University of Tehran

Journal of Forest and Wood Products Online ISSN: 2383-0530

Home Page: https://jfwp.ut.ac.ir

The effect of alkalinity percentage on the properties of carboxymethyl cellulose produced from bagasse fibers

Davood Gholami[1] | Ali Abdolkhani[2*] | Jaber Hosseinzade[3] | Faezeh Askari[4]

1. Department of Wood and Paper Sciences and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, I.R. Iran. Email: davood.gholami@ut.ac.ir
2. Corresponding Author, Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, I.R. Iran. Email: abdolkhani@ut.ac.ir
3. Department of Wood and Paper Sciences and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, I.R. Iran. Email: j.hosseinzade@ut.ac.ir
4. Department of Wood and Paper Sciences and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, I.R. Iran. Email: faezeh.askari@ut.ac.ir

ARTICLE INFO

Article type:
Research Article

Article History:
Received 22 November 2022
Revised 24 January 2023
Accepted 24 January 2023
Published online 15 June 2023

Keywords:
Agricultural waste,
Alpha cellulose,
Cellulose derivatives,
DS.

ABSTRACT

Carboxymethyl cellulose (CMC) is a water-soluble polymer that has many applications in various industries, including pharmaceuticals, food, and oil. There are various raw materials and sources available for the production of CMC, one of which is the important material bagasse. Considering that bagasse contains 30-40% cellulose, it can be considered a cheap and accessible source of CMC. In this study, bagasse was first converted into brown pulp using the soda process and then bleached using sodium hypochlorite and hydrogen peroxide to produce alpha-cellulose using the cold soda method. Finally, CMC was obtained. The alkalinity percentage is an influential factor in the cost and quality of the produced CMC. In this study, alpha-cellulose was produced from bagasse pulp under different alkaline conditions (20, 25, 30, 35, and 40%) using the etherifying agent carboxymethyl mono chlorine acetic acid (MCA). The degree of substitution (DS), purity, pH, and viscosity of the CMC produced were evaluated. The results showed that the produced CMC with an alkalinity percentage of 30% was comparable to that of commercial and industrial samples. The evaluation of CMC produced by FTIR and XRD analyses confirmed the accuracy of CMC production under all the conditions mentioned above. These results showed that bagasse is a good source for CMC production.

Cite this article: Gholami, D., Abdolkhani, A., Hosseinzade, J., Askari, F (2023). The effect of alkalinity percentage on the properties of carboxymethyl cellulose produced from bagasse fibers. *Journal of Forest and Wood Products*, 76 (1), 33-42. DOI: http//doi.org/10.22059/jfwp.2023.351279.1224

© The Author(s) **Publisher:** University of Tehran Press.
DOI: http//doi.org/10.22059/jfwp.2023.351279.1224

دانشگاه تهران

نشریهٔ جنگل و فرآورده‌های چوب

سایت نشریه: https://jfwp.ut.ac.ir

شاپا الکترونیکی: ۰۵۳۰-۲۳۸۳

بررسی درصد قلیاییت بر خواص کربوکسی متیل سلولز تولید شده از الیاف باگاس

داود غلامی[۱]| علی عبدالخانی[۲*]| جابر حسین‌زاده[۳]| فائزه عسکری[۴]

۱. گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه تهران، کرج، ایران. رایانامه: davood.gholami@ut.ac.ir

۲. نویسندهٔ مسئول، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران. رایانامه: abdolkhani@ut.ac.ir

۳. گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه تهران، کرج، ایران. رایانامه: j.hosseinzade@ut.ac.ir

۴. گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه تهران، کرج، ایران. رایانامه: faezeh.askari@ut.ac.ir

اطلاعات مقاله

نوع مقاله:
پژوهشی

تاریخ‌های مقاله:
تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۹/۰۱
تاریخ بازنگری: ۱۴۰۱/۱۱/۰۴
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۱/۰۴
تاریخ انتشار: ۱۴۰۲/۰۳/۲۵

کلیدواژه:
آلفا سلولز،
درجه استخلاف،
ضایعات کشاورزی،
مشتقات سلولزی.

چکیده

کربوکسی متیل سلولز پلیمری محلول در آب است که کاربرد فراوانی در صنایع مختلف از جمله صنایع دارویی، غذایی، نفت و ... دارد. منابع اولیهٔ گوناگونی برای تهیه کربوکسی متیل سلولز وجود دارد که یکی از آن‌ها باگاس می‌باشد. با توجه به اینکه ۴۰-۳۰ درصد باگاس از الیاف سلولز تشکیل شده است، بنابراین می‌تواند به‌عنوان یک منبع ارزان و قابل دسترس برای تهیهٔ کربوکسی متیل سلولز درنظر گرفته شود. در این پژوهش، ابتدا باگاس با استفاده از فرآیند سودا تبدیل به خمیر قهوه‌ای شد و سپس با استفاده از هیپوکلریت سدیم و پروکسید هیدروژن رنگبری شد و در نهایت با استفاده از روش سودای سرد، آلفا سلولز جهت تولید کربوکسی متیل سلولز تهیه شد. درصد قلیاییت از لحاظ اقتصادی و کیفیت محصول نهایی از عوامل تأثیرگذار در تولید کربوکسی متیل سلولز می‌باشد، در این تحقیق، آلفا سلولز تولید شده از خمیر باگاس تحت شرایط متفاوت قلیاییت ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵ و ۴۰ درصد و با استفاده از عامل اتری‌ساز مونوکلرو استیک اسید (MCA) کربوکسی متیل‌دار شد. در ادامهٔ آنالیز، درجهٔ استخلاف (DS)، خلوص، pH، گرانروی کربوکسی متیل سلولز تولید شده مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که کربوکسی متیل سلولز تولیدی با درصد قلیاییت ۳۰ از لحاظ کیفیت با نمونهٔ تجاری تهیه شده بسیار نزدیک می‌باشد. ارزیابی‌های آنالیز FTIR و XRD نشان داد که کربوکسی متیل سلولز تولیدی با نمونه تجاری یکسان بوده و صحت تولید کربوکسی متیل سلولز را در تمامی شرایط متغیر فوق، تأیید نمود.

