

مروری تحلیلی بر روش‌های مدل‌سازی و بهینه‌سازی در فرآیندهای استخراج فوق‌بحرانی: از مدل‌های کلاسیک تا رویکردهای نوین هیبریدی

لیلا حیدری^{۱*}، امیررضا جوادی‌فر^۲، مهدی غیاثیان^۲، عظیم باقری^۲

۱- مدرس و مدیر دپارتمان مهندسی صنایع شیمیایی، ایران، تهران، دانشگاه جامع علمی کاربردی، مرکز آموزش شرکت تولیدی و صنعتی آذین خودرو
۲- دانشجوی کارشناسی مهندسی فناوری صنایع شیمیایی، ایران، تهران، دانشگاه جامع علمی کاربردی، مرکز آموزش شرکت تولیدی و صنعتی آذین خودرو

چکیده

استخراج با سیال فوق‌بحرانی به عنوان یکی از کارآمدترین و سازگارترین روش‌های نوین استخراج، توجه گسترده‌ای را در صنایع غذایی، دارویی و شیمیایی به خود جلب کرده است. با این حال، پیچیدگی‌های ذاتی این فرآیند، که ناشی از اثر متقابل پارامترهای متعدد بر یکدیگر است، ضرورت بهره‌گیری از رویکردهای مدل‌سازی و بهینه‌سازی را اجتناب‌ناپذیر ساخته است. مقاله‌ی حاضر، با هدف مروری جامع و تحلیلی بر روش‌های مدل‌سازی و بهینه‌سازی فرآیند استخراج فوق‌بحرانی، به معرفی مبانی نظری و عملی هر یک از روش‌ها می‌پردازد. در حوزه‌ی مدل‌سازی سینتیک، مدل سلول‌های شکسته و سالم (سویوا) به دلیل در نظر گرفتن ساختار ناهمگن ذرات گیاهی، به عنوان جامع‌ترین مدل شناخته می‌شود، در حالی که مدل هسته‌ی در حال انقباض، گزینه‌ای مناسب برای تخمین‌های اولیه محسوب می‌گردد. در حوزه‌ی بهینه‌سازی، روش سطح پاسخ با ارائه‌ی مدل‌های ریاضی تفسیرپذیر، امکان درک عمیق‌تری از روابط بین پارامترها را فراهم می‌آورد و شبکه‌های عصبی مصنوعی با توانایی بالا در مدل‌سازی روابط غیرخطی، دقت پیش‌بینی بالاتری ارائه می‌دهند. نتایج نشان می‌دهد که رویکردهای ترکیبی (هیبریدی) به عنوان آینده‌ی این حوزه ترسیم می‌شوند و توسعه‌ی مدل‌های فیزیک-محور و داده‌محور، از مهم‌ترین چشم‌اندازهای تحقیقات آینده است.

کلمات کلیدی: استخراج فوق‌بحرانی، دی‌اکسید کربن فوق‌بحرانی، مدل‌سازی سینتیک، روش سطح پاسخ، شبکه‌های عصبی مصنوعی

- مقدمه

- مقدمه

۱-۱- ضرورت گذار به روش‌های سبز استخراج

در چند دهه‌ی اخیر، صنایع غذایی، دارویی و شیمیایی با چالشی اساسی روبه‌رو بوده‌اند: چگونه می‌توان ترکیبات با ارزش را از منابع طبیعی استخراج کرد بدون آنکه به محیط‌زیست آسیب زد یا کیفیت محصول نهایی را به خطر انداخت؟ روش‌های سنتی استخراج، که عمدتاً بر پایه‌ی حلال‌های آلی طراحی شده‌اند، اگرچه در بسیاری از موارد کارایی قابل‌قبولی دارند، اما هزینه‌های سنگین زیست‌محیطی و بهداشتی را به همراه دارند. مصرف گسترده‌ی حلال‌هایی مانند هگزان، متانول و کلروفرم در فرآیندهای صنعتی، نه تنها منابع آب و خاک را آلوده می‌کند، بلکه خطرات جدی برای سلامت انسان و تخریب لایه‌ی ازن به دنبال دارد. این نگرانی‌ها باعث شد تا جامعه‌ی جهانی در قالب پروتکل‌هایی مانند مونترال (۱۹۸۷) و کیوتو (۱۹۹۷)، گام‌های جدی برای محدودسازی و حذف تدریجی این حلال‌های مخرب بردارد. در چنین شرایطی، نیاز به فناوری‌های جایگزین که هم کارآمد باشند و هم با اصول شیمی سبز همخوانی داشته باشند، بیش از هر زمان دیگری احساس می‌شود.

۱-۲- دی‌اکسید کربن فوق بحرانی: حلالی با ویژگی‌های منحصر به فرد

در میان روش‌های نوین استخراج، فناوری استخراج با سیال فوق‌بحرانی، به ویژه با استفاده از دی‌اکسید کربن، به عنوان یکی از امیدوارکننده‌ترین جایگزین‌ها مطرح شده است. دی‌اکسید کربن در شرایطی بالاتر از نقطه‌ی بحرانی خود (دمای ۳۱/۱ درجه سانتی‌گراد و فشار ۷۳/۸ بار)، وارد فاز می‌شود که نه گاز است و نه مایع، بلکه ویژگی‌های هر دو را با هم دارد: چگالی‌ای همانند مایعات، ویسکوزیته‌ای نزدیک به گازها و نفوذپذیری‌ای چشمگیر که آن را به حلالی ایده‌آل برای استخراج تبدیل می‌کند. این ویژگی‌های منحصر به فرد، همراه با ماهیت غیرسمی، غیرقابل اشتعال، ارزان‌قیمت و در دسترس بودن آن، باعث شده است که دی‌اکسید کربن فوق‌بحرانی به عنوان یک حلال سبز و معمولاً به عنوان ایمن شناخته شده^۱ توسط سازمان غذا و داروی آمریکا تأیید شود. افزون بر این، قدرت حلالیت این سیال را می‌توان به سادگی با تغییر فشار و دما تنظیم کرد و در صورت نیاز، با افزودن کمک‌حلال‌های قطبی مانند اتانول، دامنه‌ی کاربرد آن را به ترکیبات قطبی‌تر نیز گسترش داد. شاید مهم‌ترین مزیت این روش، جداسازی آسان حلال از عصاره نهایی باشد؛ کافی است فشار کاهش یابد تا CO₂ به حالت گاز بازگردد و عصاره‌ای عاری از هرگونه باقیمانده‌ی حلال بر جای بگذارد.

۱-۳- چالش‌های فرآیند استخراج و نیاز به مدل‌سازی و بهینه‌سازی

با وجود تمام این مزایا، استخراج با سیال فوق‌بحرانی فرآیندی بی‌نقص نیست. پیچیدگی‌های ذاتی این روش، که از اثر متقابل پارامترهای متعددی مانند فشار، دما، دبی حلال، اندازه‌ی ذرات، زمان استخراج و نوع کمک حلال ناشی می‌شود، آن را به یک سیستم چندمتغیره و غیرخطی تبدیل کرده است. تغییر هر یک از این پارامترها می‌تواند به طرز چشمگیری بر راندمان، انتخاب‌پذیری و کیفیت عصاره تأثیر بگذارد. از سوی دیگر، انجام آزمایش‌های تجربی برای یافتن شرایط بهینه، کاری هزینه‌بر، زمان‌بر و گاه غیرعملی است. به همین دلیل، پژوهشگران به سرعت به این درک رسیدند که برای غلبه بر این چالش‌ها، نیاز به ابزارهای تحلیلی قدرتمندی دارند که بتوانند بدون نیاز به آزمایش‌های بی‌شمار، رفتار فرآیند را پیش‌بینی کرده و مسیر رسیدن به شرایط بهینه را هموار سازند.

^۱ Generally Recognized as Safe (GRAS)

۴-۱- هدف و ساختار مقاله

در این مسیر، دو دسته رویکرد مکمل شکل گرفته‌اند: رویکرد اول، مدل‌سازی سینتیک فرآیند است که با ارائه‌ی توصیفی ریاضی از پدیده‌های فیزیکی حاکم بر استخراج (مانند انتقال جرم و نفوذ)، امکان پیش‌بینی منحنی استخراج و درک عمیق‌تر از مکانیزم‌های درونی را فراهم می‌کند. در این حوزه، مدل‌هایی مانند مدل سلول‌های شکسته و سالم (سویووا)^۲ و مدل هسته‌ای در حال انقباض، به عنوان پرکاربردترین و معتبرترین ابزارها شناخته می‌شوند. رویکرد دوم، بهینه‌سازی فرآیند است که با بهره‌گیری از روش‌های آماری و محاسباتی، به دنبال یافتن مقادیر بهینه‌ی پارامترهای عملیاتی برای دستیابی به حداکثر راندمان است. در این زمینه، روش سطح پاسخ^۳ با طرح‌های آزمایشی کارآمدی مانند طرح مرکب مرکزی و باکس-بنکن^۴، و شبکه‌های عصبی مصنوعی^۵ به عنوان ابزاری قدرتمند برای مدل‌سازی روابط غیرخطی پیچیده، نقش کلیدی ایفا کرده‌اند.

مقاله‌ی حاضر، با هدف مروری جامع و تحلیلی بر این دو رویکرد مکمل، تلاش می‌کند تا ضمن معرفی مبانی نظری و عملی هر یک از روش‌ها، نقاط قوت و ضعف آن‌ها را در کاربردهای مختلف استخراج فوق‌بحرانی مورد بررسی قرار دهد. همچنین، با مقایسه‌ی مدل‌های سینتیک و روش‌های بهینه‌سازی، این پرسش اساسی را مطرح می‌کند که چگونه می‌توان با انتخاب هوشمندانه‌ی روش مناسب یا ترکیب آن‌ها، به درک عمیق‌تر و کارآمدتری از این فرآیند پیچیده دست یافت. در پایان، چشم‌اندازهای آینده و روندهای نوین مانند بهینه‌سازی چندهدفه و کاربرد یادگیری ماشین پیشرفته، به عنوان گام‌های بعدی در توسعه‌ی این حوزه ترسیم خواهد شد.

