

DONDURARAK KURUTMA TEKNOLOJİSİ VE EVRELERİ

FREEZE DRYING TECHNOLOGY AND ITS STAGES

Hasan SADIKOĞLU, Murat ÖZDEMİR

TÜBİTAK-MAM-Gıda Bilimi ve Teknolojisi Araştırma Enstitüsü Gebze - Kocaeli

ÖZET: Birçok ilaç ve gıda maddesi çözelti halindeyken zaman içinde bozulmaya oldukça yakındırlar. Bu tip maddeler, üretildikten hemen sonra dondurarak kurutulmuş kararlı bir yapıya getirilirler ve böylece bioaktivitelerini uzun süre koruyabilirler. Bu çalışmada ilkönce dondurarak kurutma işleminin prensibi anlatılmıştır. Daha sonra dondurarak kurutmada dondurma işleminin önemi üzerinde durularak dondurarak kurutmada dikkat edilecek önemli noktalar belirtilmiştir. En sonunda da dondurarak kurutma işleminde önemli yer tutan birinci ve ikinci kurutma periyodları incelenmiştir.

ABSTRACT: Many pharmaceutical and food products when they are in solution are susceptible to deactivation over a period of time. Such materials are freeze dried soon after their production in order to stabilize them and; therefore, they keep their bioactivity for a long time. In this study, first of all, the principle of freeze drying process was described. Next, the importance of freezing in the freeze drying was emphasized and the keypoints in a freeze drying operation were presented. Finally, first and second freezing stages that play important roles in freeze drying were examined.

GİRİŞ

Geleneksel kurutma yöntemi ile kurutulması sakıncalı olan, sıcaklığa çok hassas bazı biyolojik maddeler, ilaçlar ve gıda maddeleri dondurarak kurutulabilir. Kurutulacak madde genellikle donmuş haldedir. Dondurarak kurutma işleminde, su veya herhangi bir çözücü, vakum ortamında bulunan maddeden süblimasyon ile buhar olarak ayrıştırılır. Süblimasyon ile buhar olarak ayrıştırılan çözücü, kurutma işleminin meydana geldiği odadan kondensör vasıtasıyla uzaklaştırılır (MELLOR, 1978; PIKAL ve ark., 1990; LIAPIS ve BRUTTINI, 1994; SADIKOĞLU ve LIAPIS, 1997; SADIKOĞLU ve ark., 1997).

Diğer kurutma yöntemleriyle karşılaştırıldığında kural olarak en kaliteli ürün dondurarak kurutma yöntemi ile elde edilebilir. Burada en önemli faktör olan yapısal sertlik, süblimasyonun meydana geldiği yüzeyin donmuş olmasıyla sağlanmasıdır. Bu yapısal sertlik, kurutma işleminden sonra, kurutulmuş maddenin şeklinin bozulmasını da önler (MELLOR, 1978). Dondurarak kurutulmuş maddeye tekrar su ilave edildiğinde, büzülmemiş ve gözenekli yapısı sayesinde hızlı bir şekilde bünyesine su alarak (rehidrasyon), kurutma öncesi yapısına çok yakın bir yapıya ulaşır. Dondurarak kurutulmuş gıda ve biyolojik maddelerin diğer bir avantajı da kurutma işlemi sırasında çok az tat ve aroma kaybına uğramalarıdır. Sıcaklığın çok düşük olması, bağıl nemin düşük olması, lokal olarak su kaybının çok hızlı olması, diğer geleneksel kurutma yöntemlerine göre enzimatik olmaya karar; gıdanın yapısındaki proteinlerin bozulmasını ve enzimatik reaksiyonları minimuma indirir.

Dondurarak kurutma işlemi sırasında her gıda maddesinde bağıl su olarak adlandırılan donmamış halde bir miktar suyun bulunması kaçınılmazdır. Bununla birlikte bu suyun bulunduğu nemli bölgedeki geçiş sıcaklığının çok düşük olması kurutulmuş ürün kalitesini oldukça artırmaktadır. Kurutulacak maddenin içerisinde yeterli miktarda donmuş suyun bulunması, dondurarak kurutma işlemi için oldukça önem taşır. Bununla birlikte dondurarak kurutma, gıdalar için kısmen pahalı bir kurutma yöntemidir. Bunun nedeni, kurutma hızının çok düşük olması ve çok yüksek oranda enerji kullanılmasını gerektiren vakum içermesidir. Dondurarak kurutulmuş ürünün soğutmaya ve soğukta saklamaya gerek duymaması, pahalı bedeli ile bir denge sağlamaktadır (GOLDBLITH ve ark., 1975; MELLOR, 1978; MILLMAN ve ark., 1985).

