

بهینه‌سازی متغیرهای فرایندی تولید کربوکسی متیل سلولز از آلفاسلوز حاصل از لینتر پنبه با استفاده از روش پاسخ سطح

حامده کیانی^۱، حسین رسالتی^۲ و سید حسن شریفی^{۳*}

۱- کارشناس ارشد، گروه صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران

۲- استاد، گروه مهندسی چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران

۳- نویسنده مسئول، استادیار، گروه مهندسی چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران.

پست الکترونیک: h.sharifi@sanru.ac.ir

تاریخ دریافت: خرداد ۱۳۹۷ تاریخ پذیرش: مهر ۱۳۹۷

چکیده

کربوکسی‌متیل سلولز (CMC) یکی از مهمترین مشتقات سلولزی است که به‌طور گسترده در صنعت به‌عنوان امولسیون‌کننده، تثبیت‌کننده، عامل پراکنده ساز، تغلیض‌کننده و عامل ژل‌ساز استفاده می‌شود. ماده خام اصلی برای تولید مشتقات سلولزی، از سلولز موجود در چوب و لینتر پنبه به‌دست می‌آید. در این تحقیق، آلفاسلوز حاصل از لینتر پنبه برای تولید CMC استفاده شده است. فرایند قلیایی کردن با هیدروکسید سدیم برای استخراج سلولز از آلفاسلوز لینتر پنبه بکار گرفته شد و در ادامه CMC از سلولز تولید گردید. بهینه‌سازی شرایط واکنش با استفاده از روش پاسخ سطح (RSM) مطالعه شد. طرح آزمایش روش باکس بنکن بود که شامل ۳ فاکتور (زمان واکنش، غلظت هیدروکسید سدیم و نسبت جرمی مونوکلرواستیک اسید (MCA) به سلولز در فرایند اتری کردن) با سه سطح می‌باشد. بر اساس این طراحی، مقادیر بهینه متغیرهای مستقل شامل زمان واکنش، غلظت هیدروکسید سدیم و نسبت جرمی MCA به سلولز به ترتیب ۵۴/۲۳ دقیقه، ۴۱/۲۵٪ و ۱/۴۴ بدست آمد که در این حالت مقادیر DS و ویسکوزیته نیز به ترتیب برابر ۰/۶۵۶ و CP ۶۶۳۴/۷۶ بود. برای تعیین مشخصات آلفاسلوز لینتر پنبه و محصولات تولیدی، تبدیل فوریه زیر قرمز (FTIR) نمونه‌های منتخب CMC به‌کار گرفته شد.

واژه‌های کلیدی: کربوکسی‌متیل سلولز، لینتر پنبه، آلفاسلوز، طرح باکس بنکن، بهینه‌سازی.

مقدمه

می‌باشد (Bono et al., 2009). از آنجاکه سلولز در حلال‌های معمولی حل نمی‌شود، از آلفا- سلولز برای تولید مشتقات سلولزی که مزیت آن نسبت به سلولز، قابلیت انحلال آن در حلال رایج تجاری است، استفاده می‌شود (Fengel & Wegener, 1989). به‌طورکلی مشتقات سلولزی از استری یا اتری کردن گروه‌های هیدروکسیل زنجیره سلولزی بدست می‌آیند. مشتقات سلولزی

سلولز یک پلی‌ساکارید طبیعی و پلیمر خطی است که توسط انرژی خورشیدی در گیاهان مختلف تولید می‌شود و به‌عنوان یک ساختار اصلی در دیواره سلولی گیاهان عمل می‌کند. این ماده از زنجیره‌هایی بلند متشکل از واحدهای انیدرو-D- گلوکوپیرانوزی (AGU) تشکیل شده که به‌ازای هر واحد AGU، دارای سه گروه عاملی هیدروکسیل (OH)

خواص فیزیکی و شیمیایی CMC عمدتاً توسط درجه استخلاف (DS) تعیین می‌شود. در میان این خواص، DS بیشترین تأثیر را بر روی حلالیت، پایداری برشی و رفتار رئولوژی محلول کربوکسی‌متیل سلولز و ثبات آن در برابر حرارت دارد. DS نشان‌دهنده تعداد گروه‌های کربوکسی‌متیل در واحد مولکولی از واحد انیدرو گلوکز است. تمام گروه‌های هیدروکسیل (OH-۲، OH-۳، OH-۶) در واحدهای انحصاری گلوکز می‌تواند جایگزین شود و حداکثر DS، ۳ می‌باشد (Salmi *et al.*, 1994). CMC به‌طور معمول با DS حدود ۰/۴-۰/۸ تهیه می‌شود، اما DS آن تا حدود ۱/۵ نیز قابل افزایش است؛ اما فراوان‌ترین نمونه تجاری آن، DS حدود ۰/۷ دارد؛ یعنی در ساختار آن به ازای هر ۱۰ واحد گلوکوپیرانوزیل به‌طور میانگین هفت گروه کربوکسی-متیل وجود دارد (Zohoorian Mehr, 2006). به‌علت دارا بودن گروه کربوکسیلات، CMC پلی‌الکترولیتی است که با توجه به مقدار DS، اسیدیته آن به گستره ۴-۵ تغییر می‌کند، بنابراین خواص محلولی و گرانیروی آن برحسب pH متغیر است (Shostrom, 2007). سلولز به‌علت ساختار شیمیایی خاص خود، نیمه کریستالی و نامحلول است، اما CMC محلول در آب بوده و به‌تهایی فیلم‌های انعطاف‌پذیر و مستحکمی را تشکیل می‌دهد (Mohanty *et al.*, 2000).

تاکنون تلاش زیادی برای بهینه‌کردن شرایط تولید CMC انجام شده است. تولید CMC دارای ۲ مرحله، تبدیل سلولز به سلولز قلیایی در محیط غلیظ سدیم هیدروکسید و واکنش سلولز قلیایی با کلرواستیک اسید در محیط الکی مانند ایزوپروپیل الکل، متانول و ... می‌باشد (Hivechi *et al.*, 2015). در زمینه استفاده از منابع لیگنوسلولزی برای تهیه CMC تحقیقات متعددی انجام شده است. Mario و همکاران (۲۰۰۵)، سنتز و شناسایی CMC تهیه‌شده از ساقه موز کاوندیش به‌عنوان پسماند کشاورزی دورریختنی را در تیمارهای مختلف دمایی، زمانی و مواد شیمیایی MCA و سود انجام داده و به DS حدود ۰/۷۵-۰/۳، ویسکوزیته ۵۰۰ تا ۴۰۸۸ سانتی‌پواز و خلوص ۸۲٪-۹۸/۶۳٪ دست یافتند. Varshney و همکاران (۲۰۰۶)، تحقیقاتی را بر روی

فراورده‌هایی مقاوم، تجدیدپذیر، قابل بازیابی، سازگار با محیط‌زیست و قابل استفاده در کاربردهای مختلف هستند و با تولید مشتقات سلولزی، گستره کاربردی وسیعی به روی فرصت‌ها و کاربردهای جدید گشوده می‌شود (Kamide & Saito, 1984). متیل سلولز، هیدروکسی‌متیل سلولز و CMC فراورده‌های اتری سلولز هستند که کاربردهای گسترده‌ای دارند (Appaw, 2004). مواد اولیه مورد استفاده در تولید مشتقات سلولزی به‌غیر از چوب شامل دیگر منابع متنوع لیگنوسلولزی است که دارای مقدار سلولز تقریباً مشابهی با چوب بوده و به‌صورت فراوان قابل دسترس می‌باشند. لیتر پنبه یکی از مواد اولیه می‌باشد که به‌منظور تولید مشتقات سلولزی دارای کیفیت و درجه خلوص زیاد، توجه بسیاری از تولیدکنندگان را به خود جلب کرده است. سلولز بدست آمده از چوب گیاهان از لحاظ تجاری اهمیت بالایی دارد، ولی به علت داشتن لیگنین و همی‌سلولز این ناخالصی‌ها باید طی چند مرحله شیمیایی از سلولز جدا شوند (Klemm *et al.*, 2001). پنبه به‌علت دارا بودن ناخالصی کمتر از اهمیت بیشتری برخوردار است و مرحله خالص‌سازی آن به مراتب ساده‌تر از خالص‌سازی چوب خواهد بود (Nevell & Zeronian, 1985).