استناد: غلامی، داود؛ عبدالخانی، علی؛ حسین‌زاده، جابر؛ عسکری، فائزه (۱۴۰۲). بررسی درصد قلیاییت بر خواص کربوکسی متیل سلولز تولید شده از الیاف باگاس. *نشریهٔ جنگل و فرآورده‌های چوب*، ۷۶ (۱)، ۳۳-۴۲.

DOI: http//doi.org/10.22059/jfwp.2023.351279.1224

© نویسندگان.

ناشر: مؤسسه انتشارات دانشگاه تهران.

DOI: http//doi.org/10.22059/jfwp.2023.351279.1224

۱. مقدمه

کربوکسی متیل سلولز در ابتدا در آلمان کشف و سپس در کشورهای غربی به دو صورت صنعتی و خوراکی مورد استفاده قرار گرفت [۱]. از طرفی، براساس گزارش‌های منتشر شده در سال ۱۳۹۴، سالانه حدود ۶۰۰۰ تن کربوکسی متیل سلولز نوع خوراکی و ۴۰۰۰ تن نوع صنعتی وارد کشور می‌شود که این حجم زیاد واردات، نیاز به پژوهش‌های بیشتر و بومی‌سازی گسترده‌تر دربارهٔ این ماده را می‌طلبد [۲]. کربوکسی متیل سلولز (CMC) یکی از مهم‌ترین مشتقات سلولزی و یک اتر سلولز آنیونی محلول در آب است که از واکنش سلولز قلیایی با اسید مونوکلرواستیک (MCA) یا نمک سدیم آن تولید می‌شود [۳] که دارای خواصی مانند حلالیت، ویسکوزیته، زیست‌تخریب‌پذیری، غیر سمی بودن و ظرفیت نگهداری آب است [۳]. میزان تولید کربوکسی متیل سلولز در جهان حدود ۳×۱۰^{۵} تن بوده و بالغ بر ۳۰۰ نوع مختلف از آن با درجهٔ استخلاف و خلوص و خواص رئولوژیک مختلف تولید و استفاده می‌گردد. یکی از مهمترین خواص کربوکسی متیل سلولز، قوام دهندگی و تغییر ویسکوزیته می‌باشد و در بین تمام پلی ساکاریدها، کربوکسی متیل سلولز بیشتر از همه در دسترس بوده و ارزانتر می‌باشد همچنین به تنش، پایداری زیادی از خود نشان می‌دهد. از جمله خواص مهم پلیمرهای کربوکسی متیل سلولز، آسانی در حمل و نقل، عدم تأثیر بر pH سوسپانسیون‌ها و ظرفیت تشکیل توده‌های بزرگ می‌باشد [۲].

CMC در زمینه‌های مختلفی از جمله آرایشی و بهداشتی، مواد غذایی، دارویی، چسب‌ها، سرامیک‌ها، پوشش‌ها، مواد شوینده، کاغذ، نساجی، حفاری نفت و صنایع دخانیات کاربرد دارد. در این صنایع، CMC عمدتاً به‌عنوان غلظت‌زایی، چسبندگی و ایجاد استحکام، عامل انتشار، عامل نگهدارندهٔ آب، حفظ حالت کلوئیدی، تثبیت‌کننده، عامل تعلیق‌ساز، امولسیون‌ساز و عامل تشکیل لایه و کنترل رئولوژی استفاده می‌شود. این ویژگی‌ها، CMC را به بیشترین تولید و پرمصرف‌ترین اتر سلولز صنعتی تبدیل کرده است. از آنجا که CMC همراه با کسر بالایی از نمک‌های سدیم (به‌عنوان مثال کلرید سدیم و گلیکولات سدیم) به‌دست می‌آید، بسته به کاربرد خاص ممکن است سطوح مختلف تصفیه مورد نیاز باشد. به‌عنوان مثال، استفاده از CMC در مواد شوینده، حفاری نفت و صنعت کاغذ، به مقادیر زیادی CMC خام تجاری نیاز دارد که نیازی به پالایش ندارد. از سوی دیگر، استفاده در محصولات غذایی و دارویی نیاز به درجهٔ خلوص CMC بالا دارد [۴].

