

بررسی سینتیک استخراج نشاسته از سیب زمینی با مدل های تحلیلی و تجربی، با به کارگیری الگوریتم ژنتیک

ریحانه حسن زاده^۱، بهروز عباسی سورکی^{۲*}، جواد صیاد امین^۳

۱- دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

۲- دانشیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

۳- استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

(تاریخ دریافت: ۹۴/۰۲/۲۷ تا تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۹/۱۸)

چکیده

در این مقاله سینتیک انتقال جرم در حین استخراج نشاسته و همچنین جذب همزمان رطوبت در نمونه های سیب زمینی در یک دستگاه استخراج ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت. به منظور در دست داشتن هندسه ای مشخص برای مدل سازی مسئله، نمونه ها به صورت تیغه های بسیار نازک برش زده شدند. غلظت رطوبت و نشاسته در بازه های زمانی متفاوت تا حداکثر پنج ساعت در سه دمای ۳۰، ۴۵ و ۵۵°C اندازه گیری شدند و ضرایب نفوذ مواد با برازش حل تحلیلی قانون دوم نفوذ فیک بر داده های تجربی به دست آمد. همچنین ۸ مدل تجربی مختلف بر داده های آزمایشگاهی برازش شده و سینتیک نفوذ پیش بینی شده توسط دقیق ترین مدل توانی به دست آمده، با حل تحلیلی مسئله مقایسه شد. در تمام مراحل جهت تحلیل رگرسیون و تعیین ضرایب معادلات از الگوریتم ژنتیک استفاده شد. با مقایسه ی ضریب تعیین (R^2)، ریشه ی متوسط مربعات خطا (RMSE) و متوسط خطای نسبی (MRE) بین معادلات، نتیجه گرفته شد که مدل پیچ با مقدار R^2 برابر با ۰/۹۸۲، MRE برابر ۰/۱۲۴ و RMSE برابر ۰/۱۹۱ دقیق ترین مدل برای پیش بینی سینتیک استخراج است. ضرایب نفوذ اجزا نیز در محدوده 10^{-11} تا 10^{-10} م^۲/ثانیه پیش بینی شدند.

کلیدواژگان: سیب زمینی، نشاسته، انتقال جرم، مدل سازی ریاضی، الگوریتم ژنتیک

* مسئول مکاتبات: b.abbasi@guilan.ac.ir

۱- مقدمه

سیب‌زمینی یکی از مهم‌ترین غذاهای گیاهی در جهان بوده و تحت بسیاری از شرایط آب‌وهوایی و در دامنه‌ی گسترده‌ای از انواع خاک‌ها رشد می‌کند [۱]. ترکیب شیمیایی سیب‌زمینی از گونه‌ای به گونه‌دیگر تفاوت می‌کند؛ اما عمدتاً ۶۳ تا ۸۷ درصد سیب‌زمینی را آب، ۱۳ تا ۳۰ درصد آن را کربوهیدرات، ۰/۷ تا ۴/۶ درصد آن را پروتئین، ۰/۰۲ تا ۰/۹۶ لیپیدها و حدود ۰/۴۴ از آن را خاکستر تشکیل می‌دهد [۲]. بیشترین حجم ماده‌ی خشک سیب‌زمینی (حدود ۷۷٪) از نشاسته تشکیل شده‌است [۳]. نشاسته‌ی سیب‌زمینی و مشتقاتش در مقایسه با نشاسته‌ی به‌دست آمده از سایر منابع همچون ذرت، گندم و برنج خصوصیات منحصر به فردی را از جمله دمای پایین ژلاتینه شدن، استحکام بالا، شفافیت و یکدستی خمیر، طعم قابل قبول [۳]، بزرگی اندازه گرانول، خلوص بالا [۱]، خواص خوب رئولوژیکی و ... داراست و به همین علت مصارف عمده‌ای در صنایع غذایی، چسب‌سازی، کاغذسازی و نساجی دارد [۳]. روش‌های صنعتی استخراج نشاسته بسته به میزان سرمایه و تجهیزات متفاوت هستند [۳]. فرایند استخراج جامد - مایع^۱ یا لیچینگ^۲ به حل شدن یک یا چند جزء از جامد در حلال مخصوص، به دلیل انحلال‌پذیری بالاتر نسبت به سایر اجزای ترکیب اطلاق می‌شود [۴]. محصولات طبیعی بسیاری با استفاده از لیچینگ از منابع زیستی خود جدا می‌شوند که از جمله می‌توان استخراج قند از چغندر قند با آب داغ، استخراج روغن‌های گیاهی از دانه‌های روغنی، بازیابی تانن از پوست درختان با آب و استخراج بسیاری از ترکیبات دارویی را از ریشه و برگ گیاهان نام برد [۵]. دیواره‌ی سلولی در مواد زیستی مثل یک غشاء نیمه تراوا عمل می‌کند. وقتی که گیاهان در معرض یک حلال قرار می‌گیرند، جریان‌های غیرهمسویی از اجزاء متعدد حل‌شونده و همچنین رطوبت به داخل و خارج از بافت آن‌ها به طور همزمان به وجود می‌آید [۶]. با توجه به پیچیدگی فرایندهای شیمیایی و عدم امکان انجام آزمایش در تمامی شرایط و محدوده‌های دمایی و زمانی، دانستن اطلاعات انتقال جرم فرایند، از نقطه نظر طراحی‌های مهندسی و

جنبه‌های صنعتی مسئله‌ای مهم و ضروری به شمار می‌رود. بررسی‌های تجربی و تئوری زیادی در مورد جذب رطوبت در مواد غذایی و همچنین استخراج اجزای حل‌شونده از منابع طبیعی انجام گرفته‌است. در عملیات استخراج با حلال به صورت ناپیوسته^۳، دو مکانیزم کلی نفوذ وجود دارد: نفوذ داخلی و نفوذ خارجی؛ که نفوذ داخلی در اثر اختلاف بین غلظت اجزای فعال در ماتریس گیاه و توده حلال، رخ داده و توسط قانون فیک بیان می‌شود. در تحقیقات بیشماری برای مدل‌سازی استخراج با حلال و جذب رطوبت توسط مواد غذایی، معادلات دیفرانسیلی بر اساس قانون دوم نفوذ فیک^۴ به دست آمده و حل این معادلات به روش‌های تحلیلی^۵ و یا عددی^۶ انجام شده است [۷-۱۷].

