

تعیین خصوصیات سینتیکی و ترمودینامیکی برگ شوید در طی خشک کردن همرفتی

فاطمه نادى^{*۱}

۱- باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد آزادشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، آزادشهر، ایران

(تاریخ دریافت: ۹۶/۰۲/۱۲ تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۴/۲۱)

چکیده

طراحی ادوات و تجهیزات خشک کردن نیازمند دانش صحیحی از خصوصیات سینتیکی و ترمودینامیکی محصولات کشاورزی است، به علاوه این خصوصیات برای محاسبه انرژی مورد نیاز فرآیند خشک کردن، خصوصیات آب جذب شده، پدیده‌های فیزیکی که در سطح غذا اتفاق می‌افتد و ارزیابی ریزساختار مواد غذایی حائز اهمیت هستند. از آنجا که تا کنون گزارشی راجع به خصوصیات ترمودینامیکی برگ شوید یافت نشده است، هدف از این تحقیق یافتن مدل ریاضی مناسب توصیف فرآیند تجربی خشک کردن برگ شوید، برای ارزیابی ضریب نفوذ، به دست آوردن انرژی فعال‌سازی جهت تعیین خواص ترمودینامیکی برگ شوید در دماهای مختلف فرآیند خشک کردن است. ویژگی‌های رنگی به عنوان یکی از شاخص‌های مهم کیفیت مواد غذایی و بازارپسندی ارزیابی شد. برگ‌های شوید با محتوی رطوبت اولیه ۶/۱۸۵ (کیلوگرم آب/کیلوگرم ماده خشک)، در یک خشک‌کن هوای داغ در چهار دمای (۵۰، ۶۰، ۷۰ و ۸۰°C) تا رسیدن به محتوی رطوبتی ۰/۰۷۵ (کیلوگرم آب/کیلوگرم ماده خشک) خشک شدند. بهترین مدل برای توصیف فرآیند خشک کردن برگ شوید مدل میدیلی انتخاب شد. ضریب نفوذ موثر برگ شوید با افزایش دمای هوای خشک‌کن افزایش یافت. انرژی فعال‌سازی برای نفوذ مایع در خشک کردن برگ شوید $42/29 \text{ kJ mol}^{-1}$ به دست آمد. آنتالپی و آنتروپی با افزایش دمای خشک کردن کاهش در حالیکه انرژی آزاد گیبس افزایش یافت. مقدار آنتالپی بین $39/35$ تا $39/60 \text{ kJ mol}^{-1}$ ، مقدار آنتروپی بین $-0/3079$ تا $-0/2927 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ و مقدار انرژی آزاد گیبس بین $138/96$ تا $143/46 \text{ kJ mol}^{-1}$ تغییر کرد. نتایج پارامترهای رنگ نشان داد که با خشک کردن برگ شوید روشنایی، زردی و سبزی کاهش یافت و خشک کردن در دمای 60°C منجر به کمترین تغییر رنگ شد.

کلید واژگان: خصوصیات ترمودینامیکی، خشک کردن همرفتی، آنتالپی، آنتروپی، انرژی آزاد گیبس، تغییر رنگ، شوید.

* مسئول مکاتبات: F.nadi@iauaz.ac.ir

۱- مقدمه

با ظهور داروهای شیمیایی و بیولوژیک نقش و اهمیت گیاهان دارویی در تأمین سلامت بشر، در معرض فراموشی قرار گرفت. مقایسه مصرف داروهای شیمیایی و گیاهی نشان می‌دهد که داروهای شیمیایی ضمن ایجاد اثرات خوب دارای عوارض جانبی بوده‌اند که بعضی از عوارض آنها تا آخر عمر باقی می‌ماند و حتی در بعضی موارد به نسل بعدی منتقل می‌شوند، در صورتی که عوارض داروهای گیاهی کمتر است و در خیلی موارد بدون عارضه می‌باشند [۱]. بنابراین بشر از اواخر قرن بیستم رویکردی مثبت به سمت جایگزین کردن فرآورده‌های دارویی گیاهان به جای داروهای شیمیایی داشته است [۱، ۲] و به‌همین دلیل استفاده از توانمندی‌های طب سنتی به‌منظور توسعه سلامتی و بهداشت برای سیاستگذاران سیستم بهداشتی در رهنمودهای سازمان جهانی بهداشت مورد تأکید قرار گرفته است [۳]. درحال حاضر حدود پنجاه درصد از داروهای تولید شده در جهان منشأ طبیعی دارند که با تغییراتی به عنوان دارو مورد استفاده قرار می‌گیرند [۴]. طب سنتی در ایران دارای تاریخچه کهن است و تنوع پرورش گیاهی در ایران، دستیابی به انواع گیاهان دارویی را سهل و آسان کرده است. یکی از این داروهای گیاهی شوید است. شوید (*Anethum graveolens* L.) از خانواده چتریان (*Umbrelliferae*) گیاهی است یک‌ساله که میوه آن تخم مرغی شکل با کناره‌های بال مانند به رنگ زرد روشن است [۵]. برای شوید اثرات فارماکولوژی^۱ متعددی همانند اثرات ضد افزایش چربی خون [۶-۹]، فعالیت ضد میکروبی [۱۰، ۱۱]، اثر ضد نفخ و آنتی اسپاسمودیک [۱۲] مطرح شده است.

در سال‌های اخیر حالت آمورف اقلام دارویی به‌علت افزایش حلالیت و توانایی فراهمی زیستی^۲ بالاتر در مقایسه با حالت بلورین به‌شدت مورد توجه قرار گرفته است. حالت آمورف داروها که توسط روش‌های مختلف آماده شده است، خصوصیات فیزیکوشیمیایی و پایداری متفاوتی را نشان می‌دهد. خواص مورد نظر حالت آمورف به خواص

ترمودینامیکی شامل انرژی آزاد گیبس، آنتالپی و آنتروپی نسبت داده می‌شود [۱۳].

مطالعه فرآیند خشک کردن اطلاعاتی راجع به انتقال جرم و حرارت بین مواد بیولوژیکی و محیط خشک کردن فراهم می‌آورد که برای طراحی، عملیات و شبیه‌سازی خشک‌کن‌ها مهم می‌باشند [۱۴]. مدل‌های ریاضی برای پیش‌بینی و شبیه‌سازی رفتار مواد در صنعت خشک کردن برای طراحی تجهیزات فرآیند تولید حائز اهمیت هستند. تعیین بهترین مدل بر اساس منحنی‌های خشک کردن صورت می‌گیرد. این منحنی‌ها با توجه به محتوی رطوبتی نهایی، برای تنظیم زمان خشک کردن در این صنعت قابل توجه می‌باشند [۱۵].

دانش خصوصیات ترمودینامیکی شامل آنتالپی (ΔH)، آنتروپی (ΔS) و انرژی آزاد گیبس (ΔG)، اطلاعات مفیدی برای طراحی تجهیزات خشک کردن، محاسبه انرژی مورد نیاز فرآیند خشک کردن، خصوصیات آب جذب شده، ارزیابی میکروساختار غذا و تعیین پارامترهای سینتیک جذب فراهم می‌کند [۱۶، ۱۷]. آنتالپی اختلاف انرژی پیوندی بین مولکول‌های آب و ترکیبات محصول را در طی فرآیند می‌دهد. اطلاعاتی که آنتالپی درباره انرژی مورد نیاز فرآیند می‌دهد که در مدل‌سازی فرآیندهای صنعت غذا ضروری هستند [۱۸، ۱۹]. آنتروپی تحرک مولکول‌های آب را در ماده غذایی ارزیابی می‌کند و نشان‌دهنده سطح فعل و انفعالات آب و ماده غذایی است [۲۰]. امکان‌پذیری انجام یک واکنش شیمیایی (در طی فرآیند خشک کردن تبخیر آب) با اندازه‌گیری تغییرات انرژی آزاد گیبس تعیین می‌شود [۲۱]. مطابق با تلیس و همکاران [۲۲] انرژی آزاد گیبس نشان‌دهنده میل مواد غذایی به آب است و معیاری است که نشان می‌دهد آیا جذب آب به‌عنوان یک فرآیند خود به خودی اتفاق می‌افتد.

مطالعات مختلفی روی خصوصیات ترمودینامیکی از قبیل آنتالپی، آنتروپی و انرژی آزاد گیبس برای محصولات مختلف از قبیل ذرت [۲۳]، میوه چیا [۲۴]، شاتوت [۲۵]، سویا [۲۶]، برنج [۲۷]، فلفل [۲۸]، انگور برزیلی [۲۹] و میوه پکوی [۳۰] گزارش شده است.

