

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

علی آراسته نوده<sup>1\*</sup>، مهدی ارجمند<sup>2</sup>، محمد علی فنایی<sup>3</sup>، علی اکبر سیف کردی<sup>4</sup>

<sup>1</sup> دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

<sup>2</sup> استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

<sup>3</sup> استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

<sup>4</sup> استاد دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: 90/5/20

تاریخ دریافت: 90/3/25

### 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 65، 80، 90 درجه سانتی‌گراد، زمان واکنش 2، 3 و 4 ساعت، غلظت اسید 20٪، 40٪ و 60٪ و جزء جامد 5٪، 10٪ و 15٪ 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 بر اساس آزمایش‌های مستقل اثبات شده و بر اساس آن شرایط بهینه‌ی حصول بالاترین میزان گلوکز محاسبه شده است. در این شرایط (غلظت اسید سولفوریک 36٪، دمای واکنش 90°C، جزء جامد 15٪ و 175 دقیقه) میزان گلوکز، پنتوز، فورفورال و اسید استیک به ترتیب 12.724، 2.92، 3.18 و 6.44 محاسبه شده است.

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

## 1- مقدمه

ساده پنتوز و هگزوز تبدیل می‌نماید (5). این واکنش به وسیله‌ی اسید رقیق، اسید غلیظ و آنزیم تسریع می‌گردد. اسیدسولفوریک ارزان تر از آنزیم بوده ولی به هزینه‌های 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 می‌نماید. بنابراین، یکی از مهم‌ترین بهینه سازی فرایند انتخاب دقیق میزان اسید و دما برای تولید محصول مطلوب تر می‌باشد (3). استفاده از اسید غلیظ، باعث تبدیل سریع سلولز به گلوکز با حداقل تولید محصول جانبی می‌گردد. محبوب و همکاران (4) هیدرولیز اسید غلیظ چوب را انجام داده و دریافتند که ماکزیم قند به دست آمده (78-82٪ بازده تئوری) در هیدرولیز با غلظت اسیدسولفوریک حدود 26٪ طی زمان دو ساعت صورت می‌گیرد. فاکتور بحرانی برای اقتصادی کردن این پروژه سیکل چرخشی اسیدباز یافتی می‌باشد. اخیراً مطالعاتی توسط زانگ و همکاران (14) انجام شده که نشان می‌دهد اسید فسفریک در  $50^{\circ}\text{C}$  بلورینگی سلولز را کاهش داده و با تولید محصولات بسیار ناچیز همراه هست که با یک سم زدایی به وسیله‌ی جذب کربن فعال می‌توان این بازدارنده‌ها را جذب نمود. بسته به فراوانی مواد لیگنوسلولزی در مناطق مختلف جغرافیایی، انواع مواد لیگنوسلولزی به عنوان ماده‌ی اولیه‌ی فرایند بیواتانول مورد بررسی قرار می‌گیرند. پوست سبز گردو نوعی ضایعات حاصل از کشاورزی در ایران می‌باشد که می‌تواند به عنوان یک منبع مواد لیگنوسلولزی برای تولید بیواتانول به کار رود. نظیر سایر مواد لیگنوسلولزی، پوست سبز گردو از 3 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.

## 1- مواد و روش‌ها

## 1-2- ماده‌ی اولیه

پوست سبز گردو در شهریور 1388 از باز یافت پوست کنی گردو در روستای اسپیدان شهر بجنورد واقع در استان خراسان شمالی جمع‌آوری گردید. پوست‌های جمع‌آوری شده با آب مقطر شسته شده و در معرض هوا و نور خورشید خشک شده و

