

بررسی پارامترهای مؤثر در تولید قند از پوست سبز گردو توسط اسید سولفوریک غلیظ با روش تاگوچی

علی آراسته نوده^{۱*}، مهدی ارجمند^۱، محمد علی فنایی^۲، علی اکبر سیف کردی^۴

^۱ دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

^۲ استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

^۳ استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

^۴ استاد دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۰/۵/۲۰

تاریخ دریافت: ۹۰/۳/۲۵

چکیده

تأثیر متغیرهای اصلی مؤثر بر فرایند تولید قند قابل تخمیر از پوست سبز گردو با استفاده از طراحی آزمایش‌های به روش هیدرولیز اسید غلیظ مطالعه شده است. بر اساس نتایج آزمایش‌های قبلی، دما ۶۵، ۸۰، ۹۰ درجه سانتی‌گراد، زمان واکنش ۲، ۳ و ۴ ساعت، غلظت اسید ۲۰٪، ۴۰٪ و ۶۰٪ و جزء جامد ۵٪، ۱۰٪ و ۱۵٪ برای بررسی انتخاب شده است. غلظت گلوکز، زایلوز، فورفورال و اسید استیک با استفاده از HPLC اندازه‌گیری شده است و با استفاده از یک مدل ریاضی دو مجذوری مدل شده است. مدل ریاضی براساس آزمایش‌های مستقل اثبات شده و بر اساس آن شرایط بهینه‌ی حصول بالاترین میزان گلوکز محاسبه شده است. در این شرایط (غلظت اسید سولفوریک ۳۶٪، دمای واکنش ۹۰°C، جزء جامد ۱۵٪ و ۱۷۵ دقیقه) میزان گلوکز، پنتوز، فورفورال و اسیداستیک به ترتیب ۱۲، ۷۲۴، ۲، ۹۲، ۳، ۱۸ و ۶، ۴۴ محاسبه شده است.

واژه‌های کلیدی: پوست سبز گردو، قند قابل تخمیر، هیدرولیز، بیواتانول، تاگوچی.

۱- مقدمه

گردو^۱ یکی از مهم ترین خشکباری است که به شکل گسترده در سراسر جهان کشت می شود. میزان تولید گردوی جهان در سال ۲۰۰۷ میلادی بالغ بر ۱۷۰۰۰۰۰ تن بوده و کشورهای چین (۵۰۳۰۰۰ تن)، آمریکا (۲۰۹۳۰۰ تن)، ترکیه (۱۸۴۲۵۱ تن) و ایران (۱۷۰۰۰۰ تن) به ترتیب از مهم ترین کشورهای تولید کننده آن می باشند (۱). این میوه از ۳ قسمت مغز، پوست چوبی و پوست سبز تشکیل شده است. پوست سبز گردو علاوه بر این که در درمان کم خونی مورد استفاده قرار می گیرد خاصیت ضدقارچی دارد (۲) و از آن تانن گرفته می شود که در دباغی و رنگ رزی کاربرد دارد. به علت وجود شیره قندی در آن، در تهیهی مربا نیز از آن استفاده می شود. این مواد قندی به همراه مواد قندی استحصال شده از سلولز و همی سلولز موجود در آن می تواند در تهیهی سوخت های زیستی (تجدید پذیر) مانند بیواتانول مورد استفاده قرار می گیرد. در حال حاضر صنعت برای تولید بیواتانول از نی شکر یا دانه غلات به عنوان مواد اولیه استفاده می نماید. اما به علت ارتباط مستقیم این مواد با بخش غذا نیاز به پیدا نمودن نوعی دیگر از مواد اولیه می باشد (۱۲). همچنین به علت این که هزینهی مواد اولیه ۵۵٪ هزینه های تولید بیواتانول را در بر می گیرد خوراک های ارزان قیمت نظیر مواد لیگنوسلولزی، زیست توده^۲ و ضایعات کشاورزی برای کاهش هزینه های تولید و قابل رقابت ساختن بیواتانول تولیدی در بازار مصرف مورد توجه هستند (۹) تا ضمن کاهش هزینه های تولید راهی برای رهایی از این ضایعات فراهم شود.

اتانول طی چهار مرحله از مواد لیگنوسلولزی تولید می گردد: پیش تیمار، هیدرولیز (شیرین سازی)، تخمیر و جداسازی. پیش تیمار^۳ ساختار زیست توده را تحت تاثیر قرار داده و بلورینگی آن را کاهش و سطح دسترسی و حجم حفرات آن را افزایش می دهد. هیدرولیز (شیرین سازی) بیومس از آن قند قابل تخمیر می سازد که بعداً به وسیلهی عملیات میکروبی و تخمیر به اتانول تبدیل می شود. در این میان، هیدرولیز مرحلهی کلیدی در تبدیل بیومس به اتانول می باشد. هیدرولیز که به معنی شکستن مولکول به وسیلهی اضافه شدن آب می باشد، باندهای هیدروژنی مواد تشکیل دهنده بیومس که عمدتاً سلولز و همی سلولز هستند شکسته و آن ها را به قندهای ساده پنتوز و هگزوز تبدیل می نماید (۵). این واکنش به وسیلهی