با توجه به آنچه گفته شد و اهمیت دانش نظری فرآیند خشک کردن محصولات کشاورزی، و از آنجا که گزارشی راجع به خصوصیات ترمودینامیکی شوید موجود نیست این کار با هدف

۱. دانشی که به بررسی منشأ و ماهیت شیمیایی داروها، ویژگی‌ها و اثر آنها بر موجودات زنده می‌پردازد، داروشناسی.

۲. فراهمی زیستی یا زیست فراهمی درصدی از داروی اسم است که در گردش خون وارد می‌گردد.

که S_s جرم جامد خشک (کیلوگرم)، A مساحت سطح نمونه (متر مربع)، و X محتوی رطوبتی (کیلوگرم آب بر کیلوگرم ماده خشک) در هر زمان t است. در طی خشک شدن چون تغییر مساحت سطح در مقایسه با تغییر ضخامت ناچیز بود، از تغییر در مساحت سطح صرف نظر شد.

به لحاظ ریاضی انتقال جرم از یک ماده غذایی به هوای داغ قابل مقایسه با جریان گرما از یک جسم داغ غوطه‌ور در یک سیال سرد است که از قانون سرمایش نیوتن پیروی می‌کند [۳۱]. بنابراین نرخ خشک شدن متناسب با اختلاف محتوی رطوبتی بین ماده در حال خشک شدن و محتوی رطوبت در حال تعادل است که وابسته به شرایط هوای خشک کردن می‌باشد:

$$\frac{dX}{dt} = k(X - X_e) \quad (3)$$

که X_e محتوی رطوبت تعادلی (کیلوگرم آب بر کیلوگرم ماده خشک) و k نرخ خشک کردن (s^{-1}) می‌باشد. تغییر محتوی رطوبتی برگ شوید در طی خشک شدن با رطوبت بی بعد بیان شد.

$$MR = \frac{X_t - X_e}{X_0 - X_e} \quad (4)$$

با انتگرال‌گیری از معادله (۴) با شرایط مرزی $X=X_0$ در $t=0$ و $X=X_t$ در $t=t$ ؛ مدل نیوتن (معادله ۵) به دست می‌آید. این مدل پایه، توسط محققین اصلاح شد و مدل‌های مختلف خشک کردن به دست آمد. از بین مدل‌های مختلف خشک کردن، چهار مدل خشک کردن نیوتن، پیچ، دو جمله‌ای، و میدیلی که برای مدل‌سازی فرآیند خشک کردن محصولات کشاورزی استفاده می‌شوند، انتخاب و با داده‌های تجربی مطالعه حاضر مقایسه و ارزیابی شدند (جدول ۱). مدل‌های نظری و نیمه-نظری فوق از یک یا بیشتر عبارت نمایی یا یک عبارت نمایی و عبارت خطی استفاده کردند.

تعیین خواص ترمودینامیکی برگ شوید تحت دماهای مختلف خشک کردن با محاسبه ضریب نفوذ مایع و انرژی فعال‌سازی از طریق منحنی‌های سینتیکی خشک کردن انجام شد.

۲- مواد و روش‌ها

برای انجام آزمایش‌های شوید تازه هر روز از یک بازار محلی با متوسط رطوبت اولیه ۶/۱۸۵ کیلوگرم آب بر کیلوگرم ماده خشک تهیه شد. محتوی رطوبتی اولیه با روش آون در دمای $105^\circ C$ به مدت ۲۴ h در سه تکرار تعیین شد. مواد زائد مانند علف‌های هرز سنگریزه‌ها، برگ‌های زرد یا برگ‌هایی که لکه قهوه‌ای دارند و یا آلوده به کپک هستند از محصول جدا شد. برای انجام آزمایش برگ‌های شوید از ساقه جدا شد. آزمایش‌ها در آون Memmert مدل UFB400 ساخت کشور آلمان در چهار دمای مختلف ۵۰، ۶۰، ۷۰ و $80^\circ C$ انجام شد. خشک کردن تا زمانی انجام گرفت که در طی سه اندازه‌گیری پی در پی تغییر وزنی مشاهده نشد.

۲-۱- مدل‌سازی ریاضی

اولین گام مدل‌سازی، تعیین منحنی‌های خشک کردن بود. نرخ خشک شدن (N , kg water evaporated/min. m^2) به عنوان میزان رطوبت تبخیر شده در واحد زمان به واحد مساحت سطح بیان می‌شود:

$$N = \frac{S_s}{A} \left(-\frac{dx}{dt} \right) \quad (1)$$

علامت منفی نشان می‌دهد که با افزایش زمان، رطوبت کاهش می‌یابد. با استفاده از روش تفاضل محدود،

$$N = \frac{S_s}{A} \frac{\Delta X}{\Delta t} \quad (2)$$

Table 1 Mathematical models used to predict drying process of dill leaves

Model Name	Equation	Equation number
Newton[۳۲]	$MR = \exp(-kt)$	(5)
Page[۳۳]	$MR = \exp(-kt^n)$	(6)
Two term exponential[۳۴]	$MR = a \times \exp(-kt) + (1 - a) \times \exp(-gat)$	(7)
Midilli[۳۵]	$MR = a \times \exp(-kt^n) + b \times t$	(8)

t drying time, s; k drying constant, s^{-1} ; a , b and g model parameters

ضریب نفوذ موثر در دماهای مختلف خشک کردن با استفاده از معادله (۹)، بر اساس تئوری نفوذ مایع با در نظر گرفتن شکل

۲-۲- خصوصیات سینتیکی

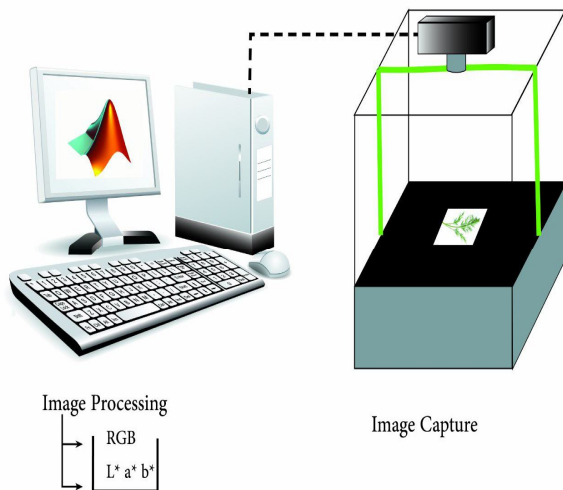


Fig 1 Image acquisition device and processing

برای محاسبه انرژی فعالسازي فرآيند خشک کردن از معادله آرنیوس استفاده شد. ثابت خشک کردن (k) بهترین مدل برازش شده برای معادله آرنیوس اعمال شد (معادله ۱۲). این معادله رابطه بين انرژی فعالسازي و انرژی فعالسازي و سرعتی که واکنش اتفاق می افتد را نشان می دهد.

$$k = k_0 \frac{E_a}{RT} \quad (12)$$

که k_0 عامل پیش نمایی، E_a : s⁻¹ انرژی فعالسازي، J mol⁻¹؛ R ثابت جهانی گاز، J mol⁻¹ K⁻¹ و T دما، K است.

۲-۳- خصوصيات ترموديناميكي

خصوصيات ترموديناميكي فرآيند خشک کردن از طريق نظريه حالت گذرای ایرینگ [۳۷] به دست آمد:

$$\Delta H = E_a - RT_{abs} \quad (13)$$

$$\Delta S = R \left[\ln k_0 - \ln \left(\frac{k_b}{h_p} \right) - \ln T \right] \quad (14)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (15)$$

که ΔH آنتالپی، J mol⁻¹؛ ΔS آنتروپی، J mol⁻¹ K⁻¹؛ E_a انرژی آزاد گیبس، J mol⁻¹؛ k_b : ثابت بولتزمن، J K⁻¹؛ و h_p ثابت پلانک J s؛ و k ثابت خشک کردن s⁻¹ است که از مدل ریاضی خشک کردن به دست آمد.