گردو<sup>1</sup> یکی از مهم‌ترین خشکباری است که به شکل گسترده در سراسر جهان کشت می‌شود. میزان تولید گردوی جهان در سال 2007 میلادی بالغ بر 1700000 تن بوده و کشورهای چین (503000 تن)، آمریکا (209300 تن)، ترکیه (184251 تن) و ایران (170000 تن) به ترتیب از مهم‌ترین کشورهای تولید کننده‌ی آن می‌باشند (1). این میوه از 3 قسمت مغز، پوست چوبی و پوست سبز تشکیل شده است. پوست سبز گردو علاوه بر این که در درمان کم‌خونی مورد استفاده قرار می‌گیرد خاصیت ضدقارچی دارد (2) و از آن تانن گرفته می‌شود که در دباغی و رنگ رزی کاربرد دارد. به علت وجود شیرهی قندی در آن، در تهیه‌ی مربا نیز از آن استفاده می‌شود. این مواد قندی به همراه مواد قندی استحصال شده از سلولز و همی سلولز موجود در آن می‌تواند در تهیه‌ی سوخت‌های زیستی (تجدید پذیر) مانند بیواتانول مورد استفاده قرار می‌گیرد. در حال حاضر صنعت برای تولید بیواتانول از نی شکر یا دانه غلات به عنوان مواد اولیه استفاده می‌نماید. اما به علت ارتباط مستقیم این مواد با بخش غذا نیاز به پیدا نمودن نوعی دیگر از مواد اولیه می‌باشد (12). همچنین به علت این که هزینه‌ی مواد اولیه 55٪ هزینه‌های تولید بیواتانول را در بر می‌گیرد خوراک‌های ارزان قیمت نظیر مواد لیگنوسلولزی، زیست توده<sup>2</sup> و ضایعات کشاورزی برای کاهش هزینه‌های تولید و قابل رقابت ساختن بیواتانول تولیدی در بازار مصرف مورد توجه هستند (9) تا ضمن کاهش هزینه‌های تولید راهی برای رهایی از این ضایعات فراهم شود.

اتانول طی چهار مرحله از مواد لیگنوسلولزی تولید می‌گردد: پیش تیمار، هیدرولیز (شیرین سازی)، تخمیر و جداسازی. پیش تیمار<sup>3</sup> ساختار زیست توده را تحت تاثیر قرار داده و بلورینگی آن را کاهش و سطح دسترسی و حجم حفرات آن را افزایش می‌دهد. هیدرولیز (شیرین سازی) بیومس از آن قند قابل تخمیر می‌سازد که بعداً به وسیله‌ی عملیات میکروبی و تخمیر به اتانول تبدیل می‌شود. در این میان، هیدرولیز مرحله‌ی کلیدی در تبدیل بیومس به اتانول می‌باشد. هیدرولیز که به معنی شکستن مولکول به وسیله‌ی اضافه شدن آب می‌باشد، باندهای هیدروژنی مواد تشکیل دهنده بیومس که عمدتاً سلولز و همی سلولز هستند شکسته و آن‌ها را به قندهای

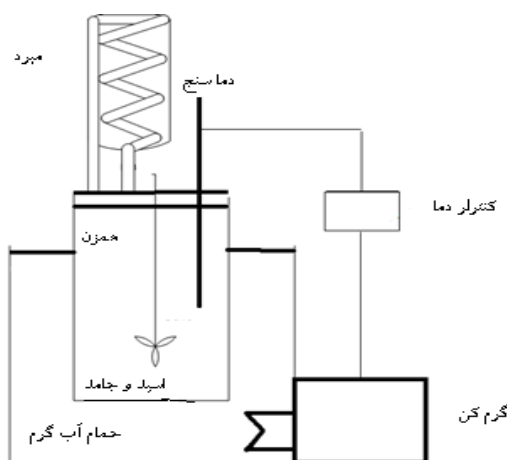
1 Walnut

2 Biomass

3 Pretreatment

### 3-2- پیش تیمار اسید غلیظ

پیش تیمار اسید غلیظ در یک راکتور آزمایشگاهی شیشه‌ای 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 350 دور بر دقیقه محتویات راکتور را هم زده و برای حذف اثر تبخیر از یک میرد برای مایع سازی بخار و برگشت آن به راکتور استفاده شد. شکل 1- نمایی از راکتور را نشان می‌دهد.



شکل 1- نمایی از دستگاه مورد استفاده شامل حمام آب گرم، کنترلر دما، گرم کن، کنترلر دما، دماسنج و میرد

طبق جدول 1، میزان اسید سولفوریک با خلوص 98٪ 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 1000 میلی لیتر رسانده شد. 200 میلی لیتر از این محلول در شیشه‌های در پوش دار برای اندازه گیری شکر و اسید استیک و فورفورال نگه‌داری گردید.