از آنجا که حل تحلیلی معادلات حاکم بر سیستم، کاری زمان بر و پیچیده است، در بسیاری موارد با وجود امکان استفاده از روش‌های تحلیلی به علت پیچیدگی ترجیح داده می‌شود تا از مدل‌های تجربی و ساده‌تر با ایجاد میزان قابل قبولی از خطا، بهره گرفته شود. خصوصاً زمانی که استخراج با کمک تمهیداتی مثل اعمال فراصوت، مایکروویو و الکتريسيته بهبود یابد، با روش‌های تحلیلی نمی‌توان کاملاً فرایند را توصیف نمود [۱۱]. تا به حال در چندین مقاله از مدل‌های تجربی لایه نازک برای مدل‌سازی انتقال جرم رطوبت، حین خشک کردن مواد غذایی مختلف و در انواع متفاوت خشک‌کن‌ها استفاده شده‌است. با مراجعه به مقالات حاضر می‌توان مشاهده کرد که در هر کدام بسته به نوع سیستم، یکی از این مدل‌ها جواب‌گوی بهتری برای مدل‌سازی فرایند بوده و نسبت به سایر مدل‌ها خطای کمتری دارد. ارنتورک و همکارش برای مدل‌سازی خشک شدن هویج در دماها، سرعت‌های هوا و ضخامت‌های نمونه متفاوت از شبکه عصبی و همچنین چهار مدل تجربی مختلف استفاده نمودند. ایشان برای بهینه کردن ضرایب مدل‌ها از الگوریتم ژنتیک استفاده کرده و نهایتاً نشان دادند که مدل پیچ^۷ اصلاح شده بهترین برازش را بر داده‌های تجربی دارد [۱۸]. جعفری و همکارانش برای مدل‌سازی خشک شدن پیاز در یک بستر سیالی شده با هوا با دماها و سرعت‌های متفاوت

3. batch

4. Fick's second law of diffusion

5. Analytical

6. Numerical

7. Page

1. Solid-Liquid Extraction

2. Leaching

نمونه‌های ورقه‌ای در دماهای مختلف در معرض حلال آب خالص قرار گرفتند و لیچینگ نشاسته از سیب‌زمینی و همچنین جذب همزمان رطوبت که یک رخداد معمول در فرایندهای غوطه‌ورسازی گیاهان در مایعات است مورد بررسی قرار گرفت. با برآزش حل تحلیلی قانون دوم نفوذ فیک بر داده‌های تجربی در پژوهش قبلی [۱۵]، ضرایب نفوذ نشاسته و رطوبت در سه دما به‌دست آمد. در پژوهش پیش رو به منظور انتخاب یک معادله ساده و دقیق برای پیش‌بینی سینتیک نفوذ اجزا در این فرایند، هشت مدل تجربی از مقالات گردآوری و ضرایبشان با استفاده از ابزار الگوریتم ژنتیک تعیین شد. خطاها و دیگر پارامترهای آماری در همه‌مدل‌ها مورد ارزیابی و مقایسه قرار گرفتند و بهترین مدل بر اساس کمترین میزان خطا و بالاترین مقدار ضریب تعیین، انتخاب شد.

۱-۱- مدل‌سازی انتقال جرم با روش تحلیلی

نمونه‌ها با ضخامت ۲۱ در معرض حلالی با حجم محدود قرار می‌گیرند (I در محاسبات نصف ضخامت تیغه است) و اجازه داده می‌شود تا استخراج مواد از داخل تیغه‌ها به درون مایع صورت گیرد. با هم خوردن مداوم حلال، غلظت اجزا در کل حلال یکنواخت فرض می‌شود. نفوذ ناپایا و تک‌بعدی در یک تیغه با نسبت سطح به ضخامت بالا، به وسیله قانون دوم نفوذ فیک بیان می‌شود. معادلات **Reference source Error** تا **Reference source not found** بیان‌کننده‌ی معادله‌ی دیفرانسیل کلی و شرایط مرزی حاکم بر مسئله در این حالت هستند.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

$$C(x,0) = C_0 \quad \text{at} \quad t=0$$

$$V_L \frac{\partial C}{\partial t} = +2AD_e \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{at} \quad x=-l$$

$$V_L \frac{\partial C}{\partial t} = -2AD_e \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{at} \quad x=+l$$

در روابط فوق حرف C بدون بالاوند بیانگر غلظت در داخل تیغه‌ی جامد و CL نشانگر غلظت جزء در محلول است. کرانک

جریان، از منطق فازی و شبکه عصبی با موفقیت استفاده نموده و خروجی مدل را با نتایج مدل‌سازی با نه مدل تجربی مختلف مقایسه کردند [۱۹]. ایشان نتیجه گرفتند که مدل تقریب نفوذ^۸ بیشترین عملکرد را در پیش‌بینی رفتار داده‌های تجربی کار ایشان دارد. میهالسیا و همکارانش^۹ برای مدل‌سازی خشک شدن ورقه‌های هویج که یک بار از قبل در آب پنیر^{۱۰} غلیظ قرار داده شده بودند و یک بار بدون این عملیات خشک شدند، از قانون فیک و مدل هندرسون-پابیس^{۱۱} استفاده نمودند. انرژی اکتیواسیون کمتر و ضریب نفوذ بالاتر با انجام عملیات آبیگری اسمزی در آب پنیر به دست آمد [۲۰]. همچنین با افزایش دما ضریب نفوذ در هر دو حالت افزایش یافت. سونمت^{۱۲} و همکاران برای پیش‌بینی رفتار نمونه‌های ورقه‌ای هویج حین خشک شدن و همچنین بررسی اثر دما، سرعت هوا و ضخامت نمونه‌ها از بین ۱۴ مدل تجربی مختلف مدل میدیلی و همکاران^{۱۳} را مناسب دانستند [۲۱]. همچنین در چند مقاله برای تعیین ضریب نفوذ خشک شدن نمونه‌های سیب‌زمینی از قانون فیک و جهت مدل‌سازی و بررسی اثر پارامترها از مدل‌های تجربی پیچ استفاده شده‌است. از جمله آغباشلو و همکاران برای مطالعه اثر سرعت هوا و دما [۲۲]، باکال^{۱۴} و همکارانش برای تعیین اثرات دما، سرعت و شکل نمونه‌ها [۲۳] و درویشی و همکاران جهت بررسی اثر قدرت امواج [۲۴] بر سینتیک خشک کردن سیب‌زمینی از قانون فیک و مدل پیچ استفاده کردند. مدل‌های خشک کردن لایه نازک بر اساس قانون دوم نفوذ فیک به دست آمده و در صورت برقراری شرایط مشابه در مسئله، علاوه بر پدیده خشک کردن قابل تعمیم به سایر فرایندهای تحت نفوذ مانند استخراج با حلال و جذب رطوبت توسط مواد غذایی نیز هستند.