CMC به دلیل ویژگی محلول بودن در آب یکی از مهمترین مشتقات سلولزی پس از زانتات و استات سلولزی است (Barba *et al.*, 2002). CMC خالص پودر سفید و کرم‌رنگ، بی‌بو و بی‌مزه و قابل تعلیق در آب است (Mario *et al.*, 2005). مصارف CMC به دلیل غیر سمی بودن و حساسیت‌زا نبودن بسیار گسترده است که از این میان می‌توان به انواع شوینده‌ها، فراورده‌های غذایی (به‌عنوان کلئوید محافظ و به‌منظور ایجاد ظرفیت جذب آب، پایدارکننده، کاهش جذب چربی و بیات‌شدگی، پوشش خوراکی میوه‌ها و غیره)، پوشش و اندود کاغذ، رنگ امولسیون و محلول در آب، گل حفاری، صنایع داروسازی و آرایشی و بهداشتی (به‌عنوان روشن‌کننده، پایدارکننده، حجم‌دهنده و تشکیل لایه‌نازک) اشاره نمود (Mohanty *et al.*, 2000).

مواد و روش‌ها

مواد

آلفا- سلولز لینتر پنبه از شرکت لینترپاک به شهر تهیه گردید. بر اساس شناسنامه محصول، لینتر پنبه مورد استفاده در این پژوهش دارای درجه پلیمریزاسیون (DP) ۱۹۰۰، درصد آلفا-سلولز ۹۸-۹۹٪ و درصد خاکستر ۰/۱۵ بود. مواد شیمیایی مورد نیاز مثل سود سوزآور، اسید استیک، اتانول یا ایزوپروپانول و MCA از شرکت‌های مرک و سیگما-آلدریج تهیه شدند.

روش

۲ گرم خمیر (بر اساس وزن خشک) را با ۱۰۰ میلی‌لیتر ایزوپروپیل الکل ترکیب کرده و پس از هم زدن در واکنش‌گاه، ۲۰ میلی‌لیتر هیدروکسید سدیم با غلظت‌های مشخص در دمای اتاق نیز به آن افزوده شد. واکنش در زمان‌های متفاوت ادامه یافت (Browning, 1967). سپس MCA با نسبت‌های جرمی معینی نسبت به سلولز به محلول افزوده شد و محلول در دمای 60°C به مدت ۲ ساعت به شدت توسط همزن مکانیکی هم‌زده شد و در ادامه با اسید استیک ۹۰ درصد خنثی‌سازی pH انجام گردید. در ادامه کربوکسی‌متیل سلولز توسط اتانول ۷۰ درصد برای ۶ بار به منظور حذف محصولات جانبی شستشو داده شد و CMC بدست آمده در دمای 60°C به مدت ۲۴ ساعت در آون قرار گرفت (Bono et al., 2009). برای بررسی تأثیر متغیرهای مهم مختلف فرایندی از جمله زمان لازم برای قلیاسازی، غلظت سود (درصد) و نسبت جرمی MCA به سلولز از روش طراحی باکس‌بنکن (جدول ۱) استفاده شده‌است.

بررسی ویژگی‌های CMC تولیدی

نحوه اندازه‌گیری DS

۰/۵ گرم CMC (بر مبنای وزن خشک) به مدت ۲۰-۱۵ دقیقه در دمای 70°C حرارت داده شد. سپس خاکستر نمونه در دسیکاتور قرار گرفت تا به دمای اتاق برسد. در

کربوکسی‌متیل‌دار کردن آلفا- سلولز خالص تهیه شده از درختچه‌های شاه‌پسند با هدف بررسی DS و خواص رئولوژیکی پس از کربوکسی‌متیلاسیون انجام دادند و DS برابر ۱/۲۲ و ویسکوزیته ۶۰۰ سانتی‌پواز را از طریق بهینه‌سازی غلظت NaOH در مرحله متورم‌سازی سلولز بدست آوردند. Bono و همکاران (۲۰۰۹)، تحقیقاتی را بر روی تولید CMC از مغز درخت نخل و بررسی خواص آن انجام دادند و DS برابر ۰/۶۷، رنگ قهوه‌ای روشن، بازده محصول ۱/۶۴۷۵، ویسکوزیته ۶۶/۶ سانتی‌پواز و $8-5/6$ pH= به دست آوردند که محصول تولیدی حتی در آب قابل حل بوده است. Ünlü (۲۰۱۳) پژوهشی را پیرامون تولید CMC از الیاف بدست‌آمده از روزنامه‌های بازیافتی در محیط آبی انجام داد؛ در این پژوهش نمونه CMC با DS های ۰/۷ تا ۰/۳ و خلوص ۹۴ تا ۸۴ درصد تولید گردید. Tasaso (۲۰۱۵) تحقیقاتی را بر روی تولید CMC از روغن برگ نخل با استفاده از روش پاسخ سطح انجام داد و CMC با DS برابر ۱/۱۱، درصد خلوص ۹۷/۳٪ و ویسکوزیته ۶۸۵ سانتی‌پواز تولید کرد. Krisdayanti و همکاران (۲۰۱۵)، با استفاده از روش پاسخ سطح به منظور تعیین شرایط بهینه برای سنتز کربوکسی‌متیل سلولز از پوسته کاکائو به تحقیقات پرداختند. CMC با $DS=0/75$ ، ویسکوزیته ۲۰۶/۱۰ و بازده ۱۴۱/۶۰٪ بدست آوردند.

هدف از این پژوهش بررسی تبدیل آلفا- سلولز حاصل از لینتر پنبه به محصول ارزشمند و با ارزش افزوده‌ی بیشتر CMC می‌باشد. برای بهینه‌سازی و بررسی اثر متقابل متغیرهای مختلف فرایندی از روش پاسخ سطح بر مبنای طرح باکس‌بنکن استفاده شد. برای مدل‌سازی فرایند، پارامترهای عملیاتی مهم از قبیل زمان لازم برای قلیاسازی، غلظت سود و نسبت MCA به سلولز به عنوان متغیرهای مستقل و ویسکوزیته و DS نمونه‌ها به عنوان پاسخ‌های مطلوب مربوطه در نظر گرفته شدند. آنالیز واریانس و آنالیز سطح پاسخ برای ایجاد تابع میان متغیرها و پاسخ‌ها به کار گرفته شد و شرایط بهینه تبدیل تعیین گردید.

