

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

ZEYTİN KARASUYUNDAN
ANTİOKSİDANLARIN DONDURARAK
KURUTMA YÖNTEMİ İLE AYRIŞTIRILMASI

Öznur KAYHAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI

GEBZE
2008

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

ZEYTİN KARASUYUNDAN
ANTİOKSİDANLARIN DONDURARAK
KURUTMA YÖNTEMİ İLE AYRIŞTIRILMASI

Öznur KAYHAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Yrd. Doç. Dr. Hasan SADIKOĞLU

GEBZE
2008



**GEBZE YÜKSEK
TEKNOLOJİ
ENSTİTÜSÜ**

**MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
JÜRİ ONAY FORMU**

JÜRİ

ÜYE (BAŞKAN) : Yrd. Doç.Dr. Hasan SADIKOĞLU

ÜYE : Yrd. Doç. Dr. Mahmut ŞEKER

ÜYE : Yrd. Doç. Dr. Ercan ERTÜRK

Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 21/01./2008 tarih ve 2008/3.... sayılı kararı ile yukarıdaki öğretim elemanlarından oluşmuş jüri tarafından düzenlenen 28/01/2008 tarihli Tez Savunma Tutanağı neticesinde Yüksek Lisans / Doktora öğrencisi Öznur KAYHAN ' ın çalışması GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Yönetim Kurulu/...../..... tarih ve/..../..... sayılı kararıyla Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans / Doktora tezi olarak onaylanmıştır.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI : Zeytin Karasuyundan Antioksidanların Dondurarak Kurutma Yöntemi İle Ayırıştırılması

YAZAR ADI : Öznur KAYHAN

Zeytin ve zeytinyağı sanayi ülkemizin en önemli sanayi dallarından biridir. Fakat zeytin ve zeytinyağı üretiminde karasu gibi çevreyi kirleten yan ürünlerde ortaya çıkmaktadır. Zeytin karasuyu yüksek oranda antioksidan özelliğe sahip polifenoller içermektedir. Bu antioksidanların piyasa değeri oldukça yüksektir ve gıda, kozmetik, ilaç ve kimya sanayinde kullanım alanları geniştir. Antioksidanlar sıcaklığa oldukça hassas maddeler oldukları için geleneksel ayırıştırma yöntemleriyle ayırıştırılmaları mümkün değildir.

Bu tezin amacı, bu antioksidan maddelerin düşük sıcaklıkta dondurarak kurutularak kristal toz halinde elde edilmelerini sağlamaktır. Aynı miktarda zeytin karasuyu numunesi kullanılarak farklı işlem şartlarında dondurarak kurutma denemeleri yapılmıştır. Dondurarak kurutma deneme sonuçları işlem için uygun sıcaklıkların seçilmesi ve birinci ve ikinci kurutma safhaları için yeterli zamanın verilmesiyle zeytin karasuyunun dondurarak kurutulabileceğini göstermiştir. Zeytin karasuyu, sıcaklığın numunenin camsı geçiş sıcaklığının altında tutulmasıyla en iyi kurutma süreleri birinci ve ikinci kurutma için sırasıyla 19 ve 4 saattir.

SUMMARY

TITLE OF THE THESIS: Separation of Antioxidants from Olive Oil Mills Effluent by Freeze Drying

AUTHOR: Öznur KAYHAN

Olive and olive oil industry is one of the the leading industry in Turkey. In the olive and olive oil processing plant some by products such as wastewater occurs as a results of production. The olive oil mills effluent contains polyphenols that is rich in antioxidant. These antioxidant's market value is high and they are commonly used at food, cosmetics, pharmaceuticals and chemistry industries. Antioxidants are highly sensitive to the temperature, for this reason, they can not separated by conventional separation methods.

The aim of this thesis is to obtain these antioxidant materials as a crystal powder by freeze drying at low temperatures. Freeze drying experiments were done under different drying operation conditions by using the same amount of olive oil mill effluents. Freeze drying experiments show that choosing appropriate temperature for operation and setting enough time for the primary and secondary drying stages, olive oil mills effluent can be freeze dried. The best drying times for the olive oil mills effluent during the primary and secondary drying stages is 19 and 4 hours, respectively while keeping temperature of the sample below the glass transition temperature.

TEŞEKKÜR

Başlamış olduğum bu yolda en başından sonuna dek bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen ve her türlü konuda desteğini eksik etmeyen saygıdeğer hocam Yrd. Doç. Dr. Hasan SADIKOĞLU' na,

Kıymetli zamanlarını ayırarak tez savunmama katılan jüri üyeleri Yrd. Doç.Dr. Mahmut ŞEKER ve Yrd. Doç.Dr. Ercan ERTÜRK'e,

Deneysel çalışmamda kullanmış olduğum dondurarak kurutucuda çıkan sistem arızalarında yardımlarını esirgemeyen Fizik Bölümü Öğretim Üyelerinden Yrd. Doç.Dr. Osman ÖZTÜRK'e,

Desteklerini her zaman hissettiğim arkadaşlarım Araştırma Görevlisi Sevgül TERCAN ve Tuğba ÇEVİK SİVRİHİSAR'a, Uzman Başak TEMUR ERGAN'a Kimya Mühendisliği Bölümündeki bütün hocalarıma ve arkadaşlarıma,

Son olarak beni yetiştiren, bugünlere gelmemde emeği büyük, maddi ve manevi anlamda her zaman yanımda olan sevgili aileme, teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xii
1.GİRİŞ	1
2.DONDURARAK KURUTMA	3
2.1. Dondurarak Kurutmanın Prensibi	4
2.2. Dondurarak Kurutma İşleminin Uygulama Alanları	5
3. DONDURARAK KURUTMA İŞLEMİ	6
3.1. Numune Hazırlama	7
3.1.1. Ecza Ürünlerinin Dondurarak Kurutma İçin Hazırlanması	8
3.1.1.1. Formülasyon	8
3.1.1.2. Dolgu Maddeleri (excipients)	9
3.1.2. Gıdaların Dondurarak Kurutma İçin Hazırlanması	10
3.2. Dondurarak Kurutma İşleminde Dikkat Edilmesi Gereken Kritik Sıcaklıklar	11
3.2.1. Ötektik Sıcaklık	11
3.2.2. Camsı Geçiş Sıcaklığı	13
3.3. Donma Safhası	14
3.4. Birinci Kurutma Safhası	17
3.5. İkinci Kurutma Safhası	19
3.6. Ürünün Paketlenmesi Ve Depolanması	21
3.7. Dondurarak Kurutma Yöntemleri	22
3.7.1. Manifold Yöntemi	22
3.7.2. Grup (Batch) Yöntemi	23
3.7.3. Yığın (Bulk) Yöntemi	24

3.8. Dondurarak Kurutucular	24
3.8.1. Pilot Ölçekli Dondurarak Kurutucular	24
3.8.2. Endüstriyel Dondurarak Kurutucular	26
3.8.2.1. Tepsi ve İlaç Tipi Dondurarak Kurutucular	26
3.8.2.2. Sürekli Dondurarak Kurutucular	28
3.8.2.3. Vakum Sprey Dondurarak Kurutucular	29
3.8.2.4. Tünel Tipi Dondurarak Kurutucular	30
3.9. Dondurarak Kurutma İşlem Maliyeti	32
3.10. Mikrodalga İle Dondurarak Kurutma	32
4. İŞLEMİN MATEMATİK MODELİ	34
4.1. Birinci Kurutma Safhası	34
4.2. İkinci Kurutma Safhası	38
5. PROSESİN KONTROLÜ	40
5.1. Kontrol Değişkenleri ve Prosesin Kısıtlayıcı Parametreleri	41
6. ZEYTİN KARASUYU VE ÖZELLİKLERİ	43
7. MATERYAL VE METOT	45
7.1. Kullanılan Materyal ve Analizleri	45
7.1.1. Toplam Katı Madde Tayini	45
7.1.2. pH Tayini	45
7.1.3. Polifenol Analizi	45
7.1.4. Camsı Geçiş Sıcaklığı Analizi	47
7.2. Metot	48
7.2.1. Numune Hazırlama	48
7.2.2. Dondurarak Kurutma İşlemi	48
7.2.2.1. Zeytin Karasuyu Kurutma Denemeleri	50
8. BULGULAR VE TARTIŞMA	52
9. SONUÇ	55
KAYNAKLAR	56
ÖZGEÇMİŞ	60

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

C_{sw}	Kurumuş Bölgedeki Bağlı Suyun Kütle Fraksiyonu
C_p	Isı Kapasitesi
$f(T_x)$	Su Buharı Basınç-Sıcaklık Fonksiyonel Formu
k	Isıl İletkenlik
k_1	Yığın Yayınırılık Sabiti
k_2, k_4	Yayınırılık Sabiti
k_3	Yığın Yayınırılık Sabiti
k_d	Bağlı Suyun Desorpsiyon Hız Sabiti
k_s	Katı Film Kütle Transfer Katsayısı
L	Numune Kalınlığı
M	Molekül Ağırlığı
N_t	Toplam Akı
N_w	İnert Gaz Akısı
P	Kurumuş Bölgedeki Toplam Basınç
P_0	Kurumuş Bölge Yüzeyindeki Kurutma Odası Basıncı
p_w	Su Buharı Kısmi Basıncı
p_{in}	İnert Gaz Kısmi Basıncı
q	Enerji Akısı
R	Evrensel Gaz Sabiti
T	Sıcaklık
t	Zaman
V	Ara Yüzey Hızı
X	Donmuş Ara Yüzey Pozisyonu
x	Koordinat
α	Isıl İletkenlik
ε	Voidage Fraksiyonu
ΔH_s	Donmuş Bölge Süblimasyon Entalpisi
ΔH_v	Bağlı Su Buharlaştırma Entalpisi
ρ	Yoğunluk
σ	Stefan-Boltzman Sabiti

o	o Zamanındaki Başlangıç Değeri
*	Denge Değeri
in	İnert
L	$x=L$ deki Değer
LP	Alt Plaka
m	Erime
scor	Kavrulma
w	Su Buharı
X	Ara Yüzey Değeri
UP	Üst Plaka
⁰	Yüzey Değeri
I	Kuru Tabaka
II	Donmuş Tabaka

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>		<u>Sayfa</u>
2.1	Suyun Faz Diyagramı	4
3.1	Maddenin Tepside Dondurarak Kurutulmasını Gösteren Diyagram	7
3.2	Tuzun Sulu Çözeltilisinin Faz Diyagramı	12
3.3	Varsayımsal Çözünen- Çözücü Faz Diyagram	13
3.4	Tipik Donma Eğrisi(NaCl ün Sulu Çözeltilisi)	15
3.5	Manifold Kurutma Yöntemi	23
3.6	Grup(Batch) Yöntemi	23
3.7	Yığın(Bulk) Yöntemi	24
3.8	Pilot Dondurarak Kurutucu	25
3.9	Endüstriyel Dondurarak Kurutucu Planı (Criofarma Model C300-7)	27
3.10	Sürekli Dondurarak Kurutucu(CONRAD) Şematik Görünümü	29
3.11	Vakum Sprey Dondurarak Kurutucu	30
3.12	Tipik Tünel Dondurarak Kurutucu Şematik Diyagramı	31
3.13	Dondurarak Kurutma İşlemi Enerji Maliyeti	32
7.1	Absorbans Ölçümlerinde Kullanılan UV-VİS spektrofotometre	46
7.2	Standart Caffeic Asit ile Hazırlanan Kalibrasyon Eğrisi	46
7.3	Diferansiyel Taramalı Kalorimetreden Alınan T _g analiz sonucu	47
7.4	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre	48
7.5	Çalışmada Kullanılan Dondurarak Kurutucu	49
8.1	Birinci Kurutma Zamanına Karşı Ürün % Nem Grafiği	54

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
6.1 Klasik ve Sürekli Yöntemle Zeytinyağı Üretimi Yapan Tesislerden Çıkan Karasuların Bileşimleri	44
7.1 Zeytin Karasuyu Polifenol Analiz Sonuçları	47
7.2 Zeytin Karasuyu Kurutma 1 İşlem Şartları	50
7.3 Zeytin Karasuyu Kurutma 2 İşlem Şartları	50
7.4 Zeytin Karasuyu Kurutma 3 İşlem Şartları	51
7.5 Zeytin Karasuyu Kurutma 4 İşlem Şartları	51
7.6 Zeytin Karasuyu Kurutma 5 İşlem Şartları	52
8.1 Zeytin Karasuyu Dondurarak Kurutma İşlem Sonuçları	53
8.2 Dondurarak Kurutma İşlem Sonuçlarına Göre Hesaplanan Değerler	54

1. GİRİŞ

Ülke ekonomisinde çok önemli bir yere sahip olan yağlık ve sofralık zeytin ve zeytinyağı gibi ana ürünlerin yanında “Prina” ve “Karasu” gibi katı ve sıvı yan ürünler de zeytinyağı fabrikalarında ortaya çıkmaktadır. Ekonomik olarak değerlendirilebilen prinaya karşı karasu çevreye gelişigüzel bırakılmaktadır. Bunun sonucu olarak da ekonomik değerini kaybetmekte ve çevreyi büyük ölçüde kirletmektedir.

Zeytinyağı üretimi atık suları temel olarak zeytinde bulunan maddeleri içermektedir. Ancak zeytinyağı üretiminden kaynaklanan zeytin karasularının çok yüksek derişimlerde Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (BOİ), Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ), Askıda Katı Madde (AKM), yağ ve gres ile fitotoksik özelliğı olan çeşitli fenol ve polifenol bileşikleri içermeleri, söz konusu sektör atık sularının önemli bir kirlenme potansiyeline sahip olduklarını göstermektedir [İkizoğlu ve Haskök, 2005].

Zeytin ve zeytinyağı sanayi ülkemizin en önemli sanayi dallarından biridir. Zeytin ve zeytinyağı sanayi tesisleri daha çok küçük işletmeler halinde Ege, Akdeniz ve Marmara bölgelerinde bulunmaktadır. Yıllık zeytin üretimi 1 milyon 550 bin ton ve zeytinyağı üretimi ise yıllık 200 bin ton olan Türkiye bu üretim kapasitesi ile dünya beşincisidir. Ülkemizde yıllık 600.000 ton zeytin karasuyunun, arıtılmaksızın alıcı ortamlara verildiğı öngörülmekte ve sürekli sistemle çalışan işletmelerin giderek artması ile bu sorun daha da büyümektedir.

İşlenen her 1 ton zeytine karşı 0.5 ton zeytin karasuyu içerdiği yüksek orandaki organik maddeden (antioksidan özelliğıne sahip polifenoller) dolayı çevre için büyük problem yaratmaktadır. Bu kirlenme özelliğinin yanı sıra polifenoller doğal antioksidan kategorisine girmektedirler ve beslenmemizde en verimli antioksidanlardır. Bu antioksidanlar bazı hastalıklara karşı koruyucu ajan, vücut dokusunu oksidatif strese karşı koruyucu olarak insan beslenmesinde önemli rol oynarlar. Polifenol girişı insan sağlığı için önemlidir çünkü antioksidan aktiviteleri koroner kalp hastalığı, bazı kanser çeşitleri, iltihap ve kan hücresi aktivite faktörü engellemesine karşı riski azaltmaktadır [G.Boskou et al, 2006].

Bazı insan hastalıklarının önlenmesinde reaktif oksijen türlerini bağlaması ve hayvan besinlerinde, gıdalardaki ve kozmetikler gibi diğer taşınırın oksidatif bozunmasını engellemesinin fark edilmesi ile doğal antioksidanlara ilgi artmaktadır [Visioli et al, 1999].

Bazı fiziksel ve kimyasal işlemlerle zeytin karasuyundaki bu antioksidan maddeler seyreltik çözelti olarak elde edilebilmektedir. Bu antioksidan maddelerin seyreltik çözelti içersinde taşınması, pazarlanması ve kullanılması mümkün değildir. Piyasa değeri oldukça yüksek olan ve başta gıda, kozmetik, ilaç ve kimya sanayinde gibi geniş bir kullanım alanı olan bu antioksidanların toz halinde elde edilmesi büyük önem taşımaktadır. Antioksidanlar sıcaklığa oldukça hassas maddelerdir ve geleneksel ayırıştırma yöntemleri ile ayırıştırılması mümkün değildir. Bu maddelerin düşük sıcaklıkta dondurarak kurutularak kristal toz halinde üretilmeleri mümkün olacaktır. Herhangi bir piyasa değeri olmayan ve çevre içinde tehdit oluşturan zeytin karasuyundan antioksidan üretimi ülkemiz ekonomisi açısından faydalı olacaktır.

2. DONDURARAK KURUTMA

Geleneksel kurutma yöntemi ile kurutulması sakıncalı olan sıcaklığa çok hassas bazı biyolojik maddeler, ilaçlar ve gıda maddeleri dondurarak kurutulabilir. Kurutulacak madde genelde donmuş haldedir. Dondurarak kurutma işleminde, su veya herhangi bir çözücü, vakum ortamında bulunan maddeden süblimasyon ile buhar olarak ayrıştırılır. Süblimasyon ile buhar olarak ayrıştırılan çözücü, kurutma işleminin meydana geldiği odadan uzaklaştırılır [Liapis and Bruttini, 1997].

Diğer kurutma yöntemleriyle karşılaştırıldığında kural olarak en kaliteli ürün dondurarak kurutma yöntemiyle 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 gözenekli yapısı sayesinde hızlı bir şekilde bünyesine su alarak (rehidrasyon) kurutma öncesi yapısına çok yakın bir yapıya ulaşır [Sadıkoğlu ve Özdemir, 2001].

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 [Liapis and Bruttini, 1997].