به‌طور معمول، CMC از خمیر چوب یا الیاف پنبه سنتز می‌شود. همچنین می‌توان CMC را از هر زیست‌توده گیاهی با محتوای سلولز غنی (مانند باگاس) نیز تهیه کرد [۵]. استفاده از منابع لیگنوسلولزی مورد استفاده در تولید مشتقات سلولزی، عمدتاً مبتنی بر چوب و جنگل است، بنابراین تولید و بهره‌برداری از مادهٔ اولیهٔ مزبور با چالش‌ها و محدودیت‌هایی همچون تخریب جنگل‌ها و الزام به کاهش میزان برداشت چوب مواجه است. در نتیجه، امروزه یکی از مهمترین راهکارهای جلوگیری از تخریب جنگل‌ها و رفع مشکل کمبود منابع الیاف لیگنوسلولزی، اعمال راهبرد بازیافت الیاف و نیز کاربرد منابع لیفی غیرچوبی و پسماندهای کشاورزی است [۶] که در این میان الیاف باگاس و لینتر پنبه، گزینه‌های بسیار خوبی برای تولید فرآورده و مشتقات سلولزی هستند که در راستای استفاده از مواد لیگنوسلولزی در جهت تهیه کربوکسی متیل سلولز تحقیقات متعددی انجام شده است. Yaradoddi و همکاران (۲۰۲۰) به بررسی تولید مواد بسته‌بندی زیست‌تخریب‌پذیر برپایهٔ کربوکسی متیل سلولز پرداختند. در این تحقیق، فیلم را از ترکیب باگاس با ژلاتین، آگار و غلظت‌های متفاوت گلیسرول تهیه کردند که از نتایج حاصل از تست-های FTIR، DSC، TGA، آزمون تورم، حلالیت در حلال‌های مختلف، ضریب نفوذپذیری روغن و نفوذپذیری آب، استحکام مکانیکی مادهٔ تولید شده به‌عنوان فیلم بسته‌بندی سازگار با محیط زیست معرفی شد [۷]. Huang و همکاران (۲۰۱۷) به مطالعهٔ سنتز و خصوصیات کربوکسی متیل سلولز از ضایعات کشاورزی پرداختند. کربوکسی متیل سلولز (CMC) را از سنتز شش خمیر سلولزی ضایعات مختلف کشاورزی بررسی کردند. نتایج نشان داد که برگ‌های مصرف شدهٔ چای و باگاس نیشکر دارای بالاترین میزان رطوبت و بازدهٔ سلولز بودند. همچنین استفاده از غلظت‌های مختلف NaOH برای قلیایی کردن سلولز، تأثیر متغیری بر بازدهٔ CMC داشت، اما محتوای کربوکسی متیل (CM) و درجهٔ جایگزینی (DS) به‌طور مداوم در بالاترین میزان NaOH، اتفاق افتاد. در دماهای مختلف واکنش، بازدهٔ CMC در دمای ۶۰ درجهٔ سانتی‌گراد بالاترین میزان بود [۸]. Chen و همکاران (۲۰۲۰)، سنتز و ساختار کربوکسی متیل سلولز با درجهٔ استخلاف بالا از ضایعات، لیوان‌های کاغذی یکبار مصرف را مورد بررسی قرار

دادند. نتایج حاصل از کربوکسی متیل سلولز تولید شده نشان داد که CMC تولید شده در دمای ۷۰ درجهٔ سانتی‌گراد از بالاترین میزان درجهٔ جانشینی برخوردار بوده و دارای پایداری حرارتی بالایی نیز می‌باشد [۹]. Moussa و همکاران (۲۰۱۹)، به بررسی ویژگی‌های کربوکسی متیل سلولز تولید شده با درجهٔ استخلاف بالا از ضایعات کشاورزی پرداختند. در این تحقیق، از ساقه و پوست بادام و ساقهٔ انجیر جهت تولید CMC استفاده شد. نتایج نشان داد که CMC تولیدی از ساقهٔ انجیر از DS بالا و همچنین فیلم تهیه شده از این گونه، خاصیت مکانیکی بالایی دارد [۱۰]. همان‌طور که اشاره شد، به‌منظور جلوگیری از تخریب جنگل‌ها و رفع مشکل کمبود منابع الیاف لیگنوسلولزی استفاده از بازیافت الیاف و نیز کاربرد منابع لیفی غیرچوبی و پسماندهای کشاورزی بیشتر مورد توجه قرار گرفته است که در این مطالعه ویژگی‌های کربوکسی متیل سلولز تهیه شده از الیاف باگاس مورد بررسی قرار گرفت.

۲. روش‌شناسی پژوهش

تعیین ویژگی‌های مادهٔ اولیه: تهیهٔ باگاس (تهیه‌شده از استان خوزستان)، نمونهٔ تجاری CMC (تهیه‌شده از شرکت پیشگامان شیمی) و خمیر باگاس با استفاده از روش پخت سودا صورت گرفت. سپس تعیین ویژگی‌های شیمیایی مواد ذکرشده براساس استانداردهای جدول ۱ تولید کربوکسی متیل سلولز آزمایشگاهی صورت گرفت. لازم به ذکر است که مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش نظیر هیدروکسید سدیم، اسیدسولفوریک، مونوکلرواستیک اسید، ایزوپروپیل الکل، متانول، اسیدنیتریک،کلریت سدیم و ... با کیفیت آزمایشگاهی، از شرکت Merck تهیه گردید.

جدول ۱. ویژگی‌های شیمیایی خمیر باگاس

ویژگی	استاندارد	ویژگی	استاندارد
رطوبت	TAPPI T412 OM-09	پودر عاری از مواد استخراجی	TAPPI T264 cm-07
لیگنین	TAPPI T222 OM-02	مواد استخراجی(الکل–استون)	TAPPI T204 OM-02
ویسکوزیته	SCAN CM-15:88	pH	TAPPI T252 OM-02
خاکستر	TAPPI T211 cm-02	آلفاسلولز	ASTM D1103-06
WRV	SCAN-C 62:00	سلولز	Hoffer-Kurschner
هولوسلولز	DIN-2403		

۲–۱. تهیهٔ آلفا سلولز از باگاس

به‌منظور حذف بهتر همی‌سلولزها از باگاس، قبل از پخت به روش سودا، از پیش‌تیمار مایع آب داغ در دمای ۱۵۰ درجهٔ سانتی‌گراد و اسید سولفوریک ۰/۵درصد به‌مدت ۶۰ دقیقه استفاده شد [۱۱]. سپس باگاس با فرآیند سودا تبدیل به خمیر قهوه‌ای می‌شود. در ادامه، خمیر تولید شده با توالی HPQ رنگبری می‌شود تا خمیر سفید تولید شود از آنجا که برای تولید کربوکسی متیل سلولز به درصد خلوص بالای سلولز نیاز داریم، خمیر رنگبری شده با استفاده از فرآیند سودای سرد تبدیل به آلفاسلولز می‌شود. شرایط فرآیند سودا و رنگبری و تهیهٔ آلفا سلولز در جدول‌های ۲، ۳ و ۴ ارائه شده است.

