

تولید و ارزیابی استات سلولز پربازده با استفاده از کاتالیزور ید و خالص سازی لینتر پنبه

رحیم بدالهی^۱، محمدرضا دهقانی فیروزآبادی^{۲*}، حسین مهدوی^۳، حسین رسالتی^۴، احمدرضا سرائیان^۲

۱. دانشجوی دکتری صنایع خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

۲. دانشیار گروه صنایع خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

۳. استاد گروه شیمی پلیمر، پردیس علوم، دانشگاه تهران

۴. استاد گروه صنایع خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۷/۱۲، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۱۱/۰۳

چکیده

در این پژوهش از لینتر پنبه به عنوان ماده اولیه با هدف تولید استات سلولز با بازده زیاد و درجه استخلاف ۲ تا ۲/۵ استفاده شد. در ابتدا خمیر حل شونده با خلوص بیشتر از ۹۸ درصد، گرانروی ذاتی ۷۱۲ ml/g و درجه روشنی ۸۵ درصد با استفاده از فرایند سودا (دمای ۱۶۰ درجه سانتی گراد و به مدت ۳ ساعت) و رنگبری TCF تهیه شد. یکی از عوامل اصلی در استفاده از دما و زمان زیاد پخت، وجود لیگنین در پوسته سخت تخم لینتر پنبه بوده است که بخش اصلی ناخالصی آن را تشکیل می دهد. خمیر حل شونده حاصل، در مرحله استیلاسیون با ۸ درصد (بر مبنای وزن خشک خمیر) کاتالیزور ید، نسبت وزنی استیک انیدرید به خمیر خشک برابر ۱۰، دمای واکنش ۸۵ درجه سانتی گراد و مدت زمان هم زدن ۲۰ ساعت، نتایج بهتری به لحاظ بازده و درجه استخلاف نشان داد. بازده (بر مبنای افزایش وزن) و درجه استخلاف استات سلولز تولید شده به ترتیب ۶۴/۴۴ درصد و ۲/۳ بود. با توجه به خلوص زیاد و گرانروی مناسب خمیر حل شونده و شرایط استیله کردن، بازده بیشتری در تولید استات سلولز نسبت به تحقیقات قبلی مشاهده شد. با استفاده بیشتر از کاتالیزور ید در واکنش استیلاسیون (مقدار ۱۲ درصد) عدد درجه استخلاف تا ۲/۷ افزایش یافت، اما کاهش بازده به میزان حدود ۵ درصد نسبت به تیمار با ۸ درصد کاتالیزور مشاهده شد.

واژه‌های کلیدی: استات سلولز، استیلاسیون، خمیر حل شونده، کاتالیزور، گرانروی.

مقدمه

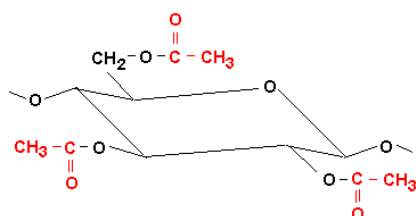
اتری و استری سلولز، به خمیر حل شونده با مقدار آلفاسلولز بیشتر از ۹۰ درصد و درجه بسپارش یکنواخت و کمترین مقدار ترکیبات معدنی و آلی غیرسلولزی (همی سلولزها، مواد پروتئینی و ...) نیاز است [۲]. ترکیبات شیمیایی تشکیل دهنده یک ماده لیگنوسلولزی، مهم ترین عامل دستیابی به خمیر حل شونده با درجه خلوص زیاد است. عامل های مهم دیگر، شرایط و نوع پخت و تیمارهای مورد استفاده اند. پیش تیمارها برای کاهش بیشتر مقدار همی سلولز در خمیر حل شونده، از جمله استخراج قلیایی داغ برای خمیر سولفیت اسیدی و استخراج قلیایی سرد برای هر دو خمیر سولفیت اسیدی و

سلولز به عنوان نوعی ماده زیستی و سازگار با محیط زیست در حدود $10^{12} \times 1/5$ تن از کل تولید زیست توده سالانه را در بر می گیرد [۱]. سلولز نوعی پلیمر خطی متشکل از واحدهای ۱-۴ بتا-دی-گلوکوپیرانوزی غیرشاخه ای است که علاوه بر گروه های انتهایی دارای سه گروه هیدروکسیل است که آن را به ماده ای آب دوست تبدیل می کند [۱]. به منظور تولید الیاف بازسازی شده (برای ساخت پارچه و فیلم) و انواع محصول

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۲۲۰۴۴۲۰۷

Email: m_r_dehghani@mail.ru

به دست می‌آید [۷]. گروه‌های هیدروکسیل در کربن شماره ۲، ۳ و ۶ به گروه‌های استیل تبدیل می‌شوند (شکل ۱).