۲-۴- ارزیابی رنگ

به طور معمول، اولین ویژگی کیفی غذا که بر روی قابلیت پذیرش آن توسط مصرف کننده تأثیر گذار می باشد، شکل ظاهری و رنگ آن است و در بسیاری از موارد حتی بر طعم و مزه اولینداده می شود [۳۸]. رنگ به عنوان یکی از شاخص های

هندسی محصول به عنوان صفحه تخت با تقریبی از هشت جمله تعیین شد.

(۹)

$$MR = \frac{X_t - X_e}{X_o - X_e} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{N=1}^{\infty} \frac{1}{(2N+1)^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 (2N+1)^2}{l^2} D_{eff} t\right)$$

زمان، t؛ s؛ D_{eff} ضریب نفوذ موثر، m² s⁻¹؛ l ضخامت برگ شويد است.

اندازه گیری حجم نمونه ها با استفاده از روش جابجایی تولون صورت گرفت. از رابطه (۱۰) برای محاسبه حجم تولون جابجا شده و به تبع آن محاسبه حجم نمونه ها استفاده شد [۳۶].

(۱۰)

$$V = \frac{M}{\rho_{to}} = \frac{(m - m') - m''}{\rho_{to}}$$

که حجم تولون جابجا شده یا حجم نمونه ها، m³؛ و به ترتیب جرم حاوی ظرف تولون و جرم نمونه ها، kg؛ جرم ظرف تولون، kg؛ جرم تولون جابجا شده، kg و دانسیته تولون -۳ kg m می باشد.

برای اندازه گیری مساحت سطح برگ های شويد از روش پردازش تصویر استفاده شد. برای اطمینان از اینکه عکس فقط دارای دو رنگ با درجه تباین بالا باشد برگ ها روی یک سطح سفید قرار گرفتند. عکس برداری از ارتفاع یکسان صورت گرفت تا عامل مقیاس^۰ برای همه یکسان باشد (شکل ۱). برنامه متلب پیکسل ها را به مساحت واقعی معادل تبدیل کرد.

ضخامت نمونه ها از رابطه (۱۱) به دست آمد.

$$t = \frac{V}{A} \quad (11)$$

که حجم تولون جابجا شده و مساحت سطح برگ های شويد اندازه گیری شده با روش پردازش تصویر، m³ و ضخامت برگ شويد، m می باشد.

۲-۵- تحلیل آماری مدل‌های خشک کردن

برای تطبیق مدل‌های ریاضی با داده‌های تجربی، تجزیه و تحلیل رگرسیون غیر خطی به روش گوس-نیوتن با نرم افزار متلب انجام گرفت. برای تحلیل درجه پایداری مدل‌ها، ضریب همبستگی (R^2)، خطای جذر میانگین مربعات (RMSE)، کای مربع (χ^2) استفاده شد. علاوه بر این تحلیل باقی مانده‌های تولید شده توسط مدل‌ها نیز در نظر گرفته شد. مقادیر R^2 ، RMSE و χ^2 توسط معادلات ۱۷-۱۹ محاسبه شد:

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (MR_{pre,i} - MR_{exp,i})^2}{N - z} \quad (17)$$

$$RMSE = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (MR_{pre,i} - MR_{exp,i})^2 \right]^{1/2} \quad (18)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (MR_{exp} - MR_{pre})^2}{\sum_{i=1}^N (MR_{exp} - MR_{avg})^2} \quad (19)$$

که MR_{pre} ، MR_{exp} و MR_{avg} مقادیر نسبت رطوبت تجربی، پیش‌بینی شده و متوسط، N تعداد نقاط داده، Z تعداد ثابت‌های مدل است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مدل‌سازی منحنی‌های خشک کردن

محتوی رطوبتی از ۶/۱۸ تا ۰/۰۷ کیلوگرم آب بر کیلوگرم ماده خشک در همه دماها کاهش یافت. نسبت رطوبت محاسبه و برای مدل‌سازی ریاضی استفاده شد. مدل‌سازی دوره نرخ نزولی یک روش بسیار متداول در فرآیند خشک کردن است. به همین دلیل چهار مدل خشک کردن نیمه-نظری و نظری برای توصیف منحنی‌های خشک کردن برگ شوید در دماهای مختلف ارزیابی شدند. جدول ۲ مقادیر R^2 ، RMSE و χ^2 مدل‌های ریاضی را برای برازش مطلوب با داده‌های تجربی خشک شدن نشان می‌دهد. هدف مدل‌سازی ریاضی تعیین مدلی است که بهترین برازش ممکن را با داده‌های تجربی داشته باشد. برای داده‌های تجربی تحقیق حاضر ضریب همبستگی (R^2) بالاتر و خطای جذر میانگین مربعات (RMSE) و کای مربع (χ^2) کمتر برای مدلی با برازش بهتر، برای مدل میدیلی مشاهده شد.

مهم کیفیت مواد غذایی نشان‌گر ویژگی‌های شیمیایی، بیوشیمیایی و میکروبیولوژی محصول می‌باشد و می‌تواند در بازاریابی آن نقش موثری داشته باشد [۳۹]. بنابراین، رنگ‌های غیر طبیعی، به ویژه آن‌هایی که در اثر رشد میکروب‌ها و یا در اثر از بین رفتن کیفیت ماده غذایی در آن ایجاد می‌شوند، قابلیت پذیرش خود را توسط مصرف کنندگان از دست خواهند داد [۳۹، ۴۰]. خشک کردن سریع بلافاصله پس از برداشت، موجب پایین آمدن به موقع رطوبت برکه‌ها گردیده و در نتیجه قهوه‌ای شدن آنزیمی که موجب تشکیل رنگدانه‌های تیره رنگ می‌شود، صورت نمی‌پذیرد [۴۱]. از اینرو تولید کنندگان مواد غذایی از اثرات روانشناسی رنگ، برای بالا بردن میزان فروش خود بهره می‌جویند [۴۰]. استاندارد CIE روشنایی D65 برای تعیین مختصات فضای رنگی CIE یعنی $L^* a^* b^*$ مورد استفاده قرار گرفت. مندوز و همکاران $L^* a^* b^*$ را به عنوان بهترین فضای رنگی برای تعیین رنگ مواد غذایی با سطوح منحنی پیشنهاد کردند. مختصات رنگی $L^* a^* b^*$ (روشنایی-تاریکی)، a^* (قرمز-سبزی) و b^* (زردی-آبی) به طور گسترده برای توصیف تغییرات رنگ در طی فرآوری حرارتی محصولات غذایی استفاده می‌شوند. پارامترهای رنگ می‌توانند انواع و مقدار برخی ترکیبات موجود در محصولات را مرتبط کنند [۴۲]. مقدار ΔE برای محصول خشک شده که بیانگر توانایی چشم انسان برای تشخیص رنگ نمونه‌ها بسیار مهم است. تفاوت رنگ کل (ΔE)، برای ارزیابی کلی تفاوت رنگ بین سبزی تازه و خشک شده در نظر گرفته شد و از رابطه (۱۶) به دست آمد.

$$\Delta E = \sqrt{(L_0^* - L^*)^2 + (a_0^* - a^*)^2 + (b_0^* - b^*)^2} \quad (16)$$

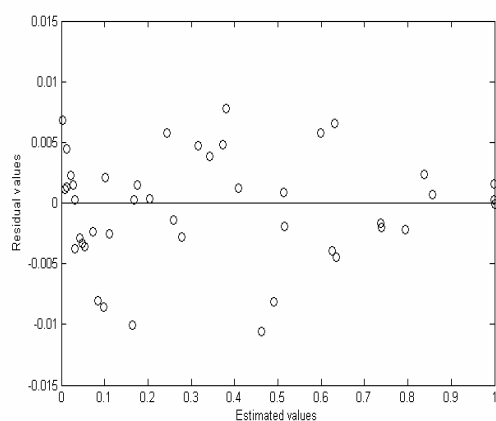
، ، و پارامترهای رنگ نمونه شوید تازه هستند. نمونه شوید تازه به عنوان مرجع استفاده شد. ΔE بزرگتر نشان‌دهنده تغییر رنگ بیشتر نمونه خشک شده از تازه است.

در این تحقیق از سیستم ماشین بینایی (شکل ۱) برای اندازه‌گیری ویژگی‌های رنگ استفاده شد. تصاویر دریافتی در طول فرآیند خشک شدن در فضای رنگی RGB صورت گرفت و برای استخراج ارزش‌های رنگی به فضای $L^* a^* b^*$ تبدیل گردید. از نرم افزار متلب نسخه ۲۰۰۹ جهت تبدیل و آنالیز تصاویر استفاده شد.

