



مدل سازی سینتیکی و رویکرد شبکه عصبی مصنوعی فرایند استخراج به روش حرارت دهی مقاومتی

عصاره غازیاغی

زینب حسنلوفرد^۱، مهدی قره خانی^۲، محسن زندی^{۳*}، لیلا روفه گری نژاد^۴، علی گنجلو^۳

۱- دانشجوی دکتری علوم و مهندسی صنایع غذایی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران.

۲- استادیار، گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران.

۳- دانشیار، گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران.

۴- دانشیار، گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران.

اطلاعات مقاله	چکیده
تاریخ های مقاله :	تجزیه و تحلیل مدل سازی استخراج از ترکیبات طبیعی در کاربرد صنعتی ضروری است. مطالعه سینتیکی نقش بسیار مهمی در ارزیابی فرآیند استخراج بازی می کند، زیرا امکان تخمین مقرون به صرفه بودن فرآیند از نظر صرفه جویی در زمان، هزینه و انرژی را فراهم می نماید. در مقاله حاضر، استخراج عصاره از گیاه غازیاغی (<i>Falcaria vulgaris</i>) به روش حرارت دهی مقاومتی مورد بررسی قرار گرفت. این مطالعه به منظور بیان تأثیر برخی از متغیرهای مشخص (نظیر گرادیان ولتاژ، نسبت اتانول به آب، زمان و دمای استخراج) بر بازده استخراج و محتوای فنولی کل (TPC) انجام شد. مدل های سینتیکی (مدل های مرتبه اول، مرتبه دوم و پلگ) و شبکه عصبی مصنوعی برای مدل سازی فرآیند استخراج به روش حرارت دهی مقاومتی استفاده شد. نتایج نشان داد که مدل های سینتیکی مرتبه دوم و پلگ توانستند به ترتیب مقادیر محتوای فنول کل عصاره و راندمان استخراج را با موفقیت پیش بینی نمایند. ضریب همبستگی بین بازده استخراج تجربی به دست آمده و محتوای فنولی کل و مقادیر پیش بینی شده توسط شبکه عصبی مصنوعی (۲-۱۶-۴) برای آموزش برابر ۰/۹۹۵، برای اعتبارسنجی برابر ۰/۹۶۳ و برای آزمایش برابر ۰/۹۷۹ بود، که نشان دهنده توانایی پیش بینی خوب مدل است. مدل شبکه عصبی مصنوعی کارایی پیش بینی بالاتری نسبت به مدل های سینتیکی داشت. در نهایت می توان بیان داشت که مدل شبکه عصبی مصنوعی می تواند فرآیند را به طور مطمئن تری نسبت به مدل های سینتیکی قابلیت های پیش بینی و تخمین بهتری مدل کند.
تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۶/۲۲ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۹/۲۱	
کلمات کلیدی: غازیاغی، استخراج، حرارت دهی مقاومتی، شبکه عصبی مصنوعی، مدل سینتیکی.	
DOI: 10.22034/FSCT.19.131.173 DOR: 20.1001.1.20088787.1401.19.131.14.5	
* مسئول مکاتبات: Zandi@znu.ac.ir	

۱- مقدمه

در دهه‌های اخیر، تمایل به استفاده از مواد گیاهی به‌عنوان منبع بالقوه ترکیبات زیست‌فعال با هدف تمرکز بر تامین تقاضای روزافزون صنایع دارویی، غذایی و آرایشی‌و بهداشتی و نیز ایجاد ارزش افزوده در محصولات کشاورزی و دارویی افزایش یافته است [۱]. غازیاغی یا پاغازه (*Falcaria vulgaris*) یکی از مهم‌ترین گیاهان داروهای مورد استفاده در ایران و جهان است که در فصل بهار به عنوان علف هرز و به‌صورت خودرو در مجاورت زمین‌های زراعی رشد می‌کند؛ غازیاغی از خانواده آپیاسه^۱ و جنس *Falcaria*^۲ است که کاربرد محدود این گیاه در برخی از مناطق کوهستانی ایران بیشتر به عنوان سبزی و یا طعم‌دهنده در غذا می‌باشد. وجود ترکیباتی نظیر اسپاتونول^۳، کارواکرول^۴ و آلفا پین^۵ و همچنین ترکیباتی با خواص ضدکاسایی نظیر آنتراکینون^۶، آلکالوئید^۷، فنول^۸، تانن^۹، ساپونین^{۱۰}، استروئید^{۱۱} و فلاونوئیدها^{۱۲} در این گیاه به آن خواص دارویی منحصر به فردی داده است [۲، ۳].

در پژوهش‌های پیشین عصاره غازیاغی با روش‌های سنتی مختلف و با کمک حلال‌های متفاوت استخراج گردیده است [۳-۶]. با این حال، مقاومت طبیعی ساختار گیاه در برابر نفوذ حلال، روش‌های استخراج سنتی و معمول را برای کاربردهای صنعتی نامناسب می‌سازد [۱]. معایب فناوری‌های استخراج سنتی مانند افزایش مصرف انرژی، زمان استخراج بالا، تخریب احتمالی ترکیبات زیست‌فعال و مصرف زیاد مواد شیمیایی مضر، صنایع غذایی و دارویی را مجبور به یافتن روش‌های استخراج «سبز» که حلال و انرژی کمتری مصرف می‌نماید، کرده است [۱، ۷]. حرارت‌دهی مقاومتی یکی از روش‌های نوین است که می‌توان در استخراج عصاره گیاهان دارویی استفاده نمود. حرارت‌دهی مقاومتی یک روش فرآوری حرارتی پیشرفته است که در آن با عبور جریان الکتریکی از میان بافت ماده‌ی غذایی در آن مستقیماً حرارت تولید می‌گردد

و در واقع ماده غذایی به‌عنوان مقاومت الکتریکی عمل می‌کند و انرژی تقریباً به‌طور کامل داخل غذای حرارت دیده پراکنده می‌شود، در نتیجه حرارت‌دهی سریع و یکنواختی اتفاق می‌افتد [۸-۱۴]. این روش مزایایی مانند صرفه‌جویی در زمان و انرژی، بازده حرارتی بالاتر، بهره‌وری انرژی بیشتر و کاهش هزینه‌های عملیاتی را به همراه دارد و به‌عنوان یک روش بهینه برای تقطیر اتانول و استخراج اسانس از مواد مختلف گیاهی استفاده می‌شود [۸، ۹، ۱۴-۱۶]. عملکرد سیستم حرارت‌دهی مقاومتی به عوامل مختلفی مانند سرعت گرمایش سیستم به قدرت میدان الکتریکی (ولتاژ ورودی)، هدایت الکتریکی ماده غذایی و همچنین فرکانس مورد استفاده وابسته است [۱۷].

در فرایندهای صنعتی نیاز به روش‌های کارآمدتر وجود دارد که بتواند راندمان استخراج و کیفیت کلی محصولات طبیعی را با هزینه‌ای قابل قبول افزایش دهد. علاوه بر این، بیشتر فرایندهای صنعتی اساساً از فرایندهای توسعه‌یافته در مقیاس آزمایشگاهی ایجاد شده‌اند، از این رو مدل‌سازی استخراج عصاره برای کاربرد صنعتی ضروری است [۱۸، ۱۹]. از آنجایی که استخراج عصاره از گیاه پاغازه یک فرآیند استخراج جامد-مایع است، تعیین متغیرهای سینتیکی برای طراحی یک فرآیند استخراج کارآمد مهم است [۲۰]. راندمان استخراج و خلوص ترکیبات بازیافتی نهایی ارتباط نزدیکی با متغیرهای عملیاتی فرآیند دارد، این عوامل همچنین تأثیر زیادی بر سینتیک فرایند دارند. مدل‌های سینتیکی برای بررسی و توصیف سازوکارهای موثر در فرآیند استخراج استفاده می‌شوند. با کمک این مدل‌ها می‌توان نرخ استخراج و ثابت زمان مورد نیاز برای تکمیل فرآیند استخراج را پیش‌بینی کرد [۲۱]. مدل‌های معمول سینتیکی در استخراج جامد-مایع عمدتاً شامل مدل‌های تحلیلی مانند انتشار ناپایا [۲۲]، نظریه فیلم [۲۳] و قانون انتشار فیک [۲۴] و مدل‌های تجربی مانند پونوماریو [۲۵] و پلگ [۲۶] می‌باشند. مدل آرنیوس نیز معمولاً برای توصیف روابط نرخ-دما در فرایندهای حرارتی فعال استفاده می‌شود [۲۰]. مدل‌های تجربی متغیرهای مربوط به فرآیند و روابط بین آنها را با کمک داده‌های تجربی تعیین می‌کند. این مدل‌ها به‌طور فیزیکی فرآیند استخراج را توضیح نمی‌دهند، اما برای کاربردهای صنعتی خاص یا برای ساده‌سازی مطالعه سیستم‌های پیچیده، که مدل‌سازی آنها توسط مدل‌های تحلیلی دشوار است، بسیار مفید باشند.

