

Nem Kontrollü Bir Kamarada Depolanan Baklanın (*Vicia faba* L.) Sorpsiyon İzotermlerinin Modellenmesi ve Termodinamik Özelliklerinin Belirlenmesi

Mukaddes KARATAŞ^{1*}, Nurhan ARSLAN¹

¹ Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, Türkiye

^{1*} mkozturk@firat.edu.tr

(Geliş/Received: 06/06/2022;

Kabul/Accepted: 02/09/2022)

Öz: Sabit sıcaklık ve bağıl nem ortamı sağlayan bir kamarada baklanın (*Vicia faba* L.), nem sorpsiyon özellikleri; üç farklı sıcaklıkta (25, 35 ve 45 °C) ve bağıl nemi atomizer nemlendirici ile ayarlanarak farklı su aktivitesi değerlerinde (0.1-0.9 aw) incelenmiştir. Elde edilen deneysel verilerden baklanın sorpsiyon izoterm eğrilerinin, BET su buharı sorpsiyon izotermi sınıflandırmasına göre Tip III (J şekilli) özelliğe sahip olduğu bulunmuştur. Belirli bir su aktivitesinde sıcaklığın artması ile denge nem içeriği değerlerinde azalma gözlenmiştir. Baklanın sorpsiyon izotermi tüm su aktivitesi aralığında histeresis etki göstermiştir. Sorpsiyon verilerinin matematik modellere uygunluklarının belirlenmesi amacıyla 12 farklı izoterm modeli (GAB, BET, Henderson, Oswin, Peleg, Smith, Caurie, Halsey, Ferro-Fontan, Kuhn, Chung-Pfost ve White-Eiring) kullanılmıştır. En iyi uyumu; adsorpsiyon izotermi için Peleg modelinin, desorpsiyon izotermi için ise Chung-Pfost modelinin gösterdiği belirlenmiştir. Sorpsiyon izosterik ısı, sorpsiyon entropisi, yüzey potansiyeli, net integral entalpi ve net integral entropi gibi enerji gereksiniminin anlaşılmasını sağlayan termodinamik fonksiyonlar sorpsiyon izoterm verileri kullanılarak belirlenmiştir. Sorpsiyon izosterik ısı ve net integral entalpi nem içeriğindeki artış ile azalmış ve saf suyun buharlaşma gizli ısı değerine yaklaşmıştır.

Anahtar kelimeler: Atomizer nemlendirici, bakla, nem sorpsiyon izotermi, termodinamik yaklaşım.

Modeling of Sorption Isotherms and Determination of Thermodynamic Properties of Broad Bean (*Vicia faba* L.) Stored in a Humidity-Controlled Chamber

Abstract: Moisture sorption properties of broad bean (*Vicia faba* L.) in a chamber providing constant temperature and relative humidity; It was investigated at three different temperatures (25, 35 and 45 °C) and at different water activity values (0.1-0.9 aw) by adjusting the relative humidity with an atomizer humidifier. From the experimental data obtained, it was found that the sorption isotherm curves of broad beans have Type III (J-shaped) properties according to the BET water vapor sorption isotherms classification. It was observed that the equilibrium moisture content values decreased with the increase in temperature in a given water activity. The sorption isotherms of broad bean showed a hysteresis effect over the entire water activity range. 12 different isotherm models (GAB, BET, Henderson, Oswin, Peleg, Smith, Caurie, Halsey, Ferro-Fontan, Kuhn, Chung-Pfost and White-Eiring) were used to determine the compatibility of sorption data with mathematical models. Best fit; it was determined that the Peleg model for adsorption isotherms and the Chung-Pfost model for desorption isotherms showed. Thermodynamic functions such as isosteric heat of sorption, sorption entropy, surface potential, net integral enthalpy and net integral entropy were determined using sorption isotherm data. The isosteric heat of sorption and the net integral enthalpy decreased with the increase in moisture content and approached the latent heat of evaporation of pure water.

Keywords: Atomizer humidifier, broad beans, moisture sorption isotherm, thermodynamic approach.

1. Giriş

Gıdalarda bulunan su, depolama sırasında mikrobiyal, fiziksel, kimyasal ve biyokimyasal olayların gelişimine etki eder. Gıdaların mikrobiyal ve kimyasal olarak bozulmasını önlemek için nem içeriğinin kontrol edilmesi gerekir. Depolama sıcaklığı, gıda bileşimi, bağıl nem ve gıdaların iyi kurutulması depolamada önemli rol oynar ve bu değişkenler gıdaların nem sorpsiyon özelliklerini etkiler [1,2].

Su aktivitesi (a_w) gıdadaki suyun buhar basıncının aynı sıcaklıktaki saf suyun buhar basıncına oranı olarak tarif edilir. Sabit sıcaklıkta bir gıdanın su aktivitesi ile denge nem içeriği arasındaki ilişkiyi gösteren nem sorpsiyon izotermi bilinen; gıdaların raf ömrünün tahmin edilmesi, ekipman tasarımı, kurutma, karıştırma, deriştirme, paketleme ve depolama işlemleri gibi gıda işleme ve mühendislik problemlerinin çözümünde oldukça önemlidir [3-6]. Nem sorpsiyon izotermi oluştururken, sorpsiyon izotermi sıcaklıkla değişiminin ortaya konulması sorpsiyonu modellemek ve optimize etmek için gereklidir. Sıcaklık, su hareketliliğini ve nem-gıda dengesini etkilediği için önemli bir parametredir [7,8].

Gıdalarda sorpsiyon izotermi belirlenmesinde higrometrik ve gravimetrik yöntem kullanılmaktadır. Gravimetrik yöntemlerden biri olan doymuş tuz çözeltileri yönteminde, özellikle yüksek su aktivitelerinde dengeye ulaşmak oldukça uzun sürdüğünden bozulma ve mikrobiyal faaliyetler ortaya çıkar. Gerçek depolama

* Sorumlu yazar: mkozturk@firat.edu.tr. Yazarların ORCID Numarası: ^{1*} 0000-0001-5803-6821, ¹ 0000-0003-0051-0118

koşullarını sağladığından dolayı, dinamik sistem statik sisteme göre daha avantajlıdır. Dinamik bir sistem olan bağıl nemi atomizer nemlendirme sistemi ile kontrol edilen bir kamarada depolanan gıdaların dengedeki nem içeriklerinin belirlenmesiyle de nem sorpsiyon verileri elde edilebilir. Bu veriler ile sorpsiyon izotermleri modellenebilir [9,10].

Sorpsiyon izotermleri, fiziksel ve kimyasal değişmelerin bir sonucu olarak farklılık göstermektedir. Bu nedenle, farklı gıdalarda ve farklı su aktivitesi aralıklarında kuramsal ya da deneysel tek bir matematiksel model uygulamak zordur. Bu nedenle gıdaların sorpsiyon izotermlerini tanımlamak amacıyla yaygın olarak kullanılan çeşitli modeller (BET, GAB, Ferro-Fontan, Henderson, Halsey, Smith, Chung-Pfost vb.) tanımlanmıştır [11,12]. Sorpsiyon proseslerinin tasarımında önemli parametreler olan termodinamik özellikler (sorpsiyon izosterik ısı ve entropi, net integral entalpi ve entropi, Gibbs serbest enerjisi) yüzey suyunun durumunu bilmek ve ısı-kütle transferine ilişkin enerji hesaplamalarına yardımcı olmak için gereklidir [13]. Net izosterik sorpsiyon ısısının suyun gizli buharlaşma ısısına yaklaştığı nem içeriği değeri, genellikle gıdada bulunan 'bağıl su' miktarının bir göstergesi olarak kabul edilir [14].