محلول به ویسکومتر منتقل و با اسپندل شماره (L_1, L_2, L_3) و (L_4) و با دور ۵۰ تا ۱۰۰ و گاه ۲۰۰ ویسکوزیته ظاهری نمونه‌ها اندازه‌گیری گردید.

طراحی آزمایش و تجزیه و تحلیل آماری

روش پاسخ سطح مجموعه‌ای از روش‌های آماری است و در بهینه‌سازی فرایند بکار می‌رود که پاسخ موردنظر توسط تعدادی از متغیرها تحت تأثیر قرار می‌گیرد. با کمک این طرح آماری، تعداد آزمایش‌ها کاهش یافته و کلیه ضرایب مدل رگرسیون درجه دوم و اثر متقابل فاکتورها قابل برآورد هستند. مدل مورد استفاده در روش پاسخ سطح برای هر متغیر وابسته، مدلی تعریف شده که آثار اصلی و متقابل فاکتورها را بر روی هر متغیر جداگانه بیان می‌نماید. مدل چند متغیره به صورت زیر می‌باشد. در رابطه ۲، Y بیانگر پاسخ پیش‌بینی شده، k بیانگر تعداد متغیرهای مستقل (در این تحقیق برابر ۳ می‌باشد) است. X_i و X_j بیانگر متغیرها هستند. β_0 نشان‌دهنده ضریب ثابت، β_j و β_{ij} و β_{ij} به ترتیب نشان‌دهنده ضرایب اثرهای خطی، اثرهای مربعی و اثرهای متقابل می‌باشند (Sharifi et al., 2018).

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{i < j} \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (2)$$

تکرارپذیری) به منظور بررسی تأثیر شرایط سنتز CMC و بهینه‌سازی فرایند مذکور استفاده شد. در جدول شماره ۱ متغیرهای مستقل فرایند و مقادیر آنها نشان داده شده است. تعداد کل آزمایش‌ها با ۳ تکرار برابر ۱۵ بود و متغیرهای وابسته (پاسخ)، DS و ویسکوزیته CMC می‌باشند (جدول ۲).

ادامه ۶ میلی لیتر آب جوش دیونیزه به آن اضافه شد تا خاکستر کاملاً حل شود. سپس محلول با اسیدسولفوریک ۰/۱ نرمال تیترا شد تا pH آن به ۴/۴ برسد. DS برای CMC با استفاده از رابطه (۱) محاسبه شد (Hong et al., 1978 و Almlof et al., 2013).

$$DS = \frac{0.162 \left(\frac{0.1b}{G} \right)}{1 - 0.080 \left(\frac{0.01b}{G} \right)} \quad (1)$$

b = میزان اسید مورد نیاز برای تیتراسیون (میلی لیتر)
 G = میزان CMC استفاده شده (گرم)

ویسکوزیته ظاهری CMC

ویسکوزیته ظاهری نمونه‌ها توسط ویسکومتر بروکفیلد (Brookfield) ساخت کشور آمریکا در درصد خشکی ۲٪ و براساس روش Khullar و همکاران (۲۰۰۴) اندازه‌گیری گردید. برای این کار نمونه کریوکسی متیل سلولز به مدت ۲ ساعت بر روی همزن مکانیکی با سرعت چرخش ۸۰۰ دور بر دقیقه، برای حل شدن کامل نمونه قرار گرفت. سپس

از نرم افزار آماری Design Expert V6 برای تجزیه و تحلیل اطلاعات و رسم نمودارهای مربوط به روش پاسخ سطح استفاده گردید. در این تحقیق از طرح باکس بنکن با سه متغیر مستقل؛ شامل زمان لازم برای قلیاسازی (دقیقه)، غلظت سود (درصد)، نسبت MCA به سلولز، سه سطح و سه تکرار در مرکز طرح (برای محاسبه

جدول ۱- مقادیر واقعی و کدبندی شده متغیرهای مستقل ورودی برای تعیین ویژگی‌های CMC تولیدی

عامل‌ها	پارامترهای مستقل	حدود متغیرها		
		حد پایین (-۱)	حد میانی (۰)	حد بالا (+۱)
A	زمان لازم برای قلیاسازی	۳۰	۶۰	۹۰
B	غلظت سود (درصد)	۳۰	۴۰	۵۰
C	نسبت جرمی MCA به سلولز	۰/۵	۱	۱/۵

جدول ۲- ماتریس طراحی آزمایش‌های باکس بنکن و پاسخ‌های مربوطه برای تعیین ویژگی‌های CMC تولیدی

شماره نمونه	زمان قلیاسازی (دقیقه)	غلظت سود (درصد)	نسبت جرمی MCA به سلولز	ویسکوزیته (cp)	DS
CMC-۱	۶۰	۴۰	۱	۶۳۵۰	۰/۵۷
CMC-۲	۶۰	۳۰	۱/۵	۷۹۲۰	۰/۴۸
CMC-۳	۶۰	۵۰	۰/۵	۱۷۷۰	۰/۳
CMC-۴	۹۰	۳۰	۱	۲۵۴۰	۰/۴۵
CMC-۵	۳۰	۳۰	۱	۶۱۲۰	۰/۳۸
CMC-۶	۳۰	۵۰	۱	۴۴۲۰	۰/۴۸
CMC-۷	۶۰	۴۰	۱	۶۰۲۰	۰/۵۹
CMC-۸	۹۰	۵۰	۱	۱۳۵۰	۰/۶۴
CMC-۹	۹۰	۴۰	۰/۵	۳۶۵۰	۰/۳
CMC-۱۰	۶۰	۵۰	۱/۵	۱۲۹۰	۰/۷
CMC-۱۱	۳۰	۴۰	۰/۵	۱۴۵۰	۰/۲۵
CMC-۱۲	۶۰	۴۰	۱	۶۱۲۰	۰/۶
CMC-۱۳	۹۰	۴۰	۱/۵	۱۲۹۰	۰/۶
CMC-۱۴	۶۰	۳۰	۰/۵	۱۶۳۰	۰/۳۸
CMC-۱۵	۳۰	۴۰	۱/۵	۷۸۹۰	۰/۶۱

نتایج

اندازه‌گیری رطوبت برای نمونه‌هایی که بر اساس وزن خشک محاسبه می‌شوند، امری ضروری به‌شمار می‌رود. نتایج حاصل از رطوبت نمونه‌های CMC تولید شده نشان داد مقادیر رطوبتی بین ۲ تا ۴ درصد است.

بررسی ویژگی‌های نمونه CMC

در این پژوهش آنالیز واریانس (ANOVA) برای بررسی میزان تأثیر عامل‌های سنتز و تأثیر متقابل هریک به‌کار گرفته شد. نتایج انجام این آنالیز در جدول‌های ۳ و ۴ ارائه شده است. نتایج به روشنی نشان می‌دهند که DS (جدول ۳) و ویسکوزیته (جدول ۴) تحت تأثیر متغیرهای

انتخاب شده برای این مطالعه می‌باشند.