جدول ۲. شرایط فرآیند سودا

ردیف	درصد سود (NaOH)	زمان فرآیند	دمای فرآیند (درجهٔ سانتی‌گراد)	نسبت لیکور به مادهٔ خشک	مقدار باگاس
۱	۲۰ درصد	۱۳۰ دقیقه	۱۲۰	۸ به ۱	۱۰۰ گرم

جدول ۳. شرایط رنگبری

ردیف	مادهٔ رنگبر	زمان (دقیقه)	دما (درجهٔ سانتی‌گراد)	pH
۱	هیپوکلریت سدیم	۹۰	۶۰	۱۱
۲	پروکسید هیدروژن	۱۲۰	۸۰	۱۱

جدول ٤. شرایط تولید آلفا سلولز با روش سودای سرد

ردیف	NaOH	زمان	دما	درصد خشکی
۱	۸ درصد	۲۴ ساعت	محیط	۵

۲-۲. تولید کربوکسی متیل سلولز از آلفا سلولز

شرایط تولید کربوکسی متیل سلولز مطابق جدول ۵ می‌باشد [۸].

جدول ۵. شرایط تولید کربوکسی متیل سلولز

مقدار آلفا سلولز	حلال	میزان حلال به سلولز	درصد قلیا (NaOH) مورد استفاده	زمان (دقیقه)	دما	مقدار مونوکلرواستیک اسید (گرم)	دما	زمان (ساعت)
۱۰ گرم	ایزوپروپیل	۱ به ۲۰	۲۰ ۲۵ ۳۰ ۳۵ ۴۰	۵۰	محیط	۱۲	۷۰	۳

پس از پایان واکنش و تولید کربوکسی متیل سلولز، در ابتدا ۲۰۰ میلی‌لیتر متانول به داخل راکتور اضافه می‌شود و به مدت ۱۵ دقیقه همزده می‌شود و در ادامه با استفاده از اسیداستیک محلول به pH خنثی می‌رسد. سپس مخلوط تشکیل شده فیلتر می‌شود و فاز جامد یا کربوکسی متیل سلولز تولید شده جدا می‌شود. در انتها، محصول تولید شده باید شست و شو شود تا ضمن جداسازی ناخالصی‌ها، خلوص کربوکسی متیل سلولز بالاتر رود. برای انجام شست و شو در ابتدا محصول تولید شده را ۴ مرحله با اتانول ۷۰ درصد و سپس ۲ مرحله با متانول خالص شست و شو شد. در نهایت کیک خمیری تشکیل شده را در آون ۷۰ درجهٔ سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک و سپس با آسیاب تبدیل به حالت پودری می‌شود.

۲-۳. بررسی خصوصیات CMC

۲-۳-۱. بررسی ویژگی‌های کربوکسی متیل سلولز تولیدی

میزان رطوبت: ۳ گرم نمونه در دمای ۱۰۵ درجهٔ سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت قرار گرفته تا رطوبت نمونه‌ها از آن خارج شود. سپس به دسیکاتور منتقل و در نهایت توزین شده و با استفاده از رابطهٔ ۱ درصد رطوبت تعیین گردید.

رابطهٔ ۱

$$\text{درصد رطوبت} = \frac{\text{وزن خشک} - \text{وزن تر}}{\text{وزن تر}} \times ۱۰۰$$

بازدهٔ تولید کربوکسی متیل سلولز: تعیین بازدهٔ کربوکسی متیل سلولز براساس رابطهٔ ۲ صورت گرفت.

رابطهٔ ۲

$$\text{بازدهٔ محصول } (g/g) = \frac{\text{وزن خشک کربوکسی متیل سلولز}}{\text{وزن خشک نمونه سلولز}}$$

۲-۳-۲. تعیین درجهٔ استخلاف کربوکسی متیل سلولز

نمونهٔ ۵ گرمی کربوکسی متیل سلولز (بر مبنای وزن خشک) به مدت ۲۰-۱۵ دقیقه در دمای ۷۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد حرارت یافته و سپس خاکستر نمونه در دیسکاتور به دمای اتاق رسید. سپس ۶ میلی‌لیتر آب جوش دیونیزه به آن افزوده تا کاملاً حل شود. محلول حاصل با اسید سولفوریک ۰/۱ نرمال تیتر شده تا pH محلول به ۴/۴ برسد. در نهایت با استفاده از رابطهٔ ۳، درجهٔ استخلاف کربوکسی متیل سلولز محاسبه می‌شود [۱۲].

b= میزان اسید مورد نیاز برای تیتراسیون (میلی‌لیتر)
G = میزان کربوکسی متیل سلولز استفاده‌شده (گرم)

رابطهٔ ۳

$$DS = \frac{۰/۱۶۲\left(\frac{۰/۱b}{G}\right)}{۱-۰/۰۸۰\left(\frac{۰/۰۱b}{G}\right)}$$

۲-۳-۳. ویسکوزیتهٔ ظاهری

توسط ویسکومتر بروکفیلد در درصد خشکی ۲ درصد و براساس روش [۱۳] اندازه‌گیری گردید.