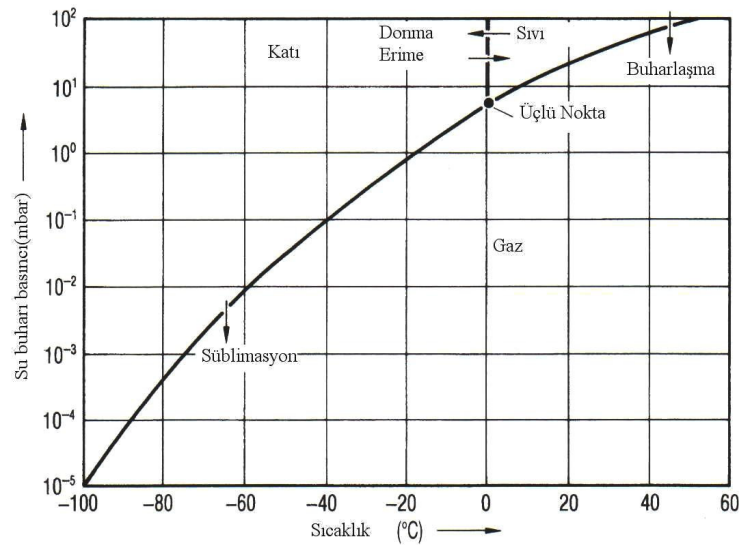
Dondurarak kurutma işlemi sırasında her gıda maddesinde bağlı su olarak adlandırılan donmamış halde bir miktar suyun bulunması kaçınılmazdır. Bununla birlikte bu suyun bulunduğu nemli bölgedeki geçiş sıcaklığının çok düşük olması kurutulmuş ürün kalitesini oldukça artırmaktadır. Kurutulacak maddenin içersinde yeterli miktarda donmuş suyun bulunması, dondurarak kurutma işlemi için oldukça önem taşır. Bununla birlikte dondurarak kurutma düşük kurutma hızı ve vakum uygulamasından dolayı gıdalar için pahalı bir kurutma yöntemidir [Liapis and Bruttini, 1995].

Dondurarak kurutulmuş ürünler aromasını, karakterini, yapısal bütünlüğünü ve tadını koruyabilirler ve yıllarca ortam sıcaklığında saklanabilirler. Gıdaların saklanması için soğuğa ihtiyaç duyulmaması ile birlikte büyük ağırlık kaybı (taşıma için faydalı) ile orijinal kalitesini koruması dondurarak kurutma işleminin yüksek başlangıç yatırım maliyetiyle denge oluşturmaktadır [Chakraborty et al, 2006].

2.1. Dondurarak Kurutmanın Prensibi

Dondurarak kurutma süblimleşme ile ayırma işleminin en önemli örneğidir. Dondurarak kurutmada su donmuş maddeden gaz olarak uzaklaştırılır. Su katı fazdan sıvı hale geçmeden direkt gaz faza geçiş yapar. Sonuç olarak dondurarak kurutulan maddenin süblimasyon bölgesinin sıcaklığının kurutulan maddedeki su veya sulu çözeltinin üçlü nokta sıcaklığının altında olması gereklidir [King, 1971].

Dondurarak kurutmada genelde çözücü olarak su kullanılır. Şekil 2.1 suyun faz diyagramını ve katıdan gaza geçişin gerçekleştiği alanı göstermektedir. Bu basamak saf su için bile oldukça zordur. Ürün çözelti içersinde ya da süspansiyonda iki ya da daha fazla bileşen içeriyorsa durum daha karmaşık hale gelmektedir. Bu karmaşık sistemler genelde biyolojik maddelerde meydana gelmektedir [Oetjen, 1999].



Şekil 2.1. Suyun faz diyagramı

Dondurarak kurutmanın en önemli amacı iyi raf kararlılığında ve suyla tekrar işleme sokulduğunda yapısı değişmeyen ürün elde edebilmektir. Bu durum aynı zamanda işlemin paketlenme ve depolama şartlarına da çok bağlıdır [Oetjen, 1999].

2.2. Dondurarak Kurutma İşleminin Uygulama Alanları

İlaç, biyoteknoloji ve kimyasal proses endüstrisinde dondurarak kurutma yöntemi kullanımı giderek artmaktadır. Birçok ilaç çözelti halindeyken zamanla bozulmaya uğrar. Bunu önlemenin en iyi yolu bu ilaçların dondurarak kurutulmasıdır. Bozulmaya eğilimli bu ilaç solüsyonları, üretilmelerinin hemen ardından dondurarak kurutularak, molekülleri kararlı hale getirilir ve böylece bu maddeler biyoaktivitelerini korurlar [Liapis et al, 1996].

Dondurarak kurutma sistematik olarak aşağıdaki maddelerin kurutulması için uygulanır: [Sadıkoğlu ve Özdemir, 2001].

- Kan plazması, serum, hormon çözeltileri, gıda maddeleri, ilaçlar (antibiyotik), seramikler, süper iletkenler ve tarihsel dökümanlar (arkeolojik buluntular) gibi cansız maddeler.
- Nakil edilebilen organlar, yapay deri ve kemik gibi cansız maddeler.
- Maya, virüs ve bakteri gibi uzun süre yaşaması gereken canlı maddeler.

Diğer bir örnek ise nükleer atıkların dondurarak kurutulmasıdır. Bu yöntemde, orta radyoaktivitedeki kuru toz haldeki nükleer atıklara uygun kimyasallar ilave edilir ve daha sonra bunlar cam tuğlaların içersine eritilerek ve dökülerek ucuz depolama sağlanır. Dondurarak kurutma yöntemi yüksek kalitede homojen submikron süper iletken tozların üretiminde ve süper iletken maddelerin sentezinde de kullanılmaktadır [Sadıkoğlu ve Özdemir, 2001].

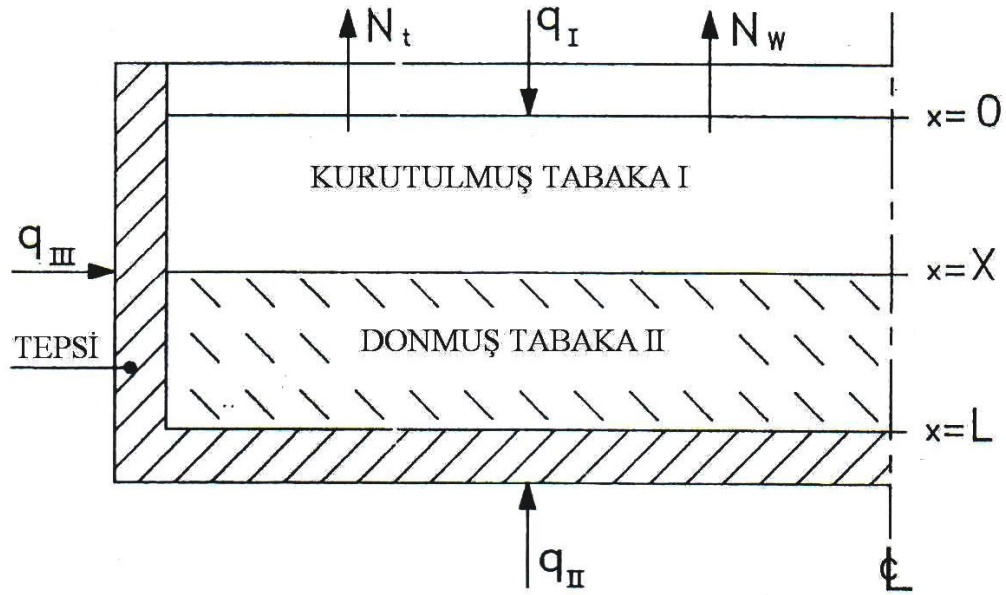
3. DONDURARAK KURUTMA İŞLEMİ

Dondurarak kurutma genellikle çok düşük basınç altında donmuş gıdalardan veya donmuş çözeltilerden, çözücünün (genellikle su) süblimasyonla ve bağlı çözücününse (donmamış çözücü) desorpsiyonla uzaklaştırılması işlemidir. Dondurarak kurutma ayrıştırma yöntemi (işlem) üç safhadan oluşmaktadır: (1) Donma safhası; (2) birinci kurutma safhası ve (3) ikinci kurutma safhası [Liapis and Bruttini, 1997].

Donma safhasında, dondurarak kurutulacak gıda maddeleri veya çözeltiler, içerdikleri çözücünün tümü donana kadar soğutulurlar. Birinci kurutma periyodunda, donmuş haldeki çözücü süblimasyonla uzaklaştırılır. Bunun için kurutulacak maddenin bulunduğu sistemin (dondurarak kurutucu) basıncı donmuş çözücünün buhar basıncına yakın veya daha az olması gerekir. Örnek olarak, eğer donmuş saf su (buz) kurutulacaksa, saf suyun 0°C sıcaklıktaki süblimasyonu 4.58 mm-Hg basınçta gerçekleşir. Fakat genellikle gıdaların veya çözeltilerin içindeki su karışım halinde bulunduğu için dondurarak kurutulacak maddeleri 0°C'in altındaki bir sıcaklığa soğutmak gerekmektedir. Bu sebepten dolayı birinci kurutma periyodu boyunca donmuş tabakanın (şekil 3.1) sıcaklığı -10°C veya daha az, kurutma odası içindeki mutlak basınç ise 2 mm-Hg veya daha altında tutulur [Liapis and Bruttini, 1997].

Çözücü (buz) süblime olurken dış yüzeyden başlayan süblimasyon arayüzeyi aşağıya doğru ilerler ve geriye gözenekli kurumuş tabaka kalır. Süblimasyon için gerekli olan süblimasyon ısısının (2840 kJ/kg) maddeye transferi şekil 3.1 de görüldüğü gibi üstten kurutulmuş tabaka ve alttan dondurulmuş tabaka boyunca sağlanır. Buharlaşmış olan çözücü (su buharı) gözenekli olan kurutulmuş tabaka içinden taşınır. Birinci kurutma periyodu boyunca az miktarda olsa, bir miktar bağlı su (donmamış su) da kurutulacak maddeden uzaklaştırılır. Kurutulmuş tabakadaki desorpsiyon olayı (bağlı suyun uzaklaştırılması) ara-yüzeye ısı iletilmesini ve ara yüzeyin hızını etkiler. Kurutulacak madde içersindeki tüm donmuş tabaka bittiği an (süblimasyon ara yüzeyinin yok olduğu an) birinci kurutma periyodunun sonu olarak adlandırılır.

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 [Liapis and Bruttini, 1997].



Şekil 3.1. Maddenin tepside dondurarak kurutulmasını gösteren diyagram(x değişkeni kurutulmuş tabaka I ile donmuş tabaka II arasındaki süblimasyon ara yüzeyinin pozisyonunu göstermektedir).

3.1. Numune Hazırlama

Maddeler kurutma cihazının şartlarına uygunluğu için iyi kalitede ve iyi bir şekilde hazırlanmalıdır. Kurutmaya yardımcı olması açısından bir maddenin parçaları geniş yüzeyli ve ince düzenli kesitte olmalıdır. Maddenin kurutma odasına eşit şekilde dağılması gerekir. Genelde kurutulacak maddeler ön işleme tabi tutulurlar. Bazı gıdalar kesilir, öğütülür, gerilir veya konsantre edilirken diğerleri ağartılır ya da ön pişirme yapılır. Diğerleri ise yavaşlatıcı ajan olan sülfürdioksit ile önceden işleme sokularak kararması engellenir [Mellor, 1978].

Vitaminler ve hormonlar sterilize edilir, serum ve hormonlar filtreden geçirilir, dokular etilendioksitle aşılanır. Mikroorganizmalar ve doku hücreleri için ön işlemden akışkana(suspending fluid) eklenen dolgu maddeleri önemlidir ve genelde donma ve kurutmayı korumak, depolamada karbonil gruplara tampon yapmak veya yeniden oluşuma yardımcı olmak için kullanılırlar. Dekstran, polivinilprolidon, ve DMSO (Dimetil sülfoksit) gibi dolgu maddeleri dondurma işlemini korumak için sükröz ve glikoz ise water fixation için, bakteri ve virüslerde kullanılır. Buna ek olarak, laktoz, dekstran ve serum albümin vitaminlerin süspansiyonunu hormon ve bakterilerin çökmesini engellemek, kurutma boyunca kararlılığı sağlamak için kullanılır. Sodyum glutamat ise tampon için kullanılır [Mellor, 1978].

3.1.1. Ecza Ürünlerinin Dondurarak Kurutma için Hazırlanması

3.1.1.1. Formülasyon

Ecza ile ilgili dondurularak kurutulacak ürünlerin formülasyonu ve bileşenlerinin belirlenmesi dondurarak kurutma işleminde kritik bir basamaktır ve bir kaç faktöre bağlıdır. Formülasyon dondurarak kurutma işleminin dondurma, birinci ve ikinci kurutma gibi her bir basamağının karakterini ve aynı zamanda depolama ve ecza ürününün yeniden oluşumunu etkileyebilir. Biyolojik olarak aktif bileşenin düşük konsantrasyonlarında yığın ajanları (dolgu maddesi) fiziksel kararlılığı sağlamak için formülasyona katılır. Kimyasal katkı maddesi, gizil çözünen (co-solute) ya da çözücü olarak bilinen dolgu malzemeleri dondurarak kurutma işleminde kriyojenik koruyucu, yığın ajanları, tampon stabilizatörler, esneklik ayarlayıcı, çökme inhibitörleri ve kimyasal ya da biyolojik stabilizatör olarak ecza ürünlerine formülasyon aşamasında katılır [Sadıkoğlu et al, 2006].

Yığın çözeltinin (bulk solution) dondurarak kurutma işleminden önce maksimum kararlılığını aynı zamanda uzun depolama süresini sağlamak için formülasyonun (pH, tampon, iyonik direnç, stabilizatör) daima optimize edilmesi gerekir. Doğru dolgu maddesini(miktar ve çeşit) seçmek ürünün kararlılığını ve kurutmanın verimini sağlar [Bedu, 2004].

3.1.1.2. Dolgu Maddeleri (Excipients)

Dolgu maddesi dondurularak kurutulacak ecza ürününün kurutma boyunca kararlılığını aynı zamanda ürünün depolama sağlamlığını geliştirmek için ürüne katılan inert maddedir. Dolgu maddeleri ecza ürününe kaliteli son ürün elde etmek için katılır. Mannitol, glisin, tris HCL, sodyum fosfat, sodyum metabisülfid, laktoz, glikoz ve dekstran eczada, biyoteknolojide, gıda sanayinde geniş kullanımı olan bazı dolgu maddeleridir.

Mannitol, glisin, sükröz ve diğer disakkaritler aktif bileşenin konsantrasyonu çok düşük olduğunda dondurarak kurutulan ürünün formülasyonunda yığın ajanı (bulking agent) olarak kullanılabilir. Yığın ajanları aynı zamanda kek yapısının iyi mekanik özelliklerle düzenliliğini artırır ve patlamasını engeller. Patlama kek yapısındaki bozulma olarak tanımlanabilir ve formülasyondaki düşük katı içeriğinde gözlemlenebilir [Sadıkoğlu et al, 2006].

Tampon ecza formülasyonlarında pH'ı sabit tutmak için kullanılır. Lyofilizasyon formülasyonlarının gelişimi için tampon seçimi kritik olabilir. Fosfat tamponları özellikle sodyum fosfat dondurma işlemi boyunca pH'ı kuvvetli bir şekilde değiştirir. Tris, sitrat, histidin gibi tamponları düşük konsantrasyonlarda kullanmak dondurma işlemi boyunca pH değişiminin minimal olmasını sağlar.

Mannitol, sükröz, glisin, gliserol ve sodyum klorür gibi dolgu maddeleri iyi birer esneklik ayarlayıcıdır. Amorf fazda glisin camsı geçiş sıcaklığını düşürebilir.

Yığın ajanlara ek olarak, disakkaritler amorf şeker camsılığı (amorphous sugar glasses) oluştururlar ve lyofilizasyon işlemi boyunca lipozom ve protein gibi ürünleri etkili bir şekilde stabilize ettikleri kanıtlanmıştır. Sükröz ve trehaloz inertsdir ve lipozom, protein ve virüs formülasyonlarını stabilize etmek için kullanılırlar [Bedu, 2004].

3.1.2. Gıdaların Dondurarak Kurutma İçin Hazırlanması

Dondurarak kurutulması düşünülen meyve çeşitleri yüksek katı içeriğine, iyi renk ve tada sahip olmalıdır. Elmalar ve armutlar soyulur, göbeği ve çekirdeği çıkarılır, dilimlenir ya da küp şeklinde doğranır ve donma işleminden önce enzimatik kararmayı önlemek için yüzde 0.1 lik sodyum sülfite çözeltisine daldırılır. Çilek, ahududu ve kuşüzümü yıkanır, dilimlenir ve bazı uygulamalarda kurutma hızını artırmak için uzunlamasına yarılır.

Kurutma işleminden önce her türlü sebzenin kendi özelliği hazırlık aşamasında olduğu kadar depolama aşamasında da problem oluşturur. Örneğin bezelye çok kolay bozulur ve hasattan sonra olabildiğince kısa sürede donma işlemi için hazırlanmalıdır. Fakat brüksel lahanası kurutmadan önce birkaç saat patates ise birkaç ay depolanabilir [Mellor, 1978].

Sebzeler için temel hazırlık işlemleri ilk olarak yıkama, kabuğunu soyma, kesip düzeltme, doğrama son olarak ta doğranan parçaların yıkanması ve haşlayarak renginin açılmasıdır. Yapraklı sebzeler, ıspanak ve bezelye kesme işleminden sonra yıkanır. Patateslerin kesme işleminde meydana gelen nişasta iyi ürün kalitesi sağlamak adına yıkanarak uzaklaştırılmalıdır [Mellor, 1978].