جدول ۳- آنالیز واریانس برای DS با کمک روش باکس بنکن

منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	احتمال F	میانگین مربعات	احتمال P
A	$9/112 \times 10^{-3}$	۱	۴/۱۵	$9/112 \times 10^{-3}$	۰/۰۹۷۴
B	۰/۰۲۳	۱	۱۰/۵۱	۰/۰۲۳	۰/۰۲۲۹
C	۰/۱۷	۱	۷۶/۵۱	۰/۱۷	۰/۰۰۰۳
AB	$2/0.25 \times 10^{-3}$	۱	۰/۹۲	$2/0.25 \times 10^{-3}$	۰/۳۸۱۳
AC	9×10^{-4}	۱	۰/۴۱	9×10^{-4}	۰/۵۵۰۴
BC	۰/۰۲۲	۱	۱۰/۲۴	۰/۰۲۲	۰/۰۲۴۰
A ²	۰/۰۱۴	۱	۶/۴۷	۰/۰۱۴	۰/۰۵۱۶
B ²	$5/0.78 \times 10^{-3}$	۱	۲/۳۱	$5/0.78 \times 10^{-3}$	۰/۱۸۹۰
C ²	۰/۰۲۶	۱	۱۲/۰۲	۰/۰۲۶	۰/۰۱۷۹

جدول ۴- آنالیز واریانس برای ویسکوزیته با کمک روش باکس بنکن

منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	احتمال F	میانگین مربعات	احتمال P
A	$1/526 \times 10^{+7}$	۱	۲۲/۲۶	$1/526 \times 10^{+7}$	۰/۰۰۵۲
B	$1/1 \times 10^{+7}$	۱	۱۶/۰۴	$1/1 \times 10^{+7}$	۰/۰۱۰۳
C	$2/688 \times 10^{+7}$	۱	۳۸/۹۲	$2/688 \times 10^{+7}$	۰/۰۰۱۵
AB	۶۵۰۲۵/۰۰	۱	۰/۰۹۵	۶۵۰۲۵/۰۰	۰/۷۷۰۵
AC	$4/162 \times 10^{+6}$	۱	۶/۰۷	$4/162 \times 10^{+6}$	۰/۰۵۷۰
BC	$1/146 \times 10^{+7}$	۱	۱۶/۷۱	$1/146 \times 10^{+7}$	۰/۰۰۹۵
A ²	$4/221 \times 10^{+6}$	۱	۶/۱۶	$4/221 \times 10^{+6}$	۰/۰۵۵۸
B ²	$8/161 \times 10^{+6}$	۱	۱۱/۹۰	$8/161 \times 10^{+6}$	۰/۰۱۸۲
C ²	$8/578 \times 10^{+6}$	۱	۱۲/۵۱	$8/578 \times 10^{+6}$	۰/۰۱۶۶

همچنین B² و C² بر روی ویسکوزیته (جدول ۴) تأثیر دارند. مدل نمایی نهایی استخراج شده از این آزمون‌های انجام شده به صورت زیر می‌باشد.

بعد از آنالیز واریانس مشاهده گردید که عامل‌های B و C و A و تأثیر متقابل B×C و همچنین C² بر روی DS (جدول ۳) و عامل‌های A، B و C و تأثیر متقابل C×B

$$DS = -0.446 + 7.403 \times 10^{-3} X_A + 0.0155 X_B + 0.4267 X_C - 6.898 \times 10^{-5} X_A^2 - 3.708 \times 10^{-4} X_B^2 - 0.338 X_C^2 + 7.5 \times 10^{-5} X_A X_B - 10^{-3} X_A X_C + 0.0150 X_B X_C \quad (3)$$

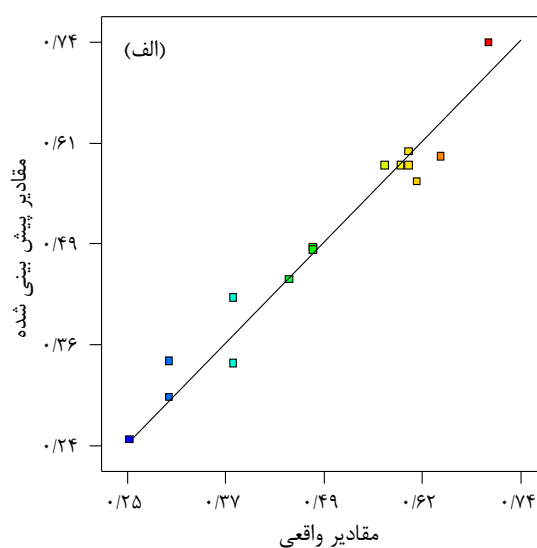
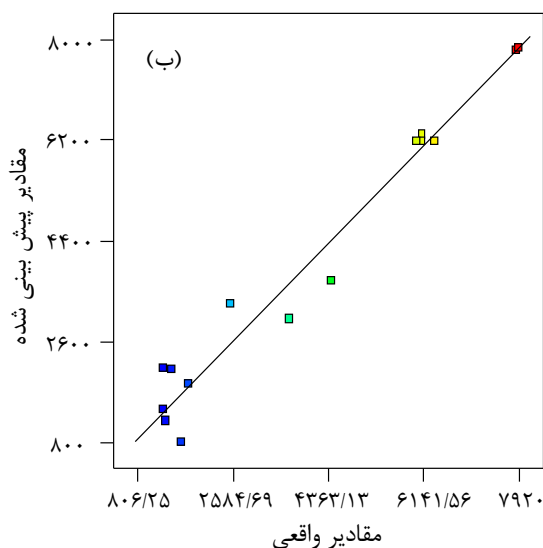
$$\text{Viscosity} = -40796.67 + 147.514X_A + 1385.083X_B + 33465.83X_C - 1.18796X_A^2 - 14.867X_B^2 - 6096.67X_C^2 + 0.425X_A X_B - 68X_A X_C - 338.5X_B X_C \quad (4)$$

۰/۸۸۹۰ وجود دارد. این مدل رگرسیون با مقادیر تجربی DS متناسب و عملکرد خوبی دارد. همچنین مقادیر R^2 و R^2_{adj} به ترتیب با مقادیر ۰/۹۶۲۱ و ۰/۸۹۳۷ در رابطه (۴) گویای این مطلب در مورد ویسکوزیته می باشد.

همان طور که در شکل ۱ مشاهده می گردد، تجمع نقاط در اطراف خط وسط نشان می دهد که نتایج آزمایشگاهی با نتایج بدست آمده از رابطه هم خوانی خوبی دارد و رابطه ارائه شده به خوبی نتایج را پوشش می دهد.

که در این رابطه X_i نشان دهنده مقادیر واقعی برای عامل های A، B و C می باشد. بر اساس رابطه های ارائه شده، پارامتر نسبت جرمی MCA به سلولز بالاترین تأثیر خطی مثبت را در بین متغیرها دارا بوده، همچنین تقابل بین نسبت جرمی MCA به سلولز و غلظت سود، بالاترین تأثیر متقابل مثبت را بر روی DS و ویسکوزیته نمونه ها دارا می باشد (مطابق با مقادیر F جدولهای ۳ و ۴).

