

Γ Ε Ω Π Ο Ν Ι Κ Ο Π Α Ν Ε Π Ι Σ Τ Η Μ Ι Ο Α Θ Η Ν Ω Ν

Τ Μ Η Μ Α Ε Π Ι Σ Τ Η Μ Η Σ Κ Α Ι Τ Ε Χ Ν Ο Λ Ο Γ Ι Α Σ Τ Ρ Ο Φ Ι Μ Ω Ν

Π Ρ Ο Γ Ρ Α Μ Μ Α Μ Ε Τ Α Π Τ Υ Χ Ι Α Κ Ω Ν Σ Π Ο Υ Δ Ω Ν

«Ε Π Ι Σ Τ Η Μ Η & Τ Ε Χ Ν Ο Λ Ο Γ Ι Α Τ Ρ Ο Φ Ι Μ Ω Ν & Δ Ι Α Τ Ρ Ο Φ Η Τ Ο Υ Α Ν Θ Ρ Ω Π Ο Υ»

Κ Α Τ Ε Υ Θ Υ Ν Σ Η Ε Π Ε Ξ Ε Ρ Γ Α Σ Ι Α Σ Κ Α Ι Σ Υ Ν Τ Η Ρ Η Σ Η Σ Τ Ρ Ο Φ Ι Μ Ω Ν

**Διερεύνηση κατάλληλων δυναμικών θερμοκρασιακών συνθηκών επεξεργασίας
για τον προσδιορισμό κινητικών παραμέτρων θερμικής απενεργοποίησης**

Σ Α Λ Τ Α Ο Υ Ρ Α Σ Κ Ω Ν / Ν Ο Σ - Φ Ι Λ Ι Π

ΑΘΗΝΑ 2014

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΣΤΟΦΟΡΟΣ, ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΜΕΛΗ

ΓΙΑΝΝΙΩΤΗΣ ΣΤΑΥΡΟΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΚΟΥΤΙΝΑΣ ΑΠΟΣΤΟΛΟΣ, ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

Ευχαριστίες

Η Διπλωματική Εργασία αυτή, εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Μηχανικής τροφίμων, Επεξεργασίας και Συντήρησης αγροτικών προϊόντων του Τμήματος Επιστήμης & Τεχνολογίας Τροφίμων & Διατροφής του Ανθρώπου του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών, στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών με κατεύθυνση: "Επεξεργασία και Συντήρηση τροφίμων".

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν με τη συνδρομή τους στην εκπόνηση της εργασίας αυτής:

Πρώτα τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κύριο Νικόλαο Στοφόρο, για τη σημαντική βοήθεια και τις εύστοχες παρατηρήσεις και συμβουλές του.

Τους κ.κ. Σταύρο Γιαννώτη και Απόστολο Κουτίνα για την τιμή που μου έκαναν να αποτελέσουν μέλη της επιτροπής επίβλεψης και αξιολόγησης αυτής της διπλωματικής εργασίας.

Την οικογένειά μου και τους φίλους μου, για τη στήριξη και συμπαράστασή τους καθώς και για τη βοήθειά τους καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Κων/νος-Φιλίπ Σαλταούρας

Περίληψη

Κατά την κλασική μεθοδολογία, η εκτίμηση των κινητικών παραμέτρων θερμικής απενεργοποίησης (π.χ. χρόνος υποδεκαπλασιασμού, D_T και τιμή z) βασίζεται σε δεδομένα από πειράματα σε ισοθερμοκρασιακές συνθήκες και στον σταδιακό προσδιορισμό των παραμέτρων. Εντούτοις, είναι εφικτός ο ταυτόχρονος προσδιορισμός των κινητικών παραμέτρων από πειράματα σε δυναμικές θερμοκρασιακές συνθήκες.

Στην παρούσα μελέτη, αναπτύχθηκε ένα αριθμητικό μοντέλο σε περιβάλλον MATLAB που επιτρέπει τον προσδιορισμό των κινητικών παραμέτρων κάποιας θερμοευαίσθητης παραμέτρου από δεδομένα μεταβολής της συγκέντρωσής της συναρτήσει του χρόνου και της θερμοκρασίας σε δυναμικές θερμοκρασιακές συνθήκες κατεργασίας. Συγκεκριμένα, αυτό το αριθμητικό μοντέλο υπολογίζει με ταυτόχρονο προσδιορισμό, μέσω μη γραμμικής παλινδρόμησης, τις κινητικές παραμέτρους. Επίσης, καθορίζει τα διαστήματα και τις περιοχές εμπιστοσύνης τους οι οποίες αναπαριστώνται και γραφικά. Στη συνέχεια, επιλέχθηκαν κατάλληλα χρονοθερμοκρασιακά προφίλ και αξιολογήθηκαν ως προς την ικανότητά τους καθώς και την αξιοπιστία τους για την εκτίμηση των κινητικών παραμέτρων θερμικής απενεργοποίησης. Για την κατασκευή των θερμοκρασιακών προφίλ χρησιμοποιήθηκε περιβάλλον MS EXCEL. Αρχικά, τα πρώτα προφίλ κατασκευάστηκαν σε υποθετική βάση και εν συνεχεία βάσει των αποτελεσμάτων τους, αναπτύχθηκαν προφίλ με στόχο τη βελτίωση των αρχικών και τη δημιουργία κριτηρίων για την επιλογή του πλέον κατάλληλου.

Βάσει των αποτελεσμάτων αναζητήθηκε το βέλτιστο θερμοκρασιακό προφίλ που έχει μορφή κλίμακας με μη ισομεγέθη διαστήματα μεταξύ των επιπέδων. Οι αρχικές τιμές των κινητικών παραμέτρων για την κατασκευή του προφίλ ήταν $D_T=52,85$ min και $z=32,28^\circ\text{C}$ και οι τιμές που προέκυψαν από το αριθμητικό μοντέλο, μετά την εισαγωγή τυχαίου σφάλματος της τάξης του 5% στα θεωρητικά δεδομένα, ήταν $D_T=53,06\pm 9,28$ min και $z=31,99\pm 4,89^\circ\text{C}$ για θερμοκρασία αναφοράς $T_{ref}=120^\circ\text{C}$.

Abstract

The assessment of thermal inactivation kinetic parameters (e.g., decimal reduction time, D_T value and z value), in the classic method, was based on data from experiments in isothermal conditions and a two step approach identification of the parameters. However, the simultaneous determination of kinetic parameters, from experiments in dynamic temperature conditions, is possible.

In this study, we developed a numerical model in MATLAB environment that allows the determination of kinetic parameters from temperature sensitive parameter data of varying concentration against time and temperature during dynamic temperature processing conditions. This numerical model calculates the kinetic parameters through simultaneous determination by non-linear regression. In addition, it determines the confidence intervals and regions which are also represented graphically. Afterwards, suitable time-temperature profiles were selected and evaluated for their ability and their reliability to estimate the kinetic parameters of thermal inactivation. MS EXCEL environment was used for the construction of the temperature profile. Initially, the profiles were constructed on a hypothetical basis and subsequently based on their results, the profiles were developed to improve the initials and create criteria for selecting the most suitable.

Based on the results we searched the optimum temperature profile which has a scale form with non-equal intervals between levels. The initial values of the kinetic parameters for the construction of the profile were $D_T = 52,85$ min and $z = 32,28^\circ\text{C}$ and after the introduction of random error about 5% in the theoretical data, the resulting values of the numerical model were $D_T = 53,06 \pm 9,28$ min and $z = 31,99 \pm 4,89^\circ\text{C}$ for reference temperature $T_{ref} = 120^\circ\text{C}$.

Περιεχόμενα

1	Εισαγωγή.....	7
1.1	Θερμική επεξεργασία	7
1.2	Κλασική μέθοδος.....	7
1.3	Μη ισοθερμικές συνθήκες.....	9
1.4	Δυναμικά προφίλ.....	11
1.5	Κατασκευή περιοχής εμπιστοσύνης (95% confidence region)	12
1.6	Θερμοκρασία αναφοράς (T_{ref})	15
1.7	Σκοπός.....	16
2	Μεθοδολογία.....	17
2.1	Μαθηματικό μοντέλο	17
2.2	Θερμοκρασιακά προφίλ.....	22
3	Αποτελέσματα και Συζήτηση.....	24
	Ονοματολογία.....	54
	Συμπεράσματα	52
	Βιβλιογραφία.....	54
	Παράρτημα: Μαθηματικό μοντέλο σε κώδικα MATLAB	58

1 Εισαγωγή

1.1 Θερμική επεξεργασία

Ο πλέον διαδεδομένος τρόπος συντήρησης τροφίμων είναι η κατεργασία τους μέσω θερμικών διεργασιών. Η θερμική επεξεργασία τροφίμων αναφέρεται στη χρήση σχετικά υψηλών θερμοκρασιών για μικρές χρονικές περιόδους και έχει στόχο την αύξηση του χρόνου διατήρησης των τροφίμων.

Εναλλακτικές μέθοδοι συντήρησης τροφίμων, όπως η ξήρανση, η κατάψυξη, η λυοφιλίωση, η χρήση χημικών προσθετικών και η χρήση τροποποιημένων ατμοσφαιρών στοχεύουν στη μείωση του ρυθμού ανάπτυξης ή δράσης των διαφόρων παραγόντων που συμβάλλουν στην αλλοίωση του προϊόντος. Σε αντίθεση, κατά τη θερμική επεξεργασία οι συνθήκες που υποβάλλεται το προϊόν έχουν ως στόχο την καταστροφή των παραγόντων αλλοίωσης (π.χ. τοξίνες, ένζυμα, μικροοργανισμούς), αλλά υποβαθμίζουν τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του προϊόντος, την περιεκτικότητα σε θρεπτικά συστατικά (βιταμίνες κ.α.) και τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του τροφίμου (χρώμα, άρωμα, γεύση).

Για να επιτευχθεί ο στόχος αυτός θα πρέπει να γίνει ο κατάλληλος σχεδιασμός της θερμικής διεργασίας (N.G. Stoforos, 1995). Προκειμένου να γίνει αυτό χρησιμοποιούνται μαθηματικά μοντέλα, τα οποία παρέχουν πληροφορίες έτσι ώστε να αναπτυχθούν θεωρίες που εξηγούν τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά τη θερμική επεξεργασία. Επίσης μέσω των μοντέλων γίνεται η πρόβλεψη των συνεπειών των μεταβολών της θερμοκρασίας, ο σχεδιασμός πειραμάτων για να μειωθεί ο χρόνος και το κόστος τους και ο προσδιορισμός των παραμέτρων από πειραματικά δεδομένα.

1.2 Κλασική μέθοδος

Η κλασική μέθοδος θερμικής επεξεργασίας για την καταστροφή θερμοευαίσθητων παραγόντων, δηλαδή αυτών των παραγόντων που επηρεάζονται αρνητικά από την αλλαγή της θερμοκρασίας (π.χ. μικροοργανισμοί, ένζυμα, θρεπτικά

συστατικά των τροφίμων), ιστορικά βασίζεται σε πειράματα που πραγματοποιούνται σε ισοθερμικές συνθήκες.

Αρχικά, η μοντελοποίηση γινόταν με προσέγγιση δύο σταδίων, σύμφωνα με την οποία υπολογίζουμε την τιμή του D_T για διάφορες θερμοκρασίες, ώστε να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό της τιμής z . Ο κλασικός προσδιορισμός της τιμής D_T προϋποθέτει την κατασκευή της Καμπύλης Ρυθμού Θερμικής Καταστροφής (Thermal Death Time curve, TDT) (Hayacawa, 1969). Για την κατασκευή της καμπύλης αυτής συναρτήσει του χρόνου θέρμανσης, χρησιμοποιείται ο λογάριθμος του αριθμού των επιζώντων μικροοργανισμών, μετά από θέρμανση σε σταθερή θερμοκρασία. Η τιμή D_T λαμβάνεται από το διάγραμμα ως ο χρόνος που απαιτείται ώστε η Καμπύλη Ρυθμού Θερμικής Καταστροφής να διανύσει έναν λογαριθμικό κύκλο. Αφού κατασκευαστεί η εν λόγω καμπύλη χρησιμοποιούνται οι τιμές D_T για να σχεδιαστεί η Φαινόμενη Καμπύλη Χρόνου Θερμικής Καταστροφής συναρτήσει της θερμοκρασίας, από την οποία υπολογίζεται η τιμή z με τρόπο παρόμοιο του υπολογισμού της τιμής D_T . Οι παραπάνω παράμετροι είναι απαραίτητοι για να εκτιμηθεί η θερμική απενεργοποίηση (N. Stoforos and P. Taoukis, 2006).

Ο χρόνος υποδεκαπλασιασμού (D_T) ορίζεται ως ο χρόνος σε σταθερή θερμοκρασία αναφοράς T_{ref} , που απαιτείται για την καταστροφή του 90% του αρχικού φορτίου των θερμικά ευαίσθητων ουσιών. Η τιμή z εκφράζει την επίδραση της θερμοκρασίας στο χρόνο υποδεκαπλασιασμού και συγκεκριμένα, ορίζεται ως η διαφορά θερμοκρασίας που απαιτείται για να δεκαπλασιαστεί ή να υποδεκαπλασιαστεί η τιμή D_T . Η σχέση που περιγράφει την εξάρτηση του χρόνου υποδεκαπλασιασμού από τη θερμοκρασία, με βάση την παράμετρο z , δίνεται από:

$$D_T = D_{T_{ref}} 10^{\frac{T_{ref}-T}{z}} \quad (1)$$

Τα πλεονεκτήματα της εκτίμησης αυτής, είναι ότι έχουν απλή μαθηματική επίλυση και η αξία του μοντέλου μπορεί να ερμηνευθεί γραφικά (Dolan et al., 2003).

Εναλλακτικά της προσέγγισης δύο σταδίων χρησιμοποιήθηκε μια γενική προσέγγιση ενός σταδίου που καθορίζει ταυτόχρονα τις παραμέτρους χρησιμοποιώντας ένα σύνολο δεδομένων και εκτελώντας μη γραμμική παλινδρόμηση.

$$\frac{C}{C_0} = 10^{\frac{T(t)-T_{ref}}{z} - \frac{t}{D_{Tref}}} \quad (2)$$

Όπου C/C_0 η μεταβολή της συγκέντρωσης, t ο χρόνος και $T(t)$ η θερμοκρασία στον συγκεκριμένο χρόνο.

1.3 Μη ισοθερμικές συνθήκες

Πρόσφατα έχει αρχίσει να εμφανίζεται η ανάπτυξη μοντέλων ακριβείας για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς των θερμοευαίσθητων ουσιών σε μη σταθερές θερμοκρασιακές συνθήκες. Η μέθοδος αυτή έχει πολυάριθμα πλεονεκτήματα. Οι Conesa et al. (2003) ανέφεραν ότι η μέθοδος αυτή της προσέγγισης των παραμέτρων έχει σημαντικά πλεονεκτήματα σχετικά με την ποσότητα των πληροφοριών που μπορούν να ληφθούν από ένα και μόνο πείραμα, την εξοικονόμηση χρόνου, υλικών και κόστους υλοποίησης. Επίσης παρατηρούνται πρόσθετα πλεονεκτήματα που επιτρέπουν τον προσδιορισμό των κινητικών παραμέτρων υπό ρεαλιστικές συνθήκες επεξεργασίας και έχουν καλύτερη εικόνα της στατιστικής σημαντικότητας των αποτελεσμάτων της.

Όσον αφορά τον χρόνο που χρειαζόταν για να γίνει το πείραμα, η μη ισοθερμική θέρμανση έλυσε ένα μεγάλο πρόβλημα το οποίο υπήρχε τα προηγούμενα χρόνια και αφορούσε το ότι απαιτείτο συγκεκριμένος χρόνος ώστε το δείγμα να φτάσει στην πειραματική θερμοκρασία.

Έτσι προέκυψε η ανάγκη να προσδιοριστούν οι κινητικές παράμετροι σε μη ισοθερμικές συνθήκες. Τον προσδιορισμό των παραμέτρων αυτών μαθηματικά με τη χρήση παλινδρόμησης για μη ισοθερμικές συνθήκες εισήγαγε πρώτος ο Rogers (1963)

που αναφέρεται στην βιβλιογραφία της έρευνας των (Rhim et al., 1989a, Nunes et al., 1991) κατά την μελέτη της κινητικής της αντίδρασης αλλαγής του χρώματος (Rhim et al., 1989b). Από τότε πολυάριθμες διαδικασίες έχουν αναπτυχθεί για τον καθορισμό των συγκεκριμένων παραμέτρων, οι οποίες παραθέτονται στην βιβλιογραφία (Stumbo 1965).

Για να γίνει η μοντελοποίηση για μη ισοθερμικές συνθήκες θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί μη γραμμική παλινδρόμηση λόγω της εκθετικής μορφής της συνάρτησης (Dolan et al. 2007). Το ολοκλήρωμα της εξίσωσης μας δίνει το ρυθμό μεταβολής της θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου.

$$\frac{C}{C_0} = 10^{\frac{\int_0^t \frac{T(t)-T_{ref}}{z} dt}{D_{Tref}}} \quad (3)$$

Η μορφή της συνάρτησης θεωρεί κινητική πρώτης τάξης αντίδρασης για τον προσδιορισμό των κινητικών παραμέτρων θερμικής απενεργοποίησης κάποιας θερμοευαίσθητης ουσίας. Μέσω μεταβολής της συγκέντρωσής της (C/C_0) συναρτήσει του χρόνου t και της θερμοκρασίας $T(t)$ σε δυναμικές συνθήκες κατεργασίας. Η εξίσωση αυτή προκύπτει από την παρακάτω ισότητα:

$$F_{Tref}^z = D_{Tref} (\log(C_0) - \log(C)) = \int_{t_a}^{t_b} 10^{\frac{T-T_{ref}}{z}} dt \quad (4)$$

Όπου F ορίζεται ο χρόνος σε σταθερή θερμοκρασία αναφοράς T_{ref} , που απαιτείται για δεδομένη μείωση της αρχικής συγκέντρωσης του εξεταζόμενου θερμοευαίσθητου παράγοντα. Η εξίσωση (3) αποτελεί τη θεμελιώδη εξίσωση για το σχεδιασμό και την αξιολόγηση των θερμικών διεργασιών. Το αριστερό σκέλος της δίνει τη δυνατότητα υπολογισμού της τιμής F γνωρίζοντας τη συγκέντρωση του υπό εξέταση παράγοντα (π.χ. βιταμίνη C) πριν και μετά την επεξεργασία. Το δεξιό σκέλος της

επιτρέπει τον υπολογισμό της τιμής F χρησιμοποιώντας δεδομένα σχετικά με το χρόνο και τη θερμοκρασία στην οποία υποβλήθηκε το προϊόν κατά την επεξεργασία.

