

کاربرد طراحی مرکب مرکزی در پژوهشهای صنایع سلولوزی: خمیرسازی باگاس با دی متیل فرمامید

Use of Central Composite Design in Cellulosic Industrial Research: Dimethyl Formamide Pulping of Bagasse

پژمان رضایتی چرانی^۱، جمشید محمدی روشنده^{۱*}، شهرام نوائی ارده^۱، محمد پورجوزی^۱،

حسین رسالتی^۲، سعید کاظمی نجفی^۳

۱ - گیلان (پردیس ۳)، دانشکده فنی دانشگاه تهران، صندوق پستی ۴۳۸۴۷۱۱۹

۲ - گرگان، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی، دانشکده علوم و صنایع چوب و کاغذ،

صندوق پستی ۴۹۱۳۲۱۵۷۳۹

۳ - مازندران، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی دانشگاه تربیت مدرس، صندوق پستی ۴۶۴۱۴/۴۳۵۶

دریافت: ۸۳/۹/۱۷، پذیرش: ۸۴/۶/۲۷

چکیده

خمیرسازی باگاس به روش حلال آلی با استفاده از طراحی مرکب مرکزی که نوعی طراحی فاکتوریل دو سطحی است، انجام شد. این طراحی شامل سه متغیر خمیرسازی (دما: ۱۹۰ و ۲۱۰°C، زمان: ۱۲۰ و ۱۸۰ min، حلال آلی: ۴۰ و ۶۰ درصد دی‌متیل فرمامید) است. خواص خمیر کاغذ بدست آمده به کمک نرم‌افزار آماری (Minitab۱۴) و روابط رگرسیون خطی چندگانه بررسی، تجزیه و تحلیل شد. مقادیر بهینه متغیرهای وابسته حاصل بدین شرح است: ۸۰/۲۹ درصد بازده، ۹۶/۶۶ درصد هولوسولولوز، ۸۲/۲۹ درصد آلفا سلولوز، ۲۷/۱۱ درصد کمترین عدد کاپا، ۱/۴۲۷ درصد خاکستر، ۲/۵۵ درصد مواد استخراجی محلول در اتانول - دی کلرومتان و ۶/۹۱ درصد قدرت اسیدی پساب. بر اساس نتایج خمیرهای دارای خواص فیزیکی و شیمیایی قابل قبول در دمای ۲۱۰-۲۰۰°C برای مدت زمان ۱۵۰ و ۴۰ تا ۶۰ درصد دی‌متیل فرمامید می‌تواند بدست آید. همچنین، نتایج نشان می‌دهد که روش معرفی شده برای تهیه خمیر کاغذ با بازدهی در حد فرایند سولفیت خنثی و حتی بیشتر از آن بکار گرفته می‌شود. خمیرسازی باگاس تا بازده حدود ۵۵/۵ درصد با عدد کاپای کم (حدود ۳۵) به سهولت انجام می‌شود. بررسیهای محاسباتی نشان می‌دهد دمای پخت مهمترین عامل اثرگذار در مقایسه با زمان پخت و درصد دی‌متیل فرمامید است.

واژه‌های کلیدی

طراحی مرکب مرکزی،
طراحی فاکتوریل، رگرسیون چندگانه،
دی متیل فرمامید، باگاس

مقدمه

پژوهشگران با توجه به شرایط وقت خود به طور پراکنده و گسسته به تنظیم طرح پژوهشی و انجام آن اقدام می‌کنند. به عنوان مثال در پژوهشهای صنایع سلولوزی - تهیه خمیر و کاغذ، در مورد خمیرسازی مواد لیگنوسولولوزی با سودا (سدیم هیدروکسید) به همراه افزودنیهای

امروزه در عرصه‌های مختلف علمی، پژوهشگران زیادی در حال پژوهش‌اند. روشن است که این پژوهشها باید در مسیر سازمان یافته‌ای هدایت شوند. ولی، در عمل به دلیل محدودیتهایی چون مدت زمان پژوهش، مخارج و هزینه پژوهشها و عدم وجود برنامه‌های مدون پژوهشی، ناگزیر

Key Words

central composite design,
factorial design, multiple regression,
dimethyl formamide, bagasse

چون آنتراکینون، پژوهش‌های گسترده‌ای انجام شده است. با این حال به دلیل عدم وجود هماهنگی پایه و پیروی از مسیری پیوسته، نمی‌توان تحلیل قطعی در رابطه با کاربرد آنتراکینون از لحاظ مختلف در این بخش ارائه داد و تنها می‌توان به همان محدوده تعریف شده مورد پژوهش محقق اکتفا کرد. بنظر می‌رسد نقایص یاد شده از عوامل چندی ناشی شوند که یکی از مهمترین آنها مربوط به عدم آشنایی پژوهشگران به طراحی آزمایش است که در همان مراحل آغاز پژوهش، پژوهشگر باید به طور کامل تهیه و تنظیم کند. در حال حاضر روش‌های طراحی آزمایش متفاوتی در علوم مختلف بکار گرفته می‌شود که یکی از مهمترین آنها طراحی فاکتوریل است. این روش در پژوهش‌های صنایع سلولوزی توسط بیشتر پژوهشگران استفاده می‌شود. در روش یاد شده اگر آثار سه متغیر مستقل روی متغیرهای وابسته بررسی شود طبق رابطه مربوط به طراحی فاکتوریل باید ۲۷ نوع شرط آزمایش تعریف شود که به منظور امکان تحلیل آماری نتایج، نیاز به حداقل سه تکرار برای هر کدام از شرایط آزمایش‌های یاد شده است. بدین ترتیب پژوهشگر باید ۸۱ مرتبه (۳×۳×۳) اقدام به انجام آزمایش کند تا بتواند به نتیجه حاصل از آزمایشها دست یابد. حال برای بررسی خصوصیات مرحله قبل نیز با توجه به ۲۷ حالت و سه تکرار (در حالتی که بعضی از تکرارها متفاوت باشند) پژوهشگر باید برای دستیابی به نتایج قابل قبول آزمایش‌های زیادی انجام دهد که بدون شک این حجم کاری نیازمند زمان پژوهش و هزینه زیادی خواهد بود. بنابراین، با توجه به هزینه زیاد و وقت گیر بودن بطور عمومی پژوهشگران تمایل ندارند تعداد متغیرهای اثرگذار (عوامل مستقل) بیش از دو مورد را بررسی کنند، گاهی مشاهده شده است که تنها به بررسی یک عامل اکتفا کرده، بقیه عوامل را ثابت در نظر گرفته‌اند و ادامه پژوهش را به گذشت زمان می‌سپارند تا روزی فردی علاقمند تغییرات عواملی که قبلاً ثابت فرض شده بودند در شرایطی که عوامل متغیر در پژوهش قبلی، ثابت فرض شوند، بررسی کند. این موضوع به دلیل وجود اختلاف خطا در اشخاص و وسایل اندازه‌گیری، بی‌تردید در نتایج نهایی مؤثر خواهد بود. البته در حالتی که عوامل مؤثر اولیه چهار مورد باشند، با توجه به مطالب یاد شده ممکن است آن موضوع پژوهشی هیچ‌گاه جمع‌بندی و به نتیجه نهایی نرسد. بنابراین، پژوهشگران جهان با کمک آمار و ریاضیات به بررسی این موضوع پرداختند و طراحیهای آزمایش دیگری به نام طراحیهای مرکب مرکزی (central composites designs) را ارائه دادند که همان روش‌های فاکتوریل ساده شده است [۱].

در واقع با خلاصه‌سازی روابط بین عوامل مستقل اثرگذار، اقدام به کاهش تعداد حالات آزمایش کردند، در گام بعدی با کمک نرم‌افزارهای

