

T. C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

T 992/1-1

SERT VE YUMUŞAK BUĞDAY İRMİKLERİNİN NEM SORPSİYON
ÖZELLİKLERİNİN BAZI SORPSİYON EŞİTLİKLERİNE
UYGUNLUKLARININ ARAŞTIRILMASI

Mustafa ERBAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

1998

AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
MERKEZ KÜTÜPHANESİ

**SERT VE YUMUŞAK BUĞDAY İRMİKLERİNİN NEM SORPSİYON
ÖZELLİKLERİNİN BAZI SORPSİYON EŞİTLİKLERİNE
UYGUNLUKLARININ ARAŞTIRILMASI**

Mustafa ERBAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

Haziran 1998

T 992/1-1

I. C
AKDENİZ UNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SERT ve YUMUŞAK BUĞDAY İRMİKLERİNİN NEM SORPSİYON
ÖZELLİKLERİNİN BAZI SORPSİYON EŞİTLİKLERİNE
UYGUNLUKLARININ ARAŞTIRILMASI**

Mustafa ERBAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

Bu tez 24/7/1998 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından *Doksanbeş* (95) not takdir edilerek Oybirliği/~~Çoğunluğu~~ ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Muharrem CERTEL (Danışman) *Muharrem Certel*

Prof. Dr. Erol AYRANCI *Erol Ayrancı*

Yrd. Doç Dr. Yahya TÜLEK *Yahya Tulek*

ÖZ

SERT VE YUMUŞAK BUĞDAY İRMİKLERİNİN NEM SORPSİYON
ÖZELLİKLERİNİN BAZI SORPSİYON EŞİTLİKLERİNE
UYGUNLUKLARININ ARAŞTIRILMASI

Mustafa ERBAŞ

Yüksek Lisans Tezi, Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Haziran 1998, 102 Sayfa

Bu çalışmada sert ve yumuşak buğday irmiklerinin adsorpsiyon ve desorpsiyon verileri belirlenerek, bu verilere ait izoterm ve histerisiz grafikleri çizilip matematik modellere dönüştürülmüştür. Sorpsiyon serbest enerji değişim değerleri ve sorpsiyon izosterik ısı değerleri belirlenerek prosesler bazında değerlendirilmiştir.

Araştırma sonucunda sorpsiyon izotermlerinin 3. dereceden bir fonksiyon ile en iyi ifade edilebileceği, sert buğday irmiğinin desorpsiyon verilerine Halsey Sorpsiyon Eşitliğinin, yumuşak buğday irmiğinin desorpsiyon verilerine Harkins-Jura Sorpsiyon Eşitliğinin, adsorpsiyon prosesinde ise iki irmik eşitine de Henderson Sorpsiyon Eşitliğinin en iyi uyumu sağladığı belirlenmiştir. Sorpsiyon serbest enerji değişim ve sorpsiyon izosterik ısı değerlerinin su içeriği azalması ile logaritmik olarak arttığı hesaplanmıştır.

ANAHTAR KELİMELEER: Sorpsiyon izotermi, desorpsiyon, adsorpsiyon, sorpsiyon eşitliği, histerisiz, izosterik ısı, irmik

JÜRİ: Prof. Dr. Muharrem CERTEL

Prof. Dr. Erol AYRANCI

Yrd. Doç. Dr. Yahya TÜLEK

ABSTRACT
INVESTIGATION OF FITNESS OF SOME SORPTION EQUATIONS
TO MOISTURE SORPTION CHARACTERISTICS OF
SEMOLINA AND FARINA

Mustafa ERBAŞ

M.Sc. in Food Engineering

Adviser: Prof. Dr. Muharrem CERTEL

June, 1998, 102 pages

Adsorption and desorption data, sorption isotherms and hysteresis graphics were of both semolina and farina determined in this research. In addition sorption data were applied to mathematical models. The free energy changes of sorption and isosteric heat of sorption were determined for each process.

While Henderson equation showed the best fitness to the adsorption data of semolina and farina, Halsey equation fit desorption data of semolina the best. On the other hand Harkins-Jura equation were suited to the desorption data of the farina. The free energy changes value of sorption and isosteric heat of sorption decrease logarithmically with the increasing moisture content in all process.

KEY WORDS: Sorption isotherms, desorption, adsorption, sorption equations, hysteresis, isosteric heat, semolina, farina

COMMITTEE: Prof. Dr. Muharrem CERTEL

Prof. Dr. Erol AYRANCI

Asst. Prof. Dr. Yahya TÜLEK

ÖNSÖZ

Günümüz koşullarında kaynakların verimli kullanımı ve işlemlerin optimizasyonu oldukça önemlidir. Ülkemizde gıda işletmeciliği aile işletmeciliği boyutundan profesyonelce idare edilen ve endüstriyel üretim yapan bir işletmecilik boyutuna geçme çabasıdır. Kullanılan kaynaklara ait temel bilgi ve verilerin varlığı bu geçişi kolaylaştıracak ve üretim sürecinde optimizasyonu sağlamada avantajlar sağlayacaktır.

Bu çalışmada sert ve yumuşak buğday irmiklerinin gıda endüstrisinde kullanımı sırasında ihtiyaç duyulabilecek sorpsiyon özellikleri ile ilgili temel bilgi ve veriler çizelgeler, grafikler ve matematik modeller halinde ortaya konmuştur. Yapılan çalışmanın gıda sanayisindeki gelişmelere ve benzer çalışmalara dayanak teşkil etmesini dilerim.

Bana bu konuda çalışma fırsatı veren danışmanım sayın Prof. Dr. Muharrem CERTEL'e (Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü), yardımlarını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Feramuz ÖZDEMİR'e (Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü), Yrd. Doç. Dr. M. Fatih ERTUGAY'a (Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü) ve Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü üyelerine teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu araştırmanın gerçekleştirilmesinde verdiği maddi destek nedeni ile Akdeniz Üniversitesi Araştırma Fonu Başkanlığına da teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 1998

Mustafa ERBAŞ

İÇİNDEKİLER

ÖZ	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
1. GİRİŞ	1
2. MATERYAL ve METOT	23
2.1. Materyal	23
2.2. Metot	23
2.2.1. Analitik yöntemler	23
2.2.2. Denemenin düzenlenmesi	23
2.2.3. Sorpsiyon izotermelerinin belirlenmesi	23
2.2.4. Sorpsiyon eşitliklerinin seçimi ve sorpsiyon verilerine uygulanması	26
2.2.5. Histerisiz grafiklerinin çizimi	27
2.2.6. Su buharı sorpsiyonunun termodinamik parametrelerinin belirlenmesi	27
2.2.6.1. Sorpsiyon serbest enerji değişiminin hesaplanması	27
2.2.6.2. Sorpsiyon izosterik ısısının hesaplanması	28
3. BULGULAR ve TARTIŞMA	29
3.1. Analitik Sonuçlar	29
3.2. Sorpsiyon Verileri ve Verilere Ait İzotermeler	29
3.3. Sorpsiyon Histerisizler	38
3.4. Deneysel Olarak Elde Edilen Sorpsiyon Verilerinin Değişik Sorpsiyon Eşitliklerine Uygunluklarının Araştırılması	44
3.4.1. B.E.T eşitliği	44
3.4.2. Iglesias ve Chirife eşitliği	48
3.4.3. Smith eşitliği	51
3.4.4. Caurie eşitliği	53
3.4.5. Harkins - Jura eşitliğine	56
3.4.6. Freundlich eşitliği	59
3.4.7. Halsey eşitliği	61
3.4.8. Henderson eşitliği	65
3.4.9. Chung - Pfof eşitliği	67
3.5. Korelasyon Katsayılarına Göre Eşitliklerin Sorpsiyon Verilerini Temsil Yeterliliğinin Sıralanması	72
3.6. Farklı Sorpsiyon Eşitlikleri ile Farklı Proseslerde ve Farklı Sıcaklıklarda Lineer Regresyon Analizi ile Tespit Edilen Doğrulara Ait Eğimlerin Sıcaklık ile Değişimleri	73
3.7. Su Buharı Sorpsiyonunun Termodinamik Parametrelerinin Belirlenmesi	76
3.7.1. Sorpsiyon serbest enerji değişiminin hesaplanması	76
3.7.2. Sorpsiyon izosterik ısısının hesaplanması	89
4. SONUÇ	96
5. ÖZET	98
6. SUMMARY	99
7. KAYNAKLAR	100

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

a_w	Su aktivitesi
a_{w1}	T_1 sıcaklık değerinde ki su aktivitesi değeri
a_{w2}	T_2 sıcaklık değerinde ki su aktivitesi değeri
Qs	Sorpsiyon izosterik ısısı
R	İdeal gaz sabiti (kcal/mol K)
T	Kelvin cinsinden sıcaklık
ΔF	Sorpsiyon serbest enerji değişimi
m	Kurumadde üzerinden %su içeriği
m_0	Tek tabaka su içeriği
$m_{0.5}$	Belli bir sıcaklıkta sorpsiyon izotermi üzerinden kendisine en yakın iki değer arasında lineer interpolasyon yapılarak bulunmuş olan materyalin 0.5 su aktivitesi değerindeki kurumadde üzerinden içerdği yüzde su miktarı
C, K, p, b, Wb, W, A, B, k, n	Sorpsiyon eşitliklerine ait eşitlik sabitleri
r	Korelasyon katsayısı
t	Logaritmik azalış oranları

Kısaltmalar

B.E.T	Brunauer, Emmett & Teller eşitliği
AS	Sert buğday irmiğinin adsorpsiyon prosesi
AY	Yumuşak buğday irmiğinin adsorpsiyon prosesi
DS	Sert buğday irmiğinin desorpsiyon verileri
DY	yumuşak buğday irmiğinin desorpsiyon verileri

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Genel sorpsiyon izoterm tipleri.....	7
Şekil 1.2. Genelleştirilmiş bir sorpsiyon izotermi.....	8
Şekil 1.3. Gıda maddelerinin adsorpsiyon ve desorpsiyon verileri arasında görülen genelleştirilmiş bir histerisiz grafiği.....	9
Şekil 1.4. Genelleştirilmiş sorpsiyon izotermelerinde sıcaklığın sorpsiyon izotermi üzerine etkisi.....	10
Şekil 1.5. Clausius - Clapeyron eşitliğine göre $\ln a_w$ ve $1/T$ arasındaki ilişki.....	12
Şekil 1.6. Genelleştirilmiş bir sorpsiyon izosterik ısı grafiği.....	14
Şekil 3.1. Sert buğday irmiklerine ait farklı sıcaklıklardaki deneysel adsorpsiyon verilerine uygun olarak matematik modellerle çizilmiş izotermeler, izotermelere ait matematik modeller ve modellerin korelasyon katsayıları.....	31
Şekil 3.2. Yumuşak buğday irmiklerinin farklı sıcaklıklardaki deneysel adsorpsiyon verilerine uygun olarak matematik modellerle çizilmiş, izotermeler, izotermelere matematik modeller ve modellerin korelasyon katsayıları.....	32
Şekil 3.3. Sert buğday irmiklerinin farklı sıcaklıklardaki deneysel desorpsiyon verilerine uygun olarak matematik modellerle çizilmiş izotermeler, izotermelere ait matematik modeller ve modellerin korelasyon katsayıları.....	33
Şekil 3.4. Yumuşak buğday irmiklerinin farklı sıcaklıklardaki deneysel desorpsiyon verilerine uygun olarak matematik modellerle çizilmiş izotermeler, izotermelere ait matematik modeller ve modellerin korelasyon katsayıları.....	34
Şekil 3.5. 20°C'de sert buğday irmiğine ait histerisiz grafiği.....	39
Şekil 3.6. 35°C'de sert buğday irmiğine ait histerisiz grafiği.....	39
Şekil 3.7. 50°C'de sert buğday irmiğine ait histerisiz grafiği.....	39
Şekil 3.8. 60°C'de sert buğday irmiğine ait histerisiz grafiği.....	40
Şekil 3.9. 80°C'de sert buğday irmiğine ait histerisiz grafiği.....	40
Şekil 3.10. 20°C'de yumuşak buğday irmiğine ait histerisiz grafiği.....	40
Şekil 3.11. 35°C'de yumuşak buğday irmiğine ait histerisiz grafiği.....	41
Şekil 3.12. 50°C'de yumuşak buğday irmiğine ait histerisiz grafiği.....	41
Şekil 3.13. 60°C'de yumuşak buğday irmiğine ait histerisiz.....	41
Şekil 3.14. 80°C'de yumuşak buğday irmiğine ait histerisiz grafiği.....	42
Şekil 3.15. 20°C, 35°C, 50°C, 60°C, ve 80°C'lerdeki sert ve yumuşak buğday irmiklerinin adsorpsiyon ve desorpsiyon verilerine uygulanmış B E T eşitliğine ait doğrular.....	45
Şekil 3.16. 20°C, 35°C, 50°C, 60°C, ve 80°C'lerdeki sert ve yumuşak buğday irmiklerinin adsorpsiyon ve desorpsiyon verilerine uygulanmış Iglesias ve Chirife eşitliğine ait doğrular.....	50
Şekil 3.17. 20, 35, 50, 60, ve 80 °C'lerdeki sert ve yumuşak buğday irmiklerinin adsorpsiyon ve desorpsiyon verilerine uygulanmış Smith eşitliğine ait doğrular.....	52
Şekil 3.18. 20, 35, 50, 60, ve 80 °C'lerdeki sert ve yumuşak buğday irmiklerinin adsorpsiyon ve desorpsiyon verilerine uygulanmış Caurie eşitliğine ait doğrular.....	55
Şekil 3.19. 20, 35, 50, 60, ve 80 °C'lerdeki sert ve yumuşak buğday irmiklerinin adsorpsiyon ve desorpsiyon verilerine uygulanmış Harkins - Jura eşitliğine ait doğrular.....	58

Şekil 3.20. 20, 35, 50, 60, ve 80 °C'lerdeki sert ve yumuşak buğday irmiklerinin adsorpsiyon ve desorpsiyon verilerine uygulanmış Freundlich eşitliğine ait doğrular	60
Şekil 3.21. 20, 35, 50, 60, ve 80 °C'lerdeki sert ve yumuşak buğday irmiklerinin adsorpsiyon ve desorpsiyon verilerine uygulanmış Halsey eşitliğine ait doğrular	63
Şekil 3.22. 20, 35, 50, 60, ve 80 °C'lerdeki sert ve yumuşak buğday irmiklerinin adsorpsiyon ve desorpsiyon verilerine uygulanmış Henderson eşitliğine ait doğrular	66
Şekil 3.23. 20, 35, 50, 60, ve 80 °C'lerdeki sert ve yumuşak buğday irmiklerinin adsorpsiyon ve desorpsiyon verilerine uygulanmış Chung - Pfof eşitliğine ait doğrular	69
Şekil 3.24. Sert ve yumuşak buğday irmiklerinin adsorpsiyon ve desorpsiyon verilerine uygulanmış olan sorpsiyon eşitliklerine ait eğimlerin sıcaklık ile değişimi	74
Şekil 3.25. Adsorpsiyon ve desorpsiyon prosesindeki irmiklerin 20°C'deki sorpsiyon serbest enerji değişimleri	81
Şekil 3.26. Adsorpsiyon ve desorpsiyon prosesindeki irmiklerin 35°C'deki sorpsiyon serbest enerji değişimleri	82
Şekil 3.27. Adsorpsiyon ve desorpsiyon prosesindeki irmiklerin 50°C'deki sorpsiyon serbest enerji değişimleri	83
Şekil 3.28. Adsorpsiyon ve desorpsiyon prosesindeki irmiklerin 60°C'deki sorpsiyon serbest enerji değişimleri	84
Şekil 3.29. Adsorpsiyon ve desorpsiyon prosesindeki irmiklerin 80°C'deki sorpsiyon serbest enerji değişimleri	85
Şekil 3.30. Sert ve yumuşak buğday irmiklerinin adsorpsiyon ve desorpsiyon prosesi sırasındaki serbest enerji değişimlerinin karşılaştırılması	88
Şekil 3.31. Farklı prosesler için farklı m değerlerine göre çizilmiş izosterik ısı grafikleri	91
Şekil 3.32. Sabit m değerindeki doğru eğimlerinin Clausius – Clapeyron eşitlik sistemindeki eğim değişimleri	95

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Örneklerin yüzde oran olarak kurumadde dağılımları.....	29
Çizelge 3.2 Sert ve yumuşak buğday irmiklerinin adsorpsiyon ve desorpsiyon verileri.....	30
Çizelge 3.3. Sert ve yumuşak buğday irmiklerinin adsorpsiyon verilerine uygulanmış farklı sorpsiyon eşitliklerinin eşitlik sabitleri ve korelasyon katsayıları.....	70
Çizelge 3.4. Sert ve yumuşak buğday irmiklerinin desorpsiyon verilerine uygulanmış farklı sorpsiyon eşitliklerinin eşitlik sabitleri ve korelasyon katsayıları.....	71
Çizelge 3.5. Sorpsiyon serbest enerji değişimlerine ait sabitlerin değerleri ve korelasyon katsayıları.....	78
Çizelge 3.6. 20°C, 35°C ve 50°C sıcaklık değerlerindeki matematik modeller ile hesaplanan su içeriklerinin aynı sıcaklık ve proses de ki deneysel verilere olan korelasyonu gösteren sayıları.....	89
Çizelge 3.7. Su içeriklerine göre örneklerin sahip oldukları adsorpsiyon ve desorpsiyon izosterik ısıları.....	90
Çizelge 3.8. Sorpsiyon izosterik ısıları değerlerinin su içeriğine bağlı azalışını gösteren matematik modeller, matematik modellerin azalış katsayılarının birbirlerine oranları ve bu azalış modellerinin hesaplanan Qs değerlerine uyumlarını gösteren korelasyon katsayıları.....	92
Çizelge 3.9 Su içeriklerine göre şekil 3.32'deki doğruların eğimlerinden hesaplanmış olan izosterik ısı değerleri.....	94

1.GİRİŞ

Su bir gıdanın depolanabilme ve paketlenebilme karakterlerini belirleyen en önemli bileşendir. Gıdaların bozulmasını önlemede su miktarı ve su aktivitesinin kontrol altına alınması oldukça önemlidir. Mikrobiyal gelişme ve bozulmanın seyri gıdanın su içeriğine bağlıdır.

Gıda maddelerinde bulunan su gıdanın tekstürel yapısını belirleyerek onun fiziksel, duyuşsal ve mikrobiyolojik özellikleri hakkında da bilgi verir. Gıdanın içerdiği su oranı gıda bileşenlerinin su tutma kapasiteleri ile yakından ilgilidir (Evranoz 1988)

Gıda maddelerinin su tutma özellikleri birbirinden farklı ve her biri kendi içinde karakteristiktir. Makarnalar ile yapılan bir çalışmada gıdaların su tutma kapasitelerine gıdanın bileşiminin önemli etkisinin olduğu bildirilmiştir (Andrieu vd 1985).

Gıda maddelerinde bulunan su, ürünün organik ve inorganik bileşenleri için uygun bir çözücü ve gıda bileşenlerinin ortam koşullarının etkisi altında parçalanarak veya birbirleri ile reaksiyona girerek gıda maddelerinin kalite özelliklerinin bozulmasına neden olan reaksiyonlar için uygun bir ortam oluşturmaktadır. Ayrıca yüksek su aktiviteli gıdalarda mikrobiyolojik bozulmalarda görülmektedir (Evranoz 1988)

Gıdanın su içeriğine bağlı olarak değişen su aktivitesi ile gıda bozulmalarının kinetiği ve kurutma prosesleri arasında oldukça yüksek bir korelasyonun olduğu belirtilmektedir (Benado ve Rizvi 1985).

Gıdaların işlenmesinde su tutma kapasiteleri ve sıcaklığın fonksiyonu olarak gıdanın termodinamik özelliklerin bilinmesi ve gıda işleme proseslerinde bu bilgilerin dikkate alınması proseslerin optimizasyonunda önemli avantajlar sağlayabilir. Gıdanın

nem içeriği, kalite özellikleri ve sıcaklık değişimlerinin kalite üzerine etkisi gıda maddesi tarafından tutulan suyun özellikleriyle ilişkilidir (Evranoz, 1988).

Gıda teknolojisinde adsorplanmış su ve bu suyun termodinamik özellikleri, oksidasyon, maillard reaksiyonu ve enzimatik reaksiyonlar gibi kimyasal reaksiyonların oluşarak gelişmesi, mikroorganizma fizyolojisi ve gıdanın fiziksel özelliklerinin geliştirilmesinde önemlidir. Gıdanın öğütme, pişirme, kurutma ve depolama gibi endüstriyel işlemlerde veya bunların birbirleri ile kombinasyonlarında su ve diğer gıda bileşenleri arasındaki interaksiyonların bilinmesi gereklidir. Sıcaklığa ve basınca dayalı bu ilişkiler denge sistemlerinde çok çalışılmaktadır (Multon 1988)

Gıdaların işlenmesi sırasında uygulanan kurutma ve pişirme gibi işlemlerde sorpsiyon ısısının bilinmesi bu işlemler sırasında oluşan ısı ve kütle transferi ile depolama sırasındaki nem değişikliklerinin kontrol edilebilmesi bakımından son derece önemlidir (Certel ve Ertugay 1997, Balaban vd 1987).

Su ve gıdaların kurumaddelerini oluşturan bileşenleri arasında su tutma özellikleri bakımından önemli interaksiyonlar vardır. Özellikle su ve yüksek polariteye sahip polimer gıda bileşenleri arasında (nişasta ve proteinler) sıkı bir interaksiyon söz konusudur. Genellikle polimer gıda bileşeninin molekül ağırlığı ne kadar büyük ise interaksiyon da o kadar kuvvetlidir (Ertugay 1996).

Suyun bağlanması bu polimer gıda bileşenlerindeki polar bölgelerde gerçekleştirilir. Su bu bölgelerin yüküne bağlı olarak dipol yapısı sayesinde elektronegatif veya elektropozitif ucu ile elektrostatik bir bağlanma ile tutunur. Gıda üzerindeki tüm polar bölgelerin tek tabaka bir su molekülü ile kaplandığı anda gıdanın içerdiği suya tek tabaka su içeriği denir.

Gıdalarda ki polar bölgelere kovalent bağlarla bağlanmış olan suyu buradan uzaklaştırmak çok zordur. Bu su; bağlı su olarak tanımlanmakta olup biyokimyasal reaksiyonlarda ve mikrobiyolojik faaliyetlerde yer almaz. Gıda maddelerinde su

genellikle gözenekli yapıdaki kılcal sistemlerin iç yüzeyinde adsorbe olmuş halde bulunur. Gıda maddesi ile su arasındaki ilişki, gıda maddesi ile su arasındaki bağlanma tipine göre değişir

Çeşitli yöntemler ile yapılan ölçümler gıda maddesinde üç tip su bulunduğunu göstermiştir

1. Karboksil ve amino gibi iyonik gruplara bağlı su.
2. (OH)- ve amid gruplarına hidrojen bağı ile bağlı su.
3. Gözenekler arasında bağlı olmayan serbest su.

Bu sıralamada gıda maddelerine bağlı olan suyun bağlanma kuvveti yukarıdan aşağı azalır (Evranoz 1988).

Bağı olmayan, serbest suyun buhar basıncı bu su içinde çözülmüş halde olan gıda bileşenleri tarafından Raoult yasasına uygun olarak düşürülür ve kapiller sistemde oluşan kapiller kuvvetler serbest suyun hareket kabiliyetini kısıtlar.

Gıdalarda nem interaksiyonları önemli bir özelliktir. Ürün tarafından belli bir süre içerisinde adsorbe veya desorbe edilen su miktarı; buhar basıncı farkı, sıcaklık, gıda bileşenleri ve gıdanın mikroporoz yapısı ile doğrudan ilgilidir

Gıda maddelerinin su tutma özellikleri birbirinden farklı ve her biri kendi içinde karakteristiktir. Her gıdanın su tutma özelliği sorpsiyon izoterm eğrileri ile tanımlanabilir. Gıda maddelerinin sorpsiyon özelliklerinin belirlenmesi sırasında su aktivitesi ve denge nemi değerleri ölçülür. Su aktivitesi, gıda maddesi tarafından tutulan suyun özelliğini gösteren boyutsuz bir terimdir. Su aktivitesi gıda maddesinin içerdiği suyun buhar basıncının (p) aynı sıcaklıktaki saf suyun buhar basıncına (p_0) oranı olarak tanımlanır. Herhangi bir materyalin su aktivitesi değeri ($a_w = p/p_0$) her zaman sıfır ve bir arasındadır (Laidler ve Meiser 1990).

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

Sabit sıcaklıkta gıda maddesinin denge nemi ile, gıda maddesini çevreleyen atmosferin denge bağıl nemi arasındaki ilişki gıda maddesinin sorpsiyon özelliğini verir. Herhangi bir gıda maddesinin sıcaklığı ve bağıl nemi sabit bir ortamda sahip olacağı nem miktarı gıda maddesinin bileşimine ve suyun gıda tarafından nasıl tutulduğuna bağlıdır. Belli bir sıcaklık ve farklı denge bağıl nemlerinde bir gıda maddesinin kurumadde üzerinden tutabildiği yüzde su miktarlarının (m) denge bağıl nemlerine (a_w) karşı grafik edilmesi bu gıda maddesinin o sıcaklıktaki sorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Yani sabit bir sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile su aktivitesi arasındaki ilişki sorpsiyon izotermi olarak tanımlanabilir.

Heterojen biyolojik materyallerin nem sorpsiyon izotermi gıdadan gıdaya değişebilen bileşenlerin hidroskobik özelliklerinin bir göstergesidir. Sabit sıcaklıkta ürünler üzerine çevre nispi neminin etkisi, sabit nem içeriğindeki ürünler üzerinde sıcaklık değişimlerinin etkisi, sabit çevre şartları altında yapılan kurutmanın derecesi ve depolanan tahıl tanelerindeki mikrobiyolojik faaliyet gibi parametreler doğrudan nem sorpsiyon izotermi sayesinde incelenebilmektedir (Certel ve Ertugay 1997).

Boki ve Ohno (1991) yaptıkları bir çalışmada sorpsiyon izotermelerinin kurutmada, kuru karışımların özelliklerini geliştirmede ve kurutulmuş gıdaların stabilitesinin sağlanmasında pratik önemlerinin olduğunu bildirmektedirler

Su sorpsiyon izotermeleri gıda stabilitesinde uygun ingredientlerin ve paketleme materyallerinin seçiminin tahmininde oldukça kullanışlı olabilmektedir (Sopade ve Ajisegeri 1994).

Bulgurlar üzerine yapılan adsorpsiyon izotermi ve su aktivitesi tayin çalışmalarında, adsorbe edilen su miktarı ve depolama stabilitesinin bulgurun üretildiği buğdayın türü ve uygulanan ısı işleme bağlı olduğu ortaya konmuştur (Certel 1990)

Biyolojik materyallerin işlenmesi, paketlenmesi ve depolanmasında su aktivitesinin ve sorpsiyon izotermelerinin bilinmesi önemli faydalar sağlar Bu parametreler kurutma, nemlendirme ve depolamada kullanılan sistemlerin tasarımında çok önemlidir. Besinlerin kompleks yapılarından dolayı sorpsiyon izotermelerini kuramsal olarak saptamak imkansız olup, deneysel ölçümler gerekmektedir (Ayrancı vd 1990).

Sorpsiyon izotermeleri iki grupta incelenebilir. Bir madde sorpsiyon izoterminde tanımlandığı şekli ile eğer bünyesinde bulundurduğu suyu sorpsiyon atmosferine su buharı olarak veriyorsa bu olay desorpsiyon, tersine sorpsiyon atmosferindeki su buharını bünyesine alıyorsa adsorpsiyon olarak tanımlanmaktadır (Sarıkaya 1993).

Laidler ve Meiser'e (1990) göre adsorpsiyon sabit bir sıcaklıkta bir maddenin belli bir miktarının yüzeyinde belli bir miktar gaz tutmasıdır.

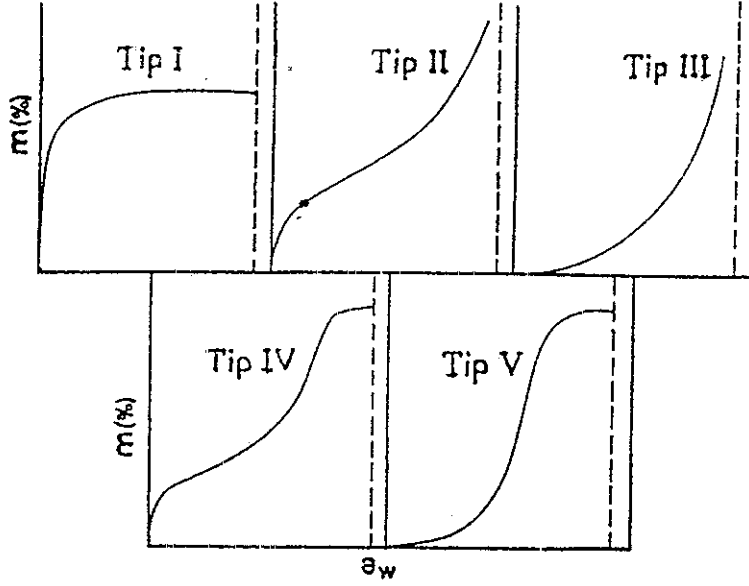
Adsorpsiyon bir katının yada sıvının yüzeyindeki konsantrasyon değişmesidir. Bu konsantrasyon değişimi artış şeklinde ise pozitif adsorpsiyon, tersine azalış şeklinde ise negatif adsorpsiyon olarak tanımlanmaktadır. Yüzeyde konsantrasyonu değişen maddeye adsorplanmış madde, adsorplayan maddeye ise adsorban denir Sorpsiyon

olayı sınırlı yüzeyindeki moleküller arası kuvvetlerin denk olmaması nedeni ile görülür (Berkem ve Baykut 1975)

Berkem ve Baykut (1975) fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olarak iki tip adsorpsiyon varlığından söz etmektedir. Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanmış molekülleri adsorban yüzeyine bağlı tutan kuvvetler gaz molekülleri arasında var olan Van der Waals kuvvetleri cinsindedir. Fiziksel adsorpsiyon az seçimseldir ve tüm katı madde yüzeyini ilgilendirir. Fiziksel adsorpsiyonun enerjisi düşük olup çoğu gıdalarda gazın sıvılaşma enerjisi kadardır. Kimyasal (aktiftenmiş) adsorpsiyonda adsorplanan moleküller ile adsorban yüzey molekülleri veya atomları arasında gerçek bir reaksiyon oluşur. Aktivasyon enerjisi bir kimyasal reaksiyon mertebesinde olup 20 ile 100 kcal/mol K seviyesindedir. Bu adsorpsiyon tipinde adsorplanan moleküller katı yüzeyini tek bir tabaka halinde sararlar.

Adsorpsiyon sıcaklık yükselirken azalır Çünkü adsorpsiyon sırasında dışarıya ısı verilir. Yani adsorpsiyon ekzotermik bir reaksiyon gibi değerlendirilir. Kimyasal adsorpsiyonlar yüksek sıcaklıklarda olur. Düşük sıcaklıklarda Van der Waals adsorpsiyonu gerçekleşir. Genellikle herhangi bir adsorpsiyon sıcaklık yükselişi ile azalmaktadır. Adsorpsiyon ısı yayılması ile birlikte gelişir. Yüksek sıcaklıkta adsorplanmış madde adsorbana kuvvetli bağlar ile bağlıdır. Düşük sıcaklıklarda adsorplanmış maddeler ise adsorbana zayıf bağlar ile bağlıdır. Pek çok durumda özellikle kimyasal adsorpsiyonda bir doymuşluğa varılır. Yani m oranı öyle bir limite erişir ki bu tüm katı yüzeyini kaplamış gazın bir monomoleküler tabakasına karşılık gelir (Laidler 1990, Berkem ve Baykut 1975).

Şekil 1 1'de katıların gazları sorpsiyonunun da tespit edilmiş olan 5 farklı genel adsorpsiyon izotermi verilmiştir.



Şekil 1.1 Sorpsiyon izoterm tipleri

Kimyasal sorpsiyona yalnızca tip I izotermde rastlanırken, fiziksel sorpsiyona her 5 tip izotermde de rastlanılmaktadır (Berkem ve Baykut 1975)

Gıdalarda yaygın olarak S izotermi veya sigmoidal izoterm olarak adlandırılan tip II izotermine rastlanılmaktadır (Ertugay 1996).

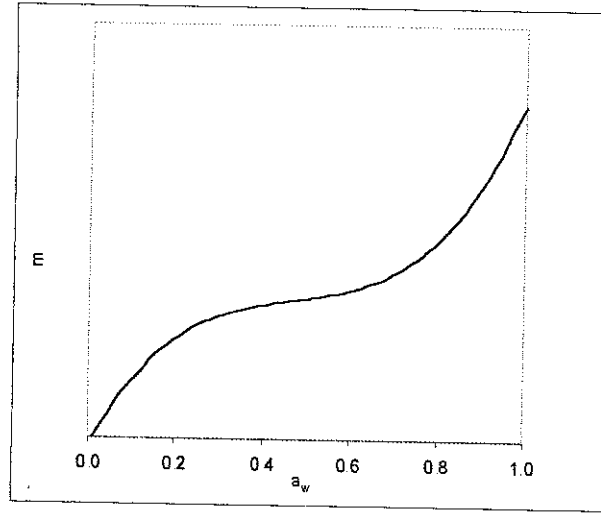
Benado ve Rizvi (1985) bir çalışmalarında pirinçlerin adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi sigmoidal şekilde ve tip II izotermine uygun bulmuşlardır. Şekil 1.2'de gıda sorpsiyon izotermi olarak yaygın bir şekilde karşılaşılan genelleştirilmiş sigmoidal bir sorpsiyon izotermi verilmiştir.

Sorpsiyon izoterm eğrisi gıda maddesinin su tutma özelliğine bağlı olarak, üç kısımda incelenir.

I. Bölgede kapiller sistemler içinde tutulan suyun tek sıra molekül tabakası halinde bulunduğu kabul edilmektedir.

II. Bölgede birinci bölgede adsorplanan tek tabaka suyun üzerine su adsorplandığı görüşü kabul görmektedir.

III Bölgede ise gıda maddesinin gözenekleri içinde suyun kondanse olduğu ve suda çözünür maddelerin çözündüğü kabul edilmektedir (Labuza 1976).



Şekil 1 2. Genelleştirilmiş bir sorpsiyon izotermi

Bir gıdanın belli bir sıcaklık ve su aktivitesi değerinde yeterince kaldığı zaman tutabileceği maksimum su miktarı sorpsiyon kapasitesi olarak tanımlanabilir.

Gıdaların sorpsiyon kapasiteleri sorpsiyon ortam sıcaklığının yükselmesi veya su aktivitesi değerinin düşmesi ile azalır. Yani sorpsiyon kapasitesi gıdanın öz nitelikleri (bileşim ve mikroporoz yapı) yanında sorpsiyon ortamının sağladığı su aktivitesi değerine ve sıcaklığına da bağlıdır.

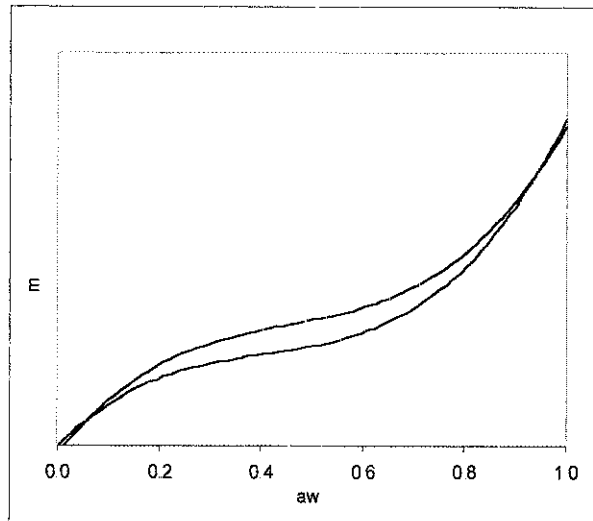
Gıda maddeleri suyu desorbe veya adsorbe ederken sabit sıcaklık ve bağıl nem ortamında ürün iki farklı denge nem değerine ulaşır. Bu denge nem değerlerinden desorpsiyon sırasında ulaşılan değer daha büyük bir değer olarak gerçekleşir. Bu nedenle adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi birbirleri ile örtüşmezler ve histerisiz özelliği gösterirler.

Gıda maddelerinin sorpsiyon özellikleri arasında histerisiz önemli bir yer işgal eder. Buna göre aynı sıcaklık ve su aktivitesi değerlerinde gıda maddeleri içinde bulunduğu ortamdan nem alarak (adsorpsiyon) denge haline ulaştığı zaman içerdiği

nem miktarı ile gıda maddesinin içinde bulunduğu ortamda nem kaybederek (desorpsiyon) ulaştığı denge nem miktarları farklıdır. Her iki durum için sabit sıcaklıkta çizilen sorpsiyon izotermi birbirleri ile örtüşmez. Desorpsiyon verileri daha büyük olmak üzere iki izoterm arasında bir açıklık oluşur. Bu açıklık histerisiz olarak tanımlanmaktadır (Evranoz 1988)

Sopade ve Ajiseğeri (1994) mısır ve sorgum tanelerinde örneklerin su adsorpsiyonu ve desorpsiyonu miktarları arasındaki farka karşı ortamın denge nispi nemini (su aktivitesini) grafik ederek histerisizi göstermişlerdir. Bu grafiklere göre düşük (0.2) ve yüksek (0.9) su aktivitesi değerlerinde adsorpsiyon ve desorpsiyon miktarları arasındaki fark azalmaktadır. Ordinata adsorpsiyon ve desorpsiyon miktarları arasındaki farkı ve apsise su aktivitelerini yerleştirerek çizilen histerisiz grafiklerinin düşük (0.2) ve yüksek (0.9) su aktiviteleri değerlerinde sıfır'a yaklaşmakta olduğu ve her iki uçta uzaklaşıldıkça farkın yükselmekte olduğu tespit edilmiştir. Denge nem içeriklerinin sıcaklığın yükselmesi ve su aktivitesinin düşmesi sonucu azaldığını tespit etmişlerdir.

Şekil 1.3'de genelleştirilmiş bir histerisiz grafiği verilmiştir. Bu şekilde ki grafikten de anlaşıldığı gibi histerisiz açıklığı su aktivitesi değeri 0 ve 1'e yakın değerlerde kapanmaktadır.



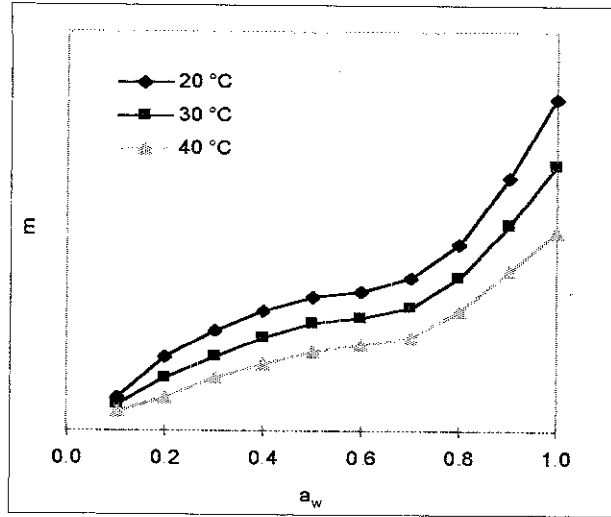
Şekil 1.3. Gıda maddelerinin adsorpsiyon ve desorpsiyon verileri arasında görülen genelleştirilmiş bir histerisiz grafiği

Benado ve Rizvi (1985) sıcaklığın sorpsiyon izotermi üzerine etkisini araştırmışlar ve neticede sıcaklık artışının adsorpsiyona göre desorpsiyonda daha fazla etkili olduğunu tespit etmişlerdir.

Sıcaklık artması ile birlikte adsorpsiyon ve desorpsiyon kapasitesi azalmaktadır. Buna mikroporoz ve kapiller sistemdeki adsorpsiyon bölgelerindeki makromoleküllerin moleküller yapısında yüksek sıcaklığın meydana getirdiği bir takım değişiklikler ve yüksek ısı enerjisinden dolayı özellikle ekzotermik olan adsorpsiyonun güçleşmesi ve desorpsiyon sırasında ise gıdalardaki mevcut mikroporlar ve kapiller sistemin girişinde önceden gerçekleştirilen adsorpsiyon sırasında tutunan su molekülleri bu sistemlerin girişini kapatmakta ve bu sistemler içindeki havanın ısınması sonucu oluşan basınç değişiklikleri desorpsiyon kapasitesinde ki düşmeye sebep olarak gösterilebilir.

Sabit sıcaklık değerinde birim su aktivitesi değişimine karşılık sorpsiyon miktarında meydana gelen değişme sorpsiyon yoğunluğu olarak tanımlanabilir ($SY=(\Delta m)/(\Delta a_w)$). Sorpsiyon yoğunluğu sıcaklığın sorpsiyon üzerine etkisini açıklamada önemli bir parametre olarak görülebilir.

Sıcaklığın sorpsiyon izotermi üzerine genel etkisi Şekil 1.4'de verilmiş olan grafikte gösterilmiştir.



Şekil 1.4 Genelleştirilmiş sorpsiyon izotermi içinde sıcaklığın sorpsiyon izotermi üzerine etkisi

Gıda maddelerinin sorpsiyon enerjilerinin hesaplanmasında sorpsiyon izotermelerinden yararlanılır. Genel olarak sıcaklık artıka gıda maddesi tarafından adsorbe veya desorbe edilen su miktarı azalır. Şekil 1.4'de görüldüğü gibi sıcaklık artışı sorpsiyon kapasitelerinin düşmesine neden olmuştur. Her hangi bir gıda maddesi için Şekil 1.4'deki ilişki tespit edildikten sonra bu gıdanın sorpsiyon izosterik ısını hesaplamak mümkündür.