اسید رقیق، اسید غلیظ و آنزیم تسریع می گردد. اسیدسولفوریک ارزان تر از آنزیم بوده ولی به هزینه های اضافی نظیر مراحل جداسازی اسید نیاز دارد. عیب بزرگ دیگر استفاده از اسید این است که قندهای استحصال شده را در دماهای بالاتر از نیاز به محصولات جانبی تبدیل می نماید. بنابراین، یکی از مهم ترین بهینه سازی فرایند انتخاب دقیق میزان اسید و دما برای تولید محصول مطلوب تر می باشد (۳). استفاده از اسید غلیظ، باعث تبدیل سریع سلولز به گلوکز با حداقل تولید محصول جانبی می گردد. محبوب و همکاران (۴) هیدرولیز اسید غلیظ چوب را انجام داده و دریافتند که ماکزیم قند به دست آمده (۷۸-۸۲٪ بازده تئوری) در هیدرولیز با غلظت اسیدسولفوریک حدود ۲۶٪ طی زمان دو ساعت صورت می گیرد. فاکتور بحرانی برای اقتصادی کردن این پروژه سیکل چرخشی اسیدباز یافتی می باشد. اخیراً مطالعاتی توسط زانگ و همکاران (۱۴) انجام شده که نشان می دهد اسید فسفریک در ۵۰ °C بلورینگی سلولز را کاهش داده و با تولید محصولات بسیار ناچیز همراه هست که با یک سم زدایی به وسیلهی جذب کربن فعال می توان این بازدارنده ها را جذب نمود. بسته به فراوانی مواد لیگنوسلولزی در مناطق مختلف جغرافیایی، انواع مواد لیگنوسلولزی به عنوان مادهی اولیهی فرایند بیواتانول مورد بررسی قرار می گیرند. پوست سبز گردو نوعی ضایعات حاصل از کشاورزی در ایران می باشد که می تواند به عنوان یک منبع مواد لیگنوسلولزی برای تولید بیواتانول به کار رود. نظیر سایر مواد لیگنوسلولزی، پوست سبز گردو از ۳ جزء عمده سلولز، همی سلولز و لگنین تشکیل شده است. در مقالهی پیشرو نتایج هیدرولیز اسیدی پوست سبز گردو با هدف بررسی اثرات پارامترهای فرایند بر میزان قند قابل تخمیر تولیدی به صورت یک مدل ریاضی بررسی شده است.

۱- مواد و روش ها

۱-۱- مادهی اولیه

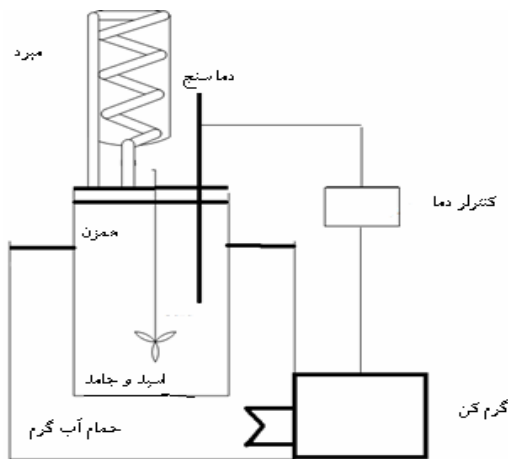
پوست سبز گردو در شهریور ۱۳۸۸ از باز یافت پوست کنی گردو در روستای اسپیدان شهر بجنورد واقع در استان خراسان شمالی جمع آوری گردید. پوست های جمع آوری شده با آب مقطر شسته شده و در معرض هوا و نور خورشید خشک شده و توسط آسیاب دیسکی ارتعاشی^۴ تا ۵۰ میکرومتر آسیاب و در پلاستیک های

1 Walnut
2 Biomass
3 Pretreatment

4- Germany Retsch RS 100

۲-۳- پیش تیمار اسید غلیظ

پیش تیمار اسید غلیظ در یک راکتور آزمایشگاهی شیشه ای انجام گردید. راکتور از جنس شیشه بروسلیکات (پیرکس) مقاوم به اسید با حجم یک لیتر بود که در داخل یک ژاکت آب گرم مجهز به کنترل دما قرار گرفت. یک همزن با دور ثابت ۳۵۰ دور بر دقیقه محتویات راکتور را هم زده و برای حذف اثر تبخیر از یک مبرد برای مایع سازی بخار و برگشت آن به راکتور استفاده شد. شکل ۱ نمایشی از راکتور را نشان می دهد.



شکل ۱- نمایشی از دستگاه مورد استفاده شامل حمام آب گرم، کنترلر دما، گرم کن، کنترلر دما، دماسنج و مبرد

طبق جدول ۱، میزان اسید سولفوریک با خلوص ۹۸٪ و زیست توده (پوست سبز گردو) مورد نیاز در هر آزمایش به راکتور اضافه شده و حرارت دهی در راکتور حرارت آغاز گردید. وقتی دمای ترکیب واکنش به نقطه هدف رسید زمان پیشنهادی برای آزمایش در نظر گرفته شد. در انتهای هر واکنش راکتور از ژاکت گرمایی خارج شده و در ظرف آب سرد قرار گرفت. محتویات راکتور توسط محلول سود یک نرمال در pH برابر هفت تنظیم شد. محتویات راکتور در انتهای واکنش توسط پمپ خلاء و قیف بوخنر صاف گردید. مواد جامد روی صافی، تا زمانی که هیچ گونه رنگی در خروجی مشاهده نگردد با آب مقطر شسته شده، سپس محلول صاف شده به حجم ۱۰۰۰ میلی لیتر رسانده شد. ۲۰۰ میلی لیتر از این محلول در شیشه های در پوش دار برای اندازه گیری شکر و اسید استیک و فورفورال ننگه داری گردید.

زیپ دار در هوای اتاق ننگه داری شدند. برای تعیین ترکیب شیمیایی این ماده نمونه گیری به روش استاندارد TAPII T 257 OM (1985) انجام شده و مواد استخراجی، لیگنین و خاکستر آن به ترتیب بر طبق استاندارد TAPPI T 204 OM (1988)، TAPPI T 222 OM (1988) و TAPPI T 211 OM اندازه گیری گردید. برای تعیین میزان سلولز و همی سلولز آن از روش Wise's chlorite و اسید نیتریک Kurschner-Hoffner استفاده شد (۱۱ و ۱۳).