شکل ۱. تری‌استات سلولز

برای تولید استات سلولز به خمیر حل‌شونده با کمترین مقدار زایلان (کمتر از ۲ درصد)، مقدار سلولز بیشتر از ۹۷ درصد و گرانیوی ذاتی بین ۸۰۰ - ۶۰۰ ml/g نیاز است [۲]. استات سلولز، یکی از پلی‌مرهای زیستی و تجدیدپذیر است که پتانسیل زیادی برای جایگزینی با پلاستیک‌های با منبع پتروشیمی دارد. این ماده، نوعی پلاستیک گرمانرم با شفافیت زیاد است که در صنایع بسته‌بندی، نساجی، پلاستیک و ساختمان کاربرد دارد [۸]. استات سلولز با درجه استخلاف ۲/۵ به‌عنوان نوعی محصول کاربردی و پایدار خوب شناخته شده است که به الیاف، فیلتر، غشاها و مواد ترموپلاستیک تبدیل می‌شود [۹] و همچنین در حلال‌های استون، دی‌اکسان، متیل استات و با درجه استخلاف بیشتر در دی‌کلرومتان محلول است [۷]. Biswas و همکاران (۲۰۰۸) در استیلاسیون نشاسته، مقدار مصرف ید را مهم‌تر از مقدار مصرف استیک انیدرید نسبت به نشاسته تشخیص دادند. آنان اظهار داشتند بدون حضور ید، واکنش استیلاسیون به‌سختی انجام می‌گیرد و استات نشاسته با درجه استخلاف ۰/۳ حاصل می‌شود. همچنین با افزایش ید علاوه بر افزایش درجه استخلاف، وزن مولکولی کاهش می‌یابد. این روش استیله کردن روش جالبی است، زیرا از هیچ حلالی استفاده نمی‌شود، انرژی مصرفی به‌نسبت کم است و سمیت کاتالیست نیز اندک است [۱۰]. cheng و همکاران (۲۰۱۰) به این نتیجه رسیدند که روش سنتی تولید استات سلولز از محصولات جانبی پنبه، بدون بازده یا خیلی کم‌بازده است، اما

پیش‌هیدرولیز خمیر کرافت در افزایش چشمگیر هزینه‌های تولید مؤثرند [۲]. افزایش خلوص خمیر حل‌شونده حاصل از چوب (چه در مرحله پخت و چه در مرحله رنگ‌بری) سبب افت گرانیوی و بازده می‌شود. لیتر پنبه از جمله منابع سلولزی است که از خلوص و درجه پلی‌مریزاسیون بیشتری برخوردار است. این ماده را می‌توان منبع بسیار مهمی برای تولید خمیر حل‌شونده با خلوص و درجه پلی‌مریزاسیون زیاد محسوب کرد. ناخالصی‌های لیتر پنبه شامل لیگنین، پکتین، مواد پروتئینی، واکس‌ها، خاکستر و مقدار کمی از پلی‌ساکاریدهای محلول است [۳]. الیاف و دانه پنبه از نظر وزنی، به‌ترتیب حدود یک‌سوم و دوسوم از قوزه پنبه را تشکیل می‌دهند [۴]. بسته به مرحله برش لیتر پنبه (برش ۲ یا ۳)، ناخالصی‌های آن متفاوت است. لیتر برش یک، برای صنایع نساجی استفاده می‌شود و از الیاف بلندی برخوردار است. لیتر برش دوم از روی تخم گرفته می‌شود که خلوص آن کمتر خواهد بود.

پخت سودا از روش‌های متداولی است که در صنعت تولید آلفاسلولز از لیتر پنبه کاربرد دارد. Nahed (۲۰۱۱) با استفاده از ۱ تا ۴ ساعت پیش‌تیمار اسیدی در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و دو ساعت پخت لیتر پنبه با استفاده از آنتراکینون، دیوکسان و قلیا در همان دما، به آلفاسلولز با خلوص بیش از ۹۸ درصد، بازده ۹۲ تا ۹۸ درصد و بیشینه درجه بسپارش ۱۸۰۰ دست یافت [۵]. در ساختار سلولز، وجود پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی و بین مولکولی فراوان سبب شده است انحلال آن در محلول‌های آبی به‌سختی انجام گیرد. این مسئله، کاربرد آن را در صنایع مختلف دشوار کرده است [۳]. به دلیل فرایندپذیری زیادتر مشتقات سلولز نسبت به سلولز خالص، مطالعات کاربردی بیشتر بر مشتقات سلولز متمرکز شده است [۶]. استات سلولز، نوعی محصول صنعتی شناخته‌شده و از مهم‌ترین استرهای سلولز است که با استفاده از واکنش سلولز با استیک انیدرید و استیک اسید در حضور سولفوریک اسید

