

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

CEZERYENİN SORPSİYON
İZOTERMLERİNİN BELİRLENMESİ
VE MODELLENMESİ

Esin GÜROCAK
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

GEBZE

2011

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

CEZERYENİN SORPSİYON
İZOTERMLERİNİN BELİRLENMESİ
VE MODELLENMESİ

Esin GÜROCAK
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

GEBZE

2011



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI



G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 04.07.2011 tarih ve 2011/21..... sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 23.09.2011... tarihinde tez savunma sınavı yapılan Can Gökçe.....'ın tez çalışması Kıyza M. hediye Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Murot ÖZDEMİR M. Ögür

ÜYE

: Yrd. Doç. Dr. Mehmet ÇEKER

ÜYE

: Yrd. Doç. Dr. Tunahan ÇAKIR

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../20... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI : Cezeryenin sorpsiyon izotermlerinin belirlenmesi ve modellenmesi

YAZAR ADI : Esin GÜROCAK

Cezerye taze ve yöresel bir gıda ürünüdür. Bu çalışmada 25°C sıcaklıkta cezeryenin adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi deneysel olarak belirlenmiştir. BET, GAB, Oswin ve Halsey modelleri kullanılarak cezeryenin sorpsiyon izotermi modellenmiştir. Modelleri kıyaslamak için kalanların karesinin ortalaması (RMS) hesaplanmış ve en küçük RMS değerini veren model en iyi model olarak alınmıştır.

Dört sorpsiyon modelinin arasında, 25°C sıcaklıkta 0,11-0,92 a_w aralığında cezeryenin adsorpsiyon davranışını tanımlayan en uygun modeller sırasıyla GAB>Oswin>BET>Halsey modelleridir. Dört sorpsiyon modelinin arasında, 25°C sıcaklıkta 0,11-0,92 a_w aralığında cezeryenin desorpsiyon davranışını tanımlayan en uygun modeller ise sırasıyla GAB>Oswin>Halsey>BET modelleridir. Bu sonuçlara göre, cezeryenin denge nem içeriği ile denge bağıl nemi arasındaki ilişkiyi, 0,11-0,92 a_w aralığında en iyi GAB modeli tanımlamaktadır.

SUMMARY

TITLE OF THE THESIS : Determination and Modelling of Sorption Isotherms of Cezeriye

AUTHOR : Esin GÜROCAK

Cezeriye is a fresh and traditional food. In this study, adsorption and desorption isotherms of cezeriye are determined experimentally at 25°C. Sorption isotherms of cezeriye are modeled with BET, GAB, Oswin ve Halsey models. In order to compare the models, residual mean squares (RMS) are calculated, and the model with a minimum RMS value is determined to be best model.

Among the four sorption models, the most appropriate models that describe the adsorption behavior of cezeriye at 25°C and a_w range of 0.11 and 0.92 are GAB>Oswin>BET>Halsey models, respectively. Among the four sorption models, the most appropriate models that describe the desorption behavior of cezeriye at 25°C and a_w range of 0.11 and 0.92 are GAB>Oswin>Halsey>BET models, respectively. Based on these results, GAB is the most appropriate model describing the relationship between equilibrium moisture content and equilibrium relative humidity within a water activity range of 0.11 and 0.92.

TEŞEKKÜR

Tez konusunu belirlemede ve bütün çalışmalarım sırasında her konuda yardımlarını esirgemeyen başta tez danışmanım Prof. Dr. Murat ÖZDEMİR'e, tez savunmamdaki jüri üyeleri Yrd. Doç. Dr. Mahmut ŞEKER ve Yrd. Doç. Dr. Tunahan ÇAKIR'a ve tez çalışmam boyunca hep yanımda olan kız kardeşime, ağabeyime, arkadaşım Hasan KARADAĞ'a, yeğenlerim Onur ve Deniz EREN'e ve de desteklerinden dolayı annem ve babama teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Hipotez	2
1.1. Amaç	2
2. SORPSİYON İZOTERMLERİ	3
2.1. Sorpsiyon İzotermlerinin Bölümleri	5
2.2. Sorpsiyon İzotermlerinin Sınıflandırılması	6
2.3. Su Aktivitesi ve Denge Bağlı Nemi	8
2.4. Histerisis ve Histerisis Teorileri	13
2.5. Sorpsiyon İzoterm Eşitlikleri	15
2.5.1. Langmuir İzoterm Eşitliği	16
2.5.2. BET İzoterm Eşitliği	18
2.5.3. GAB İzoterm Eşitliği	20
2.5.4. Oswin İzoterm Eşitliği	22
2.5.5. Halsey İzoterm Eşitliği	22
2.6. Sorpsiyon İzotermlerinin Kullanım Alanları	23
3. GIDALARIN SORPSİYON İZOTERMLERİNİN MATEMATİKSEL MODELLENMESİ ÜZERİNE YAPILAN ÇALIŞMALAR	25

4. MATERYAL ve METOT	27
4.1. Materyal	27
4.2. Metot	27
4.2.1. Sorpsiyon İzotermlerinin Belirlenmesi	27
4.2.2. Sorpsiyon Eşitliklerinin Modellenmesi	29
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	31
5.1. BET Modeli	31
5.2. GAB Modeli	33
5.3. Oswin Modeli	35
5.4. Halsey Modeli	37
6. TARTIŞMA VE ÖNERİLER	40
KAYNAKLAR	41
ÖZGEÇMİŞ	46

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A	Halsey eşitliğine ait sabit
A'	Halsey eşitliğine ait sabit
A_0	Sabit
C_1	Oswin eşitliğine ait sabit
K	Langmuir sabiti
M	Denge nem içeriği (g su/g kuru madde veya g su/100 g kuru madde)
$M_{deneyse}$	Deneyisel denge nem içeriği (g su/g kuru madde veya g su/100 g kuru madde)
M_m	Tek tabaka nem değeri (g su/g kuru madde veya g su/100 g kuru madde)
$M_{tahmini}$	Eşitlikten elde edilen denge nem içeriği (g su/g kuru madde veya g su/100 g kuru madde)
N	Gözlem sayısı
P_A	A bileşeninin T sıcaklıktaki kısmi buhar basıncı
P_A^0	A bileşeninin T sıcaklıktaki buhar basıncı
P_w	Suyun T sıcaklıktaki kısmi buhar basıncı
P_w^0	Saf suyun T sıcaklıktaki buhar basıncı
Q_s	Sorpsiyon ısısı
R	İdeal gaz sabiti
T	Mutlak sıcaklık
W_1	Numunenin başlangıç ağırlığı (g)
W_2	Numunenin son ağırlığı (g)
a_A	A bileşeninin aktivitesi
a_w	Su aktivitesi
b	Adsorpsiyon katsayısı
c	BET ve GAB eşitliklerinde sorpsiyon ısısı ile ilgili sabit
f	Fugasite
f_A	A bileşeninin T sıcaklıktaki fugasitesi ya da kaçma eğilimi

f_A^0	A bileşeninin standart haldeki fugasitesi ya da kaçma eğilimi
f_w	Suyun T sıcaklıktaki fugasitesi ya da kaçma eğilimi
f_w^0	Suyun standart haldeki fugasitesi ya da kaçma eğilimi
k	GAB sorpsiyon eşitliğine ait düzeltme faktörü
k_a	Adsorpsiyon için sıcaklığa bağlı oran sabiti
$k_a P_A(1-\theta)$	Yoğunlaşma hızı
k_d	Desorpsiyon için sıcaklığa bağlı oran sabiti
$k_d \theta$	Buharlaşma hızı
n	Oswin eşitliğine ait sabit
p	Parametre sayısı
r	Halsey eşitliğine ait sabit
x_A	A bileşeninin mol kesri
μ_A	Sistemin kimyasal potansiyeli, maddenin molü başına düşen enerji veya termodinamik aktivite
μ_A^0	T sıcaklıktaki saf materyalin kimyasal potansiyeli
$\mu_A^{çözeltili}$	Çözelti içindeki A bileşeninin kimyasal potansiyeli
μ_A^{buhar}	Buhar fazdaki A bileşeninin kimyasal potansiyeli
$\mu_A^{gıda}$	Gıda içindeki A bileşeninin kimyasal potansiyeli
γ_{fA}	A bileşeninin fugasite katsayısı
γ_{fw}	Suyun fugasite katsayısı
θ	Langmuir izoterminde adsorplanan moleküllerce kaplanan yüzey alan kesri
$(1-\theta)$	Boş alan kesri
ΔH_v	Suyun buharlaşma ısısı
RMS	Kalanların karesinin ortalaması
$\%H_2O$	Yaş ağırlık üzerinden ürünün başlangıçtaki nem miktarı (g/100 g)

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Sorpsiyon izotermi ve bölümleri	5
2.2. Sorpsiyon izoterm tipleri	6
2.3. Histerisis gösteren gıda maddelerinin sorpsiyon izotermi	13
2.4. Langmuir izotermi	16
4.1. Denemede kullanılan denge sistemi	28
5.1. 25°C sıcaklıkta BET modeli kullanılarak hesaplanan denge nem içerikleri (—) ile deneysel adsorpsiyon (o) verileri	32
5.2. 25°C sıcaklıkta BET modeli kullanılarak hesaplanan denge nem içerikleri (—) ile deneysel adsorpsiyon (o) verileri	33
5.3. 25°C sıcaklıkta GAB modeli kullanılarak hesaplanan denge nem içerikleri (—) ile deneysel adsorpsiyon (o) verileri	34
5.4. 25°C sıcaklıkta GAB modeli kullanılarak hesaplanan denge nem içerikleri (—) ile deneysel adsorpsiyon (o) verileri	34
5.5. 25°C sıcaklıkta Oswin modeli kullanılarak hesaplanan denge nem içerikleri (—) ile deneysel adsorpsiyon (o) verileri	36
5.6. 25°C sıcaklıkta Oswin modeli kullanılarak hesaplanan denge nem içerikleri (—) ile deneysel adsorpsiyon (o) verileri	37
5.7. 25°C sıcaklıkta Halsey modeli kullanılarak hesaplanan denge nem içerikleri (—) ile deneysel adsorpsiyon (o) verileri	38
5.8. 25°C sıcaklıkta Halsey modeli kullanılarak hesaplanan denge nem içerikleri (—) ile deneysel adsorpsiyon (o) verileri	39

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Bazı doygun tuz çözeltilerinin 25°C sıcaklıktaki su aktivitesi değerleri	4
4.1. Kullanılan tuz çözeltilerinin miktarları ve su aktivite değerleri	27
5.1. Cezeryenin 25°C sıcaklıktaki adsorpsiyon ve desorpsiyon izoterm verileri	31
5.2. 25°C sıcaklıkta ve 0,11-0,92 a_w arasındaki deneysel veriler kullanılarak BET modeli için hesaplanan M_m ve c parametreleri ile RMS değerleri	32
5.3. 25°C sıcaklıkta ve 0,11-0,92 a_w arasındaki deneysel veriler kullanılarak GAB modeli için hesaplanan M_m ve c parametreleri ile RMS değerleri	33
5.4. 25°C sıcaklıkta ve 0,11-0,92 a_w arasındaki deneysel veriler kullanılarak Oswin modeli için hesaplanan M_m ve c parametreleri ile RMS değerleri	36
5.5. 25°C sıcaklıkta ve 0,11-0,92 a_w arasındaki deneysel veriler kullanılarak Halsey modeli için hesaplanan M_m ve c parametreleri ile RMS değerleri	38

1. GİRİŞ

Cezerye, özellikle güney yörelerimizden Adana ve Mersin çevresinde yaygın olarak üretilen ve sevilerek tüketilen geleneksel gıdalarımızdan biridir. Cezerye yöresel bir tatlı olması nedeni ile dünya pazarında tanınmış bir ürün değildir.

Cezerye pektin jöleleri grubuna girer. Ancak yapımı sırasında formülüne ayrıca pektin katılmaz. Formülünde yer alan iki temel maddeden biri olan ve her 1 kısım şekere karşılık 1-2 birim ölçüsünde kullanılan havucun bileşiminde (toplam kuru maddenin %10'u düzeyinde) yer alan pektik maddeden yararlanılır. Cezerye üretiminde havuç, şeker, yağlı tohumlar, fındık, fıstık, Antep fıstığı ve sitrik asit kullanılır. TS 9131'e göre cezerye; havuç, şeker, glikoz şurubu, yenilebilir nişasta, içme suyu, katkı ve çeşni maddeleri ile kuru meyvelerden bir veya birkaçının katılması ile tekniğine uygun olarak hazırlanan bir mamuldür. Cezerye üretiminde ana bileşen havuçtur. Havuç, A vitaminin ön maddesi olan karoten ve diyet lif için iyi bir kaynaktır. Cezeryenin bileşiminde bulunan şeker ve yağlı tohumlardan dolayı cezerye iyi bir enerji kaynağıdır. Yağlı tohumlar ve havuç; ayrıca vitamin ve mineraller yönünden de zengindir.