۲-۳-۴. تعیین pH کربوکسی میل سلولز

براساس استاندارد GB/T 1904-2005 صورت گرفت. بدین‌منظور، ابتدا محلول CMC با درصد خشکی ۲ درصد تهیه و پس از حل شدن کامل CMC، با استفاده از pH متر، pH محلول اندازه‌گیری شد.

۲-۳-۵. طیف‌سنجی FT-IR

به‌منظور بررسی گروه‌های عاملی کربوکسی متیل سلولز از طیف‌سنجی مادون قرمز استفاده شد. بدین‌منظور، یک گرم کربوکسی متیل سلولز خشک با ۱۰۰گرم پودر نمک KBr ترکیب و با استفاده از پرس تبدیل به قرص شد. در ادامه طیف FT-IR کربوکسی متیل سلولز در محدودهٔ عدد موج ۴۰۰۰-۴۰۰cm-1 با دستگاه Bruker(USA) مدل Equinox- اندازه‌گیری شد.

۲-۳-۶. آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)

به‌منظور بررسی ساختار کریستالی و میزان کریستالیتهٔ نمونه‌ها از دستگاه طیف‌سنج پراش پرتو ایکس مدل Philips PW 1730 استفاده شد. شدت پراش پرتو ایکس در محدودهٔ زاویهٔ ۱۰ تا ۱۱۰ یا ۵ تا ۴۰ درجه (2 θ) انتخاب شد. برای محاسبهٔ درجهٔ کریستالیته از روش Segal استفاده شد. کریستالیتهٔ ذرات به‌دست آمده به‌صورت شاخص کریستالیته و با استفاده از رابطهٔ ۴ اندازه‌گیری شد [۱۴، ۱۵].

رابطهٔ ۴

$$x_{CR} = \frac{I_{۲۰۰} - I_{am}}{I_{۲۰۰}} \times ۱۰۰$$

I200= بیشترین شدت پراش مربوط به شبکهٔ کریستالی
Iam= شدت پراش پیوندهای آمورف

۳. یافته‌های پژوهش و بحث

باتوجه به اندازه‌گیری ویژگی‌های شیمیایی خمیرباگاس (جدول ۶) مشاهده می‌گردد که میزان آلفاسلولز، ویسکوزیته، WRV[۱] و گروه‌های کربوکسیل که از مهمترین عوامل مؤثر در تولید مشتقات سلولزی در نمونه کربوکسی متیل سلولز تولیدی ما بیشترین مقدار می باشد. همان‌طور که مشاهده می‌شود پایین بودن آلفا سلولز نسبت به همی‌سلولز و سلولز ناشی از فرآیند ملایم خمیرکاغذسازی و رنگبری سودا و ماهیت ذاتی باگاس معطوف است که منجر به باقیماندن سهم بالاتری از همی سلولزها و نیز انواع ناپایدارتر سلولز در برابر تیمارهای شیمیایی و حرارتی (سلولز بتا و گاما) درخمیر کاغذ می‌شود.

۱- Water storage capacity

جدول ٦. ویژگی‌های شیمیایی خمیر باگاس

نمونه	WRV (g/g)	خاکستر (درصد)	مواد استخراجی (درصد)	لیگنین (درصد)	هولوسلولز (درصد)	سلولز (درصد)	pH	گروه‌های کربوکسیل	گرانروی ذاتی (ml/g)	آلفا سلولز (درصد)
باگاس	۴/۸	۲	۰/۲	۱/۵	۹۸	۹۱	۸	۴/۵	۶۰۰/۳	۷۲
آلفا سلولز	۵	۰/۰۴	۰/۰۶	۰/۲	۰/۷	۹۷	۵/۲۱	۴/۹	۱۳۵۰	۹۶

ویژگی‌های CMC تولیدی از خمیرهای مورد مطالعه:

ویژگی‌های کربوکسی متیل سلولز تولیدی به‌طور خلاصه در جدول ۷ ارائه شده است.

جدول ۷. ویژگی‌های CMC تهیه شده

نمونه	خلوص (درصد)	ویسکوزیته (cP)	درجهٔ استخلاف	pH
نمونهٔ شاهد	۹۵	۲۶۷۳	۱/۵	۷/۲
۲۰ درصد	۷۱	۱۹۳۸	۰/۸۵	۷/۷۸
۲۵ درصد	۷۵	۲۰۳۵	۰/۹	۷/۶۷
۳۰ درصد	۸۵	۳۰۴۰	۱/۳	۷/۵
۳۵ درصد	۸۰	۲۱۵۵	۱	۷/۹۵
۴۰ درصد	۷۰	۱۸۷۶	۰/۷۵	۸/۰۳

نتایج نشان داد که با افزایش غلظت NaOH در تهیه کربوکسی متیل سلولز دو واکنش رقابتی هم زمان انجام می‌شود. واکنش اول، اتری شدن بین سلولوز و سدیم مونوکلرواستات در مجاورت سدیم هیدروکسیداست و واکنش جانبی نیز بین سدیم هیدروکسید و سدیم مونوکلرواستات رخ می‌دهد که منجر به تولید سدیم گلیکولات می‌شودکه با افزایش غلظت سدیم هیدروکسید، تولید فرآورده جانبی سدیم گلیکولات نسبت به تولید کربوکسی متیل سلولوز خالص افزایش می‌یابد [۲، ۱۶].