Nem sorpsiyon izosterik ısı sorplanan su molekülleri ile atmosferdeki su buharı molekülleri arasındaki ve adsorbent yüzeyi ile adsorbat molekülleri arasındaki bağ enerjilerinin veya moleküller arası kuvvetlerin büyüklüğünü göstermektedir (Certel ve Ertugay 1997, Revado vd 1993)

İzosterik ısı değerleri her gıda maddesi için özel ve farklı büyüklüktedir. Bu değerlerin büyük olması su içeriğın düşük olduğunu gösterir. Yani su içeriğının artması izosterik ısının düşmesine neden olur. Sorpsiyon izosterik ısısının hesabı için Sopade ve Ajisegeri (1994) de kullanılmış olan aşağıdaki integre edilmiş Clausius - Clapeyron eşitliğinden faydalanılmaktadır.

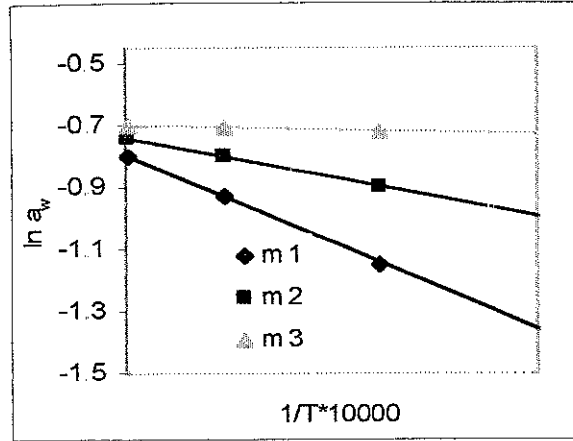
$$\ln a_w = Q_s/R*(1/T) + C$$

Sabit nem miktarında $\ln a_w$ 'ye karşı $1/T$ grafik edildiği zaman elde edilen doğrunun eğimi Q_s/R ye eşit olur. Bu eşitlikte C integrasyon sabitini olup, doğrunun $\ln a_w$ eksenini kestiği noktayı göstermektedir. Q_s değeri adsorpsiyon sırasında negatif desorpsiyon sırasında ise pozitif olarak gösterilir. Elde edilen noktalar arasındaki doğrusal ilişki yani yüksek korelasyon katsayısı izotermelerin doğruluğunu gösterir. Gıda maddeleri için yaygın olarak kullanılan bu ilişki Şekil 1.4'de genelleştirilmiş bir grafik şeklinde gösterilmiştir.

Bu ilişki farklı nem seviyelerinde tekrarlanırsa Şekil 1.5'de görülen doğrulara benzer doğrular elde edilir. Bu grafikte m_3 doğrusu en yüksek nem içeriğini temsil

ederken m_1 doğrusu en düşük nem içeriğini temsil etmektedir. Yani nem içeriği artıkça doğruların eğimi sifira yaklaşmaktadır.

Şekil 1.5'de görüldüğü gibi en yüksek nem içeriğine sahip doğrunun eğimi sifir değerine yakın iken su içeriğindeki düşme ile birlikte eğim negatif bölgede sifirdan uzaklaşmakta ve mutlak değer olarak büyümektedir.



Şekil 1.5. Clausius - Clapeyron eşitliğine göre $\ln a_w$ ve $1/T$ arasındaki ilişki

Sorpsiyon izosterik ısısının hesaplanmasında kullanılan Clausius - Clapeyron eşitliğinden hareketle $\ln (a_w)$ 'ye karşı $1/T$ grafik edildiği zaman sabit sorpsiyon su içeriğinde sabit bir hat oluşmaktadır. Buradaki doğrusallık izotermilerin doğruluğunun bir göstergesidir.

Benado ve Rizvi (1985) kurutulmuş pirincin 10°C , 20°C ve 30°C 'lerde içerdiği suyun termodinamik özelliklerini belirlemek için adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinden yararlandıkları bir çalışmada su içeriğinde ki artış ile izosterik ısının 9.8 kcal/gK ' dan 1.2 kcal/gK 'a kadar düşmüş olduğunu tespit etmişlerdir.

Sopade ve Ajiseğeri (1994) mısır ve sorgum taneleriyle 20°C , 25°C ve 40°C 'ler de yaptıkları bir çalışmada tip II izotermine uygun veriler elde etmişlerdir. İntegre edilmiş Clausius - Clapeyron eşitliği de, $[\ln a_w = (Q_s/R)*(1/T)+C]$, $\ln a_w$ 'ye karşı $1/T$ grafik edildiği zaman Q_s/R eğime eşit olduğunu bildirmişler, mısır ve sorgum da su

içeriğinin 0'dan 30' a kadar artmasıyla izosterik ısının 5 kcal/molK'den 0.1 kcal/molK'e kadar azaldığını ve desorpsiyon izosterik ısısının adsorpsiyon izosterik ısısından daha yüksek olduğunu bulmuşlardır

XUE vd (1996) patates ve domates de sorpsiyon izosterik ısısını hesaplanmada Clausius - Clapeyron eşitliğini kullanmışlar ve sorpsiyon izosterik ısıların su içeriğinin %5'den %35'e artmasına bağlı olarak 9.6 kcal/molK'den 1.2 kcal/molK'e doğru hızla azaldığını tespit etmişlerdir.

Tahıl tanelerinin güvenli depolanabilmeleri için sıcaklığa bağımlılık mısırdan sorgum ve darıdan daha fazladır. Yani yüksek Qs değeri depolamada sıcaklığa bağımlılığı artırmaktadır. Qs değeri yüksek bir ürün depolandığı zaman özellikle tek tabaka su değeri üzerinde sıcaklık kontrolü daha kritik bir durum arz etmektedir (Sopade ve Ajiseğeri 1994).

Bu protein ve nişasta gibi makro molekülleri yüksek oranda içeren gıdaların depolanmaları sırasında sıcaklığın kontrolünün kritik ve önemli olduğu anlamına gelir.

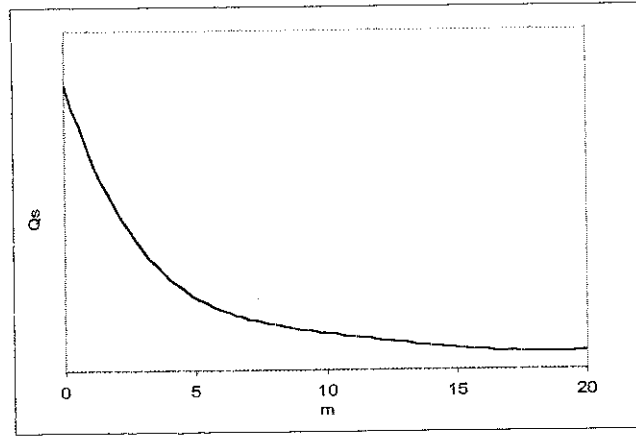
Certel ve Ertugay (1997) tarhana ile ilgili yaptıkları bir çalışmada nem içeriğinin %8'den %11'e doğru artması ile izosterik ısı değerinin hızlı bir şekilde azaldığını %11 nem içeriğinden sonra ise izosterik ısının değişmediğini tespit etmişlerdir. Aynı çalışmada değişik materyaller için benzer durumların olduğunu rapor edilmiştir.

Gıda maddeleri tarafından sorplanan ve tek sıra su molekülleri halinde tutulan suyun buharlaştırılması için gerekli enerji termodinamik bağıntılardan bulunur. Gıda maddesinin kimyasal yapısında değişikliğe neden olmaksızın 1 mol suyu gıdadan uzaklaştırabilmek için gerekli enerji aşağıdaki eşitlik ile hesaplanabilmektedir.

$$Q_s = -RT \ln(a_w)$$

Bu eşitliğe göre materyal ile su molekülü arasındaki bağ ne kadar güçlü ise a_w değeri o kadar küçüktür. Dolayısı ile Q_s değeri o kadar büyük olur. Yüksek su içeriğine sahip gıdalarda a_w değeri 1'e yakın olduğu için Q_s değeride yaklaşık sıfır olur. Bu aşamadan sonra üründen suyun ayrılmasını yalnızca suyun buharlaşma gizli ısısı kontrol eder (Evranoz 1988)

Gıda maddelerinden suyun uzaklaştırılması sırasında suyun buharlaşma gizli ısısına ek olarak Q_s 'in sağlanması gerekir. Bu nedenle nem içeriği düştükçe suyun gıdaya bağlanma kuvveti artar. Şekil 1.6'da sorpsiyon izosterik ısısının %m değerine bağlılığını gösteren genel bir sorpsiyon izosterik ısı grafiği verilmiştir.



Şekil 1.6. Genelleştirilmiş bir sorpsiyon izosterik ısı grafiği

Şekil 1.6'da görülen genel sorpsiyon izosterik ısı grafiğindeki gibi her ürünün kendisine ait sorpsiyon izosterik ısısı grafiğinden herhangi bir nem içeriğindeki sorpsiyon izosterik ısı hesaplanabilir. Her gıda kendisi için belli bir nem değerinden sonra sabit bir sorpsiyon ısısına sahip olur. Bu değer yaklaşık olarak suyun buharlaşma veya yoğunlaşma gizli ısısına eşittir. Gıda maddelerindeki suyun diffüzyon olaylarında buharlaşması için hesaplanan aktivasyon enerjisinin 0-8 kcal /mol K arasında değiştiği bildirilmiştir (Evranoz 1998).

Benado ve Rizvi (1985) pirinçler üzerine yaptıkları bir çalışmada desorpsiyon izosterik ısısını adsorpsiyon izosterik ısısından daha yüksek bulmuşlardır. Düşük nem içeriklerinde izosterik ısı yüksek nem içeriklerine göre büyük bulunmuştur.

Çalışmalarında genel olarak %10-15 nem içeriğinden sonra izosterik ısının materyalin m değerindeki artışa karşın yatay olarak seyrettiğini daha sonra su içeriğindeki artışa bağlı olarak hızla azaldığını tespit etmişlerdir. Çalışmalarında Colins ve Dickson'ın da (1971) yaptıkları çalışmalarda benzer sonuçlar bulduklarını rapor etmişlerdir.

Sorpsiyon izosterik ısısı sorpsiyon su içeriğindeki artışa bağlı olarak önce hızlı bir şekilde azalır, yaklaşık %30 su içeriğinden sonra ciddi bir azalma olmaz ve bu seviyeden sonraki sorpsiyon enerjisi suyun buharlaşma enerjisine yakındır. Darı için desorpsiyon izosterik ısısı adsorpsiyon izosterik ısısından daha yüksek bulunmuştur (Sopade ve Ajisegeri 1994)

Achoba vd (1991) yaptığı çalışmada sorpsiyon ısısının üründen suyun uzaklaştırılması için verilmesi gereken minimum enerji düzeyi olduğunu belirtmiş ve mısır cipsi için sorpsiyon ısısını %12 sorpsiyon su içeriğinde 0.71 kcal/molK olarak bulmuşlardır. Bu çalışmada %12 sorpsiyon su içeriğinin altında sorpsiyon ısısı hızla artmıştır. Mısır cipsinin %12 sorpsiyon su seviyesinin üzerinde sorpsiyon ısısı hemen hemen sabit kalmaktadır.

Ertugay (1996) suyun buhar fazından katı madde yüzeyine veya katı yüzeyinden buhar fazına su moleküllerinin transferi için gerekli olan enerjiyi sorpsiyon serbest enerjisi olarak tanımlanmaktadır. Bu niceliğin büyüklüğü sistem tarafından yapılan işin büyüklüğünün bir ölçüsüdür. Sorpsiyon serbest enerjisinin hesabında Chung ve Pfof tarafından önerilen aşağıdaki eşitliği kullanmıştır. Bu eşitliğe göre bazı tahılların sorpsiyon serbest enerji değişiminin nem içeriğinin yükselmesi ile arttığını saptamıştır.

$$\Delta F = -RT \ln a_w$$

Certel ve Ertugay (1997) 25°C ve 35°C 'lerde tarhananın nem sorpsiyon izotermelerini incelemiş ve sıcaklık yükselmesi ile sorpsiyon miktarının azaldığını tespit etmişlerdir. Sorpsiyon serbest enerji değişimlerini tespit etmede Chung ve Pfof

tarafından önerilen eşitlikleri, sorpsiyon izosterik ısısının hesaplanmasında da Clausius-Clapeyron eşitliğini kullanmışlardır.

Gıda maddelerinin sorpsiyon özellikleri kurutma sırasında gerekli enerjinin hesaplanmasında, ambalajlama ve depolama sırasında karşılaşılan sorunların çözümünde önemlidir. Bu nedenle gıda maddelerinin su tutma özelliklerinin belirlenmesi veya matematiksel yöntemler ile hesaplanması çok araştırılan konulardan birisidir (, Evranuz 1988, Labuza 1976).

Son yıllarda gıdaların adsorpsiyon ve desorpsiyon karakterleri ile işleme ve depolama özellikleri arasındaki ilişkiler en fazla çalışılan konular arasındadır (Sopade ve Ajisegeri 1994, Fennema 1985)

Gıdalar heterojen bir yapıya sahip oldukları ve gıda bileşenlerinin davranışları birbirlerinden farklı oldukları için sorpsiyon izotermelerinin deneysel olarak belirlenmesine ihtiyaç vardır. En doğru sonuca ulaşabilmek için çok fazla deneysel veriye ihtiyaç duyulmaktadır. Bu sebeple de sorpsiyon izotermelerinin deneysel olarak belirlenmesi çok fazla zaman almaktadır. Az sayıda deneysel veriden hareketle bir takım sonuçlara gidebilmek için bazı sorpsiyon eşitlikleri geliştirilmiştir. Genel olarak gıdaların sorpsiyon karakterlerini bu eşitliklerden faydalanarak belli bir korelasyon ile hesaplayabilmekteyiz.

Balaban vd (1987) yaptıkları bir çalışmada gıdaların nem sorpsiyon ısılarının sorpsiyon izotermelerinden, nem ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak hesaplanabileceğini göstermişlerdir. Aynı çalışmada Clausius - Clapeyron eşitliği sorpsiyon ısılarının hesaplanmasında, analitik formüller çıkartmada kullanılmış ve mevcut Chung-Pfost, modifiye edilmiş Harkins ve Jura, Henderson ve GAB eşitlikleri spesifik şartlar için analiz edilmiştir.

Boki ve Ohno (1991) yaptıkları bir çalışmada değişik kaynaklı 7 çeşit nişasta kullanmış ve 0.6 su aktivitesi değerine kadar sorpsiyon su içeriklerinde ciddi bir

farklılık olmadığını belirtmişlerdir. Fakat 0.6 ve 0.8 su aktivitesi değerleri arasında nişasta kaynağına bağlı olarak su sorpsiyon miktarlarında farklılıklar gözlemlenmiştir. Bu farklılıkların sebebi olarak su miktarından çok nişastanın mikroporoz yapısının stabilitesini göstermişlerdir. Nişastalı ürünlere en iyi uyumu Henderson ve Chung-Pfost eşitliklerinin gösterdiğini, nişastanın mikroporoz yapısının stabil olduğunu bildirmişler, Chung ve Pfost eşitliğindeki A ve B sabitlerinin sıcaklığa ve adsorbent tipine bağlı olduğunu ve Henderson ile Chung ve Pfost eşitliğindeki eşitlik sabitlerinin büyüklüğünün nişastanın mikroporoz yapısının stabilitesini gösterdiğini rapor etmişlerdir.

Mok ve Joel (1991) yaptıkları zedelenmiş buğday nişastasının sorpsiyon kapasitesini belirlemeye yönelik bir çalışmada, zedelenmiş nişastanın zedelenmemiş nişastaya göre düşük su aktivitesi değerinde düşük sorpsiyon kapasitesi yüksek su aktivitesi bölgesinde ise yüksek sorpsiyon kapasitesi gösterdiğini saptamışlardır. Bu çalışmada öğütme zamanına göre 0.45 ve 0.65 su aktivitesi değerleri arasında kontrol ve zedelenmiş nişastanın sorpsiyon kapasiteleri örtüşmüştür. Çalışma 30°C'de gerçekleştirilmiş, doğal (kontrol) nişastanın adsorpsiyon verilerine en iyi uyumu Chung ve Pfost eşitliği göstermiştir. Zedelenmişlik derecesinin artışına bağlı olarak adsorpsiyon izotermelerinin Chung-Pfost eşitliğine uyumu azalmıştır. Zedelenmiş nişastanın adsorpsiyon verilerini en iyi Oswin eşitliğinin gösterdiği tespit edilmiştir.

Su molekülü elektrik yükü bakımında asimetric bir yapı gösterdiği için dipol bir yapıya ve yüksek polariteye sahiptir. Bu polarite sayesinde gıda içindeki organik maddelerin polar grupları ile su molekülleri arasında elektriksel bir çekim vardır.

Stereokimyanın bir çalışma konusu da nişastanın hidrasyonudur. Su molekülü dipol yapısı sayesinde nişastanın hidroksil gruplarına(-OH) hidrojen bağı ile bağlanır. Nişasta kısmen kristal bir yapıda olduğu için su molekülleri nişastanın amorf bölgelerine bağlanır. Nişasta kristali içindeki iç bağlanmalar (nişastanın kendi polar grupları arasındaki bağlar) oldukça güçlü ve kendine has bir stabiliteye sahiptir. Su moleküllerinin bu bağları kırarak buralara bağlanması oldukça zordur. Nişastadaki

%8-%11'e kadar olan su çok sıkı bağlarla nişastaya bağlanmıştır. Adsorpsiyonun bir sonucu olarak nişasta %40- %50'den fazla suyu tutabilir.

Nişastanın su buharına karşı olan ilgisi fiziksel zararlandırma ile değişir. Nişasta molekülünün mekanik modifikasyonları sırasında birincil bağ değerliklerine ilaveten ikincil bağ değerliklerinde de kırılma olur. Bunun sonucu olarak da serbest hidroksil grubu sayısında artış olur. Zedelenmiş nişastadaki karakteristik değişimler nişastanın dekompozisyonu ile sonuçlanır. Yapılan araştırmalar zedelenmiş nişastanın daha fazla su tuttuğunu göstermektedir. Nişastanın sorpsiyon kapasitesinin zedelenme süresi ve oranı ile su aktivitesi tarafından önemli derecede etkilendiğini buğday tiplerinin ve örneklerin sorpsiyon kapasitesi üzerine önemli bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. Su molekülleri 0-0.1 su aktivitesi değerleri arasında nişastanın polar bölgelerine direkt olarak kuvvetli bir şekilde bağlanır. 0.1-0.65 su aktivitesi değerleri arasında su molekülleri daha önce bağlandıkları bölgelere ve nişastanın şişmesi ile ortaya çıkan gizli kalmış polar bölgelere bağlanır. 0.65 su aktivitesi değerleri üzerinde ise su molekülleri iç granüller arası boşluğa ve küçük kapiller sistemlere akümüle olur (Mok ve Joel 1991).

Kuru haldeki nişastanın mekanik olarak aşırı zedelenmesi sonucunda amiloz ve amilopektindeki kovalent bağlar kopar. Öğütme sonunda amiloz ve amilopektindeki kovalent bağların kırılması ile serbest hidroksil grupları oluşur ve bu hidroksil grupları sayesinde nişasta kendi içinde ve diğer moleküllerin hidroksil grupları arasında hidrojen bağı formunda bir çok bağ yapma potansiyeli kazanır. Bunun sonucunda ise molekül içi hidrojen bağlarının oluşumu su moleküllerinin bağlanabileceği polar bölgelerin azalması ile sonucunu doğurabilir. 0.65 aw değerinin üzerinde su kapiller sistemde sıvı formda bulunur. Zedelenmiş nişasta granüllerinde öğütme nedeniyle çatlak ve çukur yapıların oluşması nişasta granülünde amorf bölgelerin artmasına neden olur. Zedelenmiş nişastanın yüksek sorpsiyon kapasitesine sahip olmasının nedeni budur. Bu literatürde bildirildiğine göre zedelenmiş nişasta granülleri düz, ezilmiş ve enine göre boylamasına yarılmışlardır. Bunun sonucu olarakta su serbest kalarak granülün iç bölgelerine geçebilir. Düşük yoğunluklu paketleme materyali nişasta molekülün içine

suyun dışardan diffüze olmasına izin verir. Düşük yoğunluklu paketlenme materyalleri zedelenmiş nişastanın paketlenmesine uygun değildir (Mok ve Joel 1991).

Mok ve Joel (1991) tarafından yapılan çalışmada doğal ve zedelenmiş nişastaların adsorpsiyon verilerine Alam - Shove, Bizot, Chung ve Pfof, Harkins - Jura, Henderson, Oswin ve Smith sorpsiyon izoterm eşitlikleri uygulamıştır. Bu çalışmada doğal nişasta örneklerine Chung ve Pfof eşitliği en iyi uyumu göstermiştir. Fakat öğütme süresinin artması ile birlikte Chung ve Pfof eşitliği denge su içeriğini temsil etmekten bazı sapmalar göstermiştir. 24 saat zedelenme işlemine tabi tutulmuş nişasta örneklerine ise en iyi Oswin eşitliği en az ise Chung ve Pfof eşitliği uyum sağlamıştır. 2 saat zedelendirme işlemi uygulanmış nişastaya ise en iyi Oswin ve Chung ve Pfof eşitlikleri uyum göstermiştir.

Gençtürk vd (1986) yaptıkları çalışmada işlenmiş yabancı princin nem transfer özelliklerini araştırmışlar ve bulgularını GAB, Day ve Nelsen, Ches ve Clayfen modifiye Halsey eşitliklerine göre test etmişler, neticede GAB eşitliğinin deneysel verilere en uygun eşitlik olduğunu ortaya koymuşlardır.

Boki ve Ohno (1991), çeşitli nişastalar üzerinde elde ettikleri deneysel sorpsiyon verilerine Langmuir, B.E T, Freundlich, Harkins ve Jura, Halsey, Smith, Henderson, Chung ve Pfof eşitliklerinin uygunluğunu araştırmışlar, sonuçta sorpsiyon özelliklerinin farklı eşitlikler ile tanımlanabileceğini ortaya koymuşlardır.

Ayrancı vd (1990), yaptıkları bir çalışmada kuru incir, üzüm ve kayısının nem sorpsiyon özelliklerini 20°C ve 36°C'de araştırmışlar ve bulgularını Iglesias ve Chirife, Halsey ve B.E T (Brunauer, Emmett & Teller) eşitliklerine uygulamışlardır. Bu araştırmada tek tabaka su adsorpsiyonu ile sıcaklık arasında ters bir ilişki tespit etmişlerdir. 20 ve 36°C'lerdeki sorpsiyon izotermelerinin izosterik ısıları adsorbe olan su muhtevasına bağlı olarak düşmüştür.

Yüksek protein ve karbonhidrat içeren ürünlerin, sıcaklık artışı ile sigmoidal izotermilerin de kesişmeler olmamaktadır. Patates, havuç, domates ve yeşil biberler ile yapılan bir çalışmada verilerin Iglesias ve Chirife eşitliğine uyum sağladığı tespit edilmiştir. Bu eşitliğin yüksek şeker, nişasta ve diğer polisakkaritleri içeren ürünlere uygun olduğu bildirilmiştir. Bisküvi ve meyveler gibi yüksek şeker içerikli ürünlerin sorpsiyon izotermelerinde kesişmeler olurken düşük şeker içerikli ürünlerin sorpsiyon izotermelerinde kesişmeler olmamaktadır. Bu çalışmanın sonucunda GAB ve Iglesias ve Chirife eşitliklerinin deneysel sorpsiyon verilerini tanımlamada güvenli olarak kullanılabilecek eşitlikler olduğu sonucuna varılmıştır (Xue – Wu Zhang vd 1996).

İki parametrelili B.E.T eşitliği sorpsiyon izotermelerini 0.1-0.55 su aktiviteleri değerlerinde yeterli bir şekilde tanımlayabilirken Lomauro vd (1985) tarafından rapor edilmiş olan aşağıdaki üç parametrelili GAB eşitliği tüm su aktivitesi değerlerinde tek tabaka su içeriğini ve sorpsiyon izotermelerini tanımlamada geçerli olabilmektedir.

GAB eşitliği

$$m/m_0 = (CKa_w) / [(1-Ka_w)(1-CKa_w)]$$

B.E.T eşitliği tek tabaka su içeriğinin sıcaklık ile ilişkisini açıklamada GAB eşitliğine göre daha geçerlidir. Tahıl taneleri için Henderson eşitliğini çok kullanışlı bir eşitlik olarak tanımlanır. Sorpsiyon eşitliklerinin sorpsiyon verilerine uygunluğuna karar vermede yüksek korelasyon katsayısı dikkate alınır. Sorpsiyon eşitliklerden, sorpsiyon miktarı üzerine sıcaklığın etkisini en iyi tanımlayan sorpsiyon eşitliği Henderson ve Chung-Pfost eşitlikleridir (Sopade ve Ajiseğeri 1994).

Achoba vd (1991) mısır cipsleri ile yaptığı bir araştırmada düşük su aktivitesi değerlerinde (0.1-0.45) her 3 sıcaklık (27, 35 ve 40°C) derecesinde sadece nem sorpsiyon izotermelerine bağlı doğrusal bir artış görmüştür. Bu da göstermektedir ki düşük su aktivitesi değerlerinde depolama stabilitesi üzerine 27, 35 ve 40°C'lerin etkisi minimum düzeyde kalmaktadır. Tersine yüksek su aktivitesi değerlerinde (>0.45) izotermeler oldukça dik seyretmektedir (eğim>0.5). Bu da bize göstermektedir ki

sıcaklık ve yüksek su aktivitesi değerleri ürünün depolanabilme stabilitesi üzerine önemli derecede etkilidir. Gıda maddeleri yüksek a_w değerlerine sahip olduğuna göre depolamada sıcaklığın önemi ve kontrol edilmesi gerçeği son derece açıktır

Araştırmacılar minimum su içeriği ve denge nem içeriğini (su aktivitesi) ilişkilendirmek için Henderson eşitliğini kullanmışlardır. Bu eşitlik su aktivitesi ve sorpsiyon su içeriği arasındaki ilişkiyi tanımlamaktadır. Bu eşitlik sabitlerinden k ürüne bağlı sabit, n ise eşitlik sabitidir. Çoğu mikroorganizmalar 0.7 su aktivitesinin altında faaliyet gösteremezler. Bu çalışmada belirtildiğine göre %10 su içeriğinin altında mısır cipslerinin 40°C'nin altındaki her sıcaklıkta sıcaklık düşüşüne bağlı olarak raf ömürleri uzayabilir. Yüksek su aktivitesinde acılaşıma (ransidite) artar. Minimum acılaşıma tek tabaka su içeriğinde gerçekleşir. B.E.T eşitliğinin temel kuramı gereğince tek tabaka su içeriği değeri sıcaklık artışı ile azalmaktadır. Bu da göstermektedir ki sıcaklık arttıkça ürün daha az suyu tolere edebileceği için sıcaklık artışı ürünün raf ömrünü azaltmaktadır. Bu çalışmada mısır cipslerinin %3.4 sorpsiyon su içeriğinde (tek tabaka su içeriği) ve 27°C'nin altında depolandığı zaman iyi bir depolanma stabilitesi yakalanabileceği tespit edilmiştir (Achoba vd 1991).

Xue – Wu Zhang vd (1996) yaptıkları çalışmada Greenspan (1977) tarafından önerilen doymuş tuz çözeltilerini sabit su aktivitesi sağlayıcı ortam olarak kullanmıştır.

Lang vd (1981) sorpsiyon izotermelerinin hızlı tayin yöntemleri üzerinde çalışmışlar ve uygun çözeltiler ile örnek miktarlarını standardize ettikleri bir metot ortaya koymuşlardır.

Certel ve Ertugay (1997) tarhanaların nem sorpsiyonları üzerine yaptıkları bir çalışmada, literatür bilgilerinden edinilmiş olan farklı tuz çözeltilerinin kapalı ortamlarda sağladıkları denge nispi nem değerlerini (su aktivitesi) kullanılan tüm sıcaklık derecelerinde sabit kabul etmişler ve bu değerleri sabit su aktivitesi ortamı olarak kullanılmıştır.

80 mesh elekten geçecek şekilde öğütölmüş pirinçler 65 °C'de kısmen vakum uygulaması ile bir etüvde 6 saat kurutulmuştur. Bu pirinçler adsorpsiyon denemesi için kullanılırken, 80 mesh elekten geçecek şekilde öğütölmüş pirinçlerin bir kısmı ise içerisinde saf su bulunan bir desikatörde 4 gün süre ile tutularak desorpsiyon denemesinde kullanılmıştır (Benado ve Rizvi 1985).

Bu çalışmada sert ve yumuşak buğday irmiklerinin denge nem adsorpsiyonu ve desorpsiyonu verilerini elde etmek amaçlanmıştır. Bu verilerden yararlanarak irmiklerin nem sorpsiyon izotermelerini tanımlamak, seçilmiş sorpsiyon eşitliklerine uygunluklarını araştırmak, sorpsiyon izosterik ısı değerlerini belirlemek, irmiklerin depolama ve işleme şartlarını ortaya koymak düşünölmüştür. Bu amaca yönelik olarak depolama stabilitesi açısından 20°C, 35°C ve 50°C'ler işlemeye uygunluk açısından ise 60°C ve 80°C'lerde isopiestik metot kullanılarak %23.11 ve %91.69 arasında denge nispi nem içeriği sağlayabilen 8 ayrı doymuş tuz çözeltisi hazırlanarak sorpsiyon verilerinin elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu veriler materyal ve metot bölümünde belirtilen yöntemler ile sorpsiyon izotermelerinin elde edilmesinde, sorpsiyon serbest enerjileri ve sorpsiyon izosterik ısıların hesaplanmasında ve seçilen sorpsiyon eşitliklerine uyumlarının test edilmesinde kullanılarak, sonuçlar çizelgeler ve grafikler üzerinden tartışılmıştır.

2. MATERYAL ve METOT

2.1. Materyal

Araştırmada piyasadan temin edilen, TSE 2283'e uygun olarak üretilmiş olan sert buğday (*Triticum durum*) irmiği ve yumuşak buğday (*Triticum aestivum*) irmiği her hangi bir işleme tabi tutulmaksızın piyasadan temin edildiği şekliyle kullanılmıştır. Denge nispi nem ortamlarının sağlanmasında kimyasal analizlerde analitik derecede saf kimyasal maddeler kullanılmıştır.

2.2. Metot

2.2.1. Analitik yöntemler

Piyasadan temin edilen örneklerin su sorpsiyon özellikleri belirlenirken, önce Özkaya (1990) göre kurumadde, kül, protein, ham yağ, selüloz ve nişasta oranları belirlenmiştir. Sonuçlar kurumadde ağırlığı üzerinden değerlendirilmiştir.

2.2.2. Denemenin düzenlenmesi

Denemede sert ve yumuşak buğday irmiğinin adsorpsiyon ve desorpsiyon verilerini elde etmek için beş farklı sıcaklık derecesinde sekiz farklı denge nispi nem ortamı ile çalışılmıştır. Üç paralel olarak gerçekleştirilen sorpsiyon ölçümlerinden elde edilen veriler faktörler bazında genelde deskriptif olarak tartışılmış ancak elde edilen verilerin çeşitli eşitliklere uygunluklarının test edilmesinde lineer regresyon analizi ve korelasyon katsayılarından yararlanılmıştır (Yıldız ve Bircan 1994).

2.2.3. Sorpsiyon izotermelerinin belirlenmesi

Sorpsiyon izotermelerinin belirlenmesi için isopiestic metot kullanılmıştır. Örneklerin buldukları ortam ile su içeriklerinin dengeye getirilmesinde 1 hafta önceden hazırlanmış ve 80°C'de her gün karıştırılarak durağanlık kazandırılmış doygun tuz çözeltileri kullanılmıştır. Denge nispi nem ortamları olarak kullanılan tuzlar ve bu tuzların doymuş çözeltilerinin 20°C'de sağlamış oldukları denge nispi nem ortamları potasyum asetat %23.11, magnezyum klorür %33.07, potasyum karbonat %43.16, magnezyum nitrat %54.18, sodyum bromür %59.14, sodyum klorür % 77.47, potasyum klorür % 85.11 ve baryum klorür %90.69 şeklindedir (Ertugay 1996, Certel 1990).

Ancak bu çözeltilerin sağladıkları denge nispi nem oranları 35°C, 50°C, 60°C ve 80°C'lerde değişmekle birlikte yapılan pratik ölçümler bu düşüşün ihmal edilebilir düzeyde olduğunu gösterdiği için ihmal edilmiştir. Gıdaların su aktivite değerleri içinde buldukları denge nispi nem ortamlarının birim sıcaklık değişiminden 0.003-0.02 kat sayıları arasında etkilenmektedir (Fennema 1985)

Hazırlanan sekiz farklı doymuş tuz çözeltileriyle tabanları doldurulan 20 cm çapındaki desikatörler denge nispi nem ortamı olarak kullanılmıştır. Bu desikatörler hava sirkülasyonlu ve sıcaklık kontrollü iç boyutları 50cm*45cm*50cm olan bir klima dolabına yerleştirilmiştir. 20°C, 35°C, 50°C, 60°C ve 80°C sıcaklıklarında sert ve yumuşak buğday irmiklerinin sorpsiyon izotermi belirlenmiştir.

Adsorpsiyon izotermi belirlenmesi için örnekler öncelikle, %6-7 su içeriğine kadar 35 °C'de vakumlu bir etüvde (SHEL-LAB VWR scientific) 650 mmHg vakumda 5 gün süreyle tutularak kurutulmuştur. Daha sonra bu örnekler neme karşı hermetik kapaklı cam kavanozlar ile tabanında nem çekici madde bulunan bir desikatöre yerleştirilerek araştırmada kullanılmıştır. Desorpsiyon izotermi belirlenmesi için ise örnekler tabanında saf su bulunan bir desikatör içerisine cam kaplar ile yerleştirilerek buzdolabı şartlarında (+3°C) örneklerin %27-28 oranında neme doymaları sağlanmış ve yine bu şartlar da korunarak araştırmada kullanılmıştır (Multon 1988, Benado ve Rizvi 1985).

Yaklaşık 25'er gram ağırlığındaki kapaklı küçük cam desikatörler çalışma sıcaklıklarında ve denge nispi nem ortamlarında ağızları yarı açık olarak bir gün boyunca ortam nemi ile dengelendirilmişlerdir. Sonra ağızları kapalı bir şekilde darası alınıp içlerine 50'şer mg örnek 0.1 mg hassasiyetle CHYO marka JL 200 tipindeki kabinli bir terazi ile hava sirkülasyonu olmayan bir ortamda 3 paralel tartılmıştır. Küçük desikatörler çalışma sıcaklıklarında ağızları yarı açık bir şekilde içerisinde doymuş tuz çözeltileri bulunan desikatörlerde 6 gün süreyle içerisindeki örneğin suyun adsorbe veya desorbe etmesi ile denge nispi nemine ulaşmaları için bekletilmişlerdir. Çalışma sırasında birinci günden başlayarak her gün tartım yapılarak örneklerin ağırlık

değişimleri takip edilmiş olup, dördüncü günden sonra ağırlık değişiminin olmadığı tespit edilmiştir. Altıncı gün sonunda küçük desikatörlerin ağızları kapatılıp son tartımları yapılmış ve başlangıç nem içerikleri dikkate alınarak adsorpsiyon prosesi için örneklerin adsorbe ettikleri su oranı, desorpsiyon prosesi için de örneklerin desorbe ettikleri su oranı kurumadde bazında aşağıdaki eşitliklerle hesaplanmıştır.

A: Sorpsiyon Öncesi Örnek Ağırlığı (g)

B: Sorpsiyon Öncesi Kurumadde Esasına Göre Örnek Ağırlığı (g)

C: Sorpsiyon Öncesi Örnek Su içeriği (%)

D: Sorpsiyon Sonrası Örnek Ağırlığı (g)

E: Son Tartı (g)

F: Dara (g)

G: Sorpsiyon Su İçeriği (%)

$$B = A - ((A * C) / 100)$$

$$D = E - F$$

$$G = 100 - (100 * B / D) \text{ (Certel 1990)}$$

35°C'de yapılan çalışmalarda küf ve maya gelişimini önlemek için bir şişecik içine 0.1ml tolüen konularak, son dört nispi nem ortamlarını sağlayan; sodyum bromür (%59.14), sodyum klorür (%77.47), potasyum klorür (%85.11) ve baryum klorür (%90.69) tuzlarını içeren desikatörlere yerleştirilmiştir (Maskan ve Karataş1997).

Sorpsiyon izoterm eğrilerinin elde edilmesi sırasında her sıcaklık denemesindeki sekiz farklı deneysel veri noktasına en yüksek uyumu sağlayan ve istatistiki olarak en iyi korele olan matematiksel modeller bilgisayar yardımı ile belirlenerek izoterm eğrilerin çiziminde kullanılmıştır. Deneysel veri noktaları, matematik modeller yardımı ile çizilen sorpsiyon izotermi, matematik modeller ve çizilen izotermi deneysel verilere olan korelasyonları grafikler üzerinde gösterilmiştir.

2.2.4. Sorpsiyon eşitliklerinin seçimi ve sorpsiyon verilerine uygulanması

Eşitlikler su aktivitesinin (a_w) bir fonksiyonu olarak su içeriğini (m) ifade edecek şekilde yeniden düzenlenmiş ve dört farklı grup sorpsiyon verisi tüm eşitliklere ayrı ayrı uygulanarak verilerin eşitliklere uyumu test edilmiştir. İstatistiksel metot olarak lineer regresyon analizi kullanılmıştır. Yüksek korelasyon katsayıları iyi uyumun göstergesi olarak değerlendirilmiştir (Mok ve Joel 1991, O'Mahony 1985).

Sorpsiyon verilerinin uygulanması için seçilmiş olan ve Sopade ve Ajisegeri (1994), Boki ve Ohno (1991), Lomauro vd (1984), ve Cherife ve Iglesias (1978), tarafından rapor edilmiş olan eşitlikler aşağıda verilmiştir.

Brunauer-Emmett-Teller (B E T) eşitliği

$$a_w/(m(1-a_w)) = 1/(m_0C) + ((C-1)/(m_0C)) a_w \quad (1)$$

Iglesias ve Chirife eşitliği

$$\ln ((m+(m^2+m_{0.5})^{1/2}) = p + b a_w \quad (2)$$

Smith eşitliği $m = Wb - W \ln(1 - a_w)$ (3)

Caurie eşitliği

$$\ln m = A - (100/B)(1/a_w) \quad (4)$$

Harkins-Jura eşitliği

$$1/m^2 = B/A - (1/A) \log a_w \quad (5)$$

Freundlich eşitliği

$$\ln m = \ln k + (1/n) \ln a_w \quad (6)$$

Halsey eşitliği

$$\ln m = (1/n) \ln C - (1/n) (\ln (\ln(1/a_w))) \quad (7)$$

Chung ve Pfost eşitliği

$$m = (1/B) \ln (A/RT) - (1/B) \ln (-\ln a_w) \quad (8)$$

Henderson Eşitliği)

$$\ln m = -(1/B)\ln A + (1/B) \ln (-\ln (1-a_w)) \quad (9)$$

2.2.5. Histerisiz grafiklerinin çizimi

Aynı sıcaklıkta elde edilmiş olan sert buğday irmiklerine ait adsorpsiyon ve desorpsiyon verilerinden kısım 2.2.3 de elde edilmiş şekli açıklanmış olan adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermelerinin a_w artışına karşı birlikte grafik edilmesi ile histerisiz grafikleri çizilmiştir. Aynı yöntem ile yumuşak buğday irmiklerinin histerisiz grafikleri de çizilmiştir (Achoba vd 1991, Multon 1988).

2.2.6. Su buharı sorpsiyonunun termodinamik parametrelerinin belirlenmesi

2.2.6.1. Sorpsiyon serbest enerji değişiminin hesaplanması

Sorpsiyon serbest enerji değişimleri Chung ve Pfost tarafından modifiye edildiği rapor edilmiş olan aşağıdaki 10 nolu eşitlik deneysel verilere uygulanarak hesaplanmıştır (Ertugay 1996).

Ayrıca elde edilen sorpsiyon serbest enerji değerleri eşitlik 11'e göre sorpsiyon su içeriğine karşı grafik edilerek lineer regresyon analizi uygulanmış ve elde edilmiş olan doğrunun eğim ve kesim değerlerinden A ve B sabitlerinin değerleri hesaplanmıştır (Ertugay1996).

$$\Delta F = -RT \ln (a_w) \quad (10)$$

$$-\ln \Delta F = \ln A - B*m \quad (11)$$

2.2.6.2. Sorpsiyon izosterik ısısının hesaplanması

Sorpsiyon izotermelerinin en az iki sıcaklıkta çalışılmasıyla aşağıdaki integrale edilmiş Clausius - Clapeyron eşitliği yardımıyla örneklerin izosterik ısıları hesaplanmıştır (Certel ve Ertugay 1997, Ertugay 1996, Loong vd 1995, Hector vd 1989)

$$Q_{st} = R [T_1 \cdot T_2 / (T_2 - T_1)] [\ln (a_{w2} / a_{w1})] \quad (12)$$

İzosterik ısı değerlerinin hesaplanabilmesi için sert buğday irmiklerin 20 °C ve 35°C deki yumuşak buğday irmiklerin ise 35°C ve 50°C adsorpsiyon ve desorpsiyon denemelerinden elde edilmiş olan değerlerine sert ve yumuşak buğday irmiklerinin adsorpsiyon ve desorpsiyon verilerinin yukarıda belirtilen sıcaklık değerlerindeki sorpsiyon izotermelerine ait matematik modellerden iki farklı sıcaklıkta aynı prosese ait modellerden aynı m değerini veren iki farklı a_w değeri belirlenerek, bu değerler ait oldukları sıcaklık değerleri ile birlikte 12 nolu eşitlikte kullanılarak Q_s değeri hesaplanmıştır. Aynı işlemin dört proste de farklı m değerleri için tekrarlanması ve m değerlerine karşı Q_s değerlerinin grafik edilmesi ile dört ayrı proses içinde sorpsiyon izosterik ısı değerleri grafiği çizilmiştir. Farklı m değerlerinin hesaplanması sırasında elde edilen su aktivitesi değerleri Çizelge 3.2 ile karşılaştırılıp sapmış olan değerler ihmal edilerek bu değerler yerine en yakın iki değer arasında lineer interpolasyon uygulanarak hesaplan su aktivitesi değerleri kullanılmıştır (Alpaut 1984).