در این تحقیق فرایند استخراج نشاسته از سیب زمینی در یک فرایند ناپیوسته مورد مطالعه‌ی تجربی قرار گرفته و انتقال جرم اجزا با دو روش تحلیلی و تقریبی مدل‌سازی شده است. در روشی که به‌صورت آزمایشگاهی مورد استفاده قرار گرفت

8. Approximation of diffusion
9. Mihalcea
10. Whey
11. Hendreson-Pabis
12. Sonmete
13. Midilli et al.
14. Bakal

را به دست آورد. برای حالت دیگر که رطوبت به داخل صفحه جذب می‌شود، موازنه‌ی جرم به صورت زیر خواهد بود:

$$\frac{V_s C_\infty}{V_L C_0^L} = \frac{1}{1+\alpha}$$

نیز میزان نهایی جزء جذب شده به داخل صفحه و

$$V_L C_0^L$$

وزن اولیه‌ی جزء در داخل محلول و در این تحقیق، وزن خالص آب در ابتدای فرایند است. برای پیش‌بینی میزان جذب

مواد نیز می‌توان از رابطه‌ی کلی کرانک **Reference !Error**

source not found استفاده نمود، به شرط آنکه به جای Mt

از مقدار جزء جذب شده در زمان t و به جای ∞M از مقدار نهایی جذب شده استفاده شود. پس از معلوم شدن مقدار α برای

هر جزء در هر دما، از معادله‌ی **Reference !Error**

source not found مقادیر qn نیز به دست خواهند آمد. در

این تحقیق پس از تعیین مقادیر پارامترهای α و qn ، داده‌های

تجربی غلظت بی‌بعد بر بیش از ۶ جمله از معادله **!Error**

Reference source not found برازش شده و با تعیین

پارامتر زمان بی‌بعد (τ) طبق معادله‌ی **Reference !Error**

source not found ضرایب نفوذ مواد محاسبه شدند.

۱-۲- مدل‌های تجربی

در این تحقیق، چند مدل تجربی که شامل وابستگی ساده‌ای از غلظت متوسط نسبت به زمان هستند، از مقالات گردآوری و در

جدول (۱) فهرست شده‌اند [۱۸، ۲۵].

در سال ۱۹۴۸ راه حلی را برای این مسئله، بر حسب وزن حل‌شونده‌ای که در زمان t از نمونه خارج می‌شود (Mt) به صورت کسری از مقدار وزن تعادلی استخراج ماده‌ی حل‌شونده (∞M) ارائه داد [۱۰]:

$$\bar{\varphi}(\tau) = 1 - \frac{M_t}{M_\infty} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\alpha(1+\alpha)}{1+\alpha+\alpha^2 q_n^2} \exp(-q_n^2 \tau)$$

که در معادله جملات qn ریشه‌های مثبت و غیر صفر معادله‌ی زیر هستند [۱۰]:

$$\tan q_n = -\alpha q_n$$

پارامترهای بی‌بعد معادله به صورت زیر بیان می‌شوند:

$$\bar{\varphi} = \frac{\bar{C} - \bar{C}_e}{\bar{C}_0 - \bar{C}_e}, \quad \tau = \frac{D_e t}{l^2}$$

در حل مسئله فوق نسبت غلظت روی سطح به غلظت محلول برابر پارامتر K در نظر گرفته و گاهی جهت ساده‌سازی، فرض می‌شود که برابر یک است؛ در صورتی که این فرض ممکن است کاملاً صحیح نباشد [۱۰].

α بر حسب کسری از حل‌شونده که در حال تعادل از تیغه خارج شده است، بیان می‌شود. با توجه به موازنه‌ی جرم برای جزء خارج شده از تیغه، خواهیم داشت:

$$\frac{M_\infty}{V_s C_0} = \frac{1}{1 + \frac{1}{\alpha}}$$

با داشتن مقدار کل حل‌شونده‌ی اولیه‌ی موجود در داخل تیغه $(V_s C_0)$ و میزان نهایی استخراج ماده (∞M) می‌توان پارامتر α

Table 1 Evaluated equations for the estimation of concentration variations of moisture and starch

equation number	model name	model equation
(1)	Lewis	$\bar{\varphi} = \exp(-kt)$
(2)	Henderson	
(3)	logarithmic	$\bar{\varphi} = a \exp(-kt) + c$
(4)	two-term exponential	
(5)	Page	$\bar{\varphi} = \exp(-kt^n)$
(6)	Midilli et al.	$\bar{\varphi} = a \exp(-kt^n) + bt$
(7)	Wang & Singh	
(8)	modified Page	$\bar{\varphi} = \exp(-(kt)^n)$

ادامه خواهد یافت [۲۶]. در این تحقیق تمام مراحل محاسباتی مذکور در نرم افزار متلب (7.10.0; R2010a) انجام گرفت. در این پژوهش برای بررسی سرعت و دقت الگوریتم در رسیدن به جواب، متوسط خطای نسبی^{۱۷} (MRE) به عنوان تابع هدف انتخاب شد. جهت اطمینان از حصول بهترین نتیجه، دو پارامتر آماری دیگر مورد استفاده قرار گرفتند. این پارامترها شامل ریشه‌ی متوسط مربعات خطا^{۱۸} (RMSE) و ضریب تعیین^{۱۹} (R^2) بودند. پارامترهای مذکور توسط روابط زیر تعریف می‌شوند:

$$\bar{\varphi}_{Mean} = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^N \bar{\varphi}_{i,Exp}$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (\bar{\varphi}_{i,Exp} - \bar{\varphi}_{i,Pr edict})^2}{\sum_{i=1}^N (\bar{\varphi}_{i,Exp} - \bar{\varphi}_{Mean})^2}$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=0}^N (\bar{\varphi}_{i,Exp} - \bar{\varphi}_{i,Pr edict})^2}$$

$$MRE = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^N \frac{\bar{\varphi}_{i,Exp} - \bar{\varphi}_{i,Pr edict}}{\bar{\varphi}_{i,Pr edict}}$$

۲- مواد و روش‌ها

سبب‌زمینی‌های تازه با مشخصات ظاهری یکسانی از بازار محلی رشت خریداری و شسته شدند. سپس به وسیله‌ی یک برش دهنده‌ی مخصوص، سبب‌زمینی‌ها بدون پوست گرفتن به صورت دیسک‌های نازک بریده شدند تا تنها سطوح بزرگ در معرض انتقال جرم باشند. قطر و ضخامت تمامی نمونه‌ها با میکرومتر با دقت ± 0.02 میلی‌متر اندازه‌گیری و تنها تیغه‌هایی با قطر متوسط 0.1 ± 0.7 سانتی‌متر و ضخامت $0.2 \pm 1/5$ میلی‌متر جهت انجام آزمایش‌ها انتخاب شدند. بشرهای حاوی آب مقطر خالص با ورقه‌های آلومینیومی پوشانده و در داخل دستگاه شیکر

۱-۳- الگوریتم ژنتیک

در تحقیق حاضر برای تعیین ضرایب تمام معادلات (1) تا (8) و همچنین تعیین ضرایب نفوذ در معادله‌ی از الگوریتم ژنتیک استفاده شد. شکل (۱) طرح ساده‌ای را از چگونگی اجرای الگوریتم ژنتیک برای یافتن مقادیر موردنظر ارائه می‌دهد.