Table 2 Statistical parameters and residual distribution for the models adjusted to the experimental data of drying dill leaves

Model	R ²	RMSE	χ^2	RD
50°C				
Newton	0.9921	0.0480	0.00250	BD
Page	0.9983	0.0221	0.00060	BD
Two term exponential	0.9920	0.0482	0.00320	BD
Midilli	0.9998	0.0075	0.00009	RD
60°C				
Newton	0.9977	0.0243	0.00066	BD
Page	0.9995	0.0115	0.00017	RD
Two term exponential	0.9976	0.0246	0.00086	BD
Midilli	0.9999	0.0059	0.00006	RD
70°C				
Newton	0.9862	0.0551	0.00330	BD
Page	0.9993	0.0122	0.00017	RD
Two term exponential	0.9861	0.0552	0.00390	RD
Midilli	0.9995	0.0108	0.00016	RD
80°C				
Newton	0.9942	0.0332	0.00120	RD
Page	0.9942	0.0332	0.00140	BD
Two term exponential	0.9945	0.0325	0.00150	BD
Midilli	0.9969	0.0243	0.00099	RD

BD - Biased distribution; RD - Random distribution

**Fig 2** Behavior of the residual distribution of modified Midilli model, in order to describe drying of dill leaves

بايد توجه داشت كه مطالعه مدل‌سازى خشك كردن انواع محصولات كشاورزى بدون توجه به اندازه، شكل و يا تركيبات شيميايى مشابه مهم است. زيرا در صورت عدم وجود داده‌هاى خشك كردن يك واريته، داده‌هاى واريته ديگر مى‌تواند خطاى قابل توجهى را باعث شود [27، 44]. زمان خشك شدن برگ شويد در اين تحقيق (شويد بومى استان گلستان) در

توزيع مانده‌ها، اختلاف بين مقادير تجربى مشاهده شده با مقادير تخمين زده شده توسط مدل به عنوان تابعى از مقادير تخمين زده شده است. توزيع مانده‌ها نشان مى‌دهد كه مدل چطور مقدار متغيرها را ارزيابى مى‌كند [43]. وقتى مقادير مانده‌ها در ناحيه‌ى نزديك صفر توزيع شود يعنى مدل در نظر گرفته شده قابل پذيرش است. اگر توزيع مانده‌ها در يك نقطه خارج از محور انباشته شده باشد يعنى توزيع مانده‌ها يك‌طرفه است و نشان‌دهنده بيش تخمين زدن يا كم تخمين زدن داده‌ها از شرايط واقعى توسط مدل است. بنابر اين مدل در نظر گرفته شده براى تخمين پديده مورد نظر نامناسب است. توزيع مانده مدل براى توصيف خشك كردن برگ شويد در شكل 2 نشان داده شده است و نشان مى‌دهد كه روند ارائه شده براى توزيع مانده‌ها توسط مدل ميديللى براى توصيف خشك شدن شويد تصادفى بود.

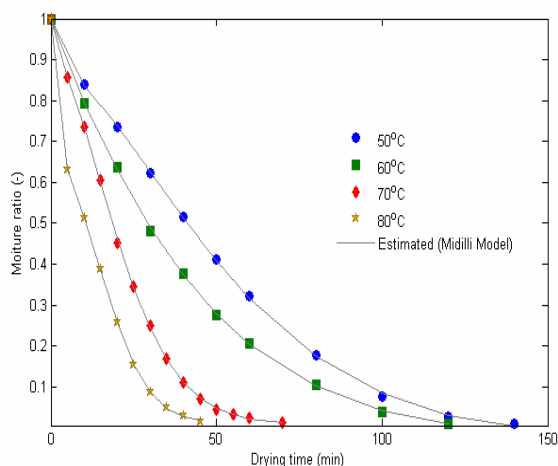


Fig 3 Moisture content of dill leaves as a function of time at different drying temperatures

پارامترهای مدل میدلی برای هر دمای خشک کردن و معادلات مربوطه در جدول ۳ آمده است. معادلات برای تخمین هر ضریب به عنوان تابعی از دمای هوای خشک کردن با ضریب تعیین بالا استفاده شد. ضریب "a" و "n" روند تغییرات را به عنوان تابعی از دما نشان ندادند بنابراین از مقدار میانگین آنها استفاده شد.

Table 3 Midilli model coefficients and adjusted equations as a function of drying air temperature for dill leaves

Coefficients	Temperature (°C)				Equations	R ² (%)
	50	60	70	80		
a	0.9895	0.9940	0.9835	0.9970	0.9834	ns
k (×10 ³)	0.3443	0.2081	0.0460	0.0289	0.0009-10 ⁻⁵ ×T	94.92
n	1.1430	0.8247	1.4377	1.0836	1.1430	ns
b (×10 ⁵)	-3.9547	-0.1201	-0.5219	-0.6909	36.22+1.207×T-0.01×T ²	90.39

^{ns} Not significant

که مقادیر تحقیق حاصل نیز در محدوده‌ی ضریب نفوذ موثر مواد غذایی از ۱۰^{-۱۲} مرتبه تا ۱۰^{-۹} است [۳۱].

نتایج مشابهی از نظر مرتبه ضریب نفوذ موثر در محدوده‌ی دمایی تحقیق حاضر توسط ایربای و آیسیر [۴۶] برای خشک کردن برگ زیتون $10^{-9} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ تا $4.973 \times 10^{-9} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ و کاکمک و همکاران [۴۷] برای برگ بو $10^{-9} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ تا $8.08 \times 10^{-9} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ به دست آمد. کادام و همکاران [۴۸] برای برگ نعناع $10^{-11} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ تا $2.657 \times 10^{-11} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ، سیلوا و همکاران [۴۹] برای برگ گیاه پای گاو $10^{-11} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ تا $3.949 \times 10^{-11} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ و مارتینازو و همکاران [۵۰] برای برگ گیاه علف لیمو $10^{-11} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ تا $3.32 \times 10^{-11} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ برای ضریب نفوذ موثر گزارش کردند. گرچه گیاهان پای گاو، علف لیمو و نعناع نیز برگی

دمای ۵۰°C تقریباً ۱/۷ h و زمان خشک شدن برای برگ شوید بومی استان تهران در یک خشک‌کن همرفتی تقریباً ۳/۹ به دست آمد [۴۵].

شکل ۳ مقایسه نسبت رطوبت تجربی و پیش‌بینی شده توسط مدل میدلی را به عنوان تابعی از زمان در شرایط دمایی مختلف خشک کردن نشان می‌دهد. مطابق با شکل ۲ زمان خشک کردن از ۱۴۰ دقیقه در دمای ۵۰°C به ۴۵ دقیقه در دمای ۸۰°C کاهش یافت. افزایش دمای هوا موجب کاهش زمان خشک کردن می‌شود. با افزایش دما اختلاف فشار جزئی بخار آب بین هوای خشک کردن و محصول بیشتر شده و زمان خشک کردن کاهش می‌یابد. اختلاف بیشتر فشار جزئی بخار آب بین هوای خشک کردن و محصول موجب جدا شدن سریعتر و آسان‌تر آب از محصول می‌شود؛ نتایج مشابه‌ای توسط دیگر نویسندگان برای محصولات متعدد مشاهده شد [۲۶، ۲۹].

بنابراین روند خشک شدن برگ شوید در دماهای مختلف خشک کردن از رابطه (۲۰) قابل پیش‌بینی است.

$$MR = 0.9834 \times \exp\left((0.0009 - 10^{-5}) \times T\right) \times t^{1.14} + 36.22 + 1.207 \times T - 0.01 \times T^2$$

۲-۳- خصوصیات سینتیکی

مقادیر ضریب نفوذ موثر برگ شوید به عنوان تابعی از دمای هوای خشک‌کن در شکل ۴ نشان داده شده است. ضریب نفوذ موثر با افزایش دمای خشک کردن به طور خطی افزایش می‌یابد. مقادیر 10^{-9} تا $3.319 \times 10^{-9} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ تا $9.375 \times 10^{-9} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ برای محدوده دمایی ۵۰ تا ۸۰°C نشان می‌دهد که با ۳۰°C افزایش دما شدت انتقال آب از داخل به سطح برگ تقریباً ۳ برابر افزایش می‌یابد. همچنین مقادیر ضریب نفوذ برگ شوید نشان می‌دهد

و $75/98 \text{ kJ mol}^{-1}$ ارزيايى كردند. در فرايند خشك كردن انرژى فعالسازى بالاتر، موجب انتشار آب بيشتري از محصول خواهد شد. به عبارت ديگر، انرژى كمترى براى انتقال آب آزاد مابعد در بخار آب لازم است. انرژى فعالسازى اين تحقيق كمتر از مطالعات ادبى و همكاران و ايرباي و ايسر به دست آمده؛ كه ممكن است به علت پيوند ناپايدارتر بين آب و برگ شويد باشد.