Geleneksel kurutma yöntemleri ile kurutulmaları çok zor olan kahve, soğan, çorba, bazı deniz ürünleri ve meyveler gibi bazı gıda maddeleri giderek artan bir hızla dondurarak kurutma yöntemiye kurutulmaktadır. Yine ilaç sanayinde de dondurarak kurutma yöntemi giderek artmaktadır. Birçok ilaç, solüsyon halindeyden zamanla bozulmaya uğrarlar. Bunu önlemenin en iyi yolu bu ilaçların dondurularak kurutulmasıdır. Bozulmaya eğilimli bu ilaç solüsyonları, üretilmelerinin hemen ardından dondurarak kurutulur, molekülleri kararlı hale getirilir ve böylece bu maddeler biyoaktivitelerini korurlar.

Dondurarak kurutma sistematik olarak aşağıdaki maddelerin kurutulması için uygulanır (GOLDBLITH ve ark., 1975; MELLOR, 1978; LITCHFIELD ve LIAPIS, 1979; MILLMAN ve ark., 1985):

1. Kan plazması, serum, hormon çözümleri, gıda maddeleri, ilaçlar (antibiyotik), seramikler, süperiletkenler ve tarihsel dökümanlar (arkeolojik buluntular) gibi cansız maddeler.
2. Nakil edilebilen organlar, yapay deri ve kemik gibi cansız maddeler.
3. Maya, virüs ve bakteri gibi uzun süre yaşaması gereken canlı hücreler.

Dondurarak kurutma yönteminde, gerekli kurutma hızını sağlamak için çok düşük basınç veya başka bir deyişle çok yüksek oranda vakum kullanmak gerekir. Eğer madde içindeki su, saf halde ise dondurarak kurutma işlemi için sıcaklığın 0°C civarında ve mutlak basıncın 4.58 mm-Hg veya altında olması gerekmektedir. Fakat genellikle, madde içerisindeki su karışım halinde bulunduğu için 0°C'in altındaki bir sıcaklık ve 2 mm-Hg mutlak basınç veya bu basınç ve sıcaklık değerlerinin daha altındaki basınç ve sıcaklıklar kullanılmaktadır. Birçok dondurarak kurutma işleminde -10°C sıcaklık ve 2 mm-Hg basınç veya bu basınç ve sıcaklık değerlerinin daha altındaki basınç ve sıcaklıklar kullanılmaktadır.

Temel olarak dondurarak kurutma aşağıdaki safhalardan oluşur.

1. Dondurma: Çok düşük sıcaklık kullanılarak kurutulacak maddenin dondurulması.
2. Kurutma: Genellikle çok düşük basınç altında donmuş sıvının süblimasyonu ve bağlı sıvının (donmamış) kurutulacak maddeden uzaklaştırılması.
3. Muhafaza: Kontrollü koşullarda depolama (oksijensiz ve nemsiz genellikle inert gaz doldurulmuş hava geçirmez depolarda saklama).

Doğru işlemek kaydıyla, birçok ürün başlangıçtaki fiziksel, kimyasal, biyolojik ve organik özelliklerini muhafaza ederek, tekrar kullanılacakları zamana kadar uzun süre saklanabilirler. Mümkün olduğunca kurutmadan önceki yapıda ve görünümde ürün elde etmek için, dondurarak kurutulmuş ürünler genellikle başlangıçta içerdikleri orijinal miktardaki su veya çözücü içerisinde çözündürülürler. Bununla birlikte, bazı durumlarda daha derişik veya daha seyreltik çözeltiler hazırlamak gerekir. Bu da çözücü miktarıyla kontrol edilebilir. Dondurarak kurutulmuş aşı ve ilaçlar, bazen orijinal yapılarından daha farklı olarak çözücü içerisinde çözündürülürler, böylece adale arasına ve doğrudan damara enjekte edilmeleri daha uygun hale gelir. Dondurarak kurutulmuş deniz ürünleri, bitkiler veya doku ekstraktları gibi organizmalar, maddelerin biyoaktivitelerinin izole edilebilmesi için su harici çözücülerin kullanıldığı ekstraksiyon işleminin başlangıç noktası olabilirler. Dondurarak kurutma, maddelerin fizyolojik aktivitelerini bozmadan kurutulmalarını sağlar. Bu maddeler böylece daha uygun organik işlemler için hazırlanabilirler (COPSON, 1962).