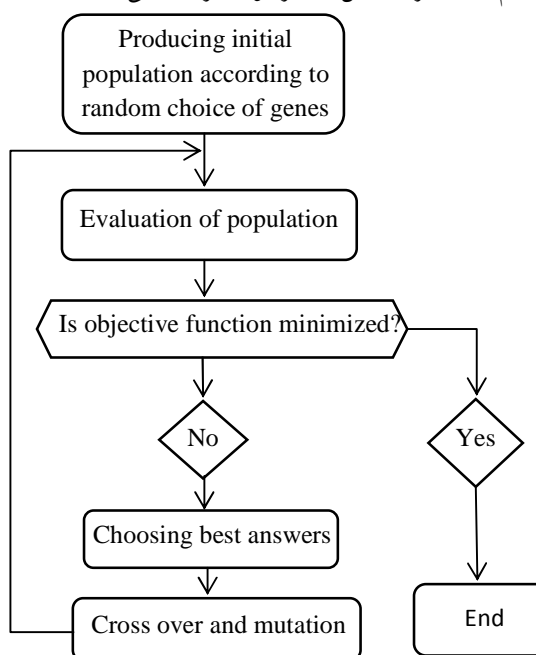


Fig ۱ Genetic algorithm procedure for finding the optimal solution

در این الگوریتم به هر عدد اصطلاح کروموزوم اطلاق می‌شود و به هر رقم آن‌ها در این سیستم اصطلاحاً یک ژن گفته می‌شود. ابتدا یک مقداردهی اولیه به جمعیت بر اساس انتخاب تصادفی ژن‌ها انجام می‌شود. سپس با این ژن‌ها، تابع هدف ارزیابی می‌شود که آیا به مقدار مورد دلخواه رسیده یا خیر. اگر پاسخ مثبت باشد، فرایند متوقف می‌گردد؛ اما اگر پاسخ منفی باشد، تعدادی از بهترین افراد جمعیت یا نخبه‌ها (نزدیکترین‌ها به جواب) برای تولید نسل بعدی انتخاب شده و بر اساس الگوهای تقاطع^{۱۵} و جهش^{۱۶} به فرزندان جدید تغییر می‌یابند. پس از این مرحله نوبت به ارزیابی نسل جدید می‌رسد. به همین ترتیب عمل تولید مثل و ارزیابی تا رسیدن به جواب تعریف شده برای تابع هدف

17. Mean Relative Error
18. Root Mean Squar Error
19. Coefficient of determination

15. Cross over
16. Mutation

مخلوط مایع با روش بیوره^{۲۱} و اندازه‌گیری فوری مقدار جذب نور در 540 nm در یک اسپکتروفوتومتر مدل Cary 50 Bio UV-Visible ساخت شرکت Varian استرالیا (سریال ثبت: CSA 1010-1 UL 3101-1) آنالیز شد [۲۷]. مقادیر تعادلی غلظت‌های نشاسته و رطوبت مورد استفاده در روابط نیز به طریق تجربی و با نگهداری نمونه‌ها در شرایط عملیاتی ثابت برای حداقل ۲۴ ساعت به دست آمد، به طوری که تغییرات غلظت در سه اندازه‌گیری متوالی بیش از ۰.۵٪ نباشد.

۳- نتایج و بحث

مقادیر اندازه‌گیری شده غلظت‌های تعادلی به همراه مقادیر محاسبه شده پارامترهای معادله‌ی (۵) در جدول (۲) قابل مشاهده هستند. ضرایب نفوذ به دست آمده از برازش معادله‌ی **Error** **Reference source not found** با استفاده از این پارامترها نیز به همراه خطاها و مقدار R^2 در جدول (۳) گزارش شده‌اند. بدیهی است که به دلیل تغییرات در ساختار ماده، افزایش دما بر ضریب نفوذ اجزا و غلظت‌های تعادلی اثر مستقیم دارد و با افزایش دما ضریب نفوذ هر جزء افزایش می‌یابد. این مورد در منابعی که اثر تغییر دما بر ضریب نفوذ را در تحقیقات خود بررسی کرده‌اند مشاهده می‌گردد [۱۴، ۱۶، ۲۰، ۲۸، ۲۹].

به طور کلی برای مواد با ساختار گرمایی پایدار، استخراج با راندمان بالاتر و زمان کمتر به دست می‌آید [۱۷]. این مسئله را می‌توان با افزایش نفوذپذیری حل‌شونده، کاهش مانع انرژی استخراج و همچنین قدرت انحلال بهتر حلال با افزایش دما توضیح داد. البته باید توجه شود که دمای استخراج نباید آنقدر بالا رود که منجر به تغییر خواص مواد حساس به دما شود [۱۱]، به طور مثال باید از ژلاتینه شدن نشاسته که در حدود 60°C درجه سانتیگراد رخ می‌دهد اجتناب گردد.

انکوباتور^{۲۰} مدل (Heidolph UNIMAX 1010) ساخت کشور آلمان قرار داده شدند. در تمامی آزمایش‌ها دور ثابت ۱۶۰ دور در دقیقه برای شیکر انتخاب و دمای موردنظر نیز برای انکوباتور تنظیم شد. نمونه‌های تیغه‌ای توزین و پس از رسیدن حلال به تعادل دمایی، به داخل بشرها انتقال داده شدند. در حین انجام فرایند، در فواصل زمانی معین (۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۱۸۰، ۲۴۰ و ۳۰۰ دقیقه) چند نمونه‌ی مشخص از داخل بشرها خارج و توزین شده و فوراً به داخل محفظه برگشت داده شدند. همچنین $10/5\text{ ml}$ از حلال نیز جهت تعیین میزان نشاسته و پروتئین استخراج شده نمونه‌ها، گرفته شد. آزمایش‌ها در سه دمای ۳۰، ۴۵ و ۵۵ درجه‌ی سانتیگراد انجام شده و هر آزمایش ۳ بار تکرار شد و متوسط نتایج گزارش شدند.