1. *Apiaceae*
2. *Falcaria*
3. *Spatolnol*
4. *Carvacrol*
5. *Alphafin*
6. *Anthraquinone*
7. *Alkaloids*
8. *Phenol*
9. *Tannin*
10. *Saponin*
11. *Steroids*
12. *Flavonoids*

نهایت غازی در دمای محیط (۱۵ تا ۲۵ درجه سلسیوس) سایه‌خشک گردید و تا زمان مصرف در شرایط دور از نور و رطوبت و در دمای ۴ درجه سلسیوس نگهداری گردید. اتانول از شرکت کیمیا الکل (ایران) و سایر مواد شیمیایی از شرکت سیگما آلدریج (آمریکا) تهیه گردید.

۲-۲- آماده‌سازی نمونه و استخراج عصاره با

روش حرارت‌دهی مقاومتی

در فرایند آماده‌سازی برای استخراج، اندام هوایی غازی پس از پاک نمودن اولیه آسیاب گردید (۳-۵ دقیقه) و از سیستم الک متحرک با اندازه سوراخ ۰/۴ میلی‌متر (تیلور، آمریکا) عبور داده شد و با حلال به نسبت ۱:۱۰ مخلوط گردید؛ ۵۰ میلی‌لیتر از مخلوط غازی و حلال در محفظه تیمار سیستم حرارت‌دهی مقاومتی قرار داده شد و در ادامه با قرار دادن الکترودها فرایند عصاره‌گیری بسته به تیمار در گرادیان ولتاژ مشخص، دما و زمان عصاره‌گیری معین انجام پذیرفت. در این روش چهار متغیر شامل گرادیان ولتاژ (۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ ولت بر متر)، زمان عصاره‌گیری (۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ دقیقه)، دمای عصاره‌گیری (۳۰، ۳۷/۵، ۴۵، ۵۲/۵ و ۶۰ درجه سلسیوس) و نیز نسبت حلال آب به اتانول (۰، ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ درصد) مورد بررسی قرار داده شد. پس از استخراج عصاره غازی، حلال به وسیله کاغذ صافی واتمن شماره ۱ از گیاه جدا شد و عصاره نهایی توسط دستگاه روتاری اواپراتور در دمای ۴۰ درجه سلسیوس و سرعت چرخش ۹۵ دور در دقیقه تغلیظ گردید. پس از آن عصاره تا رسیدن به وزن ثابت، درون آون ۴۰ درجه سلسیوس قرار داده شد. عصاره نهایی در ویال شیشه‌ای تیره و نفوذناپذیر در برابر هوا ریخته شد و تا زمان انجام آزمون‌ها در دمای ۴ درجه سلسیوس نگهداری گردید.

۲-۳- اندازه‌گیری راندمان استخراج و محتوی

فنول کل

راندمان استخراج عصاره (EY) از تقسیم وزن عصاره استخراجی (گرم) به وزن گیاه خشک (گرم) محاسبه گردید. که وزن عصاره پس از حذف کامل حلال در آون اندازه‌گیری شد. از روش فولین-سیکالتیو برای تعیین میزان کل ترکیبات فنولی عصاره غازی استفاده شد [۲۱]. در این روش معرف فولین سیکالتو^{۱۳} توسط ترکیبات فنولی در محیط قلیایی احیا

استخراج ترکیبات زیست‌فعال از مواد گیاهی به دلیل ناهمگونی نمونه‌ها و پیچیدگی چند جزئی سازوکار انتقال جرم، سیستم پیچیده‌ای است [۱]. با آنکه مدل‌های سینتیکی در پیش‌بینی فرایندهای استخراج به سبب سهولت استفاده، کاربرد فراوانی دارند و نیز موفق عمل نموده‌اند؛ با این حال این مدل‌ها در پیش‌بینی رفتار فرایندهای پیچیده دچار خطا و کاهش دقت می‌گردند [۱۹].

شبکه عصبی مصنوعی (ANN) یک سیستم محاسباتی برای مدل‌سازی چند متغیره غیرخطی است که از شبکه‌های عصبی بیولوژیکی در مغز انسان الهام گرفته شده است و قادر به تخمین پاسخ بر اساس داده‌های آموزش‌دیده در محدوده مورد بررسی است. شبکه عصبی مصنوعی یک اتصال متقابل گسترده از عناصر پردازش غیرخطی تطبیقی یا نورون‌ها است که در آن از دو جنبه شبیه مغز انسان است، یکی نیاز به فرآیند یادگیری شبکه برای کسب اطلاعات از محیط خود و دیگری استفاده از قدرت اتصال بین نورونی یا سیناپسی برای ذخیره اطلاعات به‌دست آمده از محیط است. این روش در مقایسه با مدل‌های سینتیکی، به دلیل توانایی آن در یادگیری از مشاهدات و نتیجه‌گیری از طریق تعمیم و مدل‌سازی پیش‌بینی رفتار فرایندهای غیرخطی پیچیده، به‌عنوان ابزار مدل‌سازی قوی‌تر و برتر ظاهر شده است. مزیت شبکه عصبی مصنوعی این است که به‌طور موثر حتی زمانی که ماهیت دقیق رابطه ناشناخته باشد با روابط غیر خطی سر و کار دارد [۱۷، ۱۹، ۲۷-۲۹]. تاکنون هیچ مطالعه‌ای در مورد مدل‌سازی استخراج عصاره از پاغازه با روش حرارت‌دهی مقاومتی انجام نشده است. به همین دلیل هدف اصلی این پژوهش مدل‌سازی فرایند استخراج عصاره از پاغازه با استفاده از مدل‌سازی ریاضی و شبکه عصبی مصنوعی است. به منظور آزمایش نتایج مدل، از داده‌های تجربی استخراج پاغازه استفاده شده است.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد شیمیایی و گیاهی

گیاه غازی (*Falcaria vulgaris*) در فصل بهار (فروردین و اردیبهشت سال ۱۴۰۰) از بازار محلی زنجان خریداری گردید و پس از تایید توسط متخصص گیاهان دارویی، به‌منظور حذف گرد و خاک سطحی، با آب سرد شستشو داده شد. در

$$\frac{dC_t}{dt} = K(C_{eq} - C_t)^2 \quad (2)$$

که K برابر ثابت سرعت استخراج درجه دوم (بر حسب گرم گیاه بر میلی گرم عصاره در دقیقه یا گرم عصاره بر میلی گرم معادل گالیک اسید در دقیقه) است. برای تعیین متغیرهای سینتیکی از رابطه ۲ تحت شرایط مرزی t از ۰ تا t_1 و C_t از ۰ تا C_t انتگرال گرفته شد و به صورت رابطه ۳ یا شکل خطی در رابطه ۴ نوشته شد [۷, ۲۱]:

$$C_t = \frac{K \times t \times C_{eq}^2}{1 + K \times t \times C_{eq}^2} \quad (3)$$

$$\frac{t}{C_t} = \frac{1}{K \times C_{eq}^2} + \frac{t}{C_{eq}} = \frac{1}{h} + \frac{t}{C_{eq}} \quad (4)$$