Gıdalarda sorpsiyon izoterm eşitlikleri, denge nem içeriği ve su aktivitesi arasındaki matematiksel ilişkiyi vermektedir. Sorpsiyon izoterm denklemleriyle sorpsiyon ısısı ve tek sıra su seviyesi parametreleri elde edilir. Tek sıra su içeriği ve sorpsiyon ısısı kurutulmuş gıdaların fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik kararlılığı açısından bir indikatör olarak kullanılmaktadır. Gıda sanayinde sorpsiyon izoterm denklemleri önemli bir yere sahiptir. Sorpsiyon izoterm denklemleri, genel depolama tahminlerinde, kuru bileşenlerin karıştırılmasında, orta nemli gıdalar için nem çekici seçiminde, paketlemede raf ömrünün tahmini ve kurutma süresinin tahmininde kullanılmaktadır. Türkiye'de bol miktarda üretilen ve ülkemize özgü birçok gıdanın sorpsiyon izotermi deneysel olarak belirlenmiş ve bazıları da modellenmiştir. Göğüş et al. (1998) tarafından Türk lokumunun, Ertugay et al. (2000) ile Ibanoglu et al. (1999) tarafından tarhananın, Kaya and Kahyaoğlu (2007) tarafından safranin sorpsiyon izotermi modellenmiştir. Ancak cezeryenin sorpsiyon izotermi belirlenmesi ve modellenmesi ile ilgili herhangi bir modelleme çalışması yapılmamıştır.

Bu çalışmada, cezerye'nin 25°C sıcaklıkta ve farklı bağıl nem koşullarındaki deneysel sorpsiyon izotermi çıkarılarak belli matematiksel fonksiyonlarla modellenecek ve cezeryenin denge nem değerlerini veren en uygun matematiksel model belirlenecektir. Böylece yöresel bir ürün olan, enerji ve besin içeriği yüksek cezeryenin muhafazası için gerekli optimum muhafaza şartları belirlenecektir.

1.1. Hipotez

Cezeryenin 25°C sıcaklıktaki adsorpsiyon izotermi ile 25°C sıcaklıktaki desorpsiyon izoterminin denge nem içeriği değerleri belli matematiksel modellerle tahmin edilebilir.

1.2. Amaç

Bu tez çalışmasının amacı, cezeryenin 25°C sıcaklıkta deneysel olarak belirlenmiş sorpsiyon izotermi lerinin BET, GAB, Oswin ve Halsey eşitlikleriyle modellenerek lineer olmayan regresyon analiziyle deneysel verilerle matematiksel modeller arasında nasıl bir uygunluğun olduğunu istatistiksel olarak belirlemektir.

2. SORPSİYON İZOTERMLERİ

Nem içeriği belli bir gıda maddesi, sıcaklığı ve bağıl nemi sabit bir ortamda yeterli bir süre bekletilirse havadaki su buharı basıncıyla, gıda maddesi tarafından tutulan suyun buhar basıncı arasındaki farka bağlı olarak gıda maddesi nem alır veya verir. Denge halinde (havadaki su moleküllerinin buhar basıncı ile gıda maddesindeki suyun buhar basıncının dengelenmesi) kütle değişimi durur. İçinde bulunduğu ortam ile denge halindeki gıda maddesini çevreleyen havanın bağıl nemine de denge bağıl nemi denir. Denge bağıl nemi ile su aktivitesi (a_w) arasındaki ilişki, $a_w = \text{Denge Bağıl Nemi}/100$ şeklinde gösterilir. Denge nemi, belli sıcaklıktaki ortam havasının bağıl nemine bağlı olarak ürünün içerebileceği maksimum su miktarıdır (Fennema, 1985; Multon, 1988).

Sabit sıcaklıkta gıda maddesinin denge nemi ile gıda maddesini çevreleyen atmosferin denge bağıl nemi arasındaki ilişki gıda maddesinin sorpsiyon özelliğini verir. Herhangi bir gıda maddesinin sıcaklığı ve bağıl nemi sabit bir ortamda sahip olacağı nem miktarı gıda maddesinin bileşimine ve suyun gıda tarafından nasıl tutulduğuna bağlıdır. Belli bir sıcaklık ve farklı denge bağıl nemlerinde bir gıda maddesinin kurumadde üzerinden tutabildiği su miktarının farklı denge bağıl nemlerine (a_w) çizilmesi bu gıda maddesinin o sıcaklıktaki sorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Denge bağıl nemine karşı denge nem miktarının grafiksel gösterimi sorpsiyon izotermini verir.

Sorpsiyon izotermi iki grupta incelenebilir. Bir madde sorpsiyon izotermine tanımlandığı şekli ile eğer bünyesinde bulundurduğu suyu sorpsiyon atmosferine su buharı olarak veriyorsa bu olay desorpsiyon, sorpsiyon atmosferindeki su buharını bünyesine alıyorsa bu olay adsorpsiyon olarak tanımlanır (Heldman, 2003).

Gıdalarda sorpsiyon izotermi belirlenmesinde gravimetrik ve higrometrik yöntem olmak üzere 2 yöntem kullanılmaktadır. Higrometrik yöntemlerin ilkesi; su aktivitesi ölçülecek olan ve içerdiği su oranı bilinen gıda örneğinin çok az miktarda tepe boşluğu olan bir hücreye yerleştirilmesi, tepe boşluğundaki bağıl nem ile örnek arasında bir dengenin oluşumunun beklenmesinden sonra tepe boşluğu bağıl neminin

(veya su buharı) basıncının ölçülmesine dayanmaktadır. Bu yöntemde denge oluşumu önceden belirlenmiş bağıl nem atmosferinde değil, gıda örneğinin çevresinde kendiliğinden oluşan bağıl nemin sabit bir düzeye erişmesiyle izlenmektedir.

Gravimetrik yöntemle sorpsiyon izotermelerinin belirlenmesinde en önemli nokta, gıda örneğinin yerleştirildiği hücre atmosferinin bağıl neminin sabit tutulmasıdır. Sabit bağıl nemli bir ortam oluşturmak amacıyla standart su buharı basıncı (standart bağıl nem) sağlayan maddelere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu amaçla en çok başvuru alan yol, bazı tuzlardan hazırlanmış doygun çözeltilerden yararlanmaktadır. Bu tuzlar ve bunlardan hazırlanan doymuş çözeltilerin oluşturdukları standart bağıl nem düzeylerine ait bilgiler Çizelge 2.1.'de verilmiştir.

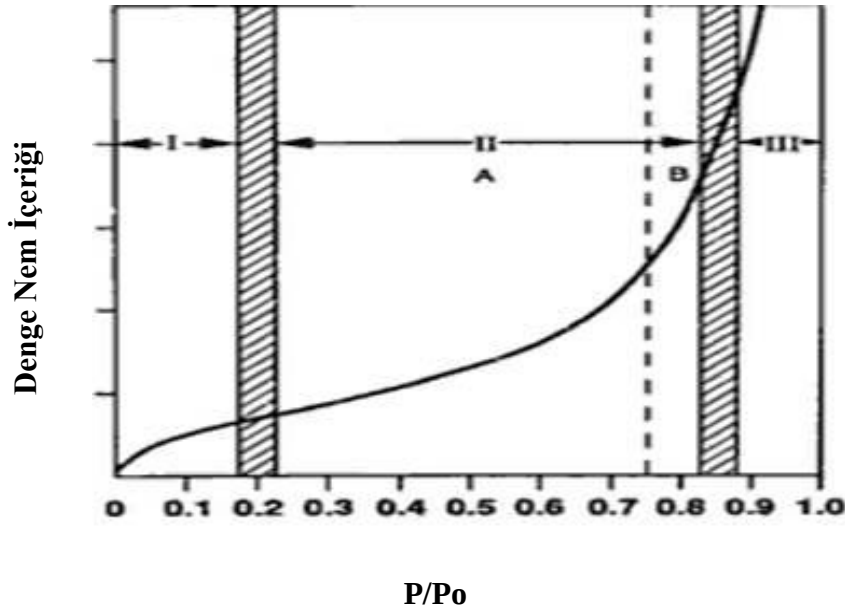
Çizelge 2.1. Bazı doygun tuz çözeltilerinin 25°C sıcaklıktaki su aktivitesi değerleri (Trujillo et al., 2003).

Tuz	a_w Değeri
Lityum klorür (LiCl)	0,1130
Potasyum asetat (CH_3COOK)	0,2260
Magnezyum klorür (MgCl_2)	0,3278
Potasyum karbonat (K_2CO_3)	0,4320
Magnezyum nitrat ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$)	0,5289
Sodyum bromür (NaBr)	0,5757
Potasyum iyodür (KI)	0,6886
Stronsiyum klorür (SrCl_2)	0,7090
Sodyum klorür (NaCl)	0,7529
Potasyum bromür (KBr)	0,8089
Potasyum klorür (KCl)	0,8434
Baryum klorür (BaCl_2)	0,9030
Potasyum nitrat (KNO_3)	0,9358
Potasyum sülfat (K_2SO_4)	0,9730

Özellikle yüksek su aktivitesi değerlerinde (0,9–1,0) dengeye ulaşmanın oldukça uzun sürmesi bozulma ve mikrobiyal faaliyete yol açmaktadır (Trujillo et al., 2003). Ayrıca deneylerde kullanılan lityum, nitrat ve bromür gibi bazı tuzlar toksik etki göstermektedir. Kullanılan tuzların saf olması istenen su aktivite değerini elde etmek için önem taşımaktadır.

2.1. Sorpsiyon İzotermlerinin Bölümleri

Hipotetik bir gıda sistemi için genelleştirilmiş nem sorpsiyon izotermi üç ana bölgeye ayrılır (Şekil 2.1). Birinci bölümden (nem miktarı düşük) üçüncü bölüme (nemce zengin) doğru, suyun özellikleri de önemli ölçüde farklılık gösterir.



Şekil 2.1. Sorpsiyon izotermi ve bölümleri

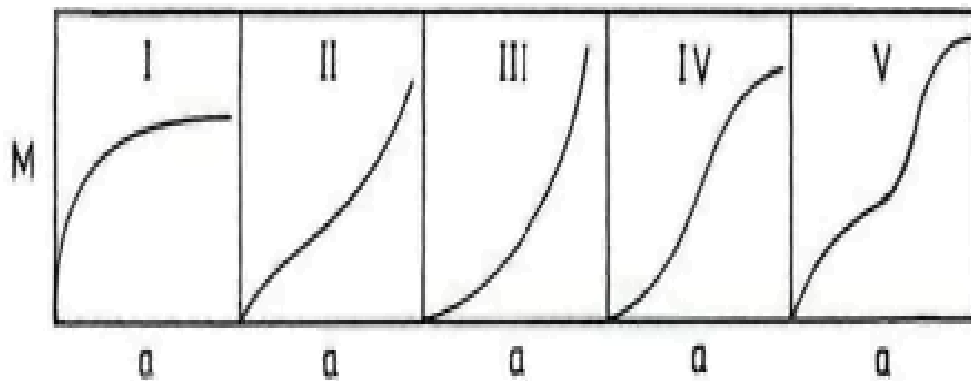
İzotermin ilk bölümü, buharlaşma entalpisi saf suyunkinden oldukça büyük olan kuvvetle bağlı suyu gösterir. Proteinler ve polisakkaritler gibi yüksek hidrofilik biyopolimerler üzerine suyun sorpsiyonu tipik bir durumdur. Teorikte nem içeriği su moleküllerinin ilk tabakasının adsorpsiyonunu gösterir. Genellikle bu bölgedeki su molekülleri dondurulamaz ve kimyasal reaksiyonlar için veya plastikleştirici olarak kullanılamaz. Birinci bölgenin sonunda ulaşılan nem değeri tek tabaka değeridir. Çoğu kurutulmuş gıda ürünleri deneysel olarak incelendiğinde en büyük kararlılığı tek sıra nem içeriğinde göstermiştir.

İzotermin ikinci bölümündeki su molekülleri, gevşek olarak bağlıdır. Başlangıçta tek sıra tabakanın üzeri çoklu tabakalar gibidir. Bu bölgede, su kapiler kondensasyon tarafından katı matriksin içinde tutulur. Bu su, düşük molekül ağırlıklı çözünen maddelerin çözücüsü olarak ve bazı biyokimyasal reaksiyonlar için kullanılır. Normal donma noktasında donmayan, materyal içinde bulunan suyun çoğu bu bölgededir.

İzotermin üçüncü bölümünde, aşırı su makro kapilerler içinde ya da yüksek nemli materyallerde akışkan faz olarak bulunur. Bu su hemen hemen suyun tüm özelliklerini gösterir ve çözücü olarak davranabilir. Bu bölgede mikrobiyal gelişim gıdayı bozan en önemli etkidir (Al-Muhtaseb et al., 2002).

2.2. Sorpsiyon İzotermlerinin Sınıflandırılması

Brunauer et al. (1940) adsorpsiyon izotermelerini 5 temel tipte sınıflandırmıştır (Şekil 2.2). Tip I Langmuir ve Tip II sigmoid adsorpsiyon izotermi olup, diğer üç tipe özel bir isim verilmemiştir. Tip II ve Tip III adsorpsiyon izotermi, gazın buhar basıncından daha düşük basınçta maksimum adsorpsiyonun oluşması dışında Tip IV ve Tip V adsorpsiyon izotermi ile de yakından ilgilidir. Ancak, eğer iç yüzeye sahip olduğu için katı gözenekliyse; o zaman gözeneklerin duvarları üzerindeki adsorblanmış tabakanın kalınlığı gözeneklerin kalınlığı tarafından önemli derecede kısıtlanır (Al-Muhtaseb et al., 2002).



Şekil 2.2. Sorpsiyon izoterm tipleri

Tip I izotermi denilince Langmuir izotermi anlaşılmakta ve bu izoterm, tek tabakada sınırlı adsorpsiyon söz konusu olduğunda oluşmaktadır. Kemisorpsiyon (kimyasal adsorpsiyon) izotermi yaklaşıp olarak bu şekildedir. Tip I izoterminde adsorpsiyon miktarı, basıncın sınır değere kadar artmasıyla birlikte oldukça hızlı bir artış gösterir. Çok ince gözenek yapılarını içeren katılar üzerinde fiziksel adsorpsiyonun söz konusu olduğu durumlarda oluşmaktadır (Shaw, 1980).

