

**ADSORBAN REÇİNELER KULLANILARAK
ŞEKER ŞURUBU VE ELMA SUYU RENGİNİN
İYİLEŞTİRİLMESİ**

**IMPROVING THE COLOR OF
SUGAR SYRUPS AND APPLE JUICE
BY USING ADSORBENT RESINS**

BURÇE ATAÇ MOGOL

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

GIDA MÜHENDİSLİĞİ Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

2008

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma jürimiz tarafından **GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI 'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan :Prof. Dr. Mehmet MUTLU

Üye (Danışman) : Prof. Dr. Vural GÖKMEN

Üye : Doç. Dr. Mehmet ÖZKAN

ONAY

Bu tez/...../..... tarihinde Enstitü Yönetim Kurulunca kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Erdem YAZGAN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ADSORBAN REÇİNELER KULLANILARAK ŞEKER ŞURUBU VE ELMA SUYU RENGİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ

Burçe Ataç Mogol

ÖZ

Bu araştırmada esmer renkli Maillard reaksiyon ürünlerinin şeker şuruplarından ve esmer renkli bileşiklerin de elma suyundan adsorban reçine üzerine adsorpsiyon prosesinin etkinliği araştırılmıştır. Maillard reaksiyon ürünlerinin stiren divinilbenzen yapıdaki reçine üzerine, farklı sıcaklıklarda (20°, 30°, 40° ve 50°C) ve farklı adsorban miktarlarında gerçekleşen adsorpsiyonunda deneysel verilerin çoklu tabaka adsorpsiyon için geçerli olan GAB izotermine uyduğu görülmüştür. Pseudo – ikinci derece kinetikle gerçekleşen prosesin mekanizmasında ise yüksek şeker konsantrasyonlarında film difüzyonunun hız sınırlayıcı basamak olduğu bulunmuştur. Hesaplanan termodinamik parametrelere göre prosesin ekzotermik ve kendinden gerçekleşen bir proses olduğu, fiziksel adsorpsiyon ve zayıf kimyasal etkileşim mekanizmasıyla gerçekleştiği görülmüştür. Sonuç olarak adsorpsiyon prosesinde film direncini yenmek için şeker şurubu konsantrasyonunun % 50'den az olması gerektiği bulunmuştur. Esmer renkli bileşiklerin elma suyundan adsorban reçine üzerine, farklı reçine konsantrasyonlarında ve elma suyunun farklı °Brix değerlerinde (10°, 20°, 30°Brix) gerçekleştirilen adsorpsiyonunun tek tabaka adsorpsiyon için geçerli olan Langmuir izotermine uyduğu görülmüştür. Adsorpsiyon kinetiği pseudo–ikinci derece olarak tespit edilmiştir. Por difüzyonunun hız sınırlayıcı basamak olduğu bulunmuş, bu Bangham modeliyle de doğrulanmıştır. Ayrıca bu adsorpsiyon prosesinin elma suyundaki organik asit ve şeker kompozisyonunda da bir değişiklik yapmadığı bulunmuştur. Elma sularından adsorban reçineler ile esmer renkli bileşiklerin uzaklaştırılmasında elma suyunun 10° ile 20 °Brix arasında olması önerilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, adsorban reçine, enzimatik esmerleşme, enzimatik olmayan esmerleşme

Danışman: Prof. Dr. Vural Gökmen, Hacettepe Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü

IMPROVING THE COLOR OF SUGAR SYRUPS AND APPLE JUICE BY USING ADSORBENT RESINS

Burçe Ataç Mogol

ABSTRACT

In this research, the effectiveness of adsorption of the dark colored Maillard reaction products from sugar syrup and dark colored compounds from apple juice onto adsorbent resin was studied. The adsorption of Maillard reaction products on the styrene-divinylbenzene copolymer based adsorbent resin at various temperatures (20°, 30°, 40° ve 50°C) and with various adsorbent concentration obeyed to GAB isotherm, which indicated multilayer adsorption. The adsorption process was found to follow pseudo-second order kinetic and the film diffusion governed the adsorption mechanism at high sugar concentrations. Calculated thermodynamic parameters indicated that the adsorption process was exothermic and spontaneous process and also occurred by both physical adsorption and weak chemical interactions. It was concluded that the adsorption process should be performed at sugar concentrations lower than 50% to overcome the film resistance.

Adsorption of dark colored compounds onto adsorbent resin was studied for different adsorbent resin concentrations and different brix ratios of apple juice (10°, 20°, 30° Brix) and it was found that the data of the process fitted well to Langmuir isotherm, which indicated monolayer adsorption. The adsorption process followed pseudo-second order kinetic model. The rate-limiting step was intraparticle diffusion as it was confirmed by Bangham's equation. It was also found that adsorption of color had no effect on organic acid and sugar composition of apple juice. As a result, we recommend that the brix ratio of apple juice was suggested to be between 10 and 20 during the removal of dark colored compounds from apple juice by adsorbent resins.

Keywords: Adsorption, adsorbent resin, enzymatic browning, non-enzymatic browning

Advisor: Prof. Dr. Vural Gökmen, Hacettepe University, Department of Food Engineering

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın belirlenmesi, planlanması ve yürütülmesinde ilgi ve desteğini esirgemeyen, değerli görüş ve katkılarıyla beni yönlendiren tez danışmanım sayın hocam Prof. Dr. Vural GÖKMEN'e,

Elma suyu konsantresini sağlayan Mavideniz A.Ş.'ye,

Reçineleri sağlayan The Dow Chemical Company'e,

Deneysel çalışmalarımnda her türlü yardımlarıyla yanımda olan değerli arkadaşlarım Araş. Gör. Arda SERPEN, Aslı YILDIRIM ve Onur POLAT'a,

Tez yazımında hep yanımda olan, tecrübelerini ve manevi desteğini esirgemeyen her zaman heyecanımı paylaşan değerli arkadaşım Araş. Gör. Özge ÇETİNKAYA AÇAR'a,

Her zaman motive edip sevgisiyle güç veren canım halam Müheyya YARGIÇ, eniştem Armağan YARGIÇ, kuzenlerim İlker ve İpek YARGIÇ'a

Her zaman olduğu gibi tez çalışmam sırasında da sevgisini, ilgisini, maddi manevi desteklerini benden esirgemeyen canım annem Fatma ATAÇ ve dedem Ali Cevdet ATAÇ'a

Uzakta da olsa her zaman varlığını, desteğini ve sevgisini içimde hissettiğim canım babam Emin Ferda ATAÇ'a

Teşvik ve yardımlarıyla hep yanımda olan sevgili eşim Ali Can MOGOL'a

en içten teşekkürlerimi sunarım.

Burçe ATAÇ MOGOL

Bu tez çalışması kapsamında elde edilen sonuçlar, aşağıda belirtilen makalelerde yayınlanmıştır:

Serpen, A., Ataç, B. and Gökmen, V.,2007, Adsorption of Maillard reaction products from aqueous solutions and sugar syrups using adsorbent resin, Journal of Food Engineering 82, 342-350

Ataç, B. and Gökmen, V., 2008, Adsorption of dark colored compounds in apple juice – Effects of initial soluble solid concentration on adsorption kinetics and mechanism, Journal of Food Process Engineering (DOI: 10.1111/j.1745-4530.2008.00339.x)

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
1 . GİRİŞ.....	1
2 . LİTERATÜR ÖZETİ.....	3
2.1 . Esmerleşme	3
2.1.1 . Enzimatik Esmerleşme	3
2.1.2 . Enzimatik Olmayan Esmerleşme Reaksiyonları	3
2.1.2.1 . Maillard Reaksiyonu	3
2.1.2.2 . Karamelizasyon	5
2.2 . Şeker Şurubundaki Esmerleşme Sorunu	6
2.3 . Elma Suyundaki Esmerleşme Sorunu.....	6
2.4 . Adsorpsiyon	7
2.4.1 . Ayırmanın Temeli	8
2.4.2 . Fiziksel sorpsiyon (Fizisorpsiyon).....	8
2.4.3 . Kimyasal sorpsiyon (Kemisorpsiyon).....	8
2.4.4 . Elektrostatik sorpsiyon (İyon Değişimi).....	9
2.4.5 . Fiziksel ve Kimyasal Sorpsiyon Arasındaki Farklar	9
2.5 . Adsorban maddeler.....	10
2.5.1 . Aktif karbon	11
2.5.2 . Alumina	11
2.5.3 . Adsorban Reçineler	12
2.5.4 . İyon Değiştirici Reçineler	13

İÇİNDEKİLER DİZİNİ (devamı)

	<u>Sayfa</u>
2.6 . Adsorpsiyon İzotermi 13	13
2.7 . Adsorpsiyon Kinetiği 14	14
2.8 . Adsorpsiyon Mekanizması 15	15
3 . MATERYAL VE METOT 17	17
3.1 . Materyal 17	17
3.2 . Metotlar 17	17
3.2.1 . Şeker Şuruplarında Renk Adsorpsiyonu 17	17
3.2.1.1 . Maillard Reaksiyon Ürünlerinin Hazırlanması 17	17
3.2.1.2 . Şeker Şuruplarının Hazırlanması 18	18
3.2.1.3 . Adsorpsiyon Sistemi İçin Çözeltilerin Hazırlanması 18	18
3.2.1.4 . Adsorpsiyon Prosesi 20	20
3.2.2 . Elma Sularında Renk Adsorpsiyonu 20	20
3.2.2.1 . Adsorpsiyon Prosesi 21	21
3.2.2.2 . Elma Suyu Bileşenlerinin Analizi 21	21
3.2.3 . Adsorpsiyon İzotermi 22	22
3.2.3.1 . Langmuir İzotermi 23	23
3.2.3.2 . Freundlich İzotermi 24	24
3.2.3.3 . BET İzotermi (Brunauer – Emmett – Teller) 25	25
3.2.3.4 . GAB (Guggenheim – Anderson – de Boer) İzotermi 26	26
3.2.4 . Adsorpsiyon Kinetiği 26	26
3.2.5 . Adsorpsiyon Mekanizması 27	27
3.2.6 . Adsorpsiyon Termodinamiği 29	29
4 . SONUÇLAR VE TARTIŞMA 31	31
4.1 . Şeker Şurubunda Adsorpsiyon Prosesi 31	31
4.1.1 . Adsorpsiyon Verimi 31	31
4.1.2 . Adsorpsiyon İzotermi 32	32
4.1.3 . Adsorpsiyon Kinetiği 34	34

İÇİNDEKİLER DİZİNİ (devamı)

Sayfa

4.1.3.1 . Pseudo – Birinci Derece Kinetik Model.....	34
4.1.3.2 . Pseudo – İkinci Derece Kinetik Model	36
4.1.4 . Adsorpsiyon Mekanizması	40
4.1.5 . Adsorpsiyon Termodinamiği.....	44
4.2 . Elma Suyunda Adsorpsiyon Prosesi.....	47
4.2.1 . Adsorpsiyon Verimi	47
4.2.2 . Adsorpsiyon İzotermi.....	48
4.2.3 . Adsorpsiyon Kinetiği.....	49
4.2.4 . Adsorpsiyon Mekanizması	51
4.2.5 . Adsorpsiyonun Elma Suyu İçeriği Üzerine Etkisi.....	55
5 . SONUÇLAR VE ÖNERİLER	57
6 . KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ.....	63

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Maillard reaksiyonu.....	5
Şekil 2.2. Şeker şuruplarında adsorban reçine kullanımı	12
Şekil 2.3 Adsorpsiyon izoterm tipleri.....	14
Şekil 2.4. Poröz adsorbanda gerçekleşen adsorpsiyonun kütle transferi aşamaları	16
Şekil 3.1. Kesikli adsorpsiyon prosesi deney düzeneği	20
Şekil 3.2 Tek tabakalı adsorpsiyonun şematik gösterimi	23
Şekil 3.3 Farklı n_f değerlerine sahip Freundlich izotermi	24
Şekil 3.4 Çok tabakalı adsorpsiyonun şematik gösterimi.....	25
Şekil 4.1 Farklı adsorban reçine konsantrasyonlarında uzaklaşan Maillard reaksiyon ürününün zamanla % değişimi (30°C).....	32
Şekil 4.2 Maillard reaksiyon ürünlerinin 30°C'de gerçekleşen adsorpsiyon prosesine ait adsorpsiyon izotermi	33
Şekil 4.3 Farklı sıcaklıklarda pseudo – birinci derece kinetik model grafiği, (Reçine = 10 g/l)	35
Şekil 4.4 Farklı konsantrasyona sahip şeker şuruplarında gerçekleşen adsorpsiyon prosesine ait pseudo – birinci derece kinetik model grafiği (T = 20°C, Reçine= 10 g/L).....	35
Şekil 4.5. Farklı sıcaklıkta gerçekleşen adsorpsiyon prosesine ait pseudo – ikinci derece kinetik model grafiği (Reçine = 10 g/l)	37
Şekil 4.6. Farklı konsantrasyona sahip şeker şuruplarında gerçekleşen adsorpsiyon prosesine ait pseudo – ikinci derece kinetik model grafiği (T = 20°C, Reçine = 10 g/l)	37
Şekil 4.7 Şeker şurubu konsantrasyonunun adsorpsiyon hızındaki azalmaya etkisi (T = 20°C, Reçine = 10 g/l)	40
Şekil 4.8 Şeker şuruplarında gerçekleşen adsorpsiyona ait por difüzyon grafiği (T = 20°C, Reçine = 10 g/l)	41
Şekil 4.9 Şeker şuruplarında gerçekleşen adsorpsiyona ait film difüzyon grafiği (T = 20°C, Reçine = 10 g/l).....	42
Şekil 4.10 Şeker şuruplarında gerçekleşen adsorpsiyona ait por difüzyon grafiği (T = 20°C, Reçine = 10 g/l).....	43
Şekil 4.11 Maillard reaksiyonunun adsorban reçineye adsorpsiyonuna ait Arrhenius grafiği	45

ŞEKİLLER DİZİNİ (devamı)

Sayfa

Şekil 4.12 Maillard reaksiyonunun adsorban reçineye adsorpsiyonuna ait van't Hoff grafiği.....	46
Şekil 4.13 Adsorplanan esmer renkli bileşiklerin zamanla değişimi, reçine derişimi 10 g/l	48
Şekil 4.14 10 °Brix elma suyundan esmer renkli bileşiklerin adsorpsiyonuna ait izoterm eğrileri.....	49
Şekil 4.15 Elma suyundan esmer renkli bileşiklerin adsorpsiyonuna ait pseudo – birinci derece kinetik model grafiği (T = 30°C, Reçine = 10 g/l)	50
Şekil 4.16 Elma suyundan esmer renkli bileşiklerin adsorpsiyonuna ait pseudo – ikinci derece kinetik model grafiği (T = 30°C, Reçine = 10 g/l).....	50
Şekil 4.17 Elma suyu adsorpsiyonuna ait por difüzyon model grafiği, (T = 30°C, Reçine = 10 g/l)	52
Şekil 4.18 Elma suyundan esmer renkli bileşiklerin adsorpsiyonuna ait film difüzyon grafiği (Reçine = 10 g/l).....	53
Şekil 4.19 Elma suyundan esmer renkli bileşiklerin adsorpsiyonuna ait por difüzyon grafiği (Reçine = 10 g/l).....	53
Şekil 4.20 Elma suyundan esmer renkli bileşiklerin adsorpsiyonuna ait Bangham model grafiği(T = 30 C, Reçine = 10 g/l).....	54
Şekil 4.21 Elma suyundan esmer renkli bileşiklerin adsorpsiyonu işleminin klorejenik asit üzerine etkisi, (Reçine = 10 g/l)	55
Şekil 4.22 Elma suyundan esmer renkli bileşiklerin adsorpsiyonu işleminin şeker bileşimi üzerine etkisi (Reçine = 10 g/l)	56

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Fiziksel ve kimyasal sorpsiyonun karşılaştırması	10
Çizelge 3.1 Farklı Reçinelerin Tipik Özellikleri.....	19
Çizelge 4.1 30°C'deki Maillard reaksiyon ürünlerinin adsorpsiyonuna ait izoterm katsayıları	34
Çizelge 4.2 Maillard reaksiyon ürünlerinin farklı sıcaklıkta gerçekleşen adsorpsiyon prosesine ait kinetik sonuçları	38
Çizelge 4.3 Farklı konsantrasyona sahip şeker şuruplarında gerçekleşen adsorpsiyon prosesine ait kinetik sonuçlar (T=20°C).....	39
Çizelge 4.4 Şeker şuruplarında gerçekleşen adsorpsiyona ait por difüzyon hız katsayısı, film ve por difüzyon katsayısı değerleri (T=20°C).....	43
Çizelge 4.5a Şeker şuruplarında gerçekleşen adsorpsiyona ait Gibbs serbest enerjisi değerleri	46
Çizelge 4.5b Şeker şuruplarında gerçekleşen adsorpsiyona ait termodinamik parametreler	47
Çizelge 4.6 Elma suyundan esmer renkli bileşiklerin adsorpsiyonuna ait kinetik veriler (T = 30°C, Reçine = 10 g/l)	51
Çizelge 4.7 Farklı °Brix değerlerine sahip elma sularına ait difüzyon katsayıları ve Bangham model katsayıları (T = 30°C, Reçine = 10 g/l).....	54

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

α	Bangham modeli eşitlik katsayısı (boyutsuz)
A	Denge anındaki çözeltinin absorbans değeri
A_f	Arrhenius faktörü (g reçine /dakika)
A_0	$t=0$ anında çözeltinin absorbans değeri
C_{ad}	Denge anında birim hacimde, adsorplanan adsorbat miktarı (1 / litre)
C	Denge anında birim hacim sıvı fazda kalan adsorbat miktarı (1 / litre)
C_0	Başlangıçtaki sıvı faz konsantrasyonu (boyutsuz)
C_e	Denge durumunda sıvı faz konsantrasyonu (boyutsuz)
DAD	Diyod array dedektörü
D_f	Film difüzyon katsayısı (cm^2/s)
D_p	Por difüzyon katsayısı (cm^2/s)
E_a	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
HMF	5-dehidroksimetil-2-furaldehit
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
k	Çoklu tabaka bölgesindeki sorpsiyon ısıyla ilgili GAB parametresi (boyutsuz)
k_0	Bangham modeli eşitlik katsayısı (boyutsuz)
k_1	Pseudo birinci derece hız sabiti (1 / dakika)
k_2	Pseudo ikinci derece hız sabiti (g reçine / dakika)
K_c	Denge sabiti (boyutsuz)

k_{id}	Por difüzyon hız sabiti ($1 / g \text{ reçine} \cdot \text{dakika}^{1/2}$)
K_{BET}	BET izoterm sabiti (boyutsuz)
K_{GAB}	Tek tabaka bölgesindeki sorpsiyon ısıyla ilgili GAB parametresi (boyutsuz)
K_f	Ampirik Freundlich sabiti (boyutsuz)
K_L	Adsorpsiyon denge sabiti (boyutsuz)
L	Çözelti hacmi (litre)
m	1 litre çözültide bulunan adsorban kütlesi, g/l
n_f	Heterojenlikle ilgili Freundlich sabiti (boyutsuz)
q_e	Denge anındaki birim adsorbanın adsorpladığı adsorbat miktarı ($1 / g \text{ reçine}$)
q_0	Tek tabakada adsorplanabilecek maksimum adsorbat miktarı ($1 / g \text{ reçine}$)
q_t	t anındaki birim adsorban fazındaki ortalama adsorbat konsantrasyon ($1 / g \text{ reçine}$)
R	Gaz sabiti ($8,314 \text{ J / mol K}$)
Stiren-DVB	Stiren-divinil-benzen
T	Sıcaklık ($^{\circ}\text{K}$)
t	Zaman (dakika)
θ	Adsorpsiyon yüzeyindeki dolu bölge kesri (boyutsuz)
V	Çözelti hacmi (ml)
ΔG	Gibbs serbest enerjisi (kJ/mol)
ΔH	Entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔS	Entropi değişimi ($\text{J/mol}\cdot\text{K}$)

1. GİRİŞ

Gıdalardaki en önemli kalite kriterlerinden birisi renktir. Gıdaların işlenmesi sırasında ya da sonrasında kahverengi renkli bileşikler oluşup esmerleşmeye neden olmaktadır. Esmerleşme oluşumunda, karamelizasyon, enzimatik ya da enzimatik olmayan reaksiyonlar gibi birçok reaksiyon yer almaktadır (Manzocco et al., 2001). Reaksiyon sonucu oluşan ürünler polimer yapısındadır ve reaksiyonun ileri aşamalarında bu polimer yapı büyüme eğilimindedir. Gıdalarda ürün renginin koyulaşması kimi zaman istenen bir özellikken, kimi zaman da ürünün kalitesini olumsuz etkilemektedir.

Berrak meyve suyu konsantreleri veya şeker şurupları uzun süre depolandıklarında, esmerleşme reaksiyonları sonucu oluşan polimerler büyüyerek çözünürlüklerini kaybetmektedirler. Bunun sonucunda esmer rengin yanı sıra bulanıklık da meydana gelmektedir. Bu sorunların giderilmesi için gıda endüstrisinde adsorpsiyon prosesinden faydalanılmaktadır. Son yıllarda seçiciliğinin fazla olması, kullanımının kolay olması ve kolay rejenere edilebilmesi nedeniyle aktif karbon yerine adsorban reçineler proseslerde yer bulmaktadır. Proses mühendisliği bakımından adsorpsiyonun etkin biçimde yürütülmesi için uygun şartların belirlenmesine gereksinim duyulmaktadır.

Meyve suyu konsantresi ve şeker şurubu yüksek kuru madde içeriğine sahip ürünlerdir. Özellikle şeker şuruplarının yüksek şeker konsantrasyonlarından dolayı adsorpsiyon prosesinde film direnci hız kısıtlayıcı olarak ortaya çıkmaktadır. Oysa etkin bir adsorpsiyon işleminde film direncinin en düşük seviyede tutulması gerekmektedir.

Bu çalışma Maillard reaksiyon ürünlerinin şeker şurubundan adsorpsiyonu ve esmer renkli bileşiklerin elma suyundan adsorpsiyonu olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmanın amacı şeker şuruplarından Maillard reaksiyon ürünlerinin adsorpsiyonunun optimum koşullarını tespit etmek için prosese ait izoterm, adsorpsiyon kinetiğinin ve mekanizmasının belirlenmesidir.

Çalışmanın ikinci aşamasında ise, farklı °Brix değerlerine sahip elma sularında esmer renkli bileşiklerin adsorban reçine üzerine adsorpsiyonuna ait izoterm, adsorpsiyon kinetiği ve mekanizmasının belirlenmesi; adsorpsiyon kinetiği ve mekanizmasının tespit edilmesi

amaçlanmıştır. Ayrıca adsorpsiyon prosesinin elma suyu bileşenleri (fenolik bileşikler, organik asitler ve şekerler) üzerine etkisi de araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, elma suyu konsantrelerinde ve şeker şuruplarında renk iyileştirme amacıyla, adsorban reçineler kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon prosesinin optimum koşullarının belirlenmesi bakımından önem taşımaktadır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Esmerleşme

Tüketicilerin gıda kalitesini değerlendirirken karşılaştıkları ilk özellik gıdanın rengidir. Gıdalarda meydana gelen esmerleşme, enzimatik ve enzimatik olmayan esmerleşme olmak üzere iki yolla gerçekleşmektedir.