Diğer bir örnek ise nükleer atıkların dondurarak kurutulmasıdır. Bu yöntemde, orta radyoaktivitedeki kuru toz haldeki nükleer atıklara uygun kimyasallar ilave edilir ve daha sonra bunlar cam tuğlaların içerisine eritilerek veya dökülerek ucuz depolama sağlanır.

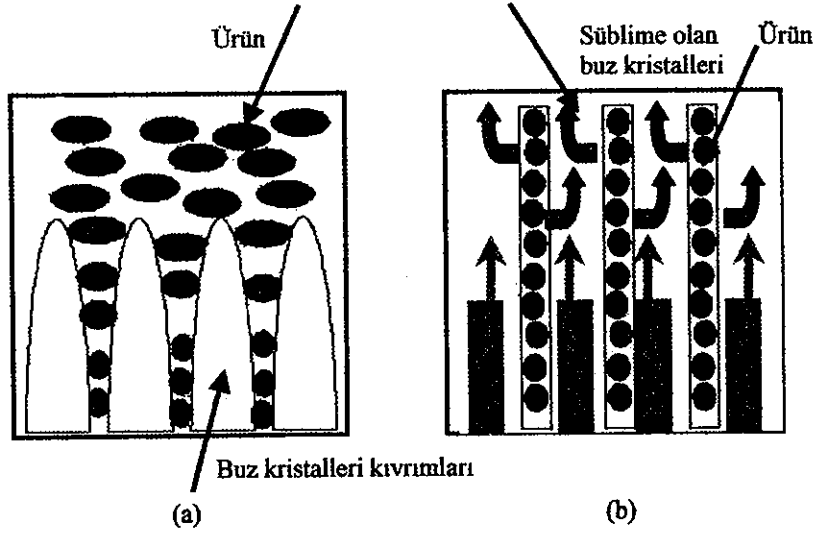
Dondurarak kurutma yöntemi yüksek kalitede homojen submikron süper iletken tozları üretiminde ve süper iletken maddelerin sentezinde de kullanılmaktadır.

DONDURARAK KURUTMA İŞLEMİ

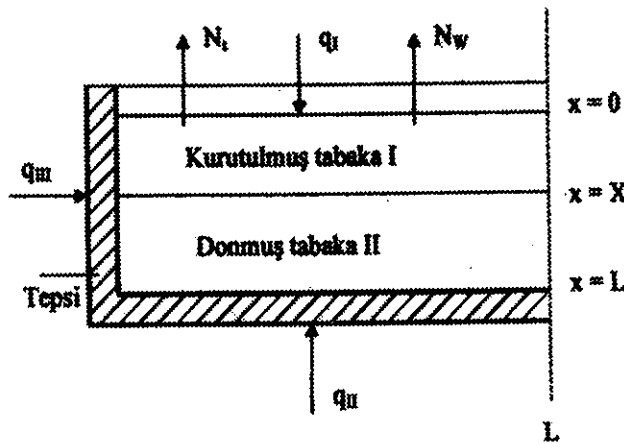
Dondurarak kurutma genellikle çok düşük basınçta donmuş gıdalardan veya donmuş çözeltilerden, çözücünün (genellikle su) süblimasyonu ve bağlı sıvının (donmamış) da desorpsiyonla uzaklaştırılmasıdır (Şekil 1). Dondurarak kurutma işlemi aşağıdaki safhalardan meydana gelir: (1) Dondurma safhası; (2) birinci kurutma periyodu ve (3) ikinci kurutma periyodu (MELLOR, 1978; MILLMAN ve ark., 1985; PİKAL ve ark., 1990).

Dondurma safhasında, dondurarak kurutulacak gıda maddeleri veya çözeltiler, içerdikleri çözücünün tümü donana kadar soğutulurlar.