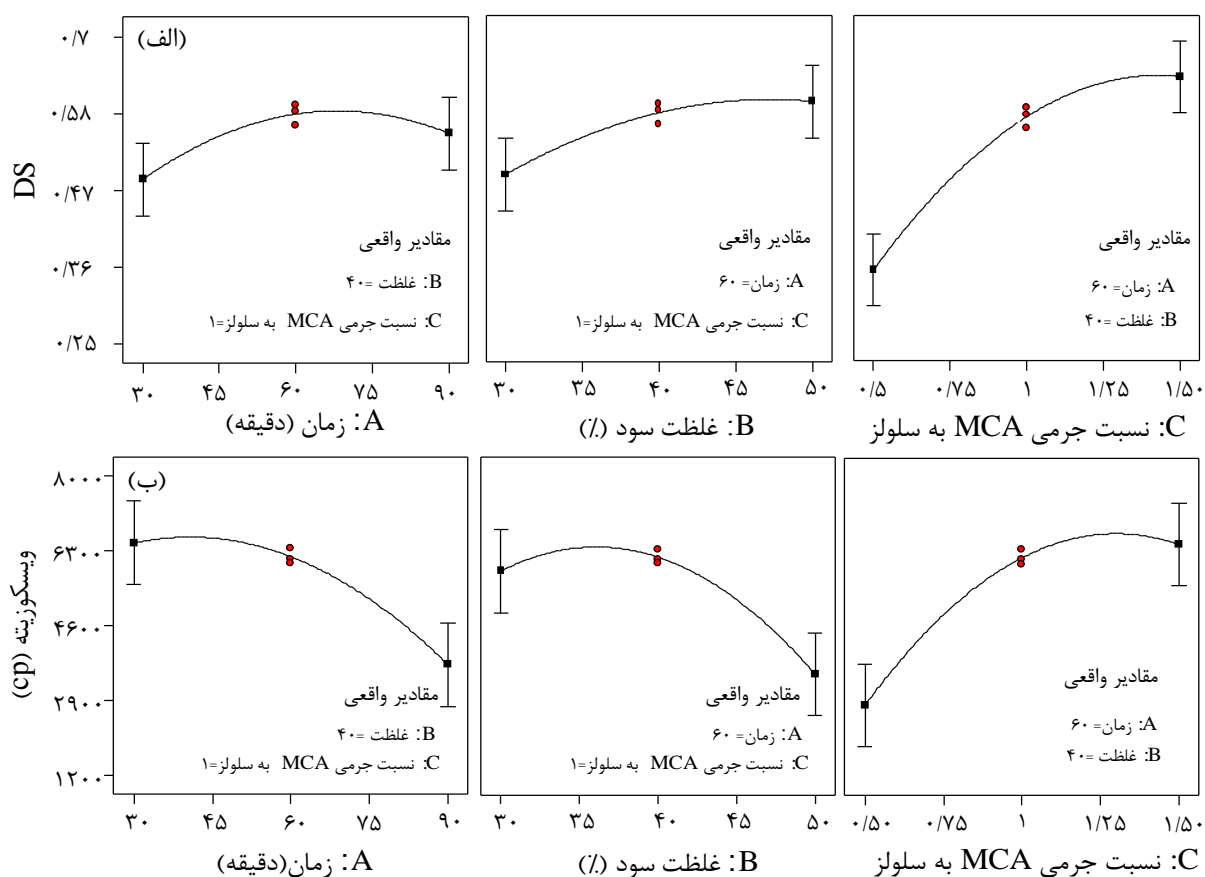
برای مدل ارائه شده در رابطه (۳) همبستگی بسیار زیاد بین ضرایب R^2 و R^2_{adj} به ترتیب با مقادیر ۰/۹۶۰۴ و



شکل ۱- (الف) مقادیر آزمایشگاهی برحسب مقادیر مدل ارائه شده برای DS، (ب) مقادیر آزمایشگاهی برحسب مقادیر مدل ارائه شده برای ویسکوزیته

داشته است. مطابق با جدولهای ۳ و ۴، نسبت MCA مؤثرترین عامل بر روی DS و ویسکوزیته بوده است، به طوری که مقادیر F و P برای DS به ترتیب برابر ۷۶/۵۱ و ۰/۰۰۰۳ بوده و همین مقادیر برای ویسکوزیته نیز به ترتیب ۳۸/۹۲ و ۰/۰۰۱۵ می باشد که حکایت از تأثیر MCA بر فاکتورهای DS و ویسکوزیته دارد.

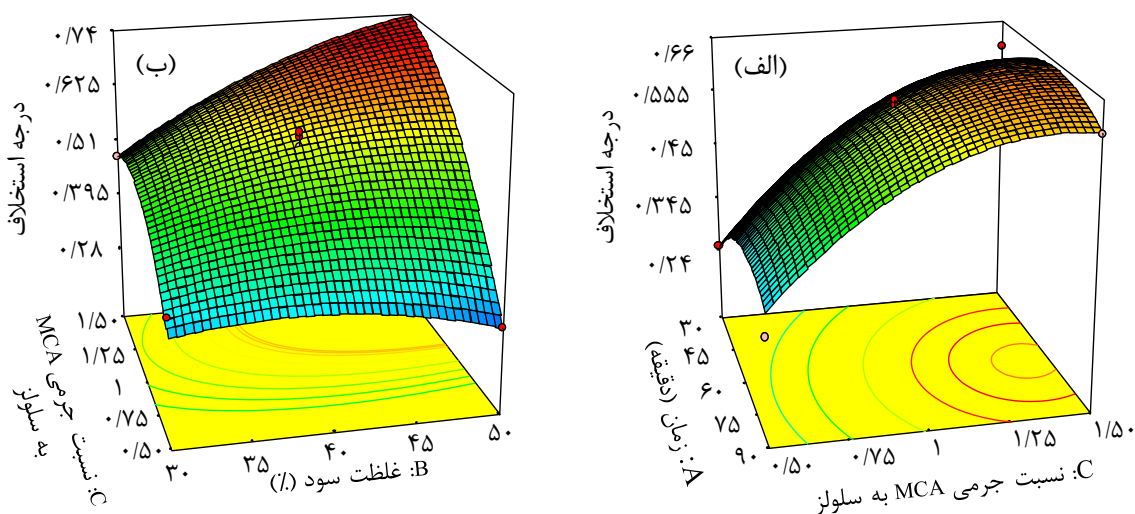
اثر متغیرهای اصلی بر DS و ویسکوزیته اثر عامل های اصلی (A، B و C) و اثرهای عامل های متقابل ($A \times B$ ، $A \times C$ و $B \times C$) بر روی DS و ویسکوزیته در شکل ۲ و شکل ۳ به ترتیب نشان داده شده است. با توجه به شکل ۲ (الف) و (ب) می توان نتیجه گرفت که تمام متغیرها بر روی DS و ویسکوزیته تأثیرگذار بوده اند. در این میان نسبت MCA به سلولز بیشترین تأثیر را