Fig 2 Starch extraction from potato slabs in shaker-incubator

مقدار کل جامد استخراج شده با جدا کردن و خشک کردن 10 ml از مخلوط حاصل از استخراج در آون در بازه‌های زمانی مختلف تعیین شد. همانطور که در مقدمه نیز به آن اشاره شد میزان نشاسته در ماده‌ی خشک سیب‌زمینی در مقایسه با سایر جامدات از جمله قندهای کاهنده و ... بسیار زیادتر است. در آزمایش‌های انجام شده، به دلیل سالم ماندن بافت سلول، از جداسازی فیبر صرفنظر گشت و مقدار نشاسته‌ی استخراج شده با کم کردن میزان پروتئین از مقدار کل جامد استخراج شده محاسبه شد. برای تعیین مقدار پروتئین خارج شده از نمونه‌ها، $0/5\text{ ml}$ از

21. biuret method

20. Shaker Incubator

Table 2 quantities of the parameters α , K and q_n in eq. (5)

component	temperature (°C)	equilibrium concentration	q_6	q_5	q_4	q_3	q_2	q_1	K	α
starch	30	7.960±0.402	17.3526	14.2271	11.1106	8.0128	4.9654	2.1161	7.7015	0.7791
	45	9.505±0.25	17.3314	14.2013	11.0777	7.9680	4.8966	1.9990	5.4742	1.0961
	55	11.212±0.185	17.3146	14.1809	11.0517	7.9321	4.8400	1.8886	3.7272	1.6098
moisture	30	28.245±1.023	17.2820	14.1412	11.0007	7.8611	4.7243	1.6059	0.3385	17.7228
	45	35.667±1.453	17.2829	14.1423	11.0021	7.8632	4.7276	1.6154	0.4328	13.8616
	55	43.123±1.053	17.2839	14.1434	11.0036	7.8652	4.7311	1.6252	0.5309	11.3011

Table 3 Effective diffusion coefficients of starch and moisture in different temperatures with verification of the model

component	temperature (°C)	D_e (10^{-10} m ² /s)	RMSE	MRE	R^2
starch	30	0.414 ± 0.060	0.374	0.187	0.977
	45	0.804 ± 0.110	0.164	0.133	0.986
	55	1.046 ± 0.112	0.137	0.121	0.985
	all data	—	0.249	0.147	0.983
moisture	30	0.814 ± 0.063	0.122	0.092	0.978
	45	1.144 ± 0.069	0.210	0.177	0.943
	55	1.577 ± 1.577	0.272	0.227	0.949
	all data	—	0.210	0.166	0.957

می‌باشد [۱۱، ۲۲، ۲۳، ۳۰]. به طور کلی منحنی استخراج با حلال شامل یک مرحله سریع (مرحله شستشو^۲) و مرحله کند استخراج (مرحله نفوذ) است. مکانیسم استخراج زمانی آغاز می‌گردد که مولکول‌های حلال به درون ماتریس گیاه نفوذ کند و لایه سیتوپلاسم در معرض مستقیم حلال قرار گیرد. این فرایند انحلال ترکیبات فعال را به داخل حلال تسهیل می‌کند. فرایند سریع اولیه تقریباً سرعت ثابتی دارد. در حین مرحله کند استخراج، ترکیبات فعال از داخل ماتریس گیاه به درون حلال نفوذ می‌کنند. بنابراین راندمان استخراج در دو مرحله شستشو و استخراج به نسبت سلول‌های شکسته و سالم پس از برخی عملیات آماده‌سازی نمونه (مثلاً خرد کردن) بستگی دارد [۱۱].

از میان مدل‌های تجربی بررسی شده جدول (۱)، پنج مدل داخل جدول (۴) نتایج قابل قبولی ارائه دادند. مقایسه‌ی مقادیر R^2 و خطاهای MRE و RMSE نشانگر آن است که مدل پیچ نزدیک‌ترین نتایج را به مقادیر تجربی نشان می‌دهد. مدل پیچ توسط درویشی همکاران، باکال و همکاران، و همچنین آغباشلو و

نمودار ۳ (a و b) تغییرات غلظت بی‌بعد نشاسته و رطوبت داخل تیغه‌ها را که با استفاده از مدل تحلیلی پیش‌بینی شدند، بر حسب زمان بی‌بعد در سه دما نشان می‌دهد.

نقاط پراکنده داده‌های به‌دست آمده از آزمایش هستند و نزدیکی این نقاط به منحنی‌ها حاکی از تخمین رضایتبخش مدل از داده‌هاست. همانطور که در نمودار ۳ (b) مشهود است منحنی‌های غلظت رطوبت در سه دما بسیار نزدیک یکدیگر هستند که علت این امر نزدیکی جملات q_n طبق جدول (۲) است.

روند مشاهده شده برای نمودارها حاکی از آن است که در ابتدا ($\phi=1$)، برای هم پروتئین و آب سرعت انتقال جرم بالاست. اما با گذشت زمان و نزدیک شدن به غلظت تعادلی شیب تغییرات کم شده و سرعت انتقال جرم پایین می‌آید. پس از این مرحله انتظار می‌رود با شیب بسیار ملایمی با صرف زمان طولانی غلظت به حالت تعادل برسد ($\phi \rightarrow 0$). این روند در تطابق با مراحل مشاهده شده در مقالات برای نفوذ آب و یا سایر اجزا در ساختار مواد غذایی حین خشک شدن، استخراج و جذب رطوبت

می‌یابد. روند مشابهی نیز در مقاله باکال و همکارانش مشاهده می‌شود [۲۳]. در مقاله آغباشلو و همکاران، با افزایش دما روند مشخصی برای n پیدا نشد، اما k همچنان با دما افزایش دارد [۲۲].

همکارانش نیز به عنوان مدل موفق برای توصیف سینتیک خشک کردن سیب زمینی گزارش شد [۲۲-۲۴]. ثابت‌های به دست آمده برای این مدل در جدول (۵) گزارش شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش دما پارامتر k افزایش و پارامتر n کاهش