که h برابر سرعت استخراج اولیه (بر حسب میلی گرم عصاره بر گرم گیاه در دقیقه یا میلی گرم معادل گالیک اسید بر گرم عصاره در دقیقه) زمانی که t و C_t برابر صفر است. راندمان عصاره استخراجی یا محتوی فنول کل را پس از بازآرایی رابطه های فوق می توان از رابطه ۵ بدست آورد [۲۱]:

$$C_t = \frac{1}{(1/h) + (t/C_{eq})} \quad (5)$$

مدل پلگ یک رابطه تجربی غیرنمایی است که به صورت زیر می باشد [۷]:

$$C_t = \frac{t}{K_1 + K_2 \times t} \quad (6)$$

که K_1 برابر ثابت سرعت پلگ (بر حسب گرم گیاه در دقیقه بر میلی گرم عصاره یا گرم عصاره در دقیقه بر میلی گرم معادل گالیک اسید) و K_2 برابر ثابت ظرفیت پلگ (بر حسب گرم گیاه بر میلی گرم عصاره یا گرم عصاره بر میلی گرم معادل گالیک اسید) است. K_1 به سرعت استخراج (بر حسب میلی گرم عصاره بر گرم گیاه در دقیقه یا میلی گرم معادل گالیک اسید بر گرم عصاره در دقیقه) در همان ابتدای فرایند ($t=t_0$) اشاره دارد (رابطه ۷) و K_2 نیز به حداکثر راندمان استخراج که همان راندمان استخراج تعادلی یا اشباع یا محتوی فنول کل عصاره استخراجی تعادلی یا اشباع زمانی که t به سمت بی نهایت میل می کند (بر حسب میلی گرم عصاره بر گرم گیاه یا میلی گرم معادل گالیک اسید بر گرم عصاره)، اشاره می کند (رابطه ۸) [۷]:

$$B_0 = \frac{1}{K_1} \quad (7)$$

می گردد و کمپلکس آبی رنگ ایجاد می کند. رنگ سنجی با استفاده از اسپکتروفتومتر (طول موج ۷۶۵ نانومتر) اساس اندازه گیری در این روش است. در تمامی تیمارها، ۱ میلی لیتر عصاره با ۰/۵ میلی لیتر از شناساگر فولین-سیکالتیو، ۲ میلی لیتر کربنات سدیم (۱۰۰ گرم در لیتر) و ۵ میلی لیتر آب مقطر مخلوط شد و به مدت ۹۰ دقیقه در دمای اتاق در شرایط تاریکی نگهداری شد. محتوی فنول کل به صورت معادل میلی گرم گالیک اسید بر میلی لیتر عصاره غازی از جذب اندازه گیری شده توسط اسپکتروفتومتر مرئی-ماوراء بنفش (Analytik SPECORD 250, Jena AG, آلمان) در طول موج ۷۶۵ نانومتر، با در نظر گرفتن منحنی کالیبراسیون گالیک اسید تعیین گردید.

۲-۴- مدل سازی سینتیکی

در مطالعه حاضر، سه مدل ریاضی شامل مدل های درجه اول، درجه دوم و پلگ برای مدل سازی سینتیکی راندمان استخراج و نیز استخراج پلی فنول های غازی بکار برده شد تا با برازش داده های تجربی به دست آمده از استخراج (راندمان و محتوی فنول کل) بهترین مدل انتخاب گردد. بر اساس نتایج کادریدس و همکاران (۲۰۱۹) منحنی غلظت پلی فنول ها در طول زمان و نیز منحنی راندمان استخراج در زمان یک کاهش نمایی را نشان می دهد. مدل ریاضی درجه اول (رابطه ۱) معمولی ترین شکل مدل سینتیکی است [۷]:

$$C_t = C_{eq} (1 - e^{-K_A \times t}) \quad (1)$$

که در آن C_t برابر راندمان استخراج یا محتوی فنول کل عصاره استخراجی در زمان t بر حسب میلی گرم عصاره بر گرم گیاه یا میلی گرم معادل گالیک اسید بر گرم عصاره، C_{eq} برابر راندمان استخراج تعادلی یا اشباع یا محتوی فنول کل عصاره استخراجی تعادلی یا اشباع زمانی که t به سمت بی نهایت میل می کند (بر حسب میلی گرم عصاره بر گرم گیاه یا میلی گرم معادل گالیک اسید بر گرم عصاره)، t برابر زمان (بر حسب دقیقه) و K_A برابر ثابت سرعت استخراج کلی (بر حسب در دقیقه) است. فرآیند استخراج جامد-مایع را می توان به عنوان معکوس عملیات جذب در نظر گرفت، بنابراین مبدای معادلات سینتیکی جذب را می توان برای استخراج جامد-مایع بکار برد و مدل درجه دوم (رابطه ۲) بهترین تناسب را برای سرعت استخراج پیدا می کند [۷, ۳۰]:

$$C_{eq} = \frac{1}{K_2} \quad (8)$$

۲-۵- مدل سازی با شبکه عصبی مصنوعی

در سال‌های اخیر شبکه عصبی مصنوعی با الهام از جنبه ساختاریو عملکردی شبکه عصبی بیولوژیکی، مورد توجه قرار گرفته است و به‌عنوان ابزار بسیار قدرتمند برای پیش‌بینی رفتار یک سیستم معین، طراحی فرآیندهای جدید و تجزیه و تحلیل فرآیندهای موجود استفاده می‌شود. پیکربندی این شبکه شامل یک لایه ورودی (متغیرهای مستقل)، یک یا چند لایه پنهان و یک لایه خروجی (متغیرهای وابسته) است و هر یک از این لایه‌ها از تعدادی واحد پردازشی به هم پیوسته به نام نورون تشکیل شده است. این نورون‌ها با ارسال سیگنال به یکدیگر از طریق اتصالات وزن‌دار، با هم در ارتباط هستند [۱۹، ۳۱]. در این پژوهش، شبکه پرسپترون چندلایه به‌عنوان روش تحلیل غیرخطی انتخاب گردید؛ این شبکه با تغییر تعداد لایه‌ها و تعداد نورون‌ها در هر لایه، انعطاف‌پذیری و پیچیدگی را برای تقریب توابع غیرخطی به هر دقت دلخواه فراهم می‌کند [۲۹]. پیکربندی شبکه طراحی شده شامل یک لایه ورودی با ۴ نورون برای روش استخراج با حرارت‌دهی مقاومتی (گرادیان ولتاژ، زمان عصاره‌گیری، دمای عصاره‌گیری و نیز نسبت حلال آب به اتانول)، یک لایه پنهان با ۳۰-۱ نورون و یک لایه خروجی با ۲ نورون (راندمان استخراج و محتوی فنول کل) می‌باشد. انتخاب یک لایه پنهان معمولاً برای تقریب تابع غیرخطی پیوسته کافی است، زیرا لایه‌های پنهان بیشتر ممکن است باعث برآزش بیش از حد شوند [۲۹]. ۷۵ درصد داده‌های تجربی برای آموزش شبکه، ۱۵ درصد برای اعتبارسنجی و ۱۰ درصد نیز برای آزمایش شبکه استفاده گردید. داده‌های پیش‌بینی زمانی ثبت شد که کمترین مقدار میانگین مربعات خطا (MSE) پس از اجرای تکراری شبکه با استفاده از تعداد مختلف نورون‌های پنهان به دست آمد و برای این منظور از روش صحیح و خطا استفاده گردید تا هرگونه انحراف بین نتایج پیش‌بینی شده و تجربی به حداقل برسد. برای آموزش شبکه از الگوریتم پس انتشار لونیگ-مارکواریت استفاده شد. از جعبه ابزار شبکه عصبی در برنامه متلب (نسخه R2022a، ایالات متحده آمریکا) برای ایجاد و توسعه پرسپترون چند لایه استفاده شد. کمترین RMSE و

بالاترین R^2 به‌عنوان شاخص‌های بهترین عملکرد آموزشی مدل شبکه عصبی مصنوعی توسعه یافته استفاده شد.

۲-۶- تجزیه و تحلیل آماری و ارزیابی مدل

تمام آزمایش‌ها در سه تکرار انجام شد و تجزیه و تحلیل آماری با استفاده از نرم‌افزار SPSS (نسخه ۲۶، ایالات متحده آمریکا) انجام شد. متغیرهای مدل‌های سینتیکی با رگرسیون غیرخطی و با کمک جعبه ابزار برآزش داده در برنامه متلب (نسخه R2022a، ایالات متحده آمریکا) برآورد شد. برای ارزیابی خوب بودن برآزش هر مدل (سینتیکی یا شبکه عصبی مصنوعی)، از دو معیار ضریب تعیین (R^2) و ریشه میانگین مربعات خطا (RMSE) (رابطه (۹))، که معیاری برای دقت پیش‌بینی‌ها است، استفاده گردید:

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Exp - Pre)^2}{N}} \quad (9)$$

که Exp برابر مقدار تجربی، Pre برابر مقدار پیش‌بینی شده توسط مدل (سینتیکی یا شبکه عصبی مصنوعی) و N برابر تعداد مشاهدات ورودی است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مدل سینتیکی

مدل سازی سینتیکی در درک متغیرهای ترمودینامیکی، انتشار پیچیده و انتقال جرم موثر بر سرعت استخراج (عصاره و ترکیبات فنولی)، از اهمیت بالایی برخوردار است. این روش مدل سازی در فرآیندهای صنعتی سازی به‌منظور طراحی، ایجاد، کنترل فرایند و بهینه‌سازی استفاده می‌شود و می‌تواند اطلاعات مهمی از فرایند را در دسترس قرار دهند [۳۲]. در منابع مختلف مدل‌های تئوری، تجربی و نیمه تجربی مختلفی برای برآزش داده‌های تجربی در فرایند استخراج جامد-مایع استفاده گردیده است. همان‌طور که پیشتر گفته شد، در این پژوهش سه مدل سینتیکی برای برآزش داده‌های حاصل از استخراج با حلال عصاره غازی با روش حرارت‌دهی مقاومتی بکار برده شد و از شاخص‌های آماری RMSE و R^2 به‌منظور ارزیابی عملکرد مدل سینتیکی در برآزش داده‌های تجربی استفاده گردید. جدول ۱ مقادیر RMSE و R^2 را برای مدل‌های سینتیکی مختلف نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌گردد،

مدل پلگ به طور گسترده در مدل سازی فرایندهای مختلف غذایی مانند استخراج استفاده شده است [۷, ۳۳]. متغیرهای سینتیکی مدل پلگ در شرایط مختلف استخراج عصاره غازی در جدول ۲ نشان داده شده است.