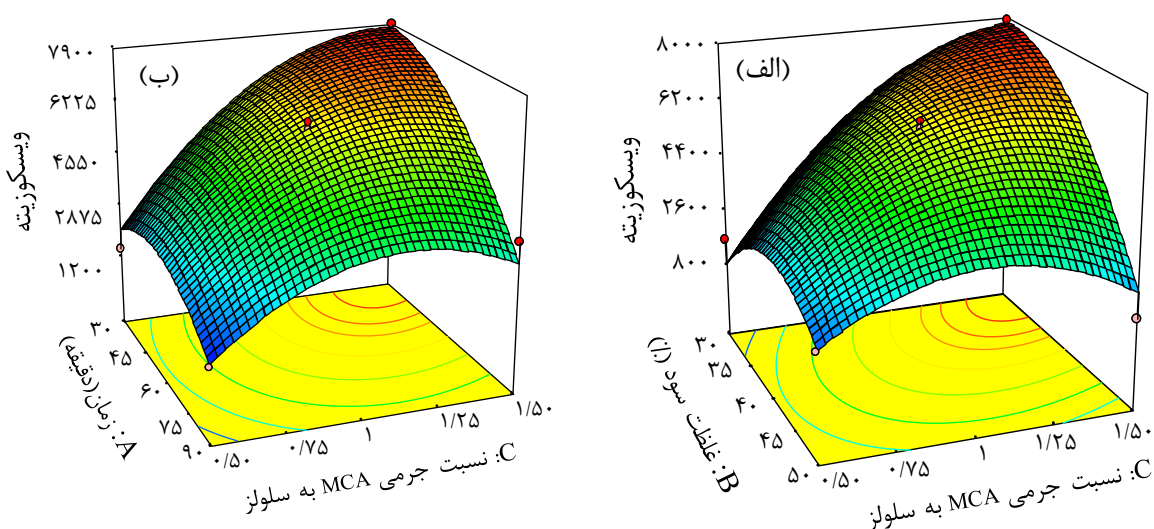
شکل ۲- بررسی تأثیر میانگین عامل‌های اصلی بر روی DS (الف) و ویسکوزیته (ب)

شکل‌های ۳ و ۴ نیز می‌توان برای مشخص کردن بهترین شرایط سنتز برحسب عامل‌های مورد نظر برای بیشینه DS استفاده نمود.

در این پژوهش از نمای سه‌بعدی و سطحی پاسخ خروجی برای مطالعه تأثیر عامل‌های سنتز بر روی DS و ویسکوزیته CMC تولیدی استفاده شد. همچنین از



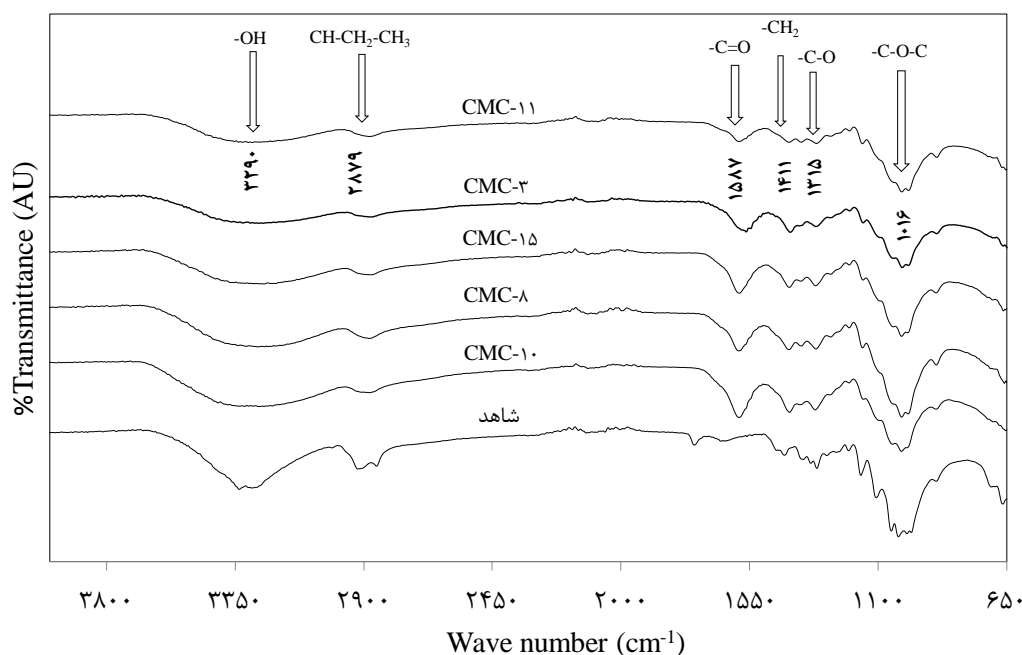
شکل ۳- نمای سه بعدی پاسخ خروجی نمونه‌های CMC برای DS: الف- زمان واکنش قلیاسازی برحسب نسبت MCA به سلولز در غلظت سود ۴۰٪، ب- غلظت سود برحسب نسبت MCA به سلولز در زمان ۶۰ دقیقه



شکل ۴- نمای سه بعدی پاسخ خروجی نمونه‌های CMC برای ویسکوزیته: الف- غلظت سود برحسب نسبت جرمی MCA به سلولز در غلظت سود ۴۰٪، ب- زمان واکنش قلیاسازی برحسب MCA در غلظت سود ۴۰٪

طول تیمار شیمیایی ممکن است رخ دهد. طیف FT-IR نمونه‌های منتخب به همراه نمونه شاهد در شکل ۵ قابل مشاهده است.

آنالیز طیف تبدیل فوریه زیر قرمز (FT-IR) طیف‌سنجی FT-IR به طور گسترده‌ای در مطالعات سلولز مورد استفاده قرار می‌گیرد، زیرا روش ساده‌ای برای بدست آوردن اطلاعات در مورد تغییرات شیمیایی می‌باشد که در



شکل ۵- طیف تبدیل فوریه زیر قرمز نمونه‌های منتخب CMC تولیدی

بحث

بررسی اثر متغیرهای اصلی بر DS و ویسکوزیته

در شکل ۲ (الف) با افزایش زمان تا ۶۰ دقیقه DS افزایش و در ادامه با افزایش زمان، کاهش در DS مشاهده می‌گردد. با افزایش زمان قلیاسازی، جایگزینی گروه‌های عاملی کربوکسی‌متیل سلولز با گروه‌های هیدروکسیل افزایش می‌یابد و باعث افزایش DS می‌شود (Ismail *et al.*, 2010). به طوری که با افزایش بیشتر زمان به دلیل تخریب زنجیره سلولز DS کاهش می‌یابد (Varshney *et al.*, 2006). در مطالعه غلظت سود با افزایش این فاکتور DS افزایش می‌یابد. طبق گزارش Olaru و همکاران (۱۹۹۷)، افزایش غلظت NaOH موجب می‌شود مناطق بلورین تغییر کرده و به مناطق آمورف تبدیل شوند که دلیل آن تورم سلولز در محیط قلیایی است. از این رو بر این اساس C_2 و C_3 به راحتی توسط MCA در واحد انیدروگلوکوپیرانوزی (AGU) قابل دسترس بوده، در نتیجه همین موضوع موجب افزایش DS می‌شود.

در بررسی نتایج حاصل از اثر نسبت MCA به سلولز

نشان داده شد که در ابتدا در نسبت کم MCA به سلولز (۵/۰)، DS به کمترین مقدار خود رسید و با افزایش نسبت آن DS افزایش یافت و زمانی که این نسبت به ۱/۵ رسید، DS برابر ۰/۷ شد. طبق گزارش Ismail و همکاران (۲۰۱۰)، با افزایش مقدار MCA به سلولز DS افزایش می‌یابد که دلیل آن افزایش جایگزینی گروه‌های عاملی CMC به جای گروه‌های هیدروکسیل در سلولز می‌باشد. در شکل ۲ (ب) ویسکوزیته با افزایش زمان تا ۶۰ دقیقه اندکی کاهش می‌یابد ولی با افزایش زمان تا ۹۰ دقیقه به شدت کاهش می‌یابد. در مطالعات انجام شده توسط Ismail و همکاران (۲۰۱۰)، حداقل زمان واکنش بر اثر تورم سلولز و همچنین انتشار و جذب واکنش‌دهنده‌ها مورد توجه قرار می‌گیرد، این شرایط ممکن است محیطی بهتر برای واکنش کربوکسی‌متیل شدن و همچنین به دست آوردن ویسکوزیته بالاتر از محلول‌های CMC را فراهم کند. در مقابل، مدت زمان طولانی می‌تواند به طور قابل توجهی موجب تخریب زنجیره سلولز و ساختار CMC شود. در مطالعه غلظت سود تا ۴۰٪، با افزایش آن میزان ویسکوزیته ابتدا افزایش یافت

CMC و MCA می‌شود.