Taze kesilmiş malzemenin enzim inaktivasyonu için haşlama işlemi sıcak su ile ya da buhar ile yapılır. Buhar ile haşlama su ile haşlamaya göre daha az süzme kaybı verir, yaklaşık % 3 e %13 ve dondurarak kurutulan ürünler için tercih edilir. Soğanlar ve pırasalar iyi tat ve önemli bazı enzimatik olaylar için haşlanmazlar. Haşlama sonrasında sebzeler hava ortamında soğutulmalıdırlar.

Sebzelerin dehidrasyon için normal hazırlanması işlemi sodyum metabisülfite çözeltisine daldırılmasıdır. Sebzeler sülfite belirli bir miktarını C vitaminini koruyan dolgu maddesi olarak absorbe eder ve kararma reaksiyonunu geciktirici rol oynar bununla birlikte depolamada işlem görmüş sebzeler yavaş yavaş sülfite kaybeder.

Armut ve diğer meyvelerin dondurarak kurutma için hazırlanması aşamasında enzimatik kararması hızlıdır. Bu durum taze kesilmiş meyvenin % 0.5 lik askorbik asit çözeltisine daldırılması ile kısmen kontrol edilebilir [Mellor,1978].

3.2. Dondurarak Kurutma İşleminde Dikkat Edilmesi Gereken Kritik Sıcaklıklar

Dondurularak kurutulacak her formülasyon için genellikle çöküş sıcaklığı (collapse temperature) olarak adlandırılan işlem boyunca üzerine çıkılması problem yaratacak karakteristik sıcaklık vardır. Bu sebeple, kurutma işlemi bitene kadar bu sıcaklığın üzerine çıkılmasından kaçınılmalıdır. Fakat kurutmanın kinetiği sıcaklığa bağlı olduğuna göre ürünü kritik sıcaklığın çok aşağısında tutmakta kurutma işleminin istenmeyecek kadar yavaş olmasına sebep olur. Bu nedenle, dondurarak kurutma işleminden önce makul zaman diliminde ürünün başarılı ve güvenli işlemine uygun şartların sağlanması için bu sıcaklık önemlidir.

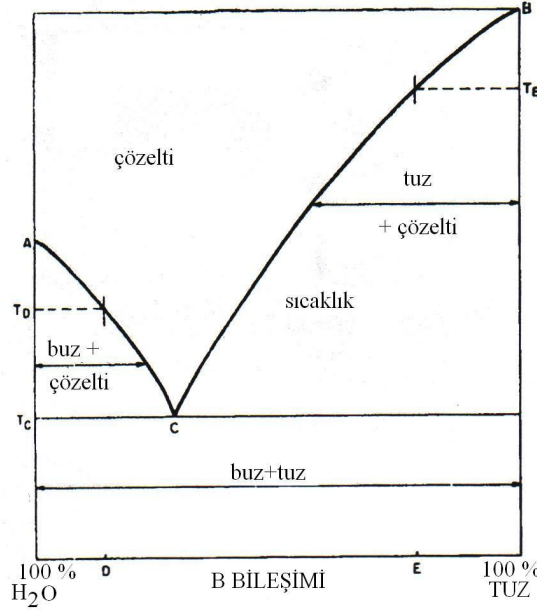
Kristal yapıdaki (ötektik) sistemlerde kritik sıcaklık ötektik erime sıcaklığıdır (T_e). Bu sıcaklığın üzerine çıkmak dondurarak kurutma prosesi boyunca maddenin erimesine yol açar.

Amorf yapıdaki çoğu formülasyonlarda dondurarak kurutma için kritik sıcaklık çökme sıcaklığıdır (T_c). Bu sıcaklık maddenin kendi yapısını koruyamayarak yumuşadığı, istenmeyen ürün görünüşünün, tamamlanamayan kurutma, kötü kararlılık ve yeniden yapılanma zorluğu gibi olguların ortaya çıktığı sıcaklıktır. Çökme, maddenin camlaşma sıcaklığının (T_g) üstüne ısıtılmasıyla ortaya çıkar [Kett et al, 2005].

3.2.1. Ötektik Sıcaklık

Ötektik sıcaklık dondurarak kurutma boyunca donmuş tabakadan gerçekleşen süblimleşme işlemi için ürünün tutulması gereken sıcaklığı belirler. Kurutma sıcaklığı donmuş tabakanın erimesini önleyecek kadar düşük ve işlemin tamamlanması için gerekli süre içerisinde yeterli ölçüde yüksek olmalıdır.

Şekil 3.2 katı fazların saf bileşen olduğu tuzun sulu çözeltisinin basit iki bileşenli sistemini göstermektedir. Saf suyun donma noktası A ile saf tuzun erime noktası B ile gösterilmektedir. Suyu bir miktar tuz eklenirse bileşim D noktasına denk gelir ve çözeltinin donma noktası T_D sıcaklığına düşer. Eğer bu çözelti daha da soğutulursa buz kristalleşmeye devam eder ve çözelti daha derişik hale gelir. C noktasında buz ve tuzun karışım içinde kristalleşeceği sıcaklığa ulaşılır.



Şekil 3.2. Tuzun sulu çözeltisinin faz denge diyagramı

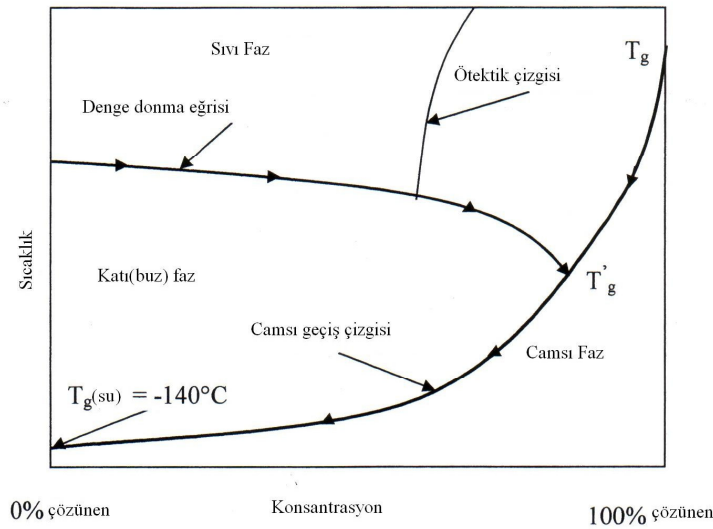
Su saf tuza eklenirse ve bileşim E noktasına denk gelir, saf tuzun çözeltiden kristalleşmesi için çözeltinin sıcaklığının düşürülmesini gerektirir. Eğer sıcaklık sürekli düşürülürse tuz ve buzun her ikisinin kristal hale geldiği karışım içerisinde bulunduğu bir bileşim oluşana kadar saf tuz çökmeye devam eder ve çözelti daha seyreltik hale gelir.

Şekil 3.2 de BC eğrisi B' nin su içindeki çözünürlük eğrisini ve AC eğrisi tuzun değişik konsantrasyonlardaki donma noktası eğrisini göstermektedir. Ötektik noktası tuzun çözünürlük eğrisi ve suyun donma noktası eğrisinin kesişim noktası olarak görülmektedir. Ötektik sıcaklık diferansiyel termal analiz, termal analiz, elektriksel özdirenç yöntemleri ile belirlenebilir [DeLuca, 1977].

3.2.2. Camsı Geçiş Sıcaklığı

Birinci ve ikinci kurutma prosesinin uygun bir şekilde dizayn edilmesi için camsı geçiş bilgisi önemlidir. Donmuş konsantre formdaki yapı donma safhası boyunca sıcaklığın düşürülmesi ile T'_g olarak gösterilen camsı geçiş sıcaklığında amorf camsı bir yapı oluşturur [S.Rambhatla et al, 2005].

Varsayımsal çözünen/çözücü sistem faz diyagramı şekil 3.3 de gösterilmektedir. Camlaşma sıcaklığı, T'_g , camsı oluşumun gerçekleştiği faz sıcaklığı olarak tanımlanabilir böylece amorf faz donmuş tabakada buz ile bir arada bulunur. Camlaşma sıcaklığında amorf faz, sert yapıdan viskoelastik kauçuk yapıya geçer. Camlaşma sıcaklığı genelde maddenin hızlı dondurulması ile oluşur.



Şekil 3.3. Sadıkoğlu, Özdemir, Şeker

Donma sıcaklığındaki ani düşüş maddenin normal donma sıcaklığının altında sıvı formda kalmasına sebep olur ve sıcaklık düşerken viskozite sürekli artar. Camlaşma geçiş fazının başlangıcı ve sonu iyi tanımlanmamıştır bu sebeple camlaşma sıcaklığı, T'_g , genellikle geçiş bölgesinin orta noktası olarak alınır. T'_g dondurularak kurutulan maddenin içerdiği artan su (donmamış veya bağlı su) miktarının güçlü bir fonksiyonudur[Sadıkoğlu et al, 2006].

T_g amorf fazın buz yokluğunda camlaşma sıcaklığını göstermektedir ve kurutma zamanıyla değişkenlik gösterir. Kurutulan maddenin artık su içeriğinin miktarı düşerken T_g artar. Bu durum özellikle dondurarak kurutma işleminin ikinci kurutma safhasında meydana gelmektedir.

Dondurarak kurutma işleminin birinci kurutma safhasında donmuş maddenin sıcaklığı T_g nin üzerine çıkarsa, amorf fazda viskoz akış oluşur ve donmuş tabaka gözenek yapısını kaybederek maddenin çökmesine(collapse) neden olur. Çökme olgusu nispeten sınırlı sıcaklık aralığında gerçekleşir. Çökmenin ilk gerçekleştiği en düşük sıcaklık kek yapısının çökme sıcaklığı, T_c , olarak tanımlanır [Sadıkoğlu et al, 2006].

T_c genellikle T_g ’ den 2 °C yüksektir, çoğu kez donmuş bölgede camlaşma sıcaklığı ile ilişkilidir ya da donmuş çözeltide çözünenin kristalleştiği durumda ötektik sıcaklığa eşittir. Kabul edilebilir ürün elde etmek için her zaman formülasyonun T_c sıcaklığından düşük sıcaklıkta dondurarak kurutulması önerilir [Tang and Pikal, 2004].

Dondurarak kurutma işlemi düşük sıcaklık işlemidir ve ürün kalitesi (tat, aroma) açısından diğer kurutma yöntemlerine kıyasla daha iyidir. Nemin buharlaştırılmasıyla, ürün gözenekli bir yapıya ulaşır ve bu katı yapının gözenekliliğinin korunması gerekir. Eğer kurutulmuş gözenekli ürün sıcaklığı T_g sıcaklığının üzerinde olursa, katı maddenin vizikozitesi yapının korunması için yeterli olmaz ve üründe çökme ya da şişmeler meydana gelir. Orjinal hacmi korumak için ürün sıcaklığı T_g sıcaklığının üzerinde olmamalıdır. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), diferansiyel ısı analiz (DTA) ve ısı mekanik analiz (TMA) T_g belirlenmesi için kullanılan bazı analitik yöntemlerdir [Bhandari and Howes, 1999].

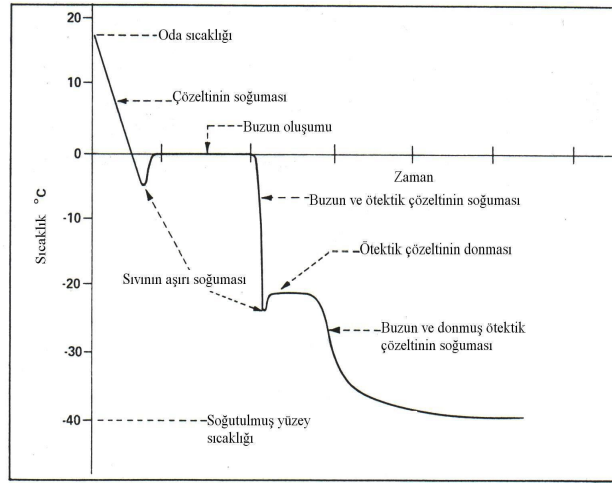
3.3. Donma Safhası

Dondurarak kurutma işleminin donma safhası en önemli basamaklarından biridir ve donmuş maddenin sertlik derecesini ve bunun sonucu olarak ta dondurarak kurutulmuş ürünün morfolojik karakterini, biyolojik aktivitesini ve kararlılığını

belirler. Donma safhası anahtar basamaktır çünkü buz kristallerinin yapısını (şekil ve boyut) sonuç olarak ta bütün işlemde en uzun süreyi alan süblimasyon zamanını ve ikinci kurutma safhasının anahtar faktörü olan gözeneklerin spesifik yüzey alanını ve son olarak ta rehidrasyon zamanını ayarlar [Andrieu et al, 2007].

Dondurma dondurarak kurutma işleminin ilk devresini oluşturur ve bütün işlemin performansı önemli şekilde bu basamağa bağlıdır. İşlem görececek olan madde sistemi (jel süspansiyon, sıvı çözelti veya gıda maddeleri) bu madde sisteminin donma sıcaklığının(bu sıcaklık maddenin yapısına göre değişir) daha altındaki sıcaklığa kadar soğutulur. Örneğin dondurarak kurutulacak madde bu madde sisteminin(NaCl çözeltisi gibi ve -21.6°C de ötektik gösterir) denge fazı diyagramındaki ötektik noktasının daha altındaki bir sıcaklığa kadar soğutulması gerekir bu durumda madde tamamıyla kristal hale gelir [Liapis and Bruttini, 1995].

Grafik (şekil3.4) tuzun sudaki seyreltik çözeltisinin donma aşamasındaki durumunu göstermektedir.



Şekil 3.4 Tipik donma eğrisi(NaCl 'ün sulu çözeltisi)

Açıkça, diğer sulu çözeltiler farklı davranış gösterir. Grafiğe bakıldığında iki tane donma noktası var ve biri 0°C saf su, diğeri $-21,4^{\circ}\text{C}$ de tuzun sudaki ötektik çözeltisidir. Sıvılar donmadan önce donma noktalarının altında aşırı soğurlar [Rowe and Snowman, 1976].

Pratikte maddeler iki farklı şekilde donma hareketi gösterirler:

- (a) Kurutulacak madde içinde bulunan katı madde içeriğine bağlı olarak sistemdeki sıvı belli bir sıcaklıkta aniden katılaşır (ötektik form) [Liapis and Bruttini, 1995].
- (b) Sıvı katılaşmaz(camsı oluşum) fakat katı ve yüksek viskoz bir sıvı formu alana kadar çok viskoz hale gelir. Böyle bir sistemde ötektik sıcaklıktan söz edilemez ve bu tür sistemler için minimum donma sıcaklığı söz konusudur [Liapis and Bruttini, 1995].

Donma işleminin sonunda sistemden uzaklaştırılacak su (buz kristali şeklindeki donmuş su) ve çözünen madde arasında bir ayrıştırma ortaya çıkar. Birçok uygulamada dondurma işleminin sonunda, başlangıçta suyun % 65-90'ı donmuş ve suyun geri kalanı % 10-35 oranında bağlı su (donmamış) olarak bulunur.

Dondurarak kurutma işlemi sırasında oluşan kurutulmuş tabakadaki gözeneklerin boyutu, gözeneklerin dağılımı ve gözeneklerin birbirleriyle olan ilişkileri dondurma işlemi sırasında oluşan buz kristallerine bağlıdır, bu bağımlılık çok önemlidir çünkü dondurarak kurutma işlemi sırasında süblimasyonla oluşan kurutulmuş 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. Diğer yandan büyük ve homojen dağılmış buz kristalleri oluşursa kurutulmuş tabakadaki su buharının taşınımı daha hızlı olacaktır ve madde daha hızlı kuruyacaktır. Sonuçta dondurmanın metodu ve hızı, çözeltinin içinde bulunduğu kabın şekli ve çözeltinin yapısı dondurarak kurutma işlemi için kritik parametrelerdir. Çünkü bu parametreler kurutma hızını ve kurutulmuş ürünün kalitesini etkilerler.

Endüstride kullanılan dondurarak kurutucular aynı zamanda dondurucu olarak ta kullanılmaktadır. Vakum-püskürtmeli dondurarak kurutucular, çözücü buharlaşırken küçük parçacık şeklindeki ürünleri otomatik olarak dondurur ve böylece dondurma devresi kurutma devresiyle beraber başlar. Bazı gıda maddelerinin

dondurarak kurutma işlemi esnasında dondurma işlemi gıda maddelerinin üzerine sıvı azot püskürtmesiyle yapılır. Tepsili tip kurutucularda ve ilaçların kurutulmasında kullanılan kurutucularda dondurma işlemi ürünler kurutucuya konulduktan sonra ürünlerin bulunduğu kapların altındaki plakalar soğutularak yapılır [Liapis and Bruttini, 1995].

3.4. Birinci Kurutma Safhası

Dondurma işleminden sonra ürünün bulunduğu kurutma odası tahliye edilip, kurutma odasının basıncı çözücünün süblimasyonunu sağlayacak şekilde düşürülür. Su molekülleri süblime olup buhar hale geçerken, çok yüksek olan süblimasyon ısısını (2840 kJ/kg) kurutulacak maddeden alırlar ve böylece donmuş tabakanın sıcaklığı daha da düşer. Eğer sisteme herhangi bir ısı kaynağından ısı sağlanmazsa, ürünün içindeki donmuş suyun buhar basıncı kurutma odasının içindeki su buharının kısmi basıncı ile dengeye ulaşır ve üründen suyun süblimasyonla ayrışması durur. Bu bilgiler ışığında kurutulacak maddeden suyun sürekli süblime olabilmesi için süblimasyon ısısı herhangi bir ısı kaynağından sisteme beslenmelidir. Sisteme ısı genellikle kondüksiyon, konveksiyon ve radyasyonla sağlanır [Sadıkoğlu ve Özdemir, 2001].