Birinci kurutma periyodunda, donmuş haldeki çözücü süblimasyonla uzaklaştırılır. Bunun için kurutulacak maddenin bulunduğu sistemin (dondurarak kurutucu) basıncı donmuş çözücünün buhar basıncına yakın veya daha az olması gerekir. Örnek olarak, eğer donmuş saf su (buz) kurutulacaksa, saf suyun 0°C sıcaklıkta süblimasyonu 4.58 mm-Hg basınçta gerçekleşir. Fakat genellikle gıdaların veya çözeltilerin içindeki su karışım halinde bulunduğu için dondurarak kurutulacak maddeleri 0°C'in altındaki bir sıcaklığa soğutmak gerekmektedir. Bu sebepten dolayı birinci kurutma periyodu boyunca donmuş tabakanın (Şekil 2) sıcaklığı -10°C veya daha az, kurutma odası içindeki mutlak basınç ise 2 mm-Hg veya daha altında tutulur. Çözücü (genellikle su) süblime olurken kurutulacak maddenin yüzeyinden başlayan ara-yüzey, (interface) aşağıya doğru ilerler. Süblimasyon için gerekli olan süblimasyon ısısının (2840 kJ/kg) maddeye transferi üstten kurutulmuş tabaka veya alttan dondurulmuş tabaka boyunca sağlanır. Buharlaşmış olan çözücü (su buharı) gözenekli olan kurutulmuş tabaka içinden taşınır. Birinci kurutma periyodu boyunca az miktarda da olsa, bir miktar bağlı su (donmamış su) da kurutulacak maddeden uzaklaştırılır. Kurutulmuş tabakadaki desorpsiyon olayının (bağlı suyun uzaklaştırılması) ara-yüzeye ısı iletilmesine ve ara-yüzeye ısı iletilmesine ve ara-yüzeyin hızına olan etkisi oldukça fazladır. Kurutulacak madde içerisindeki tüm donmuş tabaka bittiği an (süblimasyon ara-yüzeyinin yok olduğu an) birinci kurutma periyodunun sonu olarak adlandırılır. İkinci kurutma periyodu, kurutulacak maddenin içinde bulunan bağlı suyu (donmamış su) uzaklaştırmayı içerir. İkinci kurutma periyodu, birinci kurutma periyodunun bitmesinden hemen sonra başlar ve desorb olmuş bağlı su buharı kurutulmuş tabakanın gözeneklerinden taşınarak maddeden uzaklaştırılır (LIAPIS ve BRUTTINI, 1994; SADIKOĞLU, ve ark., 1997).



Şekil 1. Dondurarak kurutma işleminin evreleri (a) dondurma (b) kurutma



Şekil 2. Bir materyalin tepsili sistemde dondurarak kurutma işlemini gösteren diyagram

halinde ise bu çözeltinin (örneğin NaCl'nin sudaki çözeltisi -21.6°C'da ötektik gösterir) denge fazı diyagramındaki ötektik noktasının daha altındaki bir sıcaklığa kadar soğutulması gerekir. Böylece madde kristal hale gelir. Pratikte maddeler iki farklı şekilde donma hareketi gösterirler:

DONDURMA EVRESİ

Dondurma, dondurarak kurutma işlemi için çok önemlidir ve işlemin ilk evresini oluşturur. İşlem görecekle olan madde sistemi (jel süspansiyon, sıvı çözeltiler veya gıda maddeleri) bu madde sisteminin donma sıcaklığının (bu sıcaklık maddenin içeriğine göre değişir) daha altında bir sıcaklığa kadar soğutulur.

Dondurarak kurutulacak madde çözelti

- (a) Kurutulacak madde içinde bulunan katı madde içeriğine bağlı olarak sistemdeki sıvı belli bir sıcaklıkta aniden katılaşır.
- (b) Sıvı faz katılaşmaz (camsı oluşum) fakat çok viskoz hale gelir. Böyle bir sistemde ötektik sıcaklıktan söz edilemez ve bu tür sistemler için minimum donma sıcaklığı geçerlidir.

Donma işleminin sonunda, sistemden uzaklaştırılacak su (buz kristali şeklindeki donmuş su) çözünen madde arasında bir ayrıştırmadan söz edilebilir. Birçok durumda dondurma işleminin sonunda, başlangıçta sistemde bulunan suyun %65-90'ı donmuş, geri kalan %10-35 oranındaki su ise bağlı su (donmamış su) olarak bulunur. Dondurarak kurutma işlemi sırasında oluşan kurutulmuş tabakadaki gözeneklerin boyutu (pore size), gözeneklerin dağılımı (pore size distribution) ve gözeneklerin birbiriyle olan ilişkileri (pore connectivity) dondurma işlemi sırasında oluşan buz kristallerine son derece bağlıdır (KING, 1971; GOLDBLITH ve ark., 1975; MILLMAN ve ark., 1985). Çünkü dondurarak kurutma işlemi sırasında süblimasyonla oluşan kurutulmuş tabakayı karakterize eden ısı ve kütle transferi parametreleri kurutulmuş tabakanın gözenekli yapısına bağlılık gösterir. Eğer buz kristalleri küçük ve birbiriyle olan bağları az ise kurutulmuş tabakadaki su buharının taşınımı sınırlı olacaktır. Diğer yandan büyük bir homojen dağılmış buz kristalleri oluşursa kurutulmuş tabakadaki su buharının taşınımı daha hızlı olacaktır ve madde daha hızlı kuruyacaktır. Sonuç olarak; dondurma metodu, dondurma hızı, çözeltinin içinde bulunduğu kabın şekli ve çözeltinin içeriği dondurarak kurutma işlemi için çok önemlidir. Çünkü bunlar kurutma hızını ve kurutulmuş ürünün kalitesini direkt olarak etkilerler.