$$RcellOH + NaOH \leftrightarrow RcellOH.NaOH \quad \text{(واکنش ۱)}$$

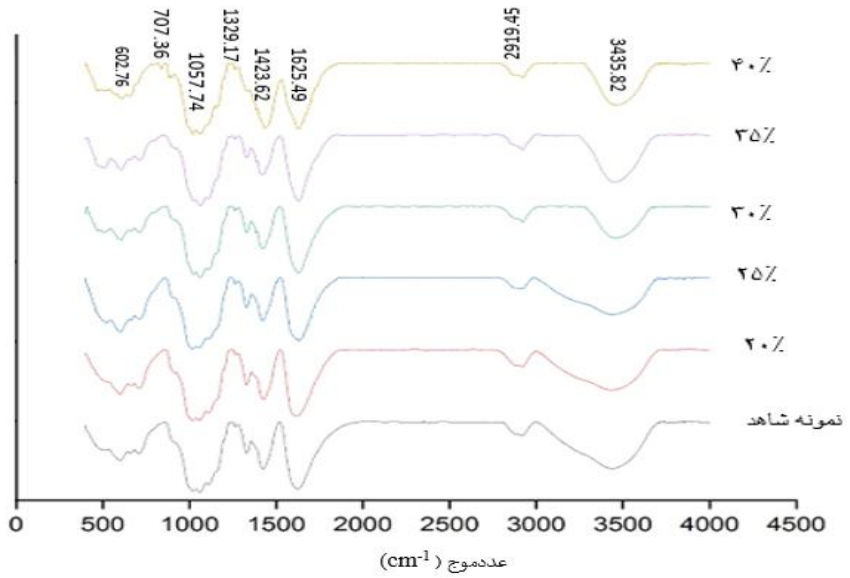
$$RcellOH.NaOH + ClCH2COONa \rightarrow RcellOCH2COONa + NaCl + H2O \quad \text{(واکنش ۲)}$$

با این وجود محیط واکنش تعیین‌کنندهٔ چیره شدن هر یک از این دو فرآیند بر یکدیگر است. با این تفاسیر، نتایج جدول ۷ بیانگر این است که در غلظت‌های بیشتر از ۳۰ درصد (w/v) واکنش‌های جانبی بیشتر رخ می‌دهد [۲] زیرا به‌طور متوسط، هر واحد انیدروگلوکزی، میزان بیشتری گروه عاملی کربوکسی متیل را میزبانی نموده و بیشترشدن گروه‌های کربوکسی متیل در زنجیره نیز سبب افزایش وزنی کربوکسی متیل سلولز تولیدی می‌گردد؛ در نتیجه افزایش بازدهی تولید رقم می‌خورد. ویسکوزیته محلول CMC نیز با افزایش DS افزایش می‌یابدکه به‌دلیل جایگزینی بیشترگروه‌های کربوکسی متیل روی گروه‌های هیدروکسیل پلیمر سلولز است [۱۶]. علاوه بر این، این گروه‌های کربوکسی متیل که به‌عنوان یک گروه آبدوست عمل می‌کنند، توانایی CMC را برای تثبیت آب بیشتر در سیستم افزایش می‌دهند. با این حال، غلظت بالای ۳۰ درصد قلیای مورد استفاده در سنتز کربوکسی متیلاسیون باعث کاهش ویسکوزیته CMC می‌شود که این امر به‌دلیل اثر تخریب پلی ساکارید در غلظت بالاتر قلیا است [۱۶].

۳-۱. نتایج آزمون FTIR

شکل۱، نتایج حاصل از آزمون FTIR را نشان می‌دهد که از طیف FTIR تمام نمونه‌های CMC تهیه شده، با DS های مختلف

مشاهده می‌شود که ناحیهٔ جذب گسترده درمحدودهٔ $3434\ cm^{-1}$ به‌دلیل فرکانس (ارتعاشات) کششی گروه OH بوده است. همچنین باند موجود در ۲۹۲۱ مربوط به ارتعاش کششی CH می‌باشد و وجود یک باند جذبی جدید و قوی در $1620\ cm^{-1}$ ارتعاش کششی گروه کربوکسیل (COO–) را تأیید می‌کند، پیک $1428\ cm^{-1}$ به‌عنوان نمک‌های نمونه به گروه‌های کربوکسیل اختصاص داده می‌شود. پیک‌های دیده شده در بازهٔ ۱۴۲۵–۱۴۲۰ وcm^{-1} ۱۳۲۵–۱۳۲۰ به‌ترتیب مربوط به CH2 و ارتعاش خمشی OH هستند. پیک cm^{-1} ۸۹۴ مربوط به گلیکوزید ۱، ۴ سلولز می‌باشد که در نهایت با بررسی طیف‌های ایجاد شده می‌توان تشکیل کربوکسی متیل سلولوز را تأیید کرد [۱۴–۱۷]. طیف IR، CMC استاندارد تهیه شده از بازار نیز در شکل ۱، نمودار A1 ثبت شده است و الگوهای طیف بین CMC تهیه شده و CMC استاندارد تقریباً یکسان است [۲، ۱۶].