تولید آلفاسلولز از لیتر پنبه و بررسی ویژگی های آن

از آنجا که در مقیاس صنعتی برای تولید آلفاسلولز از لیتر پنبه، از روش سودا استفاده می شود، در این پژوهش نیز برای رسیدن به گرانروی ذاتی $800 - 600 \text{ ml/g}$ و درصد خلوص بیشتر از ۹۷ درصد از این روش استفاده شد. شرایط پخت از جمله دمای واکنش و نسبت لیکور به لیتر پنبه به ترتیب 160 درجه سانتی گراد و 7 به 1 در نظر گرفته شد. قلیای فعال 20 درصد برمبنای وزن خشک لیتر پنبه در مدت زمان های پخت (C1) 160 ، (C2) 180 ، (C3) 200 و (C4) 240 دقیقه اعمال شد. در هر دیگ پخت 220 میلی لیتری معادل 20 گرم لیتر پنبه خشک قرار داده شد. با توجه به چرخش دیگ ها در داخل حمام روغن، از رسیدن مایع پخت به ماده لیگنوسولزی اطمینان وجود داشت. بعد از توقف پخت، خمیرهای حاصل با آب گرم شست و شو داده شده و در محیط آزمایشگاه هواخشک شد.

در مرحله رنگ بری، به علت خلوص بیشتر از 98 درصد خمیر حاصل، از روش مقرون به صرفه TCF^1 با هدف بهبود درجه روشنی استفاده شد. بدین منظور، ابتدا یک مرحله استخراج قلیایی همراه با پراکسید (EP) برای خروج بخشی از لیگنین محلول باقی مانده و افزایش اولیه درجه روشنی انجام گرفت و بعد از یک مرحله کلپتینگ (Q) به منظور حذف یون های فلزی، رنگ بری با پراکسید (P) صورت پذیرفت (جدول ۱). کلیه مراحل در داخل نایلون های پلی اتیلنی و در حمام آب گرم انجام گرفت. برای اطمینان از اختلاط خمیر با ماده شیمیایی، در حین عملیات رنگ بری در هر 10 دقیقه خمیر با دست ماساژ داده شد.

بر اساس استانداردهای متداول، ماده اولیه و خمیرهای حاصل از پخت به لحاظ بازده و خاکستر (NREL²/TP 510-42622)، لیگنین و کربوهیدرات (NREL/TP 42618)، مواد استخراجی محلول در استون (SCAN-CM)

با استفاده از کاتالیزور ید، می توان بازده را تا $24-15$ درصد افزایش داد که بدین ترتیب حدود 50 تا 80 درصد سلولز اولیه به استات سلولز تبدیل شده است (آنها به ازای مصرف 0.28 گرم الیاف پنبه، از 0.04 g و 0.08 g ید استفاده کردند و با استفاده از $3/8$ گرم استیک انیدریک در دمای 80 درجه سانتی گراد، بازده استات سلولز 31 و 51 درصد و درجه استخلاف $2/54$ و $2/65$ را به ترتیب برای دو مقدار مصرف ید یاد شده به دست آوردند. یعنی با افزایش ید، بازده و درجه استخلاف افزایش یافت). آنها همچنین اعلام کردند که در حضور کاتالیزور ید، کاهش مقدار استیک انیدریک سبب کاهش بازده، و افزایش دما نیز سبب افت بازده و افزایش درجه استخلاف می شود [۱۱]. Li و همکاران (۲۰۰۹) در استیلاسیون سلولز با استفاده از ماکروویو و مقدار 8 و 10 درصد مولی کاتالیزور ید، به ترتیب بازده استیلاسیون را $37/4$ و $43/6$ درصد و درجه استخلاف استات سلولز را 2 و $2/3$ به دست آوردند [۱۲].