Birinci kurutma safhasında donmuş haldeki su (buz) süblimasyonla maddeden uzaklaştırılır, süblimasyon arayüzeyi (Bkz.şekil3.1.) aşağıya doğru ilerler ve geriye gözenekli yapıda kurumuş tabaka kalır. Birinci kurutma safhası boyunca kurumuş tabakadaki donmamış suyun (bağlı su) bir kısmı desorpsiyonla uzaklaştırılabilir. Kurumuş tabakadaki desorpsiyon olayı süblimasyon arayüzeyine aktarılan ısı miktarını etkiler ve bu nedenle hareketli süblimasyon ara yüzeyinin hızıda etkilenir. Birinci kurutma safhası boyunca (bu safhada uzaklaştırılan suyun çoğu donmuş haldeki suyun süblimasyonu ile gerçekleşmektedir) donmuş suyun süblimasyonu ve kurumuş tabakadan bağlı suyun desorpsiyonuyla oluşan subuharı difüzyon ve konveksiyonla kurumuş tabakanın gözenekli yapısından geçerek kurutma odasına girer [Liapis et al,1996].

Birinci kurutma periyodu süresince bazı sınırlamalara uyulması gerektiğinden, sisteme sağlanan ısı miktarı gelişigüzel artırılmaz. Sınırlamalardan bir tanesi olan, dondurarak kurutulmuş tabakanın maksimum sıcaklığı biyoaktiviteyi kaybedecek, rengini değiştirecek, kimyasal ve biyokimyasal reaksiyonlara sebep olacak, kurutulmuş tabakanın yapısını bozacak sıcaklığı geçmemelidir. Yukarıda sözü edilen olumsuz etkilerin oluşmasına imkan vermeden kurutulmuş tabakanın ulaşabileceği maksimum sıcaklık herhangi bir ürün için T_{scor} (genellikle kurutulmuş maddenin kavrulma sıcaklığı) olarak adlandırılır.

Diğer bir sınırlama ise donmuş tabaka ile ilgilidir. Bu tabakanın sıcaklığı, kurutulan maddenin içerdiği çözücünün erime sıcaklığını geçmemelidir. Birinci kurutma periyodu boyunca eğer madde ötektik formda ise ve minimum ötektik sıcaklığı geçilirse, donmuş tabakanın erimesi söz konusu olur. Süblimasyon arayüzeyinin erimesi veya donmuş tabakanın herhangi bir bölgesinin erimesi üründe büzölmelere, şişmelere ve geometrik boşlukların suyla dolmasına sebep olabilecek ve böylece son ürünün kalitesi düşecektir.

Donmuş tabakanın herhangi bir noktasında bir erime oluyorsa bu noktadaki çözücü süblimasyon ile uzaklaştırılmaz ve bundan dolayı ürünün yapısal kararlılığı bozulur. Eğer, kurutulacaksa madde camsı yapıda ise ve birinci kurutma periyodu boyunca minimum donma sıcaklığı geçilmiş ise katı madde sertliğini kaybederek çökme olayı meydana gelir. Sıvı haldeki su sistemden süblimasyonla uzaklaştırılmayacağı için yapısal bozulmalarında meydana gelmesi kaçınılmazdır.

Maddenin yapısal kararlılığı; dondurarak kurutma işlemi sonunda boyutlarının, gözenekli yapısının ve şeklinin değişmesine bağlıdır. Ürün kararlılığı ve ürün kalitesi faktörleri (biyoaktivite), donmuş tabakanın maksimum sıcaklığını belirler ve bundan dolayı birinci kurutma periyodu boyunca, donmuş tabakanın sıcaklığı bu faktörleri ters etkileyecek sıcaklık değerini geçmemelidir [Sadıkoğlu ve Özdemir, 2001].

Bazı maddelerde ürün kalitesi yapısal kararlılığa bağlıdır (erimede olduğu gibi). Aşılar, virüsler ve bakteriler gibi bazı sistemlerde ise ürün kalitesi yapısal kararlılığa bağlı değildir. Bu tip sistemlerde kurutma işleminden sonra organizmaların yaşaması ve yüksek bir biyoaktivite için birinci kurutma periyodu boyunca, donmuş tabakanın

erime sıcaklığının çok altında tutulması gerekir. Genel olarak birinci kurutma periyodu süresince ürün kalitesi donmuş tabakanın sıcaklığına bağlıdır. Herhangi bir ürün için erimenin, şişmenin, çökmenin ve ürün kalitesinin kötü bir şekilde etkilenmeyeceği donmuş tabakanın maksimum sıcaklığı T_m (genellikle süblimasyon ara yüzeyinin veya donmuş tabakanın erime sıcaklığı) olarak adlandırılır.

Su buharının maddeden sürekli bir şekilde uzaklaşmasını sağlayacak dengesizlik şartlarını oluşturmak için su buharı kurutma odasından kondenser vasıtasıyla sürekli bir şekilde uzaklaştırılır. Böylece, kurutma odasının içersindeki su buharının kısmi buhar basıncının süblimasyon arayüzeyindeki su buharının kısmi buhar basıncından sürekli düşük olması sağlanır. Sonuçta, su buharı, soğutulmuş kondensörün yüzeyinde buz olarak toplanır. Kurutulacak madde içersindeki tüm donmuş haldeki su bittiği an birinci kurutma periyodunun sonu olarak kabul edilir. [Sadıkoğlu ve Özdemir, 2001].

3.5. İkinci Kurutma Safhası

İkinci kurutma safhası donmamış (bağlı suyun) suyun uzaklaştırılmasını içerir. Bağlı su: 1) kristal çözünenin (ürünün) yüzeyine adsorplanmış olabilir, 2) hidrat suyu olarak çözünen fazın içinde olabilir, 3) çözünen fazın içindeki amorf katı partiküllerinde çözünmüş ve katı çözelti oluşturmuş olabilir. Az da olsa bir miktar bağlı su birinci kurutma periyodu süresince kurutulacak maddeden uzaklaştırılır ve böylece birinci kurutma periyodunda bir miktar ikinci kurutma periyodu gerçekleşir. Dondurarak kurutma işleminde ikinci kurutma periyodu tüm donmuş suyun süblimasyonla uzaklaştırılmasından (birinci kurutma periyodunun sonu) hemen sonra başlar ve donmuş tabaka ile kurutulmuş tabakayı ayıran süblimasyon arayüzeyi kaybolur ve ortamda donmuş tabaka kalmaz [Liapis et al, 1996].

Bağlı su, sistemde bulunan toplam su (toplam suyun %65-90'ı serbest haldeki donmuş su olup, birinci kurutma periyodu boyunca süblimasyonla uzaklaştırılır) içeriğinin %10-35 i olduğu durumda, kurutma hızına ve toplam kurutma süresine olan etkisi oldukça fazladır. Bağlı suyun uzaklaştırılması için gerekli olan zaman serbest suyun uzaklaştırılması için gerekli olan zamana eşit veya daha uzun olabilir.

Kurutulacak maddede bulunan bağı su maddeye vakum altında ısı verilerek uzaklaştırılır. Fakat birinci kurutma periyodunda olduğu gibi, ikinci kurutma periyodu süresince sisteme yüklenen ısı gelişigüzel artırılamaz ve uyulması gereken sınırlamalar mevcuttur. Bu sınırlamalar nem içeriği ve kurutulan ürünün sıcaklığı ile ilgilidir. Bu iki değişken, kurutma sırasında ve kurutmadan sonraki yapısal kararlılığı ve ürünün kalitesini etkiler [Sadıkoğlu ve Özdemir, 2001].

Birinci kurutma periyodunda olduğu gibi yapısal kararlılığı göz önüne almak gerekir. İkinci kurutma periyodunda da katı yapıda çökme, erime(eğer sıcaklık sabit nemde artırılırsa) veya çözünme (eğer nem sabit sıcaklıkta artırılırsa) oluşabilir. Ürün kalitesi hem ürünlerdeki nem içeriğinin hem de sıcaklığın bir fonksiyonudur. İkinci kurutma periyodu boyunca, ürünlerdeki nemin konsantrasyonu sıcaklık, zaman ve yere göre büyük değişiklikler gösterir. Bu ise bozulma potansiyelinin zaman ve yere göre değişeceğini ifade eder. Nem konsantrasyonunun profili kurutulmuş tabakadaki sıcaklık profili ile bağlantılıdır. Bundan dolayı örnekteki nem içeriği bağımsız olarak kontrol edilemez. Birçok ürün sıcaklıktan olumsuz etkilendiği için, ikinci kurutma periyodu boyunca ürün kalitesini kontrol altında tutmak için sınırlı ve kontrollü sıcaklıklar kullanılır. Son nem içeriği kontrolü ise kurutma işleminin bitmesinden hemen önce yapılır.

İkinci kurutma periyodu boyunca bağı su kurutulacak maddeye vakum altında ısı verilmesiyle uzaklaştırılır. Isı sisteme genellikle kondüksiyon, konveksiyon veya radyasyonla sağlanır. Genellikle (a) 10–35 °C sıcaklık arası sıcaklığa hassas ürünler için ve (b) 50 °C ve üstündeki sıcaklıklar ise sıcaklığa daha az bağı ürünler için kullanılır [Sadıkoğlu ve Özdemir, 2001].

İkinci kurutma safhasının amacı birinci kurutma safhası sonundaki ürünün kararlılığını ve raf ömrünü geliştirmek için son nem içeriğini azaltmaktır. Son nem içeriği birinci kurutma safhasından sonra, kuru ağırlığın yüzdesi olarak ifade edilir. Birinci kurutma safhası boyunca biraz desorpsiyon meydana gelmektedir. Birinci kurutma safhasından sonra son nem içeriği % 7 ye kadar fazla olabilir. İkinci kurutmada bunu kararlılık için optimum değerine genellikle %0.5-%2.7 arasına düşürmek hedeflenir [Rowe and Snowman,1976].

İkinci kurutmanın sonunda kurutulmuş ürünün nem içeriği, depolama sıcaklığı depolama süresince ürün kararlılığı için gerekli kritik faktörlerdir. Bazı aşılar -20 °C de depolanırlarsa kalitelerini yıllarca koruyabilirler. Üstelik kızamık, kızamıkçık aşıları gibi bazı aşılar aşırı kurutma ile zarar görürler (en iyi saklama koşulu olarak son nem içeriği % 2 olmalıdır).Bununla birlikte, kemoterapi ilaçları ve antibiyotiklerde ise son nem içeriği % 0.1 olana kadar kurutulmalıdır. [Sadıkoğlu ve Özdemir, 2001].

3.6. Ürünün Paketlenmesi Ve Depolanması

Dondurarak kurutulmuş ürün son olarak kontrollü koşullar altında (oksijen ve su buharından muaf, genellikle hava sızdırmaz, ışık geçirmeyen paketler, kuru inert gazla dolum) depolanır. Son ürün uzun zaman oda sıcaklığında saklanabilir. Fakat özellikle yüksek hassasiyetteki malzemelerin bazı önlemler alınmadan bu şekilde saklanması mümkün değildir.

- (1) Bazı uygulamalarda değişme riski su buharı ile etkileşim ve ürün içersinde istenmeyen fiziksel kimyasal reaksiyonların olması eğiliminden kaynaklanmaktadır. Bu sebeple, paketler hermetik olarak kapatılmalı ve su buharı geçirmezliği olan malzemeden yapılmalıdır [Goldblith,1975].
- (2) Sudan daha aktif olan ve aynı zamanda son nem içeriği etkinleşen oksidasyon prosesidir. Kuru bölgeye oksijen kolaylıkla nüfuz eder ve elektron spin rezonansı ile belirlenen peroksi radikallerinin oluşumuna yol açtığı ve ürünün raf ömrünü etkilediği serbest bölgeye ulaşır. Bu radikaller garip ve ekşimiş tat oluşumunu, aktivite kaybını ve çözünürlük gibi fiziksel özelliklerin zayıflamasına yol açan yavaş bozunma prosesini başlatırlar. Bütün ürünler aynı duyarlılığı göstermezler ve bazıları çok dirençlidir sınırlı zaman periyodunda normal kuru hava altında paketlenabilirler. Bununla birlikte, çoğu örneklerde dikkatli olarak en baştan dışarıda bırakılır ve depolama için vakum beslenir ya da kuru inert gaz üzerinde bozundurulur. Doğrudan

süblimleşme ile vakum ortamında parçalara ayrılan ürünün iç yüzeyi yüksek derecede aktiftir ve gazla ilk teması belirleyicidir. Gaz molekülleri serbest bölgede yapışır, basit bir şekilde uzaklaştırılması hemen hemen imkansızlaşır. Çoğunlukla kabul edilen örneklerde argon gibi soy gazların daha iyi sonuç verdiği bilinmesine rağmen nitrojenin kullanılması en elverişli gaz olduğu kanıtlanmıştır. Karbondioksit genel olarak zayıf performans göstermektedir çünkü karbondioksit kimyasal olarak nötr olmaktan uzaktır [Goldblith, 1975].

- (3) Özellikle gün ışığında hızlı bir şekilde beyazlaşan pigmentli ürünler için ışıktan kaçınılmalıdır. Karotenoidler, klorofiller ve çoğu diğer pigmentler renksiz türevlerine dönüşür ve bu ciddi olarak ürünün kalitesini bozar. İlaçlarda ve özellikle canlı aşılarda için ışık karmaşık davranış gösterir daha çok dikkat ister ve aynı zamanda kısmi olarak bozulmalara yol açar [Goldblith, 1975].

3.7. Dondurarak Kurutma Yöntemleri

Dondurarak kurutmada genelde üç yöntem kullanılır: (1) manifold yöntemi (2) grup (batch) yöntemi (3) Yığın (bulk) yöntemi. Her yöntemin spesifik amacı vardır ve kullanılan yöntem ürüne ve istenilen son biçimine bağlıdır.

3.7.1. Manifold Yöntemi

Manifold yönteminde dar boyunlu küçük şişe, ampul ya da küçük ilaç şişeleri manifold ya da kurutma odasının girişlerine takılır. Ürün, dondurucuda, düşük sıcaklık banyosuna batırılarak ya da kabuk dondurma yöntemlerinin herhangi birisi ile ürünün yapısına ve dondurarak kurutulacak hacme bağlı olarak dondurulur. Kabuk dondurma düşük sıcaklık banyosunda döndürülerek ürünün ince tabaka halinde şişenin içersinde dondurulmasıyla gerçekleştirilir. Dondurulan ürün, ısınmayı önlemek için hızlı bir şekilde manifold ya da kurutma odasına yerleştirilir. Hızlı bir şekilde ürün kaplarının içersine vakum uygulanır ve buharlaşma için düşük sıcaklık

sağlanır. Bu prosedür yalnızca küçük hacimler ve yüksek ötektik ve çökme sıcaklığına sahip ürünler için kullanılır [www.labconco.com].



Şekil 3.5. Manifold kurutma yöntemi

3.7.2. Grup (Batch) Yöntemi

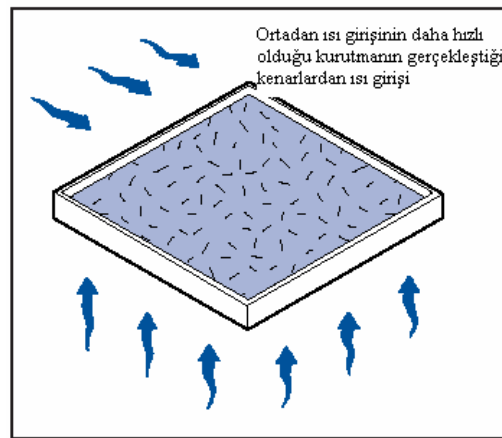
Grup kurutma yönteminde, çok sayıda aynı büyüklükteki şişeler tepsili dondurarak kurutucuya yerleştirilir. Ürün genelde tepsili dondurarak kurutucuda dondurulur. Ürün sıcaklığı ve ürüne uygulanacak ısı miktarı dikkatli bir şekilde kurutma boyunca ürüne beslenir. Grup yöntemi tek bir ürün için genelde ilaç endüstrisinde çok sayıda ampul ya da küçük ilaç şişesi hazırlamak için kullanılır [www.labconco.com].



Şekil 3.6. Grup (Batch) yöntemi

3.7.3. Yığın (Bulk) Yöntemi

Yığın kurutma grup yöntemi gibi tepsili dondurarak kurutucuda gerçekleştirilir. Ürün, tepsi içine dökülür ve tek bir birim olarak kurutulur. Yığın kurutma manifold ya da grup kurutmada olduğu gibi kontrollü koşullar altında ürünün kapatılmasını sağlamaz. Genellikle, ürün dondurarak kurutma sisteminden uzaklaştırılır ve havasız kaplarda paketlenir. Yığın kurutma genelde oksijene ve neme aşırı duyarlı olmayan kararlı ürünler için kullanılır [www.labconco.com].