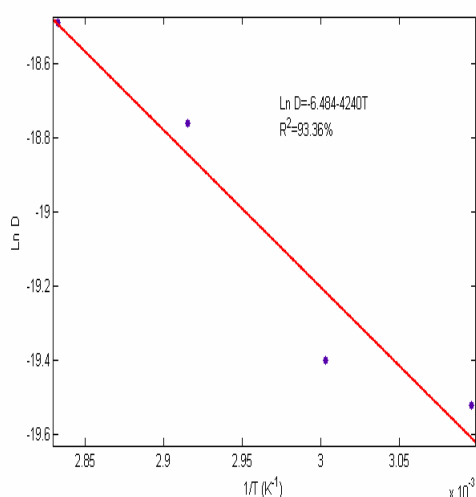


Fig 5 Arrhenius representation of the effective diffusion coefficient of dill leaves for different temperatures of drying

۳-۳- خصوصيات ترموديناميكي

جدول ۴ مقادير آنتالپى و آنتروپى و انرژى آزاد گيبس را براى شرايط مختلف خشك كردن نشان مى دهد. آنتالپى و آنتروپى با افزايش دماى خشك كردن کاهش مى يابند درحاليكه انرژى آزاد گيبس به طور خطى با افزايش دماى خشك كردن افزايش يافت.

در حوزه خشك كردن تغيير آنتالپى يا ΔH به عنوان شاخص قدرت اتصال آب به مواد استفاده مى شود [۲۰]، به اين معنا است كه مقدار بالاتر اين پارامتر، آب محكم تر به محصول چسبيده است و انرژى بيشتري براى جدا كردن آب از محصول در طى فرايند خشك كردن لازم است. آنتالپى با افزايش دماى خشك كردن کاهش مى يابد. اين رفتار توسط برگ هاى شويد در طى کاهش محتوى رطوبتى نيز مشاهده شد، به طوري كه در دماى پايين تر خشك كردن به انرژى بيشتري براى جدا كردن آب متصل به محصول نياز داشت، به همين دليل مقدار آنتالپى

شكل هستند اما نتايج حاصل از اين تحقيق حاكي از آن است كه آب با سرعت بيشتري از برگ شويد نسبت به پاى گاو، علف ليمو و نعناع خارج مى شود.

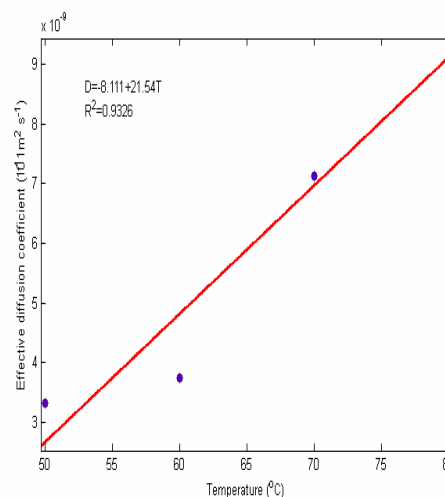


Fig 4 Average values of effective diffusion coefficient ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) obtained at different temperatures for drying dill leaves

وابستگى ضريب نفوذ برگ شويد به دماى هوا خشك كردن توسط عبارت آرنئوس در شكل ۵ نشان داده شده است. انرژى فعالسازى به اين معناست كه مولكول هاى آب به سد انرژى كه در برابر خروج رطوبت از داخل محصول به خارج وجود دارد، فايق آيند. مطابق با گزارش زوگراس و همكاران [۵۱] انرژى فعالسازى براى مواد غذايى در محدوده $110-127 \text{ kJ mol}^{-1}$ است؛ انرژى فعالسازى فرايند خشك كردن سبزي شويد $42/29 \text{ kJ mol}^{-1}$ به دست آمده. بنا بر اين مقدار به دست آمده در اين تحقيق در محدوده انرژى فعالسازى مواد غذايى واقع شده است.

كاكمك و همكاران [۴۷] مقدار نزديك به آنچه در كار حاضر يافت شده به دست آوردند. اين نويسندگان انرژى فعالسازى را براى برگ بو $40/10 \text{ kJ mol}^{-1}$ گزارش كردند. در حاليكه متولى و همكاران [۴۵] انرژى فعالسازى را براى خشك كردن همرفتشويد $80/12 \text{ kJ mol}^{-1}$ به دست آوردند، اختلاف در مقادير انرژى فعالسازى ممكن است به علت اختلاف در تركيبات شيميايى، ساختار سلولى، اختلاف در وايرته و همچنين دماى فرايند باشد [۱۷]. ادبى و همكاران [۵۲] و ايرباي و ايسر [۴۶] انرژى فعالسازى خشك كردن برگ آويشن و برگ زيتون را به ترتيب $104/77-67/21 \text{ kJ mol}^{-1}$

نیازی به انرژی اضافه نیست در حالی که مقادیر مثبت نشان دهنده فرآیند غیر خود به خودی است که نیاز به انرژی اضافه از محیط دارد [۲۲]. تغییرات انرژی آزاد گیبس در طی تبادل رطوبت بین محصول و محیط، انرژی مورد نیاز برای انتقال مولکول‌های آب در حالت بخار به سطح جامد و یا بالعکس نشان می‌دهد. این مقدار می‌تواند معیاری برای توانایی انجام کار لازم توسط سیستم برای انجام فرآیند جذب یا دفع در نظر گرفته شود. نکولوماز و همکاران [۵۵] گزارش کردند که تغییرات انرژی آزاد گیبس با محتوی رطوبتی نشان‌دهنده دسترس‌پذیری مکان‌های قطبی برای جذب بخار آب یا کار لازم برای مکان‌های جذب در دسترس نسبت داده می‌شود. این پارامتر به عنوان عملکرد جذب یا دفع است. در این تحقیق مقدار انرژی آزاد گیبس با افزایش دما از ۵۰ تا ۸۰°C ۳/۷۷٪ افزایش یافت. مقدار مثبت انرژی آزاد گیبس در فرآیند خشک کردن نشان‌دهنده این است که واکنش غیر خود به خودی است و نیاز به انرژی اضافه از محیط اطراف برای فرآیند خشک کردن دارد و با افزایش دمای خشک کردن افزایش می‌یابد. این رفتار همچنین توسط اولیورا و همکاران در مطالعه خصوصیات ترمودینامیکی سویا مشاهده شد [۲۶].

معادلات تعیین آنتالپی، آنترپی و انرژی آزاد گیبس برای محدوده دمای مورد مطالعه در جدول ۴ آمده است. این خصوصیات ترمودینامیکی با ضریب تبیین بالایی رفتار خطی با دما دارند. در خشک کردن برگ شوید، دو عامل آنتالپی و آنترپی در خلاف جهت هم عمل می‌کنند. هر کدام که اثر بیشتری داشته باشد، واکنش را کنترل می‌کند. بنابراین خشک کردن برگ شوید مکانیسم کنترل آنتالپی است.

در دمای ۸۰°C از مقدار اولیه‌اش در ۵۰°C، ۰/۶۳٪ کمتر به دست آمد.

آنترپی با جاذبه یا دافعه نیروهای سیستم میان مولکول‌های آب با ترکیبات محصول و با آرایش فضایی آب-ماده غذایی در ارتباط است است بنابراین تعداد مکان‌های دفع در دسترس متناظر با یک سطح انرژی خاص به عنوان ΔS تعریف می‌شود که درجه بی‌نظمی یا حرکت تصادفی مولکول‌های آب را توصیف می‌کند [۵۳]. آنترپی تحرک مولکول‌های آب جذب شده را ارزیابی می‌کند و نشان‌دهنده سطح فعل و انفعالات آب و ماده غذایی است [۲۰]. از تحلیل رفتار آنترپی می‌توان نتیجه گرفت که این خصوصیت ترمودینامیکی رفتاری مشابه آنتالپی نشان می‌دهد که در آن مقدار آنترپی با افزایش دما کاهش می‌یابد (جدول ۴). از آنجا که کاهش دما منجر به کاهش سطح تحریک مولکول‌های آب محصول می‌شود درجه نظم سیستم آب-محصول را افزایش می‌یابد، که به لحاظ آنترپیکی نامطلوب است. این واقعیت را می‌توان توسط تئوری کمپلکس فعال توضیح داد، که در آن یک ماده در شرایط فعال‌سازی کمپلکس به جهت از دست دادن آزادی حرکت انتقالی یا چرخش، آنترپی‌اش منفی می‌شود [۵۴]. مقادیر منفی آنترپی را به وجود تغییرات شیمیایی و ساختار محصول می‌توان نسبت داد [۲۰].