توسط آسیاب دیسکی ارتعاشی<sup>1</sup> تا 50 میکرومتر آسیاب و در پلاستیک‌های زیپ‌دار در هوای اتاق نگه‌داری شدند. برای تعیین ترکیب شیمیایی این ماده نمونه‌گیری به روش استاندارد (TAPPI 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 اندازه‌گیری گردید. برای تعیین میزان سلولز و همی سلولز آن از روش Wise's chlorite و اسید نیتریک Kurschner-Hoffner استفاده شد (1 و 13).

### 2-2- طراحی آزمایش‌ها

برای بررسی اثر غلظت اسید، دما، جزء جامد و زمان واکنش بر روی میزان شکر و بازدارنده‌ی تولیدی، یک معادله‌ی دو مجذوری<sup>2</sup> به شکل معادله‌ی 1 در نظر گرفته شد که 14 ضریب ثابت دارد. برای محاسبه‌ی این ضرایب با استفاده از روش حداقل مربعات<sup>3</sup> نیاز به حداقل 14 آزمایش در شرایط مختلف وجود دارد. برای هر فاکتور تحت مطالعه 3 سطح در نظر گرفته شد. سطوح بر اساس نتایج قبلی از آزمایش‌های هیدرولیز اسید غلیظ انتخاب شدند به طوری که غلظت 20٪، 40٪ و 60٪ برای اسید سولفوریک، جزء جامد 5٪، 10٪ و 15٪ برای پوست سبز گردو، زمان واکنش 2، 3 و 4 ساعت و دمای واکنش 65، 80 و 90 درجه‌ی سانتی‌گراد در نظر گرفته شد. به روش تشکیل ماتریس آزمایش‌های تاگوچی<sup>4</sup>، 18 آزمایش پیش‌بینی شد که مطابق جدول 2 کدگذاری گردید. دو آزمایش نیز برای بررسی درستی مدل به صورت رندوم انتخاب شد. برای اطمینان از صحت پاسخ‌ها هر آزمایش دو بار انجام شد و در صورت نزدیک بودن نتایج از آنها متوسط‌گیری گردید. در صورت وجود اختلاف در جواب‌ها آزمایش بار سوم تکرار و با نزدیک‌ترین نتیجه متوسط‌گیری 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- Germany Retsch RS 100
- 2- Quadratic Form
- 3- Least Square
- 4- Taguchi

## 4- نتایج و بحث

## 3-1- 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 (8). برای تعیین میزان ظرفیت خنثی‌سازی پوست سبز گردو، روش اصلاح شده کاسترو که قبلاً توسط استقلالیان (1997) به کاررفته مورد استفاده قرار گرفته است (7). 3 نمونه از پوست سبز گردو در  $500^{\circ}\text{C}$  برای 8 ساعت حرارت می‌بینند و خاکستر باقی مانده در محلول اسیدسولفوریک 0.5% حل می‌شود و اختلاف بین pH آن با محلول اولیه ظرفیت خنثی‌سازی آن را نشان می‌دهد. نتایج، نشان می‌دهد این میزان معادل خنثی‌سازی 15 میلی گرم اسید سولفوریک به ازای هر گرم بیومس می‌باشد که میزان خطایی که ایجاد می‌کند قابل اغماض است.

از طرفی دیگر هیدرولیز در یک راکتور در دمایی بین 65 تا 80 درجه‌ی سلسیوس انجام می‌شود. حدود 8 دقیقه طول می‌کشد که دما به مقدار تعیین شده رسیده و 4 دقیقه طول می‌کشد که محلول به دمای 40 سانتی گراد برای خنثی‌سازی و صاف کردن برسد. می‌توان از یک نمایه دمایی یا یک انتگرال برای محاسبه‌ی زمان واکنش استفاده نمود (6) که به طور متوسط 5 درصد به زمان‌های واکنش اضافه می‌نماید.

## 3-2- تاثیر فرایند هیدرولیز بر روی پوست سبز گردو

مایع 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 3 خلاصه شده است.