Yukarıdaki yöntem ile elde edilen sabit m değerleri, integrale edilmiş Clausius - Clapeyron, $\ln a_w = -(Q_s/R) \cdot 1/T + C$, eşitliğine göre bağımsız 1/T değişkeni değerlerine karşı $\ln a_w$ grafik edildiğinde doğrular elde edilmektedir. Elde edilen bu doğruların eğimi Q_s/R değeridir. Buradan da yukarıda ki sorpsiyon izosterik ısısı hesaplanabilir (Sopade ve Ajisegeri 1994, Sarıkaya 1993, Achoba vd 1991, Evranuz 1988).

Burada Clausius - Clapeyron eşitliğinin iki farklı uygulaması kullanılarak aynı m değerlerinde yaklaşık eşit Q_s değerlerinin hesaplanabilmesi hedeflenmiştir. Bu yaklaşık eşitlik ile tespit edilmiş olan modellerin irmik çeşitleri için kullanılabilirliği araştırılmıştır.

3. BULGULAR ve TARTIŞMA

3.1. Analitik Sonuçlar

Denemede kullanılan materyaller üzerinde yapılan analiz sonuçları Çizelge 3.1'de toplu olarak verilmiştir. Bu sonuçlara göre irmik çeşitleri kimyasal bileşim açısından karşılaştırıldığında sert buğday irmiklerinde protein, selüloz, kül ve yağ oranı yumuşak buğday irmiklerinde ise nişasta oranı yüksektir.

Çizelge 3.1. Örneklerin yüzde oran olarak kurumadde dağılımları

Çeşit	Nişasta	Selüloz	Protein	Kül	Yağ	Diğer
Sert buğday İrmigi	73.64	7.05	15.35	0.772	1.09	1.90
Yumuşak buğday irmiği	77.05	5.51	13.96	0.554	0.92	2.00

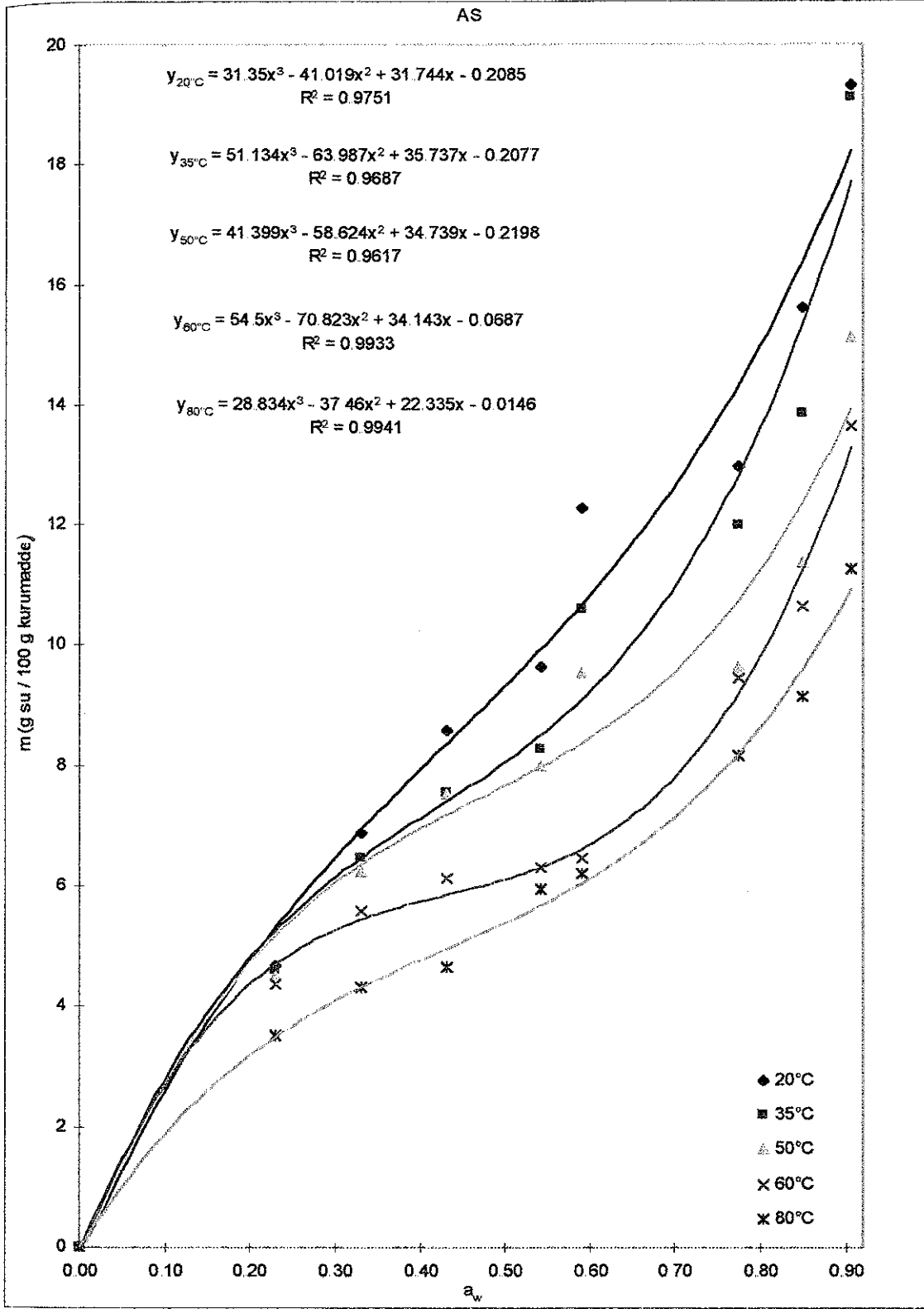
3.2. Sorpsiyon Verileri ve Verilere Ait İzotermiler

Sert ve yumuşak buğday irmiklerine ait deneysel olarak bulunmuş olan adsorpsiyon ve desorpsiyon verileri Çizelge 3.2'de toplu olarak verilmiştir. Çizelge 3.2'deki sonuçlar 3 paralel çalışmanın ortalamasıdır.

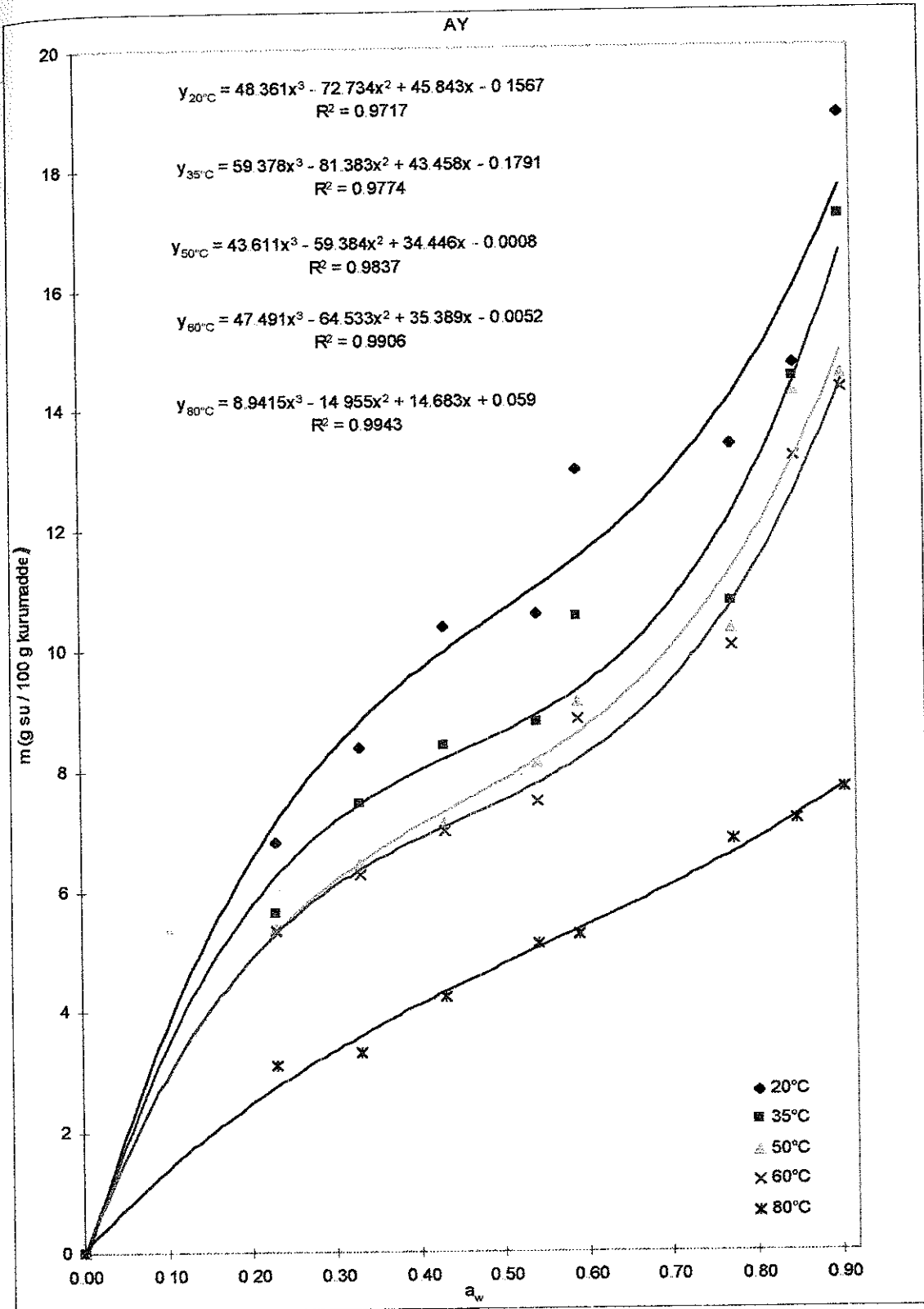
Sert buğday irmiği verilerine ait farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izoterm eğrileri, izotermilere ait matematik modeller ve korelasyon katsayıları Şekil 3.1'de, yumuşak buğday irmiği verilerine ait farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izoterm eğrileri, izotermilere ait matematik modeller ve korelasyon katsayıları Şekil 3.2'de, sert buğday irmiği verilerine ait farklı sıcaklıklardaki desorpsiyon izoterm eğrileri, izotermilere ait matematik modeller ve korelasyon katsayıları Şekil 3.3'de ve yumuşak buğday irmiği verilerine ait farklı sıcaklıklardaki desorpsiyon izoterm eğrileri, izotermilere ait matematik modeller ve korelasyon katsayıları ise Şekil 3.4'de gösterilmiştir. Şekil 3.1, 3.2, 3.3 ve 3.4 incelendiği zaman izotermilerin birbirlerine benzer ve Şekil 1.1'de gösterilen izoterm tiplerinden tip II'ye uygun olduğu görülmektedir.

Çizelge 3.2. Sert ve yumuşak buğday irmiklerinin adsorpsiyon ve desorpsiyon prosesleri için farklı sıcaklık ve su aktivitesindeki nem içerikleri (g)

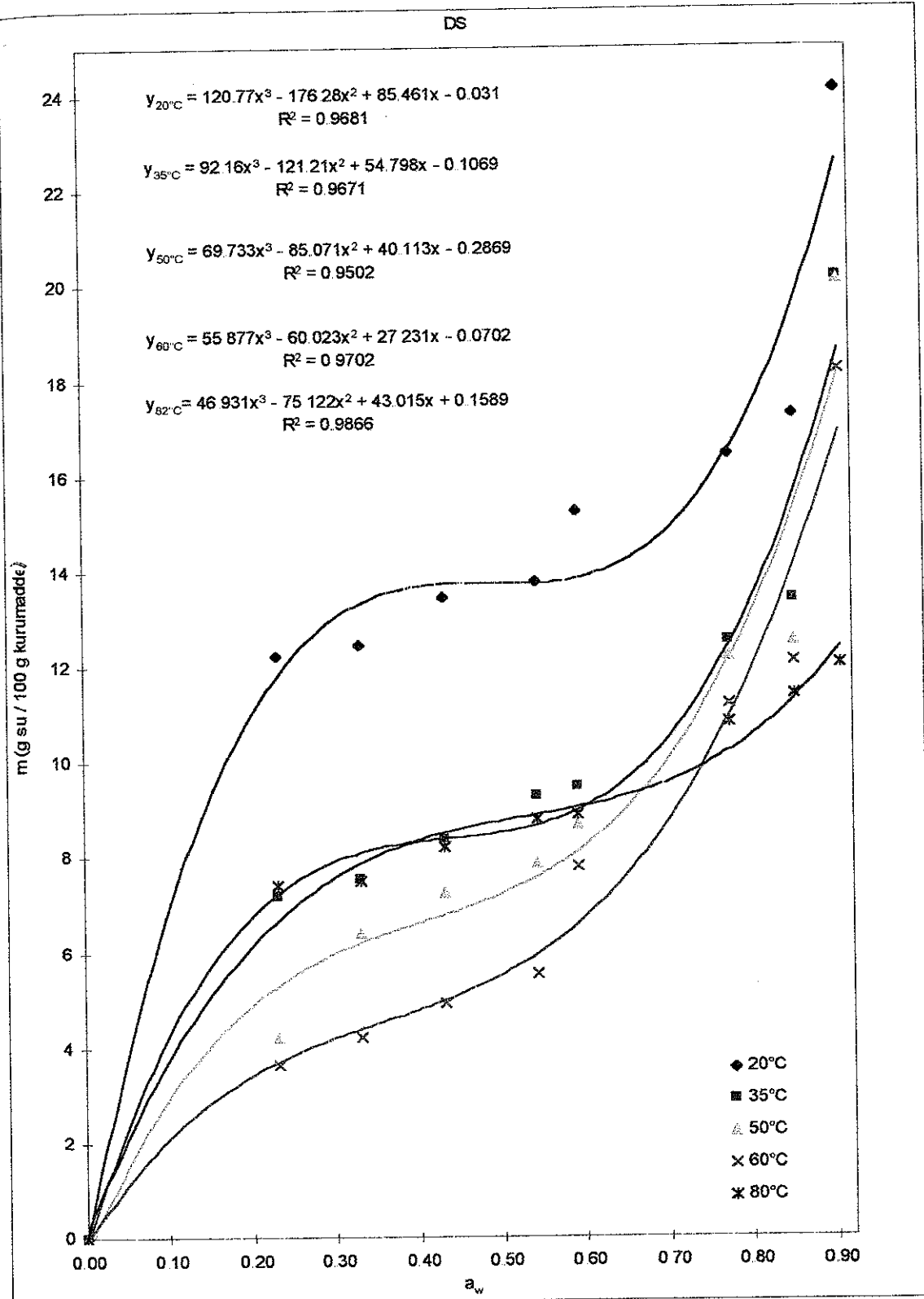
Proses	Çeşit	Sıcaklık (°C)	a_w							
			0.2311	0.3307	0.4316	0.5418	0.5914	0.7747	0.8511	0.9069
Adsorpsiyon	Sert buğday irmiği	20	4.6704	6.8790	8.5934	9.6636	12.2962	12.9964	15.6289	19.3307
		35	4.6056	6.4563	7.5617	8.2785	10.6038	11.9976	13.8765	19.1243
		50	4.4924	6.2474	7.5270	7.9852	9.5458	9.6618	11.3898	15.1237
		60	4.3809	5.5814	6.1250	6.3215	6.4797	9.4671	10.6585	13.6695
		80	3.5078	4.3232	4.6648	5.9618	6.2144	8.1738	9.1702	11.2755
	Yumuşak buğday irmiği	20	6.8156	8.3677	10.3941	10.5880	12.9901	13.3911	14.7335	18.8721
		35	5.6417	7.4499	8.4190	8.7929	10.5322	10.7604	14.5036	17.1667
		50	5.3609	6.4550	7.1306	8.1189	9.1308	10.3223	14.2760	14.5382
		60	5.3544	6.2767	7.0028	7.4904	8.8493	10.0467	13.2004	14.3076
		80	3.1037	3.3220	4.2533	5.1057	5.2797	6.8320	7.1727	7.6859
Desorpsiyon	Sert buğday irmiği	20	12.2141	12.4418	13.4377	13.7861	15.2610	16.4295	17.2697	24.1128
		35	7.1671	7.5324	8.3710	9.2633	9.4562	12.5310	13.3953	20.1373
		50	4.2192	6.4017	7.2471	7.8536	8.6584	12.1810	12.5300	20.0887
		60	3.6212	4.2151	4.9154	5.5204	7.7797	11.1934	12.1005	18.2200
		80	7.4150	7.4985	8.1899	8.7739	8.8775	10.8259	11.3792	12.0387
	Yumuşak buğday irmiği	20	12.8925	13.6598	14.3121	15.0396	15.1822	15.5763	17.8294	23.6613
		35	8.9786	9.6302	10.4900	11.2683	11.3036	13.1447	14.6750	19.4209
		50	5.1604	8.1856	8.3421	8.8190	8.8659	10.6209	11.0909	19.0524
		60	3.7551	4.4889	4.7310	6.0662	8.2660	10.3132	10.6977	15.2750
		80	8.1845	6.6815	7.1042	7.2869	7.0065	7.3274	6.5173	7.5519



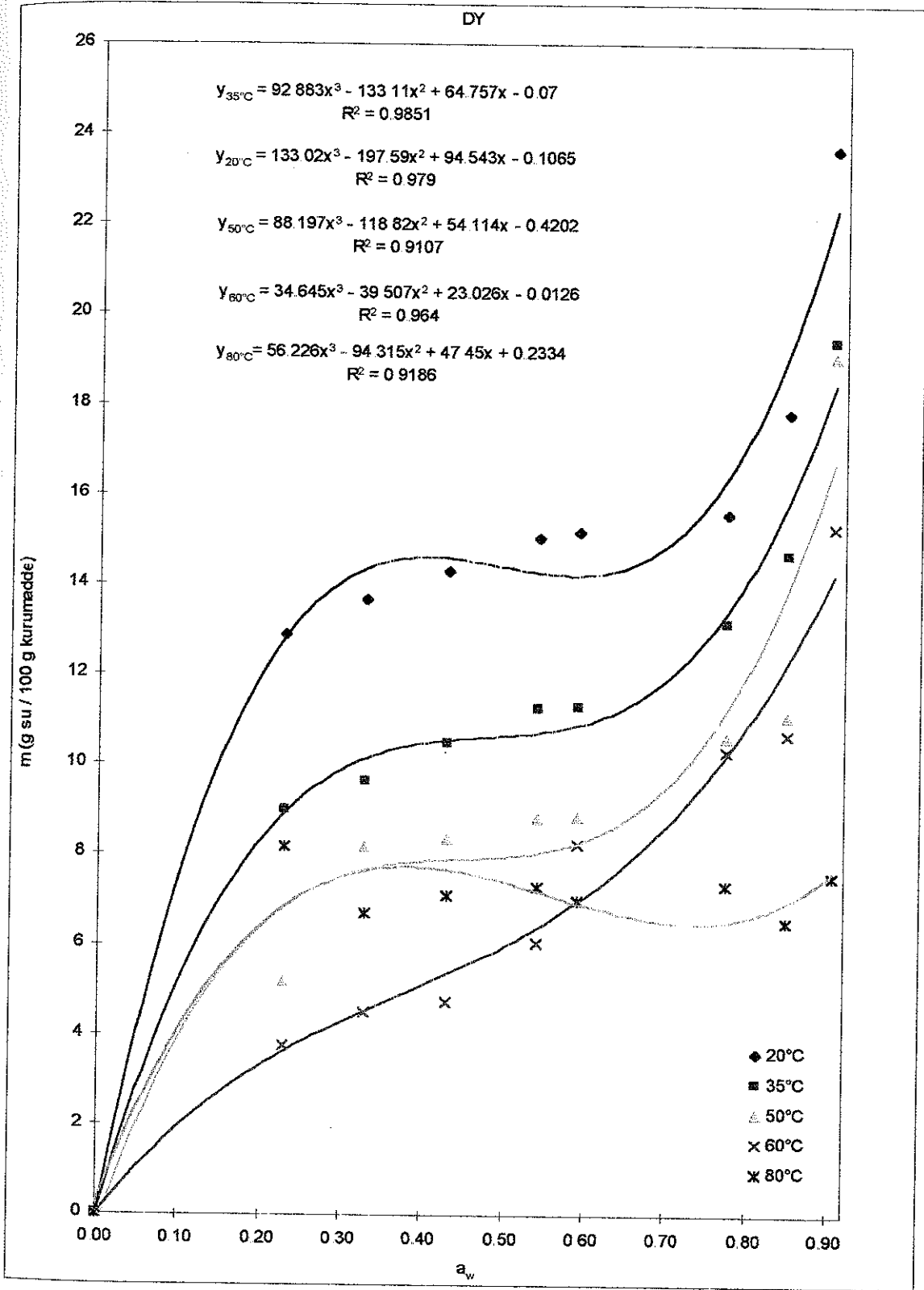
Şekil 3.1. Sert buğday irmiklerine ait farklı sıcaklıklardaki deneysel adsorpsiyon verilerine uygun olarak matematik modellerle çizilmiş izotermeler, izotermelere ait matematik modeller ve modellerin korelasyon katsayıları AS: Sert buğday irmiği adsorpsiyon izotermeleri



Şekil 3.2. Yumuşak buğday irmiklerinin farklı sıcaklıklardaki deneysel adsorpsiyon verilerine uygun olarak matematik modellerle çizilmiş, izotermeler, izotermelere matematik modeller ve modellerin korelasyon katsayıları :AY:Yumuşak buğday irmiğine ait adsorpsiyon izotermeleri



Şekil 3.3. Sert buğday irmiklerinin farklı sıcaklıklardaki deneysel desorpsiyon verilerine uygun olarak matematik modellerle çizilmiş izoterm, izoterm, izoterm, izoterm ve izoterm modeller ve modellerin korelasyon katsayıları DS: Sert buğday irmiklerinin desorpsiyon izotermi



Şekil 3.4. Yumuşak buğday irmiklerinin farklı sıcaklıklardaki deneysel desorpsiyon verilerine uygun olarak matematik modellerle çizilmiş izotermeler, izotermelere ait matematik modeller ve modellerin korelasyon katsayıları DY: Yumuşak buğday irmiğine ait desorpsiyon izotermeleri

Tip II izotermi sigmoidal izoterm olarak adlandırılır ve toz halindeki materyallerde fiziksel sorpsiyonun gerçekleştiği durumlarda görülür.

İrmiklerin sorpsiyon özelliklerinin tip II ye uygun olması irmiklerde oluşan sorpsiyonun çok tabakalı ve fiziksel sorpsiyon olduğunu ve irmiklerin mikroporoz bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Çizelge 3.2'den anlaşıldığı ve şekil 3.1, 3.2, 3.3 ve 3.4' den de görüldüğü gibi denemelerin aynı su aktivitesi değerlerinde sıcaklık artışı ile sorpsiyon miktarı düşerken, aynı sıcaklık denemesinde ise su aktivitesi artışı ile sorpsiyon miktarı yükselmiştir. Benzer konularda yapılan çalışmalarda da aynı durum belirlenmiştir (Ertugay 1996, Sopade ve Ajisegeri 1994).

Yüksek sıcaklıklarda su moleküllerinin kinetik enerjilerinin artması ve daha hızlı hareket etmeleri nedeni ile moleküller arasında ki etkileşimin azalması, sıcaklık artışı ile sorpsiyon kapasitesinin düşmesini açıklayabilir. Sorpsiyon sırasında tek tabaka su molekülleri irmik bileşenlerinin polar bölgelerine bağlanırken tek tabaka su molekülü üzerindeki su molekülleri, tek tabaka suyu oluşturan su moleküllerine hidrojen bağları ile bağlanmaktadır. Hidrojen bağlarının oluşması ekzotermik bir reaksiyondur ve sıcaklık artışı ile gerçekleşmesi azalır. Bu da yüksek sıcaklıklarda sorpsiyon kapasitesinin düşmesine neden olur.

Sorpsiyon miktarının a_w değerinin artışı ile artmasının nedeni yüksek a_w değerinde sorpsiyon atmosferinde daha fazla su molekülünün gaz formunda bulunması ve dolayısı ile materyal ile daha fazla temas etmesi ile açıklanabilir. Aynı a_w ve T değerinde desorpsiyon miktarının yüksek olması irmiklerin su buharını adsorbe etmeleri sırasında su buharının kapiller sistemin girişinde yoğunlaşması sonucu kapiller sistemin ağzını doldurmakta ve kapiller sistemin iç kısımları ile dışarı açılan kısımları arasında bir hava kütlesi sıkışmaktadır. Sıkışan bu hava kütlesi adsorpsiyon kuvvetine (ortam ve gıdanın denge nemine ulaşması prosesine) karşı bir direnç oluşturmaktadır. Oluşan bu direnç adsorpsiyonu belli oranlarda engelleyerek adsorpsiyon miktarının desorpsiyon miktarının altında kalmasına sebep olmaktadır. Çünkü desorpsiyon prosesinin gelişiminde Materyal ve Metot bölümünde de bahsedildiği gibi + 3°C'de adsorbe

ettirilen örnekler desorpsiyon prosesinde kullanıldığı için $+3^{\circ}\text{C}$ 'de adsorpsiyon direncini oluşturan havanın hacmi çalışma sıcaklıklarındaki hacmine göre oldukça küçük kalmakta ve dolayısı ile oluşturdukları adsorpsiyon direncide çok küçük kalmaktadır. Bu örnekler desorpsiyon prosesinde kullanıldığı zaman kapiller sistemin dış kısmından itibaren suyu su buharı şeklinde kaybetmekte ve bunu gerçekleştirirken bir direnç ile karşılaşmamaktadır. Ayrıca Raoult yasası gereği suda çözünebilen katı maddeler çözeltilerin buhar basıncını düşürürler bu da suyun buharlaşmasını zorlaştırır. Desorpsiyon prosesinde kullanılacak örneklerin $+3^{\circ}\text{C}$ 'de adsorbe edilmesi sırasında su içeriği serbest su seviyesinin üzerine çıkmakta ve bu sırada suda çözünebilen maddeler çözünerek örneklerden desorpsiyon prosesinde Raoult kanunu gereğince suyun uzaklaşmasını güçleştirmektedir. Bu etkenler gıda sistemlerinde sorpsiyon prosesleri sırasında aynı şartlarda desorpsiyon miktarlarının yüksek kalmasına neden olmakta ve bütün bu olayların sistem üzerinde ki toplam etkisi giriş bölümünde de tanımlanmış olan histerisizin oluşmasına katkıda bulunmaktadır. Bu açıklamalar gıda bileşenlerinde sıcaklığa ve su içeriğine bağlı olarak herhangi bir konformasyon değişiminin (çirışlenme ve denaturasyon) olmadığı durumlarda geçerlidir. Çünkü konformasyon değişimleri sırasında sistemin enerji değerlerinde değişimler olmakta ve ayrıca suyun gıda bileşenleri üzerinde bağlanabileceği polar bölgelerin sayısı değişmektedir.

Şekil 1.2'deki genel sorpsiyon izotermine görüldüğü gibi denemelerden elde edilen verilere göre çizilen sorpsiyon izotermelerinde de 3 farklı bölge tespit edilmiştir. Bu bölgeler hem adsorpsiyon hem de desorpsiyon izotermelerinde yaklaşık olarak $0.0 - 0.30 a_w$ değerleri arasında kalan bölge I bölge, $0.30-0.60 a_w$ değerleri arasında kalan bölge II bölge ve $0.60-1.0 a_w$ değerleri arasında kalan bölge ise III. bölge olarak tanımlanabilir. Bu bölge sınırları kesin bir hat halinde olmayıp geçiş alanları şeklindedir. I. bölge m_0 su içeriğinin olduğu bölgedir. Bu bölgede ki su gıda bileşenlerinin polar bölgelerine kovalent ve hidrojen bağları ile bağlı olup hidrate suyu teşkil ederler (Ertugay 1996, Labuza 1969)

II bölgede hem desorpsiyon hem de adsorpsiyon sırasında su içeriği a_w artışına karşı hemen hemen doğrusal olarak artmaktadır. Fakat bu artış adsorpsiyon prosesinde a_w artışına karşı desorpsiyon prosesinde olduğundan daha büyük bir eğim ile gerçekleşmektedir. Buradan da II bölgede adsorpsiyon prosesi sırasında a_w değerindeki birim değişmeye karşı sorpsiyon miktarındaki değişimin desorpsiyon prosesi sırasındaki değişmeden daha büyük olduğu anlaşılmaktadır. Desorpsiyon prosesi sırasında II bölgede izotermilerin eğimlerinin adsorpsiyon prosesinde ki izoterm eğimlerinden daha düşük olmasının nedenleri su da çözülmüş maddelerin Raoult kanunu gereği suyun buharlaşmasını zorlaştırması, daha önce açıklandığı gibi desorpsiyon sırasında sorpsiyon kuvvetinin kapiller sistemdeki basınç farklılaşmaları, geniş yüzeylerden adsorbe olan su moleküllerinin yalnızca mikroporların ve kapiller sistemlerin ağzlarından boşalabilmeleri ve desorpsiyonu azaltan bu etkenlere ilaveten adsorpsiyon prosesinde higroskopik yapıya sahip gıdaların suyu hızla bünyesine çekmesi de bu eğim farklılaşmalarının bir nedenidir. Bu yaklaşımlar Şekil 3.1, 3.2, 3.3 ve 3.4 incelendiğinde görülebilen adsorpsiyon ve desorpsiyon prosesleri için II bölge sınırı olarak kabul edilmiş olan $0.3 a_w$ değerine denk gelen m değerlerinin adsorpsiyon prosesinde desorpsiyon prosesine göre daha düşük olması ile de desteklenebilmektedir. Bu eğim farklılaşmaları sıcaklığın artışı ile adsorpsiyon prosesine ait eğimlerin azalmasıyla birlikte azalmaktadır.

II bölgede su molekülleri hem kendi aralarında hidrojen bağları oluşturmakta hem de irmik bileşenlerinin polar bölgelerine hidrojen bağı ile bağlanmaktadır. Bu bölgedeki su moleküllerinin bağlanma enerjileri I bölgedeki bağlanma enerjilerinden daha zayıftır. I. ve II bölgelerde ki su serbest değildir. Biyokimyasal reaksiyonlara katılamaz ve mikrobiyolojik faaliyetleri sınırlandırabilir. Fakat II bölgeden III bölgeye olan geçiş alanında bir miktar serbest su bulunabilir.

İzotermilerin III bölgeleri artan a_w değerleri ile birlikte m değerlerine ait eksenine asimptotik yaklaşmaktadır. Bu bölgelerdeki su biyokimyasal reaksiyonlara katılır ve mikrobiyolojik faaliyetleri sınırlandıramaz. Bu su polar maddeleri daha fazla çözer ve dinamik bir yapıya sahiptir. III bölgedeki su, serbest su olarak tanımlanır.

Bağlanma enerjileri oldukça zayıftır ve yaklaşık olarak gıda şartlarında bağlanma enerjileri suyun buharlaşma gizli ısısına eşittir. Bu su tamamen gıda yapısında mevcut por ve kapiller sistemlerde fiziksel kuvvetlerin etkisi ile tutunur.

Adsorpsiyon ve desorpsiyon proseslerinin her ikisinde de I ve III bölgelerde birim a_w değerinde ki artışa karşın m değerinin artışı yani eğim II bölgede olduğundan daha büyüktür. Eğimlerin II bölgede düşük olması suyun bu bölgede adsorbe ve desorbe olmasını güçleştiren bir takım interaksiyonların varlığına işaret etmektedir. İzotermilerin I ve III bölgelerinin eğiminin II bölge eğimlerinden büyük olması mevcut literatürler ile de uyum halindedir.

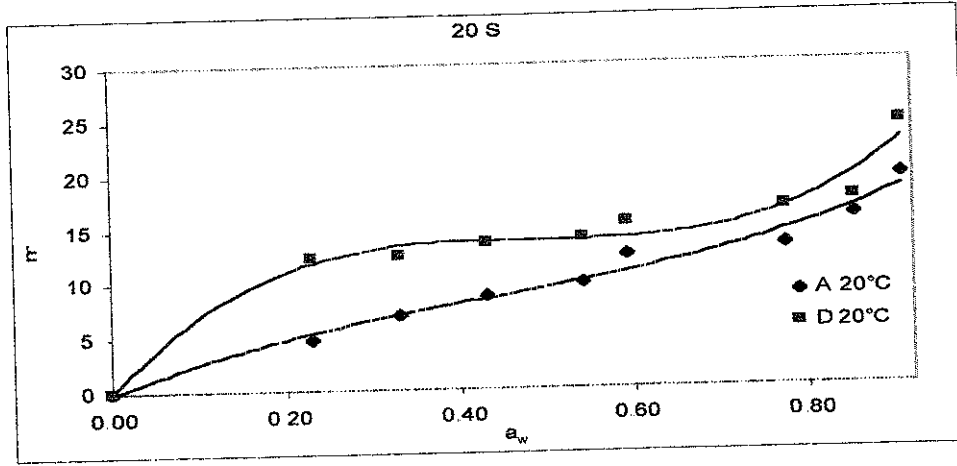
Sert ve yumuşak buğday irmiklerinin 80°C 'deki desorpsiyon verileri göz önüne alındığı zaman desorpsiyona başlandığı zamandaki yüksek su içeriği ($> \%25$) ve yüksek sıcaklık değeri nedeni ile bu çalışma şartlarında örneklerde nişastaların çirışlenmesi ve proteinlerin denaturasyonları gibi geriye dönüşümsüz bir takım reaksiyonlar olmuş ve örnek renklerin de esmerleşmeler gözlenmiştir. Bu esmerleşmenin yumuşak irmiklerde daha fazla olduğu saptanmıştır.

Bu gelişmeler göz önüne alındığında ve 80°C 'deki desorpsiyon izotermeleri incelendiği zaman bu izotermilerin Şekil 1.1'de gösterilmiş olan ve kimyasal sorpsiyonları temsil eden tip I izotermine benzediği tespit edilmiştir.

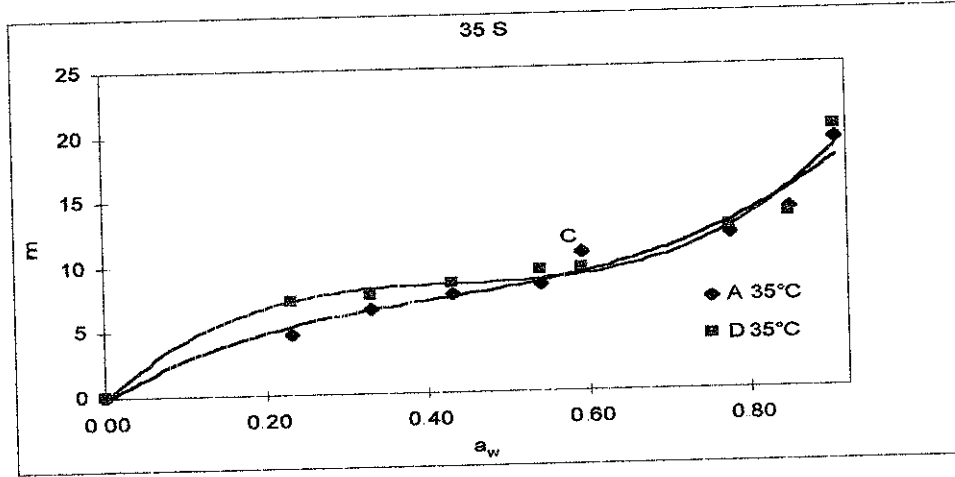
3.3. Sorpsiyon Histerisizler

Şekil 3.5'den 3.14'e kadar olan şekillerde her iki çeşit içinde beş sıcaklık derecesindeki on adet histerisiz grafiği verilmiştir.

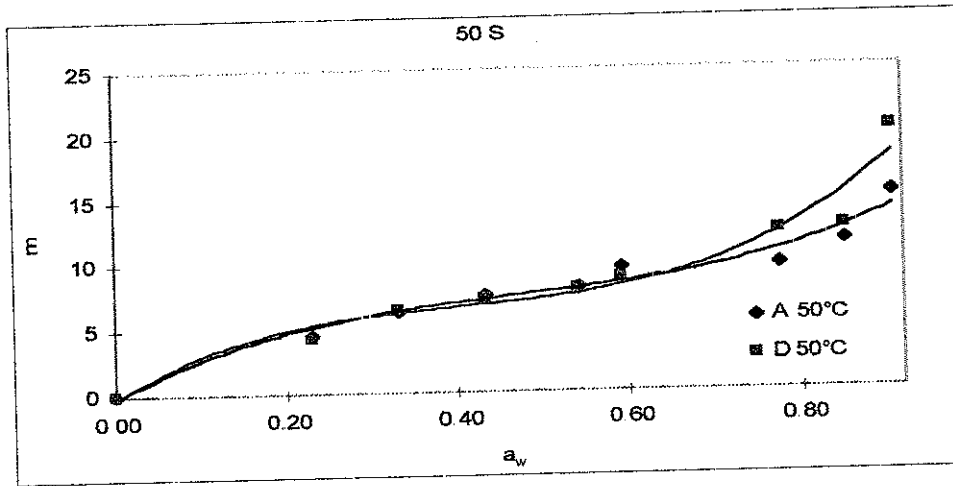
Şekil 3.5'den Şekil 3.14'e kadar olan histerisiz grafikleri giriş bölümünde yapılan tanıma ve Şekil 1.3'de verilen genel histerisiz grafiğine uygun bulunmuştur. Genel olarak sıcaklığın artması ile histerisiz açıklığının azaldığı, 50°C 'den sonra adsorpsiyon değerleri ve desorpsiyon değerlerinin birbirlerine çok yaklaşması nedeniyle histerisiz açıklığının neredeyse kaybolduğu izlenmektedir.



