

میزان رطوبت تعادلی و گرمای ایزوستریک جذب و دفع خرمای استعمران

مجید رهنما¹، محمد هادی خوش تقاضا^{2*}، برات قبادیان²

1- دانشجوی دکتری، گروه مکانیک ماشینهای کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس

2- دانشیار گروه مکانیک ماشینهای کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس

(تاریخ دریافت: 87/12/21 تاریخ پذیرش: 88/7/29)

چکیده

منحنی رطوبت تعادلی همدمای جذب و دفع خرمای استعمران، در چهار دمای 40، 50، 60 و 70 درجه سلسیوس به وسیله محلول‌های نمکهای اشباع با فعالیت آبی بین 0/05 تا 0/85 استخراج و رسم گردید. برای دماهای 40 و 50 درجه سلسیوس، با افزایش دما، در فعالیت آبی کمتر از 0/3، رطوبت تعادلی کاهش یافت و برای فعالیت آبی بیشتر از 0/3، با افزایش دما رطوبت تعادلی، افزایش یافت و پدیده عبور مشاهده گردید که می‌توان آن را به حل شدن قندها نسبت داد. برای دماهای 60 و 70 درجه سلسیوس این حالت در فعالیت آبی 0/05 مشاهده گردید. معادله‌های مدل GAB، هاسلی اصلاح شده، چانگ-پی‌فوست اصلاح شده، اسمیت اصلاح شده، اوسون اصلاح شده و هندرسون اصلاح شده برای هر دو حالت جذبی و دفعی جهت برآزش داده‌ها استفاده شد که در این میان، مدل GAB بهترین برآزش را داشت. میزان رطوبت تک لایه M_m برای هر دو حالت جذب و دفع با استفاده از مدل GAB محاسبه گردید. نتایج تحقیق نشان داد که (M_m) با افزایش دما کاهش پیدا کرد. گرمای خالص جذب و دفع نیز با استفاده از رابطه کلازیوس کلاپیرون محاسبه گردید. نتایج محاسبات نشان داد که این گرما با افزایش فعالیت آبی کاهش یافته و مقدار این گرما برای حالت جذبی بیشتر از حالت دفعی است.

کلید واژگان: میزان رطوبت تعادلی، نمک اشباع، فعالیت آبی، مدل سازی، پدیده عبور.

1- مقدمه

کنجد [7]، توت سفید [8]، نشاسته ذرت [9]، و... استخراج شده و مدل‌های مختلف ریاضی برای تخمین رابطه بین فعالیت آبی و میزان رطوبت تعادل آنها پیشنهاد شده است. چن و موری³ به نقل از لاساسنی و همکاران از چهار مدل هاسلی اصلاح شده⁴، چانگ-پی‌فوست اصلاح شده⁶، اوسون اصلاح شده⁷ و هندرسون اصلاح شده⁸ برای برآزش 18 نوع دانه غلات استفاده نمود [2]. لاساسنی⁹ و همکاران منحنی همدمای انجیر خاردار

میزان رطوبت تعادل (EMC)¹ یکی از مهمترین فاکتورها در صنعت خشک کردن و تخمین ماندگاری محصولات کشاورزی و مواد غذایی می‌باشد [1]. رابطه بین فعالیت آبی (a_w) ² و میزان رطوبت تعادل در دمای ثابت عموماً بوسیله منحنی نشان داده می‌شود که به منحنی همدمای⁵ تعادل معروف است. منحنی همدمای بسیاری از محصولات کشاورزی نظیر انجیر هندی [2]، کیوی [3]، گردو [4]، کاکائو [5]، پوست لیمو [6]، آرد

* مسئول مکاتبات: khoshtag@modares.ac.ir

1. Equilibrium Moisture Content
2. Water Activity
3. Chen and Morey
4. Modified Halsay
5. Isotherm Curve
6. Modified Chang-Pfost
7. Modified Oswin
8. Modified Henderson
9. Lahsasni

۲- مواد و روش‌ها

برای آماده کردن نمونه‌ها ابتدا خرمای تهیه شده هسته‌گیری شد و سپس با هاون به طور کامل له گردید [11] و سپس نمونه‌های 4 گرمی با ترازوی دیجیتال توزین شد. نمونه‌هایی که برای حالت جذبی استفاده شد در اون با دمای 70°C به مدت دو هفته قرار گرفت تا خشک شوند. معیار خشک شدن این بود که اختلاف دو توزین متوالی با فاصله 12 ساعت کمتر از 1٪ شود [19]. نمونه‌هایی که برای حالت دفعی انتخاب شده بودند در ظرف بزرگ آب مقطر طوری قرار گرفتند که نمونه‌ها بالای آب مقطر قرار داشت و به مدت 2 ماه در دمای محیط قرار گرفت تا اینکه با رطوبت حدود 100 درصد داخل ظرف به تعادل رسید [7 و 14]. برای جلوگیری از کپک زدگی نمونه‌ها داخل ظرف از تلون مایع استفاده شد [8].

برای ایجاد رطوبت‌های نسبی مختلف از محلولهای نمک‌های اشباع استفاده شد. با توجه به اینکه دماهای مورد آزمایش، دماهای به نسبت بالایی بودند نمک‌هایی که می‌توانستند در این دماها رطوبت مورد نظر را ایجاد کنند، انتخاب و تهیه گردید. محلول نمک‌های اشباع مورد استفاده سطح رطوبت نسبی بین 7 تا 85٪ را در دماهای مورد نظر ایجاد می‌کردند (جدول 1) [13].

هندی را در سه دمای 30، 40، و 50 درجه سلسیوس بدست آوردند و GAB^{10} را بهترین مدل برای برازش این محصول عنوان کردند [1]. مدل BET^{11} که توسط برونر و همکاران در سال 1938 پیشنهاد شد بطور عمومی برای محدوده فعالیت آبی بین 0/1 تا 0/5 مناسب می‌باشد [2]. مدل GAB به طور گسترده در برازش منحنی‌های همدمای تعادلی مواد غذایی و محصولات کشاورزی استفاده می‌شود و این مدل فعالیت آبی بین 10 تا 90٪ را می‌تواند برازش کند [2]. چن در سال 2000 منحنی همدمای بادام زمینی را در دمای 5، 25 و 45 درجه سلسیوس برای پوسته، غلاف و هسته در دو حالت جذب و دفع بدست آورد. وی اعلام داشت پدیده پسماند¹² با افزایش دما کاهش می‌یابد [10].

