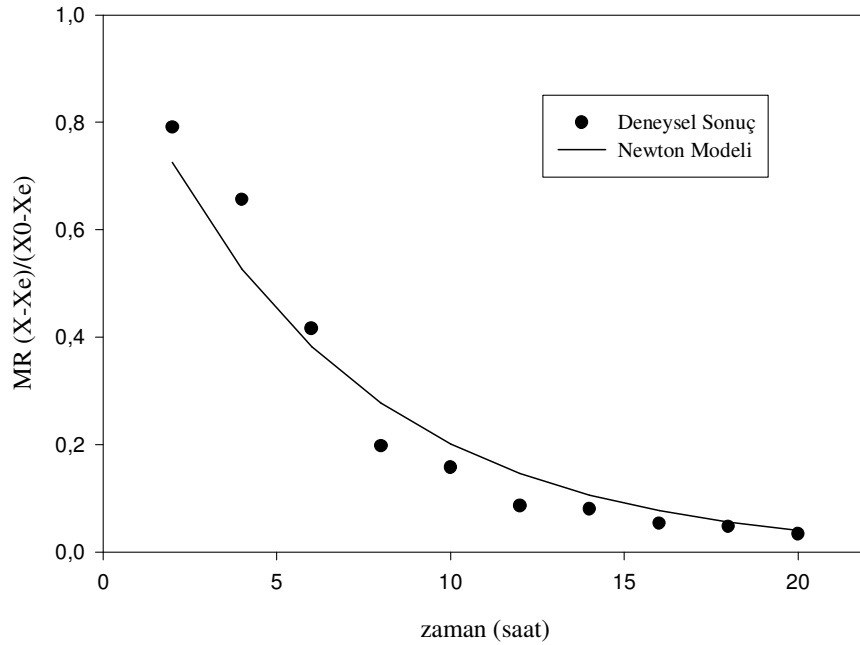
Model No	Model	Model Parametreleri	Regresyon Katsayısı (R)
1	$MR = \exp(-kt)$	k=0,1606	0,973523
2	$MR = \exp(-kt^n)$	k=0,0739 n=1,395	0,991564
3	$MR = \exp\left[-(kt)^n\right]$	k=0,1545 n=1,395	0,991564
4	$MR = \exp\left[-k\left(\frac{t}{L^2}\right)^n\right]$	k=0,01068 n=1,395	0,991564
5	$MR = a \exp(-kt)$	a=1,2416 k=0,1959	0,987625
6	$MR = a \exp(-kt) + c$	a=1,2357 c=0,0136 k=0,1875	0,980962
7	$MR = a \exp(-k_0 t) + b \exp(-k_1 t)$	a=0,7295 b=0,512 k ₀ =0,196 k ₁ =0,1958	0,987625
8	$MR = a \exp(-kt) + (1-a) \exp(-kat)$	a=1,12086 k=0,1938	0,955597
9	$MR = 1 + at + bt^2$	a=-0,1185 b=0,003594	0,987707
10	$MR = a \exp(-kt) + (1-a) \exp(-kbt)$	a=0,99668 b=-0,7872 k=0,1535	0,963435
11	$MR = \exp\left[-\frac{\pi^2}{1+b}\left((1+F_0 t)^{(1+b)} - 1\right)\right]$	b=10,295 F ₀ =0,01053	0,988684

Şekil 6.3 ile 6.13 arasındaki grafikler, kuruma işleminin gerçekleştiği zamana aralığına karşılık değişen nem oranını göstermektedir.

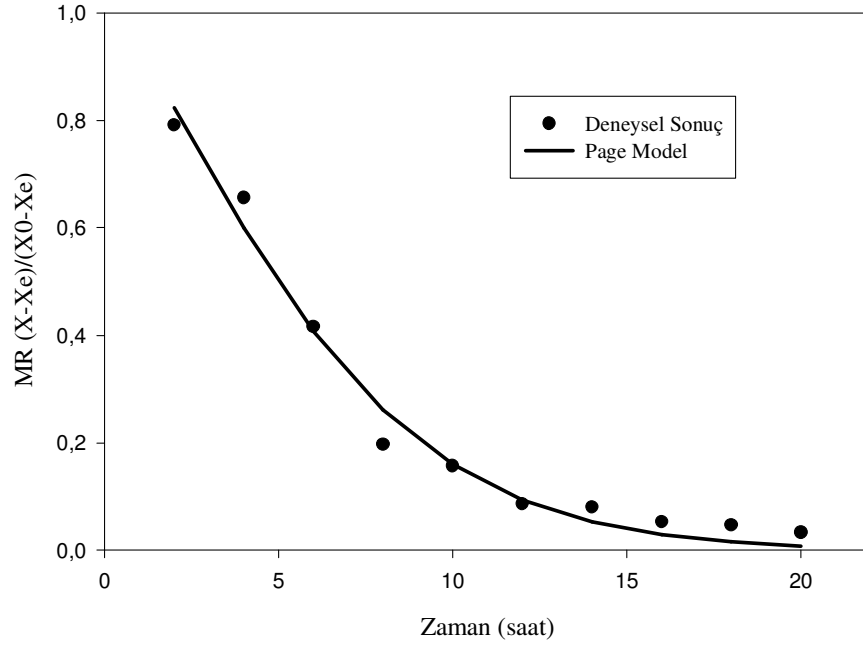
Kuruma kinetiğinin modellenmesinde, ilk olarak denenen model olan Newton modelidir. Bu modelde kütle transferi soğuk sıvıya batırılmış bir kütledeki ısı transferine benzetilerek açıklanır. Diğer bir deyişle Newton'un soğuma yasası örnek alınarak açıklanır. Kuruma hızı, kuruma ortamında kuruyan maddenin nem içeriği ve dengedeki nem içeriği arasındaki farkla ilişkilendirilir. Bu modelin en önemli

sakıncası, kuruma sürecinin ilk aşamalarında tahmin aşırısı ve son aşamalarında da tahminlerde düşüklük olabilmesidir.