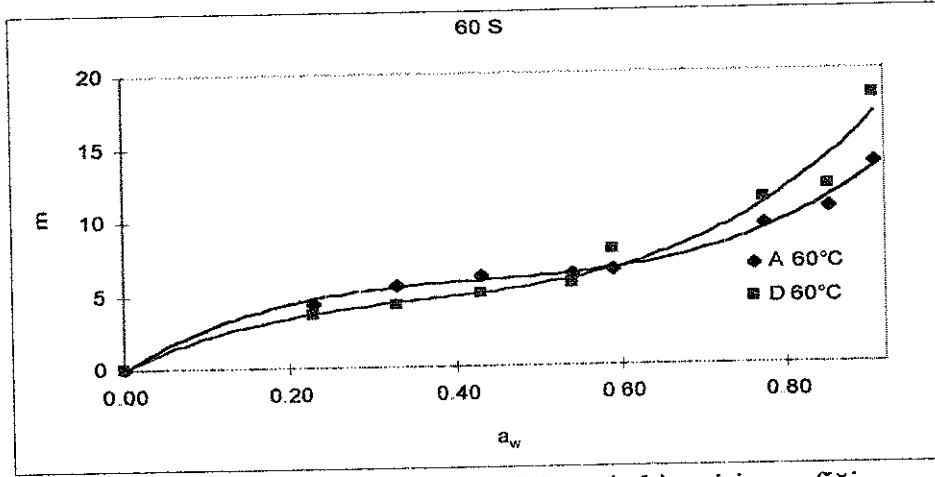
Şekil 3.5. 20°C'de sert buğday irmiğine ait histerisiz grafiği A 20°C: 20°C'deki adsorpsiyon izotermi D 20°C: 20°C'deki desorpsiyon izotermi



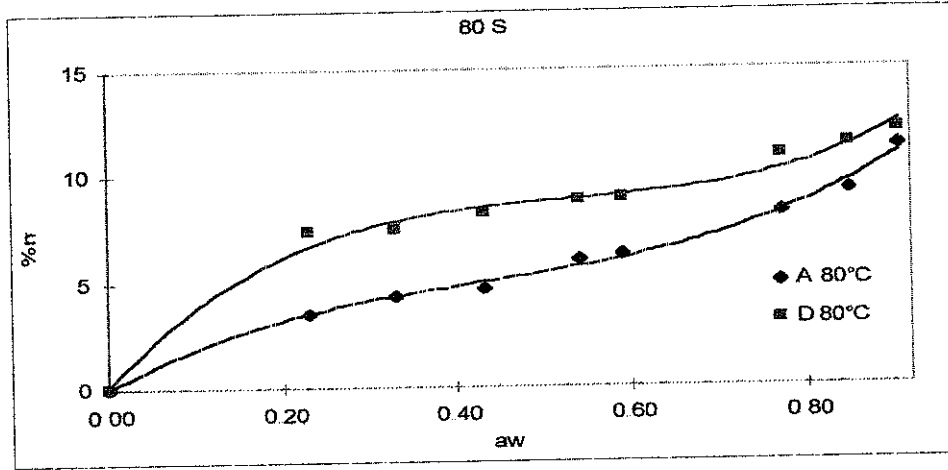
Şekil 3.6. 35°C'de sert buğday irmiğine ait histerisiz grafiği A 35°C: 35°C'deki adsorpsiyon izotermi D 35°C: 35°C'deki desorpsiyon izotermi



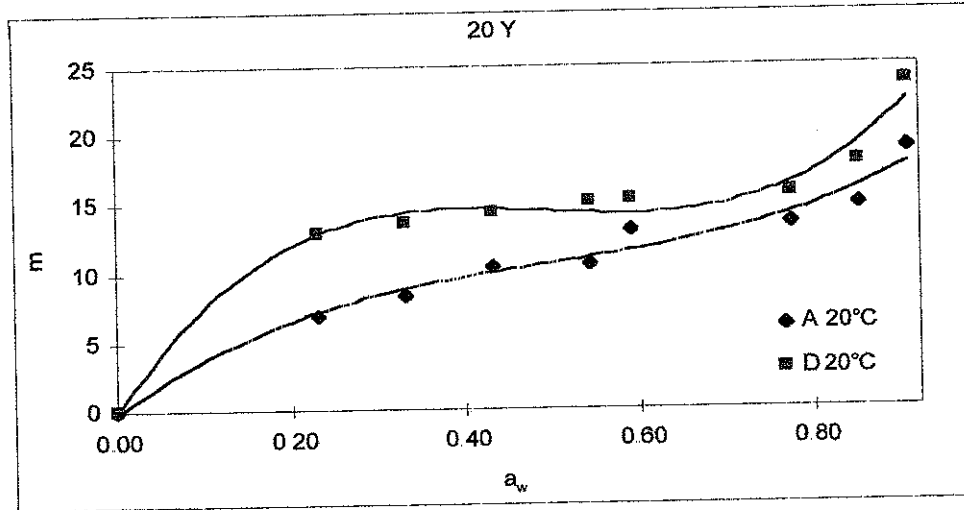
Şekil 3.7. 50°C'de sert buğday irmiğine ait histerisiz grafiği A 50°C: 50°C'deki adsorpsiyon iotermi D 50°C: 50°C'deki desorpsiyon izotermi



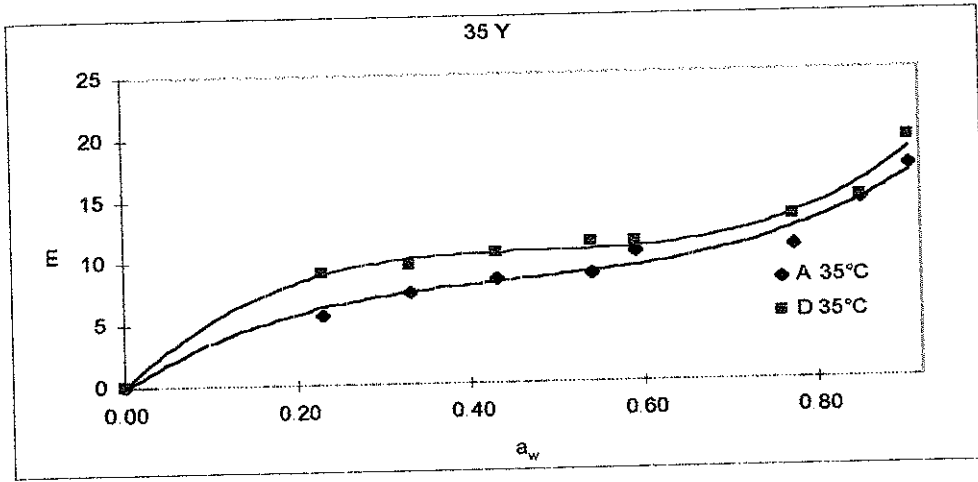
Şekil 3.8 60°C'de sert buğday irmiğine ait histerisiz grafiği A 60°C: 60°C'deki adsorpsiyon izotermi D 60°C: 60°C'deki desorpsiyon izotermi



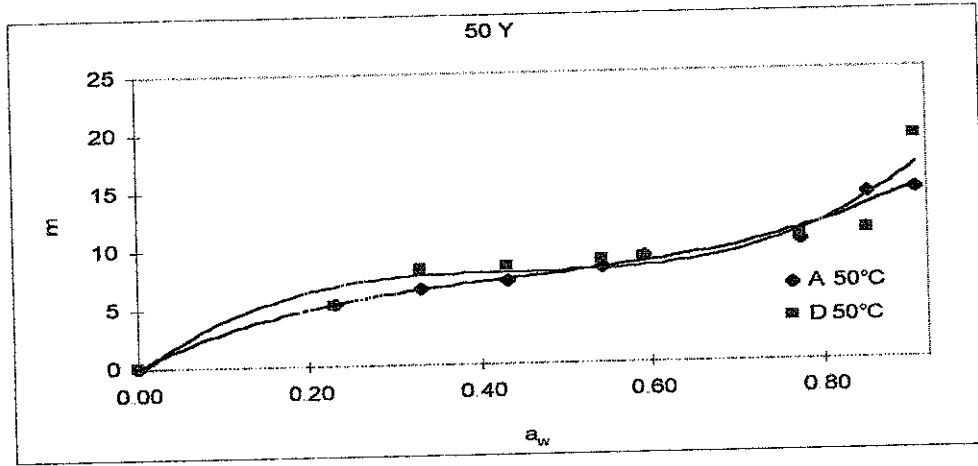
Şekil 3.9 80°C'de sert buğday irmiğine ait histerisiz grafiği A 80°C: 80°C'deki adsorpsiyon izotermi D 80°C: 80°C'deki desorpsiyon izotermi



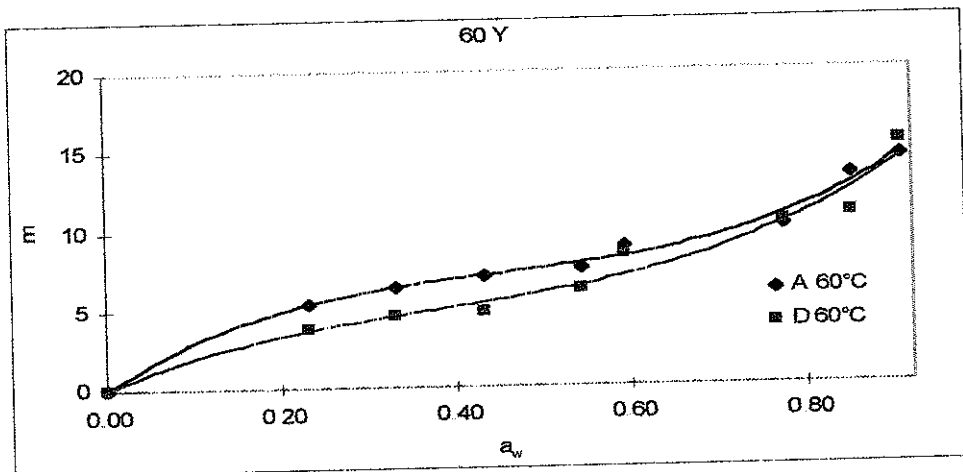
Şekil 3.10 20°C'de yumuşak buğday irmiğine ait histerisiz grafiği A 20°C: 20°C'deki adsorpsiyon izotermi D 20°C: 20°C'deki desorpsiyon izotermi



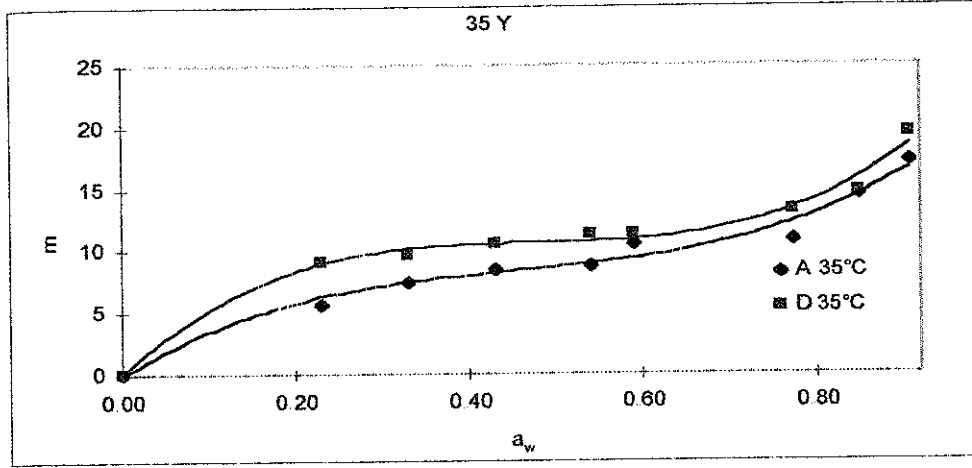
Şekil 3.11. 35°C'de yumuşak buğday irmiğine ait histerisiz grafiği A 35°C: 35°C'deki adsorpsiyon izotermi D 35°C: 35°C'deki desorpsiyon izotermi



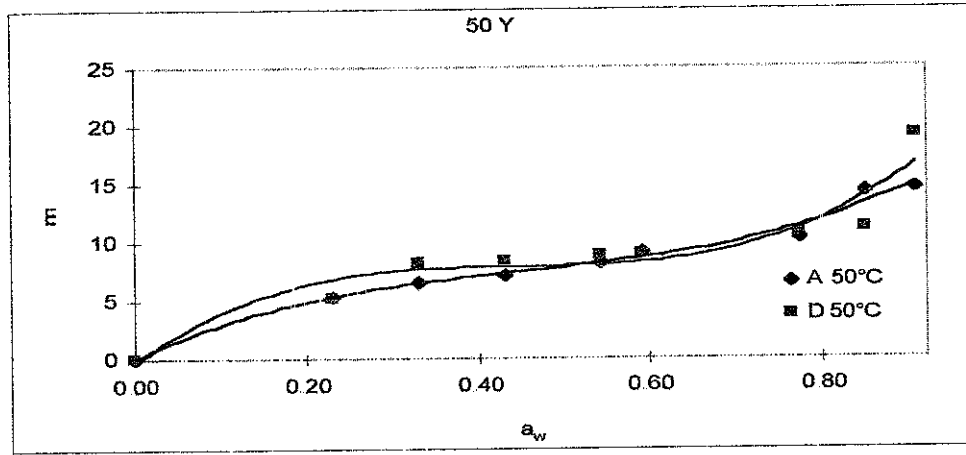
Şekil 3.12. 50°C'de yumuşak buğday irmiğine ait histerisiz grafiği A 50°C: 50°C'deki adsorpsiyon izotermi D 50°C: 50°C'deki desorpsiyon izotermi



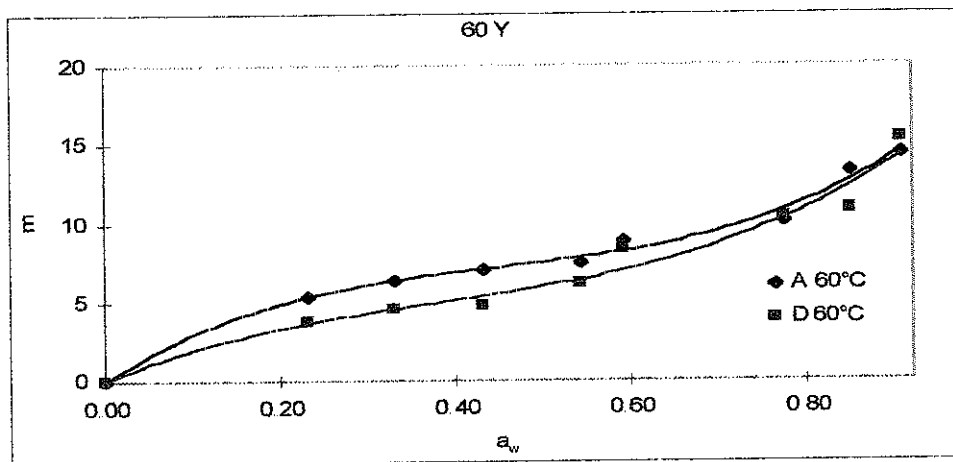
Şekil 3.13. 60°C'de yumuşak buğday irmiğine ait histerisiz grafiği A 60°C: 60°C'deki adsorpsiyon izotermi D 60°C: 60°C'deki desorpsiyon izotermi



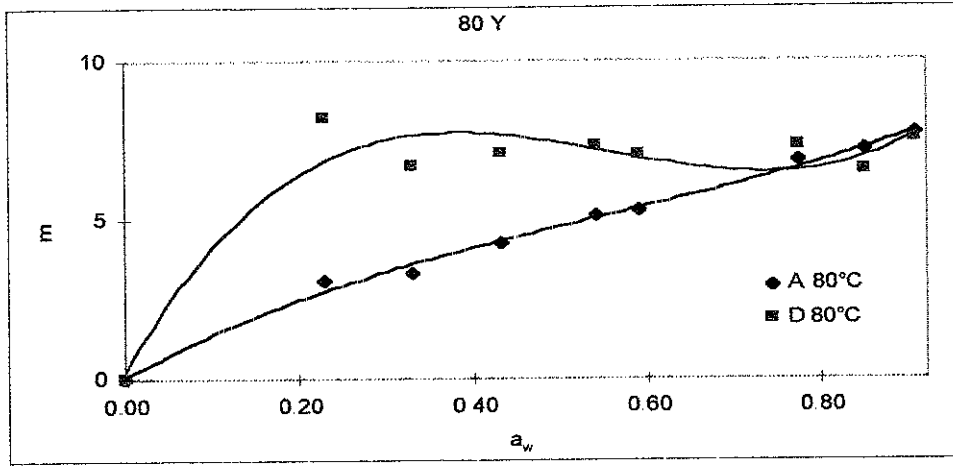
Şekil 3.11. 35°C'de yumuşak buğday irmiğine ait histerisiz grafiği A 35°C: 35°C'deki adsorpsiyon izotermini D 35°C: 35°C'deki desorpsiyon izotermini



Şekil 3.12. 50°C'de yumuşak buğday irmiğine ait histerisiz grafiği A 50°C: 50°C'deki adsorpsiyon izotermini D 50°C: 50°C'deki desorpsiyon izotermini



Şekil 3.13. 60°C'de yumuşak buğday irmiğine ait histerisiz grafiği A 60°C: 60°C'deki adsorpsiyon izotermini D 60°C: 60°C'deki desorpsiyon izotermini



Şekil 3.14. 80°C'de yumuşak buğday irmiğine ait histerisiz grafiği A 80°C: 80°C'deki adsorpsiyon izotermi D 80°C: 80°C'deki desorpsiyon izotermi

Şekil 3.5'den Şekil 3.14'e kadar histerisiz grafikleri incelendiği zaman en yüksek histerisiz açıklığı 20°C'de gerçekleşirken genel olarak sıcaklığın artması ile histerisiz açıklığının azaldığı 50°C'den sonra adsorpsiyon ve desorpsiyon değerlerinin birbirlerine çok yaklaşmaları ile nerede ise örtüşükleri izlenmektedir. 80°C'de ise yüksek sıcaklığın desorpsiyon izotermi üzerindeki geri dönüşümsüz etkileri nedeni ile histerisiz açıklığı tekrar ortaya çıkmaktadır.

60°C'de histerisiz açıklığının tekrar oluştuğu fakat bu oluşumun 50°C'deki örtüşmelerden sonra adsorpsiyon izotermi sert irmikte yaklaşık olarak 0.55 a_w değerine kadar yumuşak irmikte ise 0.85 a_w değerine kadar desorpsiyon izotermi üzerinde seyretmiş olduğu bu noktalardan sonra ise desorpsiyon izotermi adsorpsiyon izotermi yukarıya doğru keserek normal histerisiz davranışı gösterdiği tespit edilmiştir. Sert buğday irmiğinin 60°C'deki desorpsiyon izotermi, izotermi III bölgesinde bilinen değerleri gösterirken I. ve II. bölgelerde histerisiz tersine dönerek adsorpsiyon değerleri desorpsiyon değerlerinden daha fazla olmaktadır.

80 °C'de ise histerisiz normal seyrine dönmüştür. Fakat desorpsiyon prosesinde 80°C'de bir takım geriye dönüşümsüz reaksiyonların olmuş olabileceği unutulmamalıdır.

50°C'de sorpsiyon izotermelerinin örtüşmüş ve 60°C'de ise kesişmiş olmaları bu sıcaklıklar arası bölgenin nişastalarda çirışlenme proteinlerde ise denaturasyon için uygun sıcaklık değerinde olması nedeniyle bu makromoleküllerin konformasyonel yapılarında meydana gelen değişmeler sonucu moleküllerin iç enerji düzeylerindeki değişimlerle adsorpsiyon için itici güç artmakta ve adsorpsiyon daha hızlı seyrederken desorpsiyonun ise daha yavaş seyretmesiyle açıklanabilir.

Ayrıca çirışlenme ve denaturasyon olayları endotermik olarak seyreden reaksiyonlar olduklarından gaz adsorpsiyonu gibi ekzotermik bir reaksiyon ile birlikte yürüdükleri zaman birbirlerini hızlandırabileceklerdir Bu da söz konusu iki sıcaklık derecesindeki iki histerisiz farklılaşmasını açıklamada yardımcı olabilir. Çirışlenme ve denaturasyon sırasında polimer bileşenlerde ortaya çıkan konformasyon değişimi suyun bağlanabileceği polar bölge sayılarını eş seviyeye getirmesi ile bu benzeşmemenin 50 °C ve 60 °C 'lerde görülmesini açıklayabilir. Bu konformasyon değişimi mikroporoz yapıyı da etkilemektedir

80°C'deki histerisiz grafiği incelendiğinde ise seyrin normale dönmüş olması faz değişimi gibi değerlendirilebilecek olan konformasyonel yapıdaki ikincil, üçüncül ve dördüncül yapı değişimlerinin tamamlanmış olduğu ve yukarıda adsorpsiyon lehine olduğu belirtilen itici gücün ortadan kalkmış olması şeklinde değerlendirilebilir Böyle bir değerlendirme 50°C ve 60°C'deki histerisizlerin örtüşmeleri ve kesişmeleri için yapılan açıklamaları destekler niteliktedir.

Bu sonuçlar sıcaklık artışı ile gıdanın mikroporoz yapısında ki değişmelere ve polimer gıda bileşenlerinin farklı bir konformasyonel yapı kazanması ile açıklanabilir. Daha önceden de belirtildiği gibi 80°C'de desorpsiyon izotermelerinin kimyasal sorpsiyon izotermelerine benziyor olması da bu savı kuvvetlendirmektedir.

3.4. Deneysel Olarak Elde Edilen Sorpsiyon Verilerinin Değişik Sorpsiyon Eşitliklerine Uygunluklarının Araştırılması

Sorpsiyon eşitliklerine uygulanan verilerden elde edilen doğruların eğimi sıcaklığın sorpsiyon üzerine etkisini, kesim noktası ise sorpsiyon kapasitesi ve gıdanın yapısını yorumlamada önemli ip uçları verir.

3.4.1. B.E.T eşitliği

B.E.T. sorpsiyon modeli için Ertugay (1996), Berkem ve Baykut (1975) tarafından bildirilmiş olan aşağıdaki kabuller yapılmıştır.

1-Materyalin yüzeyi multimoleküler bir su tabakası ile kaplanmadan önce monomoleküler bir su tabakası ile kaplanır.

2-Sorpsiyon dengesi gerçekleştiğinde her bir tabaka için bir denge hali meydana gelir

3-Su moleküllerinin ilk tabakasının sorpsiyon ısı sabittir ve suyun toplam sorpsiyon ısısına eşittir.

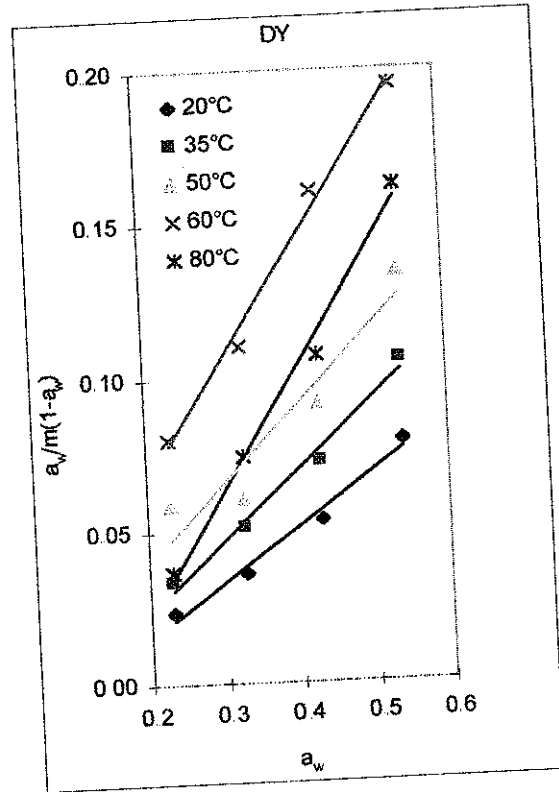
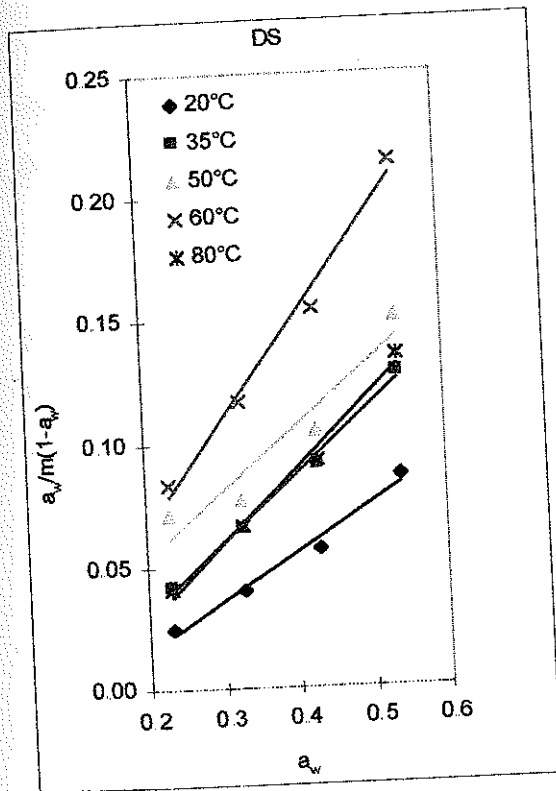
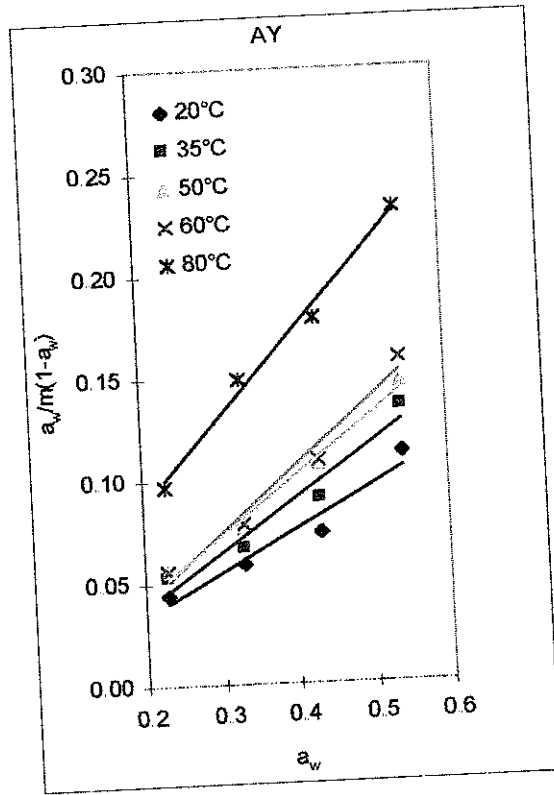
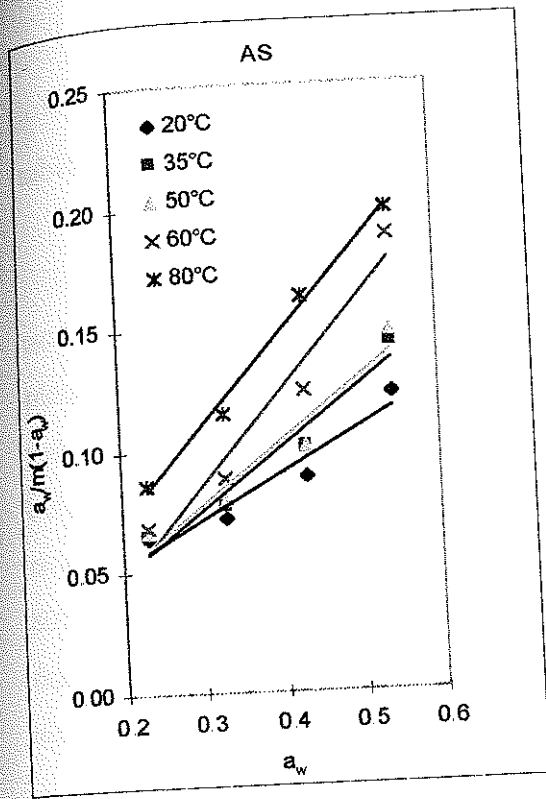
4-Monomoleküler su tabakasının üzerindeki bütün su tabakalarının sorpsiyon ısısı suyun buharlaşma ısısına eşittir.

5-Sorpsiyon sadece belirli yüzeylerde gerçekleşmektedir.

6- Sorpsiyon homojen yüzeylerde gerçekleşmektedir.

B.E.T eşitliği $0.05 < a_w < 0.35-0.5$ olmak şartı ile tip II ve tip IV izotermlerine uygunluk gösterirler. B.E.T izoterminde 1 tabaka dışındaki bağ enerjisinin sorumlu kuvvetleri gazın sıvılaşmasındaki kuvvetler ile aynıdır (Ertugay 1996, Berkem ve Baykut 1975, Balaban 1984)

Sert ve yumuşak buğday irmiklerinin adsorpsiyon ve desorpsiyon verileri için 1 nolu eşitlik olan B.E.T eşitliğine göre lineer regresyon analizi uygulanmıştır. Verilerin grafik edilmesinde a_w 'ye karşı $a_w/(m(1-a_w))$ kullanılmıştır. Şekil 3.15'de görüldüğü gibi her sıcaklık için uyum doğruları çizilmiş ve bu doğruların $y=b+ax$ şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Bu doğruların eğim ve kesim noktalarından B.E.T eşitliği sabitleri olan m_0 ve C katsayıları tespit edilmiştir. Eşitliğe ait eşitlik sabitleri adsorpsiyon prosesi için Çizelge 3.3 ve desorpsiyon prosesi için Çizelge 3.4'de verilmiştir.



Şekil 3.15. 20°C, 35°C, 50°C, 60°C ve 80°C'lerdeki sert ve yumuşak buğday irmiklerinin adsorpsiyon ve desorpsiyon verilerine uygulanmış B.E.T eşitliğine ait doğrular AS: Sert buğday irmiklerinin adsorpsiyon izotermi AY: Yumuşak buğday irmiğinin adsorpsiyon izotermi DS: Sert buğday irmiğinin desorpsiyon izotermi DY: Yumuşak buğday irmiklerinin desorpsiyon izotermi

Bu eşitlikteki C değeri deneme sıcaklığına ve materyale bağlı olarak değişen bir sabittir (Andrieu vd 1985)

Şekil 3.15'deki B.E.T eşitliği grafikleri incelendiğinde adsorpsiyon prosesinde sıcaklık artışına bağlı olarak doğruların a_w eksenine göre daha büyük eğimlere sahip oldukları görülmektedir. Bu da B.E.T eşitliğine göre sıcaklık artışı ile sorpsiyon yoğunluğunun arttığını göstermektedir. Desorpsiyon prosesinde ise eğimlerin bir birlerine yaklaşık eşit oldukları görülmektedir. Bu tespit desorpsiyon prosesi sırasında sıcaklık artışından sorpsiyon yoğunluğunun benzer olarak etkilendiğini göstermektedir. 80°C denemeleri ise yüksek sıcaklık etkileri nedeni ile bu tespitten sapmıştır. Bu sapma önceki bölümlerde de belirtildiği gibi izotermin kimyasal sorpsiyona kayması şeklinde olmuştur.

B.E.T eşitliği sabiti olan m_0 değeri, materyalin tüm polar bölgelerinin tek bir tabaka su molekülü ile sarıldığı andaki kurumadde üzerinden yüzde olarak su içeriğini göstermektedir.

m_0 değeri adsorbentın sorpsiyon kapasitesi ve su buharı molekülü tarafından polar bölgelerin kullanılabilirliğinin bir göstergesidir. m_0 değerinin yüksek olması hidroliz ve esmerleşme gibi faaliyetleri hızlandırmaktadır. Bu nedenle kurutulmuş ürünlerde m_0 değerinin yüksek olması istenmez (Ertugay 1996).

Çizelge 3.3 ve 3.4'de de görüldüğü gibi m_0 değerleri sıcaklık artışı ile azalmaktadır. Bu değerın adsorpsiyon ve desorpsiyon prosesleri sırasında yumuşak buğday irmiğinde sert buğday irmiğine göre genel olarak aynı sıcaklık derecelerinde daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu durum yumuşak buğday irmiğinin nişastasının bir karakteristiği ve mikroporoz yapısının bir sonucu olabilir.

Ayrıca m_0 değeri desorpsiyon prosesinde adsorpsiyon prosesine göre daha yüksek seviyede gerçekleşmekte ve desorpsiyon prosesinde sıcaklık artışından

adsorpsiyon prosesinde olduğundan daha çok etkilenmektedir. Bu tespit literatürlerle de uyumludur (Sopade ve Ajisegeri 1994).

Desorpsiyon denemelerinde 80 °C sıcaklık çalışmaları sırasında ortaya çıkan yüksek m_0 değeri ise denemeye başlamanın yüksek su içeriğinde olması ile açıklanabilir. Çünkü tahıl ve tahıl ürünlerinde yüksek m değeri ve (%25) yüksek sıcaklık ile bir araya geldiği zaman çirşlenme gibi bir takım fizikokimyasal değişmeler ve esmerleşme reaksiyonları oluşmakta ve bu reaksiyonların hızı sıcaklık ve su içeriği artışına bağlı olarak belli sınırlar içinde artmaktadır

Şekil 3.15 incelendiği zaman 0.1-0.55 su aktivitesi değerine kadar olan veri noktaları için lineer regresyon analizi uygulanmış olduğu görülmektedir. Çünkü 0.55 su aktivitesi değerinden sonra ise veri noktalarının doğrultusunda eğimi artırıcı yönde bir kırılma olmaktadır. Bu gelişme eşitliğin temel kuramı ile uyum halindedir

B.E.T. eşitliği 0.1- 0.55 su aktivitesi değerleri arasında verilere yüksek uyum göstermektedir. Yüksek su aktivitesi değerlerinde ise uyum azalmaktadır. Meydana gelen bu uyum kaybının suyun bağlanma mekanizmasında ortaya çıkan değişmelerden olduğu bilinmektedir (Sopade ve Ajisegeri 1994, Andrieu vd 1985).

B.E.T. eşitliğine uygulanan verilerin bu modele uygunluklarını gösteren korelasyon katsayıları sırası ile sert ve yumuşak buğday irmiklerinin adsorpsiyon verileri için ortalama 0.947 ve 0.969 olarak bulunur iken sırası ile sert ve yumuşak buğday irmiklerinin desorpsiyon verileri için 0.970 ve 0.964 olarak bulunmuştur. B.E.T. eşitliğine ait korelasyon katsayıları incelendiği zaman eşitliğin desorpsiyon verilerine adsorpsiyon verilerinden daha çok uyum gösterdiği görülmektedir.

3.4.2. Iglesias ve Chirife eşitliği

2 nolu eşitlik olan Iglesias ve Chirife eşitliğine lineer regresyon analizi uygulanarak a_w değerlerine karşılık $\ln((m+(m^2+m_0s)^{1/2}))$ değerleri grafik edilmiş ve elde edilen doğruların eğim ve kesim değerlerinden eşitlik sabitleri olan p ve b değerleri tespit edilmiştir.

Bu eşitliğe ait p ve b sabitlerinin değerleri ve korelasyon katsayıları Çizelge 3.3 ve 3.4'de gösterilmiştir. Şekil 3.16'da Iglesias ve Chirife eşitliğine göre sert ve yumuşak buğday irmiklerinin 20 °C, 35 °C, 50°C, 60 °C ve 80 °C'deki sorpsiyon verileri için çizilmiş grafikler verilmiştir.

Tespit edilmiş olan p değerleri B.E.T eşitliğindeki tek tabaka su miktarını temsil eden m_0 değerlerine çok yakın değerler olup sıcaklık artışı ile m_0 değerleri gibi küçüldükleri tespit edilmiştir. Benzer bir çalışmada da m_0 ve p değerlerini birbirlerine yakın değerler olarak bulunmuşlardır (Ayrancı vd 1990).

Sıcaklık artışı ile azalan p değerinin de m_0 değeri gibi desorpsiyon denemelerinde adsorpsiyon denemelerine göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Yine aynı sabitin değeri hem adsorpsiyon hem de desorpsiyon denemelerinde yumuşak buğday irmiği örneklerinde sert buğday irmiği örneklerine göre daha yüksek değerde bulunmuştur.

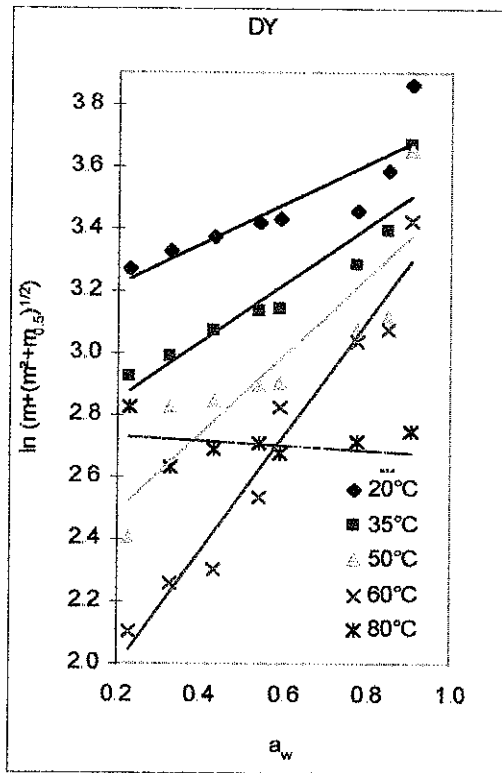
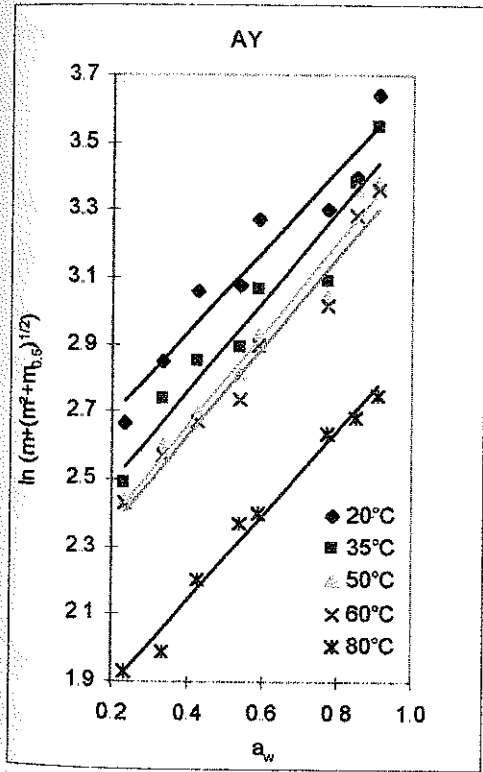
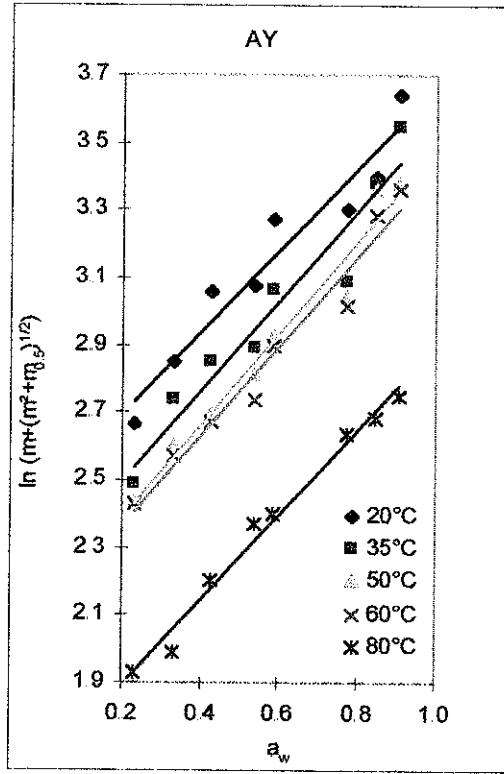
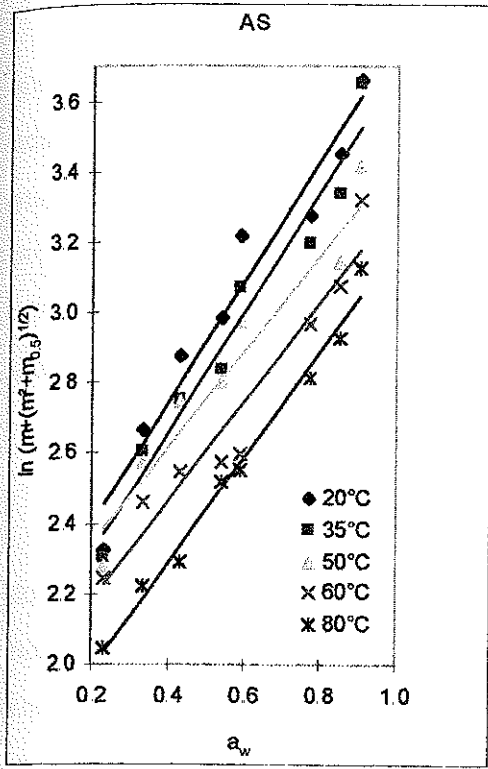
Bu eşitliğin p sabitinin değerinin desorpsiyon prosesinde daha büyük değerler alması p değerinin mikroporoz yapıyı da temsil ettiği anlamına gelmektedir. Çünkü daha önceki bölümlerde bahsedildiği gibi desorpsiyon proseslerinde materyallerin mikroporoz yapıları önem kazanmaktadır.

Iglesias ve Chirife eşitliğinin diğer sabiti olan b değeri ise doğrunun eğimini göstermektedir. Bu nedenle b değeri materyalin sorpsiyon yoğunluğu ve bu yoğunluğun sıcaklığa duyarlılığı hakkında bilgi verebilmektedir. Çizelge 3.3'deki b değerleri ve Şekil 3.16'daki AS ve AY grafikleri incelendiği zaman b değerlerinin birbirlerine çok yakın değerler olduğu ve grafiklerdeki doğruların hemen hemen birbirlerine paralel

oldukları görülmektedir. Bu tespitler Iglesias ve Chirife eşitliğine göre adsorpsiyon prosesi sırasında adsorpsiyon miktarının, tüm çalışma sıcaklıkları aralıklarında birim sıcaklık değişiminden benzer olarak etkilendiğini göstermektedir. Yani Iglesias ve Chirife eşitliğine göre adsorpsiyon prosesi sırasında tüm sıcaklık bölgelerinde adsorpsiyon yoğunluğu yaklaşık olarak aynıdır.

Iglesias ve Chirife eşitliğine göre adsorpsiyon prosesinde sert buğday irmiklerine ait ortalama b değerlerinin yumuşak buğday irmiklerine ait ortalama b değerlerinden daha büyük olması artan sıcaklık ile sert buğday irmiğinin adsorpsiyon prosesinde birim a_w değeri değişiminden yumuşak buğday irmiklerine göre daha yüksek düzeyde etkilendiğini göstermektedir. Yani sert buğday irmiği yumuşak buğday irmiğine göre aynı sıcaklıkta a_w değişiminde ki birim artıştan daha çok etkilenmektedir.

Desorpsiyon verilerinde ise Çizelge 3.4'de görüldüğü gibi b değeri sıcaklık artışı ile büyümektedir. Bu değerın büyümesi ile Şekil 3.16'daki DS ve DY grafiklerinde ki doğruların bir birlerine göre yönelimlerinin farklı açılar ile olduğu ve bu açılardan sıcaklık artışı ile büyümekte olduğu tespit edilebilmektedir. Buradan da desorpsiyon sırasında sorpsiyon yoğunluğunun artan sıcaklık ile artışı anlaşılmaktadır. Yani bu eşitliğe göre sıcaklık artışı sorpsiyon kapasitesini düşürürken desorpsiyon sırasında sorpsiyon yoğunluğunu artırmaktadır. b değerleri sert buğday irmiğinde yumuşak buğday irmiğine göre aynı sıcaklık değerlerinde daha yüksek değerde bulunmuştur. Bu da sert irmiklerin sorpsiyon yoğunluğunun yumuşak irmiklerin sorpsiyon yoğunluğundan daha yüksek olduğunu göstermektedir. Bunun sebebi de sert buğday irmiğinin Çizelge 1.1'de görüldüğü gibi selüloz ve protein içeriğinin yumuşak buğday irmiğinin selüloz ve protein içeriğinden daha yüksek değerlerde olması nedeni ile sert buğday irmiğinin kapiller sistem cidarlarının daha destekli olması ve bunun da sıvı hareketlerini kolaylaştırması olarak gösterilebilir.