1.4 Δυναμικά προφίλ

Ο προσδιορισμός των κινητικών παραμέτρων σε δυναμικές συνθήκες θέρμανσης έχει αρχίσει να εμφανίζεται πρόσφατα, σποραδικά στη βιβλιογραφία. Κατά τη νέα αυτή δυναμική προσέγγιση, απαιτούνται λιγότερα πειράματα, γίνεται εκτίμηση πιο αξιόπιστων κινητικών παραμέτρων με μικρότερα διαστήματα εμπιστοσύνης και μειώνεται η αμφιβολία και κριτική όσον αφορά στην καταλληλότητα των παραμέτρων για την εκτίμηση των αποτελεσμάτων τυπικών θερμικών διεργασιών σε μεταβαλλόμενες συνθήκες.

Παρά το γεγονός ότι η ταυτόχρονη εκτίμηση πολλών παραμέτρων του μοντέλου μπορεί να είναι δύσκολη μερικές φορές, η χρήση ευρετικών (heuristic) αλγορίθμων βοηθάει στην αποτελεσματική εκτίμηση των παραμέτρων και μια αυστηρή στατιστική αξιολόγηση των περιοχών εμπιστοσύνης.

Εν τούτοις, για μη γραμμικά μοντέλα το σφάλμα των κινητικών σταθερών μπορεί να πολύ σύνθετο. Οι Schwaab et al.(2007) μελέτησαν τις περιοχές εμπιστοσύνης των κινητικών παραμέτρων σε μη γραμμικές συνθήκες και παρατήρησαν ότι η περιοχές εμπιστοσύνης μπορεί να είναι μη κυρτές, ανοικτές και να αποτελούνται από περιοχές που δεν συνδέονται μεταξύ τους. Για το λόγο αυτό θα πρέπει όλες οι παράμετροι να εκτιμηθούν ταυτόχρονα χρησιμοποιώντας το σύνολο των διαθέσιμων πειραματικών δεδομένων.

Σε σύγκριση με τα μη γραμμικά προφίλ, τα γραμμικά προφίλ σε μη ισοθερμικές συνθήκες χρησιμοποιούνται πιο συχνά, γιατί μπορούμε εύκολα να πάρουμε πειραματικά αποτελέσματα.

1.5 Κατασκευή περιοχής εμπιστοσύνης (95% confidence region)

Για την κατασκευή της 95% περιοχής εμπιστοσύνης θα πρέπει αρχικά να χρησιμοποιηθεί η εξίσωση (Draper and Smith 1981):

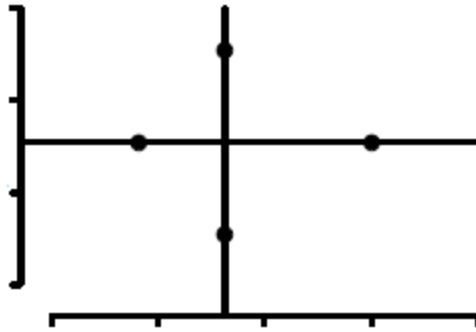
$$SS_{all-fixed} = SS_{best-fit} \left(F \frac{p}{n-p} + 1 \right) \quad (5)$$

Για $SS_{best-fit}$ είναι το άθροισμα τετραγώνων των σφαλμάτων που βγάζει η μη γραμμική παλινδρόμηση, n ο αριθμός των παρατηρήσεων, p ο αριθμός των παραμέτρων, F το κρίσιμο σημείο της κατανομής F για την τιμή $P=0,05$ για 95% βαθμούς εμπιστοσύνης και $SS_{all-fixed}$ το αποτέλεσμα της παραπάνω εξίσωσης και είναι η τιμή στόχος για την κατασκευή του σχεδιαγράμματος.

Ο σκοπός είναι να αλλάζουμε την τιμή της μίας παραμέτρου, κρατώντας την άλλη σταθερή μέχρις ότου το άθροισμα των τετραγώνων των σφαλμάτων με τις συγκεκριμένες τιμές των παραμέτρων να εξισωθεί με την τιμή $SS_{all-fixed}$. Όταν εξισωθεί με αυτή την τιμή, τότε η τιμή της F είναι ίση με $F(p,n-p,1-a)$ που ισχύει για κάθε περίπτωση με $P=0.05$ (Motulsky and Christopoulos, 2003).

Ξεκινώντας τη διαδικασία δημιουργίας του γραφήματος, πρέπει να βρεθούν τα όρια της περιοχής εμπιστοσύνης των ιδανικών τιμών των παραμέτρων. Έτσι, κρατάμε σταθερή τη μία παράμετρο στην ιδανική της τιμή και μειώνουμε την άλλη από τη δική της ιδανική τιμή έως ότου πιάσουν την τιμή $SS_{all-fixed}$. Μετά κρατώντας πάλι την ίδια παράμετρο σταθερή, αρχίζουμε και αυξάνουμε την άλλη μέχρι να φτάσουν την τιμή $SS_{all-fixed}$. Με αυτόν τον τρόπο έχουμε τα όρια της μιας παραμέτρου πάνω στο γράφημα για την τιμή στόχο. Επαναλαμβάνουμε την ίδια διαδικασία και για την άλλη παράμετρο και ολοκληρώνουμε την εύρεση των ορίων.

Το παρακάτω γράφημα (Σχήμα 1) μας δείχνει τα τέσσερα σημεία των παραμέτρων που βρήκαμε όταν το άθροισμα τετραγώνων των σφαλμάτων είναι ίσο με την τιμή $SS_{all-fixed}$ και εκεί που τέμνονται οι δύο ευθείες βρίσκονται οι ιδανικές τιμές των δύο παραμέτρων.



Σχήμα 1. Όρια των κινητικών παραμέτρων.

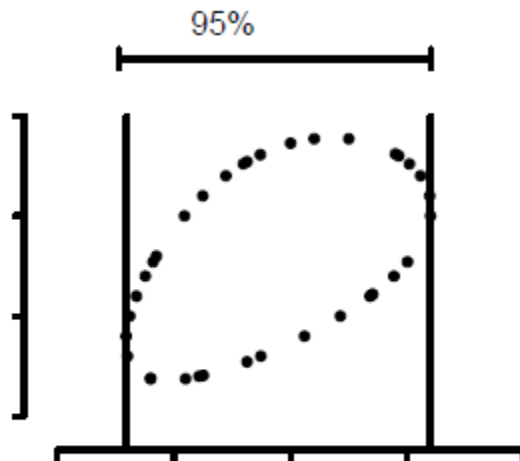
Συνεχίζοντας την διαδικασία δημιουργίας του γραφήματος, κρατάμε την μία παράμετρο σταθερή σε οποιαδήποτε τιμή και βρίσκουμε τις δύο τιμές της άλλης έτσι ώστε το $SSE=SS_{all-fixed}$. Μετά κρατάμε πάλι σταθερή τη μία παράμετρο σε μια άλλη τιμή και βρίσκουμε άλλες δύο τιμές της άλλης παραμέτρου. Στην πραγματικότητα δεν μας ενδιαφέρει ποια από τις δύο παραμέτρους θα κρατάμε σταθερή για να βρούμε τις τιμές της άλλης. Συνεχίζοντας αυτή τη διαδικασία θα έχουμε πολλά ζεύγη σημείων για τη δημιουργία του γραφήματος. Συνδυάζοντας τις παραπάνω δύο μεθόδους θα έχουμε το παρακάτω αποτέλεσμα:



Σχήμα 2. Περιοχή εμπιστοσύνης και ιδανικές τιμές.

Το + στο κέντρο του γραφήματος αντιπροσωπεύει τις ιδανικές τιμές των παραμέτρων (D_T και z) που υπολογίζονται από τη μη γραμμική παλινδρόμηση. Κάθε σημείο αντιστοιχεί σε μία δυάδα τιμών των παραμέτρων που έχουν ως αποτέλεσμα το άθροισμα τετραγώνων των σφαλμάτων της εξίσωσής μας να είναι ίσο με την τιμή $SS_{all-fixed}$. Οποιοσδήποτε συνδυασμός των παραμέτρων βρίσκεται γύρω από το κέντρο και μέσα από την καμπύλη (σχήμα αυγού) σημαίνει πως δεν είναι στατιστικά σημαντική διαφορά από τις ιδανικές τιμές σε επίπεδο σημαντικότητας 5% και οποιοσδήποτε άλλος βρίσκεται εκτός από τη καμπύλη του γραφήματος έχει $SSE > SS_{all-fixed}$. Το σχήμα (σε αυτό το παράδειγμα) μοιάζει περισσότερο με αυγό παρά με έλλειψη, αλλά ο καλύτερος όρος που προσδιορίζει αυτό το σχήμα είναι το confidence contour.

Για να βρούμε το 95% διάστημα εμπιστοσύνης για την μία παράμετρο, βρίσκουμε την υψηλότερη και την χαμηλότερη τιμή του γραφήματος βάσει του άξονα της παραμέτρου. Όπως φαίνεται παρακάτω:



Σχήμα 3. Διάστημα εμπιστοσύνης 95%.

Και για να βρούμε το 95% διάστημα εμπιστοσύνης για την άλλη παράμετρο, κάνουμε το ίδιο όπως και στην προηγούμενη περίπτωση αλλά προς των άλλον άξονα, όπως φαίνεται παρακάτω:



Σχήμα 4. Διάστημα εμπιστοσύνης 95%.

Με το σχεδιασμό της 95% περιοχής εμπιστοσύνης δίνεται η δυνατότητα κατανόησης της διασποράς των στατιστικά σημαντικών ζευγών των παραμέτρων γύρω από τις ιδανικές τιμές τους.

1.6 Θερμοκρασία αναφοράς (T_{ref})

Παρατηρώντας την Εξ. (2) βλέπουμε πως εξαρτάται από μία παράμετρο T_{ref} , που ονομάζεται θερμοκρασία αναφοράς. Λίγη σημασία έχει δοθεί από τη βιβλιογραφία για αυτή την παράμετρο, η οποία συνήθως ορίζεται ως η μέση θερμοκρασία από το εύρος των πειραματικών τιμών της θερμοκρασίας. Οι Schwaab και Pinto (2007) έδειξαν μέσω αριθμητικών παραδειγμάτων, ότι η σωστή επιλογή της θερμοκρασίας αναφοράς μπορεί να επιτρέψει την εκτίμηση των ασυσχέτιστων παραμέτρων και την ταυτόχρονη βελτίωση της ακρίβειας των εκτιμήσεων των παραμέτρων και των διαστημάτων εμπιστοσύνης.

Εκτός από τη θερμοκρασία αναφοράς T_{ref} , σύμφωνα με τον Van Boekel 1996, τα διαστήματα εμπιστοσύνης των παραμέτρων που υπολογίστηκαν μειώθηκαν και λόγω της αύξησης του αριθμού των βαθμών ελευθερίας.

1.7 Σκοπός

Κατά τον μη γραμμικό προσδιορισμό κινητικών παραμέτρων από πειράματα δυναμικών θερμοκρασιακών συνθηκών, απαιτούνται λιγότερα πειραματικά δεδομένα, και επιτυγχάνεται μια πιο αξιόπιστη εκτίμηση των κινητικών παραμέτρων θερμικής απενεργοποίησης με μικρότερα διαστήματα εμπιστοσύνης. Με τα σημερινά δεδομένα, δεν υπάρχουν αναφορές για τον τρόπο επιλογής του βέλτιστου, δυναμικού, χρονοθερμοκρασιακού προφίλ για την εφαρμογή της νέας μεθοδολογίας του ταυτόχρονου προσδιορισμού των κινητικών παραμέτρων. Για αυτό τον λόγο δημιουργήθηκαν και μελετήθηκαν, μέσω παραμετρικής ανάλυσης, κατάλληλα χρονοθερμοκρασιακά προφίλ, ως προς την ικανότητα τους να προβλέπουν με ακρίβεια τις κινητικές παραμέτρους θερμικής απενεργοποίησης.

Ο σκοπός της παρούσας μελέτης είναι η δημιουργία κριτηρίων με τα οποία θα γίνει η επιλογή του βέλτιστου θερμοκρασιακού προφίλ.

2 Μεθοδολογία

2.1 Μαθηματικό μοντέλο

Για τον προσδιορισμό των κινητικών παραμέτρων θερμικής απενεργοποίησης, αναπτύχθηκε αριθμητικό μοντέλο σε περιβάλλον matlab, από δεδομένα μεταβολής της συγκέντρωσης της (C/C_0) συναρτήσει του χρόνου t και της θερμοκρασίας $T(t)$ σε δυναμικές συνθήκες κατεργασίας.

Οι υπολογισμοί βασίστηκαν στην Εξίσωση (2), που είναι εκθετικής μορφής συνάρτηση και ο εκθέτης αποτελείται από ένα ολοκλήρωμα. Για την ολοκλήρωση προτιμήθηκε η μέθοδος του τραπεζίου (trapz στη matlab) από τις άλλες μεθόδους λόγω του ότι δεν χρησιμοποιήθηκε συνάρτηση για το $T(t)$, αλλά μόνο σημεία, και από την μέθοδο Gauss, επειδή υπερτερεί όταν τα όρια του ολοκληρώματος αλλάζουν.

Για τον υπολογισμό του αθροίσματος των τετραγώνων των σφαλμάτων (SSE) δημιουργήθηκε ένα m-file, που έχει ως δεδομένα εισόδου τις θερμοκρασίες, τον χρόνο, την θερμοκρασία αναφοράς και έναν πίνακα που δίνει την αντιστοιχία σημείου και πειραματικού αποτελέσματος.

$$SSE = \sum_{t=1}^n \left[(C/C_0)_{obs,t} - (C/C_0)_{pred,t} \right]^2 \quad (6)$$

Όπου $(C/C_0)_{obs}$ είναι η μεταβολή της συγκέντρωσης των πειραματικών δεδομένων και $(C/C_0)_{pred}$ είναι η μεταβολή της συγκέντρωσης που υπολογίζεται από την εξίσωση για τα ίδια T και t με τα πειραματικά δεδομένα.

Το άθροισμα τετραγώνων των σφαλμάτων (SSE) της αντικειμενικής συνάρτησης (Εξίσωση 6), ελαχιστοποιήθηκε με μη γραμμική παλινδρόμηση. Η βελτιστοποίηση των παραμέτρων διεξήχθη χρησιμοποιώντας τη μέθοδο Nelder-Mead. Η μέθοδος Nelder-Mead ή μέθοδος simplex είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική μη γραμμικής

βελτιστοποίησης, η οποία είναι μια καλά καθορισμένη αριθμητική μέθοδος για τα προβλήματα τα οποία δεν μπορεί να είναι γνωστή οι παράμετροι που θέλουμε να βελτιστοποιήσουμε. Η τεχνική Nelder-Mead προτάθηκε από τον John Nelder & Roger Mead (1965) και είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται για την ελαχιστοποίηση μιας αντικειμενικής συνάρτησης σε πολλές διαστάσεις.

Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιήθηκε για την βελτιστοποίηση του αθροίσματος τετραγώνων των σφαλμάτων (SSE). Για αυτή την προσέγγιση βελτιστοποίησης, οι πραγματικοί παράμετροι είναι a priori άγνωστες, και έτσι οι αρχικές εκτιμήσεις της τιμής τους συνήθως βασίζονται σε προηγούμενες πληροφορίες.

Για την βελτιστοποίηση της αντικειμενικής συνάρτησης με την μέθοδο Nelder-Mead καλέστηκε η εντολή `fminsearch` σε συνδυασμό με την εντολή `option` η οποία μας δίνει την δυνατότητα του ορισμού των επαναλήψεων της μεθόδου έως ότου βρεθεί η ιδανική τιμή των παραμέτρων, όπως και την ευαισθησία της τιμής της συνάρτησης και των παραμέτρων ($1e-10$).

Επειδή όμως τα δεδομένα δεν είναι συμβατά μεταξύ τους, δηλαδή τα $(C/C_0)_{obs}$ και $(C/C_0)_{pred}$ είναι διανύσματα η σημείων και τα t και T που αντιστοιχούν στο κάθε σημείο είναι πίνακας μη ισομεγέθων γραμμών, όταν τρέχουμε την εντολή `fminsearch` αυτό με τη σειρά του καλεί ένα `m-file` στο οποίο έχουμε τις αντιστοιχίες των δεδομένων μέσω ενός βρόχου `for`.

Στην περίπτωση των γραμμικών μοντέλων, τα διαστήματα εμπιστοσύνης των παραμέτρων είναι ακριβώς καθορισμένες και συμμετρικές, ενώ για τα μη γραμμικά μοντέλα, η εκτίμηση των διαστημάτων εμπιστοσύνης δεν είναι απλή και η έκταση της ασυμμετρίας εξαρτάται από την μη γραμμικότητα της συνάρτησης και τον αριθμό των δεδομένων. Το πρόβλημα έγκειται στο γεγονός ότι οι παράμετροι που εκτιμήθηκαν σε αλγόριθμους παλινδρόμησης με γραμμική προσέγγιση και, κατά συνέπεια, η εκτίμηση των παραμέτρων και του διαστήματος εμπιστοσύνης είναι τόσο καλή όσο η γραμμική προσέγγιση. Σύμφωνα με τον Van Boekel (1996) και Dolan et al. (2006), το λιγότερο που μπορεί να κάνει ένας ερευνητής όταν θέλει να εκτιμήσει ένα διάστημα

εμπιστοσύνης μη γραμμικών παραμέτρων είναι να υποδεικνύει πώς προήλθαν τα διαστήματα.