مناسب، روابط بین این متغیرهای مستقل را با متغیرهای وابسته بررسی کردند. Minitab و SPSS از جمله نرم‌افزارهایی هستند که برای این منظور استفاده می‌شوند. امروزه در پژوهش‌های صنایع سلولوزی، تأمین مواد لیگنوسلولوزی بویژه برای صنایع کاغذسازی کشور یکی از موضوعات مهم است. با افزایش چشمگیر جمعیت و نیاز روزافزون به استفاده از کاغذ و محصولات سلولوزی از یک طرف و تخریب شدید جنگلها و منابع تجدید شونده از طرف دیگر، رویکرد گسترده‌ای به استفاده از الیاف غیرچوبی شده است. البته لازم به توضیح است که در کشورهای غنی از الیاف چوبی، عمده خمیر کاغذ از منابع چوبی تهیه شده و منابع غیر چوبی سهم بسیار ناچیزی را شامل می‌شوند. ولی، در کشورهای فقیر از نظر منابع چوبی، منابع غیر چوبی برای تولید خمیر و کاغذ بسیار مورد توجه است. از آنجا که ایران از لحاظ منابع چوبی در زمره کشورهای فقیر جهان قرار دارد، جنگلهای صنعتی شمال کشور توان پاسخگویی به نیاز روزافزون صنایع خمیر و کاغذ را ندارند. بنابراین، یافتن جایگزین مناسبی از سایر مواد لیگنوسلولوزی برای این منابع ضروری است. راهکار بهره‌گیری از حداقل ۵۰ درصد الیاف سلولوزی مورد نیاز صنایع کاغذ و مقوای کشور از راه توسعه سطح زیر کشت نیشکر به دلیل آب و هوای گرم و خاک نسبتاً مناسب در جنوب کشور راهکاری اقتصادی و قابل اجراست که از سالها قبل مطرح شده است. با توجه به آن که تفاله نیشکر محصولی دور ریز و فرعی تولید شکر است و در صورت عدم تولید خمیر یا محصولات جنبی باید سوزانده شود. بنابراین، قیمت تولید خمیر کاغذ از آن به هر شکل که محاسبه شود در مقایسه با خمیر حاصل از چوب به مراتب ارزانتر خواهد بود (هزینه خمیر تولیدی از باگاس حداقل ۴ برابر کمتر از هزینه خمیر تولیدی از چوب از نظر مواد اولیه است). بنابراین، بخش مهمی از برنامه تأمین مواد اولیه صنایع چوب و کاغذ کشور باید بر اساس توسعه هر چه بیشتر سطح زیر کشت نیشکر تنظیم شود. حمایت مالی دولت، بخش خصوصی و حتی بکارگیری سرمایه‌گذاری خارجی برای تسریع در اجرای طرح‌های یاد شده و افزایش هر چه بیشتر سطح زیر کشت نیشکر از ضروریات تحقق اهداف صنایع چوب کشور است [۲].

با توجه به موارد یاد شده باگاس یکی از مهمترین و اصلی‌ترین ماده لیگنوسلولوزی برای تهیه کاغذ و دیگر فراورده‌های سلولوزی مورد نیاز کشور در سالهای آینده محسوب می‌شود، طبق آمار فائو [۳] در سال ۲۰۰۳ در رابطه با ایران، میزان سطح زیر کشت نیشکر ۴۱ هزار هکتار بوده که برای تولید حدود ۱۶۴ هزار تن خمیر کاغذ مورد استفاده صنایع مربوط قرار می‌گیرد. بنابراین لازم است، فرایندهای نوین و پیشرفته تولید خمیر و کاغذ از این ماده بررسی شود. به طور کلی گستره وسیعی

بزرگ و خیلی کوچک باگاس (این ذرات هنگام پخت به دلیل تفاوت زیاد ضخامت ایجاد مشکل می کنند) به کمک غربال برای انجام آزمایشها آماده شد. برای تعیین درصد مواد شیمیایی تشکیل دهنده باگاس آن را به وسیله آسیاب آزمایشگاهی به شکل پودر درآورده سپس، به کمک الکهای آزمایشگاهی با منافذ استاندارد غربال شد. البته تهیه پودر باگاس مورد نیاز طبق استاندارد TAPPI T275cm-85 انجام شد [۶]. بدین منظور حدود ۳۰۰ g باگاس به وسیله آسیاب آزمایشگاهی به پودر تبدیل شد. برای اندازه گیری سلولوز و لیگنین از پودر عبوری از الک با مش ۴۰ و برای باقیمانده از الک با مش ۸۰ استفاده شد، برای تعیین مقدار مواد استخراجی و خاکستر بخشی از پودر عبور کرده از الک با مش ۴۰ و برای باقیمانده الک با مش ۶۰ بکار گرفته شد. اندازه گیری مقدار سلولوز، لیگنین، مواد استخراجی و خاکستر با سه مرتبه تکرار برای هر کدام انجام شد. ترکیب شیمیایی باگاس مصرفی در این پژوهش با استفاده از روشهای متداول چون سلولوز به روش نیتریک اسید، هولوسولوز به روش وایز و همکاران [۷]، آلفاسولوز، لیگنین و مواد استخراجی نیز مطابق روشهای استاندارد TAPPI ۲۰۰۰-۲۰۰۲ به ترتیب با ۹۹-۲۰۳cm-T، ۹۸-۲۲۲cm-T و ۹۷-۲۰۴cm-T محاسبه شد [۱۰-۸].

دستگاهها

در این پژوهش، از هضم کننده کوچک (mini digester) ۲۱ لیتری آزمایشگاهی (از جنس استیل ۳۲۱)، گرم کن الکتریکی، موتور محرک و دستگاههای اندازه گیری دما و فشار، همزن آزمایشگاهی طبق استاندارد TAPPI T ۲۴۸ sp-۰۰ [۱۱] و pH متر الکتریکی مدل SP-۷۰۱ ساخت شرکت SUNTEX برای اندازه گیری قدرت اسیدی مایع حاصل از پخت استفاده شد.

روشها

روش خمیرسازی

در این پژوهش، برای هر خمیرسازی ۲۰۰ g باگاس غربال شده بر مبنای وزن خشک (دارای ۹/۵۶ درصد رطوبت)، توزین و داخل هضم کننده ریخته شد. سپس، به آن حلال پخت اضافه و درب آن بسته شد. نسبت حلال پخت به وزن خشک باگاس ده به یک ($L/W = 10$) ثابت در نظر گرفته شد. پس از این که هضم کننده با باگاس و حلال پخت پر شد، سامانه در شرایط عملیاتی (جدول ۱) گرم شد.

در مجموع با توجه به تعداد شرایط پخت و سه مرتبه تکرار، ۴۵ پخت آزمایشگاهی انجام شد. هر کدام از خمیرهای پخته شده تا حذف کامل مایع پخت با آب داغ شستشو و سرانجام با همزن آزمایشگاهی فیبرزدایی

از حلالهای آلی شامل الکلها، کتونها، گلیکولها، استرها و اسیدهای آلی به منظور لیگنین زدایی مواد لیگنوسلولوزی در فرایندهای خمیرسازی اورگانوسلو (organosolv) استفاده می شوند.

مهمترین حلالهایی استفاده شده الکلهای آلیفاتیک با وزن مولکولی کم اند که به لحاظ ارزانی مورد توجه صنایع قرار گرفته اند. در سال ۱۹۹۲ دو فرایند خمیرسازی به روش حلال آلی شامل اورگانوسل با حلال آلی متانول - آنتراکینون - باز و دیگری فرایند اسام (Asam) با حلال متانول و سولفیت در مقیاس کامل (صنعتی) استفاده شدند. البته بعدها خمیرسازی استوسلو (Acetosolv) با حلال پخت استیک اسید و خمیرسازی میلوکس (Milox) با حلال پخت پروکسی فرمیک اسید نیز در مقیاس نیمه صنعتی مورد بهره برداری قرار گرفتند [۴].

متأسفانه الکلها به عنوان حلالهایی با نقطه جوش کم، در مرحله پخت مواد لیگنوسلولوزی فشار زیادی ایجاد می کنند. از طرف دیگر این حلالها دارای خاصیت بالقوه آتشگیری نسبتاً زیادی هستند. برای حل مشکلات یاد شده، صنایع مربوط نیازمند صرف هزینه زیادی برای کنترل این دو هستند. بنابراین، این دو مشخصه از مهمترین عوامل توقف توسعه فرایندهای یاد شده است. از طرف دیگر حلالهایی با وزن مولکولی زیاد مثل اتیلن گلیکول که در فشار کم عمل می کنند، انرژی زیادی برای رسیدن به دمای مورد نیاز پخت مواد لیگنوسلولوزی نیاز دارند و بازیابی مایع پخت آنها نیز مشکل است [۵].

با این توصیف حلال آلی جدیدی (دی متیل فرماید) با توجه به نتایج جالب اولیه آزمایشگاهی انتخاب و پخت باگاس با آن انجام شد و آثار آن روی خواص خمیر حاصل از روش طراحی آزمایش CCF با کمک روابط رگرسیون مناسب بررسی شد. در این پژوهش، سعی شده روش استفاده از CCF به عنوان طراحی آزمایش در خمیرسازی باگاس با حلال آلی DMF (دی متیل فرماید) توضیح و ضمن بررسی نتایج حاصل با روابط رگرسیونی، روش بکارگیری آن نیز توضیح داده شود.

تجربی

مواد

باگاس مورد استفاده در این پژوهش، به عنوان ماده اولیه لیگنوسلولوزی، به مقدار کافی از همان باگاس مورد مصرف کارخانه کاغذسازی پارس هفت تپه به شکل تصادفی تهیه شد. به این ترتیب که نمونه های باگاس جمع آوری شده ابتدا به ۹ قسمت تقسیم و سپس از هر قسمت به مقدار مساوی برداشته شد، بعد از همزدن کامل و جدا کردن اجزای خیلی

جدول ۱ سطوح تغییرات شرایط پخت باگاس با دی متیل فرمامید.

سطوح	DMF (%)	دما (°C)	زمان (min)
پایین (حداقل یا کوتاه)	۴۰	۱۹۰	۱۲۰
متوسط (میانه)	۵۰	۲۰۰	۱۵۰
بالا (حداکثر یا طولانی)	۶۰	۲۱۰	۱۸۰

شد. سپس، ترکیب خمیرهای بدست آمده با استفاده از استانداردهای مربوط در TAPPI تجزیه شد [۱۲،۱۳].