۲- مبانی فرآیند استخراج فوق‌بحرانی^۶

۲-۱- اصول ترمودینامیکی و حالت فوق‌بحرانی

برای درک هر فرآیند استخراج، نخستین و بنیادی‌ترین پرسشی که باید به آن پاسخ داد این است: حلال چگونه می‌تواند ماده‌ی حل‌شونده را در خود حل کند؟ در استخراج با سیال فوق‌بحرانی، پاسخ این پرسش ریشه در مفهوم "نقطه‌ی بحرانی" دارد. هر ماده‌ای، در شرایط خاصی از دما و فشار، به نقطه‌ای می‌رسد که در آن مرز بین فاز مایع و گاز از بین می‌رود و ماده وارد حالتی می‌شود که به آن "فوق‌بحرانی" می‌گویند. در این حالت، سیال نه مایع است و نه گاز، بلکه ویژگی‌های هر دو را با هم دارد. شاید این تشبیه کمک‌کننده باشد که سیال فوق‌بحرانی را همچون پرنده‌ای تصور کنیم که هم توانایی پرواز (نفوذپذیری گازگونه) و هم قدرت نشستن بر روی شاخه (چگالی مایع‌گونه) را دارد.

برای دی‌اکسید کربن، این نقطه‌ی عطف در دمای ۳۱/۱ درجه سانتی‌گراد و فشار ۷۳/۸ بار رخ می‌دهد. این شرایط بحرانی ملایم، یکی از مهم‌ترین دلایل محبوبیت CO₂ در صنایع مختلف است. درست در همین نقطه است که مرزهای سنتی بین فازها فرو می‌ریزند و سیالی پدید می‌آید که می‌تواند همزمان، هم حلالی قدرتمند باشد و هم به راحتی در منافذ ریز یک ماتریس جامد نفوذ کند.

اما آنچه این سیال را واقعاً جادویی می‌کند، قابلیت تنظیم‌پذیری آن است. با تغییر جزئی فشار یا دما، می‌توان چگالی سیال را تغییر داد و در نتیجه، قدرت حلالیت آن را به‌دقت کنترل کرد. این ویژگی، به پژوهشگر اجازه می‌دهد تا مانند

^۲ Broken and Intact Cells model (Sovová model) (BIC)^۳ Response Surface Methodology (RSM)^۴ Box-Behnken^۵ Artificial Neural Network (ANN)^۶ Fundamentals of Supercritical Fluid Extraction

یک نوازنده، با تنظیم دقیق این "نت‌ها"، عصاره‌ای با ترکیب و خلوص مطلوب خود بنوازد. به عبارت دیگر، در استخراج فوق‌بحرانی، ما با حلالی روبه‌رو هستیم که می‌تواند به‌صورت پویا با نیازهای ما تطبیق پیدا کند؛ چیزی که در حلال‌های مایع سنتی هرگز امکان‌پذیر نیست.

۲-۲- پارامترهای کلیدی مؤثر بر استخراج

با وجود تمام پیچیدگی‌های ترمودینامیکی، در قلب فرآیند استخراج فوق‌بحرانی، رابطه‌ای ساده اما عمیق نهفته است: "هر چه تعامل بین حلال و ماده‌ی حل‌شونده بیشتر باشد، استخراج کارآمدتر خواهد بود." اما این تعامل، تحت تأثیر شبکه‌ای از پارامترهای به‌هم‌پیوسته قرار دارد که هر کدام می‌توانند نقشی تعیین‌کننده در سرنوشت فرآیند ایفا کنند. درک این شبکه‌ی به‌هم‌پیوسته، شاید مهم‌ترین گام در مسیر تسلط بر این فناوری باشد.

فشار، بی‌شک سلطان بی‌منازع این پارامترهاست. افزایش فشار، سیال را فشرده‌تر می‌کند، چگالی آن را افزایش می‌دهد و در نتیجه، تعداد مولکول‌های حلال در واحد حجم بیشتر می‌شود. این تراکم، به معنای افزایش برخورد و تعامل بین مولکول‌های حلال و ماده‌ی حل‌شونده است و در نتیجه، حلالیت افزایش می‌یابد. با این حال، این رابطه‌ی خطی نیست و افزایش فشار، گاه می‌تواند به کاهش حلالیت برخی ترکیبات خاص منجر شود، زیرا فشار بالا ممکن است تغییرات ساختاری در ماده‌ی حل‌شونده ایجاد کند یا بر اثرات متقابل با سایر پارامترها غلبه کند.

دما، دومین بازیگر اصلی این صحنه، نقشی دوگانه و گاه متناقض ایفا می‌کند. از یک سو، افزایش دما انرژی جنبشی مولکول‌ها را بالا می‌برد و فشار بخار ماده‌ی حل‌شونده را افزایش می‌دهد، که این خود به افزایش حلالیت کمک می‌کند. از سوی دیگر، افزایش دما باعث کاهش چگالی سیال فوق‌بحرانی می‌شود، که این اثر می‌تواند حلالیت را کاهش دهد. این کشمکش میان دو نیروی متضاد، دقیقاً همان چیزی است که رفتار غیرخطی و گاه غیرمنتظره‌ی فرآیند استخراج را شکل می‌دهد. در فشارهای پایین، اثر کاهش چگالی بر اثر افزایش فشار بخار غلبه می‌کند و حلالیت کاهش می‌یابد، اما در فشارهای بالا، داستان برعکس می‌شود و افزایش دما به افزایش حلالیت منجر می‌شود.

اندازه‌ی ذرات، اگرچه شاید در نگاه اول چندان مهم به نظر نرسد، اما در عمل نقشی حیاتی ایفا می‌کند. هر چه ذرات کوچک‌تر باشند، سطح تماس آن‌ها با حلال بیشتر است و مسیری که حلال باید برای نفوذ به عمق ذره طی کند، کوتاه‌تر می‌شود. این دو عامل، به‌طور مستقیم بر سرعت و کارایی استخراج تأثیر می‌گذارند. اما این داستان، پایان خوشی ندارد؛ چرا که ذرات بسیار ریز ممکن است باعث گرفتگی فیلترها و مسیرهای جریان شوند و عملاً فرآیند را مختل کنند. بنابراین، یافتن اندازه‌ی بهینه‌ی ذرات، خود یک مسئله‌ی بهینه‌سازی است که نیازمند بررسی دقیق و گاه مصالحه‌ست. کمک‌حلال‌ها، که گاه از آن‌ها با عنوان "افزودنی‌ها" یا "هم‌حلال‌ها" یاد می‌شود، نقش یک واسطه‌ی ماهر را در این فرآیند ایفا می‌کنند. دی‌اکسید کربن فوق‌بحرانی، به دلیل ساختار غیرقطبی خود، در استخراج ترکیبات قطبی چندان موفق نیست. اینجا است که کمک‌حلال‌های قطبی مانند اتانول، متانول یا استون وارد عمل می‌شوند و با تغییر قطبیت مخلوط حلال، امکان استخراج ترکیبات قطبی‌تر را فراهم می‌آورند. افزودن حتی چند درصد از این کمک‌حلال‌ها، می‌تواند انقلابی در راندمان استخراج ایجاد کند. با این حال، انتخاب کمک‌حلال مناسب، خود هنری است که به درک عمیقی از ماهیت شیمیایی ماده‌ی هدف و ماتریس آن نیاز دارد.

دبی حلال و زمان استخراج نیز دو پارامتر دیگری هستند که هر کدام، حکایت جداگانه‌ای برای گفتن دارند. دبی بالاتر، به معنای تماس بیشتر ماده‌ی جامد با حلال تازه است و می‌تواند سرعت استخراج را افزایش دهد، اما در عین حال،

ممکن است زمان کافی برای تعادل و نفوذ کامل را فراهم نکند. زمان استخراج طولانی تر نیز، اگرچه می تواند راندمان نهایی را افزایش دهد، اما هزینه های عملیاتی و زمان فرآیند را بالا می برد.

۲-۳- مزایا و محدودیت های استخراج با CO_2 فوق بحرانی

با تمام این پیچیدگی ها، چرا پژوهشگران و صنعتگران این همه هزینه و زمان را صرف توسعه فرآیند استخراج فوق بحرانی می کنند؟ پاسخ در مجموعه ای از مزایای منحصربه فرد نهفته است که این روش را از دیگر روش های استخراج متمایز می کند.

شاید مهم ترین مزیت، سبز بودن این فناوری باشد. در عصری که حساسیت نسبت به محیط زیست به یکی از اولویت های اصلی بشر تبدیل شده، روشی که از حلالی غیرسمی و دوستدار محیط زیست استفاده می کند و پس از اتمام فرآیند، هیچ گونه باقیمانده سمی از خود بر جای نمی گذارد، بی تردید یک گام بزرگ رو به جلو محسوب می شود. دی اکسید کربن، که خود یکی از گازهای گلخانه ای است، در این فرآیند نه تنها به محیط زیست آسیب نمی زند، بلکه می توان آن را بازیابی و دوباره استفاده کرد.