Birçok gıdanın nem sorpsiyon izotermi lineer değildir, genelde sigmoidal şekildedir ve Tip II izotermi olarak sınıflandırılmıştır. Caurie (2007) taze gıdaların içindeki suyun birçoğunun saf suya yakın buhar basıncı çıkardığını ileri sürmüştür. Bu buhar basıncı seviyesi gıdanın nem içeriği yaklaşık %22 değerine düşene kadar korunur. Nem düzeyi daha da düştüğünde artık gıdanın buhar basıncı sabit kalmaz, böylece çözelti içindeymiş gibi, düşük buhar basıncı göstermeye başlar. Kurutulmuş gıdaların içindeki suyun bu son kısmının (%22) atmosferik nemle değişimleri su sorpsiyon izotermi karakteristlik sigmoid şeklini verir. Bununla birlikte, şeker gibi çözünabilir bileşence zengin gıdaların Tip III davranışını gösterdiği bulunmuştur. Bu da şekerin su içerisindeki çözünürlüğüne bağlıdır. Chinachoti and Rizvi (2006) nişasta jeline ilave edilen şekerin 0.85 değerinin üzerindeki su aktivitelerinde suyun sorpsiyonunu keskin bir şekilde arttırdığını bulmuştur.

Birçok gıda ürününün sorpsiyon izoterm karakteristlikleri deneysel olarak belirlenmiş ve Brunauer et al. (1940) sınıflandırmasına göre karakterize edilmiştir (Al-Muhtaseb et al., 2002). Sorpsiyon izotermi tanımlamak için birçok teorik ve ampirik modeller kullanılmaktadır. Van den Berg (1984) gıdaların sorpsiyon izotermi tahmin edilmesinde kullanılan en önemli matematiksel modelleri teorik, kısmen teorik ve tamamen teorik olarak üç gruba ayırmıştır. Teorik modeller arasında en fazla kullanılanı ürünün yüzeyi ve tek sıra molekül tabaka kadar buhardan yoğunlaşan su arasındaki kuvvetlere dayanan Langmuir izoterm modelidir. Langmuir'in çoklu molekül tabakaları destekleyen düşüncesinin geliştirilmesi, sigmoidal izotermi tanımlayan gıda ve biyolojik kaynaklı diğer materyallerde olduğu gibi yaygın bir şekilde incelenen BET ve GAB izotermiyle sonuçlanmıştır.

2.3. Su Aktivitesi ve Denge Bağıl Nemi

Gıdalarda meydana gelen mikrobiyal, enzimatik ve kimyasal değişmelerde su önemli rol oynamaktadır. Bu değişimleri önlemek amacıyla suyu uzaklaştırmak için uygulanan temel işlemler arasında; suyun fiziksel olarak uzaklaştırılması (dehidrasyon), evaporasyon ve dondurarak kurutma veya dondurarak konsantrasyon yer almaktadır. Bu işlemlerde suyun gıdadaki miktarı azaltılmaktadır. Ayrıca nem çekici bileşiklerle ve bazı işlemlerle özellikle orta nemli gıdalarda serbest su bağlanabilmektedir (Fellows, 2000).

Gıdaların su sorpsiyon izotermi, sabit sıcaklık ve basınçta gıdaların nem içerikleri ile su aktiviteleri arasındaki denge ilişkisini gösterir (Iglesias and Chirife, 1982). Fizikokimyasal denge her bileşenin kimyasal potansiyeli ile karakterize edilmektedir. Kimyasal potansiyel bir maddenin kimyasal reaksiyona girip girmeyeceğini veya sistemin bir kısmından bir kısmına difüze olup olmayacağını belirler.

Bütün gıdaların a_w değerleri özgün nem içeriğine karşı çizildiğinde, sorpsiyon izotermi adı verilen bir eğri meydana getirirler. Sorpsiyon izoterminden gıda kalitesi ve güvenliğinin kontrol sınırları olarak adlandırılan kritik a_w değerleri bulunabilmektedir. Kritik a_w değerinin aşılması durumunda gıda maddesi kolaylıkla bozulabilmekte ve tüketilemez hale gelmektedir. Gıda kalitesinin azalmasında etkili olan birçok tepkimede a_w değerinin yükselmesi ile tepkime hızı artmakta ve sonuçta gıdalar daha kolay ve daha hızlı bozulmaktadır.

Denge bağıl nemi ile denge nem miktarı arasındaki ilişki, gıda ürünlerinde mikrobiyal gelişmeyi belirlemede ve enzimatik reaksiyonların boyutunun tespitinde kullanılan temel faktördür. Kuru gıdaların minimum nem miktarını, denge nem miktarı belirlemektedir (Achoba et al., 1991). Su aktivitesi, gıdanın fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri ile yakından ilgilidir (Rockland and Nishi, 1980). Mikrobiyolojik değişimlerin haricinde gıdalarda, kimyasal değişimler de oldukça karmaşık bir seyir izlerler.

Enzimatik değişmeleri sınırlama veya önleme, su aktivitesi değerinin düşürülmesiyle sağlanabilmektedir. Nitekim gıdalarda çok yaygın olan ve önemli değişikliklere yol açan amilaz, peroksidaz ve fenoloksidaz gibi enzimler, 0,85 değerinden düşük a_w değerlerinde inaktif hale gelmektedirler. Buna karşın lipaz enzimleri a_w değeri 0,25-0,30 seviyelerine kadar aktif kalmaktadırlar. Ayrıca bu kadar düşük su aktivitesinin söz konusu olduğu ortamda enzimler, ısı etkisiyle inaktif hale getirilmeye karşı da son derece dirençlidirler (Cemeroğlu ve Acar, 1986).

BET monolayer değeri, gıdanın en kararlı olduğu nem içeriği değerini göstermektedir. Enzimatik aktivite, BET monolayer değerinin altındaki su aktivitesi değerlerinde gözle görülür bir şekilde inhibe olmaktadır. Bu olay, substratın mobilitesinin düşük olmasından dolayı, enzim üzerindeki reaktif bölgeye difüze olamamasından kaynaklanmaktadır. Düşük su aktivitesi seviyelerinde bile meydana gelen oldukça önemli iki kimyasal değişim; Maillard reaksiyonu ve lipit oksidasyonudur. Gıdalarda kalite üzerine en etkili reaksiyonların başında gelen Maillard reaksiyonları, ortamın su aktivitesine bağlıdır (Cemeroğlu ve Acar, 1986).

Bir çözelti içindeki kohesif kuvvetler uniform ise çözelti ideal bir çözelti olarak tanımlanabilir. Bu da, A ve B olmak üzere iki bileşenin varlığında A-B, A-A ve B-B arasındaki kuvvetlerin hepsinin aynı olması demektir. İdeal bir çözeltide termodinamik durum kimyasal potansiyelle aşığıdaki eşıtlikle gösterilir:

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln \left(\frac{P_A}{P_A^0} \right) \quad (2.1)$$

μ_A = sistemin kimyasal potansiyeli, maddenin molü başına düşen enerji ya da termodinamik aktivite,

μ_A^0 = T sıcaklığındaki saf materyalin kimyasal potansiyeli,

R = ideal gaz sabiti,

T = mutlak sıcaklık,

P_A = A bileşeninin T sıcaklıktaki kısmi buhar basıncı,

P_A^0 = A bileşeninin T sıcaklıktaki buhar basıncı

Çözeltiden buhar faza kaçma eğiliminin bir ölçüsü olan, bir bileşenin kısmi buhar basıncı, çözelti için önemli bir özelliktir. Buharıyla dengede bir çözelti için aşağıdaki eşitlik geçerlidir:

$$\mu_A^{\text{çözelti}} = \mu_A^{\text{buhar}} = \mu_A^0 + RT \ln \left(\frac{P_A}{P_A^0} \right) \quad (2.2)$$

Dolayısıyla, A bileşeninin kimyasal potansiyeli, çözelti üzerindeki A'nın kısmi buhar basıncına bağlıdır. Yukarıdaki eşitlik, sadece buhar bir ideal gaz olarak davrandığında doğrudur.

Bir çözeltideki her bileşenin kaçma eğilimi bileşenlerin mol kesriyle orantılıysa çözelti ideal bir çözeltidir. A bileşeninin kısmi buhar basıncıyla ölçülebilen ideal bir çözeltiden kaçma eğilimi, saf A sıvısının buhar basıncıyla ve çözelti içindeki A bileşeninin mol kesriyle orantılıdır. Bu Raoult yasasıyla açıklanabilir:

$$P_A = P_A^0 x_A \quad (2.3)$$

x_A = A bileşeninin mol kesri

(2.3) eşitliği (2.2) eşitliğinde yerine konulduğunda aşağıdaki eşitlik elde edilebilir:

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln P_A^0 + RT \ln x_A \quad (2.4)$$

Ancak, yukarıdaki denklemler $P \rightarrow 0$ olmadıkça gerçek gazlar için geçerli değildir. Lewis (1901), bu eşitliği gerçek sistemlere uygulamak için fugasite (f) olarak adlandırılan yeni bir fonksiyon önermiştir. Fugasite çözeltideki bir bileşenin kaçma eğilimi olarak tanımlanır. Doğrulanmış kısmi basınç olarak düşünülebilir.

Boyutsuz bir parametre olan fugasite katsayısı (γ_{fA}), fugasite ve basınç arasındaki ilişkinin hesaplanması için tanımlanmıştır:

$$f_A = \gamma_{fA} P_A \quad (2.5)$$

$\gamma_{fA} = 1$ için (2.1) eşitliği aşağıdaki eşitliğe dönüşür:

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln \left(\frac{f_A}{f_A^0} \right) \quad (2.6)$$

f_A = A bileşeninin T sıcaklıktaki fugasitesi ya da kaçma eğilimi (birimsiz),

f_A^0 = A bileşeninin standart haldeki fugasitesi ya da kaçma eğilimi (birimsiz)

A bileşeninin aktivitesi (a_A), A bileşeninin fugasitesinin (f_A), standart haldeki fugasiteye (f_A^0) oranı olarak tanımlanır:

$$a_A = \frac{f_A}{f_A^0} \quad (2.7)$$

O zaman kimyasal potansiyel aktivite cinsinden aşağıdaki eşitlikle ifade edilir:

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln a_A \quad (2.8)$$

Dilüsyon arttıkça çözelti içindeki çözücü, Raoult yasası tarafından belirlenen ideal davranışa yaklaşır. Bu durum için A bileşeninin standart hali 1 atm basınçtaki saf sıvının hali olarak alınabilir ve T sıcaklığında aktivite aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$a_A = \frac{P_A}{P_A^0} \approx \frac{f_A}{f_A^0} \quad (2.9)$$

P_A^0 değeri 1 atm basınçta saf A bileşeninin buhar basıncıdır. Böylece Raoult yasası aşağıdaki eşitliğe dönüşür:

$$a_A = \frac{P_A}{P_A^0} = x_A \quad (2.10)$$

İdeal bir çözelti için x_A değeri 1'e yaklaştıkça a_A değeri de 1'e yaklaşır.

Kapalı bir kapta, tüm bileşenlerin hem adsorbe edilmiş faz hem de buhar fazı içinde birbiriyle denge durumunda olduğu bir gıda sistemi içindeki nem ve tepe boşluğundaki buharın kimyasal potansiyelleri birbirine eşittir:

$$\mu_A^{gıda} = \mu_A^{buhar} \quad (2.11)$$

Gıdalar içindeki su aktivitesi aşağıdaki eşitlikle ifade edilir:

$$a_w = \frac{f_w}{f_w^0} \quad (2.12)$$

Eğer su aktivitesi, basınç terimiyle ifade edilirse, aşağıdaki eşitlik ortaya çıkar:

$$a_w = \gamma_w \frac{P_w}{P_w^0} \quad (2.13)$$

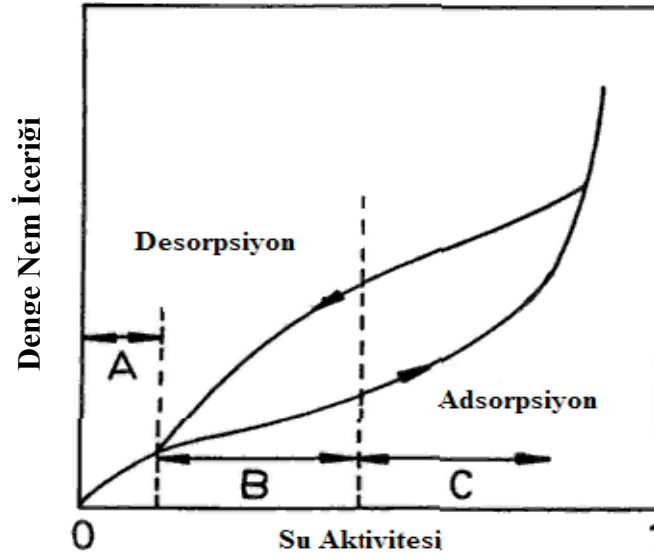
Sonuç olarak, idealden ihmal edilebilir bir sapma anlamına gelen fugasite katsayısı, yaklaşık olarak 1 kabul edilebilir. Böylece gıdalardaki su aktivitesi aşağıdaki eşitlikle ifade edilir:

$$a_w = \frac{P_w}{P_w^0} \quad (2.14)$$

Sonuç olarak, su aktivitesi, aynı sıcaklıkta sistem içindeki suyun buhar basıncının saf suyun buhar basıncına oranı olarak tanımlanır. Su aktivitesi aynı sıcaklıkta gıdayı çevreleyen havanın denge bağıl nemi olarak da tanımlanır.