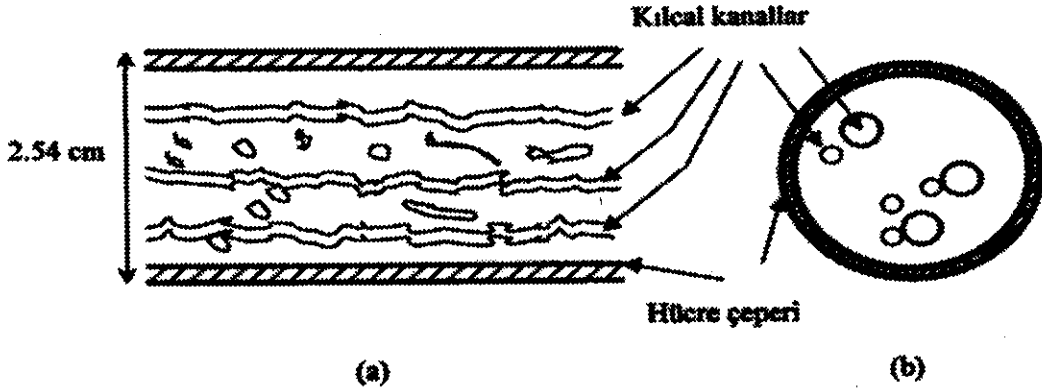
Günümüzde endüstride kullanılan dondurarak kurutucular aynı zamanda dondurucu olarak da kullanılmaktadır. Vakum-püskürtmeli dondurarak kurutucular, çözücü buharlaşırken küçük parçacık şeklinde ürünleri otomatik olarak dondurur ve böylece dondurma evresi kurutma evresiyle birlikte başlar. Bazı gıda maddelerinin dondurarak kurutma işleminde, dondurma işlemi gıda maddelerinin üzerine sıvı azot püskürtülmesiyle yapılır. Tepsili tip kurutucularda ve ilaçların kurutulması için kullanılan kurutucularda dondurma işlemi, ürünler kurutucuya konulduktan sonra ürünlerin konduğu kapların altındaki plakalar soğutulularak yapılır.

KURUTMA EVRESİ

Birinci Kurutma Periyodu

Dondurma işleminden sonra ürünün bulunduğu kurutma odası tahliye edilip, kurutma odasının basıncı çözücünün süblimasyonunu sağlayacak şekilde düşürülür. Su molekülleri sublime olup buhar hale geçerken, çok yüksek olan süblimasyon ısısını (2840 kJ/kg) kurutulacak maddeden alırlar ve böylece donmuş tabakanın sıcaklığı daha da düşer. Eğer sisteme herhangi bir ısı kaynağından ısı sağlanmazsa, ürünün içindeki donmuş suyun buhar basıncı kurutma odasının içindeki su buharının kısmi basıncı ile dengeye ulaşır ve üründen suyun süblimasyonla ayrışması durur. Bu bilgiler ışığında kurutulacak maddeden suyun sürekli bir şekilde süblime olabilmesi için süblimasyon ısısı herhangi bir ısı kaynağından sisteme beslenmelidir. Sisteme ısı genellikle kondüksiyon, konveksiyon veya radyasyonla sağlanır. Kondüksiyon ile ürünün ısıtılması ürünün bulunduğu kabın altında bulunan plakaların ısıtılmasıyla sağlanır (KING, 1971; GOLDBLITH ve ark., 1975).