Şekil 3.7. Yığın(bulk) kurutma

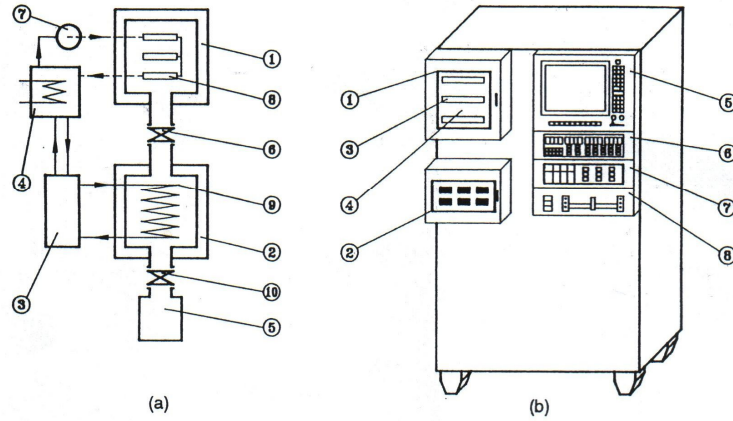
3.8. Dondurarak Kurutucular

3.8.1. Pilot Ölçekli Dondurarak Kurutucular

İlaç ve gıda endüstrisinde olduğu kadar laboratuarlarda da kullanmaya uygun olan pilot ölçekli dondurarak kurutucuların talepleri yüksektir çünkü bu kurutucular dayanıksız ürünlerin özellikle biyolojik kökenlilerin saklanması için gerekli olanakların araştırılması için kullanılmaktadır. Bu sistemler taşınabilirler ve dünyanın her tarafında fabrikalarda ve laboratuarlarda dondurarak kurutulan ürünlerin geliştirilmesi çalışmalarına elverişlidir. Çok sayıdaki tasarımları dondurma,

ısıtma ve vakum pompalama için başka cihaza ihtiyaç duymayan olanakları içermektedir ve bu tasarımlar 2 kg dan 20 kg a kadar donmuş ürünü kurutabilmektedirler.

Pilot sistemin (Criofarma model C5-2) şematik diyagramı şekil 3.8a da gösterilmektedir. Sistem (a) Kondensördeki ısı değiştiriciye 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 ve (c) kurutmadan önce ve kurutma boyunca vakum sistemiyle havanın cihazdan boşaltılması aşamalarından oluşmaktadır.



Şekil 3.8. Pilot dondurarak kurutucu (a) Criofarma model C5-2; 1, kurutma odası; 2, kondenser; 3, soğutma ünitesi; 4, plakaların soğutma/ısıtma ünitesi; 5, vakum ünitesi; izolasyon kelebek valf; 7, silikon yağı pompası; 8, soğutma/ısıtma plakası; 9, soğutma bobini; 10, kondenser vakum valfi; (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 (Model C5-2 Criofarma).

Dondurarak kurutucu işlem değişkenlerinin tam olarak kontrolünü ve üretim sisteminin limitlerinin ötesinde sıcaklık ve basınç şartlarını sağlayabilir. Plaka ve kondensör sıcaklığı -50°C ve -70°C ve kurutma odasındaki basınç 1 Pa ya da daha az olabilir. Pilot dondurarak kurutucunun (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 kontrol paneli vardır [Liapis and Bruttini, 1995].

3.8.2. Endüstriyel Dondurarak Kurutucular

3.8.2.1. Tepsi ve İlaç Tipi Dondurarak Kurutucular

Bu tip dondurarak kurutucuların kullanılan kondensöre göre değişen iki temel türü vardır. İlkinde, kondensör plakaları aynı odada tepsi ısıtıcılarının yan tarafına monte edilmiştir diğ erinde kondensör ayrı odada geniş çaplı genelde kelebek valfle ilkine bağlıdır. İkinci tip tesis her zaman ilaç endüstrisinde kullanılır fakat aynı zamanda gıdaların dondurarak kurutulması içinde kullanılabilir.

İlaç çözeltilerinin dondurarak kurutulmasındaki temel problem işlemin steril koşullarda yapılmasını sağlamaktır. Tesisin konumunun ilacın kurutmadan önce yüklenmesi kurutmadan sonra boşaltılması esnasında steril koşulları sağlaması gerekmektedir. Bu durum kurutma odası kapısının, steril odadan makine ya da steril olmayan oda olarak adlandırılan odanın ayrılmasını sağlayan duvara karşı olması ile sağlanabilir. Tesiste ayırma işlemi kondensörü kurutma odasından ayıran izolasyon valfi ile sağlanır.

Ürün kapları (paslanmaz çelik tepsilere yüklenen küçük şişeler (vial) ve şişeler) doldurma ve dondurarak kurutucuya yüklemekten önce genellikle ayrı bir ünite de steril hale getirilir. Bu işlemler, steril odada kapların sırayla yerleştirilmesi için ve sistemde olası kirlenme için insanın olmasını gerektirmektedir. Bu sebepten dolayı, genelde steril odadaki insan sayısını birkaç kişiye düşürmek kesinlikle gereklidir.

Bu amaçla ürün kirlenme riskini azaltmak için yeni bir dondurarak kurutucu tesisi geliştirildi. Şekil 3.9 da (Crioforma model C300-7) gösterilen sistem iki kapılıdır: küçük kapı kurutmadan önce ürünün yüklenmesi ve büyük kapı (küçük kapının tam karşısında bulunan) kurutmadan sonra ürünün boşaltılması içindir. Kondensör kurutma odasının ilk katın altındaki zeminde bulunmaktadır. Dondurarak

dondurarak kurutucunun büyük kapısında tek bir işlemle daha az steril şartlarda ürünün boşaltılmasına olanak sağlar [Liapis and Bruttini, 1995].

İlaç kullanımına ait dondurarak kurutucular ampicillin, cloxacillin ve cefazolin (genellikle sodyum tuzu olarak) gibi hammaddelerin ve collagen gibi diğer özel maddelerin üretiminde sıklıkla kullanılmaktadır. Bu sistemlerde ürün paslanmaz çelik ya da polietilen film tepsilerine yüklenir ve tesis genellikle 15 m² den 60 m² ye kadar değişen yükleme alanıyla geniş ya da orta ölçeklidir [Liapis and Bruttini, 1995].

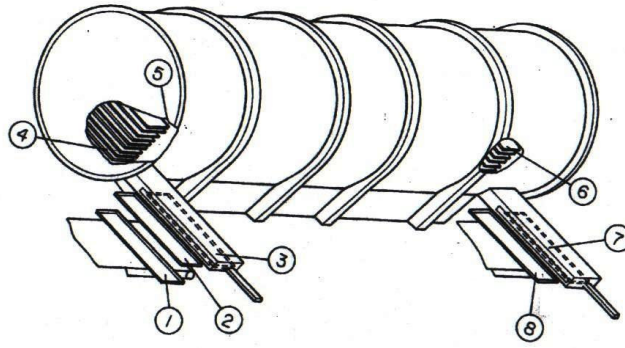
3.8.2.2. Sürekli Dondurarak Kurutucular

Son yıllarda maddenin işlem boyunca sürekli akışını sağlayan dondurarak kurutma tesislerine olan ilginin arttığı gözlemlenmiştir. Özellikle standartlaşmış tek bir ürün ve ürünün hazırlanmasının sürekli sistemle yapıldığı endüstriyel çalışmalarda bu tarz tesisler ciddi bir şekilde karlıdır. Bu tesisler işlemin her yerinde süreklilik, kolaylıkla kontrol edilebilen sabit işlem şartları ve az manüel işlem ve denetim sağlar. Granüllü formdaki ürünlere olan genel ilgi iki farklı tesis türünün gelişimini kolaylaştırmıştır. Birinci tür tesis ürünün tepsilerde ve karıştırılmış yığın maddelerin dondurarak kurutulması için kullanılmaktadır.

CONRAD ürünün tepsilerde işlem yapılmasını sağlayan sürekli dondurarak kurutucudur. Bu tür tesisin başarısı basitliğine ve bütün sistemi oluşturan her bir bileşenin güvenilirliğine dayanmaktadır. Derin olmayan katmanlı ürünlü paralel tepsiler herhangi bir ürün kaybı olmaksızın hızlı dondurarak kurutma sağlar [Goldblith,1975].

Ürüne ve tepsilere ısı transferi radyasyonla olmaktadır. Radyasyon ısısı sıcaklık bölgelerinde gruplaşmış yatay ısıtıcı plakalarla üretilmektedir. Her tepsi her bir sıcaklık bölgesinde sabit zaman periyodunda tutulur bu yolla kurutma zamanı minimize edilir.

Tepsiler kabine takip eden yol boyunca taşınır (şekil 3.10). Sistem içten olduğu kadar dıştan da bütün tepsi transfer sistemini birleştirilmiş kontrol olacak şekilde yapılandırılmıştır. Bir hata oluşması durumunda alarm devreye girer ve sorunun geldiği yere göre lambalar yanar ve hemen önlem alınabilir. Elektronik kontrol ünitesi dışında kontrol paneli dondurarak kurutucu tesisin bütün yardımcı parçaları için aletler ve otomatik kontrolleri birleştirir.

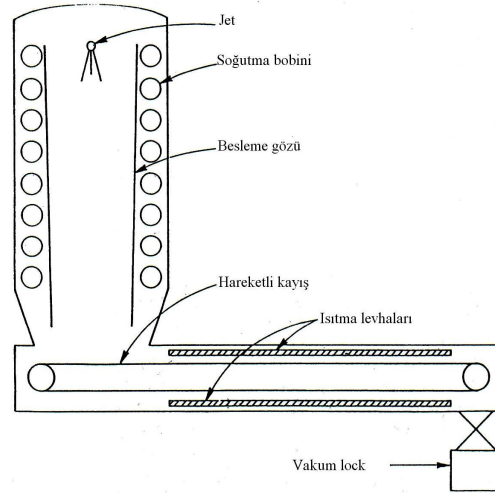


Şekil 3.10. Sürekli dondurarak kurutucu (CONRAD) şematik görünümü; 1, tepsi; 2, giriş kilidi (lock); 3, tepsi asansörü; 4, ısıtma bölgesi; 5, tünel duvarı; 6, tepsi asansörü; 7, çıkış kilidi

İkinci tür sürekli dondurarak kurutucu tesisi ise tepsiler olmadan granüllü ürünler için kullanılmaktadır [Goldblith, 1975].

3.8.2.3. Vakum Sprey Dondurarak Kurutucu

Vakum sprey dondurarak kurutucu (şekil3.11) kahve ekstraktı, çay infüzyonu ya da süt için geliştirilmiştir. Ürün aşağıya ya da yukarıya giden tek bir jetten 3.7 m çapında 5.5 m yüksekliğindeki silindir kulenin içine püskürtülür. Sıvılar buharlaştırmalı dondurma ile küçük tanecikler halinde katılaşır.



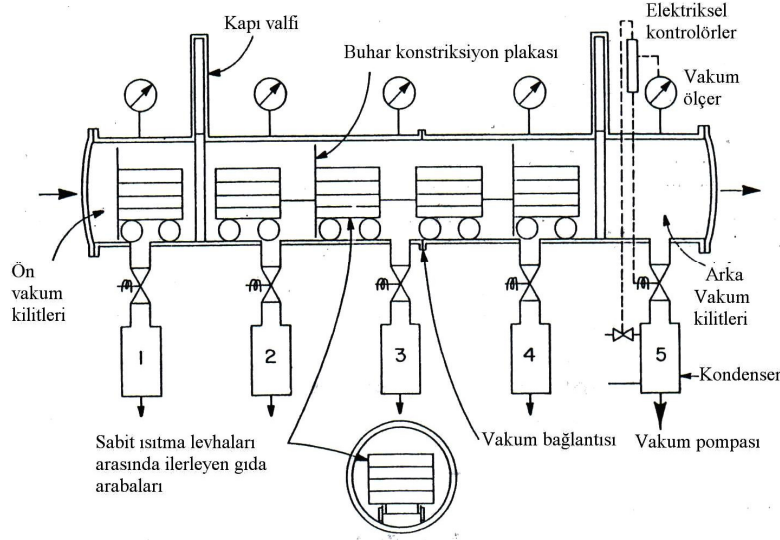
Şekil 3.11. Vakum sprej dondurarak kurutucu

Kulenin içinde soğutulmuş sarmal kondensör iç duvar ile merkezi besleme gözü arasında sarılmış haldedir, besleme gözü kısmen kurumuş tozu kulenin dibine doğru serbest bir şekilde düşerken toplar ve radyant ısıtıcılar arasından geçen hareketli paslanmaz çelik kayışla kurutma işleminin sonlandığı tünele bağlanır. Ürün besleme gözünün içinden geçerek aralıklarla paketlenme için alınmasını sağlayan vakum lock kısmına beslenir. Tesisin tamamı yaklaşık 67 Pa vakum altında çalışmaktadır.

Bu tesiste dondurarak kurutma işleminden önce giriş ürününün ön konsantrasyonu % 30 katı içeriğine kadar kullanılabilir. Vakuma spreyle gönderilerek elde edilen partiküller yaklaşık 15 μm çapındadır ve başlangıç evaporasyonunda yaklaşık % 15 nemini kaybederler. Bu partiküllerin yapışması söz konusu değildir. Genellikle sprej dondurarak kurutma ile yapılan kahve normal dondurarak kurutma ile yapılan kahveden daha az lezzetlidir [Mellor, 1978].

3.8.2.4. Tünel Tipi Dondurarak Kurutucular

Tünel tipi dondurarak kurutucularda işlem (şekil 3.12) tepsi taşıyan yük arabalarının aralıklarla tünelin bir ucundaki geniş vakum kilitlerinde doldurulduğu ve aynı şekilde diğer ucunda boşaltıldığı geniş vakum kabininde gerçekleşmektedir.



Şekil 3.12. Tipik tünel dondurarak kurutucu şematik diyagramı.

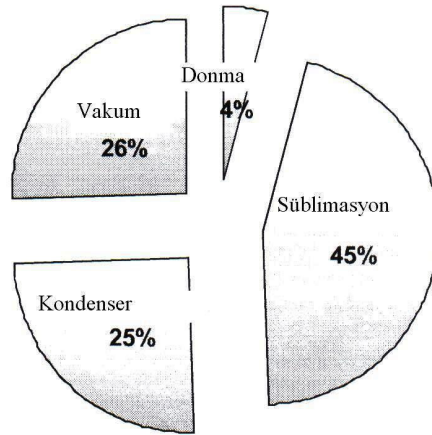
Şekilde gösterilen dondurarak kurutucunun her bir ucunda vakum kilitlerinin bulunduğu tünelden oluşmaktadır, vakum kilitlerinden biri donmuş gıda kümelerini içeren kalın çizgili alüminyum tepsilerin tünele yüklenmesi ve diğeri kurumuş ürünün paketlenmeden önce otomatik olarak alındığı havalandırılmalı odada dondurarak kurutulmuş ürünün boşaltılması için kullanılır. Kurutma şartları dikkatli bir şekilde tünelin sayılı bölgelerinde bulunan sıcaklık – basınç kontrolörleriyle kontrol edilmektedir. Yük arabalarının geçişine izin veren tünelin duvarlarına yerleştirilen buhar konstriksiyon plakaları tünelin ana bölümünde iki yerde bulunmaktadır ve kapı valfları ana bölümden kilitleri kapatır. Tünel beş bağımsız işlem bölgesine bölünmüştür [Liapis and Bruttini, 1995].

Periyot boyunca yük arabası hareket etmezken tepsi kaldırma aracı bütün tepsilerin alt taraftaki ısıtıcıların üst kısmında kalmasını sağlar. Vakum buharı ısıtma (vacuum steam heating) yoğunlaşma yüksek gizli ısı ve basınç aracılığıyla sıcaklık kontrolünü içeren bazı avantajları vardır. Soğutma sistemi sıkıştırma sistemi yerine geniş sulu amonyak absorpsiyon soğutucudan oluşmaktadır. Tünel tipi dondurarak kurutucunun kapasitesi yapılacak işin hacmine bağlı olarak artırılabilir [Liapis and Bruttini, 1995].

3.9. Dondurarak Kurutma İşlem Maliyeti

Dondurarak kurutma genel olarak çok pahalı bir koruma yöntemi olarak bilinir. İşlem maliyeti hammadde malzemesinin, ürünlerin ve paketlemenin türüne, tesisin kapasitesine, işlemin süresine bağlı olarak değişkenlik gösterir.

Dondurarak kurutma işlemi donma, vakum, süblimasyon ve kondenser ile yoğuşturma olmak üzere dört temel işlemden oluşmaktadır. Bu işlemlerin her birinin toplam enerji tüketimindeki paylaşımları şekil 3.13 de görülmektedir. Süblimasyon toplam enerji tüketiminin yarısını sahip olurken donma aşaması fazla enerji tüketimine sahip değildir. Vakum ve kondenser pratik olarak aynı enerji tüketimine sahiptir. Klasik dondurarak kurutma işleminde enerji maliyetlerinin azaltılması yönünde yapılacak gelişmelerde şu amaçlar göz önünde bulundurulabilir: (a) Süblimasyona yardımcı olmak için ısı transferini artırmak (b) vakumu azaltmak için işlem süresini azaltmak (c) kondenser kullanmaktan sakınmak [Ratti, 2001].



Şekil 3.13. Dondurarak kurutma işlemi enerji maliyeti

3.10. Mikrodalga İle Dondurarak Kurutma

Çoğu dondurarak kurutucularda, ısı donmuş madde yüzeyine ısıtıcı plakalardan iletir. Kurutma yönteminde, ısı madde yüzeyinden süblimasyon

yüzeyine henüz kurumuş madde tabakası boyunca kondüksiyonla iletilir. İşlemin mümkün olan en yüksek kurutma hızında yapılması için yeterli sıcaklık farkı madde yüzeyi ve merkezi arasında yaratılabilir. Böylece, özellikle düşük iletimli maddeler için yüzey tabakaları kolaylıkla aşırı ısıtılabilir. Bu problem içerden ısı iletiminin sağlanmasından dolayı madde merkezinin genellikle yüksek sıcaklıkta olduğu mikrodalga ile ısıtma yapılarak çözülebilir. Gerçekte, geçen 20 yıl içerisinde mikrodalga ile dondurarak kurutma üzerinde çalışılmıştır ve teknik fizibilite için sayısız laboratuvar ve pilot testleri ve geleneksel dondurarak kurutuculara göre önemli avantajları belgelendirilmiştir [Kudra and Mujumdar, 2002].