2.4. Histerisis ve Histerisis Teorileri

Adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrilerinin arasındaki denge nem miktarı farkına histerisis denir (Şekil 2.3). Sorpsiyondaki histerisis gıdalarda teorik ve pratik çıkarımlara sahiptir. Teorik çıkarımlar sorpsiyon işleminin tersinmez olduğunun ve denge termodinamik fonksiyonlara dayanılarak türetilmiş denklemlerin geçerliliğinin delilidir. Pratik çıkarımlar ise histerisisin kimyasal ve mikrobiyolojik bozunmalar üzerine etkileriyle, düşük ve orta nemli gıdalardaki önemleriyle ilgilidir (Rahman, 1999).



Şekil 2.3. Histerisis gösteren gıda maddelerinin sorpsiyon izotermi

Histerisisi açıklamak için birkaç teori bulunmakta olup, bunlardan en önemlileri kapiler kondensasyon ve mürekkep şişesi teorileridir. Kapiler kondensasyon esas olarak gözenekli katı yapılarıdaki histerisisi açıklar. Safsızlıkların varlığı nedeniyle (çözülmüş gaz) nem sorpsiyon izotermine adsorpsiyon bölümü boyunca kapiler kondensasyon daha yüksek bağıl buhar basıncında olacaktır. Mürekkep şişesi teorisinde ise kapillerlerin geniş gözenekli dar boğazlardan oluştuğu bir bakıma bir mürekkep şişesi gibi olduğu varsayılmıştır. Adsorpsiyonda kapiler, gözenegin daha geniş yarıçapına denk gelen su aktivitesine ulaşana kadar tamamen dolmaz. Desorpsiyon boyunca, gözenek boğazının daha küçük yarıçapı kapilerin boşalmasını kontrol eder, bu yüzden aktivite epeyce azaltılır. Genellikle gıdalardaki

%5'in altındaki su, bu şekilde tek bir molekül tabakası halinde tutulmakta olup, buna “monomoleküler film” denilmektedir (Cemeroğlu ve Acar, 1986).

Pek çok çalışma düşük su aktivitelerinde, daha çok su molekülünün sorbe olduğunu göstermiştir. Bu düşük su aktivitelerinde su, sert fiziksel adsorbent olarak faaliyet gösteren katı gıdanın polar gruplarında sorbe olmaktadır (Van den Berg, 1986). A bölgesindeki su molekülleri, kuvvetli su molekülleri, kuvvetli hidrojen bağları tarafından polar bölgelere bağlı bulunmaktadır. Bu bölge, $0,1-0,2 a_w$ arasındadır. Dielektrik adsorpsiyon, boyutsal değişimler ve sorpsiyon ısı ölçümleri, bu su moleküllerinin rijit ve spesifik bir oryantasyona sahip olduğunu göstermektedir. Bundan dolayı, bu bölgedeki su moleküllerinin hareketliliği sıfırdır ve herhangi bir biyokimyasal reaksiyona katılamazlar (Ertugay, 1996). Bu su çok kararludur, donmaz ve kurutma ile uzaklaştırılmaz (Fellows, 2000). Bu bölgedeki su, kimyasal olarak bağlı su olarak adlandırılmaktadır (Ertugay, 1996). Monolayer su, izoterm analizlerinde BET veya karşılaştırılabilir izoterm eşitlikleri kullanılarak belirlenmektedir (Van den Berg, 1986).

B bölgesi, alttaki tek moleküllü su tabakası üzerinde çoklu su tabakasının bulunduğunu göstermektedir (Labuza, 1968; Cemeroğlu ve Acar, 1986). Bu tabakada su, gittikçe azalan bir adsorpsiyon ısı ile bağlanmış olduğundan bu suyun, gevşek olarak bağlanmış bulunduğu kabul edilmektedir (Cemeroğlu ve Acar, 1986). Genellikle küçük kapilerde ve daha gevşek halde görülmektedir (Rahman, 1995). Su içeriğindeki değişiklikleri veren tek tabakanın sona erdiği noktanın yanındaki bölge, su aktivitesi üzerinde belirgin bir etkiye sahiptir. Gıdanın su aktivitesindeki büyük değişimler, suyun yoğunlaşmasına ve evaporasyonuna sebep olmaktadır. İzotermin B bölgesindeki su, tek tabakadakinden daha az bir kuvvetle bağlanmıştır. Bu bölgedeki su içeriği ile adsorplanan su miktarı arasındaki ilişki doğrusal seyretmektedir. Bu bölge, $0,2-0,7 a_w$ arasındadır. Bu bölgedeki su molekülleri, kendi aralarında birbirleri ile ya da yapı içerisindeki polar bölgelere bağlı bulunmaktadır. Bu su moleküllerinin bağ enerjileri, A bölgesindeki su moleküllerinin bağ enerjilerine göre daha zayıftır, ancak B bölgesindeki su molekülleri kuvvetli bir şekilde dizilmiştir. B bölgesindeki su molekülleri dondurulamazlar ve çeşitli biyokimyasal reaksiyonlara katılımları da büyük oranda sınırlandırılmıştır. Bu bölgedeki su, pratikte mobil su olarak da adlandırılmaktadır. A ve B bölgelerindeki

su molekülleri serbest formda değildir ve biyokimyasal reaksiyonlara katılımları da önemli ölçüde sınırlandırılmıştır (Ertugay, 1996). A ve B bölgesindeki su, C bölgesindeki serbest sudan tamamen farklıdır (Troller and Christian, 1978).

C bölgesindeki su kapiler ve gözeneklerde yoğunlaşmış halde bulunan ve içinde çeşitli maddelerin çözündüğü serbest suyu göstermektedir (Cemeroğlu ve Acar, 1986). C bölgesinde, adsorpsiyon arttıkça su moleküllerinin bağ enerjileri de zayıflamaktadır (Ertugay, 1996). Suyun çok zayıf güçlerle geniş kapilerde tutulduğu veya serbest halde bulunduğu bu bölgede sistem, tipik bir jel olarak davranmaktadır (Rahman, 1995). Bu su aktivitesi değerlerinde; yüksek su tutma, sistemin ana bileşenlerinin çözündüğünü göstermektedir (Van den Berg, 1986). Serbest su, kolayca donar ve kurutma yoluyla kolayca uzaklaştırılabilir. Eğrinin dik olan şeklinden bu durum, kolayca anlaşılabilir. Serbest su, enzim aktivitesi ve mikrobiyal aktivite için elverişlidir.

B bölgesinin üzerinde nem içeren gıdalar, bozulmalara karşı duyarlıdır (Fellows, 2000). Katı gıda sistemleri için sorpsiyon izotermelerinin kullanılmasındaki tek zorluk, gıda-su sistemlerinin tabiatından kaynaklanmaktadır. İzotermin şekli ve tam pozisyonu faktörlerin sayısına bağlıdır. Bu faktörler kimyasal bileşim, sıcaklık ve fiziksel yapıdır (Van den Berg, 1986).

Sorpsiyon izoterminde su aktivitesinin değişme oranı, gıdanın nem kazanmasına (adsorpsiyon) veya nem kaybetmesine (desorpsiyon) göre değişmektedir. Bazı gıdalarda örneğin pirinçte bu farklılık oldukça yüksektir. Bu da nem kazanımına karşı gerekli önlemlerin alınmasının gerekliliğini ortaya koymaktadır (Fellows, 2000). Gıdalarda, gıdanın çeşidine ve sıcaklığa bağlı olarak çeşitli histeresis kavis şekilleri gözlenebilmektedir. Sıcaklığın artması ile toplam histeresis azalma eğilimi göstermektedir (Rahman, 1995).

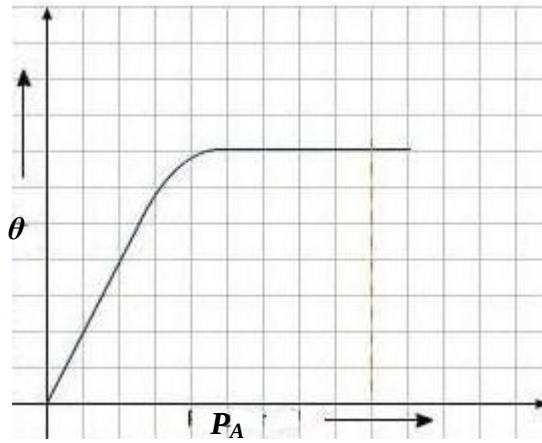
2.5. Sorpsiyon İzoterm Eşitlikleri

İzoterm eğrisi, denge durumunda gıdanın nem miktarı ile ortamın bağıl nemi veya su aktivitesi arasındaki matematiksel ilişkiyi ifade etmektedir. Bu ilişkiyi

belirleyen pek çok kuramsal ve ampirik eşitlik bulunmaktadır. İzoterm eşitlikleri konusundaki ilk yaklaşım Langmuir eşitliğidir. Gıdaların sorpsiyon izotermelerinin modellenmesinde en yaygın olarak kullanılan modeller ise BET, GAB, Oswin ve Halsey izoterm eşitlikleridir.

2.5.1. Langmuir İzoterm Eşitliği

Kinetik en eski yaklaşım olup, 1916 yılında Irving Langmuir tarafından ortaya konmuştur. Katının yüzeyine tek tabaka buharın adsorpsiyonu esas alınarak elde edilen izoterm Şekil 2.4’de görülmektedir.



Şekil 2.4. Langmuir izotermi, θ = adsorbe olmuş uçların sayısı/mevcut adsorpsiyon uçları (adsorplanan moleküllerce kaplanan yüzey alan kesri), P_A = Gazın kısmi buhar basıncı (Atkins, 1994).

Langmuir eşitliğinin türetilmesinde yapılan varsayımlar şunlardır:

Katı yüzeyinde belli sayıda aktif uç bulunmaktadır. Belli sıcaklık ve gaz basıncında ve denge halinde, θ kesri kadar olan uçlarda adsorpsiyon varken $(1-\theta)$ kesirlik uç boştur. Langmuir izotermine türetilmesinde aşağıdaki varsayımlar yapılmıştır:

- Her aktif uca sadece bir molekül adsorplanır.
- Adsorpsiyon ısısı tüm uçlarda aynı olup, θ ’ya bağlı değildir.

- Adsorplanan moleküller arasında etkileşim yoktur. Boş bir uçta molekülün yoğunlaşma veya bu uçtan buharlaşma şansı komşu uçların boş veya dolu olmasına bağlı değildir.

İzotermin türetilmesinde gaz moleküllerinin yüzeyde yoğunlaşma ve buharlaşması esas alınmıştır. Herhangi bir anda adsorplanan moleküllerce kaplanan yüzey alan kesri θ ise, yüzeyden moleküllerin buharlaşma hızı θ ile orantılıdır. Denge halinde yoğunlaşma ve buharlaşma hızları birbirine eşittir.

$$k_d\theta = k_a P_A (1 - \theta) \quad (2.15)$$

$k_d\theta$ = Buharlaşma hızı,

k_d = Desorpsiyon için sıcaklığa bağlı oran sabiti,

$k_a P_A (1 - \theta)$ = Yoğunlaşma hızı,

k_a = Adsorpsiyon için sıcaklığa bağlı oran sabiti

Moleküllerin yüzeyde yoğunlaşma hızı, boş alan kesir $(1 - \theta)$ ve moleküllerin yüzeye çarpma hızı ile orantılıdır. Moleküllerin yüzeye çarpma hızı ise gazın kısmi basıncıyla (P_A) değişir. Eşitlik θ için çözüldüğünde,

$$\theta = \frac{k_a P_A}{k_d + k_a P_A} = \frac{b P_A}{1 + b P_A} \quad (2.16)$$

$$b = \frac{k_a}{k_d}$$

b = Adsorpsiyon katsayısı olup, izoterm aşağıdaki eşitlikle de gösterilebilir.

$$\frac{M}{M_m} = \frac{b a_w}{K + b a_w} \quad (2.17)$$

M = Denge nem miktarı (g su/g kuru madde veya g su/100 g kuru madde),

M_m = Tek tabaka nem değeri (g su/g kuru madde veya g su/100 g kuru madde),

K = Langmuir sabiti

Ancak yapılan varsayımlar nedeniyle Langmuir eşitliğinin pek çok gıdanın izotermi için uygun bir model olmadığı belirlenmiştir (Saldamlı, 1998). Gelişmiş cihazlar kullanılarak kristaller ve katalistler üzerinde gerçekleştirilen kimyasal

sorpsiyon çalışmalarını takiben Langmuir izoterminin çıkarılmasındaki varsayımların oldukça yanlış olduğu bulunmuştur. Langmuir modeli adsorbant tabakasının düzenlenmesini ve onun yüzey üzerine konularak yeniden düzenlenmesini göz önünde bulundurmaz. Bununla birlikte, ilk tahmin için gerekli olan tüm parametreleri sağladığından teori olarak sahip olduğu kısıtlamalara rağmen, yüzey adsorpsiyonunun basınca bağımlılığına faydalı bir bakış getirir (Erbil, 2006).