خرمای رقم استعمران حدود 78٪ خرمای تولیدی اهواز، 80٪ خرمای تولیدی خرمشهر و آبادان، 60٪ خرمای تولیدی شادگان و 75/4٪ خرمای تولیدی ماهشهر را تشکیل می‌دهد که خرمایی نیمه خشک و تجاری است [24]. با توجه به تولید انبوه این محصول در ایران و صادرات این محصول به بعضی از کشورهای اروپایی و آسیایی، تعیین برخی از خصوصیات این محصول از جمله منحنی همدمای آن برای دستگاه‌های فراوری مثل خمیر کن یا عصاره گیر لازم و ضروری می‌باشد. از این رو، هدف از تحقیق حاضر، تعیین میزان رطوبت تعادلی خرمای رقم استعمران بوسیله نمک‌های اشباع در دو حالت جذب و دفع رطوبت و انتخاب بهترین مدل ریاضی برازش شده بر آن‌ها می‌باشد.

جدول 1 رطوبتهای نسبی ایجاد شده بوسیله نمکهای اشباع در دماهای مختلف

| درجه حرارت $^{\circ}\text{C}$ | پتاسیم کلراید | سدیم کلراید | پتاسیم یدید | سدیم بروماید | منیزیم کلراید | لیتیوم کلراید | لیتیوم بروماید |
|-------------------------------------|---------------|----------------|-------------|-----------------|------------------|------------------|-------------------|
| 40 | 82/3±0/3 | 74/7±0/2 | 66/1±0/3 | 53/2±0/5 | 31/6±0/2 | 11/2±0/3 | 5/8±0/4 |
| 50 | 81/2±0/4 | 74/5±0/9 | 64/5±0/3 | 50/9±0/6 | 30/5±0/2 | 11/1±0/3 | 5/5±0/4 |
| 60 | 80/3±0/5 | 74/4±0/9 | 63/1±0/4 | 49/7±0/8 | 29/3±0/2 | 11/0±0/3 | 5/3±0/3 |
| 70 | 79/5±0/6 | 74/1±0/9 | 61/9±0/4 | 49/7±1/1 | 27/8±0/3 | 10/8±0/4 | 5/2±0/3 |

10. Guggenheim, Anderson and Boer

11. Brunauer, Emmett and Teller

12. Hysteresis

بودند[11]. در این حالت نمونه‌ها توزین و در آن خلاء مدل Memmert VO 400 ساخت آلمان با فشار 60 میلیمتر جیوه به مدت 72 ساعت در دمای 70°C خشک شدند و مقدار رطوبت تعادل نمونه‌ها بر پایه خشک تعیین گردید. برای تعیین رطوبت نمونه‌ها از رابطه (1) استفاده گردید و سپس داده‌ها با استفاده از مدل‌های مندرج در جدول (2) برازش شد.

$$M_{db} = \frac{W_i - W_f}{W_f}$$

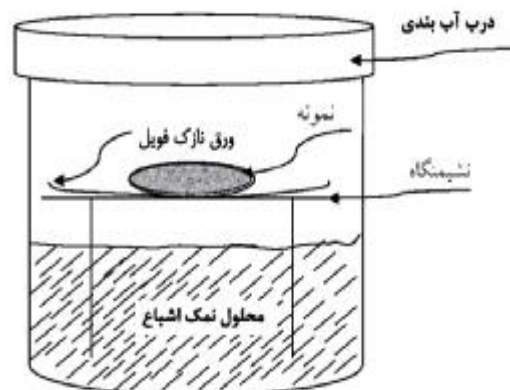
که در آن، W_i و W_f به ترتیب جرم نهایی (جرم ماده خشک) و جرم اولیه بر حسب گرم و M_{db} رطوبت نمونه بر پایه خشک و به اعشار است.

2-1 آنالیز داده‌ها

رابطه‌های جدول (2) رابطه بین میزان رطوبت تعادل، دما و رطوبت نسبی هوا را بیان می‌کنند. معادله GAB در محدوده رطوبت نسبی 10 تا 90٪ برای اکثر محصولات کشاورزی توانسته به خوبی این رابطه را بیان کند [2]. البته در تحقیق دیگر این محدوده بین 0 تا 90٪ نیز گزارش شده است [14]. در این روابط M_e ، رطوبت تعادلی محصول بر پایه خشک (%d.b.)، a_w ، فعالیت آبی بر حسب اعشار، T ، دمای تعادل بر حسب درجه سلسیوس و مقادیر A ، B ، C ، و k مقادیر ثابت معادلات هستند. M_m ، میزان رطوبت تعادلی تک لایه¹³ بر پایه خشک است که در پایداری، اکسیداسیون چربی‌ها، فعالیت آنزیم‌ها، قهوه‌ای شدن غیر آنزیمی، حفظ طعم، مزه، بو و ساختار مواد غذایی نقش اساسی دارد. این فاکتور وابسته به دما است و بطور کلی برای محصولات کشاورزی و مواد غذایی با افزایش دما مقدار آن کاهش می‌یابد [15، 16].

به دست آوردن ضریب تعیین R^2 بیشینه یکی از ساده‌ترین ملاک‌ها برای تعیین بهترین مدل است که علاوه بر آن پارامترهای آماری، نظیر کمترین درصد میانگین خطای نسبی¹⁴ (MRE) و کمترین خطای تخمینی

برای تهیه محلول اشباع در هر دما، ابتدا مقدار مشخص آب مقطر در بشر ریخته شد و بشر روی هیتر مگنت برقی قرار گرفت و در دمایی بالاتر از دمای مورد نظر آنقدر نمک در آن حل گردید تا اینکه دیگر نمک اضافه شده به محلول در آن حل نشده و ته‌نشین می‌شد (در این حالت محلول اشباع می‌باشد). محلول اشباع شده در ظرف‌های شیشه‌ای 300 میلی لیتر با درب آب‌بندی شده ریخته شد و درون آن با دمای مورد نظر به مدت 24 ساعت قرار گرفت. هر شیشه شامل محلول اشباع نمک، فقط یک رطوبت نسبی تعادلی را تولید می‌کرد. بعد از آن جایگاه مخصوصی که برای قرار گرفتن خرما درست شده بود داخل ظرف جاسازی شد و نمونه‌های خرما در داخل ظرف و روی جایگاه قرار گرفت. با توجه به اینکه خرما محصولی چسبنده بود روی جایگاه ورقه‌های نازک استیل (فویل آلومینیم) قرار گرفت. همچنین نمونه‌های خرما نیز داخل این ورقه‌ها قرار داده شد تا جابجایی نمونه‌ها بوسیله پنس برای توزین، بدون خطا (چسبیدن به پنس) انجام گیرد (شکل 1).