همچنان که جدول 3 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 پنج کربنه به خصوص زایلوز، اسید استیک از شکستن پیوندهای گروه‌های استیل دار همی سلولز حاصل می‌شود. از آن جا که به دلیل ساختار مولکولی همی سلولز تبدیل قندهای پنج کربنه به شرایط ملایم‌تری نیاز دارد امکان تجزیه‌ی این قندها در شرایط

جدول 1 - رمزگذاری و شرایط انجام آزمایش

شماره آزمایش	غلظت اسید (کد)	دما (کد)	جزء جامد (کد)	زمان (کد)	غلظت اسید (%)	دما (C)	جزء جامد (%)	زمان (min)
1	1	1	1	1	20	65	5	120
2	1	2	2	2	20	80	10	180
3	1	3	3	3	20	90	15	240
4	1	3	1	2	20	90	5	180
5	1	2	3	1	20	80	15	120
6	1	1	2	3	20	65	10	240
7	2	1	2	3	40	65	10	240
8	2	2	3	1	40	80	15	120
9	2	3	1	2	40	90	5	180
10	2	3	2	1	40	90	10	120
11	2	2	1	3	40	80	5	240
12	2	1	3	2	40	65	15	180
13	3	1	3	2	60	65	15	180
14	3	2	1	3	60	80	5	240
15	3	3	2	1	60	90	10	120
16	3	3	3	3	60	90	15	240
17	3	2	2	2	60	80	10	180
18	3	1	1	1	60	65	5	120
جمع	36	36	36	36	---	---	---	---
کد								

## 4-2- 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 Aminex HPX- 87P Column آنالیز شده و توسط دکتور RI در 40 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، تمام نتایج بر میزان گرم ماده جامد اولیه تقسیم شده و نتیجه به صورت درصد ماده‌ی استحصال شده به ازای هر گرم ماده‌ی اولیه، نمایش داده شد.

پاسخ‌ها (Y) و غلظت اسید (%) C، دما ( $T(^{\circ}C)$ )، زمان واکنش t (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 3 ضرایب مدل به دست آمده از جدول ANOVA را برای پاسخ‌های متفاوت نشان می‌دهد. مدل، داده‌های آزمایش را به خوبی پاسخ می‌دهد. شکل 2 تناسب بین داده‌های آزمایشی و نتایج مدل را نشان می‌دهد.

جدول 4 - ضرایب مدل ریاضی برای گلوکز، قندهای پنج کربنه، فورفورال و اسید استیک

	گلوکز	زایلوز	فورفورال	اسیداستیک
A <sub>0</sub>	-25.93	-2.757	-6.286	-1.045
A <sub>1</sub>	0.7059	0.177	-0.0596	0.26786
A <sub>2</sub>	0	0	0	0
A <sub>3</sub>	-4.23	-0.809	-1.763	-0.5010
A <sub>4</sub>	0.399	0.03867	0.1663	-0.0158
A <sub>5</sub>	-0.00915	-0.0019	0.0017	-0.0035
A <sub>6</sub>	0.00127	0.00025	0.000526	0.000752
A <sub>7</sub>	0.0905	0.0108	0.03365	0.01876
A <sub>8</sub>	-0.0005	0.00003	-0.00023	0.000143
A <sub>9</sub>	0.000156	-0.00037	-0.00029	0.000387
A <sub>10</sub>	-0.001153	-0.00086	-0.00127	-0.00126
A <sub>11</sub>	-0.00047	-0.000068	-0.0000838	-0.000015
A <sub>12</sub>	0.03045	0.00871	0.01381	0.000673
A <sub>13</sub>	-0.00236	-0.00054	-0.00095	-0.0004
A <sub>14</sub>	0.000569	0.000228	0.000553	0.0011

سخت‌تر مورد نیاز برای شکستن مولکول‌های سلولز و تبدیل گلوکز وجود دارد.

جدول 2 - ترکیب شیمیایی پوست سبز گردو

ترکیب	درصد جرمی
سلولز	21/5
همی سلولز	13/25
لیگنین	18/25
مواد استخراجی	26/07
خاکستر	20/93

جدول 3 - بازیافت گلوکز و قندهای پنج کربنه و شش کربنه از پوست سبز گردو در شرایط مختلف هیدرولیز