2.5.2. BET İzoterm Eşitliği

Kuramsal modeller arasında en çok bilinenidir. Brunauer-Emmet-Teller tarafından 1938 yılında türetilmiştir. Gıda izotermelerinin modellenmesinde geniş uygulama alanı bulmuştur. Eşitliğin türetilmesinde yapılan varsayımlar aşağıda verilmiştir:

- Sorpsiyon sadece özel uçlarda ve homojen yüzeyde oluşmaktadır.
- Birinci tabakadaki su moleküllerinin sorpsiyon ısısı sabit olup, suyun buharlaşma ısısı (ΔH_v) ile uçlarla etkileşime bağlı sorpsiyon ısısının (Q_s) toplamına eşittir.
- Tek tabaka dışındaki tüm tabakalarda sorpsiyon ısısı suyun buharlaşma ısısına eşittir.
- Dengede her tabaka için yoğunlaşma oranı ve buharlaşma oranı aynıdır.
- Diğer bir tabaka tamamen bitmeden yeni bir tabaka başlayabilir.
- Tabakalar birbiriyle etkileşime girmezler.
- İkinci ve daha üst tabakalar yığın sıvıda olduğu gibi aynı potansiyel enerjiye sahiptir.
- Birinci tabakadaki moleküller katı yüzey moleküllerin etkisi nedeniyle farklı potansiyel enerjilere sahiptir.
- Adsorpsiyon enerjisi birincisi dışında bütün tabakalar için aynıdır.
- Her tabaka molekülü sırayla bir üst tabaka molekülünün potansiyel adsorpsiyon bölgesi olarak davranır.
- Adsorpsiyondan sonra adsorbant molekülleri kendi yerlerinde kalır (Erbil, 2006).

BET modeli aşağıdaki eşitlikle ifade edilir:

$$\frac{M}{M_m} = \frac{ca_w}{(1-a_w)(1-a_w+ca_w)} \quad (2.18)$$

M = Denge nem içeriği (g su/g kuru madde veya g su/100 g kuru madde),

M_m = Tek tabaka nem değeri (g su/g kuru madde veya g su/100 g kuru madde),

c = BET sorpsiyon ısısı ile ilgili sabit

Eşitlik doğrusal olmayan regresyon yöntemi ile çözülerek M_m ve c değerleri saptanabilir. BET izotermi, a_w değeri 0,1-0,5 arasında geçerlidir. Bazı araştırmacılar $a_w > 0,35$ değerinde sapmanın başladığını belirtmektedir. Bu durum eşitliğin türetilmesinde yapılan varsayımların sonucudur (Saldamlı, 1998).

BET adsorpsiyon modelinin varsayımları üzerine bazı eleştiriler yapılabilir. Eğer ikinci ve diğer tabakaların sıvı halde olduğu varsayılırsa lokalize adsorpsiyon bu tabakalar üzerinde nasıl gerçekleşebilir. Ayrıca, yığın moleküllerin birbiriyle etkileşime girmemesi gerçek dışı görünmektedir. Bu teorik zayıflıklara rağmen BET adsorpsiyon ifadesi katıların Tip II ve Tip III'üne kalitatif uygulamalar için çok yararlıdır (Erbil, 2006). İzoterm verilerinin BET eşitliğine uygulanması ile gıdaların tek tabaka nem değeri saptanabilmektedir. Tek tabaka nem değeri oksijen adsorpsiyonuna ve/veya komşu polar gruplar arasındaki etkileşimlere karşı koruyucu olarak davranmaktadır. Bu nedenle, kuru gıdaların depolamasında optimum kararlılık tek tabaka nem değerinde sağlanmaktadır.

BET eşitliği kullanılarak saptanan değerlerden birisi de sorpsiyon ısısıdır. BET eşitliğindeki c değeri sorpsiyon ısısı ile ilgili bir sabit olup, sıcaklıkla değişimi aşağıda eşitlikle ifade edilir:

$$c = A_0 \exp \left[\frac{-Q_s}{RT} \right] \quad (2.19)$$

Q_s = Sorpsiyon ısısı,

A_0 = sabit

R = İdeal gaz sabiti,

T = Mutlak sıcaklık

(2.19) eşitliğin her iki tarafının doğal logaritması alındığında aşağıdaki eşitlik bulunur:

$$\ln c = \ln A_0 - \frac{Q_s}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (2.20)$$

Q_s değerini bulmak için, farklı sıcaklıklarda sorpsiyon izotermi çizilir. İzoterm, BET eşitliğine göre değerlendirilerek farklı sıcaklıklarda c değerleri saptanır. c değerlerinin doğal logaritması, $(1/T)$ 'ye karşı çizildiğinde eğimi Q_s/R olan bir doğru elde edilir ve buradan Q_s değeri bulunur.

2.5.3. GAB İzoterm Eşitliği

GAB sorpsiyon izotermi, Langmuir ve BET teorilerinin arıtılmış bir uzantısını gösterir. GAB sorpsiyon izotermi teorik temel prensibi, yanal etkileşimsiz çoklu tabakadaki lokalize olmuş fiziksel adsorpsiyon varsayımıdır. Suyun ilk kabuğu sorbent yüzeyini eşit kaplar ve tek sıra tabakada çok sıkıca bağlıdır. Suyun sonraki tabakaları sorbent yüzeyiyle daha az etkileşime sahiptir. Çoklu tabakadaki moleküller, yığın sıvı ve tek sıra moleküller arasındaki enerji seviyeleri aralığındaki sorbentler arasında etkileşime sahiptir. Sonraki su molekülleri çok daha sıvı molekül özellikleri gösterir.

GAB modeli, bir uçtaki ilk molekülün üstüne sorbe olmuş moleküllerin nem ve çoklu tabaka özelliklerini ayırır. GAB eşitliğinin türetilmesi için yapılan varsayımlar şunlardır:

- Sorpsiyon sistemi benzer aktif uç içerir (ayrıt edilebilir ve bağımsız).
- Sorpsiyon sistemi izotermaldir.
- Sorpsiyon sistemi sorbe olan buhara açıktır.

GAB modeli aşağıdaki eşitlikle ifade edilir:

$$\frac{M}{M_m} = \frac{[cka_w]}{[(1 - ka_w)(1 - ka_w + cka_w)]} \quad (2.21)$$

M_m , c ve k , GAB parametreleridir. Eşitliğin doğrusal olmayan regresyon yöntemleri ile çözülmesiyle, GAB eşitliğindeki sabitler hesaplanır.

M_m değeri, tek tabaka nem değeri olarak adlandırılır. Materyal tarafından su sorpsiyonu için kullanılabilir aktif uçların ölçüsüdür (Quirijns et al., 2005).

c değeri, sorpsiyon ısısı ile ilgili bir sabit olup bir uca sorbe olmuş ilk molekülün kısmi fonksiyonunun ilk molekülün ötesindeki çoklu tabaka içindeki moleküllerin kısmi fonksiyonuna oranı olarak tanımlanır. Birincil bağlayıcı uçlara suyun bağlanma kuvvetinin bir ölçüsüdür. c değeri arttıkça, tek sıra tabakadaki su daha kuvvetle bağlanır ve tek sıra molekül ve çoklu tabaka molekülleri arasındaki entalpi büyür. Su molekülleri çoklu tabakada hala lokalize durumda olduğu için c daha çok entalpik bir değerdir.

k değeri, yığın sıvıyla ilgili çoklu tabaka moleküllerinin özelliklerini düzelttiği için bir düzeltme faktörü olarak adlandırılır. k değeri, yığın sıvının içindeki moleküllerin kısmi fonksiyonunun çoklu tabakada sorbe olmuş moleküllerin kısmi fonksiyonuna oranı olarak tanımlanır. Entalpik kısmın yanında, k değeri çok önemli bir entropik kısım içerir. c değeri ile kıyaslandığında k değeri daha çok entropik bir değerdir. k değerinin daha yüksek entropik içeriği çoklu tabakadaki moleküllerle kıyaslandığında yığın sıvı içindeki moleküllerin artan konfigürasyon sayıları ve hareketliliğiyle açıklanabilir. k değeri bire yaklaştığında çoklu tabaka molekülleri ve sıvı molekülleri arasında bir fark yok gibidir. Bu durumda tek sıra tabakanın ötesindeki su molekülleri çoklu tabakanın içinde yapılaşmaz, fakat yığın sıvı içindeki moleküller gibi aynı özelliklere sahiptir. O zaman GAB eşitliği sorpsiyon için BET eşitliğine indirgenir.

GAB parametrelerinin teorik yorumu, c ve k değerlerinin kombinasyonundan materyal içindeki nemin sorpsiyon davranışlarını türetmeyi mümkün kılar.

2.5.4. Oswin İzoterm Eşitliği

Bu model, Oswin tarafından 1946 yılında, Tip II izotermine uygulanan sigmoidal eğriler için Pearson'ın seri açılımına dayandırılmıştır. Oswin eşitliği özellikle gıda izotermelerinin modellenmesinde kullanılmakta olup, aşağıda verilmiştir:

$$M = C_1 \left[\frac{a_w}{(1 - a_w)} \right]^n \quad (2.22)$$

C_1 ve n eşitliğe ait sabitlerdir.

Çeşitli gıda ve biyomateryaller için Oswin eşitliğindeki C_1 ve n değerleri Luikov (1955) tarafından derlenmiştir. Bu eşitlik, 0-0,5 a_w aralığındaki yağsız kuru süt ve dondurarak kurutulmuş çayda nem içeriğiyle bağıntı kurmak için kullanılmıştır (Rao and Rivzi, 1994).

2.5.5. Halsey İzoterm Eşitliği

Bu model, Halsey tarafından 1948 yılında çoklu tabakaların yoğunlaşmasının, molekülün potansiyel enerjisinin yüzeyden uzaklığıyla (r^{th} kuvveti kadar) ters orantılı olduğu varsayımı ile geliştirilmiş bir modeldir.

$$a_w = \exp \left(- \frac{A}{RT\theta^r} \right) \quad (2.23)$$

A ve r sabitler olup, $\theta = M/M_m$ değerine eşittir.

r parametresinin değeri, yüzeyde tutunan madde “adsorbat” ile yüzeyde tutulan madde “adsorbent” arasındaki etkileşimin tipini gösterir. Küçük r değerleri daha büyük uzaklıklarda etkili olabilen Van der Waals tipi kuvvetlerin çoğunlukta olduğunu gösterir. Büyük r değerleri, katının buhar için çekim kuvvetinin, muhtemelen çok spesifik olduğunu ve yüzeye doğru kısıtlandığını ifade eder.

RT teriminin kullanımı A ve r sabitlerinin sıcaklığa bağımlılığını yok etmediği için Iglesias and Chirife (1976) Halsey eşitliğini aşağıdaki şekilde sadeleştirmiştir.

$$a_w = \exp\left(-\frac{A'}{M^r}\right) \quad (2.24)$$

A' yeni bir sabit olup, $A' = \left(\frac{AM_m^r}{RT}\right)$ olarak ifade edilebilir.

Iglesias and Chirife (1976) Halsey eşitliğinin $0,1 < a_w < 0,8$ aralığındaki 69 farklı gıdanın deneysel sorpsiyon izotermelerinin tanımlanmasında kullanıldığını ifade etmiştir. Crapiste and Rotstein (2006) nişasta içeren gıdaların, Linko et al. (1981) kurutulmuş süt ürünlerinin sorpsiyon davranışlarının en iyi Halsey eşitliğiyle tanımlandığını bildirmiştir.

2.6. Sorpsiyon İzotermelerinin Kullanım Alanları

Sorpsiyon izotermeleri yeni bir gıda ve proses geliştirmede, gıda mühendisliğinde ve endüstriyel ölçekte kalite kontrolünde önemlidir. Sorpsiyon eğrilerinin uygulama açısından sağladığı başlıca yararlar şunlardır:

- Spesifik yüzey alanıyla bağlanan su arasında ilişki olduğundan değişik gıdaların spesifik yüzey alanları ve bileşimlerindeki aktif grup sayısı belirlenebilmektedir.
- Nem oranı farklı gıdalar birbiri ile karıştırıldığında, elde edilecek karışımın su aktivitesi teorik olarak önceden bu eğrilerle belirlenebilmektedir.
- Gıdaların işlenmesi veya depolanması sırasında olması muhtemel değişimler önceden tahmin edilebilmektedir. Bu eğriler, gıdanın ne kadar higroskopik olduğunu gösterir. Belirli koşullarda gıdanın bağlayacağı su miktarı ve bozulup bozulmayacağı önceden değerlendirilir.

Genel olarak sorpsiyon izotermlerinin kullanım alanları arasında kuruma süresinin önceden tahmin edilmesi, belli bir ambalaj materyali içerisinde kuru ürünün raf ömrünün tahmin edilmesi ve farklı su aktivitelerine sahip gıda maddelerinin karıştırılması sonucunda son ürünün denge özelliklerinin tahmin edilmesi yer almaktadır. Bunlara ek olarak sorpsiyon izotermi gıdalar tarafından sorbe edilmiş suyun termodinamik özelliklerinin değerlendirilmesinde de kullanılmaktadır (Iglesias and Chirife, 1982).

3. GIDALARIN SORPSİYON İZOTERMLERİNİN MATEMATİKSEL MODELLENMESİ ÜZERİNE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Ülkemize özgü bazı gıdaların sorpsiyon izotermi deneysel olarak belirlenmiş ve bir kısmı da sorpsiyon izoterm eşitlikleri kullanılarak modellenmiştir. Göğüş et al. (1998) Türk Lokumunun 10, 20 ve 30°C sıcaklıktaki sorpsiyon izotermi belirlenmiştir. Deneysel veriler için en uygun modeli belirlemek için BET, GAB, Halsey, Henderson, Chung ve Pfost ile Iglesias ve Chirife eşitlikleri kullanılmıştır. Sonuçta, GAB ile Iglesias ve Chirife eşitliklerinin deneysel verileri en iyi şekilde modellediği belirlenmiştir.

Ayrancı and Doğantan (1990) kurutulmuş kayısı, kuru incir ve kuru üzümün sorpsiyon izotermi tipik yüksek şekerli gıdalarda olduğu gibi Tip I izotermi verdiğini tespit etmişlerdir. Iglesias ve Chirife, Halsey, BET ve GAB eşitlikleri kullanılmış, BET ve GAB eşitliklerinin deneysel değerleri diğer eşitliklere göre daha iyi modellediği görülmüştür.