2.1.1. Enzimatik Esmerleşme

Meyve ve sebzelerde; çarpma, kesme, kabuk soyma, dilimleme v.b. gibi mekaniki zedelenmelerle bazı renk değişimleri meydana gelmektedir. Bu renk değişimleri enzimlerle katalizlenen oksidasyon reaksiyonlarıdır. Enzimatik esmerleşme reaksiyonlarında fenolik bileşikler ve spesifik oksidasyon enzimleri rol oynamaktadır.

Enzimatik yolla esmerleşme reaksiyonlarında rol alan oksidasyon enzimleri, değişik isimlerle bilinse de tümüne birden polifenoloksidaz enzimleri denilmektedir. Enzimatik esmerleşme, polifenollerin polifenoloksidaz enzimleriyle oksidasyonu şeklinde tanımlanmaktadır. Enzimatik esmerleşmeler, özellikle elma, muz, şeftali, patates, patlıcan ve mantar gibi meyve ve sebzelerde ortamda oksijenin bulunması durumunda çok hızlı gerçekleşmektedir (Acar ve Gökmen, 2005).

2.1.2. Enzimatik Olmayan Esmerleşme Reaksiyonları

2.1.2.1. Maillard Reaksiyonu

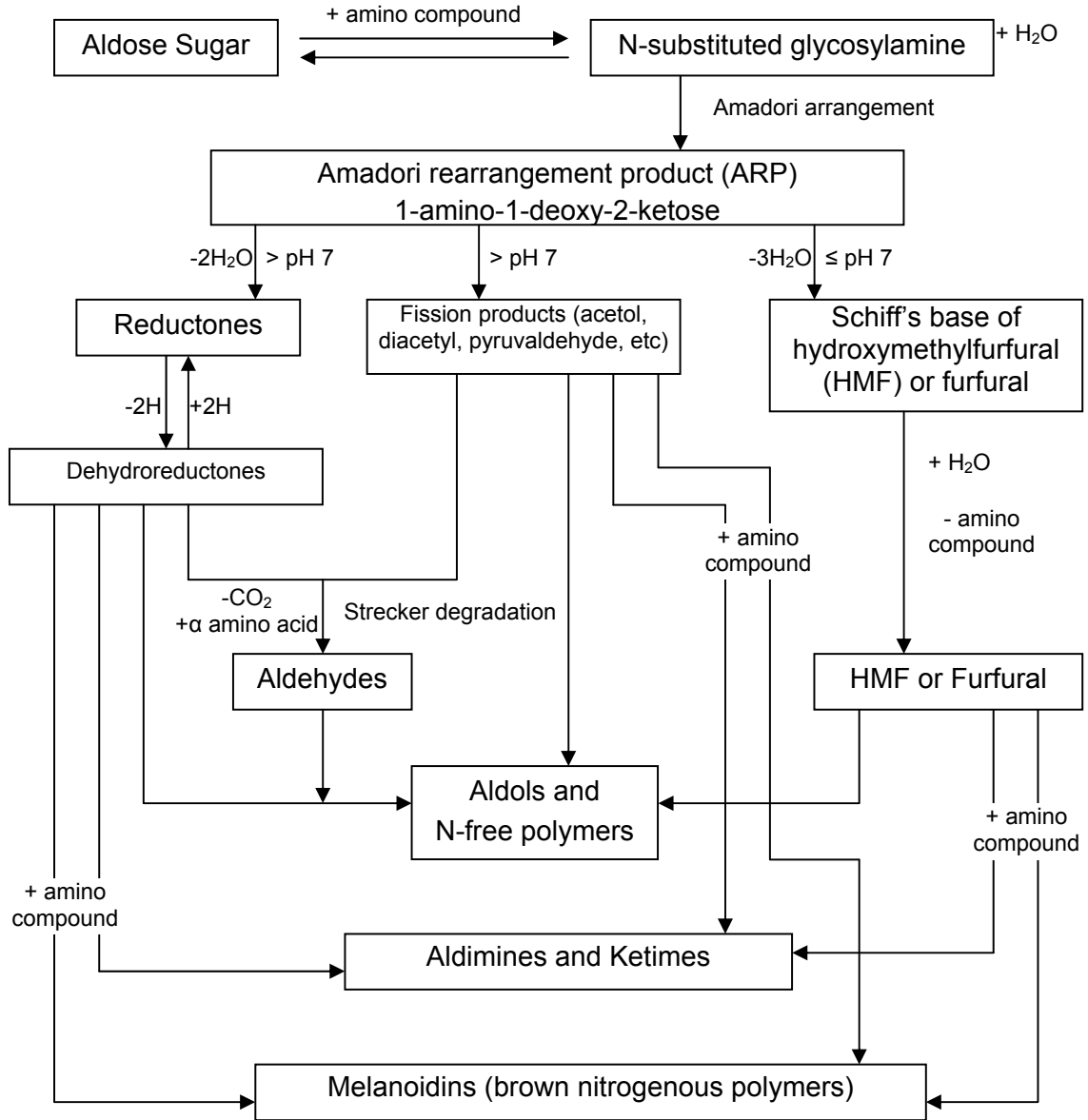
Enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonu olarak da adlandırılan Maillard reaksiyonu gıdalarda serbest amino asit, peptid veya proteinlerin yapısında bulunan serbest amino grubu ile indirgen şekerler arasında meydana gelen bir dizi reaksiyondur. Reaksiyon sonunda, melanoidin adı verilen esmer renkli azotlu bileşikler oluşmaktadır. Reaksiyon sonucu oluşan maddeler gıdalarda renk, koku ve tat gelişimi olarak kendini göstermektedir. Maillard reaksiyonu ekmek kabuğunda istenen rengin oluşmasında, kavrulmuş kahve çekirdeğindeki istenilen flavorun oluşmasındaki gibi bazı gıdalarda istenen bir reaksiyondur.

Serbest amino asitlerin Maillard reaksiyonuna girerek kaybedilmesi gıdalarda beslenme düzeyinin azalmasına sebep olmaktadır. Örneğin, serbest ϵ -amino asit grubu içermesi nedeniyle lizin en reaktif amino asittir. Bir esansiyel amino asit

olması nedeniyle insan beslenmesi için önemli olan lizin, bir çok gıdada sınırlı düzeyde bulunmaktadır. Lisinin Maillard reaksiyonuna girerek kaybedilmesi proteinlerin beslenme düzeyini önemli miktarda azaltmaktadır.

Reaksiyonun hızı ve oluşan ürünler, reaksiyona giren amino bileşiği ile şekerin özelliklerine bağlıdır. Bu nedenle değişik gıdalar bileşimlerine göre farklı esmerleşme özellikleri gösterirler.

Maillard reaksiyonunun başlangıcında bir amino asit veya proteinin yapısındaki amino grubu ile aldoz veya ketoz şekerin reaksiyonu sonucu glikozil amin oluşur. Glikozil amin Amadori dönüşümü tipinde bir reaksiyona girer. Örneğin, indirgen şeker D-Glukoz ise Amadori reaksiyonu sonucu 1-amino-1-deoksi-D-fruktoz'un bir türevi oluşur. Reaksiyon özellikle pH 5 veya daha düşük olan ortamlarda devam eder ve bir 3-deoksiglikozuloz oluşur. Bu da daha sonra dehidrate olur. Sonunda bir furan türevi oluşur. Bir heksoz için ürün 5-dehidrosimetil-2-furaldehittir (HMF). Daha az asidik (pH 5'ten yukarı) koşullarda halka yapıdaki reaktif bileşikler (HMF ve diğerleri) çabucak polimerize olarak esmer renkli ve çözünmez özellikteki azotlu bileşiklere dönüşür (Saldamlı, 2005). Reaksiyon şeması Şekil 2.1'de gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Maillard Reaksiyonu (Hodge, 1953)

2.1.2.2. Karamelizasyon

Karamelizasyon karbonhidratların yüksek sıcaklıklara maruz kaldıkları zaman meydana gelen bir grup reaksiyona verilen ortak isimdir. Karamelizasyon da Maillard reaksiyonu gibi enzimatik olmayan esmerleşme olarak adlandırılmaktadır. Ancak bu reaksiyonlar Maillard reaksiyonlarından farklılık gösterir çünkü reaksiyonlarda amino grupları yer almaz. Orta dereceli ısı işleme göreceli olarak dayanıklı olan şekerler, sıcaklık 120°C'yi geçtiğinde pirolize olurlar. Reaksiyon, indirgen şekerlerin dehidrasyonu ile başlamaktadır. Şekerler susuz veya konsantre çözeltilerde ısıtıldıklarında bir seri reaksiyon zincirinden geçerek renkleri koyulaşır.

Tatta da bazı değişiklikler meydana gelir. Reaksiyonun kontrol edilmediği durumlarda istenmeyen yanık ve acı ürünler oluşmaktadır.

2.2. Şeker Şurubundaki Esmerleşme Sorunu

Şeker şuruplarındaki esmerleşme Maillard reaksiyonunun bir sonucudur. İndirgen şeker ve bir amino bileşiminin birlikte meydana getirdiği başlangıç reaksiyonunu takiben oluşan art arda ve paralel reaksiyonlar sonucu renkli ve renksiz ürünler oluşmaktadır (Maillard, 1912; Hodge, 1953; Martins and Van Boekel, 2005). Melanoidinler, Maillard reaksiyonunun polimerik yapıda renkli son ürünleridir (Morales and Jimenez-Perez, 2004).

Şeker şurupları genellikle bir çok gıda sistemine bileşen olarak eklenmektedir, böylece eklendikleri gıdanın özelliklerini de etkilemektedirler (Kearsley, 1978). Yüksek sıcaklıkta kaynatılarak üretilen şekerlerin üretiminde, glukoz şuruplarında renk oluşması şekerleme endüstrisinde önemli bir problem olmuştur, sonuçta renk ve kötü koku oluşumu kabul edilebilirliği azaltmıştır (Kearsley and Brich, 1985). Bu nedenle şeker şuruplarında meydana gelen renk probleminin çözülmesi önem teşkil etmektedir. Glukoz şuruplarında depolama sırasındaki renk gelişimini etkileyen faktörler, renk oluşumuna ait mekanizma ve kinetik daha önce bir çok araştırmacı tarafından çalışılmıştır (Ramchander and Feather, 1975; Kearsley, 1978; Sapers, 1993; Bostan and Boyacıoğlu, 1997, Raisi and Aroujalian, 2007).

Diğer yandan şeker şuruplarındaki son rengin açılması için adsorpsiyon prosesi gibi etkili metotlar hakkında yeterli bilgi bulunmamaktadır. Sıvı faz adsorpsiyon prosesinin rengin, kokunun, organik ve inorganik kirliliklerin uzaklaştırılmasında çok etkili bir proses olduğu birçok araştırmacı tarafından ortaya konulmuştur (Carabasa et al., 1998; Gökmen and Serpen, 2002; Kumar and Kumaran, 2005; Karthikeyan et al., 2005).

2.3. Elma Suyundaki Esmerleşme Sorunu

Gıdalarda proses ve depolama sırasında oluşan esmerleşme, gıdada istenmeyen renk ve tat oluşumuyla kendini göstermektedir. Meyve sularındaki en önemli sorun, proses ya da depolama sırasında meydana gelen enzimatik ya da enzimatik olmayan esmerleşme ve sonradan açığa çıkan bulanıklıktır. Bu nedenle

meyve sularının kalitesini koruyabilmek için esmerleşmenin kontrol altına alınması gerekmektedir (Qui et al., 2007).

Durultma aşamasından sonra elma suyu berrak olmasına rağmen, depolama sırasında istenmeyen bir bulanıklık oluşabilmekte bu da renkte değişimine yol açmaktadır. Elma suyunda meydana gelen esmerleşmeden büyük ölçüde fenolik bileşikler sorumludur (Gökmen et al., 1998). Bu nedenle esmerleşmenin engellenmesi için fenolik bileşiklerin azaltılması gerekmektedir.

Esmerleşme ve sonradan oluşan bulanıklığın neden olduğu renk değişimini azaltmak için bir çok metot geliştirilmiştir. Meyve suyu endüstrisinde stabilizasyon için geleneksel bir uygulama olarak jelatin ve bentonit yaygın olarak kullanılmaktadır. 1980'lerden beri fenolik bileşiklerin adsorpsiyonuna karşı yüksek seçiciliğe sahip olduğu için polivinilpolipirrolidon da elma suyunda ultrafiltrasyondan sonra kullanılmaktadır (Hums et al., 1980; Vogt, 1987). Reçineler de elma suyundan esmer renkli bileşiklerin adsorpsiyonunda etkili adsorban maddelerdir (Gökmen and Serpen, 2002). Polietersülfon ve polivinilpolipirrolidon membranlar da tekli ultrafiltrasyon prosesinde esmer renkli bileşikleri adsorplayabilmektedirler (Borneman et al., 1997; Borneman et al., 2001).

2.4. Adsorpsiyon

McCabe et al. (1993)'de tanımlandığına göre adsorpsiyon terimi karışımların gaz ya da sıvı bileşenlerinin, porlu katıların dış ve/veya iç yüzeylerinden tutulmasını içermektedir. Kimya mühendisliğinde adsorpsiyon, katı bir adsorban yüzeyi üzerine bir akışkanın bir fazının spesifik bileşenlerinin transfer edildiği ayırma prosesi olarak tanımlanmaktadır (Inglezakis and Poulopoulos, 2006a). Adsorpsiyon prosesi kesikli sistem olarak uygulanabildiği gibi (Mutlu et al., 1997a; Serpen and Gökmen, 2002), sürekli sistem olarak kolonlarda da gerçekleştirilebilmektedir (Hızarcıoğlu, 1997; Mutlu et al., 1997b).

Adsorpsiyon prosesinde adsorplanan materyale *adsorbat*, adsorplayan materyale de *adsorban* denmektedir. Adsorban madde olarak kullanılan materyalin geniş yüzey alanına sahip olması gerekmektedir. Poröz katının kullanılması çok geniş yüzey alanı ya da yüksek mikropor hacmi sağlamaktadır ve bu geniş yüzey alanı ya da mikropor hacmiyle yüksek adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmaktadır. Ancak

bu poröz ortamdaki porların boyutu küçüktür ve adsorbat molekülü, iç yüzey alanına ya da mikropor hacmine doğru yolunu bulmak zorundadır. Bu yol bulma, moleküler akışa karşı difüzyon direnci meydana getirir. Adsorpsiyon kapasitesinin anlaşılması, denge ile ilgiliyken, difüzyonel direncin anlaşılması kinetik ile ilgilidir ve adsorpsiyon prosesinin tam olarak anlaşılabilmesi için denge ve kinetik analizleri gereklidir (Do, 1998).

2.4.1. Ayırmanın Temeli

Adsorpsiyon, sterik, denge ve kinetik mekanizmaları olmak üzere üç farklı mekanizmaya dayanmaktadır. Sterik ayırma mekanizmasında, poröz katı madde, küçük moleküllerin girmesine izin verirken, büyük molekülleri engelleyen por boyutlarına sahiptir. Denge mekanizmasında da tercihen daha güçlü adsorplanan türler katı tarafından uzaklaştırılmaktadır. Kinetik mekanizması ise farklı türlerin farklı difüzyon hızlarında olmasına dayanmaktadır ve böylece tercihen daha fazla difüzlener tür katı tarafından uzaklaştırılmaktadır.

Bağlanmanın tipine bağlı olarak adsorpsiyon iki sınıfa ayrılmaktadır; fiziksel sorpsiyon ve kimyasal sorpsiyon. İyon değişimi de sorpsiyon prosesi olarak üçüncü bir sınıf olarak ortaya çıkmaktadır.

2.4.2. Fiziksel sorpsiyon (Fizisorpsiyon)

Fiziksel adsorpsiyon temel olarak adsorbat molekülü ve adsorban yüzeyini oluşturan atomlar arasındaki oldukça zayıf van der Waals kuvveti ve elektrostatik kuvvet ile meydana gelmektedir. Bu nedenle adsorban maddeler öncelikle yüzey alanı ve polarite gibi yüzey özellikleri ile karakterize edilirler. Fizisorpsiyonda, yaklaşık aynı adsorpsiyon ısıyla birden fazla katman oluşabilmektedir ve adsorpsiyon ısı birkaç kcal/mol'dür. Bundan dolayı bu tip adsorpsiyon sadece 150°C'nin altındaki sıcaklıklarda stabildir.

2.4.3. Kimyasal sorpsiyon (Kemisorpsiyon)

Kemisorpsiyon spesifik yüzey bölgeleri ile çözünen madde arasında elektron değişimini ya da iyon paylaşımını kapsamaktadır ve sonuç olarak bir kimyasal bağ oluşmaktadır. Sonuç olarak fizisorpsiyondan daha güçlüdür. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda da daha stabildir. Genelde sadece bir molekül katmanı adsorplanabilir (Inglakis and Pouloupoulos, 2006.a)

2.4.4. Elektrostatik sorpsiyon (İyon Değişimi)

Yüzeydeki yüklü bölgelere elektrostatik kuvvetler ile çözültide bulunan iyonik karakterdeki maddelerin çekilmesi sonucu oluşmaktadır (Hızarcıoğlu, 1997). İyon ile yüklü fonksiyonel gruplar arasında Coulomb etkileşim kuvvetleri vardır ve çoğunlukla iyon değişimi olarak sınıflandırılır.

2.4.5. Fiziksel ve Kimyasal Sorpsiyon Arasındaki Farklar

Fiziksel ve kimyasal sorpsiyonun en önemli özellikleri Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1’de görüldüğü üzere, fiziksel ve kimyasal sorpsiyon bir çok açıdan birbirinden ayrılmaktadır. Bunun temelinde kimyasal ve fiziksel etkileşimlerin birbirinden ayrılması yer almaktadır. İlk olarak bu iki adsorpsiyon tipinin adsorpsiyon entalpileri farklıdır. Kimyasal sorpsiyonda kimyasal bir bağ oluştuğundan daha büyük bir entalpiye ihtiyaç vardır. Bir başka nokta ise fiziksel sorpsiyonda adsorbat – adsorban sistemlerinde spesifik olmayan bir adsorpsiyonun gerçekleşmesidir. Ancak kimyasal sorpsiyonda spesifik bir reaksiyon gerçekleşmektedir. Fiziksel ile kimyasal sorpsiyon arasındaki bir diğer önemli fark ise adsorplanmış tabakanın kalınlığıdır. Fiziksel sorpsiyonda çoklu tabaka bir adsorpsiyon gerçekleşirken, kimyasal sorpsiyonda tek tabakalı bir adsorpsiyon vardır. Bir adsorban – adsorbat sisteminde gerçekleşen adsorpsiyonun tipi, adsorban madde ve adsorplanan materyalin yapısına, yüzeyin reaktivitesine, adsorpsiyonun sıcaklık ve basıncına bağlıdır (Bansal and Goyal, 2005).

Çizelge 2.1. Fiziksel ve kimyasal sorpsiyonun karşılaştırması (Inglakis and Pouloupoulos, 2006a)

Özellik	Kimyasal sorpsiyon	Fiziksel sorpsiyon
Adsorpsiyonun gerçekleştiği sıcaklık aralığı	Hemen hemen limitsiz, ama verilen bir molekül sadece küçük bir aralıkta verimli olarak adsorplanabilir	Gazın yoğunlaşma noktasının yakınında ya da altında
Adsorpsiyon entalpisi	Geniş aralıkta, kimyasal bağın gücüne bağlı-tipik olarak 40-800 kJ/mol	Molekül kütlesi, polaritesi gibi faktörlere bağlı ama tipik olarak 5-40 kJ/mol
Adsorpsiyon niteliği	Genelde ayrışmalı ve geri dönüşümsüz olabilir	Ayrışmalı değil ve geri dönüşümlü
Doygunluk	Bir katmanla sınırlı	Çok katmanlı tutma mümkün
Adsorpsiyon kinetiği	Çok değişken; genelde etkinleştirilmiş.	Hızlı, çünkü etkinleştirilmemiş proses

2.5. Adsorban maddeler

Poröz katı, adsorpsiyon prosesinin kritik değişkenidir. Prosesin başarılı ya da başarısız olması, katının hem denge, hem de kinetiğinde nasıl rol oynadığına bağlıdır. Kapasite yüksek ancak kinetik olarak yavaş bir katı iyi seçim değildir. Çünkü adsorbat molekülünün partikülün içlerine ulaşması çok uzun zaman almaktadır. Diğer yandan kinetik olarak hızlı, ancak düşük kapasitedeki bir katı da iyi bir seçim değildir çünkü istenen adsorpsiyon değeri için yüksek miktarda katı gerekmektedir. Yani iyi bir katı hem iyi adsorpsiyon kapasitesine hem de iyi bir kinetiğe sahip olmalıdır. Bu iki kriteri karşılamak için şu görüşler karşılanmalıdır:

- (a) Katı, geniş yüzey alanına ya da mikropor hacmine sahip olmalıdır.
- (b) Katı, moleküllerin içlere taşınımı için oldukça büyük por ağına sahip olmalıdır.

İlk kriterin karşılanması için, poröz katı makul porozitede, küçük por büyüklüğüne sahip olmalıdır. Bu da iyi bir katının mikropor ve makropor aralığı olmak üzere iki por aralığının bir kombinasyonuna sahip olması gerektiğini önermektedir. Bu sınıflandırma IUPAC tarafından tavsiye edilmiştir ve por büyüklük aralığını açıklamakta sıkça kullanılmaktadır.

Mikroporlar $d < 2 \text{ nm}$

Mezoporlar $2 < d < 50 \text{ nm}$

Makroporlar $d > 50 \text{ nm}$

Bu sınıflandırma gelişigüzel bir sıralandırma olup, azotun, çok çeşitli porlu katılar üzerine normal kaynama noktasında adsorplanması baz alınmıştır. Endüstride çoğunlukla kullanılan ve bu iki kriteri iyi şekilde sağlayan en pratik katı maddeler aktif karbon, zeolit, alumina, silika jel ve adsorban reçinelerdir.

Büyük adsorpsiyon kapasitesi sağlamak için geniş spesifik yüzey alanı tercih edilmektedir. Mikropor boyutu, adsorbat molekülünün adsorpsiyon yüzeyine ulaşabilirliğini belirlemektedir. Dolayısıyla mikropoların por büyüklük dağılımı adsorban maddelerin adsorpsiyonlarını karakterize eden diğer bir önemli özelliktir.