Şekil 3.16. 20°C, 35°C, 50°C, 60°C ve 80°C'lerdeki sert ve yumuşak buğday irmiklerinin adsorpsiyon ve desorpsiyon verilerine uygulanmış Iglesias ve Chirife eşitliğine ait doğrular

AS: Sert buğday irmiklerinin adsorpsiyon izotermi AY: Yumuşak buğday irmiğinin adsorpsiyon izotermi DS: Sert buğday irmiğinin desorpsiyon izotermi DY: Yumuşak buğday irmiklerinin desorpsiyon izotermi

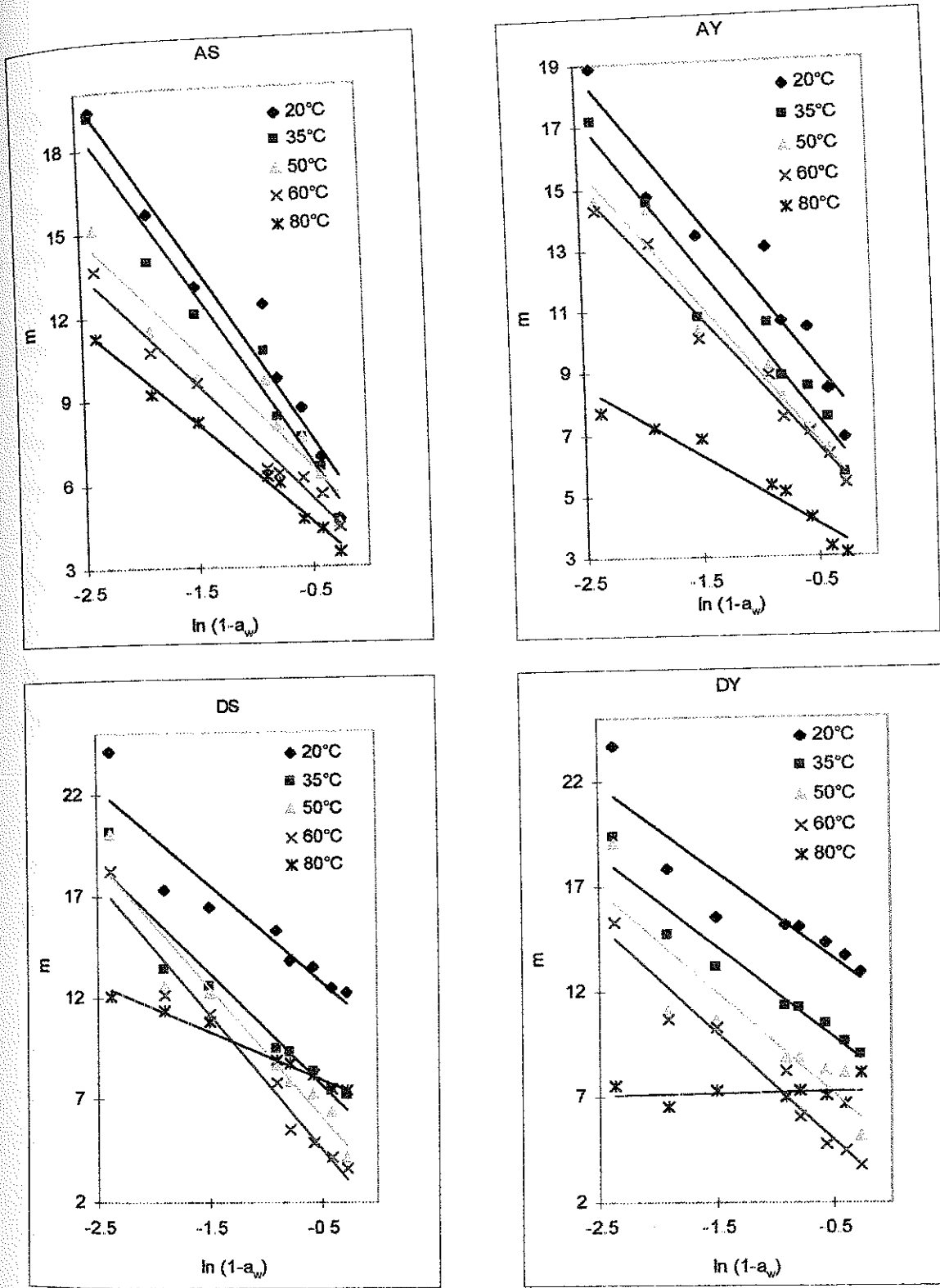
Iglesias ve Chirife eşitliğine uygulanan verilerin bu modele uygunluklarını gösteren korelasyon katsayıları sırası ile sert ve yumuşak buğday irmiklerinin adsorpsiyon verileri için ortalama 0.928 ve 0.950 olarak bulunurken sırası ile sert ve yumuşak buğday irmiklerinin desorpsiyon verileri için 0.896 ve 0.739 olarak bulunmuştur. Iglesias ve Chirife eşitliğine ait korelasyon katsayıları incelendiği zaman eşitliğin adsorpsiyon verilerine desorpsiyon verilerinden daha çok uyum gösterdiği görülmektedir.

3.4.3. Smith eşitliği

3 nolu eşitlik olan Smith eşitliğine lineer regresyon analizi uygulanarak m değerine karşı $\ln(1-a_w)$ grafik edilmiş ve elde edilen doğruların eğim ve kesim noktalarından W_b ve W değerleri bulunmuştur. Smith eşitliği sabitleri ve eşitliğe ait korelasyon katsayıları Çizelge 3.3 ve 3.4'de ve Şekil 3.17'de Smith eşitliğine göre sert ve yumuşak buğday irmiklerinin 20 °C, 35 °C, 50°C, 60 °C ve 80 °C'deki sorpsiyon verileri için çizilmiş grafikler verilmiştir

Bu eşitlikte W_b doğrunun m değerlerine ait eksenini kestiği noktayı göstermekte olup sorpsiyon miktarının sıcaklığa bağımlılığının bir ölçüsü olarak tanımlanmaktadır. W_b değeri sıcaklık artışı ile azalmaktadır. W_b değerinin adsorpsiyon prosesinde yumuşak irmiklerde daha yüksek değerlerde olduğu Çizelge 3.3'den anlaşılmaktadır. W_b değerinin büyük olması Smith eşitliğine göre mikroporoz yapının sorpsiyon için uygun olduğunu göstermektedir. W değeri eğimi temsil etmekte olup adsorpsiyon prosesinde sıcaklık artışına bağlı olarak eğim azalarak sifıra yaklaşmaktadır

Adsorpsiyon prosesinde düşük sıcaklıklarda eğimler birbirlerine yakındır. Bu yakınlık sert buğday irmiklerinde 20°C ve 35°C değerlerinde, yumuşak buğday irmiklerinde 20°C, 35°C, 50°C ve 60°C'lerde belirgindir. 80°C' de bir takım fizikokimsyal değişmeler gözleendiği için bu değerlendirmeye alınmamıştır. Şekil 3.17'deki AS ve AY grafikleri incelendiği zaman doğruların paralellüğinden de bu durum anlaşılmaktadır



Şekil 3.17. 20°C, 35°C, 50°C, 60°C ve 80°C'lerdeki sert ve yumuşak buğday irmiklerinin adsorpsiyon ve desorpsiyon verilerine uygulanmış Smith eşitliğine ait doğrular

AS: Sert buğday irmiklerinin adsorpsiyon izotermi AY: Yumuşak buğday irmiğinin adsorpsiyon izotermi DS: Sert buğday irmiğinin desorpsiyon izotermi DY: Yumuşak buğday irmiklerinin desorpsiyon izotermi

Buradan adsorpsiyon prosesinde sıcaklık artışı ile sorpsiyon yoğunluğunun yaklaşık eşit oranlarda azaldığı anlaşılabilir. Adsorpsiyon prosesinde ki aynı sıcaklık derecelerini temsil eden doğruların eğimleri sert buğday irmiklerinde yumuşak buğday irmiklerine göre belirgin olarak büyüktür. Adsorpsiyon prosesinde bu sorpsiyon yoğunluğu aynı sıcaklık dereceleri için sert irmiklerde yumuşak irmiklere göre daha yüksektir. Desorpsiyon verileri Smith eşitliğine göre incelendiği zaman W_b değeri adsorpsiyon prosesine benzer şekilde sıcaklık artışı ile azaldığı ve bu azalışın sert buğday irmiklerinde yumuşak buğday irmiklerine göre daha hızlı olduğu, yumuşak buğday irmiklerinin W_b değerlerinin artan sıcaklık denemelerinde sert buğday irmiklerinin W_b değerlerinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu tespitler yumuşak buğday irmiğinin sıcaklık artışı ile desorpsiyon sonucunda sorpsiyon kapasitesinin sert buğday irmiğine göre daha yüksekte kaldığını göstermektedir. Yani yumuşak buğday irmiğinin sorpsiyon kapasitesi sert buğday irmiğinin sorpsiyon kapasitesinden daha yüksektir. Bu da çeşit farklılığının doğal bir sonucudur (Elgün ve Ertugay 1990).

W değerleri desorpsiyon prosesinde adsorpsiyon prosesine göre farklı olarak sıcaklık artışı ile artmıştır. Bu artış oranı sert buğday irmiklerinde artan oranlarda gerçekleşmiştir. Bu da desorpsiyon kinetiğinin doğal bir sonucudur.

Smith eşitliğine uygulanan verilerin bu modele uygunluklarını gösteren korelasyon katsayıları sırası ile sert ve yumuşak buğday irmiklerinin adsorpsiyon verileri için ortalama 0.955 ve 0.950 olarak bulunur iken sırası ile sert ve yumuşak buğday irmiklerinin desorpsiyon verileri için 0.916 ve 0.878 olarak bulunmuştur. Smith eşitliğine ait korelasyon katsayıları incelendiği zaman eşitliğin adsorpsiyon verilerine desorpsiyon verilerinden daha çok uyum gösterdiği görülmektedir.

3.4.4. Caurie eşitliği

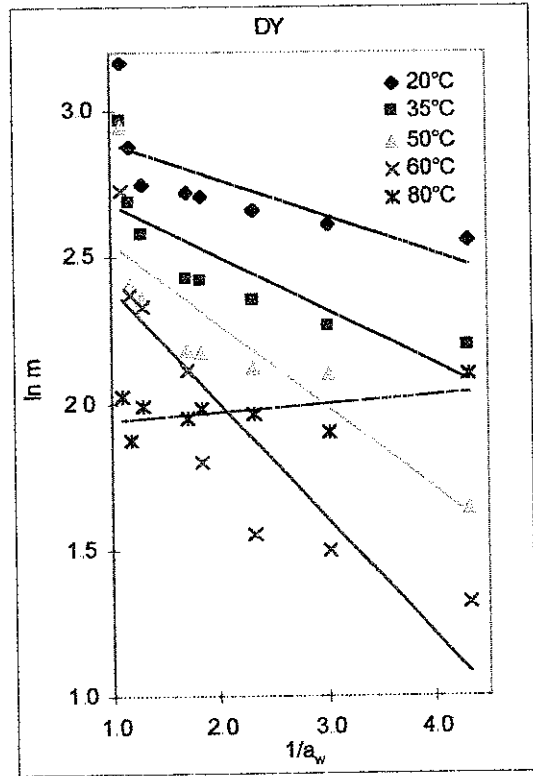
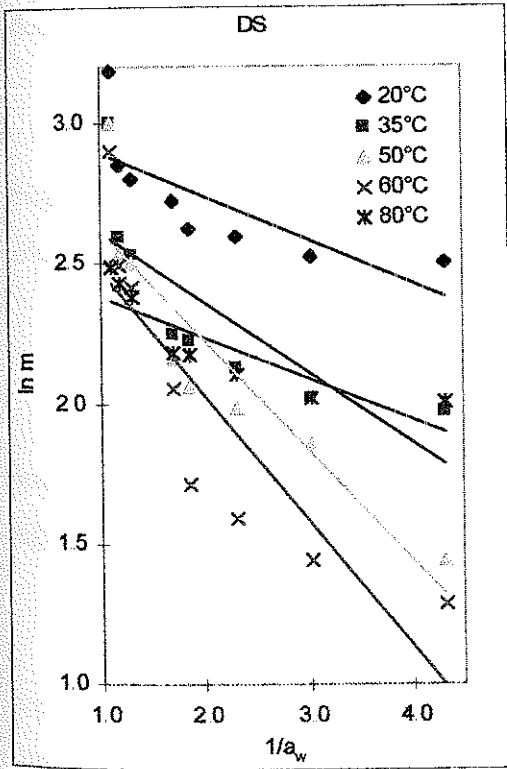
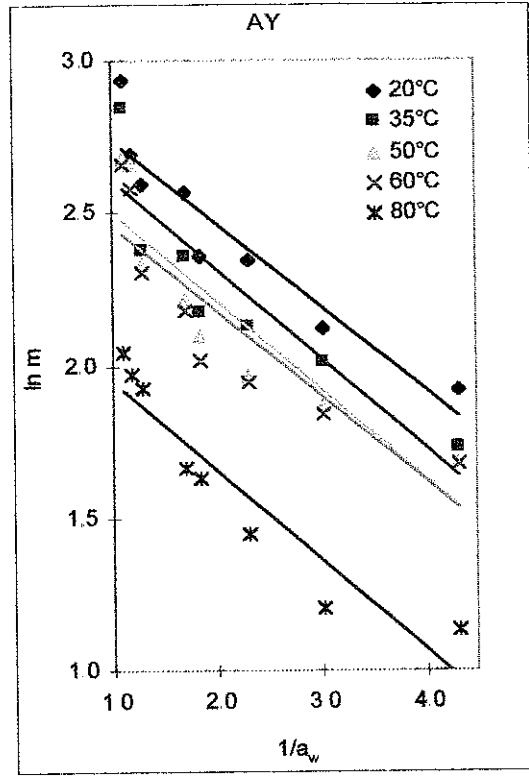
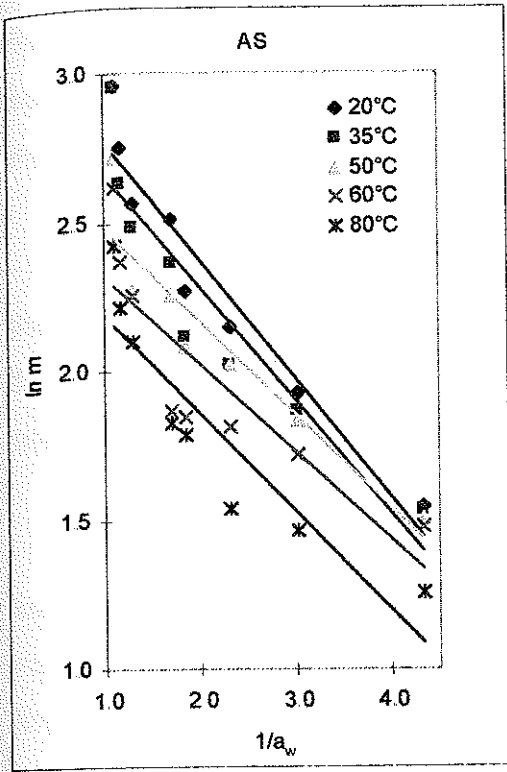
4 nolu eşitlik olan Caurie eşitliğine lineer regresyon analizi uygulanarak $1/a_w$ 'ye karşı $\ln m$ değerleri grafik edilerek her sıcaklık için uygun doğrular elde edilmiştir. Elde edilen doğruların eğim ve kesim noktalarından eşitlik sabiteleri olan A ve B değerleri

hesaplanmış bu değerler korelasyon katsayıları ile birlikte Çizelge 3.3 ve 3.4'de gösterilmişlerdir. Sorpsiyon verilerinden edilen grafikler Şekil 3.18'de gösterilmiştir.

A değeri sıcaklık artışına bağlı olarak adsorpsiyon prosesinde azalırken desorpsiyon prosesinde çok küçük değerlerde değişmektedir. Buradan da Caurie eşitliği sabiti A'nın sıcaklığa, adsorbentin mikroporoz yapısı ve sorpsiyon prosesine bağımlı olduğu anlaşılmaktadır. A değeri tüm sorpsiyon denemelerinde aynı yönde etkilenmiştir. A değeri e sayısının üssü olarak alındığında çalışma sıcaklığındaki en yüksek a_w değerinde ulaşılan sorpsiyon miktarı ile yaklaşık olarak eşit olan bir değer elde edilmektedir. Sıcaklık artışıyla bu yaklaşık eşitlik daha da artmakta ve deneysel olarak tespit edilen değer ile lineer regresyon denklemi ile hesap edilen değer bir birlerine iyice yaklaşmaktadır.

Şekil 3.18'deki AS ve AY grafikleri ve Çizelge 3.3 incelendiği zaman adsorpsiyon verilerine ait B sabitinin sert buğday irmiklerinde sıcaklık artışı ile çok az artışı(251-303), yumuşak buğday irmiklerinde ise B değerlerinin yaklaşık eşit seviyelerde (341-365) olduğu görülmektedir. Şekil 3.18'deki AS grafiğinde de görüldüğü gibi 20°C ve 35°C doğruları bir birleriyle 50 °C, 60°C ve 80 °C'lerde ki doğruların da bir birleriyle, AY grafiğindeki doğruların ise tamamının bir birleriyle yaklaşık bir paralellik içinde olduğu görülmektedir.

Şekil 3.18'deki DS ve DY grafikleri ve Çizelge 3.4 incelendiği zaman B sabiti değerinin artan sıcaklık ile düşme eğiliminde olduğu görülmektedir. Bu da eğimin (100/B) artmasına neden olmaktadır. Bu eğim artışı Şekil 3.18'deki DS ve DY grafiklerinden de açıkça görülmektedir. Sıcaklık artışı ile eğimin artması yani $1/a_w$ 'e göre dikleşmesi sorpsiyon yoğunluğunun her iki irmik çeşidinde de aynı yönde gelişmekte olduğunu göstermektedir. Yumuşak ve sert buğday irmiklerinin 80°C'deki desorpsiyon verileri bu genel eğilimlerden farklı bir şekillerde seyretmektedir.



Şekil 3.18. 20°C, 35°C, 50°C, 60°C ve 80°C'lerdeki sert ve yumuşak buğday irmiklerinin adsorpsiyon ve desorpsiyon verilerine uygulanmış Caurie eşitliğine ait doğrular AS: Sert buğday irmiklerinin adsorpsiyon izotermi AY: Yumuşak buğday irmiğinin adsorpsiyon izotermi DS: Sert buğday irmiğinin desorpsiyon izotermi DY: Yumuşak buğday irmiklerinin desorpsiyon izotermi

Buna da yüksek sıcaklık ve yüksek başlangıç su içeriği neden olmaktadır. Yüksek sıcaklık doğrularının düşük sıcaklık doğrularının altında kalması sıcaklık artışı ile sorpsiyon kapasitesinin düştüğünü göstermektedir

Bu bulgular sıcaklık artışının desorpsiyon prosesinde sorpsiyon kapasitesini düşürürken sorpsiyon yoğunluğunu artırdığını göstermektedir. Ayrıca adsorpsiyon ve desorpsiyon verilerinin sıcaklık artışına bağlı olarak B değeri desorpsiyon prosesinin sıcaklık değişimine karşı daha hassas olduğunu göstermektedir.

Caurie eşitliğine uygulanan verilerin bu modele uygunluklarını gösteren korelasyon katsayıları sırası ile sert ve yumuşak buğday irmiklerinin adsorpsiyon verileri için ortalama 0.848 ve 0.835 olarak bulunur iken sırası ile sert ve yumuşak buğday irmiklerinin desorpsiyon verileri için 0.693 ve 0.637 olarak bulunmuştur. Caurie eşitliğine ait korelasyon katsayıları incelendiği zaman eşitliğin adsorpsiyon verilerine desorpsiyon verilerinden daha çok uyum gösterdiği görülmektedir.

Bu korelasyon katsayılarına bakarak bu sorpsiyon eşitliğinin sert ve yumuşak buğday irmiklerinin sorpsiyon özelliklerini temsil etmede düşük bir yeterliliğinin olduğu söylenebilir. Bu düşük yeterlilik desorpsiyon prosesinde daha belirgindir.

3.4.5. Harkins - Jura eşitliğine

5 nolu eşitlik olan Harkins - Jura eşitliğine lineer regresyon analizi uygulanarak $\log a_w$ değerlerine karşı $1/m^2$ değerleri grafik edilmiş ve elde edilen şeklindeki doğrunun eğim ve kesim noktalarından A ve B katsayıları hesaplanmıştır.

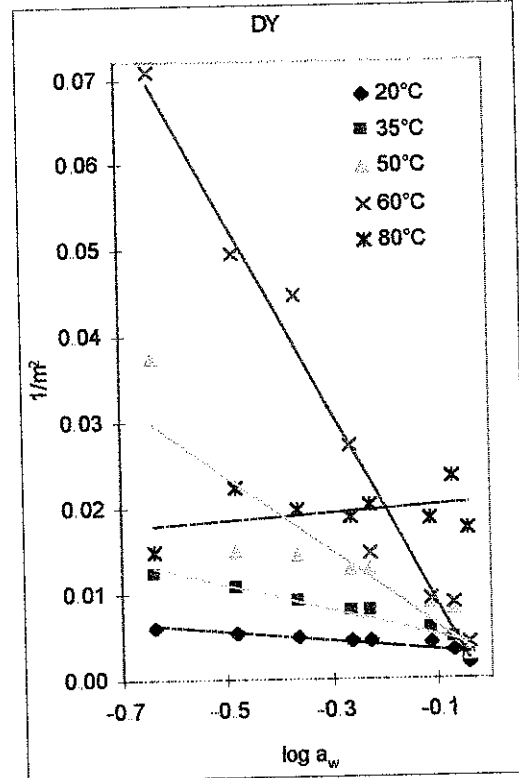
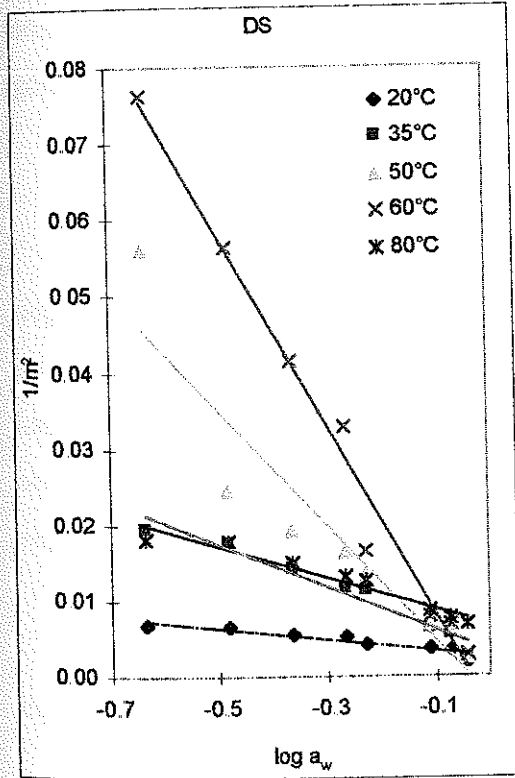
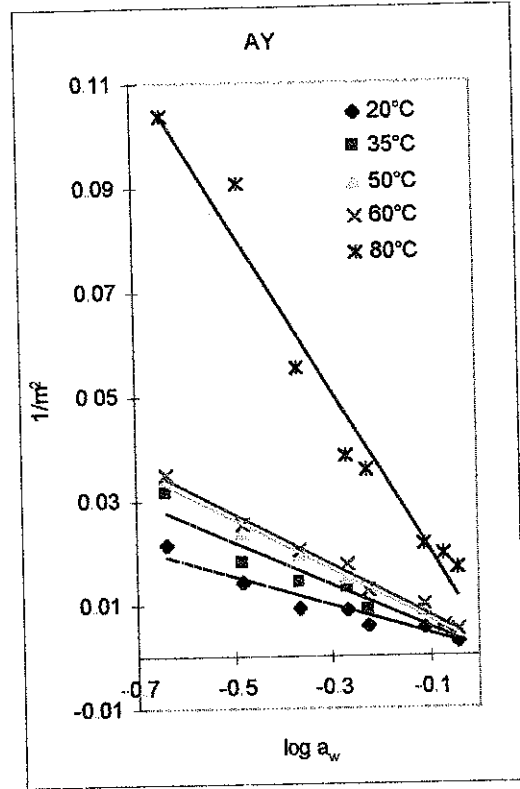
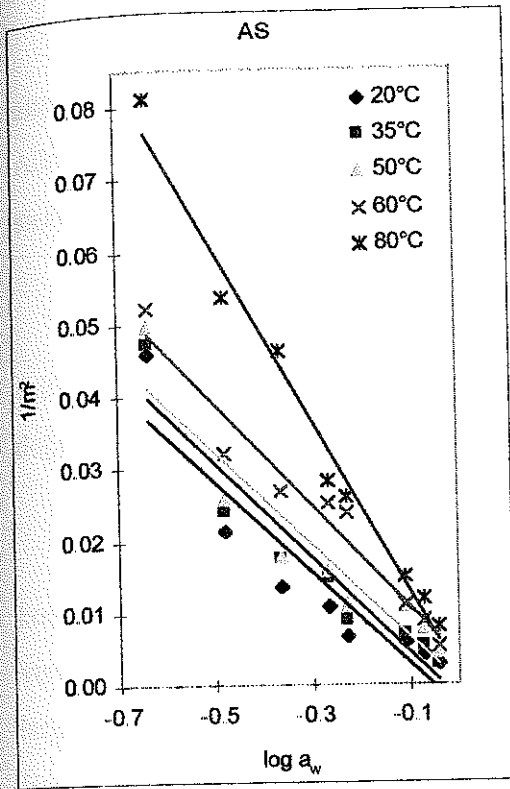
Bu eşitliğe ait A ve B sabitlerinin değerleri ve korelasyon katsayıları Çizelge 3.3 ve 3.4'de gösterilmiştir. Şekil 3.19'da Harkins - Jura eşitliğine göre sert ve yumuşak buğday irmiklerinin 20°C, 35°C, 50°C, 60°C ve 80°C'deki sorpsiyon verileri için çizilmiş olan grafikler verilmiştir.

Şekil 3.19'daki AS ve AY grafikleri ile Çizelge 3.3 incelendiği zaman A değeri ile grafikteki doğrular arasında bir ilişki görülmektedir. Grafik AS'deki 20 °C, 35 °C ve 50°C doğrularını ve grafik AY'deki 50°C ve 60°C doğrularını hemen hemen birbirlerine paralel olduğu Çizelge 3.3 ve 3.4'den ise bu sıcaklıklara ait A sabitlerinin yaklaşık aynı değerlerde olduğu görülmektedir. Bu tespit A değerinin sıcaklığa bağımlılığını göstermektedir. Çizelge 3.3 ve 3.4'de görüldüğü gibi sıcaklık artışı ile A değeri azalmıştır. Bu hali ile Smith eşitliğine göre A değerinin azalması sorpsiyon yoğunluğunun ve kapasitesinin arttığını gösterir.

A sayısının sıcaklık artışı ile küçülmesi sıcaklık ile eğimin (1/A) artması anlamına gelir. Adsorpsiyon denemelerindeki birim sıcaklık artışına karşı A değerindeki azalış desorpsiyon verilerinden daha az olmuştur. Bunun sebebi aynı sıcaklık koşullarında adsorpsiyonun desorpsiyona göre sıcaklıktan daha az etkilenmesi olarak görülebilir.

Desorpsiyon verilerindeki A sayılarının büyüklüğü desorpsiyonda sıcaklığın adsorpsiyona göre daha önemli olduğu gösterir. Bu desorpsiyon prosesinde sorpsiyon yoğunluğunun sıcaklık artışından adsorpsiyon prosesine göre daha çok etkilendiğini gösterir.

Adsorpsiyon prosesi sırasında sıcaklığın 60 °C 'den sonra farklı bir mekanizma ile adsorpsiyonu etkilediğini düşündüren A değerindeki ani düşmeler görülmüştür. Buradaki farklılaşmaya neden olarak yüksek sıcaklığın sistemde oluşturduğu bir takım fizikokimyasal etkiler gösterilebilir. Ayrıca A değerindeki bu düşmeler histerisiz tartışmaları bölümünde ileri sürülen savları ve bulguları da destekler niteliktedir.



Şekil 3.19. 20°C, 35°C, 50°C, 60°C ve 80°C'lerdeki sert ve yumuşak buğday irmiklerinin adsorpsiyon ve desorpsiyon verilerine uygulanmış Harkins - Jura eşitliğine ait doğrular.

AS: Sert buğday irmiklerinin adsorpsiyon izotermi AY: Yumuşak buğday irmiğinin adsorpsiyon izotermi DS: Sert buğday irmiğinin desorpsiyon izotermi DY: Yumuşak buğday irmiklerinin desorpsiyon izotermi

B sabiti değerleri doğruların ordinatı, $1/m^2$ 'yi kestiği noktayı A sayısına bağlı olarak temsil etmektedir. Dolayısı ile sorpsiyon kapasitesi hakkında bilgi vermektedir. Adsorpsiyon prosesinde sıcaklık ile B sayısının artması sorpsiyon kapasitesindeki sıcaklık artışı ile düşmenin adsorpsiyonda daha etkin olduğunu göstermektedir.

Yapılan bir çalışmada nişastalı ürünler için en iyi uyumu Harkins - Jura eşitliğinin gösterdiği tespit edilmiştir. Bu çalışmada $20\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki B sabiti -0.049 değerinde bulunmuştur (Crapiste ve Rostein 1982).

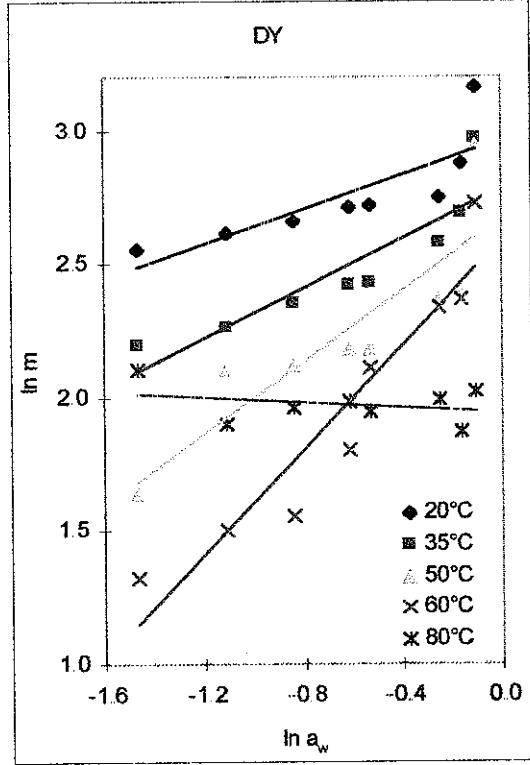
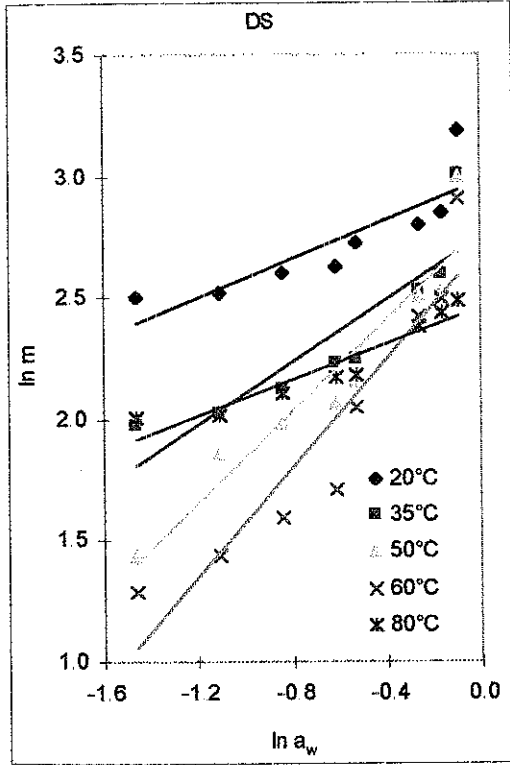
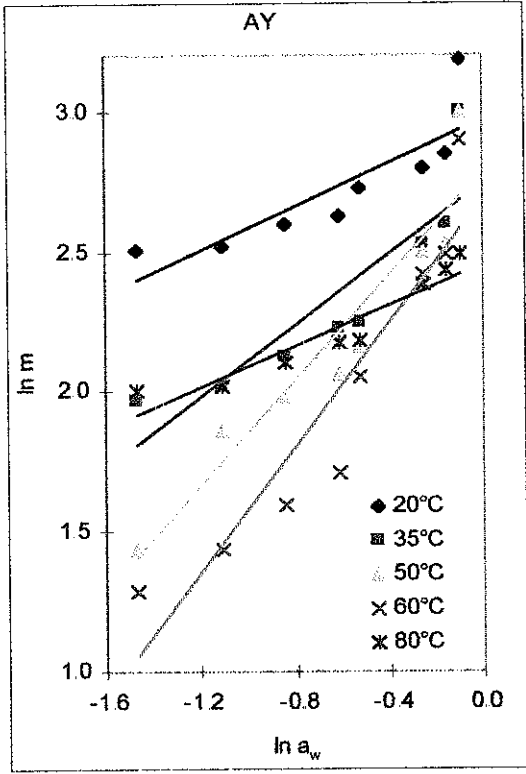
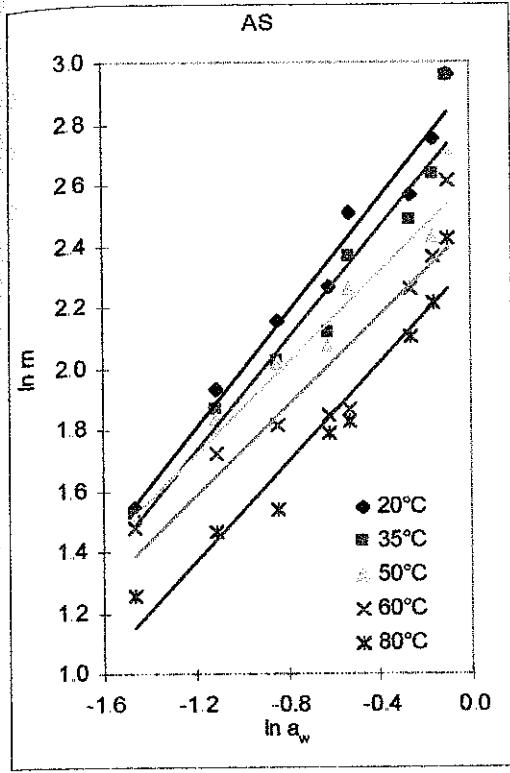
Harkins - Jura eşitliğine uygulanan verilerin bu modele uygunluklarını gösteren korelasyon katsayıları sırası ile sert ve yumuşak buğday irmiklerinin adsorpsiyon verileri için ortalama 0.915 ve 0.959 olarak bulunur iken sırası ile sert ve yumuşak buğday irmiklerinin desorpsiyon verileri için 0.919 ve 0.883 olarak bulunmuştur. Harkins - Jura eşitliğine ait korelasyon katsayıları incelendiği zaman eşitliğin adsorpsiyon verilerine desorpsiyon verilerinden daha çok uyum gösterdiği görölmektedir.

3.4.6. Freundlich eşitliği

Freundlich eşitliğine lineer regresyon uygulanarak $\ln a_w$ değerlerine karşılık $\ln m$ değerleri grafik edilmiş elde edilen doğruların eğim ve kesim noktalarından k ve n sabitleri hesaplanmıştır. Bu eşitliğe ait k ve n sabitlerinin değerleri ve korelasyon katsayıları Çizelge 3.3 ve 3.4'de gösterilmiştir. Şekil 3.20'de Freundlich eşitliğine göre sert ve yumuşak buğday irmiklerinin 20°C , 35°C , 50°C , 60°C ve 80°C 'deki sorpsiyon verileri için çizilmiş grafikler verilmiştir.

Freundlich eşitliğindeki k değerinin doğal logaritma değeri B.E.T eşitliğinde k_1 ve Iglesias ve Chirife eşitliğinde k_1 değeri gibi bir değerdir.

Çizelge 3.3 ve 3.4'den görölebileceği üzere k değerleri artan sıcaklık ile birlikte azalmıştır. Bu değerlerin artan sıcaklık ile azalışı sıcaklığın sorpsiyon kapasitesini düşürdüğünün bir göstergesidir. Daha önceki bölümlerde de bu tespit yapılmıştır.



Şekil 3 20, 20°C, 35°C, 50°C, 60°C, ve 80°C'lerdeki sert ve yumuşak buğday irmiklerinin adsorpsiyon ve desorpsiyon verilerine uygulanmış Freundlich eşitliğine ait doğrular

AS: Sert buğday irmiklerinin adsorpsiyon izotermi AY: Yumuşak buğday irmiğinin adsorpsiyon izotermi DS: Sert buğday irmiğinin desorpsiyon izotermi DY: Yumuşak buğday irmiklerinin desorpsiyon izotermi

Freundlich eşitliğinden elde edilen doğruların eğimi ($1/n$) ise sorpsiyon yoğunluğunun bir ölçüsüdür. Şekil 3.20'deki DS ve DY grafikleri ve Çizelge 3.4'deki desorpsiyon verileri incelendiği zaman sıcaklık artışı ile n değerinin azaldığı ve buna bağlı olarak da sıcaklık artışı ile eğimin arttığı görülmektedir. Buradan hareketle desorpsiyon sırasında adsorpsiyona göre sert ve yumuşak buğday irmiklerinin sorpsiyon yoğunluğunun arttığı söylenebilir. Yine desorpsiyon verileri sert ve yumuşak buğday irmiklerine göre incelendiği zaman aynı sıcaklık değerlerinde eğimlerin sert irmiklerde daha yüksek olduğu görülür buradan sert irmiğin yumuşak irmiğe göre sorpsiyon yoğunluğunun daha yüksek olduğu söylenebilir.

Sert ve yumuşak buğday irmiklerinin adsorpsiyon verileri n değeri için incelendiğinde sıcaklık artışı ile n değerinin hemen hemen sabit görülmektedir. Eğim ($1/n$), n değerinin değişmemesi ile sabit kalır. Bu n değerindeki artış sorpsiyon yoğunluğunu azalması anlamına gelir. Adsorpsiyon verileri aynı sıcaklıkta sert ve yumuşak buğday irmiklerine göre karşılaştırıldığında yumuşak buğday irmiklerinin bu sorpsiyon eşitliğine göre sorpsiyon yoğunluğunun sert buğday irmiklerinde daha yüksek olduğu söylenebilir. Freundlich eşitliğindeki n sabiti adsorban madde, adsorpsiyon miktarı ve denge basıncın dolayısı ile su aktivitesinin birbirine bağımlılığını gösterir (Berkem ve Baykut 1975).

Freundlich eşitliğine uygulanan verilerin bu modele uygunluklarını gösteren korelasyon katsayıları sırası ile sert ve yumuşak buğday irmiklerinin adsorpsiyon verileri için ortalama 0.929 ve 0.928 olarak bulunur iken sırası ile sert ve yumuşak buğday irmiklerinin desorpsiyon verileri için 0.821 ve 0.747 olarak bulunmuştur. Freundlich eşitliğine ait korelasyon katsayıları incelendiği zaman eşitliğin adsorpsiyon verilerin desorpsiyon verilerinden daha çok uyum gösterdiği görülmektedir.

3.4.7. Halsey eşitliği

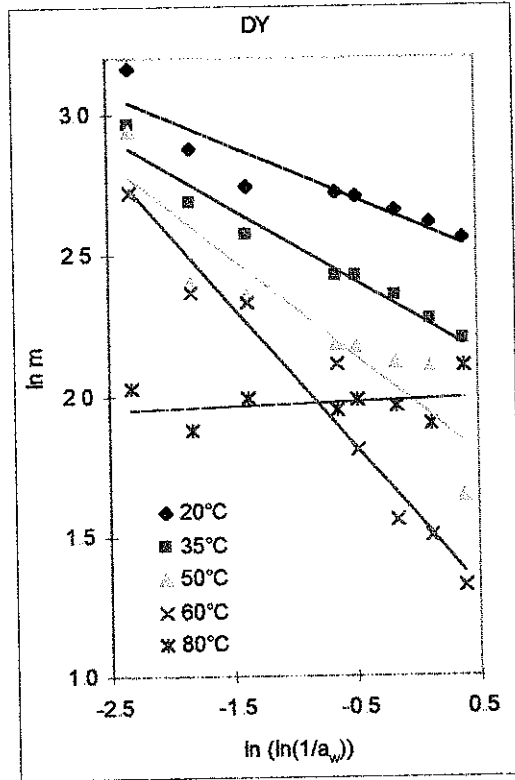
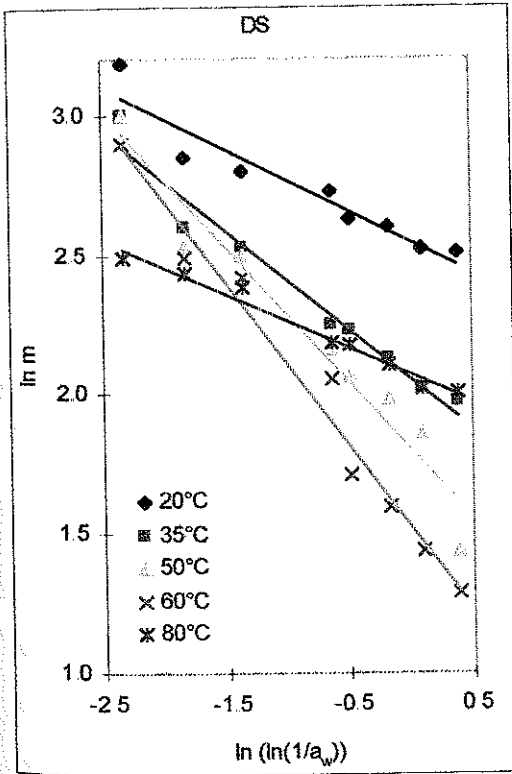
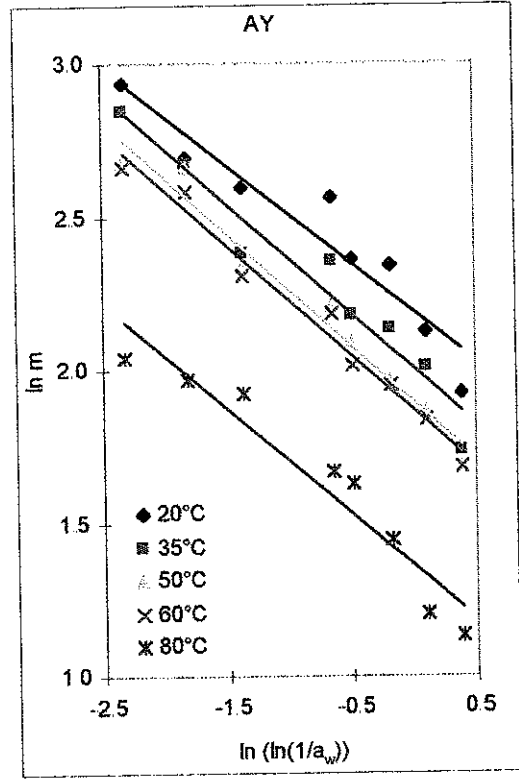
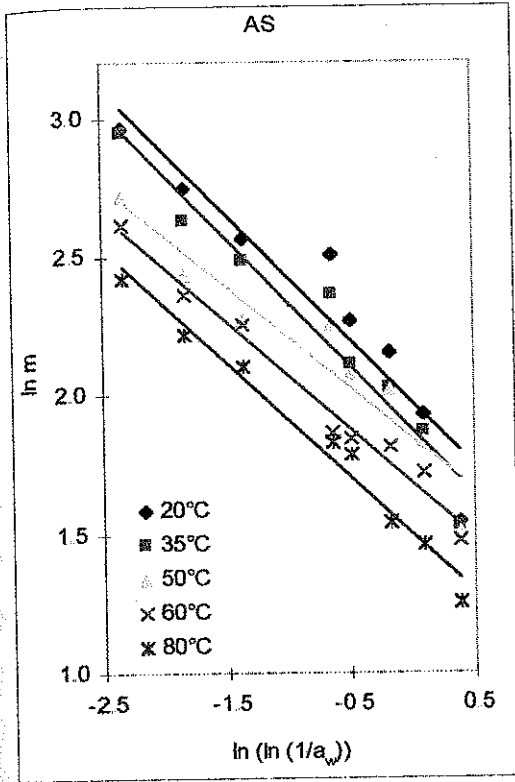
7 nolu eşitlik olan Halsey eşitliğine lineer regresyon analizi uygulanarak $\ln(\ln(1/a_w))$ değerlerine karşı $\ln m$ değerleri grafik edilmiş ve elde edilen doğruların eğim

ve kesim noktalarından n ve C sabitleri hesaplanmıştır. Bu eşitliğe ait n ve C sabitlerinin değerleri ve korelasyon katsayıları Çizelge 3.3 ve 3.4'de gösterilmiştir. Şekil 3.21'de Halsey eşitliğine göre sert ve yumuşak buğday irmiklerinin 20°C, 35°C, 50°C, 60°C ve 80°C'deki sorpsiyon verileri için çizilmiş grafikler verilmiştir.