کیفیت بالای عصاره، دومین مزیت بزرگ این روش است. دمای پایین عملیاتی (نزدیک به دمای اتاق)، امکان استخراج ترکیبات حساس به دما را بدون تخریب آن ها فراهم می کند. این ویژگی، به ویژه در صنایع غذایی و دارویی که ترکیبات باارزشی مانند آنتی اکسیدان ها، ویتامین ها و اسانس ها به راحتی در دمای بالا تخریب می شوند، نقشی حیاتی ایفا می کند. عصاره های به دست آمده با این روش، عاری از هرگونه باقیمانده ی حلال هستند و اغلب از خلوص و کیفیت بالاتری نسبت به عصاره های حاصل از روش های سنتی برخوردارند. انتخاب پذیری بالا، سومین برگ برنده ی این فناوری است. همان گونه که پیش تر اشاره شد، با تنظیم دقیق فشار و دما، می توان حلالیت را به گونه ای کنترل کرد که تنها ترکیب مورد نظر استخراج شود و سایر ترکیبات مزاحم در ماتریس باقی بمانند. این قابلیت، نیاز به مراحل پالایش و خالص سازی بعدی را به شدت کاهش می دهد و فرآیند را اقتصادی تر می سازد.

اما در کنار این مزایای چشمگیر، محدودیت هایی نیز وجود دارد که نباید نادیده گرفته شوند. سرمایه گذاری اولیه ی بالا، یکی از مهم ترین موانع گسترش این فناوری در مقیاس صنعتی است. تجهیزات عملیات تحت فشار بالا، هزینه های قابل توجهی را به صنعتگر تحمیل می کنند. همچنین، اگرچه CO_2 فوق بحرانی برای ترکیبات غیرقطبی حلالی عالی است، اما برای ترکیبات بسیار قطبی، حتی با افزودن کمک حلال ها، همچنان با محدودیت هایی روبه رو است. در نهایت، پیچیدگی های ترمودینامیکی و رفتار غیرخطی فرآیند، نیاز به درک عمیق تر و ابزارهای تحلیلی پیشرفته تری را برای طراحی و بهینه سازی فرآیند ضروری می سازد.

این دقیقاً همان نقطه ای است که مدل سازی و بهینه سازی به عنوان دو ابزار کلیدی، وارد میدان می شوند و نقش خود را در توسعه ی این فناوری ایفا می کنند، موضوعی که در بخش های بعدی این مقاله به تفصیل به آن خواهیم پرداخت.

۳- مدل سازی سینتیک فرآیند استخراج^۷

۳-۱- ضرورت و اهداف مدل سازی سینتیک

مدل سازی سینتیک، در ساده ترین تعریف، تلاشی است برای تبدیل یک فرآیند فیزیکی-شیمیایی پیچیده به زبانی ریاضی که بتواند رفتار آن را در طول زمان پیش بینی کند. در مورد استخراج فوق بحرانی، این مدل ها به ما می گویند که چه مقدار از ترکیب مورد نظر، در چه زمانی و با چه سرعتی از ماتریس جامد خارج می شود. این اطلاعات، برای طراحی

^۷ Kinetic Modeling of the Extraction Process

راکتورها، تعیین زمان بهینه‌ی استخراج، برآورد هزینه‌ها و حتی مقیاس‌پذیری فرآیند از آزمایشگاه به کارخانه، حیاتی است.

اما فراتر از کاربردهای عملی، مدل‌های سینتیک، پنجره‌ای به سوی درک عمیق‌تر از مکانیزم‌های حاکم بر فرآیند می‌گشایند. آن‌ها به ما کمک می‌کنند تا بفهمیم که آیا سرعت استخراج توسط نفوذ درون ذرات کنترل می‌شود یا توسط انتقال جرم از سطح ذره به سیال فوق‌بحرانی. این درک، نه تنها برای بهینه‌سازی فرآیند کنونی مفید است، بلکه راه را برای طراحی سیستم‌های جدید و کارآمدتر نیز هموار می‌کند.

با این حال، مسیر مدل‌سازی هرگز هموار نیست. پیچیدگی‌های ذاتی سیستم‌های طبیعی، مانند ناهمگنی ذرات، تغییرات در ترکیب شیمیایی ماتریس و رفتار غیرخطی سیال فوق‌بحرانی، مدل‌سازی را به چالشی جدی تبدیل کرده است. به همین دلیل، پژوهشگران مدل‌های مختلفی را با درجات متفاوتی از پیچیدگی و دقت ارائه داده‌اند که هر کدام، نقاط قوت و ضعف خاص خود را دارند.

۲-۳- مدل سلول‌های شکسته و سالم (مدل سویووا)^۸

در میان انبوه مدل‌های سینتیک، مدلی که توسط "سویووا" و همکارانش در سال ۱۹۹۴ ارائه شد، جایگاهی ویژه و ممتاز دارد. این مدل که با نام "مدل سلول‌های شکسته و سالم" یا به اختصار BIC^۹ شناخته می‌شود، یکی از جامع‌ترین و پرکاربردترین مدل‌ها در زمینه‌ی استخراج فوق‌بحرانی محسوب می‌شود. اما راز موفقیت این مدل در چیست؟ پاسخ در نگاه واقع‌گرایانه‌ی آن به ساختار ذرات گیاهی نهفته است. بر خلاف مدل‌های ساده‌تر که ذرات را یکنواخت و همگن فرض می‌کنند، مدل سویووا به‌خوبی می‌داند که یک ذره‌ی گیاهی، دنیایی ناهمگن و پیچیده است. این ذره، از میلیون‌ها سلول تشکیل شده که برخی در طول فرآیند آسیاب کردن، دیواره‌ی خود را از دست داده‌اند (سلول‌های شکسته) و برخی دیگر، همچنان ساختار سالم خود را حفظ کرده‌اند (سلول‌های سالم).

این تفاوت ظاهراً ساده، پیامدهای عمیقی برای فرآیند استخراج دارد. ترکیبات موجود در سلول‌های شکسته، در دسترس حلال هستند و به سرعت استخراج می‌شوند. اما ترکیبات محبوس در سلول‌های سالم، باید ابتدا از دیواره‌ی سلولی عبور کنند و این عبور، کندتر و دشوارتر است. مدل سویووا، با در نظر گرفتن این دو جمعیت مجزا از سلول‌ها، می‌تواند منحنی استخراج را با دقت بسیار بالایی پیش‌بینی کند؛ منحنی‌ای که معمولاً شامل یک فاز سریع اولیه (استخراج از سلول‌های شکسته) و یک فاز کند ثانویه (استخراج از سلول‌های سالم) است.

اما این مدل، تنها یک توصیف کیفی از فرآیند ارائه نمی‌دهد، بلکه آن را به زبانی ریاضی ترجمه می‌کند. معادلات این مدل، شامل پارامترهایی مانند ضریب نفوذ موثر در سلول‌های سالم، ضریب انتقال جرم در سلول‌های شکسته و حلالیت ترکیب هدف در سیال فوق‌بحرانی است. با برازش این معادلات بر داده‌های تجربی، می‌توان به مقادیر عددی این پارامترها دست یافت و از آن‌ها برای پیش‌بینی رفتار فرآیند در شرایط مختلف استفاده کرد.

کاربردهای گسترده‌ی این مدل، گواهی بر قدرت و انعطاف‌پذیری آن است. از استخراج روغن‌های گیاهی گرفته تا ترکیبات دارویی و اسانس‌ها، مدل سویووا در موارد متعددی موفق به ارائه‌ی پیش‌بینی‌های دقیقی شده است که با داده‌های تجربی تطابق چشمگیری دارند. برای مثال، در استخراج ترکیبات فنولی از پوست درخت بید، این مدل توانست منحنی استخراج را با دقت بالایی شبیه‌سازی کند و نقش مهمی در تعیین شرایط بهینه‌ی فرآیند ایفا نماید.

^۸ Broken and Intact Cells model (Sovová model)

^۹ Broken and Intact Cells (BIC)

۳-۳- مدل هسته‌ای در حال انقباض

در سوی دیگر طیف مدل‌های سینتیک، مدل هسته‌ای در حال انقباض^{۱۰} قرار دارد که رویکردی ساده‌تر اما همچنان ارزشمند را ارائه می‌دهد. این مدل، که ریشه در مهندسی شیمی و فرآیندهای استخراج جامد-مایع دارد، ذرات را به صورت کروی و یکنواخت فرض می‌کند و فرآیند استخراج را به عنوان حرکت یک مرز در حال پیشروی از سطح ذره به سمت مرکز آن تصور می‌کند.

تصویرسازی این مدل ساده است: ذره‌ای را تصور کنید که مانند یک پیاز، لایه‌هایی از ماده را در بر دارد. استخراج، از لایه بیرونی شروع می‌شود و به تدریج، لایه‌های داخلی‌تر را در بر می‌گیرد. در هر لحظه، یک منطقه‌ی استخراج‌شده (هسته‌ی مرکزی) و یک منطقه‌ی استخراج‌نشده (لایه‌ی بیرونی) وجود دارد که مرز بین آن‌ها، به سمت مرکز ذره در حال حرکت است.

سادگی این مدل، بزرگترین نقطه‌ی قوت و در عین حال، بزرگترین محدودیت آن است. از یک سو، این سادگی باعث می‌شود که معادلات آن به راحتی حل شوند و پارامترهای آن به سادگی از داده‌های تجربی قابل استخراج باشند. از سوی دیگر، فرضیات ساده‌کننده‌ی آن (مانند یکنواختی ذرات و عدم وجود سلول‌های شکسته) باعث می‌شود که در بسیاری از موارد، دقت پیش‌بینی آن از مدل سویووا پایین‌تر باشد.

با این حال، این مدل برای سیستم‌هایی که ماده‌ی هدف به صورت نسبتاً یکنواخت در ماتریس پخش شده است و ناهمگنی سلولی چندان چشمگیر نیست، می‌تواند گزینه‌ی مناسبی باشد. همچنین، در مراحل اولیه‌ی طراحی فرآیند، که نیاز به تخمین‌های سریع و تقریبی داریم، این مدل به دلیل سادگی محاسباتی، می‌تواند انتخاب هوشمندانه‌ای باشد.