2.5.1. Aktif karbon

Ticari olarak bulunan aktif karbonlar, kömür, linyit, tahta, petrol ve bazen sentetik yüksek polimerler gibi karbon içeren kaynak materyallerden hazırlanmaktadır. Bu materyaller de önce 100°C 'de pirolize ve karbonize edilmektedir. Bu proses esnasında uçucu kısım ve pirolizin düşük moleküler ürünleri uzaklaştırılır ve kalan karbonlu materyal ardından 800°C 'de buhar ya da yüksek derecede karbondioksit gibi okside edici gazlar kullanılarak bir aktivasyon prosesi uygulanır. Aktivasyon prosesi süresince mikroporlar oluşmaktadır (Suzuki, 1990).

2.5.2. Alumina

Alumina normalde gaz akımından suyun uzaklaştırılmasına ihtiyaç duyan endüstrilerde kullanılır. Bunun nedeni yüzeyinde yüksek fonksiyonel grup yoğunluğu ve bu fonksiyonel grupların su gibi polar moleküller için adsorpsiyonda aktif bölge sağlamasıdır.

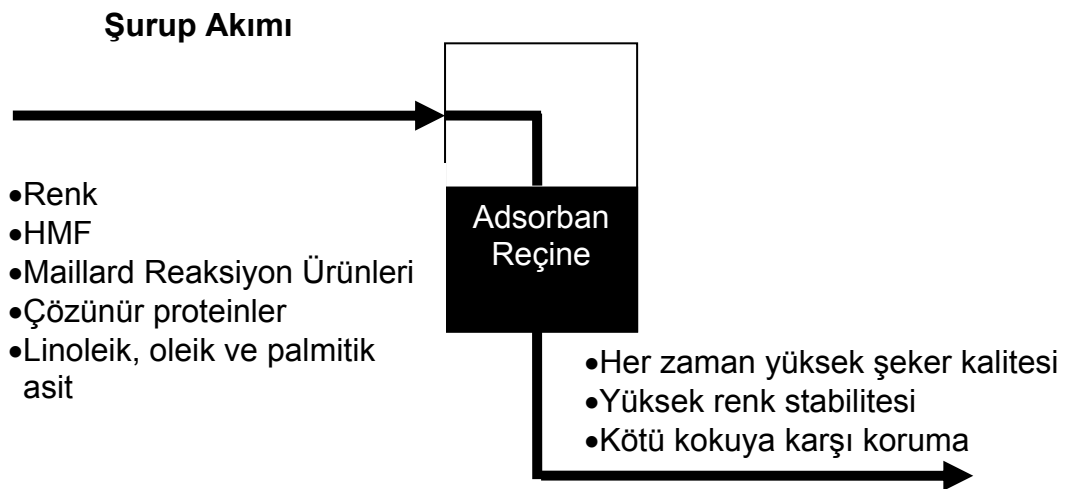
γ -alumina adsorpsiyon için iyi yüzey alanına ve makropor hacmine sahiptir. Böylece moleküllerin çevreden iç yüzeylere hızlı taşınımı sağlanmaktadır.

2.5.3. Adsorban Reçineler

Sıvı uygulamalarında polimerik reçineler üç ana kategoride sınıflandırılabilir:

- (a) Karbonize iyon – değiştirici reçine
- (b) Divinilbenzen adsorbanlar ve
- (c) Post – çapraz – bağlı adsorbanlar

Her tip farklı prosedürlerle üretilmektedir ve kendine has avantaj ve sınırlandırmalara sahiptir. Karbonize reçineler adsorplanacak maddenin büyüklüğüne göre istenilen por dağılımına sahip olarak yapılandırılabilir avantajına sahiptir. Divinilbenzen adsorbanlar çok hidrofobik materyal olduklarından yüksek bağıl neme sahip kontaminantların adsorplanmasında kullanılmaktadır. Genel olarak polimerik reçinelerin en önemli özellikleri kirlilikle reaksiyona girmeden adsorplamalarıdır. Örneğin aktif karbon üzerine adsorpsiyon genellikle ekzotermiktir ve bu da sıcaklık artışına neden olmaktadır. Diğer yandan, polimerik adsorbanlar çok daha az reaktif olduklarından daha güvenli ve kontrollü bir işlem gerçekleştirilmektedir (Inglakis and Pouloupoulos, 2006b). Şekil 2.2’de adsorban reçine kullanılmasının şeker şurubu üretim prosesindeki önemini göstermektedir.



Şekil 2.2. Şeker şuruplarında adsorban reçine kullanımı

2.5.4. İyon Değiştirici Reçineler

İyon değiştiriciler çözeltilerden yüklü iyonları tutan ve eş miktarda iyonları çözeltilere veren katı materyallerdir. İyon değiştirmeleri materyalin yapısına ait özelliklerindedir. Değiştirici fazla pozitif ya da negatif yüklenmiş bir matristir. İyon değiştirici değişen boyut ve şekle sahip por denilen birçok açık bölgeye sahiptir. Sadece bazı inorganik değiştiriciler aynı biçimde kesit alanına sahip porlar içerirler. Yani, değiştiriciler düzensiz boyutta kanallardan oluşan üç boyutlu bir ağ yapısı göstermektedirler. Fazla yük, katı yapının ya da fonksiyonel grubun belli bölgelerinde toplanmıştır. Matrisin yükü *karşı iyon* denilen matristeki serbest boşlukta hareket edebilen iyonlarla dengelenmektedir ve eş yük işaretine sahip diğer iyonlarla yer değiştirmektedir (Inglakis and Pouloupoulos, 2006a). Bu durumda porlar iyonlarla dolmaktadır.

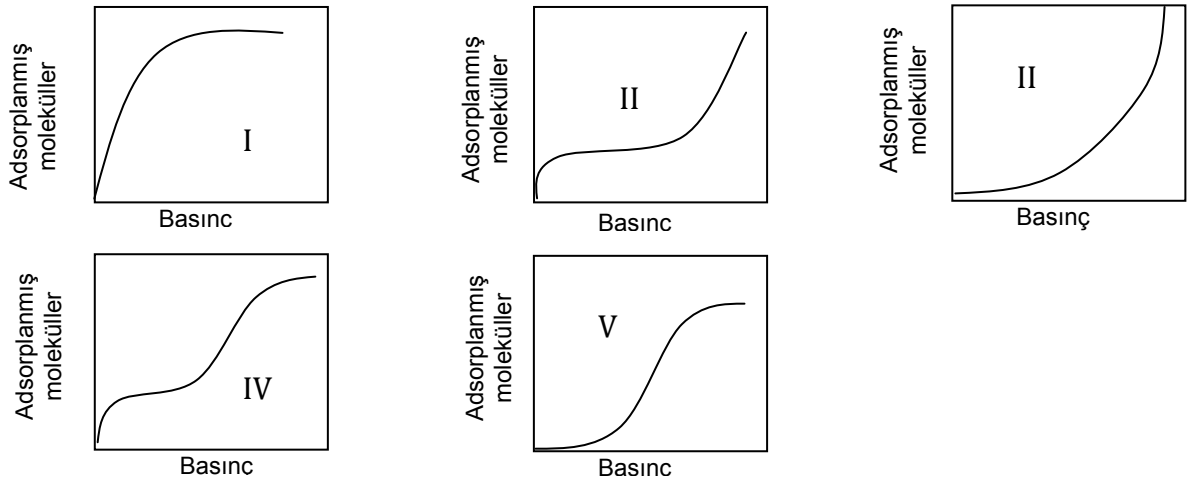
Porlar bazen sadece karşı iyon değil çözücü de içermektedirler. İyon değiştirici madde sıvı ile fazla temas ettiğinde, çözücü iyon değiştirici içinden hareket etmekte ve karşı iyonun çeşidine bağlı olarak bir miktar şişmeye neden olmaktadır.

İyon değiştirme adsorpsiyona benzemektedir çünkü her iki süreçte de sıvıdan katı faza bir kütle transferi söz konusudur. Ancak iyon değiştirme ve adsorpsiyon arasında karakteristik farklar bulunmaktadır. Örneğin iyon değiştirme sorpsiyonun aksine stokiyometrik bir süreçtir. Yani iyon değiştirme sürecinde her ayrılan iyon için aynı işarete sahip başka bir iyon çözeltilere bırakılmaktadır. Tersine, sorpsiyonda çözeltilerden ayrılan madde yerine yeni bir madde bırakılmamaktadır. İyon değiştirme de bir sorpsiyon sürecidir ancak adsorpsiyonda adsorplanan türler nötr türler iken iyon değiştirme de iyonlardır. Genel olarak adsorpsiyon ve iyon değiştirme süreçlerinin uygulamalarda sorpsiyon olarak gruplandırılması kabul edilmektedir.

2.6. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi adsorpsiyon süreçlerinin tanımlanmasında faydalı bilgiler verirler. İzoterm denge anındaki sıvı fazda kalan adsorbat miktarı ile adsorban tarafından adsorplanmış materyal miktarı arasında ilişki kurmaktadır ve adsorpsiyon izotermi matematiksel olarak açıklayan bir çok eşitlik bulunmaktadır ve Şekil 2.3'te görüldüğü üzere 5 tip izoterm vardır. Bu adsorpsiyon

izoterm modellerinden bazıları teorik termodinamik görüşe dayanırken, diğerleri bu modellerin geliştirilmiş ve değiştirilmiş halidir. Adsorpsiyon dengeye ulaştığında, sıvı fazdaki kalan adsorbat konsantrasyonu C_e , birim adsorban tarafından adsorplanmış adsorbat miktarı da q_e olarak tanımlanmaktadır. Adsorpsiyon izotermelerinin matematiksel modelleri, denge koşullarında belli sıcaklıkta, C_e ile q_e arasındaki bağlantıyı açıklamaktadır ve belli sıcaklıkta spesifik bir sistem için belirgindir. İzotermeler adsorpsiyon prosesinin mekanizması hakkında bilgi vermektedirler.



Şekil 2.3 Adsorpsiyon izoterm tipleri (Brunauer, 1945)

2.7. Adsorpsiyon Kinetiği

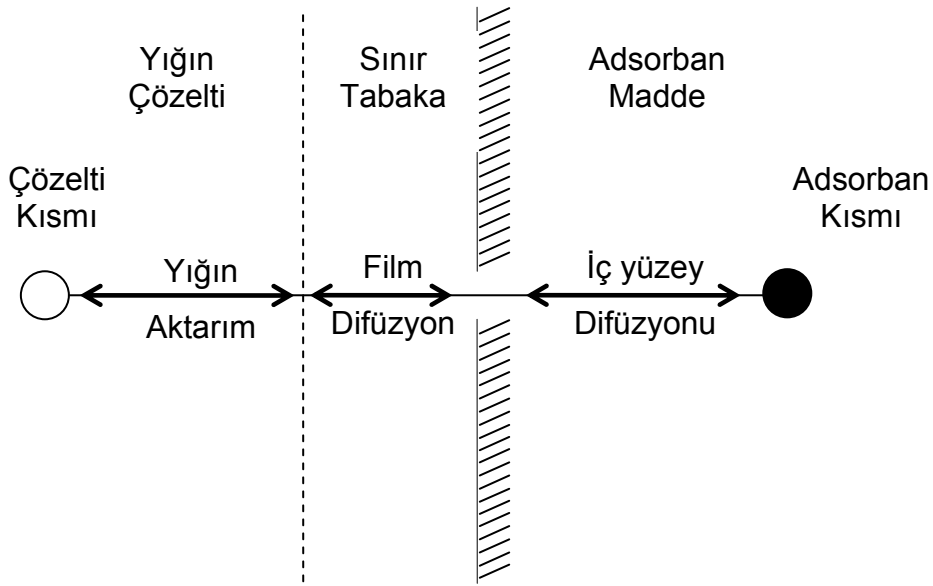
Adsorpsiyon prosesi hem adsorban sisteminin fiziksel ve kimyasal niteliklerine hem de çevre şartlarına bağlıdır. Adsorpsiyon prosesinin kontrol mekanizmasını incelemek için birçok kinetik model kullanılmaktadır. Pseudo-birinci derece kinetik model (Lagergren, 1898), pseudo-ikinci derece kinetik model (Ho and McKay, 1999) ve parabolik difüzyon modeli gibi kinetik modeller (Boyd et al., 1947; Reichenberg, 1953; Weber and Morris, 1963; Kumar and Kumaran, 2005; Karthikeyan et al., 2005; Vadivelan and Kumar, 2005; Mohan et al., 2006) birçok araştırmacı tarafından adsorpsiyon mekanizmasının belirlenmesinde kullanılmıştır. Kinetik modeller hakkında ayrıntılı bilgi, 'Materyal ve Metot' bölümünde verilmiştir.

2.8. Adsorpsiyon Mekanizması

Bir adsorpsiyon prosesinde, reaksiyonun hız sınırlayıcı faktörü belirlenirken adsorpsiyon mekanizmasından faydalanılır. Bir adsorpsiyon prosesinde hız sınırlayıcı basamağın belirlenmesi proses tasarımı ve optimizasyonu açısından önemlidir. Adsorpsiyon mekanizması belirlenmesinde ise partikül içi por difüzyon (intraparticle) kinetik modeli yaygın olarak kullanılmaktadır. Katı-sıvı adsorpsiyon sistemlerinde çözünenin transferi çoğunlukla dış kütle transferi (sınır tabaka difüzyonu) ya da por difüzyonu ya da her ikisi tarafından belirlenmektedir (Boyd et al., 1947; Reichenberg, 1953; Kumar and Kumaran, 2005; Karthikeyan et al., 2005; Vadivelan and Kumar, 2005; Mohan et al., 2006). Katı-sıvı adsorpsiyon sistemlerinde genel olarak, adsorpsiyon mekanizmasının şu dört basamağı içerdiği kabul edilebilir:

- Çözünenin çözüldüğü ortamdan adsorban yüzeyine hareketi (yığın difüzyonu);
- Çözünenin sınır katmanından adsorban yüzeyine difüzyonu (film difüzyonu);
- Çözünenin yüzeyden parçacığın iç gözeneklerine taşınması (partikül içi difüzyon ya da por difüzyonu);
- Çözünenin materyal yüzeyindeki aktif bir bölgede adsorplanması (iyon değişimiyle, kompleks oluşumu ve/veya kelatlaşmayla kimyasal tepkime).

Son basamak denge reaksiyonu olarak düşünülmektedir. Toplam adsorpsiyon reaksiyon hızı en yavaş basamak tarafından kontrol edilir. Bu basamak film difüzyonu ya da por difüzyonudur. Bu mekanizma Şekil 2.4'te gösterilmektedir.



Şekil 2.4. Poröz adsorbanda gerçekleşen adsorpsiyonun kütle transferi aşamaları (Weber, 1985)

Zayıf karışmanın olduğu, adsorbat konsantrasyonunun seyreltik olduğu, küçük partikül büyüklüğündeki adsorbanın bulunduğu ve adsorbat ile adsorban arasında yüksek ilgi olan sistemlerde dış taşınım hız sınırlayıcı basamaktır. Bunun tersine ise, iyi karıştırmalı sistemlerde, geniş partikül büyüklüğüne sahip adsorban varlığında, yüksek adsorbat konsantrasyonuna sahip ve adsorbat ile adsorban arasında düşük ilgi olan sistemlerde por difüzyon basamağı toplam transferi sınırlamaktadır (Kumar and Kumaran, 2005; Vadivelan and Kumar, 2005; Mohan et al., 2001). Adsorpsiyon mekanizmasıyla ilgili matematiksel modeller 'Materyal ve Metot' bölümünde açıklanmıştır.

3. MATERYAL VE METOT

Bu bölümde, Maillard reaksiyon ürünlerinin şeker şuruplarından ve esmer renkli bileşiklerin elma suyundan adsorpsiyonu deneyleri ile ilgili bilgiler verilmiş, kullanılan materyal ve metotlara değinilmiştir.

3.1. Materyal

Araştırmada kullanılan Dowex Marathon A, Dowex Marathon MSA, Dowex Marathon 11 ve Dowex Optipore SD-2 ticari isimli reçineler The Dow Chemical Company (USA) tarafından sağlanmıştır. Araştırmada kullanılan diğer maddeler glukoz, fruktoz ve glisin Sigma tarafından sağlanmıştır. Ayrıca elma suyu konsantresi Mavideniz A.Ş. firması tarafından sağlanmıştır. Araştırmada kullanılan tüm kimyasal malzemeler analitik saflıktadır.

3.2. Metotlar

Araştırmada kullanılan reçineler stiren-divinilbenzen (stiren-DVB) özelliktedir ve tipik karakteristik özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

3.2.1. Şeker Şuruplarında Renk Adsorpsiyonu

Şeker şurubu üretiminde meydana gelen esmerleşmenin temsil edilebilmesi için şeker şuruplarına Maillard reaksiyon ürünleri katılmış ve bu ürünlerin reçine tarafından adsorplanması sonucu renkteki açılma takip edilmiştir.

3.2.1.1. Maillard Reaksiyon Ürünlerinin Hazırlanması

Maillard Reaksiyonu glukoz ve glisinden oluşan sistemde gerçekleştirilmiştir. Glukoz ve glisin çözeltilerinden 50'şer µl, 200 mM vida kapaklı pyrex tüplere (10 mm x 250 mm) transfer edilmiştir. Böylece toplam glukoz ve glisin miktarı 10 µmol ve toplam reaksiyon hacmi 100 µl olarak elde edilmiştir. Reaksiyon hacminin 100 µl olması reaktantların fiziksel etkileşimlerini teşvik etmektedir (Gökmen and Şenyuva, 2005). Reaksiyon karışımının bulunduğu vida kapaklı tüpler termostatik yağ banyosunda 120 °C'de 20 dakika ısıtılmıştır. 20 dakika sonunda tüpler hemen su – buz banyosunda soğutulmuştur. Tüplerde elde edilen Maillard reaksiyon ürünleri 1 ml deiyonize su ile ekstrakte edilmiştir. Çalışmanın diğer aşamalarında bu ekstrakt, Maillard reaksiyon ürünü olarak kullanılmıştır.

3.2.1.2. Şeker Şuruplarının Hazırlanması

Çalışmada kullanılan şeker şurupları, eş miktarlardaki glukoz ve fruktozdan oluşmaktadır. Şeker şurupları, %10, %30, %50 ve %70'lik (ağırlık/hacim) olmak üzere dört farklı konsantrasyonda hazırlanmıştır. Böylece konsantrasyonun adsorpsiyon üzerine etkisinin tespit edilmesi amaçlanmıştır.

3.2.1.3. Adsorpsiyon Sistemi İçin Çözeltilerin Hazırlanması

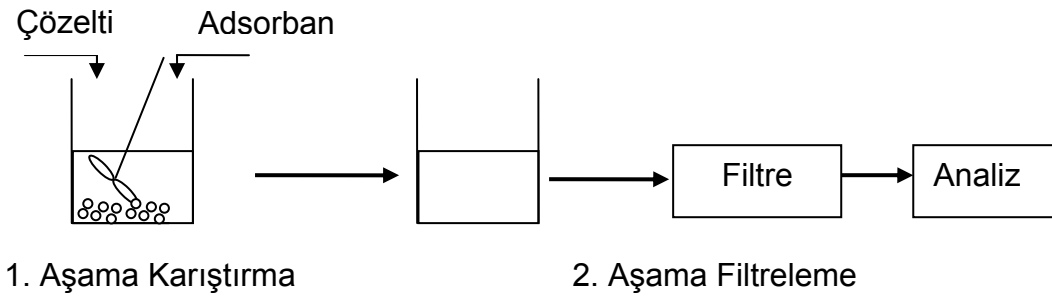
Adsorpsiyon prosesinin gerçekleştiği sistemler, 49 ml şeker şurubu ile 1 ml Maillard reaksiyon ürünüden oluşan 50 ml'lik çözeltiler olarak hazırlanmıştır. Farklı konsantrasyondaki şeker şuruplarına eklenen Maillard reaksiyon ürünleri şeker şuruplarına esmer bir renk kazandırmıştır. Aynı sistem şeker şurubu yerine su koyularak hazırlanmıştır, bu çözeltiler kontrol olarak kullanılmıştır. Ayrıca Maillard reaksiyonunun sulu çözeltileri model çözelti olarak da kullanılmıştır.

Çizelge 3.1. Farklı Reçinelerin Tipik Özellikleri

	Marathon A		Marathon MSA	Marathon 11	Optipore SD-2
Tip	Tip I Güçlü Baz Anyon		Tip I Güçlü Baz Anyon	Tip I Güçlü Baz Anyon	Tip I Güçlü Baz Anyon
Polimer matris	Stiren-DVB, jel		Stiren-DVB, jel	Stiren-DVB, jel	Stiren-DVB, makroporlu
Fonksiyonel grup	Kuarternler Amin		Kuarternler Amin	Kuarternler Amin	Tersiyer Amin
Özgül yüzey alanı, m ² /g	---		---	---	> 800
	OH ⁻ form	Cl ⁻ form	Cl ⁻ form	Cl ⁻ form	
Toplam değişirme kapasitesi (eşd/L)	1,0	1,3	1,1	1,3	---
Partikül boyutu, µm	610 ± 50	575 ± 50	640 ± 50	550 ± 50	0,5 – 1,0 mm
Su alıkoyma, %	60 – 72	50 – 60	56 – 66	48 – 58	50 – 62
Partikül yoğunluğu, g/mL	1,06	1,08	1,06	1,08	1,04 g/ml

3.2.1.4. Adsorpsiyon Prosesi

Ön denemelerde dört farklı reçineden, şeker şurubu ortamında Maillard reaksiyon ürünü adsorpsiyonunu en iyi gerçekleştiren reçine Dowex Marathon A olarak tespit edilmiştir. Bu nedenle şeker şurubu sisteminde gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerine bu reçine ile devam edilmiştir. Çalışmada kesikli sistem adsorpsiyon prosesi kullanılmıştır. Deney düzeneği Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Kesikli adsorpsiyon prosesi deney düzeneği

Adsorpsiyon sisteminde her şeker şurubu konsantrasyonu için 4 farklı reçine konsantrasyonu kullanılmıştır. 50 ml’lik şeker şurubu – Maillard reaksiyon ürünü karışımlarına 50, 250, 500 ve 1000 mg reçine eklenmiş böylece son reçine konsantrasyonu sırasıyla 1, 5, 10 ve 20 g reçine / litre olarak elde edilmiştir. Sıcaklığın adsorpsiyona olan etkisini belirlemek için 20, 30, 40 ve 50 °C olmak üzere dört farklı sıcaklık kullanılmıştır. Adsorpsiyon prosesi, reçine eklenmiş çözeltilerde sıcaklık kontrollü karıştırıcılarda gerçekleştirilmiştir. Kinetik çalışmalar için 0 – 1680 dakika arasında farklı zamanlarda, denge çalışmaları için 1680. dakikada sıvı örnekler alınmıştır. 0,45 µm membran filtreden geçirilen bu sıvı örneklerin renk ölçümleri Shimadzu 2101 PC model Spektrofotometrede 420 nm dalga boyunda gerçekleştirilmiştir. Örneklerin 420 nm dalga boyundaki başlangıç absorbans değerleri A_0 olarak ölçülmüştür. Tüm ölçümler iki kez yapılmış ve ortalama değerler verilmiştir.