شکل 1 ظرف و نحوه قرارگیری نمونه داخل آن

برای اطمینان از اینکه نمک‌ها می‌توانند سطوح رطوبت نسبی مورد نظر را ایجاد کنند با استفاده از رطوبت سنج TESTO 400 ساخت آلمان با دقت 0/1٪ و دامنه کار 0 تا 100٪ رطوبت نسبی نمونه‌هایی از هر محلول تست شد. نمونه‌ها شامل هفت سطح رطوبتی با چهار سطح دمایی (مطابق جدول 1) و سه تکرار با دو حالت جذبی و دفعی بود که جمعاً 168 نمونه می‌شد. بعد از هر سه روز، نمونه‌ها وزن شدند تا اینکه اختلاف دو اندازه‌گیری متوالی کمتر از 1 درصد شود (نمونه‌ها به تعادل رسیده

13. Monolayer moisture content

14. Mean Relative Error

استاندارد¹⁵ (SEE) برای تعیین بهترین مدل انتخاب شدند که روابط آن‌ها به شرح زیر است [12,17]:

$$(10)$$

$$R^2 = \frac{\left(\sum_{i=1}^n (M_{i,exp} - \bar{M}_{exp}) \sum_{i=1}^n (M_{i,pre} - \bar{M}_{pre}) \right)^2}{\left(\sum_{i=1}^n (M_{i,exp} - \bar{M}_{exp})^2 \sum_{i=1}^n (M_{i,pre} - \bar{M}_{pre})^2 \right)}$$

$$\%MRE = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{M_{i,exp} - M_{i,pre}}{M_{i,exp}} \right| \quad (11)$$

$$SEE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (M_{i,exp} - M_{i,pre})^2}{d_f}} \quad (12)$$

در روابط فوق، $M_{i,pre}$ و $M_{i,exp}$ به ترتیب، i امین رطوبت تعادلی بدست آمده از طریق آزمایش و پیش‌بینی شده بوسیله مدل مربوطه، \bar{M}_{pre} و \bar{M}_{exp} به میانگین رطوبت تعادلی بدست آمده از طریق آزمایش و پیش‌بینی شده بوسیله مدل، n تعداد نقاط تعادلی و d_f درجه آزادی مدل رگرسیونی است.

2-2- گرمای جذب و دفع

گرمای جذب و دفع برای تعیین مقدار انرژی مورد نیاز برای فرایند خشک کردن مورد استفاده قرار

می‌گیرد. گرمای خالص ایزوستریک جذب و دفع توسط معادله (13) که از معادله کلایپرون¹⁶ حاصل گردیده قابل حصول است [15, 16, 18].

$$(13) \ln(Rh) = -\left(\frac{Q_{st}}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + K$$

که در این رابطه، Rh رطوبت نسبی هوا بر حسب اعشار، T دما بر حسب کلونین، Q_{st} گرمای خالص جذب و دفع بر حسب kJ/mol و K ضریب ثابت است. گرمای خالص ایزوستریک جذب را می‌توان با فرض ثابت بودن آن نسبت به دما و با استفاده از شیب معادله فوق بر حسب $\ln(Rh)$ و $\frac{1}{T}$ در رطوبت‌های ثابت، اندازه‌گیری نمود [17]. این گرما اگر با گرمای تبخیر آب خالص (q_c) جمع بسته شود گرمای ایزوستریک (Q) بدست خواهد آمد یعنی:

$$(14)$$

$$Q = Q_{st} + q_c$$

که در این آزمایش مقدار گرمای تبخیر آب خالص برای دمای میانگین 55°C ، برابر $42/7 \text{ kJ/mol}$ می‌باشد

برای برازش مدلها از نرم‌افزار Data fit استفاده شد.

جدول 2 مدل‌های مور استفاده در برازش داده‌ها مربوط به منحنی همدمای تعادلی

| مدل | رابطه |
|--------------------------|---|
| مدل چانگ پیفست اصلاح شده | $M_e = \frac{-1}{C} \ln\left(\frac{T+B}{-A} \ln(a_w)\right) \quad (2)$ |
| مدل هالسی اصلاح شده | $M_e = \left(\frac{-\exp(A+BT)}{\ln(a_w)}\right)^{\frac{1}{C}} \quad (3)$ |
| مدل اوسین اصلاح شده | $M_e = (A+BT) \left(\frac{a_w}{1-a_w}\right)^C \quad (4)$ |
| مدل اسمیت اصلاح شده | $M_e = (A+BT) - [(C+DT)\ln(1-a_w)] \quad (5)$ |
| مدل هندرسون اصلاح شده | $M_e = \left(-\frac{\ln(1-a_w)}{A(T+B)}\right)^{\frac{1}{C}} \quad (6)$ |
| مدل GAB | $M_e = \frac{M_m Cka_w}{(1-ka_w)(1-ka_w + Cka_w)} \quad (7)$ |

16. Clausius-Clapeyron equation

15. Standard Estimated Error

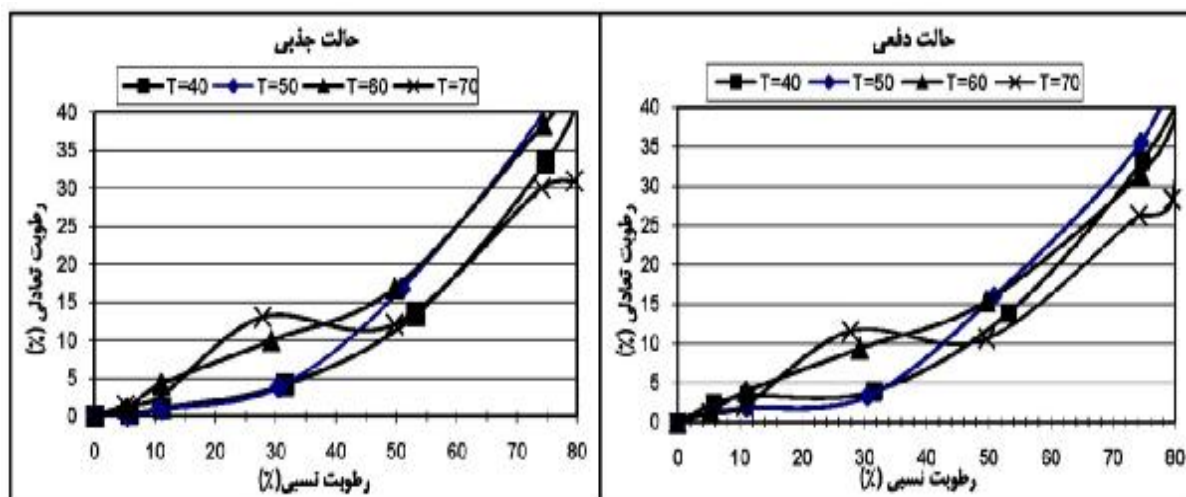
3- نتایج و بحث

[1, 12, 19] است. برای دماهای 60 و 70°C در این

منحنی‌ها تغییراتی مشاهده می‌شود که علت آن احتمالاً ناشی از حل شدن زیاد قند موجود در خرما باشد. عموماً در محصولات کشاورزی با افزایش دما در یک رطوبت نسبی مشخص، رطوبت تعادلی کاهش می‌یابد. این روند برای دمای 40 و 50°C تا رطوبت نسبی 30٪ صادق است اما در رطوبت نسبی بالای 30٪ برعکس می‌شود یعنی با افزایش دما رطوبت تعادلی نیز افزایش می‌یابد.