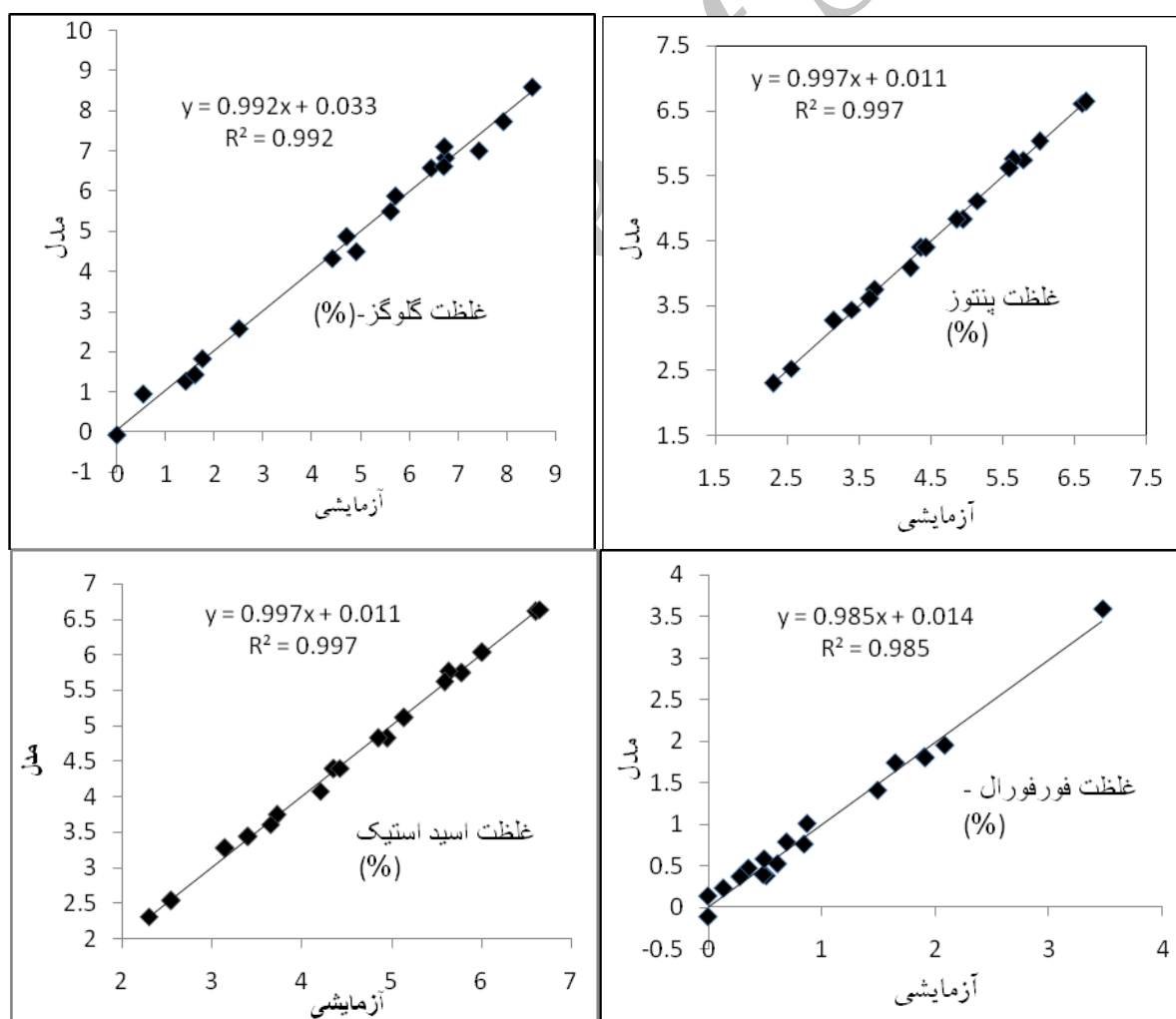
آزمایش	اسیداستیک (%)	فورفورال (%)	پنتوز (%)	گلوکز (%)
1	2.3	0.35	0.288	2.5
2	4.36	1.9	1.99	5.6
3	3.4	1.647	1.43	4.7
4	3.72	1.491	1.723	4.9
5	4.21	2.081	0.692	5.7
6	6.6	3.47	2.936	8.5
7	5.78	0.69	2.1	6.72
8	4.95	0.512	1.46	6.43
9	6.01	0.844	1.57	7.41
10	5.14	0.281	1.83	6.7
11	5.63	0.871	0.79	7.91
12	5.59	0.486	1.69	6.69
13	2.55	0	0	0
14	3.15	0	0	1.21
15	4.85	0.493	0.147	0.54
16	3.65	0.61	0	1.6
17	4.43	0.135	0.247	1.75
18	6.65	1.91	1.62	4.41