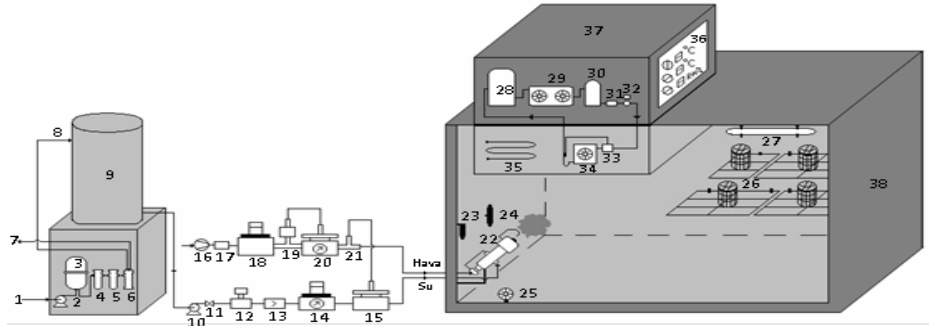
Bakla (*Vicia faba* L.) esansiyel amino asitler ile yüksek bitkisel protein içeriği nedeniyle değerli bir gıda maddesidir. Baklanın yapısındaki nişasta, mikroorganizmalar için iyi bir besin kaynağı olduğundan, bakla tanelerinin küflenerek böceklenmesine ve yapısının bozulmasına neden olacaktır. Depolama sırasında besin değerlerinin korunabilmesi için su aktivitesinin sınır değerin üzerine çıkmaması gerekmektedir. Baklanın nem sorpsiyonunun izopiestik yöntem kullanılarak incelendiği çalışmalar literatürde mevcuttur [15-17]. Ancak atomizer nemlendirme sistemi kullanılarak baklanın nem sorpsiyonunu araştıran bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışma; 25, 35, 45 °C sıcaklıklarda adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemi üzerine sıcaklığın etkisini araştırmayı, deneysel sorpsiyon verilerine 12 sorpsiyon modelini uygulayarak en uygun modeli belirlemeyi ve sorpsiyon prosesinin termodinamik analizini gerçekleştirmeyi amaçlamaktadır.

2. Materyal ve Yöntem

Ticari çeşidi 'Seville' olan bakla (*Vicia faba* L.), yerel bir satıcıdan temin edilmiştir ve polietilen torbalarda 4 °C'de saklanmıştır. Çalışmalarda kullanılan baklanın karbonhidrat, protein ve yağ içerikleri üretici firmadan alınmıştır. Başlangıç nem içeriği gravimetrik yöntemle belirlenmiş ve kül içeriği 600 °C'de sabit tartıma gelene kadar bir fırında bekletilerek bulunmuştur [18]. Selüloz içeriği ise aradaki farktan hesaplanmıştır.

2.1. Deneysel sistemi

Sorpsiyon izotermlerinin belirlenmek için kullanılan atomizer nemlendirme sisteminin şematik gösterimi Şekil 1'de, sistemin ana ekipmanlarının resimleri ise Şekil 2'de verilmiştir. Kamarayı ısıtmak ya da soğutmak için 3 kW'lık kuru hava ısıtıcıları ve ısı pompası içeren bir soğutma ünitesi kullanılmıştır. % bağıl nem ve sıcaklık sırasıyla bir bağıl nem probu ve sıcaklık sensörü aracılığıyla ölçülmüştür. Kamarada pulverize buharı sirküle etmek için radyal fan kullanılmıştır. Mikrobiyal bozulmayı önlemek için kamara içerisine 30 W'lık UV lamba (Philips, TUV G30T8, Hollanda) yerleştirilmiştir. Voltaj değişimlerinden kaynaklanan çok kısa süreli elektrik kesintilerinden etkilenmemek için 3000 VA'lık kesintisiz güç kaynağı (Inform, Guard 1600, Türkiye) kullanılmıştır. Deneysel sisteminin detaylı anlatımı daha önceki çalışmalarda ifade edilmiştir [19].



Şekil 1. Nemlendirme sisteminin şematik gösterimi (1: su girişi, 2: pompa, 3: hava basıncı tankı, 4: filtre, 5: iyon değiştirici, 6: membran, 7: drenaj, 8: arıtılmış su, 9: su tankı, 10: pompa, 11: vana, 12: su vanası, 13: su geri dönüşünü önleyici, 14: su basıncı regülatörü, 15: hava basıncı ile açılan su vanası, 16: kompresör, 17: hava filtresi, 18: hava basıncı regülatörü, 19: elektrik valfi, 20: hava vanası, 21: bağlantı elemanı, 22: atomizer nemlendirici, 23: sıcaklık probu, 24: % bağıl nem probu, 25: üfleç, 26:

örnek kapları, 27: UV lamba, 28: tam sızdırmaz kompresör, 29: yoğunlaştırıcı, 30: sıvı tankı, 31: filtre kurutucu, 32: manyetik ventil, 33: kısma vanası, 34: buharlaştırıcı, 35: kuru hava ısıtıcısı, 36: sıcaklık ve % bağıl nem kontrol paneli, 37: soğutma ünitesi, 38: sabit sıcaklık ve bağıl nem kamarası)



Şekil 2. Nemlendirme sisteminin ana ekipmanları (1: su arıtma sistemi, 2: su tankı, 3: hava filtresi, 4: soğutma sistemi, 5: pülverize buhar oluşturma sistemi, 6: atomizer, 7: atomizer nemlendirme sistemi, 8: sıcaklık ve % bağıl nem kontrol paneli, 9: kuru hava ısıtıcısı, sıcaklık ve % bağıl nem probu, 10: sabit sıcaklık ve bağıl nem kamarası)

Belirli bir miktardaki kurutulmuş bakla örneği (10 ± 0.001 g) delikli bir sepet içerisinde konularak, su aktivitesi (silikajel kullanılarak) 0.1'e kadar düşürülen bir depolama kamarası içerisine yerleştirilmiştir. Nem kontrollü kamaradaki bağıl nem değerleri %10-90 ve sıcaklık değerleri 25, 35, 45 °C'de tutulmuştur. %10 bağıl nem, silika jel (Crosfield Chemicals, UK) kullanılarak elde edilmiştir. %10 ile %90 arasında farklı bağıl nem değerlerini sağlamak amacıyla, basınçlı hava ve arıtılmış su atomizer nemlendiriciye gönderilmiş ve buradan pülverize buhar olarak depolama kamarasına verilmiştir. Örnekler, incelenen % bağıl nem ve sıcaklık değerlerinde sabit ağırlığa gelinceye kadar bekletilmiş ve örnekleri içeren sepetler düzenli zaman aralıklarında 0.001 g duyarlılıkta elektronik terazide (Shimadzu Şirketi, BX 300, Japonya) tartılarak ağırlık değişimi izlenmiştir. Ardışık iki benzer ölçüm elde edildiğinde baklanın içerisindeki su oranının bulunduğu ortamın bağıl nemi ile dengeye ulaştığı kabul edilerek denge nem içeriği belirlenmiş ve ortamın % bağıl neminin 100'e bölünmesi ile su aktiviteleri bulunmuştur. Desorpsiyon çalışmaları için; bakla sabit ağırlığa gelinceye kadar %97 bağıl nemde tutulmuş ve sonra kamaradaki nem silikajel vasıtasıyla adsorplanarak, kamaranın su aktivitesi çalışılan bağıl nem değerlerine düşürülmüştür. Her deney için iki paralel örnek kullanılmış ve ortalama değerler alınmıştır. Ortalama değerlerden sapmalar ± 0.003 g olarak belirlenmiştir.

2.2. Matematiksel modelleme

Deneysel denge nem içeriği verilerine farklı model eşitliklerin uyumunu belirlemek ve sorpsiyon izotermlerini tanımlamak için kullanılan 12 matematiksel model Tablo 1'de gösterilmiştir. 0-0.9 su aktivitesi aralığındaki deneysel veriler kullanılarak non-lineer regresyon analizi [20] ile model katsayıları belirlenmiştir. Bu katsayılar kullanılarak hesaplanan değerler ile deneysel değerler arasındaki uyum r^2 (belirlilik katsayısı), E (ortalama bağıl yüzde sapma modülü), e_{ort} (ortalama hata), RMSE (hata karelerinin ortalama karekökü) ve Khi-kare (χ^2) istatistiksel testleri ile belirlenmiştir:

$$E = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|X_{di} - X_{hi}|}{X_{di}} \quad (1)$$

$$e_{ort} = \sum_{i=1}^N \frac{(X_{di} - X_{hi})}{N} \quad (2)$$

$$RMSE = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (X_{di} - X_{hi})^2 \right]^{1/2} \quad (3)$$

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (X_{di} - X_{hi})^2}{N-n} \quad (4)$$

Burada; X_{di} deneysel değer, X_{hi} modelden hesaplanmış değer, N ölçüm sayısı ve n modeldeki parametre sayısıdır. E değerlerinin % 10'un altında olduğu modellerin, deneysel verilere iyi bir uyum gösterdiği söylenebilir [21].