Bu model 1921 yılında Lewis tarafından Newton'un soğuma yasasından faydalanarak bulunan ve ince tabaka kuruma kinetiğinde de faydalanılan bir modeldir [Jain and Pathare, 2004]. Newton modeli, nem oranı ve zaman arasında exponensiyel bir bağıntı kurar. Bu sebeple exponensiyel model olarak ta pek çok çalışmada yer almıştır. Ancak deneysel veriler ile Newton modelinin teoriksel olarak karşılaştırılması tatminkar sonuçlar vermemiştir. Şekil 5.4'de Newton modeli ile gerçekleştirilen regresyon analizi sonuçları grafiksel olarak gösterilmektedir. Burada da görüleceği gibi deneysel sonuçlar model ile tatminkâr şekilde uyuşmamaktadır. Regresyon katsayısı kabul edilebilir değer olan 0,9'un üzerinde olmasına rağmen (0,973523) Newton modelinden tam bir verim alınamamıştır.



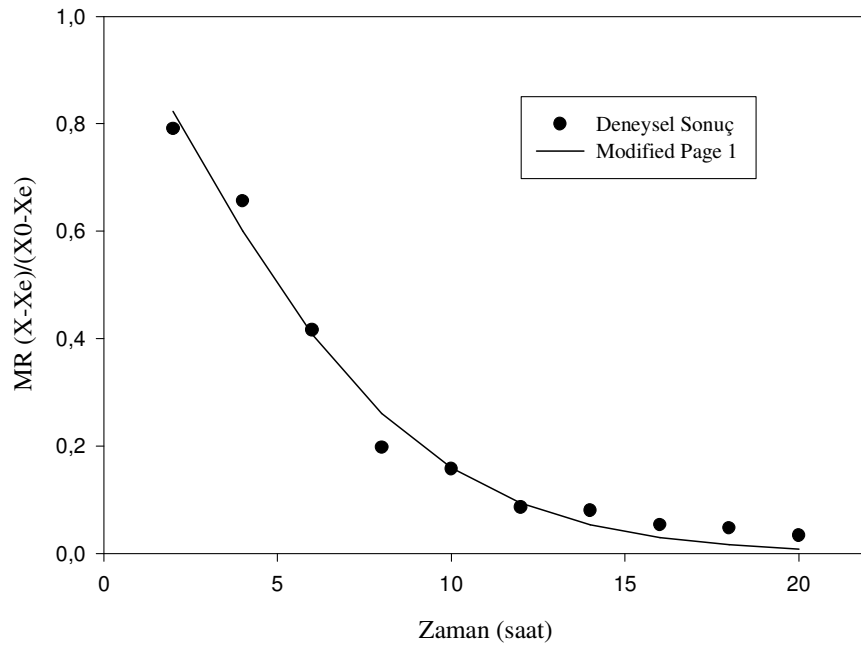
Şekil 6.3. Newton modeli uygulaması



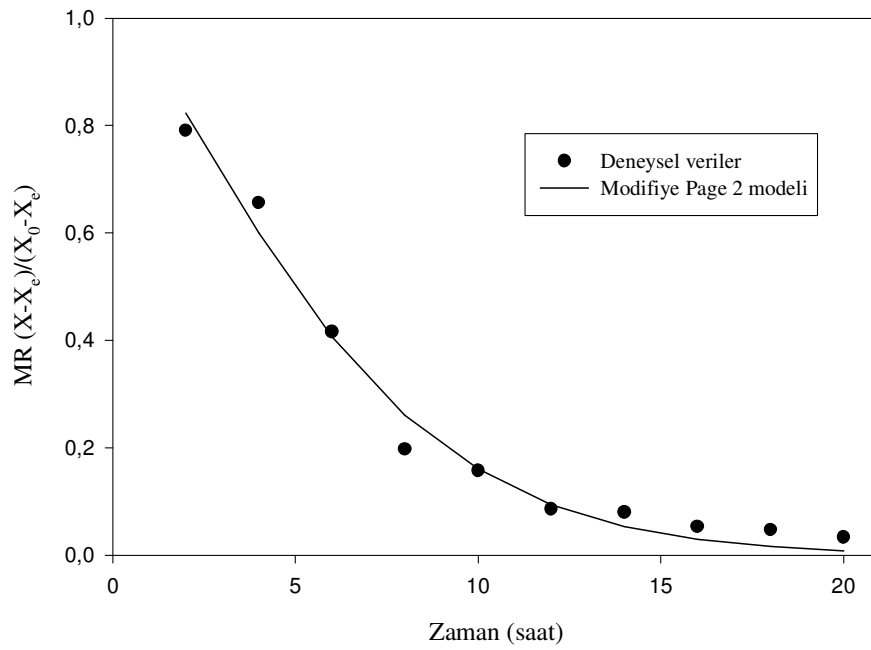
Şekil 6.4. Page modeli uygulaması

Newton modelinin sakıncalarını giderebilmek için Page, Newton modeline üstel bir ifade getirmiştir. Üstel ifadenin eklenmesi modelin tamamen ampirik bir hal almasına neden olmuştur. Bu parametre, zamanı daha ortalama bir hale getiren bir etkiye sahiptir. Böylece nem kaybı tahmininde daha iyi sonuçlar vermiştir.