شرایط بهینه پیشنهاد شده توسط نرم افزار برای بهترین مقدار ارائه شده برای DS برابر با ۰/۶۵۶ و برای ویسکوزیته برابر با ۶۶۳۴/۷۹ سانتی‌یوآز می‌باشد، همچنین زمان لازم برای قلیاسازی برابر با ۵۴/۲۳ دقیقه، غلظت سود ۴۱/۲۵ درصد و نسبت MCA به سلولز ۱/۴۴ می‌باشد.

آنالیز FT-IR

طیف FT-IR از نمونه‌های کربوکسی متیل سلولز تولیدی در شکل ۵ نشان می‌دهد که پیک 1587 cm^{-1} متعلق به گروه کربونیل $\text{C}=\text{O}$ از استیل یا کربوکسی متیل می‌باشد که می‌تواند شواهدی برای نشان دادن جایگزینی گروه‌های کربوکسیل با گروه‌های هیدروکسیل در طی واکنش کربوکسی متیل‌دار شدن باشد. باندهای در اطراف 1419 cm^{-1} و 1315 cm^{-1} به ترتیب مربوط به پیکربندی CH_2 و ارتعاش خمشی گروه OH است و باندهایی که در عدد موج 1016 cm^{-1} متعلق به کشش گروه C-O-C می‌باشد (Pescok *et al.*, 1976 و Biswal & Singh, 2004). جایگزینی گروه‌های هیدروکسیل در C_6 موجب افزایش گروه‌های کربونیل $\text{C}=\text{O}$ در طول موج 1587 cm^{-1} و CH_2 در طول موج 1411 cm^{-1} می‌شود (Viera *et al.*, 2007). کربوکسیل و نمک‌های آن در عدد موج 1600 cm^{-1} و 1400 cm^{-1} نشان‌دهنده حضور کربوکسی متیل جایگزین شده می‌باشد (Biswal & Singh, Pescok *et al.*, 1976). (2004;

باندهایی که در عدد موج 1411 cm^{-1} در نمونه مشتق شده به وجود آمده است، نشان‌دهنده نمک‌های CMC است. گروه‌هایی که در ناحیه عدد موج $3500-3200 \text{ cm}^{-1}$ واقع شده است، نشان‌دهنده ارتعاش کششی OH آزاد و همچنین پیوندهای بین مولکولی و درون مولکولی سلولز است. باندهای در 2879 cm^{-1} ناشی از ارتعاش کششی CH از واحدهای انیدروگلوکز است (Pescok *et al.*, 1976; Meenakshi *et al.*, 2002; Biswal & Singh, 2004). طیف شاهد دارای گروه هیدروکسیل و همچنین پیوند بین مولکولی و

اما در ادامه با افزایش غلظت سود تا ۵۰٪، ویسکوزیته کاهش پیدا کرد. به عبارت دیگر افزایش قلیائیت محیط مرسریزاسیون به سطح ۵۰٪، افت شدید ویسکوزیته ظاهری را رقم زده است. از این رو می‌توان گفت که تخریب بیش از حد سلولز در مرحله مرسریزاسیون توسط قلیائیت‌های زیاد و افت شدید وزن مولکولی سلولز اولیه در هنگام تبدیل به سلولز II، سبب پایین آمدن ویسکوزیته محصول تولید شده می‌گردد. Khaled و Abdelbaki (2012) نیز گزارش نمودند که با افزایش قلیائیت، حضور نمک‌ها در سوسپانسیون CMC افزایش یافته و به طور چشمگیری منجر به تنزل ویسکوزیته می‌شود. با افزایش نسبت MCA به سلولز در یک غلظت مشخص سود ویسکوزیته افزایش می‌یابد. در یک طول زنجیر مشخص سلولز، با افزایش درجه استخلاف در نتیجه افزایش این نسبت MCA به سلولز، وزن مولکولی سلولز حاصل افزایش می‌یابد که خود می‌تواند موجب افزایش ویسکوزیته گردد.

همانطور که در شکل ۳ قابل مشاهده است، بیشترین مقدار DS در حد بالای نسبت MCA به سلولز، حد میانی زمان لازم برای قلیاسازی و حد بالای غلظت سود قابل دستیابی است. طی تحقیقات انجام شده، سنتز CMC تحت تأثیر غلظت NaOH می‌باشد. در این صورت منطقه بلورین در سلولز تغییر خواهد کرد و به منطقه آمورف تبدیل خواهد شد و بعد C_2 ، C_3 و C_6 می‌تواند به راحتی توسط MCA در AGU قابل دسترس باشد (Olaru *et al.*, 1997).

همانطور که در شکل ۴ قابل مشاهده است، بیشترین مقدار ویسکوزیته در حد بالای نسبت جرمی MCA به سلولز، حد پایین زمان لازم برای قلیاسازی و حد پایین غلظت سود قابل دستیابی است. براساس تحقیقات انجام شده Ismail و همکاران (2010) غلظت NaOH بالاتر باعث کاهش غلظت MCA و ویسکوزیته محلول CMC می‌شود. این واقعیت ناشی از واکنش جانبی است که رخ می‌دهد و باعث تشکیل گلیکولات سدیم از MCA و NaOH می‌شود. مولکول‌های MCA تمایل به واکنش با NaOH دارند که منجر به تخریب زنجیره سلولز یا پلیمر