3-3- مدل ریاضی - ضرایب و پاسخ‌ها

مطابق آنچه که در قبل گفته شد رابطه 1 بر اساس مطالعات قبلی صورت گرفته در این زمینه (8،10) 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

همچنین غلظت گلوکز در آزمایش 6 به حداکثر خود (3.5%) می‌رسد در حالی که در آزمایش 13 این مقدار صفر است. همان طور که در شکل 4 مشهود است در محدوده‌ی زمانی مطالعه شده از زمان 120 تا 180 دقیقه 37٪ به غلظت گلوکز اضافه شده اما در فاصله‌ی زمانی بعدی 24٪ از آن کم می‌شود [به ترتیب 5.24، 7.18 و 5.42 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 5٪ به 10٪ کاهش 10 درصدی در غلظت گلوکز مشاهده می‌گردد، اما در فاصله‌ی بعدی 51٪ به آن اضافه می‌شود [به ترتیب 8.05، 7.33 و 11.134 درصد].

همان طور که در شکل 3 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 40٪، جزء جامد 8.2٪ و زمان 167 دقیقه ) از حداقل دما (65 °C) تا دمای متوسط (°C) فقط 11٪ به غلظت گلوکز اضافه می‌شود و در همین حدود افزایش در فاصله‌ی دمایی 80 تا 95 °C مشاهده می‌گردد (به ترتیب 5.88 – 6.56 و 7.33 درصد) اما در شرایط ثابت [ دما (°C) 80، جزء جامد 8.2٪ و زمان 167 دقیقه ] در اثر افزایش غلظت از 20٪ تا 40٪ به غلظت گلوکز 44٪ افزوده شده و با افزایش از 40٪ به 60٪ کاهش 65٪ در آن مشاهده می‌گردد [به ترتیب 4.54، 6.56 و 1.26٪].

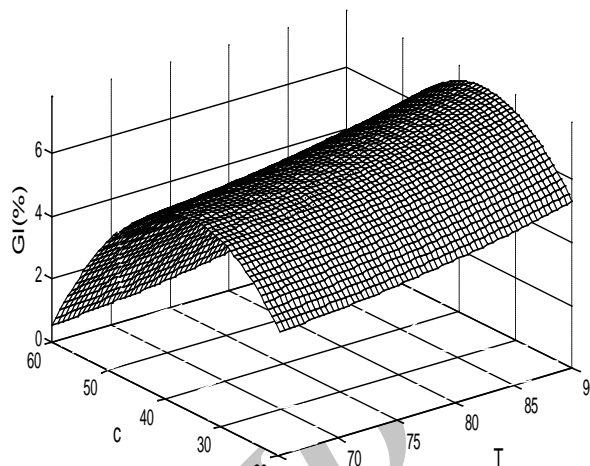


شکل 2 - نتایج مدل در مقایسه با داده‌های آزمایشی برای غلظت موادهای مختلف حاصل از هیدرولیز پوست سبز گردو

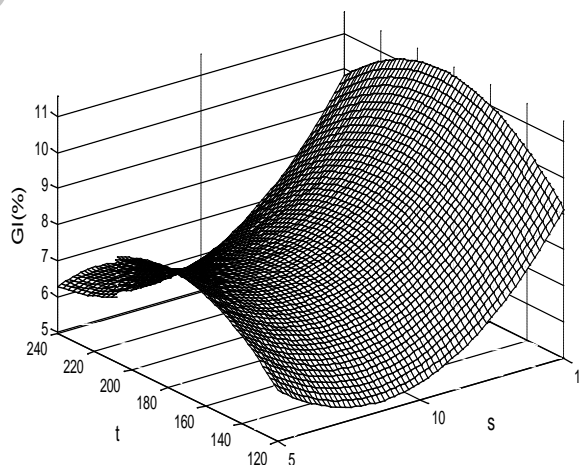
این چنین تجزیه و تحلیل مشابهی برای زایلان و قندهای پنج کربنه قابل انجام است ولی در ادامه، ترجیح داده شده که توجهی به وضعیت تولید بازدارنده‌ها علی‌الخصوص فورفورال که قدرت بازدارندگی بیش تری داشته و محصول تجزیه زایلان می‌باشد. زایلان به دلیل ساختار شکننده همی سلولز سریعاً تولید و در ادامه هیدرولیز به محصولات جانبی تجزیه می‌گردد. شکل‌های 5 و 6 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 35٪، جزء جامد 8.2٪ و زمان 167 دقیقه ] از حداقل دما ( $65^{\circ}\text{C}$ ) تا دمای متوسط ( $80^{\circ}\text{C}$ ) حدود 66٪ از غلظت فورفورال کم می‌شود و در کاهشی 44٪ در فاصله‌ی دمایی 80 تا  $95^{\circ}\text{C}$  مشاهده می‌گردد (به ترتیب 1.74 - 0.75 و 1.08 درصد) اما در شرایط ثابت [ دما ( $80^{\circ}\text{C}$ )، جزء جامد 8.2٪ و زمان 167 دقیقه ] در اثر افزایش غلظت از 20٪ تا 40٪ از غلظت فورفورال 56٪ کم شده و با افزایش از 40٪ به 60٪ کاهش 22٪ در آن مشاهده می‌گردد (به ترتیب 1.74، 0.76 و 0.59٪). همچنین غلظت فورفورال در آزمایش 6 به حداکثر خود (8.5٪) می‌رسد در حالی که در آزمایش 13 این مقدار صفر است.