طراحی آزمایش

طراحیهای مرکب مرکزی برای اندازه گیری اثرات سطوح تغییرات عوامل مستقل اثرگذار، با استفاده از مدل درجه دو بکار می روند. طراحیهای مرکب مرکزی مشابه طراحی فاکتوریل خلاصه شده ای است که به وفور توسط پژوهشگران در طراحی آزمایش پژوهشی گوناگون استفاده می شود. طراحی فاکتوریل در واقع ترکیب همه حالات ممکن متغیرهای مستقل با هم است که روی متغیر وابسته به تنهایی به شکل

مستقیم، نمایی و مشترک (آثار متقابل) اثر می گذارند. اما، به دلیل مشکلات این طراحی (در بخش مقدمه توصیف شد) در سال ۱۹۹۱ پژوهشهایی [۱۴] برای ساده سازی طراحی فاکتوریل انجام و منجر به ابداع طراحی مرکب مرکزی شد. ساختار کلی طراحی های مرکب مرکزی به دو گروه طراحی ویلسون (Box-Wilson Central Composite Designs, BWCCD) و طراحی بنکن (BBD و Box-Behnken Designs) دسته بندی می شوند [۱]. روشهای BWCCD با توجه به تعریف شرایط هر سطح، به سه مدل CCI, CCF و CCC دسته بندی شده است (جدول ۲) که در شکل ۱ نمایی کلی از آنها معرفی شده است. یکی از این روشهایی که بیشتر مورد توجه پژوهشگران صنایع سلولوزی جهان قرار گرفته است و به جهاتی برای این شاخه از پژوهشها اصلاح شده است، روش CCF است [۲۰-۱۵].

شکلهای او ۲ و جدول ۲ به روشنی اختلاف روشهای CCD را با یکدیگر نشان می دهند. در جدول ۲، نمونه های ۱ تا ۸ مربوط به نقاط فاکتوریل است (نقاط گوش مکعب فضایی)، نمونه های ۹ تا ۱۴ مربوط به نقاط ستاره ای (مرکز وجوه مکعب فرضی) و ۱۵ تا ۲۰ نیز مربوط به نقاط مرکزی توصیه شده برای سامانه است. طبق این روش باید ابتدا محدوده مورد بررسی متغیرهای مستقل تعیین و مقادیر حداکثر، حداقل و

جدول ۲ مقایسه ساختاری طراحیهای مرکب مرکزی (CCI), CCF, CCC و BBD برای سه عامل فرضی اصلی.

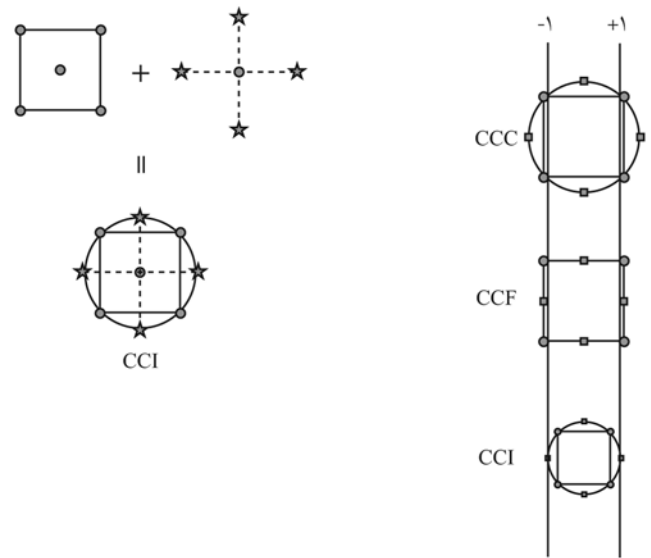
CCC (CCI)				CCF				BBD			
تکرار	X _۱	X _۲	X _۳	تکرار	X _۱	X _۲	X _۳	تکرار	X _۱	X _۲	X _۳
۱	-۱	-۱	-۱	۱	-۱	-۱	-۱	۱	-۱	-۱	۰
۱	+۱	-۱	-۱	۱	+۱	-۱	-۱	۱	+۱	-۱	۰
۱	-۱	+۱	-۱	۱	-۱	+۱	-۱	۱	-۱	+۱	۰
۱	+۱	+۱	-۱	۱	+۱	+۱	-۱	۱	+۱	+۱	۰
۱	-۱	-۱	+۱	۱	-۱	-۱	+۱	۱	-۱	۰	-۱
۱	+۱	-۱	+۱	۱	+۱	-۱	+۱	۱	+۱	۰	-۱
۱	-۱	+۱	+۱	۱	-۱	+۱	+۱	۱	-۱	۰	+۱
۱	+۱	+۱	+۱	۱	+۱	+۱	+۱	۱	+۱	۰	+۱
۱	-۱/۶۸۲	۰	۰	۱	-۱	۰	۰	۱	۰	-۱	-۱
۱	۱/۶۸۲	۰	۰	۱	+۱	۰	۰	۱	۰	+۱	▶▶
۱	۰	-۱/۶۸۲	۰	۱	۰	-۱	۰	۱	۰	-۱	+۱
۱	۰	۱/۶۸۲	۰	۱	۰	+۱	۰	۱	۰	+۱	+۱
۱	۰	۰	-۱/۶۸۲	۱	۰	۰	-۱	۳	۰	۰	۰
۱	۰	۰	۱/۶۸۲	۱	۰	۰	+۱	-	-	-	-
۶	۰	۰	۰	۶	۰	۰	۰	-	-	-	-
مجموع نمونه = ۱۴ + ۶				مجموع نمونه = ۱۴ + ۶				مجموع نمونه = ۱۵			

میانگین متغیرهای مستقل مشخص شود. در این طراحی برای تعیین شرایط ترکیب متغیرهای مستقل از معادله (۱) استفاده شده است [۱۵]:

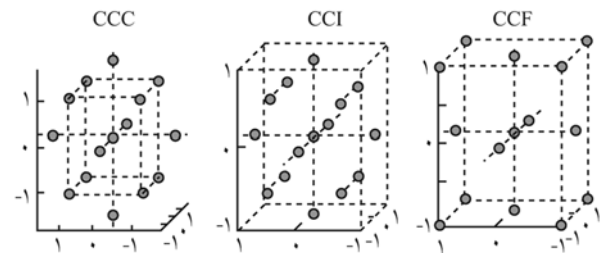
$$N = 2^{k-p} + 2k + n_c \quad (1)$$

در این معادله 2^{k-p} حالت ترکیب مقادیر حداکثر و حداقل متغیرها با یکدیگر و 2^k حالت ترکیب مقادیر حداکثر و حداقل هر کدام از محدوده‌های متغیرهای مستقل مورد بررسی با مقادیر میانی بقیه متغیرهای مستقل به عنوان نقاط ستاره‌ای، n_c تعداد نقاط مرکزی (در حالت عدم نیاز به تکرار نقطه مرکز را باید حتماً بیش از یک تکرار در نظر گرفت)، p مقدار ثابت و k تعداد متغیرهای مستقل است به طوری که اگر $P = 0 \rightarrow K \leq 5$ است، ولی اگر $P = 1 \rightarrow K > 5$ خواهد بود. همان طور که ملاحظه می‌شود با این روش برای پژوهشی با سه متغیر مستقل در صورت استفاده از یک نقطه مرکزی نیاز به ۱۵ نوع آزمایش $(1+6+8)$ است که نسبت به طراحی فاکتوریل که نیاز به ۲۷ شرط آزمایش دارد، ۱۲ نمونه یا حالت ترکیب متغیرهای مستقل کم دارد. البته لازم به توضیح است که نتایج بدست آمده از طراحی فاکتوریل بی‌تردید دقیقتر از طراحی مرکب مرکزی خواهد بود. ولی، بر اساس مطالعات انجام شده روش CCF بر اساس استفاده از همان نمونه طراحی فاکتوریل تنظیم شده است و تنها نقاطی که حالات دیگر ترکیب متغیرها با یکدیگر می‌تواند پوشش دهد، حذف شده است که این نقاط اثر چندانی در نتایج نهایی ندارند. به بیان ساده‌تر اگر سه متغیر مستقل با سه سطح (حداکثر، میانی و حداقل) وجود داشته باشد که با روشهای بهنجار کردن نیاز به یکسان سازی واحدها و مقادیر متغیرها باشد، می‌توان یک مکعب (شکل ۱) در فضا تصور کرد که یک حالت مربوط به ترکیب مقادیر میانی، همان مرکز مکعب بوده و $2k$ حالت، مربوط به ترکیب مقادیر سطوح شش گانه مکعب است (مقادیر حداکثر یا حداقل متغیرها با مقادیر میانی بقیه متغیرها) و 2^{k-p} حالت نیز ترکیب (مقادیر حداکثر و حداقل) متغیرها با هم در ۸ گوش مکعب فرضی خواهد بود. قطر این مکعب به عنوان محدوده تأثیر قلمداد می‌شود. اگر در یک گوشه مقدار متغیری حداکثر باشد (با توجه به مقدار مرکزی که همان میانگین مقادیر حداکثر و حداقل است) باید در گوشه دیگر مقدار آن متغیر حداقل باشد. بنابراین، کل مشاهدات (آزمایشها) با استفاده از سه متغیر مستقل (دما، زمان، نسبت DMF به آب) از معادله (۱) محاسبه می‌شود که نیاز به ۱۵ نمونه خمیرسازی خواهد بود (شکل ۳ و جدول ۳).