دو مدل پلگ و درجه دوم با R^2 بالاتر از ۰/۹۵، برازش خوبی از داده های تجربی راندمان استخراج عصاره غازی انجام داده اند؛ با این حال مدل پلگ به سبب R^2 بیشتر (۰/۹۲۳-۰/۹۹۳) و RMSE کمتر (۰/۲۰۷-۰/۳۳۷) عملکرد بهتری در پیش بینی نتایج تجربی با حداقل میزان خطا داشت. از

Table 1 R^2 and RMSE values of the kinetic models for extraction yield at different extraction conditions.

Extraction parameters				Kinetic model					
				First-order kinetic model		Second-order kinetic model		Peleg's model	
Electrical Field (V/cm)	Temperature (°C)	Time (min)	Ethanol to water ratio (%)	R^2	RMSE	R^2	RMSE	R^2	RMSE
10	45	20	50	0.858	0.514	0.942	0.154	0.953	0.139
15	37.5	15	25	0.867	0.432	0.967	0.111	0.974	0.077
15	37.5	15	75	0.888	0.411	0.982	0.072	0.992	0.039
15	37.5	25	25	0.878	0.427	0.969	0.087	0.983	0.061
15	37.5	25	75	0.869	0.439	0.957	0.127	0.964	0.106
15	52.5	15	25	0.841	0.508	0.938	0.180	0.952	0.132
15	52.5	15	75	0.832	0.56	0.918	0.222	0.934	0.177
15	52.5	25	25	0.886	0.387	0.981	0.065	0.991	0.042
15	52.5	25	75	0.831	0.562	0.912	0.267	0.925	0.207
20	30	20	50	0.854	0.493	0.942	0.182	0.952	0.139
20	45	10	50	0.874	0.448	0.963	0.107	0.973	0.092
20	45	20	0	0.882	0.445	0.968	0.102	0.981	0.064
20	45	20	50	0.835	0.536	0.933	0.193	0.943	0.143
20	45	20	50	0.879	0.406	0.972	0.097	0.986	0.056
20	45	20	50	0.896	0.412	0.981	0.078	0.993	0.037
20	45	20	50	0.861	0.448	0.964	0.121	0.973	0.081
20	45	20	50	0.873	0.425	0.976	0.101	0.984	0.061
20	45	20	50	0.848	0.471	0.944	0.168	0.954	0.125
20	45	20	100	0.814	0.572	0.913	0.247	0.923	0.191
20	45	30	50	0.862	0.467	0.957	0.146	0.964	0.106
20	60	20	50	0.872	0.445	0.967	0.097	0.982	0.064
25	37.5	15	25	0.841	0.532	0.924	0.240	0.933	0.188
25	37.5	15	75	0.844	0.514	0.937	0.182	0.952	0.140
25	37.5	25	25	0.863	0.440	0.964	0.110	0.974	0.078
25	37.5	25	75	0.885	0.437	0.972	0.102	0.982	0.06
25	52.5	15	25	0.884	0.403	0.976	0.071	0.991	0.042
25	52.5	15	75	0.865	0.468	0.950	0.146	0.965	0.113
25	52.5	25	25	0.878	0.423	0.975	0.099	0.982	0.064
25	52.5	25	75	0.829	0.576	0.926	0.231	0.933	0.196
30	45	20	50	0.847	0.498	0.939	0.158	0.953	0.142
Average				0.861	0.471	0.954	0.141	0.965	0.107

ثابت ظرفیت و ثابت سرعت پلگ بیشتر بود. به طور مثال در صورت ثابت ماندن سایر متغیرها، با افزایش زمان استخراج از ۱۰ به ۳۰ دقیقه و تغییر گرادیان ولتاژ از ۱۰ به ۳۰ ولت بر سانتی متر، ثابت سرعت پلگ به ترتیب ۳۴/۰۷ و ۲۲/۴۷ درصد کاهش یافت و با افزایش نسبت اتانول به آب از ۰ تا ۱۰۰ درصد در صورت عدم تغییر سایر متغیرها سبب کاهش ۲۰/۸۴ درصدی ثابت سرعت پلگ گردید. با این حال تغییر دما از ۳۰

مقادیر بزرگتر K_2 یا همان ثابت ظرفیت پلگ دلالت بر حداکثر بازده دارد [۷]. با مشاهده نتایج، افزایش متغیرهای دما و زمان استخراج، نسبت اتانول به آب و نیز گرادیان ولتاژ تا مقادیر مشخصی سبب کاهش ثابت سرعت پلگ گردید که نشان دهنده تشدید فرایند استخراج عصاره از غازی و مترادف آن افزایش میزان استخراج عصاره غازی است. در میان متغیرها، تاثیر زمان استخراج و گرادیان ولتاژ بر تغییرات

به ۴۵ درجه سلسیوس تاثیر معنی‌داری بر ثابت سرعت پلگ نداشت ($p > 0.05$) و افزایش دما تا ۶۰ درجه سلسیوس در صورت ثابت ماندن سایر متغیرها، تنها سبب کاهش ۹/۳۲ درصدی ثابت سرعت پلگ شد.

Table 2 The effect of extraction parameters (electrical field, temperature, time, water to ethanol ratio) on the kinetic parameters of the Peleg's mode

C_{eq} (mg/ g)	B_0 (mg/ min g)	K_2 (g/mg)	K_1 (min g/mg)	Ethanol to water ratio (%)	Time (min)	Temperature (°C)	Electrical Field (V/cm)
90.37	55.07	0.01075	0.01816	50	20	45	10
89.73	55.68	0.01065	0.01796	25	15	37.5	15
97.08	59.92	0.01047	0.01669	75	15	37.5	15
93.78	62.03	0.01043	0.01612	25	25	37.5	15
95.82	66.23	0.01029	0.01510	75	25	37.5	15
90.55	57.94	0.01058	0.01726	25	15	52.5	15
93.82	63.05	0.01032	0.01586	75	15	52.5	15
97.35	64.35	0.01026	0.01554	25	25	52.5	15
97.80	69.78	0.01011	0.01433	75	25	52.5	15
94.67	63.82	0.01027	0.01567	50	20	30	20
89.48	51.47	0.01094	0.01943	50	10	45	20
95.92	60.61	0.01044	0.01650	0	20	45	20
95.15	63.53	0.01035	0.01574	50	20	45	20
99.87	63.82	0.01024	0.01567	50	20	45	20
100.06	64.85	0.01035	0.01542	50	20	45	20
93.85	64.06	0.01039	0.01561	50	20	45	20
94.62	65.96	0.01029	0.01516	50	20	45	20
98.55	65.15	0.01033	0.01535	50	20	45	20
103.86	76.57	0.00997	0.01306	100	20	45	20
97.82	78.06	0.00987	0.01281	50	30	45	20
102.22	70.37	0.01016	0.01421	50	20	60	20
90.67	55.46	0.01076	0.01803	25	15	37.5	25
94.13	61.58	0.01039	0.01624	75	15	37.5	25
101.55	75.82	0.00990	0.01319	25	25	37.5	25
106.62	93.46	0.00961	0.01070	75	25	37.5	25
95.15	58.34	0.01065	0.01714	25	15	52.5	25
99.83	65.96	0.01013	0.01516	75	15	52.5	25
104.14	81.30	0.00975	0.01230	25	25	52.5	25
109.76	90.99	0.00943	0.01099	75	25	52.5	25
99.40	71.02	0.01013	0.01408	50	20	45	30

به‌طور مثال افزایش زمان استخراج از ۱۰ به ۳۰ دقیقه سبب تغییر غلظت استخراج تعادلی از ۸۹/۴۸ به ۹۷/۸۲ میلی‌گرم عصاره در گرم گیاه می‌گردد که این امر تایید کننده اثر زمان بر راندمان استخراج است. شکل ۱ نمودار داده‌های تجربی به داده‌های پیش‌بینی شده توسط مدل پلگ را نشان می‌دهد. شکل کاملاً خطی این نمودار، نزدیکی نقاط به خط مستقیم و R^2 برابر ۰/۹۵۹۶ نشان‌دهنده برازش خوب داده‌های تجربی راندمان استخراج عصاره توسط مدل پلگ است.