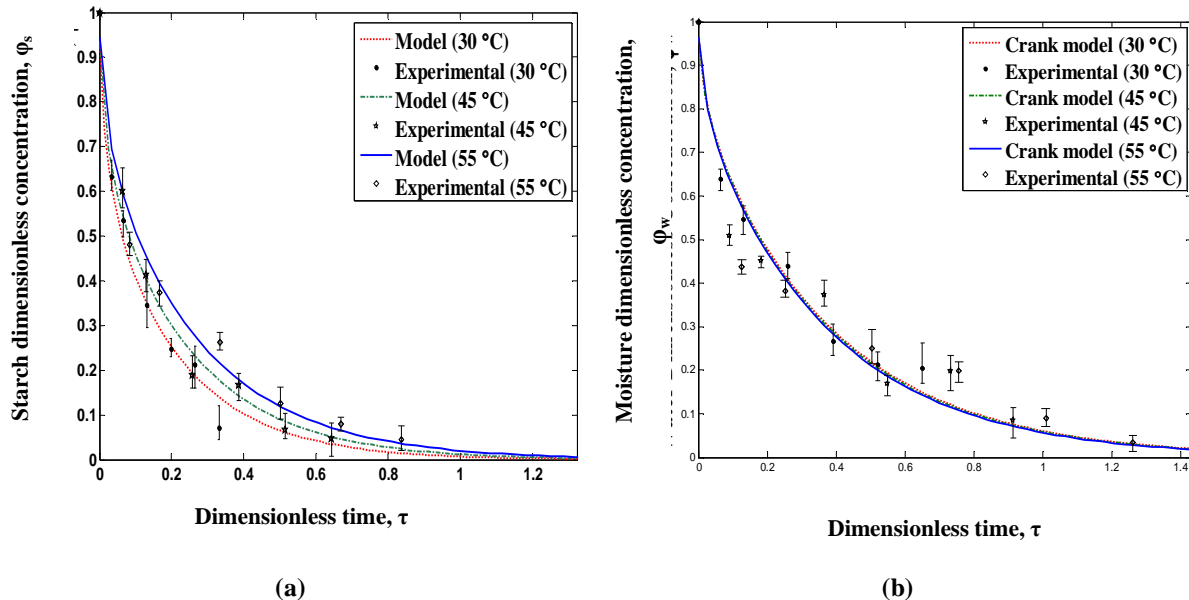


Fig 3 Variation of concentrations of (a) starch and (b) moisture, predicted by analytical model with time

Table 4 Verification of the model parameters optimized by genetic algorithm

model	RMSE	MRE	R ²
Lewis	0.2552	0.1928	0.8989
Henderson	0.3870	0.2744	0.8208
two-term exponential	0.2009	0.1441	0.9450
Page	0.1912	0.1236	0.9824
modified Page	0.2514	0.1805	0.8966

Table 5 Quantities of Page model parameters with verification for components in different temperatures

component	temperature (°C)	k	n	RMSE	MRE	R ²
starch	30	7.108 e -4	0.8166	0.1976	0.1388	0.9811
	45	1.1952 e -3	0.8069	0.1396	0.0871	0.9957
	55	4.7580 e -3	0.6559	0.1185	0.0802	0.9908
	all data	—	—	0.1556	0.1020	0.9899
moisture	30	7.2471 e -3	0.5504	0.0910	0.0669	0.9875
	45	6.2829 e -3	0.5994	0.2022	0.1389	0.9552
	55	7.4175 e -3	0.6082	0.3123	0.2300	0.9771
	all data	—	—	0.2211	0.1453	0.9736

تجربی و مدل تحلیلی نشان می‌دهد. نزدیکی نقاط به خط ۰.۵ درجه نمایانگر آن است که نتایج مدل پیشنهادی علاوه بر نزدیکی به داده‌های آزمایشگاهی با مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل تحلیلی نیز تطابق دارد.

نمودار ۴ (a و b) نیز غلظت‌های بی‌بعد پیش‌بینی شده نشاسته و رطوبت توسط مدل پیشنهادی را بر حسب زمان بی‌بعد و در مقایسه با نقاط آزمایشگاهی نشان می‌دهد. همچنین نمودار ۵ (a و b) مقایسه‌ی بین نتایج مدل پیشنهادی را به ترتیب با داده‌های

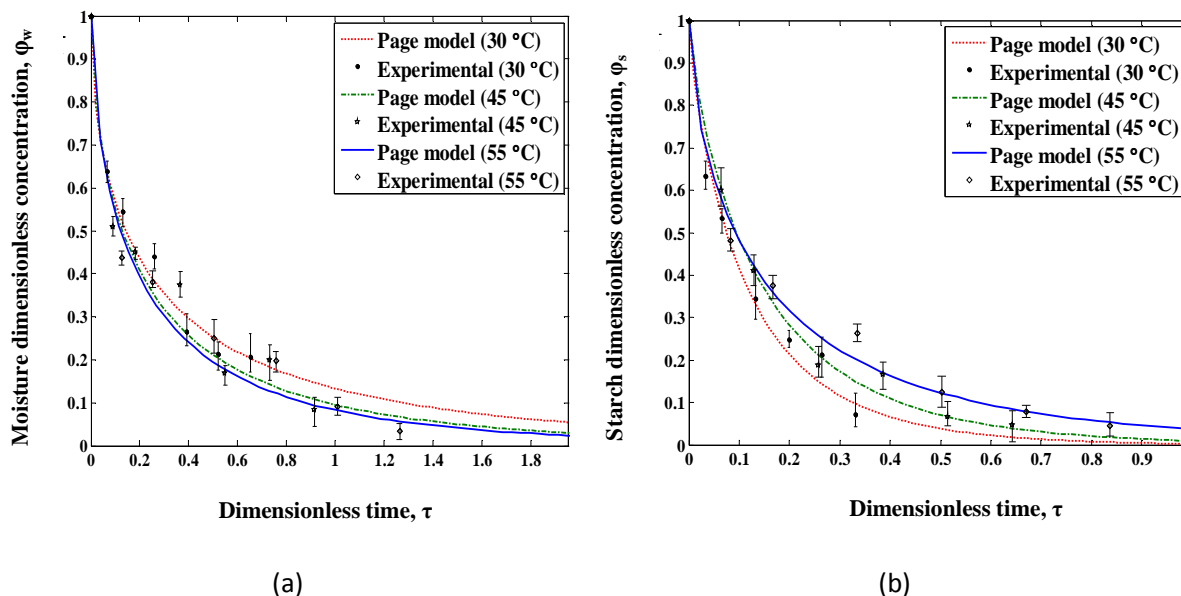


Fig 4 Variation of concentrations of (a) starch and (b) moisture, predicted by Page model with time