Laboratuvar testlerinde kullanılan 2.54 cm kalınlığındaki dana eti dilimleri 2 saatten biraz fazla bir süre içerisinde kurutulmuştur ve geleneksel kurutma yöntemiyle kurutulmaları ise yaklaşık 15 saati bulmuştur.

Bütün bu göze çarpan avantajlarına rağmen mikrodalgaın dondurarak kurutma yöntemine uygulanması pek başarılı olamamıştır. Bu başarısızlığın başlıca nedenleri şunlardır:

1. Mikrodalga ile sisteme enerji sağlanması çok pahalıdır. Mikrodalgadan 1 BTU ısı sağlanması buhardan ısı sağlanmasına göre 10- 20 kat daha fazladır.
2. Mikrodalgaın kullanılmasındaki başlıca problemlerden bir tanesi de mikrodalgaların kurutma odasındaki gazların iyonizasyonuna yol açan akkor boşalma eğiliminde olmasıdır ve bu olay güç kaybına sebep olduğu gibi gıdalarda zararlı değişmelere de yol açmaktadır. Akkor boşalma eğilimi (glow discharge) basıncın 0,1–5 Torr olduğu durumlarda oldukça yüksektir ve dondurarak kurutucunun basıncının 50 μ m altına düşürülmesiyle bu eğilim minimuma indirilebilir. Bu düşük basınçla kurutma yapmanın iki dezavantajı vardır. Birincisi çok düşük sıcaklıkta çalışan kondenser gerektirdiği için çok pahalıdır. İkinci olarak düşük basınçlardaki kurutma hızı da oldukça düşüktür [Goldblith, 1975].

3. Su yüksek dielektrik katsayısına ve yüksek dielektrik kaybına sahiptir. Buz ise çok düşük dielektrik katsayısına ve çok düşük dielektrik kaybına sahiptir [King,1971]. Suyun dielektrik kayıp faktörünün buzun dielektrik kayıp faktöründen yüksek olmasından dolayı mikrodalga ile dondurarak kurutmanın kontrolü oldukça zordur. Bu sebeple, lokal olarak herhangi bir noktada erime meydana gelmesi zincirleme erime reaksiyonlarına yol açar [Kudra and Mujumdar, 2002].

4. İŞLEMİN MATEMATİK MODELİ

Şekil 3.1 de (Bkz.syf 7) maddenin tepside dondurarak kurutulması işlemi gösterilmiştir. Isı q_1 kurutulmuş tabakanın yüzeyine kondüksiyon, konveksiyon ya da gaz fazdan radyasyonla sağlanır daha sonra bu ısı kondüksiyonla donmuş tabakaya iletilir. Isı q_{11} ısıtılan plakadan sağlanır ve tepsinin altından donmuş tabakaya oradan süblimasyon ara yüzeyine kondüksiyonla iletilir. Tepsinin dikey yanlarına sağlanan q_{111} ısı, q_1 ya da q_{11} ısılarından çok küçüktür ve q_{111} kurutma odası ve tepsinin dikey yanları arasında iletilen ısı miktarını göstermektedir. Isı q_{111} ün katkısı, q_1 ve q_{11} ısılarıyla kıyaslandığında önemsiz olduğu için dikkate alınmamıştır. Şekil 3.1 deki N_w ve N_t terimleri sırasıyla kurumuş tabakadaki su buharı kütle akısı ve toplam kütle akısını göstermektedir. Toplam kütle akısı su buharı kütle akısı ile inert gazın kütle akısı toplamına eşittir, $N_t = N_w + N_{in}$ formüldeki N_{in} inert gazın kütle akısını göstermektedir.

4.1. Birinci Kurutma Safhası

Birinci kurutma safhasında süblimleşme kurutulmuş tabaka (I) ve donmuş tabaka (II) boyunca iletilen ısı sonucunda oluşur.

Kurutulmuş (I) ve donmuş (II) tabakalarındaki enerji denklikleri ve kurutulmuş tabakadaki (I) madde denkliği aşağıdaki gibidir:

$$\frac{\partial T_I}{\partial t} = \alpha_{le} \frac{\partial^2 T_I}{\partial x^2} - \frac{C_{pg}}{\rho_{le} C_{le}} \frac{\partial(N_I T_I)}{\partial x} + \frac{\Delta H_v \rho_1}{\rho_{le} C_{ple}} \frac{\partial C_{sw}}{\partial t}, \quad 0 \leq x \leq X \quad (4.1)$$

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{P_{in}}{T_I} \right) = - \frac{1}{M_{in} \varepsilon} \frac{\partial N_{in}}{\partial x}, \quad 0 \leq x \leq X \quad (4.2)$$

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{P_w}{T_I} \right) = - \frac{1}{M_w \varepsilon} \frac{\partial N_w}{\partial x} - \frac{\rho_1}{M_w \varepsilon} \frac{\partial C_{sw}}{\partial t}, \quad 0 \leq x \leq X \quad (4.3)$$

$$\frac{\partial T_{II}}{\partial t} = \alpha_{II} \frac{\partial^2 T_{II}}{\partial x^2}, \quad X \leq x \leq L \quad (4.4)$$

4.1 ve 4.3 denklemlerindeki $\partial C_{sw} / \partial t$ terimi serbest ve bağlı suyun zamanla konsantrasyonundaki değişimini göstermektedir. Bağlı suyun zamanla konsantrasyonundaki değişimini gösteren farklı hız mekanizmaları vardır. Farklı iki hız mekanizması aşağıdaki gibidir:

$$\frac{\partial C_{sw}}{\partial t} = k_s (C_{sw}^* - C_{sw}) \quad (4.5a)$$

$$\frac{\partial C_{sw}}{\partial t} = - k_d C_{sw} \quad (4.5b)$$

4.5a denklemindeki C_{sw}^* değişkeni su buharının kısmi buhar basıncı p_w ile lokal dengede olan katı içindeki bağlı suyun kütle fraksiyonunu göstermektedir. Denklemindeki k_s parametresi ise bağlı suyun taşınması için hız mekanizmasının lineer itici gücünü $(C_{sw}^* - C_{sw})$ karakterize eden katı film kütle transfer katsayısını göstermektedir. 4.5b denklemindeki k_d parametresi ise bağlı suyun desorpsiyonunu tanımlayan lineer hız mekanizmasının desorpsiyon hız sabitini göstermektedir.

$$N_w = -\frac{M_w}{RT_l} \left(k_1 \frac{\partial p_w}{\partial x} + k_2 p_w \left(\frac{\partial p_w}{\partial x} + \frac{\partial p_{in}}{\partial x} \right) \right) \quad (4.6)$$

$$N_{in} = -\frac{M_{in}}{RT_l} \left(k_3 \frac{\partial p_{in}}{\partial x} + k_4 p_{in} \left(\frac{\partial p_x}{\partial x} + \frac{\partial p_{in}}{\partial x} \right) \right) \quad (4.7)$$

Denklem 4. 6 ve 4.7 de gösterilen N_w ve N_{in} ifadeleri 4.3 ve 4.4 denklemlerinde yerine konur ve N_t ($N_t = N_w + N_{in}$) ifadesi 4.6 ve 4.7 denklemlerinin sağ tarafının toplamıyla elde edilir.

(4.1)-(4.4) ve (4.5a) ya da (4.5b) denklemlerinin başlangıç ve sınır koşulları aşağıdaki gibidir:

$$T_l = T_u = T_x = T^0 \quad t = 0, \quad 0 \leq x \leq L \quad (4.8)$$

$$p_w = p_w^0, p_{in} = p_{in}^0 \quad t = 0, \quad 0 \leq x \leq X \quad (4.9)$$

$$C_{sw} = C_{sw}^0 \quad t = 0, \quad 0 \leq x \leq L \quad (4.10)$$

$$q_l = -k_{le} \frac{\partial T_l}{\partial x} \Big|_{x=0} \quad x = 0, \quad t > 0 \quad (4.11)$$

Üstteki kurutulmuş tabakanın radyasyonla ısı transferi için,

$$q_l = \sigma F (T_{UP}^4 - (T_l(t,0))^4), \quad t > 0 \quad (4.12)$$

$$k_u \frac{\partial T_u}{\partial x} \Big|_{x=X} - k_{le} \frac{\partial T_l}{\partial x} \Big|_{x=X} + V (\rho_u C_{pu} T_u \Big|_{x=X} - \rho_l C_{pl} T_l \Big|_{x=X}) + N_t C_{pg} T_x = -\Delta H_s N_t$$

$$x = X, \quad 0 < t \leq t_{x=L} \quad (4.13)$$

$$T_l = T_x = T_u \quad x = X, \quad t > 0 \quad (4.14)$$

$$q_{ii} = k_{ii} \left. \frac{\partial T_{ii}}{\partial x} \right|_{x=L} \quad x = L, \quad t > 0 \quad (4.15)$$

Sadece radyasyon için,

$$q_{ii} = \sigma F \left(T_{LP}^4 - (T_{ii}(t, L))^4 \right) \quad t > 0 \quad (4.16)$$

Donmuş tabaka ile alt plaka arasındaki ince film için,

$$q_{ii} = k_f (T_{LP} - T_{ii}(t, L)), \quad t > 0 \quad (4.17)$$

$$p_w = p_{wo}, p_{in} = p_{ino} = P_0 - p_{wo} \quad x = 0, t > 0 \quad (4.18)$$

$$p_w = f(T_X) \quad x = X, \quad 0 < t \leq t_{x=L} \quad (4.19)$$

$$\left. \frac{\partial p_{in}}{\partial x} \right|_{x=X} = 0 \quad x = X, \quad 0 < t \leq t_{x=L} \quad (4.20)$$

Değişken p_{wo} kurutma odası su buharı basıncıdır, genellikle kondansatör tasarımıyla ve kurutma odası içinde sabit kabul edilmesiyle belirlenebilir. P_0 değişkeni $x=0$ deki toplam basıncı ($P_0 = p_{wo} + p_{ino}$) göstermektedir ve genellikle yaklaşık olarak kurutma odasındaki toplam basınca eşittir.

Matematik model tamamıyla ara yüzeyin ($x=X$) hızını, V , gösteren madde denkleğiyle belirtilir.

$$V = \frac{dX}{dt} = - \frac{N_w \big|_{x=X}}{\rho_{ii} - \rho_{le}} \quad (4.21)$$

Denklem 4.21 için başlangıç şartları aşağıdaki gibidir:

$$X = 0 \quad t = 0 \quad (4.22)$$

(4.1) - (4.22) denklemleri birinci kurutma safhasının dinamik davranışını göstermektedir ve bu model süblimasyon ara yüzeyinin pozisyonunun zamanla değişimini ($X=X(t)$) gösteren hareketli sınırı içermektedir.

Birinci kurutma safhası boyunca iki sınırlayıcı duruma ulaşılabilir. İlk olarak yüzey sıcaklığı, $T_1(t,0)$, termal hasar riskinden dolayı çok yüksek olmamalı; $T_1(t,0)$ değeri kurutulan maddenin kavrulma sıcaklığının altında tutulmalıdır. İkinci olarak, ara yüzey sıcaklığı, T_x ve $x=L$ deki sıcaklık $T_{II}(t,L)$ kurutulan donmuş maddenin erime sıcaklığının altında tutulmalıdır. Hareketli süblimasyon ara yüzeyinin pozisyonu $X=L$ olduğunda birinci kurutma safhasının sonu olur. Bu safhanın sonunda donmuş (II) tabakası ve hareketli süblimasyon ara yüzeyi kaybolur.

4.2. İkinci Kurutma Safhası

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} = \alpha_{le} \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} - \frac{C_{pg}}{\rho_{le} C_{le}} \frac{\partial(N_1 T_1)}{\partial x} + \frac{\Delta H_v \rho_1}{\rho_{le} C_{ple}} \frac{\partial C_{sw}}{\partial t}, \quad 0 \leq x \leq L \quad (4.23)$$

İkinci kurutma safhasında donmuş(II) tabakası ve hareketli süblimasyon ara yüzeyi yoktur. İkinci kurutma safhası bağlı(donmamış) suyun uzaklaştırılmasını içermektedir. Kurumuş tabakanın kalınlığı L dir ve bu tabakadaki enerji denkliği aşağıdaki gibidir:

Denklem 4.23 için başlangıç ve sınır şartları:

$$T_1 = \gamma(x) \quad t = t_{x=L}, \quad 0 \neq x \neq L \quad (4.24)$$

$$q_1 = -k_{le} \left. \frac{\partial T_1}{\partial x} \right|_{x=0} \quad x = 0, \quad t > t_{x=L} \quad (4.25)$$

Kurumuş üst tabaka için radyasyonla ısı transferi,

$$q_1 = \sigma F (T_{UP}^4 - (T_1(t,0))^4), \quad t > t_{x=L} \quad (4.26)$$

$$q_{ii} = k_{ic} \frac{\partial T_i}{\partial x} \Big|_{x=L} \quad x = L, \quad t > t_{x=L} \quad (4.27)$$

Su buharı ve inert gaz için süreklilik denklemleri (4.3) ve (4.4) numaralı denklemlerde ve bağlı suyun uzaklaştırılması denklemi (5a) ya da (5b) de verilmiştir. İkinci kurutma safhasının madde denklemleri için başlangıç ve sınır şartları aşağıdaki gibidir:

$$p_w = \delta(x) \quad t = t_{x=L}, \quad 0 \leq x \leq L \quad (4.28)$$

$$p_{in} = \theta(x) \quad t = t_{x=L}, \quad 0 \leq x \leq L \quad (4.29)$$

$$C_{sw} = v(x) \quad t = t_{x=L}, \quad 0 \leq x \leq L \quad (4.30)$$

$$p_w = p_{wo}, p_{in} = p_{ino} = p_0 - p_{wo} \quad x = 0, \quad t \geq t_{x=L} \quad (4.31)$$

$$\frac{\partial p_w}{\partial x} \Big|_{x=L} = 0 \quad x = L, \quad t \geq t_{x=L} \quad (4.32)$$

$$\frac{\partial p_{in}}{\partial x} \Big|_{x=L} = 0 \quad x = L, \quad t \geq t_{x=L} \quad (4.33)$$

$\gamma(x)$, $\delta(x)$, $\theta(x)$ ve $v(x)$ fonksiyonları T_i , p_w , p_{in} ve C_{sw} parametrelerinin birinci kurutma safhası sonunda ya da ikinci kurutma safhasının başında profillerini sağlar. Bu profiller birinci kurutma safhasındaki model denklemlerinin çözülmesi ile elde edilir. İkinci kurutma safhası boyunca örneğin her tarafında ($0 \leq x \leq L$) sıcaklık kurutulan maddenin kavrulma sıcaklığının altında tutulmalıdır [Sadıkoğlu and Liapis, 1997].

5. PROSESİN KONTROLÜ

Dondurarak kurutma işleminde kurutma hızları başlangıçta çok yüksektir çünkü ısıtma plakasından maddeye ısı aktarımı ya da maddeden kondensere olan kütle transferine karşı direnç azdır. Bununla birlikte, kurutma devam ederken maddenin kurumuş ve donmuş bölgelerini ayıran ara yüzey numunenin alt yüzeyine doğru ilerler (şekil3.1) ve kurumuş yüksek dirençli tabaka oluşur. Bu kurumuş tabaka ısı akısına karşı oldukça yalıtıcıdır fakat kütle transferine düşük basınçlarda genellikle az dirençlidir. Her iki dirençte basıncın fonksiyonudur ve kütle transferine karşı direncin artması pahasına kurutma odası basıncı artırılırsa ısı transferi artar. Sonuç olarak dondurarak kurutucuda basınç temel kontrol değişkenidir.

Diğer önemli kontrol değişkeni ise yüzeylere olan ısı transferi hızını ve kurumuş tabaka ile donmuş tabaka arasındaki ara yüzeye ulaşan enerjiyi etkileyen plaka sıcaklığıdır. Kondensör sıcaklığı hızlı kurutmayı sağlamak için normalde olabileceği kadar düşük tutulur ve bu nedenle genelde kurutma zamanı kontrolü için göz önünde bulundurulmaz.

Kontrol değişkenleri karakteristik olarak yüksek kalitede ürün elde edebilmesini sağlayan ortam şartlarında olmalıdır. Kalite kontrolü için şartların kurutulmuş tabakanın yüzey sıcaklığının kavrulma sıcaklığının üstünde ($T_0 > T_s$) veya ara yüzey sıcaklığının ara yüzey erime sıcaklığının üstünde ($T_x > T_m$) olmaması gerekir [Millman et al, 1985].

Çoğu endüstriyel dondurarak kurutucularda işlem verilerini gösteren ve dondurarak kurutma işlemi boyunca herhangi bir zamanda ısı ya da kütle transferinden hangisinin hız kontrol mekanizması olduğunu belirleyen güçlü bir proses kontrol sistemi yoktur. Dondurarak kurutma işleminde ısı transferi mekanizması hızı kontrol ediyorsa işlem ısı transferi ile sınırlıdır. Eğer kütle transferi mekanizması hızı kontrol ediyorsa işlem kütle transferi ile sınırlıdır. Eğer ısı ve kütle transferlerinin aynı zamanda hızı kontrol ediyorsa işlem ısı ve kütle transferi ile sınırlıdır. İşlem ısı ya da kütle ya da her ikisi ile sınırlıysa ısı girişi, kurutma odası basıncı ve kondenser sıcaklığı kontrol değişkenleri farklı tek ya da bileşimli olarak

çalışılmalıdır. Teorik modellerle deneysel verilerin karşılaştırılması dondurarak kurutma işleminin ısı ya da kütle transferi sınırlamasında mı yoksa her iki mekanizmayla kontrol edildiğini göstermektedir [Sadıkoğlu et al, 2006].