مقادیر کوچک‌تر K_1 یا همان ثابت سرعت پلگ مترادف با سرعت بیشتر فرایند و استخراج سریع‌تر عصاره است، در حالی که افزایش زمان، فرصت لازم برای استخراج بیشتر عصاره را فراهم می‌نماید و این امکان را به‌وجود می‌آورد تا حلال به قسمت‌های داخلی عمیق نفوذ کند؛ افزایش گرادیان ولتاژ نیز با افزایش سرعت حرارت‌دهی و نیز افزایش اثر غیر حرارتی همراه است و سبب پارگی سریع‌تر دیواره سلولی می‌گردد [۱۴، ۱۷، ۱۹]. مقادیر غلظت استخراج تعادلی (C_{eq}) نیز در جدول ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌گردد،

داده های تجربی محتوی فنول کل عصاره غازی با استفاده از مدل های سینتیکی برازش گردید. همانطور که در جدول ۳ مشاهده می گردد مدل های درجه دوم و پلگ عملکرد بسیار خوبی در پیش بینی این شاخص کیفی عصاره داشتند (R^2 بالاتر از ۰/۹۴). امکان استفاده از هر دو مدل برای پیش بینی محتوی کل فنول وجود دارد ولی با این حال مدل درجه دوم توانست با ضریب R^2 بین ۰/۹۱-۰/۹۹۶ و RMSE بین ۰/۲۹-۰/۲۳۶ عملکرد مطلوب تری در پیش بینی محتوی فنول کل در بین همه مدل ها داشته باشد.

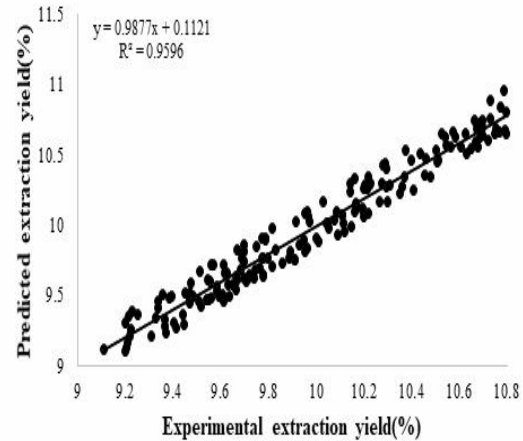


Fig 1 Dispersion curve for the measured and the predicted values of extraction yield (%).

Table 3 R^2 and RMSE values of the kinetic models for total phenol content at different extraction conditions.

Extraction parameters				Kinetic model					
				First-order kinetic model		Second-order kinetic model		Peleg's model	
Electrical Field (V/Cm)	Temperature (°C)	Time (min)	Ethanol to water ratio (%)	R	RMSE	R^2	RMSE	R^2	RMSE
10	45	20	50	0.830	0.374	0.949	0.169	0.936	0.214
15	37.5	15	25	0.863	0.345	0.979	0.069	0.945	0.129
15	37.5	15	75	0.878	0.299	0.991	0.038	0.978	0.088
15	37.5	25	25	0.884	0.308	0.985	0.081	0.963	0.111
15	37.5	25	75	0.866	0.373	0.969	0.104	0.936	0.151
15	52.5	15	25	0.852	0.374	0.941	0.170	0.925	0.189
15	52.5	15	75	0.815	0.439	0.942	0.175	0.911	0.230
15	52.5	25	25	0.885	0.295	0.991	0.055	0.959	0.134
15	52.5	25	75	0.822	0.462	0.927	0.224	0.911	0.295
20	30	20	50	0.827	0.388	0.939	0.123	0.919	0.198
20	45	10	50	0.854	0.348	0.973	0.073	0.953	0.153
20	45	20	0	0.871	0.301	0.988	0.084	0.965	0.119
20	45	20	50	0.844	0.392	0.949	0.155	0.911	0.213
20	45	20	50	0.891	0.306	0.977	0.051	0.957	0.094
20	45	20	50	0.892	0.265	0.992	0.029	0.976	0.134
20	45	20	50	0.871	0.332	0.979	0.109	0.935	0.167
20	45	20	50	0.875	0.300	0.979	0.087	0.971	0.152
20	45	20	50	0.845	0.354	0.941	0.117	0.924	0.184
20	45	20	100	0.828	0.461	0.910	0.236	0.897	0.285
20	45	30	50	0.846	0.351	0.951	0.107	0.941	0.153
20	60	20	50	0.865	0.286	0.989	0.069	0.967	0.095
25	37.5	15	25	0.820	0.435	0.932	0.169	0.903	0.246
25	37.5	15	75	0.824	0.367	0.953	0.183	0.939	0.216
25	37.5	25	25	0.871	0.350	0.978	0.082	0.942	0.150
25	37.5	25	75	0.883	0.279	0.984	0.066	0.947	0.154
25	52.5	15	25	0.892	0.287	0.996	0.051	0.965	0.124
25	52.5	15	75	0.858	0.35	0.956	0.128	0.941	0.163
25	52.5	25	25	0.873	0.297	0.984	0.067	0.973	0.142
25	52.5	25	75	0.831	0.423	0.922	0.170	0.916	0.239
30	45	20	50	0.844	0.397	0.958	0.142	0.930	0.234
Average				0.857	0.351	0.963	0.113	0.941	0.171

همان‌طور که مشاهده می‌گردد، با افزایش محتوی فنول کل عصاره غازی در اثر افزایش متغیرهای فرایند تا مقدار معینی، ثابت استخراج و سرعت استخراج اولیه به ترتیب کاهش و افزایش یافت. افزایش بیش از حد متغیرهای فرایند به خصوص زمان و گرادیان ولتاژ اثر تخریبی بر ترکیبات فنولی دارد، از این‌رو بیشترین مقدار ضریب سرعت استخراج اولیه و مربوط به تیماری با مقادیر متغیرهای ورودی میانی بود؛ با افزایش استخراج ترکیبات فنولی مقدار ثابت استخراج کاهش و مقدار ضریب سرعت استخراج اولیه افزایش می‌یابد. بیشترین ضریب سرعت استخراج اولیه (۹۴۸ میلی‌گرم بر گرم در دقیقه) مربوط به تیماری با گرادیان ولتاژ ۲۰ ولت بر سانتی‌متر، زمان استخراج ۲۰ دقیقه، دمای ۴۵ درجه سلسیوس و نسبت اتانول به آب ۵۰ درصد بود.

برای همه عوامل مورد مطالعه نمودار t/C_t به t منجر به ایجاد تابعی خطی گردید. خطی بودن توابع با مدل درجه دوم مطابقت دارد و امکان استفاده از آن را در تعیین مقادیر تجربی متغیرهای جنبشی فراهم می‌نماید. متغیرهای مدل درجه دوم با استفاده از داده‌های تجربی استخراج عصاره غازی در شرایط مختلف استخراج شامل دما و زمان استخراج، نسبت اتانول به آب و گرادیان ولتاژ تعیین گردید. در جدول ۴ متغیرهای سینتیکی خاص، مانند ثابت سرعت مرتبه دوم (k) و سرعت استخراج اولیه (h) که از طریق معادلات رگرسیون ریاضی برای شرایط مختلف استخراج گزارش گردیده است. با بررسی جدول ۴ مشخص می‌گردد که همه متغیرهای فرایند شامل زمان و دمای استخراج، نسبت اتانول به آب و گرادیان ولتاژ بر متغیرهای سینتیکی مدل درجه دوم تاثیر دارند؛ ولی با این‌حال گرادیان ولتاژ بیشترین تاثیر را بر این متغیرها دارد.

Table 4 The effect of extraction parameters (electrical field, temperature, time, water to ethanol ratio) on the kinetic parameters of the second order rate model (k and h are the extraction constant and initial extraction rate, respectively).