۲-۲- طراحی آزمایش ها

برای بررسی اثر غلظت اسید، دما، جزء جامد و زمان واکنش بر روی میزان شکر و بازدارنده ی تولیدی، یک معادله ی دو مجذوری^۱ به شکل معادله ی ۱ در نظر گرفته شد که ۱۴ ضریب ثابت دارد. برای محاسبه ی این ضرایب با استفاده از روش حداقل مربعات^۲ نیاز به حداقل ۱۴ آزمایش در شرایط مختلف وجود دارد. برای هر فاکتور تحت مطالعه ۳ سطح در نظر گرفته شد. سطوح بر اساس نتایج قبلی از آزمایش های هیدرولیز اسید غلیظ انتخاب شدند به طوری که غلظت ۲۰٪، ۴۰٪ و ۶۰٪ برای اسید سولفوریک، جزء جامد ۵٪، ۱۰٪ و ۱۵٪ برای پوست سبز گردو، زمان واکنش ۲، ۳ و ۴ ساعت و دمای واکنش ۶۵، ۸۰ و ۹۰ درجه ی سانتی گراد در نظر گرفته شد. به روش تشکیل ماتریس آزمایش های تاگوچی^۳، ۱۸ آزمایش پیش بینی شد که مطابق جدول ۲ کدگذاری گردید. دو آزمایش نیز برای بررسی درستی مدل به صورت رندوم انتخاب شد. برای اطمینان از صحت پاسخ ها هر آزمایش دو بار انجام شد و در صورت نزدیک بودن نتایج از آنها متوسط گیری گردید. در صورت وجود اختلاف در جواب ها آزمایش بار سوم تکرار و با نزدیک ترین نتیجه متوسط گیری شده است.

$$Y = A_0 + A_1.C + A_2.T + A_3.S + A_4.t + A_5.C^2 + A_6.T^2 + A_7.S^2 + A_8.t^2 + A_9.C.T + A_{10}.C.S + A_{11}.C.t + A_{12}.T.S + A_{13}.T.t + A_{14}.S.t \quad (2)$$

- 1- Quadratic Form
- 2- Least Square
- 3- Taguchi

تمام نتایج بر میزان گرم ماده جامد اولیه تقسیم شده و نتیجه به صورت درصد ماده‌ی استحصال شده به ازاء هر گرم ماده‌ی اولیه، نمایش داده شد.

۴- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی عوامل ایجاد خطا در نتایج آزمایش

اثر خنثی‌سازی بیومس و سیکل گرمایش و سرمایش دو عاملی هستند که شرایط آزمایش و به دنبال آن نتایج آزمایش را می‌توانند تحت تاثیر قرار داده و در آن خطا ایجاد نمایند (۸). برای تعیین میزان ظرفیت خنثی‌سازی پوست سبز گردو، روش اصلاح شده کاسترو که قبلاً توسط استقلالیان (۱۹۹۷) به کاررفته مورد استفاده قرار گرفته است (۷). ۳ نمونه از پوست سبز گردو در 50°C برای ۸ ساعت حرارت می‌بینند و خاکستر باقی مانده در محلول اسیدسولفوریک ۰.۵٪ حل می‌شود و اختلاف بین pH آن با محلول اولیه ظرفیت خنثی‌سازی آن را نشان می‌دهد. نتایج، نشان می‌دهد این میزان معادل خنثی‌سازی ۱۵ میلی گرم اسید سولفوریک به ازای هر گرم بیومس می‌باشد که میزان خطایی که ایجاد می‌کند قابل اغماض است.

از طرفی دیگر هیدرولیز دریک راکتور در دمایی بین ۶۵ تا ۸۰ درجه‌ی سلسیوس انجام می‌شود. حدود ۸ دقیقه طول می‌کشد که دما به مقدار تعیین شده رسیده و ۴ دقیقه طول می‌کشد که محلول به دمای ۴۰ سانتی گراد برای خنثی‌سازی و صاف کردن برسد. می‌توان از یک نمایه دمایی یا یک انتگرال برای محاسبه‌ی زمان واکنش استفاده نمود (۶) که به طور متوسط ۵ درصد به زمان‌های واکنش اضافه می‌نماید.

۳-۲- تاثیر فرایند هیدرولیز بر روی پوست سبز گردو

مابع صاف شده از پیش تیمار اسید غلیظ پوست سبز گردو نتایج متفاوتی بر اساس شرایط آزمایش نشان می‌دهد. ترکیب هیدرولیزات در دو بخش قندهای قابل تخمیر و بازدارنده‌ها در جدول ۳ خلاصه شده است.

همچنان که جدول ۳ نشان می‌دهد گلوکز محصول اصلی هیدرولیز پوست سبز گردو است. این قند شش کربنه عمدتاً نتیجه‌ی شکست پیوندها در سلولز موجود در پوست سبز گردوست. سایر قندهای شش کربنه و قندهای پنج کربنه محصول هیدرولیز همی سلولز می‌باشند. فورفورال محصول جانبی ناشی از تجزیه‌ی قندهای

جدول ۱ - رمزگذاری و شرایط انجام آزمایش

شماره آزمایش	غلظت اسید (کد)	دما (کد)	بزه جامد (کد)	زمان (کد)	غلظت اسید (%)	دما (°C)	بزه جامد (%)	زمان (min)
۱	۱	۱	۱	۱	۲۰	۶۵	۵	۱۲۰
۲	۱	۲	۲	۲	۲۰	۸۰	۱۰	۱۸۰
۳	۱	۳	۳	۳	۲۰	۹۰	۱۵	۲۴۰
۴	۱	۳	۱	۲	۲۰	۹۰	۵	۱۸۰
۵	۱	۲	۳	۱	۲۰	۸۰	۱۵	۱۲۰
۶	۱	۱	۲	۳	۲۰	۶۵	۱۰	۲۴۰
۷	۲	۱	۲	۳	۴۰	۶۵	۱۰	۲۴۰
۸	۲	۲	۳	۱	۴۰	۸۰	۱۵	۱۲۰
۹	۲	۳	۱	۲	۴۰	۹۰	۵	۱۸۰
۱۰	۲	۳	۲	۱	۴۰	۹۰	۱۰	۱۲۰
۱۱	۲	۲	۱	۳	۴۰	۸۰	۵	۲۴۰
۱۲	۲	۱	۳	۲	۴۰	۶۵	۱۵	۱۸۰
۱۳	۳	۱	۳	۲	۶۰	۶۵	۱۵	۱۸۰
۱۴	۳	۲	۱	۳	۶۰	۸۰	۵	۲۴۰
۱۵	۳	۳	۲	۱	۶۰	۹۰	۱۰	۱۲۰
۱۶	۳	۳	۳	۳	۶۰	۹۰	۱۵	۲۴۰
۱۷	۳	۲	۲	۲	۶۰	۸۰	۱۰	۱۸۰
۱۸	۳	۱	۱	۱	۶۰	۶۵	۵	۱۲۰
جمع	۳۶	۳۶	۳۶	۳۶	---	---	---	---
کد								