Σε αυτή την εργασία, τα ασυμπτωτικά διαστήματα εμπιστοσύνης υπολογίστηκαν με την εντολή `nlparci(beta,residuals,jacobian)`, η οποία επιστρέφει το 95% διάστημα εμπιστοσύνης για τις μη γραμμικών ελαχίστων τετραγώνων εκτιμήσεις των παραμέτρων β (D_T και z). Επειδή η εντολή `fminsearch` που χρησιμοποιήθηκε για την βελτιστοποίηση δεν επιστρέφει τα `residuals` (Εξίσωση 7) και τον πίνακα `jacobian` (J) (Εξισώσεις 8 και 9), υπολογίστηκαν ξεχωριστά:

$$Residuals = \left[(C/C_0)_{obs,t} - (C/C_0)_{pred,t} \right] \quad (7)$$

Για κάθε ομάδα παρατηρήσεων. Και

$$J = \begin{pmatrix} \frac{\partial Y_1}{\partial D_{T_{ref}}} & \frac{\partial Y_1}{\partial z} \\ \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot \\ \frac{\partial \dot{Y}_n}{\partial D_{T_{ref}}} & \frac{\partial \dot{Y}_n}{\partial z} \end{pmatrix} \quad (8)$$

Η μήτρα J λόγω της ιδιομορφίας της αρχικής εξίσωσης, υπολογίστηκε αριθμητικά για κάθε ομάδα παρατηρήσεων

$$J = \left[(C/C_0)_D - (C/C_0)_{D+dD} \right] \quad (9)$$

Όπου dD ένα πολύ μικρό βήμα, $dD=10^{-6}$, αντίστοιχα η ίδια εξίσωση και για το z με $dz=10^{-6}$.

Επίσης υπολογίστηκε η μήτρα συνδιακύμανσης (Εξίσωση 10) που μας δίνει πληροφορίες σχετικά με το τυπικό σφάλμα σ_i των παραμέτρων (Van Boekel 1996). Το σ_i είναι η τετραγωνική ρίζα της αντίστοιχης παραμέτρου που βρίσκεται στη πρώτη διαγώνιο.

$$\begin{pmatrix} SE_D^2 & SE_{D,z} \\ SE_{D,z} & SE_z^2 \end{pmatrix} = (J^T J)^{-1} MSE \quad (10)$$

Όπου $MSE = SSE/(n-p)$, $(n-p)$ βαθμοί ελευθερίας, n ο αριθμός των παρατηρήσεων και p ο αριθμός των παραμέτρων.

Όταν οι δύο παράμετροι, όπως στην συγκεκριμένη περίπτωση, συσχετίζονται μεταξύ τους παίρνουμε πολύ σημαντικές πληροφορίες βρίσκοντας την περιοχή εμπιστοσύνης (confidence region).

Για να κατασκευάσουμε αυτό το γράφημα στο matlab φτιάχτηκε ένας κώδικας σε m-file ο οποίος, αρχικά υπολογίζει το $SS_{all-fixed}$ χρησιμοποιώντας την Εξίσωση 5 και με αλληπάλληλος βρόχους for τρέχει τις παραμέτρους με πολύ μικρό βήμα μέχρι η συνάρτηση που μας δίνει το SSE πιάσει την τιμή $SS_{all-fixed}$ και καταγράφει το ζεύγος των D και z που αντιστοιχούν. Τα όρια των D και z που χρησιμοποιούνται είναι τα διαστήματα εμπιστοσύνης του καθενός αντίστοιχα, έτσι δημιουργείται το μισό γράφημα. Αυτός ο κώδικας λειτουργεί κρατώντας την μία παράμετρο σταθερή και τρέχει την άλλη έως ότου φτάσει την τιμή στόχο, επαναλαμβάνοντας την διαδικασία μέχρι να συμπλήρωση όλα τα σημεία για την κατασκευή του γραφήματος. Αυτό μας δίνει το πρώτο μισό του γραφήματος. Επειδή όμως η SSE έχει δύο σημεία που καλύπτουν τιμή $SS_{all-fixed}$ χρησιμοποιούμε τον ίδιο κώδικα ξανά για τις ίδιες τιμές της μίας παραμέτρου, που θεωρούμε σταθερή, και για την άλλη περνούμε την ήδη έτοιμη τιμή προσθέτοντας της ένα ελάχιστο σφάλμα για να βρεθεί η άλλη τιμή. Έτσι έχουμε και το άλλο μισό του γραφήματος, ενώνοντας λοιπόν όλα τα σημεία και από τις δύο διαδικασίες έχουμε το γράφημα που θέλουμε.

Για να παρασταθεί γραφικά η περιοχή εμπιστοσύνης και οι προβλεπόμενες τιμές των κινητικών παραμέτρων χρησιμοποιήθηκε η εντολή `plot`. Η εισαγωγή τίτλου και του γραφήματος, το όνομα της κάθε γραμμής και το όνομα των δύο αξόνων έγινε με τις εντολές `title`, `legend` και `xlabel ylabel` αντίστοιχα. Εκτός από την περιοχή εμπιστοσύνης στο ίδιο γράφημα παρουσιάζονται και τα διαστήματα εμπιστοσύνης, με τη μορφή ευθειών παράλληλων στους δυο άξονες, με τη χρήση της εντολής `line`.

Το αριθμητικό μοντέλο παρουσιάζεται αναλυτικότερα στο Παράρτημα σε κώδικα MATLAB.

2.2 Θερμοκρασιακά προφίλ

Τα θερμοκρασιακά προφίλ κατασκευάστηκαν σε ήδη έτοιμο πρόγραμμα σε περιβάλλον MS Excel (Prokoriou *et. al*, 2011). Το πρόγραμμα αυτό κάνει υπολογισμούς βάσει της εξίσωσης (3), η οποία μας δίνει τη μεταβολή της συγκέντρωσης κάποιας θερμοευαίσθητης ουσίας συναρτήσει του χρόνου και της θερμοκρασίας σε δυναμικές συνθήκες. Ο υπολογισμός της εξίσωσης αυτής γίνεται δίνοντας ως δεδομένα τον χρόνο υποδεκαπλασιασμού D_T , την θερμική αντίσταση z , μία θερμοκρασία αναφοράς T_{ref} και τη μεταβολή της θερμοκρασίας σε χρόνο dt . Σε όλα τα προφίλ χρησιμοποιήθηκαν οι ίδιες τιμές κινητικών παραμέτρων ($D_T=52,85$ min και $z=32,2809^\circ\text{C}$) και θερμοκρασία αναφοράς $T_{ref}=120^\circ\text{C}$ με σκοπό την ευκολότερη σύγκριση μεταξύ τους.

Κατασκευάστηκαν 22 θερμοκρασιακά προφίλ, από τα οποία εδώ θα παρουσιαστούν τα 13. Ο λόγος που δεν παρουσιάζονται και τα 22 προφίλ είναι ότι ο μεγαλύτερος αριθμός αυτών κάνουν μέτρια εκτίμηση των παραμέτρων και καταλήγουν στο ίδιο συμπέρασμα για την μέτρια προσομοίωση τους. Έτσι επιλέχθηκαν τα 2 επικρατέστερα προφίλ και τα υπόλοιπα 11 που ο προσδιορισμός των κινητικών παραμέτρων δίνουν κριτήρια για την κατασκευή του κατάλληλου θερμοκρασιακού προφίλ.

Η δημιουργία των χρονοθερμοκρασιακών προφίλ έγινε αρχικά βάσει τυχαίων σημείων και υπονοιών του πως θα πρέπει να είναι το ιδανικό προφίλ, ενώ στη συνέχεια παρατηρώντας τα αποτελέσματα των ήδη κατασκευασμένων προφίλ και προσπαθώντας τη βελτιστοποίησή τους.

Έχοντας τα προφίλ και τα αποτελέσματα της μεταβολής της συγκέντρωσης της ουσίας στο καθένα από αυτά, έγινε επιλογή, βάσει εμπειρικών κριτηρίων, συγκεκριμένων χρονοθερμοκρασιακών ζευγών που θα χρησιμοποιηθούν για την εκτίμηση των κινητικών παραμέτρων μέσω του μαθηματικού μοντέλου. Ανάλογα το θερμοκρασιακό προφίλ επιλέχθηκαν από 6 έως 25 σημεία.

Επειδή δεν υπάρχουν πειραματικά δεδομένα για τα προφίλ τα οποία κατασκευάστηκαν, ενσωματώσαμε στις θεωρητικές τιμές σφάλμα 5% και 10% για να χρησιμοποιηθούν ως πειραματικά δεδομένα.

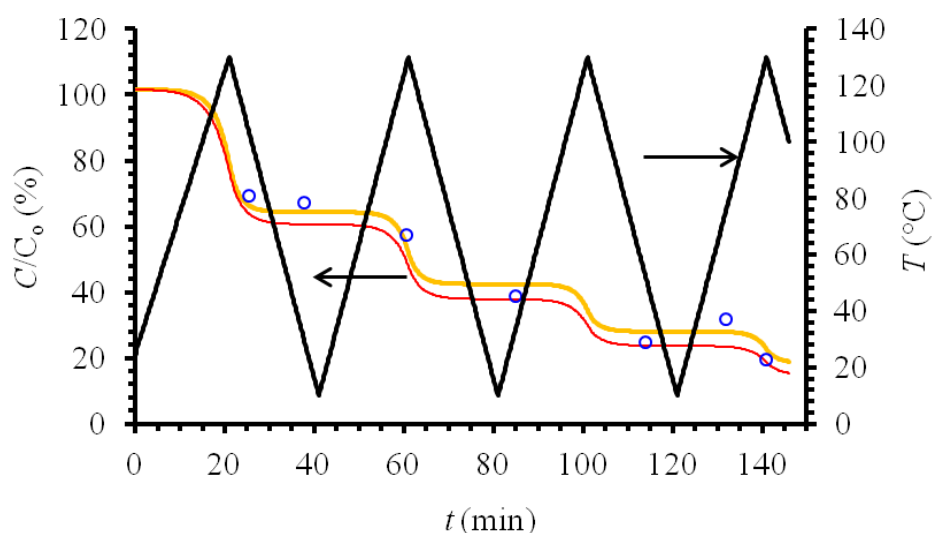
Τέλος, κάθε θερμοκρασιακό προφίλ παραστάθηκε γραφικά σε ένα επίπεδο τριών αξόνων, ο άξονας x παρουσιάζει το χρόνο (min), ο y την μεταβολή της συγκέντρωσης και ο τρίτος παράλληλος του y την θερμοκρασία ($^{\circ}\text{C}$). Με μαύρο χρώμα αναπαριστάται το χρονοθερμοκρασιακό προφίλ, με κίτρινο οι θεωρητικές τιμές (C/C_0), με κόκκινο η καμπύλη προσαρμογής (C/C_0) και με μπλε κύκλους τα πειραματικά δεδομένα.

3 Αποτελέσματα και Συζήτηση

3.1.1 Πρώτο θερμοκρασιακό προφίλ

Το πρώτο προφίλ που κατασκευάστηκε είχε την μορφή τεσσάρων πυραμίδων σε ένα εύρος χρόνου από 0 έως 146 min και εύρος θερμοκρασίας από 25 έως 130°C (Σχήμα 5). Οι τιμές των παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή του προφίλ είναι $D=58,96$ min και $z=45,09^\circ\text{C}$, τιμές οι οποίες όπως είπαμε ισχύουν για όλα προφίλ που εξετάστηκαν.

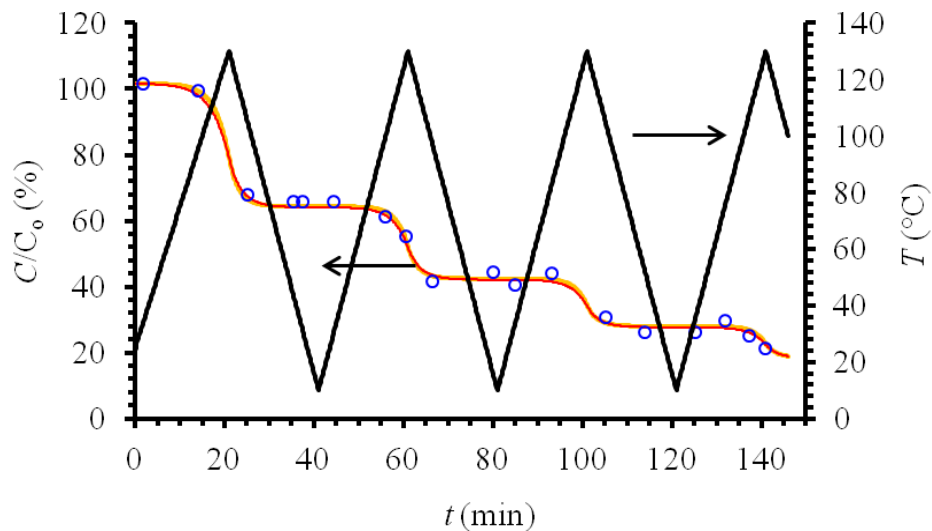
Αρχικά, χρησιμοποιήθηκαν 7 πειραματικά σημεία με 5% σφάλμα παίρνοντας αποτελέσματα για θερμοκρασία αναφοράς 120°C , $D_{120}=50,87\pm 32,78$ min και $z=29,41\pm 87,20^\circ\text{C}$ και για $T_{\text{ref}}=110^\circ\text{C}$, $D_{110}=111,31\pm 187,22$ min και $z=29,41\pm 87,19^\circ\text{C}$.



Σχήμα 5. Χρονοθερμοκρασιακό προφίλ (μαύρη γραμμή), θεωρητικές τιμές (κίτρινη γραμμή), καμπύλη προσαρμογής (κόκκινη γραμμή) για $T_{\text{ref}}=120^\circ\text{C}$, πειραματικά δεδομένα (μπλε κύκλοι).

Επειδή, όμως και μετά την αλλαγή της θερμοκρασίας αναφοράς τα διαστήματα εμπιστοσύνης είναι μεγάλα ακόμα και για $T_{ref}=120^{\circ}\text{C}$, με σκοπό την μείωση τους, χρησιμοποιήθηκε μεγαλύτερος αριθμός πειραματικών δεδομένων.

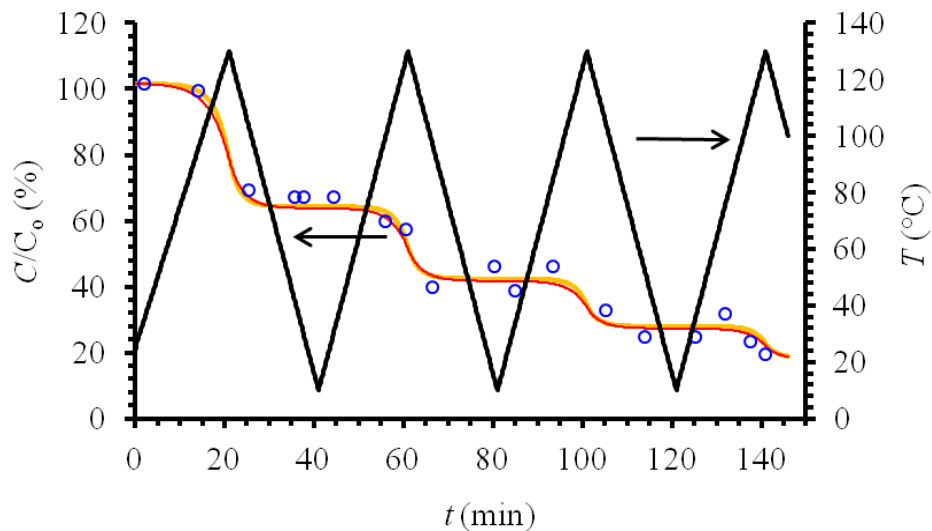
Έτσι, για 18 πειραματικά δεδομένα, με 5% σφάλμα και $T_{ref}=120^{\circ}\text{C}$ πήραμε $D_{120}=57,01\pm 16,00$ min, $z=40,92\pm 26,92^{\circ}\text{C}$ (Σχήμα 6) ενώ για $T_{ref}=115^{\circ}\text{C}$ έχουμε $D_{115}=75,53\pm 7,60$ min, $z=40,92\pm 26,92^{\circ}\text{C}$. Η $T_{ref}=115^{\circ}\text{C}$ οδήγησε σε μικρότερο διάστημα εμπιστοσύνης από τις άλλες, που σημαίνει πως είναι καταλληλότερη θερμοκρασία αναφοράς για να πάρουμε ακριβέστερα αποτελέσματα.



Σχήμα 6. Χρονοθερμοκρασιακό προφίλ (μαύρη γραμμή), θεωρητικές τιμές (κίτρινη γραμμή), καμπύλη προσαρμογής (κόκκινη γραμμή) για $T_{ref}=120^{\circ}\text{C}$, πειραματικά δεδομένα (μπλε κύκλοι).