3.2.2. Elma Sularında Renk Adsorpsiyonu

Elma suyu konsantresi yaklaşık 70 °Brix olarak tedarik edilmiştir. Ön denemelerde dört farklı reçine içinden Dowex Optipore SD-2, elma suyundan renk adsorpsiyonu

için en iyi reçine olarak tespit edilmiştir. Bu nedenle elma suyu sisteminde adsorpsiyon bu reçine ile gerçekleştirilmiştir.

Konsantrasyonun adsorpsiyon üzerine etkisini belirlemek amacıyla farklı konsantrasyonlara sahip elma suyu hazırlanmıştır. 70°Brix elma suyu konsantresi distile su ile 10, 20 ve 30 °Brix'e seyreltilmiştir.

3.2.2.1. Adsorpsiyon Prosesi

Adsorpsiyon prosesi 100 ml elma suyu içeren cam kaplarda gerçekleştirilmiş, bu kaplara 0,15, 0,25, 0,30, 0,50, 1,00 ve 1,50 g reçine eklenerek, sırasıyla 1,5, 2,5, 3,0, 5,0, 10,0 ve 15,0 g / litre reçine konsantrasyonu elde edilmiştir. Daha sonra tüm kaplar sıcaklık kontrollü karıştırıcıya koyulmuş ve dengeye erişmesi için 30°C'de 24 saat tutulmuştur. 100 ml elma suyu içeren ancak reçine içermeyen bir kap da proses sırasındaki absorban artışını gözlemlemek için kontrol olarak kullanılmıştır. Bu işlemler farklı °Brix değerine sahip elma suları için tekrarlanmıştır.

Elma suyundaki esmer renkli bileşiklerin absorban değişimleri Shimadzu 2101 PC model spektrofotometre ile 420 nm de tespit edilmiş, farklı °Brix değerlerine sahip elma sularının ilk absorban değerleri A_0 olarak ölçülmüştür.

Kinetik ve denge çalışmaları için farklı zaman aralıklarında (5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 120, 240, 270 ve 1440 dakika) sıvı örnekler alınmıştır. Alınan örnekler 0,45 µm membran filtreden geçirilmiş ve adsorpsiyon prosesi sırasında esmer renkli bileşiklerin absorban değişimi izlenmiştir.

Adsorpsiyon prosesinin 24 saat sonunda dengeye ulaştığı kabul edilmiştir. Tüm ölçümler iki kez gerçekleştirilmiş ve ortalama değerler verilmiştir.

3.2.2.2. Elma Suyu Bileşenlerinin Analizi

Adsorpsiyon prosesi öncesi ve sonrası elma suyundaki fenolik bileşikler, şeker ve organik asitlerin analizi yapılarak reçinenin elma suyu ana bileşenleri üzerine etkisi tespit edilmiştir. Elma suyu 5 °Brix değerine distile su ile seyreltilmiş, ardından 0,45 µm membran filtreden geçirilerek HPLC (Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi) sistemine enjekte edilmiştir. Kullanılan HPLC sistemi, Agilent 1100

HPLC Sistemi (Waldbronn, Almanya) olup, sistemde kuarternar pompa, sıcaklık kontrollü kolon fırını, diyod array dedektörü (DAD) ve refraktif indeks dedektörü mevcuttur. Fenolik bileşenlerin kromatografik ayrımı 250 x 4,6 mm boyutlara sahip ACE C18 (Aberdeen, İskoçya) kolonda gerçekleştirilmiştir. Fenolik bileşiklerin ayrımı oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş, hareketli faz olarak formik asit – su karışımı (5:95, hacim/hacim), çözelti A, ve metanol, çözelti B, kullanılmıştır. Hareketli faz akış hızı 1,0 ml/dakikadır. Elüsyon, çözücü B 5 dakika izokratik olarak % 15; çözücü B 15 dakika % 15-30 doğrusal gradyan olarak; çözücü B 10 dakika % 30-50 doğrusal gradyan olarak; çözücü B 10 dakika % 50; son olarak çözücü B 10 dakika % 50 – 15 doğrusal gradyan olarak programlanmıştır.

Şeker ve organik asit analizi de 300 x 4,6 mm Waters SUGAR SH1011 (Milford, MA, USA) kolonda 50 °C'de gerçekleştirilmiştir. Hareketli faz olarak 0,01 M H₂SO₄ kullanılmış, akış hızı 1,0 ml/dakika olarak ayarlanmıştır. Şekerler refraktif indeks dedektöründe tespit edilirken, organik asitler diyod array dedektörde 210 nm dalga boyunda tespit edilmiştir.

3.2.3. Adsorpsiyon İzotermi

Bu çalışmada adsorpsiyon prosesinin mekanizması hakkında bilgi veren adsorpsiyon izotermi q_e ye karşı C_e grafiğinden elde edilmektedir. Şeker şurubunda adsorbat, Maillard reaksiyon ürünleri iken, elma suyu deneylerinde esmer renkli bileşiklerdir. Sıvı fazda kalan adsorbat miktarı C_e birimsiz olarak A/A_0 tanımlanmaktadır. Burada A denge anındaki, A_0 ise t=0 anındaki ölçülen absorbanstır. Böylece birim adsorban tarafından adsorplanan adsorbat miktarı da $q_e = [(A_0 - A)/A_0]/m$ olacaktır. Burada m gram adsorban reçine miktarıdır. Bu durumda q_e birimi 1/g reçine olarak bulunmaktadır.

Adsorpsiyon izotermi ifade eden birçok matematiksel model bulunmaktadır. Bunlardan başlıcaları;

- Langmuir İzoterm Modeli
- Freundlich İzoterm Modeli
- BET (Brunauer – Emmett – Teller) İzoterm Modeli

- GAB (Guggenheim – Anderson – de Boer) İzoterm Modeli

3.2.3.1. Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi teorik olarak geliştirilen ilk adsorpsiyon izotermidir. 1918 yılında Irving Langmuir tarafından ortaya konmuştur. Katı adsorban yüzeyine tek tabaka adsorpsiyon esas alınarak elde edilmiştir. 1. tip izoterme örnektir. Langmuir (1918)'e göre eşitliğin türetilmesinde yapılan varsayımlar şunlardır:

- Katı yüzeyinde belli sayıda aktif uç bulunmaktadır. Belli sıcaklıkta ve denge halinde, θ kesri kadar olan uçlarda adsorpsiyon varken, $(1 - \theta)$ kesirlik uç boştur.
- Her aktif uca sadece bir molekül adsorplanır.
- Adsorpsiyon ısısı tüm uçlarda aynı olup θ' ya bağlı değildir.
- Adsorplanan moleküller arasında etkileşim yoktur. Boş bir uçta molekülün yoğunlaşma veya bu uçtan buharlaşma şansı komşu uçların boş veya dolu olmasına bağlı değildir (Saldamli, 2005).

Langmuir denge izoterm eşitliği aşağıda verilmiştir (Langmuir, 1918):

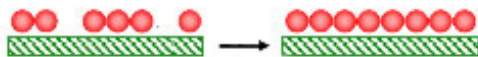
$$\frac{q_e}{q_0} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3.1)$$

q_e = Denge anındaki birim adsorbanın adsorpladığı adsorbat miktarı (1 / g reçine)

C_e = Denge durumunda sıvı faz konsantrasyonu (boyutsuz)

q_0 = Tek tabakada adsorplanabilecek maksimum adsorbat miktarı (1/ g reçine)

K_L = Adsorpsiyon denge sabiti (boyutsuz)



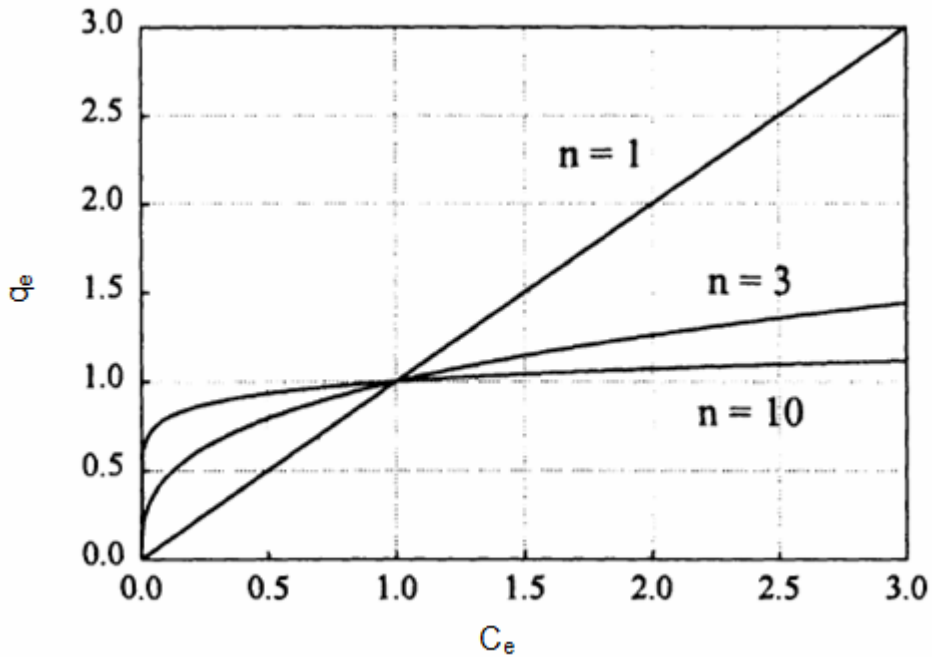
Şekil 3.2 Tek tabakalı adsorpsiyonun şematik gösterimi

3.2.3.2. Freundlich İzotermi

Freundlich tarafından 1932'de Langmuir izoterminden geliştirilmiştir. Freundlich Modeli, adsorpsiyon ısısına bağlı olarak değişen heterojen yüzey enerjileri için tanımlanmıştır. Bu bakımdan gıdalar gibi heterojen yüzeylerde sorpsiyonu açıklayan uygun bir modeldir. Nişasta, şekerler, yumurta tozlarının izotermi bu model ile açıklanabilmektedir. Freundlich izotermine ait matematiksel model eşitliği aşağıda verilmiştir (Freundlich, 1906).

$$q_e = K_f C_e^{1/n_f} \quad (3.2)$$

K_f ve n_f ampirik Freundlich sabitleridir. K_f adsorbat için adsorbanın kapasitesiyle ilgilidir ve genellikle sıcaklığa bağlıdır. n_f adsorpsiyon yüzeyinin enerji olarak heterojen olduğunu karakterize eden bir parametredir. n_f değeri arttıkça izoterm doğrusallıktan sapmaktadır. Şekil 3.3'de farklı n_f değerlerine sahip izotermi görülmektedir. Bu değer 10'dan büyük olduğunda geri döndürülemez izoterm olarak adlandırılmaktadır, çünkü adsorbat molekülünün yüzeyden desorbe olmadan önce, konsantrasyonunun çok düşük bir seviyeye inmesi gerekmektedir. Freundlich izotermi, seyreltik çözeltiler ve dar konsantrasyon aralıkları için uygundur.



Şekil 3.3 Farklı n_f değerlerine sahip Freundlich izotermi (Do, 1998)

3.2.3.3. BET İzotermi (Brunauer – Emmett – Teller)

Brunauer – Emmett – Teller tarafından 1938 yılında türetilmiştir ve çoklu tabaka adsorpsiyon teorisini ilk defa ortaya atmıştır. Gıda izotermelerinin modellenmesinde geniş uygulama alanı bulmuştur. Eşitliğin türetilmesinde yapılan varsayımlar şunlardır:

- Adsorpsiyon sadece özel uçlarda ve homojen yüzeyde oluşmaktadır.
- Birinci tabakadaki su moleküllerinin adsorpsiyon ısısı sabit olup suyun buharlaşma ısısı (ΔH_v) ile uçlarla etkileşime bağlı ısının (Q_s) toplamına eşittir. Adsorpsiyon enerjisi, aynı adsorpsiyon tabakası gelişirken değişmemektedir.
- Tek tabaka dışındaki tüm tabakalarda sorpsiyon ısısı suyun buharlaşma ısısına eşittir.

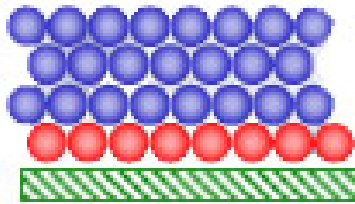
BET denge izoterm model eşitliği aşağıda verilmektedir (Brunauer et al., 1938).

$$\frac{q_e}{q_0} = \frac{K_{BET} C_e}{(1 - C_e)(1 - C_e + K_{BET} C_e)} \quad (3.3)$$

q_e = Denge anındaki birim adsorbanın adsopladığı adsorbat miktarı (1 / g reçine)

q_0 = Tek tabakada adsorplanabilecek maksimum adsorbat miktarı (1/ g reçine)

K_{BET} = BET izoterm sabiti (boyutsuz)



Şekil 3.4 Çok tabakalı adsorpsiyonun şematik gösterimi

3.2.3.4. GAB (Guggenheim – Anderson – de Boer) İzotermi

Langmuir ve BET teorilerinden çıkarılmış ve fiziksel anlamı olan parametrelere sahip yeni bir eşitlik oluşturulmuştur (Anderson, 1946). Çoklu tabakada adsorplanan maddenin özellikleri de dikkate alınarak türetilmiştir ve birçok gerçek gıda sistemlerindeki adsorpsiyon davranışını açıklamaktadır.

$$\frac{q_e}{q_o} = \frac{K_{GAB}kC_e}{(1-kC_e)(1-kC_e + K_{GAB}kC_e)} \quad (3.4)$$

K_{GAB} = Tek tabaka bölgesindeki sorpsiyon ısıyla ilgili boyutsuz GAB parametresi

k = Çoklu tabaka bölgesindeki sorpsiyon ısıyla ilgili boyutsuz GAB parametresi

3.2.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Bu çalışmada elde edilen veriler iki kinetik modele uygulanmıştır: pseudo birinci derecede ve pseudo ikinci derece kinetik model. Bu modeller adsorpsiyon prosesinin pseudo kimyasal bir reaksiyon olduğunu kabul eder. Buna göre adsorpsiyon hızı aşağıda verilen pseudo birinci (Eş. 3.5) ve pseudo ikinci (Eş. 3.6) kinetik model eşitliklerinden elde edilebilmektedir (Lagergren, 1898; Ho and McKay, 1999).

Pseudo – birinci derece kinetik model

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3.5)$$

Pseudo – ikinci derece kinetic model

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3.6)$$

q_e = Denge anındaki birim adsorbanın adsopladığı adsorbat miktarı (1 / g reçine)

q_t = t anındaki birim adsorban fazındaki ortalama adsorbat konsantrasyon (1 / g reçine)

k_1 = Pseudo birinci derece hız sabiti (1 / dakika)

k_2 = Pseudo ikinci derece hız sabiti (g reçine / dakika)

Yukarıdaki eşitlikler başlangıç koşullarına göre, $t = 0$, $q_t = 0$ yeniden düzenlendiğinde aşağıdaki eşitlikler (Eş. 3.7 ve Eş. 3.8) elde edilmektedir;

Pseudo – birinci derece kinetik model

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303} t \quad (3.7)$$

Pseudo – birinci derece kinetik model

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.8)$$

3.2.5. Adsorpsiyon Mekanizması

Bu çalışmada elde edilen veriler, adsorpsiyon prosesinin mekanizmasını, hız sınırlayıcı basamağının belirlenmesi için 'Por Difüzyon Modeli'ne (Weber and Morris, 1963) göre değerlendirilmiştir. Aşağıda bu modele ait matematiksel ifadeler verilmiştir.

Por difüzyon hız sabiti k_{id} şu eşitlikle tanımlanmaktadır (Weber and Morris, 1963):

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (3.9)$$

q_t = t anındaki birim adsorban fazındaki ortalama adsorbat konsantrasyon (1 / g reçine)

k_{id} = por difüzyon hız sabiti [1 / (g reçine · dakika^{1/2})]

$q_t - t^{1/2}$ grafiğinde iki farklı bölgenin meydana gelmesi adsorpsiyon prosesinin hem yüzey film difüzyonu hem de por difüzyon ile yürüdüğünü önermektedir. Birinci kısım, adsorban bünyesindeki D_f difüzyon katsayısına sahip film difüzyonuyla ilgiliyken, ikinci doğrusal kısım D_p difüzyon katsayısına sahip por difüzyonu temsil etmektedir. Bu grafiğin ikinci doğrusal kısmının eğimi, por difüzyon parametresi k_{id} olarak tanımlanmaktadır.

Adsorban partikülünün küre şeklinde olduğunu ve 'a' (cm) yarıçapına sahip olduğunu varsaydığımızda, difüzyon Fick kanununa göre gerçekleşmektedir (Crank, 1975);

Zaman ile ağırlık kazanımı arasındaki ilişki eşitlik 3.8'de verilmektedir.

$$\frac{q_t}{q_e} = 6 \left(\frac{Dt}{a^2} \right)^{1/2} \left\{ \pi^{-1/2} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \text{ierfc} \frac{na}{\sqrt{(Dt)}} \right\} - 3 \frac{Dt}{a^2} \quad (3.10)$$

Adsorpsiyon prosesinin başlarında bu eşitlikte yer alan D yerine D_f koyulursa eşitlik 3.10, eşitlik 3.11'e indirgenmektedir.

$$\frac{q_t}{q_e} = 6 \left(\frac{D_f}{\pi a^2} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad (3.11)$$

Ağırlık kazanımı ile difüzyon arasındaki ilişkiyi veren eşitlik 3.12'de verilmiştir:

$$\frac{q_t}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left(- \frac{Dn^2 \pi^2 t}{a^2} \right) \quad (3.12)$$

Adsorpsiyon prosesi ilerlediğinde, yüksek t değerleri için eşitlik 3.12 yeniden düzenlenirse ve D difüzyon katsayısı yerine film difüzyon katsayısı D_f koyulduğunda;

$$\ln \left(1 - \frac{q_t}{q_e} \right) = \ln \frac{6}{\pi^2} - \left(\frac{D_p \pi^2}{a^2} t \right) \quad (3.13)$$

elde edilmektedir.

Adsorpsiyonun hız belirleyen basamağının belirlenmesinde kullanılan bir başka model Bangham modelidir (Bangham and Burt, 1924). Bu model, adsorpsiyon prosesinin hız belirleyen basamağının por difüzyonu olduğunu doğrulamakta kullanılmaktadır. Deneysel verilerin bu modele çok iyi uyması adsorpsiyon prosesine ait hız belirleyen aşamanın por difüzyonu olduğunu doğrulamaktadır. Bu modele ait eşitlik;

$$\log \log \left(\frac{C_0}{C_0 - q_t m} \right) = \log \left(\frac{k_0 m}{2.303V} \right) + \alpha \log(t) \quad (3.14)$$

şeklindedir.

Bu eşitlikte

C_0 : Başlangıçtaki sıvı faz konsantrasyonu (boyutsuz)

q_t : t anındaki birim adsorban fazındaki ortalama adsorbat konsantrasyonu (1 / g reçine)

t : zaman, dakika

m : 1 litre çözültide bulunan adsorban kütlesi, g/l

V : Çözülti hacmi, ml

k_0 ve α eşitliğe ait boyutsuz katsayılarıdır.

3.2.6. Adsorpsiyon Termodinamiği

Hız katsayısı, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Arrhenius eşitliği ile tarif edilmektedir;

$$\ln k_2 = \ln A_f - \frac{E_a}{RT} \quad (3.15)$$

E_a : Adsorpsiyon aktivasyon enerjisi (J)

A_f : Arrhenius faktörü (g reçine /dakika)

R : Gaz sabiti, 8,314 J / mol K

T : Sıcaklık (K)

Çözünen maddenin birim molünün, çözültiden katı-sıvı yüzeyine transferinin sorpsiyon entalpisi (ΔH), serbest enerji değişimi (ΔG) ve entropi değişimi (ΔS) aşağıdaki eşitlikler yardımıyla bulunur.

$$\Delta G = -RT \ln K_C \quad (3.16)$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (3.17)$$

Bu eşitlikte K_c denge sabiti;

$$K_c = C_{ad} / C$$

C_{ad} : Denge anında birim hacimde adsorplanan adsorbat miktarı $[(1-(A/A_0))/L]$, (1 / litre)

C : Denge anında birim hacim sıvı fazda kalan adsorbat miktarı $[(A/A_0)/L]$, (1 / litre)

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde adsorban reçine ile gerçekleştirilen adsorpsiyon prosesine ait izoterm, kinetik ve mekanizma sonuçları sunulmuştur.

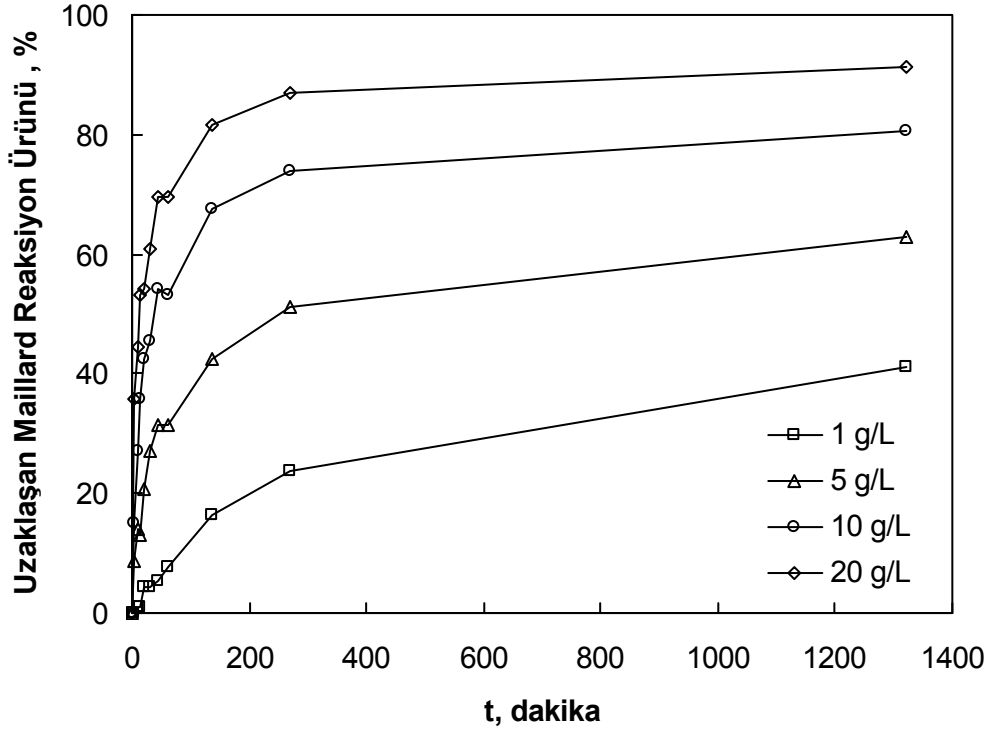
İlk aşamada şeker şurubundan Maillard reaksiyon ürününün adsorpsiyonuna ait sonuçlar verilmiş, ayrıca bu sonuçlar matematiksel modeller ile açıklanmıştır. Sonuçlar Langmuir, Freundlich, GAB ve BET izotermiyle değerlendirilmiş, prosese ait adsorpsiyon hız sabiti, aktivasyon enerjisi hesaplanmış ve adsorpsiyon mekanizması tespit edilmiştir.