Birinci kurutma periyodu süresince bazı sınırlamalara uyulması gerektiğinden, sisteme sağlanan ısı miktarı gelişigüzel artırılamaz. Sınırlamalardan bir tanesi olan, dondurarak kurutulmuş tabakanın maksimum sıcaklığı: (a) biyoaktiviteyi kaybedecek, (b) rengini değiştirecek, (c) kimyasal ve biyokimyasal reaksiyonlara sebep olacak, (d) kurutulmuş tabakanın yapısını bozacak sıcaklığı geçmemelidir. Yukarıda söz edilen olumsuz etkilerin oluşmasına imkan vermeden kurutulmuş tabakanın ulaşabileceği maksimum sıcaklık herhangi bir ürün için T_{scor} (genellikle kurutulmuş maddenin kavrulma sıcaklığı) olarak adlandırılır. Diğer bir sınırlama ise donmuş tabaka ile ilgilidir. Bu tabakanın sıcaklığı, kurutulan maddenin içerdiği çözücünün erime sıcaklığını geçmemelidir. Birinci kurutma periyodu boyunca, eğer madde ötektik formda ise ve minimum ötektik sıcaklığı geçilirse, donmuş tabakanın erimesi söz konusu olur. Süblimasyon ara-yüzeyinin erimesi veya donmuş tabakanın herhangi bir bölgesinin erimesi üründe büzülmelere, şişmelere ve geometrik boşlukların suyla dolmasına sebep olacak ve böylece son ürünün kalitesi düşecektir (PIKAL ve ark., 1990; LIAPIS ve BRUTTINI, 1994).



Şekil 3. Dondurarak kurutulmuş bir et parçasının (a) yatay ve (b) düşey görünüşleri

Donmuş tabakanın herhangi bir noktasında bir erime oluşursa bu noktadaki çözücü süblimasyon ile uzaklaştırılmaz ve bundan dolayı ürünün yapısal kararlılığı bozulur. Eğer, kurutulacak madde camsı yapıda ise ve birinci kurutma periyodu boyunca minimum donma sıcaklığı geçilmiş ise, katı madde sertliğini kaybederek çökme olayı meydana gelir. Sıvı haldeki su sistemden süblimasyonla uzaklaştırılmayacağı için yapısal bozulmaların da meydana gelmesi kaçınılmazdır. Maddenin yapısal kararlılığı; dondurarak kurutma işlemi sonunda boyutlarının, gözenekli yapısının ve şeklinin değişmesine bağlıdır. Ürün kararlılığı ve ürün kalitesi faktörleri (biyoaktivite), donmuş tabakanın maksimum sıcaklığını belirler ve bundan dolayı birinci kurutma periyodu boyunca, donmuş tabakanın sıcaklığı bu faktörleri ters etkileyecek sıcaklık değerini geçmemelidir. Bazı maddelerde ürün kalitesi yapısal kararlılığa bağlıdır (erimede olduğu gibi). Aşılabilir, virüsler ve bakteriler gibi bazı sistemlerde ise ürün kalitesi yapısal kararlılığa bağlı değildir. Bu tip sistemlerde kurutma işleminden sonra organizmaların yaşaması ve yüksek biyoaktivite için birinci kurutma periyodu boyunca, donmuş tabakanın sıcaklığının erime sıcaklığının çok altında tutulması gerekir. Genel olarak birinci kurutma periyodu süresince ürün kalitesi donmuş tabakanın sıcaklığına bağlıdır. Herhangi bir ürün için erimenin, şişmenin, çökmenin ve ürün kalitesinin kötü bir şekilde etkilenmeyeceği donmuş tabakanın maksimum sıcaklığı T_m (genellikle süblimasyon ara yüzeyindeki veya donmuş tabakanın erime sıcaklığı) olarak adlandırılır (PIKAL ve ark., 1990; LIAPIS ve BRUTTINI, 1994; SADIKOĞLU ve LIAPIS, 1997).

Birinci kurutma periyodu boyunca donmuş tabakanın süblimasyonu ve bağlı suyun desorpsiyonuyla oluşan su buharı (birinci kurutma periyodu süresince kurutulacak maddeden uzaklaştırılan suyun büyük bir kısmı, donmuş tabakanın süblimasyonu sonucunda oluşan su buharıdır), kurutulmuş tabakanın gözeneklerinden geçerek kurutucunun kurutma odasına girer. Su buharının maddeden sürekli bir şekilde uzaklaşmasını sağlayacak dengesizlik şartlarını oluşturmak için, su buharı kurutma odasından kondensör vasıtasıyla sürekli bir şekilde uzaklaştırılır. Böylece, kurutma odasının içerisindeki su buharının kısmi buhar basıncının süblimasyon ara yüzeyindeki su buharının kısmi buhar basıncından sürekli olarak düşük kalması sağlanır. Sonuçta, su buharı, soğutulmuş kondensörün yüzeyinde buz olarak toplanır. Kurutulacak madde içerisindeki tüm donmuş haldeki su bittiği an birinci kurutma periyodunun sonu olarak kabul edilir (PIKAL ve ark., 1990; LIAPIS ve BRUTTINI, 1994; SADIKOĞLU ve LIAPIS, 1997; SADIKOĞLU ve ark., 1997).