Tablo 1. Baklanın sorpsiyon izotermlerini tanımlamak için kullanılan modeller

Model	Matematiksel ifade
GAB [22]	$X = X_m C K a_w / [(1 - K a_w)(1 - K a_w + C K a_w)]$
BET [23]	$X = X_m C a_w / [(1 - a_w)(1 - a_w + C a_w)]$
Henderson [24]	$X = [-\ln(1 - a_w) / A]^{1/B}$
Oswin [25]	$X = A [a_w / (1 - a_w)]^B$
Peleg [26]	$X = m_1 a_w^{n_1} + m_2 a_w^{n_2}$
Smith [27]	$X = c_1 - c_2 \ln(1 - a_w)$
Caurie [28]	$X = \exp(a + b a_w)$
Halsey [29]	$X = [-a / (\ln a_w)]^{1/b}$
Ferro-Fontan [30]	$X = [A / \ln(B / a_w)]^{1/C}$
Kuhn [31]	$X = a + b(1 / \ln a_w)$
Chung-Pfost [32]	$X = (\ln(\ln a_w / A)) / (-B)$
White-Eiring [33]	$X = 1 / (A + B a_w)$

2.3. Termodinamik fonksiyonlar

Spesifik bir nem içeriği için net sorpsiyon izosterik ısısı, Eşitlik (5)'deki Clausius-Clapeyron eşitliğinden elde edilmiştir [34]:

$$q_{st} = -R \left[\frac{d(\ln a_w)}{d(1/T)} \right]_x \quad (5)$$

Burada: q_{st} net sorpsiyon izosterik ısısı (kJ/mol); a_w su aktivitesi; R ideal gaz sabiti (8.314 J/molK); T sıcaklıktır (K). Net sorpsiyon izosterik ısısı (q_{st}), $1/T$ 'ye karşı $\ln a_w$ 'nin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden hesaplanmıştır. Hesaplanan eğim değeri $-q_{st}/R$ 'ye eşittir. Sorpsiyon izosterik ısısı (Q_{st}), net sorpsiyon izosterik ısısına (q_{st}) suyun buharlaşma ısısı eklenerek bulunmuştur (Eşitlik (6)):

$$Q_{st} = q_{st} + H_L \quad (6)$$

Q_{st} sorpsiyon izosterik ısısı (kJ/mol) ve H_L , incelenen sıcaklıkların ortalaması olan 35 °C'deki su buharlaşma gizli ısısıdır (43.53 kJmol⁻¹).

Belirli bir enerji seviyesinde uygun sorpsiyon merkezlerinin sayısı ile orantılı olan sorpsiyon entropisinin (ΔS) Q_{st} ile ilişkisi Eşitlik (7)'de verilmiştir [35]:

$$-\ln(a_w) = \frac{Q_{st}}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (7)$$

Eşitlik (7)'deki denklem kullanılarak belirli bir nem içeriği için oluşturulan grafikteki doğrunun kaymasından ($-\Delta S/R$) sorpsiyon entropisi (ΔS) bulunmuştur.

Nem içeriğindeki değişme nedeniyle Gibbs serbest enerjisindeki değişim meydana gelmiştir. Gibbs serbest enerjisi (ΔG) her bir sıcaklık için deneysel verileri en iyi temsil eden eşitlik kullanılarak elde edilen su aktivitesi verileri ile hesaplanmıştır (Eşitlik (8)).

$$\Delta G = -RT \ln a_w \quad (8)$$

Katıdaki boş sorpsiyon merkezleri ile adsorbe edilmiş moleküllerin bulunduğu merkezler arasındaki yüzey gerilimi farkı olarak kabul edilebilen yayılma basıncı (ϕ) Eşitlik (9) kullanılarak analitik olarak belirlenmiştir [36]:

$$\phi = \frac{K_B T}{A_m} \ln \left[\frac{1+b_0 a_w - b a_w}{1-b a_w} \right] \quad (9)$$

Eşitlik (9)'daki b v b_0 sabitlerini bulmak için Eşitlik (10)'daki Dent modeline non-lineer regrasyon analizi uygulanmıştır [37]:

$$\frac{a_w}{X} = \frac{1}{b_0 X_m} + \frac{b_0 - 2b}{b_0 X_m} a_w - \frac{b(b_0 - b)}{b_0 X_m} a_w^2 \quad (10)$$

Katı yapıya bağlanma kuvveti ve su moleküllerinin afinitesinin bir göstergesi olan net integral entalpinin (q_{in}), kurutma ve dondurma proseslerinin enerji dengesi üzerinde etkisi bulunmaktadır [38]. Net integral entalpiyi (q_{in}) izosterik ısı için kullanılaben bir teknikle, ancak sabit yayılma basıncı değerlerinde (Eşitlik (11)) termodinamiğin birinci yasasından türetilmiştir [39]:

$$q_{in} = -R \left[\frac{d(\ln a_w)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \right]_{\phi} \quad (11)$$

Sabit yüzey potansiyelinde $1/T$ 'ye karşı $\ln a_w$ 'nin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden q_{in} değeri hesaplanmıştır.

Düzensizliğin derecesini ve su moleküllerinin gelişigüzel hareketlerini tarif eden net integral entropi aşağıdaki eşitlik ile bulunmuştur [40]:

$$\Delta S_{in} = \frac{-q_{in}}{T^*} - R \ln(a_w)^* \quad (12)$$

3. Bulgular ve Tartışma

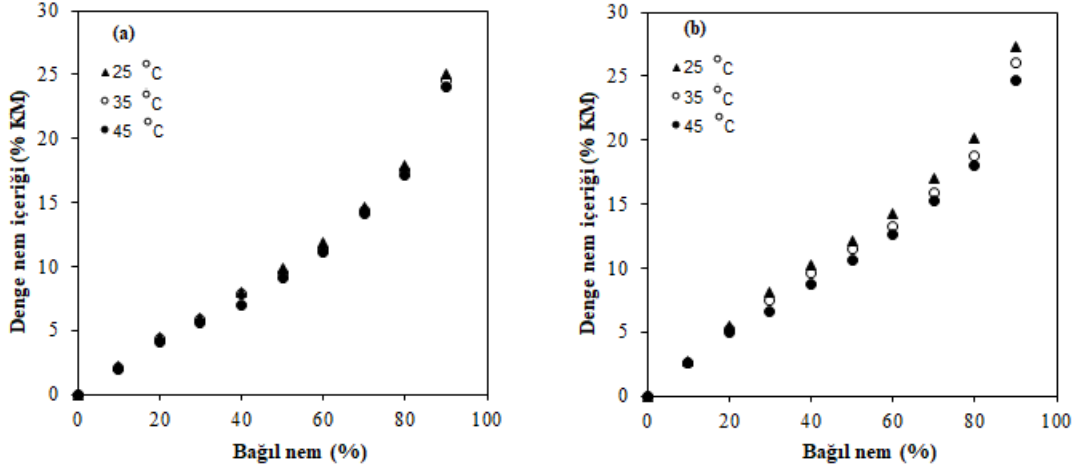
Baklanın bileşimi yaş temel üzerinden % olarak Tablo 2'de gösterilmiştir.

Tablo 2. Baklanın bileşimleri	
	% Bileşim
Karbonhidrat	53.7
Protein	27.7
Yağ	1.8
Selüloz	2.9
Kül	3.0
Nem	10.9

Ulusal gıda kompozisyon vey tabanı, baklanın karbonhidrat içeriğini %42-57 aralığında, protein içeriğini %15-28 aralığında, yağ içeriğini %1.3-1.6 aralığında, kül içeriğini %3.2-3.5 aralığında ve nem içeriğini %10-12 aralığında olduğunu belirtmiştir [41]. Bulunan bileşim değerlerinin de bu verilerle uyumlu olduğu görülmektedir.