Kural olarak, dondurarak kurutma ile diğer kurutma yöntemleriyle elde edilebilecek en yüksek kalitedeki ürün elde edilebilmektedir. Fakat yavaş kurutma hızı, düşük kondenser sıcaklığı ve vakum uygulanmasından dolayı dondurarak kurutma pahalı bir dehidrasyon yöntemidir. Bu sebeple, dondurarak kurutmanın başlıca dezavantajı enerji maliyetleri ve kurutma süresinin uzunluğu ile ilişkilidir.

Enerji kullanımı temel maliyet faktörü ve süblimasyon, desorpsiyon için gerekli enerji, vakum ve kondenserin soğutulması için gerekli enerjiden oluşmaktadır. Kurutma süresinin uzunluğu ısı ve kütle transferine karşı direnç, deneysel ve teorik olarak geniş ölçüde araştırılan diğer faktörlerden kaynaklanmaktadır. Kurutma süresinin azaltılması enerji ve iş gücü giderlerinin de azaltılmasını sağlayacaktır[Millman et al,1985].

5.1. Kontrol Değişkenleri ve Prosesin Kısıtlayıcı Parametreleri

Şekil 3.1 de yığın çözeltinin tepside dondurarak kurutulması gösterilmektedir. Isı akısı q_{II} maddeye ısıtılan plaka ile (tepsinin tabanında) enerji girişini, q_I ise kurutulan maddenin üst tabakasındaki ısı akısını göstermektedir. Q_{II} akısının büyüklüğü ısıtılan tabakanın, T_{LP} , sıcaklığına bağlıdır ve değeri denklem (4.17) kullanılarak elde edilebilir. Aynı zamanda q_I akısının büyüklüğü ısıtılan plakanın, T_{LP} , sıcaklığına bağlıdır ve denklem (4.12) de T_{UP} yerine T_{LP} yazılarak elde edilebilir.

q_I ve q_{II} akılarının değerleri ısıtılan plakanın T_{LP} sıcaklık değerine bağlı olması, plakalı dondurarak kurutucuda q_{II} enerji girişinin q_I ısı girişinden fazla olması, q_{II} enerji girişinin dondurarak kurutma işleminin ısı ve kütle transferi mekanizmasının üzerindeki etkisinin q_I enerji girişinin etkisinden önemli ölçüde büyük olması q_{II} akısının doğal kontrol değişkenlerinden biri olduğunu gösterir. Q_{II} akısının büyüklüğü, plakanın ısıtılması ile belirlenen T_{LP} sıcaklığına bağlıdır ve dondurarak

kurutucunun plakaları elektrikle ya da ısıtıcı akışkanla ısıtılır ve plakaların ısıtılması uygun regülatörle kontrol edilir.

Kurutma odası basıncı P_0 başka bir doğal kontrol değişkendir ve dondurarak kurutma prosesinin ısı ve kütle transferi mekanizmalarını önemli ölçüde etkiler. Kurutma odası basıncı P_0 , kurutma odasındaki su buharı ve inert gazların kısmi basıncı toplamına eşittir. Böylece P_0 basıncını, kurutma odasındaki su buharı kısmi basıncı (su buharı kısmi basıncı kondenser sıcaklığı değişimiyle değiştirilebilir) değişimiyle ve kurutma odasındaki inert gazın kısmi basıncının(inertlerin kısmi basıncı akış vanasının (bleeding valve) açılmasıyla artırılır ve vakum pompası kullanılarak azaltılır) artırılarak ya da azaltılarak değiştirilebilir.

$Q_u(t)$ ve $P_0(t)$ kontrolleri kabul edilebilir kontroller setinden seçilmelidir.

$$q_{u*} \leq q_u(t) \leq q_u^* \quad (5.1.a)$$

$$P_{0*} \leq P_0(t) \leq P_0^* \quad (5.1.b)$$

Bu kontroller seti istenmeyen ürün kalitesini kabul etmemektedir. Birinci kurutma safhası boyunca ürün durumu için önemli kısıtlayıcı sıcaklık, T_0 , kurutulan maddenin üst yüzeyi sıcaklığı kurumuş ürünün kavrulma sıcaklığını geçmemelidir.

$$T_0 \leq T_{\text{scor}} \quad (5.2)$$

Kurutulan maddenin donmuş ara yüzey sıcaklığı, T_X ve alt yüzey sıcaklığı, T_L , erime sıcaklığını geçmemelidir.

$$T_X \leq T_m \quad (5.3)$$

$$T_L \leq T_m \quad (5.4)$$

İkinci kurutma safhası boyunca ürün için iki önemli kısıtlayıcı kuruyan maddenin üst yüzey sıcaklığı, T_0 ve alt yüzey T_L sıcaklığının kurumuş maddenin kavrulma sıcaklığını geçmemelidir [Sadikoglu at al, 1998].

$$T_0 \leq T_{\text{scor}} \quad (5.5)$$

$$T_L \leq T_{\text{scor}} \quad (5.6)$$

6. ZEYTİN KARASUYU VE ÖZELLİKLERİ

Zeytinyağı üretiminde kesikli (pres) ve sürekli (santrifüj) olmak üzere iki farklı yöntem kullanılmaktadır. Her iki yöntemde de üretim sonucunda prina ve karasu gibi iki yan ürün oluşmaktadır. Sıvı atık olarak açığa çıkan zeytin karasuyunun derişimi, üretim süreci ve işletim koşullarına bağlı olarak büyük değışimler göstermektedir. Zeytinyağı üretimi sırasında açığa çıkan atık su miktarı genellikle 0,5-1,5 m³ / ton zeytin olmaktadır. Karasuyun arıtımında yaşanan güçlüklerin en önemli nedenleri, bu suyun yüksek organik madde ve polifenoller gibi zehirli maddeleri içermesi, sezonluk üretim yapılması ve bir üretim sezonunun 3-4 ay kadar sürmesidir. Karasuyun yapısında bulunan organik bileşiklerin başında şeker, azot bileşikleri, uçucu asitler, polialkoller, pektin, yağ, polifenoller, karasuya koyu rengini veren tanenler bulunmaktadır [İkizoğlu ve Haskök,2005].

Zeytinyağı üretiminden oluşan atıksu (karasu), aşağıdaki tipik özelliklere sahiptir;

- Yoğun viyole-koyu kahve renkten, siyaha kadar renk,
- Kuvvetli zeytinyağına özgü bir koku,
- Yüksek derecede organik kirlilik (220 g/L'ye kadar KOİ değerleri),
- KOİ/BOİ₅ oranı 2.5-5 aralığında (zor ayrışabilir atık),
- pH değeri 3-5.9 aralığında,
- Yüksek miktarda polifenol içeriğı,
- Yüksek miktarda katı madde içeriğı(20 g/L toplam katı maddeye kadar).

Karasu; asidik pH ve yüksek organik madde içeriğine sahiptir. Ayrıca askıda katı madde(AKM), pektinler, şeker, fenol bileşikleri ve bitkisel yağları da yüksek miktarda içermektedir. Diğer taraftan bu tür atıksular, içerdiği aromatik bileşikler, basit ve kompleks şekerlerden dolayı, yüksek enerji kaynağı potansiyeline sahiptir. Klasik ve sürekli yöntemle zeytinyağı üretimi yapan tesislerden çıkan karasuların bileşimleri tablo 6.1 de verilmiştir [web.deu.edu.tr].

Tablo 6.1. Klasik ve sürekli yöntemle zeytinyağı üretimi yapan tesislerden çıkan karasuların bileşimleri

Parametre	Klasik yöntemle Atılan Karasu	Sürekli Yöntemde Atılan Karasu
Ph	4.5–5	4.7–5.2
Toplam Katı Madde	%12	%3
Toplam Uçucu Katı Madde	% 10.5	% 2.6
Toplam Mineral Katı Madde	% 1.5	% 0.4
Askıda Katı Madde	% 0.1	% 0.9
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (mg/L)	120 000–130 000	40 000
Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (mg/L)	90 000–100 000	33 000
Şeker	% 2–8	% 1.0
Toplam Azot	% 5–2	% 0.28
Organik Asitler	% 0.5–1	-
Polialkoller	%1–1.5	%1.0
Pektin, Tanin vb.	%1	% 0.37
Polifenoller	% 1–2.4	% 0.5
Yağ ve gres	% 0.03–10	% 0.5–2.3

Zeytin fenolik bileşikler yönünden oldukça zengindir fakat zeytinin toplam fenolik bileşiminin sadece % 2 si yağ fazına geçmekteyken, kalan kısmı zeytin karasuyunda (yaklaşık % 53) ve posasında (yaklaşık %45) kaybolmaktadır.

Diğer taraftan, zeytin karasuyunda yüksek oranda bulunan ve kirletici özelliğin ana sebebi olan fenolik bileşikler güçlü antioksidan aktivitesine sahip olarak nitelendirilir [De Marco et al, 2007].

7. MATERİYAL VE METOT

7.1. Kullanılan Materyal ve Analizleri

Deneylerde kullanılan zeytin karasuyu Çanakkale civarında bulunan Üzden Gıda Zeytinyağı fabrikasından temin edilmiştir.

7.1.1. Toplam Katı Madde Tayini

Katı madde tayini için zeytin karasuyu numunesinden 4 ml alınarak 100°C’ de 1 saat kurutulan örnek desikatörde 15 dakika soğutularak sabit tartıma gelinceye kadar tartıldı ve buradan % katı madde miktarı hesaplandı.

$$\% \text{ Katı Madde} = (0.237 / 3.809) \times 100 = \% 6.22$$

7.1.2. pH Tayini

Polifenol analizi yapılmadan önce pH metre kullanılarak zeytin karasuyunun pH’ı 5.2 olarak ölçülmüştür.

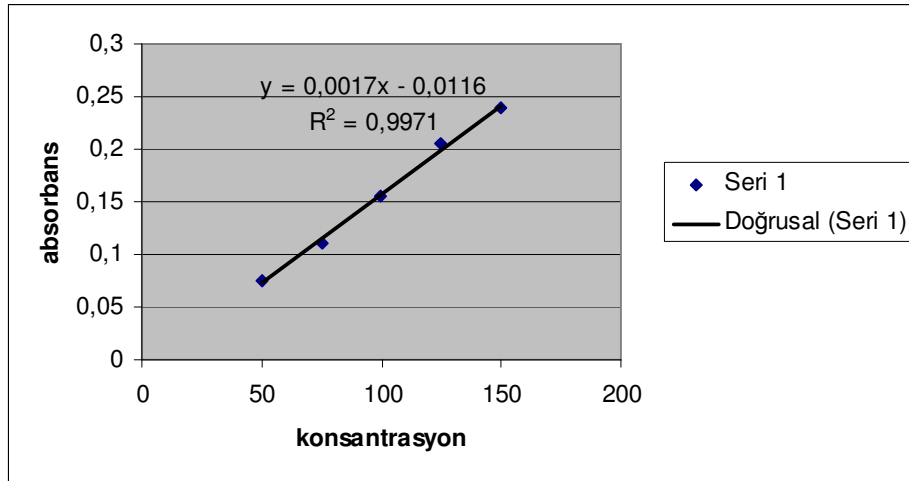
7.1.3. Polifenol Analizi

Zeytin karasuyu numunesinden 10 ml örnek alınarak pH ’ ı 2 olana kadar 1M HCl ile asitlendirildi ve üç kere 5 ml etil asetatla ekstrakte edildi. Ekstraktlar toplanarak susuz sodyum sülfat kullanılarak suyu alındı ve numuneden 0.8 ml alınarak rotary evaporatörde kurutuldu. Evaporasyon işleminden sonra alınan

numuneye 0.8 ml metanol, 0.2 ml Folin Ciocalteau (Fluka) ve 0.4 ml doymuş Na_2CO_3 çözeltisi eklendi. Elde edilen çözelti saf su kullanılarak 10 ml ye tamamlandı. 1 saat karanlıkta bekletildikten sonra 1500 rpm hızda 15 dakika santrifüj edildi. Elde edilen bu çözeltinin UV-VİS spektrofotometre cihazında 725 nm dalga boyunda absorbansı ölçüldü. Toplam polifenol, standart caffeic asit çözeltisi ile hazırlanan kalibrasyon eğrisi kullanılarak hesaplandı [Del Bubba at al, 2004].



Şekil 7.1. Absorbans Ölçümlerinde Kullanılan UV-VİS Spektrofotometre



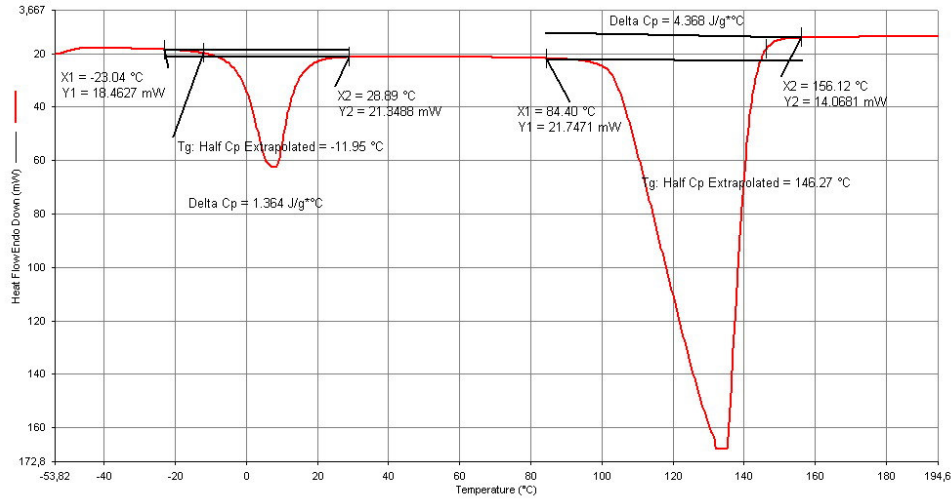
Şekil 7.2. Standart Caffeic asit ile hazırlanan kalibrasyon eğrisi

Tablo 7.1. Zeytin Karasuyu Polifenol Analiz Sonuçları

Numune	Absorbans	Konsantrasyon (mikromolar)	Toplam Polifenol(g/L)	% Polifenol
Paralel 1	0.2304	142.35	2.242	0.22
Paralel 2	0.2379	146.76	2.310	0.23

7.1.4. Camsı Geçiş Sıcaklığı Analizi

Dondurarak kurutulacak zeytinkarasuyu numunesinden 5 mg örnek alınarak Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Cihazında (Perkin Emler Jade DSC) camsı geçiş sıcaklığına bakılmıştır. Örnek sıcaklığı -50°C 'den 200°C 'ye çıkarılarak meydana gelen değişiklik incelenmiştir. Alınan grafiğe göre yapılan hesaplamada zeytin karasuyunun camsı geçiş sıcaklığının (T_g) -11.95°C olduğu saptanmıştır.

Şekil 7.3.Diferansiyel Taramalı Kalorimetreden Alınan T_g Analiz Sonucu



Şekil 7.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Perkin Emler Jade DSC)

7.2. Metot

7.2.1. Numune Hazırlama

İşlem görmemiş zeytin karasuyu numunesinden 2 dakika karıştırılarak her bir kurutma için 70 ml (69.508 g) örnek alındı. Alınan örnek cam petri kabına dökülerek dondurarak kurutma işlemi için hazır hale getirildi.

7.2.2. Dondurarak Kurutma İşlemi

Dondurarak kurutma işlemi için hazırlanan zeytin karasuyu örnekleri, pilot ölçekli tepsili tip dondurarak kurutucuda (VirTis Ultra 25 Super XL) değişik kurutma şartlarında kurutulurak toz halinde elde edilmeye çalışılmıştır. İlk olarak, kurutma kabına (cam petri) konulan numune dondurarak kurutucunun kurutma odasında bulunan tepsiye yerleştirildi. Ürün sıcaklığının dondurarak kurutma işlemi boyunca takip edilebilmesi için ürün probu numunenin içine yerleştirildi. Kurutma odası kapağı kapatılarak önceden hazırlanan ve dondurarak kurutma işlem şartlarını

gösteren reçete wizard kontrol sistemine girildi. Kullanılan reçete donma sıcaklığı, birinci kurutma safhası boyunca maddeye ısı transferi sağlayacak plakaların sıcaklığı ve bu sıcaklıkların sağlanacağı süre ile birlikte vakum uygulanarak kurutma odasının tutulacağı basınç değerlerini göstermektedir.

Çalışmada kullanılan dondurarak kurutucu;

- Kurutma Odası (4 adet ısıtma/soğutma plakaları ve tepsiden oluşmaktadır. Plaka sıcaklıkları max: $+65^{\circ}\text{C}$ min: -60°C aralığında kullanılabilir) (kullanılabilmektedir)
- Kondenser (Kondenser sıcaklığı min: -70°C ye kadar düşebilmektedir)
- Wizard Kontrol Sisteminden oluşmaktadır.

Wizard Kontrol Sistemi kurutmanın otomatik ya da manuel yapılmasına olanak sağlamakta ve işlem esnasında sistemi kontrol etmektedir.