شکل (2) منحنی بدست آمده در دو حالت جذبی و دفعی برای دماهای 40، 50، 60 و 70°C را نشان می‌دهد همانطور که مشاهده می‌شود اکثر منحنی‌های به دست آمده تقریباً S شکل هستند. برای اغلب محصولات کشاورزی و مواد غذایی منحنی‌های جذب و دفع بطور کلی S شکل می‌باشند [14, 15].

منحنی‌های بدست آمده برای دماهای 40 و 50°C تقریباً مشابه نمودارهای بدست آمده توسط دیگر محققان



شکل 2 داده های حاصل از رطوبت های تعادلی جذب و دفع خرما استعمران برای دماهای 40، 50، 60، 70°C

5٪ دیده می‌شود. که علت آن ممکن است دماهای بالا باشد. این منحنی‌ها همچنین روند خاصی را نیز دنبال نمی‌کنند و چند بار منحنی دمای 40 و 50°C را قطع کردند. علت احتمالاً فرایندهای شیمیایی رخ داده در این دماها باشد. چون دماهای بالا باعث تجزیه آنزیمها و مواد موجود در خرما می‌شود [12, 19].

3-1 برآزش مدل‌ها

نتایج آنالیز رگرسیون داده‌ها با مدل‌های برآزش شده برای دماهای 40، 50، 60 و 70°C برای منحنی جذبی در جدول (3) و برای منحنی دفعی در جدول (4) نشان داده شده است. در این جداول ضریب همبستگی R^2 ، میانگین خطای نسبی (MRE) بر حسب درصد و خطای تخمین زده استاندارد (SEE) هر معادله نیز آورده شده است.

به این پدیده عبور¹⁷ می‌گویند که برای محصولات دارای قند زیاد اتفاق می‌افتد و علت آن حل شدن قند فروکتوز و گلوکز موجود در محصول (که به صورت کریستال حل نشده می‌باشد) در دمای بالا می‌باشد و باعث کاهش فعالیت آبی می‌شود [12, 19]. این حالت در محصولات مثل توت سفید، کشمش، پسته و برخی میوه‌ها مشاهده شده است [8]. هر چه گلوکز حل شده بیشتر باشد، پدیده عبور در رطوبت نسبی پایین‌تر رخ خواهد داد [11]. گلوکز و فروکتوز در سرعت خشک شدن نیز تاثیر می‌گذارد [20]. البته کچایو و همکاران برای خرما دگلت نور چنین پدیده‌ای را برای دماهای 30، 40، 50 و 60°C در حالت دفعی گزارش نکردند [17]. برای دماهای 60 و 70°C این پدیده در رطوبت نسبی

17. Crossing

برای دمای 70°C نیز GAB بهترین رابطه بوده است. با توجه به جدول (4) در حالت دفعی برای دمای 40 ، 50 و 60°C معادله GAB بهترین برازش را از نظر بالاترین مقدار R^2 و و برای دماهای 50 ، 60°C و 70°C بهترین برازش را از نظر کمترین مقدار MRE دارد. از نظر کمترین مقدار SEE نیز برای دماهای 40 و 60°C ، GAB در رده اول قرار دارد.

با توجه به جدول (3) در حالت جذبی برای دمای 40 ، 50°C و 70°C معادله GAB بهترین برازش را از نظر بالاترین مقدار R^2 و کمترین مقدار MRE و برای دمای 60°C رابطه GAB بعد از هندرسون بهترین برازش را از نظر بالاترین مقدار R^2 و کمترین مقدار MRE داشته است. از نظر کمترین مقدار SEE، برای دماهای 40°C ، 50°C و 60°C GAB بعد از هندرسون بهترین برازش را داشته است ضمن اینکه

جدول 3 ثابت‌های بدست آمده از برازش مدل‌های ریاضی برای حالت جذبی

| دما $^{\circ}\text{C}$ | پارامتر | چانگ پیفست اصلاح شده | هالسی اصلاح شده | اوسین اصلاح شده | اسمیت اصلاح شده | هندرسون اصلاح شده | GAB |
|---------------------------|--------------------|-------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|----------------------|--------|
| 40 | A(M _m) | 194/88 | 3/4176 | 3/961 | -2/103 | 0/0006 | 17/757 |
| | B(k) | 52/7 | -0/0409 | 0/1965 | -0/0428 | 193 | 0/9395 |
| | C | 0/0596 | 0/8858 | 0/8938 | 13/425 | 0/672 | 0/465 |
| | D | - | - | - | 0/345 | - | - |
| | MRE | 383/4 | 164/3 | 63/23 | 188/5 | 18/439 | 13/43 |
| | SEE | 5/389 | 2/38 | 1/4718 | 2/5131 | 0/5182 | 1/3754 |
| | R ² | 0/9187 | 0/987 | 0/9948 | 0/982 | 0/9992 | 0/9998 |
| 50 | A(M _m) | 204/8 | 3/8833 | 4/7747 | -2/613 | 0/00047 | 15/242 |
| | B(k) | 47/19 | -0/04026 | 0/1943 | -0/04246 | 187/056 | 0/9326 |
| | C | 0/0489 | 0/8562 | 0/909 | 16/497 | 0/6822 | 1/2083 |
| | D | - | - | - | 0/3397 | - | - |
| | MRE | 1967 | 786/3 | 336/7 | 882/2 | 104/9 | 22/9 |
| | SEE | 6/186 | 0/011 | 1/972 | 2/704 | 1/086 | 1/059 |
| | R ² | 0/8562 | 0/9854 | 0/9937 | 0/9857 | 0/9979 | 0/9985 |
| 60 | A(M _m) | 253 | 4/83 | 5/846 | -0/3109 | 0/00026 | 11/45 |
| | B(k) | 36/8 | -0/036 | 0/1958 | 0/0047 | 96/38 | 0/957 |
| | C | 0/059 | 1/089 | 0/678 | 13/4 | 0/974 | 4/0334 |
| | D | - | - | - | 0/2332 | - | - |
| | MRE | 65/63 | 59/86 | 25/22 | 13/78 | 13/32 | 13/57 |
| | SEE | 3/498 | 2/33 | 1/32 | 1/142 | 1/115 | 1/129 |
| | R ² | 0/9637 | 0/9851 | 0/9950 | 0/9960 | 0/9963 | 0/9962 |
| 70 | A(M _m) | 191 | 5/45 | 4/0767 | 0/5135 | 0/00018 | 8/43 |
| | B(k) | -6/468 | -0/0364 | 0/1568 | 0/0172 | 58/56 | 0/9442 |
| | C | 0/0834 | 1/248 | 0/5698 | 9/3349 | 1/2219 | 3/59 |
| | D | - | - | - | 0/1432 | - | - |
| | MRE | 33/93 | 64/33 | 42/65 | 37/86 | 27/408 | 12/86 |
| | SEE | 3/01 | 3/346 | 2/913 | 2/97 | 2/87 | 3/7 |
| | R ² | 0/9456 | 0/9346 | 0/9498 | 0/94696 | 0/95047 | 0/9531 |

