

rasoul.niknam97@ut.ac.ir

۱- مقدمه

معرفی منابع جدید هیدروکلوئیدی به عنوان یکی از مهم ترین اهداف تولید کنندگان مواد غذایی می باشد که بتوانند جایگزین های مناسبی را برای منابع بیوپلیمری شناخته شده تعیین کنند که خواص عملکردی مناسب و نزدیک به این منابع را داشته باشند [۲۰]. هیدروکلوئیدها، استفاده گسترده ای در محصولات غذایی به عنوان قوام دهنده، امولسیون کننده، کف کننده و ژل کننده دارند [۳]. دانه های گیاهی از دیرباز به عنوان منبع خوبی برای بیوپلیمرها مطرح بوده اند چرا که در اغلب موارد ضمن داشتن ویژگی های مناسب و قیمت پایین، به وفور نیز یافت می شوند [۵ و ۴].

گالاکتومانان ها زیر مجموعه شناخته شده و وسیعی از بیوپلیمرها هستند که از نظر تقسیم بندی جزء هترو پلی ساکاریدهای خنثی هستند و به عنوان یک منبع ذخیره انرژی در آندوسپرم دانه تمامی گیاهان خانواده بقولات وجود دارند. گالاکتومانان از یک اسکلت خطی مانوز با اتصالات بتا ۱ و ۴ تشکیل شده که گالاکتوز به عنوان زنجیره فرعی با اتصالات آلفا ۱ و ۶ به آن پیوند داده شده است [۶]. گالاکتومانان ها، اغلب هیدروفیل بوده و خصوصیات رئولوژیکی و فیزیکوشیمیایی متفاوتی را نشان می دهند که بستگی به نسبت مانوز به گالاکتوز، توزیع گالاکتوز بر روی زنجیره اصلی مانوز، وزن مولکولی و چگونگی توزیع آن دارد. گالاکتومانان ها در مواد غذایی، دارویی و آرایشی و بهداشتی کاربردهای گوناگونی همچون پر کننده و ماده زمینه در تولید قرص، ماده پوشاننده در فرآیند ریز پوشانی، تولید فیلم بسته بندی و افزایش قوام و پایدار کننده در سیستم های امولسیون و سوسپانسیون دارند [۷ و ۸]. خصوصیات فیزیکوشیمیایی ویژه گالاکتومانان ها از جمله وزن مولکولی بالا، عدم سمیت، غیر یونی بودن، ظرفیت نگهداری آب و حلالیت سبب استفاده گسترده آنها در صنایع مختلف شده است [۹].

شنبليله با نام علمی *Trigonella foenum – graceum* گیاهی یک ساله است که متعلق به خانواده بقولات می باشد. این گیاه در کشورهای مختلف مثل هند، مصر و کشورهای خاورمیانه به خصوص ایران کشت می شود و به نوعی یکی از گیاهان بومی ایران محسوب می شود. دانه شنبليله از مقادیر فراوانی موسیلاژ تشکیل شده است که قسمت عمده آن، گالاکتومانان است و قابل مقایسه با گالاکتومانان های تجاری

مانند صمغ گوار می باشد. موسیلاژ، التهاب روده و معده را به کمک پوشاندن جدار معده و روده کاهش می دهد [۷]. لیلیکی ایرانی با نام علمی *Gleditsia caspica*، نیز گیاهی از خانواده بقولات است که بومی غرب آسیا، در آذربایجان و شمال ایران تا دریای خزر می باشد. این گیاه به شکل لوبیا اما به صورت پهن می باشد [۱۰]. از دانه این گیاه نیز گالاکتومانان استخراج شده است که دارای خواص عملکردی مناسب از جمله نسبت مانوز به گالاکتوز نزدیک به گالاکتومانان های تجاری همچون صمغ گوار و صمغ دانه خرنوب می باشد. این خانواده (*Gleditsia*) انواع بسیاری دارد که پژوهش های مختلفی بر روی گالاکتومانان های حاصل از آنها انجام شده است [۱۱].

روش استخراج آبی به عنوان روش معمول استخراج بیوپلیمرها از جمله گالاکتومانان ها شناخته شده است اما امروزه روش های مختلفی از جمله استفاده از امواج فراصوت یا امواج مایکروویو به عنوان پیش تیمار در فرآیند استخراج هیدروکلوئیدها مورد استفاده قرار می گیرند که سبب افزایش راندمان استخراج می گردند [۱۲]. روش های نوین استخراج علاوه بر حفظ خصوصیات کیفی، معمولاً سریع تر و ارزان تر می باشند. مزایای استفاده از این روش ها شامل سرعت بالا، انتقال جرم بیشتر، گرادیان حرارتی کمتر، زمان استخراج کوتاه تر و کاهش استفاده از حلال های آلی سمی می باشد [۱۳]. نکته قابل توجه این است که استخراج با پیش تیمار فراصوت، به دلیل سادگی، هزینه کم و حفظ ویژگی های بیولوژیکی ماده به صورت گسترده استفاده می شود اما نمی تواند انرژی حرارتی مناسب و مورد نیاز را تولید کند. از طرف دیگر، استفاده از پیش تیمار مایکروویو به تنهایی می تواند انرژی حرارتی مناسب را تولید کند. به همین دلیل استفاده از این پیش تیمار می تواند مزایای گسترده ای داشته باشد [۱۴]. امواج مایکروویو، امواج الکترومغناطیسی مختلف از انرژی تابشی با فرکانس های با دامنه ۳۰۰ مگاهرتز تا ۳۰۰ گیگاهرتز است. استخراج با کمک امواج مایکروویو براساس جذب انرژی مایکروویو توسط مولکول های قطبی ترکیبات شیمیایی است. انرژی جذب شده با ثابت دی الکتریک جسم متناسب است که موجب چرخش دوقطبی در میدان الکتریکی می شود [۱۵]. از آنجایی که فرآیند استخراج تحت تأثیر متغیرهای فیزیکوشیمیایی مختلف قرار می گیرد، ارزیابی دقیق کمی و کیفی پارامترها دشوار است

[۱۶]

با پیش تیمار مایکروویو گالاکتومانان‌ها با این روش انجام نشده است.

هدف اصلی این مقاله، مدل سازی فرآیند استخراج گالاکتومانان با پیش تیمار مایکروویو از دو دانه گیاهی با استفاده از روش عددی معکوس می‌باشد که ضمن مطالعه این روش برای استخراج هر دو هیدروکلئید، مقادیر به دست آمده نیز با هم مقایسه خواهند شد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- آماده سازی نمونه

دانه‌های گیاهی استفاده شده در این پژوهش از بازار مرکزی تبریز خریداری و پس از بسته بندی در ظروف پلاستیکی، تا زمان استفاده در جای خشک و خنک نگهداری شدند. همچنین، مواد شیمیایی مورد استفاده در این مطالعه با درجه آزمایشگاهی بودند و از شرکت مرک تهیه شدند.

۲-۲- استخراج گالاکتومانان از هر دو منبع با

پیش تیمار مایکروویو

جهت استخراج گالاکتومانان از هر دو دانه گیاهی (لبلکی ایرانی و شنبلیله)، ۵۰ گرم از هر دانه و حلال (آب دو بار تقطیر) با نسبت ۱ به ۱۰ با هم مخلوط شدند (با استفاده از همزن با قدرت ۵۰۰ دور در دقیقه). در مرحله بعد، از دستگاه مایکروویو با توان ۶۰۰ - ۲۰۰ وات استفاده شد. مدت زمان کل فرآیند استخراج، ۱۸۰ دقیقه بود و نمونه برداری (به مقدار ۵۰ سی‌سی در هر بار) به تعداد ۱۹ بار در دقیقه‌های ۰، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۷۰، ۸۰، ۹۰، ۱۰۵، ۱۲۰، ۱۳۵، ۱۵۰، ۱۶۵ و ۱۸۰ انجام گرفت. در این مطالعه، متغیرهای موجود، دمای استخراج (۴۰، ۵۵ و ۷۰ درجه سانتی‌گراد)، زمان در معرض گیری امواج مایکروویو (۱۰، ۲۰ و ۳۰ دقیقه) و توان دستگاه مایکروویو (۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ وات) بودند. سپس، از یک اکستراکتور (پارس خزر، ایران) جهت جداسازی موسیلاژ از دانه‌ها استفاده شد. بعد، از اتانول ۹۶٪ به نسبت ۱ به ۳ جهت رسوب گالاکتومانان استخراج شده استفاده گردید. گالاکتومانان استخراج شده پس از فیلتر از پارچه کتان، دو بار با اتانول ۷۰٪ و دو بار با اتانول ۹۶٪ در دمای اتاق جهت خلص سازی و حذف کامل باقی‌مانده‌های احتمالی شستشو داده شد. در مرحله بعد، گالاکتومانان به دست آمده به مدت

یکی از روش‌های مهم طراحی، توسعه، بهینه سازی و کنترل فرآیندهای مختلف غذایی، مدل سازی ریاضی و شبیه سازی کامپیوتری براساس آنالیزهای عددی است که علت آن، امکان استفاده از کامپیوترهای با سرعت بالا، حافظه ارزان قیمت و نرم‌افزار اختصاصی است [۱۷]. در مقایسه با تکنیک‌های تجربی که با روش آزمون و خطا به نتیجه می‌رسند، استفاده از این روش به محققان این امکان را می‌دهد که با روش کارآمدتر و هزینه پایین‌تر به نتیجه دلخواه دست یابند. یکی از موارد اصلی در طراحی و شبیه سازی فرآیندهای استخراج، آگاهی از خواص انتقال جرم است [۱۸]. خصوصیات فیزیکی مواد غذایی در شرایط محیطی مختلف، متفاوت است و تعیین ضرایب نیاز به اندازه گیری زمان‌بر دارد. علاوه بر این، مشخص کردن این پارامترها با استفاده از آزمایش‌های رایج و شناخته شده در اغلب موارد نمی‌تواند شرایط واقعی را نشان دهد [۱۹].