İkinci Kurutma Periyodu

İkinci kurutma periyodu donmamış (bağlı suyun) suyun uzaklaştırılması içerir. İdeal bir dondurarak kurutma işleminde ikinci kurutma periyodu hemen birinci kurutma periyodunun sonunda başlar. Buradaki ideal kelimesi, iyi tasarlanmış bir dondurarak kurutma işleminde birinci kurutma periyodu boyunca yalnız donmuş suyun süblimasyonla uzaklaştırılmasını, ikinci kurutma periyodu boyunca da yalnız bağlı suyun uzaklaştırılmasını temsil eder. Fakat gerçekte dondurarak kurutma sistemlerinde, az da olsa bir miktar bağlı su da, birinci kurutma periyodu süresince kurutulacak maddeden uzaklaştırılır. Sonuç olarak, ideal olmasa da

birinci kurutma periyodu süresince bir miktar ikinci kurutma da oluşmaktadır (MILLMAN, 1985; LIAPIS ve BRUTTINI, 1994; LIAPIS ve BRUTTINI, 1995; SADIKOĞLU ve LIAPIS, 1997; SADIKOĞLU ve ark., 1997).

Dondurarak kurutma sistemlerinde, kurutulacak madde içerisindeki bütün donmuş çözücünün süblimasyonla uzaklaştırıldığı an (birinci kurutma periyodunun sonu) ikinci kurutma periyodunun başlangıcı olarak kabul edilir. Böylece, ikinci kurutma periyodu boyunca kurutulacak maddeden yalnızca bağlı haldeki su uzaklaştırılır. Bağlı su mekanizmasına göre: (a) fiziksel adsorpsiyon, (b) kimyasal adsorpsiyon ve c) kristalizasyon suyu olarak adlandırılır. Bağlı su, sistemde bulunan toplam su (toplam suyun %65-90'ı serbest haldeki donmuş su olup, birinci kurutma periyodu boyunca süblimasyonla uzaklaştırılır) içeriğinin %10-35'i olduğu durumda, kuruma hızına ve toplam kurutma süresine olan etkisi oldukça fazladır. Bağlı suyun uzaklaştırılması için gerekli olan zaman serbest suyun uzaklaştırılması için gerekli olan zamana eşit veya daha uzun olabilir.

Kurutulacak maddede bulunan bağlı su maddeye vakum altında ısı verilerek uzaklaştırılır. Fakat, birinci kurutma periyodunda olduğu gibi, ikinci kurutma periyodu süresince sisteme yüklenen ısı gelişigüzel artırılamaz ve uyulması gereken sınırlamalar mevcuttur. Bu sınırlamalar nem içeriği ve kurutulan ürünün sıcaklığıyla ilgilidir. Bu iki değişken, kurutma sırasında ve kurutmadan sonraki yapısal kararlılığı ve ürün kalitesini etkiler. Birinci kurutma periyodunda olduğu gibi yapısal kararlılığı göz önüne almak gerekir. İkinci kurutma periyodunda da katı yapıda çökme, erime (eğer sıcaklık sabit nemde artırılırsa) veya çözünme (eğer nem sabit sıcaklıkta artırılırsa) oluşabilir. Ürün kalitesi, hem ürünlerdeki nem içeriğinin hem de sıcaklığın bir fonksiyonudur. İkinci kurutma periyodu boyunca, ürünlerdeki nemin konsantrasyonu sıcaklık, zaman ve yere göre büyük değişiklikler gösterir. Bu ise bozulma potansiyelinin zaman ve yere göre değişeceğini ifade eder. Nem konsantrasyonunun profili kurutulmuş tabadaki sıcaklık profili ile bağlantılıdır. Bundan dolayı örnekteki nem içeriği bağımsız olarak kontrol edilemez. Birçok ürün sıcaklıktan olumsuz etkilendiği için, ikinci kurutma periyodu boyunca ürün kalitesini kontrol altında tutmak için sınırlı ve kontrollü sıcaklıklar kullanılır. Son nem içeriği kontrolü ise kurutma işleminin bitmesinden hemen önce yapılır (MILLMAN ve ark., 1985).

İkinci kurutma periyodu boyunca bağlı su kurutulacak maddeye vakum altında ısı verilmesiyle uzaklaştırılır. Isı sisteme genellikle kondüksiyon, konveksiyon veya radyasyonla sağlanır. Sıcaklığa bağlı ürünler için genellikle 10-35°C arası sıcaklıklar, sıcaklığa daha az bağlı ürünler için ise 50°C ve üstündeki sıcaklıklar tercih edilir. Dondurarak kurutulmuş bir et parçasının yatay ve düşey kesitlerinden örnekler temsili olarak Şekil 3'de gösterilmiştir.