امکان‌پذیری و محدوده انجام یک واکنش شیمیایی (تبخیر آب در طی فرآیند خشک کردن) با اندازه‌گیری تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG) تعیین می‌شود [۲۱]. مطابق با تلیس و همکاران انرژی آزاد گیبس نشان‌دهنده آب دوستی محصول است و معیاری برای میزان جذب آب است. مقدار منفی انرژی آزاد گیبس به این معنی است که فرآیند خود به خودی است و

Table 4 Thermodynamic properties (ΔH : enthalpy; ΔS : entropy; ΔG : Gibbs free energy) of drying process of dill leaves

Temperature (°C)	Thermodynamic property		
	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)
50	39.60	-0.3076	138.96
60	39.52	-0.3069	141.71
70	39.43	-0.3033	143.46
80	39.35	-0.2972	144.25
Equation	H=40017-8.314T	S=-322.71+0.288T	G=129315+198.09T
R ² (%)	99.99	92.87	98.09

جدول ۵ مقادیر سه مختصات رنگی که بیشترین استناد برای ارزیابی رنگ غذا است [۵۶] را نشان می‌دهد. مختصات *L نشان‌دهنده روشنایی بوده و از ۰ تا ۱۰۰ به ترتیب برای سیاه تا

۳-۴- اثر دمای خشک کردن بر تغییر رنگ برگ

شوید

رنگ زرد محصول خشك شده کمتر از محصول تازه بود. از نتايج كار حاضر مى توان نتيجه گرفت كه فرآيند خشك كردن شويد a^* را افزايش داد در حاليكه L^* و b^* کاهش يافت. علت تغيير پارامترهاى رنگى طى خشكشدين، مى تواند تخریب رنگدانه‌هاى موجود در غذا به علت تجزيه كلروفيل و كارتونيد، واكنش‌هايقهوه‌ايشدين آنزيمى وغير آنزيمى است كه در اثر تماس ماده غذايى با هواى داغ اتفاق مى افتد. اين يافته در تطابق با يافته‌هاى ماسكان [۳۹]، ارسلان و موسى ازكان [۵۷] و لوپز وهمكاران [۵۹] بود.

اختلاف رنگ كلي (ΔE) تابعى از سه مختصات رنگى است و از معادله (۱۶) به دست آمد. تغييرات در ΔE توسط انتقال همزمان جرم و گرما در نمونه اتفاق مى افتد و بستگى به دما و زمان خشك كردن دارد. مطابق با Šumić و همكاران [۶۰] اگر ΔE بين دو نمونه کمتر از ۱/۰ باشد، فرض بر اين است كه اختلاف محسوس نيست. در اين تحقيق اختلاف رنگ كلي (ΔE) نمونه‌هاى خشك شده از تازه ۲/۲۱ تا ۶/۶۲ واحد بسته به دماى خشك كردن تغيير مى كرد. مقادير ΔE براى همه نمونه‌هاى خشك شده بيشتر از نمونه تازه بود كه نشان مى داد نمونه‌هاى خشك شده تيره تر از نمونه‌هاى تازه بودند.

اختلاف رنگ كلي (ΔE) برگ شويد خشك شده از رنگ برگ‌هاى تازه در دماى ۶۰ كمتريين مقدار بود. در دماى ۵۰°C به علت زمان فرآورى طولانى مدت و در دماى ۸۰-۷۰ جريان گرمای بالاتر قهوه‌اى شدن شديدتر اتفاق افتاد؛ زيرا دماى پايين فرآيند به علت زمان‌هاى طولانى خشك كردن و دماى بالای خشك كردن به علت تاثير روى تركيبات حساس به دما مى تواند موجب تغيير رنگ برگ شويد همراه با قهوه‌اى شدن محصولات شود [۶۱].

سفيد تغيير مى كند. a^* مختصات متضاد رنگى است كه مقادير منفى آنبرای سبزيو مقادير مثبت برای قرمزياست. ديگر مختصات متضاد رنگى b^* است، كه اگر منفى باشد آبى و اگر مثبت باشد زردى را نمايش مى دهد.

میزان روشنایی (L^*) برگ شويد تازه حدود ۱۴/۴۴ بود. نتايج حاصل از اندازه‌گيرى اين پارامتر نشان داد كه تقريباً در تمامى نمونه‌ها، اين پارامتر در طى خشك كردن کاهش پيدا مى كند. مقايسه ميانگين تغييرات پارامتر L^* نشان مى دهد كه افزايش دما تاثير منفى بر روشنى نمونه‌ها داشته و باعث کاهش آن شده است. کمتر شدن مقدار L^* محصول خشك شده در همه دماها نشان داد كه به طور كلي محصول خشك شده نسبت به محصول تازه تيره تر بود.

مقدار پارامتر a^* برای برگ شويد تازه معادل ۳/۶۴- بود. نتايج ارزيايى پارامتر a^* نمونه‌اى خشك شده حاكى از اين مطلب است كه دماى ۶۰ كمتريين تخریب را روى رنگ سبز نمونه‌هاى خشك شده داشته است. پارامتر a^* شويد در حالت تازه و خشك شده مقدار منفى داشت، اما بعد از خشك شدن در همه دماها زياد شدن مقادير a^* نشان‌دهنده کاهش شدت رنگ سبز نمونه‌هاى خشك شده بود. اين اثر در دماى ۵۰ شديدتر است. افزايش مقدار پارامتر a^* بعد از خشك كردن همرفت براى بسيارى از سبزيجات از قبيل پياز [۵۷] و فلفل [۵۸] نيز مشاهده شد. مقدار b^* نمونه تازه حدود ۹/۵۷ بود. نتايج حاكى از كم شدن اين پارامتر در طول فرآيند خشك كردن به حدود ۸/۶۷، ۸/۲۳، ۶/۰۶ و ۷/۲۸ به ترتيب در دماهاى ۵۰، ۶۰، ۷۰، و ۸۰ درجه سانتى‌گراد بود. b^* همواره مثبت بود كه نشان‌دهنده زردى محصول تازه و خشك شده بود اما در همه دماهاى خشك كردن مقدار b^* کاهش يافت يعنى شدت

Table 5 Results of the color change in the fresh and dried dill leaves

	Fresh	Dried at 50°C	Dried at 60°C	Dried at 70°C	Dried at 80°C
Drying time (min)	-	140	120	70	45
Colour parameter L^*	14.44	12.69	12.67	10.67	10.75
Colour parameter a^*	-3.64	-0.82	-1.74	-1.57	-1.29
Colour parameter b^*	9.57	8.76	8.23	6.06	7.28
Total colour difference	-	6.62	2.21	5.29	4.16

ضريب نفوذ موثر برگ شويد با افزايش دماى خشك كردن افزايش يافت؛ اين پديده توسط معادله آرنوس با انرژى فعال‌سازى $42/29 \text{ kJ mol}^{-1}$ توصيف شد. آنتالپى و آنتروپى با افزايش دما، کاهش پيدا كرد. تغيير آنتالپى مثبت نشان‌دهنده

۴- نتيجه‌گيرى

اثر دماى خشك كردن روى خصوصيات ترموديناميكى و سينتيكى برگ شويد بررسى شد. مدل ميديلى منحنى داده‌هاى تجربى خشك كردن را دقيق‌تر از ساير مدل‌ها برازش كرد.