در سال‌های اخیر توجه به برآورد خواص فیزیکی به وسیله روش‌های معکوس در مطالعات علمی افزایش یافته است. روش‌های معکوس، یک روش کلی ریاضی، به منظور تخمین علل ناشناخته براساس مشاهدات اثرات آنها، در مقایسه با مدل سازی مستقیم هست، که راه حل آنها، شامل یافتن اثرات براساس توضیحات علل آنهاست [۱۷]. در اکثر روش‌های معکوس انجام شده، به منظور یافتن خودکار بهترین مجموعه پارامترها، برای به حداقل رساندن تابع هدف، مدل‌های پیش فرض را با الگوریتم‌های بهینه سازی مناسب (معمولاً تکرار) ترکیب می‌کنند. به طور کلی، می‌توان راه حل را به وسیله تناسب راه حل عددی ارائه شده توسط مدل، به داده‌های اندازه گیری شده با تغییر پارامترهای مدل پیدا کرد [۲۰]. در واقع جستجوی پارامترهای مطلوب، شامل یافتن حداقل یک تابع هدف تعریف شده توسط فاصله بین مقادیر محاسبه شده (داده‌های پیش بینی شده) و اندازه گیری شده (داده‌های تجربی) است. در این ساختار، می‌توان از الگوریتم‌های مختلف بهینه سازی استفاده کرد. براساس بررسی‌های صورت گرفته، از روش معکوس برای تعیین ویژگی‌های حرارتی [۲۱]، نفوذ پذیری رطوبت [۱۹] و خواص رئولوژیکی مواد غذایی [۲۲] در مطالعات انجام گرفته در سال‌های اخیر استفاده شده است. با این حال، هیچ مطالعه‌ای بر روی مدل سازی فرآیند استخراج

شدند (kg/m^3) [۲۳]. لازم به ذکر است که نمونه‌های استفاده شده جهت مدل سازی فرآیند استخراج در جدول ۱ آورده شده است که MF و MG به ترتیب نشان دهنده نمونه‌های کنترل (بدون پیش تیمار)، استخراج با پیش تیمار مایکروویو گالاکتومانان از دانه شنبلیله و استخراج با پیش تیمار مایکروویو گالاکتومانان از دانه لیلکی ایرانی می‌باشد. مراحل انجام فرآیند استخراج جهت مدل سازی به صورت شماتیک در شکل ۱ آورده شده است.

حدود ۱۴ ساعت در آن جهت خشک شدن قرار گرفت و در نهایت هیدروکلوتید خشک شده به صورت کامل آسیاب شد. لازم به ذکر است که علاوه بر نمونه‌های اصلی که از امواج مایکروویو به عنوان پیش تیمار در فرآیند استخراج آنها استفاده شده بود، نمونه کنترل نیز تهیه شد که در آن از امواج مایکروویو استفاده نشده بود. مقادیر پودر گالاکتومانان به دست آمده بر حسب گرم بر میلی لیتر (g/ml) بود که جهت انجام مدل سازی، تمامی داده‌ها به کیلوگرم بر متر مکعب تبدیل



Fig 1 Microwave-assisted extraction of galactomannans from plant seeds

Table 1 Samples utilized in modeling of microwave-assisted extraction of galactomannan from plant seeds (MF and MG indicated fenugreek and *Gleditsia caspica* galactomannans)

Sample Name	Pretreatment	Microwave power (W)	Microwave time (min)	Extraction temperature ($^{\circ}\text{C}$)
Control	Without pretreatment	-	-	-
MF 1	Microwave	200	20	55
MF 2	Microwave	400	20	55
MF 3	Microwave	600	20	55
MF 4	Microwave	400	10	55
MF 5	Microwave	400	30	55
MF 6	Microwave	400	20	40
MF 7	Microwave	400	20	70
MG 1	Microwave	200	20	55
MG 2	Microwave	400	20	55
MG 3	Microwave	600	20	55
MG 4	Microwave	400	10	55
MG 5	Microwave	400	30	55
MG 6	Microwave	400	20	40
MG 7	Microwave	400	20	70

۲-۳- تئوری مدل سازی

در مطالعه حاضر، سیستم استخراج شامل دانه‌های گیاهی به عنوان فاز جامد و آب به عنوان فاز مایع است. در فرآیند استخراج بیوپلیمر از دو دانه شنبلیله و لیلکی ایرانی، به طور عمده سه بخش وجود دارد: بخش اول: انتقال ماده هدف توسط مکانیسم نفوذ به سطح خارجی ساختار جامد (دانه گیاهی) - بخش دوم: انتقال گالاتومانان‌ها به محلول اطراف از طریق لایه مرزی مایع - بخش سوم: انتقال ماده هدف توسط مکانیسم پخش و یا نفوذ به فاز مایع.

بسیاری از محققان عقیده دارند که این فرآیند توسط نفوذ داخلی ذرات حل شونده در بستر جامد کنترل می‌شود و آن را با قانون دوم نفوذ فیک مدل می‌کنند [۱۷]. آنچه که در پژوهش حاضر در نظر گرفته می‌شود این است که فرآیند استخراج تحت تأثیر انتقال جرم ذرات حل شونده بین بستر جامد و فاز مایع بوده و انتقال جرم توسط گرادیان غلظت حل شونده در فاز مایع و غلظت تعادلی آن کنترل می‌شود. فاکتورهای متعددی به خصوص نسبت فاز جامد به مایع، دما و زمان استخراج در تعادل فرآیند مؤثر هستند [۲۴]. با توجه به مسائل طرح شده و جهت ایجاد یک مدل قابل قبول، برای سیستم فرض‌هایی نیز در نظر گرفته شد: سیستم هم دما و هم فشار است و خصوصیات فیزیکی آن در طول فرآیند ثابت است و تغییر نمی‌کند - پروفایل غلظت گالاتومانان در ذرات جامد در ابتدای فرآیند ثابت است - غلظت ماده هدف در حلال (آب) تنها وابسته به زمان است - حجم حلال ثابت است - فاز مایع اولیه بدون هیچ مقدار از گالاتومانان یا همان ماده هدف است - ضریب نفوذ مستقل از زمان و مکان است.

با توجه به فرضیات مطرح شده و نتایج حاصل از مطالعات قبلی، معادلات دیفرانسیلی زیر به عنوان تعادل جرم گالاتومانان‌ها در فاز مایع در نظر گرفته شد:

(۱) معادله

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} - E \nabla^2 C_i - k_{ca} (C_i^* - C_i) + \nabla \cdot (\phi C_i) = 0$$

(۲) معادله

$$\nabla \cdot \rho \vec{u} = 0$$

معادله ۱ انتقال جرم گالاتومانان در فاز مایع را نشان می‌دهد که در آن نرخ تجمع ذرات هدف تحت تأثیر انتقال مولکولی و جابه‌جایی در طول حجم کنترل (بخش لاپلاس معادله) است. در معادله اساسی انتقال جرم، سهم ناشی از نفوذ، سهم ناشی از

واکنش همگن، سهم ناشی از تجمع و سهم ناشی از جابه‌جایی اهمیت دارد [۲۵]. در این رابطه، C غلظت (kg/m^3)، t زمان (s)، E ضریب پخش (m^2/s)، k_c ضریب انتقال جرم (m/s)، C^* غلظت ترکیب هدف در دانه‌های گیاهی (kg/m^3)، a مساحت سطحی مخصوص ذرات (m^2/m^3) و ϕ فلاکس ذرات که متناظر با میزان سیالی است که وارد سیستم می‌شود. در این مطالعه، سیستم، بسته در نظر گرفته شده است که هیچ ورودی یا خروجی ندارد و به تبع آن، این پارامتر در معادله، صفر در نظر گرفته شد [۲۴]. معادله ۲ بیانگر پایداری جرم بوده و نشان می‌دهد که جرم کلی مواد در سیستم استخراج ثابت است که در آن، u سرعت (m/s) و ρ دانسیته ذرات (kg/m^3) است. همان گونه که در معادله ۱ نشان داده شده است، استخراج گالاتومانان از دانه‌های گیاهی، شامل انواع مختلف فرآیندهای انتقال جرم است. پس، ضریب انتقال جرم کلی سیستم (k_c) که در واقع ترکیبی از مقاومت داخلی و خارجی در برابر انتقال جرم است به صورت زیر بیان می‌شود:

[۱۷]:

(۳) معادله

$$K_c = \frac{K_{cl} K_{cs}}{K_{cl} + K_{cs}}$$

در این رابطه، k_{cl} و k_{cs} به ترتیب ضرایب انتقال جرم داخلی و خارجی هستند. ضریب انتقال جرم در ذرات دانه به صورت زیر تعریف می‌شود:

(۴) معادله

$$K_{cs} = \frac{60 D_e}{h^2 a}$$

از طرف دیگر، ضرایب انتقال جرم در فاز مایع با توجه به اعداد بدون بعد رینولدز، اشمیت و شروود محاسبه می‌شود:

[۲۰]:

(۵) معادله

$$Sh = 0.442 Re^{0.69} Sc^{0.42}$$

(۶) معادله

$$Re = \frac{V_s h \rho_j}{\mu_j}$$

(۷) معادله

$$Sc = \frac{\mu_j}{\rho_j D_{ab}}$$

(۸) معادله

$$Sh = \frac{K_{cl} h}{D_{ab}}$$

حداقل مربعات، بهترین میزان برای پارامترهای مدل زمانی حاصل می‌شود که کمترین میزان تابع هدف که در واقع اختلاف بین داده‌های آزمایشی و نتایج حاصل از مدل است، به دست بیاید که در معادله ۱۰ نشان داده شده است [۱۹]:

معادله (۱۰)

$$\text{minimize: } f(x) = \sum_{i=1}^n [T_i(x)]^2$$

در این رابطه، T_i باقی مانده در نقطه i بین مقادیر مدل و نتایج آزمایشی و x پارامتری است که بایستی پیش بینی شود. برای رسیدن به این مهم، شبیه ساز (OpenFoam) به یک نرم افزار بهینه سازی (DAKOTA, USA) متصل شد. این نرم‌افزار بهینه سازی، ابزارهای سیستماتیک و سریع برای رسیدن به طراحی‌های بهینه با استفاده از روش‌های مبتنی بر شبیه سازی را ایجاد می‌کند. الگوریتم‌های بهینه سازی DAKOTA برای به حداقل رساندن تابع هدف که به طور کلی از طریق کد شبیه ساز با توجه به محدودیت‌های متغیر و پاسخ‌های طرح محاسبه می‌شود، عمل می‌کنند. این فرآیند با تغییر میزان پارامترهای مدل طوری انجام می‌شود که میزان باقی مانده به صفر نزدیک شود.