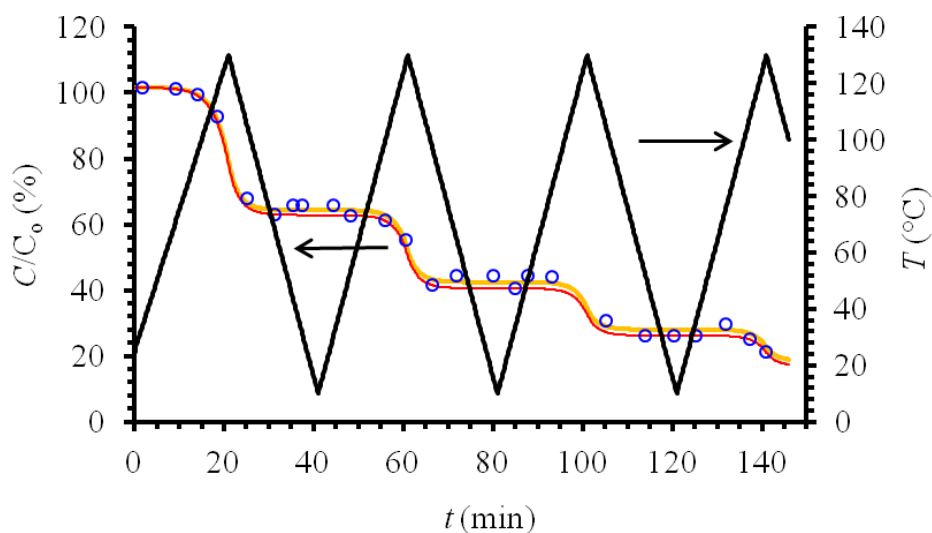
Στα Σχήματα 5 και 6 φαίνεται ξεκάθαρα η διαφορά μεταξύ 7 και 8 πειραματικών δεδομένων, όσον αφορά την προσαρμογή της καμπύλης των αποτελεσμάτων στην καμπύλη των πειραματικών τιμών.

Για 18 πειραματικά δεδομένα με 10% σφάλμα πήραμε $D_{120}=58,96\pm 30,32$ min, $z=45,09\pm 48,49^{\circ}\text{C}$ (Σχήμα 7) και $D_{115}=76,11\pm 18,46$ min, $z=45,09\pm 48,49^{\circ}\text{C}$.



Σχήμα 7. Χρονοθερμοκρασιακό προφίλ (μαύρη γραμμή), θεωρητικές τιμές (κίτρινη γραμμή), καμπύλη προσαρμογής (κόκκινη γραμμή) για $T_{ref}=120^{\circ}\text{C}$, πειραματικά δεδομένα (μπλε κύκλοι).

Επίσης δοκιμάστηκε και με 25 πειραματικά δεδομένα με 5% σφάλμα με αποτελέσματα $D_{120}=50.90\pm 24.03$ min και $z=33,73\pm 50,11^{\circ}\text{C}$ (Σχήμα 8).



Σχήμα 8. Χρονοθερμοκρασιακό προφίλ (μαύρη γραμμή), θεωρητικές τιμές (κίτρινη γραμμή), καμπύλη προσαρμογής (κόκκινη γραμμή) για $T_{ref}=120^{\circ}\text{C}$, πειραματικά δεδομένα (μπλε κύκλοι).

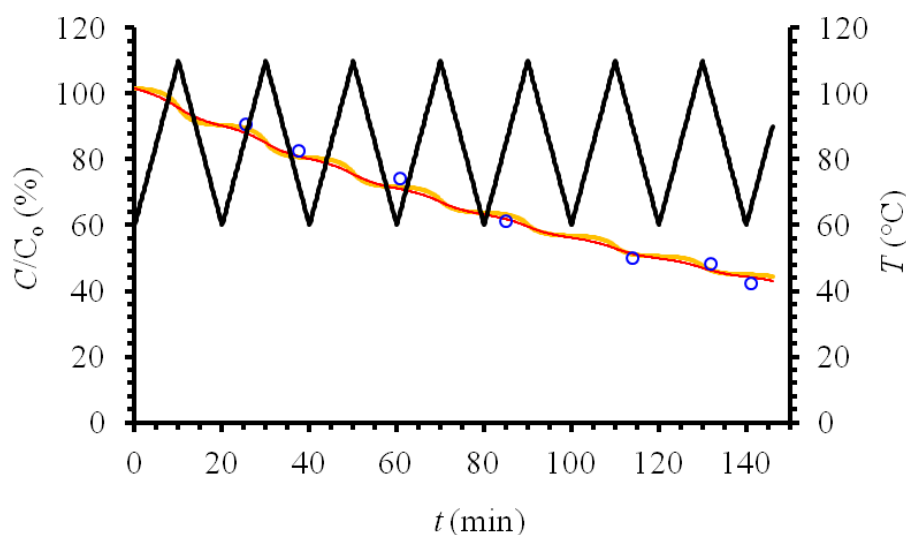
Πίνακας 1. Συνοπτικός πίνακας αποτελεσμάτων του μαθηματικού μοντέλου, για διαφορετικές θερμοκρασίες αναφοράς και αριθμού πειραματικών δεδομένων.

	z (°C)	D₁₂₀ (min)	D₁₁₅ (min)	D₁₁₀ (min)
7 πειραματικά δεδομένα (5% σφάλμα)	29,41	50,88	75,26	111,31
διαστήματα εμπιστοσύνης	± 54,25	± 32,78	± 39,48	± 187,22
μετατροπή σε T_{ref}=120 °C			± 26,6948	± 85,5765
18 πειραματικά δεδομένα (5% σφάλμα)	40,93	57,02	115,75	100,07
διαστήματα εμπιστοσύνης	± 26,59	± 16,00	± 7,60	± 9,11
μετατροπή σε T_{ref}=120 °C			± 5,74	± 5,18
18 πειραματικά δεδομένα (10% σφάλμα)	45,09	58,96	76,11	98,25
διαστήματα εμπιστοσύνης	± 48,49	± 30,32	± 18,46	± 6,13
μετατροπή σε T_{ref}=120 °C			± 14,30	± 3,68
25 πειραματικά δεδομένα (5% σφάλμα)	33,73	50,90	71,61	100,74
διαστήματα εμπιστοσύνης	± 50,11	± 24,03	± 5,18	± 55,35
μετατροπή σε T_{ref}=120 °C			± 3,68	± 27,97

Για τον προσδιορισμό των κινητικών παραμέτρων όσο περισσότερα πειραματικά δεδομένα χρησιμοποιήθηκαν τόσο καλύτερα αποτελέσματα πήραμε, όπως φαίνεται στον Πίνακα 1. Επίσης φαίνεται ότι με τη δοκιμή διαφορετικών θερμοκρασιών αναφοράς και την προσαρμογή τους στην αρχική, με τη χρήση της Εξίσωσης 1, μπορεί να υπάρξει μια θερμοκρασία στην οποία τα διαστήματα εμπιστοσύνης να μειώνονται.

3.1.2 Δεύτερο θερμοκρασιακό προφίλ

Μετά την πρώτη δοκιμή λαμβάνοντας τα πρώτα αποτελέσματα κατασκευάστηκε ένα προφίλ με αλληπαλλήλες πυραμίδες με εύρος θερμοκρασίας και χρόνου 60 έως 110°C και 0 έως 146 min αντίστοιχα.



Σχήμα 9. Χρονοθερμοκρασιακό προφίλ (μαύρη γραμμή), θεωρητικές τιμές (κίτρινη γραμμή), καμπύλη προσαρμογής (κόκκινη γραμμή) για $T_{ref}=120^{\circ}\text{C}$, πειραματικά δεδομένα (μπλε κύκλοι).

Παρατηρώντας το Σχήμα 9 βλέπουμε ότι η καμπύλη προσαρμογής απεικονίζεται σχεδόν ως ευθεία γραμμή. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το μη ακριβή προσδιορισμό των κινητικών παραμέτρων λόγω του μικρού αριθμού πειραματικών δεδομένων.

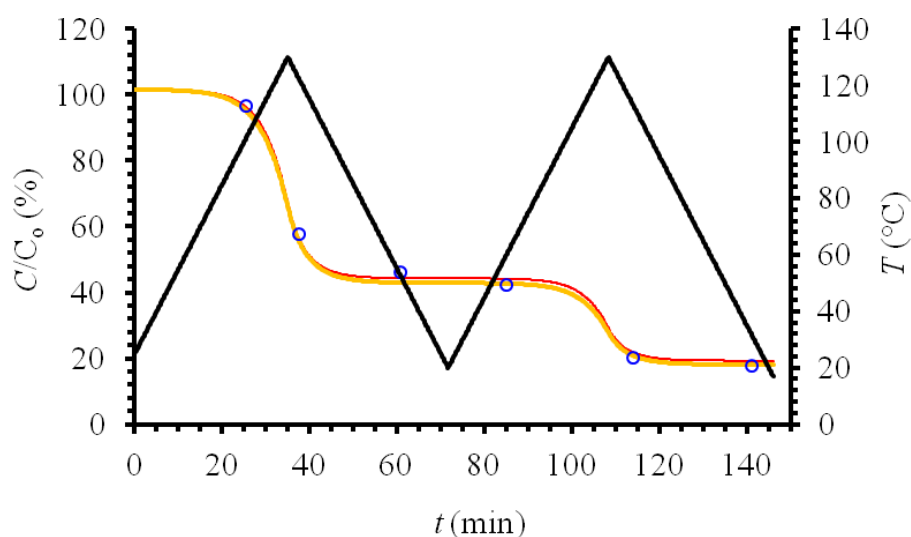
Πίνακας 2. Συνοπτικός πίνακας αποτελεσμάτων του μαθηματικού μοντέλου, για διαφορετικές θερμοκρασίες αναφοράς.

	z ($^{\circ}\text{C}$)	D_{120} (min)	D_{115} (min)	D_{110} (min)	D_{105} (min)
7 πειραματικά δεδομένα (5% σφάλμα)	113,01	198,74	220,06	243,66	269,79
διαστήματα εμπιστοσύνης	$\pm 767,70$	$\pm 847,76$	$\pm 784,19$	$\pm 699,71$	$\pm 588,11$
μετατροπή σε $T_{\text{ref}}=120^{\circ}\text{C}$			$\pm 708,25$	$\pm 570,74$	$\pm 433,25$

Στον Πίνακα 2 γίνεται εμφανές ότι δεν υπάρχει καλή προσέγγιση των παραμέτρων και ότι τα διαστήματα εμπιστοσύνης είναι πολύ υψηλά, τα οποία όμως εμπεριέχουν τις αρχικές τιμές.

3.1.3 Τρίτο θερμοκρασιακό προφίλ

Παρατηρώντας ότι με τις αλληπάλληλες πυραμίδες δεν παίρνουμε ικανοποιητικά αποτελέσματα κατασκευάστηκε ένα προφίλ με λιγότερες (δύο) πυραμίδες με εύρος θερμοκρασίας μεγαλύτερο από το Προφίλ 2, από 17 έως 130 $^{\circ}\text{C}$ και εύρος χρόνου από 0 έως 146 min αντίστοιχα (Σχήμα 10).



Σχήμα 10. Χρονοθερμοκρασιακό προφίλ (μαύρη γραμμή), θεωρητικές τιμές (κίτρινη γραμμή), καμπύλη προσαρμογής (κόκκινη γραμμή) για $T_{\text{ref}}=120^{\circ}\text{C}$, πειραματικά δεδομένα (μπλε κύκλοι).

Στη συγκεκριμένη περίπτωση πήραμε έξι πειραματικά δεδομένα επειδή και με επτά λαμβάναμε τα ίδια αποτελέσματα με ακρίβεια δύο δεκαδικών ψηφίων.

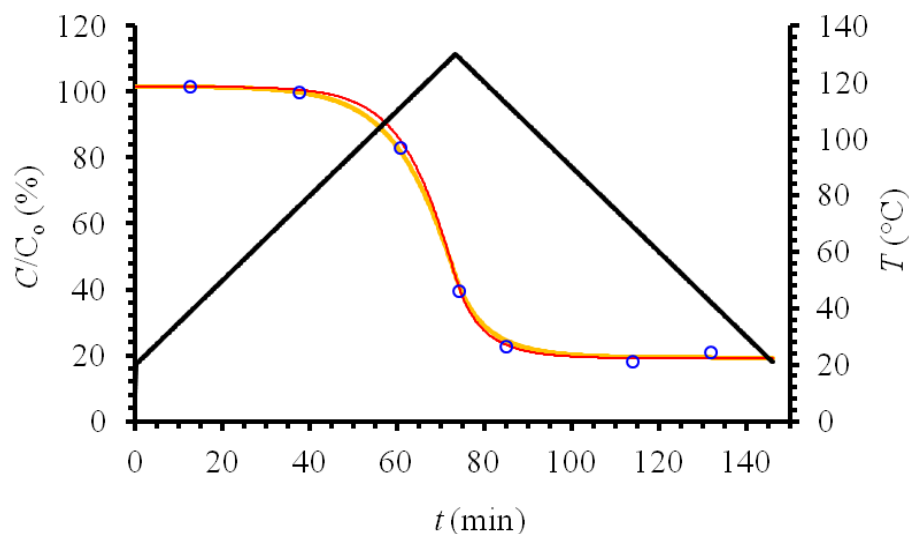
Πίνακας 3. Συνοπτικός πίνακας αποτελεσμάτων του μαθηματικού μοντέλου, για διαφορετικές θερμοκρασίες αναφοράς.

	z ($^{\circ}\text{C}$)	D_{120} (min)	D_{115} (min)	D_{110} (min)
6 πειραματικά δεδομένα (5% σφάλμα)	35,11	52,23	72,50	100,64
διαστήματα εμπιστοσύνης	$\pm 21,6$	$\pm 32,78$	$\pm 3,70$	$\pm 22,96$
μετατροπή σε $T_{ref}=120$ $^{\circ}\text{C}$			$\pm 2,70$	$\pm 11,92$

Τα αποτελέσματα του συγκεκριμένου προφίλ είναι αρκετά ικανοποιητικά, και επειδή ο σκοπός είναι ο προσδιορισμός των παραμέτρων με το δυνατόν λιγότερο αριθμό πειραματικών δεδομένων δεν χρειάστηκε η δοκιμή με μεγαλύτερο αριθμό από 7 πειραματικά δεδομένα.

3.1.4 Τέταρτο θερμοκρασιακό προφίλ

Προκειμένου να ελέγξουμε τη δυνατότητα του μοντέλου να προβλέπει τις κινητικές παραμέτρους με μεγαλύτερη ακρίβεια, έγινε δοκιμή μίας πυραμίδας με εύρος θερμοκρασίας και χρόνου 17 έως 130 $^{\circ}\text{C}$ και 0 έως 146 min αντίστοιχα (Σχήμα 11). Στόχος της συγκεκριμένης δοκιμής ήταν η δημιουργία μίας σιγμοειδούς μορφής της καμπύλης που αναπαριστά τη μεταβολή της συγκέντρωσης συναρτήσει του χρόνου. Ωστόσο ήταν πιθανόν η συμμετρία της καμπύλης ως προς έναν άξονα ο οποίος ενώνει τα άκρα της να προκαλέσει πρόβλημα. Συνεπώς δόθηκε ιδιαίτερη προσοχή στον καθορισμό των κατάλληλων χρονικών σημείων των πειραματικών δεδομένων.



Σχήμα 11. Χρονοθερμοκρασιακό προφίλ (μαύρη γραμμή), θεωρητικές τιμές (κίτρινη γραμμή), καμπύλη προσαρμογής (κόκκινη γραμμή) για $T_{ref}=120^{\circ}\text{C}$, πειραματικά δεδομένα (μπλε κύκλοι).

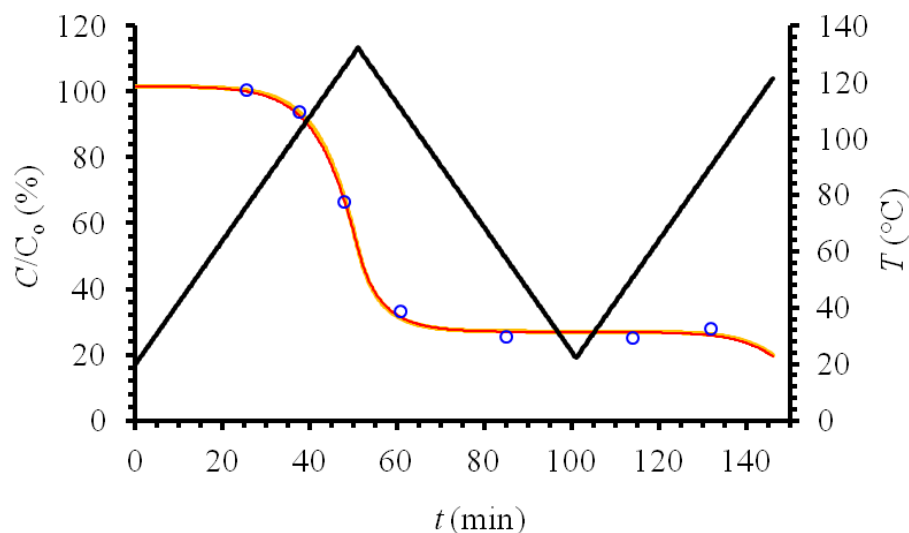
Στον Πίνακα 4 βλέπουμε ότι τα διαστήματα εμπιστοσύνης είναι μικρότερα στη θερμοκρασία αναφοράς $T_{ref}=120^{\circ}\text{C}$ σε σύγκριση με τις άλλες δύο άρα θεωρείται ιδανική θερμοκρασία για τον προσδιορισμό των κινητικών παραμέτρων. Η μη περαιτέρω εξέταση του συγκεκριμένου προφίλ έγκειται στο ότι τα αποτελέσματα δεν ήταν αξιόπιστα συγκριτικά με το τρίτο προφίλ.