۲-۴- اندازه گیری میزان قندها و بازدارنده‌ها

برای اندازه گیری میزان قندها (گلوکز، زایلوز، مانوز، گالاکتوز و آرابینوز) و بازدارنده‌ها (فورفورال و اسید استیک) از کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC- Jasco Model) استفاده شده است. گلوکز، زایلوز، گالاکتوز، مانوز و آرابینوز به وسیله‌ی ستون Bio-Rad Column Aminex HPX- 87P آنالیز شده و توسط دتکتور RI در ۴۰ درجه‌ی سانتی گراد شناسایی شدند. اسید استیک و فورفورال به وسیله‌ی ستون Bio-Rad Column Aminex HPX- 87H آنالیز شده و توسط آشکارساز UV در 210 nm شناسایی گردیدند. برای یکسان سازی نتایج حاصل از هیدرولیز،

۳-۳- مدل ریاضی - ضرایب و پاسخها

مطابق آنچه که در قبل گفته شد رابطه ۱ بر اساس مطالعات قبلی صورت گرفته در این زمینه (۱۰۸) به عنوان مدل ریاضی تحلیل اثرات فاکتورهای موثر بر نتایج در نظر گرفته شده است. میزان گلوکز ($GI(\%)$)، پنتوز ($P(\%)$)، فورفورال ($F(\%)$) و اسید استیک ($Ac(\%)$) موجود در مایع صاف شده (هیدرولیزات) به عنوان پاسخها (Y) و غلظت اسید (C (%))، دما ($T(^{\circ}C)$)، زمان واکنش ($t(\text{min})$) و جزء جامد ($S(\%)$) به عنوان فاکتورها در نظر گرفته شده است. تاثیر متقابل فاکتورها بر پاسخها به صورت ضرایب A_i تعیین گردیده اند. جدول ۳ ضرایب مدل به دست آمده از جدول ANOVA را برای پاسخهای متفاوت نشان می دهد. مدل، داده های آزمایش را به خوبی پاسخ می دهد. شکل ۲ تناسب بین داده های آزمایشی و نتایج مدل را نشان می دهد.

جدول ۴ - ضرایب مدل ریاضی برای گلوکز، قندهای پنج کربنه، فورفورال و اسید استیک

اسید استیک	فورفورال	زایلوز	گلوکز
A_0	-۶,۲۸۶	-۲,۷۵۷	-۲۵,۹۳
A_1	-۰,۰۵۹۶	۰,۱۷۷	۰,۷۰۵۹
A_2	۰	۰	۰
A_3	-۱,۷۶۳	-۰,۸۰۹	-۴,۲۳
A_4	۰,۱۶۶۳	۰,۰۳۸۶۷	۰,۳۹۹
A_5	۰,۰۰۱۷	-۰,۰۰۱۹	-۰,۰۰۹۱۵
A_6	۰,۰۰۰۵۲۶	۰,۰۰۰۲۵	۰,۰۰۱۲۷
A_7	۰,۰۳۳۶۵	۰,۰۱۰۸	۰,۰۹۰۵
A_8	-۰,۰۰۰۲۳	۰,۰۰۰۰۳	-۰,۰۰۰۰۵
A_9	-۰,۰۰۰۲۹	-۰,۰۰۰۳۷	۰,۰۰۰۱۵۶
A_{10}	-۰,۰۰۱۲۷	-۰,۰۰۰۸۶	-۰,۰۰۱۱۵۳
A_{11}	-۰,۰۰۰۸۳۸	-۰,۰۰۰۰۶۸	-۰,۰۰۰۰۴۷
A_{12}	۰,۰۱۳۸۱	۰,۰۰۸۷۱	۰,۰۳۰۴۵
A_{13}	-۰,۰۰۰۹۵	-۰,۰۰۰۰۵۴	-۰,۰۰۰۲۳۶
A_{14}	۰,۰۰۰۵۵۳	۰,۰۰۰۲۲۸	۰,۰۰۰۵۶۹

پنج کربنه به خصوص زایلوز، اسید استیک از شکستن پیوندهای گروه های استیل دار همی سلولز حاصل می شود. از آن جا که به دلیل ساختار مولکولی همی سلولز تبدیل قندهای پنج کربنه به شرایط ملایم تری نیاز دارد امکان تجزیه ی این قندها در شرایط سخت تر مورد نیاز برای شکستن مولکول های سلولز و تبدیل گلوکز وجود دارد.