Electrical Field (V/cm)	Temperature (°C)	Time (min)	Ethanol to water ratio (%)	k (min g/mg. min)	h(mg/g.min)
10	45	20	50	6.50E-03	1.87E+01
15	37.5	15	25	4.58E-02	1.41E+02
15	37.5	15	75	6.99E-02	2.24E+02
15	37.5	25	25	7.49E-02	2.42E+02
15	37.5	25	75	9.70E-02	3.29E+02
15	52.5	15	25	7.27E-02	2.34E+02
15	52.5	15	75	7.89E-02	2.58E+02
15	52.5	25	25	8.81E-02	2.93E+02
15	52.5	25	75	1.05E-01	3.64E+02
20	30	20	50	1.76E-01	7.21E+02
20	45	10	50	9.65E-02	3.26E+02
20	45	20	0	6.79E-02	2.17E+02
20	45	20	50	1.97E-01	8.59E+02
20	45	20	50	2.02E-01	8.90E+02
20	45	20	50	1.92E-01	8.20E+02
20	45	20	50	2.09E-01	9.48E+02
20	45	20	50	2.02E-01	8.96E+02
20	45	20	50	2.05E-01	9.13E+02
20	45	20	100	1.21E-01	4.28E+02
20	45	30	50	1.56E-01	6.04E+02
20	60	20	50	1.86E-01	7.83E+02
25	37.5	15	25	1.21E-01	4.30E+02
25	37.5	15	75	1.44E-01	5.39E+02
25	37.5	25	25	1.63E-01	6.42E+02
25	37.5	25	75	1.81E-01	7.52E+02
25	52.5	15	25	1.18E-01	4.20E+02
25	52.5	15	75	1.46E-01	5.51E+02
25	52.5	25	25	1.59E-01	6.23E+02
25	52.5	25	75	1.82E-01	7.60E+02
30	45	20	50	1.67E-01	6.66E+02

شد. انتخاب متغیرهای شبکه عصبی مصنوعی بهینه با تغییر سیستمی مقدار آن در مرحله آموزش انجام شد. هنگامی که شبکه آموزش دید، وزن هر نورون در مدل شبکه عصبی مصنوعی ذخیره می‌گردد و برای تخمین بعدی استفاده می‌گردد. از مجموع ۳۰ تیمار با ۶ نقطه در فواصل زمانی مشخص، در مجموع ۱۸۰ داده تجربی راندمان استخراج و محتوای فنول کل در دسترس بود که به ترتیب ۱۳۵، ۲۷ و ۱۸ نقطه برای آموزش، اعتبارسنجی و آزمایش شبکه استفاده گردید. انتخاب تمامی مجموعه داده‌ها به صورت تصادفی انجام شد و در نهایت، حداقل خطا به عنوان معیاری برای تعیین بهترین مجموعه داده استفاده گردید. تقسیم داده‌ها به زیرمجموعه‌های آموزشی، اعتبارسنجی و آزمون به منظور تخمین عملکرد شبکه عصبی مصنوعی در پیش‌بینی داده‌های است که برای آموزش شبکه استفاده نمی‌شوند. به این ترتیب، قابلیت تعمیم مدل شبکه عصبی مصنوعی قابل ارزیابی است.

برای انتخاب مناسب‌ترین تابع انتقال برای سیستم، انواع مختلف توابع فعال‌سازی مورد بررسی قرار گرفت و در نهایت تابع *tansig* برای لایه مخفی و تابع *purelin* برای لایه خروجی بهترین عملکرد را در مقایسه با سایر توابع فعال‌سازی داشتند. پیکربندی‌های مختلفی با تعداد مختلف نورون در لایه پنهان مورد بررسی قرار گرفت و پیکربندی‌های با بیشترین R^2 و کمترین *RMSE* انتخاب گردید. در طول توسعه شبکه، کمترین خطاهای آموزش و آزمایش به عنوان معیارهای عملکرد بهترین پیکربندی به دست آمد. از آنجایی که افزایش تعداد دوره‌ها می‌تواند سبب بیش‌برازش^{۱۴} گردد [۲۷]، از این رو در حین ایجاد پیکربندی بهینه برای جلوگیری از این امر، تعداد دوره‌ها در حداقل ممکن محدود گردید. نتایج حاصل از بهترین پیکربندی‌ها در جدول ۵ نشان داده شده است.

بهترین پیکربندی شبکه عصبی پس از اجرای مکرر، شبکه‌ای با ۱۶ نورون در لایه پنهان، مومنتوم و نرخ یادگیری به ترتیب ۰/۶ و ۰/۱ به دست آمد. این پیکربندی دارای حداکثر ضریب تبیین (۰/۹۹۶) و حداقل ریشه میانگین مربعات خطا (۰/۰۲۱) بود. حداقل ریشه میانگین مربعات خطا برای مراحل آموزش، اعتبارسنجی و آزمایش به ترتیب برابر ۰/۲۲۱، ۰/۱۶۸ و ۰/۱۶۸ بود. ضریب تبیین برابر ۰/۹۹۵، ۰/۹۶۳ و ۰/۹۷۹ نیز به ترتیب برای مراحل آموزش، اعتبارسنجی و آزمایش بدست آمد.

داده‌های تجربی محتوی فنول کل عصاره حاصل از تیمارهای مختلف حرارت‌دهی مقاومتی پردازش گردید و به همراه داده‌های پیش‌بینی شده توسط مدل سینتیکی درجه دوم در منحنی پراکندگی ترسیم گردید. شکل ۲ تطابق خوبی بین داده‌های تجربی و پیش‌بینی را با R^2 برابر ۰/۹۶۲ را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌گردد نزدیکی نقاط به خط نشان‌دهنده دقت بالای پیش‌بینی است.

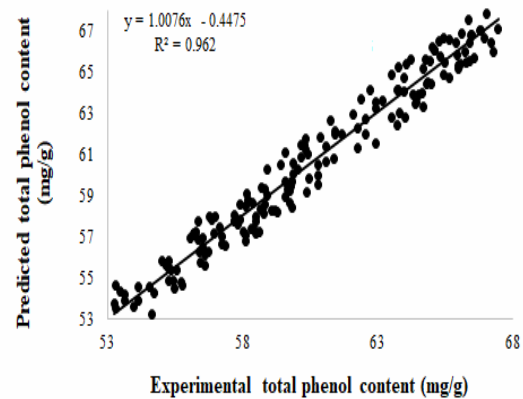


Fig 2 Dispersion curve for the measured and the predicted values of total phenol content (mg Gallic acid/ml).

۲-۳- شبکه عصبی مصنوعی

شبکه عصبی مصنوعی ابزار بهینه‌سازی، مدل‌سازی و شبیه‌سازی پیچیده است که به دلیل قابلیت‌های پیش‌بینی و تخمین قدرتمند، پتانسیل بالایی از خود نشان می‌دهد [۲۷]. در مطالعه حاضر رابطه غیرخطی بین چهار متغیر ورودی (مستقل) و دو پاسخ خروجی (خروجی‌های هدف) از طریق توسعه یک مدل مبتنی بر شبکه عصبی مصنوعی از طریق الگوریتم پس‌انتشار پیش‌خور توصیف گردید. شبکه با استفاده از داده‌های تجربی (راندمان استخراج و محتوای فنول کل) شامل یک لایه ورودی، یک لایه پنهان و یک لایه خروجی ایجاد گردید. تعداد نورون‌ها در لایه ورودی و خروجی مشخص و به ترتیب برابر ۴ (زمان و دمای استخراج، نسبت اتانول به آب و گرادیان ولتاژ) و ۲ (راندمان استخراج و محتوای فنول کل) بودند و در نتیجه انتخاب تنها محدود به تعیین تعداد مناسب نورون در لایه پنهان بود. به منظور به دست آوردن نتایج دقیق پیش‌بینی با شبکه عصبی مصنوعی، متغیرهای موثر بر عملکرد مانند تعداد لایه‌های پنهان، تعداد نورون در لایه پنهان و نرخ یادگیری بهینه

¹⁴over-fitting

Table 5 Performance evaluation of the best artificial neural network topologies.