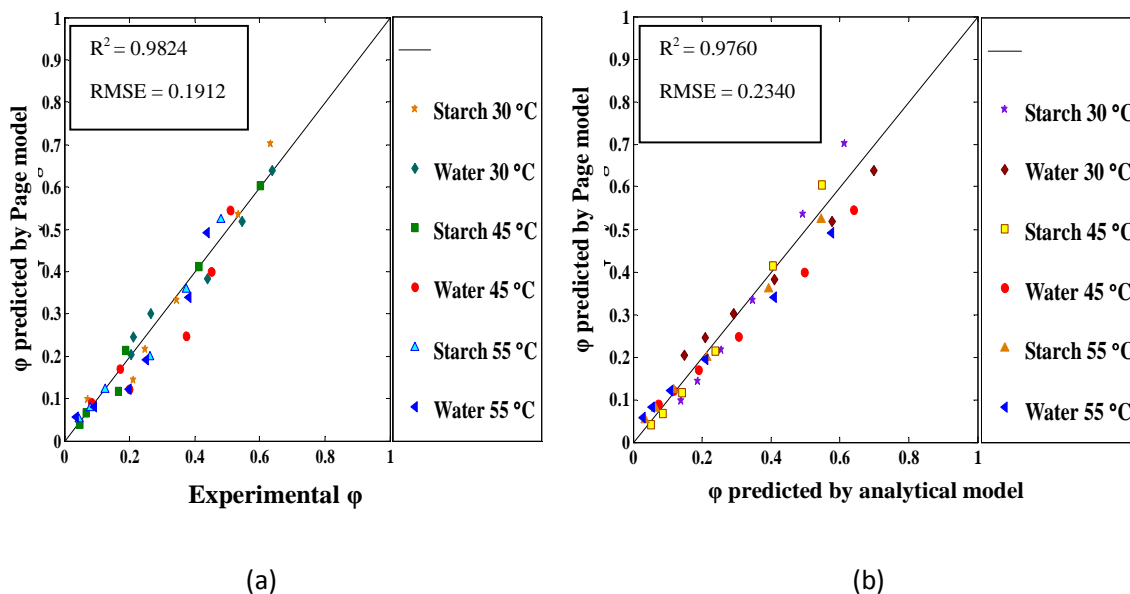


Fig 5 Comparison of concentration predictions by Page model with (a) experimental data and (b) analytical model

بهترین برازش را نسبت به داده‌های تجربی داراست. حل تحلیلی قانون دوم نفوذ فیک نیز بر داده‌های آزمایشگاهی با گستره R^2 بین ۰/۹۴۳ تا ۰/۹۸۶، MRE بین ۰/۰۹۲ تا ۰/۲۲۷ و RMSE بین ۰/۱۲۲ تا ۰/۳۷۴ برازش داده شد. ضرایب نفوذ به دست آمده با این برازش دامنه‌ای بین 10^{-10} تا $0/414 \times 10^{-10}$ و $1/577 \times 10^{-10}$ دارا بودند.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش انتقال جرم اجزاء در فرایند استخراج نشاسته از سیب‌زمینی مدل‌سازی شد. در تمام مراحل مدل‌سازی جهت بهینه‌سازی مدل‌ها و تعیین ضرایب از الگوریتم ژنتیک استفاده شد، به نحوی که تابع هدف MRE کمترین مقدار را دارا باشد. با بررسی مدل‌های تجربی مختلف، نتیجه گرفته شد که مدل پیچ با مقادیر R^2 بین ۰/۹۵۵ تا ۰/۹۹۶، MRE ۰/۰۶۷ تا ۰/۲۳۰ و

۵- علائم و نمادها

a	نصف ارتفاع حلال (m)	زیروندها و بالوندها	
A	سطح تیغه (m^2)	0	اولیه
C	غلظت جزء در جامد (نمونه‌ی تازه $g/100g$)	e	تعادلی
De	ضریب نفوذ مؤثر (m^2/s)	t	در زمان t
K	ضریب تفکیک	∞	پس از زمان بی‌نهایت
l	نصف ضخامت تیغه در نمونه (m)	L	مایع (حلال)
m	جرم نمونه (g)	Exp	تجربی
M	درصد جزء خارج شده از یا جذب شده به نمونه‌ی جامد (نمونه‌ی تازه $g/100g$)	$Predict$	پیش‌بینی شده توسط مدل
q_n	پارامتر تعریف شده در معادله‌ی Error Reference source not found	علائم یونانی	
t	زمان (S)	φ	غلظت بی‌بعد
V	حجم نمونه (m^3)	τ	زمان بی‌بعد ($De t/l^2$)
x	فاصله از مرکز نمونه (m)	α	پارامتر تعریف شده در معادله‌ی

solid-liquid contacting interface. LWT - Food Science and Technology. 36 (1), 3-11.

- [7] Seikova, I., Simeonov, E. and Ivanova, E. 2004. Protein leaching from tomato seed—experimental kinetics and prediction of effective diffusivity. Journal of Food Engineering. 61 (2), 165-171.
- [8] Cunningham, S.E., Mcminn, W.A.M., Magee, T.R.A. and Richardson, P.S. 2008. Effect of processing conditions on the water absorption and texture kinetics of potato. Journal of Food Engineering. 84 (2), 214-223.
- [9] El-Belghiti, K. and Vorobiev, E. 2004. Mass transfer of sugar from beets enhanced by pulsed electric field. Food and Bioprocess Processing. 82 (3), 226-230.
- [10] Crank, J. 1975. The Mathematics of Diffusion. second ed., London: Oxford University Press. 69-88.
- [11] Chan, C.-H., Yusoff, R. and Ngoh, G.-C. 2014. Modeling and kinetics study of conventional and assisted batch solvent extraction. Chemical Engineering Research and Design. 92 (6), 1169-1186.
- [12] Reinheimer, M. A., Medina, J. R., Scenna, N. J., Mussati, S. F., Freyre, M. and Pérez, G. A. 2014. Mathematical modeling and simulation of soluble protein extraction during leaching process in surimi elaboration. Journal of Food Engineering. 120 (Supplement C), 167-174.

۶- منابع

- [1] Vasanthan, T., Bergthaller, W., Driedger, D., Yeung, J. and Sporns, P. 1999. Starch from Alberta potatoes: wet-isolation and some physicochemical properties. Food Research International. 32 (5), 355-365.
- [2] Liu, Qiang, Donner, Elizabeth, Tarn, Richard, Singh, Jaspreet and Chung, Hyun-Jung 2009. Chapter 8 - Advanced Analytical Techniques to Evaluate the Quality of Potato and Potato Starch, in "Advances in Potato Chemistry and Technology", J. Singh and L. Kaur, Editors., Academic Press: San Diego. p. 221-248.
- [3] Grommers, Hielko E. and van der Krogt, Do A. 2009. Chapter 11 - Potato Starch: Production, Modifications and Uses, in "Starch: Chemistry and Technology", J. BeMiller and R. Whistler, Editors., Academic Press, San Diego. p. 511-539.
- [4] McCabe, Warren Lee, Smith, Julian Cleveland and Harriott, Peter 1993. Unit Operations of Chemical Engineering. 5th ed., McGraw-Hill. 1130.
- [5] Treybal, R.E. 1981. Mass Transfer Operations. 3rd ed., Singapore: McGraw-Hill. Pp. 800.
- [6] Shi, John and Maguer, Marc Le 2003. Mass transfer in cellular material at