Ibanoğlu et al. (1999) 10, 20 ve 30°C sıcaklıkta deneysel olarak tarhananın nem sorpsiyon izotermi belirlenmiş, ortalama bağıl sapma kriterlerine dayanarak GAB, BET, Oswin ve Henderson eşitlikleri arasında en uygun modelin 0,08-0,58 su aktivitesi aralığında BET eşitliği, bütün sıcaklık ve su aktivitesi aralıklarında ise Oswin eşitliği olduğunu saptamışlardır. Benzer şekilde, Ertugay et al. (2000) 25 ve 35°C sıcaklıkta tarhananın nem adsorpsiyon izotermi belirlenmiş, sıcaklık arttıkça 0,2-0,9 arasındaki su aktivitelerinde adsorbe edilmiş nem içeriğinin azaldığını gözlemlemişlerdir. Tarhanaya en uygun eşitliği bulmak için deneysel sorpsiyon verileri Halsey, Harkins-Jura, Smith, BET ve Freundlich eşitlikleri ile modellenmiş, regresyon analiziyle tarhanaya en uygun izoterm eşitliklerinin Freundlich, BET ve Henderson eşitlikleri olduğu bulunmuştur.

Kaya and Kahyaoğlu (2007) kurutulmuş olarak tüketildiği ve depolandığı için nem sorpsiyon izotermlerinin değerlendirilmesine ihtiyaç duyulan safran taç yaprakları ve tarhunun 15, 25 ve 35°C sıcaklıklarda 0,08-0,95 su aktivitesi aralığında nem sorpsiyon izotermelerini belirlemişlerdir. Elde edilen deneysel sorpsiyon verileri, lineer olmayan regresyon analiziyle Halsey, Oswin, BET ve GAB eşitlikleri ile analiz edilmiştir. Yüzde bağıl sapma ve kalanların karesinin ortalama yüzdesi kriterlerine göre 0,06-0,52 su aktivitesi aralığında her iki ürünün denge nem içeriğinin tahmininde en uygun eşitliğin BET eşitliği, bütün su aktivitesi aralıklarında ise Halsey, Oswin ve GAB eşitlikleri olduğu belirlenmiştir.

Şentürk (2009) kuru dutun 10, 20 ve 30°C sıcaklıklardaki adsorpsiyon ve 10°C sıcaklıktaki desorpsiyon izoterm verilerini (Maskan and Göğüş, 1998) BET, GAB, Oswin ve Halsey modellerini kullanarak modellenmiştir. Çalışmada modelleri kıyaslamak için kalanların karesinin ortalaması hesaplanmış (RMS) ve bu modellere ait kalanlar grafikleri çizilmiştir. BET modelinin 0-0,65 su aktivitesi aralığında en uygun model olduğu, tüm sıcaklık (10-30°C) ve su aktivitesi (0-0,92) aralıklarında ise GAB modelinin en uygun model olduğu belirlenmiştir.

4. MATERİYAL ve METOT

4.1. Materyal

Bu çalışmada Hacı Bekir (İstanbul) şekerisinden satın alınan sade cezeryeler (ortalama nem içeriği 11,8 g su/100 g kuru madde) kullanılmıştır. Farklı su aktivite değerlerini sağlamak için Merck (İstanbul) firmasından temin edilen saf tuzlar (LiCl, MgCl₂, Mg(NO₃)₂, NaCl ve BaCl₂) kullanılmıştır.

4.2. Metot

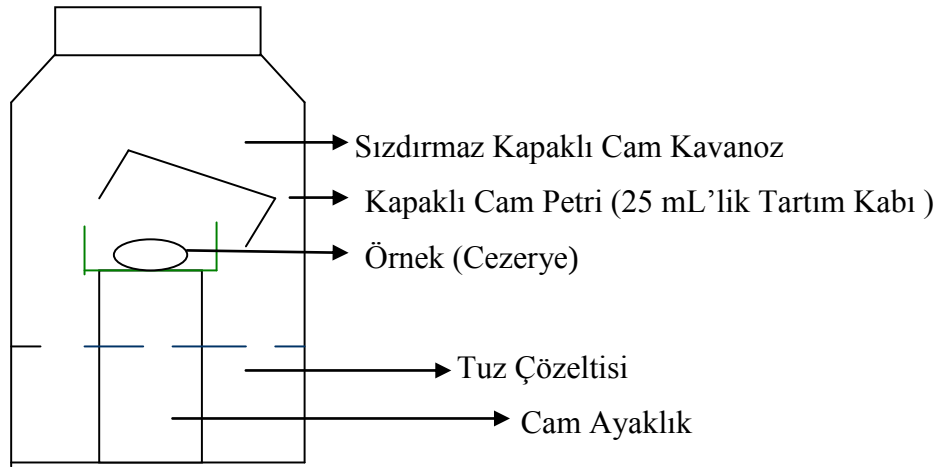
4.2.1. Sorpsiyon İzotermlerinin Belirlenmesi

Cezerye örneklerinin 25±0,1°C sıcaklıktaki adsorpsiyon ve desorpsiyon denge nemi verileri, farklı su aktivitelere sahip (0,11–0,92) doygun tuz çözeltileri kullanılarak (Çizelge 4.1.) gravimetrik yöntemle elde edilmiştir. Örneklerin denge nemine erişecekleri sorpsiyon sistemi, 250 mL’lik cam kavanoz içerisine yerleştirilmiş cam ayak ve cam ayak üzerine konulan 25 mL’lik kapaklı cam petri kabından oluşmuştur. Uygun nem ortamı, kavanozun 1/3’ünü kaplayan tuz çözeltisi ile sağlanmıştır. Bu amaçla plastik contalı 250 mL’lik kavanozlar kullanılmıştır (Şekil 4.1).

Çizelge 4.1. Kullanılan tuz çözeltilerinin miktarları ve su aktivite değerleri

Tuz	Tuz Çözeltisi		Su Aktivitesi (a _w)
	Tuz Miktarı (g)	Su Miktarı (mL)	
LiCl	75	42	0,11
MgCl ₂	100	12,5	0,33
Mg(NO ₃) ₂	150	23	0,53
NaCl	200	60	0,75
BaCl ₂	250	70	0,92

Çizelge 4.1.'de verilen miktarlardaki tuz çözeltileri, 250 mL'lik kavanozların içine konularak kavanozların ağızları kapatılmıştır. Tuz çözeltileri istenen su aktivitesini; yani, bağıl nem ortamını sağlamaları için $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ sıcaklığa ayarlanmış bir inkübatöre konulmuş ve 1 hafta boyunca günde bir defa karıştırılmıştır. İstenen bağıl nem ortamının sağlanıp sağlanmadığı bağıl nem ölçme cihazı (Kimo, model HD 50, Bordeaux, Fransa) ile ölçülmüştür.



Şekil 4.1. Denemede kullanılan denge sistemi

Adsorpsiyon izotermlerinin belirlenmesi için örnekler öncelikle, %6-7 su içeriğine kadar vakumlu bir etüvde (Shel Lab, model 1445-2, Oregon, USA) 650 mm Hg vakumda 5 gün süreyle kurutulmuştur. Daha sonra bu örnekler neme karşı hermetik kapaklı cam kavanozlar ile tabanında nem çekici madde bulunan bir desikatöre konulmuştur. Desorpsiyon izotermlerinin belirlenmesi için ise örnekler tabanında saf su bulunan bir desikatör içerisine konulan cam kapların içine yerleştirilerek buzdolabı şartlarında ($+4^\circ\text{C}$) örneklerin neme doymaları sağlanmıştır (Multon, 1988).

25 mL'lik kapaklı cam petripler $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ sıcaklıkta ve deneylerin yapılacağı bağıl nem ortamlarında ağızları yarı açık olarak bir gün boyunca ortam nemi ile dengelendirilmiştir. Sonra daraları alınıp içlerine yaklaşık 1 gram örnek 0,1 mg hassasiyetle tartılmıştır. Daha sonra örnekler petri kapları ile beraber içerisinde doymuş tuz çözeltileri bulunan hermetik kapaklı cam kavanozlar içine konulmuştur.

Küf ve maya gelişimini önlemek için küçük bir şişe içine 0,1 mL tolue konularak; hermetik kapaklı cam kavanozlar içine yerleştirilmiştir (Maskan and Karataş, 1997).

Cam kavanozlar $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ sıcaklıktaki bir inkübatörde örneklerin suyu absorbe veya desorbe etmesi için yaklaşık 10 gün süreyle bekletilmiştir. Örnekler her gün tartılarak örneklerin ağırlık değişimi takip edilmiştir. 7. günden sonra ağırlık değişiminin olmadığı tespit edilmiştir. 10. gün sonunda içlerinde örnek bulunan petri kaplarının son tartımları alınarak, başlangıç nem içeriklerine göre adsorpsiyon prosesi için örneklerin absorbe ettikleri su oranı, desorpsiyon prosesi için ise örneklerin desorbe ettikleri su oranı hesaplanmıştır. Sorpsiyon ölçümleri üç paralelli olarak gerçekleştirilmiş ve üç değerin ortalaması adsorpsiyon veya desorpsiyon nem içeriği olarak verilmiştir. Dengeye ulaşan örneklerin denge nem içeriği aşağıdaki eşitlik kullanılarak belirlenmiştir (Del Nobile et al., 2003):

$$M = \frac{(W_2 - W_1) + W_1 \frac{\%H_2O}{100}}{W_1 \frac{100 - \%H_2O}{100}} \quad (2.25)$$

M = Denge nem içeriği (g su/g kuru madde)

W_1 = Numunenin başlangıç ağırlığı (g)

W_2 = Numunenin son ağırlığı (g)

$\%H_2O$ = Yaş ağırlık üzerinden ürünün başlangıçtaki nem miktarı (g/100 g)

4.2.2. Sorpsiyon İzotermlerinin Modellenmesi

Gıdaların sorpsiyon izotermlerinin modellenmesinde en yaygın olarak kullanılan BET, GAB, Halsey ve Oswin izoterm eşitlikleri kullanılmıştır. Cezerye için 25°C sıcaklıkta ve farklı bağıl nem değerlerinde belirlenmiş olan deneysel denge nem verileri lineer olmayan regresyon analiz programı (Matlab Release 12, MathWorks, MA, A.B.D.) kullanılarak BET, GAB, Oswin ve Halsey eşitlikleri ile tahmin edilmiştir. Deneysel ve tahmini veriler kullanılarak her eşitlik için kalanların

karesinin ortalaması (RMS) hesaplanarak en uygun model belirlenmiştir. En küçük kalanların karesinin ortalaması (RMS) en uygun modeli verir (Berthouex and Brown, 2002).

$$R^2 = \frac{SSR}{SST} \quad (2.26)$$

$$RMSSE = \sqrt{\frac{SSR}{n-p}} \quad (2.27)$$

p = Parametre sayısı

N = Gözlem sayısı

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Cezeryeye ait deneysel olarak bulunmuş olan adsorpsiyon ve desorpsiyon denge nem içerikleri Çizelge 5.1.'de verilmiştir. Cezeryenin sorpsiyon ve desorpsiyon izotermelerinin kurutulmuş gıdalarda yaygın olan sigmoidal eğriyi ifade eden Tip II izotermine uyduğu belirlenmiştir.

Çizelge 5.1. Cezeryenin 25°C sıcaklıktaki adsorpsiyon ve desorpsiyon izoterm verileri

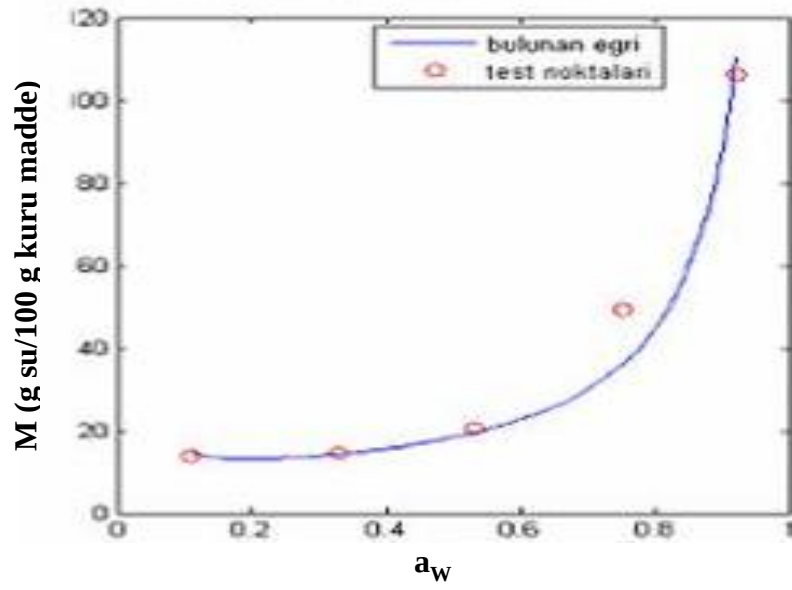
Desorpsiyon denge nem içeriği (g su/100 g kuru madde)	Adsorpsiyon denge nem içeriği (g su/100 g kuru madde)	Su aktivitesi (a_w)
14,09	13,70	0,11
21,77	14,71	0,33
23,79	20,56	0,53
42,64	49,43	0,75
87,82	106,29	0,92