جدول 4 ثابت‌های بدست آمده از برازش مدل‌های ریاضی برای حالت دفعی

| دما °C | پارامتر | چانگ پیفت اصلاح شده | هالسی اصلاح شده | اوسین اصلاح شده | اسمیت اصلاح شده | هندرسون اصلاح شده | GAB |
|-----------|--------------------|------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|----------------------|--------|
| 40 | A(M _m) | 206/3 | 3/4379 | 4/2174 | -1/4332 | 0/00057 | 13/37 |
| | B(k) | 49/88 | -0/0391 | 0/2029 | -0/0261 | 193 | 1/0285 |
| | C | 0/0606 | 0/9032 | 0/8874 | 13/3076 | 0/6658 | 0/9506 |
| | D | - | - | - | 0/3424 | - | - |
| | MRE | 97/28 | 15/17 | 26/65 | 58/73 | 31/19 | 21/01 |
| | SEE | 6/36 | 1/68 | 1/43 | 3/55 | 1/53 | 1/17 |
| | R ² | 0/8869 | 0/9925 | 0/9945 | 0/9647 | 0/9959 | 0/9998 |
| 50 | A(M _m) | 211/25 | 3/9066 | 4/2349 | -2/0421 | 0/00048 | 12/423 |
| | B(k) | 46/1882 | -0/0419 | 0/1827 | 0/031 | 196/1 | 0/98 |
| | C | 0/0542 | 0/8585 | 0/9114 | 14/92 | 0/6773 | 1/249 |
| | D | - | - | - | 0/3082 | - | - |
| | MRE | 149/48 | 48/85 | 22/96 | 83/10 | 32/87 | 21/62 |
| | SEE | 6/236 | 2/30 | 1/68 | 3/21 | 1/53 | 1/71 |
| | R ² | 0/9085 | 0/9889 | 0/9935 | 0/9757 | 0/9947 | 0/9953 |
| 60 | A(M _m) | 262 | 4/7684 | 4/8616 | -0/0994 | 0/00027 | 9/739 |
| | B(k) | 38/904 | -0/0372 | 0/1794 | 0/0082 | 102/28 | 0/9654 |
| | C | 0/0634 | 1/0909 | 0/6740 | 11/6218 | 0/9889 | 4/336 |
| | D | - | - | - | 0/2035 | - | - |
| | MRE | 52/753 | 34/77 | 11/415 | 10/1 | 11/527 | 8/58 |
| | SEE | 3/4712 | 1/3501 | 0/5624 | 1/1907 | 1/22 | 0/472 |
| | R ² | 0/9583 | 0/9934 | 0/9987 | 0/9943 | 0/9945 | 0/9993 |
| 70 | A(M _m) | 426/1 | 5/3238 | 3/168 | 0/3081 | 0/0002 | 7/94 |
| | B(k) | 74/77 | -0/03816 | 0/1438 | 0/0143 | 76/3767 | 0/943 |
| | C | 0/0924 | 1/2138 | 0/5864 | 0/4053 | 1/1853 | 2/77 |
| | D | - | - | - | 0/1299 | - | - |
| | MRE | 38/0267 | 70/2695 | 46/0229 | 39/7696 | 29/1476 | 12/33 |
| | SEE | 2/677 | 2/86 | 0/4956 | 2/5732 | 2/5126 | 3/17 |
| | R ² | 0/9472 | 0/9415 | 0/9547 | 0/9512 | 0/9535 | 0/9557 |

با توجه به جدول‌های (3) و (4)، مشاهده می‌شود که میزان رطوبت تک لایه (M_m) برای حالت جذب از 17/757 درصد در دمای 40°C تا 8/43 درصد در دمای 70°C و برای حالت دفع از 13/37 درصد در دمای 40°C تا 7/94 درصد در دمای 70°C تغییر می‌یابد. این مقادیر در محدوده ذکر شده برای مواد قندی قرار دارد

به طور کلی با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان GAB را به عنوان بهترین معادله برازش منحنی همدمای برای حالت جذبی و دفعی از نظر بیشترین مقدار R² و کمترین مقادیر MRE و SEE نام برد و معادله‌های هندرسون و اوسین بعد از GAB از نظر برازش منحنی همدمای رده‌های بعدی قرار دارند.

که توسط میهارا و همکاران گزارش شده است [11]. میزان رطوبت تک لایه برای هر دو حالت جذب و دفع با افزایش دما کاهش می‌یابد و مشابه نتیجه بدست آمده توسط دیگر محققان است [14,16,19]. دلیل آن این است که با افزایش دما انرژی درونی برخی از مولکول‌های آب روی سطح ماده افزایش یافته و باعث تبخیر آن می‌شود و منجر به کاهش رطوبت تک لایه می‌شود [1].