3.1. Baklanın adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi

% bağıl nem değerlerine karşı farklı denge nem içeriği (kuru temel) değerlerine erişen baklanın sorpsiyon izotermi Şekil 3'de gösterilmiştir. İzotermin tipik şekli suyun katıya bağlanma şekliyle bağlantılıdır. Aynı sıcaklıklar için artan su aktivitesi değeri ile denge nem içeriği değeri artmıştır. Yüksek su aktivitesi değerlerinde sorpsiyon uçlarının sayısındaki artıştan dolayı denge nem içeriği artmıştır. İzotermin BET sınıflandırmasına göre J şekilli Tip III izoterm olduğunu görülmektedir [23]. J şekilli Tip III izotermi genellikle çözünebilir bileşenlerce zengin gıdaların sorpsiyonunda ortaya çıkmaktadır. BET teorisine göre, Tip III izoterm birinci tabakanın bağı enerjisi su molekülleri arasındaki bağı enerjisinden daha düşük olduğu zaman ortaya çıkmaktadır.



Şekil 3. Baklanın deneysel a) adsorpsiyon ve b) desorpsiyon verileri.

Sıcaklığın artması ile birlikte moleküller artan bir uyarılma haline gelir. Bundan dolayı moleküllerin birbirlerine olan uzaklıkları artar ve moleküllerarası çekim kuvvetleri azalır. Belirli bir su aktivitesinde artan sıcaklık ile su sorpsiyon derecesinde bir azalma meydana gelir [8]. Sıcaklıktaki artış, suyun bağlandıkları uçlardan uzaklaşmasına neden olur ve böylece denge nem içeriği azalır [42]. Ancak sıcaklıktaki artma ile sorbe edilen suyun miktarlarında çok fazla olmayan bir azalış meydana gelmiştir ve bu etki çoğu gıda maddesinde olduğu gibi kayda değer değildir. Varyans analizi (ANOVA) ile yapılan istatistiksel değerlendirmede, nem içeriğine sıcaklığın etkisinin istatistiksel olarak anlamsız ($p > 0.05$) olduğu bulunmuştur.

Histeresis etkinin 0.3-0.7 su aktivitesi aralığında daha belirgin olduğu görülmüştür. Histeresis etkinin durumu gıda maddesindeki bileşenlerin yapısı, sıcaklık, depolama zamanı ve adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünün sayısı ile ilgilidir [43].

3.2. Matematiksel modelin belirlenmesi

Deneysel sorpsiyon verilerine Tablo 2’de verilen 12 izoterm eşitliğin uygunluğu araştırılmış ve bu model eşitliklerin sabitleri, Statistica 5.0 yazılımı kullanılarak non-lineer regresyon analizi ile tahmin edilmiştir [20]. Bulunan model katsayıları ve modelleri karşılaştırmak için her bir modelin performansını gösteren r^2 , E , e_{ort} , RMSE ve χ^2 değerleri Tablo 3’de verilmiştir. E , e_{ort} , RMSE ve χ^2 değerleri sıfıra ne kadar yakın ve r^2 değerleri 1’e ne kadar yakın ise, deneysel verilerin modellere uyumu da o kadar iyi olacaktır. Bu sonuçlara göre; tüm sıcaklıklarda Peleg, Smith, Ferro-Fontan ve Chung-Pfost modelleri baklanın adsorpsiyon izotermlerini, GAB, Henderson ve Chung-Pfost modelleri ise baklanın desorpsiyon izotermlerini temsil edebilmiştir. Tüm bağıl nem değerlerinde ve sıcaklıklarda bu modeller içinde baklanın adsorpsiyon izotermlerine en iyi uyumu Peleg modelinin, desorpsiyon izotermlerine en iyi uyumu ise Chung-Pfost modelinin gösterdiği bulunmuştur. Peleg modeli adsorpsiyon deneysel değerlerini, Chung-Pfost modeli desorpsiyon deneysel değerlerini modellemek için kullanılabilir. Literatürde de bazı gıda maddeleri için benzer sonuçlar bulunmuştur [44, 45].

Tablo 3. Baklanın sorpsiyon verilerine uydurulan farklı modellerin katsayıları.

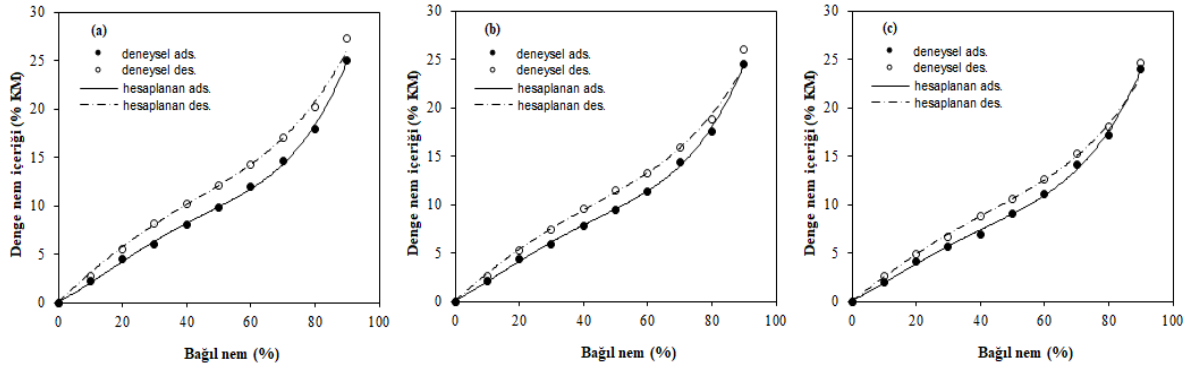
Model	Sabitler	Adsorpsiyon			Desorpsiyon		
		25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C
GAB	X_m	7.154	6.957	4.581	9.198	8.272	7.939
	C	5.674	5.563	-1x10 ⁹	6.304	6.798	6.086
	K	0.810	0.813	0.904	0.757	0.773	0.773
	r^2	0.9984	0.9985	0.9657	0.9963	0.9953	0.9975
	E	3.647	3.832	26.49	5.642	5.570	3.542
	e_{ort}	-0.0060	-0.0116	-0.2349	-0.0307	-0.0181	-0.0216
	RMSE	0.3088	0.2870	1.364	0.5043	0.5380	0.3783
BET*	χ^2	0,2860	0,2471	5,583	0,7570	0,8684	0,4294
	X_m	6.417	6.358	5.442	8.501	7.863	6.941
	C	4.554	4.386	5.417	4.154	4.304	4.767