Πίνακας 4. Συνοπτικός πίνακας αποτελεσμάτων του μαθηματικού μοντέλου, για διαφορετικές θερμοκρασίες αναφοράς.

	z ($^{\circ}\text{C}$)	D_{120} (min)	D_{115} (min)	D_{110} (min)
7 πειραματικά δεδομένα (5% σφάλμα)	27,86	50,69	76,63	115,84
διαστήματα εμπιστοσύνης	$\pm 10,80$	$\pm 3,34$	$\pm 9,60$	$\pm 32,44$
μετατροπή σε $T_{ref}=120^{\circ}\text{C}$			$\pm 6,35$	$\pm 14,20$

3.1.5 Πέμπτο θερμοκρασιακό προφίλ

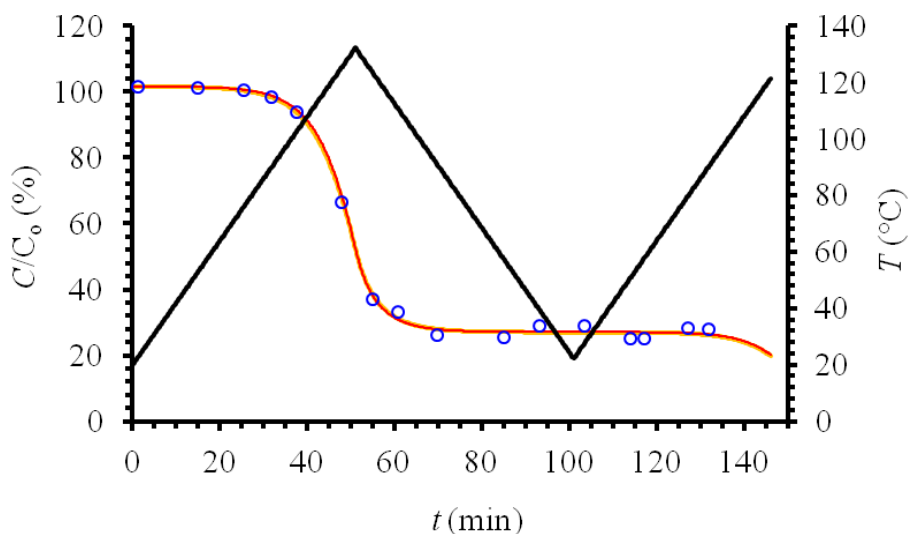
Για την αποφυγή της συμμετρίας της σιγμοειδούς καμπύλης κατασκευάστηκε ένα θερμοκρασιακό προφίλ με μιάμιση πυραμίδα με εύρος θερμοκρασίας 20-132°C και χρόνου 0-146 min (Σχήματα 12 και 13). Αρχικά, η εκτίμηση έγινε με 7 πειραματικά δεδομένα στη συνέχεια, εξαιτίας της εμφανούς καταλληλότητας του προφίλ, συγκριτικά με τα προηγούμενα, μειώθηκαν κατά ένα τα πειραματικά δεδομένα και τέλος δοκιμάστηκαν 16 με σκοπό την επικύρωση της υπόθεσης ότι η αύξηση του αριθμού των πειραματικών δεδομένων προκαλεί μείωση των διαστημάτων εμπιστοσύνης.



Σχήμα 12. Χρονοθερμοκρασιακό προφίλ (μαύρη γραμμή), θεωρητικές τιμές (κίτρινη γραμμή), καμπύλη προσαρμογής (κόκκινη γραμμή), πειραματικά δεδομένα (μπλε κύκλοι).

Στο Σχήμα 12 παρατηρούμε ότι οι τιμές των αποτελεσμάτων με 6 και 7 πειραματικά δεδομένα ταυτίζονται απόλυτα.

Στο Σχήμα 13 φαίνεται η σχεδόν απόλυτη ταύτιση της καμπύλης των θεωρητικών τιμών και της καμπύλης προσαρμογής που υποδηλώνει την καλή απόδοση των αποτελεσμάτων του μαθηματικού μοντέλου.



Σχήμα 13. Χρονοθερμοκρασιακό προφίλ (μαύρη γραμμή), θεωρητικές τιμές (κίτρινη γραμμή), καμπύλη προσαρμογής (κόκκινη γραμμή) για $T_{ref}=120^{\circ}\text{C}$, πειραματικά δεδομένα (μπλε κύκλοι).

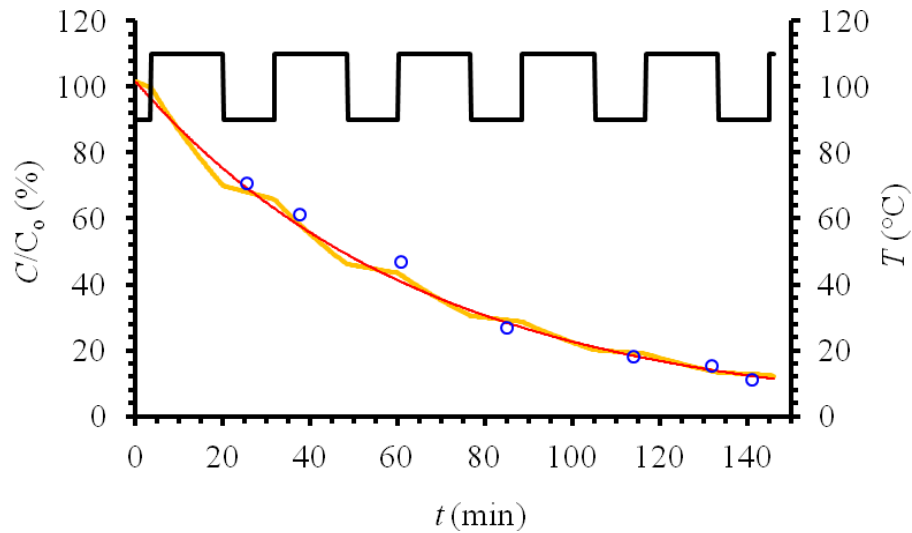
Στον Πίνακα 5 είναι προφανές ότι οι τιμές των παραμέτρων z και D_T ταυτίζονται στις περιπτώσεις όπου έχουμε 6 και 7 πειραματικά δεδομένα. Όμως τα διαστήματα εμπιστοσύνης στην περίπτωση των 7 πειραματικών δεδομένων είναι μικρότερα σε σχέση με τα 6. Όσον αφορά τα 16 πειραματικά δεδομένα και σε αυτή την περίπτωση τα διαστήματα εμπιστοσύνης είναι μικρότερα από αποτελέσματα που προέρχονται από λιγότερο αριθμό πειραματικών δεδομένων και αυτό ενισχύει την υπόθεση ότι όσο περισσότερα πειραματικά δεδομένα χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των κινητικών παραμέτρων τόσο μικρότερα διαστήματα εμπιστοσύνης λαμβάνουμε. Επίσης, φαίνεται ότι η καταλληλότερη θερμοκρασία αναφοράς είναι η $T_{ref}=115^{\circ}\text{C}$ και για τις τρεις περιπτώσεις.

Πίνακας 5. Συνοπτικός πίνακας αποτελεσμάτων του μαθηματικού μοντέλου, για διαφορετικές θερμοκρασίες αναφοράς.

	z ($^{\circ}\text{C}$)	D_{120} (min)	D_{115} (min)	D_{110} (min)
6 πειραματικά δεδομένα (5% σφάλμα)	34,41	53,19	74,32	103,86
διαστήματα εμπιστοσύνης	$\pm 13,78$	$\pm 4,79$	$\pm 6,31$	$\pm 21,35$
μετατροπή σε $T_{ref}=120$ $^{\circ}\text{C}$			$\pm 4,51$	$\pm 10,93$
7 πειραματικά δεδομένα (5% σφάλμα)	34,40	53,19	74,33	103,87
διαστήματα εμπιστοσύνης	$\pm 10,80$	$\pm 4,16$	$\pm 5,48$	$\pm 18,54$
μετατροπή σε $T_{ref}=120$ $^{\circ}\text{C}$			$\pm 3,92$	$\pm 9,49$
16 πειραματικά δεδομένα (5% σφάλμα)	30,68	52,70	76,69	111,62
διαστήματα εμπιστοσύνης	$\pm 8,29$	$\pm 1,76$	$\pm 6,80$	$\pm 20,92$
μετατροπή σε $T_{ref}=120$ $^{\circ}\text{C}$			$\pm 4,67$	$\pm 9,88$

3.1.6 Έκτο θερμοκρασιακό προφίλ

Το έκτο προφίλ που κατασκευάστηκε είχε την μορφή επαναλαμβανόμενων ορθογωνίων σχημάτων χωρίς τη μία από τις τέσσερις πλευρές σε ένα εύρος χρόνου από 0 έως 146 min και εύρος θερμοκρασίας από 90 έως 110 $^{\circ}\text{C}$ (Σχήμα 10). Η μορφή του συγκεκριμένου προφίλ χρησιμοποιήθηκε διότι είναι η πλέον διαδεδομένη στη διαθέσιμη βιβλιογραφία.



Σχήμα 14. Χρονοθερμοκρασιακό προφίλ (μαύρη γραμμή), θεωρητικές τιμές (κίτρινη γραμμή), καμπύλη προσαρμογής (κόκκινη γραμμή) για $T_{ref}=120^{\circ}\text{C}$, πειραματικά δεδομένα (μπλε κύκλοι).

Οι προβλεπόμενες τιμές του μαθηματικού μοντέλου απείχαν φανερά από τις αρχικές τιμές του προφίλ. Πιθανότατα, αυτό να οφείλεται στο μικρό εύρος της θερμοκρασίας ή της γρήγορης μεταβολής της ή στο μικρό αριθμό πειραματικών δεδομένων.

Πίνακας 6. Συνοπτικός πίνακας αποτελεσμάτων του μαθηματικού μοντέλου, για θερμοκρασία αναφοράς 120°C .

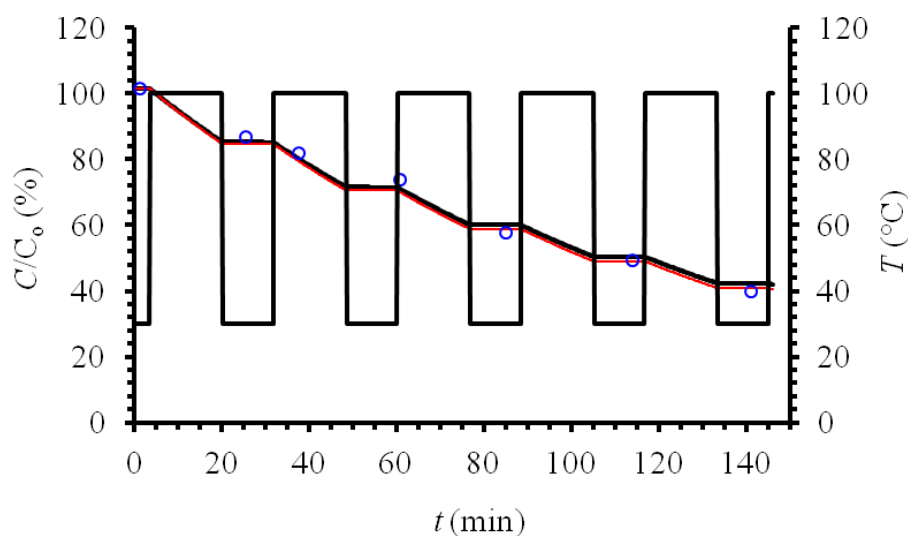
	$z (^{\circ}\text{C})$	$D_{120} (\text{min})$
7 πειραματικά δεδομένα (5% σφάλμα)	$7,18 \cdot 10^3$	$0,15 \cdot 10^3$
διαστήματα εμπιστοσύνης	$\pm 3,91 \cdot 10^6$	$\pm 480,85$
μετατροπή σε $T_{ref}=120^{\circ}\text{C}$		

Στον Πίνακα 6 παρατηρούμε πως το διάστημα εμπιστοσύνης του z είναι πάρα πολύ μεγάλο και εμπεριέχει και την τιμή 0.

Λόγω των μη ικανοποιητικών αποτελεσμάτων του προφίλ αυτού, όσον αναφορά τις παραμέτρους και τα διαστήματα εμπιστοσύνης τους, δεν χρειάστηκε περαιτέρω ανάλυση.

3.1.7 Έβδομο θερμοκρασιακό προφίλ

Σε αυτό το προφίλ δοκιμάστηκε αύξηση του εύρους των τιμών της θερμοκρασίας από 90-110°C (Προφίλ 6) σε 30-100°C και χρονικό εύρος από 0 έως 146 min, αλλά με ίδια συχνότητα μεταβολής της (Σχήμα 15).



Σχήμα 15. Χρονοθερμοκρασιακό προφίλ (μαύρη γραμμή), θεωρητικές τιμές (κίτρινη γραμμή), καμπύλη προσαρμογής (κόκκινη γραμμή) για $T_{ref}=120^{\circ}\text{C}$, πειραματικά δεδομένα (μπλε κύκλοι).

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 7 ούτε αυτά τα αποτελέσματα είναι ικανοποιητικά όπως και στο έκτο προφίλ και για αυτό ίσως να μην ισχύει η αρχική υπόθεση για το

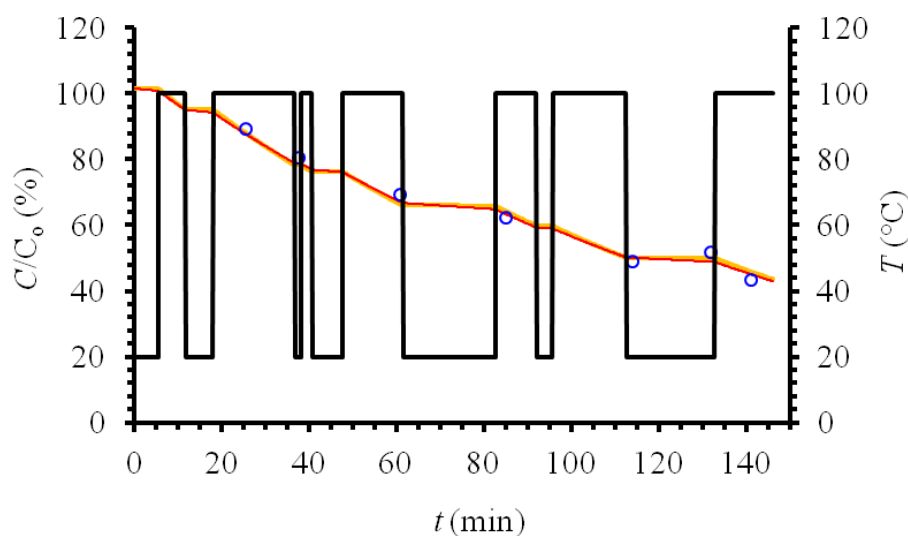
εύρος της θερμοκρασίας αλλά να δρα συνδυαστικά με την ταχύτητα μεταβολής της και τον αριθμό των πειραματικών δεδομένων.

Πίνακας 7. Συνοπτικός πίνακας αποτελεσμάτων του μαθηματικού μοντέλου για θερμοκρασία αναφοράς 120°C.

	z (°C)	D_{120} (min)
7 πειραματικά δεδομένα (5% σφάλμα)	15,82	11,47
διαστήματα εμπιστοσύνης	$\pm 6,84 \cdot 10^4$	$\pm 1,44 \cdot 10^5$
μετατροπή σε $T_{ref}=120$ °C		

3.1.8 Όγδοο θερμοκρασιακό προφίλ

Η κατασκευή του όγδοου προφίλ είχε ως κύριο στόχο την μελέτη της επίδρασης της ταχύτητας μεταβολής της θερμοκρασίας, στον προσδιορισμό των παραμέτρων. Έτσι, δοκιμάστηκε ένα προφίλ με μη ισομεγέθη ορθογώνια, που τους λείπει η μιας τους πλευρά, για να είναι συνεχής (Σχήμα 16). Το εύρος των τιμών της θερμοκρασίας και του χρόνου είναι ίδιες με το Προφίλ 7, από 30-100°C και από 0-146 min αντίστοιχα.



Σχήμα 16. Χρονοθερμοκρασιακό προφίλ (μαύρη γραμμή), θεωρητικές τιμές (κίτρινη γραμμή), καμπύλη προσαρμογής (κόκκινη γραμμή) για $T_{ref}=120$ °C, πειραματικά δεδομένα (μπλε κύκλοι).

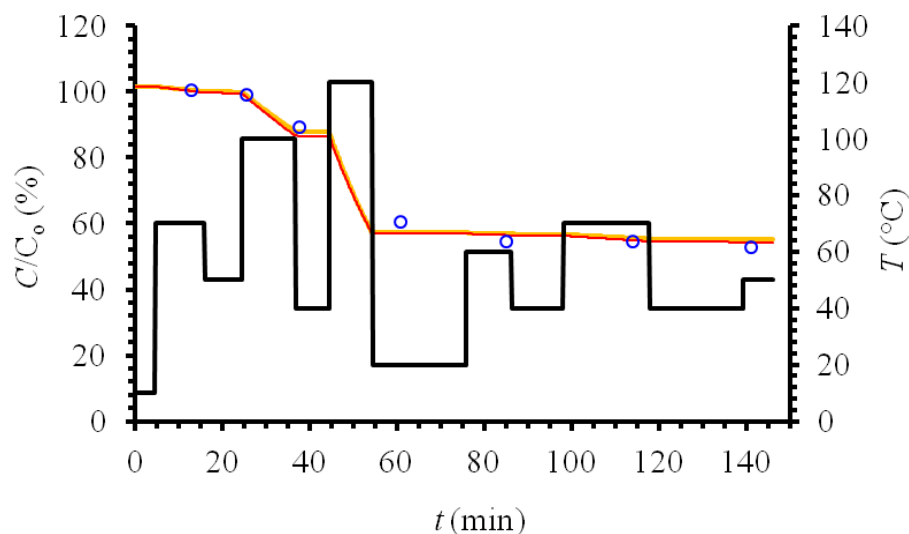
Όπως παρατηρούμε στον Πίνακα 8, ούτε αυτό το προφίλ είχε να αναμενόμενα αποτελέσματα. Αν και ήταν ικανοποιητικότερα από τα Προφίλ 7-8, ακόμα είχαν μεγάλη διαφορά από της αρχικές τιμές των παραμέτρων. Έτσι, βγάζουμε το συμπέρασμα πως ούτε η μεγαλύτερη ταχύτητα μεταβολής της θερμοκρασίας επιδρά θετικά στον προσδιορισμό των κινητικών παραμέτρων.