Bu çalışmada elde edilen deneysel veriler yukarıda belirtilen farklı modellerle karşılaştırılmıştır ve küp şeklinde parçalanarak dondurarak kurutulan elma için en iyi modeller Page, modifiye Page I ve Modifiye Page II modelleri olduğu belirlemiştir. Her üç modelde de ilişki katsayısı (Regression Coefficient) hemen hemen aynı değerdedir ($R=0,991564$). Deneysel ve Page modelinden elde edilen (teorik) ortalama nem içeriğinin zaman ile değişimi Şekil 6.4'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi deneysel verilerle modelden elde edilen veriler arasında uyum söz konusudur.



Şekil 6.5. Modifiye Page 1 modeli uygulaması



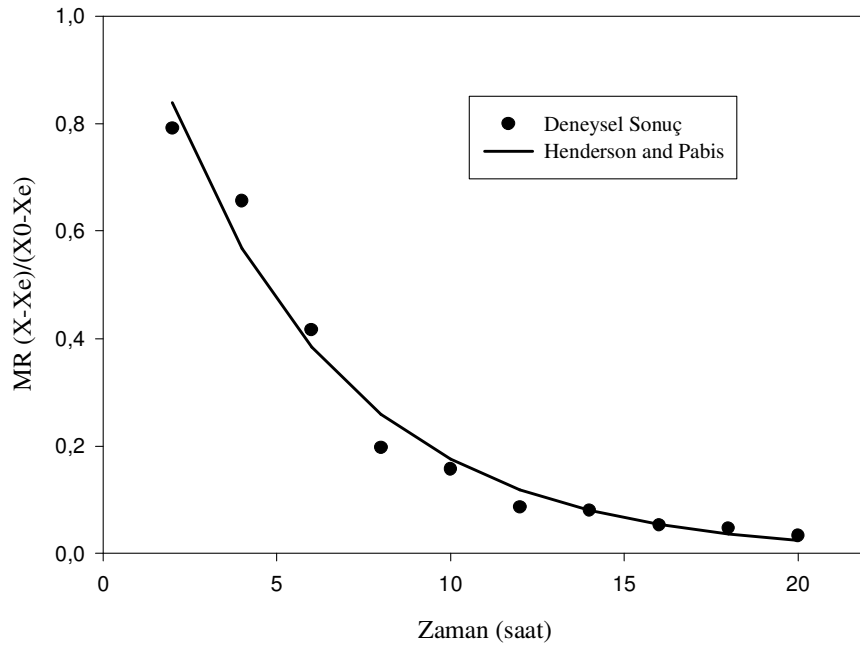
Şekil 6.6. Modifiye Page 2 modeli uygulaması

Page modelinden ayrı olarak uygulanan Modifiye Page1 ve Modifiye Page 2 modelleri de Page modeli gibi oldukça tutarlı sonuçlar sunmuşlardır. Sırasıyla Şekil 6.5 ve Şekil 6.6'da gösterilen Modifiye Page 1 ve Modifiye Page 2 modelleri için deneysel data noktaları, modeli ifade eden çizgiye oldukça yakın şekilde

bulunmaktadır. Bu da gerçekleştirilen non-lineer regresyon analizi için minimum hatayı ifade etmektedir. Modifiye Page modelleri patates dilimlerinin, pirincin, yeşil fasulyenin, bezelyenin, havucun ve daha birçok gıda maddesinin kuruma eğrinin oluşturulmasında çok doğru sonuçlar vermiştir [Simal, 2005].

Kırmacı ve arkadaşlarının [Kırmacı ve ark., 2008] kiraz meyvesi üzerinde gerçekleştirdiği dondurarak kurutma işleminde, kuruma kinetiği Page modeline uygun bulunmuştur.

Simal ve arkadaşlarının [Simal et al., 2005] gerçekleştirdiği kivi meyvesinin kurutulması çalışmasında da en uygun model Page modeli olarak tespit edilmiştir.