پس از اقدام به آزمایش و بدست آوردن نتایج مربوط به متغیرهای وابسته، برای بررسی آماری و استفاده از مدل‌های رگرسیون برای بررسی آثار متغیرهای مستقل نیاز به یکسان سازی مقادیر و واحدهاست.

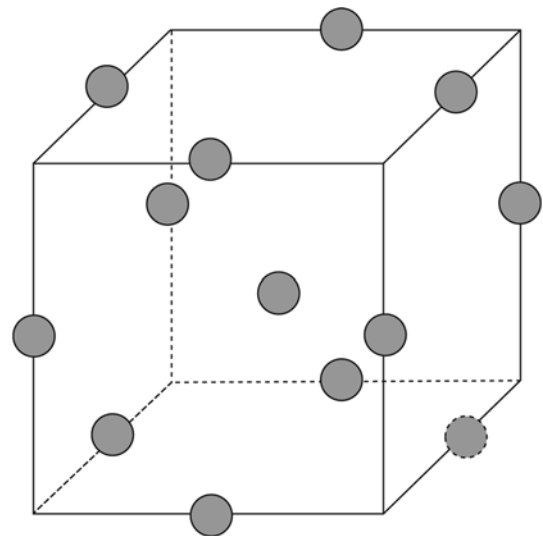


(الف)



(ب)

شکل ۱: نمایی از سطوح نمونه‌گیری در روشهای CCC، CCI و CCF [۱۵]: (الف) دوبعدی و (ب) سه بعدی.



شکل ۲: نمایی از سطوح نمونه‌گیری در روش BBD [۱].

جدول ۳ سطوح انتخاب شرایط پخت.

شماره سطوح	متغیرهای پخت		
	C	t	T
۱	+۱	+۱	-۱
۲	+۱	+۱	+۱
۳	-۱	+۱	+۱
۴	-۱	-۱	+۱
۵	-۱	-۱	-۱
۶	+۱	-۱	-۱
۷	+۱	-۱	+۱
۸	-۱	+۱	-۱
۹	۰	۰	+۱
۱۰	+۱	۰	۰
۱۱	+۱	۰	۰
۱۲	۰	۰	-۱
۱۳	-۱	۰	۰
۱۴	۰	-۱	۰
۱۵	۰	۰	۰

درجه دو معادلات را کاهش می دهد [۱۵]. بنابراین، مقادیر متغیرهای مستقل از ۱- تا ۱+ با استفاده از معادله (۲) به منظور امکان مقایسه مستقیم ضرایب و تجسم آثار تغییرات متغیرها به طور انفرادی و متقابل روی متغیرهای وابسته بهنجار شد:

$$X_n = 2 \frac{X - X_{\text{mean}}}{X_{\text{max}} - X_{\text{min}}} \quad (2)$$

پس از بهنجار کردن مقادیر متغیرهای مستقل، می توان اقدام به بررسی آماری و محاسباتی کرد. در این مرحله اولین گام بررسی معنی دار بودن آثار و نوع آنها (مستقل، متقابل و نمایی) است که باید ابتدا مقادیر متغیرهای مستقل به تمام حالاتی که ممکن است اثر داشته باشند، نوشته شود، سپس معنی دار بودن آثار آنها روی هر متغیر وابسته بررسی شود (آزمون F). به منظور برآورد آثار عوامل مستقل روی عوامل وابسته از یک معادله درجه دو (۳) یا درجه سه (۴) استفاده می شود [۱]:

$$Z = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 \quad (3)$$

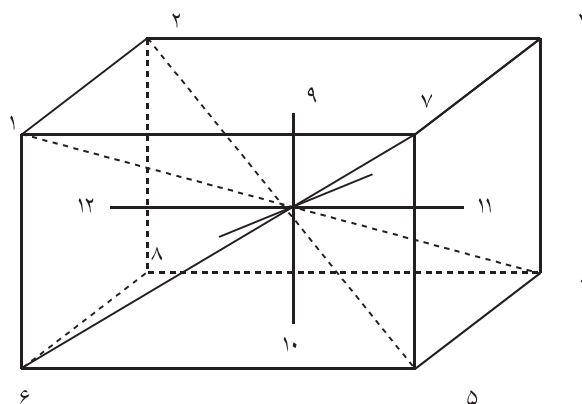
در رابطه با خمیرسازی با مواد لیگنو سلولوزی معادله درجه ۲ برای کسب نتایج مناسب کافی است [۱۵، ۱۸، ۲۱]. بنابراین، نتایج خمیرسازی با یک معادله درجه دو هماهنگ می شوند:

$$Z = \text{quadratic model} + b_{123}x_1x_2x_3 + b_{112}x_1^2x_2 + b_{113}x_1^2x_3 + b_{122}x_1x_2^2 + b_{112}x_1^2x_2 + b_{223}x_2^2x_3 + b_{233}x_2x_3^2 + b_{111}x_1^3 + b_{222}x_2^3 + b_{333}x_3^3 \quad (4)$$

$$Z = a + bX_T + cX_t + dX_D + eX_T^2 + fX_t^2 + gX_D^2 + hX_TX_t + iX_TX_D + jX_tX_D$$

که Z مشخص کننده نوع متغیرهای وابسته خمیر کاغذ مانند بازده (YI) و X_T ، X_t و X_D نیز مقادیر بهنجار شده دما، زمان و درصد DMF و a و j مقادیر ثابت معادله اولیه فرضی اند.

مقادیر پرت داده ها قبل از رگرسیون گیری باید از مجموعه در محدوده مشخص انحراف از معیار حذف شوند یا مورد بررسی قرار گرفته، علت یابی شود. در این حالت، باید داده ها طوری تنظیم و تبدیل شوند که حالت بهنجار داشته باشند. زیرا این نقاط می توانند اثر زیادی در کاهش توانایی مدل در برآورد داده ها ایفا کنند، مقدار خطای برآورد (S) را افزایش دهند. بنابراین، در این پژوهش بهنجار بودن داده ها بررسی شد، با ترسیم منحنی و با آزمون تک نمونه ای T (one sample T Test) پراکندگی داده ها در محدوده سه برابر انحراف از معیار بررسی و از



شکل ۳ نمایی از موقعیت سطوح طراحی مرکب مرکزی و متغیرهای پخت.

زیرا، با توجه به همجنس نبودن متغیرهای مستقل در حالت استفاده از اعداد خام به دلیل یکسان نبودن واحدهای متغیرهای مستقل، مدل رگرسیونی بدست آمده به هیچ وجه قابل استناد و تفسیر نخواهد بود. بنابراین، مقادیر متغیرهای مستقل باید قبل از استفاده برای بررسی مدل رگرسیونی بهنجار (normalize) شوند. عمل بهنجار کردن منتج به برآورد دقیقتر ضرایب رگرسیون شده و روابط بین عبارتهای خطی و

مرحله دوم افزایش می یابد، C-p به تعداد عوامل پیش بینی کننده در مدل نزدیک می شود. شاخصهای آماری یاد شده به طور همزمان استفاده می شوند، به طور عمومی این شاخصها نشان می دهند که مرحله دوم دارای پیش بینی کننده هایی است که مدل را بهتر برآورد می کنند. البته اگر از مرحله اول به دوم Press افزایش و R کاهش یابد نشان دهنده این موضوع است که مدل برای برآورد اطلاعات ممکن است خیلی مناسب نباشد [۲۲، ۲۳].