جدول ۲ - ترکیب شیمیایی پوست سبز گردو

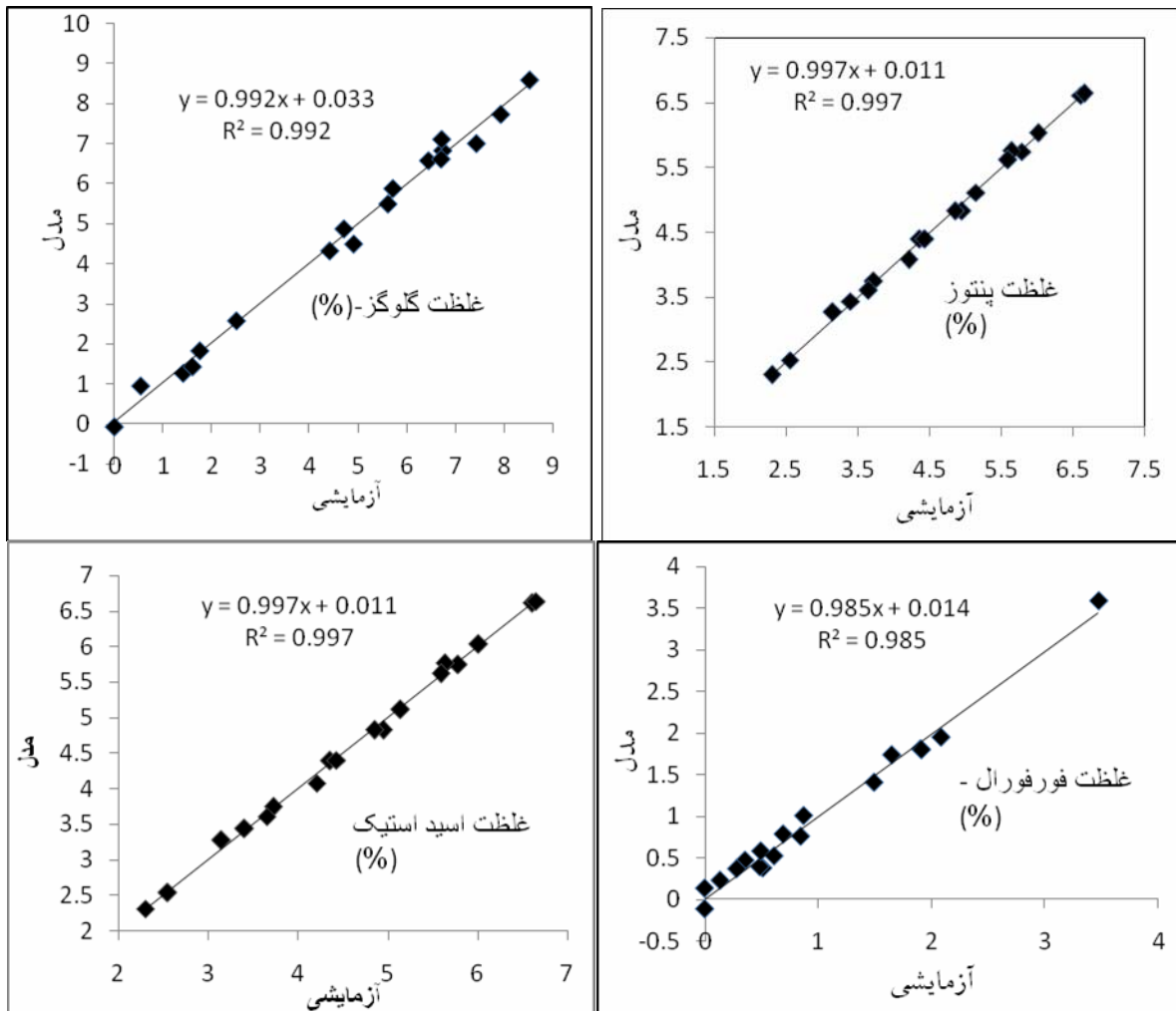
ترکیب	درصد جرمی
سلولز	۲۱/۵
همی سلولز	۱۳/۲۵
لیگنین	۱۸/۲۵
مواد استخراجی	۲۶/۰۷
خاکستر	۲۰/۹۳

جدول ۳ - بازیافت گلوکز و قندهای پنج کربنه و شش کربنه از پوست سبز گردو در شرایط مختلف هیدرولیز

آزمایش	اسید استیک (%)	فورفورال (%)	پنتوز (%)	گلوکز (%)
۱	۲,۳	۰,۳۵	۰,۲۸۸	۲,۵
۲	۴,۳۶	۱,۹	۱,۹۹	۵,۶
۳	۳,۴	۱,۶۴۷	۱,۴۳	۴,۷
۴	۳,۷۲	۱,۴۹۱	۱,۷۲۳	۴,۹
۵	۴,۲۱	۲,۰۸۱	۰,۶۹۲	۵,۷
۶	۶,۶	۳,۴۷	۲,۹۳۶	۸,۵
۷	۵,۷۸	۰,۶۹	۲,۱	۶,۷۲
۸	۴,۹۵	۰,۵۱۲	۱,۴۶	۶,۴۳
۹	۶,۰۱	۰,۸۴۴	۱,۵۷	۷,۴۱
۱۰	۵,۱۴	۰,۲۸۱	۱,۸۳	۶,۷
۱۱	۵,۶۳	۰,۸۷۱	۰,۷۹	۷,۹۱
۱۲	۵,۵۹	۰,۴۸۶	۱,۶۹	۶,۶۹
۱۳	۲,۵۵	۰	۰	۰
۱۴	۳,۱۵	۰	۰	۱,۲۱
۱۵	۴,۸۵	۰,۴۹۳	۰,۱۴۷	۰,۵۴
۱۶	۳,۶۵	۰,۶۱	۰	۱,۶
۱۷	۴,۴۳	۰,۱۳۵	۰,۲۴۷	۱,۷۵
۱۸	۶,۶۵	۱,۹۱	۱,۶۲	۴,۴۱

همچنین غلظت گلوکز در آزمایش ۶ به حداکثر خود (۳,۵٪) می‌رسد در حالی که در آزمایش ۱۳ این مقدار صفر است. همان طور که در شکل ۴ مشهود است در محدوده‌ی زمانی مطالعه شده از زمان ۱۲۰ تا ۱۸۰ دقیقه ۳۷٪ به غلظت گلوکز اضافه شده اما در فاصله‌ی زمانی بعدی ۲۴٪ از آن کم می‌شود [به ترتیب ۵,۲۴، ۷,۱۸ و ۵,۴۲ درصد] این، بدین معنی است که در اثر زمان گلوکز تولیدی به محصولات بعدی تجزیه می‌گردد. این تغییر غلظت در اثر تغییر در جزء جامد به نوع دیگر مشاهده می‌شود. در اثر افزایش آن از ۵٪ به ۱۰٪ کاهش ۱۰ درصدی در غلظت گلوکز مشاهده می‌گردد، اما در فاصله‌ی بعدی ۵۱٪ به آن اضافه می‌شود [به ترتیب ۸,۰۵، ۷,۳۳ و ۱۱,۱۳۴ درصد].