İkinci aşamada ise, elma suyundan esmer renkli bileşiklerin adsorpsiyonuna ait sonuçlar verilmiştir. Bu sonuçlar Langmuir ve Freundlich izotermiyle açıklanmış, ayrıca bu adsorpsiyon prosesine ait hız sabiti hesaplanmış ve adsorpsiyon mekanizması belirlenmiştir.

4.1. Şeker Şurubunda Adsorpsiyon Prosesi

4.1.1. Adsorpsiyon Verimi

Şekil 4.1'de şeker şuruplarından uzaklaştırılan Maillard reaksiyon ürünlerinin % değerlerini gösterilmektedir.

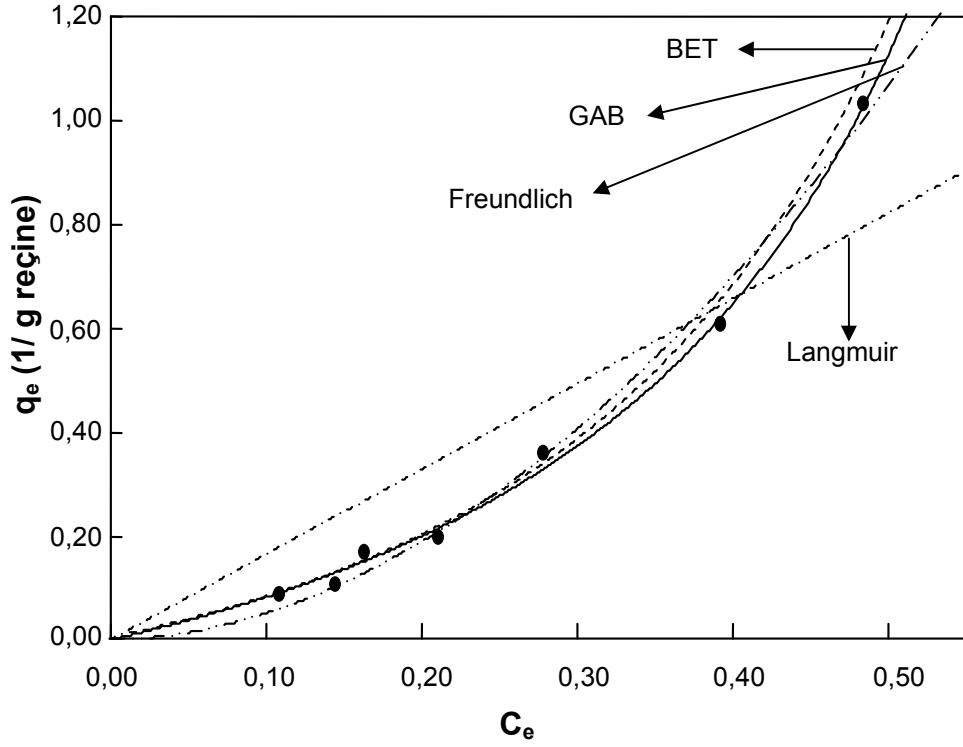


Şekil 4.1 Farklı adsorban reçine konsantrasyonlarında uzaklaşan Maillard reaksiyon ürününün zamanla % değişimi (30°C)

Şekil 4.1’de görüldüğü gibi, başlangıçta Maillard reaksiyon ürünü adsorpsiyon prosesi hızlı gerçekleşmiş, yaklaşık 24 saat sonra proses dengeye ulaşmıştır. Düşük reçine konsantrasyonlarında, adsorbatın tutulabileceği uygun yüzey ile adsorbat konsantrasyon oranı kısıtlı olduğundan daha yavaş bir adsorpsiyon prosesi gerçekleşmiş ve daha az renk adsorpsiyonu meydana gelmiştir. Yüksek reçine konsantrasyonlarında ise adsorban yüzey alanı ile adsorbat oranı yüksek olduğu için uzaklaşan Maillard reaksiyon ürünü de artmıştır. Ayrıca adsorban miktarının artması başlangıç adsorpsiyon hızını da artırmıştır.

4.1.2. Adsorpsiyon İzotermi

Maillard reaksiyon ürünlerinin adsorban reçine yardımıyla adsorplanması deneylerinin sonucunda elde edilen denge absorbans değerleri ile C_e ve q_e hesaplanmış, q_e ye karşılık C_e grafikleri çizilerek adsorpsiyon izotermi elde edilmiştir. Bu izotermi gıda sistemlerinde en çok kullanılan izoterm eşitliklerinden Langmuir, Freundlich, GAB ve BET izoterm modellerine göre analiz edilmiştir. Elde edilen adsorpsiyon izotermi Şekil 4.2’de gösterilmektedir.



Şekil 4.2 Maillard reaksiyon ürünlerinin 30°C'de gerçekleşen adsorpsiyon prosesine ait adsorpsiyon izotermi

İzoterm eşitliklerine göre grafikten hesaplanan model katsayıları ve korelasyon katsayıları Çizelge 4.1'de verilmektedir. Elde edilen sonuçlara bakıldığında denge verilerinin en iyi GAB ve BET izotermine uyduğu görülmektedir. GAB ve BET izoterm modelleri çok tabakalı adsorpsiyonu açıkladığından, bu adsorpsiyon prosesinin çok tabakalı olduğu belirlenmiştir. Diğer yandan, tek tabakalı model olan ve yüzeyde bağlanmanın heterojen olduğunu açıklayan Freundlich modeli, Maillard reaksiyon ürünlerinin adsorpsiyon davranışlarını yüzeyde bağlanmanın homojen olduğunu açıklayan Langmuir modelinden daha iyi açıklamaktadır.

Çizelge 4.1. 30°C'deki Maillard reaksiyon ürünlerinin adsorpsiyonuna ait izoterm katsayıları

Langmuir	$q_0 \times 10^3$ (1/g reçine)	8,58
	$K_L \times 10^{-4}$	1,91
	R^2	0,83
Freundlich	K_f (1/g reçine)	3,96
	n	1,89
	R^2	0,99
BET	q_0 (1/g reçine)	3,76
	K_{BET}	0,176
	R^2	1,00
GAB	q_0 (1/g reçine)	0,76
	K_{GAB}	0,73
	k	1,26
	R^2	1,00

4.1.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Bu çalışmada şeker şuruplarından Maillard reaksiyon ürünlerinin adsorban reçine üzerine adsorpsiyonuna ait kinetik parametrelerin belirlenmesinde pseudo – birinci derece kinetik model ve pseudo – ikinci derece kinetik model uygulanmıştır.

4.1.3.1. Pseudo – Birinci Derece Kinetik Model

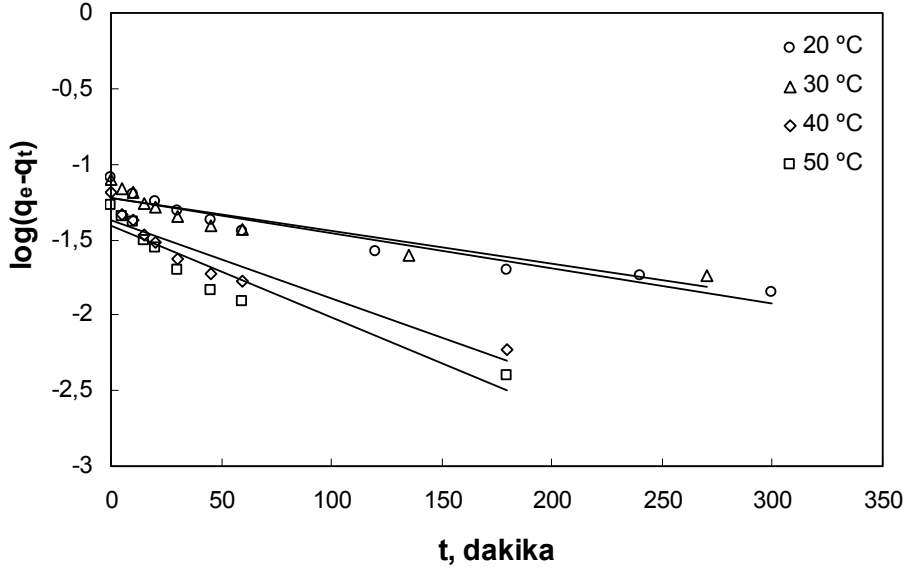
Pseudo birinci derece kinetik model eşitliği ve başlangıç koşullarına göre, $t = 0$, $q_t = 0$ yeniden düzenlenmiş hali;

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3.5)$$

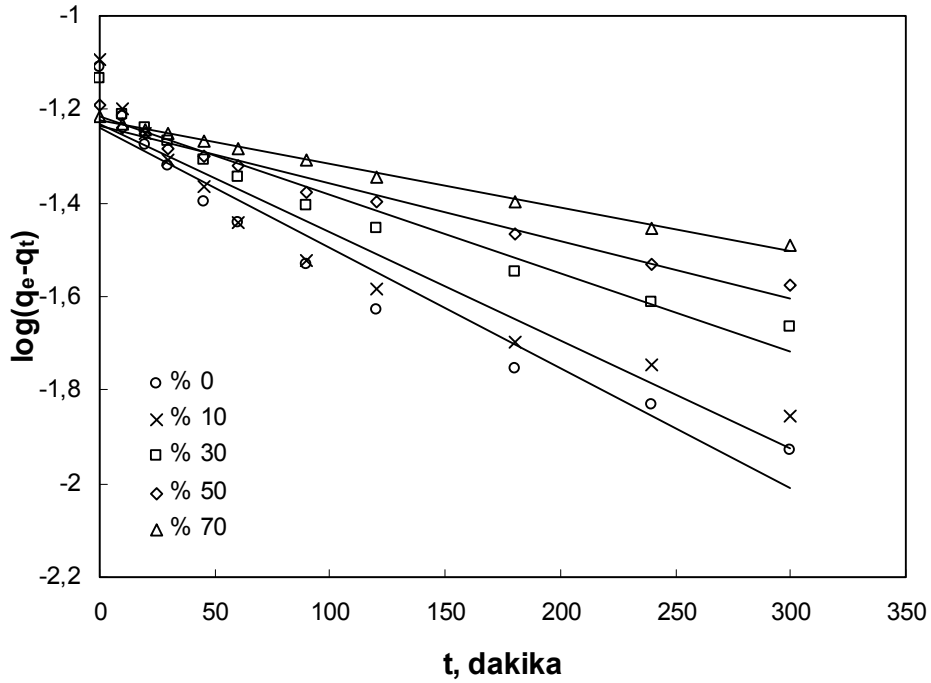
$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303} t \quad (3.7)$$

olarak bilinmektedir. Buna göre $\log(q_e - q_t) - t$ grafiğinin eğiminden hız sabiti, k_1 ; y eksenini ile kesişme noktasından da q_e değeri hesaplanabilmektedir. Hesaplanan q_e değeri deneysel olarak elde edilen q_e değeriyle kıyaslanmaktadır.

Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te pseudo – birinci derece kinetik model eşitliğine göre sırasıyla farklı sıcaklıklarda ve farklı şeker şurubu konsantrasyonlarında elde edilmiş $\log(q_e - q_t) - t$ grafikleri gösterilmektedir.



Şekil 4.3 Farklı sıcaklıklarda pseudo – birinci derece kinetik model grafiği, (Reçine = 10 g/l)



Şekil 4.4 Farklı konsantrasyona sahip şeker şuruplarında gerçekleşen adsorpsiyon prosesine ait pseudo – birinci derece kinetik model grafiği (T = 20°C, Reçine= 10 g/L).

Çizelge 4.2’de farklı adsorban reçine konsantrasyonları için elde edilen pseudo – birinci derece kinetik modelden hesaplanan hız sabiti ve yine aynı modelden hesaplanan q_e değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.3’te ise farklı şeker şurup konsantrasyonlarına göre elde edilmiş sonuçlar görülmektedir.

4.1.3.2. Pseudo – İkinci Derece Kinetik Model

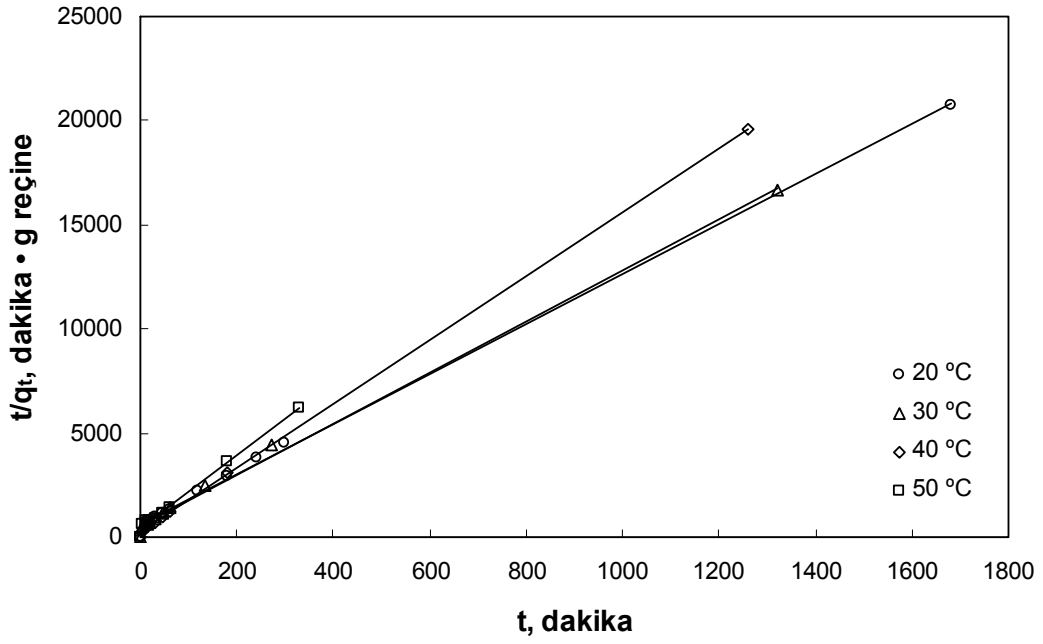
Pseudo ikinci derece kinetik model eşitliği ve başlangıç koşullarına göre, $t = 0$ ve $q_t = 0$ için yeniden yeniden düzenlenmiş hali;

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3.6)$$

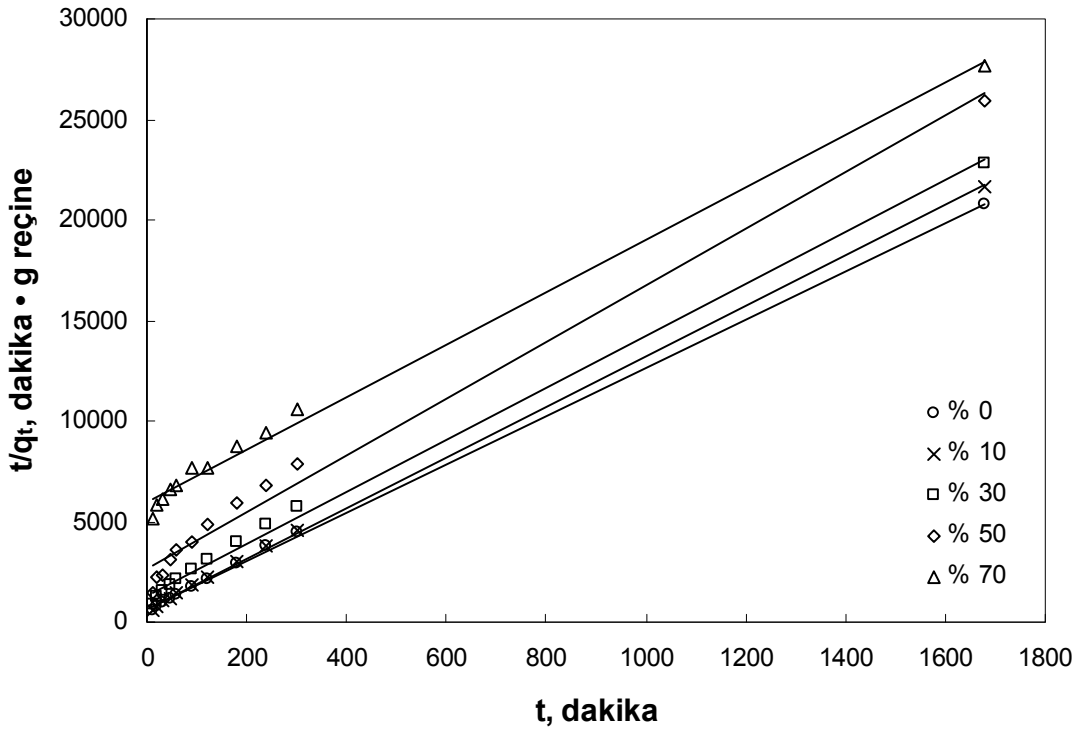
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.8)$$

olarak bilinmektedir. Bu eşitliğe göre $t/q_t - t$ grafiği çizildiğinde eğimden q_e , y eksenini kestiği noktadan k_2 hız sabiti elde edilmiştir.

Şekil 4.5’te pseudo – ikinci derece kinetik eşitliğine göre farklı sıcaklıklarda elde edilmiş $t/q_t - t$ grafiği gösterilmektedir. Ayrıca Şekil 4.6’da farklı şeker şurubu konsantrasyonlarından elde edilen pseudo – ikinci derece kinetik model grafiği görülmektedir. Çizelge 4.2’de farklı adsorban reçine konsantrasyonlarına göre elde edilen grafiklerden hesaplanan k_2 ve q_e değerleri görülmektedir. Çizelge 4.3’te ise farklı şeker şurubu konsantrasyonlarına göre elde edilen sonuçlar verilmektedir.



Şekil 4.5. Farklı sıcaklıkta gerçekleşen adsorpsiyon prosesine ait pseudo – ikinci derece kinetik model grafiği (Reçine = 10 g/l)



Şekil 4.6. Farklı konsantrasyona sahip şeker şuruplarında gerçekleşen adsorpsiyon prosesine ait pseudo – ikinci derece kinetik model grafiği (T = 20 °C, Reçine = 10 g/l)

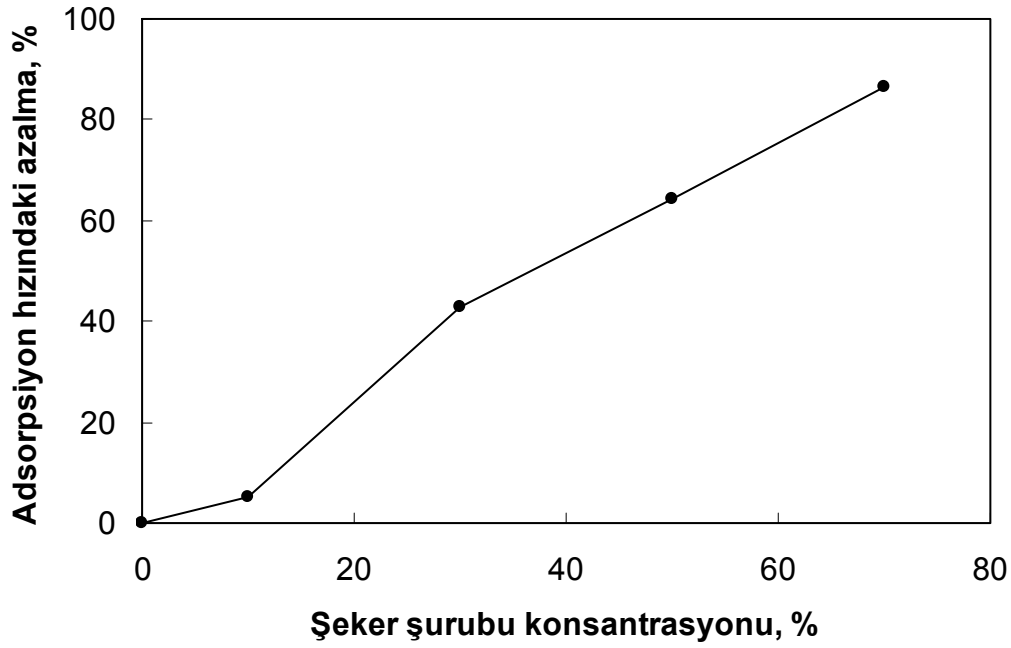
Çizelge 4.2 Maillard reaksiyon ürünlerinin farklı sıcaklıkta gerçekleşen adsorpsiyon prosesine ait kinetik sonuçları

T (°C)	Reçine Kons. (g/L)	q_e DeneySEL (1/g reçine)	Pseudo – birinci derece			Pseudo – ikinci derece		
			k_1 (1/dk)	q_e Hesaplanan (1/g reçine)	R^2	k_2 (g reçine / dk)	q_e Hesaplanan (1/g reçine)	R^2
20	1	0,4608	0,0023	0,4358	0,89	0,0086	0,5154	0,79
	5	0,1255	0,0037	0,1033	0,84	0,1028	0,1312	0,99
	10	0,0810	0,0053	0,0601	0,92	0,2545	0,0829	0,99
	20	0,0451	0,0048	0,0234	0,62	1,0014	0,0455	0,99
30	1	0,4130	0,0032	0,4078	0,96	0,0139	0,4683	0,97
	5	0,1255	0,0037	0,1039	0,86	0,1028	0,1316	0,99
	10	0,0793	0,0051	0,0600	0,85	0,2888	0,0813	0,99
	20	0,0446	0,0050	0,0257	0,66	0,8364	0,0452	0,99
40	1	0,4554	0,0050	0,4127	0,94	0,0272	0,4832	0,99
	5	0,0812	0,0113	0,0677	0,95	0,3432	0,0836	0,99
	10	0,0644	0,0157	0,0426	0,89	0,9543	0,0651	0,99
	20	0,0371	0,0120	0,0181	0,82	3,1000	0,0374	1,00
50	1	0,4000	0,0138	0,4063	0,97	0,0393	0,4918	0,9119
	5	0,0556	0,0203	0,0694	0,94	1,8837	0,0015	0,8683
	10	0,0533	0,0138	0,0387	0,90	0,8946	0,0566	0,9920
	20	0,0339	0,0371	0,0265	0,94	2,8179	0,0351	0,9996

Çizelge 4.3 Farklı konsantrasyona sahip şeker şuruplarında gerçekleşen adsorpsiyon prosesine ait kinetik sonuçlar (T=20°C)

Konsantrasyon (%)	q_e Deneyisel (1/g reçine)	Pseudo – birinci derece			Pseudo – ikinci derece		
		k_1 (1/dk)	q_e Hesaplanan (1/g reçine)	R^2	k_2 (g reçine / dk)	q_e Hesaplanan (1/g reçine)	R^2
0	0,0810	0,0053	0,0588	0,91	0,2120	0,0834	0,99
10	0,0775	0,0059	0,0578	0,93	0,2010	0,0798	0,99
30	0,0735	0,0039	0,0615	0,95	0,1214	0,0775	0,99
50	0,0647	0,0028	0,0752	0,97	0,0755	0,0709	0,99
70	0,0608	0,0021	0,0596	0,99	0,0283	0,0768	0,99

Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3'te görüldüğü üzere genel olarak pseudo – birinci derece kinetik modelden elde edilen korelasyon katsayıları ikinci derece kinetik modelden elde edilenlerden daha düşüktür. Ayrıca pseudo – ikinci kinetik modele göre hesaplanan q_e değerleri deneysel olarak elde edilen q_e değerleriyle çok iyi uyuşmaktadır. Bundan dolayı şeker şuruplarında Maillard reaksiyon ürünlerinin adsorban reçine üzerine adsorpsiyon prosesi, pseudo – ikinci dereceden kinetik reaksiyondur.