Πίνακας 8. Συνοπτικός πίνακας αποτελεσμάτων του μαθηματικού μοντέλου, για θερμοκρασία αναφοράς 120°C.

	z (°C)	D_{120} (min)
7 πειραματικά δεδομένα (5% σφάλμα)	95,29	149,50
διαστήματα εμπιστοσύνης	$\pm 194,90$	± 210.24
μετατροπή σε $T_{ref}=120$ °C		

3.1.9 Ένατο θερμοκρασιακό προφίλ

Σε αυτό το προφίλ δοκιμάστηκε η αύξηση του εύρους της θερμοκρασίας από 30 έως 100°C που ήταν, σε 10 έως 120°C και εύρος χρόνου 0 έως 146 min. Η μορφή του προφίλ θυμίζει συνεχόμενα ανισομεγέθη και ανισοϋπή ορθογώνια. Χρησιμοποιήθηκαν για τον μαθηματικό υπολογισμό 7 πειραματικά δεδομένα, όπως και στα υπόλοιπα προφίλ αυτής της μορφής, έτσι ώστε να είναι εύκολα συγκρίσιμα. Όπως παρατηρούμε όμως στο Σχήμα 17, μετά τα πρώτα 54 min η καμπύλη των θεωρητικών τιμών ακολουθεί μια ευθεία γραμμή με μικρή κλίση προς τα κάτω, αυτό πιθανότατα επηρεάσει τον σωστό καθορισμό των παραμέτρων.



Σχήμα 17. Χρονοθερμοκρασιακό προφίλ (μαύρη γραμμή), θεωρητικές τιμές (κίτρινη γραμμή), καμπύλη προσαρμογής (κόκκινη γραμμή) για $T_{ref}=120^{\circ}\text{C}$, πειραματικά δεδομένα (μπλε κύκλοι).

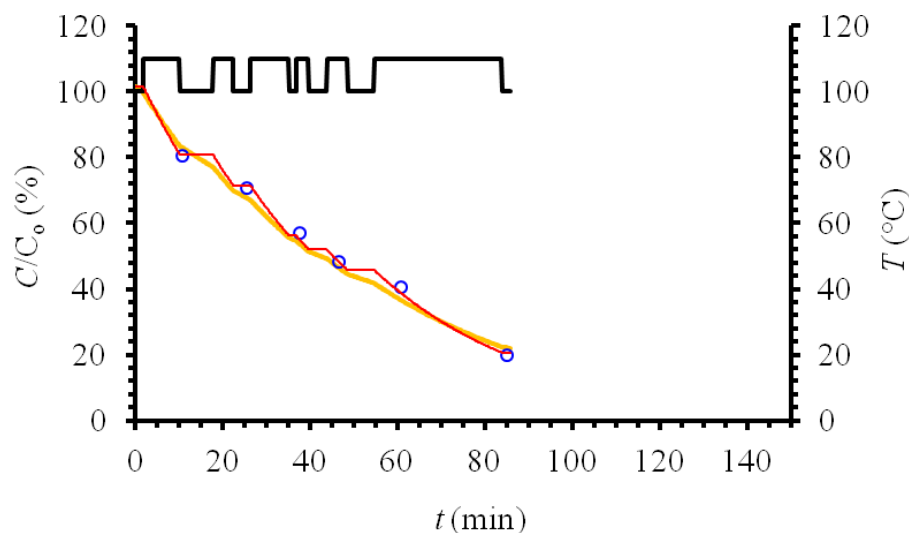
Στον Πίνακα 9 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του μαθηματικού μοντέλου για τέσσερις θερμοκρασίες αναφοράς 105, 110, 115 και 120°C . Τα αποτελέσματα των κινητικών παραμέτρων είναι τα καλύτερα που έχουμε αποκομίσει έως τώρα από τα προφίλ αυτού του τύπου (συνεχόμενων ορθογωνίων), που σημαίνει τα ανισοϋψή ορθογώνια με μη σταθερό διάστημα μεταξύ τους ίσως να προσδιορίζει ακριβέστερα τις κινητικές παραμέτρους σε σύγκριση με τα προφίλ με ισοϋψή και ίσα διαστήματα. Επίσης, παρατηρούμε πως ασφαλέστερα αποτελέσματα μας δίνει η θερμοκρασία αναφοράς 110°C .

Πίνακας 9. Συνοπτικός πίνακας αποτελεσμάτων του μαθηματικού μοντέλου, για διαφορετικές θερμοκρασίες αναφοράς

	$z (^{\circ}\text{C})$	$D_{120} (\text{min})$	$D_{115} (\text{min})$	$D_{110} (\text{min})$	$D_{105} (\text{min})$
7 πειραματικά δεδομένα (5% σφάλμα)	34,78	54,20	75,46	105,07	146,30
διαστήματα εμπιστοσύνης	$\pm 14,99$	$\pm 14,98$	$\pm 10,94$	$\pm 8,41$	$\pm 26,30$
μετατροπή σε $T_{ref}=120^{\circ}\text{C}$			$\pm 7,86$	$\pm 4,34$	$\pm 9,77$

3.1.10 Δέκατο θερμοκρασιακό προφίλ

Το προφίλ αυτό ήταν το τελευταίο αυτής της μορφής που χρησιμοποιήθηκε, και αποτελείται από επαναλαμβανόμενα ισοϋψή ορθογώνια σχήματα, αλλά μη ισομεγέθη και σε πολύ μικρό θερμοκρασιακό εύρος από 100 έως 110⁰C και σε μικρότερο εύρος χρόνου από ότι άλλα από 0 έως 86 min (Σχήμα 18). Ο σκοπός της κατασκευής του συγκεκριμένου προφίλ ήταν η παρατήρηση της επιρροής του μικρού εύρους της θερμοκρασίας σε συνδυασμό με την ισοϋψή μορφή του.



Σχήμα 18. Χρονοθερμοκρασιακό προφίλ (μαύρη γραμμή), θεωρητικές τιμές (κίτρινη γραμμή), καμπύλη προσαρμογής (κόκκινη γραμμή) για T_{ref}=120°C, πειραματικά δεδομένα (μπλε κύκλοι).

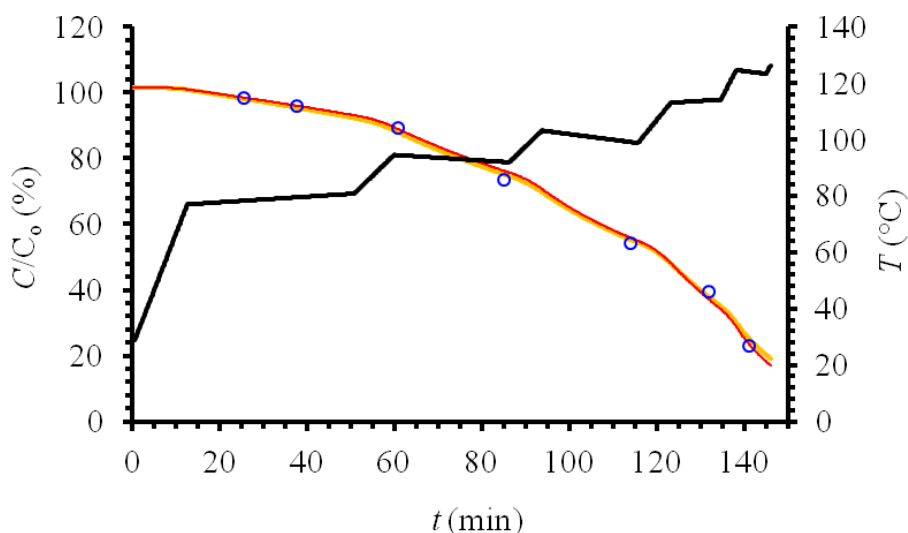
Τα αποτελέσματα του μοντέλου (Πίνακας 10) δεν ήταν καθόλου ικανοποιητικά, και αυτό ισχυροποιεί την άποψη ότι το μικρό εύρος της θερμοκρασίας σε συνδυασμό με την γρήγορη μεταβολή της, δεν διευκολύνουν των προσδιορισμό των παραμέτρων. Επίσης, το προφίλ αυτό είχε ένα σημαντικό συγκριτικό πλεονέκτημα, ενώ ο υπολογισμός έγινε με 6 πειραματικά δεδομένα, είχε μικρότερο εύρος θερμοκρασίας με ίδιο dt με τα υπόλοιπα. Αυτό παρουσιάζεται μαθηματικά ως περισσότερα πειραματικά δεδομένα συγκριτικά με τα άλλα προφίλ. Το περίεργο είναι, πως μέσα στα διαστήματα εμπιστοσύνης του D₁₂₀ δεν βρίσκεται η αρχική τιμή του D₁₂₀.

Πίνακας 10. Συνοπτικός πίνακας αποτελεσμάτων του μαθηματικού μοντέλου, για θερμοκρασία αναφοράς 120°C.

	z (°C)	D_{120} (min)
7 πειραματικά δεδομένα (5% σφάλμα)	4,16	0,33
διαστήματα εμπιστοσύνης	$\pm 65,12$	$\pm 29,04$
μετατροπή σε $T_{ref}=120$ °C		

3.1.11 Ενδέκατο θερμοκρασιακό προφίλ

Το προφίλ αυτό κατασκευάστηκε με σκοπό η καμπύλη των θεωρητικών τιμών να έχει τη μορφή κοίλης καμπύλης. Η σκέψη αυτή επιτεύχθηκε με τη δημιουργία ενός χρονοθερμοκρασιακού προφίλ με τη μορφή κλίμακας με θερμοκρασιακό εύρος από 22 έως 125°C και εύρος χρόνου από 0 έως 146 min (Σχήμα 19).



Σχήμα 19. Χρονοθερμοκρασιακό προφίλ (μαύρη γραμμή), θεωρητικές τιμές (κίτρινη γραμμή), καμπύλη προσαρμογής (κόκκινη γραμμή) για $T_{ref}=120$ °C, πειραματικά δεδομένα (μπλε κύκλοι).

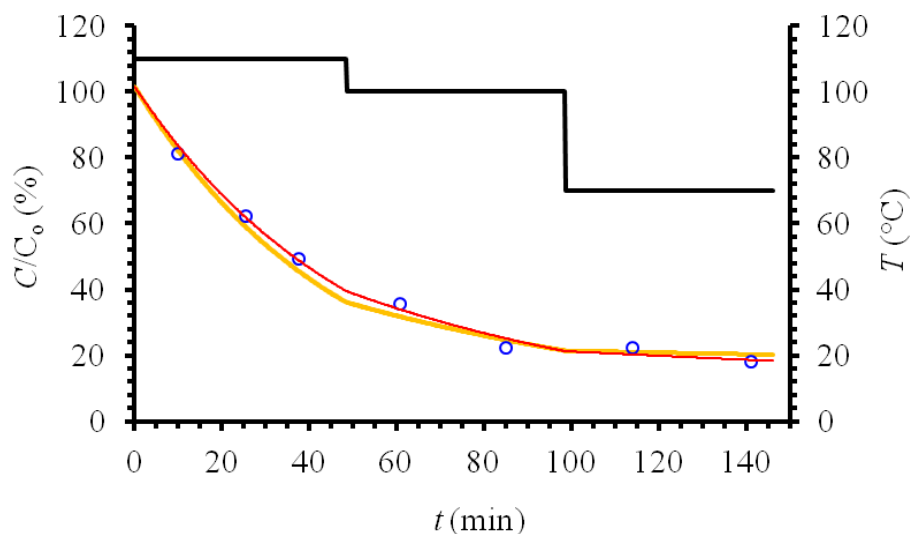
Η προσομοίωση του προφίλ έγινε με την χρήση 7 πειραματικών δεδομένων και την καταγραφεί αποτελεσμάτων από 5 διαφορετικές θερμοκρασίες αναφοράς 100, 105, 110, 115 και 120⁰C (Πίνακας 11). Η θερμοκρασία αναφοράς που δίνει τα μικρότερα διαστήματα εμπιστοσύνης, άρα και η ασφαλέστερη, είναι T_{ref}=105⁰C.

Πίνακας 11. Συνοπτικός πίνακας αποτελεσμάτων του μαθηματικού μοντέλου, για διαφορετικές θερμοκρασίες αναφοράς

	z (°C)	D₁₂₀ (min)	D₁₁₅ (min)	D₁₁₀ (min)	D₁₀₅(min)	D₁₀₀(min)
7 πειραματικά δεδομένα (5% σφάλμα)	30,11	47,04	68,94	101,05	148,10	217,07
διαστήματα εμπιστοσύνης	± 4,06	± 8,30	± 8,84	± 8,49	± 8,00	± 14,06
μετατροπή σε T_{ref}=120 °C			± 6,03	± 3,95	± 2,56	± 3,04

3.1.12 Δωδέκατο θερμοκρασιακό προφίλ

Η προσπάθεια για την κατασκευή ενός γραφήματος της καμπύλης των θεωρητικών τιμών που να έχει μορφή κυρτής καμπύλης, μας οδήγησε σε ένα θερμοκρασιακό προφίλ που να ξεκινά από υψηλές θερμοκρασιακές τιμές και να καταλήγει σε χαμηλότερες, με μορφή κλίμακας τριών επιπέδων. Το θερμοκρασιακό και το χρονικό εύρος ήταν 70-110⁰C και 0-146 min αντίστοιχα (Σχήμα 20).



Σχήμα 20. Χρονοθερμοκρασιακό προφίλ (μαύρη γραμμή), θεωρητικές τιμές (κίτρινη γραμμή), καμπύλη προσαρμογής (κόκκινη γραμμή) για $T_{ref}=120^{\circ}C$, πειραματικά δεδομένα (μπλε κύκλοι).

Τα αποτελέσματα του προσδιορισμού των κινητικών παραμέτρων που παρουσιάζονται στον Πίνακα 12 δεν είναι ικανοποιητικά. Ενώ το διάστημα εμπιστοσύνης σε θερμοκρασία αναφοράς $105^{\circ}C$ προσαρμοσμένο σε $T_{ref}=120^{\circ}C$ είναι μικρό, της τάξεως του $\pm 4,79$, αυτή η τιμή δεν εμπεριέχει την αρχική τιμή της D_{120} .

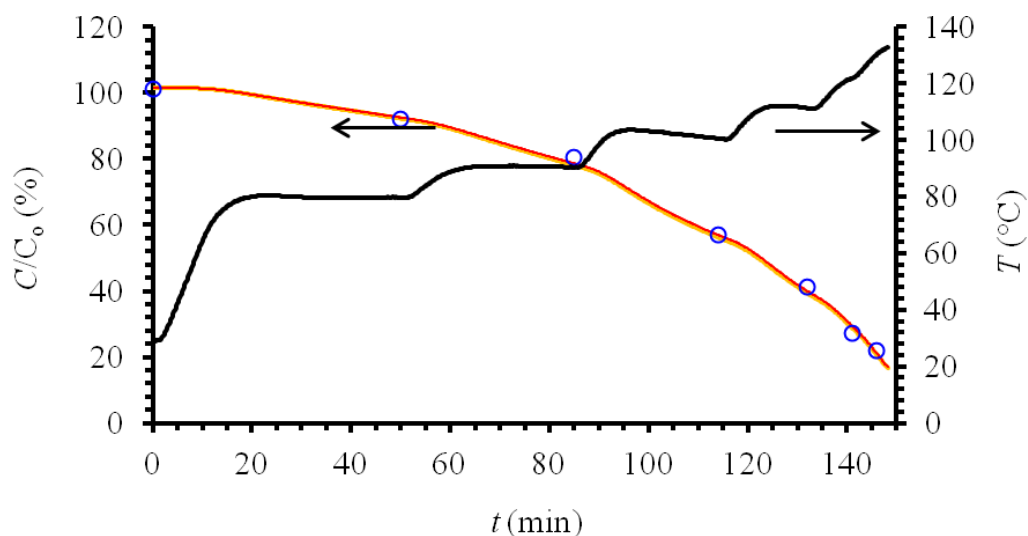
Πίνακας 12. Συνοπτικός πίνακας αποτελεσμάτων του μαθηματικού μοντέλου, για διαφορετικές θερμοκρασίες αναφοράς

	$z (^{\circ}C)$	$D_{120} (min)$	$D_{115} (min)$	$D_{110} (min)$	$D_{105}(min)$	$D_{100}(min)$
7 πειραματικά δεδομένα (5% σφάλμα)	50,68	74,98	94,10	118,11	148,24	186,05
διαστήματα εμπιστοσύνης	$\pm 30,37$	$\pm 29,59$	$\pm 24,55$	$\pm 15,63$	$\pm 9,44$	$\pm 30,95$
μετατροπή σε $T_{ref}=120^{\circ}C$			$\pm 19,57$	$\pm 9,92$	$\pm 4,79$	$\pm 12,47$

Ο σκοπός που θέλουμε αυτό το προφίλ και το Προφίλ 11 να έχουν καμπύλη κυρτής και κοίλης μορφής αντίστοιχα, είναι πως προσπαθούμε να αποφύγουμε την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων πάνω σε μία ευθεία γραμμή.

3.1.13 Δέκατο τρίτο θερμοκρασιακό προφίλ

Τέλος δοκιμάστηκε και ένα ήδη έτοιμο χρονοθερμοκρασιακό προφίλ (Stoforos) (Σχήμα 21)., γνωρίζοντας τα αποτελέσματα του σε περιβάλλον MS EXCEL, το οποίο επικύρωνε και τα σωστά αποτελέσματα του μαθηματικού μοντέλου που δημιουργήθηκε Το προφίλ αυτό είχε θερμοκρασιακό εύρος από 29 έως 133⁰C και χρονικό εύρος από 0 έως 146 min. Χρησιμοποιήθηκαν τα ίδια πειραματικά δεδομένα (6) και στα ίδια χρονικά σημεία.



Σχήμα 21. Χρονοθερμοκρασιακό προφίλ (μαύρη γραμμή), θεωρητικές τιμές (κίτρινη γραμμή), καμπύλη προσαρμογής (κόκκινη γραμμή) για T_{ref}=120°C, πειραματικά δεδομένα (μπλε κύκλοι).