در پژوهش حاضر، هدف، بهینه سازی ضریب نفوذ پذیری (D_e) و ضریب پخش (E) با استفاده از روش معکوس برای مدل سازی فرآیند استخراج با پیش‌تیمار مایکروویو گالاتومانان‌ها بود. بر این اساس تابع هدف به صورت معادله ۱۱ در نظر گرفته شد:

معادله (۱۱)

$$OF(D_e, E) = \int [\bar{C}_{exp}(t_i) - \bar{C}_{num}(t_i, D_e, E)]^2$$

برای هرکدام از پارامترهای ذکر شده محدوده‌ای براساس مقادیر گزارش شده در مطالعات پیشین در نظر گرفته شد. داکوتا و کد شبیه ساز اطلاعات را از طریق خواندن و نوشتن فایل‌های کوتاه اطلاعاتی مبادله می‌کنند. الگوریتم تخمین پارامترها مقادیری را به هریک از متغیرها نسبت داده و آن را در کد شبیه ساز اعمال می‌کند. سپس مجموعه‌ای از داده‌های عددی برای غلظت را دریافت کرده و نتایج عددی را با داده‌های آزمایشی مقایسه می‌کند. در نهایت تابع هدف در داکوتا ارزیابی شده و زمانی که خطاها به میزان قابل قبول کاهش پیدا کنند، مقادیر متناظر به عنوان پارامترهای نهایی گزارش می‌شوند (شکل ۲). در این مطالعه به منظور بررسی میزان برازش داده‌های آزمایشی با مدل از پارامترهای آماری R^2 ، SSE و

در این رابطه، V_j حجم حلال (m^3)، h ضخامت (m)، p_j دانسیته حلال (kg/m^3)، μ_j ویسکوزیته حلال (Pa.S) و D_{ab} ضریب نفوذ گالاتومانان در آب (m^2/s) است. عدد رینولدز، اشمیت و شروود به ترتیب نشان دهنده نسبت نیروی شناوری به نیروی ویسکوز، شدت نفوذ مومنتوم به شدت نفوذ حرارتی و نسبت شدت انتقال جرم ناشی از جابه‌جایی به شدت انتقال جرم ناشی از نفوذ است [۲۶].

هر مولکول که در یک سیستم تحت انتقال جرم است دارای دو بخش نفوذ به دلیل حرکت تصادفی مولکول‌ها و جابه‌جایی به دلیل سرعت کلی سیستم است. در مطالعه حاضر، با توجه به اینکه سیستم در طول زمان استخراج تحت همزنی مداوم بود، $\nabla^2 C$ به عنوان بخش جابه‌جایی به معادله توازن جرم افزوده شد، در این معادله، E ، ضریب پخش و دارای بعد مشابه D است. در جریان‌های آرام ارتباط بین ضریب نفوذ و پخش را می‌توان به صورت معادله ۹ بیان کرد:

معادله (۹)

$$\frac{E}{dv} = \frac{D}{dv} + \frac{dv}{192D}$$

در این رابطه، d قطر ستون استخراج و v سرعت جریان است. این رابطه نشان می‌دهد که در جریان‌های بسیار پایین (بسیار نزدیک به صفر) ضریب نفوذ برابر با ضریب پخش است اما در جریان‌های غیر صفر بخش دوم سمت راست معادله غالب بوده و E متناسب با v است. تحت این شرایط، E به صورت معکوس با D متناسب است [۲۰].

۲-۴- مدل سازی عددی و تخمین پارامترها

مدل ریاضی مورد اشاره در بخش پیشین، در نرم افزار محاسباتی OpenFoam (Foam-Extend, 3.1) توسعه پیدا کرد. این نرم‌افزار، کدهای ضروری برای حل مسائل پیچیده انتقال سیالات را ممکن می‌سازد. در مرحله بعد، حل‌گری براساس روش حجم محدود ایجاد شد. پیش از اجرای کدها، هندسه و شبکه مش مورد نظر با استفاده از نرم افزار انسیس (ANSYS Fluent) تولید و در اختیار حلگر قرار گرفت. بدین صورت مدل مورد نظر در یک حلقه تکرار شونده حل شد و پایداری مطلوب زمانی به دست آمد که باقی مانده برای غلظت تا میزان یک صد هزارم کاهش یابد. خروجی حلگر نوشته شده در شبیه ساز به صورت منحنی تغییرات غلظت در برابر زمان بود که تابعی از پارامترهای ضریب نفوذ پذیری (D) و ضریب پخش (E) بود. براساس معیار خطای

کنندگی گالاکتومانان تأثیر بسیار زیادی دارد [۷]. از طرف دیگر، گالاکتومانان حاصل از دانه لیلیکی ایرانی به عنوان منبع جدید هیدروکلوئیدی دارای ۱۰/۱۷٪ رطوبت، ۱/۱۴٪ خاکستر، ۰/۹۴٪ پروتئین، ۰/۹۱٪ چربی و ۸۳/۴۵٪ کربوهیدرات بود. همچنین انجام HPLC برای این هیدروکلوئید به همان نتیجه-ی به دست آمده برای گالاکتومانان شنبلیله منتج گردید [۲۷].

در شکل‌های ۳ تا ۵ که تغییرات غلظت در برابر زمان را نشان می‌دهد، دیاگرام فرآیند استخراج با پیش تیمار مایکروویو گالاکتومانان از دانه‌های گیاهی آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، در ابتدای فرآیند استخراج، مقدار گالاکتومانان استخراج شده به صورت صعودی افزایش پیدا کرد که علت آن احتمالاً تخریب دیواره دانه‌ها در اثر استفاده از امواج مایکروویو باشد [۲۸]. در واقع امواج مایکروویو با ایجاد حرارت بالا (پلاریزاسیون یونی و چرخش دوقطبی، دو مکانیسم اصلی برای تولید حرارت توسط امواج مایکروویو هستند) سبب نرم شدن دیواره دانه‌ها و تخریب آن می‌شوند. از طرف دیگر، حضور امواج مایکروویو در سیستم سبب افزایش تماس حلال و دانه‌های گیاهی شده و بدین ترتیب سبب تخریب بیشتر دیواره و افزایش غلظت گالاکتومانان‌های استحصال شده می‌گردد. به طور کلی می‌توان اینگونه بیان کرد که امواج مایکروویو برخلاف امواج فراصوت که با ایجاد کاویتاسیون سبب تخریب دیواره سلولزی دانه‌های گیاهی می‌شود، با ایجاد دمای بالا به این هدف می‌رسد [۲۹]. البته این مسئله نمی‌تواند همیشه مفید باشد چرا که تخریب بیشتر دیواره دانه می‌تواند به ورود مواد غیر گالاکتومانانی به سیستم نیز منجر شود که می‌تواند مشکلاتی را ایجاد کند [۳۰]. با گذشت زمان، مقدار گالاکتومانان استخراج شده به صورت ثابت افزایش یافت که نشان می‌دهد مکانیسم غالب در فرآیند انتقال جرم، انتشار یا diffusion است [۳۱]. با نزدیک شدن به انتهای زمان فرآیند استخراج مشاهده می‌شود که مقدار گالاکتومانان استخراج شده به یک مقدار ثابت رسید و افزایش قابل ملاحظه‌ای نیافت که نشان می‌دهد هیچ انتقال جرمی صورت نمی‌گیرد یا به مقدار بسیار ناچیز است که قابل اغماض است [۱۷].

مقادیر به دست آمده برای پارامترهای اصلی در فرآیند انتقال جرم شامل ضریب نفوذ پذیری (D)، ضریب پخش (E) و ضریب انتقال جرم کلی سیستم (k_c) در جدول ۲ آورده شده

است. RMSE استفاده شد و مدل‌های بهینه وقتی R^2 بیش از ۰/۷ بود، در حالی که RMSE حداقل بود، انتخاب شدند. کد شبیه سازی بر روی یک کامپیوتر (ASUS TUF Gaming، Lubuntu، سیستم عامل ۶۴ بیتی) مجهز به یک CPU (AMD RYZEN7) و ۱۶ گیگابایت RAM حل شد.

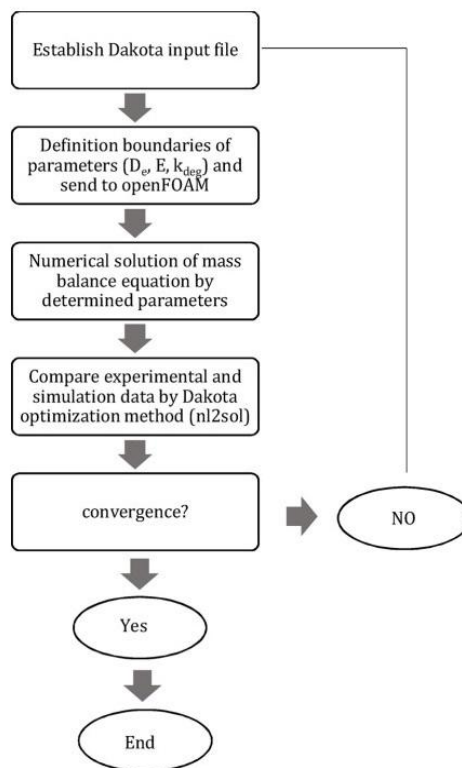


Fig 2 Schematic of numerical inverse method analysis

۳- نتایج و بحث

نتایج پژوهش‌های پیشین نشان داد که گالاکتومانان حاصل از دانه شنبلیله دارای ۷/۰۳٪ رطوبت، ۵/۳۵٪ خاکستر، ۰/۸۵٪ پروتئین، ۰/۵۹٪ چربی و ۸۵/۸۹٪ کربوهیدرات بود و نتایج به دست آمده از کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC) نشان داد که دو مونوساکارید گالاکتوز و مانوز به عنوان مونوساکاریدهای اصلی در ساختار این گالاکتومانان بودند. این گالاکتومانان به عنوان بیوپلیمری شناخته می‌شود که قابلیت جایگزینی با گالاکتومانان‌های تجاری همچون صمغ گوار و صمغ دانه خرنوب را دارد که این مسئله بیشتر از مقدار نسبت مانوز به گالاکتوز آن مشخص می‌شود. این نسبت بر روی خواص فیزیکوشیمیایی، رئولوژیکی، امولسیفایری و کف

مناسبی با داده‌های آزمایشگاهی برازش یابد. این برازش به واسطه استفاده از ابزار کاربردی داکوتا حاصل گردید که توانست به طور قابل قبولی خروجی نرم افزار مدل سازی عددی را با داده‌های آزمایشگاهی مقایسه نموده و مقادیر پارامترها را تخمین بزند. این دو نوع داده هیچ وقت نمی‌توانند به طور کامل بر هم منطبق باشند چرا که بعضی فاکتورها از جمله خطاهای احتمالی در طول فرآیند استخراج و همچنین ساختار و ترکیب ماده هدف استحصال شده می‌تواند مانع از این کار شود.