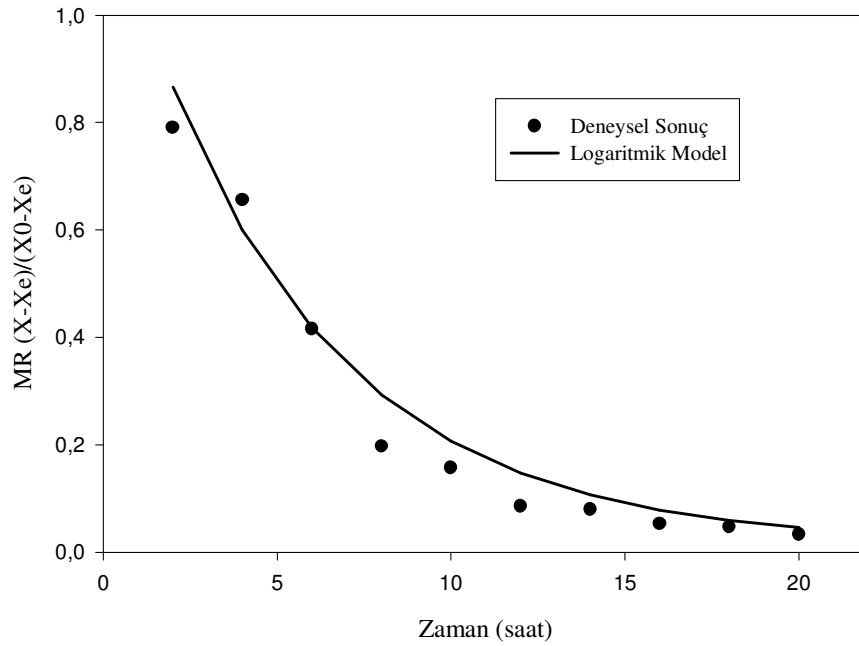


Şekil 6.7. Henderson-Pabis modeli ile elde sonuçlar

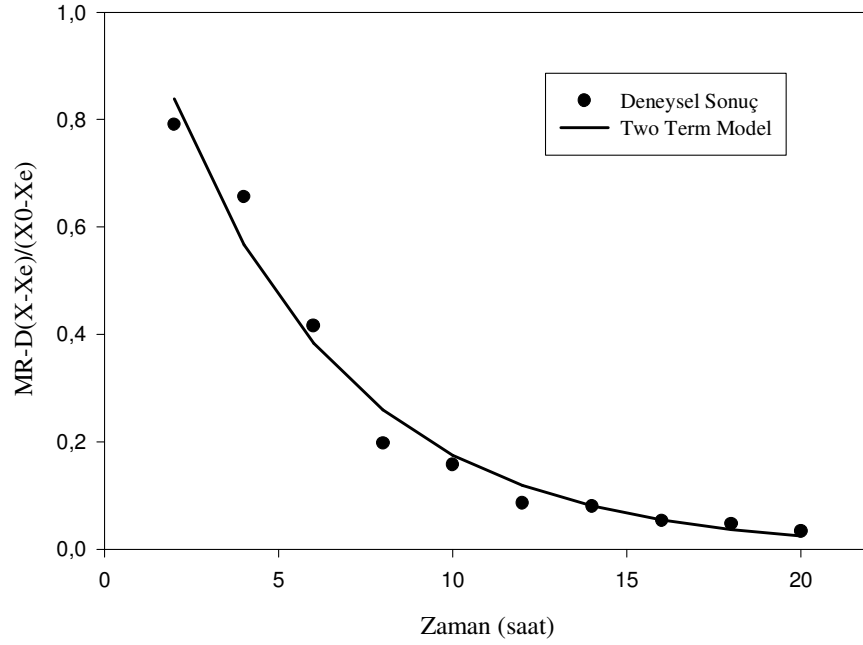
Çalışmada kullanılan modellerin çoğunluğu Fick'in ikinci (difüzyon) yasasının seri çözümünün basitleştirilmiş halinden türetilmiştir ve Henderson ve Pabis modeli serinin genel çözümünün ilk terimini oluşturur [Doymaz, 2006]. Bu çalışma için Henderson ve Pabis modeli, regresyon analizi sonucu dikkat edilmeye değer sonuçlar vermiştir. Şekil 6.7'de de görüldüğü gibi modele uygun data lar elde edilmiş

ve 0,987625 regresyon katsayısı ile kabul edilebilir değer olan 0,9'u aşarak bu kurutma için uygun nitelikte bir model olabileceği görülmüştür. Ancak bu modelin potansiyeli Page ve Modifiye Page modellerine göre daha düşüktür.

Logaritmik model, Fick'in ikinci yasasının genel seri çözümünü basitleştirmeye dayanan Henderson ve Pabis'in modifiye edilmiş formudur. Bu çalışmada logaritmik model kabul edilebilir sonuçlar göstermiş ve regresyon katsayısı da 0,980962 olarak bulunmuştur (Şekil 6.8).



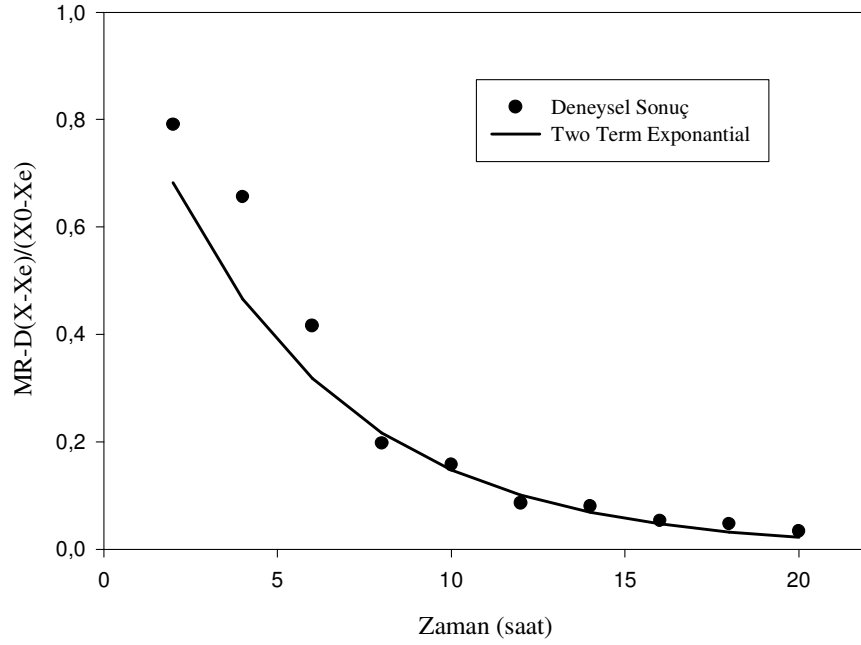
Şekil 6.8. Logaritmik model ile elde edilen sonuçlar