شکل ۱. طیف‌های FTIR، CMC های تهیه شده با درصدهای متفاوت غلظت قلیا

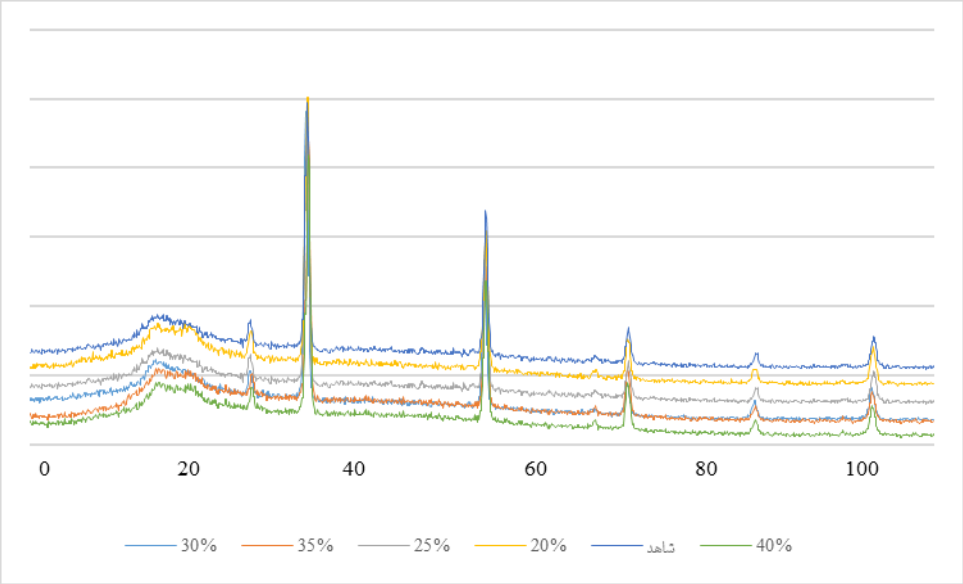
۳–۲. بررسی کربوکسی متیل سلولز تولید شده با پراش اشعه ایکس (XRD)

شکل ۲، الگوی پراش اشعه ایکس سلولزهای کربوکسی متیل سنتز شده با درصد قلیاییت متفاوت (با درجهٔ استخلاف‌های متفاوت) را نشان می‌دهد. در نمودار حاصل از پراش پرتو X ، شدت پیک و گسترش آن از یک گونه به گونه دیگر متفاوت است. به‌طور کلی در تمام نمونه‌ها سه پیک اصلی در نقاط ۲۷، ۳۱ و ۴۵ درجه مشاهده شده است. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، کریستالی بودن CMC با افزایش درجهٔ جانشینی از ۱/۷۸ به ۱/۲۶ کاهش می‌یابد. این پدیده ممکن است به‌دلیل گسترش یا شکست پیوندهای هیدروژنی توسط جایگزینی کربوکسی متیل در گروه‌های هیدروکسیل سلولز باشد. DS بالاتر CMC منجر به کاهش کریستالیته تا ۱/۱ مقدار DS می‌شود. پس از آن، بلورینگی تقریبا از بین می رود [۱۷] طیف پراش نمونه‌های CMC تخریب ساختار کریستالی را نشان می‌دهد. کاهش بلورینگی در فرآیند قلیایی شدن و کربوکسی متیلاسیون سلولز به‌دلیل برش سلولز بود. پیوندهای هیدروژنی منجر به افزایش فاصله بین مولکول‌های سلولز می‌شود. همان‌طور که در شکل۱ نشان داده شده است [۱۸]. جابجایی قله‌ها به افزایش فاصله بین مولکول‌های سلولز با تخریب پیوند گلیکوزیدی ۱–۴ نسبت داده شد. همچنین براساس گزارش یوسفی و همکاران (۲۰۱۸) گزارش شده است که تبلور CMC با افزایش درجه جایگزینی کاهش می‌یابد. بنابراین CMC حلالیت عالی دارد زیرا بلورینگی کمتر نشان‌دهندهٔ حلالیت بالاتر است [۱۸].

۳–۳. درصد کریستالیته

درصد کریستالیته سلولز یکی از مهمترین پارامترهای ساختار کریستالی است. با افزایش نسبت کریستالی به مناطق آمورف استحکام الیاف سلولز افزایش می‌یابد و انعطاف‌پذیری کاهش می‌یابد. کریستالیته بالا نشانگر یک ساختارمولکولی فشرده مرتب

شده است. درصد کریستالیته با استفاده از روش سگال برای نمونه‌های ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵ و ۴۰ درصد قلیاییت به‌ترتیب ۸۲/۱۸، ۸۰/۲۶، ۷۹/۴۲، ۷۷/۶، ۷۵/۵ درصد محاسبه شد. بیشترین درصد کریستالیته در نمونه‌ای با قلیاییت ۲۰ درصد و کمترین در نمونه‌ای با قلیاییت ۴۰ درصد بود [۳].



شکل ۲. الگوی پراش اشعه ایکس CMC تهیه شده با درصدهای مختلف غلظت قلیا

۴. نتیجه‌گیری و پیشنهادها

در این پژوهش، قابلیت تولید کربوکسی متیل سلولز به‌عنوان مادهٔ اولیه مورد نیاز در صنایع مختلف از جمله صنایع دارویی، غذایی، نفت و ... از منابع اولیهٔ لیفی دردسترس و ارزان بومی کشور مشتمل بر باگاس، با فرآیندی متداول امکانپذیر شد. با توجه به اینکه ۴۰-۳۰ درصد باگاس از الیاف سلولز تشکیل شده است، بنابراین می‌تواند به‌عنوان یک منبع ارزان و قابل دسترس برای تهیه کربوکسی متیل سلولز درنظر گرفت. با این‌حال و همان‌طور که اشاره گردید، گسترهٔ کاربردی وسیع CMC در فرآورده‌های مختلف، ویژگی‌های بهینهٔ متفاوتی را در کاربردهای مختلف می‌طلبد. بالاترین میزان ویسکوزیته مشتق سلولزی تولیدی از باگاس نیشکر (۳۰۴۰ سانتی‌پواز) در تیمار با قلیائیت ۳۰ درصد گزارش گردید که بالاترین درجهٔ خلوص و نیز خنثی‌ترین pH را به‌خود اختصاص داد. بیشترین میزان DS، نیز در این تیمار با مقدار ۱/۳ ظاهر شد. بررسی طیف‌های FTIR و XRD نمونه‌های تولیدی تحت شرایط متغیر فوق الذکر، تولید کربوکسی متیل سلولز را تأیید نموده که در همهٔ تیمارهای اعمال‌شده، تولید محصول کربوکسی متیل سلولز را در برداشته است.