با توجه به بازده کم استیلاسیون با درجه استخلاف مناسب و کاربردی $2/5 - 2$ در تحقیقات قبلی، در این پژوهش سعی شد با خالص سازی لیتر پنبه و تغییر شرایط استیلاسیون با استفاده از کاتالیزور ید، استات سلولز با بازده به مراتب بیشتر و به روش آسان تری تولید شود؛ چراکه تسهیل و مقرون به صرفه بودن تولید صنعتی استات سلولز از علاقه مندی ها و ضرورت های بخش صنعت است.

مواد و روش ها

ماده اولیه

لیتر پنبه برش 2 وارداتی از پاکستان، از شرکت لیتر پاک تهیه شد. با توجه به اینکه لیتر پنبه ناخالصی های درشتی از قبیل شن ریزه نیز به همراه داشت، در این تحقیق لیتر پنبه بعد از سیکلون های هوایی جداکننده ناخالصی ها و بعد از یک پالپر همگن ساز و دستگاه آب گیری تهیه شد. خشکی لیتر پنبه 50 درصد بود که قبل از استفاده هواخشک شد.

1. Totally chlorine-free (TCF)

2. National Renewable Energy Laboratory (NREL)

جدول ۱. شرایط رنگ‌بری

P	Q*	Ep	
H ₂ O ₂ : ۱/۵	DTPA: ۰/۲	H ₂ O ₂ : ۰/۲	
NaOH: ۱		NaOH: ۱	درصد مواد شیمیایی (بر مبنای وزن خشک خمیر)
MgSO ₄ : ۰/۱		MgSO ₄ : ۰/۱	
۱۰	۳	۱۰	درصد خشکی (%)
۸۰	۶۵	۶۵	دما (°C)
۱۸۰	۶۰	۶۰	مدت زمان (min)

pH^o سوسپانسیون خمیر با استفاده از سود برابر ۶ تنظیم شد.

جدول ۲. شرایط واکنش تولید استات سلولز

تیمار	مدت زمان (h)	دما (°C)	نسبت استیک اسید به خمیر	درصد مقدار ید (بر مبنای وزن خشک خمیر)
CA ₁				۴
CA ₂	۲۰	۸۵	۱۰	۸
CA ₃				۱۲

میلی لیتر محلول اشباع شده تیوسولفات سدیم برای تبدیل یدین به یدید و تغییر رنگ مخلوط واکنش از قهوه‌ای تیره به بی‌رنگ استفاده شد. برای رسوب استات سلولز، ۱۰۰ میلی لیتر اتانول به محیط واکنش اضافه شد. استات سلولز حاصل با کاغذ صافی جدا و با آب گرم شسته شد تا مواد شیمیایی مازاد حذف شود و پس از شست‌وشو و آب‌گیری تحت خلأ، در داخل آون خلأ با دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. سپس بازده براساس رابطه ۱ و درجه استخلاف^۲ (DS) نمونه‌های استات سلولز با استفاده از ¹H NMR دستگاه Bruker 400 MHz Ultra Shield و نرم‌افزار TopSpin 3.5 تعیین شد. از دی‌متیل سولفوکسید (DMSO) استاندارد نیز به‌عنوان حلال استات سلولز برای آماده‌سازی نمونه ³NMR استفاده شد.

$$Y = (M_r - M_i) / M_i \quad (1)$$

در این رابطه:

Y: بازده استات سلولز

M₂: وزن استات سلولز حاصل

M₁: وزن خمیر حل‌شونده است [۱۱].

(49:03)، درجه پلی‌مریزاسیون و گرانشی ذاتی در حلال کوپراتیلن‌دی‌آمین (SCAN-CM 15:99)، (CED)^۱ و درجه روشنایی خمیر (SCAN-C 11:75) تعیین شد. از دستگاه VISCOTEK SEC-MALS 20 و DIONEX ICS 3000 برای تعیین مقدار کربوهیدرات استفاده شد. مقدار لیگنین محلول در اسید نیز با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل Shimadzu UV-2550 در طول موج ۲۰۵ نانومتر از محلول هیدرولیز اسیدی حاصل از لیتر پنبه و خمیر حاصل از آن، مطابق استاندارد مذکور در بالا اندازه‌گیری شد.

تولید استات سلولز و بررسی ویژگی‌های آن

براساس روش cheng و همکاران (۲۰۱۰) از کاتالیزور ید برای رسیدن به درجه استخلاف ۲ تا ۲/۵ به‌همراه استیک انیدرید استفاده شد. ۲ گرم خمیر و ۲۰ گرم استیک انیدرید و مقادیر مشخص از ید (جدول ۲) در داخل بالن ۱۵۰ میلی‌لیتری مخلوط شده و در حمام روغن در دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد.