- extract on lipid and couglatory parameters in rats. *Biomedical letters*. 59(233): 137-141.
- [8] Bailer, J., Aichinger, T., Hackl, G., Hueber, K., and Dachler, M. 2001. Essential oil content and composition in commercially available dill cultivars in comparison to caraway. *Industrial crops and products*. 1: 229-239.
- [9] Slupski, J., Lisiewska, Z., and Kmiecik, W. 2005. Content of macro and microelements in fresh and frozen Dill. *Food Chemistry*. 91: 737-740.
- [10] Ranjbarian, P., Sadeghian, S., Shirazi, M. H., Sarraf Nejad, A., Fazeli, M.R., and Amin, G.H.R. 2004. Four antibacterial effects of extracts of cinnamon, caraway, fennel and dill in *Helicobacter* by disk diffusion method and flow cytometry. *Scientific Journal of Hamadan University of Medical Sciences*. 11(3): 42-47 (In Persian).
- [11] Delaquis, P.J., Stanich, K., Girard, B., and Mazza, G. 2007. Antimicrobial activity of individual and mixed fractions of dill, Cilantro, Coriander and Eucalyptus. *Essential oils International Journal of food microbiology*. 7: 101-9.
- [12] Hoseinzadeh, H., Karimi, G.R., and Moghadam, M.A. 2002. Effect nntiulcer of aqueous and ethanol extracts of dill seeds in mice. *Journal of Medicinal Plants*. 1(2): 53-63.
- [13] Marsac, P.J., Konno, H., and Taylor, L.S. 2006. A comparison of the physical stability of amorphous felodipine and nifedipine systems. *Pharmaceutical Research*. 23: 2306-2316.
- [14] Corrêa, P.C., Araújo, E.F., and Afonso Júnior, P.C. 2003. Determinação dos parâmetros de secagem em camada delgada de sementes de milho doce (*Zea mays* L.) [Determination of the parameters related to thin-layer drying of sweet corn seeds (*Zea mays* L.)]. *Revista Brasileira de Milho e Sorgo*. 2:110-119.
- [15] Queiroz, D.M., Corrêa, P.C., and Souza, C.M.A. 1999. Simsec - Um programa para simulação de secagem [SIMSEC - A software for drying simulation]. In: *Conferência Brasileira de Pós-Colheita*. Porto Alegre. Anais. Passo Fundo: Abrapós; Cesa; Embrapa Trigo.
- [16] Corrêa, P.C., Oliveira, G. H. H., Botelho, F. M., Goneli, A. L. D., and Carvalho, F. M. گرماگیر بودن فرآیند خشک کردن بود. آنتروپی در محدوده‌ی دمای مطالعه شده منفی بود. آنتروپی منفی نشان‌دهنده تغییر در ترکیبات برگ شوید در طی خشک کردن بود. انرژی آزاد گیبس با افزایش دما افزایش یافت و مقدار مثبتش نشان داد که واکنش خودبه خودی نبود؛ بنابراین، این فرآیند به انرژی اضافه از یک منبع خارجی نیاز داشت. مصرف‌کنندگان کیفیت قابل مشاهده یعنی رنگ محصول را ترجیح می‌دهند. بهترین ویژگی‌های رنگی در دمای ۶۰ مشاهده شد.
- ### ۵- سپاسگزاری
- از باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان که حمایت مالی این تحقیق را بر عهده داشته است، تقدیر و تشکر به عمل می‌آید.
- ### ۶- منابع
- [1] Heidari, M.R., Noroz-zadeh, R., and Abbasi, M. 2013. The use of herbal drugs in cardiovascular diseases: A review article. *Cardiovascular Nursing Journal*. 2(2): 70-77 (In Persian).
- [2] Patwardhan B, Vaidy, A.D.B., and Chorghade, M. 2004. Ayurveda and natural products drug discovery. *Current Science*. 86: 779-789.
- [3] Naseri, M., and Shams Ardakani, M.R. 2004. The School of Traditional Iranian Medicine: The Definition, Origin and Advantages. *Journal of the International Society for the History of Islamic Medicine*. 3(6): 17-22.
- [4] Yazdi, A. 2008. Some properties of edible and medicinal plants. Qom: Nejabat Publisher (In Persian) .
- [5] Zrgari, A. 1996. Medicinal plants. Vol. 2. Tehran: Tehran University Publisher (In Persian).
- [6] Yazdanparast, R., and Alavi, M. 2001. Anti hyperlipidemic and anti hyper cholestrol emic effects of *Anethum graveolens* leaves after the removal of furocoumarins. *Cytobios*. 10: 185-191.
- [7] Yazdanparast, R., and Sae, A. 1999. Effect of aqueous tarragon , *Artemisia dracunulut* ,

- [26] Oliveira, D.E.C., Resende, O., and Bessa, J.F.V. 2013. Kinetic and thermodynamic properties of soybean grains during the drying process. *Journal of Agricultural Engineering Research*. 66: 331-337.
- [27] Corrêa, P.C., Oliveira, G.H.H., Oliveira, A.P.L.R., Botelho, F.M., and Goneli, A.L.D. 2016. Thermodynamic properties of drying process and water absorption of rice grains. *CYTA – Journal of Food*. 1-7.
- [28] Silva, H.W., Rodvalho, R.S., Velasco, M.F., Silva, C.F., and Vale, L.S.R. 2016. Kinetics and thermodynamic properties related to the drying of 'Cabacinha' pepper fruits. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. 20(2): 174-180.
- [29] Costa, C.F., Resende, O., Sousa, K.A., and Gonçalves, D.N. 2016. Mathematical modeling and determination of thermodynamic properties of jaboticaba peel during the drying process. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. 20(6): 576-580.
- [30] Silva, R.M., Placido, G.R., Oliveira, D.E.C., Silva, M.A.P., and Caliari, M. 2014. Pequi pulp (*Caryocar brasiliense* Cambess): Drying kinetics and thermodynamic properties. *African Journal of Biotechnology*. 13(33): 3443-3449.
- [31] Gokhale, S.V., and Lele, S.S. 2010. Optimization of convective dehydration of β -Vulgaris for color retention. *Food Bioprocess Technology*. 5(3):868-878.
- [32] O'callaghan, J.R., Menzies, D.J., and Bailey, P.H. 1971. Digital simulation of agricultural dryer performance. *Journal of Agricultural Engineering Research*. 16: 223-244.
- [33] Page, G. 1949. Factors influencing the maximum rates of air-drying shelled corn in thin layer, in *Mechanical Engineering*. Purdue University.
- [34] Sharaf-Eldeen, Y.I., Blaisdell, J.L., and Hamdy, M.Y. 1980. A model for ear corn drying. *Transactions of the ASAE*. 23: 1261-1271.
- [35] Midilli, A., Kucuk, H., and Yapar, Z. 2002. A new model for single layer drying. *Drying Technology*. 20(7): 1503-1513.
2010. Modelagem matemática e determinação das propriedades termodinâmicas do café (*Coffea arabica* L.) durante o processo de secagem. *Revista Ceres*. 57: 595-601.
- [17] Martins, E.A.S., Lage, E. Z., Goneli, A. L. D., Hartmann Filho, C. P., and Lopes, J. G. 2015. Cinética de secagem de folhas de timbó (*Serjania marginata* Casar). *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. 19: 238-244.
- [18] Goneli, A.L.D., Corrêa, P.C., Oliveira, G.H.H., and Botelho, F.M. 2010. Water desorption and thermodynamic properties of okra seeds. *Transactions of the ASAE*. 53: 191-197.
- [19] Tolaba, M.P., Peltzer, M., Enriquez, N., and Pollio, M.L. 2004. Grain sorption equilibria of quinoa grains. *Journal of Food Engineering*. 61: 365-371.
- [20] Moreira, R., Chenlo, F., Torres, M.D., and Vallejo, N. 2008. Thermodynamic analysis of experimental sorption isotherms of loquat and quince fruits. *Journal of Food Engineering*. 88(4): 514-521.
- [21] Annamalai, K., Puri, I.K., and Jog, M.A. 2002. *Advanced thermodynamics engineering*. Boca Raton: CRC Press.
- [22] Telis, V.R.N., Gabas, A.L., Menegallib, F.C., and Telis-Romero, J. 2000. Water sorption thermodynamic properties applied to persimmon skin and pulp. *Thermochimica Acta*. 343(1-2): 49-56.
- [23] Corrêa, P.C., Botelho, F.M., Oliveira, G.H.H., Goneli, A.L.D., Resende, O., and Campos, S.C. 2011. Mathematical modeling of the drying process of corn ears. *Acta Scientiarum-Agronomy*. 33: 575-581.
- [24] Velásquez, G.S.K., Figueira, A.C., Rodriguez, H.M.E., Roman, G.A., Carrillo, N.H., and Perez, A.C. 2015. Sorption isotherms, thermodynamic properties and glass transition temperature of mucilage extracted from chia seeds (*Salvia hispanica* L.). *Carbohydrate Polymers*. 121: 411-419.
- [25] Gómez, G.G., Orrego-Alzate, C., Grajales, L.M., Telis, V.R.N., Gabas, A., and Telis-Romero, J. 2011. Effect of drying methods on the thermodynamic properties of blackberry pulp powder. *Dyna*. 78(168): 139-148.