Οι Πίνακες 13 και 14 παρουσιάζουν αποτελέσματα του προφίλ, ο πρώτος σε περιβάλλον Matlab και ο δεύτερος σε περιβάλλον MS EXCEL.

Πίνακας 13. Συνοπτικός πίνακας αποτελεσμάτων του μαθηματικού μοντέλου σε περιβάλλον MATLAB, για διαφορετικές θερμοκρασίες αναφοράς

	z ($^{\circ}\text{C}$)	D_{120} (min)	D_{115} (min)	D_{110} (min)	D_{105} (min)	D_{100} (min)
6 πειραματικά δεδομένα	31,99	53,06	76,04	106,97	156,16	223,80
διαστήματα εμπιστοσύνης	$\pm 4,89$	$\pm 9,28$	$\pm 9,42$	$\pm 8,54$	$\pm 8,54$	$\pm 17,19$
μετατροπή σε $T_{ref}=120^{\circ}\text{C}$			$\pm 6,57$	$\pm 4,16$	$\pm 2,90$	$\pm 4,08$

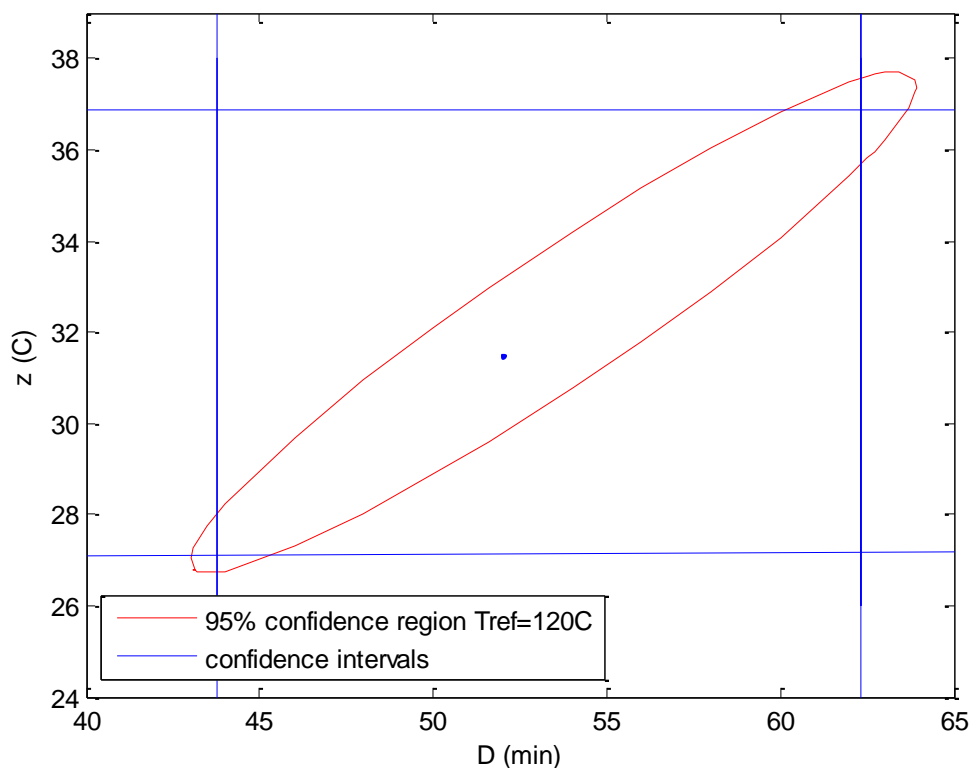
Πίνακας 14. Συνοπτικός πίνακας αποτελεσμάτων σε MS EXCEL, για διαφορετικές θερμοκρασίες αναφοράς

	z ($^{\circ}\text{C}$)	D_{120} (min)	D_{115} (min)	D_{110} (min)	D_{105} (min)
6 πειραματικά δεδομένα	31,28	51,58	74,54	107,71	155,64
διαστήματα εμπιστοσύνης	$\pm 5,49$	$\pm 10,46$	$\pm 10,62$	$\pm 9,55$	$\pm 9,75$
μετατροπή σε $T_{ref}=120^{\circ}\text{C}$			$\pm 7,35$	$\pm 4,57$	$\pm 3,23$

3.1.14 Περιοχές εμπιστοσύνης

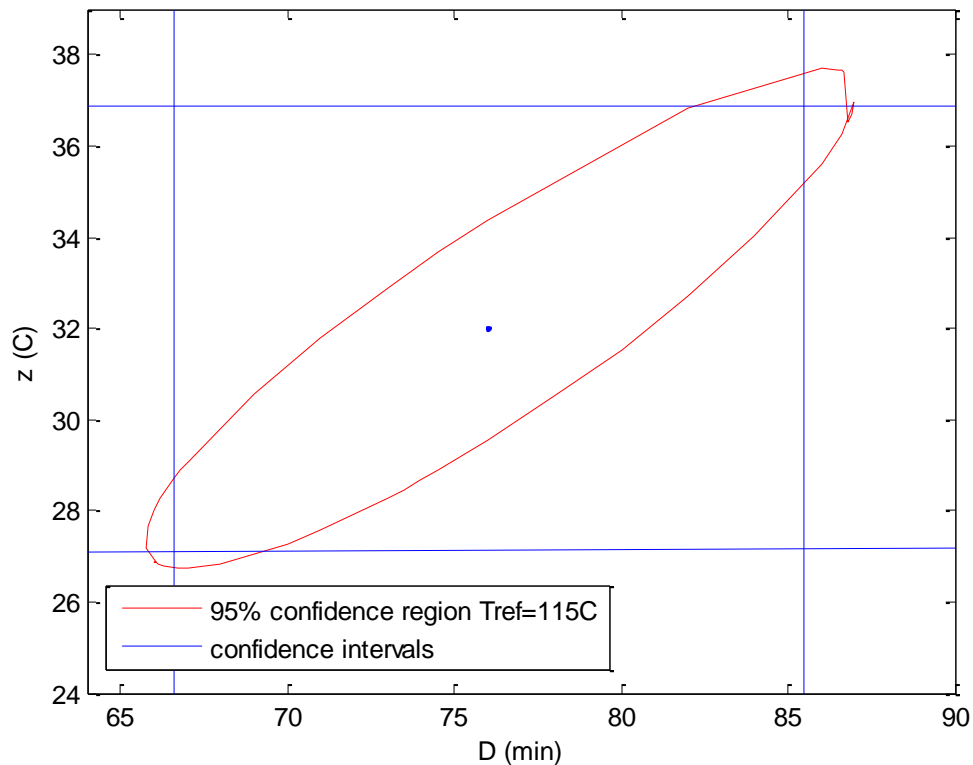
Στο σημείο αυτό παρουσιάζονται γραφικά οι περιοχές εμπιστοσύνης για το Προφίλ 13, το οποίο έδωσε τα ασφαλέστερα και τα πιο αξιόπιστα αποτελέσματα. Ο οριζόντιος άξονας καθορίζει τις τιμές του D_T (min), ο κάθετος τις τιμές του z ($^{\circ}\text{C}$), στο κέντρο με την μορφή μιας τελείας παρουσιάζονται οι κεντρικές τιμές και οι οριζόντιες και κάθετες ευθείες τα διαστήματα εμπιστοσύνης των παραμέτρων.

Στο Σχήμα 22 παρατηρούμε ότι η περιοχή εμπιστοσύνης για $T_{ref}=120^{\circ}\text{C}$ έχει μακρόστενη μορφή και εμπεριέχει τα ακραία σημεία των διαστημάτων εμπιστοσύνης. Η μορφή της δικαιολογείται γιατί η συγκεκριμένη θερμοκρασία αναφοράς έχει μεγάλα διαστήματα εμπιστοσύνης, συγκριτικά με τις άλλες, που τραβάνε το γράφημα.



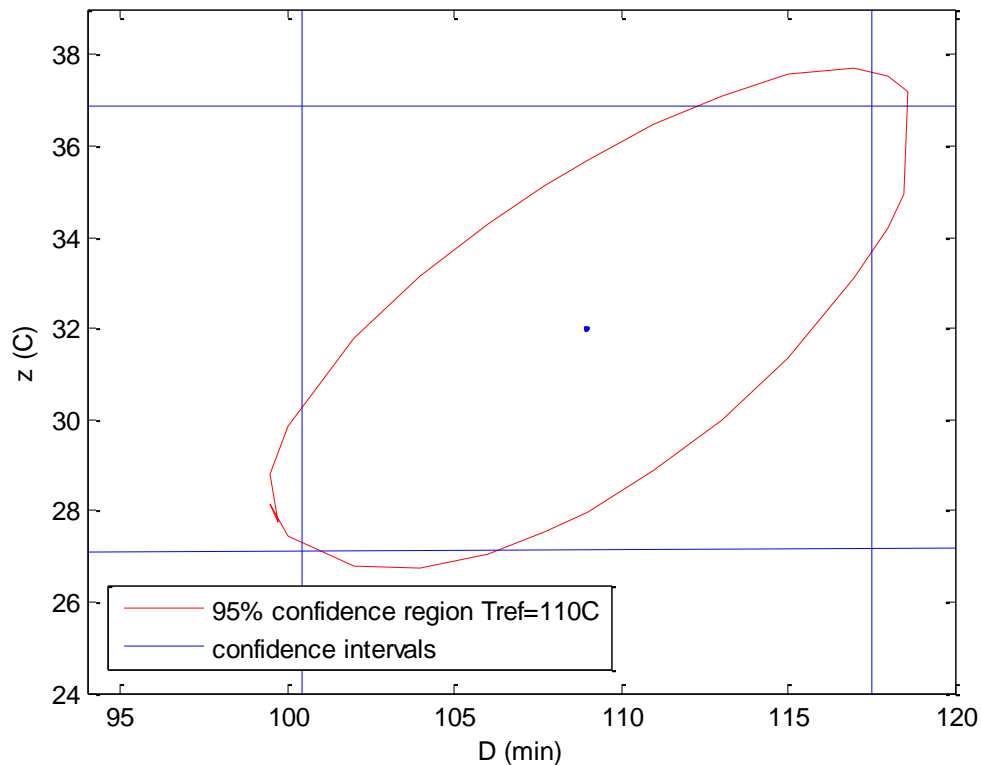
Σχήμα 22. Περιοχή εμπιστοσύνης για θερμοκρασία αναφοράς 120°C και τα joint confidence intervals των παραμέτρων

Στο Σχήμα 23 παρατηρούμε το ίδιο φαινόμενο ακριβώς όπως και στο Σχήμα 22, πάλι οι ακραίες τιμές των διαστημάτων εμπιστοσύνης μετατοπίζουν το γράφημα έτσι ώστε να καλύψει τα σημεία αυτά. Όμως σε αυτή τη περίπτωση αρχίζει να αυξάνεται η κλίση της περιοχής εμπιστοσύνης



Σχήμα 23. Περιοχή εμπιστοσύνης για θερμοκρασία αναφοράς 115⁰C και τα joint confidence intervals των παραμέτρων

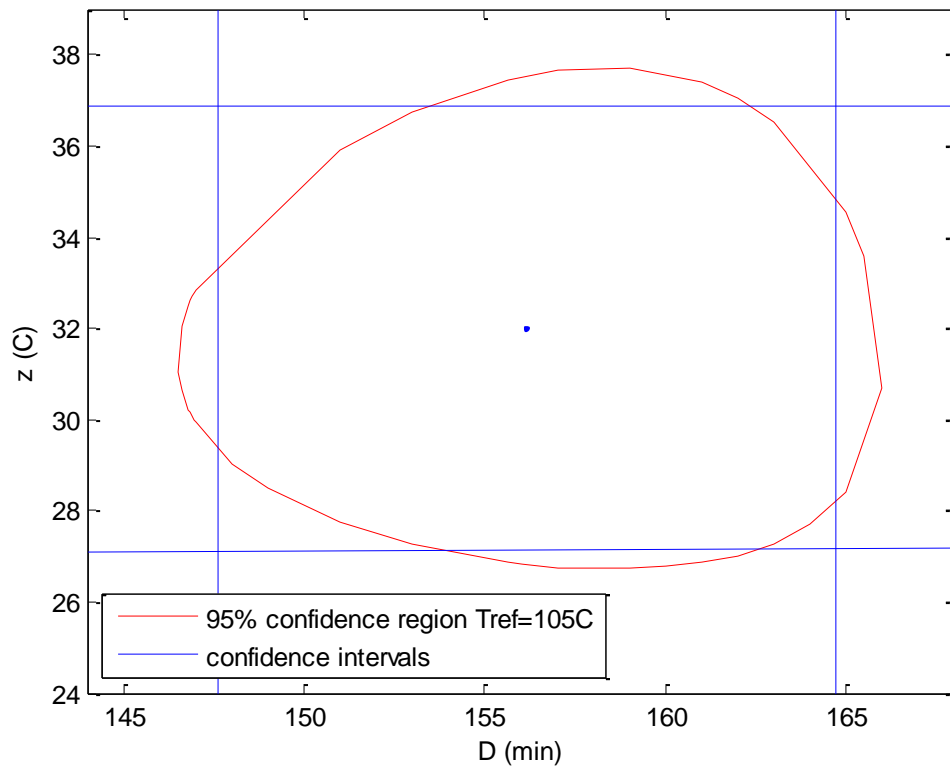
Στοχεύοντας, η περιοχής εμπιστοσύνης πάρει μια πιο κυκλική μορφή, που θεωρούμε πως είναι η ιδανική μορφή του γραφήματος, μειώνουμε κι άλλο την θερμοκρασία αναφοράς σε 110⁰C, έτσι ώστε να επιτύχουμε τον στόχο μας (Σχήμα 24). Όντως με Tref=110⁰C το σχήμα αρχίζει και παίρνει την μορφή που θέλουμε, μειώνεται κατά μήκος του άξονα x και αυξάνεται κατά των y.



Σχήμα 24. Περιοχή εμπιστοσύνης για θερμοκρασία αναφοράς 110°C και τα joint confidence intervals των παραμέτρων

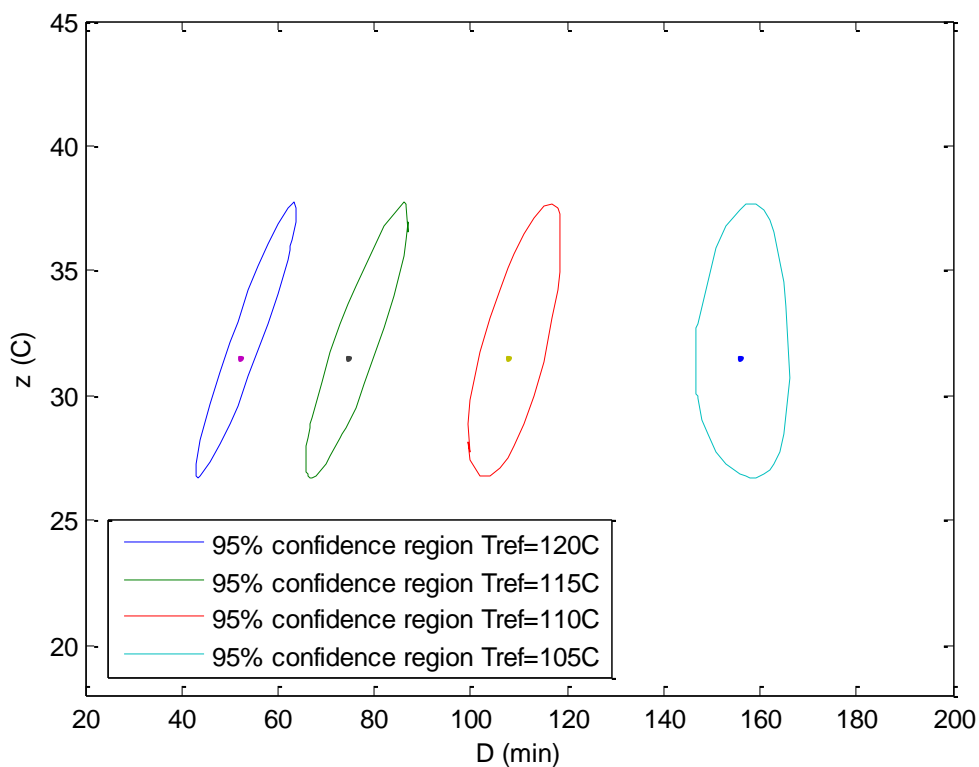
Τελικά, η θερμοκρασία αναφοράς 105°C, είναι η ιδανικότερη όπως φαίνεται και από το Σχήμα 25 καθώς έχει το σχήμα που επιθυμούσαμε (οβάλ). Βέβαια, περιμέναμε πως αυτή η θερμοκρασία αναφοράς θα παρουσίαζε αυτό το αποτέλεσμα, γιατί έχει τα μικρότερα διαστήματα εμπιστοσύνης και ως εκ τούτου είναι η ασφαλέστερη για τον προσδιορισμό των κινητικών παραμέτρων απενεργοποίησης του Προφίλ 13.

Ο λόγος που θεωρούμε πως η ιδανική μορφή της περιοχής εμπιστοσύνης είναι η κυκλική, είναι γιατί αυτό συμβαίνει όταν όλες οι τιμές που καλύπτουν την 95% περιοχή εμπιστοσύνης είναι μαζεμένες κοντά στις τις κεντρικές τιμές και δεν επηρεάζονται από τις ακραίες τιμές των διαστημάτων εμπιστοσύνης.