Şekil 4.7 Şeker şurubu konsantrasyonunun adsorpsiyon hızındaki azalmaya etkisi (T = 20 °C, Reçine = 10 g/l)

Şekil 4.7, şeker şurubu konsantrasyonu ile adsorpsiyon hızındaki azalma arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Genel olarak Maillard reaksiyon ürünlerinin adsorban reçine üzerine adsorpsiyon prosesi hızı, şeker şurup konsantrasyonu arttıkça azalmıştır. Şeker konsantrasyonu % 70 olduğunda adsorpsiyon hızında % 86'lık bir düşüş gözlemlenmiştir.

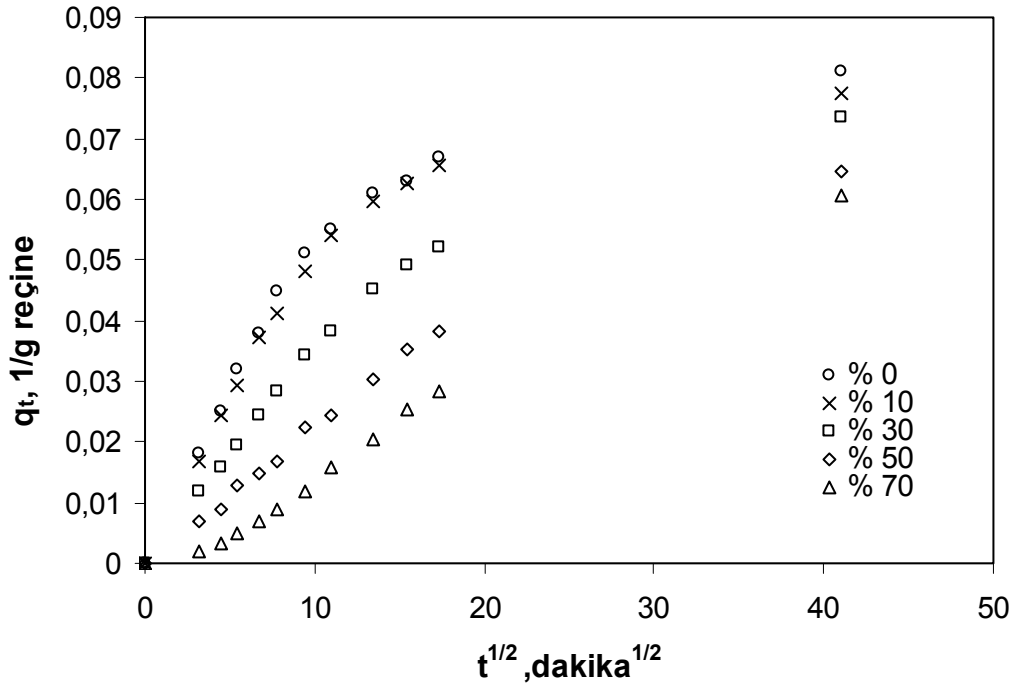
4.1.4. Adsorpsiyon Mekanizması

Deneysel veriler kinetik olarak incelenmiş, pseudo – ikinci derece kinetik modele uyduğu tespit edilmiştir. Ancak buna rağmen adsorpsiyon prosesinin mekanizması hakkında bilgi edilememiştir. Deneysel verileri yorumlayabilmek için adsorpsiyon prosesinin hız sınırlayıcı basamağının belirlenmesi önemlidir. Kinetik ve denge izoterm çalışmaları adsorpsiyon prosesini tanımlamada yardımcı olsa da tasarım açısından mekanizmanın belirlenmesi gerekmektedir. Adsorpsiyon prosesinde yer alan mekanizmanın belirlenmesinde en çok kullanılan teknik, deneysel verilerin por difüzyon grafiğinin oluşturulmasıdır (Weber and Morris, 1963). Bu model eşitliği aşağıda verilmiştir:

$$q_t = k_{id}t^{1/2} + C \quad (3.9)$$

Çeşitli araştırmalarda bu modelin matematiksel çözümü için $q_t - t^{1/2}$ grafiğindeki çoklu doğrusal bölgenin bulunması adsorpsiyon prosesinde iki ya da daha fazla basamak bulunduğunu nitelendirdiğini göstermişlerdir (Kumar and Kumaran, 2005; Karthikeyan et al., 2005; Vadivelan and Kumar, 2005; Mohan et al., 2006).

Burada k_{id} ($1/\text{reçine} \cdot \text{dk}^{1/2}$), farklı şeker şurubu konsantrasyonlarında elde edilen $q_t - t^{1/2}$ grafiğinin eğiminden hesaplanmaktadır. Şekil 4.8'de görülen bu grafik adsorpsiyon prosesinin iki basamakta gerçekleştiğini göstermektedir. Gerçekleşen bu basamaklar sırasıyla film difüzyonu ve por difüzyonudur.



Şekil 4.8 Şeker şuruplarında gerçekleşen adsorpsiyona ait por difüzyon grafiği (T = 20°C, Reçine = 10 g/l)

Por difüzyon modelinde, başlangıç fazının doğrusal ve 0 noktasından geçiyor olması por difüzyonunun hız belirleyici basamak olduğunu göstermektedir (Ho and McKay, 1998). Şekil 4.8'de görüldüğü üzere % 70'lik şeker şurubuna ait grafiğin başlangıç kısmı doğrusaldır, ancak 0'dan geçmemektedir. Bu da film difüzyonunun hız belirleyen basamak olduğunu açıklamaktadır.

Difüzyon katsayılarının hesaplanmasında daha önce bahsedilen şu eşitliklerden yararlanılmıştır:

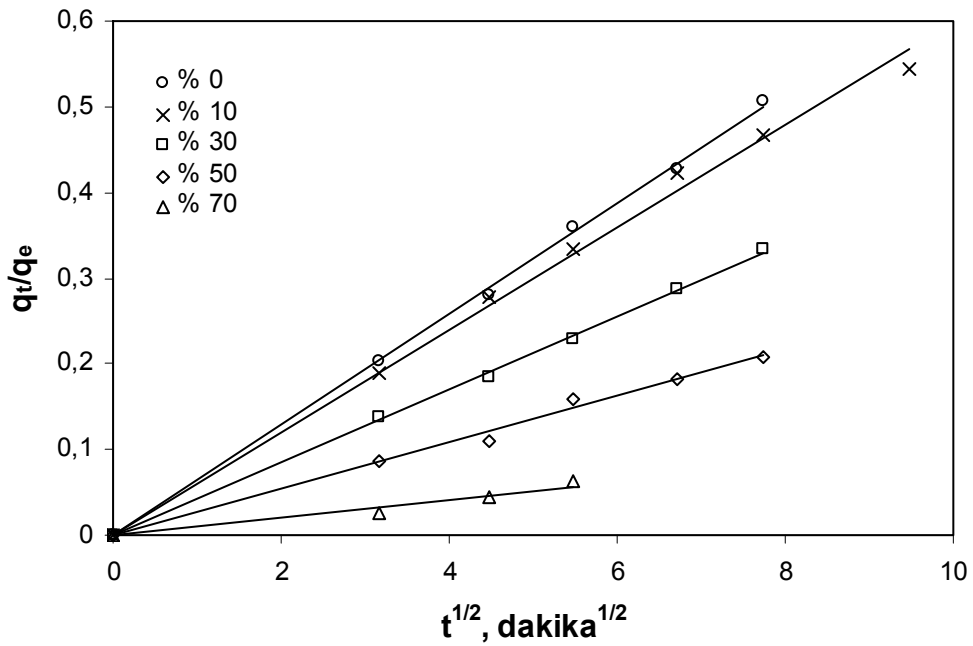
Film difüzyonu için;

$$\frac{q_t}{q_e} = 6 \left(\frac{D_f}{\pi a^2} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad (3.11)$$

Por difüzyonu için;

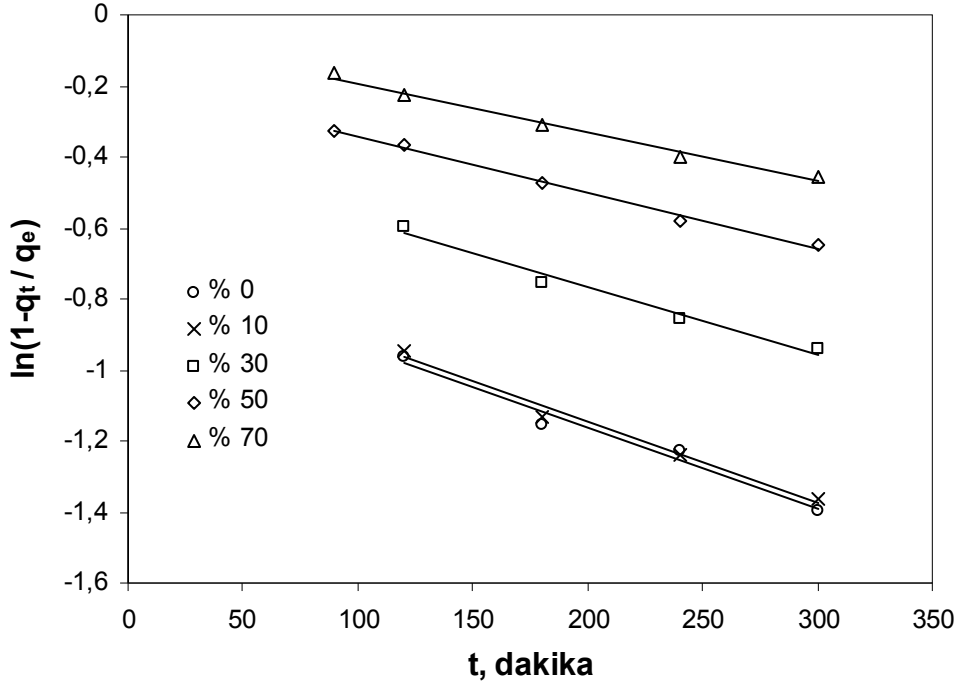
$$\ln \left(1 - \frac{q_t}{q_e} \right) = \ln \frac{6}{\pi^2} - \left(\frac{D_p \pi^2}{a^2} t \right) \quad (3.13)$$

Buna göre D_f film difüzyon katsayısı, Şekil 4.9'de gösterilen q_t/q_e 'ye karşı $t^{1/2}$ grafiğinin başlangıç eğiminden elde edilmektedir.



Şekil 4.9 Şeker şuruplarında gerçekleşen adsorpsiyona ait film difüzyon grafiği (T = 20°C, Reçine = 10 g/l)

Aynı şekilde D_p por difüzyon katsayısı da Şekil 4.10'da gösterilen $\ln(1 - q_t/q_e)$ 'ye karşı t grafiğinin eğiminden elde edilmektedir.



Şekil 4.10 Şeker şuruplarında gerçekleşen adsorpsiyona ait por difüzyon grafiği (T = 20°C, Reçine = 10 g/l)

Farklı şeker şurubu konsantrasyonlarında gerçekleşen adsorpsiyon prosesine ait mekanizma grafiklerinden D_f , D_p ve k_{id} değerleri hesaplanmıştır. Bu değerler Çizelge 4.4'te verilmektedir.

Çizelge 4.4 Şeker şuruplarında gerçekleşen adsorpsiyona ait por difüzyon hız katsayısı, film ve por difüzyon katsayısı değerleri (T=20°C)

Konsantrasyon (%)	$k_{id} \times 10^{-3}$ (1/g reçine dk ^{1/2})	$D_f (\times 10^{-8}$ cm ² /s)	$D_p (\times 10^{-8}$ cm ² /s)
0	2,208	2,177	1,398
10	2,171	1,878	1,387
30	2,148	0,949	1,152
50	2,097	0,383	0,954
70	2,087	0,057	0,846

Çizelgeden görüldüğü üzere oda sıcaklığında 10 g/l adsorban konsantrasyonu ile gerçekleştirilen adsorpsiyon prosesinde yüksek şeker konsantrasyonuna sahip sistemlerde D_f 'de yüksek bir düşüş gözlenirken, D_p 'de az bir düşüş gözlenmiştir.

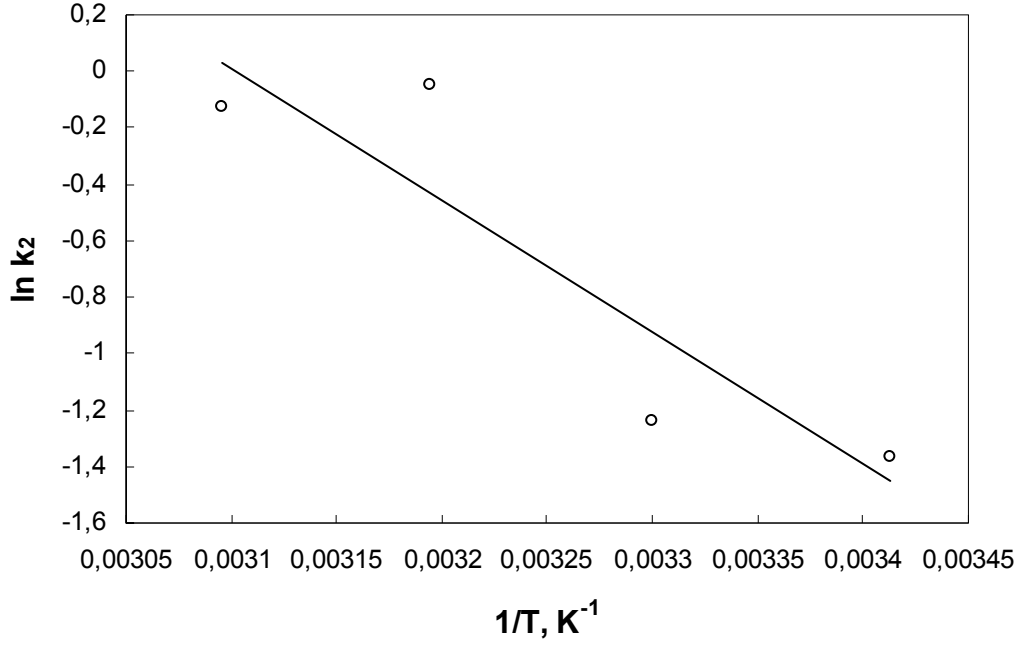
Bu da şeker konsantrasyonunun artmasıyla adorbata moleküllerinin reçine partikülünün dış yüzeyinde bir tabaka oluşturarak film direncini arttırdığını göstermektedir. Oluşan film direnci başlangıç adsorpsiyon hızında belli bir düşüşe sebep olmaktadır. Buna göre yüksek şeker konsantrasyonlarında ($\geq 50\%$) tüm adsorpsiyon prosesinin hız sınırlayıcı basamağı film difüzyonudur. Por difüzyonu dış tabaka direnci kırıldığında meydana gelmektedir. Hız belirleyici basamak açısından bakıldığında, por difüzyonu düşük şeker konsantrasyonlarında ($< 10\%$) adsorpsiyonu kontrol ederken, yüksek şeker konsantrasyonlarında ($\geq 50\%$) film difüzyonu adsorpsiyona hakim olmaktadır. Ortalama şeker konsantrasyonlarında hem film hem de por difüzyonunun eşit olarak etkilidir ($\approx 30\%$).

4.1.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon prosesinin aktivasyon enerjisi E_a , Arrhenius eşitliğiyle hesaplanmaktadır. Eşitlik;

$$\ln k_2 = \ln A_f - \frac{E_a}{RT} \quad (3.15)$$

şeklinde. k hız sabiti yerine proses pseudo-ikinci dereceden gerçekleştiğinden dolayı bu kinetik modelden elde edilen k_2 hız sabitleri kullanılmıştır. Şekil 4.11'de görülmekte olan $\ln k_2$ 'ye karşı $1/T$ grafiğinin eğiminden E_a bulunmaktadır. E_a 'nın belirlenmesi adsorpsiyon tipinin fiziksel mi kimyasal mı olduğunun tespit edilmesinde önemlidir. Düşük aktivasyon enerjileri (5 – 40 kJ / mol) fiziksel sorpsiyona ait bir nitelikken, yüksek aktivasyon enerjileri (40 – 800 kJ / mol) adsorpsiyon prosesinin kimyasal olduğunu belirtmektedir (Singh and Rawat, 1994; Nollet et al., 2003).



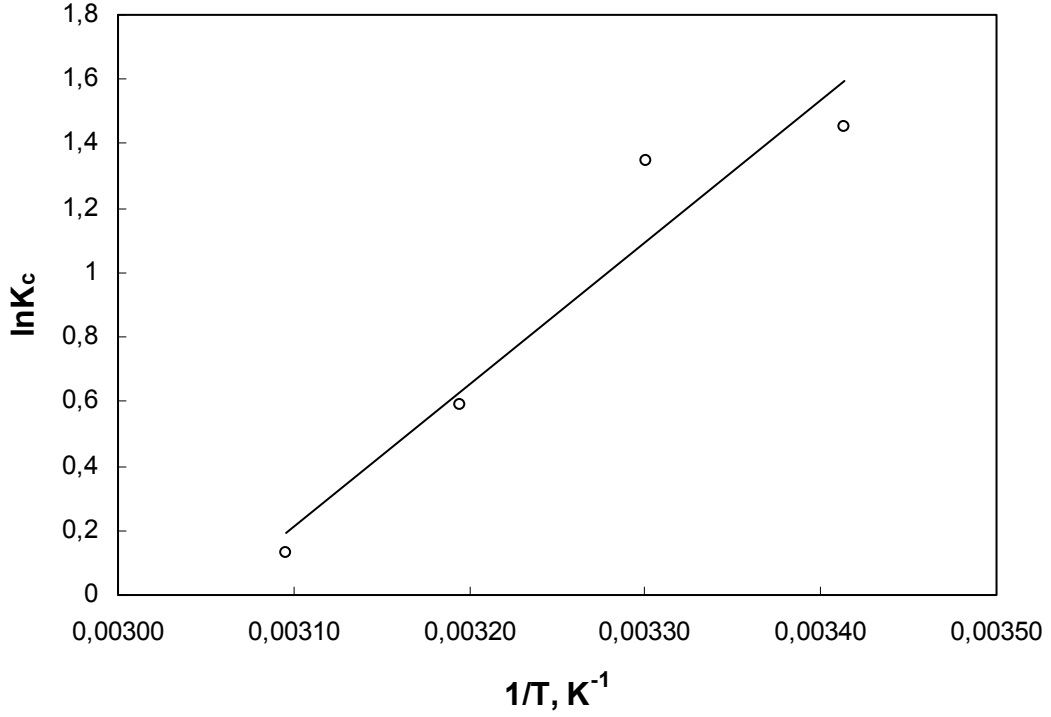
Şekil 4.11 Maillard reaksiyonunun adsorban reçineye adsorpsiyonuna ait Arrhenius grafiği

Şekil 4.11'deki grafikten elde edilen eşitlikten E_a hesaplanmış, 38,81 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu değer Maillard reaksiyon ürünlerinin adsorban reçine üzerine adsorpsiyonunun fiziksel sorpsiyonla gerçekleştiğini önermektedir. Ancak zayıf kimyasal etkileşimler de bulunabilmektedir.

Diğer termodinamik parametreler ΔH ve ΔS değerleri de van't Hoff eşitliğine ait grafikten elde edilmektedir. Bu eşitlik:

$$\ln K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (3.17)$$

şeklindedir. ΔH ve ΔS değerleri Şekil 4.12'de gösterilen $\ln K_c$ 'ye karşı $1/T$ grafiğinin eğiminden ve y eksenini kestiği noktadan elde edilmektedir.



Şekil 4.12 Maillard reaksiyonunun adsorban reçineye adsorpsiyonuna ait van't Hoff grafiği

Şekil 4.12'de grafiği görülen van't Hoff eşitliğinden ΔH ve ΔS değerleri hesaplanmıştır.

Bir diğer termodinamik parametre olan Gibbs serbest enerjisi, ΔG (kJ/mol), şu eşitlikten elde edilmektedir:

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (3.16)$$

Elde edilen bu değerler Çizelge 4.5.a ve Çizelge 4.5.b'de verilmiştir.

Çizelge 4.5.a Şeker şuruplarında gerçekleşen adsorpsiyona ait Gibbs serbest enerjisi değerleri

T (°C)	K_c	ΔG (kJ/mol)
20	4,26	-3,53
30	3,84	-3,39
40	1,81	-1,54
50	1,14	-0,36

Çizelge 4.5.b Şeker şuruplarında gerçekleşen adsorpsiyona ait termodinamik parametreler

ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol·K)	E_a (kJ/mol)
-36,82	-112,3	38,81

Elde edilen negatif Gibbs serbest enerjisi, ΔG , değerleri adsorpsiyon prosesinin uygulanabilir olduğunu ve kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca çoklu tabaka adsorpsiyonunda standart serbest enerji değişimi -20 kJ/mol'den büyük ancak sıfırdan küçük olduğu bilinmektedir (Özcan and Özcan, 2004; Bekci et al., 2006). Buna göre, elde edilen sonuçlara baktığımızda ΔG değerinin çoklu tabaka adsorpsiyonuna ait değer aralığında olduğu görülmektedir.

Sisteme ait entalpi değişimi, ΔH değeri, adsorpsiyon reaksiyonunun endotermik ya da ekzotermik olduğunu belirlemektedir. Şeker şuruplarından Maillard reaksiyon ürünü adsorpsiyonuna ait ΔH değeri $-36,82$ kJ/mol olarak bulunmuştur. Negatif ΔH değeri bu adsorpsiyon prosesinin ekzotermik olduğunu göstermektedir.