Şekil 6.9. İki-terimli model uygulaması

Değişik kısımlara sahip gıda maddelerinin kuruma davranışlarının yalnızca Fick'in ikinci yasasının genel seri çözümünün ilk terimi ile doğruya en yakın şekilde ifade edilmesi mümkün değildir. Bu şartlar altında, her bölümün kuruma işleminin ifade edilmesinde eksponensiyel terimler bölüm sayısı ile eşit olmalıdır. İki-terimli modelleri bu çeşit kuruma proseslerini ifade etmede kullanılırlar. Sharma et al., bu iki ve üç terimli modelleri kullanarak kuru pirinç ve kepek kurumasını uygulamıştır [Pletney, 2007].

Çalışmada yer alan diğer modellerden İki-terimli (Two-term) ve İki terimli eksponensiyel (Two-term exponential) modelleri, sahip oldukları katsayılar ile farklılık gösterirler. Bu farkın modellemede ortaya çıkardığı sonuç Şekil 6.9 ve Şekil 6.10'da görülmektedir. İki terimli modelin deneysel dataları, modeli temsil eden çizgisel ifadeye iki terimli eksponensiyel modeline göre daha yakındır. Yani iki terimli modelin regresyon sonuçları daha kabul edilebilir niteliktedir. Özellikle prosesin gerçekleştiği ilk zaman aralıklarında kuruma kinetiği modele göre oldukça farklılık göstermektedir ve iki terimli eksponensiyel modeli, bu kuruma işlemini ifade etmekte tercih edilmemektedir.

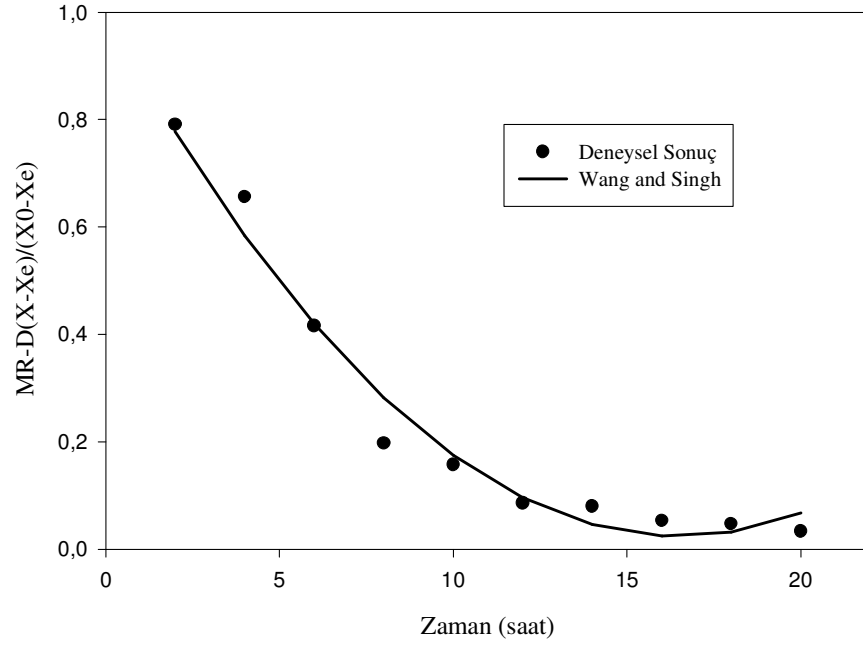


Şekil 6.10. İki-terimli eksponensiyel modeli uygulaması

Yapılan regresyon katsayısı analizinde de bu sonuçlar desteklenmiştir. İki terimli model için bulunan değer 0,987625 iken iki terimli eksponensiyel için bulunan değer 0,955597’dir. Bu regresyon katsayısına sahip iki terimli eksponensiyel modeli, çalışılan modeller içerisinde en düşük katsayıya sahip modeller arasında ikinci sırada yer almaktadır.