است. همچنین مقادیر به دست آمده برای R^2 ، RMSE و SSE نیز برای نمونه‌های مختلف که با شرایط مختلف تحت تیمار با امواج مایکروویو قرار گرفته‌اند نیز در این جدول آورده شده است. همانطور که در این جدول مشاهده می‌شود، مقادیر R^2 برای همه نمونه‌ها بالاتر از ۰/۹۲ و مقادیر RMSE و SSE به ترتیب بین ۰/۵۳۲۶ و ۰/۹۵۸۰ و ۰/۰۹۸۹ و ۰/۶۹۶۳ می‌باشد. با توجه به این مقادیر می‌توان اینطور بیان کرد که همخوانی قابل قبولی بین داده‌های آزمایشگاهی و داده‌های پیش بینی شده توسط مدل عددی بود. به عبارت دیگر، مدل عددی ارائه شده قادر بود با تخمین مقادیر D ، E و k_c به طور

Table 2 Estimated parameters of mass balance equation during MAE of galactomannans from plant seeds (Control, MF, MG, D, k_c and E indicated control sample, microwave-assisted extracted fenugreek galactomannan, microwave-assisted extracted *Gleditsia caspica* galactomannan, diffusion coefficient, total mass transfer coefficient and dispersion coefficient)

Sample Name	R^2	RMSE	SSE	D	k_c	E
Control	0.9878	0.5326	0.3906	1.10×10^{-12}	1.77×10^{-8}	1.02×10^{-7}
MF 1	0.9684	0.7347	0.2359	1.12×10^{-12}	2.30×10^{-8}	1.54×10^{-7}
MF 2	0.9841	0.8409	0.4613	1.40×10^{-12}	2.80×10^{-8}	1.89×10^{-7}
MF 3	0.9786	0.5724	0.2829	1.41×10^{-12}	2.82×10^{-8}	2.03×10^{-7}
MF 4	0.9522	0.8928	0.3193	1.16×10^{-12}	2.33×10^{-8}	1.65×10^{-7}
MF 5	0.9809	0.9580	0.4390	1.44×10^{-12}	2.89×10^{-8}	2.11×10^{-7}
MF 6	0.9558	0.7405	0.4203	1.23×10^{-12}	2.48×10^{-8}	1.80×10^{-7}
MF 7	0.9793	0.7506	0.1613	1.63×10^{-12}	3.28×10^{-8}	2.25×10^{-7}
MG 1	0.9722	0.7815	0.4919	1.27×10^{-12}	2.55×10^{-8}	1.85×10^{-7}
MG 2	0.9688	0.8650	0.6963	1.58×10^{-12}	3.17×10^{-8}	2.15×10^{-7}
MG 3	0.9285	0.6319	0.1020	2.37×10^{-12}	4.75×10^{-8}	2.84×10^{-7}
MG 4	0.9623	0.6935	0.1381	1.39×10^{-12}	2.79×10^{-8}	1.98×10^{-7}
MG 5	0.9761	0.7918	0.1084	1.80×10^{-12}	3.61×10^{-8}	2.55×10^{-7}
MG 6	0.9560	0.9480	0.0989	1.21×10^{-12}	2.43×10^{-8}	1.70×10^{-7}
MG 7	0.9691	0.6267	0.3181	1.76×10^{-12}	3.52×10^{-8}	2.30×10^{-7}

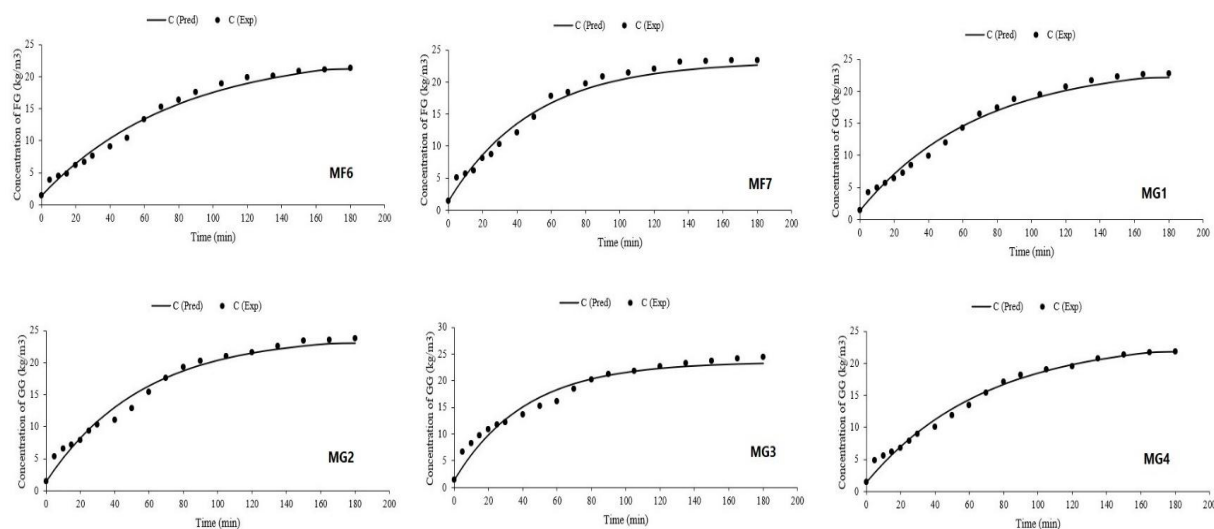


Fig 3 Experimental and predicted values of galactomannan concentration (Part 1) (MF and MG belongs to fenugreek and *Gleditsia caspica* galactomannans)

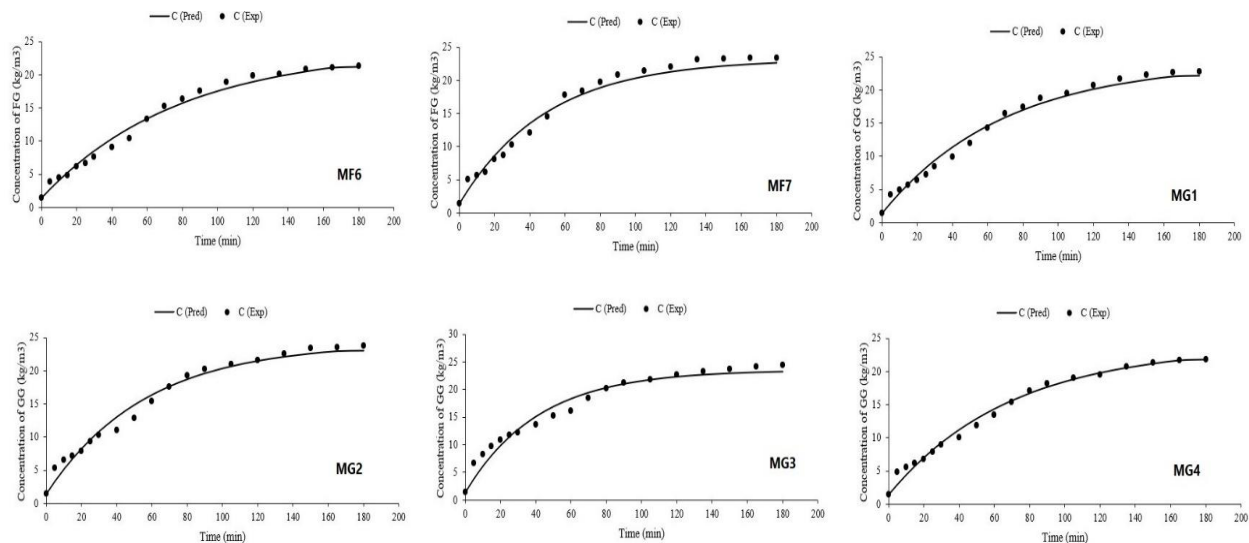


Fig 4 Experimental and predicted values of galactomannan concentration (Part 2) (MF and MG belongs to fenugreek and *Gleditsia caspica* galactomannans)

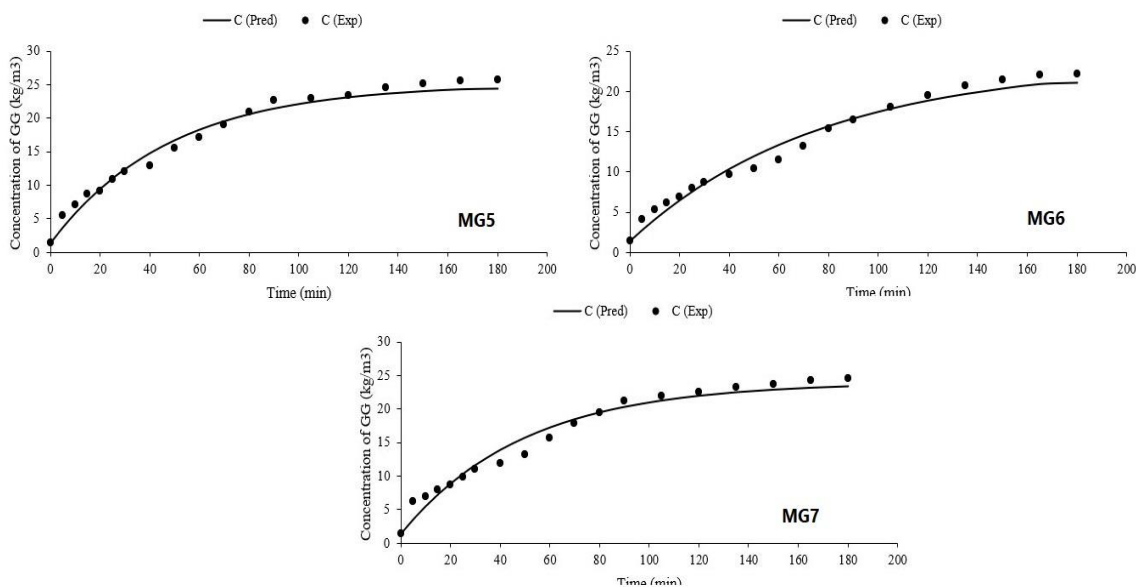


Fig 5 Experimental and predicted values of galactomannan concentration (Part 3) (MF and MG belongs to fenugreek and *Gleditsia caspica* galactomannans)

مقادیر D به دست آمده در این پژوهش برای هر دو گالاکتومانان، در دامنه $10 \times 10^{-12} - 1/10$ بود. براساس بررسی‌های انجام شده بر روی مطالعات پیشین، تا به امروز برای تخمین مقدار D در فرآیند استخراج با پیش تیمار مایکروویو گالاکتومانان‌های حاصل از دانه‌های گیاهی به خصوص دو دانه شبلیله و لیلکی ایرانی، پژوهشی صورت نگرفته است که بتوان با داده‌های این مطالعه مقایسه کرد.