	r^2	0.9974	0.9970	0.9936	0.9963	0.9985	0.9989
	E	3.723	4.504	6.379	4.529	3.223	2.509
	e_{ort}	-0.0094	-0.0341	-0.0132	-0.0180	0.0114	-0.0064
	RMSE	0.1528	0.1692	0.2219	0.2482	0.1493	0.1162
	χ^2	0.0467	0.0573	0.0984	0.1232	0.0446	0.0270
Henderson	A	0.031	0.033	0.039	0.016	0.017	0.022
	B	1.374	1.351	1.302	1.528	1.526	1.467
	r^2	0.9990	0.9986	0.9986	0.9973	0.9972	0.9988
	E	3.069	33.98	3.593	5.666	15.59	3.206
	e_{ort}	0.1703	2.589	0.0680	0.2068	1.4343	-0.0089
Oswin	RMSE	0.5332	2.660	0.4079	0.6194	1.552	0.3927
	χ^2	1.279	31.84	0.7485	1.697	10.84	0.6939
	A	9.453	9.193	8.788	11.451	10.726	10.05
	B	0.454	0.457	0.468	0.407	0.412	0.420
	r^2	0.9935	0.9934	0.9929	0.9883	0.9900	0.9905
Peleg	E	10.38	10.71	10.85	12.70	11.83	11.23
	e_{ort}	-0.0564	-0.0910	-0.0925	-0.1089	-0.0927	-0.0933
	RMSE	0.6192	0.6112	0.6213	0.8987	0.7868	0.7330
	χ^2	1.725	1.681	1.737	3.648	2.786	2.418
	m_1	18.80	19.26	18.08	13.91	13.16	12.66
Smith	n_1	0.926	8.017	7.133	1.144	1.158	1.204
	m_2	20.65	17.85	16.94	13.91	13.16	12.66
	n_2	9.033	0.908	0.921	1.144	1.158	1.204
	r^2	0.9996	0.9993	0.9988	0.9739	0.9691	0.9736
	E	1.583	2.352	2.365	11.38	12.29	12.84
Caurie	e_{ort}	0.0030	-0.0034	0.0048	0.1450	0.1526	0.1652
	RMSE	0.1542	0.2009	0.2512	1.344	1.381	1.220
	χ^2	0.0535	0.0908	0.1420	4.035	4.290	3.350
	c_1	1.804	1.702	1.471	2.898	2.671	2.378
	c_2	10.35	10.16	10.00	11.15	10.56	10.11
Halsey	r^2	0.9869	0.9879	0.9908	0.9674	0.9698	0.9751
	E	9.014	9.064	7.338	12.83	11.98	10.61
	e_{ort}	0.1989	0.1911	-0.1100	0.3209	0.2925	0.2655
	RMSE	0.6326	0.5984	0.4919	1.148	1.036	0.8790
	χ^2	1.801	1.611	1.089	5.960	4.833	3.477
Ferro-Fontan	A	0.952	0.882	0.803	1.241	1.165	1.076
	B	2.534	2.557	2.622	2.286	2.308	2.353
	r^2	0.9777	0.9788	0.9822	0.9637	0.9636	0.9702
	E	11.15	11.12	10.54	11.82	12.38	10.84
	e_{ort}	0.1514	0.1440	0.1272	0.1953	0.1906	0.1770
Kuhn	RMSE	0.7747	0.7379	0.6434	1.086	1.051	0.8519
	χ^2	2.701	2.450	1.863	5.299	4.974	3.266
	A	36.44	33.70	28.72	70.12	66.72	54.94
	B	1.792	1.779	1.741	1.960	1.955	1.925
	r^2	0.9680	0.9681	0.9679	0.9610	0.9588	0.9593
Kuhn	E	20.48	20.98	21.24	21.69	20.69	20.36
	e_{ort}	-0.1473	-0.1443	-0.1500	0.3996	-0.1419	-0.1388
	RMSE	1.213	1.191	1.180	1.660	1.388	1.324
	χ^2	6.617	6.377	6.269	12.41	8.668	7.888
	A	7.254	6.951	6.157	8.654	7.540	7.731
Chung-Pfost	B	1.400	1.399	1.428	1.657	1.652	1.570
	C	0.873	0.866	0.819	0.808	0.760	0.827
	r^2	0.9939	0.9944	0.9958	0.9884	0.9882	0.9918
	E	7.410	7.510	6.767	9.507	10.40	7.014
	e_{ort}	-0.0369	-0.0154	-0.0179	-0.0424	-0.7805	-0.0198
Chung-Pfost	RMSE	0.5305	0.5014	0.4290	0.7776	1.350	0.5926
	χ^2	0.8443	0.7542	0.5515	1.805	5.465	1.053
	A	5.083	4.903	4.571	6.748	6.265	5.791
	B	-2.344	-2.306	-2.281	-2.443	-2.330	-2.236
	r^2	0.8876	0.8886	0.8909	0.8511	0.8678	0.8627
Chung-Pfost	E	35.31	35.73	35.35	36.75	35.23	34.67
	e_{ort}	-0.0008	-0.0001	-0.0006	-0.0004	-0.0014	-0.0016
	RMSE	2.273	2.225	2.175	2.784	2.531	2.431
	χ^2	23.25	22.27	21.28	34.94	28.83	26.58
	A	-3.127	-3.102	-2.980	-3.515	-3.519	-3.361
Chung-Pfost	B	0.151	0.154	0.157	0.134	0.144	0.149

	r^2	0.9957	0.9949	0.9926	0.9980	0.9976	0.9977
	E	3.778	4.316	6.234	3.779	3.467	1.700
	e_{ort}	0.3164	0.3018	0.3618	-0.0061	0.1168	0.1165
	RMSE	0.8943	0.9021	0.9732	0.4565	0.6041	0.4960
	χ^2	3.599	3.662	4.262	0.9152	1.642	1.107
White-Eiring	A	0.215	0.222	0.232	0.175	0.187	0.200
	B	-0.196	-0.203	-0.213	-0.155	-0.167	-0.179
	r^2	0.9223	0.9233	0.9253	0.9007	0.9053	0.9086
	E	24.37	24.82	24.68	24.70	23.05	22.56
	e_{ort}	0.0809	0.0080	0.0540	0.2425	0.0992	0.1248
	RMSE	1.457	1.432	1.410	1.798	1.640	1.541
	χ^2	9.558	9.233	8.945	14.56	12.11	10.68

* BET eşitliği için a_w 0-0.4 aralıktadır.

Baklanın adsorpsiyonu için Peleg modeli, desorpsiyonu için ise Chung-Pfost modeli kullanılarak hesaplanan denge nem içeriği değerlerinin farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermleri deneysel verilerle karşılaştırmalı olarak Şekil 4’de gösterilmiştir.



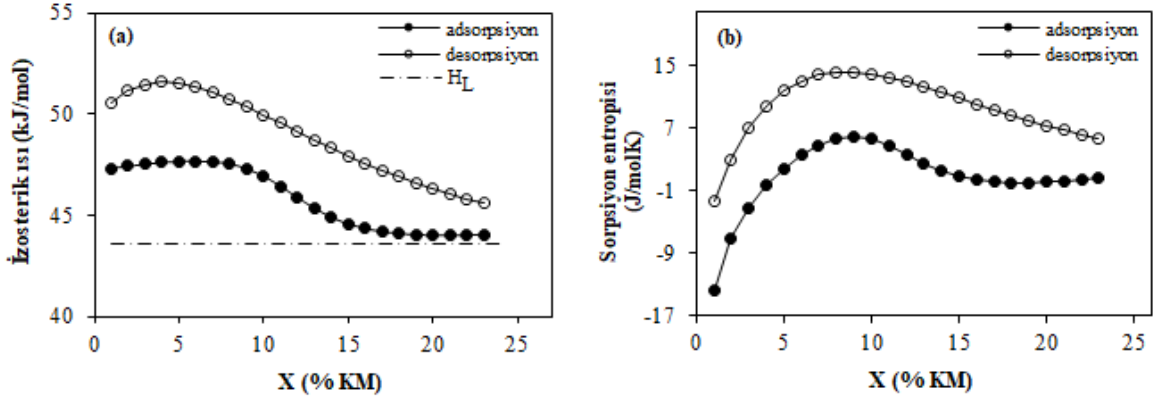
Şekil 4. Baklanın a) 25 °C, b) 35 °C ve c) 45 °C sıcaklıklardaki deneysel ve hesaplanmış adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermleri.

3.3. Sorpsiyon izosterik ısı, sorpsiyon entropisi ve Gibbs serbest enerjisi

Keyfi olarak seçilen spesifik nem içeriklerinde baklanın su aktivitesini belirlemek için, deneysel verileri en iyi temsil eden model kullanılmıştır. Eşitlik (5)’in integrali alınarak düzenlenmesiyle elde edilen doğru denklemde $1/T$ ’ye karşı $\ln a_w$ ’nin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden ($-q_{st}/R$) net sorpsiyon izosterik ısı (q_{st}), Eşitlik (6)’dan da sorpsiyon izosterik ısı (Q_{st}) bulundu. Adsorpsiyon ve desorpsiyon izosterik ısıları (Q_{st}) denge nem içeriğinin (% KM) fonksiyonu olarak grafiğe geçirilmiştir (Şekil 5a). Bu yöntemin hesaplanabilmesi için sorpsiyon izotermlerinin en az üç farklı sıcaklıkta belirlenmesi gerekmektedir [46].