İkinci kurutma periyodu sonundaki ürünün nem içeriği, depolama sıcaklığı ve depolama süresi ürün kalitesi için önemli faktörlerdir. Bazı aşılar -20°C'de depolandıkları zaman kalitelerini uzun süre koruyabilirler. Bunun yanında eğer 37°C'de depolanırlarsa bir yıl içinde kalitelerini kaybederler. Ayrıca kızamık, kızamıkçık aşıları gibi bazı aşılar aşırı kurutma ile zarar görürler (bu aşılar için kurutulmuş ürünlerdeki ideal nem içeriği %2 olmalıdır). Bunun yanında kemoterapi ilaçları ve antibiyotikler ise son nem içeriği %0.01 olana kadar kurutulmalıdır.

SONUÇLAR

Dondurarak kurutma teknolojisi daha çok sıradan ayrıştırma ve kurutma yöntemleriyle üretilmeyecek, yüksek piyasa değerine sahip ürünlerin (genellikle ilaçlar, plazma, aşı, antibiyotikler ve büyüme hormonları) üretiminde kullanılmaktadır. Dondurarak kurutma sırasında yüzeyler arasında herhangi bir kuvvet olmadığından, yüksek derecede dağılma kabiliyeti olan, homojen ve yüksek reaksiyon gücüne sahip tozlar üretilmektedir. Dondurarak kurutma işleminde dondurma safhası, birinci ve ikinci kurutma periyotları dondurarak kurutulmuş ürünün kalitesini etkileyen en önemli safhalardır. Birinci kurutma periyodunda kurutulacak maddedeki serbest su, ikinci kurutma periyodunda ise bağlı su uzaklaştırılır. Dondurarak kurutma işlemi sonunda ürün kalitesi aşılar, virüsler ve bakteriler hariç maddenin yapısal kararlılığı ile doğrudan ilgilidir. Dondurarak kurutma işleminin sonunda ürünün sahip olduğu nem içeriği, ürünün depolanma sıcaklığı ve depolanma süresi ürün kalitesini etkileyen en önemli faktörlerdir.

KAYNAKLAR

- COPSON, D.A. 1962. Microwave heating. Avi Publishing Company, Westport, Connecticut.
- GOLDBLITH, S.A., REY, L., ve ROTHMAYR, W.W. 1975. Freeze drying and advanced food technology. Academic Press, London.
- KING, C.J. 1971. Freeze drying of foods. Chemical Rubber Co. Press, Cleveland, Ohio.
- LIAPIS, A.I. ve BRUTTINI, R. 1994. A theory for the primary and secondary drying stages of the freeze-drying of pharmaceutical crystalline and amorphous solutes: Comparison between experimental data and theory. Separation Technol. 4: 144-155.
- LIAPIS, A.I. ve BRUTTINI, R. 1995. Freeze-drying of pharmaceutical crystalline and amorphous solutes in vials: Dynamic multi-dimensional models of the primary and secondary drying stages and qualitative features of the moving interface. Drying Technol. 13: 43-72.
- LITCHFIELD, R.J. ve LIAPIS, A.I. 1979. An adsorption-sublimation model for a freeze dryer. Chem. Eng. Sci. 34: 1085-1090.
- MELLOR, J.D. 1978. Fundamentals of freeze drying. Academic Press, London.
- MILLMAN, M.J. LIAPIS, A.I., ve MARCHELLO, J.M. 1985. An analysis of the lyophilization process using a sorption-sublimation model and various operational policies. AIChE J: 31: 1594-1604.
- PIKAL, M.J., SHAH, S., ROY, M.L., ve PUTMAN, R. 1990. The secondary drying stages of freeze drying: Drying kinetics as a function of temperature and chamber pressure. Int. J. Pharma. 60: 203-217.
- SADIKOĞLU, H. ve LIAPIS, A.I. 1997. Mathematical modelling of the primary and secondary drying stages of bulk solution freeze-drying in trays: Parameter estimation and model discrimination by comparison of theoretical results with experimental data. Drying Technol. 15: 791-810.
- SADIKOĞLU, H., LIAPIS, A.I. ve CROSSER, O.K. 1997. Optimal control of the primary and secondary drying stages of bulk solution freeze drying in trays. Drying Technol. 16: 399-431.