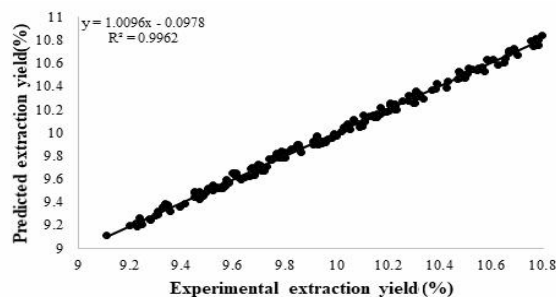
R ²	RMSE	Network topology	Network
0.993	0.032	4-3-2	Feed Forward Back Propagation (FFBP)
0.995	0.026	4-6-2	
0.992	0.048	4-8-2	
0.991	0.039	4-11-2	
0.985	0.065	4-13-2	
0.996	0.021	4-16-2	
0.992	0.043	4-17-2	
0.985	0.065	4-19-2	
0.982	0.078	4-22-2	
0.990	0.052	4-24-2	
0.989	0.051	4-25-2	
0.986	0.059	4-27-2	
0.993	0.035	4-29-2	
0.986	0.062	4-30-2	

تمام نقاط نزدیکتر به خط مستقیم قرار گرفتند، که نشان می‌دهد این مدل می‌تواند داده‌های تجربی را برای هر دو متغیر پاسخ (راندمان استخراج و محتوی فنول کل) با دقت و اعتبار قابل اعتماد پیش‌بینی کند.

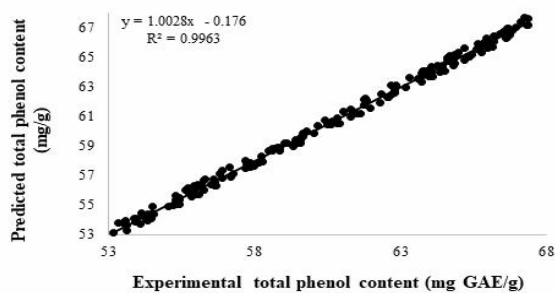
۳-۳- مقایسه مدل‌های سینتیکی و شبکه عصبی مصنوعی

برای مقایسه مدل‌های سینتیکی و شبکه عصبی مصنوعی از دو معیار ضریب تبیین (R^2) و ریشه میانگین مربعات خطا (RMSE) به‌عنوان شاخص آماری استفاده شد. مقدار ضریب تبیین برای مدل سینتیکی و شبکه عصبی مصنوعی در پیش‌بینی راندمان استخراج به ترتیب برابر ۰/۹۶۵ و ۰/۹۹۶ و برای محتوی فنول کل نیز به ترتیب برابر ۰/۹۶۳ و ۰/۹۹۶ بود که نشان‌دهنده دقت و توانایی پیش‌بینی بهتر مدل شبکه عصبی مصنوعی است. علاوه بر این، مقادیر ریشه میانگین مربعات خطا برای مدل سینتیکی و شبکه عصبی مصنوعی در پیش‌بینی راندمان استخراج به ترتیب برابر ۰/۱۰۷ و ۰/۰۲۱ و برای محتوی فنول کل نیز به ترتیب برابر ۰/۱۱۳ و ۰/۰۲۱ تعیین شد. انحراف بیشتر بین مقادیر پیش‌بینی‌شده و واقعی (باقیمانده‌ها) در مدل سینتیکی نسبت به مدل شبکه عصبی مصنوعی مشاهده شد و مدل شبکه عصبی مصنوعی باقی‌مانده‌های پایدار را با تغییرات نسبتاً کمی نشان داد. نتایج نشان می‌دهد هر دو مدل پیش‌بینی‌های خوبی ارائه کردند، ولی شبکه عصبی مصنوعی ظرفیت پیش‌بینی بهتری در مقایسه با مدل سینتیکی دارد که به توانایی‌های آن برای تقریب سیستم‌های غیرخطی مربوط می‌شود. این نتایج نشان داد که مدل شبکه

همان‌طور که انتظار می‌رفت، بهترین نتایج برای داده‌های آموزش به دست آمده است. همه این نتایج نشان می‌دهد که شبکه عصبی مصنوعی می‌تواند با موفقیت میزان راندمان استخراج عصاره غازی با استفاده از روش حرارت‌دهی مقاومتی و نیز محتوی فنول کل آن را پیش‌بینی نماید. مقادیر پیش‌بینی‌شده توسط مدل شبکه عصبی مصنوعی برابر مقادیر تجربی هر دو متغیر پاسخ رسم شد. تناسب بین پاسخ آزمایشی و پیش‌بینی توسط مدل شبکه عصبی مصنوعی در شکل ۶ نشان داده شده است.



(a)



(b)

Fig 3 Comparison of the experimental data with those predicted by the ANN model: (a) extraction yield (%), (b) total phenol content (mg GAE/ml).

۵- منابع

- [1] González-Centeno, M., et al., Effect of power ultrasound application on aqueous extraction of phenolic compounds and antioxidant capacity from grape pomace (*Vitis vinifera* L.): Experimental kinetics and modeling. *Ultrasonics sonochemistry*, 2015. 22: p. 506-514.
- [2] Zangeneh, M.M., et al., Hepatoprotective and hematoprotective effects of *Falcaria vulgaris* aqueous extract against CCl₄-induced hepatic injury in mice. *Comparative Clinical Pathology*, 2018. 27(5): p. 1359-1365.
- [3] Zangeneh, M.M., et al., Antidiabetic, hepatoprotective and nephroprotective effects of the aqueous extract of *Falcaria vulgaris* in diabetic male mice. *Archives of Biological Sciences*, 2018. 70(4): p. 655-664.
- [4] Monfared, K.E., Z. Rafiee, and S. Jafari, Phenolic content and antioxidant activity of *Falcaria vulgaris* extracts. *Analytical Chemistry Letters*, 2012. 2(3): p. 159-170.
- [5] Goorani, S., et al., Assessment of antioxidant and cutaneous wound healing effects of *Falcaria vulgaris* aqueous extract in Wistar male rats. *Comparative Clinical Pathology*, 2019. 28(2): p. 435-445.
- [6] Jalili, C., et al., Effect of *Falcaria vulgaris* extracts on sperm parameters in diabetic rats. *Andrologia*, 2018. 50(10): p. e13130.
- [7] Kaderides, K., et al., Microwave-assisted extraction of phenolics from pomegranate peels: Optimization, kinetics, and comparison with ultrasounds extraction. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 2019. 137: p. 1-11.
- [8] Hashemi, S.M.B., et al., Voltage and NaCl concentration on extraction of essential oil from *Vitex pseudonegundo* using ohmic-hydrodistillation. *Industrial Crops and Products*, 2019. 141: p. 111734.
- [9] Roohi, R. and S.M.B. Hashemi, Experimental and computational fluid dynamics modeling of *Satureja khuzestanica* essential oil extraction during ohmic - hydrodistillation. *Journal of Food Process Engineering*, 2019. 42: p. e13083.
- [10] Gavahian, M., Y.-T. Lee, and Y.-H. Chu, Ohmic-assisted hydrodistillation of citronella oil from Taiwanese citronella grass: Impacts on the essential oil and extraction medium. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2018. 48: p. 33-41.
- [11] Gavahian, M. and A. Farahnaky, Ohmic-assisted hydrodistillation technology: A

عصبی مصنوعی در مقایسه با مدل سینتیکی به‌عنوان یک ابزار مدل‌سازی برای داده‌های غیرخطی راندمان استخراج عصاره غازی و محتوی فنول کل این عصاره، پیش‌بینی‌کننده بسیار بهتر و دقیق‌تری است. رویکرد شبکه عصبی مصنوعی انعطاف‌پذیر است و اجازه می‌دهد تا داده‌های تجربی جدید را برای ساخت یک مدل قابل اعتمادتر افزود. بنابراین تفسیر داده‌های استخراج عصاره غازی با کمک حرارت‌دهی مقاومتی از طریق فرآیند معماری شبکه عصبی مصنوعی منطقی‌تر و قابل اعتمادتر خواهد بود. برتری پیش‌بینی‌کننده مدل شبکه عصبی مصنوعی نسبت به مدل سینتیکی برای برازش داده‌ها و قابلیت تخمین قبلاً در مطالعات پیشین نشان داده شده است [۱۹].