در شکل‌های ۶ و ۷ روند تغییرات غلظت با گذشت زمان به صورت گرافیکی نشان داده شده است. همان‌طور که قابل فهم است، با گذشت زمان، غلظت گالاکتومانان افزایش یافته و به تبع آن رنگ کانتورها از آبی به قرمز پر رنگ تغییر پیدا کرد که به ترتیب نشان دهنده غلظت پایین و بالا است. این تغییر رنگ با نتایج به دست آمده برای پارامترهای مختلف جدول ۲ مطابقت دارد.

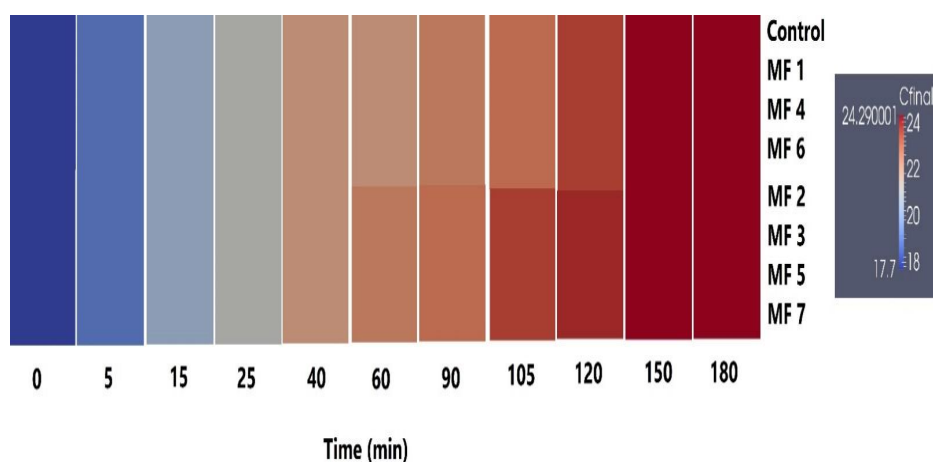


Fig 6 Trends of simulated fenugreek galactomannan concentration during extraction time (MF indicated fenugreek galactomannan)

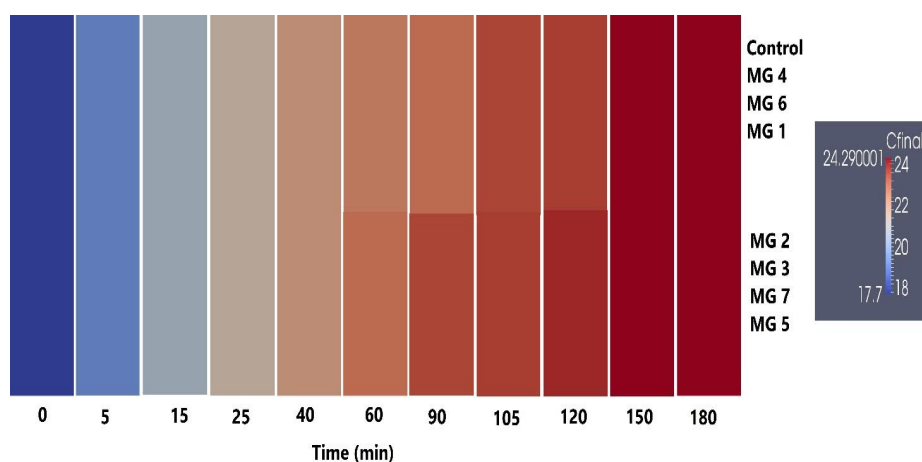


Fig 7 Trends of simulated *Gleditsia caspica* galactomannan concentration during extraction time (MG indicated *Gleditsia caspica* galactomannan)

دیگر شده است.

در اکثر پژوهش‌های قبلی، داده‌های آزمایشی به دست آمده را با مدل‌های متداول و شناخته شده انتقال جرم که صرفاً بخش تغییر غلظت ماده هدف در دانه یا میوه را در نظر می‌گیرند، برازش کرده‌اند در صورتی که در شرایط واقعی، علاوه بر این نوع انتقال جرم، انتقال جرم جابه‌جایی^۱ نیز وجود دارد [۳۲]. همچنین در بررسی بعضی پژوهش‌ها، مشاهده گردید که از قانون فیک برای تخمین ضریب انتشار استفاده شده است [۳۳].

از آنجایی که اکثر مواد غذایی دارای ساختار متخلخل می‌باشند،

فاکتورهای مختلفی به خصوص ساختار و ترکیب هر کدام از دانه‌ها، تأثیر امواج میکروویو بر دیواره دانه‌ها و ساختار گالاکتومانان‌های استحصال شده بر روی غلظت به دست آمده و پارامترهای اندازه‌گیری شده مؤثر هستند اما براساس تئوری انتقال جرم، عاملی که بیشتر در مقادیر به دست آمده برای پارامترهای مورد بررسی و غلظت گالاکتومانان استحصال شده مؤثر است، دیواره دانه‌ها می‌باشد و عوامل دیگر در مقایسه با این عامل، از اهمیت کمتری برخوردار هستند [۲۴].

دلیل اصلی عدم امکان مقایسه داده‌های این مطالعه با مطالعات دیگر، استفاده از روش جدید به نام روش عددی معکوس در فرآیند مدل سازی می‌باشد. استفاده از این روش حتی سبب متفاوت شدن شرایط آزمایش و متغیرها نسبت به مطالعات

مقادیر به دست آمده برای این پارامتر در اکثر موارد، بیشتر از مقادیر واقعی به دست می‌آیند که این خود نیز می‌تواند به عنوان ایراد مطرح باشد چون ممکن است قانون فیک (براساس این قانون، شار جرمی در واحد سطح یک جزء، متناسب با شیب غلظت آن است) نتواند مکانیسم اصلی یا کنترل کننده در انتقال جرم سیستم را به طور کامل پوشش دهد [۳۴]. به همین دلیل در این مطالعه، علاوه بر تخمین مقدار ضریب انتشار گالاکتومانان‌های استحصال شده، ضریب انتقال جرم کلی (k_c) نیز محاسبه گردید که علاوه بر انتشار، جابه‌جایی نیز در نظر گرفته شده باشد تا بتوان نتایج به دست آمده را به شرایط واقعی نزدیک کرد.

در انتقال جرم مربوط به فرآیند استخراج جامد - مایع، دو مکانیسم انتشار و جابه‌جایی وجود دارد. مکانیسم جابه‌جایی در مراحل ابتدایی فرآیند استخراج، غالب است که در آن ماده هدف با سرعت زیادی از دیواره دانه رها می‌شود. در طرف دیگر، مکانیسم انتشار زمانی غالب می‌شود که زمان استخراج به انتها نزدیک شده است. در این مرحله، ماده هدف که در مطالعه حاضر، گالاکتومانان است، باید از لایه‌های داخلی دانه خارج شود و سرعت استخراج آن نسبت به مکانیسم جابه‌جایی به مراتب کمتر خواهد بود. در مکانیسم جابه‌جایی، پارامتر اصلی E یا ضریب پخش است و در مکانیسم انتشار، پارامتر اصلی، ضریب انتشار یا D است.

مقدار E تخمین زده شده برای هر دو گالاکتومانان در دامنه $2/3 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ - $1/02$ بود. در بسیاری از پژوهش‌هایی که انتقال جرم در فرآیند استخراج جامد - مایع را بررسی می‌کنند، اندازه گیری ضریب پراکندگی از اهمیت زیادی برخوردار نیست. همانند D ، برای این پارامتر نیز مقداری در مطالعات پیشین برای فرآیند استخراج گالاکتومانان‌ها گزارش نشده است اما تفاوت احتمالی بین مقادیر می‌تواند به عواملی همچون خصوصیات فیزیکی دانه‌های گیاهی مورد بررسی (مانند سختی و نرمی دانه) و همچنین روش استخراج مربوط باشد [۲۴].