همان طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، در محدوده‌ی دمایی و غلظت اسید مطالعه شده، تاثیر اسید بسیار متفاوت تر از دما در تولید گلوکز می‌باشد. در حالی که تاثیر دما به صورت یک شیب ملایم افزایشی غلظت گلوکز را افزایش می‌دهد، اما غلظت اسید سولفوریک باعث افزایش شدید غلظت و سپس کاهش آن می‌گردد. در شرایط ثابت (غلظت اسید ۴۰٪، جزء جامد ۸,۲٪ و زمان ۱۶۷ دقیقه) از حداقل دما (۶۵ °C) تا دمای متوسط (۸۰ °C) فقط ۱۱٪ به غلظت گلوکز اضافه می‌شود و در همین حدود افزایش در فاصله‌ی دمایی ۸۰ تا ۹۵ °C مشاهده می‌گردد (به ترتیب ۵,۸۸ - ۶,۵۶ و ۷,۳۳ درصد) اما در شرایط ثابت [دما (°C) ۸۰، جزء جامد ۸,۲٪ و زمان ۱۶۷ دقیقه] در اثر افزایش غلظت از ۲۰٪ تا ۴۰٪ به غلظت گلوکز ۴۴٪ افزوده شده و با افزایش از ۴۰٪ به ۶۰٪ کاهش ۶۵٪ در آن مشاهده می‌گردد [به ترتیب ۴,۵۴، ۶,۵۶ و ۱,۲۶٪].

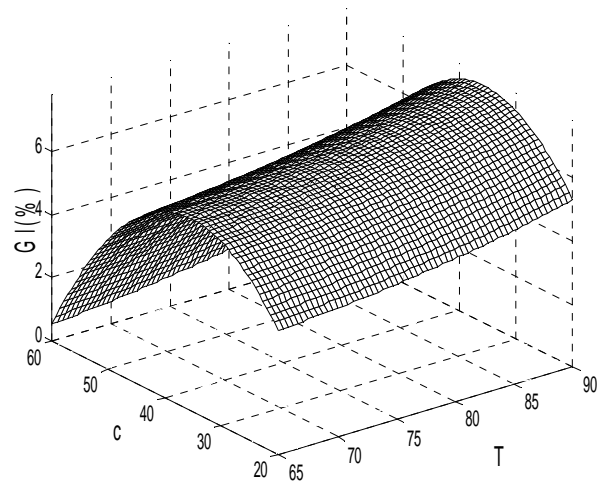


شکل ۲ - نتایج مدل در مقایسه با داده‌های آزمایشی برای غلظت موادهای مختلف حاصل از هیدرولیز پوست سبز گردو

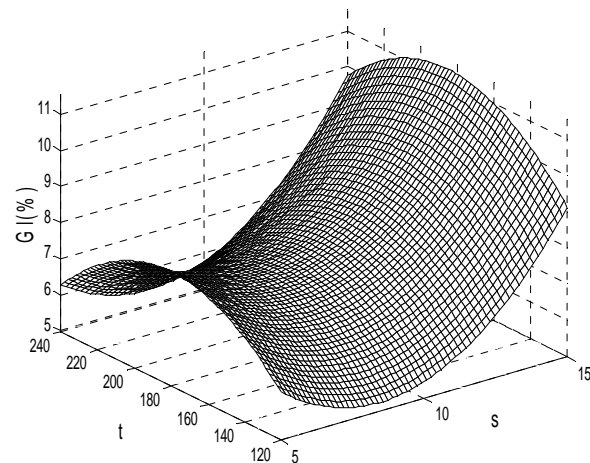
این چنین تجزیه و تحلیل مشابهی برای زایلان و قندهای پنج کربنه قابل انجام است ولی در ادامه، ترجیح داده شده که توجهی به وضعیت تولید بازدارنده‌ها علی‌الخصوص فورفورال که قدرت بازدارندگی بیش تری داشته و محصول تجزیه زایلان می‌باشد. زایلان به دلیل ساختار شکننده همی سلولز سریعاً تولید و در ادامه هیدرولیز به محصولات جانبی تجزیه می‌گردد. شکل‌های ۵ و ۶ نتایج حاصل از مدل را نشان می‌دهند.

در محدوده‌ی دمایی و غلظت اسید مطالعه شده، تاثیر اسید و دما تاثیر مشابه تولید گلوکز می‌باشد. دما غلظت فورفورال را افزایش می‌دهد اما غلظت اسید سولفوریک باعث کاهش شدید غلظت و سپس افزایش آن می‌گردد. در شرایط ثابت [غلظت اسید ۳۵٪، جزء جامد ۸٫۲٪ و زمان ۱۶۷ دقیقه] از حداقل دما (۶۵ °C) تا دمای متوسط (۸۰ °C) حدود ۶۶٪ از غلظت فورفورال کم می‌شود و در کاهشی ۴۴٪ در فاصله‌ی دمایی ۸۰ تا ۹۵ °C مشاهده می‌گردد (به ترتیب ۱٫۷۴ - ۰٫۷۵ و ۱٫۰۸ درصد) اما در شرایط ثابت [دما (۸۰ °C) ، جزء جامد ۸٫۲٪ و زمان ۱۶۷ دقیقه] در اثر افزایش غلظت از ۲۰٪ تا ۴۰٪ از غلظت فورفورال ۵۶٪ کم شده و با افزایش از ۴۰٪ به ۶۰٪ کاهش ۲۲٪ در آن مشاهده می‌گردد(به ترتیب ۱٫۷۴ ، ۰٫۷۶ و ۰٫۵۹٪). همچنین غلظت فورفورال در آزمایش ۶ به حداکثر خود (۸٫۵٪) می‌رسد در حالی که در آزمایش ۱۳ این مقدار صفر است.