شکل (3) نمودارهای مربوط به معادله GAB در دو حالت جذب و دفع را نشان می‌دهد. همانطور که دیده می‌شود، معادله GAB به خوبی داده‌های بدست آمده از آزمایش را برازش کرده و منطبق بر داده‌های بدست آمده از طریق آزمایش است. با توجه به این نمودار برای دمای 40°C منحنی جذب و دفع مشابه محصولات دیگر و به علت پدیده پسماند¹⁸ منحنی جذب پایین‌تر از دفع می‌باشد. برای دمای 50°C درجه سلسیوس منحنی جذب و دفع تقریباً بر هم منطبق شده است و پدیده پسماند کمتر مشاهده می‌شود. در رطوبتهای نسبی پایین‌تر از 30٪ نمودار حالت جذب و دفع بر هم منطبق شده است. علت این است که برای مواد قندی با افزایش دما اختلاف منحنی جذب و دفع کاهش می‌یابد و فقط در دماهای پایین (برای شاه‌توت در دمای 10°C در مقایسه با دماهای 20°C و 30°C پدیده پسماند واضح بوده است

پسماند دیده می‌شود [8]. ولی برای دمای 60°C و 70°C در رطوبتهای نسبی بالاتر از 30٪ پدیده پسماند معکوس شده است یعنی منحنی دفع بالاتر از جذب قرار گرفته است. علت احتمالی مشاهده این پدیده در نحوه به تعادل رسیدن خاص این محصول در این دماها باشد. در روند به تعادل رسیدن و در حالت جذب، که عمل جذب آب و افزایش وزن توسط محصول انجام می‌گرفت، بعد از 3 الی 6 روز کاهش وزن مشاهده شد و نمونه‌ها هم در حالت جذبی و هم در حالت دفعی کاهش وزن پیدا می‌کردند (شکل 4). علت ممکن است، تجزیه آن

مواد موجود در خرما و فرایندهای شیمیایی رخ داده در خرما باشد. چون دماهای مورد آزمایش دماهای بالایی بودند و رطوبت بالا باعث حل شدن قند موجود در خرما می‌شود. خرماي استعمران خرمايي نیمه‌خشک می‌باشد و

حدود 3٪ ساکاروز و 65٪ کلوز و فروکتوز دارد که فروکتوز ناپایدار ولی کلوز و ساکاروز پایدار و تمایل زیادی به کریستال شدن دارند. در دما و رطوبت بالا احتمالاً ابتدا قندهای موجود در خرما در آب حل شده‌اند و باعث جذب رطوبت زیاد شده‌اند که در شکل 4 به روشنی دیده می‌شود. سپس به دلیل دمای بالا آنزیم تبدیل ساکاروز به کلوز و فروکتوز، غیر فعال شده است و ساکاروز و کلوز شروع به کریستال شدن کرده که باعث از دست دادن رطوبت و در نتیجه کاهش وزن نمونه شده است. در ضمن قند ناپایدار فروکتوز نیز تجزیه شده که باعث کاهش رطوبت نمونه شده است [11، 22 و 23]. همچنین رطوبت و دمای بالا باعث کاهش فعالیت برخی آنزیم‌ها، میکروارگانیسم‌ها و از بین رفتن مواد قندی ناپایدار مثل فروکتوز می‌شود [11، 19 و 22]. نمودار نحوه به تعادل رسیدن نمونه‌ها نسبت به وزن اولیه نمونه در حالت جذب، در شکل (4) نشان داده شده است. در این نمودارها محور X ها تعداد روز بعد از قرار دادن نمونه در بالای محلول است. برای یکسان سازی همه مشاهده‌ها بر وزن اولیه نمونه تقسیم شده‌اند. برای دماها و رطوبت نسبی‌های بالا، روند کاهش وزن شدیدتر و واضح‌تر است.

3-2 گرمای جذب و دفع ایزوستریک

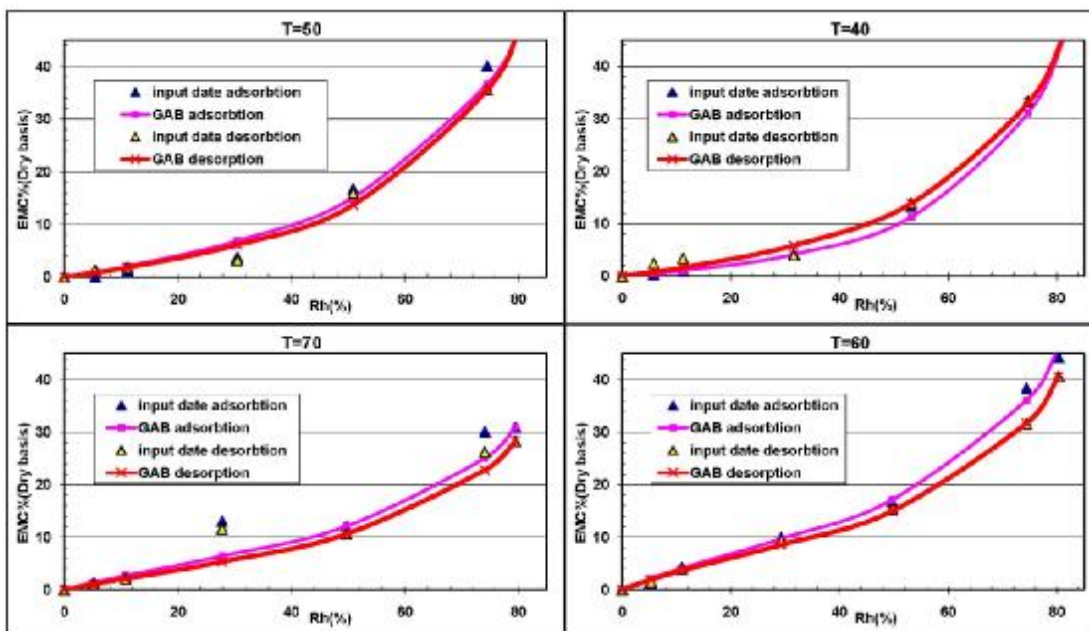
گرمای جذب و دفع ایزوستریک با استفاده از شیب معادله (13) بر حسب $\ln(Rh)$ و $\frac{1}{T}$ در رطوبت‌های مختلف و با فرض ثابت بودن آن نسبت به دما محاسبه شد و نمودار گرمای خالص جذب و دفع ایزوستریک نسبت به رطوبت تعادلی در شکل (5) آورده شده است. این گرما با افزایش رطوبت تعادلی محصول برای حالت جذبی و دفعی به ترتیب از 24/22 و 21/14 kJ/mol در رطوبت تعادلی 10٪ تا 1/02- و 1/1 kJ/mol- در رطوبت تعادلی 40٪ کاهش می‌یابد. الحمدان و حسن گرمای خالص جذب ایزوستریک را در محدوده رطوبت تعادلی 4 تا 40٪ برای سه نوع خرماي خداری¹⁹، خلاص²⁰ و رزیز²¹ به ترتیب 6/75- تا 18/43، 8/01- تا 14/01 و 5/29- تا 47/98 kJ/mol گزارش دادند [19].