Düşük nem içeriklerinde, sorpsiyon izosterik ısının suyun buharlaşma gizli ısısından daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum, su molekülleri ve sorpsiyon polar uçları arasındaki bağ enerjilerinin sıvı fazda saf su moleküllerini bir arada tutan enerjiden daha yüksek olduğunu gösterir [47]. Nem içeriğindeki artma ile sorpsiyon izosterik ısının saf suyun buharlaşma gizli ısısına (ortalama sıcaklık 35°C’de 43.53 kJ/mol) yakın bir değere azaldığı gözlenmiştir. Bu durum, suyun bağlanma kuvvetinin daha yüksek nem seviyelerinde azaldığını göstermektedir. Tüm nem içeriklerinde desorpsiyon izosterik ısının adsorpsiyon izosterik ısısından oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Yüzeydeki daha polar bölgelerin ve su moleküllerinin daha az hareketliliğinin bir göstergesi olarak desorpsiyon enerji ihtiyacı arttığı söylenebilir [21, 48, 49]. İrmiğin nem adsorpsiyonunun incelendiği bir çalışmada da benzer şekilde izosterik sorpsiyon ısının artan denge nem içeriği ile azaldığı ortaya konulmuştur [50].

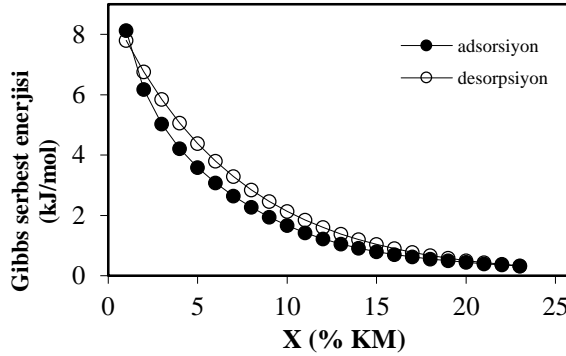
Eşitlik (7) kullanılarak $1/T$ ’ye karşı $-\ln a_w$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun kaymasından ($-\Delta S/R$) sorpsiyon entropisi bulunmuş ve denge nemi ile değişimi Şekil 5b’de grafiksel olarak gösterilmiştir.



Şekil 5. Baklanın a) sorpsiyon izosterik ısısının ve b) sorpsiyon entropisinin nem içeriği ile değişimi.

Baklanın desorpsiyon entropisinin adsorpsiyon entropisinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu davranış, su moleküllerinin desorpsiyon sırasında adsorpsiyondan daha hareketli olduğunu göstermektedir. Sorpsiyon entropisi %10 nem içeriğine kadar artmış, daha sonra nem içeriğindeki artış ile azalmıştır. Baklanın düşük nem içeriklerinde adsorpsiyon entropisinin negatif olması kimyasal adsorpsiyonun varlığından ve/veya adsorbentteki yapısal değişikliklerden kaynaklanabileceği ifade edilmiştir [36].

Baklanın Gibbs serbest enerjisi Eşitlik (8) kullanılarak hesaplanmış ve 35 °C sıcaklık için nem içeriği ile değişimi Şekil 6'da verilmiştir.



Şekil 6. Baklanın Gibbs serbest enerjisinin 35 °C 'de nem içeriği ile değişimi

Şekilden de görüldüğü gibi nem içeriğinin artmasıyla baklanın Gibbs serbest enerjisi üstel bir şekilde azalmıştır. Desorpsiyon için Gibbs serbest enerjisi değerleri adsorpsiyon için Gibbs serbest enerjisi değerlerinden büyüktür.

Gibbs serbest enerjisi sorpsiyonun gerçekleşeceği polar uçları meydana getirmek için gerekli enerjiyle ilgilidir. Bu nedenle denge nem içeriğindeki artış ile azalır. Düşük nem içeriklerinde, Gibbs serbest enerjisindeki değişim daha fazla olmuştur. Nem içeriği artarken sorpsiyon yapacak boş uçlar daha zayıf olduğundan dolayı sorpsiyon enerji yüzeyi azalır ve sorpsiyon daha zor olur, böylece yüksek nem içeriklerinde Gibbs serbest enerjisi giderek sifıra yaklaşır ve sorpsiyon neredeyse imkansız olur [51]. Çeşitli gıda maddeleri için benzer sonuçlar elde edilmiştir [52, 53].

3.4. Yüzey potansiyeli

Eşitlik (9)'daki b ve b_0 sabitlerini belirlemek için Eşitlik (10)'a nonlineer regresyon analizi uygulanmıştır. Bunun için BET eşitliğinden elde edilen monotabaka nem içeriği ve deneysel denge nem içeriği değerleri kullanılmıştır. Bulunan değerlerin Eşitlik (9)'da yerine konulmasıyla farklı su aktivitesi ve sıcaklıklarda baklanın yüzey potansiyeli (yayıma basıncı) değerleri belirlenmiştir (Tablo 4).

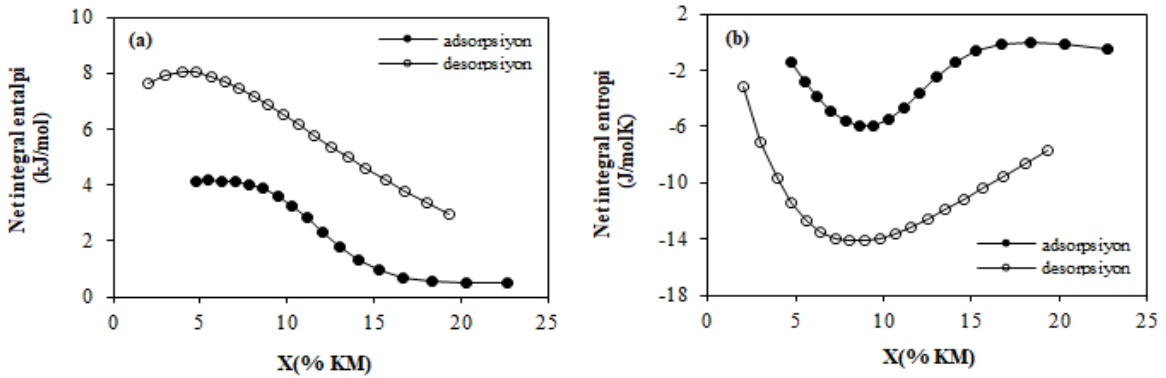
Tablo 4. Farklı su aktivitesi ve sıcaklıklarda baklanın yüzey potansiyeli.

		Yüzey potansiyeli (J/m ²)			
		a _w	25 °C	35 °C	45°C
Adsorpsiyon	0.1		0.0206	0.0201	0.0268
	0.2		0.0363	0.0356	0.0457
	0.3		0.0495	0.0489	0.0611
	0.4		0.0614	0.0610	0.0749
	0.5		0.0729	0.0726	0.0879
	0.6		0.0843	0.0842	0.1009
	0.7		0.0961	0.0963	0.1145
	0.8		0.1091	0.1096	0.1296
	0.9		0.1243	0.1251	0.1478
Desorpsiyon	0.1		0.0193	0.0204	0.0235
	0.2		0.0341	0.0359	0.0408
	0.3		0.0467	0.0490	0.0552
	0.4		0.0580	0.0609	0.0680
	0.5		0.0687	0.0721	0.0801
	0.6		0.0793	0.0831	0.0920
	0.7		0.0900	0.0944	0.1042
	0.8		0.1015	0.1064	0.1174
	0.9		0.1142	0.1199	0.1324

Baklanın yüzey potansiyeli, tüm sıcaklıklarda su aktivitesinin artması ile artmıştır. Su aktivitesinin daha yüksek değerlerinde bu artışın ivmesinin daha fazla olduğu görülmektedir. Belirli bir su aktivitesinde yüzey potansiyeline sıcaklığın çok fazla bir etkisi olmamıştır. Literatürde benzer sonuçların rapor edildiği çalışmalar mevcuttur [19, 21].