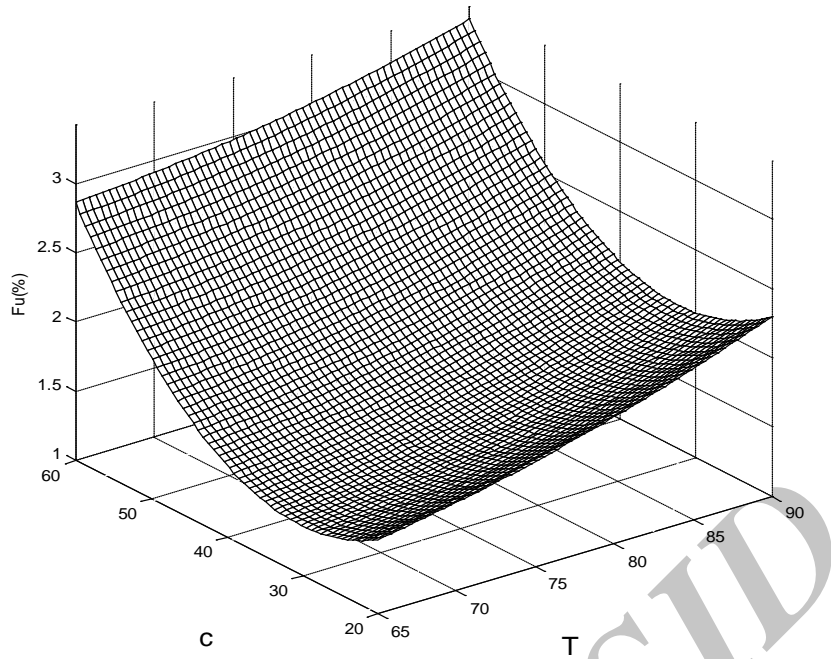
در شکل 6 می‌توان دید که در محدوده‌ی زمانی مطالعه شده از زمان 120 تا 180 دقیقه به غلظت گلوکز اضافه شده و در فاصله‌ی زمانی بعدی مجدد اضافه می‌شود (به ترتیب 0، 0.266 و 0.96 درصد) این، بدین معنی است که در اثر زمان زایلان تولیدی به محصولات بعدی تجزیه می‌گردد. این تغییر غلظت در اثر تغییر در جزء جامد به نوع دیگر مشاهده می‌شود. در اثر افزایش آن از 5٪ به 10٪ کاهش 10 درصدی در غلظت آن مشاهده می‌گردد، اما در فاصله‌ی بعدی 1.47٪ به آن اضافه می‌شود (به ترتیب 1.178، 1.05 و 2.60 درصد).