Çizelge 3.3 ve 3.4'den sıcaklık artışı ile C değerindeki azalma açıkça görülebilmektedir. Bu sonuç sıcaklık artışı ile sorpsiyon miktarının azalışı arasında ki ilişkiye paralellik göstermektedir. C sayısının azalması sıcaklık artışı ile sorpsiyon kapasitesinin düştüğünü göstermektedir.

Diğer eşitlik sabiti n ise birim a_w artışına karşın sorpsiyon miktarının nasıl değiştiğini göstermektedir. Sert irmiğin adsorpsiyon verileri incelendiği zaman Çizelge 3.3'deki n değerlerinin birbirlerine yakın olduğu Şekil 21'deki AS doğrularının yaklaşık birbirlerine paralel oldukları görülmektedir. Bu paralellik ve n değerlerinin birbirlerine yakın olması bize sıcaklık artışı ile sert irmiklerin adsorpsiyon davranışlarının benzer şekilde etkilendiğini ve sorpsiyon kapasitesinin azaldığını göstermektedir. AS ve AY grafiklerinin eğimleri ($1/n$) incelendiği zaman sert buğday irmiklerinin eğimlerinin aynı sıcaklık derecesindeki yumuşak buğday irmiklerinin eğimlerine göre daha büyük olduğu görülmektedir. Eğimin büyük olması sorpsiyon yoğunluğunun fazla olduğunu göstermektedir.

Çizelge 3.4 incelendiğinde desorpsiyon verilerinde n değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak yüksek varyasyon göstererek azaldıkları ve buna bağlı olarak da eğimin ($1/n$) arttığı görülmektedir. Desorpsiyon verileri içinde 80°C sıcaklık değerine ait bulgular farklı bir izoterm (kimyasal sorpsiyon) tipi gösterdiği varsayıldığından bu bağlamda değerlendirilmemiştir.



Şekil 3.21 20°C, 35°C, 50°C, 60°C ve 80°C'lerdeki sert ve yumuşak buğday irmiklerinin adsorpsiyon ve desorpsiyon verilerine uygulanmış Halsey eşitliğine ait doğrular

AS: Sert buğday irmiklerinin adsorpsiyon izotermi AY: Yumuşak buğday irmiğinin adsorpsiyon izotermi DS: Sert buğday irmiğinin desorpsiyon izotermi DY: Yumuşak buğday irmiklerinin desorpsiyon izotermi

Şekil 3.21'deki DS ve DY grafikleri incelendiği zaman sıcaklık artışı ile doğruların apside göre dikleşmekte olduğu görülmektedir. Bu eğim artışı sorpsiyon yoğunluğunun sıcaklık artışından artan oranlarda etkilendiğini göstermektedir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon prosesleri karşılaştırıldığı zaman desorpsiyon prosesinde sıcaklığın daha etkili olduğu eğimlerin büyümesinden anlaşılmaktadır.

Halsey eşitliğindeki C sabiti mikroporoz yapı ve sorpsiyon kapasitesi hakkında bilgi verirken, n sabiti mikroporoz yapı ve sorpsiyon yoğunluğu hakkında bilgi vermektedir.

Halsey eşitliğinin desorpsiyon verilerine ait 80°C'deki n ve C sabitlerinin değerlerindeki ve korelasyon katsayısındaki anlamsızlaşmanın nedeni yüksek sıcaklık ve yüksek başlangıç su içeriği nedeni ile üründe oluşan fizikokimyasal değişmelerin neden olduğu ürünün sorpsiyon özelliklerindeki değişmeler olarak açıklanabilir.

Bütün bunlardan anlaşılmaktadır ki C sabiti ürüne, sorpsiyon yoğunluğuna ve sıcaklığa ve n sabiti ise sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Yapılan bir çalışmada nişastalı ürünler için Halsey eşitliği sabitlerinden C değeri 55800 bulunurken n sabiti 1 648 olarak bulunmuştur (Crapiste Rostein 1982).

Halsey eşitliğine uygulanan verilerin bu modele uygunluklarını gösteren korelasyon katsayıları sırası ile sert ve yumuşak buğday irmiklerinin adsorpsiyon verileri için ortalama 0.939 ve 0.943 olarak bulunur iken sırası ile sert ve yumuşak buğday irmiklerinin desorpsiyon verileri için 0.95 ve 0.876 olarak bulunmuştur. Halsey eşitliğine ait korelasyon katsayıları incelendiği zaman eşitliğin adsorpsiyon verilerine desorpsiyon verilerinden daha çok uyum gösterdiği söylenebilir. Fakat Halsey eşitliği sert buğday irmiğın desorpsiyon verilerine adsorpsiyon verilerinden daha çok uyum gösterirken yumuşak irmik için ise adsorpsiyon verilerine desorpsiyon verilerinden daha çok uyum göstermiştir.

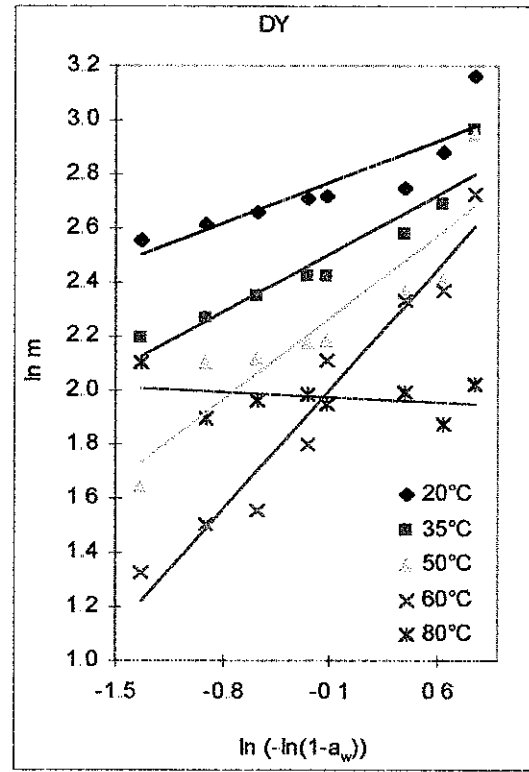
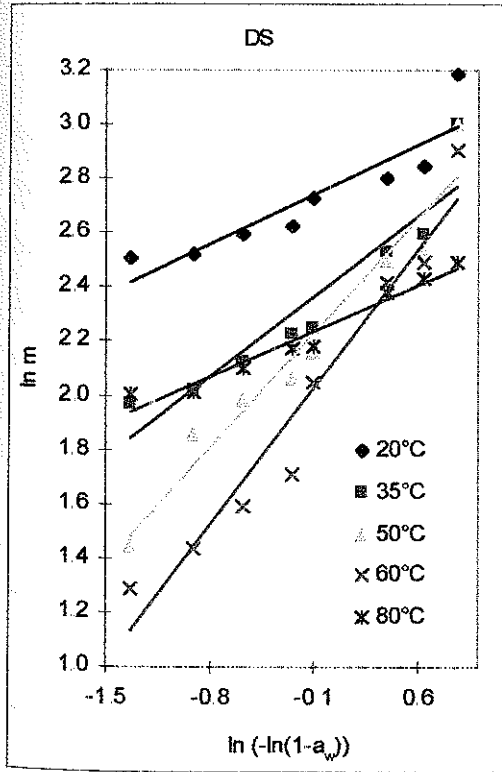
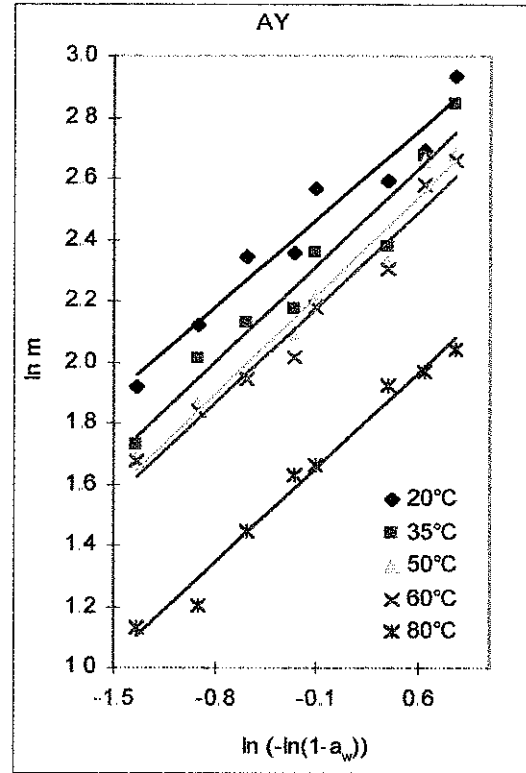
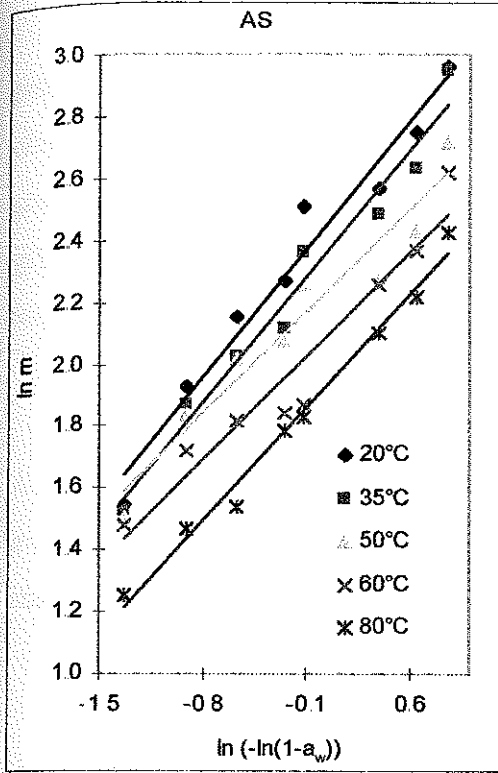
3.4.8.Henderson eşitliği

8 nolu eşitlik olan Henderson eşitliğine lineer regresyon analizi uygulanarak $\ln(-\ln(1-a_w))$ değerlerine karşı $\ln m$ değerleri grafik edilerek bir doğru elde edilmiş ve bu doğrunun eğim ve kesim noktalarından Henderson eşitliği sabitleri olan A ve B sabitlerinin değerleri bulunmuştur. Bu eşitliğe ait A ve B sabitlerinin değerleri ve korelasyon katsayıları Çizelge 3.3 ve 3.4'de gösterilmiştir. Şekil 3.22'de Henderson eşitliğine göre sert ve yumuşak buğday irmiklerinin 20°C, 35°C, 50°C, 60°C ve 80°C'deki sorpsiyon verileri için çizilmiş grafikler verilmiştir.

Henderson eşitliği sabiti olan B değerleri; tüm çalışma sıcaklıklarında (60°C AS hariç) desorpsiyon prosesinde adsorpsiyon prosesine göre, yumuşak buğday irmik verilerinde de sert buğday irmik verilerine göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu tespitten hareketle sıcaklığın desorpsiyon üzerine olan etkisi adsorpsiyon üzerine olduğundan daha yüksek olduğu söylenebilir. Benzer şekilde yumuşak irmiğin sorpsiyon kapasitesinin de sıcaklık değişimine karşı sert irmikten daha duyarlı olduğu söylenebilir. Örneklerin B değeri sorpsiyon yoğunluğu hakkında bilgi vermektedir.

Şekil 3.22'deki AS ve AY grafikleri ve Çizelge 3.3 incelendiği zaman adsorpsiyon denemelerine ait tüm çalışma sıcaklıklarında B sayısının yaklaşık aynı değerlere sahip olduğu ve grafiklerdeki doğrularında yaklaşık olarak bir birlerine paralel seyrettiği görülebilir. Buradan hareketle adsorpsiyon sırasında her sıcaklıkta ki birim a_w değişiminden adsorpsiyon yoğunluğunun benzer şekilde etkilendiği söylenebilir.

Desorpsiyon denemelerine ait sıcaklık çalışmalarında sıcaklık artışı ile B sayısı değerinin azaldığı yani eğimin (1/B) arttığı Çizelge 3.4'den ve Şekil 3.22'deki DS ve DY grafiklerinden de görülebilir. Bu grafiklerden doğrular arasındaki paralelliğin bozulmakta ve sıcaklık artışına bağlı olarak eğimin birim sıcaklık değişimine artan oranlarda tepki vermekte olduğu görülebilir. Yani Hendeson eşitliğine göre sıcaklık artışı ile sorpsiyon yoğunluğu artmaktadır.



Şekil 3 22. 20°C, 35°C, 50°C, 60°C ve 80°C'lerdeki sert ve yumuşak buğday irmiklerinin adsorpsiyon ve desorpsiyon verilerine uygulanmış Henderson eşitliğine ait doğrular

AS: Sert buğday irmiklerinin adsorpsiyon izotermi AY: Yumuşak buğday irmiğinin adsorpsiyon izotermi DS: Sert buğday irmiğinin desorpsiyon izotermi DY: Yumuşak buğday irmiklerinin desorpsiyon izotermi

Desorpsiyon verilerinin eğimindeki bu artış sıcaklığın artması ile desorpsiyon prosesinde denge nem içeriğine adsorpsiyon prosesine göre daha yüksek seviyelerde ulaşıldığını yani sorpsiyon miktarının ve yoğunluğunun daha yüksek olduğunun bir göstergesidir. Yüksek sıcaklık etkileri nedeniyle 80 °C'de oluşan fizikokimyasal gelişmeler olmuştur. Bu konuda daha önce yapılan açıklamaları doğrular nitelikte bulgular bu eşitlikte de görülmüştür.

Sabitler, A ve B , sıcaklığa ve gıda maddesinin mikroporoz yapısına göre değişir. A sabitinin değerleri sıcaklığın artması ile genel olarak artmıştır. Buradan da sıcaklık artışının bir takım geriye dönüşümsüz değişimler oluşturduğunu ve mikroporoz yapı stabilitesinin bozulduğunu göstermektedir (Ertugay 1996)

Çizelge 3.3'deki Henderson eşitliği A sabiti değerlerinin çok küçük olması ve değerlerin sıfırdan sonra üç hane için yürütülmesi nedeni ile sıfır olarak gözükmiştir.

Henderson eşitliğine uygulanan verilerin bu modele uygunluklarını gösteren korelasyon katsayıları sırası ile sert ve yumuşak buğday irmiklerinin adsorpsiyon verileri için ortalama 0.960 ve 0.963 olarak bulunur iken sırası ile sert ve yumuşak buğday irmiklerinin desorpsiyon verileri için 0.900 ve 0.823 olarak bulunmuştur. Henderson eşitliğine ait korelasyon katsayıları incelendiği zaman eşitliğin adsorpsiyon verilerine desorpsiyon verilerinden daha çok uyum gösterdiği görülmektedir.

3.4.9. Chung - Pfof eşitliği

Chung - Pfof eşitliğine lineer regresyon analizi uygulanarak $\ln(-\ln a_w)$ değerlerine karşılık m değerleri grafik edilmiştir. Elde edilen grafiklerin eğim ve kesim noktalarından faydalanarak A ve B eşitlik sabitleri hesaplanmıştır. Elde edilen eşitlik sabitleri ve korelasyon katsayıları Çizelge 3.3 ve 3.4'de gösterilmiştir. Grafikler Şekil 3.23'de gösterilmiştir. Çizelge 3.3 ve 3.4'deki B değerleri incelendiğinde adsorpsiyon verilerinde B değerinin sıcaklık artışı ile hemen hemen sabit kaldığı desorpsiyon verilerinde B değerinin sıcaklık artışı ile azaldığı görülmektedir. Buradan eğimin (1/B) adsorpsiyon prosesinde sıcaklık artışı ile sabit kaldığı, desorpsiyon sırasında ise eğimin

sıcaklık artışı ile arttığı yani apside göre dikleştiği söylenebilir. Bu tespit Şekil 3.23'deki grafiklerce de desteklenmektedir

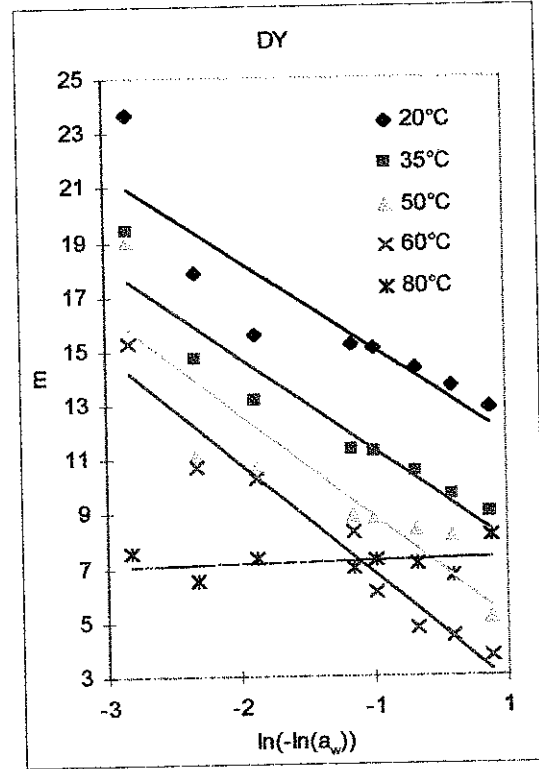
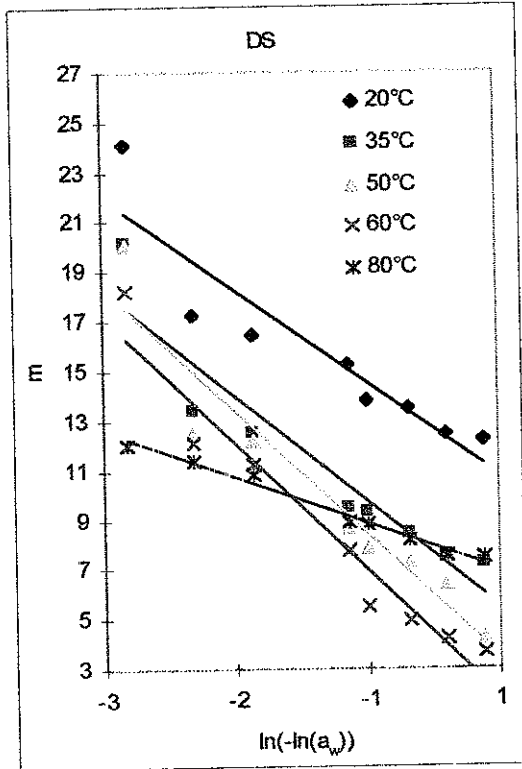
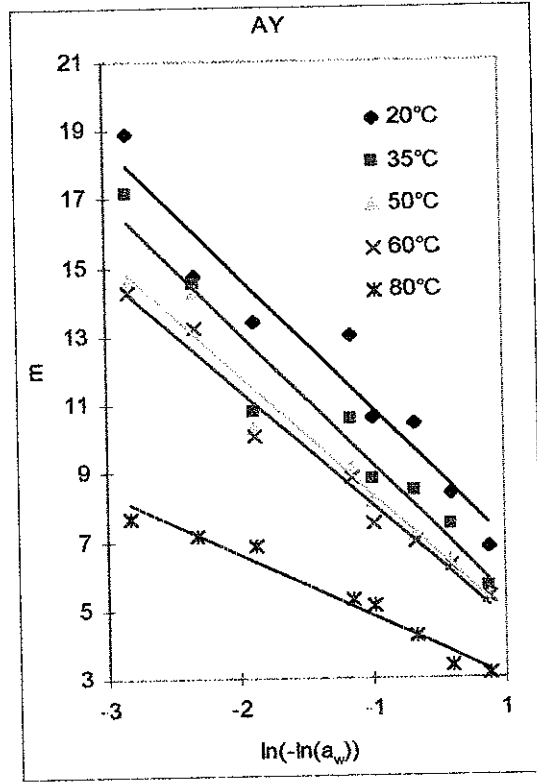
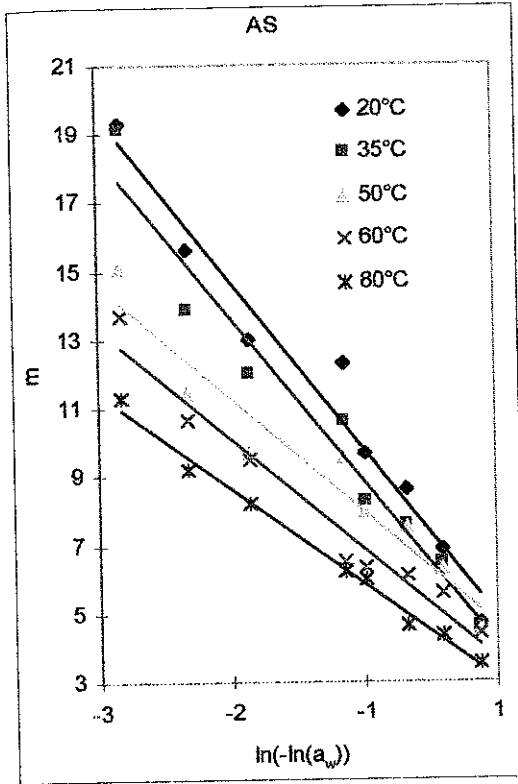
Adsorpsiyon sırasında eğimin yaklaşık sabit kalması sıcaklık artışının adsorpsiyon üzerine Chung - Pfof eşitliğine göre benzer şekilde etki ettiğini desorpsiyonda ise eğimin artışı sıcaklığın sorpsiyon yoğunlu üzerine artan oranlarda etkili olduğunu gösterir.

Hem adsorpsiyon sırasında hem de desorpsiyon sırasında aynı sıcaklıktaki sert ve yumuşak buğday irmiklerinden, yumuşak buğday irmiğinin B değerinin sert buğday irmiğinin B değerinden daha büyük olduğu Çizelge 3.3 ve 3.4'den görülebilmektedir. Artan B değeri eğimi azaltacağı için B değerinin büyümesi sorpsiyon yoğunluğunu ve miktarını düşürecektir.

Bu sonuç yumuşak buğday irmiklerinin daha fazla serbest su içerebileceği anlamına gelmektedir. Bu da sert buğday irmiklerinin yumuşak buğday irmiklerine göre ortam sıcaklık ve nispi nemine bağlı olarak aynı şartlarda daha fazla raf ömrü gösterebileceğinin bir işaretidir.

Yapılan bir çalışmada Chung - Pfof eşitliğinin nişastalı ürünlere iyi uyum gösterdiği tespit edilmiştir. A sabiti 20°C'de 13.7 olarak bulunmuştur (Crapiste ve Rostein 1982) Boki ve Ohno (1991) nişastalı ürünler için A sayısı değerinin 14.12 ve 20.24 arasında değişmekte olduğunu bildirmiştir.

Chung - Pfof eşitliğine uygulanan verilerin bu modele uygunluklarını gösteren korelasyon katsayıları sırası ile sert ve yumuşak buğday irmiklerinin adsorpsiyon verileri için ortalama 0.951 ve 0.958 olarak bulunur iken sırası ile sert ve yumuşak buğday irmiklerinin desorpsiyon verileri için 0.900 ve 0.865 olarak bulunmuştur. Chung - Pfof eşitliğine ait korelasyon katsayıları incelendiği zaman eşitliğin adsorpsiyon verilerine desorpsiyon verilerinden daha çok uyum gösterdiği görülmektedir.



Şekil 3.23. 20°C, 35°C, 50°C, 60°C, ve 80°C'lerdeki sert ve yumuşak buğday irmiklerinin adsorpsiyon ve desorpsiyon verilerine uygulanmış Chung - Pfof eşitliğine ait doğrular

AS: Sert buğday irmiklerinin adsorpsiyon izotermi AY: Yumuşak buğday irmiğinin adsorpsiyon izotermi DS: Sert buğday irmiğinin desorpsiyon izotermi DY: Yumuşak buğday irmiklerinin desorpsiyon izotermi

Çizelge 3.3. Sert ve yumuşak buğday irmiklerinin adsorpsiyon verilerine uygulanmış farklı sorpsiyon eşitliklerinin eşitlik sabitleri ve korelasyon katsayıları

Eşitlik	Sabit	Sert buğday irmiğinin adsorpsiyon Prosesi					Yumuşak buğday irmiğinin adsorpsiyon prosesi				
		20°C	35°C	50°C	60°C	80°C	20°C	35°C	50°C	60°C	80°C
B.E.T	r	0.923	0.942	0.929	0.952	0.991	0.934	0.946	0.986	0.990	0.990
	c	13	623	-511	-12	-112	-22	-18	-18	-13	163
	m ₀	4.95	4.00	3.91	2.84	2.69	4.99	4.06	3.65	3.32	2.37
Iglesias-Chirife	r	0.957	0.847	0.917	0.936	0.986	0.935	0.930	0.966	0.935	0.986
	p	2.090	2.060	2.070	1.900	1.690	2.460	2.230	2.110	2.100	1.640
	b	1.670	1.660	1.350	1.410	1.500	1.190	1.340	1.370	1.320	1.260
Smith	r	0.945	0.953	0.913	0.975	0.990	0.916	0.948	0.965	0.980	0.941
	W _b	4.540	3.740	4.490	3.380	2.830	6.750	5.090	4.540	4.430	2.900
	W	6.230	6.090	4.800	4.150	3.560	4.890	4.940	4.520	4.300	2.270
Caurie	r	0.925	0.859	0.884	0.740	0.832	0.877	0.821	0.809	0.784	0.883
	A	3.170	3.040	2.800	2.610	2.520	3.020	2.900	2.800	2.730	2.240
	B	250.6	263.2	317.5	339.0	303.0	365.0	341.3	342.5	358.4	341.3
Harkins-Jura	r	0.855	0.908	0.878	0.954	0.981	0.935	0.927	0.985	0.987	0.963
	A	15.9	15.2	15.5	14.1	8.4	35.2	24.3	20.5	20.4	6.4
	B	-0.056	-0.034	0.001	0.052	0.009	0.046	0.035	0.044	0.062	0.031
Freundlich	r	0.969	0.939	0.929	0.864	0.944	0.936	0.903	0.920	0.906	0.974
	k	18.728	16.777	13.599	11.705	10.381	17.288	15.333	14.013	13.330	7.925
	n	1.064	1.094	1.344	1.364	1.238	1.534	1.416	1.397	1.449	1.412
Halsey	r	0.899	0.945	0.897	0.979	0.979	0.907	0.941	0.966	0.978	0.921
	C	76.6	59.6	154.6	73.5	37.8	899.0	250.9	170.0	175.3	50.1
	n	2.203	2.174	2.725	2.558	2.421	3.106	2.762	2.717	2.778	2.899
Henderson	r	0.966	0.969	0.940	0.940	0.988	0.950	0.946	0.969	0.965	0.985
	A	0.016	0.018	0.009	0.013	0.025	0.002	0.005	0.007	0.009	0.022
	B	1.701	1.721	2.132	2.092	1.931	2.433	2.208	2.174	2.146	2.247
Chung-Pfost	r	0.963	0.956	0.927	0.920	0.992	0.934	0.947	0.964	0.975	0.967
	B	0.204	0.210	0.304	0.312	0.360	0.259	0.260	0.283	0.298	0.557
	A	2.611	2.414	4.471	3.449	3.490	5.942	4.127	4.191	4.485	6.229

Çizelge 3.4. Sert ve yumuşak buğday irmiğinin desorpsiyon verilerine uygulanmış farklı sorpsiyon eşitliklerinin eşitlik sabitleri ve korelasyon katsayıları

Eşitlik	Sabit	Sert buğday irmiğinin desorpsiyon Prosesi					Yumuşak buğday irmiğinin desorpsiyon Prosesi				
		20°C	35°C	50°C	60°C	80°C	20°C	35°C	50°C	60°C	80°C
B.E.T	r	0.992	0.992	0.911	0.986	0.989	0.982	0.985	0.898	0.990	0.991
	c	-7	-11	163	-22	-8	-8	-9	-23	-36	-6
	m ₀	5.83	4.00	3.84	2.50	3.72	6.36	4.84	4.15	2.69	2.94
Iglesias-Chirife	r	0.817	0.884	0.930	0.954	0.976	0.749	0.884	0.786	0.537	0.076
	p	2.970	2.310	1.880	1.460	2.520	3.080	2.660	2.230	1.930	2.740
	b	0.799	1.280	1.770	2.160	0.721	0.653	0.924	1.250	1.090	-0.076
Smith	r	0.869	0.914	0.922	0.960	0.982	0.830	0.930	0.799	0.953	0.029
	W _b	10.400	5.030	3.010	1.300	6.310	11.500	7.650	4.730	2.360	7.340
	W	4.840	5.520	6.390	6.630	2.380	4.170	4.370	4.870	5.180	-0.119
Caurie	r	0.580	0.634	0.815	0.742	0.746	0.537	0.655	0.717	0.637	0.207
	A	3.050	2.860	3.010	2.920	2.530	3.020	2.870	2.830	3.140	1.910
	B	653.6	400.0	256.4	224.2	680.3	793.7	546.4	355.9	199.2	-3413.0
Harkins-Jura	r	0.866	0.955	0.873	0.982	0.944	0.824	0.947	0.793	0.967	0.104
	A	132.8	35.8	13.1	8.0	48.5	174.5	67.1	22.7	8.8	-238.7
	B	0.341	0.123	-0.004	-0.035	0.330	0.468	0.238	0.044	-0.021	-4.916
Freundlich	r	0.720	0.784	0.900	0.881	0.894	0.658	0.791	0.772	0.768	0.128
	k	19.492	15.487	16.281	14.732	11.705	19.298	16.119	14.440	17.993	6.959
	n	2.545	1.563	1.060	0.893	2.703	3.115	2.160	1.493	0.787	-18.904
Halsey	r	0.911	0.965	0.948	0.977	0.980	0.865	0.962	0.843	0.835	0.039
	C	97390.7	325.9	41.8	13.1	4075.7	1339903	7377.9	266.1	10.5	0.00
	n	4.505	2.809	2.062	1.692	5.128	5.405	3.906	2.849	1.506	-68.493
Henderson	r	0.820	0.883	0.946	0.950	0.960	0.761	0.886	0.822	0.824	0.086
	A	0.000	0.003	0.023	0.056	0.000	0.000	0.000	0.005	0.068	0.000
	B	3.817	2.353	1.653	1.374	4.149	4.630	3.257	2.309	1.214	36.765
Chung-Pfost	r	0.850	0.892	0.915	0.944	0.985	0.807	0.913	0.790	0.951	0.043
	B	0.268	0.235	0.201	0.195	0.537	0.312	0.296	0.265	0.247	-8.873
	A	17.222	3.650	2.131	1.553	48.785	38.890	10.701	4.133	2.139	0.000

3.5. Korelasyon Katsayılarına Göre Eşitliklerin Sorpsiyon Verilerini Temsil Yeterliliğinin Sıralanması

Sert buğday irmiği adsorpsiyon verilerine eşitliklerin uygunluklarının sıralanması:

Henderson (0.960) > Smith (0.955) > Chung ve Pfof (0.951) > Halsey (0.939) > Freundlich (0.929) > Iglesias ve Chirife (0.928) > Harkins-Jura (0.915) > Caurie (0.848)

Yumuşak buğday irmiği adsorpsiyon verilerine eşitliklerin uygunluklarının sıralanması:

Henderson (0.963) > Harkins-Jura (0.959) > Chung ve Pfof (0.958) > Smith (0.950) > Iglesias ve Chirife (0.950) > Halsey (0.943) > Freundlich (0.928) > Caurie

Sert buğday irmiği desorpsiyon verilerine eşitliklerin uygunluklarının sıralanması:

Halsey (0.950) > Harkins-Jura (0.919) > Smith (0.916) > Chung ve Pfof (0.900) > Henderson (0.900) > Iglesias ve Chirife (0.896) > Freundlich (0.821) > Caurie (0.693)

Yumuşak buğday irmiği desorpsiyon verilerine eşitliklerin uygunluklarının sıralanması:

Harkins-Jura (0.883) > Smith (0.878) > Halsey (0.876) > Chung ve Pfof (0.865) > Henderson (0.823) > Freundlich (0.747) > Iglesias ve Chirife (0.739) > Caurie (0.637)

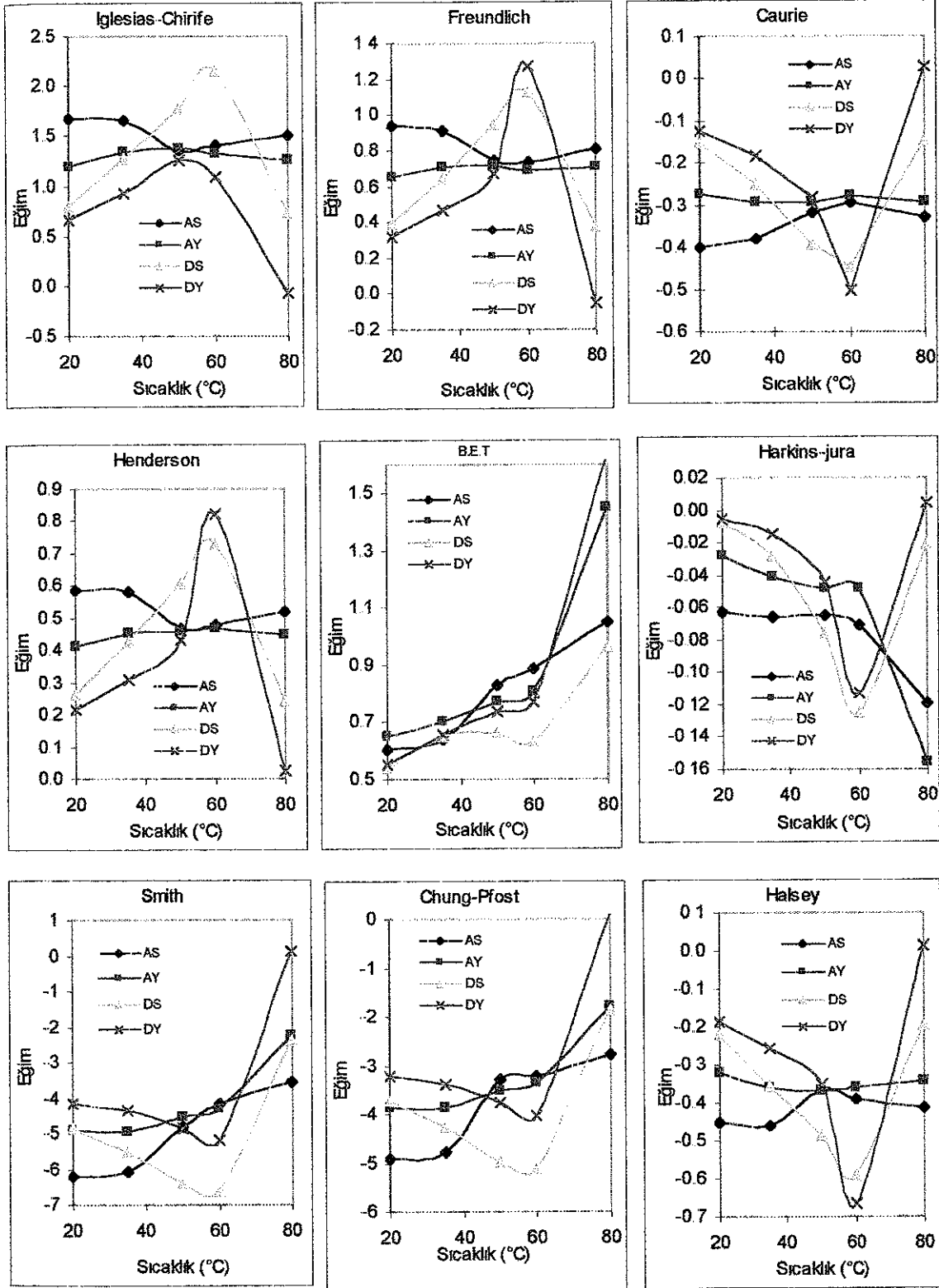
Bu uyum sırlamasını belirlemede adsorpsiyon verileri için eşitliklerine ait sıcaklık denemelerindeki korelasyon katsayılarının tamamının aritmetik ortalaması alınırken desorpsiyon verileri için 80°C'de kimyasal sorpsiyon gerçekleştiği düşüncesi ile tüm eşitliklerde bu sıcaklık denemelerinden elde edilen korelasyon katsayıları aritmetik ortalamaya dahil edilmemiştir. Ayrıca B.E.I eşitliği 0.55 su aktivitesi değerinden daha küçük su aktivitesi değerlerinde geçerli olduğu için eşitliklerin sıralanmasına dahil edilmemiştir.

3.6 Farklı Sorpsiyon Eşitlikleri ile Farklı Proseslerde ve Farklı Sıcaklıklarda Lineer Regresyon Analizi ile Tespit Edilen Doğrulara Ait Eğimlerin Sıcaklık ile Değişimleri

Farklı sorpsiyon eşitliklerine ait doğruların eğimlerinin sıcaklık ile değişimlerini gösteren grafikler Şekil 3 24'de toplu olarak verilmiştir. Şekil 3 24'den de görüldüğü gibi izoterm eşitliklerine bağlı olarak eğimlerin bir bölümü negatif diğer bölümü ise pozitif değerler olarak hesaplanmıştır. Burada yapılan değerlendirmede eğimler mutlak değerleri dikkate alınarak değerlendirilmiştir. Şekil 3 24'deki tüm grafiklerde görülen ortak nokta; adsorpsiyon ve desorpsiyon proseslerinde sert ve yumuşak buğday irmiklerine ait farklı sıcaklık doğrularının eğimleri sıcaklık artışı ile birbirlerine benzer olarak değişmişlerdir.

Adsorpsiyon prosesinde tüm eşitliklerde sert buğday irmiklerine ait doğruların eğimlerinin mutlak değerleri yumuşak buğday irmiklerine ait doğruların eğimlerinin mutlak değerlerinden B.E.T eşitliği ve Chung – pfost eşitliğinin 50°C ve 60°C arası bölge hariç daha büyük olduğu görülmektedir. Bu tespit bize adsorpsiyon prosesinde sert buğday irmiğinin yumuşak buğday irmiğine göre sıcaklık değişiminden daha büyük oranlar da etkilendiğini göstermektedir. Bu iki çeşit arasındaki etkilene farklılığı eğimler arasındaki farklılık ile ilişkilidir. B.E.T eşitliğinin bu genel eğilimin dışında davranması bu eşitliğin 0.0-0.5 su aktivitesi değerleri arası için uygun bir eşitlik olmasından kaynaklanmakta olabilir.

Ayrıca adsorpsiyon prosesinde 50 ve 60°C sıcaklık bölgesinde irmik çeşitlerine ait eğimler hemen hemen eşitlenmiş veya tüm çalışma sıcaklığı bölgesindeki en çok birbirlerine yaklaştıkları bölge olmuştur. Bu tespit irmik çeşitlerinin bu sıcaklık bölgesinde sıcaklıktan eşit olarak etkilendiklerini göstermektedir ki bu da materyaller içerisinde protein denaturasyonu ve nişasta çirilenmesi gibi bir takım benzer fizikokimyasal olayların olduğunu göstermektedir. Fakat bu bölgede eğimlerde aynı yönlü büyük düşüşler veya çıkışlar olmayıp tüm çalışma sıcaklık bölgesindeki genel eğim değişimi trendine uygun değişimler olması bu gerçekleşen endotermik olaylara ait entalpi değişimlerinin çok büyük olmadığını düşündürmektedir.



Şekil 3.24. Sert ve yumuşak buğday irmiklerinin adsorpsiyon ve desorpsiyon verilerine uygulanmış olan sorpsiyon eşitliklerine ait doğru eğimlerin sıcaklık ile değişimi AS: Sert buğday irmiğinin adsorpsiyon verileri AY: Yumuşak buğday irmiğinin adsorpsiyon verileri DS: Sert buğday irmiğinin desorpsiyon verileri DY: Yumuşak buğday irmiğinin desorpsiyon verileri

Desorpsiyon prosesinde ise farklı eşitliklere ait farklı proseslerin farklı sıcaklıklardaki doğrularının eğimleri incelendiğinde; sıcaklık artışı ile eğimlerin değişimleri mutlak değer olarak adsorpsiyon prosesinde olduğu gibi yine sert buğday irmiklerinde, B.E.T eşitliği hariç, daha büyük olmuştur. Bu tespit desorpsiyon prosesinde sert buğday irmiğinin yumuşak buğday irmiğine göre sıcaklık artışından daha çok etkilendiğini göstermektedir. Ancak desorpsiyon prosesinde tüm eşitliklerde ve her iki çeşitte de 60°C'ye ait sıcaklık bölgesinde (55-65°C) eğimlerde büyük düşmeler veya çıkmalar tespit edilmiştir. Bu trend farklılaşması bu sıcaklık bölgesinde her iki çeşitte de adsorpsiyon prosesinde olduğu gibi endotermik reaksiyonlar olan çirilenme ve denaturasyon olaylarının gerçekleştiğini ama bu olaylara ait entalpi değişim değerlerinin adsorpsiyon prosesinde olduğundan, eğim farklılaşması ile orantılı olarak, daha büyük değerlerde gerçekleştiğini göstermektedir. Yöntem bölümünde belirtildiği gibi desorpsiyon prosesine yüksek su seviyesinden başlanması ve özellikle nişastanın çirilenme reaksiyonları için sıcaklığın ve suyun aynı ortamda bulunmasının gerekliliğini ortaya koymaktadır. Desorpsiyon prosesinin bu sıcaklık bölgesinde örneklerdeki nişastalar yüksek su içeriği nedeni ile çirilenmektedir.