بعد از حدود ۲۰ ساعت واکنش، بالن از حمام روغن خارج و در محیط آزمایشگاه خنک شد. سپس از ۲

2. Degree of substitution (DS)

3. Nuclear magnetic resonance spectroscopy

1. Copper Ethylene Diamine (CED)

نتایج و بحث

آنالیز ماده اولیه

مقادیر درصد زایلوز، مانوز، گالاکتوز، آرابینوز و رامنوز مندرج در جدول ۳ حاکی از مقادیر کم همی سلولز لیتر پنبه است. مقدار زیاد گلوکز (۸۸/۵ درصد) بیانگر مقدار زیاد سلولز آن است. بخش زیادی از ناخالصی های لیتر پنبه را لیگنین کلاسون و خاکستر تشکیل می دهد. مقدار لیگنین کل لیتر پنبه حدود ۸ درصد بود. مجموع دیگر ترکیباتی که در این پژوهش به علت مقادیر ناچیز اندازه گیری نشد، پکتین، موم و پروتئین است. پوست تخم لیتر پنبه بخش اصلی ناخالصی های آن است. به نظر می رسد مقدار شایان توجه لیگنین و همچنین مواد معدنی و استخراجی مندرج در جدول ۳، مربوط به این ناخالصی هاست.

پخت

از جدول ۴ و شکل ۲ می توان دریافت که با افزایش زمان پخت از ۱۶۰ به ۲۲۰ دقیقه، بیش از هشت برابر حذف

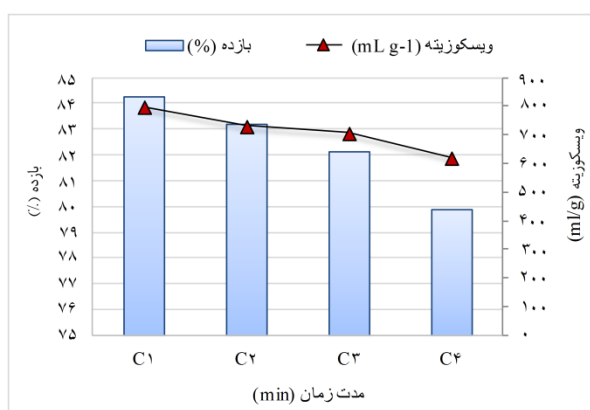
لیگنین، از مقدار بازده کم شده است، در صورتی که قبل از رسیدن به زمان ۱۶۰ دقیقه، کلیه همی سلولزها حذف شدند. به نظر می رسد بخش زیادی از لیگنین باقی مانده مربوط به ذرات ریز و درشت پوسته سخت تخم لیتر پنبه است. با اینکه در این پژوهش برخلاف تحقیق Nahed (۲۰۱۱) از هیچ نوع پیش تیماری استفاده نشد، گرانیروی و درجه خلوص مورد نظر (گرانیروی ۸۰۰ - ۶۰۰ ml/g و خلوص بیش از ۹۷ درصد) حاصل شد. نتایج بازده خمیر پژوهش حاضر کمتر از نتایج بازده خمیر تحقیق Nahed (۲۰۱۱) است (آن هم به دلیل استفاده از دمای به مراتب بیشتر پخت)، اما بیشینه درجه سپارش مناسب تری (۱۹۰۰) در این پژوهش به دست آمد. احتمالاً استفاده نکردن از تیمار پیش هیدرولیز در این تحقیق، سبب درجه سپارش بیشتر شده است. با توجه به گرانیروی، بازده و مقدار لیگنین باقی مانده خمیرهای حاصل، تیمار C۲ برای رنگبری و تولید استات سلولز در مرحله بعد انتخاب و استفاده شد.

جدول ۳. ترکیبات شیمیایی لیتر پنبه

ترکیبات	مقادیر (% بر مبنای وزن خشک لیتر پنبه)
آرابینوز	۰/۳۳
رامنوز	۰
گالاکتوز	۰/۲۷
گلوکز	۸۸/۵۷
زایلوز	۰/۳
مانوز	۰
لیگنین کل	۷/۵۸
لیگنین محلول در اسید (ASL)	۰/۷۱
مواد استخراجی محلول در استون	۰/۵۲
مواد معدنی (خاکستر)	۱/۸۷