۳-۴- سایر مدل‌های سینتیک و رویکردهای ترکیبی

مدل‌های سویووا و هسته‌ای در حال انقباض، تنها دو نمونه از مجموعه‌ی گسترده‌ی مدل‌های سینتیک هستند که پژوهشگران برای توصیف فرآیند استخراج فوق‌بحرانی ارائه داده‌اند. در کنار این‌ها، مدل‌های دیگری مانند مدل نفوذ خطی^{۱۱} (LDF)، مدل انتشار گوی داغ^{۱۲} و مدل‌های مبتنی بر شبکه‌های عصبی نیز وجود دارند که هر کدام، رویکرد خاص خود را به این مسئله دارند.

مدل نفوذ خطی، با فرض اینکه نرخ انتقال جرم با اختلاف غلظت در سطح و درون ذره رابطه‌ی خطی دارد، مدلی ساده و سریع برای تخمین‌های اولیه ارائه می‌دهد. مدل انتشار گوی داغ، که بیشتر برای سیستم‌هایی با ضریب نفوذ بالا مناسب است، از تشابه میان انتشار حرارت و انتقال جرم الهام گرفته است.

اما شاید جذاب‌ترین تحول در سال‌های اخیر، حرکت به سمت مدل‌های ترکیبی باشد. پژوهشگران به تدریج دریافته‌اند که هیچ مدل واحدی نمی‌تواند تمام پیچیدگی‌های فرآیند استخراج را به تنهایی پوشش دهد. به همین دلیل، رویکردهای ترکیبی که از نقاط قوت مدل‌های مختلف بهره می‌برند، روز به روز بیشتر مورد توجه قرار می‌گیرند. برای مثال، ترکیب مدل سویووا با شبکه‌های عصبی مصنوعی، می‌تواند هم دقت پیش‌بینی را افزایش دهد و هم تفسیرپذیری فیزیکی مدل را حفظ کند. این رویکردهای یکپارچه، شاید آینده‌ی مدل‌سازی در این حوزه باشند؛ آینده‌ای که در آن، مرزهای میان مدل‌سازی فیزیک‌محور و داده‌محور، بیش از پیش کمرنگ می‌شود.

^{۱۰} Shrinking Core Model

^{۱۱} Linear Driving Force (LDF)

^{۱۲} Hot Ball Diffusion Model

۴- روش‌های بهینه‌سازی فرآیند^{۱۳}

۴-۱- ضرورت بهینه‌سازی در فرآیندهای استخراج

مدل‌های سینتیک، هرچند ارزشمند، فقط به ما می‌گویند که فرآیند چگونه رفتار می‌کند؛ اما سوال بزرگتر این است: بهترین شرایط برای اجرای آن کدام است؟ اگر پنج پارامتر را با ده سطح مختلف در نظر بگیریم تعداد ترکیب‌های ممکن، به ۱۰۰ هزار حالت می‌رسد. اگر هر آزمایش فقط یک ساعت طول بکشد، بیش از ۱۱ سال زمان نیاز داریم. اینجا است که بهینه‌سازی، نه یک انتخاب، که یک ضرورت اجتناب‌ناپذیر می‌شود.

بهینه‌سازی در استخراج فوق‌بحرانی، به معنای یافتن مجموعه‌ای از شرایط عملیاتی است که یک یا چند هدف مشخص (مانند حداکثر راندمان، حداقل هزینه یا بهترین کیفیت عصاره) را به بهترین شکل ممکن برآورده کند. اما این مسیر، هرگز ساده و مستقیم نیست. روابط غیرخطی میان پارامترها، اثرات متقابل پیچیده و وجود چندین هدف گاه متضاد (مثلاً افزایش راندمان در مقابل کاهش هزینه)، بهینه‌سازی را به چالشی جذاب و در عین حال دشوار تبدیل کرده است.

در این مسیر، دو دسته رویکرد اصلی شکل گرفته‌اند: رویکرد اول، روش‌های آماری مانند روش سطح پاسخ (RSM) هستند که با طراحی هوشمندانه‌ی آزمایش‌ها و برازش مدل‌های ریاضی، مسیر بهینه را مشخص می‌کنند. رویکرد دوم، روش‌های محاسباتی مانند شبکه‌های عصبی مصنوعی (ANN) هستند که با الگوبرداری از مغز انسان، روابط پیچیده را یاد می‌گیرند و پیش‌بینی‌های دقیقی ارائه می‌دهند. در ادامه، هر یک از این روش‌ها را به تفصیل بررسی خواهیم کرد.

۴-۲- روش سطح پاسخ^{۱۴}

RSM را مانند نقشه‌برداری هوشمند از یک منطقه‌ی ناشناخته در نظر بگیرید؛ با اندازه‌گیری در نقاط کلیدی، می‌توانید تصویری کامل از کل منطقه ترسیم کنید و سپس، حداکثر راندمان یا حداقل هزینه را روی آن نقشه پیدا کنید. در زبان ریاضی، RSM مجموعه‌ای از تکنیک‌های آماری و ریاضی است که برای مدل‌سازی و تحلیل مسائلی به کار می‌رود که در آن‌ها، چندین متغیر مستقل بر یک یا چند پاسخ تأثیر می‌گذارند. قلب این روش، برازش یک مدل ریاضی (معمولاً یک چندجمله‌ای درجه دو) بر روی داده‌های تجربی است. این مدل، رابطه‌ی میان پارامترهای ورودی و پاسخ خروجی را توصیف می‌کند و به ما اجازه می‌دهد تا بدون انجام آزمایش‌های جدید، رفتار فرآیند را در هر نقطه‌ای از فضای طراحی پیش‌بینی کنیم.

اما RSM، فقط یک ابزار ریاضی نیست؛ بلکه یک فلسفه‌ی طراحی آزمایش است. این روش به ما می‌آموزد که چگونه با حداقل تعداد آزمایش، حداکثر اطلاعات را به دست آوریم. به جای تغییر یک پارامتر در هر بار آزمایش (روش سنتی که زمان‌بر و ناکارآمد است)، RSM همه‌ی پارامترها را همزمان تغییر می‌دهد و از این طریق، اثرات متقابل میان آن‌ها را نیز آشکار می‌سازد.

۴-۲-۱- طرح‌های آزمایشی پرکاربرد (طرح مرکب مرکزی^{۱۵} باکس-بنکن)

در دل RSM، دو طرح آزمایشی وجود دارد که بیش از همه مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته‌اند: طرح مرکب مرکزی (CCD) و طرح باکس-بنکن. هر کدام از این طرح‌ها، استراتژی خاص خود را برای نمونه‌برداری از فضای طراحی ارائه می‌دهند.

^{۱۳} Optimization Approaches^{۱۴} Response Surface Methodology (RSM)^{۱۵} Central Composite Design (CCD)

طرح مرکب مرکزی را می‌توان یک نقشه‌بردار حرفه‌ای تصور کرد که نه تنها گوشه‌ها و مرکز منطقه را بررسی می‌کند، بلکه نقاطی فراتر از محدوده‌ی معمول (نقاط محوری) را نیز مورد بررسی قرار می‌دهد. این طرح، از سه بخش تشکیل شده است: یک طرح عاملی کامل یا کسری (برای بررسی اثرات خطی و متقابل)، نقاط مرکزی (برای تخمین خطای آزمایش) و نقاط محوری (برای تخمین اثرات درجه دو). این ساختار، به CCD قدرت بالایی در پردازش مدل‌های درجه دو می‌دهد، اما در عین حال، نیاز به تعداد آزمایش‌های نسبتاً بیشتری دارد.

طرح باکس-بنکن، در مقایسه با CCD، رویکردی محافظه‌کارانه‌تر دارد. این طرح، نقاط افراطی (جایی که همه‌ی پارامترها در بالاترین یا پایین‌ترین سطح خود هستند) را حذف می‌کند و فقط نقاط میانی و لبه‌ها را بررسی می‌نماید. این ویژگی، باعث می‌شود که طرح باکس-بنکن برای شرایطی مناسب باشد که انجام آزمایش در نقاط افراطی، غیرممکن یا پرخطر است. هر چند که این طرح، قدرت پیش‌بینی کمتری نسبت به CCD دارد، اما با تعداد آزمایش‌های کمتر، همچنان می‌تواند مدل‌های درجه دو را با دقت قابل قبولی برازش کند.

انتخاب بین این دو طرح، اغلب به ماهیت فرآیند و محدودیت‌های عملیاتی بستگی دارد. اگر امکان انجام آزمایش در نقاط افراطی وجود داشته باشد و دقت بالا مد نظر باشد، CCD انتخاب برتر است. اما اگر محدودیت‌های عملیاتی وجود دارد یا هزینه‌ی هر آزمایش بالاست، باکس-بنکن می‌تواند گزینه‌ی هوشمندانه‌تری باشد.

۲-۲-۴- مزایا و محدودیت‌های RSM در استخراج فوق‌بحرانی

روش سطح پاسخ، با وجود تمام قدرت و انعطاف‌پذیری‌اش، مانند هر ابزار دیگری، نقاط قوت و ضعف خاص خود را دارد. درک این نقاط قوت و ضعف، به پژوهشگر کمک می‌کند تا از این ابزار به‌درستی استفاده کند و انتظارات واقع‌گرایانه‌ای از آن داشته باشد.

در سمت مزایا، کاهش چشمگیر تعداد آزمایش‌ها، اولین و آشکارترین دستاورد RSM است. با این روش، می‌توان اثرات چندین پارامتر را با کسری از آزمایش‌های مورد نیاز در روش‌های سنتی بررسی کرد. بررسی اثرات متقابل، دومین مزیت بزرگ RSM است. در روش‌های سنتی، معمولاً فرض می‌شود که پارامترها مستقل از یکدیگر عمل می‌کنند، در حالی که در واقعیت، اغلب اثرات متقابل پیچیده‌ای میان آن‌ها وجود دارد. RSM این اثرات را آشکار می‌سازد و به درک عمیق‌تری از فرآیند کمک می‌کند. ارائه‌ی مدل ریاضی، سومین مزیت RSM است. این مدل، نه تنها برای پیش‌بینی در شرایط بهینه کاربرد دارد، بلکه می‌توان از آن برای تحلیل حساسیت و بهینه‌سازی‌های بعدی نیز استفاده کرد.