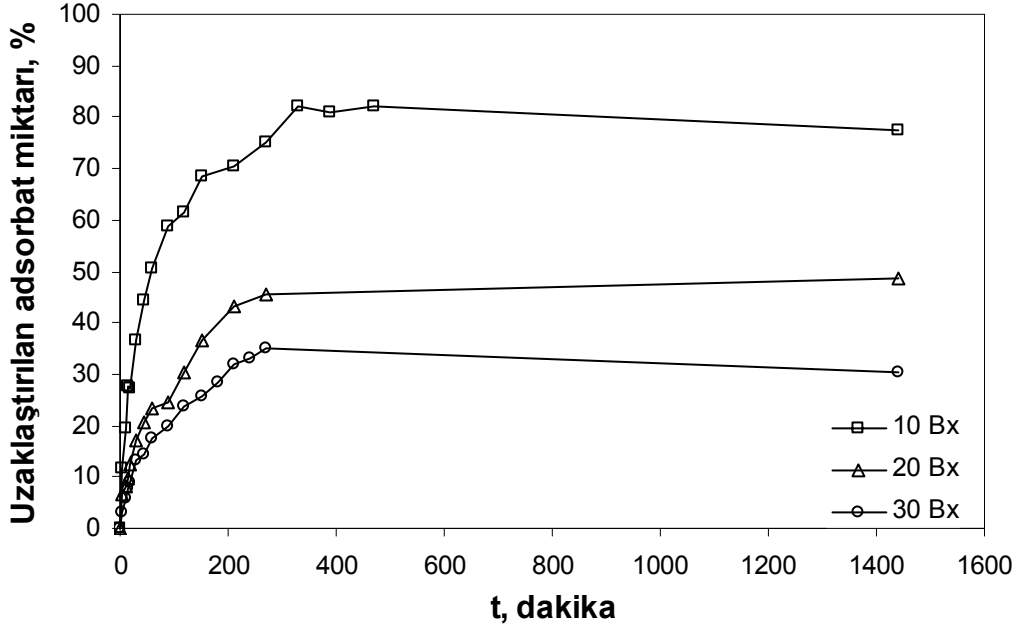
Bir diğer termodinamik parametre entropi değişimi, ΔS 'dir. Bir sistemdeki rastgelelik ve düzensizlik olarak tanımlanır. Hesaplamalar sonucunda elde edilen negatif ΔS değeri ($-112,3$ J/mol·K) Maillard reaksiyon ürünlerinin sıvı fazda düzenli bir şekilde bulunduğunu ya da adsorplanmış türlerinin rastgeleliklerinde bir azalma olduğunu göstermektedir.

4.2. Elma Suyunda Adsorpsiyon Prosesi

4.2.1. Adsorpsiyon Verimi

Şekil 4.13'de farklı °Brix oranlarındaki elma suyunda bulunan esmer renkli bileşiklerin 10 g/l reçine kullanılarak uzaklaştırılma yüzdesi gösterilmektedir. Şekilde görüldüğü üzere adsorplanan renk miktarında hızlı bir artış olmuş ve yaklaşık 4 saat içinde bir plato değere ulaşılmıştır. Aynı zamanda, °Brix oranının artırılması, elma suyundan adsorplanan esmer renkli bileşiklerin miktarını önemli ölçüde azaltmıştır. Bunun nedeni °Brix değeri arttıkça esmer renkli bileşiklerin oranı artması ancak reçine konsantrasyonunun (10 g/l) sabit olması dolayısıyla adsorbat moleküllerinin tutunabildiği uygun yüzey alanının sabit olmasıdır. Bu

durumda °Brix değeri yükseldikçe esmer renkli bileşiklerin uzaklaştırılma yüzdesi açısından adsorpsiyon verimi bağıl olarak azalmıştır.

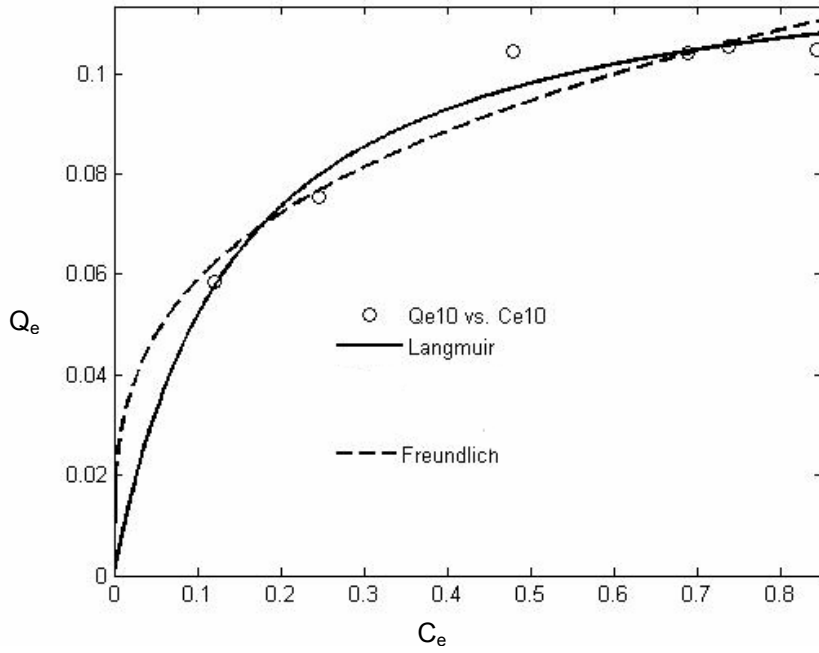


Şekil 4.13 Adsorplanan esmer renkli bileşiklerin zamanla değışimi, reçine derişimi 10 g/l

4.2.2. Adsorpsiyon İzotermi

Denge adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich matematiksel modellerine uygulanmıştır. Şekil 4.14'de görüldüğü üzere veriler, tek tabakalı adsorpsiyonu açıklayan izotermi olan hem Langmuir hem de Freundlich modeline iyi uymuştur. Bu da esmer renkli bileşiklerin adsorban reçine üzerine adsorpsiyonunun tek tabakalı olduğunu göstermektedir. Korelasyon katsayısının 0,98 olduğu Langmuir izoterm modelinde, 10 °Brix'de adsorban yüzey tarafından adsorplanan maksimum konsantrasyon, q_0 , ve adsorpsiyon denge sabiti, K_L , sırasıyla 0,13 (1/ g reçine) ve 7,06 olarak bulunmuştur.

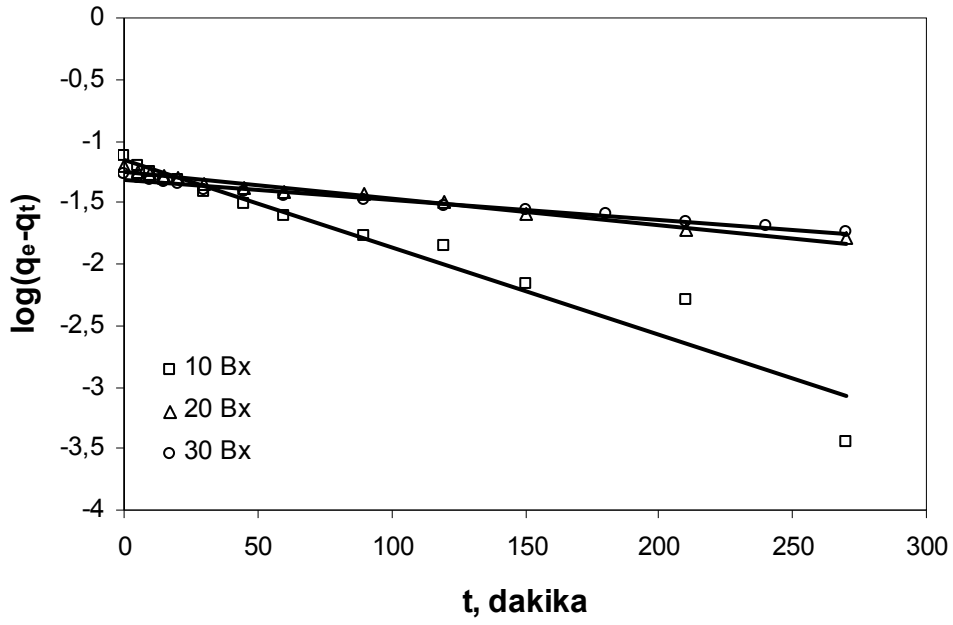
Freundlich modelindeki n_f adsorpsiyon prosesinin elverişli olup olmadığını açıklar. n_f üssel değeri 1 ile 10 arasında olması adsorpsiyonun uygun olduğunu açıklamaktadır (Chabani, 2006). 10 °Brix elma suyu için 0,94 korelasyon katsayısıyla Freundlich sabiti, n_f , 3,16 olarak hesaplanmıştır. Bu durum esmer renkli bileşiklerin, elma suyundan adsorban reçineye adsorplanmasının elverişli olduğunu göstermiştir.



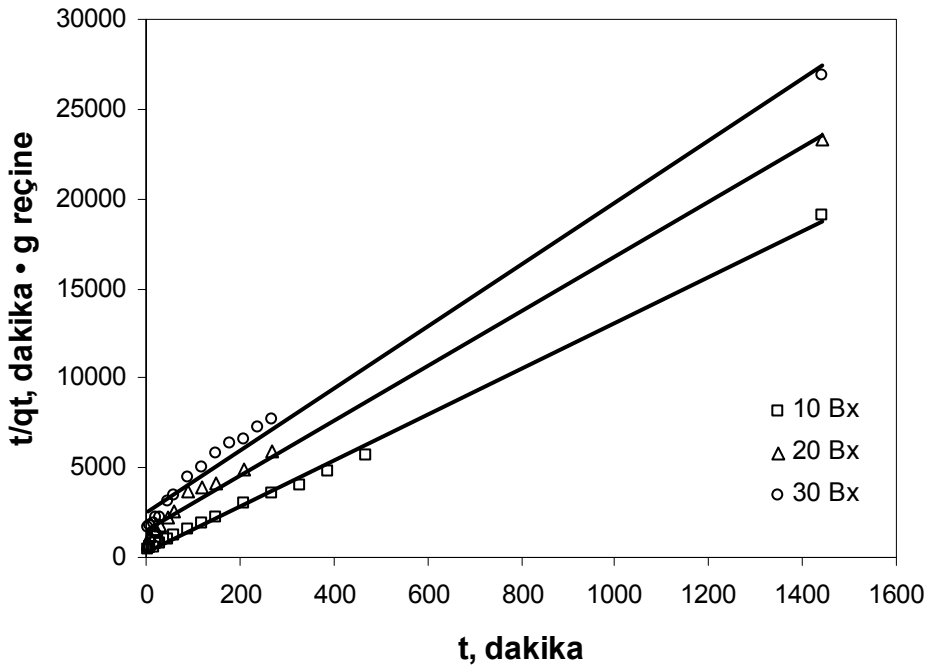
Şekil 4.14 10 °Brix elma suyundan esmer renkli bileşiklerin adsorpsiyonuna ait izoterm eğrileri

4.2.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, esmer renkli bileşiklerin adsorban reçineye tutunma hızını açıklamaktadır. Adsorpsiyon işlemindeki toplam adsorpsiyon hızının gerçekleştiği basamağı belirlemek için deneysel veriler pseudo – birinci derece ve pseudo – ikinci derece olmak üzere iki kinetik modelle ele alınmıştır. Şekil 4.15’de pseudo – birinci derece kinetik modeline ait $\log (q_e - q_t) - t$ ve Şekil 4.16’da pseudo – ikinci derece kinetik modele ait $t/q_t - t$ grafikleri gösterilmektedir.



Şekil 4.15 Elma suyundan esmer renkli bileşiklerin adsorpsiyonuna ait pseudo – birinci derece kinetik model grafiği (T = 30 °C, Reçine = 10 g/l)



Şekil 4.16 Elma suyundan esmer renkli bileşiklerin adsorpsiyonuna ait pseudo – ikinci derece kinetik model grafiği (T = 30 °C, Reçine = 10 g/l)

Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da verilmiş kinetik modellere ait grafiklerin eğiminden ve y eksenini ile kesişimlerinden k_1 , k_2 ve q_e değerleri hesaplanmıştır. Bu değerler Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6 Elma suyundan esmer renkli bileşiklerin adsorpsiyonuna ait kinetik veriler (T = 30 °C, Reçine = 10 g/l)

°Brix	q_e (deneysel) (1/g reçine)	Pseudo – birinci derece			Pseudo – ikinci derece		
		k_1 (1/dk)	q_e (hesaplanan) (1/g reçine)	R^2	k_2 (g reçine/dk)	q_e (hesaplanan) (1/g reçine)	R^2
10	0,075	0,017	0,071	0,94	0,594	0,078	0,99
20	0,062	0,005	0,055	0,98	0,153	0,066	0,99
30	0,054	0,004	0,048	0,98	0,124	0,058	0,98

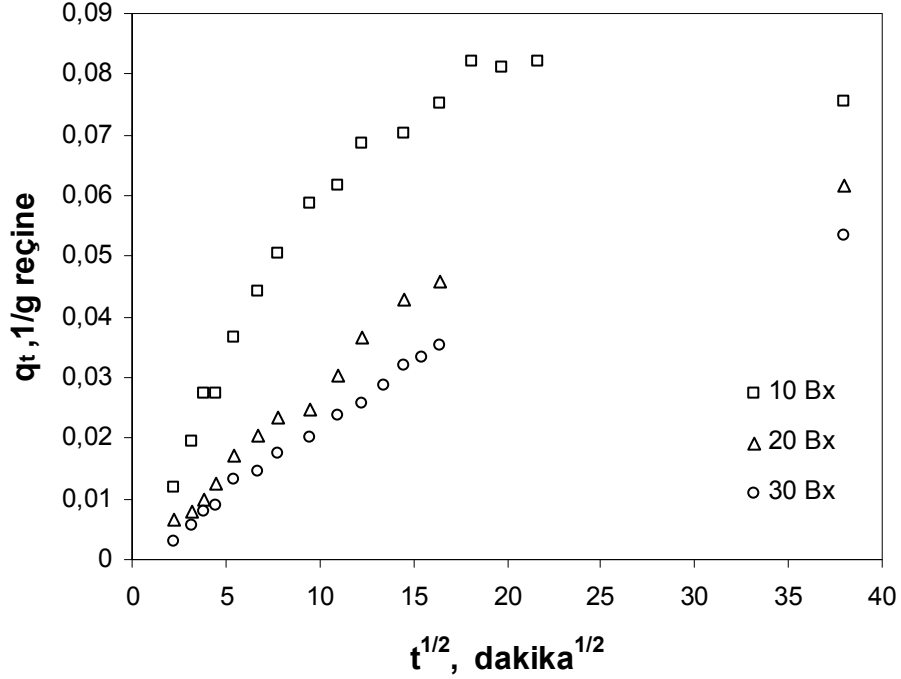
Pseudo – ikinci derece kinetik modelinin korelasyon katsayıları pseudo – birinci derece kinetik modelinkilerden daha yüksektir. Ayrıca, pseudo – ikinci derece kinetik modelinden hesaplanan teorik q_e değerleri de deneysel q_e değerlerine, pseudo – birinci derece kinetik modelinden hesaplandan daha yakındır. Dolayısıyla, esmer renkli bileşiklerin adsorplanmasının pseudo – ikinci derece kinetik modeline uyduğu görülmektedir. Burada şu da belirtilmelidir ki, elma suyunun °Brix oranının 10'dan 20'ye ve 10'dan 30'a yükseltilmesi pseudo – ikinci derece hız sabitini sırasıyla %74 ve 79 oranında düşürmüştür.

4.2.4. Adsorpsiyon Mekanizması

Şekil 4.17'de elma suyundaki esmer renkli bileşiklerin reçine üzerine adsorpsiyon prosesine ait $q - t^{1/2}$ por difüzyon model grafiği görülmektedir. Bu grafikte iki kısım görülmektedir. Bu, adsorpsiyon prosesinin film difüzyonu ve por difüzyonu olmak üzere iki kısımda yürüdüğünü açıklamaktadır.

Bu grafiğin ilk 150 dakikalık adsorpsiyon zamanına karşılık gelen ilk kısmı dış yüzey adsorpsiyonu veya anlık adsorpsiyon basamağı olarak değerlendirilmektedir. Öte yandan, 150 dakikadan sonraki adsorpsiyon zamanına karşılık gelen ikinci kısım ise, por difüzyonunun hızı kontrol eden basamak olduğu

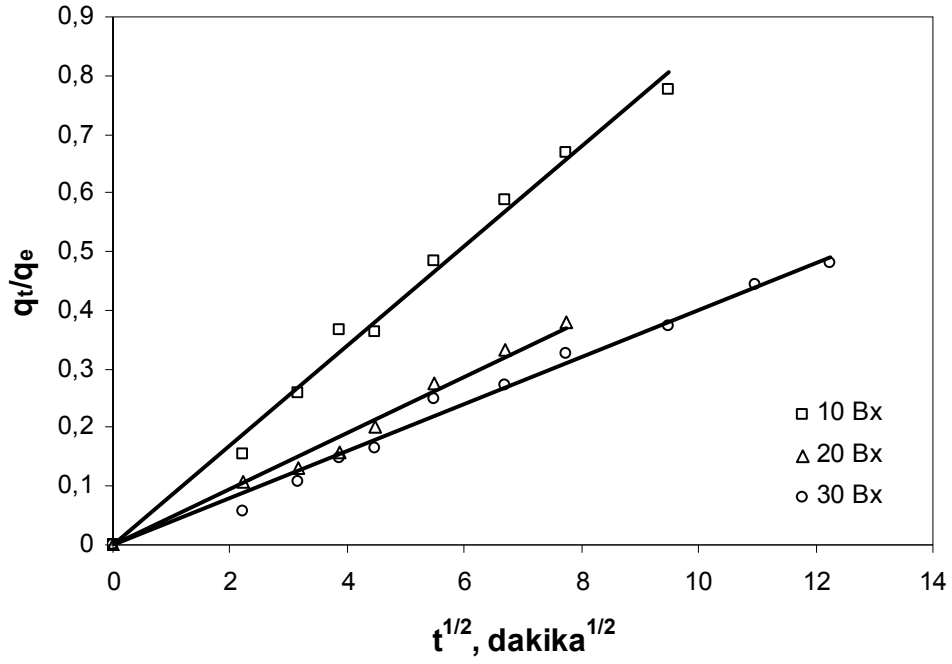
kademeli adsorpsiyon aşamasıdır. Bu çalışmada farklı elma suyu °Brix değerlerinde $q_t - t^{1/2}$ grafiğinin (Şekil 4.17) eğiminden k_{id} (1/g reçine·dak^{1/2}) değerleri elde edilmiştir.



Şekil 4.17 Elma suyu adsorpsiyonuna ait por difüzyon model grafiği, (T = 30°C, Reçine = 10 g/l)

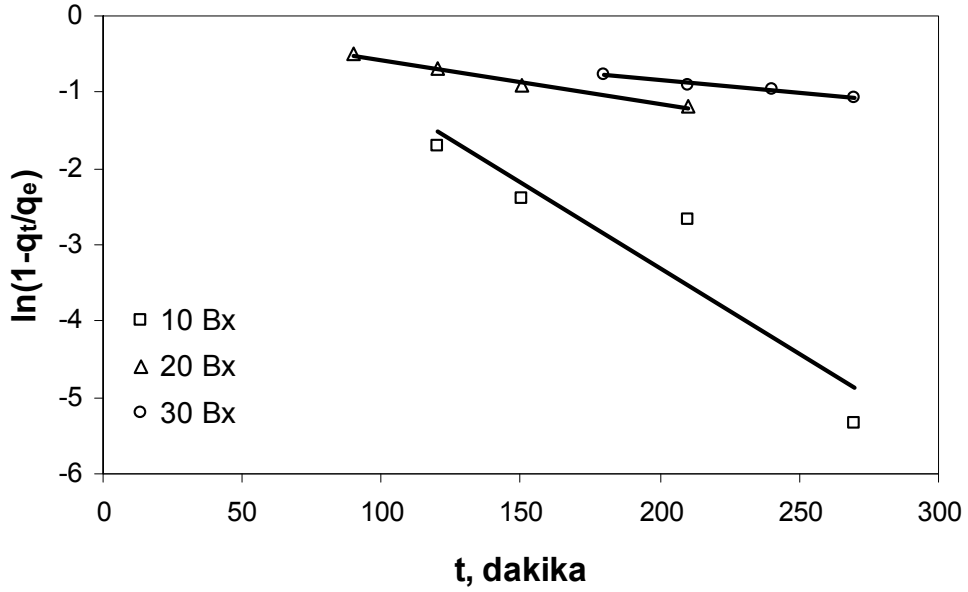
Şekil 4.17’de gösterilen model grafiğinde başlangıç verileri hem doğrusal hem de 0’dan geçmektedirler. Bu da elma suyundan esmer renkli bileşiklerin adsorpsiyonunda por difüzyonunun hız sınırlayan basamak olduğunu belirtmektedir.

Eşitlik 3.11’e göre çizilen $q_t/q_e - t^{1/2}$ grafiğine ait eğimden film difüzyon katsayısı, D_f , hesaplanmıştır. Şekil 4.18’de bu grafik görülmektedir.



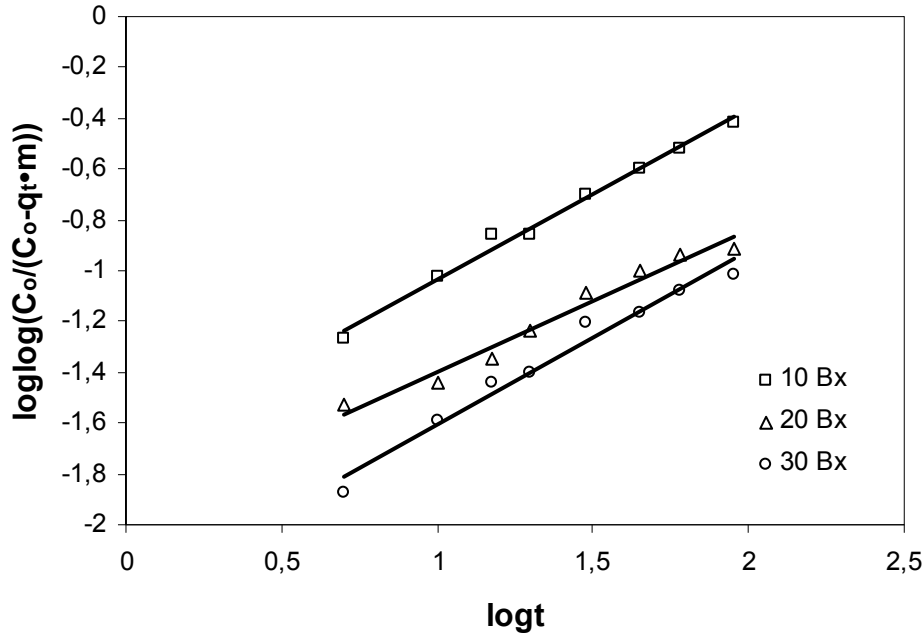
Şekil 4.18 Elma suyundan esmer renkli bileşiklerin adsorpsiyonuna ait film difüzyon grafiği (Reçine = 10 g/l)

Eşitlik 3.13'e göre çizilen $\ln(1-q_t/q_e) - t$ grafiğine ait eğimden por difüzyon katsayısı, D_p , hesaplanmıştır. Şekil 4.19'da bu grafik görülmektedir.