۳-۱- تأثیر دمای استخراج بر پارامترهای اندازه

گیری شده (E و D)

سه دمای استخراج شامل ۴۰، ۵۵ و ۷۰ درجه سانتی‌گراد به عنوان دماهای انتخابی جهت بررسی تأثیر دما در نظر گرفته شدند. در شکل‌های ۳ تا ۵، نمودارهای $MF6$ ، $MF2$ و $MF7$ در بخش گالاکتومانان حاصل از دانه شنبلیله و

نمودارهای $MG2$ ، $MG6$ و $MG7$ در بخش گالاکتومانان حاصل از دانه لیلیکی ایرانی، جهت بررسی تأثیر دمای استخراج بر پارامترهای اندازه گیری شده آورده شده‌اند که تغییرات غلظت در برابر زمان را نشان می‌دهند. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش دمای استخراج از ۴۰ به ۷۰ درجه سانتی‌گراد، غلظت گالاکتومانان استحصال شده نیز افزایش یافت. در هر سه نمودار آنچه قابل فهم است این است که در ابتدا غلظت گالاکتومانان به طور صعودی با شتاب افزایش یافت و سپس هر چه قدر به انتهای زمان استخراج نزدیک می‌شویم، غلظت به طور ثابت افزایش یافت. ضریب انتشار ترکیبات با افزایش دما، افزایش می‌یابند که در نهایت باعث افزایش در راندمان استخراج می‌شود. علت این مسئله، افزایش در انرژی داخلی مولکول‌ها و کاهش ویسکوزیته دینامیک حلال می‌باشد (معادله استوک - انیشتین) [۲۶]. علت نرمی دیواره دانه‌ها در اثر افزایش دما هم احتمالاً دناتوراسیون یا تغییر شکل بعضی ترکیبات دخیل در استحکام این دیواره‌ها باشد. با نرم شدن دیواره دانه‌ها، ضریب انتشار گالاکتومانان استحصال شده نیز بیشتر می‌گردد [۳۵]. همان‌طور که در جدول ۲ نیز آورده شده است، با افزایش دمای استخراج از ۴۰ به ۷۰ درجه سانتی‌گراد، مقادیر D گالاکتومانان حاصل از دانه شنبلیله از $1/23 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ به $1/63 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ و برای گالاکتومانان حاصل از دانه لیلیکی ایرانی از $1/21 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ به $1/76 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ افزایش یافت. همچنین، مقادیر k_c به عنوان ضریب انتقال جرم کلی نیز از $2/48 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ به $3/28 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ برای گالاکتومانان شنبلیله و از $2/43 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ به $3/52 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ برای گالاکتومانان حاصل از دانه لیلیکی ایرانی، افزایش نشان داد. این افزایش در پژوهش‌های دیگر از جمله پژوهش Pettinato و همکاران (۲۰۱۹) [۹] و Ren و همکاران (۲۰۱۷) [۳۷] نیز گزارش شده است.

همان‌طور که در نمودارهای مربوط به تأثیر دمای استخراج بر غلظت گالاکتومانان‌های استحصال شده از دو دانه شنبلیله و لیلیکی ایرانی (شکل‌های ۳ تا ۵) مشاهده می‌گردد، در ابتدای فرآیند استخراج، افزایش رو به صعود ملموسی در غلظت گالاکتومانان‌ها مشاهده گردید که در آن عامل اصلی انتقال جرم، جابه‌جایی و پارامتر اصلی آن، ضریب پخش بود. در این بین، نمونه‌های با دمای استخراج ۷۰ درجه سانتی‌گراد دارای ضریب پخش یا E بالاتری ($2/25 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) برای

گالاکتومانان شنبلیله و $2/3 \times 10^{-2} \text{m}^2/\text{s}$ برای گالاکتومانان لیلکی ایرانی) نسبت به نمونه‌های با دمای ۴۰ و ۵۵ درجه سانتی‌گراد بودند. دلیل این مسئله همان تأثیر دمای استخراج بر راندمان استخراج گالاکتومانان‌ها است به صورتی که در دماهای بالاتر، تأثیر دما بر دیواره دانه بیشتر شده و سبب خروج بیشتر گالاکتومانان از دانه‌ها می‌گردد که به تبع آن، غلظت گالاکتومانان استحصال شده افزایش می‌یابد. با گذشت زمان، همان‌طور که قبلاً نیز اشاره شد، افزایش غلظت به صورت ثابت خواهد بود چرا که مکانیسم انتقال جرم از پخش به انتشار تغییر پیدا می‌کند. با این وجود، مقادیر D و k_c با افزایش دما افزایش می‌یابند هر چند این افزایش چندان قابل ملاحظه نیست (جدول ۲). خروج ترکیبات غیر ماده هدف (گالاکتومانان) در اثر افزایش دما، احتمالاً دلیل این قابل ملاحظه نبودن افزایش است. همچنین، ذکر این نکته مهم است که در نمونه کنترل که در آن از امواج مایکروویو به عنوان پیش‌تیمار استفاده نشده بود، مقادیر پارامترهای اندازه‌گیری شده کمتر از نمونه‌های دیگر بود و این خود نیز دلیل دیگری بر افزایش راندمان استخراج با حضور امواج مایکروویو می‌باشد. مقادیر D و E به دست آمده برای نمونه‌های مربوط به گالاکتومانان لیلکی ایرانی بیشتر از نمونه‌های حاوی گالاکتومانان شنبلیله بودند که علت آن می‌تواند ساختار متفاوت دو دانه گیاهی، نوع و ترکیب گالاکتومانان استحصال شده و تأثیر روش استخراج بر بیوپلیمر استحصال شده باشد.

۲-۳- تأثیر مقدار زمان استفاده از امواج مایکروویو بر پارامترهای اندازه‌گیری شده (D و E)

سه زمان ۱۰، ۲۰ و ۳۰ دقیقه به عنوان زمان‌های انتخابی جهت بررسی تأثیر زمان استفاده از امواج مایکروویو بر غلظت گالاکتومانان‌های استحصال شده انتخاب شدند و نمودارهای غلظت در برابر زمان برای این نمونه‌ها که شامل MF2، MF4 و MF5 برای گالاکتومانان شنبلیله و MG4، MG2 و MG5 برای گالاکتومانان لیلکی ایرانی بودند در شکل‌های ۳ تا ۵ آورده شده است. همانند دمای استخراج، با افزایش زمان استفاده از امواج مایکروویو از ۱۰ به ۳۰ دقیقه، غلظت گالاکتومانان استحصال شده افزایش پیدا کرد. در نمونه کنترل که از هیچ گونه پیش‌تیماری استفاده نشده بود، مقدار

گالاکتومانان استحصال شده پایین‌تر از نمونه‌های با پیش‌تیمار بود. علت افزایش غلظت گالاکتومانان با افزایش زمان این است که وجود امواج مایکروویو سبب افزایش حرارت در سیستم شده و به دنبال آن سبب تخریب دیواره دانه‌ها و بیشتر شدن تماس بین حلال و دانه می‌شود و بدین طریق راندمان استخراج افزایش می‌یابد [۱۷]. مقادیر پارامترهای اندازه‌گیری شده در نمونه کنترل نیز پایین‌تر از مقادیر نمونه‌های استخراج شده با امواج مایکروویو بود (جدول ۲). در همه نمونه‌ها، یک افزایش صعودی در مراحل ابتدایی استخراج مشاهده گردید که در انتهای زمان به افزایش با سرعت ثابت منتهی شد. این افزایش با سرعت ثابت احتمالاً به دلیل کاهش در انتشار ماده هدف از دانه به حلال و به تبع آن کاهش در مقدار ضریب انتشار باشد. در واقع می‌توان گفت که هر چقدر دانه‌ها بیشتر در معرض امواج مایکروویو قرار بگیرند، دیواره دانه‌ها دچار شکستگی و تخریب بیشتری می‌شود و در نتیجه احتمال دارد ترکیبات دیگری غیر از گالاکتومانان که ماده هدف است، خارج شود و بدین ترتیب مقدار انتشار آن کاهش پیدا می‌کند و تأثیر خود را در نتایج نشان می‌دهد [۳۸]. این مسئله در مطالعات دیگر از جمله پژوهش‌های Vega و همکاران (۲۰۱۶) [۳۹]، Yang و همکاران (۲۰۲۰) [۴۰]، Tsubaki و همکاران (۲۰۱۶) [۴۱] و Tramontin و همکاران (۲۰۲۱) [۴۲] نیز گزارش شده است.

براساس آنچه از جدول ۲ نیز قابل فهم است، مقادیر D با افزایش زمان استفاده از امواج مایکروویو از ۱۰ دقیقه به ۳۰ دقیقه، از $1/16 \times 10^{-2} \text{m}^2/\text{s}$ به $1/44 \times 10^{-2} \text{m}^2/\text{s}$ برای گالاکتومانان شنبلیله و از $1/39 \times 10^{-2} \text{m}^2/\text{s}$ به $1/80 \times 10^{-2} \text{m}^2/\text{s}$ برای گالاکتومانان لیلکی ایرانی افزایش یافت. همچنین تفاوت قابل ملاحظه‌ای بین مقادیر D به دست آمده برای نمونه‌هایی که ۲۰ و ۳۰ دقیقه در معرض امواج مایکروویو قرار گرفته بودند مشاهده نشد و اعداد به دست آمده بسیار به هم نزدیک بودند. این مسئله شاید به این دلیل باشد که بعد از تخریب نسبی دیواره، مقدار گالاکتومانان استحصال شده تغییر چندانی پیدا نمی‌کند و مانند دقایق اول استخراج نیست که دیواره هنوز به حد کافی تخریب نشده باشد. همانند ضریب انتشار، مقادیر E نیز با افزایش زمان از ۱۰ به ۳۰ دقیقه، از $1/65 \times 10^{-2} \text{m}^2/\text{s}$ به $2/11 \times 10^{-2} \text{m}^2/\text{s}$ برای گالاکتومانان شنبلیله و از $1/98 \times 10^{-2} \text{m}^2/\text{s}$ به $1/10 \times 10^{-2} \text{m}^2/\text{s}$

بود و غلظت گالاتومانان‌ها به صورت صعودی افزایش یافت. در ادامه، مکانیسم غالب از پخش به انتشار تغییر یافت و بدین صورت، با وجود افزایش غلظت، از حالت صعودی به ثابت تغییر یافت که احتمالاً دلیل تفاوت غیر ملموس بین نمونه‌های تیمار شده با ۴۰۰ و ۶۰۰ وات نیز همین مسئله می‌باشد. ذکر این نکته ضروری است که استفاده از توان بالای میکروویو سبب کاهش زمان فرآیند می‌شود اما از آنجا که توان بالای میکروویو سبب ایجاد دمای بالا می‌شود، نباید اجازه دهیم توان از حد معینی بالاتر برود چرا که علاوه بر امکان ورود ترکیبات غیر ماده هدف، می‌تواند سبب تخریب ماده هدف نیز شود [۴۳ و ۴۴]. در بین کل نمونه‌های بررسی شده برای هر دو گالاتومانان، نمونه‌هایی که در آن‌ها از توان ۴۰۰ وات، زمان ۲۰ دقیقه و دمای استخراج ۷۰ درجه سانتی‌گراد استفاده شده بود، دارای مقادیر D و E بالاتری نسبت به نمونه‌های دیگر بودند. در نمونه‌های MF7 و MG7 که بالاترین مقادیر D و E به دست آمد، شرایط برای استحصال حداکثری گالاتومانان از دو دانه گیاهی فراهم شده بود. به طور کلی در انتها لازم به ذکر است که تأثیر امواج میکروویو بر دانه‌های گیاهی با توجه به ساختار و ترکیب دانه متفاوت خواهد بود. به این صورت که ممکن است دانه‌ای سخت‌تر از دانه دیگر باشد و نتواند به سادگی سبب تخریب آن شود و بالعکس. در نتیجه، تفاوت بین مقادیر به دست آمده برای دو گالاتومانان می‌تواند به این دلیل باشد [۴۵].