جدول ۴. ترکیبات شیمیایی خمیر حل شونده تولید شده

کد	دما (°C)	مدت زمان (min)	درجه سپارش (DP)	لیگنین کل (٪)	ASL (٪)	لیگنین کل (٪)	گلوکز (٪)	مانوز (٪)	زایلوز (٪)
C۱		۱۶۰	۱۹۰۲	۰/۹۵	۰/۳۹	۱/۳۴	۹۸/۳۹	۰	۰
C۲	۱۶۰	۱۸۰	۱۷۴۱	۰/۶۶	۰/۳۹	۱/۰۶	۹۸/۵۱	۰	۰
C۳		۲۰۰	۱۶۸۳	۰/۵۴	۰/۳۹	۰/۹۳	۹۸/۶۰	۰	۰
C۴		۲۲۰	۱۴۷۹	۰/۴۲	۰/۳۹	۰/۸۲	۹۸/۹۱	۰	۰



شکل ۲. بازده و گرانیوی خمیر لیتر پنبه با افزایش مدت زمان پخت

لیگنین و بهبود اولیه درجه روشنایی انجام گرفت. در مرحله بعد حذف یون‌های فلزی با استفاده از یک مرحله کلیتینگ (Q) انجام پذیرفت تا درجه روشنایی نهایی خمیر با استفاده از هیدروژن پراکسید در مرحله سوم افزایش یابد. مقدار لیگنین به‌واسطه استخراج قلیایی همراه با پراکسید حدود ۲۵ درصد کاهش یافت و تغییر زیادی در گرانیوی بعد از رنگ‌بری مشاهده نشد. درجه روشنایی نیز ۴۷ واحد افزایش داشت (جدول ۵).

رنگ‌بری

رنگ‌بری الیاف سلولزی با مواد شیمیایی برای افزایش درجه روشنایی ممکن است با حذف لیگنین، تغییر ساختار لیگنین و یا هر دو انجام گیرد. در این پژوهش به‌منظور حفظ درجه بسیارش و رعایت مسائل زیست‌محیطی و اقتصادی، برای بهبود درجه روشنایی از توالی TCF استفاده شد. مرحله اول رنگ‌بری (استخراج قلیایی همراه با هیدروژن پراکسید: Ep) بیشتر با هدف حذف بخشی از

جدول ۵. ویژگی‌های خمیر رنگ‌بری شده و رنگ‌بری نشده

نوع خمیر	بازده (%)	گرانیوی (ml/g)	درجه روشنایی (%)	لیگنین (%)	گلوکز (%)	زایلوز (%)	مانوز (%)
رنگ‌بری نشده	۸۲/۱۵	۷۳۱/۱۷	۳۸	۱/۰۶	۹۸/۵۱	.	.
رنگ‌بری شده (Ep-Q-P)	۸۱/۸	۷۱۲/۲۲	۸۵	۰/۸	۹۸/۶۸	.	.

افزایش و سپس کاهش پیدا کرد. این افت بازده ممکن است به‌علت تخریب سلولز باشد. Biswas و همکاران (۲۰۰۸) نیز دلیل کاهش وزن مولکولی ناشی از مرحله استیل‌سازی آن را افزایش مصرف ید ذکر کردند [۱۰]. بنابراین به‌نظر می‌رسد افت بازده در تیمار CA^۳ در اثر تخریب ساختارهای سلولزی با وزن مولکولی کم توسط کاتالیزور است که در مرحله شست‌وشو حذف شده‌اند. همچنین براساس نتایج حاصل از NMR در جدول ۶ و شکل ۳، کربن ۶ بیشتر استیل‌سازی شده است که ممکن است به‌علت ممانعت فضایی کمتر این کربن نسبت به کربن ۲ و

استات سلولز

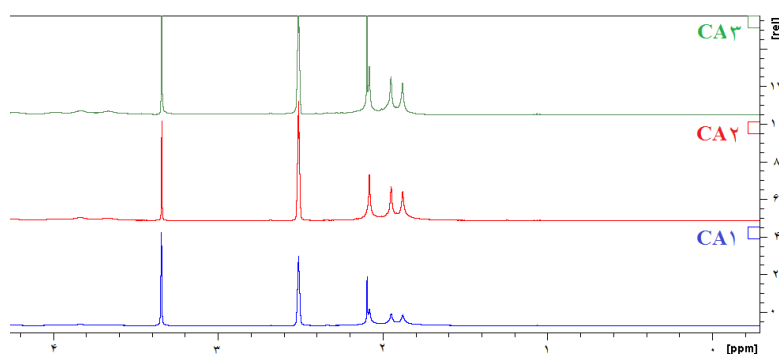
نتایج حاصل از NMR و بازده استات سلولز حاصل (جدول ۶، شکل ۳) نشان داد که نسبت به نتایج Cheng و همکاران (۲۰۱۰) با خالص‌سازی ماده اولیه و تغییر شرایط واکنش استیلاسیون (استفاده از مقدار کمتر کاتالیزور ید و استیک انیدرید و ۵ درجه سانتی‌گراد افزایش دما)، درجه استخلاف و بازده استات سلولز بیشتر شد. افزایش مقدار ید از ۴ به ۱۲ درصد وزنی (نسبت به وزن خشک خمیر حل‌شونده) نشان داد که درجه استخلاف به‌طور پیوسته افزایش یافت، اما بازده ابتدا