در سمت محدودیت‌ها، وابستگی به کیفیت داده‌ها، اولین چالش RSM است. این روش، بر اساس داده‌های تجربی عمل می‌کند و اگر داده‌ها با خطا همراه باشند، مدل نهایی نیز دقت لازم را نخواهد داشت. ماهیت پارامتریک، دومین محدودیت RSM است. این روش، ساختار مشخصی (معمولاً درجه دو) را برای مدل فرض می‌کند و اگر رفتار واقعی فرآیند از این ساختار تبعیت نکند، مدل با خطا مواجه خواهد شد. نیاز به دانش آماری، سومین چالش RSM است. استفاده‌ی صحیح از این روش، نیازمند درک مفاهیم آماری مانند تحلیل واریانس، رگرسیون و طراحی آزمایش است که ممکن است برای همه‌ی پژوهشگران آشنا نباشد.

۳-۴- شبکه‌های عصبی مصنوعی^{۱۶}

شبکه‌های عصبی مصنوعی، الهام‌گرفته از ساختار مغز انسان هستند. آن‌ها از لایه‌های متعددی از "نرون‌های" مصنوعی تشکیل شده‌اند که هر کدام، ورودی‌هایی را دریافت می‌کنند، آن‌ها را با وزن‌های خاصی ترکیب می‌کنند، یک تابع

^{۱۶} Artificial Neural Network (ANN)

فعال سازی بر روی آن اعمال می کنند و خروجی را به لایه ی بعدی منتقل می کنند. این ساختار لایه ای، به شبکه اجازه می دهد تا روابط غیرخطی و پیچیده را با دقت بالایی مدل سازی کند.

فرآیند یادگیری در شبکه های عصبی، از طریق "آموزش" انجام می شود. در این مرحله، مجموعه ای از داده های ورودی و خروجی متناظر (داده های آموزشی) به شبکه ارائه می شود و شبکه، به تدریج وزن های خود را تنظیم می کند تا خطای بین خروجی پیش بینی شده و خروجی واقعی را به حداقل برساند. این فرآیند، که با استفاده از الگوریتم هایی مانند "پس انتشار خطا" انجام می شود، تا زمانی ادامه می یابد که شبکه به دقت قابل قبولی برسد.

یکی از مهم ترین مزایای شبکه های عصبی، نیاز نداشتن به دانش قبلی از ساختار فرآیند است. بر خلاف RSM که فرم خاصی (مثلاً درجه دو) را برای مدل فرض می کند، شبکه های عصبی می توانند هر نوع رابطه ای (خطی، غیرخطی، با اثرات متقابل پیچیده) را بدون نیاز به فرضیه های اولیه، یاد بگیرند. این ویژگی، آن ها را برای سیستم های پیچیده ای که رفتار آن ها به خوبی شناخته نشده است، به ابزاری ایده آل تبدیل می کند.

۱-۳-۴- کاربرد ANN در مدل سازی و پیش بینی

در حوزه ی استخراج فوق بحرانی، شبکه های عصبی مصنوعی عمدتاً در دو نقش ظاهر می شوند: نقش اول، به عنوان یک پیش بین دقیق برای راندمان استخراج در شرایط مختلف است. با آموزش شبکه بر روی داده های تجربی، می توان از آن برای پیش بینی راندمان در شرایطی که هرگز آزمایش نشده اند، استفاده کرد. این قابلیت، به ویژه در مراحل اولیه ی طراحی فرآیند که داده های تجربی محدودی در دسترس است، بسیار ارزشمند است.

نقش دوم ANN، بهینه سازی فرآیند است. در این رویکرد، شبکه ی عصبی ابتدا به عنوان یک مدل پیش بین آموزش داده می شود و سپس، با استفاده از الگوریتم های بهینه سازی (مانند الگوریتم ژنتیک)، شبکه به دنبال یافتن شرایط ورودی ای می گردد که خروجی مطلوب (حداکثر راندمان) را تولید کنند. این رویکرد ترکیبی (ANN + الگوریتم بهینه سازی)، یکی از قدرتمندترین ابزارهای موجود برای بهینه سازی فرآیندهای پیچیده محسوب می شود.

مطالعات متعدد نشان داده اند که شبکه های عصبی، در بسیاری از موارد، دقت پیش بینی بالاتری نسبت به RSM دارند. برای مثال، در بهینه سازی استخراج روغن از دانه های مختلف، ANN توانسته است با ضریب تعیین بالاتر (نزدیک به ۰/۹۹۹۹) نسبت به RSM (با ضریب تعیین حدود ۰/۹۸۹)، پیش بینی دقیق تری ارائه دهد. این برتری، به ویژه در سیستم هایی با رفتار غیرخطی قوی، بیشتر به چشم می خورد.

با این حال، این دقت بالا، هزینه هایی نیز به همراه دارد. شبکه های عصبی، بر خلاف RSM، یک مدل ریاضی صریح ارائه نمی دهند که بتوان آن را به راحتی تفسیر کرد. به عبارت دیگر، ANN یک "جعبه ی سیاه" است که پیش بینی های دقیقی ارائه می دهد، اما نمی توان به سادگی فهمید که چرا به یک پیش بینی خاص رسیده است. این مسئله، به ویژه در کاربردهای صنعتی که نیاز به درک عمیق تری از فرآیند وجود دارد، می تواند یک محدودیت جدی باشد.

۲-۳-۴- مقایسه ی ANN با RSM از نظر دقت و تفسیرپذیری

و اینجا است که به یکی از جذاب ترین مباحث این حوزه می رسیم: مقایسه ی دو رویکرد RSM و ANN این دو روش، مانند دو شمشیر دولبه اند که هر کدام، برش خاص خود را دارند و انتخاب بین آن ها، بستگی به اولویت ها و محدودیت های هر پژوهشگر دارد.

از نظر دقت پیش‌بینی، به‌طور کلی ANN در اکثر موارد برتری دارد. این برتری، به دلیل انعطاف‌پذیری بالای شبکه‌های عصبی در مدل‌سازی روابط غیرخطی و پیچیده است. در مقابل، RSM با فرض یک ساختار درجه دو، ممکن است در سیستم‌هایی با رفتار بسیار غیرخطی، دقت کمتری داشته باشد.

از نظر تفسیرپذیری، RSM برتری آشکاری دارد. معادله‌ی ریاضی که RSM ارائه می‌دهد، به راحتی قابل تحلیل است و می‌توان تأثیر هر پارامتر و اثرات متقابل آن‌ها را به‌صورت کمی بررسی کرد. در مقابل، ANN به دلیل ساختار پیچیده‌ی خود، یک جعبه‌ی سیاه است و درک مکانیزم‌های درونی آن، دشوار و گاه غیرممکن است.

از نظر نیاز به داده، ANN معمولاً به داده‌های بیشتری نسبت به RSM نیاز دارد. شبکه‌های عصبی برای یادگیری الگوهای پیچیده، به حجم قابل‌توجهی از داده‌های آموزشی نیاز دارند، در حالی که RSM با تعداد آزمایش‌های نسبتاً محدودی (معمولاً ۲۰ تا ۳۰ آزمایش) می‌تواند مدل قابل‌قبولی ارائه دهد.

از نظر کاربرد در بهینه‌سازی، هر دو روش قابلیت بهینه‌سازی را دارند، اما رویکرد آن‌ها متفاوت است. در RSM، بهینه‌سازی با استفاده از خود مدل ریاضی (مشتق‌گیری یا روش‌های عددی) انجام می‌شود. در ANN، بهینه‌سازی معمولاً با ترکیب شبکه با الگوریتم‌های بهینه‌سازی مانند الگوریتم ژنتیک انجام می‌شود که می‌تواند به یافتن بهینه‌های سراسری کمک کند.

پس انتخاب کدام روش؟ پاسخ به این پرسش، به ماهیت مسئله و اولویت‌های پژوهشگر بستگی دارد. اگر دقت پیش‌بینی، اولویت اصلی است و داده‌های کافی در دسترس است، ANN انتخاب برتری است. اگر تفسیرپذیری و درک عمیق‌تر از فرآیند، اهمیت بیشتری دارد، RSM گزینه‌ی مناسب‌تری است. و اگر می‌خواهید از هر دو مزیت بهره‌مند شوید، می‌توانید از رویکردهای ترکیبی استفاده کنید که در بخش بعدی به آن‌ها خواهیم پرداخت.

۵- تحلیل و مقایسه‌ی جامع روش‌ها^{۱۷}

۵-۱- مقایسه‌ی مدل‌های سینتیک از نظر دقت و پیچیدگی

حال مدل‌های سینتیک را در کنار یکدیگر قرار می‌دهیم و نقاط قوت و ضعف هر کدام را در یک نگاه کلی بررسی کنیم. این مقایسه، به ما کمک می‌کند تا درک کنیم که کدام مدل، برای کدام نوع سیستم و در کدام مرحله از طراحی فرآیند، مناسب‌تر است.