- from cotton waste. First National Conference on Wood and Lignocellulose Products, Gonbad Kavoods, 15 may: 2-10.
- Hong, T. L., Borrmeister, B., Dautzenberg, H. and Phillip, B., 1978. Zur Ermittlung des Sstitutionsgrases losicher Carboxymethyl cellulose durch polyelektrolyttitration. Nc state university Zellst, 2(4): 207-210.
- Ismail, N.N., Bono, A., Valintinus, A.C.R., Nilus, S. and Chng, L.M., 2010. Optimization of reaction condition for preparing carboxymethyl cellulose. Journal of Applied Sciences, 10(12): 2530-2536.
- Kamide, K. and Saito, M., 1984. Effect of total degree of substitution on molecular parameters of cellulose acetate. European Polymer Journal, 20(9): 903-914.
- Khaled, B., and Abdelbaki, B., 2012. Rheological and electro kinetic properties of Carboxymethyl cellulose water dispersions in the presence of salts. International Journal of Physical Sciences. 7(11): 1790-1798.
- Khullar, R., Varshney, V.K., Naithani, S., Heinze, T. and Soni, P.L., 2004. 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.
- Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U. and Wagwnknecht, W., 2001. Comprehensive Cellulose Chemistry, Volume 2: Functionalization of Cellulose. John Wiley & Sons, Inc. Germany, 406p.
- Gutawa, K., Willy, A.T. and Nikita, G.R., 2015. Synthesis and characterization of sodium carboxymethyl cellulose from pod husk of Cacao (*Theobroma cacao* L.). International Journal of Food Science and Microbiology, 3(6): 98-103.
- Mohanty, A.K., Misra, M. and Hinrichsen, G., 2000. Biofibres, biodegradable polymer and composites: an overview. Journal of Macromolecular Materials and Engineering, 276(277): 1-24.
- Meenakshi, P., Noorjahan, S.E., Rajini, R., Venkatesvalu, U., Rose, C. and Sastry, T.P., 2002. Mechanical and microstructure study on the modification of CA film by blending with PS. Bulletin of Materials Science, 25(1): 25-29.
- Nevell, T.P. and Zeronian, S.H., 1985. Cellulose Chemistry and its Applications, Eds., Halsted Press, John Wiley, New York, 552p.
- Olaru, N., Olaru, L., Stoleriu, A. and Timpu, D., 1997. Carboxymethyl cellulose synthesis in organic media containing ethanol and or acetone. Journal of Applied Polymer Science, 67: 481-486.
- Pecsok, R.L., Shields, L.D., 1976. Modern Methods of درون مولکولی سلولز در عدد موج 3290 cm^{-1} است. شدت طول موج در طیف شاهد نسبت به نمودارهای مشتق شده بیشتر است و این نشان‌دهنده گروه‌های هیدروکسیل بیشتر در طیف شاهد است. پس از فرایند کربوکسی‌متیل‌دار شدن در نمونه اولیه بیک‌هایی در طول موج 1587 cm^{-1} ظاهر شد که نشان‌دهنده گروه‌های کربوکسیل تشکیل شده می‌باشد. شدت بیک در ۵ نمونه در عدد موج 1587 cm^{-1} متفاوت است، به طوری که نمونه 10-CMC بیشترین شدت را در این طول موج دارد.

منابع مورد استفاده

- Adinugraha, M.P., Marseno, D.W. and Haryadi, 2005. Synthesis and characterization of sodium carboxymethylcellulose from Cavendish banana pseudo stem (*Musa Cavendishii* LAMBERT). Carbohydrate Polymers, 62(2): 164-169.
- Almlof, A.H., Schenzel, K. and Germgard, U., 2013. Carboxymethyl produced at different mercerization conditions and characterized by NIR FT Raman spectroscopy in combination with multivariate analytical methods. Bioresources, 8(2): 1918-1932.
- Appaw, C., 2004. Rheology and Microstructure of Cellulose Acetate in Mixed Solvent Systems. North Carolina State University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy, 14-16pp.
- Barba, C., Montané, D., Rinaudo, M. and Farriol, X., 2002. Synthesis and characterization of (CMC) from non-wood fibers I. Accessibility of cellulose fibers and CMC synthesis. Cellulose, 9: 319-326.
- Biswal, D.R. and Singh, R.P., 2004. Characterization of carboxymethyl cellulose and polyacrylamide graft copolymer. Carbohydrate Polymers, 57: 379-387.
- Bono, A., Ying, P.H., Yan, F.Y., Muei, C.L., Sarbatly, R. and Krishnaiah, D., 2009. Synthesis and characterization of carboxymethyl cellulose from palm kernel cake. Advances in Natural and Applied Sciences, 3(1): 5-11.
- Browning, B.L., 1967. Methods of Wood Chemistry. Vol. II. Wiley & Sons, Inter science publishers, New York/London, pp. 490-493.
- Fengel, D. and Wegener, G., 1989. Wood – Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Walter de Gruyter, Berlin and New York, 613p.
- Hivechi, A., Bahrami, H., Arami, M. and Karimi, A., 2015. Alpha Cellulose, carboxymethyl cellulose

- Engineering and Applications, 6:101-104.
- Ünlü, H.C., 2013. Carboxymethylcellulose from recycled newspaper in aqueous medium. *Carbohydrate Polymers*, 97: 159–164.
- Varshney, V.K., Gupta P.K., Sanjay, N., Ritu K.H., Amit, B. and Soni, P.L., 2006. Carboxymethylation of α -Cellulose isolated from *Lantana camara* with respect to degree of substitution and rheological behavior. *Carbohydrate Polymers*, 63: 40–45.
- Viera, R.G.P., Filho, G., Assunção, R., Meireles, C.D.S., Vieira, J.G. and Oliveira, G.S.D., 2007. Synthesis and characterization of methylcellulose from sugar cane bagasse cellulose. *Carbohydrate Polymers*, 67(2): 182–189.
- Zohoorian Mehr, M.J., 2006. Cellulose and cellulose derivatives, *Polymer Society of Iran*, 38p. (In Persian).
- Chemical Analysis. 2nd edition, John Wiley & Sons Inc. New York, 592p.
- Salmi, T.D., Valtakari, and Paatero, E., 1994. Kinetic study of the carboxymethylation of cellulose. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 33: 1454-1459.
- Sharifi, H., Zabihzadeh, S. M., Ghorbani, M., 2018. The application of response surface methodology on the synthesis of conductive polyaniline/cellulosic fiber nanocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 194: 384–394.
- Shostrom, A., 2007. Principles of Chemistry Wood, Seyed Ahmad Mirshokraei Translation, Academic Publishing Center, Tehran, 100-170 p. (In Persian).
- Tasaso, P., 2015. Optimization of reaction condition for synthesis of carboxymethyl cellulose oil palm fronds. *International Journal of Chemical*

Optimization of process variables of carboxymethyl cellulose production from alpha-cellulose obtained from cotton Linter using response surface methodology

H. Kiani¹, H. Resalati² and S.H. Sharifi^{3*}

1-M.Sc., Wood and Paper Science Department, Faculty of Natural Resources, Sari Agricultural Sciences and Natural Resource University Sari, Iran

2-Prof., Wood and Paper Science Department, Faculty of Natural Resources, Sari Agricultural Sciences and Natural Resource University Sari, Iran

3*-Corresponding author, Assist. Prof., Wood and Paper Science Department, Faculty of Natural Resources, Sari Agricultural Sciences and Natural Resource University Sari, Iran, Email: h.p.sharifi@sanru.ac.ir

Received: June, 2018

Accepted: Oct., 2018

Abstract

Carboxymethyl cellulose (CMC) is one of the important cellulose derivatives in industries, which is widely used as anti-caking agent, emulsifier, stabilizer, dispersing agent, thickener, and gelling agent. The main raw material of cellulose derivative is cellulose from wood and cotton linter. In this study, the cotton linter alpha-cellulose was used for producing CMC. Acidified sodium hydroxide process was applied to extract the cellulose from linter alpha-cellulose. Carboxymethyl cellulose was then prepared from cellulose. The optimization of reaction conditions was studied by using response surface methodology (RSM). The design experiment is Box-Behnken design consists of 3 factors (reaction time, % NaOH in mercerization process and mass ratio of monochloroacetic acid to cellulose in etherification process) with 3 levels. Based on it, the optimum values of independent variables are the reaction time of 54.23 min, NaOH concentration of 41.25% and mass ratio of MCA to cellulose of 1.44 which the CMC had the DS of 0.656, the viscosity of 6634.76 cP. Fourier Transform Infrared spectra (FTIR) were used to characterize the product and starting Cotton Linter Alpha-cellulose.

Keywords: Carboxymethyl cellulose, cotton linter, alpha-cellulose, box-Behnken design, optimization.