19. Khudari

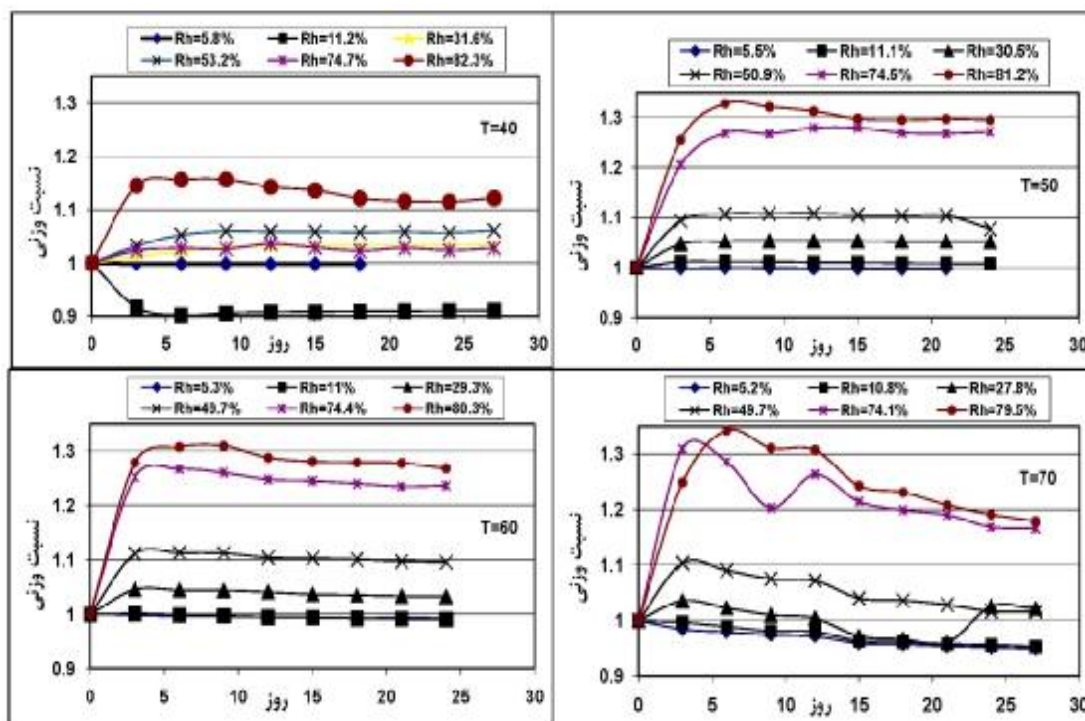
20. Khlass

21. Ruziz

18. hystersis



شکل 3 انطباق معادله GAB در دو حالت جذب و دفع با داده های بدست آمده از آزمایش



شکل 4 روند به تعادل رسیدن نمونه ها در حالت جذبی

موجود در سطح محصول است [21]. همانطور که در شکل دیده می شود این گرما با افزایش رطوبت تعادلی

تسامی اعلام می دارد که افزایش سریع انرژی در اثر کاهش رطوبت تعادلی به خاطر قطبیت بالای مولکولهای

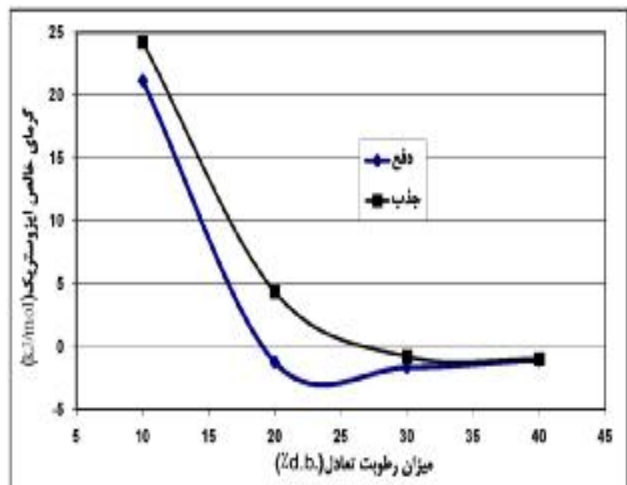
5- تشکر و قدردانی

از دکتر محمد علی سحری و دکتر زهره حمیدی اصفهانی در گروه صنایع غذایی دانشگاه تربیت مدرس بخاطر مشاوره‌های ارزشمندشان تشکر و قدردانی می‌شود. همچنین از خانم سارا ایکدر بخاطر کمک در انجام آزمایش‌ها تشکر و قدردانی می‌گردد. در نهایت از شرکت **بهینه سازی مصرف سوخت** به خاطر حمایت مالی این رساله نامه تشکر و قدردانی می‌شود

6- منابع

- [1] Lahsasni, S. Kouhila, M. Mahrouz, M. and Fliyou, M. (2003). Moisture adsorption-desorption isotherms of Prickly Pear Cladode (*Opuntia Ficus Indica*) at different temperatures. *Energy Conversion and Management*. V: 44. P: 923-936.
- [2] Lahsasni, S., Kouhila, B. M. and Mahrouz, M. (2004). Adsorption-desorption isotherms and heat of sorption of Prickly Pear Fruit (*Opuntia Ficus Indica*). *Energy Conversion and Management*. V: 45. P: 249-261.
- [3] Moraga, G., Navarrete, N. M. and Chiralt, A. (2006). Water sorption isotherms and phase transitions in kiwifruit. *Journal of Food Engineering*. V: 72. P: 147-156.
- [4] Togrul, H. and Arslan, N. (2007). Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of Walnut kernels. *Journal of Stored Products Research*. V: 43. P: 252-264.
- [5] Medeiros, M. L. and Ayrosa, A. M. I. B. (2006). Sorption isotherms of Cocoa and Cupuassu products. *Journal of Food Engineering*. V: 73. P: 402-406.
- [6] Perez, G. J. V., Carcel, J. A., Clemente, G. and Mulet, A. (2008). Water sorption isotherms for Lemon Peel at different temperatures and isosteric heats. *Swiss Society of Food Science and Technology. Leben Smittel - Wissenschaft Technologic*. Issues 0023-6438, vol:41. P:18-25.
- [7] Menkov, N. D. and Durakova, A. G. (2007). Moisture sorption isotherms of sesame flour at several temperatures.

ابتدا کاهش می‌یابد و سپس در رطوبت 25٪ برای جذب و 17٪ برای دفع مقدار انرژی مورد نیاز منفی می‌شود. به محض افزایش رطوبت تعادلی، فضای قابل دسترس برای آب کم شده و باعث کاهش گرمای ایزوستریک می‌شود. مقدار منفی گرمای ایزوستریک در رطوبتهای بالا بخاطر حل شدن قند در آب است که فرایندی گرماگیر است [19]. با توجه به شکل (5) انرژی خالص جذبی بیشتر از انرژی خالص دفعی می‌باشد و این نشان می‌دهد انرژی مورد نیاز برای فرایند جذب بیشتر از انرژی مورد نیاز برای فرایند دفع است [2]. چنین نتایجی برای دیگر محصولات قندی نیز گزارش شده است [11].