Şekil 7.5. Çalışmada kullanılan dondurarak kurutucu (VirTis Ultra 25 Super XL Freeze Dryer)

7.2.2.1. Zeytin Karasuyu Kurutma Denemeleri

Tablo 7.2. Zeytin Karasuyu Kurutma 1 İşlem Şartları

Dondurarak Kurutma Aşamaları	Plaka Sıcaklığı (°C)	Zaman (Dakika)	Kurutma Odası Basıncı (Pascal)
Donma Safhası	-35	150	-
Birinci Kurutma Safhası Step 1	-30	120	18
Birinci Kurutma Safhası Step 2	-25	90	18
Birinci Kurutma Safhası Step 3	-15	90	18
Birinci Kurutma Safhası Step 4	-10	90	18
Birinci Kurutma Safhası Step 5	-5	90	18
Birinci Kurutma Safhası Step 6	0	90	18
Birinci Kurutma Safhası Step 7	+5	90	18
İkinci Kurutma Safhası	+20	240	100

Tablo 7.3. Zeytin Karasuyu Kurutma 2 İşlem Şartları

Dondurarak Kurutma Aşamaları	Plaka Sıcaklığı (°C)	Zaman (Dakika)	Kurutma Odası Basıncı (Pascal)
Donma Safhası	-35	150	-
Birinci Kurutma Safhası Step 1	-30	120	18
Birinci Kurutma Safhası Step 2	-25	120	18
Birinci Kurutma Safhası Step 3	-15	120	18
Birinci Kurutma Safhası Step 4	-10	120	18
Birinci Kurutma Safhası Step 5	-5	120	18
Birinci Kurutma Safhası Step 6	0	90	18
Birinci Kurutma Safhası Step 7	+5	90	18
İkinci Kurutma Safhası	+20	240	100

Tablo 7.4. Zeytin Karasuyu Kurutma 3 İşlem Şartları

Dondurarak Kurutma Aşamaları	Plaka Sıcaklığı (°C)	Zaman (Dakika)	Kurutma Odası Basıncı (Pascal)
Donma Safhası	-35	150	-
Birinci Kurutma Safhası Step 1	-30	120	18
Birinci Kurutma Safhası Step 2	-25	120	18
Birinci Kurutma Safhası Step 3	-15	180	18
Birinci Kurutma Safhası Step 4	-10	120	18
Birinci Kurutma Safhası Step 5	-5	120	18
Birinci Kurutma Safhası Step 6	0	120	18
Birinci Kurutma Safhası Step 7	+5	120	18
İkinci Kurutma Safhası	+20	240	100

Tablo 7.5. Zeytin Karasuyu Kurutma 4 İşlem Şartları

Dondurarak Kurutma Aşamaları	Plaka Sıcaklığı (°C)	Zaman (Dakika)	Kurutma Odası Basıncı (Pascal)
Donma Safhası	-35	150	-
Birinci Kurutma Safhası Step 1	-30	120	18
Birinci Kurutma Safhası Step 2	-25	120	18
Birinci Kurutma Safhası Step 3	-15	180	18
Birinci Kurutma Safhası Step 4	-10	180	18
Birinci Kurutma Safhası Step 5	-5	180	18
Birinci Kurutma Safhası Step 6	0	120	18
Birinci Kurutma Safhası Step 7	+5	120	18
İkinci Kurutma Safhası	+20	240	100

Tablo 7.6. Zeytin Karasuyu Kurutma 5 İşlem Şartları

Dondurarak Kurutma Aşamaları	Plaka Sıcaklığı (°C)	Zaman (Dakika)	Kurutma Odası Basıncı (Pascal)
Donma Safhası	-35	150	-
Birinci Kurutma Safhası Step 1	-30	120	18
Birinci Kurutma Safhası Step 2	-25	120	18
Birinci Kurutma Safhası Step 3	-15	180	18
Birinci Kurutma Safhası Step 4	-10	180	18
Birinci Kurutma Safhası Step 5	-5	180	18
Birinci Kurutma Safhası Step 6	0	180	18
Birinci Kurutma Safhası Step 7	+5	180	18
İkinci Kurutma Safhası	+20	240	100

8. BULGULAR VE TARTIŞMA

Zeytinyağı Fabrikasından atık olarak alınan zeytin karasuyu herhangi bir işlemten geçirilmeden kuru madde tayini, pH analizi, camsı geçiş sıcaklığı ve numuneye antioksidan özelliği veren polifenol analizi yapıldıktan sonra dondurarak kurutma işlemiyle suyu uzaklaştırılarak polifenol içeriği olan kristal toz halinde elde edilmeye çalışılmıştır.

Zeytin karasuyunun dondurarak kurutulması işleminin yapıldığı dondurarak kurutucuda maddeye ısı kurutma odasında bulunan plakalarla sağlanmaktadır. Dondurarak kurutma işleminde ilk olarak donma işlemi gerçekleştirilmektedir. Donma safhasında dondurarak kurutulacak maddeler ve çözeltiler içerdikleri çözücünün tümü donana kadar soğutulurlar. Bu sebeple, zeytin karasuyunun tamamen donması için dondurarak kurutucunun plaka sıcaklığı -35°C'ye düşürülmüştür.

Donma işleminden sonra gerçekleşen birinci kurutma safhasında donmuş haldeki çözücü süblimasyonla uzaklaştırılır. Bunun için kurutulacak donmuş zeytin

karasuyunun bulunduğu sistemin basıncı donmuş çözücünün(su) buhar basıncından daha az olması gerekmektedir. Bu sebeple, sistem basıncı yüksek vakum kullanılarak oldukça düşük basınç olan 18 Pascal'a düşürülmüştür. Bu düşük basınç, birinci kurutma safhasında ürün sıcaklığı artırıldıkça donmuş suyun artan buhar basıncına karşılık sistemin basıncının düşük olmasını ve süblimasyon işleminin gerçekleşmesini sağlamıştır.

Birinci kurutma sahasından sonra bağlı suyun uzaklaştırılması için ikinci kurutma safhasında sıcaklığın birinci kurutma safhasından yüksek olması gerekmektedir. Zeytin karasuyunun içerdiği polifenoller yüksek sıcaklıkta yaklaşık 40°C de bozulduğu bilinmektedir. Bu sebeple, sıcaklık 20° C' ye çıkarılmıştır. Basınç ise ısı transferini artırmak için cihazın el verdiği derecede 100 Pascal'a yükseltilmiştir.

Dondurarak kurutma işleminde kondenser sıcaklığı önemlidir. Kurutma işlemi esnasında süblimleşme ile ayrıştırılan suyun sistemden uzaklaştırılması ve kondenser yüzeyinde toplanabilmesi için kondenser sıcaklığı kurutulan maddenin buhar sıcaklığından düşük olması gerekir. Bu sebeple zeytin karasuyu kurutma denemelerinde kondenser sıcaklığı -40°C' ye düşürülmüştür.

Zeytin karasuyunun dondurarak kurutulması için yapılan 5 kurutma denemesi sonucunda alınan ürünlerin ağırlıkları ölçülerek kaydedilmiştir ve tablo 8.1 de özetlenmiştir.

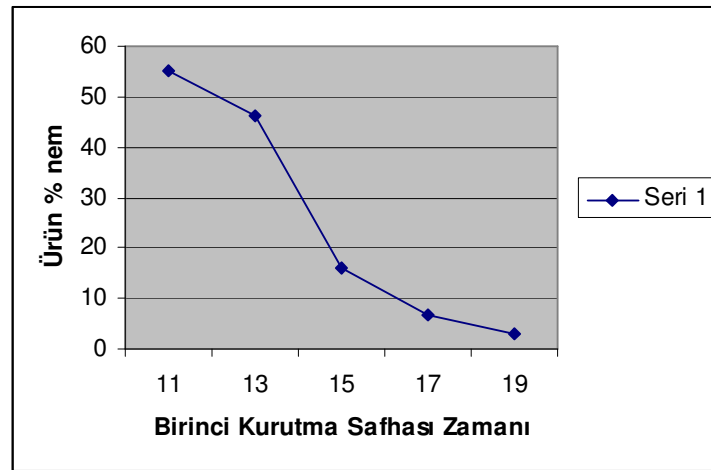
Tablo 8.1. Zeytin Karasuyu Dondurarak Kurutma İşlem Sonuçları

Kurutma	Başlangıçtaki Numune Ağırlığı(g)	Numune Kuru Madde Miktarı(g)	İşlem Sonrası Ürün Ağırlığı(g)
1	69.508	4.323	9.62
2	69.508	4.323	8.053
3	69.508	4.323	5.03
4	69.508	4.323	4.64
5	69.508	4.323	4.454

Beş dondurarak kurutma denemesinde donma sıcaklığı, birinci kurutma safhası plaka sıcaklıkları, ikinci kurutma safhası plaka sıcaklığı ve zaman parametreleri ve kurutma odası basıncı aynıdır. Birinci kurutma safhasında plaka sıcaklıklarının tutulduğu zaman aralıkları ve birinci kurutma safhası toplam zamanı değiştirilmiştir. Kurutma işlemlerinden sonra alınan ürün ağırlığından ve içerdiği katı madde miktarından yola çıkarak üründe son kalan nem hesaplanmıştır.

Tablo 8.2. Dondurarak Kurutma İşlem Sonuçlarına Göre Hesaplanan Değerler

Kurutma	Birinci Kurutma Safhası Toplam Süresi(Saat)	Toplam Dondurarak Kurutma Süresi(Saat)	Ürün %Nem
1	11	17,5	55.1
2	13	19,5	46.32
3	15	21,5	15.86
4	17	23,5	6.83
5	19	25,5	2.94



Şekil 8.1. Birinci Kurutma zamanına karşı ürün % nem grafiği

9. SONUÇLAR

Bu çalışmada zeytin karasuyu, yapılan denemeler sonucunda dondurarak kurutulabilmiştir ve antioksidan özelliğinde polifenol içeren kristal toz halinde elde edilebilmiştir.

Dondurarak kurutma işlem sonuçlarına bakıldığında, birinci kurutma safhası süresi ve buna bağlı olarak artan toplam kurutma süresi arttıkça başlangıçta oldukça yüksek olan ürün neminin azaldığı görülmektedir. İlk üç kurutmada istenen şekilde toz ürün elde edilememiştir. Fakat son iki kurutmada elde edilen ürün nemine bakıldığında kurutmanın iyi şekilde gerçekleştiği görülmektedir ve bu iki kurutmada kristal toz halinde ürün elde edilebilmiştir. Son iki ürün kıyaslandığında ise en iyi ürün beşinci kurutma sonucunda alınmıştır ve son ürün nem içeriği dördüncü kurutmaya oranla önemli derecede düşüktür.

Dondurarak kurutma işlem şartlarına bakıldığında beş kurutmada değişiklik yapılan tek parametre birinci kurutma safhası zamanıdır. Bunun sebebi ilk üç kurutmadan alınan sonuçlara bakılarak birinci kurutma safhası zamanının yetersiz kalması ve süblimasyon işlemi bitmeden ikinci kurutma aşamasına geçilmesidir. Son iki kurutmada alınan sonuçlar yani kara suyun toz halinde elde edilmiş olması ilk üç kurutmanın iyi sonuç vermeme sebebinin kullanılan sıcaklıklardan kaynaklanmadığını göstermiştir. Buna ek olarak elde edilen kristal toz ürünlerde herhangi bir erime, şişme ya da kavrulma olmaması birinci kurutma ve ikinci kurutma aşaması için önemli olan kritik sıcaklıkların aşılmadığını (T_g) göstermiştir.

Çalışmada kullanılan zeytin karasuyu ortalama litrede 2.276 g polifenol içermektedir. Buna göre dondurarak kurutulan 70 ml numunede yaklaşık 0.16 g polifenol bulunmaktadır. Dondurarak kurutma işleminde zeytin karasuyunun yalnızca belli oranda suyu uzaklaştırıldığı için elde edilen toz üründe polifenollerin kaldığı söylenebilir.

KAYNAKLAR

1. İközöğlü E., Haskök S., (2005), “Zeytin Karasuyunun Fiziksel Kimyasal Ve İleri Yükseltgenme Yöntemleriyle Arıtımı”, Kimya Mühendisliği Dergisi , 167, 8.
2. Boskou G., Salta F. N., Chrysostomou S., Mylona A., Chiou A., Andrikopoulos N. K., (2006), “Antioxidant Capacity and Phenolic Profile of Table Olives from the Greek Market”, Food Chemistry, 94 , 558-564.
3. Visioli F., Romani A., Mulinacci N., Zarina S., Conte D., F., Vincieri F.F., Gali C.,(1999)., “Antioxidant and Other Biological Activities of Olive Mill Waste Waters”, J.Agric Food Chem., 47, 3397-3401.
4. Liapis A. I., Bruttini R., (1997), “Mathematical Models for the Primary and Secondary Drying Stages of The Freeze- Drying of Pharmaceuticals on Trays and in Vials”, in Mathematical Modelling and Numerical Techniques in Drying Technology, Turner I., Mujumdar S. A., Ed., Newyork, 481-535.
5. Sadıkoğlu H., Özdemir M., (2001), “Dondurarak Kurutma Teknolojisi”, Termoklima, 102, 53-61.
6. King C. J., (1971), “Freeze Drying of Foods” , Chemical Rubber Co.Press, Cleveland, Ohio, 9-10, 66.
7. Chakraorty R., Saha A.K., Bhattacharya P., (2006), “Modelling and Simulation of Parametric Sensivity in Primary Freeze Drying of Foodstuffs”, Separation and Purification Technology, 49, 258-263.
8. Oetjen G.W., (1999), “Freeze Drying”, Wiley-VCH, Newyork, 1-2

9. Liapis A. I., Pikal M. J., Bruttini R., (1996), "Research and Development Needs and Opportunities in Freeze Drying", *Drying Technology*, 14, 1265-1300
10. Mellor J. D., (1978), "Fundamentals of Freeze Drying", Academic Press, London, 9-10, 251-252, 261-263.
11. Sadikoglu H., Ozdemir M., Seker M., (2006), "Freeze Drying of Pharmaceutical Products: Research and Development Needs", *Drying Technology*, 24, 849-861.
12. Bedu -Addo F.K, (2004), "Understanding Lyophilization Formulation Development", *Pharmaceutical Technology*, 10–18.
13. Kett V., McMahon D., Ward K.,(2005), "Thermoanalytical Techniques for the Investigation of the Freeze Drying Process and Freeze Dried Products", *Current Pharmaceutical Biotechnology*, 6, 239-250.
14. DeLuca P. P., (1977), "Freeze Drying of Pharmaceuticals", *J. Vac.Sci.Technol.*, 14, 620-629.
15. Rambhatla S., Obert J. P., Luthra S., Bhugra C., Pikal M. J., (2005), "Cake Shrinkage During Freeze Drying: A Combined Experimental and Theoretical Study", *Pharmaceutical Development and Technology*, 1, 33-40.
16. Pikal M. J., Tang X., (2004), "Design of Freeze Drying Processes for Pharmaceuticals: Practical Advice", *Pharmaceutical Research*, 21, 191-200.
17. Bhandari B.R., Howes T., (1999), "Implication of Glass Transition for the Drying and Stability of Dried Foods", *Journal of Food Engineering*, 40, 71-79.

18. Andrieu J., Vessot S., Hottot A., (2007), "Freeze drying of pharmaceuticals in vials: Influence of freezing protocol and sample configuration on ice morphology and freeze-dried cake texture", *Chemical Engineering and Processing*, 46, 666-674.
19. Liapis A. I., Bruttini R., (1995), "Freeze Drying", in *Handbook of Industrial Drying 2nd Ed*, Mujumdar A.S. Marcel Dekker, Inc., Newyork and Basel, 309-343.
20. Rowe T. W. G., Snowman J. W., (1976), "Edwards Freeze Drying Handbook", Crawley, Edwards High Vacuum, 7,21.
21. Goldblith, S. A. Rey L., Rothmayr, W. W., (1975), "Freeze Drying and Advanced Food Technology", Academic Pres, London, xvii-xviii, 193-196, 438-441.
22. www.labconco.com (Erişim Tarihi: řubat 2007)
23. Ratti C., (2001), "Hot Air and Freeze Drying of High Value Foods: A Review", *Journal of Food Engineering*, 49, 311-319.
24. Kudra T., Mujumdar A. S., (2002), "Advanced Drying Technologies", Marcel Dekker, Inc, Basel, Newyork, 347.
25. Sadikoglu H., Liapis A. I., (1997), "Mathematical Modelling of the Primary and Secondary Drying Stages of Bulk Solution Freeze Drying in Trays: Parameter Estimation and Model Discrimination by Comparison of Theoretical Results with Experimental Data", *Drying Technology*, 15, 791-810.
26. Millman M. J., Liapis A. I., Marchello J. M., (1985), "An Analysis of the Lyophilization Process Using a Sorption-Sublimation Model and Various Operational Policies", *AIChE Journal*, 31, 1594-1604.

27. Sadikoglu H., Liapis A. I., Crosser O. K., (1998), “Optimal Control of the Primary and Secondary Drying Stages of Bulk Solution Freeze Drying in Trays”, *Drying Technology*, 16, 399-431.
28. <http://web.deu.edu.tr> (Erişim Tarihi: Haziran 2007)
29. Marco E. D., Savarese M., Paduano A., Sacchi R., (2007), “Characterization and Fractionation of Phenolic Compounds Extracted From Olive Mill Wastewaters”, *Food Chemistry*, 104, 858-867.
30. Di Chimica A., (2004), “ Olive Mill Wastewater Treatment by a Pilot Scale Subsurface Horizontal Flow (SSF-h) Constructed Wetland” by *Societa Chimica Italiana*, 94, 875-887.

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Kocaeli'nin Kandıra ilçesinde doğan Öznur KAYHAN, ilköğrenimini 100.Yıl Atatürk İlkokulunda, orta öğrenimini Darıca Lisesi orta öğrenim kısmında ve lise öğrenimini Darıca Neşet Yalçın Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi'nde tamamladı. 1998 yılında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde üniversite eğitime başladı. 2003 yılında mezun oldu. 2005 yılında, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans eğitime başladı. Yine aynı yıl Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladı. Halen bu görevini sürdürmektedir.