۴- نتیجه‌گیری کلی

در مطالعه حاضر رویکردهای مدل‌سازی سینتیکی و شبکه عصبی مصنوعی برای مدل‌سازی و پیش‌بینی راندمان عصاره غازی و محتوی فنول کل آن در روش حرارت‌دهی مقاومتی استفاده گردید. در بین مدل‌های سینتیکی اگرچه هر سه مدل درجه اول، درجه دوم و پلگ میانگین ضریب R^2 بالاتر از ۰/۸۵ را در پیش‌بینی راندمان استخراج عصاره غازی و محتوی فنول کل آن داشتند، با این حال مدل‌های درجه دوم و پلگ به واسطه میانگین ضریب R^2 بالاتر از ۰/۹۴ عملکرد قابل قبول‌تری در تخمین نتایج تجربی نشان دادند. مدل پلگ با R^2 بین ۰/۹۹۳-۰/۹۲۳ و RMSE بین ۰/۲۰۷-۰/۰۳۷ و مدل درجه دوم با ضریب R^2 بین ۰/۹۹۶-۰/۹۱ و RMSE بین ۰/۲۳۶-۰/۰۲۹ به‌ترتیب بهترین عملکرد را در پیش‌بینی راندمان استخراج عصاره غازی و محتوی فنول کل عصاره داشتند. نتایج مدل‌سازی با شبکه عصبی مصنوعی مشخص نمود که شبکه‌ای با پیکربندی ۲-۱۶-۴ یعنی ۴ نورون در لایه ورودی، ۱۶ نورون در لایه پنهان و ۲ نورون در لایه خروجی، دقیق‌ترین پیش‌بینی از راندمان استخراج عصاره و محتوی فنول کل را با حداکثر ضریب R^2 (۰/۹۹۶) و حداقل RMSE (۰/۰۲۱) فراهم آورد. پس از انجام آزمون‌های آموزشی و اعتبارسنجی مدل شبکه عصبی مصنوعی مقادیر ضریب تبیین بالاتر و ریشه میانگین مربعات خطا کمتری را در مقایسه با مدل‌های سینتیکی نشان داد. از این‌رو شبکه عصبی مصنوعی از نظر قابلیت تخمین و پیش‌بینی قابلیت بهتری دارد.

- [22] Stankovic, M., et al., Kinetics of extraction of resinoids from overground parts of sweet clover (*Melilotus officinalis* L.). JOURNAL-SERBIAN CHEMICAL SOCIETY, 1994. 59: p. 735-735.
- [23] Pekic, B., et al., Investigation of extraction kinetics of glycoside from leaves of *Digitalis lanata* Ehrh. Pharmazeutische Industrie, 1988. 50(8): p. 984-986.
- [24] Cacace, J. and G. Mazza, Mass transfer process during extraction of phenolic compounds from milled berries. Journal of Food Engineering, 2003. 59(4): p. 379-389.
- [25] Ponomaryov, V., Medicinal herbs extraction. Medicina, Moscow, 1976.
- [26] Peleg, M., An empirical model for the description of moisture sorption curves. Journal of Food science, 1988. 53(4): p. 1216-1217.
- [27] Ciric, A., et al., Response surface methodology and artificial neural network approach for the optimization of ultrasound-assisted extraction of polyphenols from garlic. Food and Chemical Toxicology, 2020. 135: p. 110976.
- [28] Simić, V.M., et al., Optimization of microwave-assisted extraction of total polyphenolic compounds from chokeberries by response surface methodology and artificial neural network. Separation and Purification Technology, 2016. 160: p. 89-97.
- [29] Cheok, C.Y., et al., Optimization of total phenolic content extracted from *Garcinia mangostana* Linn. hull using response surface methodology versus artificial neural network. Industrial crops and products, 2012. 40: p. 247-253.
- [30] Goula, A.M., Ultrasound-assisted extraction of pomegranate seed oil—Kinetic modeling. Journal of Food Engineering, 2013. 117(4): p. 492-498.
- [31] Sinha, K., et al., Modeling of microwave-assisted extraction of natural dye from seeds of *Bixa orellana* (Annatto) using response surface methodology (RSM) and artificial neural network (ANN). Industrial Crops and Products, 2013. 41: p. 165-171.
- [32] Patil, D.M. and K.G. Akamanchi, Microwave assisted process intensification and kinetic modelling: Extraction of camptothecin from *Nothapodytes nimmoniana* plant. Industrial crops and products, 2017. 98: p. 60-67.
- [33] Shirsath, S., et al., Intensification of extraction of curcumin from *Curcuma amada* using ultrasound assisted approach: Effect of different operating parameters. Ultrasonics Sonochemistry, 2017. 38: p. 437-445.
- review. Trends in Food Science & Technology, 2018. 72: p. 153-161.
- [12] Mojtahed Zadeh Asl, R., et al., Study of two-stage ohmic hydro-extraction of essential oil from *Artemisia aucheri* Boiss.: Antioxidant and antimicrobial characteristics. Food Research International, 2018. 107: p. 462-469.
- [13] Gavahian, M. and Y.-H. Chu, Ohmic accelerated steam distillation of essential oil from lavender in comparison with conventional steam distillation. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2018. 50: p. 34-41.
- [14] Jafari, R., M. Zandi, and A. Ganjloo, Effect of ultrasound and microwave pretreatments on extraction of anise (*Pimpinella anisum* L.) seed essential oil by ohmic-assisted hydrodistillation. Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants, 2022: p. 100418.
- [15] Marcos Camargo Knirscha, et al., Ohmic heating. 2010.
- [16] Zandi, M., A. Ganjloo, and M. Bimakr, Kinetic modeling and optimization of musk willow (*Salix aegyptiaca* L.) essential oil extraction process of using ultrasound assisted hydrodistillation. Journal of food science and technology (Iran), 2022. 18(121): p. 93-106.
- [17] Zandi, M., A. Ganjloo, and M. Bimakr, Ohmic assisted hydrodistillation extraction of musk willow (*Salix aegyptiaca* L.) essential oil and artificial neural network modeling of extraction kinetic. Journal of food science and technology (Iran), 2021. 18(120): p. 173-186.
- [18] Da Porto, C. and A. Natolino, Extraction kinetic modelling of total polyphenols and total anthocyanins from saffron floral bio-residues: Comparison of extraction methods. Food Chemistry, 2018. 258: p. 137-143.
- [19] Karami, P., M. Zandi, and A. Ganjloo, Mathematical, fuzzy logic and artificial neural network modeling of extraction kinetics of essential oil from aerial parts of yarrow (*Achillea millefolium* L.) using ohmic-assisted hydrodistillation. Journal of food science and technology (Iran), 2022. 19(123): p. 341-354.
- [20] Qu, W., Z. Pan, and H. Ma, Extraction modeling and activities of antioxidants from pomegranate marc. Journal of food engineering, 2010. 99(1): p. 16-23.
- [21] Lazar, L., et al., Kinetic modeling of the ultrasound-assisted extraction of polyphenols from *Picea abies* bark. Ultrasonics sonochemistry, 2016. 32: p. 191-197.



Kinetic modeling and artificial neural network approach for the modelling of Ohmic-assisted extraction of *Falcaria vulgaris* extract

Hassanloofard, Z. ¹, Gharekhani, M. ², Zandi, M. ^{3*}, Roufegarinejad, L. ⁴, Ganjloo, A. ³

1. PhD student, Department Food Science and Technology, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran.
2. Assistant Professor, Department Food Science and Technology, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran.
3. Associate Professor, Department of Food Science and Engineering, Faculty of Agriculture, University of Zanjan, Zanjan, Iran.
4. Associate Professor, Department Food Science and Technology, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran.

ABSTRACT

Analysis of the extraction modelling for natural compounds is essential for industrial application. In the present paper, ohmic-assisted extraction was investigated for the extraction of *Falcaria vulgaris* extract. This study was performed in order to express the effect of some specific parameters (as: voltage gradient, ethanol to water ratio, extraction time and temperature) on the extraction yield and total phenolic content (TPC). Kinetics models (first-order, second-order and plleg models) and artificial neural network were used for modeling ohmic-assisted extraction process. Kinetic study plays a very important role in evaluating the extraction process because it allows estimation of the cost-effectiveness of the process in saving time, money and energy. The results showed that the second-order and plleg's kinetic models respectively, were successfully predicted the value of the total phenol content of the extract and extraction yield in all experiments. The correlation coefficient between experimentally obtained extraction yield and total phenolic content and values predicted by artificial neural network (4-16-2) were 0.995 for training, 0.963 for validation, and 0.979 for testing, indicating the good predictive ability of the model. The artificial neural network model had a higher prediction efficiency than the kinetic models. Artificial neural network can reliably model the process with better predictive and estimation capabilities than the kinetic's models.

ARTICLE INFO

Article History:

Received 2022/ 09/ 13
Accepted 2022/ 12/ 12

Keywords:

Falcaria vulgaris,
Extraction,
Ohmic heating,
Artificial neural network,
kinetic's model.

DOI: 10.22034/FSCT.19.131.173
DOR: 20.1001.1.20088787.1401.19.131.14.5

*Corresponding Author E-Mail:
Zandi@znu.ac.ir