Mevcut su içeriğine bağlı olarak nişastanın çirilenmesi tamamlandıktan sonra eğimler tekrar düşük sıcaklık derecelerindeki eğimler yönüne dönmektedir. Çirilenmenin en üst seviye de gerçekleştiği sıcaklık bölgesinde bazı eşitliklerde ki yumuşak buğday irmiklerine ait eğim değişimlerinin sert buğday irmiklerinin üzerine çıkması Çizelge 3.1'den de görülebileceği gibi yumuşak buğday irmiğinin nişasta oranının daha yüksek olması ile açıklanabilir.

Şekil 3.24'den çıkarılabilecek genel sonuç; sert buğday irmiklerinin yumuşak buğday irmiklerine göre sıcaklıktan daha çok etkilendiği bu etkilenme farklılığının düşük sıcaklıklarda (20°C) ve yüksek sıcaklıklarda (80°C) büyük, çirilenme sıcaklık bölgesinde ise çok küçük veya sıfır olduğu, desorpsiyon prosesinin adsorpsiyon prosesine göre sıcaklıktan daha çok etkilendiği, bu etkilenme farklılığının 20 ve 35°C'ler de düşük oranlarda olduğunu fakat 50 ve 60°C'lerde büyük oranlarda olduğunu desorpsiyon prosesinde 80°C'de eğim değerinin yüksek sıcaklık ve su içeriği nedeni ile

sorpsiyon tipinin örneklerdeki esmerleşmelere bağlı olarak kimyasal sorpsiyona kayması ve eğimin sifıra yaklaşması sonucu sıcaklıktan bağımsızlaşmaya başladığı, adsorpsiyon prosesinin ise 80°C'de sıcaklıktan etkilenmeye devam ettiği şeklinde olabilir.

Şekil 3.24 incelendiği zaman tespit edilen bir ortak özelliğe farklı sorpsiyon eşitliklerine ait farklı prosesleri temsil eden eğrilerin 20°C ve 80°C arasındaki sıcaklık ile değişimlerinin $y = ax^3 + bx^2 + cx + d$ gibi bir fonksiyon ile yüksek oranda korele ($r=0.85-0.99$) olduklarıdır.

3.7. Su Buharı Sorpsiyonunun Termodinamik Parametrelerinin Belirlenmesi

3.7.1. Sorpsiyon serbest enerji değişiminin hesaplanması

Sorpsiyon serbest enerji değişiminin hesaplanmasında Chung ve Pfof tarafından önerilen 10 ve 11 nolu eşitlikler olan aşağıdaki eşitlikler kullanılmıştır.

$$\Delta F = -RT \ln(a_w)$$

$$-\ln \Delta F = \ln A - Bm$$

Bu iki eşitlik kullanılarak sert ve yumuşak buğday irmiklerinin tüm sıcaklık derecelerinde adsorpsiyon ve desorpsiyon verilerinin sorpsiyon serbest enerji değişimlerini hesaplanmıştır.

$-\ln \Delta F = \ln A - Bm$, eşitliğine lineer regresyon analizi uygulanarak m değerine karşı $-\ln \Delta F$ değerleri grafik edilerek elde edilen doğruların eğim ve kesim noktalarından eşitliğe ait A ve B sabitlerin değerleri hesaplanmıştır. Eşitlik sabitleri ve korelasyon katsayıları Çizelge 3.5'de, bu eşitliklere göre çizilen grafikler ise Şekil 3.25, 3.26, 3.27, 3.28. ve 3.29'da gösterilmiştir. Bu şekillerdeki sorpsiyon serbest enerji değişimleri grafiklerinin hepsinde görüldüğü gibi denemelere ait çalışma sıcaklıklarının tamamında m değerinin artması ile sorpsiyon serbest enerji değişimleri düşmektedir. Eşitlik 11'den de anlaşıldığı gibi B değeri bu doğruların eğimini temsil etmektedir. Çizelge 3.5 incelendiği zaman adsorpsiyon verilerinde B değerinin yani eğimin sıcaklık

artışına bağlı olarak artmakta olduğu görülmektedir. Bu da artan sıcaklığın sorpsiyon serbest enerji değişimleri değerini m değerine karşı artırıcı etki yaptığını göstermektedir. Bunun nedeni adsorpsiyon prosesinin ekzotermik bir reaksiyon olması ve artan sıcaklığın ekzotermik bir reaksiyonun gerçekleşmesi üzerine olumsuz etkisi olarak açıklanabilir.

Fonksiyona göre eğimlerin negatif değerlere sahip olması birim sorplanan su için gerekli olan birim sorpsiyon serbest enerji değişim değerinin azaldığının bir göstergesidir. Bu bulgular mevcut literatürlerle de uyumludur. Eğer artan m değerlerin de sorpsiyon serbest enerji değişim değeri artmış olsaydı eğim yani B değeri pozitif olurdu. Bu bağlamda bakıldığında eğimin mutlak değer cinsinden değerlendirilerek sert ve yumuşak buğday irmiklerinin sorpsiyon serbest enerji değişim değerini kıyaslamak gerekir. Bu doğrultuda denemeden elde edilen sonuçlar sert buğday irmiklerinde birim m değeri artışı için yumuşak buğday irmiklerine göre daha düşük sorpsiyon serbest enerji değişim değerine ihtiyaç duyulduğu göstermektedir. Bulgular adsorpsiyonda 20°C ve 35°C 'ler de ki desorpsiyonda ise 20°C , 35°C , 50°C ve 60°C 'ler de geçerlidir. Adsorpsiyon prosesinde 50°C ve 60°C 'ler de sorpsiyon serbest enerji değişim değerleri artan birim m değerine karşı yaklaşık olarak eşit seviyelerde gerçekleşirken 80°C 'de ise yumuşak irmiklerde daha düşük düzeyde bulunmaktadır. Desorpsiyonda ise yumuşak buğday irmiklerinin sorpsiyon serbest enerji değişim değeri sadece 80°C 'de sert buğday irmiklerinin sorpsiyon serbest enerji değişim değerinden düşük bulunmuştur. Bu bulgularda önceki savları destekler niteliktedir.

Buradan çıkartılabilecek diğer bir sonuç ise sert buğday irmiğın 20 ve 35°C 'lerde eğimlerin yaklaşık eşit olmaları nedeni ile mikroporoz yapısının daha stabil olduğudur. 50°C ve 60°C 'lerde ise eğimler benzer şekilde artmıştır. 80°C 'deki farklılık ise yüksek sıcaklığın ürün üzerinde oluşturduğu geri dönüşümsüz reaksiyonlara atfedilmiştir. Desorpsiyon sırasında ise sert ve yumuşak buğday irmiklerinde 60°C ve 80°C hariç B değerinin sıcaklık artışı ile azalmakta olduğu Çizelge 3.5'den görülmektedir. Bunun nedeni ise desorpsiyon prosesinin endotermik bir reaksiyon olması ve endotermik bir olayın sıcaklık artışı ile gerçekleşme eğiliminin artmasıdır.

Çizelge 3.5. Sorpsiyon serbest enerji değışimlerine ait sabitlerin değeri ve korelasyon katsayıları

Sıcaklık	Sabitler	Adsorpsiyon		Desorpsiyon	
		Sert buğday İrmiği	Yumuşak buğday irmiği	Sert buğday İrmiği	Yumuşak buğday İrmiği
20°C	r	0.943	0.934	0.85	0.870
	A	2.3998	4.8409	9.1972	14.8768
	B	-0.20	-0.24	-0.23	-0.25
35°C	r	0.956	0.938	0.892	0.913
	A	2.1931	3.5780	2.7605	7.7788
	B	-0.201	-0.246	-0.209	-0.270
50°C	r	0.927	0.964	0.940	0.788
	A	3.6609	3.8080	1.7968	2.3662
	B	-0.282	-0.273	-0.184	-0.208
60°C	r	0.961	0.975	0.944	0.951
	A	3.1252	4.1934	1.4167	1.9420
	B	-0.299	-0.291	-0.144	-0.235
80°C	r	0.991	0.967	0.983	0.043
	A	3.4250	5.6457	45.2454	49.1167
	B	-0.357	-0.539	-0.529	0.381

Desorpsiyon prosesinde yumuşak buğday irmiğine ait B değeri sert buğday irmiğine ait B değeri göre sıfırdan daha uzaktır. Bu şartlar altında yumuşak irmiğin desorpsiyonu gerçekleştirilmesi sert irmiğe göre daha zordur. Buna neden olarak da sert buğday irmiğinin protein ve selüloz içeriğinin daha yüksek olması ve irmik dokularını destekleyerek iyi bir mikroporoz yapının oluşmasını sağlaması bu şekilde de doku içindeki suyun yumuşak irmiğe göre daha kolay yol bularak dışarı çıkabilmesi gösterilebilir. Ayrıca yumuşak buğday irmiğinin yüksek nişasta içeriği nedeni ile daha fazla su tutma kapasitesine sahip olması da yumuşak buğday irmiğinden suyun desorpsiyonunu zorlaştırıcı bir takım yapısal olguların varlığına işaret sayılabilir.

Desorpsiyon sırasında oluşan B değeri 50°C'ye kadar aynı sıcaklıklarda adsorpsiyon prosesinde oluşandan B değerinden daha büyük enerji gerektirdiğini

göstermektedir. Bu durum adsorbe suyun mikroporoz yapı ve kapiller gıda sistemlerinden desorpsiyonu sırasında sadece ortam nispi nemi ve sıcaklığın etkili olmadığını kurutma işleminden bilinen farklı kuruma periyotlarında ki kütle transferini güçleştiren faktörlerin ve gıdanın yapısından kaynaklanan hesaplanması güç birtakım olayların da etkili olduğuna işaret etmektedir (Evranoz ve Çataltaş 1989).

Adsorpsiyon ve desorpsiyon proseslerindeki B değerleri 20°C'de birbirlerine çok yakın değerler iken, B değerleri yüksek sıcaklıklara doğru birbirinden uzaklaşmaktadır. Bu da her iki proses sırasında oluşan reaksiyon tiplerinin ve sıcaklıktan etkilenmelerinin ters yönde olduğunu göstermektedir.

Sorpsiyon serbest enerji değişimlerinin tahılların m değerleri ile ters orantılı olması su içeriği arttıkça sorplanacak her birim su molekülü için harcanması gereken enerji miktarının azalması ile açıklanabilir. Çünkü sorpsiyon serbest enerji değişimi buhar fazından katı yüzeyine veya katı yüzeyinden buhar fazına su molekülünün transferi için gerekli olan enerjidir. Bu niceliğin büyüklüğü sorpsiyon prosesi sırasında sistem tarafından yapılan işin de bir ölçüsüdür.

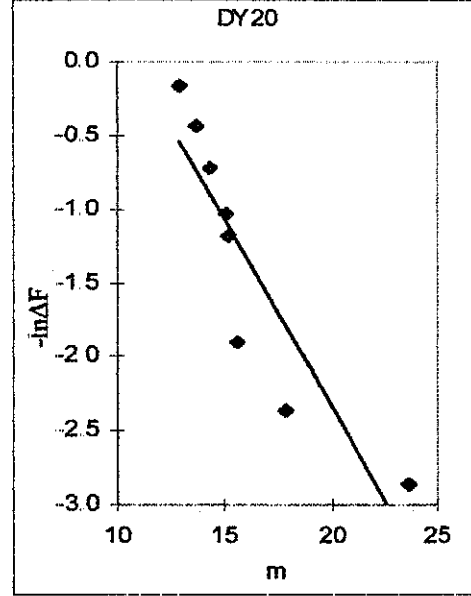
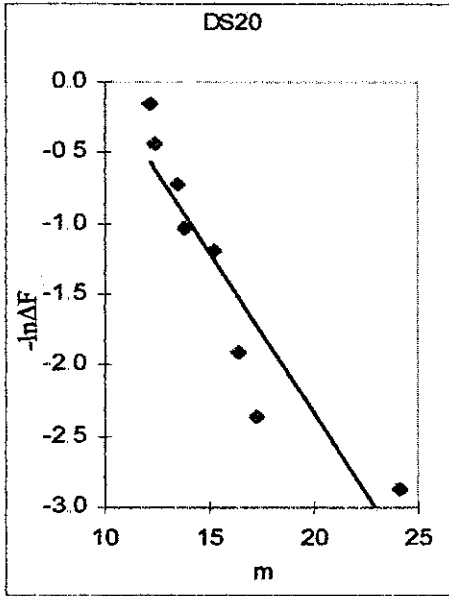
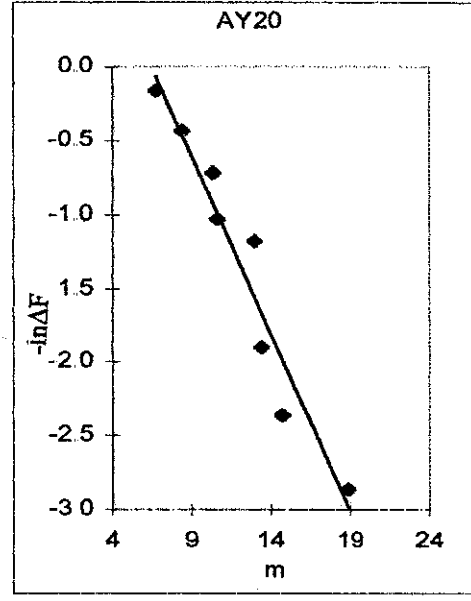
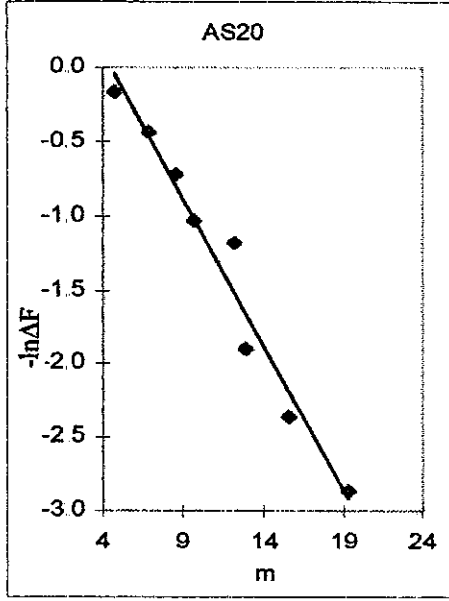
Eşitlikteki A değeri materyalin hiç su içermediği varsayıldığı andaki sorpsiyon serbest enerji değişimi değeri ve $-\ln\Delta F$ eksenini kestiği noktadır.

Çizelge 3.5 incelendiği zaman A değerinin adsorpsiyon da tüm sıcaklık derecelerinde desorpsiyon da ise 50°C'ye kadar olan deneme sıcaklıklarında yumuşak buğday irmiklerinde sert buğday irmiklerinden daha büyük olduğu tespit edilmiştir. Buradan da yumuşak buğday irmiğinin hem adsorpsiyon hem de desorpsiyon prosesleri sırasında daha yüksek sorpsiyon serbest enerji değişimine ihtiyaç duyacağı görülmektedir. Sapma görülen desorpsiyon sıcaklıklarında ise daha önce açıklanan nedenler burada da göz önüne alınabilir.

Ayrıca B sayısının yani eğimin apsise göre dik olması ve A sayısının büyük olması sıcaklığa bağlı olarak materyalin mikroporoz yapısının iyi olduğunu da gösterir. Buradan da sert buğday irmiğın yumuşak buğday irmiğine göre mikroporoz yapısının daha iyi olduğu söylenebilir

Korelasyon katsayılarından hareketle adsorpsiyon verilerine 11 nolu eşitliğinin uyumu desorpsiyon verilerine olan uyumundan daha iyi olduğunu söyleyebiliriz. Aynı şekilde hem adsorpsiyon prosesinde hem de desorpsiyon prosesinde sert irmiğe ait korelasyon katsayıları yumuşak irmiğe ait korelasyon katsayılarından daha yüksektir.

Tüm denemede 11 nolu eşitliğe olan korelasyon katsayıları genel olarak istisna tutulan sıcaklık koşulları dışında, sıcaklık artışına bağlı olarak artış göstermiştir.



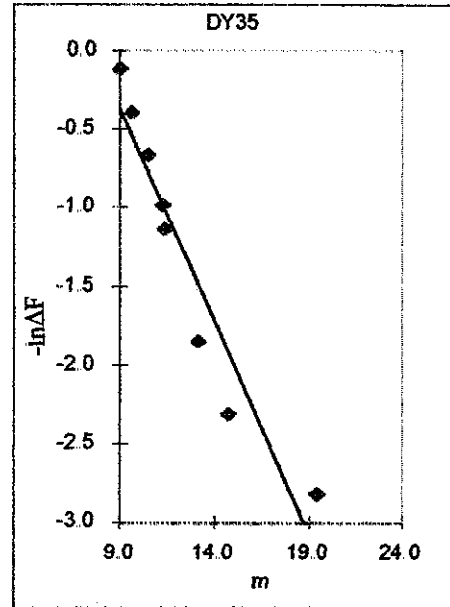
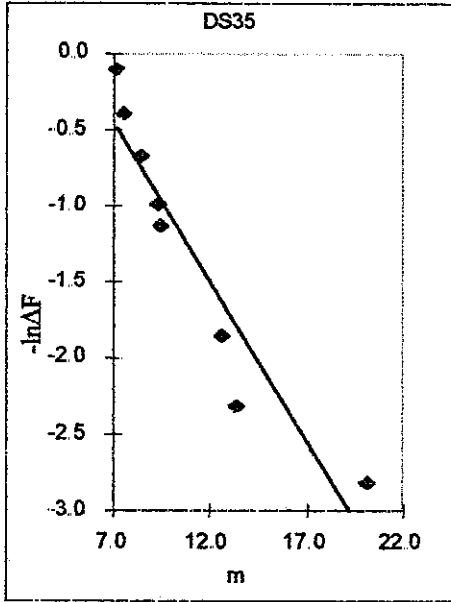
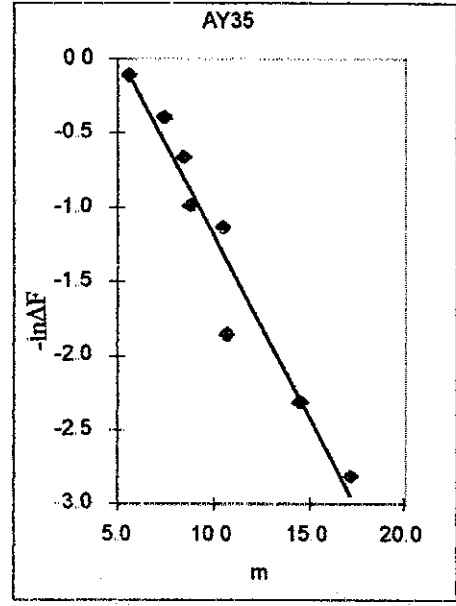
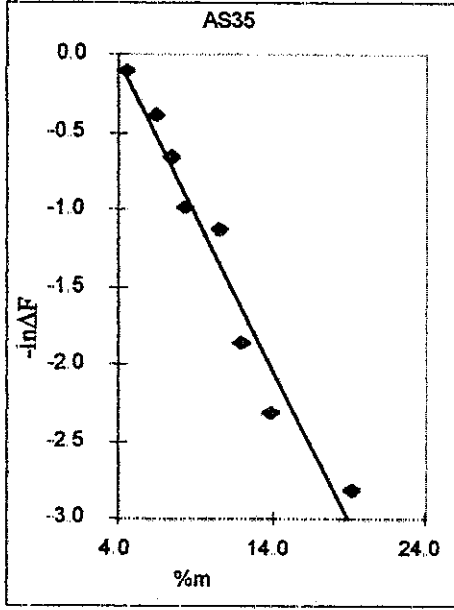
Şekil 3.25. Adsorpsiyon ve desorpsiyon prosesindeki irmiklerin 20°C'deki sorpsiyon serbest enerji değişimleri

AS: Sert buğday irmiğinin 20°C' de ki adsorpsiyon enerji değişim grafiği

AY: Yumuşak buğday irmiğinin 20°C' de ki adsorpsiyon enerji değişim grafiği

DS: Sert buğday irmiğinin 20°C' de ki desorpsiyon enerji değişim grafiği

DY: Yumuşak buğday irmiğinin 20°C' de ki desorpsiyon enerji değişim grafiği



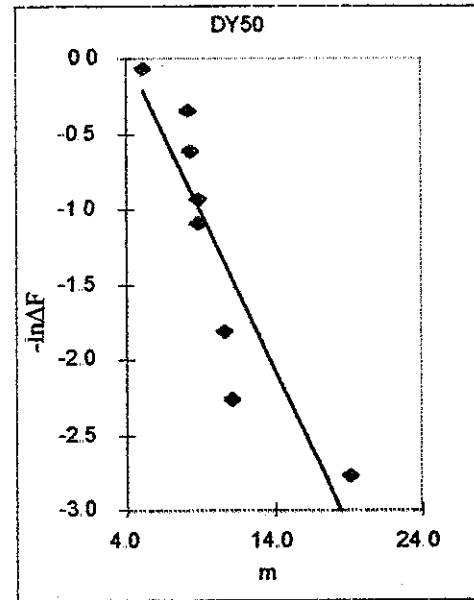
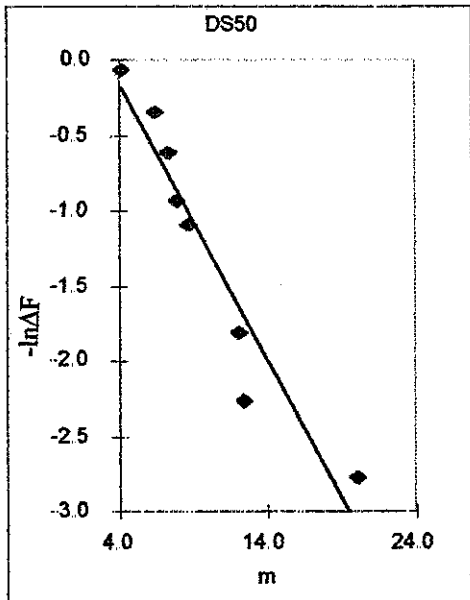
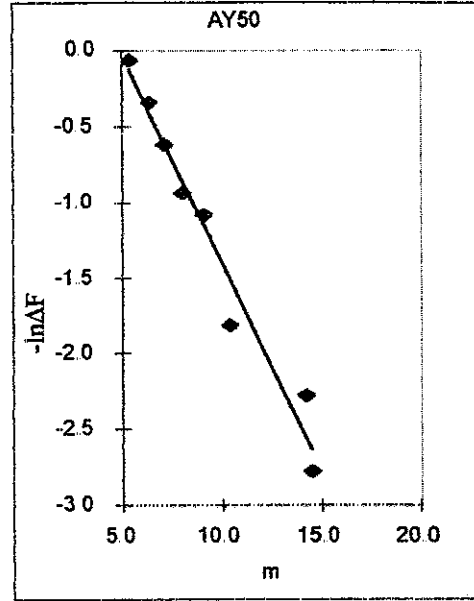
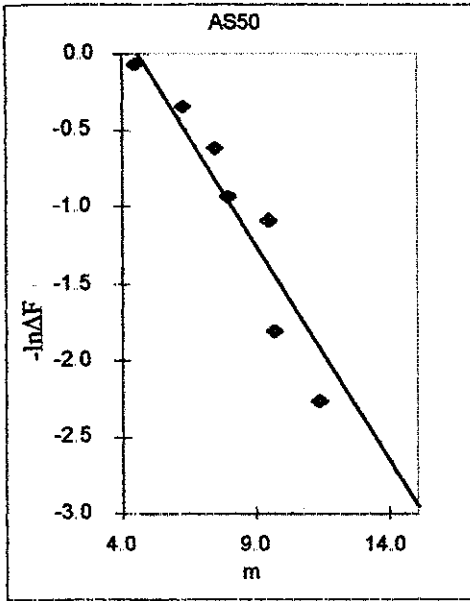
Şekil 3.26. Adsorpsiyon ve desorpsiyon prosesindeki irmiklerin 35°C'deki sorpsiyon serbest enerji değişimleri

AS: Sert buğday irmiğinin 35°C' de ki adsorpsiyon enerji değişim grafiği

AY: Yumuşak buğday irmiğinin 35°C de ki adsorpsiyon enerji değişim grafiği

DS: Sert buğday irmiğinin 35°C' de ki desorpsiyon enerji değişim grafiği

DY: Yumuşak buğday irmiğinin 35°C' de ki desorpsiyon enerji değişim grafiği



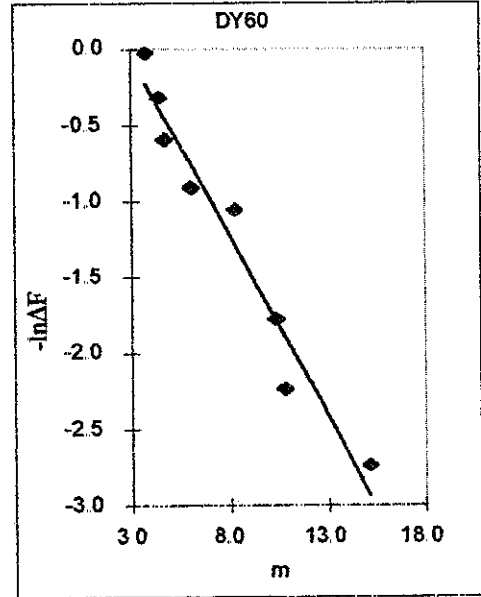
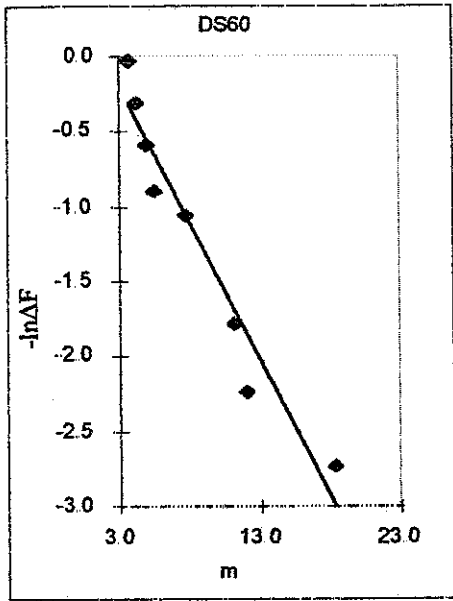
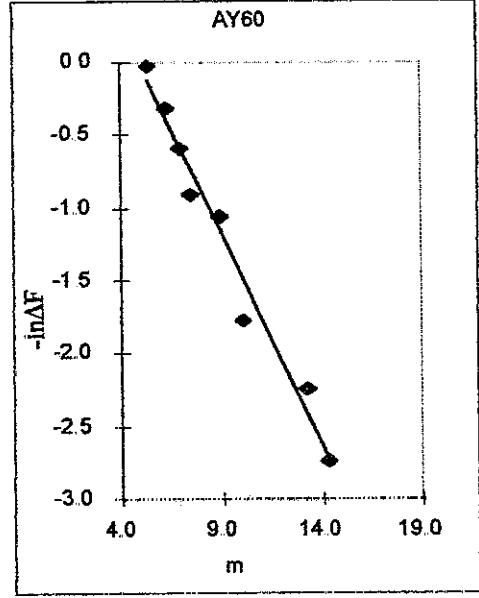
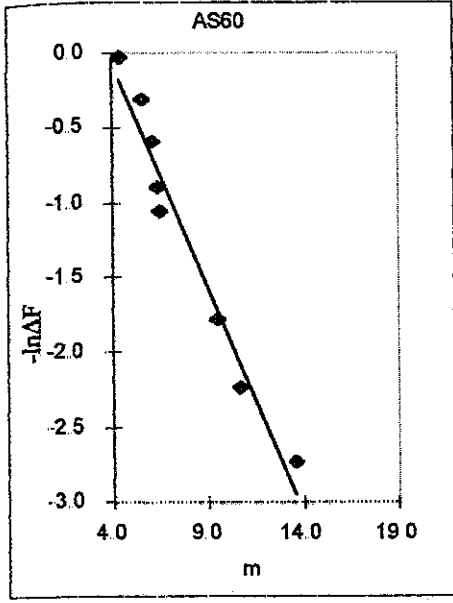
Şekil 3.27. Adsorpsiyon ve desorpsiyon prosesindeki irmiklerin 50°C'deki sorpsiyon serbest enerji değişimleri

AS: Sert buğday irmiğinin 50°C de ki adsorpsiyon enerji değişim grafiği

AY: Yumuşak buğday irmiğinin 50°C' de ki adsorpsiyon enerji değişim grafiği

DS: Sert buğday irmiğinin 50°C' de ki desorpsiyon enerji değişim grafiği

DY: Yumuşak buğday irmiğinin 50°C' de ki desorpsiyon enerji değişim grafiği



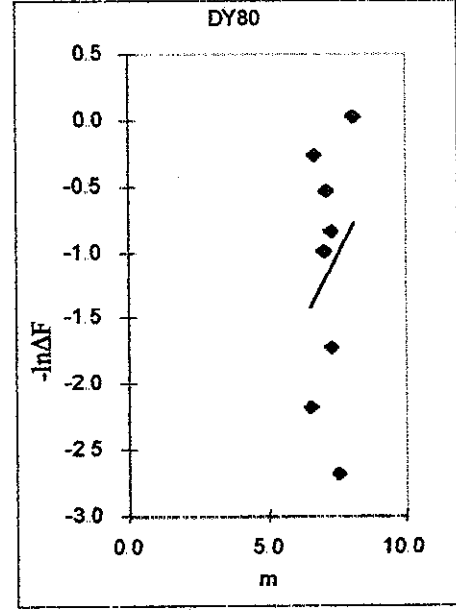
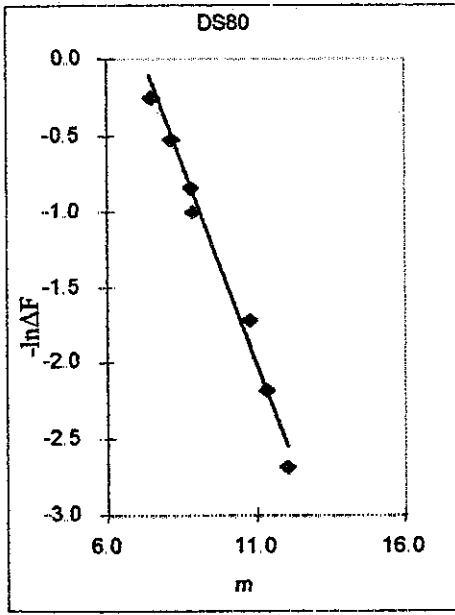
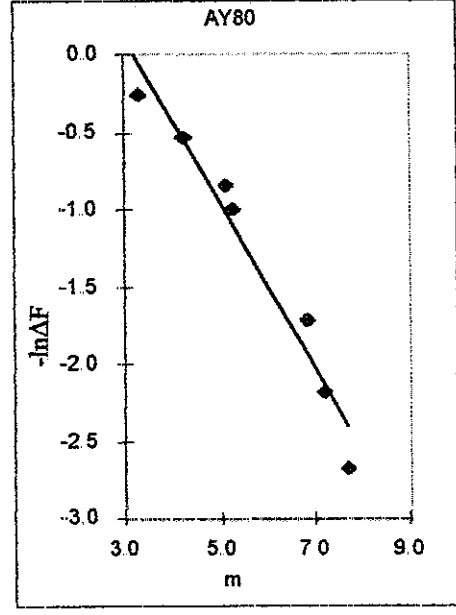
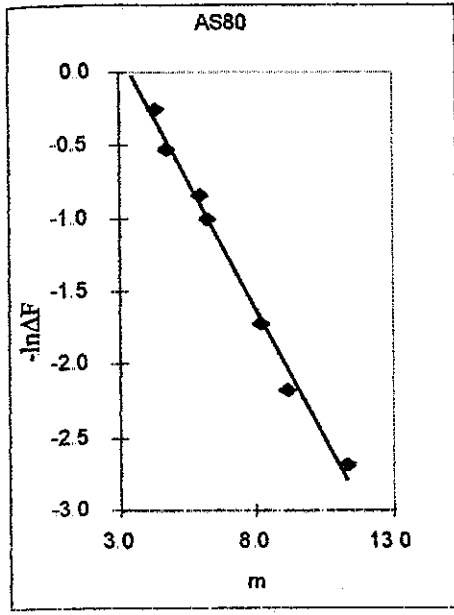
Şekil 3.28. Adsorpsiyon ve desorpsiyon prosesindeki irmiklerin 60°C'deki sorpsiyon serbest enerji değişimleri

AS: Sert buğday irmiğinin 60°C' de ki adsorpsiyon enerji değişim grafiği

AY: Yumuşak buğday irmiğinin 60°C' de ki adsorpsiyon enerji değişim grafiği

DS: Sert buğday irmiğinin 60°C' de ki desorpsiyon enerji değişim grafiği

DY: Yumuşak buğday irmiğinin 60°C' de ki desorpsiyon enerji değişim grafiği

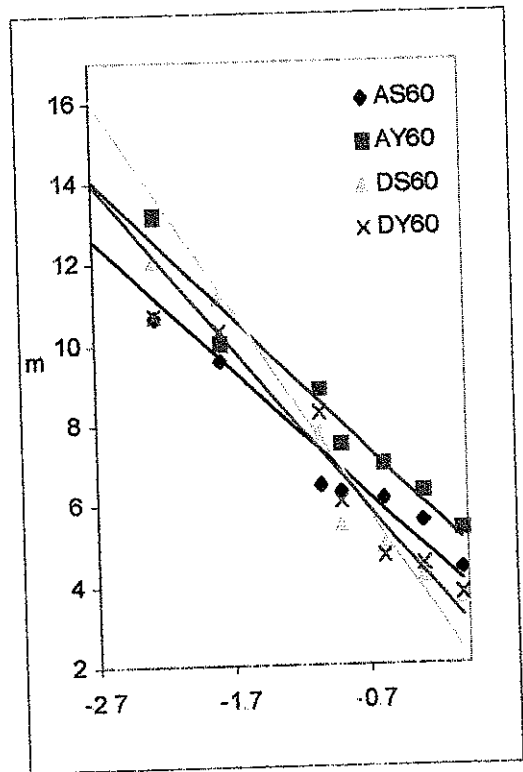
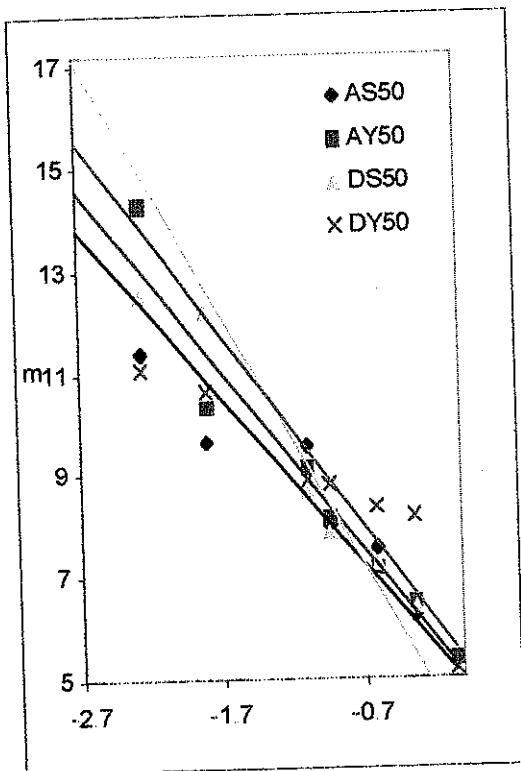
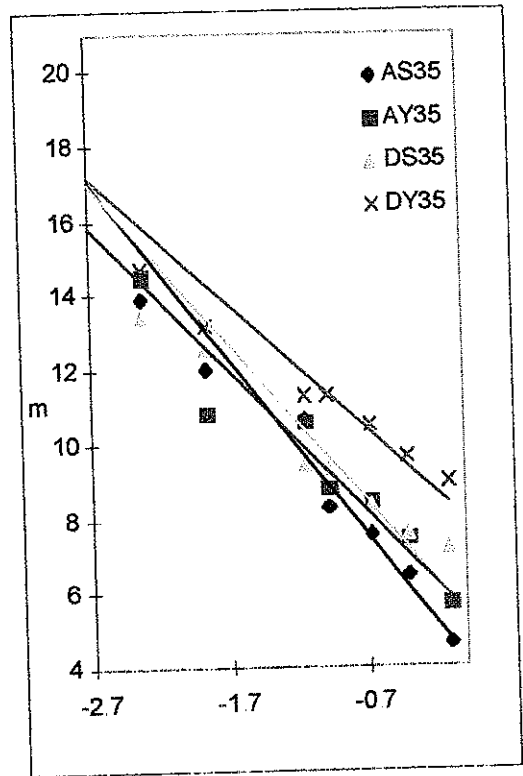
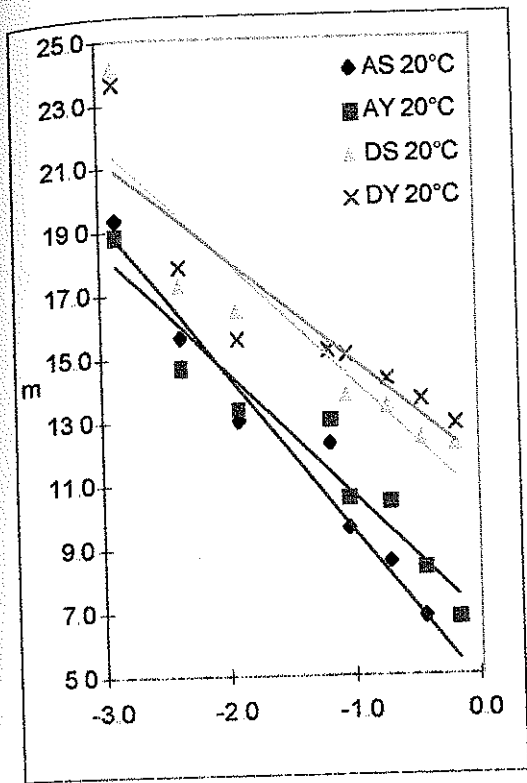


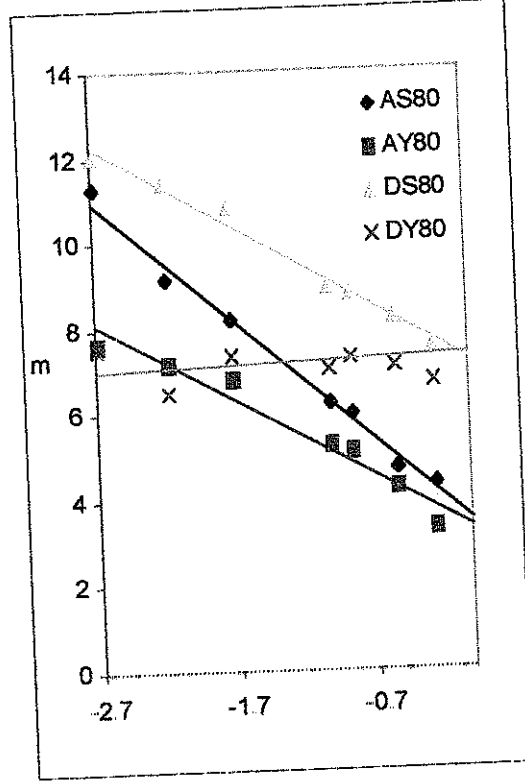
Şekil 3.29. Adsorpsiyon ve desorpsiyon prosesindeki irmiklerin 80°C'deki sorpsiyon serbest enerji değişimleri

- AS: Sert buğday irmiğinin 80°C' de ki adsorpsiyon enerji değişim grafiği
- AY: Yumuşak buğday irmiğinin 80°C' de ki adsorpsiyon enerji değişim grafiği
- DS: Sert buğday irmiğinin 80°C' de ki desorpsiyon enerji değişim grafiği
- DY: Yumuşak buğday irmiğinin 80°C' de ki desorpsiyon enerji değişim grafiği

Ayrıca çeşitler ve proseslere göre sorpsiyon serbest enerji değişim değerlerini birlikte göstermek için çizilmiş olan Şekil 3.30'daki grafikleri incelediğimiz zaman 20°C'de genel olarak adsorpsiyon ve desorpsiyon serbest enerji değişim değerlerinin birbirlerine paralellik gösterdiği fakat aynı sorpsiyon serbest enerji değişim değerlerine desorpsiyon serbest enerji değişim değeri daha büyük m değerinde olmak üzere farklı m değerlerinde ulaşıldığı görülmektedir.

35 °C'de ise aynı sorpsiyon serbest enerji değerine adsorpsiyon ve desorpsiyon proseslerinde 20°C'deki sorpsiyon serbest enerji değişim değerlerinde olduğu gibi desorpsiyon serbest enerji değişim değeri büyük olmak üzere farklı m değerlerinde ulaşılmış ancak bu sıcaklık derecesinde 20°C'deki durumdan farklı olarak m değerleri birbirlerine yakınlaşmıştır. 50 °C'de ise aynı sorpsiyon serbest enerji değişim değerini veren m değerleri birbirlerine daha da büyük bir eğim ile yakınlaşarak m değerleri arasındaki farkı azaltmışlardır. 60°C'de aynı sorpsiyon serbest enerji değerini veren m değerleri birbirlerine iyice yakınlaşarak farklı çeşit ve prosesler için iç içe değerler almışlardır. 80 °C'deki desorpsiyon prosesinde sorpsiyon prosesi kimyasal sorpsiyona kaydığı için bu bağlamda değerlendirilmemiştir. Şekil 3.30'daki grafiklerden çıkartılabilecek genel sonuçlar; 20 ve 35 °C'deki aynı sorpsiyon serbest enerji değişim değerini veren adsorpsiyon ve desorpsiyon prosesindeki m değerleri arasında farklılık olması ve bu farklılığın desorpsiyon lehine büyük olması 20 ve 35 °C'de sert ve yumuşak buğday irmiklerinin histerisiz grafikleri ile, 50 ve 60°C'ler de ise adsorpsiyon ve desorpsiyon prosesindeki m değerlerinin birbirlerine çok yakın olması ve kesişmesi ise 50 ve 60 °C'deki sert ve yumuşak buğday irmiklerinin histerisiz grafikleri ile benzeşmekte olup işlemler birbirlerini doğrulamaktadır.