۴- نتیجه گیری

طی سال‌های اخیر، استفاده از روش عددی معکوس به عنوان یک روش جدید و قابل قبول برای مدل سازی فرآیند انتقال جرم مورد توجه محققان قرار گرفته است. در مطالعه حاضر، پارامترهای دخیل در انتقال جرم شامل ضرایب انتقال جرم کلی (k_c)، انتشار (D) و پخش (E) مربوط به فرآیند استخراج با پیش تیمار میکروویو گالاتومانان از دو دانه شنبلیله و لیلکی ایرانی با کمک روش عددی معکوس بر مبنای روش حجم محدود محاسبه و تعیین گردید. جهت تشخیص همخوانی داده‌های آزمایشی (به دست آمده در آزمایشگاه) و داده‌های پیش‌بینی شده توسط نرم‌افزار (مدل)، مقادیر $RMSE$ ، R^2 و SSE براساس نمودارهای غلظت در برابر زمان محاسبه گردید و نتایج نشان داد که این همخوانی مناسب و قابل قبول بود و

$2/55 \times 10^{-4}$ برای گالاتومانان لیلکی ایرانی رسید اما بر خلاف D، مقادیر به دست آمده برای زمان‌های ۲۰ و ۳۰ دقیقه با هم متفاوت بودند. احتمالاً دلیل این مسئله، خروج ترکیبات غیر گالاتومانان باشد که سبب بیشتر شدن مکانیسم پخش می‌شود و از مکانیسم انتشار جلوگیری می‌کند. در نتیجه مقدار E به صورت صعودی بیشتر می‌شود اما مقدار D با وجود افزایش، به صورت ثابت می‌ماند.

۳-۳- تأثیر توان امواج میکروویو بر پارامترهای اندازه گیری شده (D و E)

سه توان ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ وات به عنوان مقادیر انتخابی جهت بررسی اثر توان میکروویو بر پارامترهای انتقال جرم در نظر گرفته شد. داده‌های آزمایشگاهی و پیش‌بینی شده توسط نرم-افزار برای نمونه‌های MF1، MF2 و MF3 مربوط به گالاتومانان شنبلیله و MG1، MG2 و MG3 مربوط به گالاتومانان لیلکی ایرانی که توان میکروویو در آن‌ها متغیر بود، در شکل‌های ۳ تا ۵ آورده شده است. همان‌طور که از نمودارها نیز قابل فهم است، با افزایش توان میکروویو از ۲۰۰ به ۶۰۰ وات، غلظت گالاتومانان استخراج شده افزایش یافت. یکی از مزایای ذکر شده برای دستگاه میکروویو، افزایش راندمان استخراج ماده هدف می‌باشد که نتایج این بخش، این نکته را تأیید کرد [۲]. همچنین استفاده از این امواج می‌تواند سریع‌تر و راحت‌تر دیواره دانه را تخریب کند و بدین صورت هم راندمان استخراج را افزایش دهد و هم بتواند زمان فرآیند را کاهش دهد. علت این مسئله باز به طور غیر مستقیم به دما برمی‌گردد. به این صورت که با افزایش توان میکروویو، حرارت ایجاد شده در سیستم افزایش پیدا می‌کند و در نتیجه می‌تواند سبب تسریع در تخریب دیواره گردد [۱۷]. براساس نتایج به دست آمده برای پارامترهای مؤثر در انتقال جرم که در جدول ۲ آورده شده است، با افزایش توان میکروویو از ۲۰۰ به ۶۰۰ وات مقادیر D و E به ترتیب از $1/12 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$ به $1/54 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$ و $1/41 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$ به $2/37 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$ و $1/27 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$ به $2/84 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$ و $1/85 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$ به $2/37 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$ برای گالاتومانان لیلکی ایرانی افزایش یافت.

بین مقادیر به دست آمده برای هر دو پارامتر در نمونه‌های با توان ۴۰۰ و ۶۰۰ وات تفاوت ملموسی مشاهده نشد. در هر سه توان بررسی شده، در ابتدای فرآیند، مکانیسم غالب، پخش

- [6] M. Busch, V., A. Kolender, A., R. Santagapita, P., & Buera, P. (2015). Vinal gum, a galactomannan from *Prosopis ruscifolia* seeds: Physicochemical characterization. *Food Hydrocolloids*, 51, 495 – 502.
- [7] Niknam, R., Mousavi, M., & Kiani, H. (2020). New studies on galactomannan extracted from *Trigonella foenum – graecum* (fenugreek) seed: Effect of subsequent use of ultrasound and microwave on the physicochemical and rheological properties. *Food and Bioprocess Technology*, 13(5), 882 – 900.
- [8] Niknam, R., Ghanbarzadeh, B., Ayaseh, A., & Adun, P. (2019). Comprehensive study of intrinsic viscosity, steady and oscillatory shear rheology of Barhang seed hydrocolloid in aqueous dispersions. *Journal of Food Process Engineering*. DOI: 10.1111/jfpe.13047.
- [9] Liyanage, S., Abidi, N., Auld, D., & Moussa, H. (2015). Chemical and physical characterization of galactomannan extracted from guar cultivars (*Cyamopsis tetragonolobus* L.). *Industrial Crops and Products*, 74, 388 – 396.
- [10] Gupta, S.K., Kalaiselvan, V., Srivastava, S., Saxena, R., & Agrawal, S.S. (2010). *Trigonella foenum – graecum* (Fenugreek) protects against selenite – induced oxidative stress in experimental cataractogenesis. *Biological Trace Element Research*, 136 (3), 533 – 542.
- [11] Shaheen, U., A. Ragab, E., N. Abdalla, A., & Bader, A. (2018). Triterpenoidal saponins from the fruits of *Gleditsia caspica* with proapoptotic properties. *Phytochemistry*, 145, 168 – 178.
- [12] Gorgani, L., Mohammadi, M., D.Najafpour, G., & Nikzad, M. (2017). Sequential microwave-ultrasound-assisted extraction of piperine from black pepper (*Piper nigrum* L.). *Food and Bioprocess Technology*, 10, 2199 – 2207.
- [13] Dong, Z., Gu, F., Xu, F., & Wang, Q. (2014). Comparison of four kinds of extraction techniques and kinetics of microwave-assisted extraction of vanillin from *Vanilla planifolia Andrews*. *Food Chemistry*, 149, 54 – 61.
- [14] Lu, X., Zheng, Z., Li, H., Cao, R., Zheng, Y., Yu, H., Xiao, J., Miao, S., & Zheng, B. (2017). Optimization of ultrasonic – microwave assisted extraction of
- موفقیت روش عددی معکوس در مدل سازی فرآیند انتقال جرم در استخراج دو گالاکتومانان را نشان داد. فرآیند انتقال جرم، فرآیند پیچیده‌ای است که پوشش کامل این پیچیدگی و نزدیکی مقادیر به دست آمده توسط روش عددی معکوس به شرایط واقعی، مزیت اصلی این روش جدید می‌باشد که این امکان در مدل‌های کینتیکی متداول و شناخته شده مورد استفاده در پژوهش‌های پیشین وجود ندارد. لازم به ذکر است که انجام پژوهش‌هایی همچون این مطالعه، می‌تواند تولید کنندگان را بر آن دارد که توجه بیشتری به فناوری‌های جدید و نوظهور همچون امواج مایکروویو داشته باشند و از ظرفیت‌های بسیار این فناوری‌ها در جهت بهبود فرمولاسیون محصولات استفاده نمایند.

۵- منابع

- [1] Niknam, R., Ghanbarzadeh, B., Ayaseh, A., & Hamishehkar, H. (2019). *Plantago major* seed gum based biodegradable films: Effects of various plant oils on microstructure and physicochemical properties of emulsified films. *Polymer Testing*, 77, 105868.
- [2] Niknam, R., Ghanbarzadeh, B., Ayaseh, A., & Rezagholi, F. (2020). Barhang (*Plantago major* L.) seed gum: Ultrasound-assisted extraction optimization, characterization and biological activities. *Journal of Food Processing and Preservation*. DOI: 10.1111/jfpp.14750.
- [3] Jiang, Y., Koteswara Reddy, C., Huang, K., Chen, L., & Xu, B. (2019). Hydrocolloidal properties of flaxseed galactomannan / konjac glucomannan compound gel. *International Journal of Biological Macromolecules*, 133, 1156 – 1163.
- [4] Bakhshy, E., Zarinkamar, F., & Nazari, M. (2019). Isolation, qualitative and quantitative evaluation of galactomannan during germination of *Trigonella persica* (Fabaceae) seed. *International Journal of Biological Macromolecules*, 137, 286 – 295.
- [5] Niknam, R., Ghanbarzadeh, B., Ayaseh, A., & Rezagholi, F. (2018). The effects of *Plantago major* seed gum on steady and dynamic oscillatory shear rheology of sunflower oil-in-water emulsions. *Journal of Texture Studies*, 49(5), 536 – 547.