- convection. *Journal of Food Measurement and Characterization*. 11 (2), 629-638.
- [22] Aghbashlo, Mortaza, Kianmehr, Mohammad Hossien and Arabhosseini, Akbar 2009. Modeling of thin-layer drying of potato slices in length of continuous band dryer. *Energy Conversion and Management*. 50 (5), 1348-1355.
- [23] Bakal, Sushant Balasaheb, Sharma, Gyanendra Prasad, Sonawane, Somnath P and Verma, Radhachran C 2012. Kinetics of potato drying using fluidized bed dryer. *Journal of food science and technology*. 49 (5), 608-613.
- [24] Darvishi, Hosain, Asl, AR, Asghari, Ali and Gazori, GNHA 2013. Mathematical modeling, moisture diffusion, energy consumption and efficiency of thin layer drying of potato slices. *Journal of Food Processing and Technology*. 4 (3), 215-220.
- [25] Doymaz, Ibrahim 2008. Influence of blanching and slice thickness on drying characteristics of leek slices. *Chemical Engineering and Processing*. 47 (1), 41-47.
- [26] Melanie, Mitchell 1999. *An Introduction to Genetic Algorithms*. Fifth ed., Massachusetts London, England: Cambridge. Pp.158.
- [27] Gornall, A. G., Bardawill, C. J. and David, M. M. 1949. Determination of serum proteins by means of the biuret reaction. *Journal of Biological Chemistry*. 177 (2), 751-766.
- [28] Koukouch, Abdelghani, Idlimam, Ali, Asbik, Mohamed, Sarh, Brahim, Izrar, Boujemaa, Bostyn, Stéphane, Bah, Abdellah, Ansari, Omar, Zegaoui, Omar and Amine, Amina 2017. Experimental determination of the effective moisture diffusivity and activation energy during convective solar drying of olive pomace waste. *Renewable Energy*. 101 (Supplement C), 565-574.
- [29] Demiray, Engin and Tulek, Yahya 2017. Effect of temperature on water diffusion during rehydration of sun-dried red pepper (*Capsicum annum L.*). *Heat and Mass Transfer*. 53 (5), 1829-1834.
- [30] Shafaei, S. M., Masoumi, A. A. and Roshan, H. 2016. Analysis of water absorption of bean and chickpea during soaking using Peleg model. *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*. 15 (2), 135-144.
- [13] Sánchez, R. J., Mateo, C. M., Fernández, M. B. and Nolasco, S. M. 2017. Bidimensional modeling applied to oil extraction kinetics of microwave-pretreated canola seeds. *Journal of Food Engineering*. 192 (Supplement C), 28-35.
- [14] Bonfigli, M., Godoy, E., Reinheimer, M. A. and Scenna, N. J. 2017. Comparison between conventional and ultrasound-assisted techniques for extraction of anthocyanins from grape pomace. *Experimental results and mathematical modeling*. *Journal of Food Engineering*. 207 (Supplement C), 56-72.
- [15] Souraki, B Abbasi and Hasanzadeh, R 2015. Simulation of Leaching of Starch from Potato in a Batch Extractor. *Iranian Journal of Chemical Engineering*. 12 (2), 26-36.
- [16] Gómez, J., Sanjuán, N., Arnau, J., Bon, J. and Clemente, G. 2017. Diffusion of nitrate and water in pork meat: Effect of the direction of the meat fiber. *Journal of Food Engineering*. 214 (Supplement C), 69-78.
- [17] Cissé, Mady, Bohuon, Philippe, Sambe, Falillou, Kane, Cheikhou, Sakho, Mama and Dornier, Manuel 2012. Aqueous extraction of anthocyanins from *Hibiscus sabdariffa*: Experimental kinetics and modeling. *Journal of Food Engineering*. 109 (1), 16-21.
- [18] Erenturk, Saliha and Erenturk, Koksall 2007. Comparison of genetic algorithm and neural network approaches for the drying process of carrot. *Journal of Food Engineering*. 78 (3), 905-912.
- [19] Jafari, Seid Mahdi, Ganje, Mohammad, Dehnad, Danial and Ghanbari, Vahid 2016. Mathematical, Fuzzy Logic and Artificial Neural Network Modeling Techniques to Predict Drying Kinetics of Onion. *Journal of Food Processing and Preservation*. 40 (2), 329-339.
- [20] Mihalcea, Liliana I, Bleoanca, Iulia I, Mihai, Catalina M and Borda, Daniela D 2017. Osmotic pressure influence on the vegetable chips dehydration process. *Scientific Study & Research. Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry*. 18 (1), 51-59.
- [21] Sonmete, Mehmet Hakan, Mengeş, Hakan Okyay, Ertekin, Can and Özcan, Mehmet Musa 2017. Mathematical modeling of thin layer drying of carrot slices by forced

Investigation of the Kinetics of Starch Extraction from Potato with Analytical and empirical Models, using Genetic Algorithm

Hasanzadeh, R. ¹, Abbasi Souraki, B. ^{2*}, ayyad amin, J. ³

1. Ph.D. candidate of Chemical Engineering, Chemical Engineering Department, Faculty of Engineering, University of Guilan, Rasht, Iran
2. Associate Professor in Chemical Engineering, Chemical Engineering Department, Faculty of Engineering, University of Guilan, Rasht, Iran
3. Assistant Professor in Chemical Engineering, Chemical Engineering Department, Faculty of Engineering, University of Guilan, Rasht, Iran

(Received: 2015/05/17 Accepted:2017/12/09)

In this paper, mass transfer during the extraction of starch from potato samples in a batch extractor using distilled water was investigated. In order to have a specified geometry for modeling the problem, the samples were cut in the shape of very thin slabs. The moisture and starch concentrations were measured in different time intervals up to five hours at the solvent temperatures of 30, 45 and 55 °C, and the diffusivities of the components were estimated by fitting the solution of Fick's second law of diffusion to the experimental data. Also 8 different experimental models were fitted to the experimental data and the kinetics of the most exact model was compared with the predictions of the analytical solution. At all stages, genetic algorithm was used for regression analysis and determining the coefficients of all equations. Comparing the values of R^2 , RMSE and MRE between the models, it was concluded that Page model with R^2 value of 0.982, MRE value of 0.124 and RMSE value of 0.191, was the most exact model for prediction of the kinetics of mass transfer during the extraction. The estimated diffusivities were also in the range of 0.414×10^{-10} to 1.557×10^{-10} .

Keywords: Potato, Starch- Mass transfer, Mathematical modeling, Genetic Algorithm

* Corresponding Author Email address: b.abbasi@guilan.ac.ir.