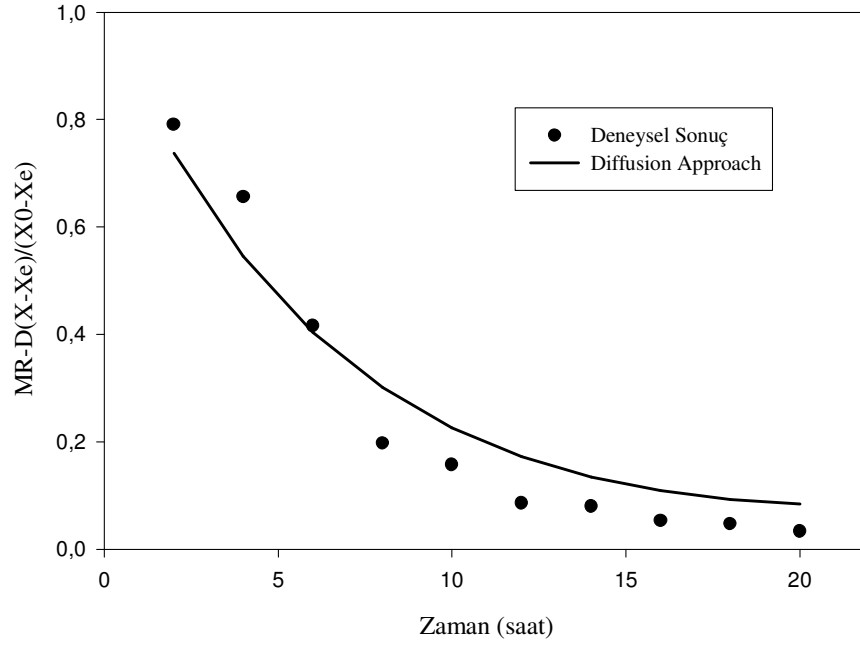
Diğer modeller, tekdüze olarak tanımlanabilecek azalan eşitlikler olmasına karşın Wang ve Sing modeli, kuruma kinetiği için ikinci dereceden bir denklem uyarlaması öne sürer. Bu model de ampirik özelliktedir ve farklı tipteki gıda maddelerinin kuruma davranışlarının simülasyonunda kullanılmayı amaçlarlar.

Çalışmada bu model için ortaya çıkan sonuçlar geçerlilik niteliğindedir. Grafiksel sonuca dayanarak, modelin bu kuruma kinetiğini oldukça iyi karşıladığı söylenebilir (Şekil 6.11). Regresyon katsayısı 0,987707 ile kabul edilebilir düzeydedir ancak diğer bazı modellere göre daha düşüktür. Diğer taraftan Wang ve Singh modelinin bir dezavantajı, terim sayısının giderek artmasının nem içeriği değerinde de bir artışa neden olabilmesidir [Arabhosseini, 2009].



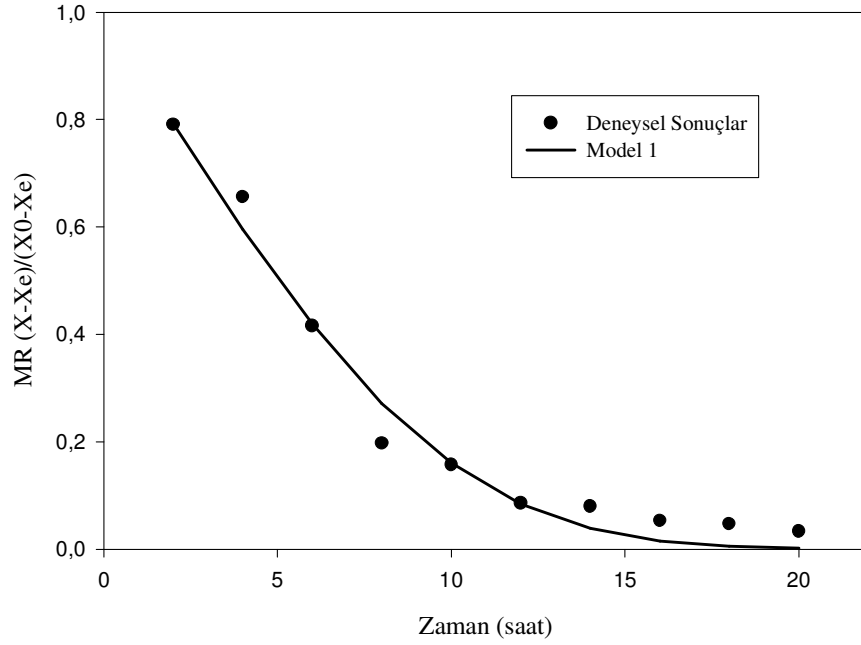
Şekil 6.11. Wang ve Singh modeli ile elde edilen sonuçlar

Difüzyon yaklaşım modeli, üç katsayı, iki terimden oluşmaktadır ve zaman değişkenine ait tek bir kuvvet vardır. Şekil 6.12’de regresyon analiz sonuçlarının grafiksel gösterimde çok ta tatminkar olmadığı görülebilir. Deney verileri modelle iyi şekilde uyuşmamaktadır. Regresyon katsayısı analizine bakıldığında 0,963435 değeri ile modeller arasında en düşük değere sahip modellerden biridir.



Şekil 6.12. Difüzyon yaklaşım modeli ile elde edilen sonuçlar

Simal ve arkadaşlarının [Simal et al., 2005] kivi meyvesinin kuruma kinetiğinin oluşturulması üzerine gerçekleştirdikleri çalışmada Page modelinde en tutarlı sonuçları elde etmişlerdir. Ancak modellerin performansını görmek amacıyla, modeller ile elde edilen nem içeriğine karşı tahmini nem içerikleri kıyaslandığında en iyi sonucun %97,6 ile difüzyon modelinin sağladığı gözlenmiştir.



Şekil 6.13. Alvarez-Legues modeli ile elde edilen sonuçlar

Şekil 6.13’ de gösterilen Alvarez ve Legues modeli incelendiğinde, regresyon analizi sonucunda modeli destekleyici sonuçların alınmadığı görülebilir. Deneysel verilere ait noktasal datalar, modeli temsil eden çizgisel ifadeye diğer model grafiklerine nazaran daha fazla uzaktır. Bu şekilde olmasına rağmen, regresyon katsayısı 0,988684 bulunmuş ve kabul edilebilir bir değer olduğu görülmüştür. Ancak diğer bazı modellere göre bu değer bire daha az yakındır.