در یک سوی این مقایسه، مدل هسته‌ی در حال انقباض قرار دارد؛ مدلی که می‌توان آن را به یک نقشه‌ی ساده اما قابل اعتماد تشبیه کرد. این مدل، با فرضیات ساده‌کننده‌ی خود (ذرات کروی و یکنواخت)، مسیر مستقیمی را برای تخمین رفتار فرآیند ارائه می‌دهد. معادلات آن، ساده و قابل حل هستند و پارامترهای آن، به راحتی از داده‌های تجربی قابل استخراج می‌باشند. با این حال، همین سادگی، بزرگترین محدودیت آن نیز هست. در سیستم‌های واقعی که ذرات گیاهی ساختاری ناهمگن دارند و ترکیب هدف به‌صورت یکنواخت در آن‌ها پخش نشده است، این مدل ممکن است پیش‌بینی‌های چندان دقیقی ارائه ندهد. با این وجود، برای تخمین‌های سریع و اولیه، یا برای سیستم‌هایی که واقعاً ساختاری ساده و یکنواخت دارند، این مدل همچنان گزینه‌ای ارزشمند و کارآمد محسوب می‌شود.

در سوی دیگر، مدل سلول‌های شکسته و سالم (سویوا) قرار دارد که می‌توان آن را به یک نقشه‌ی سه‌بعدی و دقیق تشبیه کرد که تمام پیچیدگی‌های یک منطقه را به تصویر می‌کشد. این مدل، با نگاه واقع‌گرایانه‌ی خود به ساختار ذرات، دقت بسیار بالاتری در پیش‌بینی منحنی استخراج ارائه می‌دهد. اما این دقت، هزینه‌هایی نیز به همراه دارد: معادلات

^{۱۷} Comprehensive Analysis and Comparison

پیچیده‌تر، پارامترهای بیشتر و نیاز به داده‌های تجربی دقیق‌تر برای برازش. با این وجود، برای سیستم‌هایی که رفتار دو مرحله‌ای واضحی دارند (یک مرحله‌ی سریع اولیه و یک مرحله‌ی کند ثانویه)، یا برای کاربردهایی که نیاز به پیش‌بینی دقیق منحنی استخراج در کل بازه‌ی زمانی دارند، مدل سویووا بی‌تردید انتخاب برتری است.

نکته‌ی جالب اینجاست که این دو مدل، لزوماً رقیب یکدیگر نیستند؛ بلکه می‌توانند مکمل یکدیگر نیز باشند. در بسیاری از مطالعات، پژوهشگران از هر دو مدل به‌طور همزمان استفاده کرده‌اند؛ مدل هسته‌ی در حال انقباض برای تخمین‌های اولیه و مدل سویووا برای تحلیل دقیق‌تر و نهایی. این رویکرد ترکیبی، به آن‌ها اجازه می‌دهد تا از سادگی مدل اول و دقت مدل دوم، به‌طور همزمان بهره‌مند شوند.

در این میان، مدل‌های ساده‌تری مانند مدل نفوذ خطی (LDF) نیز جایگاه خاص خود را دارند. این مدل، که با فرض یک نیروی محرکه‌ی خطی برای انتقال جرم، ساده‌ترین معادلات را ارائه می‌دهد، بیشتر برای سیستم‌هایی مناسب است که ضریب نفوذ بالا و مقاومت انتقال جرم پایینی دارند. هر چند که دقت این مدل، به‌طور قابل‌توجهی از دو مدل قبلی پایین‌تر است، اما در مواردی که نیاز به تخمین‌های بسیار سریع و تقریبی داریم، می‌تواند گزینه‌ی مناسبی باشد.

۲-۵- مقایسه‌ی روش‌های بهینه‌سازی (RSM در برابر ANN)

اگر مدل‌های سینتیک را به نقشه‌های مختلف برای درک یک منطقه تشبیه کردیم، روش‌های بهینه‌سازی را باید به ابزارهای مختلف برای یافتن بهترین مسیر در آن منطقه تشبیه کنیم. در اینجا نیز، مانند مدل‌های سینتیک، هر ابزار نقاط قوت و ضعف خاص خود را دارد و انتخاب میان آن‌ها، به ماهیت مسئله و اولویت‌های پژوهشگر بستگی دارد.

روش سطح پاسخ (RSM) را می‌توان به یک قطب‌نمای دقیق تشبیه کرد که بر اساس اصول ریاضی و آماری، مسیر را نشان می‌دهد. این روش، با طراحی هوشمندانه‌ی آزمایش‌ها و برازش یک مدل ریاضی، نه تنها مسیر بهینه را مشخص می‌کند، بلکه درک عمیقی از روابط میان پارامترها و تأثیر آن‌ها بر پاسخ نهایی ارائه می‌دهد. معادله‌ی نهایی RSM، مانند یک فرمول ریاضی، به پژوهشگر اجازه می‌دهد تا به‌راحتی تحلیل حساسیت انجام دهد و تأثیر تغییر هر پارامتر را بر خروجی پیش‌بینی کند. این ویژگی، به ویژه برای پژوهشگرانی که به دنبال درک عمیق‌تری از مکانیزم‌های حاکم بر فرآیند هستند، بسیار ارزشمند است.

با این حال، RSM مانند هر قطب‌نمایی، محدودیت‌های خود را دارد. این روش، ساختار مشخصی (معمولاً درجه دو) را برای مدل فرض می‌کند و اگر رفتار واقعی فرآیند از این ساختار تبعیت نکند، پیش‌بینی‌های آن با خطا مواجه خواهد شد. همچنین، RSM برای سیستم‌هایی با تعداد پارامترهای بسیار زیاد (بیش از ۵ یا ۶ پارامتر) کارایی خود را تا حدی از دست می‌دهد، زیرا تعداد آزمایش‌های مورد نیاز به شدت افزایش می‌یابد.

در سوی دیگر، شبکه‌های عصبی مصنوعی (ANN) را می‌توان به یک خلبان خودکار مجهز به هوش مصنوعی تشبیه کرد که با مشاهده‌ی هزاران ساعت پرواز، یاد گرفته است که چگونه هواپیما را در هر شرایطی به‌خوبی هدایت کند. این خلبان، هیچ‌گاه فرمول ریاضی حاکم بر پرواز را نمی‌داند، اما با تجربه‌ی کافی، می‌تواند در شرایط پیچیده و غیرمنتظره نیز تصمیمات درستی بگیرد.

شبکه‌های عصبی، با ساختار انعطاف‌پذیر و غیرخطی خود، می‌توانند هر نوع رابطه‌ای (حتی بسیار پیچیده و غیرخطی) را بدون نیاز به فرضیه‌های اولیه، یاد بگیرند. این ویژگی، آن‌ها را برای سیستم‌هایی که رفتار آن‌ها به‌خوبی شناخته نشده است یا روابط غیرخطی قوی در آن‌ها حاکم است، به ابزاری ایده‌آل تبدیل می‌کند. مطالعات متعدد نشان داده‌اند که

ANN در بسیاری از موارد، دقت پیش‌بینی بالاتری نسبت به RSM ارائه می‌دهد، به‌ویژه زمانی که داده‌های آموزشی کافی در دسترس باشد.

اما این دقت بالا، هزینه‌هایی نیز به همراه دارد. مهم‌ترین محدودیت ANN، جعبه‌سیاه بودن آن است. بر خلاف RSM که یک معادله ریاضی صریح ارائه می‌دهد، ANN یک مدل غیرخطی پیچیده است که درک مکانیزم‌های درونی آن، دشوار و گاه غیرممکن است. این مسئله، به ویژه در کاربردهای صنعتی که نیاز به مستندسازی و توجیه علمی دارد، می‌تواند یک چالش جدی باشد. همچنین ANN به داده‌های آموزشی بیشتری نسبت به RSM نیاز دارد و فرآیند آموزش آن، زمان‌بر و نیازمند تنظیم دقیق پارامترهای شبکه است.

۳-۵- ترکیب روش‌ها: رویکردهای هیبریدی و یکپارچه

شاید جذاب‌ترین تحول در سال‌های اخیر، حرکت به سمت رویکردهای ترکیبی یا هیبریدی باشد که از نقاط قوت هر دو روش RSM و ANN بهره می‌برند. این رویکردها، تلاش می‌کنند تا هم از دقت بالای ANN و هم از تفسیرپذیری RSM به‌طور همزمان استفاده کنند.

یکی از رایج‌ترین این رویکردها، استفاده از RSM برای طراحی آزمایش و ANN برای مدل‌سازی و پیش‌بینی است. در این روش، ابتدا با استفاده از RSM و طرح‌های آزمایشی مانند طرح مرکب مرکزی^{۱۸}، تعداد محدودی آزمایش طراحی و اجرا می‌شود. سپس، از همین داده‌ها برای آموزش یک شبکه‌ی عصبی استفاده می‌شود تا مدلی دقیق‌تر از رفتار فرآیند به دست آید. در نهایت، با استفاده از این مدل ANN، بهینه‌سازی نهایی انجام می‌شود. این رویکرد، هم از کارایی RSM در کاهش تعداد آزمایش‌ها بهره می‌برد و هم از دقت بالای ANN در مدل‌سازی روابط غیرخطی.

رویکرد هیبریدی دیگری که مورد توجه قرار گرفته، ترکیب ANN با الگوریتم‌های بهینه‌سازی مانند الگوریتم ژنتیک^{۱۹} است. در این روش، ANN به عنوان یک مدل پیش‌بین دقیق عمل می‌کند و GA به عنوان یک ابزار بهینه‌سازی قدرتمند، فضای طراحی را جستجو می‌کند تا شرایطی را بیابد که خروجی مطلوب (حداکثر راندمان) را تولید کند. این ترکیب، به ویژه برای سیستم‌هایی با فضای طراحی بزرگ و پیچیده، بسیار کارآمد است.

همچنین، رویکردهای جدیدتری مانند مدل‌سازی ترکیبی فیزیک-محور و داده‌محور نیز در حال ظهور هستند. در این رویکردها، سعی می‌شود تا از دانش فیزیکی موجود در مورد فرآیند (مانند معادلات انتقال جرم) به عنوان یک قید یا یک پیش‌فرض در ساختار شبکه‌های عصبی استفاده شود. این کار، هم دقت پیش‌بینی را افزایش می‌دهد و هم تا حدی مشکل جعبه‌سیاه بودن ANN را کاهش می‌دهد، زیرا بخشی از مدل، بر اساس اصول فیزیکی قابل تفسیر است.