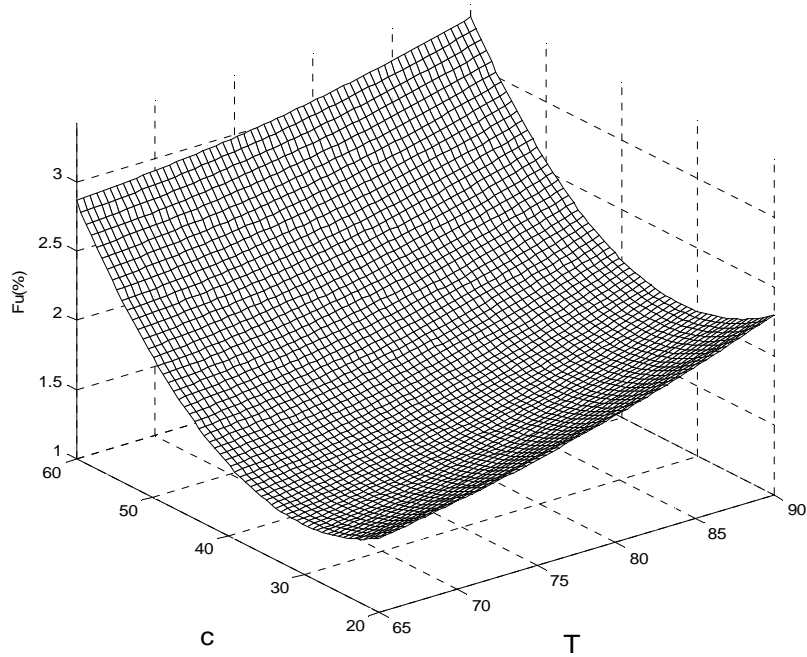
در شکل ۶ می‌توان دید که در محدوده‌ی زمانی مطالعه شده از زمان ۱۲۰ تا ۱۸۰ دقیقه به غلظت گلوکز اضافه شده و در فاصله‌ی زمانی بعدی مجدد اضافه می‌شود (به ترتیب ۰٫۲۶۶ و ۰٫۹۶ درصد) این، بدین معنی است که در اثر زمان زایلان تولیدی به محصولات بعدی تجزیه می‌گردد. این تغییر غلظت در اثر تغییر در جزء جامد به نوع دیگر مشاهده می‌شود. در اثر افزایش آن از ۵٪ به ۱۰٪ کاهش ۱۰ درصدی در غلظت آن مشاهده می‌گردد، اما در فاصله‌ی بعدی ۱۴۷٪ به آن اضافه می‌شود (به ترتیب ۱٫۱۷۸ ، ۱٫۰۵ و ۲٫۶۰ درصد).



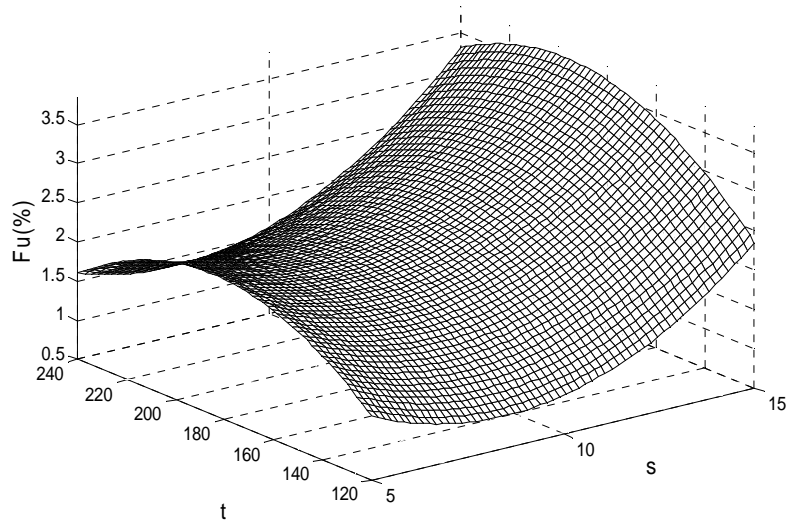
شکل ۳ - پاسخ سطحی برای غلظت گلوکز در هیدرولیزات به صورت تابعی از دما و غلظت اسید برطبق مدل (زمان واکنش ۱۶۷ دقیقه و جزء جامد ۸٫۲٪).



شکل ۴ - پاسخ سطحی برای غلظت گلوکز در هیدرولیزات بصورت تابعی از جزء جامد و زمان برطبق مدل (غلظت اسید ۳۵٪ و دما ۸۷ درجه‌ی سانتی گراد).



شکل ۵ - پاسخ سطحی برای غلظت فورفورال در هیدرولیزات به صورت تابعی از دما و غلظت اسید برطبق مدل (زمان واکنش ۱۶۷ دقیقه و جزء جامد ۲،۸٪).



شکل ۶ - پاسخ سطحی برای غلظت فورفورال در هیدرولیزات بصورت تابعی از جزء جامد و زمان برطبق مدل (غلظت اسید ۳۵٪ و دما ۸۷ درجه‌ی سانتی گراد).

۳-۴- بررسی صحت مدل

برای بررسی صحت مدل از دو آزمایش دیگر طراحی شده به صورت تصادفی استفاده گردید. جدول ۵ شرایط و نتیجه‌ی آزمایش را در مقایسه با مدل را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود میزان خطای مدل به جز یک مورد در خصوص فورفورال کم تر از ۵٪ می‌باشد و مدل تقریباً صحیح است.

۳-۵- بهینه سازی توسط مدل

مدل ریاضی که از نتایج آزمایش‌ها به دست آمد قادر به پیش بینی شرایطی است که بهترین نتایج هیدرولیز را دربردارد. بهترین شرایط، به دست آوردن بالاترین میزان گلوکز و حداقل میزان بازدارنده‌ها به ویژه فورفورال می‌باشد. جدول ۶ بهترین شرایط بهینه را برای بالاترین میزان گلوکز حاصل شده و سایر غلظت‌ها در این شرایط بهینه شده نشان می‌دهد. ماکزیمم مقدار گلوکز در مدل از قرار دادن شرایط مختلف در مدل و محاسبه‌ی میزان گلوکز حاصل به دست می‌آید.