این روش در مرحله نخست مدل رگرسیون خطی را ارائه می دهد، سپس متغیر x_1 و به دنبال آن بقیه متغیرها (بر اساس مقدار آلفا) وارد می شوند. بنابراین، بهترین مدل به طور مرحله ای وارد، سپس خارج یا باقی می ماند و در نهایت بهترین مدل ارائه می شود. علاوه بر آماره های یاد شده برای ارزیابی مدلها، در این روش مقادیر آماره های t و p نیز برای هر مرحله محاسبه و گزارش می شود. مقدار آماره t فرض صفر بودن ضرایب رگرسیون را آزمایش می کند که با توجه به مقدار آماره p بررسی می شود. وقتی مقادیر آماره p مربوط به آزمون t کمتر از $0/005$ باشد مؤید معنی دار بودن ضرایب رگرسیون هر متغیر مستقل در این پژوهش است. به عبارتی، به احتمال بیش از $99/5$ درصد متغیر مربوط در مدل وجود دارد. بنابراین، اگر مقدار آماره p بیشتر از $0/005$ باشد توصیه می شود آن متغیر در مدل آورده نشود. از مقدار آماره p با توجه به مقدار آماره آلفا مشخص می شود که آیا پیش بینی کننده وارد یا از مدل حذف شده است. همچنین، مدلی باید انتخاب کرد که C_p آن کوچکتر و نزدیک به p (تعداد پارامتر موجود در مدل) باشد. اگر مدل مناسب باشد (با داده ها بخوبی تطبیق کند)، در این حالت مقدار مورد انتظار C-p تقریباً معادل p است. مقدار کوچک C-p نشانگر آن است که مدل در برآورد ضرایب رگرسیون واقعی و پیش بینی پاسخهای آینده، نسبتاً دقیق (با واریانس کوچک) است. این دقت با اضافه کردن متغیرهای بیشتر بهبود نمی یابد [۲۳].

نتایج و بحث

ترکیب شیمیایی باگاس

تجزیه شیمیایی باگاس به منظور تعیین ترکیب شیمیایی آن شامل سلولوز، هولو سلولوز، آلفا سلولوز، لیگنین، مواد استخراجی و خاکستر انجام شده است. مقادیر ترکیبات موجود در باگاس در جدول ۴ نشان داده شده است. از مقایسه این مقادیر با مقادیری که توسط پژوهشگران دیگر بدست آمده است، تفاوت چندانی مشاهده نشد [۲۴]. باگاس دارای

بهنجار بودن داده ها، اطمینان حاصل شد. سپس، قبل از اقدام به رگرسیون گیری، عوامل مستقل به طوری که روی عوامل وابسته تأثیر می گذارند تبدیل و در ستونهای مجزا نوشته شد. حال برای انتخاب مدل، به طور کلی سه روش رگرسیون معمولی، روش بهترین رگرسیون زیرمجموعه ها و رگرسیون گام به گام وجود دارد. از همه این روشها می توان استفاده کرد. هر کدام از روشهای یاد شده برای موارد خاصی استفاده می شود. در این پژوهش، از روش رگرسیون گام به گام استفاده شده است. نرم افزار Minitab سه روش متداول رگرسیون گام به گام استاندارد (ورود و خروج متغیرها)، انتخاب پیشرو (افزودن متغیرها) و حذف پسرو (برداشتن متغیرها) را ارائه می دهد که در این پژوهش از روش نخست استفاده شده است. به طور کلی در این روش تسلسلی از مدلهای رگرسیون توسعه می یابد، به طوری که در هر مرحله متغیر مستقل X حذف یا اضافه می شود. معیار اضافه شدن یا حذف متغیر X ممکن است بر حسب مقادیر آماره های آلفا یا F (F value or Alpha value) بکار رود، که در این پژوهش بر اساس معیار آلفا ($\alpha = 0/05$) برای ورود و خروج پارامترها در مدل بکار گرفته شده است. بنابراین، با توجه به شاخصهایی که در رابطه با مناسب بودن مدل معرفی می شوند، می توان در بازه صحت و کارایی آن مدل نظر داد. بنابراین، در برآورد مدل رگرسیونی، در مورد مناسب بودن مدل از شاخصهای رگرسیونی به ترتیب زیر استفاده شد:

- مقدار انحراف خطای برآورد را در مدل نشان می دهد. در مجموع مقادیر کوچکتر از S نشان دهنده هماهنگی بیشتر مدل برای برآورد نتایج است.

- $R-Sq$ ضریب همبستگی چندگانه است که هر چه R بزرگتر باشد نشان دهنده هماهنگی بیشتر مدل برای برآورد نتایج است.

- $R-Sq$ (adj) همان R^2 تعدیل شده با توجه به تعداد عوامل مستقل موجود در مدل است.

- C-p آماره دیگری است که برای تشخیص مناسب بودن مدل بکار می رود. C-p باید به تعداد عوامل پیش بینی کننده موجود در مدل نزدیک باشد.

- Press مجموع مربع خطای پیش بینی مدل است. در کل، مقادیر کمتر Press نشان دهنده بهتر بودن مدل برای برآورد داده ها است.

- $R-sq$ (pred) آماره مشابه R^2 دیگری است که بازتاب مناسب بودن مدل را برای برآورد داده های دیگر نشان می دهد.

این آماره ها برای بررسی مناسب بودن مدل، به منظور برآورد داده ها در هر مرحله بکار می روند. برای داده های مورد بررسی، S از مرحله اول به مرحله دوم کاهش می یابد، R^2 و R^2 تعدیل شده از مرحله اول به

جدول ۴ ترکیب شیمیایی باگاس.

نوع ترکیب شیمیایی	مقدار (%)	نوع ترکیب شیمیایی	مقدار (%)
سلولوز	۵۲/۴۵	لیگنین	۲۱/۶۹
هولوسلولوز	۷۸/۳	مواد استخراجی	۱/۶۶
آلفا سلولوز	۴۵/۳	خاکستر	۲/۷۳

خمیرسازی فراهم می سازد. روش یاد شده می تواند، بینش مناسبی در خصوص تحمل ماده اولیه به تغییرات شیمیایی و مکانیکی در طول فرایند خمیرسازی ارائه دهد. در این بخش اثر عوامل مستقل اثرگذار در خمیرسازی (دما: ۱۹۰°C و ۲۰۰°C، زمان: ۱۲۰ و ۱۸۰ min و غلظت حلال آلی در محلول پخت: ۴۰ و ۶۰ درصد) روی خواص خمیر کاغذ (درصد بازده پخت، درصد هولوسلولوز، درصد آلفا سلولوز، درصد لیگنین (عدد کاپا)، درصد خاکستر و قدرت اسیدی پساب (pH)) به شکل همزمان در محدوده شرایط تعریف شده بر اساس CCF، با استفاده از جدول ۵ بررسی شد. در کل معادلات معرفی شده برای محدوده بهینه نتایج آزمایشگاهی با درصد خطای کمتر از ۱۲ درصد برآورد شده است.

خمیر کاغذ

مشخصات خمیر کاغذهای بدست آمده در ۱۵ نمونه پخت شده در جدول ۵ ارائه شده است. کلیه مقادیر اندازه گیری شده متغیرهای پاسخ دارای اختلافی کمتر از ۱۰ درصد با مقادیر اولیه بودند ($S \leq 10$). معادلات

درصد سلولوز تقریباً برابر با منابع چوبی پهن برگ و مقدار خاکستر کمتر نسبت به کاه برنج و گندم، پوست آفتابگردان و لیگنین در حد متوسط است. بنابراین، برای تهیه خمیر کاغذ با خواص مناسب از مطلوبیت خوبی برخوردار است [۲۵].

نتایج تحلیل سطح پاسخ متغیرهای وابسته خمیر سازی با حلال آلی

بررسی پاسخ خواص خمیر کاغذ به متغیرهای فرایندی (عوامل سه گانه اثرگذار در خمیرسازی)، وسیله ای مفید را برای بهینه کردن شرایط

جدول ۵ مقادیر متغیرهای مستقل و خواص خمیر کاغذ حاصل از پخت باگاس با دی متیل فرمامید.