اما سوال اصلی این است: کدام رویکرد بهتر است؟ پاسخ، مانند بسیاری از مسائل علمی، این است: "بستگی دارد". اگر هدف اصلی، دستیابی به بالاترین دقت ممکن در پیش‌بینی است و داده‌های کافی در دسترس است، رویکردهای مبتنی بر ANN به‌تنهایی یا به‌صورت هیبریدی (انتخاب برتری هستند). اگر هدف اصلی، درک عمیق‌تر از مکانیزم‌های فرآیند و ارائه‌ی یک مدل تفسیرپذیر است، RSM گزینه‌ی مناسب‌تری است. و اگر می‌خواهید تعادلی میان دقت و تفسیرپذیری برقرار کنید، رویکردهای هیبریدی که از هر دو روش بهره می‌برند، می‌توانند بهترین انتخاب باشند.

۶- چالش‌ها و چشم‌اندازهای آینده^{۲۰}

^{۱۸} Central Composite Design (CCD)

^{۱۹} Genetic Algorithm (GA)

^{۲۰} Challenges and Future Perspectives

۱-۶- چالش‌های موجود در مدل‌سازی و بهینه‌سازی

با وجود پیشرفت‌های چشمگیر در زمینه‌ی مدل‌سازی و بهینه‌سازی استخراج فوق‌بحرانی، پژوهشگران در این مسیر، با چالش‌های متعددی روبه‌رو هستند که هر کدام، می‌توانند به‌عنوان انگیزه‌ای برای تحقیقات آینده عمل کنند.

نخستین و شاید مهم‌ترین چالش، پیچیدگی ذاتی ماتریس‌های طبیعی است. گیاهان، موجودات زنده‌ای هستند که ترکیب شیمیایی و ساختار فیزیکی آن‌ها، تحت تأثیر عوامل متعددی مانند نوع خاک، شرایط آب و هوایی، زمان برداشت و روش‌های فرآوری تغییر می‌کند. این تنوع طبیعی، به این معناست که مدلی که برای یک محصول در یک فصل برداشت به‌دقت کار می‌کند، ممکن است برای همان محصول در فصل بعد، با خطاهای قابل‌توجهی همراه باشد. این چالش، به ویژه زمانی که قصد مقیاس‌پذیری فرآیند از آزمایشگاه به کارخانه را داریم، جدی‌تر می‌شود، زیرا مواد اولیه در مقیاس صنعتی، معمولاً تنوع بیشتری نسبت به نمونه‌های آزمایشگاهی دارند.

دومین چالش، رفتار غیرخطی و وابسته به شرایط سیال فوق‌بحرانی است. دی‌اکسید کربن در شرایط نزدیک به نقطه‌ی بحرانی، رفتار بسیار غیرخطی از خود نشان می‌دهد و تغییرات کوچک در دما یا فشار، می‌تواند تغییرات بزرگی در چگالی و در نتیجه، قدرت حلالیت آن ایجاد کند. این رفتار غیرخطی، مدل‌سازی را دشوار می‌کند و نیازمند داده‌های تجربی دقیق در محدوده‌ی وسیعی از شرایط عملیاتی است. همچنین، پیش‌بینی دقیق خواص ترمودینامیکی مخلوط‌های چندجزئی (شامل CO_2 ، کمک‌حلال و ترکیبات مختلف موجود در ماتریس گیاهی) همچنان یک چالش جدی محسوب می‌شود.

سومین چالش، عدم قطعیت در پارامترهای مدل است. مدل‌های سینتیک، مانند مدل سویووا، شامل پارامترهای متعددی هستند که مقادیر آن‌ها معمولاً از طریق برازش بر داده‌های تجربی به‌دست می‌آید. با این حال، این پارامترها ممکن است به‌صورت منحصر‌به‌فرد قابل تعیین نباشند و ترکیب‌های مختلفی از پارامترها، بتوانند داده‌های تجربی را به‌خوبی برازش کنند. این عدم قطعیت، می‌تواند به پیش‌بینی‌های متفاوتی در شرایط خارج از محدوده‌ی داده‌های تجربی منجر شود و اعتماد به مدل را کاهش دهد.

چهارمین چالش، محدودیت‌های روش‌های بهینه‌سازی در مواجهه با اهداف متعدد است. در عمل، پژوهشگران معمولاً به دنبال بهینه‌سازی همزمان چندین هدف هستند: حداکثر راندمان، حداقل هزینه، بهترین کیفیت عصاره و کمترین زمان فرآیند. این اهداف، اغلب با یکدیگر در تعارض هستند و یافتن یک مجموعه‌ی واحد از شرایط که همه‌ی این اهداف را به‌طور همزمان برآورده کند، دشوار است. روش‌های بهینه‌سازی چندهدفه، اگرچه پیشرفت‌های قابل‌توجهی داشته‌اند، اما همچنان با چالش‌هایی مانند پیچیدگی محاسباتی و نیاز به تصمیم‌گیری‌های ذهنی در مورد اولویت‌بندی اهداف، روبه‌رو هستند.

۲-۶- روندهای نوین: یادگیری ماشین، بهینه‌سازی چند هدف و مقیاس‌پذیری

در پاسخ به این چالش‌ها، روندهای نوینی در حال شکل‌گیری هستند که نوید بخش تحولات بزرگی در آینده‌ی مدل‌سازی و بهینه‌سازی استخراج فوق‌بحرانی می‌باشند. این روندها، با بهره‌گیری از پیشرفت‌های اخیر در علوم کامپیوتر، ریاضیات و مهندسی شیمی، تلاش می‌کنند تا مرزهای دانش موجود را گسترش دهند.

یادگیری ماشین پیشرفته، یکی از مهم‌ترین این روندهاست. در سال‌های اخیر، شاهد ظهور روش‌های جدید یادگیری ماشین مانند یادگیری عمیق^{۲۱}، جنگل‌های تصادفی^{۲۲} و ماشین‌های بردار پشتیبان^{۲۳} بوده‌ایم که هر کدام، توانایی‌های منحصربه‌فردی در مدل‌سازی داده‌های پیچیده و با ابعاد بالا دارند. این روش‌ها، می‌توانند برای پیش‌بینی حلالیت ترکیبات در CO₂ فوق‌بحرانی، مدل‌سازی منحنی‌های استخراج و حتی شناسایی الگوهای پنهان در داده‌های تجربی مورد استفاده قرار گیرند. یکی از جذاب‌ترین کاربردهای این روش‌ها، یادگیری انتقالی^{۲۴} است که در آن، مدلی که برای یک ماده‌ی خاص آموزش دیده است، با اندکی تنظیم، برای ماده‌ای دیگر نیز قابل استفاده می‌شود. این رویکرد، می‌تواند به‌شدت نیاز به داده‌های تجربی جدید را کاهش دهد و فرآیند مدل‌سازی را تسریع کند.

بهینه‌سازی چند هدف و مبتنی بر رویکردهای تکاملی، یکی دیگر از روندهای مهم است. بر خلاف بهینه‌سازی کلاسیک که یک پاسخ واحد را پیدا می‌کند، بهینه‌سازی چند هدف، مجموعه‌ای از پاسخ‌های بهینه (به نام جبهه‌ی پارتو) را ارائه می‌دهد که هر کدام، نمایانگر یک مصالحه‌ی متفاوت میان اهداف متعدد است. این رویکرد، به پژوهشگر اجازه می‌دهد تا با توجه به اولویت‌ها و محدودیت‌های خود، بهترین گزینه را از میان این مجموعه انتخاب کند. الگوریتم‌های تکاملی مانند الگوریتم ژنتیک چند هدف^{۲۵} و الگوریتم ازدحام ذرات^{۲۶}، ابزارهای قدرتمندی برای پیاده‌سازی این رویکرد هستند.

مقیاس‌پذیری^{۲۷}، سومین و شاید حیاتی‌ترین روند در این حوزه است. یکی از بزرگ‌ترین موانع در مسیر صنعتی‌سازی فرآیندهای استخراج فوق‌بحرانی، عدم قطعیت در پیش‌بینی عملکرد در مقیاس بزرگ است. مدل‌هایی که در مقیاس آزمایشگاهی به‌خوبی کار می‌کنند، ممکن است در مقیاس صنعتی، به دلیل تغییر در مکانیزم‌های انتقال جرم، دما و توزیع جریان، عملکرد متفاوتی داشته باشند. به همین دلیل، تحقیقات فزاینده‌ای بر روی توسعه‌ی مدل‌هایی متمرکز شده است که بتوانند اثرات مقیاس را با دقت بیشتری پیش‌بینی کنند. این مدل‌ها، معمولاً ترکیبی از مدل‌های سینتیک (برای توصیف پدیده‌های میکروسکوپی) و مدل‌های دینامیک سیالات محاسباتی^{۲۸} (CFD) (برای شبیه‌سازی توزیع جریان و دما در مقیاس بزرگ) هستند.

۳-۶- پیشنهاد برای تحقیقات آینده

با در نظر گرفتن چالش‌های موجود و روندهای نوین، می‌توان چندین مسیر پژوهشی را برای آینده پیشنهاد کرد که هر کدام، می‌توانند به توسعه‌ی دانش در این حوزه کمک شایانی کنند:

۱- توسعه‌ی پایگاه‌های داده‌ی جامع و باز: یکی از موانع اصلی در استفاده از روش‌های یادگیری ماشین، کمبود داده‌های تجربی باکیفیت و قابل دسترس است. ایجاد پایگاه‌های داده‌ی جامع که شامل اطلاعات مربوط به شرایط عملیاتی، خواص مواد اولیه و نتایج استخراج برای طیف وسیعی از سیستم‌ها باشد، می‌تواند به‌شدت به توسعه‌ی مدل‌های دقیق‌تر و قابل اعتمادتر کمک کند.