Modellerden elde edilen statiksel sonuçlara göre R değeri 0,885130 ile 0,991564 arasında değişmektedir. Bu değerlere göre elma meyvesinin kuruma karakteristiğini en iyi şekilde ifade eden modeller Page, Modifiye Page 1 ile Modifiye Page 2 modeli olarak tespit edilmiştir. Uygulamadaki kolaylığından dolayı Page modeli diğerlerine göre daha fazla tercih edilebilir niteliktedir.

KAYNAKLAR

1. Oetjen, G. W., 1999, "Freze Drying", Wiley-VCH, Newyork.
2. Jennings, T. A., 2008, "Lyphilization; Introduction and basic Principles", Informa Healthcare, USA.
3. Shukla, K. N., 1990, "Diffusion Processes During Drying of Solids", World Scientific Publishing, Singapore.
4. Sadıkoğlu H., Özdemir M., 2001, "Dondurarak Kurutma Teknolojisi", Termoklima, 2001;102:53-61.
5. Liapis A. I., Bruttini R., 1995, "Freeze Drying", Handbook of Industrial Drying 2nd Ed., Mujumdar A.S., Marcel Dekker, Inc., Newyork and Basel, 309-343.
6. Ratti, C., 2009, "Advances in Food Dehydration", Contemporary Food Engineering Series, CRC Pres, Taylor & Francis Group, USA
7. Fellows, P. J., 2000, "Food Processing Technology; Principles and Practice", 2nd edition, Woodhead Publishing, UK.
8. Gieseler, H., 2004, "Product Morphology and Drying Behavior Delineated by a New Freeze-Drying Microbalance", PhD Thesis, Department of Pharmaceutical Technology, University of Nuremberg-Erlangen, Erlangen, Germany.
9. Aschkenasy, H., 1989, "Applications of Freeze Dried Fruits in Confectionary Products", The Manufacturing Confectioner Publishing, MC Publishing Company, Princeton, WI 54968 USA.
10. Leibowitz, W., 2006, "Freeze Dried Fruit vs. Fresh Fruit: Which is Better for You?", A Guide to the UPS and Downs of Fresh and Dried Fruit, San Francisco, Ca.
11. Duxbury, D., 1993, "Freeze Dried Fruit Juice Crystals Optimize Citrus Flavors", Food Processing Published.
12. Çelebi, S., 2006, "Liyofilizasyon ve Kullanım Alanları", Vegapaks Medikal ve Analitik Cihazlar, Kimyasallar ve Gıda Ltd. Şti. web yayını, http://www.vegapaks.com/morbuttonsdosyalari/dondurarak_kurutabilecekleriniz.html, Ümraniye, İstanbul.

13. Jennings, T. A., 1997, "Effect Formulation on Lyophilization, Part 1: Formulation components-their freezing and drying", *Ivd Technology Magazine*, IVD Technology, IVDT, Jan 1997, p. 38.
14. Francis, F. J., 1999, "Wiley Encyclopedia of Food Science and Technology", 2nd Edition, Volume 1, University of Massachusetts, Wiley-Interscience Publication, Amherst, Massachusetts.
15. Franks, F. and Auffret, T., 2007, "Freeze Drying of Pharmaceuticals and Biopharmaceuticals", RSC Publishing, Cambridge, UK.
16. Snowman, J.W., 1988, "Lyophilization: Freeze-Drying A Downstream Process", Alan R. Liss, Inc., 315-351.
17. Brennan, C., 1994, "Freeze-dried Food", *How Products are Made?*, Volume 2.
18. Hui, Y. H., 2006, "Handbook Of Food Science, Technology And Engineering", CRC Pres Taylor and Francis Group, USA.
19. Senawong, T., 1988, "Lyophilization", *Biochemistry*, Science KKU.
20. Yöney, T., 2005, "Gıdalarda Dondurarak Kurutup Saklamak Nasıl Çalışır?", *Bilim ve Teknik Dergisi*, Aralık 2005, s.101.
21. Wasan, T., Kittrichai, T. and Kaitfa, T., 2006, "A Study of Vacuum Freeze Drying: Case Study on Lime Powder Production", *Technology and Innovation for Sustainable Development Conference (TISD2006)*, Faculty of Engineering, Khon Kaen University, Thailand.
22. Alvarez, P., and Legues, P., 1986, "A Semi-Theoretical Model for the Drying of Thompson Seedless Grapes", *Departemento de Ingenieria Quimica Universidad de Santiago*, *Drying Technology*, 4(1), 1-17
23. Doymaz, İ., 2007, "Convective Drying Kinetics of Strawberry", *Department of Chemical Engineering, Yildiz Technical University, Chemical Engineering and Processing* 47, 914-919.
24. Toğrul, İ.T., Pehlivan, D., 2003, "Modelling of drying kinetics of single apricot", *Journal of Food Engineering* 58, 23-32.
25. Marques, L.G., and Freire J.T., 2005, "Analysis of Freeze-drying of Tropical Fruits", *Drying Tecnology* 23:2169-2184,2005.
26. Marques, L.G., Ferreir M.C. and Freire J.T., 2006, "Freeze-drying of Acerola (*Malpighia glabra* L.)", *Chemical Engineering and Processing* 46, 451–457.