پاسخ*							متغیرهای پخت						شماره سطوح پخت
							مقدار			بهنجار شده			
pH	KN	EDE (%)	Ash (%)	αC (%)	H (%)	YI (%)	D (%)	t (min)	T(°C)	X_D	X_t	X_T	
۶/۷۶	۳۴	۲/۷۲۰	۱/۲۳	۷۰/۲۰	۹۶/۳۰	۵۹/۴۶	۶۰	۱۲۰	۲۱۰	+۱	-۱	+۱	۱
۶/۸۹	۳۰	۲/۲۷۰	۱/۳۲	۷۰/۶۲	۹۴/۰۰	۵۸/۲۳	۶۰	۱۸۰	۲۱۰	+۱	+۱	+۱	۲
۶/۴۵	۳۵	۲/۴۰۶	۰/۷۲	۷۴/۸۴	۹۱/۱۱	۵۱/۶۷	۴۰	۱۸۰	۲۱۰	-۱	+۱	+۱	۳
۶/۱۱	۴۲	۱/۸۱۳	۱/۳۴	۷۴/۰۹	۹۴/۵۸	۶۱/۴۲	۴۰	۱۲۰	۲۱۰	-۱	-۱	+۱	۴
۵/۷۷	۹۴	۱/۸۳۶	۱/۳۱	۶۳/۹۲	۷۸/۵۳	۷۷/۵۳	۴۰	۱۲۰	۱۹۰	-۱	-۱	-۱	۵
۶/۵	۹۳	۰/۸۶۱	۷۰/۷	۵۱/۵۳	۷۶/۹۴	۸۲/۵۲	۶۰	۱۲۰	۱۹۰	+۱	-۱	-۱	۶
۶/۵	۸۵	۱/۰۵۵	۰/۹۱	۵۸/۴۱	۸۸/۳۸	۷۳/۷۰	۶۰	۱۸۰	۱۹۰	+۱	+۱	-۱	۷
۵/۹۴	۷۵	۱/۵۹۷	۱/۱۸	۶۷/۸۹	۸۹/۰۱	۶۳/۴۹	۴۰	۱۸۰	۱۹۰	-۱	+۱	-۱	۸
۶/۶۲	۳۵	۱/۶۳۹	۱/۲۲	۷۹/۸۲	۹۴/۱۵	۵۵/۷۲	۵۰	۱۵۰	۲۱۰	۰	۰	+۱	۹
۶/۱۶	۸۳	۰/۷۴۰	۰/۸۹	۷۳/۰۱	۸۴/۱۷	۸۰/۳۵	۵۰	۱۵۰	۱۹۰	۰	۰	-۱	۱۰
۶/۵۹	۵۳	۱/۹۱۹	۱/۱۳	۶۹/۸۷	۹۷/۰۶	۶۰/۰۸	۶۰	۱۵۰	۲۰۰	+۱	۰	۰	۱۱
۶/۰۹	۷۱	۲/۱۶۰	۱/۳۴	۷۲/۹۴	۹/۱۷	۵۹/۶۳	۴۰	۱۵۰	۲۰۰	-۱	۰	۰	۱۲
۶/۳۶	۵۶	۲/۲۹۰	۰/۹۹	۷۲/۳۱	۹۱/۲۵	۵۷/۲۸	۵۰	۱۸۰	۲۰۰	۰	+۱	۰	۱۳
۶/۲۱	۷۹	۱/۴۵۶	۱/۶۰	۷۲/۶۰	۹۰/۶۵	۶۳/۲۵	۵۰	۱۲۰	۲۰۰	۰	-۱	۰	۱۴
۶/۳۹	۵۶	۲/۰۱۰	۱/۳۶	۷۶/۶۰	۹۳/۳۱	۶۰/۰۸	۵۰	۱۵۰	۲۰۰	۰	۰	۰	۱۵

* YI بازده، H هولوسلولوز، αC آلفا سلولوز، EDE مواد استخراجی، Ash خاکستر، KN عدد کاپا، pH قدرت اسیدی پساب، T دما، t زمان و D درصد حلال آلی.

شیمیایی مانند سولفیت خنثی (NSSC) ۸۰/۲۹ درصد بدست آمد. همچنین، مدل ۴ امکان برآورد تغییرات بازده با تغییر هر متغیر مستقل در سطوح مطرح شده را با ثابت فرض گرفتن دو متغیر دیگر فراهم می کند. با ثابت فرض کردن دما، زمان و درصد DMF به ترتیب در مقادیر بهنجار شده ۱-، ۱- و ۱+، بیشترین تغییر در بازده از تغییر در دمای پخت (۱۹/۲۰ واحد یا ۲۳/۹۱ درصد) بدست می آید. بنابراین، بازده به تغییرات دما بیشتر از زمان و درصد DMF حساس است. شکلهای ۷-۴ اثر عوامل اصلی خمیرسازی را روی بازده نشان می دهند که به عنوان تأییدی بر مطالب یاد شده است.

با محاسبه بازده از مدل در شرایط دیگر خمیرسازی، ملاحظه می شود که با درصد کم DMF (۴۰ درصد) در دمای کم (۱۹۰°C) و زمان کوتاه (۱۲۰ min)، بازده به ۷۹/۶۹ درصد کاهش می یابد یعنی تنها ۰/۷۵ درصد کمتر از بیشترین سطح بازده (۸۰/۲۹ درصد) است، اما ذخیره قابل توجهی در حلال پخت و در نتیجه نیاز به بازیابی مقدار کمتری حلال پخت

رگراسیونی بدست آمده برای متغیرهای خمیر کاغذ به همراه ضرایب معادلات رگراسیونی و مقادیر R^2 ، R^2 تعدیل شده، Mallows C-p و مقادیر خطا (S)، Press، R -sq (pred) به شرح جدول ۶ است. جدول ۷ تغییرات مقادیر بهینه (ماکسیمم) با تغییر سطوح تأثیرات معادلات ۹-۴ از لحاظ شرایط خمیرسازی برای دست یابی به آنها و درصد اختلاف با مقادیر آزمایشگاهی و مقدار تغییرات آنها را نشان می دهد.

بازده

جدول ۶ نشان می دهد که مقادیر بازده پیش بینی شده به وسیله مدل ۴ با مقادیر آزمایشگاهی با خطای کمتر از $S = 4/30$ و ضریب R^2 برابر با ۰/۹۱ برآورد شدند. با مدل ۴ حداکثر بازده در کلیه حالات، برای شرایطی در دمای کم (۱۹۰°C)، زمان کوتاه (۱۲۰ min) (مقادیر بهنجار شده ۱- برای هر دو) و درصد زیاد DMF (مقدار بهنجار شده ۱+) شبیه خمیرهای نیمه

جدول ۶ ضرایب مدل‌های مربوط به متغیرهای وابسته و مستقل به همراه ضرایب مربوط به خصوصیات مدل.

معادلات							ضرایب مدل‌ها و مقدار مناسب بودن آنها
pH [۱۵]	KN [۹]	Ash [۸]	EDE [۷]	αC [۶]	H [۵]	YI [۴]	
۶/۳۵۶	۴۶/۲۱	۷۲۸۴	۷۷۸۷	۷۶/۶۱	۹۲/۰۹	۶۰/۵۹	a
۰/۰۷۹	-۱۵/۳	-	۰/۴۷	۵/۷۸	۵/۳۱	-۸/۱	b (bX _T)
۰/۱۹۶	-۸/۸	-۰/۱۴۳	-	-	۷/۶۸	-۴/۲	c (cX _T)
۰/۲۸۸	-۳/۳	-	-	-۳/۰۱	-	۲	d (dX _D)
-	-	-۰/۱۶۵	-	-	-۳/۳۷	۶/۹	e (eX ² _T)
-	-	-	۰/۲۹	-۴/۳	-	-	f (fX ² _T)
-	۹/۸	-	-	-۵/۴	-	-۱/۳	g (gX ² _D)
۰/۰۳۷	-	-	-	-۱/۵۸	-۳/۴۶	۷/۵	h (hX _T X _T)
-۰/۰۴۸	۴/۷	۰/۱۲۵	-	۲/۱	۰/۸۵	-	i (iX _T X _D)
-	۳/۴	-	-	-	-	۷/۷	j (jX _T X _D)
۰/۵۳۸	۳/۲۲	۰/۱۶۵	۰/۳۷۶	۲/۹	۷/۳۴	۴/۳۰	S
۰/۹۸	۹/۱۸۷	۵/۸۴۲	۶۳/۱۱	۹۵/۲۷	۹۶/۵۲	۹۷۰	R-Sq%
۰/۹۶	۹۶/۲۷	۴۷/۰۸	۵۶/۹۶	۹۱/۷۳	۹۴/۵۸	۸۲/۰۰	R-Sq(adj)%
۱۰/۶	-۷/۶	۰/۵	۴/۱	۵/۵	۴	۶/۸	Mallow C-p
۰/۰۷۶	۳۳۷/۰۸۴	۰/۵۶۷	۲/۵۱۳	۱۴۱/۲۱۷	۳۶/۴۵۶	۴۱/۸۴۴	Press
۹۴/۲۸	۹۱/۳۶	۲۱/۰	۴۵/۴۸	۸۰/۸۵	۹۲/۱۸	۶۷/۴	R-sq(pred)%

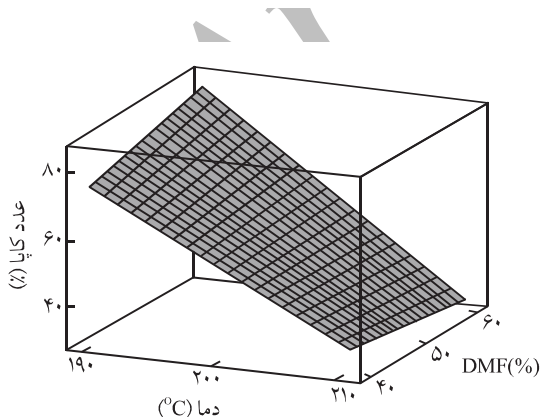
YI بازده، H هولوسلولوز، αC آلفا سلولوز، EDE مواد استخراجی، Ash خاکستر، KN عدد کاپا، pH قدرت اسیدی پساب، R-Sq، Mallows C-p، R-Sq (adj)، $MES^{1/2}$ = مجموع خطاها) S ضرایب بررسی مقدار درستی و همبستگی و نیز مقایسه مدل مربوط با مدل دارای تمام متغیرهای پیش بینی.