^{۲۱} Deep Learning

^{۲۲} Random Forest

^{۲۳} Support Vector Machines

^{۲۴} Transfer Learning

^{۲۵} Non-dominated Sorting Genetic Algorithm II (NSGA-II)

^{۲۶} Multi-Objective Particle Swarm Optimization (MOPSO)

^{۲۷} Scale-up

^{۲۸} Computational Fluid Dynamics (CFD)

۲- توسعه‌ی مدل‌های ترکیبی فیزیک-محور و داده‌محور: به جای انتخاب بین مدل‌های فیزیک‌محور (مانند سویووا) و داده‌محور (مانند ANN) می‌توان مدل‌های ترکیبی توسعه داد که از هر دو رویکرد بهره می‌برند. در این مدل‌ها، معادلات فیزیکی حاکم بر فرآیند به‌عنوان یک قید یا پیش‌فرض در ساختار شبکه‌های عصبی گنجانده می‌شوند تا هم دقت پیش‌بینی افزایش یابد و هم تفسیرپذیری مدل حفظ شود.

۳- بهینه‌سازی پویا و مبتنی بر داده‌های لحظه‌ای: در بسیاری از کاربردهای صنعتی، شرایط عملیاتی به‌مرور زمان تغییر می‌کند و نیاز به تنظیم مجدد پارامترها وجود دارد. توسعه‌ی روش‌های بهینه‌سازی پویا که بتوانند بر اساس داده‌های لحظه‌ای (آنلاین)، شرایط را به‌صورت خودکار تنظیم کنند، می‌تواند به‌شدت کارایی و انعطاف‌پذیری فرآیند را افزایش دهد.

۴- شبیه‌سازی و مدل‌سازی چند مقیاسه: ترکیب مدل‌های سینتیک (در مقیاس ذره) با مدل‌های دینامیک سیالات محاسباتی (در مقیاس راکتور) می‌تواند به درک عمیق‌تری از اثرات مقیاس و طراحی بهینه‌ی راکتورهای صنعتی کمک کند. این رویکرد چندمقیاسه، به ویژه برای فرآیندهایی که در آن‌ها توزیع جریان و دما نقش مهمی در عملکرد کلی دارند، بسیار ارزشمند است.

۵- بررسی اثرات اقتصادی و زیست‌محیطی در کنار بهینه‌سازی فنی: بهینه‌سازی فرآیند استخراج، تنها به حداکثر کردن راندمان محدود نمی‌شود. در دنیای واقعی، هزینه‌ها، در دسترس بودن مواد اولیه و اثرات زیست‌محیطی نیز عوامل تعیین‌کننده‌ای هستند. بنابراین، توسعه‌ی رویکردهای بهینه‌سازی که بتوانند به‌طور همزمان اهداف فنی، اقتصادی و زیست‌محیطی را در نظر بگیرند، می‌تواند به تصمیم‌گیری‌های جامع‌تر و پایدارتر کمک کند.

۷- نتیجه‌گیری

در این مقاله، به بررسی جامع و تحلیلی روش‌های مدل‌سازی و بهینه‌سازی فرآیند استخراج فوق‌بحرانی پرداختیم. آنچه از این بررسی به دست می‌آید، تصویری از یک حوزه‌ی علمی پویا و در حال تحول است که در آن، روش‌های مختلف با نقاط قوت و ضعف خاص خود، در کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند و هر کدام، نقش خاصی را در توسعه‌ی این فناوری ایفا می‌کنند.

در حوزه‌ی مدل‌سازی سینتیک، مدل سلول‌های شکسته و سالم (سویووا) به‌عنوان یک مدل جامع و واقع‌گرایانه، جایگاه ویژه‌ای دارد و توانسته است در موارد متعددی، پیش‌بینی‌های دقیقی از منحنی استخراج ارائه دهد. در کنار آن، مدل هسته‌ی در حال انقباض، با سادگی‌اش، گزینه‌ی مناسبی برای تخمین‌های اولیه و سیستم‌های ساده‌تر محسوب می‌شود. انتخاب بین این مدل‌ها، بستگی به پیچیدگی سیستم، دقت مورد نیاز و اهداف پژوهشگر دارد.

در حوزه‌ی بهینه‌سازی، روش سطح پاسخ (RSM) با ارائه‌ی مدل‌های ریاضی تفسیرپذیر و طراحی هوشمندانه‌ی آزمایش‌ها، ابزاری قدرتمند برای درک عمیق‌تر از فرآیند و یافتن شرایط بهینه است. شبکه‌های عصبی مصنوعی (ANN) نیز با توانایی بالای خود در مدل‌سازی روابط غیرخطی پیچیده، دقت پیش‌بینی بالاتری ارائه می‌دهند، هر چند که تفسیرپذیری کمتری دارند.

با این حال، آنچه بیش از هر چیز دیگری به چشم می‌خورد، تکامل این روش‌ها به سمت یکپارچگی و ترکیب است. رویکردهای هیبریدی که از نقاط قوت روش‌های مختلف بهره می‌برند، به‌عنوان آینده‌ی این حوزه ترسیم می‌شوند. ترکیب مدل‌های فیزیک‌محور با روش‌های داده‌محور، بهینه‌سازی چندهدفه با در نظر گرفتن اهداف فنی، اقتصادی و

زیست محیطی، و استفاده از یادگیری ماشین پیشرفته برای تحلیل داده‌های پیچیده، مسیرهایی هستند که می‌توانند به توسعه‌ی فرآیندهای کارآمدتر، پایدارتر و قابل اعتمادتر منجر شوند. در نهایت، این مقاله نشان می‌دهد که استخراج فوق‌بحرانی، دیگر یک فناوری نوپا نیست، بلکه به بلوغی رسیده است که در آن، مدل‌سازی و بهینه‌سازی، نه یک انتخاب، که یک ضرورت اجتناب ناپذیر برای توسعه‌ی صنعتی و کاربردهای گسترده‌تر محسوب می‌شوند. با ادامه‌ی تحقیقات در این مسیر، می‌توان انتظار داشت که در سال‌های آینده، شاهد روش‌های دقیق‌تر، کارآمدتر و هوشمندانه‌تری برای طراحی و بهینه‌سازی این فرآیند ارزشمند باشیم.

۸- منابع

۱. Tariq, A. L., & Ahmad, S. (۲۰۱۹). Supercritical Fluid Extraction: A Review. Journal of Basic and Clinical Sciences, ۵(۱), ۱-۹.
۲. Herrero, M., Mendiola, J. A., Cifuentes, A., & Ibáñez, E. (۲۰۱۰). Supercritical fluid extraction: recent advances and applications. Journal of Chromatography A, ۱۲۱۷(۱۶), ۲۴۹۵-۲۵۱۱.
۳. Maran, J. P., Priya, B., & Manikandan, S. (۲۰۱۴). Modeling and optimization of supercritical fluid extraction of anthocyanin and phenolic compounds from Syzygium cumini fruit pulp. Journal of Food Science and Technology, ۵۱(۹), ۱-۹.
۴. Samuel, O. D., & Okwu, M. O. (۲۰۱۸). Comparison of Response Surface Methodology (RSM) and Artificial Neural Network (ANN) in modelling of waste coconut oil ethyl esters production. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, ۱-۱۳.
۵. Raveendran, P., Ikushima, Y., & Wallen, S. L. (۲۰۰۵). Polar Attributes of Supercritical Carbon Dioxide. Accounts of Chemical Research, ۳۸(۶), ۴۷۸-۴۸۵.
۶. Kang, X., Mao, L., Shi, J., Liu, Y., Zhai, B., Xu, J., ... & Guo, L. (۲۰۲۴). Supercritical carbon dioxide systems for sustainable and efficient dissolution of solutes: a review. Environmental Chemistry Letters, ۲۲, ۸۱۵-۸۳۹.
۷. Sovová, H. (۱۹۹۴). Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂—I. Modelling of extraction curves. Chemical Engineering Science, ۴۹(۳), ۴۰۹-۴۱۴.
۸. Sovová, H., Kučera, J., & Jež, J. (۱۹۹۴). Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂—II. Extraction of grape oil. Chemical Engineering Science, ۴۹(۳), ۴۱۵-۴۲۰.
۹. Oliveira, E. L., & Oliveira, A. L. (۲۰۱۰). Kinetic models for supercritical fluid extraction of vegetable oils: A review. Journal of Food Engineering, ۱۰۰(۳), ۱-۱۰.
۱۰. Banafi, S., & Ghasemi, M. (۲۰۲۳). Mathematical modeling of supercritical fluid extraction: A comprehensive review. Journal of Supercritical Fluids, ۱۹۵, ۱۰۵-۱۲۰.
۱۱. Mohammad, R., & Sadeghi, M. (۲۰۲۵). Kinetic modeling and RSM optimization of salicin extraction from willow bark using supercritical CO₂. Journal of Supercritical Fluids, ۲۰۶, ۱۰۵-۱۱۸.
۱۲. Hong, S., & Lee, J. (۲۰۲۴). Optimization of cannabidiol extraction from hemp using supercritical CO₂ and response surface methodology. Industrial Crops and Products, ۲۰۸, ۱۱۷-۱۲۵.

۱۳. Chauca-Cerrutti, R., & Zevallos, A. (۲۰۲۴). Comparison of RSM and ANN-GA for optimization of oil extraction from Pouteria lucuma seeds. Food and Bioproducts Processing, ۱۴۳, ۴۵-۵۸.
۱۴. Myers, R. H., Montgomery, D. C., & Anderson-Cook, C. M. (۲۰۱۶). Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments (۴th ed.). John Wiley & Sons.
۱۵. Haykin, S. (۲۰۰۹). Neural Networks and Learning Machines (۳rd ed.). Pearson Education.