در درجه استخلاف هر سه گروه هیدروکسیل را می توان دید. به نظر می رسد شکسته شدن زنجیرهای سلولزی از نواحی کریستالین و آمورف به واسطه افزایش مقدار کاتالیزور و ایجاد فرصت بیشتر برای استیلاسیون کربن ۶، دلیل غیریکنواختی درجه استخلاف در تیمار CA۳ باشد.

۳ باشد. کربن ۶ فاصله بیشتری نسبت به حلقه گلوکز دارد و احتمالاً به همین دلیل سبب افزایش واکنش آن با استیک انیدرید شده است. به دلیل واکنش پذیری بیشتر گروه هیدروکسیل کربن ۶، اختلاف درجه استخلاف این کربن با کربن ۲ و ۳ در مقادیر کم و زیاد ید (۴ و ۱۲ درصد) بیشتر است؛ اما در مقدار ۸ درصد کاتالیزور ید، یکنواختی

جدول ۶. ویژگی های استات سلولز تولید شده

کد	وزن آلفاسلولز (g)	وزن نمونه بعد از استیله کردن (g)	بازده استیلاسیون (% افزایش وزن)	DS کل	DS6	DS2	DS3
CA۱		۲/۹۶	۵۲	۱/۹۹	۰/۹۶	۰/۵۱	۰/۵۲
CA۲	۲	۳/۲۹	۶۴/۵	۲/۳	۰/۸۶	۰/۷۱	۰/۷۲
CA۳		۳/۱۹	۵۹/۵	۲/۷	۱/۲۷	۰/۷۷	۰/۶۵



شکل ۳. گراف های NMR برای تعیین درجه استخلاف استات سلولزهای تهیه شده

باشد. بازده استات سلولز در مقدار ۱۲ درصد کاتالیزور ید نسبت به ۸ درصد کاتالیزور، در حدود ۸ درصد کاهش داشت. گراف های NMR نیز نشان داد که مناسب ترین یکنواختی در درجه استخلاف گروه های هیدروکسیل مربوط به تیمار ۸ درصد کاتالیزور است. بنابراین با توجه به خلوص آلفاسلولز و گرانیروی ذاتی آن می توان به بازده های بیشتری در تولید استات سلولز با استفاده از انتخاب مقدار مناسب کاتالیزور ید دست یافت.

سپاسگزاری

از پروفیسور هربرت سیکستا و دیگر اعضای گروه زیست پالایی دانشگاه آنتو فنلاند و نیز مدیریت کارخانه لینتر پاک به شهر سپاسگزاری می شود.

نتیجه گیری

ساختار سخت پوسته تخم لینتر پنبه که به صورت ذرات ریز و درشت، بخش اصلی ناخالصی های ماده اولیه را تشکیل می داد، دلیل اصلی اعمال دمای ۱۶۰ و مدت زمان پخت ۳ ساعت در این پژوهش بود. دستیابی به آلفاسلولز با گرانیروی ذاتی ۷۱۲ ml/g و خلوص بیش از ۹۸ درصد که در تولید استات سلولز مدنظر است، به نتایج خوبی در مرحله استیلاسیون به لحاظ بازده و درجه استخلاف با مصرف ۸ درصد کاتالیزور ید منجر شد. افزایش ید سبب افزایش درجه استخلاف شد، اما بازده استیلاسیون در ابتدا افزایش و سپس کاهش یافت. این افت بازده ممکن است به دلیل تخریب بخش هایی از سلولز با وزن مولکولی کم