وابسته به عوامل اثرگذار خمیرسازی به عنوان عوامل مستقل در شکل‌های ۸ و ۹ نشان داده شده است. از شکل ۸ ملاحظه می‌شود که با افزایش دمای پخت عدد کاپا که معرفی از درصد لیگنین خمیر است به سرعت کاهش می‌یابد و نکته دیگری که با ملاحظه شکل‌های ۸ و ۹ مشاهده می‌شود، اثر درصد DMF در دمای کم (190°C) و زیاد (210°C) است که در دمای زیاد برعکس دمای کم، DMF سبب لیگنین زدایی بیشتر می‌شود که این موضوع با ملاحظه جدول ۷ نیز در خصوص شدت اثر درصد DMF را در دمای بیشتر ($14/32$ درصد) نسبت به دمای کمتر ($0/75$ درصد) در مورد شرایط بهینه تأیید می‌کند. بنابراین، عدد کاپا کاهش یافته است.

طی مطالعاتی در مورد تهیه کاغذ کنگره‌ای از باگاس با استفاده از روش سولفیت خنثی، شرایط بهینه با توجه به دو عامل بازده و عدد کاپا، استفاده از ۱۰ درصد مواد شیمیایی پخت (بر مبنای Na_2O) به مدت ۲۰ min در دمای 170°C معرفی و منجر به تولید خمیر کاغذی با عدد کاپا $82/86$ و میانگین بازده $72/32$ درصد شده است [۲۶]. در مقایسه با روش خمیرسازی با DMF با توجه به نتایج جدول ۵ ملاحظه می‌شود که برای دستیابی به عدد کاپا $82/89$ (تقریباً برابر با 83) می‌توان شرایطی اعمال کرد که به بازده $80/29$ دست یافت. این مسأله از یک سو نشان‌دهنده کارایی بیشتر این روش نسبت به سولفیت خنثی بوده، از سویی دیگر به دلیل مسائل زیست محیطی روش سولفیت خنثی نسبت به خمیرسازی با DMF می‌تواند کاملاً مورد توجه قرار گیرد.

سایر خواص خمیر کاغذ

سایر خواص خمیر کاغذ به کمک جدول‌های ۷-۵ قابل بررسی است و از روندی مشابه موارد گفته شده (بازده و عدد کاپا) پیروی می‌کند. خواصی چون درصد آلفا سلولوز، درصد هولو سلولوز، درصد مواد استخراجی و

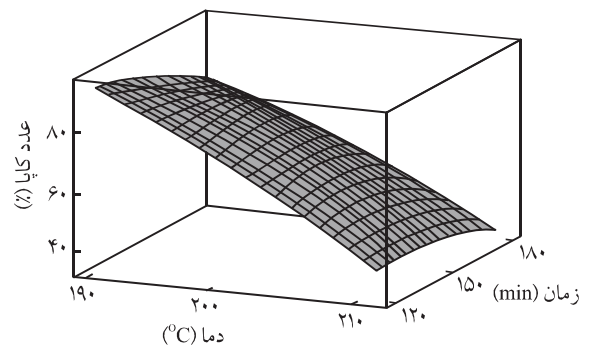


شکل ۹ تغییرات عدد کاپای خمیرهای بدست آمده با توجه به درصد DMF و دمای پخت در زمان ثابت (180 min).

خواهد بود که از لحاظ اقتصادی می‌تواند مورد توجه قرار گیرد. برای تولید خمیرهای شیمیایی، لازم است که از سطح دمای پخت بالا (210°C)، زمان پخت طولانی (180 min) (مقادیر بهنجار شده $+1$ برای هر دو) به همراه درصد DMF کم (مقدار بهنجار شده -1) استفاده شود. کمترین بازده با استفاده از این روش از مدل ۴، معادل $57/69$ درصد محاسبه شد. با توجه به جدول ۷ نیز ملاحظه شد که کمترین بازده پخت بدست آمده در شرایط آزمایشگاهی می‌تواند در شرایطی مشابه شرایط بهنجار برای مدل ۴ بدست آید. با بررسی این شرایط از مدل ۴ ملاحظه می‌شود که بازده‌های کم خمیرسازی به دمای پخت ($13/20$) واحد یا $25/54$ درصد) بیش از درصد DMF ($7/4$ واحد یا $14/32$ درصد) حساس است و اثر زمان پخت ($8/8$ واحد یا $17/02$ درصد) نیز بین دو متغیر یاد شده قرار دارد.

عدد کاپا

آثار اصلی دما و زمان خمیرسازی و درصد DMF مصرفی روی عدد کاپا در جدول ۷ و مدل ۹ مربوط جدول ۶ نشان داده شده است. با توجه به جدول و مدل نامبرده، دمای خمیرسازی مهمترین عامل مؤثر روی عدد کاپای بدست آمده است که این اثر سپس به وسیله زمان پخت دنبال می‌شود. اثر DMF نیز با توجه به سطوح تغییر عوامل اصلی خمیرسازی در شرایط بهینه بی‌تأثیر قلمداد می‌شود. کمترین عدد کاپا ($27/11$) و به عبارتی بیشترین امکان خروج لیگنین از خمیر می‌تواند در شرایط دمای بالا (210°C) و زمان پخت طولانی (180 min) بدست می‌آید. درصد DMF نیز می‌تواند در حد کم (40 درصد) استفاده شود. با توجه به نیاز به درصد کم DMF بنظر می‌رسد با کاهش مقدار حلال آلی در محلول پخت مقدار تخریب سلولی افزایش یابد. بنابراین انتظار می‌رود، درصد خروج لیگنین نیز افزایش داشته باشد. پاسخ عدد کاپا به عنوان متغیر



شکل ۸ تغییرات عدد کاپای خمیرهای بدست آمده با توجه به زمان و دمای پخت در درصد ثابت DMF (40 درصد).

آثار متقابل بین زمان و دما، زمان و DMF کاسته می‌شود.

درصد DMF

در بررسی اثر درصد DMF روی خواص خمیر کاغذ، ملاحظه می‌شود این عامل روی مقدار بازده پخت اثر مستقیم مثبت داشته است (۲/۰۰) و اثر آن در تقابل با افزایش زمان پخت نیز بر بازده بیشتر می‌شود. این عامل روی مقدار درصد لیگنین (عدد کاپا) و آلفاسلولوز خمیر اثر مستقیم منفی داشته است، ولی در مقابل با دما دارای آثار مثبت است که این اثر در مورد عدد کاپا برجسته‌تر است. DMF در مورد هولوسلولوز اثر مستقیم مثبت دارد که ضمن مقایسه آن با اثر منفی روی آلفاسلولوز بنظر می‌رسد این حلال از تخریب هموسلولوزهای خمیر طی خمیر سازی بکاهد.

در مجموع در این پژوهش، دمای پخت مورد استفاده مهمترین عامل اثرگذار مستقیم در تخریب ماهیت فیزیکی و شیمیایی خمیر و زمان پخت نیز عاملی برای تداوم و تکمیل واکنشهای منجر به خمیر سازی است که در اثر دمای کافی فعال و با گذشت زمان تکمیل می‌شوند. حلال آلی (دی‌متیل فرمامید) نیز به دلیل داشتن نقطه جوش بالا (۱۵۲-۱۵۴°C)، از یک سو باعث کاهش فشار در ضمن پخت و از سوی دیگر سبب افزایش دمای پخت می‌شود. عامل اول از نظر اقتصادی مقرون به صرفه است و برخلاف حلالهای آلی که نیاز به فشار زیاد دارند، به تجهیزات پخت ارزاتری احتیاج است، به دلیل عدم امکان تخریب شدید و سریع الیاف هنگام پخت در فشار زیاد (زیرا فشار چندان افزایش نمی‌یابد، حداکثر ۲۴۰ psi) دارای اهمیت است. به همین دلیل است که کمترین عدد کاپای (۳۰) بدست آمده طبق نتایج آزمایشگاهی مربوط به استفاده از درصد زیاد DMF است. به هر حال DMF عاملی خیلی مؤثر در کاهش تخریب کربوهیدراتهاست. بنابراین، بازده خمیر سازی افزایش یافته و روی لیگنین زدایی اثر مستقیم کمتری دارد.

نتیجه گیری

در این پژوهش، پخت باگاس با حلال آلی دی‌متیل فرمامید به روش نمونه گیری با نام طراحی مرکب مرکزی انجام گرفت، اثر عوامل خمیر سازی بر خواص خمیر کاغذ با کمک روابط رگرسیون چندگانه بررسی شد و معادلات مربوط با مقدار خطای ناچیز ($S < 5$) و ضریب همبستگی قوی به جز برای مقدار درصد خاکستر و مواد استخراجی بدست آمد.

شرایط بهینه از نظر خواص شیمیایی و مکانیکی بین شرایط مورد

درصد خاکستر خمیر نیز به همین شکل بررسی می‌شود. تنها نکته ای که وجود دارد این است که مدل‌های رگرسیونی مربوط به درصدهای خاکستر و مواد استخراجی خمیر با توجه به جدول ۶ با مقدار R مناسبی بدست نیامد که این امر نشان‌دهنده دخالت عوامل اثرگذار دیگری علاوه بر عوامل اصلی مؤثر در مدل است [۴، ۱۴].