شکل 5 گرمای خالص ایزوستریک جذب و دفع خرماي استعمران

4- نتیجه گیری

برای خرماي استعمران در دمای 40 و 50°C با افزایش دما در رطوبت نسبی کمتر از 0/3 رطوبت تعادلی کاهش یافته و برای رطوبت نسبی بیشتر از 0/3 با افزایش دما رطوبت تعادلی به دلیل حل شدن مواد قندی در آب، افزایش یافت و پدیده عبور مشاهده شد. برای دماهای 60 و 70°C این حالت در رطوبت نسبی 0/05 مشاهده گردید. معادله GAB برای هر دو حالت جذبی و دفعی بهترین برازش را داشت و مقدار M_m برای هر دو حالت جذب و دفع با افزایش دما کاهش پیدا کرد. گرمای خالص جذب و دفع با افزایش رطوبت نسبی کاهش یافت و برای حالت جذبی بیشتر از حالت دفعی بدست آمد.

- [16] Cassini, A. S., Marczak, L. D. F. and Norena, C.P.Z. (2006). Water adsorption isotherms of texturized Soy Protein. *Journal of Food Engineering*. V:77. P:194-199.
- [17] Ghodake, H. M., Goswami, T. K. and Chakraverty, A.(2007). Moisture sorption isotherms, heat of sorption and vaporization of withered leaves, Black and green tea. *Journal of Food Engineering*. V: 78. P: 827–835.
- [18] Öztekin, S. and Soysal, Y. (2000). Comparison of adsorption and desorption isosteric heats for some grains. *CIGR Journal of Scientific Research and Development*. Vol. II.
- [19] Al-Hamdan, A. M. and Hassan, B. H. (1999) Water sorption isotherms of date pastes as influenced by date cultivar and storage temperature. *Journal of Food Engineering*. V:39. P: 301-303.
- [20] Navarro, S. (2006). Post harvest treatment of dates. *Stewart post harvest review*. 2:1.
- [21] Tsami, E. (1991). Net isosteric heat of sorption in dried fruits. *Journal of Food Engineering*. V: 14. P: 327–35.
- [22] Barrevel, W. H. (1993). Date Palm Products. *Fao Agricultural Services Bulletin* N: 101. Available on the www.Fao.Org/Docrep/T0681e/T0681e00.Htm.
- [23] mansoori, yaghoob (2007) study of physical and mechanical properties of date fruit (Estamran and Zahidi Cultivars). Unpublished PH.D. thesis, Dep. of Agricultural Machinery Engineering. Tarbiat Modarres University.
- [24] Behbahani, L. (1999). Assessment and determination of vinegar production conditions from 3 and 4 grade date fruits, Final Research report. Agricultural Research and Education Organizatio. Project No. 76063-20-110.
- Food Technol. Biotechnol. V: 45 (1). P: 96–100.
- [8] Maskan, M. and Gogus, F. (1998). Sorption isotherms and drying characteristics of Mulberry (Torus Alba). Food engineering department, University of Gaziantep, 27310 Gaziantep, Turkey. *Journal of Food Engineering*. V:37. P: 437-449
- [9] Peng, G., Chen, X., Wu, W. and Jiang, X. (2007). Modeling of water sorption isotherm for corn starch. *Journal of Food Engineering*. V:80. P:562-567.
- [10] Chen, C. (2000). A rapid method to determine the sorption isotherms of Peanuts. *J. Agriculture. Engineering Research*. V:75. P: 401-408.
- [11] Myhara, R. M., Taylor, M. S., Slominski, B. A. and Al-Bulushi, I. (1998). Moisture sorption isotherms and chemical composition of Omani dates. *Journal of Food Engineering*. V: 37. P: 471-479.
- [12] Myhara, R. M., Sablani, S. S., Al-Alawi, S. M. and Taylor, M. S. (1998). Water sorption isotherms of dates: Modeling using GAB equation and artificial neural network Approaches. *Lebensm- Wiss. U- Technology*. V: 30. P: 699-706.
- [13] ASTM, (1990). ASTM 9680: Standard test method for water vapor transmission of materials. in annual book of ASTM standards. Philadelphia, Pennsylvania: American society for testing and materials.
- [14] Kechaou, N., Maalej, M. and Chave, P. (2000). Desorption isotherms of Tunisia Deglet Nour dates application of the Gab theory. *Brazilian Journal of Food Technology*. V: 3. P: 37-77.
- [15] Iguaz, A. And Virseda, P. (2005). Moisture desorption isotherms of rough rice at high temperatures. *Journal of Food Engineering*. V:79. P: 794-802

Adsorption and desorption equilibrium moisture content and isosteric heat of estamiran date

Rahnama, M.¹, Khoshtaghaza, M. H.^{2*}, Ghobadian, B.²

1-Ph.D. Student, Agriculture Engineering Dept., Tarbiat Modares University, Tehran

2- Associate Prof., Agriculture Engineering Dept., Tarbiat Modares University, Tehran

(Received:87/12/21 Accepted: 88/7/29)

The adsorption and desorption equilibrium moisture contents (EMC) were determined for Estamiran date fruit using saturated salt solution method at 40, 50, 60 and 70°C over the range of relative humidity from 0.05 to 0.85. Equilibrium moisture content decreased with increasing the temperature from 40 to 50°C, at water activities (a_w) below 0.3, while for higher water activities, crossing phenomena of the isotherm curves was detected as the temperature increased. Furthermore, equilibrium moisture content increased due to the dissolution of crystalline sugars at higher temperatures and moisture contents. The same phenomenon took place at water activity equal to 0.05 at 60 and 70°C temperatures. GAB, modified Halsey, modified Chung-Pfost, modified Oswin, modified smith and modified Henderson models were used to fit the experimental data. The GAB model was found to be the most suitable for describing the adsorption and desorption curves. The monolayer moisture content (M_m) values at different temperatures were calculated using the GAB equation. Results showed that M_m decreased with increasing temperature. The isosteric heats of desorption and adsorption of water were determined from the equilibrium data at different temperatures by Clausius-Clapyron equation. The isosteric heats of desorption and adsorption decreased with increasing water activity.

Keywords: Equilibrium moisture content, Saturation salt, Water activity, Modeling, Crossing phenomenon.

*Corresponding author E-mail address: khoshtag@modares.ac.ir