3.5. Net integral entalpi ve entropi

Herhangi bir spesifik yüzey potansiyelindeki net integral sorpsiyon entalpisi (q_{in}), deneysel verileri en iyi temsil eden modelden elde edilen denge verilerine Eşitlik (11)'un uygulanmasıyla elde edilmiştir. Su moleküllerinin gelişigüzel hareketlerini tanımlayan net integral entropi Eşitlik (12) yardımıyla hesaplanmıştır. Adsorpsiyon ve desorpsiyon net integral entalpi ve entropileri nem içeriğinin bir fonksiyonu olarak Şekil 7'de gösterilmiştir.



Şekil 7. Baklanın a) net integral entalpi ve b) net integral entropisinin nem içeriği ile değişimi.

Hem adsorpsiyon hem de desorpsiyon için nem içeriğindeki artış ile net integral entalpi azalmıştır. Nem içeriğinin artmasıyla net integral entalpinin değişmesi; su-bakla etkileşiminin su molekülleri arasındaki etkileşimden daha büyük olduğunu gösterir. Bu termodinamik davranış, gıda maddelerinin monotabakasından ileri

gelebilir [54]. Aspir yaprakları ve tarhun [55], yenidoğru ve ayva meyveleri [56], susam tohumu [57] ve soya fasulyesi [58] için de net integral entalpilerinde benzer eğilimler gözlenmiştir. Desorpsiyon için net integral entalpi değerleri, adsorpsiyon için net integral entalpi değerlerinden daha büyük olduğu belirlenmiştir. Bu durum, katı-sıvı etkileşiminin su molekülleri arasındaki etkileşimden daha büyük olduğunu gösterir.

Baklada adsorpsiyon net integral entropisi nem içeriğinin artmasıyla %8'lik nem içeriğine kadar azalmış daha sonra nem içeriğinin artmasıyla artmıştır. Rizvi ve Benado, gıdalarda suyun lokalleşmesi nedeniyle entropi kaybı ve çözünürleştirme ve şişme nedeniyle ortaya çıkan yapısal değişim nedeniyle entropideki artış gibi nem adsorpsiyonuna iki zıt entropik katkının var olduğunu açıklamıştır [39]. Net integral entropi değerleri negatif olması yine bu durumun kimyasal adsorpsiyondan ve/veya adsorbentte meydana gelen yapısal değişikliklerden ileri gelebileceğini şeklinde ifade edilebilir.

4. Sonuç

Baklanın deneysel sorpsiyon verilerinden BET sınıflandırmasına göre tipik J şekilli Tip III sorpsiyon eğrileri elde edilmiştir. Denge nem içeriği; sabit bir sıcaklıkta su aktivitesindeki artış ile artmış, sabit su aktivitesinde ise sıcaklıktaki artış ile azalmıştır. Bu durum daha yüksek sıcaklıklarda baklanın daha az higroskopik olduğunu göstermektedir. Tüm sıcaklıklarda, baklanın adsorpsiyon ve desorpsiyon davranışının farklı olduğu belirlenmiş ve tüm su aktivitesi aralığında histeresis gözlenmiştir.

25, 35 ve 45 °C sıcaklıklar ve % 10-% 90 aralığındaki bağıl nemlerde; baklanın adsorpsiyon izotermelerini tarif etmek için Peleg, Smith, Ferro-Fontan ve Chung-Pfost modellerinin, baklanın desorpsiyon izotermelerini tarif etmek için ise GAB, Henderson ve Chung-Pfost modelleri modellerinin uygun olduğu bulunmuştur. Sorpsiyon modellerinin r^2 , E, e_{ort} , RMSE ve χ^2 değerleri incelendiğinde tüm bağıl nem değerlerinde ve sıcaklıklarda bu modeller içinde baklanın adsorpsiyon izotermine en iyi uyumu Peleg modelinin, desorpsiyon izotermine en iyi uyumu Chung-Pfost modelinin gösterdiği bulunmuştur.

Clausius-Clapeyron eşitliğini kullanarak hesaplanan ve baklanın kurutulması ve depolanması ile ilgili hesaplamalar için faydalı bilgiler veren sorpsiyon izosterik ısı, nem içeriğinin artması ile azalmıştır. Desorpsiyon izosterik ısı adsorpsiyon izosterik ısından daha yüksek bulunmuştur. Baklanın tüm sıcaklıklarda su aktivitesindeki artış ile yüzey potansiyeli artmıştır.

Kaynaklar

- [1] Lasekan OO, Lasekan WO. Moisture sorption and the degree of starch polymer degradation on flours of popped and malted sorghum (sorghum bicolor). *Journal of Cereal Science* 2000; 31(1): 55-61.
- [2] Jung J, Wang W, McGorrrin RJ, Zhao Y. Moisture adsorption isotherm and storability of hazelnut inshells and kernels produced in Oregon, USA. *Journal of Food Science* 2018; 83(2): 340-348.
- [3] Sun DW, Woods J L. Deep bed simulation of the cooling of stored grain with ambient air: a test bed for ventilation control strategies. *Journal of Stored Products Research* 1998; 33: 299-312.
- [4] Arogha SS. Effect of temperature on the moisture sorption isotherm of a biscuit containing processed mango (*Mangifera indica*) kernel flour. *Journal of Food Engineering* 2001; 48: 121-125.
- [5] Aguirre-Loredo RY, Rodriguez-Hernandez AI, Velazquez G. Modelling the effect of temperature on the water sorption isotherms of chitosan films. *Food Science and Technology* 2017; 37(1): 112-118.
- [6] Yang Z, Zhu E, and Zhu Z. Water desorption isotherm and drying characteristics of green soybean. *Journal of Stored Products Research* 2015; 60: 25-30.
- [7] Nascimento A, Cavalcanti-Mata ME, Martins Duarte ME, Pasquali M, Lisboa HM. Construction of a design space for goat milk powder production using moisture sorption isotherms. *Journal of Food Process Engineering* 2019; 42(6): e13228.
- [8] Al-Muhtaseb AH, McMinn WAM, Magee TRA. Water sorption isotherms of starch powders Part 1: mathematical description of experimental data. *Journal of Food Engineering* 2004a; 61: 297-307.
- [9] Sandoval AJ, Guilarte D, Barreiro JA, Lucci E, Müller AJ. Determination of moisture sorption characteristics of oat flour by static and dynamic techniques with and without thymol as an antimicrobial agent. *Food Biophysics* 2011; 6(3): 424-432.
- [10] Zhang L, Sun DW, Zhang Z. Methods for measuring water activity (aw) of foods and its applications to moisture sorption isotherm studies. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 2017; 57(5): 1052-1058.
- [11] Al-Muhtaseb AH, McMinn WAM, Magee TRA. Moisture sorption characteristics of food products a review. *Food and Bioproducts Processing* 2002; 80(2): 118-128.
- [12] Peleg M. Models of sigmoid equilibrium moisture sorption isotherms with and without the monolayer hypothesis. *Food Engineering Reviews* 2020; 12: 1-13.
- [13] Oliveira GHH, Correa PC, Santos ES, Treto PC, Diniz MDMS. Evaluation of thermodynamic properties using GAB model to describe the desorption process of cocoa beans. *International Journal of Food Science and Technology* 2011; 46: 2077-2084.