27. Simal, S., Femenia, A., Garau, M. C. and Rosello, C., 2005, "Use Of Exponential, Page's and Diffusional Models to Simulate the Drying Kinetics of Kiwi Fruit", *Journal of Food Engineering* 66, 323–328.
28. Günhan, T., Demir, V., Hancıoğlu, E. ve Hepbaşlı, A., 2005, "Mathematical Modelling of Drying of Bay Leaves", *Energy Conversion and Management* 46, 1667-1679.
29. Kırmacı, V., Usta, H., ve Menlik, T., 2008, "An Experimental Study on Freeze-Drying Behavior of Strawberries", *Drying Technology*, 26: 1570–1576.
30. Jain, D., Pathare, P.B., 2004, "Selection and Evaluation of Thin Layer Drying Models for Infrared Radiative and Convective Drying of Onion Slices", *Biosystems Engineering* 89 (3), 289–296
31. Doymaz, İ., 2006, "Drying Kinetics of Black Grapes Treated with Different Solutions", *Journal of Food Engineering* 76, 212–217
32. Ghodake, H. M., Goswami, T. K., Chakraverty, A., 2006, "Mathematical Modeling of Withering Characteristics of Tea Leaves", *Drying Technology*, 24: 159–164.
33. Aghbashlo, M., Kianmehr, H.M., and Akhijahani, H.S., 2009, "Evaluation Of Thin-Layer Drying Models For Describing Drying Kinetics Of Barberries", *Journal Of Food Process Engineering* 32, 278–293.
34. Ceylan, İ., Aktaş, M., Doğan, H., 2007, "Mathematical Modeling of Drying Characteristics of Tropical Fruits", *Applied Thermal Engineering* 27, 1931–1936
35. Kaya, A., ve Aydın, O., 2008, "Kurutma Havası Sıcaklığının Kızılıncığın Kuruma Süresi Ve Sorpsiyon Eğrisine Etkisinin Deneysel İncelenmesi", *Isı Bilimi Ve Tekniği Dergisi*, 28, 2, 45-49.
36. Lahsasni, S., Kouhila, M., Mahrouz, M., Jaouhari, J.T., 2004, "Drying Kinetics of Prickly Pear Fruit (*Opuntia ficus indica*)", *Journal of Food Engineering* 61, 173–179
37. Kaya, A., ve Aydın, O., Demirtas, C., 2007, "Drying Kinetics of Red Delicious Apple", *Biosystems Engineering*, 96 (4), 517–524.
38. Eliçin, A.K., Saçılık, K., 2005, "An Experimental Study for Solar Tunnel Drying of Apple", *Tarım Bilimleri Dergisi*, 11 (2), 207-211

39. Vega-Gálvez, A., Lemus-Mondaca, R, Bilbao-Sainz, C., Yagnam, F., and Rojas, A., 2008, “Mass Transfer Kinetics During Convective Drying Of Red Pepper Var. Hungarian (*Capsicum Annuum* L.): Mathematical Modeling And Evaluation Of Kinetic Parameters”, *Journal Of Food Process Engineering* 31, 120–137.
40. Arabhosseini, A., Huisman, W., Bostel, A., Müller, J., 2009, “Modeling of Thin Layer Drying of Tarragon (*Artemisia dracunculus* L.)”, *Industrial Crops and Products* 29, 53–59.
41. Pletney, V.N., 2007, “Focus on food engineering research and developments”, Nova Science Publishers.
42. Mujumdar, A. S., Devahastin, S., 2000, “Mujumdar's practical guide to industrial drying”, Exergex Corporation, Canada.
43. Dikbasan, T., 2007, “Determination Of Effective Parameters For Drying Of Apples”, A MSc Thesis Submitted to the Graduate School of Engineering and Sciences of İzmir Institute of Technology.
44. Akpınar E. K., and Biçer, Y., 2003, “Modeling And Experimental Study On Drying Of Apple Slices In A Convective Cyclone Dryer”, *Journal of Food Process Engineering* 26, 515-541.
45. Velic, D, Planinic, M., Tomas, S. and Bilic, M., 2004, “Influence of Airflow Velocity on Kinetics of Convection Apple Drying”, *Journal of Food Engineering* 64, 97–102.
46. A Guide to Freeze Drying for the Laboratory, An Industry Service Publication, USA, www.labconco.com (erişim: 2009).
47. Freeze Drying and Freeze Dried Fruits by Mary Bellis, <http://inventors.about.com/library/inventors/blfrdrfood.htm> (erişim tarihi: 2009).
48. Freeze Dried Fruit vs. Frozen Fruit, <http://www.mamashealth.com/fruit/frozen.asp> (erişim tarihi: 2009).
49. Freeze Drying, www.niro.com (erişim tarihi: 2009).
50. Freeze Drying, http://en.wikipedia.org/wiki/Freeze_drying (erişim tarihi: 2009).

ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında İstanbul'un Üsküdar ilçesinde doğan Nesrin ÖZENİR, ilköğrenimini Gebze Eşrefbey İlköğretim Okulu'nda, orta ve lise öğrenimini Gebze Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2007 yılında Eskişehir Anadolu Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldu ve aynı yıl içerisinde Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başladı. 2009 yılı itibariyle bu eğitimini bitirmiş bulunmaktadır.