Σχήμα 25. Περιοχή εμπιστοσύνης για θερμοκρασία αναφοράς 105⁰C και τα joint confidence intervals των παραμέτρων

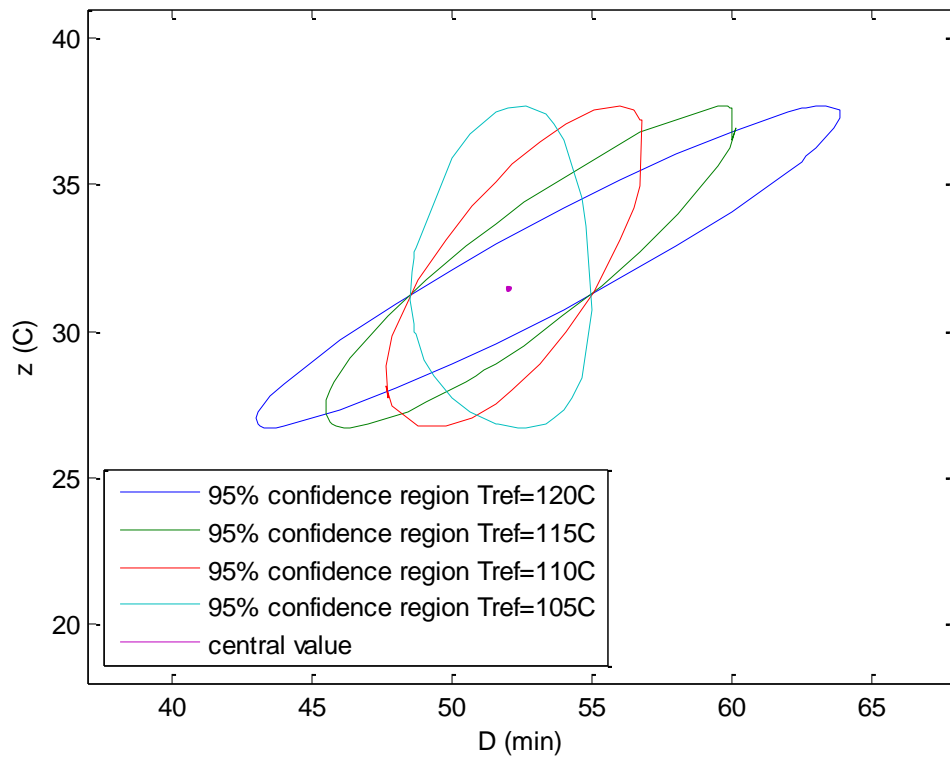
Στο Σχήμα 26 παρουσιάζονται όλες οι περιοχές εμπιστοσύνης για θερμοκρασίες αναφοράς 120,115,110 και 105⁰C, σε ένα γράφημα και στο κέντρο τους οι κεντρικές τιμές των κινητικών παραμέτρων, για κοινό z και για D όλο το εύρος τιμών που καλύπτουν αυτές η θερμοκρασίες αναφοράς.



Σχήμα 26. Περιοχές εμπιστοσύνης για διάφορες θερμοκρασίες αναφοράς.

Επειδή όμως από το Σχήμα 26 δεν μπορούμε να βγάλουμε ασφαλή άποψη για την σύγκριση μεταξύ των περιοχών εμπιστοσύνης των θερμοκρασιών αναφοράς 120,115,110 και 105°C. Γι αυτό έγινε κανονικοποίηση των αποτελεσμάτων του χρόνου υποδεκαπλασιασμού D_T και των διαστημάτων εμπιστοσύνης του, για όλες τις θερμοκρασίες αναφοράς, στην τιμή $T_{ref}=120^{\circ}C$. Η τιμή z δεν χρειάζεται μετατροπή καθώς δεν μεταβάλλεται με την αλλαγή της θερμοκρασία αναφοράς.

Πράγματι, στο Σχήμα 27 φαίνεται καθαρά η καταλληλότητα της $T_{ref}=120^{\circ}C$, όσον αφορά τον ασφαλέστερο προσδιορισμό των κινητικών παραμέτρων. Στο κέντρο του γραφήματος παρουσιάζονται οι κεντρικές τιμές των παραμέτρων, που όπως φαίνεται είναι ίδιες κατά την προσαρμογή τους σε κοινή θερμοκρασία αναφοράς και δεν μεταβάλλονται όπως τα διαστήματα εμπιστοσύνης.



Σχήμα 27. Περιοχές εμπιστοσύνης για διάφορες θερμοκρασίες αναφοράς προσαρμοσμένες σε $T_{ref}=120^{\circ}\text{C}$.

Συμπεράσματα

Με τα ευρήματα της μελέτης καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι τα αποτελέσματα της κινητικής παραμέτρου z και των διαστημάτων εμπιστοσύνης της δεν μεταβάλλονται με την αλλαγή της θερμοκρασίας αναφοράς σε αντίθεση με την τιμή της παραμέτρου D και των διαστημάτων εμπιστοσύνης της. Προσαρμόζοντας την τιμή της παραμέτρου D και τα διαστήματα εμπιστοσύνης της σε μία κοινή θερμοκρασία αναφοράς, παρατηρούμε πως η κεντρική τιμή είναι ίδια με την τιμή D_{Tref} ενώ τα διαστήματα εμπιστοσύνης έχουν διαφορετικές τιμές. Για το λόγο αυτό η κινητική παράμετρος z χαρακτηρίζεται ως κρίσιμη αφού ένα προφίλ με ακρίβεια στον προσδιορισμό της και με μικρά διαστήματα εμπιστοσύνης πιθανότατα σε κάποια θερμοκρασία αναφοράς να δίνει και ασφαλέστερες τιμές της παραμέτρου D , ενώ το αντίθετο δεν είναι εφικτό.

Με την περεταίρω ανάλυση των χρονοθερμοκρασιακών προφίλ συμπεραίνουμε ότι για την κατασκευή του βέλτιστου προφίλ, θα πρέπει να ακολουθηθεί μία σειρά κριτηρίων. Πρώτον, η καμπύλη των θεωρητικών τιμών δεν πρέπει να μπορεί να αναπαρασταθεί γραμμικά. Αυτό γίνεται όταν έχουμε μικρό θερμοκρασιακό εύρος και γρήγορη μεταβολή της θερμοκρασίας με το χρόνο. Επίσης, όσο καλύτερο είναι το θερμοκρασιακό προφίλ τόσο περισσότερο ταυτίζονται οι καμπύλες θεωρητικών τιμών και προσαρμογής. Δεύτερον, η καμπύλη της θερμοκρασίας συναρτηθεί του χρόνου δεν πρέπει να ακολουθεί επαναλαμβανόμενο μοτίβο. Τρίτον, ο αριθμός και το χρονικό σημείο των πειραματικών δεδομένων, που χρησιμοποιούνται για την προσομοίωση στο αριθμητικό μοντέλο, είναι σημαντικά διότι θα πρέπει να είναι ικανά να προσδιορίσουν όσο το δυνατόν καλύτερα τη μορφή της καμπύλης συγκέντρωσης. Τέταρτον, πιθανότατα η ιδανική μορφή της καμπύλης συγκέντρωσης να είναι τοξοειδής σε λογαριθμική κλίμακα.

Συνολικά, το ιδανικότερο προφίλ που κατασκευάστηκε ήταν το δέκατο τρίτο που έχει μορφή κλίμακας με μη ισομεγέθη διαστήματα μεταξύ των επιπέδων. Οι αρχικές τιμές των κινητικών παραμέτρων για την κατασκευή του προφίλ ήταν $D_T=52,85 \text{ min}$ και $z=32,28^\circ\text{C}$ και οι τιμές που προέκυψαν από το αριθμητικό μοντέλο, μετά την εισαγωγή τυχαίου σφάλματος της τάξης του 5% στα θεωρητικά δεδομένα, ήταν $D_T=53,06\pm 9,28$

min και $z=31,99\pm 4,89^{\circ}\text{C}$ για θερμοκρασία αναφοράς $T_{\text{ref}}=120^{\circ}\text{C}$. Η ιδανική θερμοκρασία αναφοράς ήταν η $T_{\text{ref}}=105^{\circ}\text{C}$ με ίδια τιμή $z=31,99\pm 4,89^{\circ}\text{C}$ και $D_T=53,06\pm 2,90\text{min}$.

Η μελέτη αυτή μπορεί να θεωρηθεί ως βάση για περαιτέρω έρευνα καθώς χρειάζεται να εφαρμοστεί πειραματικά, να γίνει συστηματικότερη παραμετρική ανάλυση στα ήδη υπάρχοντα προφίλ και να εξεταστούν διαφορετικά εύρη των αρχικών τιμών των κινητικών παραμέτρων.

Ονοματολογία

- C/C_0 η μεταβολή της συγκέντρωσης κάποιας θερμικά ευαίσθητης ουσίας
- $(C/C_0)_{obs}$ η μεταβολή της συγκέντρωσης (θερμικά ευαίσθητης ουσίας) από πειραματικά δεδομένα
- $(C/C_0)_{pred}$ η προβλεπόμενη μεταβολή της συγκέντρωσης (θερμικά ευαίσθητης ουσίας)
- C_{ov} η συνδιακύμανση μεταξύ δύο εκτιμώμενων μεταβλητών
- D_T (ή απλώς D) *χρόνος υποδεκαπλασιασμού*: χρόνος σε σταθερή θερμοκρασία, T , που απαιτείται για την καταστροφή του 90% των μικροοργανισμών (ή άλλων θερμικά ευαίσθητων ουσιών), \min (εκτός αν καθορίζεται στο κείμενο διαφορετικά)
- F το κρίσιμο σημείο της κατανομής F για πιθανότητα P
- $F_{T_{ref}}^z$ χρόνος σε σταθερή θερμοκρασία, T_{ref} , που απαιτείται για την καταστροφή ενός δεδομένου ποσοστού μικροοργανισμών (ή άλλων θερμικά ευαίσθητων ουσιών) που χαρακτηρίζονται με την τιμή z , \min
- F_i παράμετρος που ορίζεται ως $F_i = 10^{\frac{T_{ref} - T_{RT}}{z}}$, αδιάστατος αριθμός
- J η μήτρα Jacobian
- MSE το μέσο άθροισμα των σφαλμάτων
- n ο αριθμός των παρατηρήσεων
- $SS_{all-fixed}$ προσαρμοσμένο άθροισμα των σφαλμάτων για την κατασκευή της περιοχής εμπιστοσύνης
- $SS_{best-fit}$ (ή SSE) το άθροισμα τετραγώνων των σφαλμάτων που βγάζει η μη γραμμική παλινδρόμηση
- p ο αριθμός των παραμέτρων
- r η διαφορά των πειραματικών τιμών από της προβλεπόμενες τιμές

T	θερμοκρασία, °C
TDT	χρόνος θερμικής καταστροφής (Thermal Death Time) οριζόμενος ως $TDT = F_{T_{ref}}^z 10^{\frac{T_{ref}-T}{z}}$, min (εκτός αν καθορίζεται στο κείμενο διαφορετικά)
Tref	θερμοκρασία αναφοράς, °C
t	χρόνος, min
z	διαφορά θερμοκρασίας που απαιτείται για να δεκαπλασιαστεί ή να υποδεκαπλασιαστεί η τιμή D _T , °F (εκτός αν καθορίζεται στο κείμενο διαφορετικά)

Δείκτες

a	αρχική συνθήκη
b	τελική συνθήκη
o	αρχική, οριακή, συνθήκη
obs	τιμές πειραματικών δεδομένων
pred	προβλεπόμενες τιμές
ref	συνθήκη αναφοράς
T	ανάστροφος πίνακας
	-1 αντίστροφος πίνακας

Βιβλιογραφία

Conesa, R., Periago, P. M., Esnoz, A., Lopez, A., & Palop, A. (2003). Prediction of *Bacillus subtilis* spore survival after a combined non-isothermal-isothermal heat treatment. *Eur Food Res Technol*, 217, 319–324.

Dolan K.D., Yang L.& Trampel C.P., (2007). Nonlinear regression technique to kinetic parameters and confidence intervals. *Journal of food engineering*, 80(2), pp 581-593.

Draper, N., & Smith, H. (1981). *Applied Regression Analysis*. John Wiley & Sons, New York.

Hayakawa, K., P.G. Schnell & D.H. Kleyn 1969. Estimating thermal death time characteristics of thermally vulnerable factors by programmed heating of sample solution or suspension.

Motulsky, H. J., & Christopoulos A. (2004). Fitting models to biological data using linear and nonlinear regression. A practical guide to curve fitting. New York: Oxford University Press, pp. 110–117.

Nunes, R. V., Rhim, J. W., & Swartzel, K. (1991). Kinetic parameter evaluation with linearly increasing temperature profiles: integral methods. *Journal of Food Science*, 56, 1433–1437.

Rhim, J.W., Nunes, R.V., Jones, V.A. and Swartzel, K.R. 1989a. Determination of kinetic parameters using linearly increasing temperature. *J. Food Sci.* 64: 446.

Rhim, J.W., Nunes, R.V., Jones, V.A., and Swartzel, K.R. 1989b. Kinetics Of color change of grape juice generated using linearly increasing temperature *J. Food Sci.* 54: 776.

Schwaab, M., Pinto, J.C., 2007. Optimum reference temperature for reparameterization of the Arrhenius equation. Part 1: problems involving one kinetic constant. *Chemical Engineering Science* 62, 2750--2764.

Stoforos, N.G. 1995. Thermal process design. *Food Control*, 6(2):81-94.

Stoforos, N.G. and Taoukis, P.S. 1998. A theoretical procedure for using multiple response time-temperature integrators for the design and evaluation of thermal processes. *Food Control*, 9(5):279-287.

Παράρτημα: Μαθηματικό μοντέλο σε κώδικα MATLAB

```
function usse = dsx(y,time,Temp,Tref,x)
usse = 0;
    for i=1:length(y(:,1))
        F(i)=(y(i,2)-(-
            trapz(time(1:y(i,1)),10.^((Temp(1:y(i,1))-
                Tref)./x(1))./x(2))))).^2);
usse = use + F(i);
end
usse
>> D=50;
>> z=30;
>> Tref=120;
>>options=optimset('display','iter','funvalcheck','on','maxiter'
,500,'TolX',1e-10,'tolfun',1e-10)
Display: 'iter'
MaxFunEvals: []
MaxIter: 500
TolFun: 1.0000e-10
TolX: 1.0000e-10
FunValCheck: 'on'
```

```

>>[x,fval,exitflag,output]                                     =
fminsearch(@ (x) dsx(y,time,Temp,Tref,x), [z,D], options)

function [ci] = cii(time,Temp,y,Tref,x,fval)
z=x(1);
D=x(2);
dz=0.00001;
fz(length(y(:,1),2))=0;
for i=1:length(y(:,1))
    fz(I,1)=((-trapz(time(1:y(i,1)),10.^((Temp(1:y(i,1))-
    Tref)./z)./D)-(-trapz(time(1:y(i,1)),10.^((Temp(1:y(i,1))-
    Tref)./(z-dz))./D)))./dz);
end
for i=1:length(y(:,1))
    fz(i,2)=((-trapz(time(1:y(i,1)),10.^((Temp(1:y(i,1))-
    Tref)./z)./D)-(-trapz(time(1:y(i,1)),10.^((Temp(1:y(i,1))-
    Tref)./(z))./(D-dz))))./dz);
end
j=vercat(fz(i,1),fz(i,2));
for i=1:length(y(:,1))
res(i)=y(i,2)-(-trapz(time(1:y(i,1)),10.^((Temp(1:y(i,1))-
Tref)./z)./D));
end
cov= inv(j'*j)*(fval/(length(y)-2));
ci=nlparci([z,D],res,j)

```

```

function e = dsx3new(y,time,Temp,Tref,fval,ci,x)
p=2;
ssf=fval.*((finv(0.95,p,n-p).*(p/(n-p))+1);
g(length(ci(2,1)-ci(2,2)))=0;
o(2*length(ci(2,1)-ci(2,2)))=0;
k=1;
for D=floor(ci(2,1)-1):floor(ci(2,2)+1);
    for x=floor(ci(1,1)-1):0.0001:floor(ci(1,2)+1)
        usse = 0;
        for i=1:length(y(:,1))
            F(i)=((y(i,2)-(-trapz(time(1:y(i,1)),10.^((Temp(1:y(i,1))-
Tref)./x)./D))).^2);
            usse = usse+F(i);
        end

        if (usse>(ssf-0.00005))&&(usse<(ssf+0.00005))
            break
        end
        usse;
        x;
    end
if x==floor(ci(2,2)+1)
    o(k)=x;
elseif
    g(k)=x;
    k=k+1;

```

```

end
end

u(length(g))=0;
n=1;
for D=floor(ci(2,2)+1):-1:floor(ci(2,1)-1)
    for x=floor(ci(1,2)+1):-0.0001:floor(ci(1,1)-1)
        usse = 0;
        for i=1:length(y(:,1))
            F(i)=((y(i,2)-(-trapz(time(1:y(i,1)),10.^((Temp(1:y(i,1))-Tref)./x)./D))).^2);
            usse = usse+F(i);
        end

        if (usse>(ssf-0.00005)) && (usse<(ssf+0.00005))
            break
        end

        usse;
        x;
    end
if x==floor(ci(2,1)-1)
    o(n)=x;
elseif
    u(n)=x;
    k=k+1;

```

```
end
```

```
    p(n)=x;
```

```
    n=n+1;
```

```
end
```

```
e=[g u]
```

```
l=[floor(ci(2,1)-1):floor(ci(2,2)+1), floor(ci(2,2)+1):-  
1:floor(ci(2,1)-1)];
```

```
line([ci(1,1) ci(1,1)], [ci(2,1) ci(2,2)])
```

```
line([ci(1,2) ci(1,2)], [ci(2,1) ci(2,2)])
```

```
line([ci(1,1) ci(1,2)], [ci(2,1) ci(2,1)])
```

```
line([ci(1,1) ci(1,2)], [ci(2,2) ci(2,2)])
```

```
xlabel('z')
```

```
ylabel('D')
```

```
title('confidence region profil 13 Tref=120')
```

```
legend('confidence region', 'confidence intervals', 'kinetic  
parameters')
```

```
plot(l,e, 'red', x(1),x(2), 'black')
```

```
end
```