- (*Laurus nobilis* L.) in Conventional and Microwave Oven. *Akademik Gıda*. 11(1): 20-26.
- [48] Kadam, D.M., Goyal, R.K., Singh, K.K., and Gupta, M.K. 2011. Thin layer convective drying of mint leaves. *Journal of Medicinal Plants Research*. 50(2): 164-170.
- [49] Silva, F.P., Siqueira, V.C., Martins, E.A. S., Miranda, F. M. N., and Melo, R.M. 2017. Thermodynamic properties and drying kinetics of *Bauhinia forficata* Link leaves. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. 21(1): 61-67.
- [50] Martinazzo, A.P., Corrêa, P. C., Melo, E. C., and Barbosa, F. F. 2007. Difusividade efetiva em folhas de *Cymbopogon citratus* (DC.) Stapf submetidas à secagem com diferentes comprimentos de corte e temperaturas do ar. *Revista Brasileira de Plantas Mediciniais*. 9: 68-72.
- [51] Zogzas N.P., Maroulis Z.B., and Marinos-Kouris D. 1996. Moisture diffusivity data compilation in foodstuffs. *Drying Technology*. 14: 2225-2253.
- [52] Adabi, M.E., Minaei, S., Motavalli, A., Taghizadeh, A., and Azadbakht, M. 2013. Energy Consumption, Effective Moisture Diffusion and Activation Energy in Drying of Thyme Leaves (Part II). *International Journal of Agronomy and Plant Production*. 4(9): 2404-2412.
- [53] McMinn, W.A.M., Al-Muhtaseb, A.H., and Magee, T.R.A. 2005. Enthalpy-entropy compensation theory in sorption phenomena of starch materials. *Journal of Food Engineering*. 38: 505-510.
- [54] Dannenberg, F., and Kessler, H. 1988. Reaction kinetics of the denaturation of whey proteins in milk. *Journal of Food Science*. 53: 258-263.
- [55] NkoloMeze'e, Y.N., Noah Ngamveng, J., and Bardet, S. 2008. Effect of enthalpy-entropy compensation during sorption of water vapour in tropical woods: the case of bubinga (*Guibourtia Tessmanii* J. L'Eonard; *G. Pellegriniana* J.L.). *Thermochimica Acta*. 468(1-2): 1-5.
- [56] Rojas-Graü, M.A., Soliva-Fortuny, R.C., and Martín-Belloso, O. 2008. Effect of natural antibrowning agents on color and related
- [36] Mohsenin, N.N. 1986. Physical properties of plant and animal materials. New York: Gordon and Breach Science Publisher.
- [37] Farid, M.M. 2010. Mathematical Modeling of Food Processing. Boca Raton: CRC Press.
- [38] Tahmasbi-Pour, M., Dehghan-Nia, J., Seiedlou-Heris, S.S., and Ghanbarzadeh, B. 2014. Modeling of color changes during drying pre-treated grapes with ultrasound and carboxymethyl cellulose and its sensory properties. *Journal of Food Science and New Technologies*. 4: 61-79.
- [39] Maskan, M. 2001. Kinetics of colour change of kiwifruits during hot air and microwave drying. *Journal of Food Engineering*. 48: 169-175.
- [40] Cárcel, J.A., Bedito, J., Rosselló, C., and Mulet, A. 2007. Influence of ultrasound intensity on mass transfer in apple immersed in a sucrose solution. *Journal of Food Engineering*. 78: 472-479.
- [41] Shafiur Rahman, M. 2007. Handbook of Food Preservation. Boca Raton: CRC Press.
- [42] Bahloul, N., Boudhrioua, N., Kouhila, M., and Kechaou, N. 2009. Effect of convective solar drying on colour, total phenols and radical scavenging activity of olive leaves (*Olea europaea* L.). *International Journal of Food Science and Technology*. 44: 2561-2567.
- [43] Corrêa, P.C., Botelho, F.M., Botelho, S.C.C., Goneli, A.L.D. 2014. Isotermas de sorção de água de frutos de *Coffea canephora*. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. 18: 1047-1052.
- [44] Iguaz, A., San Martín, M.B., Maté, J.I., Fernández, T., and Vírveda, P. 2003. Modelling effective moisture diffusivity of rough rice (Lido cultivar) at low drying temperatures. *Journal of Food Engineering*. 59: 253-258.
- [45] Motevali, A., Younji, S., Amiri Chayjan, R., Aghilinategh, N., and Banakar, A. 2013. Drying kinetics of dill leaves in a convective dryer. *International Agrophysics*. 27: 39-47.
- [46] Erbay, Z., and Icier, F. 2010. Thin-layer drying behaviors of olive leaves (*Olea Europaea* L.). *Journal of Food Process Engineering*. 33: 287-308.
- [47] Cakmak, H., Kumcuoglu, S., and Tavman, S. 2013. Thin Layer Drying of Bay Leaves

- capacity of goldenberry (*Physalis peruviana* L.). *Chilean Journal of Agricultural Research*. 73: 293-299.
- [60] Šumić, Z., Tepić, A., Vidović, S., Jokić, S., and Malbaša, R. 2013. Optimization of frozen sour cherries vacuum drying process. *Food Chemistry*. 136: 55-63.
- [61] Chen, X.D. 2008. *Food drying fundamentals*. West Sussex: Wiley-Blackwell Publishing.
- enzymes in fresh-cut Fuji apples as an alternative to the use of ascorbic acid. *Journal of Food Science*. 73:S267–S272.
- [57] Arslan, D., and Musa Özcan, M. 2010. Study the effect of sun, oven and microwave drying on quality of onion slices. *LWT - Food Science and Technology*. 43: 1121-1127.
- [58] Guiné, R.P.F., and Barroca, M.J. 2012. Effect of drying treatments on texture and color of vegetables (pumpkin and green pepper). *Food Bioprocess Process*. 90: 58-63.
- [59] López, J., Vega-Gálvez, A., Torres, M., Lemus-Mondaca, R., and Quispe-Fuentes, I. 2013. Effect of dehydration temperature on physico-chemical properties and antioxidant

Determination of Kinetic and Thermodynamic Properties of Dill Leaves during Convective Drying

Nadi, F. ^{1*}

1. Young Researchers and Elite Club, Azadshahr Branch, Islamic Azad University, Azdshahr, Iran

(Received: 2017/05/02 Accepted:2017/07/12)

The design of drying equipment and plants requires the knowledge of accurate kinetic and thermodynamic properties of agricultural products. Furthermore, these properties are important for the calculation of energy requirements in drying process, the properties of adsorbed water, evaluate the microstructure of foodstuff and to study the physical phenomenon that occurs on the food surface. Since there is no report on the thermodynamic properties of dill leaves, the aim of this study was to obtain the drying curves of dill leaves, determination of the activation energy and the thermodynamic properties under different drying temperature. Color characteristic was evaluated as one important indicator of food quality and marketability. Dill leaves were dried in a hot air dryer at four temperatures (50, 60, 70,80° C) from an initial moisture content 6.185 (kg water/kg dry matter) to the moisture content 0.075 (kg water/kg dry matter). Midilli model was chosen as the best model to describe the drying process of dill leaves. The effective diffusion coefficient of dill leaves increased with increasing drying temperature. The activation energy for leaves drying for liquid diffusion was obtained 42.29 kJmol⁻¹. The enthalpy and entropy decreased with increasing temperature, while Gibbs free energy increased. Their values ranged between 39.35 and 39.60 kJ mol⁻¹, between -0.3079 and -0.2927 kJ mol⁻¹ K⁻¹ and between 138.96 and 143.46 kJ mol⁻¹ for enthalpy, entropy and Gibbs free energy, respectively. Results of color parameters showed that drying caused a decrease in brightness, yellowness and greenness and the lowest loss of color was observed in 60°C.

Key words: Thermodynamic properties, Convective drying, Enthalpy, Entropy, Gibbs free energy, Color change, Dill leaves.

* Corresponding Author E-Mail Address: F.nadi@iauaz.ac.ir