5.1. BET Modeli

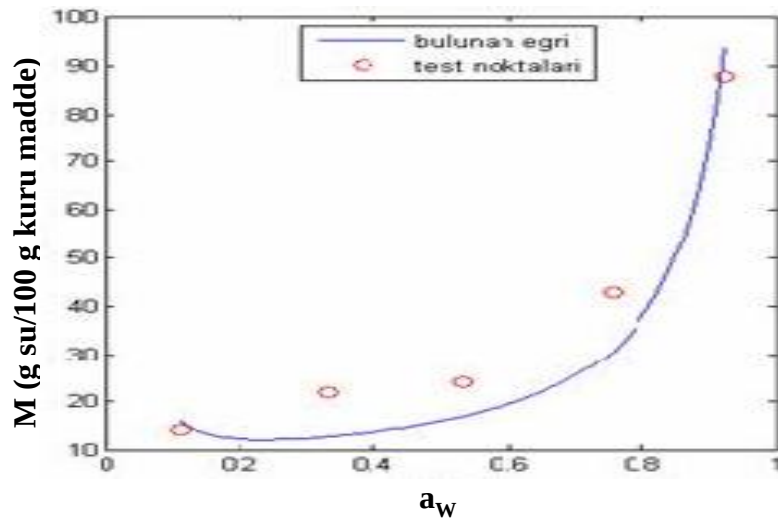
Çözücü-çözünen etkileşiminin etkisi BET modelinin kullanımını genelde 0-0.5 a_w aralığıyla sınırlandırmıştır (Moraga et al., 2004). Buna rağmen, öncelikle lineer olmayan regresyon analizi ile 0,11-0,92 a_w aralığındaki deneysel veriler BET eşitliği kullanılarak modellenmiş ve parametreler hesaplanmıştır (Çizelge 5.2). 25°C sıcaklıktaki adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermelerine ait RMS değerlerinin yüksek olması dolayısıyla BET modelinin uygun olmadığı görülmüştür. BET modeli kullanılarak hesaplanan adsorpsiyon denge nem içerikleri ile deneysel adsorpsiyon denge nem verileri Şekil 5.1.'de, BET modeli kullanılarak hesaplanan desorpsiyon denge nem içerikleri ile deneysel desorpsiyon denge nem içerikleri ise Şekil 5.2.'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.2. 25°C sıcaklıkta ve 0,11-0,92 a_w arasındaki deneysel veriler kullanılarak BET modeli için hesaplanan M_m ve c parametreleri ile RMS değerleri

Model	Sabitler	Adsorpsiyon	Desorpsiyon
BET	M_m	8.83473	7.47623
	c	-25,36014	-17,11163
	RMS	6.44933	8.00699



Şekil 5.1. 25°C sıcaklıkta BET modeli kullanılarak hesaplanan denge nem içerikleri (—) ile deneysel adsorpsiyon (o) verileri



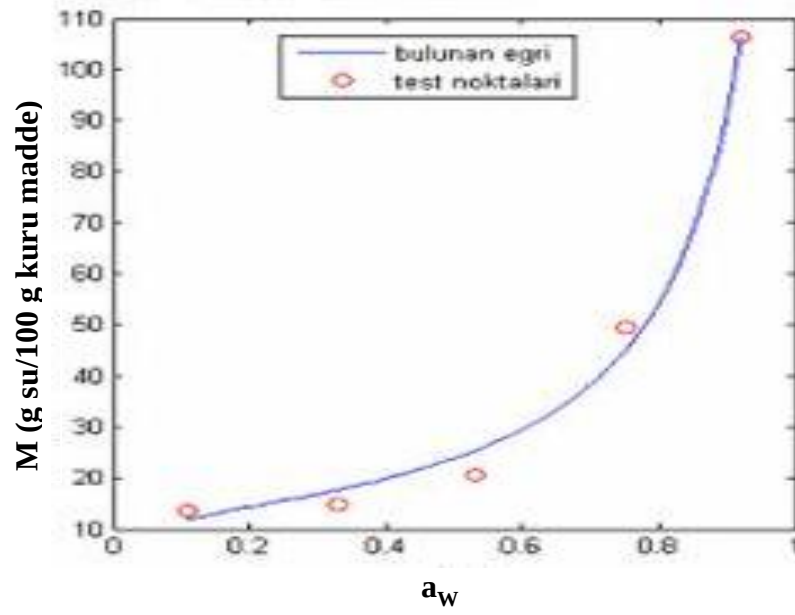
Şekil 5.2. 25°C sıcaklıkta BET modeli kullanılarak hesaplanan denge nem içerikleri (—) ile deneysel desorpsiyon (o) verileri

5.2. GAB Modeli

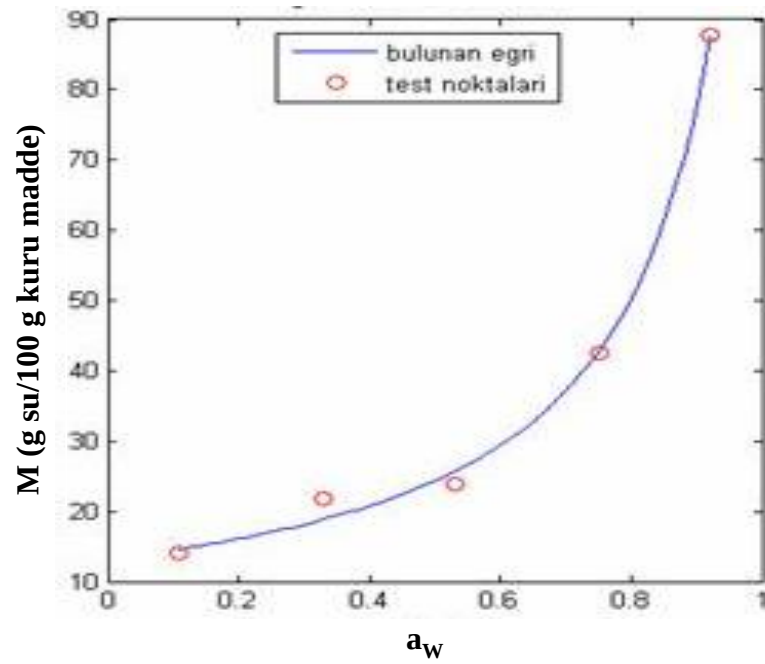
Lineer olmayan regresyon analizi ile 0,11-0,92 a_w aralığındaki deneysel veriler GAB eşitliği kullanılarak modellenmiş ve parametreler hesaplanmıştır (Çizelge 5.3). 25°C sıcaklıktaki adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermine ait RMS değerlerinin küçük olması dolayısıyla GAB modelinin uygun olduğu görülmüştür. GAB modeli kullanılarak hesaplanan adsorpsiyon denge nem içerikleri ile deneysel adsorpsiyon denge nem verileri Şekil 5.3.'de, GAB modeli kullanılarak hesaplanan desorpsiyon denge nem içerikleri ile deneysel desorpsiyon denge nem içerikleri ise Şekil 5.4.'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.3. 25°C sıcaklıkta ve 0,11-0,92 a_w arasındaki deneysel veriler kullanılarak GAB modeli için hesaplanan M_m , c ve k parametreleri ile RMS değerleri

Model	Sabitler	Adsorpsiyon	Desorpsiyon
GAB	M_m	13,34950	14,14835
	c	39,79284	1310,65901
	k	0,95727	0,92485
	RMS	3,35785	1,57400



Şekil 5.3. 25°C sıcaklıkta GAB modeli kullanılarak hesaplanan denge nem içerikleri (—) ile deneysel adsorpsiyon (o) verileri



Şekil 5.4. 25°C sıcaklıkta GAB modeli kullanılarak hesaplanan denge nem içerikleri (—) ile deneysel desorpsiyon (o) verileri

Yüksek c değerleri ile 1'den küçük k değerleri, su moleküllerinin tek sıra molekül tabakanın içinde materyale sıkıca bağlı su molekülleriyle örgütlendiğini ve gıda içindeki su moleküllerinin yığın sıvı moleküllerinden oldukça farklı olan çoklu molekül tabakasına işaret etmektedir (Quirijns et al., 2005).

BET ve GAB modelleri M_m tek sıra nem tabaka değeri anlayışına dayanmaktadır. Diğer birçok modelin aksine bu modeller, gıda maddelerinin özellikle kurutulmuş gıdaların muhafazası boyunca güvenilir nem değeri olarak düşünülen M_m değerinin elde edilmesini sağlar. GAB eşitliği ile elde edilen tek sıra nem tabaka değerinin BET eşitliği ile elde edilen tek sıra nem tabaka değerinden büyük olduğu görülmüştür (Çizelge 5.2-5.3).

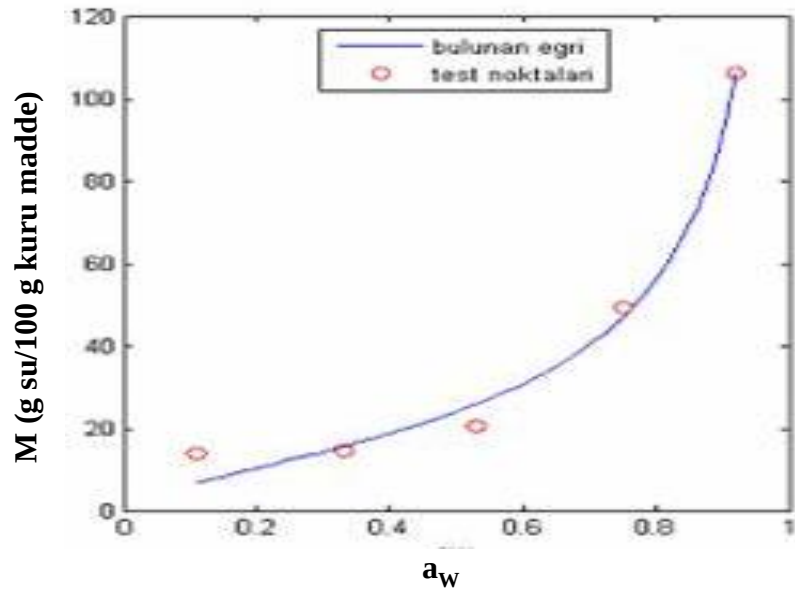
Sonuç olarak, her iki modelin lineer olmayan regresyon analiz sonuçları karşılaştırıldığında, 0,11-0,92 a_w aralığında GAB modelinden elde edilen tek sıra nem tabaka değerlerinin kullanımının daha uygun olduğu ortaya çıkmaktadır.

5.3. Oswin Modeli

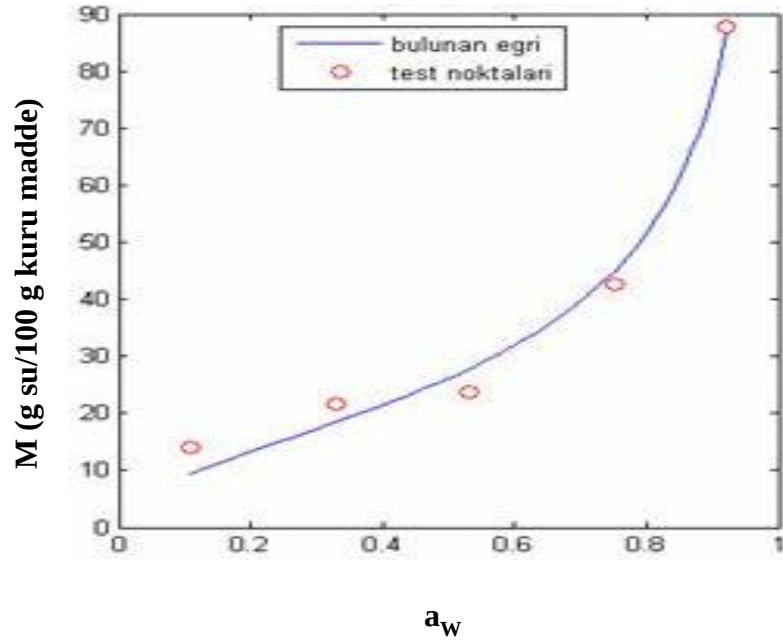
Lineer olmayan regresyon analizi ile 0,11-0,92 a_w aralığındaki deneysel veriler Oswin eşitliği kullanılarak modellenmiş ve parametreler hesaplanmıştır (Çizelge 5.4). 25°C sıcaklıktaki adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermine ait RMS değerlerinin küçük olması dolayısıyla Oswin modelinin uygun olduğu görülmüştür. Oswin modeli kullanılarak hesaplanan adsorpsiyon denge nem içerikleri ile deneysel adsorpsiyon denge nem verileri Şekil 5.5.'de, Oswin modeli kullanılarak hesaplanan desorpsiyon denge nem içerikleri ile deneysel desorpsiyon denge nem içerikleri ise Şekil 5.6.'da gösterilmiştir.