- aqueous dispersions. *European Food Research and Technology*, 247 (10), 2579 – 2590.
- [24] Kiani, H., Hojjatoleslami, M., & Mousavi, M. (2016). Data reduction of a numerically simulated sugar extraction process in counter-current flow horizontal extraction. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 18(3), 615 – 627.
- [25] Yuan, Y., Tan, L., Xu, Y., Yuan, Y., & Dong, J. (2019). Numerical and experimental study on drying shrinkage-deformation of apple slices during process of heat-mass transfer. *International Journal of Thermal Sciences*, 136, 539 – 548.
- [26] Cisse, M., Vaillant, F., Acosta, O., Mayer, C., & Dornier, M. (2009). Thermal degradation kinetics of anthocyanins from blood orange, blackberry, and roselle using the Arrhenius, Eyring, and ball models. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57, 6285 – 6291.
- [27] Niknam, R., Mousavi, M., & Kiani, H. (2021). A new source of galactomannan isolated from *Gleditsia caspica* (Persian honey locust) seeds: Extraction and comprehensive characterization. *Journal of Food Processing and Preservation*, e15774.
- [28] Chen, C., Zhang, B., Huang, Q., Fu, X., & Liu, R. (2017). Microwave-assisted extraction of polysaccharides from *Moringa Oleifera* Lam. leaves: Characterization and hypoglycemic activity. *Industrial Crops and Products*, 100, 1 – 11.
- [29] Amiryousefi, M., Mohebbi, M., & Khodaiyan, F. (2012). Kinetics of mass transfer in microwave precooked and deep-fat fried ostrich meat plates. *Food and Bioprocess Technology*, 5, 939 – 946.
- [30] Gujar, J., Wagh, S., & Gaikar, V. (2010). Experimental and modeling studies on microwave-assisted extraction of thymol from seeds of *Trachyspermum ammi* (TA). *Separation and Purification Technology*, 70, 257 – 264.
- [31] Chumnanpaisont, N., Niamnuy, C., & Devahastin, S. (2014). Mathematical model for continuous and intermittent microwave-assisted extraction of bioactive compound from plant material: Extraction of β carotene from carrot peels. *Chemical Engineering Science*, 116, 442 – 451.
- [32] Xu, Z., Wu, J., Zhang, Y., Hu, X., Liao, X., & Wang, Z. (2010). Extraction of anthocyanins from red cabbage using high oligosaccharides from lotus (*Nelumbo nucifera* Gaertn.) seeds. *Industrial Crops and Products*, 107, 546 – 557.
- [15] Kumar, C., Sivakumar, M., & Ruckmani, K. (2016). Microwave-assisted extraction of polysaccharides from *Cyphomandra betacea* and its biological activities. *International Journal of Biological Macromolecules*, 92, 682 – 693.
- [16] Sun, M., Sun, Y., Li, Y., Liu, Y., Liang, J., & Zhang, Z. (2018). Physical properties and antidiabetic potential of a novel galactomannan from seeds of *Gleditsia japonica* var. *delavayi*. *Journal of Functional Foods*, 46, 546 – 555.
- [17] Homayoonfal, M., Mousavi, S.M., Kiani, H., Askari, G.H., Khani, M., Rezazad, M., & Alizadeh, M. (2018). The use of an innovative inverse numerical modeling method for the evaluation and parameter estimation of barberry anthocyanins ultrasound assisted extraction. *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, 133, 1 – 11.
- [18] Kiani, H., & Sun, D.W. (2016). Numerical modeling of particle to fluid heat transfer during ultrasound assisted immersion cooling. *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, 99, 25 – 32.
- [19] Fabbri, A., Cevoli, C., & Troncoso, R. (2014). Moisture diffusivity coefficient estimation in solid food by inversion of a numerical model. *Food Research International*, 56, 63 – 67.
- [20] Currenti, G., Negro, C., & Nunnari, G. (2005). Inverse modeling of volcanomagnetic fields using a genetic algorithm technique. *Geophysical Journal International*, 163, 403 – 418.
- [21] Anderson, B., & Singh, P. (2006). Effective heat transfer coefficient measurement during air impingement thawing using an inverse method. *International Journal of Refrigeration*, 29(2), 281 – 293.
- [22] Fabbri, A., & Cevoli, C. (2016). Rheological z finite elements model inversion. *Journal of Food Engineering*, 169, 172 – 178.
- [23] Niknam, R., Mousavi, M., & Kiani, H. (2021). Intrinsic viscosity, steady and oscillatory shear rheology of a new source of galactomannan isolated from *Gleditsia caspica* (Persian honey locust) seeds in

- essential oil from orange peel using microwave assisted extraction. *Journal of Food Engineering*, 170, 136 – 143.
- [40] Yang, Y., Lei, Z., Zhao, M., Wu, C., Wang, L., & Xu, Y. (2020). Microwave-assisted extraction of an acidic polysaccharide from *Ribes nigrum* L.: Structural characteristics and biological activities. *Industrial Crops and Products*, 147, 112249.
- [41] Tsubaki, S., Oono, K., Hiraoka, M., Onda, A., & Mitani, T. (2016). Microwave-assisted hydrothermal extraction of sulfated polysaccharides from *Ulva* spp. and *Monostroma latissimum*. *Food Chemistry*, 210, 311 – 316.
- [42] Tramontin, D., Alves, A., Bolzan, A., & Quadri, M. (2021). Mathematical modeling and numerical simulation of the extraction of bioactive compounds from *Artocarpus heterophyllus* with supercritical CO₂. *The Journal of Supercritical Fluids*, 177, 105353.
- [43] Maran, J., Swathi, K., Jeevitha, P., Jayalakshmi, J., & Ashvini, G. (2015). Microwave-assisted extraction of pectic polysaccharide from waste mango peel. *Carbohydrate Polymers*, 123, 67 – 71.
- [44] Lee, C., Binner, E., Smith, C., John, R., Gomes, R., & Robinson, J. (2016). Enhancing natural product extraction and mass transfer using selective microwave heating. *Chemical Engineering Science*, 149, 97 – 103.
- [45] Alara, O., & Abdurahman, N. (2019). Microwave-assisted extraction of phenolics from *Hibiscus sabdariffa* calyces: Kinetic modelling and process intensification. *Industrial Crops and Products*, 137, 528 – 535.
- pressure CO₂. *Bioresource Technology*, 101 (18), 7151 – 7157.
- [33] Abrahamsson, V., Andersson, N., Nilsson, B., & Turner, C. (2016). Method development in inverse modeling applied to supercritical fluid extraction of lipids. *The Journal of Supercritical Fluids*, 111, 14 – 27.
- [34] Kiani, H., Karimi, F., Labbafi, M., & Fathi, M. (2018). A novel inverse numerical modeling method for the estimation of water and salt mass transfer coefficients during ultrasonic assisted-osmotic dehydration of cucumber cubes. *Ultrasonic Sonochemistry*, 44, 171 – 176.
- [35] Tao, Y., Zhang, Z., & Sun, D. (2014). Experimental and modeling studies of ultrasound-assisted release of phenolics from oak chips into model wine. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21, 1839 – 1848.
- [36] Pettinato, M., Casazza, A., Ferrari, P., Palombo, D., & Perego, P. (2019). Eco-sustainable recovery of antioxidants from spent coffee grounds by microwave-assisted extraction: Process optimization, kinetic modeling and biological validation. *Food and Bioproducts processing*, 114, 31 – 42.
- [37] Ren, B., Chen, C., Li, C., Fu, X., You, L., & Liu, R. (2017). Optimization of microwave-assisted extraction of *Sargassum thunbergii* polysaccharides and its antioxidant and hypoglycemic activities. *Carbohydrate Polymers*, 173, 192 – 201.
- [38] Carrera, C., Ruiz-Rodriguez, A., Palma, M., & Barroso, C.G. (2012). Ultrasound assisted extraction of phenolic compounds from grapes. *Analytica Chimica Acta*, 732, 100 – 104.
- [39] Vega, A., Corona, N., Palou, E., & Malo, A. (2016). Estimation of mass transfer coefficients of the extraction process of



Using inverse numerical method in modeling of microwave-assisted extraction of galactomannans obtained from *Trigonella foenum - graceum* and *Gleditsia caspica* seeds: Measurement of mass transfer coefficients

Niknam, R.^{1*}, Mousavi, S. M.¹, Kiani, H.¹

1. PhD student, Bioprocessing and Biodetection Lab, Department of Food Science and Technology, Campus of Agriculture and Natural Resources, University of Tehran, Iran.
2. Professor, Bioprocessing and Biodetection Lab, Department of Food Science and Technology, Campus of Agriculture and Natural Resources, University of Tehran, Iran.
3. Associate Professor, Bioprocessing and Biodetection Lab, Department of Food Science and Technology, Campus of Agriculture and Natural Resources, University of Tehran, Iran.

ARTICLE INFO

Article History:

Received 2022/ 05/ 21

Accepted 2022/ 08/ 10

Keywords:

Inverse numerical method,
Modeling,
Microwave,
Galactomannan,
Gleditsia caspica.

DOI: 10.22034/FSC.19.127.61

DOR: 20.1001.1.20088787.1401.19.127.5.8

*Corresponding Author E-Mail:
rasoul.niknam97@ut.ac.ir

ABSTRACT

Due to the increasing use of biopolymers in food formulations, introducing new hydrocolloid sources has become particularly important. Numerous researches have been done on aqueous extraction or new extraction methods such as extraction with microwave pretreatment, but in most cases, the engineering part of these processes has been neglected. In this study, the main purpose was to investigate the mass transfer in the process of microwave-assisted extraction of galactomannan from two plant seeds using a new method known as inverse numerical method. To achieve this goal, the concentration of galactomannan extracted from both plant seeds was obtained against time and the experimental data and the data predicted by the software (based on the simulation) were compared which indicated proper convergence between these data. Effective parameters in mass transfer including dispersion coefficient (E), diffusion coefficient (D) and total mass transfer coefficient (k_c) were in the range of $1.12 - 1.63 \times 10^{-12}$, $2.30 - 3.28 \times 10^{-8}$ and $1.54 - 2.25 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ for fenugreek galactomannan and $1.27 - 1.76 \times 10^{-12}$, $2.55 - 3.52 \times 10^{-8}$ and $1.85 - 2.30 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ for *Gleditsia caspica* galactomannan. The difference between the values obtained for the two galactomannans could be attributed to the seed type, hardness or softness of the seed wall and characteristics of the target component. According to the obtained results, inverse numerical method could be introduced as an acceptable and effective method for modeling of the extraction process of both galactomannans.