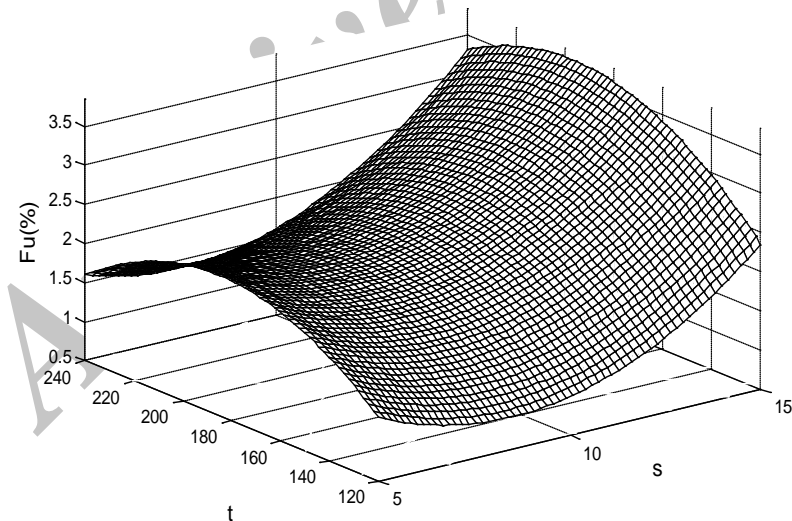
شکل 3 - پاسخ سطحی برای غلظت گلوکز در هیدرولیزات به صورت تابعی از دما و غلظت اسید برطبق مدل ( زمان واکنش 167 دقیقه و جزء جامد 8.2٪).



شکل 4 - پاسخ سطحی برای غلظت گلوکز در هیدرولیزات بصورت تابعی از جزء جامد و زمان برطبق مدل ( غلظت اسید 35٪ و دما  $87^{\circ}\text{C}$  درجه‌ی سانتی گراد).



شکل 5 - پاسخ سطحی برای غلظت فورفورال در هیدرولیزات به صورت تابعی از دما و غلظت اسید برطبق مدل ( زمان واکنش 167 دقیقه و جزء جامد 8.2٪).



شکل 6 - پاسخ سطحی برای غلظت فورفورال در هیدرولیزات بصورت تابعی از جزء جامد و زمان برطبق مدل ( غلظت اسید 35٪ و دما 87 درجه سانتی گراد).



## 4-3- بررسی صحت مدل

برای بررسی صحت مدل از دو آزمایش دیگر طراحی شده به صورت تصادفی استفاده گردید. جدول 5 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 5٪ می‌باشد و مدل تقریباً صحیح است.

## 3-5- 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 6 بهترین شرایط بهینه را برای بالاترین میزان گلوکز حاصل شده و سایر غلظت‌ها در این شرایط بهینه شده نشان می‌دهد. ما کزیمم مقدار گلوکز در مدل از قرار دادن شرایط مختلف در مدل و محاسبه‌ی میزان گلوکز حاصل به دست می‌آید.

## 4- 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 مجاسبه می‌باشد. شرایط بهینه با استفاده از مدل غلظت اسید 36٪، دمای 90 درجه سانتیگراد، جزء جامد 15٪ و زمان 175 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 5- نتایج حاصل از آزمایش‌های اثبات مدل

غلظت اسید(%)	دما (°C)	جزء جامد(%)	زمان دقیقه	مقایسه	غلظت گلوکز(%)	غلظت فوفورال(%)	غلظت اسیداستیک(%)	غلظت پنتوز(%)
40	80	10	180	مدل	6.81	0.725	4.92	1.39
40	90	15	240	آزمایشی	6.99	0.437	4.81	1.35
40	90	15	240	مدل	10.11	2.28	8.02	3.04
40	90	15	240	آزمایشی	10.62	2.26	8.01	3.04

جدول 6 - شرایط بهینه به دست آمده با استفاده از مدل

غلظت اسید(%)	دما(°C)	جزء جامد(%)	زمان دقیقه	غلظت گلوکز(%)	غلظت فوفورال(%)	غلظت اسیداستیک(%)	غلظت پنتوز(%)
36	90	15	175	12.72	3.178	6.44	2.92

- 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.

## 5- منابع

- 1- سلامت، ف.، کیوانی، س.، امامی، م.، امین، ا.، عدیمی، پ. 1385، بررسی اثر پوست سبز گردو در جلوگیری از رشد قارچ‌های میکروسکروم کانیس ترایکوفایتون متاگرون فایتیس، اپیدروم فایتون فلوگوزوم، اسپرژیلوس تایجس و کاندیدا نابلیکنس به روش دیلوشن، *مجله علمی علوم پزشکی دانشگاه آزاد اسلامی، دوره ۱۱ ششم، شماره ۴، 201-205.*
- 2- وضعیت تولید گردو در ایران و جهان. 1389، 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.