References

- [1]. Wang, Y., Zhao, Y., and Deng, Y. (2008). Effect of enzymatic treatment on cotton fiber dissolution in NaOH/urea solution at cold temperature. *Carbohydrate Polymers*, 72(1): 178-184.
- [2]. Sixta, H. (2006). *Handbook of Pulp*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- [3]. Gumuskaya, E., Usta, M., and Kirci, H. (2003). The effects of various pulping conditions on crystalline structure of cellulose in cotton linters. *Polymer Degradation and Stability*, 81(3): 559-564.
- [4]. Sharma, M.K. (2014). *New Trends in cotton ginning & cotton seed processing*. Presented at 6th meeting of the Asian Cotton Research and Development Network, at Dhaka, Bangladesh: 1-9.
- [5]. Abd El-ghany, N.A. (2012). Organosolv pulping of cotton linter. II. Effect of dioxane and anthraquinone on cotton linter properties. *Cellulose Chemistry and Technology*, 46(1-2): 137-145.
- [6]. Rodriguez, F. J., Galotto, M. J., Guarda, A., and Bruna, J. E. (2012). Modification of cellulose acetate films using nanofillers based on organoclays. *Journal of Food Engineering*, 110(2): 262-268.
- [7]. Fischer, S., Thummler, K., Volkert, B., Hettrich, K., Schmidt, I., and Fischer, K. (2008). Properties and Applications of Cellulose Acetate. *Macromolecular Symposia*, 262(1): 89-96.
- [8]. Rodrigues Filho, G., Monteiro, D. S., Da Silva Meireles, C., Nascimento de Assuncao, R. M., Cerqueira, D. A., Barud, H. S., Ribeiro, S.J.L., and Messadeq, Y. (2008). Synthesis and characterization of cellulose acetate produced from recycled newspaper. *Carbohydr Polymers*, 73(1): 74-82.
- [9]. Schaller, J., Meister, F., Schulze, T., and Krieg, M. (2013). Novel Absorbing Fibres Based on Cellulose Acetate. *Lenzinger Berichte*, 91: 77-83.
- [10]. Biswas, A., Shogren, R. L., Selling, G., Salch, J., Willett, J. L., and Buchanan, C. M. (2008). Rapid and environmentally friendly preparation of starch esters. *Carbohydrate Polymers*, 74(1): 137-141.
- [11]. Cheng, H. N., Dowd, M. K., Selling, G. W., and Biswas, A. (2010). Synthesis of cellulose acetate from cotton byproducts. *Carbohydrate Polymers*, 80(2): 449-452.
- [12]. Li, J., Zhang, L. P., Peng, F., Bian, J., Yuan, T. Q., Xu, F., and Sun, R. C. (2009). Microwave-Assisted solvent-free acetylation of cellulose with acetic anhydride in the presence of iodine as a catalyst. *Molecules*, 14(9): 3551-3566.

Production and evaluation of high yield cellulose acetate using iodine as catalyst and purification of cotton linters

R. Yadollahi; Ph.D. Student, Department of Wood and Paper Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Grogan, I.R. Iran

M. Dehghani Firouzabadi*; Assoc. Prof., Department of Wood and Paper Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Grogan, I.R. Iran

H. Mahdavi; Prof., School of Chemistry, College of Science, University of Tehran, Tehran, I.R. Iran

H. Resalati; Prof., Department of Wood and Paper Sciences and Technology, Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Sari, I.R. Iran

A. Saraeyan; Assoc. Prof., Department of Wood and Paper Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Grogan, I.R. Iran

(Received: 4 october 2016, Accepted: 23 January 2017)

ABSTRACT

In this research, the cotton linter was used as raw material for high yield cellulose acetate production. The degree of substitution (DS) was almost 2-2.5 in acetylation stage. The desired dissolving pulp with purity higher than 98% and viscosity close to 712 ml/g was obtained through the soda pulping at 160 °C for 3 h. TCF bleaching was performed until 85% of ISO brightness was obtained. One of the most important factors in using high temperature and time for pulping process was the lignin existence in the dense seed bark of cotton which had most impurity in the linter. The final dissolved pulp showed the best results in yield and DS by using the acetylation process at 85 °C, 8% of iodine (based on OD pulp) as catalyst, and a weight ratio of acetic anhydride to the pulp (10:1) under stirring for 20 h. The results illustrated that the yield and DS of produced cellulose acetate were 64.44% and 2.3 respectively. The higher yield was achieved in acetylation stage compared to the previous studies due to higher purity of dissolving pulp and more suitable viscosity. The more concentration of iodine up to 12% in acetylation process led to increase the DS to 2.7 while the used of 8% of iodine showed the 5% decreasing in yield.

Keywords: Acetylation, Cellulose acetate, Dissolving pulp, Catalysis, Viscosity

* Corresponding Author, Email: m_r_dehghani@mail.ru, Tel: +989122044207