Çizelge 5.4. 25°C sıcaklıkta ve 0,11-0,92 a_w arasındaki deneysel veriler kullanılarak Oswin modeli için hesaplanan C_1 ve n parametreleri ile RMS değerleri

Model	Sabitler	Adsorpsiyon	Desorpsiyon
Oswin	C	24,07733	26,18899
	n	0,60831	0,48969
	RMS	4,09111	3,30933



Şekil 5.5. 25°C sıcaklıkta Oswin modeli kullanılarak hesaplanan denge nem içerikleri (—) ile deneysel adsorpsiyon (o) verileri



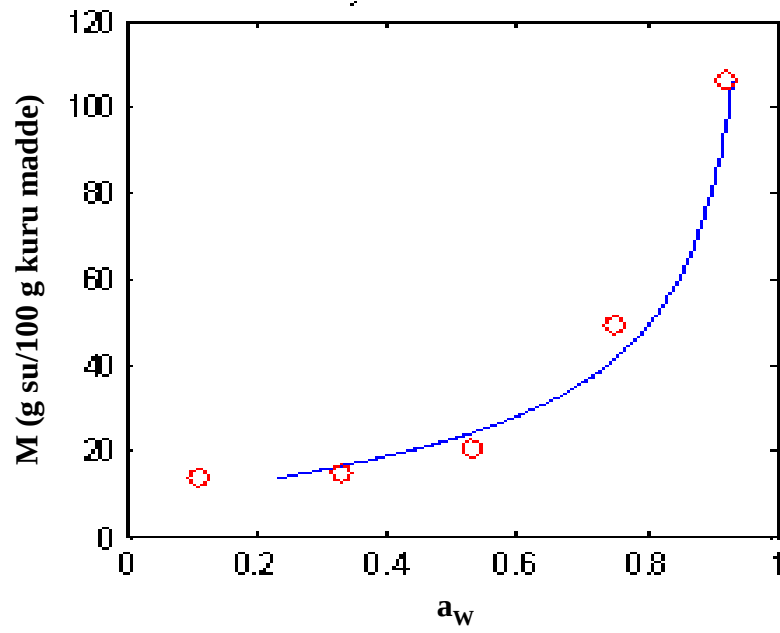
Şekil 5.6. 25°C sıcaklıkta Oswin modeli kullanılarak hesaplanan denge nem içerikleri (—) ile deneysel desorpsiyon (o) verileri

5.4. Halsey Modeli

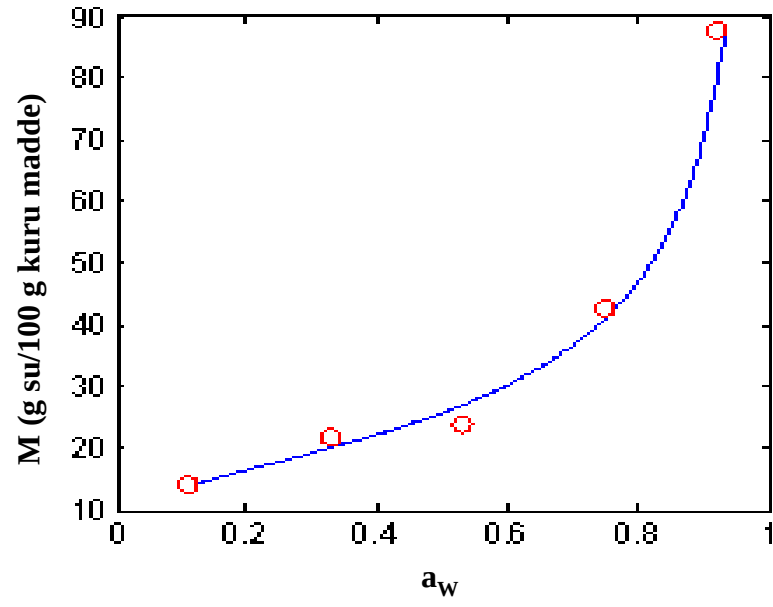
Lineer olmayan regresyon analizi ile 0,11-0,92 a_w aralığındaki deneysel veriler Halsey eşitliği kullanılarak modellenmiş ve parametreler hesaplanmıştır (Çizelge 5.5). 25°C sıcaklıktaki adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermine ait RMS değerlerinin küçük olması dolayısıyla Halsey modelinin uygun olduğu görülmüştür. Halsey modeli kullanılarak hesaplanan adsorpsiyon denge nem içerikleri ile deneysel adsorpsiyon denge nem verileri Şekil 5.7.'de, Halsey modeli kullanılarak hesaplanan desorpsiyon denge nem içerikleri ile deneysel desorpsiyon denge nem içerikleri ise Şekil 5.8.'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.5. 25°C sıcaklıkta ve 0,11-0,92 a_w arasındaki deneysel veriler kullanılarak Halsey modeli için hesaplanan A' ve r parametreleri ile RMS değerleri

Model	Sabitler	Adsorpsiyon	Desorpsiyon
Halsey	A	69,92232	307,35123
	r	1,47754	1,87895
	RMS	6,60053	4,28385



Şekil 5.7. 25°C sıcaklıkta Halsey modeli kullanılarak hesaplanan denge nem içerikleri (—) ile deneysel adsorpsiyon (o) verileri



Şekil 5.8. 25°C sıcaklıkta Halsey modeli kullanılarak hesaplanan denge nem içerikleri (—) ile deneysel desorpsiyon (o) verileri

6. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Dört sorpsiyon modelinin arasında, 25°C sıcaklıkta 0,11-0,92 a_w aralığında cezeryenin adsorpsiyon davranışını tanımlayan en uygun modeller sırasıyla GAB>Oswin>BET>Halsey modelleridir. Dört sorpsiyon modelinin arasında, 25°C sıcaklıkta 0,11-0,92 a_w aralığında cezeryenin desorpsiyon davranışını tanımlayan en uygun modeller ise sırasıyla GAB>Oswin>Halsey>BET modelleridir.

Bu sonuçlar göstermektedir ki, cezeryenin denge nem içeriği ile denge bağıl nemi arasındaki ilişkiyi, 0,11-0,92 a_w aralığında en iyi GAB modeli tanımlamaktadır. Bundan dolayı GAB modeli cezeryenin işlenmesinde ve muhafazasında nem değerlerinin belirlenmesinde kullanılabilir.

Yapılan bu tez çalışması sadece tek bir sıcaklıkta 25°C sıcaklıkta cezeryenin farklı bağıl nem ortamlarındaki denge nem içeriğini belirlemek için yapılmıştır. İleriki çalışmalarda cezeryenin farklı sıcaklıklardaki sorpsiyon izotermi belirlenerek elde edilen veriler yardımıyla cezeryenin absorpsiyon ve desorpsiyon ısıları hesaplanabilir.

KAYNAKLAR

1. Achoba, I.I., Elephede, J.A., Agbaji, A.S. and Agbaji, E.B., 1991. Moisture isotherms of cornchips at three temperatures. *International Journal of Food Science and Technology*, 26: 547-552.
2. Al-Muhtaseb, A.H., McMinn, W.A.M. and Magee, T.R.A. 2002. Moisture sorption isotherm characteristics of food products: A Review. *Food and Bioproducts Processing*, 80: 118-128.
3. Atkins, P.W. 1994. *Physical Chemistry*. 5th edition. Oxford University Press, Oxford, UK.
4. Ayrancı, G. and Doğantan, Z. 1990. Moisture sorption isotherms of dried apricot, fig and raisin at 20°C and 36°C. *Journal of Food Science*, 55(6): 1591-1593.
5. Berthouex, P.M. and Brown, L.C. 2002. *Statistics for Environmental Engineers*. 2nd Edition. Lewis Publishers, CRC Press, Florida, USA.
6. Brunauer, S., Deming, L.S. and Teller, E. 1940. On a theory of Van der Waals adsorption of gasses. *Journal of the American Chemists Society*, 62: 1723–1732.
7. Caurie, M. 2007. A practical approach to water sorption isotherms and the basis for the determination of optimum moisture levels of dehydrated foods. *Journal of Food Science and Technology*, 6: 85-93.
8. Cemeroğlu, B. ve Acar, J., 1986. *Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi*. Başkent Klişe Matbaacılık, Ankara.
9. Chinachoti, P. and Rivzi, S.S.H. 2006. Interaction of solutes with raw starch during desorption as shown by water retention. *Journal of Food Science*, 51: 450-452.

10. Crapiste, G.H. and Rotstein, E. 2006. Prediction of sorptional equilibrium data for starch-containing foodstuffs. *Journal of Food Science*, 47: 1501-1507.
11. Del Nobile, M.A. Buonocore, G.G., Limbo, S. and Fava, P. 2003. Shelf life prediction of cereal –based dry foods packed in moisture sensitive films. *Journal Food Science*, 68(4): 1292-1300.
12. Erbil, H.Y. 2006. *Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces*. Blackwell Publishing Co., Oxford, UK.
13. Ertugay, M.F. 1996. Bazı Tahıl Çeşitlerinin Su Aktivitesi, Su Buharı Sorpsiyon İzotermeleri, İzosterik Isıları ve Serbest Enerji Değişimlerine Sıcaklığın Etkisi ile Sorpsiyon Verilerinin Farklı İzoterm Eşitliklerine Uygunluklarının Belirlenmesi. Doktora Tezi. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Erzurum.
14. Ertugay, M.F., Certel, M. and Gürses, A. 2000. Moisture adsorption isotherms of Tarhana at 25°C and 35°C and the investigation of fitness of various isotherm equations to moisture sorption data of Tarhana. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80: 2001-2004.
15. Fellows, P. 2000. *Food Processing Technology: Principles and Practice*. 2nd Edition. CRC Press. Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, England.
16. Fennema, O.R. 1985. *Food Chemistry*. Marcel Dekker Inc., New York, USA.
17. Göğüş, F., Maskan, M. and Kaya, A. 1998. Sorption isotherms of Turkish delight. *Journal of Food Processing and Preservation*, 22(5): 345-357.
18. Heldman, D.R. 2003. *Encyclopedia of Agricultural, Food and Biological Engineering*. Marcel Dekker Inc., New York, USA.
19. Ibanoglu, S., Kaya, S. and Kaya, A. 1999. Evaluation of sorption properties of Turkish tarhana powder. *Molecular Nutrition and Food Research*, 43(2): 122-125.

20. Iglesias, H.A. and Chirife, C. 1976. Isosteric heat of water vapour sorption on dehydrated foods. Part I. Analysis of the differential heat curves. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 9: 119-122.
21. Iglesias, H.A. and Chirife, J. 1982. *Handbook of Food Isotherms: Water Sorption Parameters for Food and Food Components*. Academic Press, New York, USA.
22. Kaya, S. and Kahyaoglu, T. 2007. Moisture sorption and thermodynamic properties of safflower petals and tarragon. *Journal of Food Engineering*, 78: 413-421.
23. Labuza, T.P. 1968. Sorption phenomena in foods. *Food Technology*, 22(3): 263-272.
24. Linko, P., Pollari, T., Harju, M. and Heikonen, M. 1981. Water sorption properties and the effect of moisture on structure of dried milk products. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 15: 26-30.
25. Luikov, A. 1955. *Experimentelle und theoretische Grundlagen der Trocknung*. VEB Verlag, Berlin.
26. Maskan, M. and Göğüş, F. 1998. Sorption isotherms and drying characteristics of Mulberry (*Morus alba*). *Journal of Food Engineering*, 37: 437-449.
27. Maskan, M. and Karataş, Ş. 1997. Sorption characteristics of whole pistachio nuts (*Pistacia Veta L*). *Drying Technology*, 15: 1119-1130.
28. Moraga, G., Martinez-Navarette, N. and Chiralt, A. 2004. Water sorption isotherms and glass transition in strawberries: Influence of pretreatment. *Journal of Food Engineering*, 62: 315-321.
29. Multon, J.L. (Ed.) 1988. *Preservation and Storage of Grains, Seeds and Their By-Products*. Lavoisier publishing Inc., New York, USA.

30. Quirijns E.J., van Boxtel, A.J.B., van Loon, W.K.P. and van Straten, G. 2005. Sorption isotherms, GAB parameters and isosteric heat of sorption. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85: 1805-1814.
31. Rahman, M.S. 1995. Water activity and sorption properties of foods. *Food Properties Handbook*. Rahman, S. (Ed.), pp. 1-87. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA.
32. Rahman, M.S. 1999. *Handbook of Food Preservation*. Marcel Dekker Inc., New York, USA.
33. Rao, M.A. and Rivzi, S.S.H. 1994. *Engineering Properties of Foods*. 2nd edition. Marcel Dekker Inc., New York, USA.
34. Rockland, B.L. and Nishi, K.S. 1980. Influence of water activity on food product quality and stability. *Food Technology*, 34(4): 42-51.
35. Saldamlı, İ. 1998. *Gıda Kimyası*. Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara.
36. Shaw, J.D. 1980. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. Butterworths, London, UK.
37. Şentürk, R.N. 2009. *Kuru Dutun Sorpsiyon İzotermlerinin Modellenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Gebze, Kocaeli.
38. Troller, J.A. and Christian, J.H.B. 1978. *Water Activity and Food*. Academic Press, New York, USA.
39. Trujillo, F.J., Yeow, P.C. and Pham, Q.T. 2003. Moisture sorption isotherms of fresh lean beef and external beef fat. *Journal of Food Engineering*, 60: 357-366.
40. Van den Berg, C. 1984. Description of water activity of foods for engineering purposes by means of the GAB model of sorption. *Engineering and Foods*. Volume 1, McKenna, B.M. (Ed.), pp. 311-321. Elsevier, New York, USA.

41. Van den Berg, C. 1986. Water activity. Concentration and Drying of Foods. MacCarthy, D. (Ed.), pp. 11-36. Elsevier Applied Science, London, UK.

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Çanakkale’de doğdum. İlköğrenimimi 1992 yılında Taşucu İlkokulu’nda, orta öğrenimimi 1993 yılında Kenan Evren Lisesi’nde ve lise öğrenimimi 1998 yılında General Ali Rıza Lisesi’nde tamamladım. Yüksekokul öğrenimime 1999 yılında Ege Üniversitesi Ege Meslek Yüksekokulu Gıda Teknolojisi Bölümü’nde başladım. Üniversite öğrenimime 1999 yılında Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü’nde başladım ve 2003 yılında bu bölümden mezun oldum. Oyak Turizm ve Hizmetler’de kalite ve denetim şefi olarak 2 yıl çalıştım. Şu anda Set Kurumsal Hizmetler’de üye ilişkileri sorumlusu olarak görev yapmaktayım.