Şekil 3.30. Sert ve yumuşak buğday irmiklerinin adsorpsiyon ve desorpsiyon prosesi sırasındaki serbest enerji değişimlerinin karşılaştırılması

AS: Sert buğday adsorpsiyon enerji değişim grafiği

AY: Yumuşak buğday irmiğinin adsorpsiyon enerji değişim grafiği

DS: Sert buğday irmiğinin desorpsiyon enerji değişim grafiği

DY: Yumuşak buğday irmiğinin desorpsiyon enerji değişim grafiği

20; 35; 50; 60; 80 :°C olarak deneme sıcaklıkları

3.7.2. Sorpsiyon izosterik ısısının hesaplanması

Sorpsiyon izosterik ısı değerinin hesaplanması için aynı m değerini veren iki farklı sıcaklıklardaki iki farklı su aktivitesi değeri bölüm 2.2.3'de belirtilen modellemeler ile hesaplanmıştır. Su aktivitesi değerlerinin seçilen sıcaklık derecelerindeki deneysel değerlere uyumlarını gösteren korelasyon katsayıları Çizelge 3.6'da gösterilmiştir. Çizelge 3.6'dan da görülebileceği üzere kullanılan matematik modeller deneysel verilere oldukça iyi uyum göstermişlerdir.

İrmik örneklerinin kurumadde üzerinden içerdikleri %su içeriğine göre sahip oldukları izosterik ısıları eşitlik 12'ye göre hesaplanmış ve bulunan değerler Çizelge 3.7'de gösterilmiştir. m değerlerine karşı çizilen sorpsiyon izosterik ısı grafikleri Şekil 3.31'de gösterilmiştir.

Sorpsiyon izosterik ısısı, sorplanan su molekülleri ve su buharı molekülleri arasındaki kuvvetler ile gıda maddesinin yüzeyi ile su molekülleri arasındaki bağ enerjilerinin veya moleküller arası kuvvetlerin büyüklüğünü göstermektedir (Ertugay 1996)

Ayrıca sorpsiyon izosterik ısısı su buharı ile gıda maddesi arasındaki interaksiyonun da bir ölçüsüdür (Ayrancı vd 1990).

Çizelge 3.6. 20°C, 35°C ve 50°C sıcaklık değerlerindeki matematik modeller ile hesaplanan su içeriklerinin aynı sıcaklık ve proses de ki deneysel verilere olan korelasyonu gösteren sayıları

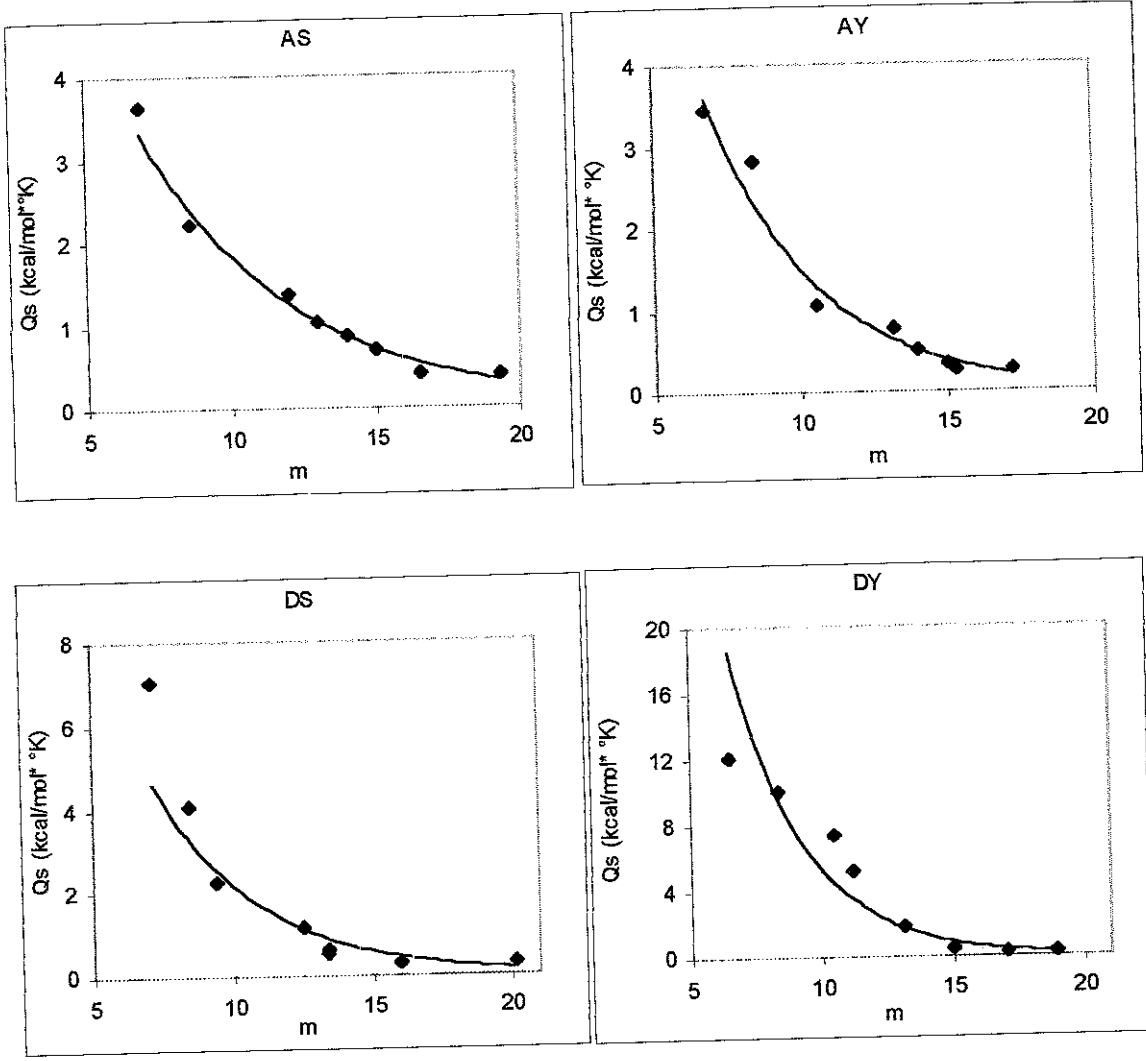
Sıcaklık	Adsorpsiyon		Desorpsiyon	
	Sert buğday İrmiği	Yumuşak buğday İrmiği	Sert buğday irmiği	Yumuşak buğday İrmiği
20°C	96.8	93.5		
35°C	93.8	90.3	89.04	88.86
50°C			93.21	85.5

Çizelge 3.7 ve Şekil 3.31 incelendiği zaman izosterik ısı içeriğinin düşük su içeriğinde yüksek bir değer olduğu su içeriğindeki artışa bağlı olarak logaritmik bir şekilde azaldığı görülmektedir. Bu azalış tüm denemelerde yaklaşık %15 su içeriğine kadar hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Şekil 3.31'e göre tüm grafiklerdeki izosterik ısı azalışının bu değerden sonra durarak m eksenine asimptot olmaktadır. Mısır cipsleri ile yapılan bir çalışmada da izosterik ısı değeri m değerinin 12 olduğu su içeriği için 0.71 kcal/molK olarak bulunmuştur (Achoba vd 1991)

Bu tespit irmiklerin %15 su içeriğine ulaştıktan sonra Q_s değerinin m değerinden bağımsızlaştığı, yani m eksenine asimptot olduktan sonra Q_s değeri irmikteki suyun buharlaşma veya yoğunlaşma gizli ısısı tarafından kontrol edilmeye başlanıldığını gösterir. Çizelge 3.7 ve Şekil 3.31'den anlaşılacağı gibi düşük m (<0.15) değerlerinde desorpsiyon izosterik ısısı yaklaşık aynı m değerindeki adsorpsiyon izosterik ısısından daha yüksek seviyede bulunmuştur. Yaklaşık %15 su içeriğinden sonra bu farklılık kaybolmuştur. Bu bulgular Sopade ve Ajisegeri (1994) tarafından mısır ve sorgum tanelerinde yapılan çalışma ile de uyumludur.

Çizelge 3.7. Su içeriklerine göre örneklerin adsorpsiyon ve desorpsiyon izosterik ısıları (kcal/mol K)

Adsorpsiyon	Sert buğday irmiği	m	6.87	8.59	12.00	13.00	14.00	15.00	16.50	19.33
		Q_s	3.63	2.22	1.36	1.04	0.88	0.70	0.41	0.39
Yumuşak buğday irmiği	Yumuşak buğday irmiği	m	6.81	8.42	10.55	13.13	14.00	15.00	15.30	17.16
		Q_s	3.44	2.81	1.06	0.77	0.51	0.34	0.27	0.27
Desorpsiyon	Sert buğday irmiği	m	7.16	8.50	9.45	12.53	13.39	13.39	16.00	20.13
		Q_s	7.06	4.09	2.25	1.13	0.61	0.53	0.30	0.29
	Yumuşak buğday irmiği	m	6.50	8.34	10.50	11.20	13.15	15.00	17.00	19.00
		Q_s	12.08	10.09	7.35	5.19	1.76	0.49	0.30	0.30



Şekil 3.31. Farklı prosesler için farklı m değerlerine göre çizilmiş izosterik ısı grafikleri

AS: Sert buğday irmiğinin adsorpsiyon prosesi AY: Yumuşak buğday irmiğinin desorpsiyon prosesi
 DS: Sert buğday irmiğinin desorpsiyon prosesi DY: Yumuşak buğday irmiğinin desorpsiyon prosesi

Su içeriği %15'in altındaki sert buğday irmiklerine ait desorpsiyon prosesi sırasında görülen izosterik ısı değeri adsorpsiyon prosesi sırasında görülen izosterik ısı değerinden daha büyüktür. Benzer ilişki yumuşak buğday irmiklerinde de görülmektedir.

Sonuç olarak, desorpsiyon sırasında ortaya çıkan sorpsiyon izosterik ısısı Şekil 3.31'deki Q_s değerinin m içeriğine asimptot olduğu noktadan m içeriği üzerinden sıfıra doğru yaklaşıldıkça Q_s değeri logaritmik olarak artmaktadır. Bu bulgular literatürler ile de uyumludur (Multon 1988).

Şekil 3.31'deki izosterik ısı grafiklerinde, deneysel verilerden hesaplanarak bulunmuş olan değer noktaları üzerinden matematik modellere göre geçirilen eğrilerin bu noktaları temsil yeterliliğinin 0.877 ve 0.966 arasında değişen korelasyon katsayılarına bağlı olduğu saptanmıştır. Bu modellere göre sert buğday irmiğinin desorpsiyon izosterik ısı adsorpsiyon izosterik ısısına göre 1.404 kat daha hızlı azalırken yumuşak buğday irmiklerinin desorpsiyon izosterik ısı adsorpsiyon izosterik ısısından 1.316 kat daha hızlı azalma göstermiştir. Ayrıca yumuşak buğday irmiğinin adsorpsiyon izosterik ısı sert buğday irmiğinin adsorpsiyon izosterik ısısından 1.446 kat daha hızlı azalırken yumuşak buğday irmiğinin desorpsiyon izosterik ısı sert buğday irmiğinin desorpsiyon izosterik ısısından 1.356 kat daha hızlı azalma göstermiştir. Bu tespitler toplu olarak Çizelge 3.8'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.8. Sorpsiyon izosterik ısı değerlerinin su içeriğine bağlı azalışını gösteren matematik modeller, matematik modellerin azalış katsayılarının birbirlerine oranları ve bu azalış modellerinin hesaplanan Q_s değerlerine uyumlarını gösteren korelasyon katsayıları

Proses	Çeşit	Model	R	Azalış oranı	t_2/t_1	t_4/t_3	t_3/t_1	t_4/t_2
Adsorpsiyon	buğday irmiği	$Y=12.07 e^{-0.188x}$	0.966	$t_1 = -0.188$	1.446	1.356	1.404	1.316
	Yumuşak buğday irmiği	$Y=22.88 e^{-0.272x}$	0.964	$t_2 = -0.272$				
Desorpsiyon	Sert buğday irmiği	$Y=30.44 e^{-0.264x}$	0.877	$t_3 = -0.264$				
	Yumuşak buğday irmiği	$Y=190.55 e^{-0.358x}$	0.931	$t_4 = -0.358$				

Ayrıca sorpsiyon izosterik ısı değerini Clausius – Clapeyron eşitlik sisteminde, $\ln a_w = (Q_s/R) * 1/T + C$, sabit deneysel sorpsiyon verilerinden matematik model ile hesaplanan m değeri için $\ln a_w$ 'ye karşı $1/T$ değerleri grafik edilmesi ile m değerinin yaklaşık bir doğrusallık gösterdiği bilinmektedir. Bu doğrusallığı karakterize eden

korelasyon katsayıları ve farklı m değerlerine ait doğruların eğiminin Q_s/R ifadesine olan eşitliğinden faydalanılarak hesaplanmış olan Q_s değerleri Çizelge 3.9'da ve Clausius–Clapeyron eşitliğinin bu uygulamasına göre çizilen grafikler Şekil 3.32'de gösterilmiştir (Sopade ve Ajiseğeri 1994, Achoba vd 1991).

Şekil 3.32'de gösterilmiş olan grafiklerin hazırlanmasında adsorpsiyon prosesleri için 20°C , 35°C , 50°C ve 60°C desorpsiyon prosesleri için ise 20°C , 35°C ve 50°C sıcaklık değerleri kullanılmıştır. Grafikler incelendiği zaman yüksek m değerlerine ait doğruların eğimlerinin sıfıra yakın, düşük m değerlerine ait doğruların eğimlerinin ise sıfırdan uzak olduğu görülebilmektedir. Bu tespitler litaretürler ile de uyumludur (Achoba vd 1991).

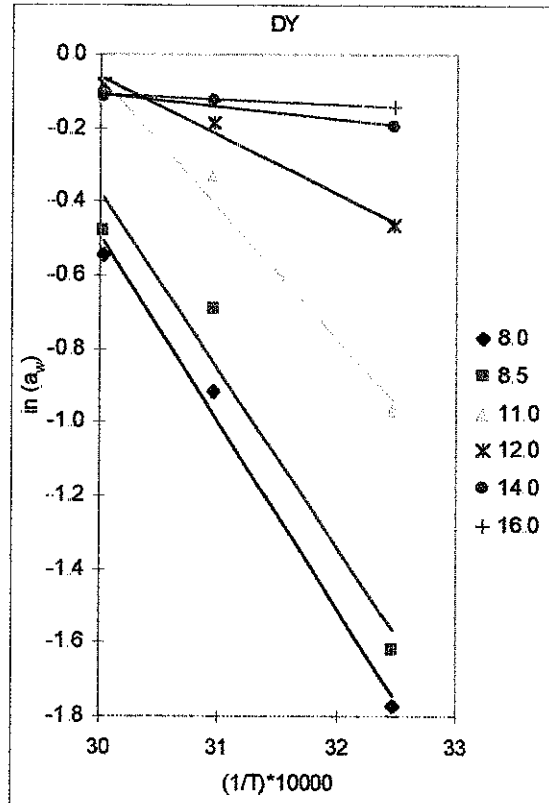
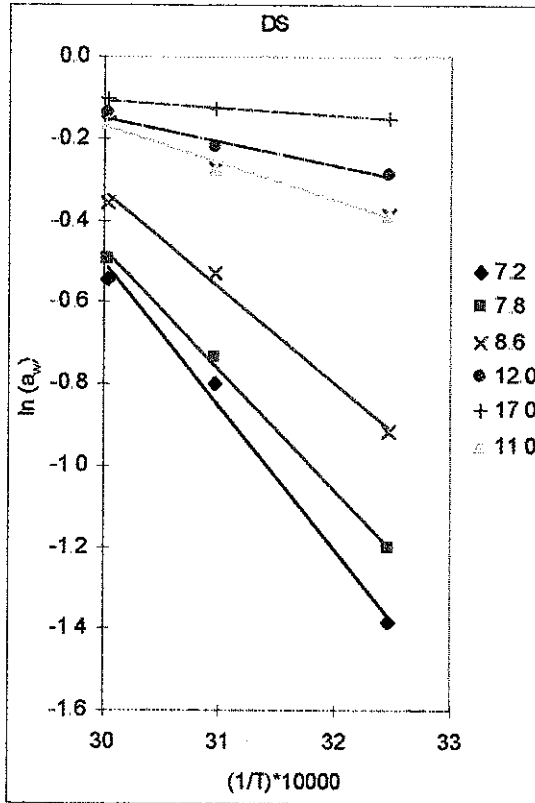
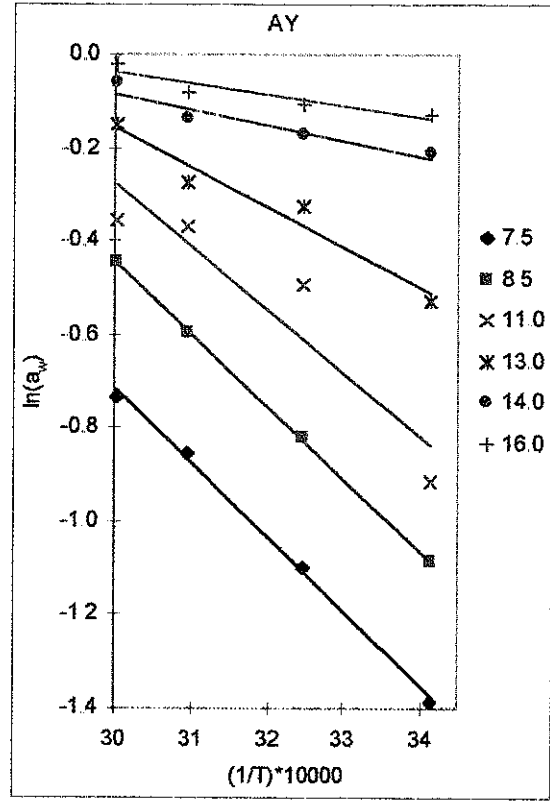
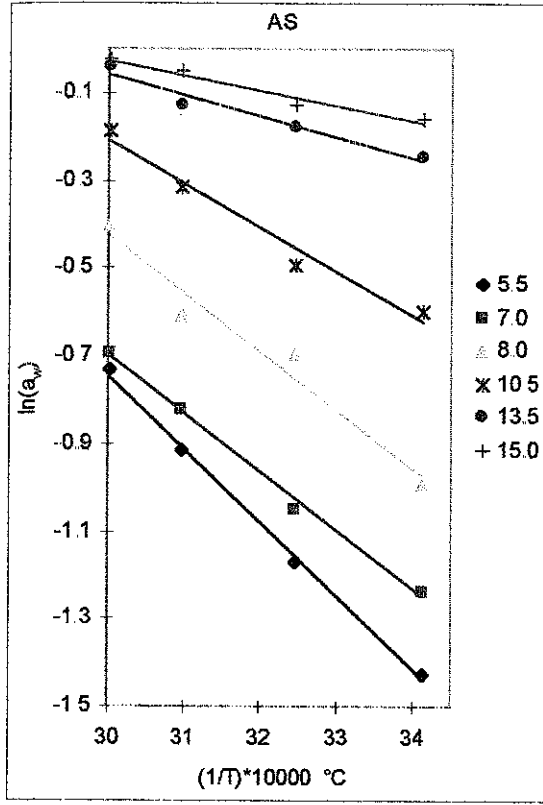
Bu şekilde elde edilmiş olan sorpsiyon izosterik ısı Q_s değerleri incelendiği zaman yaklaşık olarak %15 su içeriklerini temsil eden doğruların eğimi sıfıra çok yakın olduğu için (Şekil 3.32), %15 su içeriğindeki Q_s değerleri küçük değerlerdir. Eğimin mutlak değerinin artması ile birlikte sorpsiyon izosterik ısı değeri de artmıştır. m değerinin %15 seviyelerine geldiği zaman sorpsiyon izosterik ısı değerlerinin küçük değerler ve m değerinin azalması ile Q_s değerinin arttığı yukarıda farklı bir yaklaşım ile belirlenen Q_s değerleri ile de paralellik göstermektedir.

Sorpsiyon izosterik ısı Q_s sorpsiyon verilerinden elde edilen ve oldukça önemli bir termodinamik parametredir. Bu parametre gıdalarda su sorpsiyon prosesinin enerjitiğinde faydalı bilgiler sağlar. Q_s değeri gıdanın su içeriğine bağlıdır ve bu bağımlılık bir çok gıda için çalışılmaktadır (Sopade ve Ajiseğeri 1994).

Çizelge 3.9. Su içeriklerine göre şekil 3.32'deki doğruların eğimlerinden hesaplanmış olan izosterik ısı değerleri (kcal / mol K)

Desorpsiyon	Sert buğday ırmığı	m	5.5	7.0	8.0	10.5	13.5	15.0
		Qs	3.340	2.671	2.667	2.001	0.950	0.686
		r	0.998	0.996	0.960	0.972	0.956	0.962
	Yumuşak buğday ırmığı	m	7.5	8.5	11.0	13.0	14.0	16.0
		Qs	3.189	3.084	2.700	1.699	0.668	0.471
		r	0.997	1.000	0.868	0.957	0.899	0.846
Desorpsiyon	Sert buğday ırmığı	m	7.2	7.8	8.6	11.0	12.0	17.0
		Qs	6.945	5.824	4.612	1.784	1.176	0.364
		r	0.992	0.998	0.994	0.981	0.956	0.983
	Yumuşak buğday ırmığı	m	8.0	8.5	11.0	12.0	14.0	16.0
		Qs	10.126	9.581	7.080	3.139	0.693	0.264
		r	0.992	0.957	0.979	0.985	0.934	0.900

Deneysel olarak elde edilen su içeriklerine göre matematik modeller ile çizilen Şekil 3.32'de verilen grafiklerde ki doğruların eğimlerinden hesaplanmış ve m değerlerine göre Çizelge 3.9'da gösterilmiş olan Qs değerleri ile Çizelge 3.31'de verilen su içeriklerine göre farklı bir matematik modele göre bilgisayarla çizilmiş olan Qs eğrisi değerlerinin idealde birbirlerine eşit olmaları beklenir. Çünkü her iki Qs değerinin hesaplanmasında da Clausius – Clapeyron eşitliğinin iki farklı uygulaması kullanılmıştır. Ancak atanmış matematik modellerin korelasyon katsayıları 1'den küçük olduğu için Çizelge 3.7 ve Çizelge 3.9'daki değerlerin bazı noktalarda saptığı görülmüştür. Ancak Clausius – Clapeyron eşitliğinin bu iki farklı uygulamasına ait korelasyon katsayılarının yüksek ve proseslere göre birbirlerine yakın m değerleri için hesaplanmış Qs değerlerinin birbirlerine hemen hemen eşit olmaları matematik modellemelerin doğru ve hesaplanan izosterik ısılarında korelasyon katsayılarına bağlı olarak gerçek izosterik ısı değerlerini temsil ettiği sonucunu ortaya koymaktadır.



Şekil 3.32. Sabit m değerindeki doğru eğimlerinin Clausius - Clapeyron eşitlik sistemindeki eğim değişimleri AS: Sert buğday irmiğinin adsorpsiyon prosesinde ki sabit m doğruları grafiği AY: Yumuşak buğday irmiğinin adsorpsiyon prosesinde ki sabit m doğruları grafiği DS: Sert buğday irmiğinin desorpsiyon prosesinde ki sabit m doğruları grafiği DY: Yumuşak buğday irmiğinin desorpsiyon prosesinde ki sabit m doğruları grafiği

4. SONUÇ

Gıda sanayinde çok önemli olan kurutma, tavlama ve ıslatma işlemleri ülkemizde bilinçli bir şekilde uygulanmamaktadır. Bu işlemler yaygın olarak geleneksel bir biçimde uygulanmaktadır. Tahıl ürünleri sanayinde de ıslatma ve kurutma işlemlerinde sıcaklık ve sorpsiyon özelliklerinin önemi tam olarak bilinmeden işlemler yürütülmektedir. Bu nedenle uygulamada önemli mühendislik hatalarına rastlanmaktadır. Bu uygulamalar neticesinde üretim maliyeti önemli ölçüde artmaktadır. İrmik gibi ürünlerin sorpsiyon özelliklerinin ve sıcaklıkla ilişkilerinin bilinmesi depolama şartları ve maliyetleri açısından da son derece önemlidir.

Sert ve yumuşak buğday irmikleri 20°C sıcaklık ve %60-65 nem içeriklerinde sağlıklı ve kaliteli bir şekilde depolanabilir. Depoların bu koşulların altında kaldığı durumlarda bu koşullara getirilmesi ticari olarak ağırlık kayıplarının önlenmesinde önemli iken depoların bu koşulların üzerinde bulunması halinde de irmiklerde kalite kayıpları olabilecektir. Bu faktörler ve depolama maliyetleri dikkate alınarak irmikler depolanmalıdır.

Bu çalışmada irmiğin makarnaya dönüşüm işlemlerinin mühendislik analizleri için gerekli olan adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi elde edilmiş ve su içeriklerine göre izosterik ısı değerleri ortaya konarak bu sektörde ihtiyaç duyulabilecek bu temel bilgiler tablo ve grafikler haline getirilmiştir.

Nişastalı ürünlerde 55 ve 65 °C arası sıcaklık bölgesinde yüksek su içeriği ile birlikte proteinler denature olmakta ve nişastalar çirilenmektedir. Bu sıcaklık bölgesi yüksek sıcaklık gerektiren ürünler için hızlı geçilerek düşük sıcaklık gerektiren ürünler içinde bu sıcaklık bölgesine girilmeyerek endotermik olan bu iki olayın ısı harcamalarını minimize edilerek prosesler optimize edilmelidir.

Adsorpsiyon ve desorpsiyon proseslerinde sıcaklığın desorpsiyon üzerine etkisi adsorpsiyon üzerine olan etkisinden daha fazladır. Aynı şekilde nişasta içeriği yüksek ürünlerde çirışlenme sıcaklıklarının altındaki sıcaklık değişimine mikroporoz yapısı iyi ürünler daha fazla tepki vermektedir.

Nişastanın çirışlendirilmesini içeren proseslerde irmiğe yüksek oranda su, çirışlenme sıcaklığının altında verilerek nişasta bu suyu tuttuktan sonra yüksek sıcaklık uygulaması daha kısa sürede çirışlenmeyi sağlayacaktır. Bu da enerji maliyetlerinin düşürücü bir uygulama olabilecektir.

İrmiklerin sorpsiyon izotermelerinin, $y = ax^3 + bx^2 + cx + d$ gibi bir fonksiyona bağlı olduğu belirlenerek gıda endüstrisinin ilgili sektöründe faaliyet gösteren işlemlerin kullanımına sunulmak üzere gerekli ısı miktarını belirlemeye yarayacak hazır çizelgeler ve grafikler oluşturulmuştur.

Ayrıca yukarıdaki tespit Differencial Scanning Calorymetre (DSC) ölçümleri ile gerçek çirışlenme entalpisi de tespit edilerek desteklenebilir ve gerekli işlem enerjisi belirlenerek optimize edilebilir.

Bu araştırmada elde edilen bulgular hem bu konuda ilerde yapılacak çalışmalara veri tabanı teşkil edecek hem de gıda sanayinin çeşitli sektörlerinde uygulanan benzer işlemlerin optimize edilmesine ışık tutabilecektir.

5.ÖZET

SERT VE YUMUŞAK BUĞDAY İRMİKLERİNİN NEM SORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN BAZI SORPSİYON EŞİTLİKLERİNE UYGUNLUKLARININ ARAŞTIRILMASI

Mustafa ERBAŞ

Bu çalışmada 20°C, 35°C, 50°C, 60°C ve 80°C' sıcaklık ve 0.2311, 0.3307, 0.4316, 0.5418, 0.5914, 0.7547, 0.8511 ve 0.9069 su aktivitesi koşullarında sert ve yumuşak buğday irmiklerinin kurutma, nemlendirme paketlenme, depolama, başka ürünler ile karıştırma ve ürün geliştirme gibi teknolojik proseslerde önemli kriterler olarak kullanılan adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermelerinin belirlenmesi, bu izotermelere ait matematik modellerin ortaya konması, histerisiz grafiklerinin çizilmesi, sorpsiyon serbest enerji değişim ve sorpsiyon izosterik ısı değerlerinin hesaplanması ve sorpsiyon verilerinin yaygın olarak kullanılan sorpsiyon izoterm eşitliklerine uygunluklarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

Sorpsiyon izotermelerinin belirlenmesinde sıcaklık düşüşü ve su aktivitesinin yükselmesi ile sorpsiyon kapasiteleri yükselmekte tersi durumda ise düşmekte olduğu görülmüştür. Elde edilen sorpsiyon verilerine göre sorpsiyon izotermeleri çizilmiş, izotermelerin tip II izotermine uygun sigmoidal bir izoterm olduğu ve I. izoterm bölgesinin 0.0-0.3, II izoterm bölgesinin 0.3-0.6 ve III. izoterm bölgesinin 0.6-1 su aktivitesi değerleri arasında gerçekleştiği ve izotermelerin $y = ax^3 + bx^2 + cx + d$ gibi matematik bir modele uygunluk gösterdikleri saptanmıştır. Farklı sorpsiyon eşitliklerine lineer regresyon analizi uygulanarak elde edilen doğruların eğimleri tarafından temsil edilen sorpsiyon yoğunluğunun da 20°C ve 80°C sıcaklıkları arasında 3 dereceden bir fonksiyona bağlı olarak değiştiği saptanmıştır.

Elde edilen histerisiz grafiklerinde histerisiz açıklıklarının 20°C'de en büyük değeri gösterdiği, 50°C ve 60°C'de nişasta çirşenmesi ve protein denaturasyonu gibi endotermik reaksiyonlar nedeni ile minimize olduğu görülmüştür.

Adsorpsiyon prosesinde Henderson sorpsiyon eşitliği sert ve yumuşak buğday irmiklerinin adsorpsiyon verilerine 0.960 ve 0.963 korelasyon katsayıları ile en yüksek uyumu gösterirken desorpsiyon prosesinde sert buğday irmiklerinin desorpsiyon verilerine en yüksek uyumu 0.950 korelasyon katsayısı ile Halsey sorpsiyon eşitliği ve yumuşak buğday irmiklerinin sorpsiyon verilerine de en yüksek uyumu 0.883 korelasyon katsayısı ile Harkins- Jura sorpsiyon eşitliği göstermiştir.

Sorpsiyon serbest enerji değişim değerlerinin ve sorpsiyon izosterik ısı değerlerinin su içeriğinin azalmasına bağlı olarak logaritmik bir şekilde artmakta olduğu görülmüştür. Sorpsiyon izosterik ısı değeri düşük su içeriklerinde (<0.15) desorpsiyon izosterik ısı değerleri daha büyük olmak üzere %15 su içeriğine doğru desorpsiyon izosterik ısı sert buğday irmiğinde -0.264, yumuşak buğday irmiğinde -0.358 ve adsorpsiyon izosterik ısı değerleri sert buğday irmiğinde -0.188, yumuşak buğday irmiğinde -0.272 logaritmik azalış katsayısı ile azalarak %15 su içeriğinden daha yüksek su içerikleri için tüm proseslerde yaklaşık 0.3 kcal/mol K değerinde eşitlenmişlerdir.

ANAHTAR KELİMELER: Sorpsiyon izotermi, sorpsiyon eşitliği, histerisiz, izosterik ısı, irmik

6. SUMMARY

INVESTIGATION OF FITNESS OF SOME SORPTION EQUATIONS TO MOISTURE SORPTION CHARACTERISTICS OF SEMOLINA AND FARINA

Mustafa ERBAŞ

In this study it has been aimed to determine the adsorption and desorption isotherms, mathematical models of these isotherms, hysteresis graphics, free energy changes of sorption and isosteric heat of sorption which are used as important criteria in technologic processes such as drying, humidifying, packaging, storage, mixing with other products and developing new products of semolina and farina at conditions such as 20 °C, 35°C, 50°C, 60°C, 80°C and 0.2311, 0.3307, 0.4316, 0.5418, 0.5914, 0.7547, 0.8511, 0.9069 water activity. It has been also aimed to determine the mathematical models of these isotherms, showing of hysteresis graphs, counting of free energy changing and the isosteric heat of sorption and the fitness of widely used sorption isotherm equations to sorption data

Sorption capacity was increased with the low temperature and high water activity but this was decreased with high temperature and low water activity. It was seen that sorption isotherms showed the same characters of type II sigmoidal isotherms. 1st, 2nd and 3rd regions of the these isotherms ranged between the value of 0.0-0.3, 0.3-0.6 and 0.6-1.0 water activity, respectively. It was seen that these isotherms were fit the mathematics model of $y = ax^3 + bx^2 + cx + d$. Linear regression analysis were applied different sorption equations and the slope lines, which can be explain as sorption density, were changed with a function of 3rd stage between 20°C and 80°C.

Hysteresis gaps in the hysteresis graphs had very wide at 20°C, however, because of the gelatination of starch and denaturation of proteins at 50°C and 60°C these gaps very narrow.

Henderson Equations showed the best fitness to the data of semolina and farina with the 0.960 and 0.963 correlation coefficient in adsorption process, however Halsey equation showed the best fitness of the semolina with the 0.950 correlation coefficient during desorption process. On the other hand Harkins-Jura equation was the only equation fitted to the data of farina in desorption process with the 0.950 correlation coefficient

The free energy changes value of sorption and Isosteric heat of sorption were logarithmically decreased with the increasing moisture content semolina and farina in all process. Isosteric heat of sorption were decreased in desorption process of semolina with -0.264 logarithmic coefficient, at desorption process of farina with -0.358 logarithmic coefficient and in adsorption process of semolina with -0.188 logarithmic coefficient, in adsorption process of farina with -0.272 logarithmic coefficient from decreased moisture (<0.15) to 15% moisture content. Isosteric heat of sorption were to become equal of 15% moisture content and more.

KEY WORDS: Sorption isotherms, desorption, adsorption, sorption equations, hysteresis, isosteric heat, farina, semolina

7. KAYNAKLAR

- ACHOBA, I I , ELEGBEDE, J. A., AGBAJI, A.S. and AGBAJI E.B 1991 Moisture isotherms of cornchips at three temperatures *International Journal of Food Science technology*. 26: 547-552.
- ANDRIEU, J., STAMATOPOULOS, A. and ZAFIROPOULOS, M 1985. Equation for fitting desorption isotherms of durum wheat pasta. *Journal of Food Technology*. 20: 651-657.
- ALPAUT, O 1984 Pratik hesap. Hacettepe Üniversitesi yayınları: A49 Kitap. Ankara, 320 ss.
- AYRANCI, E , AYRANCI, G., and DOĞANTAN, N.Z. 1990 Moisture sorption isotherms of dried apricot, fig and raisin at 20°C and 36°C. *Journal of Food Science*. 55 (6) 1591-1593.
- BALABAN, M. O., EURITZ, C.A., SINGH, R.P. and HAYAKAWA, K.I 1987. Estimation of heat of moisture sorption isotherm equations for foods. *Journal of Food Process Engineering*. 10: 53-70.
- BALABAN, M O. 1984. Mathematical model of drying applied to fish. Doctoral Dissertation, University of Washington USA., 400pp
- BENADO, A.L. and RIZVI, S.S.H. 1985 Thermodynamic properties of water on rice as calculated from reversible and irreversible isotherms *Journal of Food Science*. 50: 101-105
- BERKEM, A.R., ve BAYKUT, S., 1975. Fizikokimya İstanbul Üniversitesi yayını, Kitap, 2090/23, İstanbul 950ss.
- BOKI, K. and OHNO, S 1991. Equilibrium isotherm equations to represent moisture sorption on starch, *Journal of Food Science* 56 (4): 1106-1110
- CERTEL, C. 1990. Makarnalık (Tr Durum) ve ekmeklik (Tr. Aestium) buğdaylarından farklı ısı işlem uygulamaları ile bulgur ve ürünlerinin fiziksel, kimyasal ve duyuşal özellikleri. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi. Doktora tezi, Erzurum, 150 ss
- CERTEL, M ve ERTUGAY, M.F 1997. Tarhananın nem adsorpsiyon izotermi. *Doğa* 97(5) 475-479
- CHINACHOTI, P. 1990. Isotherm equations for starch, sucrose and salt for calculation of high system water activities. *Journal of Food Science* 5(1): 265-266.

- CHIRIFE J. and IGLESÍAS H. A., 1978. Equations for fitting water sorption isotherms of foods. *Journal of Food Technology*, 13:159-174
- CRAPISTE, G. H. and ROSTEIN, E. 1982. Prediction of sorptional equilibrium data for starch-containing foodstuffs. *Journal of Food Science*. 47:1501-1507
- ELGÜN, A. ve ERTUGAY, Z. 1990. Tahıl İşleme Teknolojisi. Atatürk üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları: 297, Ders Kitabı, Erzurum, 481 ss
- EVANUZ, Ö. 1988. Gıda maddelerinin kurutulmaları sırasında kuruma kinetiğini kontrol eden faktörler ve kalite üzerine etkileri. *Gıda*. (1) 51-58 ss
- EVANUZ, Ö. ve ÇATALTAŞ, İ. 1989. Gıda İşleme Mühendisliği. İnkılap kitap evi, Kitap, Ankara, 436 ss
- ERTUGAY, M. F. 1996. Bazı tahıl çeşitlerinin su aktivitesi, su buharı sorpsiyon izotermeleri izosterik ısıları ve serbest enerji değişimlerine sıcaklığın etkisi ile sorpsiyon verilerinin farklı izoterm eşitliklerine uygunluklarının belirlenmesi. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı. Doktora tezi, Erzurum, 85 ss
- FENNEMA, O. R. 1985. Food Chemistry. Marcel Dekker Inc. 270 Madison Avenue, New York USA, 991pp
- GENÇTÜRK, M. B., BARKSH, Y. C., HONK, Y. C., and LABUZA, T. P. 1986. Moisture transfer properties of wild rice. *Journal of Food Process Engineering*. 8:243-261.
- HECTOR, A., IGLESÍAS, H. A., CHIRIFE, J. and FERRO FONTAN, C. 1989. On the Temperature Dependence of isosteric heats of water sorption in the dehydrated foods. *Journal of Food Science*. 54 (6): 1620.
- ISSE, M. G., SCHUCMANN, H. and SCHUBERT, HANS. 1993. *Journal of Food Process Engineering*. 16: 147-157.
- LABUZA, T. P., ACOTT, K., TATINI, S. R. and LEE, R. Y. 1976. Water activity determination. *Journal of Food Science*. 41: 910-917.
- LAILER, K. J. and MEISER, J. H. 1987. Physical Chemistry. The Benjamin Publishing, California USA, 919pp

- LANG, K.W., Mc CUNE, I.D. and STEINBERG, M.P. A 1981. Proximity equilibration cell for rapid determination of sorption isotherms. *Journal of Food Science*. 46:936.
- LOMAURO, C.J., and BAKSHI A.S., LABUZA T.P., 1985. Evaluation of food moisture sorption isotherm equations. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*, 18:111-117
- LOONG, I.L., JUMING, T. and JIANSAN, H. 1995. Moisture sorption characteristics of freeze dried blueberries. *Journal of Food Science*. 60(4) 811-815.
- MASKAN, M. and KARATAŞ, M. 1997. Sorption characteristic of whole pinto chio nuts. *Drying Tech.*, (15) 1119-1139.
- MOK, C. and JOEL, D.W. 1991. Moisture adsorption of damaged wheat starch. *American association of cereal chemist*. 68 (4): 405-409.
- MULION, J.L. 1988. Preservation and storage of grains seeds and their products. Lavoisier publishing Inc. New York USA. 250pp
- O' MAHONY, M. 1985. Sensory evaluation of food, statistical methods and procedures. Marcel Dekker Inc., New York USA, p 157, 211pp
- ÖZKAYA, H., 1990. Tahıl ve Ürünleri Analiz Yöntemleri. Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları. Yayın No:14, Ankara, 152 ss.
- SARIKAYA, Y. 1993. Fizikokimya. Gazi büro kitap evi, Ankara, 672 ss
- SOPADE, P.A. and AJISEGERI, E.S. 1994. Moisture sorption study on Nigerian foods maize and sorghum. *Journal of Food Process Engineering* 17:33-56.
- REVADO, C.O., AGUERRE, R.J., SUAREZ, C. 1993. Measuring and modeling the water vapour desorption in sunflower seed. *Int. J. Food Sci. And Tech* 28,
- XUE-WU ZHANG, XIN LIU, DE-XIANG GU, WEI ZHOU, REN-LI WANG and PEN LIU. 1996. Desorption isotherms some vegetables. *J. Sci. Food Agric* 70: 303-306.
- YIDIZ, N. ve BİRCAN, H. 1994. Uygulamalı İstatistik. Atatürk üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları: 308, Ders Kitabı, Erzurum, 212 ss. Yayınları: 144, Kitap, Ankara, 80 ss

ÖZGEÇMİŞ

Mustafa ERBAŞ 1971 yılında Kırşehir'de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Kırşehir'de tamamladı. 1988 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Bilimi ve Teknolojisi Bölümünden 1992 yılında mezun oldu. Ağustos 1993 – Ocak 1995 tarihleri arasında askerlik görevini yaptı.

Ekim 1995 yılından beri Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Araştırma görevlisi olarak görev yapmaktadır.