مقایسه بین عوامل مؤثر فرایندی بر خواص خمیر کاغذ دمای خمیر سازی

در بررسیهای انجام شده، دمای پخت به عنوان مؤثرترین عامل در محدوده دمایی مورد آزمایش ظاهر شده است. به عبارت دیگر در مجموع خواص خمیر کاغذ حساسیت زیادی به این متغیر مستقل نشان داده‌اند. دما روی بازده به شدت اثر منفی دارد، ولی با ملاحظه آثار متقابل مشخص می‌شود بخشی از آن در تقابل با زمان و DMF کاسته می‌شود. همچنین، این عامل روی عدد کاپا، اثر مستقیم منفی نشان داده است، ولی روی درصد هولوسلولوز، آلفاسلولوز، خاکستر و قدرت اسیدی سباب اثر مستقیم مثبت داشته است، با توجه به آثار متقابل بین DMF و دما روی ویژگیهای هولوسلولوز و آلفاسلولوز بنظر می‌رسد DMF عامل کمک کننده‌ای برای افزایش موارد یاد شده است که منتج به افزایش درصد آلفا سلولوز و هولوسلولوز در خمیر بدست آمده شده است. در خصوص آثار متقابل دما با زمان پخت نیز همان طور که انتظار می‌رفت، آثار منفی بدست آمده است که نشان می‌دهد با گذشت زمان بیشتر و افزایش دما، درصد هولوسلولوز و آلفاسلولوز کاهش می‌یابد.

زمان خمیر سازی

دومین عاملی که خمیر کاغذ به آن حساسیت بیشتری دارد زمان پخت است. زمان پخت بیشترین حساسیت را نسبت به دو عامل اصلی دیگر بر درصد خاکستر خمیر نشان داده است. همچنین، زمان روی بازده به شدت اثر منفی دارد، ولی با ملاحظه اثرات متقابل مشخص می‌شود بخشی از آن در تقابل با دما و DMF کاسته می‌شود. در رابطه با هولوسلولوز و آلفاسلولوز نیز ملاحظه می‌شود زمان با DMF اثر متقابلی نداشته، ولی با دما بویژه در مورد هولوسلولوز وابستگی شدیدی دارد به طوری که با گذشت زمان با ضریب ۳/۴۶- کاهش می‌یابد. بنظر می‌رسد این وابستگی از تخریب بیشتر الیاف با افزایش دما و زمان پخت ناشی می‌شود. این ضریب در مورد آلفاسلولوز ۷۵۸- است. البته بخشی از این اثر منفی در مورد هولوسلولوز با اثر مستقیم مثبت (۷/۶۸) زمان پخت کاسته می‌شود. در رابطه با عدد کاپا نیز همان طور که انتظار می‌رفت با ضریب ۸/۸- به شدت آن را کاهش می‌دهد، هر چند بخشی از آن نیز با

کردن الیاف به خوبی انجام نمی‌گیرد. در شرایط یاد شده سرعت لیگنین زدایی کم است. بنابراین، برای تهیه خمیر کاغذ مناسب نیست. با توجه به زیاد بودن بازده این روش خمیرسازی نسبت به روش سولفیت برای تولید خمیر کاغذ مورد مصرف در کاغذ کنگره‌ای، روش حلال آلی DMF مورد توجه قرار می‌گیرد. با استفاده از این حلال در صنایع خمیر و کاغذ، بی‌تردید بسیاری از محدودیتهای زیست محیطی فرایندهای متداول کاهش یافته، از طرفی نسبت به دیگر روشهای خمیرسازی با حلالهای آلی شامل الکلها به مراتب از نظر اقتصادی هزینه تجهیزات پخت کمتری نیاز دارد.

مراجع

- Croarkin C. and Tobias P., *NIST/SEMATECH e-Handbook of Statistical Methods*, ([http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/\[1/26/2005 6:22:50 PM\]](http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/[1/26/2005%206:22:50%20PM])).
- Manzoorajdad S., Preferences in Encounter with Country Paper and Board Problems, *Proceedings of the First Congress on Cellulosic Processing & Utilization*, Tehran University, 1-2 October (in Persian), 324-332, 2003.
- FAO Statistical Databases, Sugar can Production in Iran, 2004 (<http://faostat.fao.org/faostat/>, [1/26/2004 6:22:50 PM]).
- Muurien E., Organosolv Pulping-A Review and Distillation Study Related to Peroxyacid Pulping, Oulu University Library, Oulu, 2000 (<http://herkules.oulu.fi/isbn9514256611/isbn9514256611.pdf>) [5/23/2004 7:22:40 PM]).
- Mohammadi Rovshandeh J., Talebizadeh A. and Rezayati-Charani P., Pulping of Rice Straw by High Boiling Solvents in Atmospheric Pressure, *Iran. Polym. J.*, **14**, 223-227, 2005.
- Standard Test Method for Screening of Pulp (Somerville-type Equipment), Annual Book of TAPPI Standards, T 275 sp-98, 2000-2002.
- Mohebbi B., *Biological Attack of Acetylated Wood*, PhD Thesis, Gottingen University, Gottengen, 120-150, 2003.
- Standard Test Method for Alpha-, Beta- and Gamma-Cellulose in Pulp, Annual Book of TAPPI Standards, T 203 cm-99, 2002.
- Standard Test Method for Acid-insoluble Lignin in Wood and Pulp, Annual Book of TAPPI Standards, T 222 om-98, 2002.
- Standard Test Method for Solvent Extractives of Wood and Pulp, Annual Book of TAPPI Standards, T 204 cm-97, 2002.
- Standard Test Method for Laboratory Beating of Pulp (PFI Mill Method), Annual Book of TAPPI Standards, T 204 cm-97, 2000-2002.
- Standard Test Method for Ash in Wood, Pulp, Paper and Paperboard, Annual Book of TAPPI Standards, T 413cm-93, 2000-2002.
- Standard Test Method for Kappa Number of Pulp, Annual Book of TAPPI Standards, T 236 cm-99, 2000-2002.
- Schmidt S.S. and Launsby R.G., Understanding Industrial Designed Experiments, The Mathworks 2005 (<http://www.mathworks.com/access/helpdesk/help/toolbox/stats/stats.html> [1/26/2005 6:22:50 PM]).
- Jiménez L., Gracia J.C., Pérez I., Ferrer J.L. and Chica A., Influence of the Operating Conditions in the Acetone Pulping of Wheat Straw on the Properties of Resulting Paper Sheets, *Biore-sour. Technol.*, **79**, 23-27, 2001.
- Jiménez L., Pérez I., Lopez F., Ariza J. and Rodrriguez A., Ethanol-acetone Pulping of Wheat Straw, Influence of the Cooking and the Beating of the Pulps on the Properties of the Resulting Paper Sheets, *Biore-sour. Technol.*, **83**, 139-143, 2002.
- Jiménez L., Pérez I., Gracia J.C., Rodrriguez A. and Ferrer J.L., Influence of Ethanol Pulping of Wheat Straw on the Resulting Paper Sheets, *Proc. Biochem.*, **37**, 665-672, 2002.
- Rezayati-Charani P. and Mohammadi-Rovshandeh J., Effect of Pulping Variables with Dimethyl Formamide on the Characteristics of Bagasse-fiber, *Biore-sour. Technol.*, **96**, 1658-1669, 2005.
- Wan Rosli W.D., Law K.N., Zainuddin Z. and Asro R., Effect of

- Pulping Variables with on the Characteristics of Oil-plam Frond-fiber, *Bioresour. Technol.*, **93**, 233-240, 2004.
20. Garrote G., Eugenio M.E., Draz M.J., Ariza J. and López, F., Hydrothermal and Pulp Processing of Eucalyptus, *Bioresour. Technol.*, **88**, 61-68, 2003.
21. López F., Ariza J., Eugenio M.E., Diaz J., Pérez I. and Jiménez L., Pulping and Bleaching of Pulp from Olive Tree Residues, *Proc. Biochem.*, **37**, 1-7, 2001.
22. Neter J., Wasserman W. and Whitmore G.A., *Applied Statistics*, 3rd ed., Allyn and Bacon, USA, **2**, 1998 (Translated by Amidi A., Persian, Center Publication University of Tehran, 801-902, 1995).
23. Minitab Software, Minitab Inc, 2005 (<http://minitab.com/products/minitab/14/demo/>, Minitab User's Guide, 2000 [6/09/2005 9:22:50 PM]).
24. Salehi K., *Investigation and Determination Properties of Chemical-mechanical Pulping of Bagasse (CTMP, CMP, APMP)*, MSc Thesis, University of Tehran, 1998.
25. Rezayati-Charani P., *Investigation Mixing Possibility of One Year Plant Pulp*, Bachelor Thesis, Gorgan Agriculture University, 85-89, 1998.
26. Khasipoor F., *Investigation of Bagasse Pulp Production by Sulfitte Method for Corrugates and Newsprint Paper in the Mazandaran Wood and Paper Mill*, MSc Thesis, Tarbiat Modarres University, 110-150, 1999.

Archive of SID