- [14] Yazdani M, Sazandehchi P, Azizi M, Ghobadi P. Moisture sorption isotherms and isosteric heat for pistachio. *European Food Research and Technology* 2006; 223: 577–584.
- [15] Menkov ND. Moisture sorption isotherms of broad bean seeds at different temperatures. *Food/Nahrung* 2000; 44(6): 443-446.
- [16] Garvín A, Augusto PED, Ibarz R, Ibarz A. Kinetic and thermodynamic compensation study of the hydration of faba beans (*Vicia faba* L.). *Food Research International* 2019; 119: 390-397.
- [17] Alpizar-Reyes E, Castaño J, Carrillo-Navas H, Alvarez-Ramírez J, Gallardo-Rivera R, Pérez-Alonso C, Guadarrama-Lezama AY. Thermodynamic sorption analysis and glass transition temperature of faba bean (*Vicia faba* L.) protein. *Journal of Food Science Technology* 2018; 55: 935–943.
- [18] AOAC. Official methods of analysis. DC: Association of Official Analytical Chemists Inc. 1980; Washington.
- [19] Arslan N, Toğrul H. Modelling of water sorption isotherms of macaroni stored in a chamber under controlled humidity and thermodynamic approach. *Journal of Food Engineering* 2005; 69: 133-145.
- [20] Statistica for Windows 5.0. Computer program manual. Tulsa: StatSoft Inc. 1995.
- [21] McMinn WAM, Magee TRA. Thermodynamic properties of moisture sorption of potato. *Journal of Food Engineering* 2003; 60: 157-165.
- [22] Van den Berg C, Bruin S. Water activity and its estimation in food systems: theoretical aspects. In: *Water activity: Influences on Food Quality*. Rockland LB, Stewart GF, (eds.). Academic Press, New York, 1981: pp. 1-61.
- [23] Brunauer S, Emmett PH, Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* 1938; 60: 309-319.
- [24] Henderson SM. A basic concept of equilibrium moisture. *Agricultural Engineering* 1952; 33: 9-32.
- [25] Oswin CR. The kinetics of package life III. The isotherm, *Journal of Chemical Industry* 1946; 65: 419-421.
- [26] Peleg M. Assessment of a semi-empirical four parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms. *J. Food Process Engineering* 1993; 16: 21-37.
- [27] Smith SE. The sorption of water vapour by proteins and high polymers. *Journal of the American Chemical Society* 1947; 69: 646-651.
- [28] Caurie M. New model equation for predicting safe storage moisture levels for optimum stability of dehydrated foods. *Journal of Food Technology* 1970; 5: 301-307.
- [29] Halsey G. Physical adsorption on non-uniform surfaces. *The Journal of Chemical Physics* 1948; 16: 931-937.
- [30] Ferro-Fontan C, Chirife J, Sancho E, Iglesias HA. Analysis of a model for water sorption phenomena in foods. *Journal of Food Science* 1982; 47: 1590-1594.
- [31] Kuhn I. A generalized potential theory of adsorption: I. The derivation of a general equation for adsorption isotherms. *Journal of Colloid and Interface Science* 1967; 23: 563-571.
- [32] Chung DS, Pfof HB. Adsorption and desorption of water vapour by cereal grains and their products. Part II: development of the general isotherm equation, *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers* 1967; 10: 552-555.
- [33] Castillo E, Ruiz TE, Stuart R, Galindo J, Hernandez JL, Diaz H. Effect of the protein-energetic supplementation on the performance of male bovines grazing natural pastures associated with a mixture of creeping legumes. *Cuban Journal of Agricultural Science* 2003; 37(2): 143-147.
- [34] Siripatrawan U, Jantawat P. Determination of Moisture Sorption Isotherms of Jasmine Rice Crackers Using BET and GAB Models. *Food Science and Technology International* 2006; 12(6): 459-465.
- [35] Viganó J, Azuara E, Telis VRN, Beristain CI, Jiménez M, Telis-Romero J. Role of enthalpy and entropy in moisture sorption behavior of pineapple pulp powder produced by different drying methods. *Thermochimica Acta* 2012; 528: 63-71.
- [36] Iglesias HA, Chirife J. Isosteric heats of water vapour sorption in dehydrated foods. Part 1. Analysis of differential heat curve. *LWT-Food Sci. Technol.* 1976; 9: 116-122.
- [37] Dent RW. A multilayer theory for gas sorption. Part 1: Sorption of a single gas. *Textile Research Journal* 1977; 47: 145-152.
- [38] Fakhfakh R, Mihoubi D, Kechaou N. Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of bovine leather. *Heat Mass Transfer* 2018; 54: 1163–1176.
- [39] Rizvi RRH, Benado AL. Thermodynamic analysis of drying foods. *Food Technology* 1983; 2: 471-502.
- [40] Mazza G, LeMaguer M. Water sorption properties of yellow globe onion (*Allium cepa* L.). *Canadian Institute of Food Science and Technology Journal* 1978; 11: 189–193
- [41] TÜRKOMP (Ulusal Gıda Kompozisyon Veri Tabanı). Baklanın besinsel içeriği. <http://www.turkomp.gov.tr/food-bakla-216> (Erişim Tarihi:25.07.2022)
- [42] Palipane KB, Driscoll RH. Moisture sorption characteristics of inshell macadamia nuts. *Journal of Food Engineering* 1992; 18: 63-76
- [43] Benado AL, Rizvi SSH. Thermodynamic properties of water in rice as calculated from reversible and irreversible isotherms. *Journal of Food Science* 1985; 50: 101-105.
- [44] Polatoğlu B, Beşe AV, Kaya M, Aktaş N. Moisture adsorption isotherms and thermodynamics properties of sucuk (Turkish dry-fermented sausage). *Food and Bioproducts Processing* 2011; 89:449-456.
- [45] Polatoğlu B, Beşe AV, Kaya M, Aktaş N. Thermodynamic analysis of experimental adsorption isotherms of Pastirma (Turkish dry meat product). *Journal of Food, Agriculture & Environment* 2013; 11 (3&4): 20803 -2809.

- [46] Rizvi SSH. Thermodynamic properties of foods in dehydration. In: Engineering properties of foods (2nd. ed.). Rao AM, Rizvi SSH (Eds.). Marcel Dekker, New York, 1995: pp. 239-307.
- [47] Al-Muhtaseb AH, McMinn WAM ve Magee TRA. Water sorption isotherms of starch powders Part 2: Thermodynamic characteristics. *Journal of Food Engineering* 2004b; 62: 135-142.
- [48] Haque MA, Shimizu N, Kimura T, Bala BK. Net Isothermic Heats of Adsorption and Desorption for Different Forms of Hybrid Rice, *International Journal of Food Properties* 2007; 10(1): 25-37.
- [49] Lahsani S, Kouhila M, Mahrouz M. Adsorption–Desorption Isotherms and Heat of Sorption of Prickly Pear Fruit (*Opuntia ficus indica*). *Energy Conversion and Management* 2004; 45(2): 249–261.
- [50] Erbaş M, Ertugay MF, Certel M. Moisture adsorption behaviour of semolina and farina. *Journal of Food Engineering* 2005; 69 (2):191-198.
- [51] Taitano LA, Singh RP, Lee JH, Kong F. Thermodynamic analysis of moisture adsorption isotherms of raw and blanched almonds. *Journal of Food Process Engineering* 2012; 35(6): 840-850.
- [52] Aouaini F, Knani S, Ben Yahia M, Ben Lamine A. Statistical physics studies of multilayer adsorption isotherm in food materials and pore size distribution. *Physica A* 2015; 432: 373-390.
- [53] Yogendrarajah P, Samapundo S, Devlieghere F, De Saeger S, De Meulenaer B. Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of whole black peppercorns (*Piper nigrum L.*). *LWT-Food Science and Technology* 2015; 64: 177-188.
- [54] Fasina O, Ajibola O, Tyler R. Thermodynamics of moisture sorption in winged bean seed and gari. *Journal of Food Process Engineering* 1999; 22: 405-418.
- [55] Kaya K, Kahyaoglu T. Moisture sorption and thermodynamic properties of safflower petals and tarragon. *Journal of Food Engineering* 2007; 78: 413-421.
- [56] Moreira R, Chenlo F, Torres MD, Vallejo N. Thermodynamic analysis of experimental sorption isotherms of loquat and quince fruits. *Journal of Food Engineering* 2008; 88(4): 514-521.
- [57] Aviara NA, Ajibola OO, Dairo UO. (2002). Thermodynamics of moisture sorption in sesame seed. *Biosystems Engineering* 2002; 83(4): 423-431.
- [58] Aviara NA, Ajibola OO, Oni SA. (2004). Sorption equilibrium and thermodynamic characteristics of soya bean. *Biosystems Engineering* 2004; 87(2): 179-190.