۴- نتیجه گیری

این کار، ثابت می‌کند که پوست سبز گردو می‌تواند به عنوان یک ماده‌ی اولیه مناسب برای تولید قند قابل تخمیر در اولین قدم به سمت تولید بیواتانول سوختی به کار رود. گلوکز با حداقل میزان فورفورال مجصول اصلی پیش تیمار با اسید سولفوریک غلیظ می‌باشد. این فرایند با استفاده از یک معادله‌ی دو مجذوری حاصل از چهار متغیر دما، غلظت اسید، جزء جامد و زمان هیدرولیز می‌تواند مدل شود و با استفاده از مدل شرایط بهینه برای حداکثر میزان گلوکز قابل محاسبه می‌باشد. شرایط بهینه با استفاده از مدل غلظت اسید ۳۶٪، دمای ۹۰ درجه سانتیگراد، جزء جامد ۱۵٪ و زمان ۱۷۵ دقیقه می‌باشد. با توجه به این که جزء جامد و دما در حد بالای شرایط آزمایش شده می‌باشد، امکان حصول شرایط بهتر در اعدادی فراتر از آن‌ها می‌باشد.

جدول ۵- نتایج حاصل از آزمایش‌های اثبات مدل

غلظت اسید (%)	دما (°C)	جزء جامد (%)	زمان دقیقه	مقایسه	غلظت گلوکز (%)	غلظت فورفورال (%)	غلظت اسیداستیک (%)	غلظت پنتوز (%)
۴۰	۸۰	۱۰	۱۸۰	مدل	۶,۸۱	۰,۷۲۵	۴,۹۲	۱,۳۹
۴۰	۹۰	۱۵	۲۴۰	آزمایشی	۶,۹۹	۰,۴۳۷	۴,۸۱	۱,۳۵
۴۰	۹۰	۱۵	۲۴۰	مدل	۱۰,۱۱	۲,۲۸	۸,۰۲	۳,۰۴
۴۰	۹۰	۱۵	۲۴۰	آزمایشی	۱۰,۶۲	۲,۲۶	۸,۰۱	۳,۰۴

جدول ۶- شرایط بهینه به دست آمده با استفاده از مدل

غلظت اسید (%)	دما (°C)	جزء جامد (%)	زمان دقیقه	غلظت گلوکز (%)	غلظت فورفورال (%)	غلظت اسیداستیک (%)	غلظت پنتوز (%)
۳۶	۹۰	۱۵	۱۷۵	۱۲,۷۲	۳,۱۷۸	۶,۴۴	۲,۹۲

۵- منابع

- 13- Wise, LE., Murphy, M. 1946. A Chlorite holocellulose, its fractionation and bearing on summative wood analysis and studies on hemicelluloses. *Pap Trade J.* 122:35-43.
- 14- Zhang, X., Yu, H., Huang, H., and Liu, Y. 2007. Evaluation of biological pretreatment with white rot fungi for the enzymatic hydrolysis of bamboo culms. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 60: 159-164.
- ۱- سلامت، ف.، کیوانی، س.، امامی، م.، امین، ا.، عدیمی، پ. ۱۳۸۵، بررسی اثر پوست سبز گردو در جلوگیری از رشد قارچ‌های میکروسکروم کانیس ترایکوفایتون متاگرون فایتیس، اپیدرومو فایتون فلوگوزوم، آسپرژیلوس تایجس و کاندیدا نابلیکنس به روش دیلوشن، *مجله علمی علوم پزشکی دانشگاه آزاد اسلامی*، دوره ۴، شماره ۱، ۲۰۱-۲۰۵.
- ۲- وضعیت تولید گردو در ایران و جهان. ۱۳۸۹، دفتر هماهنگی تدوین و تنظیم ضوابط و معیارهای ارقام نهال.
- 3- Balat M, Havva Balat, Cahide O.Z. 2008. Progress in bioethanol processing. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34: 551-573
- 4- Chandel A,K, Chan ES, R. Rudravaram, M. Lakshmi Narasu, L.Venkateswar and Ravindra, P. 2007. Economics and environmental impact of bioethanol production technologies. *Biotechnology and Molecular Biology Review*, 2: 14-32.
- 5- Demirba, A. 2005. Bioethanol from Cellulosic Materials: A Renewable Motor Fuel from Biomass. *Energy Sources*, 27: 327-337.
- 6- Diaz M.J., Cara C., Ruiz C., Romero I., Moya, M., Castro, E. 2010, Hydrothermal pretreatment of rapeseed straw, *Bioresource Technology*, 101,:2428-2435.
- 7- Esteghlalian, A., Hashimoto, A.G., Fenske, J.J., Penner, M.H. 1997. Modeling and optimization of the dilute-sulfuric-acid pretreatment of corn stover, poplar and switchgrass. *Bioresource Technology* ,59:129-136.
- 8- Castro E., Díaz M., Cara C., Ruiz E., Romero I., Moya, M. 2011. Dilute acid pretreatment of rapeseed straw for fermentable sugar generation. *Bioresource Technology* 102: 1270-1276.
- 9- Lichts, F.O., 2004., Ethanol Production Costs: A Worldwide Survey. *Special Report No. 132*
- 10- Bezerraa M. A., Santelli R. E., Oliveiraa E. P., Leonardo, S. 2008. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta* 76: 965-977.
- 11- Rowell, MR., Young, A. 1997. *Paper and composite from agrobased Resources*. CRC Press. PP. 46
- 12- Wheals, A.E., Basso, T.C, Alves, D.M.G. and Amorim, H.V. 1999. Fuel ethanol after 25 years. *Trends Biotechnol.* 17: 482-487.