۵. منابع

[1]. Batelaan, J.G., Van Ginkel, C.G., & Balk, F. (1992). Carboxymethylcellulose (CMC). In Detergents (pp. 329-336). Springer, Berlin, Heidelberg.

[2]. Zainali, M.A., Taherkhani. R., Hakim, Sh., and Soltani, S. (2021). Optimizing the production process of carboxymethyl cellulose from sugarcane bagasse. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 40(2), 185-194.

[3]. Mohkami, M., & Talaeipour, M. (2011). Investigation of the chemical structure of carboxylated and carboxymethylated fibers from waste paper via XRD and FTIR analysis. *Bioresources*, 6(2), 1988-2003.

[4]. Casaburi, A., Rojo, Ú. M., Cerrutti, P., Vázquez, A., & Foresti, M. L. (2018). Carboxymethyl cellulose with tailored degree of substitution obtained from bacterial cellulose. *Food Hydrocolloids*, 75, 147-156.

[5]. Ye, H., Xu, S., Wu, S., & Chen, W. (2018). Optimization of Sodium Carboxymethyl Cellulose Preparation from Bagasse by Response Surface Methodology. In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 381, 1, p. 012043.

[6]. Mehdikhani, H., Jafari Petroudi, S.R., & Mirshokrsyi, S.A. (2016). Carboxymethyl cellulose (CMC) preparation from mixed office wastepaper deinked and bleached bagasse pulps: characterization and comparison. *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 7(3), 311-321.(In persian).

[7]. Yaradoddi, J. S., Banapurmath, N. R., Ganachari, S. V., Soudagar, M. E. M., Mubarak., N. M., Hallad, S., & Fayaz, H. (2020). Biodegradable carboxymethyl cellulose based material for sustainable packaging application. *Scientific Reports*, 10(1), 1-13.

[8]. Huang, C.M., Chia, P. X., Lim, C.S., Nai, J. Q., Ding, D.Y., Seow, P.B., & Chan, E.W. (2017). Synthesis and characterisation of carboxymethyl cellulose from various agricultural wastes. *Cellulose Chemistry and Technology*, 51(7-8), 665-672.

[9]. Chen, J., Li, H., Fang, C., Cheng, Y., Tan, T., & Han, H. (2020). Synthesis and structure of carboxymethylcellulose with a high degree of substitution derived from waste disposable paper cups. *Carbohydrate Polymers*, 237, 116040.

[10]. Moussa, I., Khiari, R., Moussa, A., Belgacem, M.N., & Mhenni, M.F. (2019). Preparation and characterization of carboxymethyl cellulose with a high degree of substitution from agricultural wastes. *Fibers and Polymers*, 20(5), 933-943.

[11]. Takzare, Z., Kermanian, H., Ramezani, O., Rasooly Garmaroody, E., & Abdolkhani, A. (2016). Effect of Hot water and dilute acid pretreatment on the chemical properties of liquorice root. *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 7(1), 129-140.

[12]. Mondal, M.I.H., Yeasmin, M.S., and Rahman, M.S. (2015). Preparation of food grade carboxymethyl cellulose from corn husk agrowaste. *International Journal of Biological Macromolecules*, 79, 144-150.

[13]. Khullar,R, Varshney, Naithani, S, Heinze,T , & P. L. Soni1, 2005, Carboxymethylation of Cellulosic Material (Average Degree Of Polymerization 2600) Isolated From Cotton (Gossypium) Linters With Respect To Degree Of Substitution And Rheological Behavior, *Journal of Applied Polymer Science*, 96, 1477–1482 P.

[14]. Suriyatem, R., Noikang, N., Kankam, T., Jantanasakulwong, K., Leksawasdi, N., Phimolsiripol, Y., & Rachtanapun, P. (2020). Physical properties of carboxymethyl cellulose from palm bunch and bagasse agricultural wastes: Effect of delignification with hydrogen peroxide. *Polymers*, 12(7), 1505.

[15]. Oun, A.A., & Rhim, J.W. (2015). Preparation and characterization of sodium carboxymethyl cellulose/cotton linter cellulose nanofibril composite films. *Carbohydrate Polymers*, 127, 101-109.

[16]. Yeasmin, M.S., & Mondal, M.I.H. (2015). Synthesis of highly substituted carboxymethyl cellulose depending on cellulose particle size. *International Journal of Biological Macromolecules*, 80, 725-731.

[17]. Mondal, M.I.H., Yeasmin, M.S., & Rahman, M.S. (2015). Preparation of food grade carboxymethyl cellulose from corn husk agrowaste. *International Journal of Biological Macromolecules*, 79, 144-150.

[18]. Li, H., Shi, H., He, Y., Fei, X., & Peng, L. (2020). Preparation and characterization of carboxymethyl cellulose-based composite films reinforced by cellulose nanocrystals derived from pea hull waste for food packaging applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 164, 4104-4112

[19]. Youssif, A.A., & Hassan, T. (2018). Synthesis and characteristic of carboxymethyl cellulose from baobab (*Adansonia Digitata* L.) fruit shell. *International Journal of Engineering and Applied Sciences*, 5, 1-10.