Şekil 4.19 Elma suyundan esmer renkli bileşiklerin adsorpsiyonuna ait por difüzyon grafiği (Reçine = 10 g/l)

Por difüzyonunun hız sınırlayan basamak olduğunu doğrulayan bir diğer model Bangham modelidir. Bu modele ait $\log\log[C_0/(C_0-q_t \cdot m)] - \log(t)$ grafiği Şekil 4.20’de gösterilmektedir. Bu grafiğin eğiminden ve y eksenini ile kesişim noktasından α ve k_0 katsayıları hesaplanmıştır. Bu katsayılar Çizelge 4.7’de verilmiştir.



Şekil 4.20 Elma suyundan esmer renkli bileşiklerin adsorpsiyonuna ait Bangham model grafiği(T = 30°C, Reçine = 10 g/l)

Çizelge 4.7’de farklı °Brix değerlerindeki elma suyu ve 10 g/l’lik reçine konsantrasyonu için hesaplanmış D_f , D_p ve k_{id} değerleri ile Bangham model sabitleri verilmektedir.

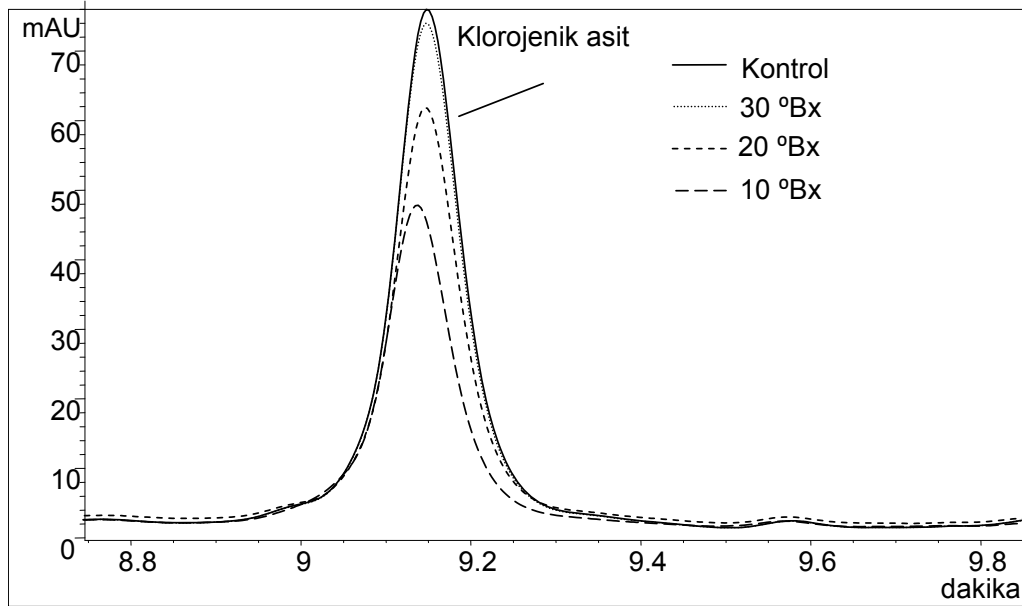
Çizelge 4.7 Farklı °Brix değerlerine sahip elma sularına ait difüzyon katsayıları ve Bangham model katsayıları (T = 30°C, Reçine = 10 g/l).

°Brix	$k_{id} \times 10^{-3}$ (1/g reçine · dakika ^{1/2})	R^2	D_f ($\times 10^{-08}$ cm ² /s)	D_p ($\times 10^{-8}$ cm ² /s)	Bangham modeli		
					α	k_0	R^2
10	2,187	0,904	1,471	5,319	0,666	0,461	0,99
20	3,712	0,987	0,467	1,354	0,556	0,257	0,97
30	2,101	0,964	0,327	0,784	0,681	0,119	0,97

Genel olarak, elma suyunun °Brix değeri artırıldıkça hem D_f 'de, hem de D_p 'de düşüş görülmüştür. Ancak, D_p 'deki düşüş D_f 'dekinden fazla olmuştur. Film difüzyon katsayısı, D_f , elma suyunun 10°Brix'den 20°Brix'e çıkartıldığında yaklaşık 3 kat ve 10°Brix'den 30°Brix'e çıkartıldığında da 4,5 kat düşmüştür. Por difüzyon katsayısında, D_p , ise elma suyunun °Brix değeri 10'dan 20'ye çıkartıldığında yaklaşık 4 kat düşerken, °Brix değeri 10'dan 30'a çıkarıldığında da 7 kat düşüş gözlenmiştir. Bu sonuçlardan elma suyunun °Brix değerindeki artışın adsorpsiyon işleminin ağırlıklı olarak por difüzyonundan etkilenmesine yol açtığı anlaşılmıştır. Dolayısıyla, 20°Brix veya daha yüksek °Brix değerine sahip elma suyundan esmer renkli bileşiklerin adsorplanmasındaki hız sınırlayıcı basamak, por difüzyonu olmuştur.

4.2.5. Adsorpsiyonun Elma Suyu İçeriği Üzerine Etkisi

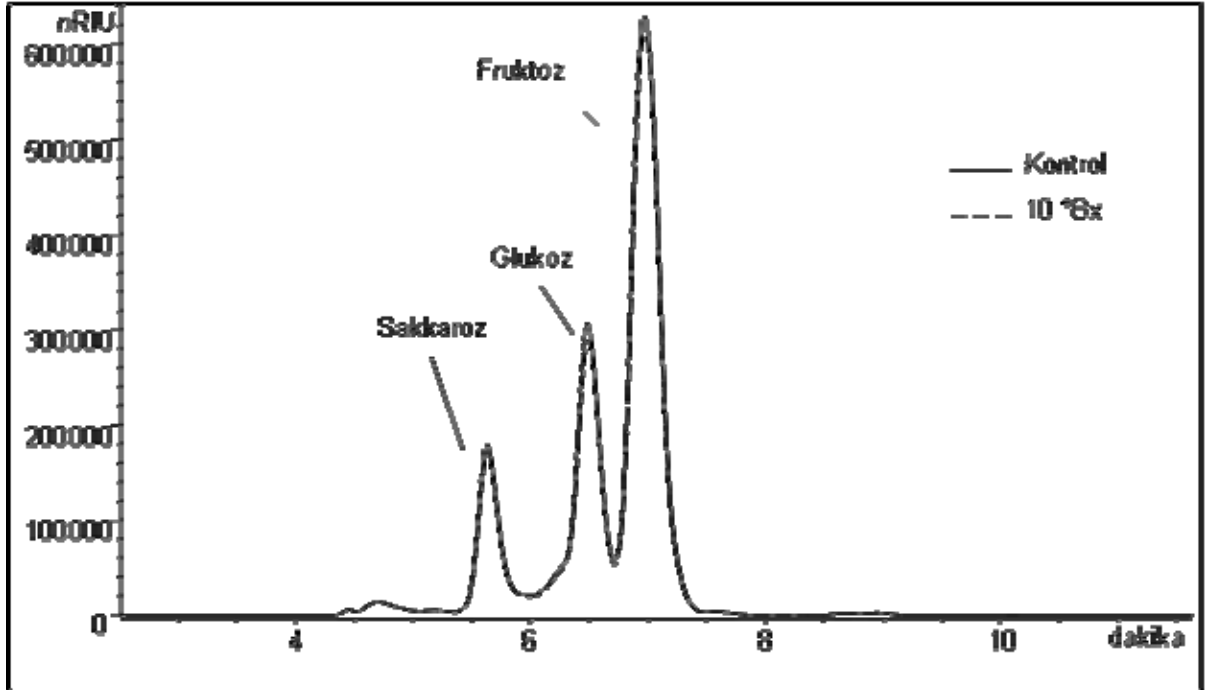
Sonuçlardan adsorban reçine uygulamasının elma suyundaki esmer renkli bileşikleri uzaklaştırdığı açıkça anlaşılmıştır. Reçine uygulamasının elma suyu bileşenleri üzerindeki etkilerini belirlemek üzere 10, 20 ve 30 °Brix değerlerinde elma sularına 0,5 g/l adsorban reçine eklenmiş, 1 saat boyunca 30°C'de karıştırmalı sistemde bırakılmıştır. Şekil 4.21'de farklı °Brix değerlerine sahip elma suyunda, reçine uygulamasıyla görülen, başlıca fenolik bileşen olan klorojenik asitteki değişiklikler gösterilmektedir.



Şekil 4.21 Elma suyundan esmer renkli bileşiklerin adsorpsiyonu işleminin klorojenik asit üzerine etkisi, (Reçine = 10 g/l)

Kromatografik analizlerin sonuçlarına göre, adsorban reçine elma suyundaki fenolik bileşiklere ve bunların kahverengi türevlerine yönelik etki göstermiştir. Genel olarak, °Brix değerinin yükseltilmesi adsorpsiyon işlemi boyunca elma suyundan uzaklaştırılan fenolik bileşiklerin miktarını azaltmıştır. 30 °Brix elma suyunda, 30°C'de 1 saatlik bir adsorpsiyon süresinden sonra elma suyunun fenolik bileşik profili neredeyse hiç değişmemiştir.

Şekil 4.22'de adsorpsiyon işleminin elma suyu şeker bileşimine etkisi görülmektedir.



Şekil 4.22 Elma suyundan esmer renkli bileşiklerin adsorpsiyonu işleminin şeker bileşimi üzerine etkisi (Reçine = 10 g/l)

Şekil 4.22'de görüldüğü üzere elma suyunda bulunan glukoz, fruktoz ve sakkaroz miktarları sabit kalmıştır. Adsorpsiyon işleminin elma suyunun şeker bileşimine etkisi olmamıştır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Şeker şuruplarından Maillard reaksiyon ürünleri stiren divinilbenzen polimer yapıdaki adsorban reçine tarafından etkili bir biçimde adsorplanmıştır. Denge ve kinetik çalışmalar yapılmıştır. Denge verilerinin en iyi GAB izotermine uyması, bu adsorpsiyon prosesinin çok tabakalı olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Adsorpsiyon prosesine ait termodinamik parametreler belirlenmiştir. Bulunan aktivasyon enerjisi, E_a , adsorpsiyon prosesinin fizisorpsiyon ve zayıf kemisorpsiyon yoluyla gerçekleştiğini ifade etmektedir. Deneysel verilerden hesaplanan entalpi değişiminin, ΔH , negatif bir değer olması prosesin ekzotermik olduğunu göstermektedir. Ayrıca hesaplamalar sonucunda elde edilen ΔG değerlerinin negatif bulunması prosesin kendiliğinden gerçekleşen bir proses olduğunu belirtmektedir. Negatif ΔS değeri Maillard reaksiyon ürünlerinin sıvı fazda düzenli bir şekilde bulunduğunu ya da adsorplanmış türlerinin rastgeleliklerinde bir azalma olduğunu göstermektedir.

Maillard reaksiyon ürünlerinin adsorban reçine üzerine adsorpsiyonu pseudo ikinci derece kinetik modele uymuştur. Por difüzyon modeline göre elde edilen grafikte iki bölgenin bulunması adsorpsiyon prosesinin yüzey sorpsiyonu ve por difüzyonuyla gerçekleştiğini göstermektedir. Başlangıçta adsorpsiyon film difüzyonu şeklinde gerçekleşirken, adsorpsiyonun ileri aşamalarında por difüzyonuna göre gerçekleşmektedir. Sonuçlara göre düşük şeker konsantrasyonlarında (<%10) adsorpsiyon mekanizmasının por difüzyonu ile; yüksek şeker konsantrasyonlarında (>%50) film difüzyonu ile kontrol edildiği bulunmuştur. Orta şeker konsantrasyonlarında (\approx 30%) ise hem film hem de por difüzyonunun eş olarak prosesi etkilemektedir.

Elma suyundan esmer renkli bileşiklerin adsorban reçine üzerine adsorpsiyonu çalışmalarında adsorpsiyon dengesi, kinetiği ve mekanizması incelenmiştir. Bu adsorpsiyon prosesinin denge verileri Langmuir ve Freundlich izotermlerine göre analiz edilmiştir ve sonuçta Langmuir adsorpsiyon modeline uyduğu görülmektedir. Bu da elma suyundan esmer renkli bileşiklerin adsorpsiyon prosesinin tek tabakalı olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Proses pseudo – ikinci derece kinetikle gerçekleşmektedir. Elma suyunun °Brix değeri arttıkça hız katsayısı azalmakta,

sonuçta adsorpsiyon hızı azalmaktadır. Elma suyunun °Brix değerinin artması ile por difüzyon katsayısı film difüzyon katsayısına göre fazla azalmıştır böylece adsorpsiyon prosesinin büyük ölçüde por difüzyonu ile kontrol edildiği görülmüştür. Esmer renkli bileşiklerin adsorban reçine üzerine adsorpsiyonu için 30°C'de optimum bir adsorpsiyon prosesine ulaşmak için elma suyunun °Brix değerinin 10 ile 20 arasında olması tavsiye edilmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Acar, J. and Gökmen, V., Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi Cilt 1-Meyve ve Sebze Suları Üretimi. 2005, Ankara: Hacettepe Üniversitesi Yayınları. 674.
- Anderson, R.B.,1946, Modifications of Brunauer, Emmett and Teller equation, Journal of the American Chemical Society. 68, 686-691.
- Bangham, D.H. and Burt, F.P.,1924, The behaviour of gases in contact with glass surfaces, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character. 105, 481-488.
- Bansal, R.C. and Goyal, M., Activated Carbon Adsorption. 2005: CRC. 472.
- Bekçi, Z., Seki, Y., and Yurdakoç, M.K.,2006, Equilibrium studies for trimethoprim adsorption on montmorillonite KSF, Journal of Hazardous Materials B. 133.
- Borneman, Z., Gökmen, V., and Nijhuis, H.H.,1997, Selective removal of polyphenols and brown colour in apple juices using PES/PVP membranes in a single-ultrafiltration process. , Journal of Membrane Science. 134, 191-197.
- Borneman, Z., Gökmen, V., and Nijhuis, H.H.,2001, Selective removal of polyphenols and brown colour in apple juices using PES:PVP membranes in a single ultrafiltration process. , Separation and Purification Technology. 22-23, 53-61.
- Bostan, A. and Boyacıoğlu, D.,1997, Kinetics of non-enzymatic color development in glucose syrups during storage, Food Chemistry. 60, 581-585.
- Boyd, G.E., Adamson, A.W., and Mayers, L.S.,1947, The exchange adsorption of ions from aqueous solution by organic zeolites. II. Kinetics, Journal of the American Chemical Society. 69, 2836-2848.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., and Teller, E.,1938, Adsorption of gases in multimolecular layers, Journal of the American Chemical Society. 60, 309-319.
- Brunauer, S., The Adsorption of Gases and Vapours. 1945, Oxford: Oxford University Press.
- Carabasa, M., Ibarz, A., Garza, S., and Barbosa-Cánovas, G.V.,1998, Removal of dark compounds from clarified fruit juices by adsorption processes, Journal of Food Engineering. 37, 25-41.
- Chabani, M., Amrane, A., and Bensmaili, A.,2006, Kinetic modelling of the adsorption of nitrates by ion exchange resin, Chemical Engineering Journal. 125, 111-117.

- Crank, J., *The Mathematics of Diffusion*. Second edition ed. 1975: Oxford University Press.
- Do, D.D., *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics* ed. Y.T. Yang. 1998, London: Imperial College Press. 892.
- Freundlich, H.M.F., 1906, *Über die Adsorption in Lösungen* Zeitschrift für Physikalische Chemie, Leipzig. 57A, 385.
- Gökmen, V., Borneman, Z., and Nijhuis, H.H., 1998, An improved ultrafiltration for color reduction and stabilization of apple juice., *Journal of Food Science*. 63/3, 504-507.
- Gökmen, V. and Şenyuva, H.Z., 2005, A simplified approach for the kinetic characterization of acrylamide formation in fructose - asparagine model system., *Food Additives and Contaminants*. 23, 348-354.
- Gökmen, V. and Serpen, A., 2002, Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of dark colored compounds from apple juice using adsorbent resin. , *Journal of Food Engineering*. 53, 221-227.
- Hızarcıoğlu, N., *Model çözeltilerde patulin uzaklaştırılmasında aktif karbon adsorpsiyonu kinetiğinin kesikli ve sürekli sistemlerde incelenmesi ve matematiksel modellemesi*, in Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. 1997: Ankara. p. 55.
- Ho, Y.S. and McKay, G., 1998, Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood, *Process Safety and Environmental Protection*. 76 183-191.
- Ho, Y.S. and McKay, G., 1999, Pseudo-second order model for sorption process. , *Process Biochemistry*. 34, 451-465.
- Hodge, J.E., 1953, Dehydrated foods, chemistry of browning reactions in model systems, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 1, 928-943.
- Hums, N., Krug, K., Heess, E., and Storz, H., 1980, Die Stabilisierung von Apfelsaft mit Polyvinylpyrrolidone (PVPP) im Recycling., *Flüssiges Obst*. 47, 283-287.
- Inglezakis, V.J. and Pouloupoulos, S.G., 2006a, Adsorption, Ion Exchange, and Catalysis, in *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications*, Elsevier Science. p. 614.
- Inglezakis, V.J. and Pouloupoulos, S.G., 2006b, Adsorption and Ion Exchange, in *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications*, Elsevier Science. p. 614.
- Karthikeyan, T., Rajgopal, S., and Miranda, L.R., 2005, Chromium (VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasilinesis sawdust activated carbon. , *Journal of Hazardous Materials*. 124, 192-199.

- Kearsley, M.W.,1978, The control of hygroscopicity, browning and fermentation in glucose syrups, *Journal of Food Technology*. 13, 339–348.
- Kearsley, M.W. and Birch, G.G.,1985, The chemistry and metabolism of the starch based sweeteners, *Food Chemistry*. 16, 191-207.
- Kumar, K.V. and Kumaran, A.,2005, Removal of methylene blue by mango seed kernel powder. , *Biochemical Engineering Journal*. 27, 83-93.
- Lagergren, S.,1898, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. , *Kunlinga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar*. 24, 1-39.
- Langmuir, I.,1918, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical Society*. 40, 1361-1402.
- Maillard, L.C.,1912, Action des acides amines sur les sucres formation des melanoidines par voie methodique, *Council of Royal Academy Science Series 2*. 154, 66-68.
- Manzocco, L., Calligaris, S., Mastrocola, D., Nicoli, M.C., and Lerici, C.R.,2001, Review of nonenzymatic browning and antioxidant capacity in processed foods, *Trends in Food Science & Technology*. 11, 340-346.
- Martins, S.I.F.S. and Boekel, M.A.J.S.V.,2005, A kinetic model for the glucose/glycine Maillard reaction pathways, *Food Chemistry*. 90, 257-269.
- McCabe, W.L., Smith, J.C., and Harriott, P., *Unit Operations of Chemical Engineering*. Fifth ed. 1993, New York McGraw-Hill. 1114.
- Mohan, D., Singh, K.P., and Singh, S.K.,2006, Trivalent chromium removal from wastewater using low cost activated carbon derived from agricultural waste material and activated carbon fabric cloth, *Journal of Hazardous Materials B*. 135, 280–295.
- Mohan, D., Srivastava, S.K., Gupta, V.K., and Chander, S.,2001, Kinetics of mercury adsorption from wastewater using activated carbon derived from fertilizer waste material. , *Colloids and Surface*. A177, 169-181.
- Morales, F.J. and Jimenez-Perez, S.,2004, Peroxyl radical scavenging activity of melanoidins in aqueous systems, *European Food Research and Technology*. 218, 515-520.
- Mutlu, M., Hizarcioğlu, N., and Gökmen, V.,1997a, Patulin Adsorption Kinetics on Activated Carbon, Activation Energy and Heat of Adsorption, *Journal of Food Science*. 62, 128-130.
- Mutlu, M., Sağ, Y., and Kutsal, T.,1997b, The adsorption of copper(II) by 2. rumigera immobilized on Ca-alginate in packed bed columns: a dynamic approach by stimulus-response technique and evaluation of adsorption data by moment analysis, *The Chemical Engineering Journal*. 65, 81-86.

- Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Meeren, P.V.d., and Verstraete, W.,2003, Removal of PCBs from wastewater using fly ash, *Chemosphere*. 53, 655-665.
- Özcan, A.S. and Özcan, A.,2004, Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. , *Journal of Colloid and Interface Science*. 276, 39-46.
- Qiu, N., Guo, S., and Chang, Y.,2007, Study upon kinetic process of apple juice adsorption de-coloration by using adsorbent resin., *Journal of Food Engineering*. 81, 243-249.
- Raisi, A. and Aroujalian, A.,2007, Reduction of the glucose syrup browning rate by the use of modified atmosphere packaging, *Journal of Food Engineering*. 80, 370-373.
- Ramchander, S. and Feather, M.S.,1975, Studies on the mechanism of color formation in Glucose Syrups, *Cereal Chemistry*. 52, 167-173.
- Reichenberg, D.,1953, Properties of ion-exchange resin in relation to their structure. III. Kinetics of exchange, *Journal of the American Chemical Society*. 75, 589-597.
- Saldamlı, İ., ed. *Gıda Kimyası*. 2005, Hacettepe Üniversitesi Yayınları: Ankara. 587.
- Sapers, G.M.,1993, Browning of foods: control by sulfites, antioxidants and other means, *Food Technology*. 47, 75-84.
- Singh, B.K. and Rawat, N.S.,1994, Comparative sorption equilibrium studies of toxic phenols on fly ash and impregnated fly ash., *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 61, 307-317.
- Suzuki, M., *Adsorption Engineering*. 1990, Tokyo: Kodansha Ltd.
- Vadivelan, V. and Kumar, K.V.,2005, Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk, *Journal of Colloid and Interface Science*. 286, 90-100.
- Vogt, K.,1987, Neue Möglichkeiten in der Aufarbeitung von trüben Apfelsaftkonzentraten-Ultrafiltration und PVPP-Stabilisierung/-Entfärbung., *Flüssiges Obst*. 54, 425-429.
- Weber, W.J., *Adsorption Theory, Concepts, and Models*, in *Adsorption Technology: A Step-by-Step Approach to Process Evaluation and Application*, F.L. Slejko, Editor. 1985, M. Dekker: New York. p. 1-35.
- Weber, W.J. and Morris, J.C.,1963, Kinetics of adsorption on carbon solution., *Journal of the Sanitary Engineering Division, American Society of Civil Engineers*,. 89, 31-39.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Burçe ATAÇ MOGOL

Doğum Yeri : ANKARA

Doğum Yılı : 1983

Medeni Hali : Evli

Eğitim ve Akademik Durumu:

Lise 1999 – 2001 Ankara Anadolu Lisesi, Dışkapı, Ankara

Lisans 2001 – 2006 Hacettepe Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü,
Beytepe, Ankara

Yabancı Dil: İngilizce, Almanca

İş Tecrübesi:

2007 – ... Araştırma Görevlisi, Hacettepe Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü