

بررسی خواص میکروکریستال سلولز (MCC) تولید شده از الیاف باگاس با استفاده از هیدروکلریک

اسید

چکیده

میکرو کریستال سلولز یکی از فراورده‌های مهم سلولزی است که به‌طور وسیعی در صنایع دارویی، غذایی، آرایشی و بهداشتی و سایر صنایع مورد استفاده قرار می‌گیرد که کل مقدار مورد استفاده از خارج وارد ایران می‌شود. در این پژوهش ابتدا باگاس با استفاده از روش سودا تبدیل به خمیر و در ادامه با استفاده از عملیات رنگبری سفید و برای تولید میکروکریستال سلولز باکیفیت، خلوص بالا و حذف ناخالصی‌های باقی‌مانده، خمیر رنگبری شده با استفاده از روش سودای سرد تبدیل به آلفا سلولز گردید. میکرو کریستال سلولز با استفاده از ۳، ۵ و ۷ درصد اسید هیدروکلریک نسبت به مواد خشک تولید شد. تیمار هیدرولیز اسیدی در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۱۵۰ دقیقه صورت گرفت. جهت ارزیابی ویژگی‌های میکرو کریستال سلولز تولیدی آزمایش‌های مختلف برای تعیین مشخصات فیزیکی میکروکریستال سلولز، آنالیز دستگاهی FT-IR، XRD، TGA انجام و با نمونه شاهد وارداتی مورد مقایسه قرار گرفت. نتایج حاصل نشان داد آلفا سلولز تولید شده از باگاس از قابلیت بالایی برای تولید میکروکریستال سلولز برخوردار است. درصد کریستالی میکرو کریستال سلولز برای نمونه شاهد ۳۹ و پس از تیمار هیدرولیز اسیدی ۳، ۵ و ۷ به ترتیب ۹۰، ۸۵ و ۸۶ درصد به دست آمد. نتایج TGA نشان داد میکروکریستال سلولزهای تولید شده از باگاس تفاوت محسوسی با نمونه وارداتی ندارند. با توجه به عدم وجود پیک در ۱۷۳۵ و ۱۵۱۲ مشخص شد میکروکریستال سلولز تولید شده کاملاً خالص و عاری از ترکیبات همی سلولز و لیگنین می‌باشد. خواص فیزیکی نمونه‌های تولید شده با استاندارد USP مطابقت داشت.

واژگان کلیدی: میکروکریستال سلولز، هیدرولیز اسیدی، خواص فیزیکی شیمیایی.

جابر حسین زاده^۱

علی عبدالخانی^{۲*}

^۱ دانشجوی دکتری، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ،

دانشگاه تهران، تهران، ایران

^۲ دانشیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه تهران،

تهران، ایران

مسئول مکاتبات:

abdolkhani@ut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳/۰۸/۱۴۰۰

تاریخ پذیرش: ۱۴/۰۹/۱۴۰۰

مقدمه

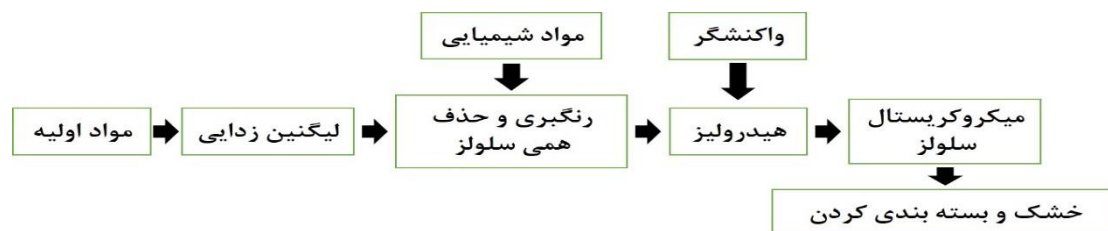
پهن‌برگ و گیاهان غیرچوبی قابلیت تبدیل به میکرو کریستال سلولز را دارند MCC. با استفاده از فرآیندهای مختلف از جمله اکسترودر، به واسطه آنزیم، انفجار بخار و هیدرولیز اسیدی تولید می‌شود که روش هیدرولیز اسیدی مرسوم‌ترین روش برای تولید صنعتی MCC می‌باشد. البته سلولز با استفاده از اسید، قلیا، آنزیم و هیدروترمال

میکروکریستال سلولز (MCC)، پودری سفیدرنگ، بدون بو و مزه، غیر سمی و تجدید پذیر می‌باشد که از خمیر سلولز رنگبری شده و آلفا سلولز تولید می‌شود. انواع خمیر سلولز به‌دست‌آمده از درختان سوزنی‌برگ و

¹ Micro crystal cellulose

سلولز را به صورت شکل ۱ نشان داد که شامل پنج مرحله‌ی مهم می‌باشد [۱].

هیدرولیز می‌شود. با توجه به تحقیقات علمی صورت گرفته به صورت کلی می‌توان مراحل تولید میکروکریستال



شکل ۱- مراحل تولید میکروکریستال سلولز

می‌توان آن را مستقیماً و بدون هیچ ماده دیگری به یک قرص تبدیل کرد و این یک مزیت بزرگ است و لازم نیست دانه‌بندی شود، این باعث می‌شود که قرص‌ها ساده‌تر و کارآمدتر شوند. مصرف MCC در مقادیر طبیعی بی‌خطر است و در مقادیر زیاد اثر ملین دارد [۳]. تمامی مواد لیگنوسلولزی از جمله درختان پهن‌برگ و سوزنی‌برگ، گیاهان غیرچوبی یک و دو ساله، زیست‌توده، ضایعات لیگنوسلولزی صنعتی و ضایعات درختان میوه که دارای سلولز کریستالی هستند قابلیت تولید میکروکریستال سلولز را دارند. در سال‌های اخیر تحقیقات گسترده‌ای بر روی گیاهان یک‌ساله و غیرچوبی به‌عنوان ماده‌ی خام برای تولید میکروکریستال سلولز انجام شده است که این امر می‌تواند دلایلی همچون قیمت ارزان این مواد، در دسترس بودن همیشگی و ارزش‌افزوده‌ی بالای محصول نهایی باشد. اما یک چالش بزرگ برای تبدیل گیاهان غیرچوبی به میکروکریستال سلولز وجود دارد. این گیاهان دارای ساختار ناهمگن بوده و همچنین وجود مواد غیرآلی مانند سیلیس در این مواد باعث سخت‌تر شدن فرایند تولید و کاهش بازده می‌شود [۴].

Hassan و El-Sakhawy (۲۰۰۷) در پژوهشی تولید میکروکریستال سلولز از خمیر رنگبری شده ضایعات کشاورزی از جمله باگاس و ساقه برنج مورد ارزیابی قرار دادند. در این پژوهش هیدرولیز اسیدی برای تهیه میکروکریستال سلولز به‌کاربرده شد و تأثیر نوع اسید مورد استفاده (هیدروژن کلرید و سولفوریک اسید) بر روی خواص MCC از جمله درجه پلیمرایزاسیون (DP)، درصد کریستالی، اندازه ذرات، خواص حرارتی، دانسیته و ریزساختار و مقاومت‌های کششی تبلت‌های ساخته‌شده بررسی شد و با خواص میکروکریستال سلولز تجاری

سه مرحله‌ی اول شامل آماده‌سازی مواد اولیه، پخت شیمیایی مواد اولیه برای تولید خمیر کاغذ قهوه‌ای و رنگبری برای حذف لیگنین باقی‌مانده در خمیر تولید شده در کارخانه خمیرکاغذ انجام می‌گیرد. مرحله‌ی چهارم و پنجم که برای تولید میکروکریستال سلولز می‌باشد هم می‌تواند در کنار کارخانه خمیرکاغذ شیمیایی باشد که از انرژی کارخانه استفاده کند و هم می‌تواند به صورت یک واحد مستقل عمل کند. میکروکریستال سلولز ماده بسیار خوبی برای تولید قرص و تولید کیپسول است. میکروکریستالین سلولز با نام‌های تجاری آویسیل یا E460 در گریدهای مختلف در بازار شناخته می‌شود. این ماده پودری سفیدرنگ است که در گریدهای مختلف شامل گریدهای PH101، PH102، PH103، PH105، PH301، PH302 مورد استفاده قرار می‌گیرد. تفاوت گریدهای آویسیل یا همان میکروکریستالین سلولز در اندازه ذرات و میزان رطوبت آنها می‌باشد. از این گریدها، گرید PH 102 دارای بزرگ‌ترین ذرات با قطر ذرات متوسط ۶۲ میکرون است؛ در حالی که PH 105 کوچکترین ذره با اندازه ذرات متوسط ۲۵ میکرون دارد. همچنین PH103 رطوبت کمتری دارد. میکرو کریستالی سلولز متداول‌ترین ماده اتصال‌دهنده‌ای است که برای تولید غذاهای جامد و دارویی استفاده می‌شود [۲]. این به دلیل سازگاری و قدرت آن در هنگام استفاده از قرص است در حالی که هنگام هضم نیز به راحتی حل می‌شود. اگر لازم باشد وزن قرص خود را کمی بیشتر کنید، MCC به‌عنوان یک ماده حجیم عمل می‌کند. میکرو کریستالین سلولز به‌عنوان پراکنده ساز در فرمولاسیون‌ها استفاده می‌شود و سرعت تخریب قرص را افزایش می‌دهد تا دارو سریع‌تر عمل کند. MCC به‌طور مستقیم قابل فشردگی است به این معنی که

مواد و روش‌ها

مواد اولیه و شیمیایی

الیاف باگاس از کارخانه کاغذسازی پارس تهیه شد. سدیم هیدروکسید ۹۹ درصد، هیپوکلریت سدیم، پراکسید هیدروژن برای رنگبری و هیدروکلریک اسید برای هیدرولیز از شرکت مجلی کشور ایران تهیه شد. نمونه شاهد وارداتی Avicell PH 102 از شرکت پتریوس هند تهیه گردید.

تولید آلفا سلولز از باگاس

برای تهیه آلفا سلولز از باگاس ابتدا باگاس به قطعات کوچک تری تبدیل شد در ادامه با استفاده از روش سودا با شرایط سود ۱۶ درصد، زمان ۱۲۰ دقیقه و دمای ۱۳۰ درجه پخت انجام و خمیر باگاس تولید شد. نسبت مایع پخت به باگاس ۵ به ۱ انتخاب شد. سپس طی دو مرحله رنگبری با استفاده از سدیم پراکسید و هیپوکلریت سدیم خمیر باگاس رنگبری شد شرایط رنگبری طبق جدول ۱ انجام گرفت. بعد از رنگبری خمیر سفیدرنگ با استفاده از روش سودای سرد تبدیل به آلفا سلولز گردید. در این روش خمیر سفید رنگبری شده به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط و در سود ۱۲ درصد با نسبت یک به ده ماده‌ی خشک به محلول انجام شد.

جدول ۱- شرایط رنگبری خمیر باگاس استفاده شده در تحقیق

ماده رنگبر	pH	دما (C)	زمان (دقیقه)	درصد مواد استفاده شده نسبت به ماده خشک
پراکسید هیدروژن	۱۱	۸۰	۹۰	۳۰
هیپوکلریت سدیم	۲	۸۰	۱۰۰	۳۰

تمیز شود. در ادامه با استفاده از سانتریفیوژ آبگیری شد و به مدت ۲۴ ساعت در آون تحت دمای ۸۰ درجه خشک شد. میکرو کریستال سلولز خشک شده با استفاده از آسیاب برشی، آسیاب شد و پودر تشکیل شده با استفاده از الک مش ۶۰ و ۱۲۰ سایزبندی شد.

جدول ۲- شرایط هیدرولیز آلفا سلولز مورد استفاده در این تحقیق

دما (درجه سانتی‌گراد)	زمان (دقیقه)	درصد HCl
۱۲۰	۱۵۰	۳
		۵
		۷

(Avicel PH 101) مقایسه شد. نتایج نشان داد میکروکریستال سلولز ساخته شده از باگاس LODP یکسانی با نوع تجاری دارد ۳۱۷. LODP میکروکریستال سلولز ساقه گندم ۲۳۷ و ۲۴۴ برای اسیدهای مختلف بود. درصد کریستالی MCC تجاری ۰,۷۸ و برای باگاس و ساقه‌ی برنج به ترتیب ۰,۷۶، ۰,۷۸ درصد گزارش شد. دانسیته حجمی برای MCC تجاری ۰,۳۷ و برای باگاس و ساقه‌ی برنج به ترتیب ۰,۳۲، ۰,۳۶ گرم بر سانتی‌متر مربع گزارش شد. [۵]. Zeni و همکاران (۲۰۱۶) در پژوهشی با روش هیدرولیز اسیدی تک‌مرحله‌ای از خمیر کرافت اکالیپتوس، میکروکریستال سلولز و نانو کریستال سلولز تولید کردند. و در ادامه آنالیز شیمیایی و خواص مرفولوژیکی را مورد ارزیابی قرار دادند. هیدرولیز با اسیدسولفوریک ۶۴ درصد و هیدروژن کلرید ۳۷ درصد انجام شد [۳]. Rasheed و همکاران (۲۰۲۰) در تحقیقی امکان تولید میکروکریستال سلولز از گیاه خیزران (بامبو) را مورد بررسی قرار دادند [۶]. هدف از انجام این تحقیق، معرفی باگاس به‌عنوان یک منبع تجدید پذیر بومی برای تولید میکروکریستال سلولز با ارزش‌افزوده‌ی بالاتر می‌باشد. که با شرایط بهینه و مصرف کمتر اسید هیدرولیز سلولز انجام می‌شود که در مرحله خنثی‌سازی و شست‌وشو به آب و انرژی کمتری نیاز می‌باشد.

تولید میکروکریستال سلولز از آلفا سلولز

شرایط هیدرولیز آلفا سلولز و تولید میکروکریستال طبق جدول ۲ صورت گرفت. پس از اتمام زمان هیدرولیز دوغاب تشکیل شده با استفاده از NaOH خنثی شد و سپس ۵ بار با آب مقطر شست‌وشو داده شد تا کاملاً خنثی و

اندازه‌گیری درجه پلیمرازیسیون

برای تعیین ویسکوزیته و درجه پلیمرازیسیون میکروکریستال سلولز تولید شده از استاندارد SCAN آیین‌نامه‌ی شماره‌ی CM 15:88 استفاده شد [۷].

خاکستر

میزان خاکستر با استفاده از استاندارد T211 om-02 آیین‌نامه‌ی TAPPI و با سه بار تکرار انجام شد [۸].

pH و رسانایی الکتریکی

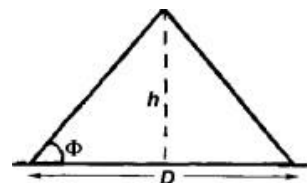
برای اندازه‌گیری رسانایی الکتریکی و pH، ۵ گرم میکروکریستال سلولز خشک را داخل ۴۰ سی‌سی آب مقطر ریخته و محلول حاصل به مدت ۲۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی هم زده می‌شود. و سپس به مدت ۵ دقیقه یا سرعت ۸۰۰۰ (rpm) سانتریفیوژ شده، مایع شناور روی مواد جامد برای انجام تست pH و رسانایی با استفاده از کاغذ فیلتر جداسازی شد. برای اندازه‌گیری pH از pH سنج مدل ATC استفاده شد و رسانایی محلول نیز از طریق دستگاه MIC-98721 اندازه‌گیری گردید [۹].

زاویه ی شیب طبیعی یا زاویه ی بحرانی سکون

(Angle of Repose)

برای اندازه‌گیری زاویه نشست ابتدا یک قیف را در فاصله ۱۰ سانتی‌متری از سطح قرار داده سپس پودر میکروکریستال سلولز، داخل قیف ریخته شده روی سطح به شکل یک مخروط نشست می‌کند. قطر مخروط (D) و ارتفاع آن (h) با خط کش اندازه‌گیری شده در نهایت زاویه نشست (θ) با رابطه ۱ محاسبه می‌شود [۱۰].

$$\cos[D/(I_1 + I_2)] \quad (1)$$



متوسط اندازه‌ی ذرات میکروکریستال سلولز

برای اندازه‌گیری متوسط سایز پودر میکروکریستال سلولز در ابتدا سه عدد الک مش ۶۰، ۲۰۰ و ۳۲۵ روی هم قرار می‌دهیم به طوری که الک مش ۸۰ بالا و الک مش ۲۰۰ وسط و الک مش ۴۰۰ پایین قرار می‌گیرد و سپس ۵ و ۲۵ گرم میکروکریستال سلولز خشک را به طور جداگانه وزن کرده و بر روی الک مش ۸۰ قرار می‌دهیم و در ادامه مش‌ها داخلی شیکر قرار داده و به مدت ۵ تا ۷ دقیقه پودر تولید شده غربال و در نهایت مقدار پودر باقی‌مانده بر روی الک‌ها با دقت جداسازی و توزین شده و با استفاده از رابطه ۲ مقدار پودر باقی‌مانده بر روی الک مشخص شد.

$$x = \frac{S(R)}{S(W)} * 100 \quad (2)$$

S(R) = مقدار پودر باقی‌مانده بر روی الک به گرم

S(W) = مقدار پودر اندازه‌گیری شده قبل از الک به گرم

طیف بینی FT-IR

به منظور بررسی گروه‌های عاملی میکروکریستال سلولز از طیف‌سنجی مادون قرمز استفاده شد. بدین منظور ۳ گرم میکروکریستال سلولز خشک با ۳۰۰ گرم KBr خشک ترکیب شد و با استفاده از پرس تبدیل به قرص شد. در ادامه طیف FT-IR میکروکریستال سلولز در محدوده‌ی عدد موج 1500cm^{-1} - 4000cm^{-1} با دستگاه Bruker (USA) مدل Equinox 55 - اندازه‌گیری شد.

آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)

برای بررسی ساختار بلورینگی و نیز درجه بلورینگی میکرو کریستال سلولز با دستگاه پراش‌سنج اشعه‌ی ایکس Rigaku مدل Ultima IV انجام گرفت. اسکن حاصله از دستگاه در محدوده‌ی 2θ از ۵ تا ۵۰ درجه ثبت شده برای تعیین درصد بلورینگی میکروکریستال سلولز از رابطه ۳ ارائه‌شده توسط Segal و همکاران (۱۹۵۹) استفاده شد [۱۱].

$$*100XCrI = \frac{I_{200} * I_{am}}{I_{200}} \quad (3)$$

می‌باشد که با تحقیقات انجام شده در این زمینه مطابقت دارد [۱۳].

متوسط اندازه ذرات

با توجه به آزمایش‌های انجام شده با الک برای تعیین متوسط اندازه ذرات پودر تولید شده مشخص شد ۵ درصد از پودر تولید شده روی مش ۸۰ باقی می‌ماند که این امر نشان‌دهنده‌ی این هست که ۵ درصد از پودر تولید شده دارای اندازه‌ی بالای ۱۸۰ میکرون می‌باشند و به‌طور متوسط ۸۰ درصد نمونه‌های تولید شده بین الک مش ۲۰۰ و ۳۷۵ باقی ماند که نشان‌دهنده اندازه ۴۵ تا ۷۵ میکرون برای سایز پودر تولید شده می‌باشد. و در نهایت ۱۵ درصد از نمونه‌ی تولید شده از الک مش ۳۷۵ عبور کرد و در ظرف تعبیه شده زیر الک جمع‌آوری شد که اندازه این مقدار کمتر از ۴۵ میکرون می‌باشد که صورت کاملاً پودر شده و نرمه می‌باشند. Tomar و همکاران (۲۰۱۹) در مطالعه‌ای که برای تعیین مشخصات فیزیکی مکانیکی میکرو کریستال سلولز انجام دادند به نتایج مشابهی رسیدند [۱۴]. شایان‌ذکر هست نمونه‌ی وارداتی نیز نتایج مشابهی نشان داد.

خاکستر

با توجه به نتایج به‌دست‌آمده از اندازه‌گیری نمونه‌ها (جدول ۳) مقدار خاکستر موجود در نمونه‌های تولید شده از باگاس بیشتر از نمونه‌ی وارداتی می‌باشد که به خاطر مقدار سیلیس و دیگر مواد معدنی موجود در باگاس می‌باشد. مقدار خاکستر موجود در میکرو کریستال سلولزهای تولید شده از باگاس از حد استاندارد نیز بیشتر می‌باشند که یکی از مشکلات موجود برای تولید این محصول از باگاس می‌باشد [۹].

رسانایی الکتریکی

قابلیت رسانایی میکروکریستال سلولزهای تولید شده در جدول ۳ مشاهده می‌شود. با توجه به کاربرد این ماده در صنایع دارویی و غذایی و همچنین شرایط تولید این ماده یکی از استانداردهای این ماده خالص بودن این ماده می‌باشد که این امر مستلزم خنثی‌سازی و شست‌وشوی کامل در حین تولید می‌باشد که با این کار همه‌ی مواد

که در آن Xcr درجه‌ی بلورینگی، I₂₀₀ شدت پراش، مرتبط با سطح نواحی کریستالین سلولز با شاخص‌های میلر ۲۰۰ است که در ناحیه‌ی $2\theta=22.6$ ثبت می‌شود. Iam شدت پراش مربوط به نواحی آمورف سلولز با شاخص‌های میلر ۱۱۰ است که در ناحیه $2\theta=18.7$ ثبت می‌شود. برای بررسی ضخامت ذرات میکروکریستالین سلولز از رابطه ۴ معروف به رابطه شر استفاده شد [۱۲].

$$D_{hkl} = \frac{K}{Bhkl\cos\theta} \quad (4)$$

که در آن D_{hkl} اندازه کریستال در جهت عمود بر سطح شبکه بلورین، K ثابت ضریب بلورین (۰/۹۴)، لاندا طول موج اشعه‌ی ایکس (۰,۱۵۴۲) نانومتر، Bhkl پهنای پیک پراش (برحسب گرادیان) و θ تنا زاویه براگ (رادیان) در پیک حداکثر است.

آنالیز حرارتی (TGA)

اندازه‌گیری آنالیز حرارتی با استفاده از آنالیزگر حرارتی برای ۵ میلی‌گرم نمونه آزمونی در دامنه دمایی از ۵۰ تا ۶۰۰ درجه سلسیوس با نرخ گرمایی ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه انجام شد. آنالیز حرارتی باکیفیت خوب (۹۹/۵ درصد نیتروژن و ۰/۵ درصد اکسیژن) در شرایط اتمسفر یک با نرخ جریان ۲۰ میلی‌لیتر بر دقیقه برای جلوگیری از جذب اکسیژن صورت گرفت. دستگاه TGA مورد استفاده در این پژوهش ساخت شرکت صنایع کشور ایران می‌باشد.

نتایج و بحث

pH و بازده تولید میکروکریستال سلولز

نتایج pH و بازده نمونه‌های تولید شده در جدول ۳ نشان داده شده است. با توجه به تولید این ماده در شرایط کاملاً اسید لازم است پس از انجام واکنش دوغاب حاصل شده به‌صورت کامل شست‌وشو شده و خنثی شود و طبق استاندارد pH محصول بین ۶ تا ۷/۵ برسد که نتایج نشان می‌دهد شست‌وشو به‌صورت کامل انجام شده است. بازده تولید محصول در هر سه تا تیمار بالای ۹۰ درصد

USP بوده و به معنای هیدرولیز کامل بخش آمورف سلولز می‌باشد.

درجه پلیمریزاسون و ویسکوزیته

جدول ۳ ویسکوزیته، وزن مولکولی و درجه پلیمریزاسیون نمونه‌ها را نشان می‌دهد. درجه پلیمریزاسیون (DP) نمونه‌ی وارداتی کمتر از نمونه‌های تولید شده از باگاس می‌باشد که نشان‌دهنده هیدرولیز بیشتر می‌باشد. به‌طور کلی درجه پلیمریزاسیون به زمان هیدرولیز و آلفا سلولز اولیه بستگی دارد. طبق استاندارد دارویی کشور آمریکا درجه پلیمریزاسیون برای میکروکریستال سلولز باید زیر ۳۵۰ واحد باشد [۹]. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده در این پژوهش تیمار ۷ درصد که درجه پلیمریزاسیون ۳۴۲ دارد و طبق استاندارد USP زیر ۳۵۰ می‌باشد بهینه‌ترین تیمار برای ساخت میکروکریستال سلولز می‌باشد و قابل‌مقایسه با نمونه وارداتی باشد.

شیمیایی مورد استفاده در حین تولید از بین می‌رود به‌طوری‌که هنگام مخلوط کردن این ماده با آب نباید محلول الکترولیت تشکیل شود و قابلیت رسانایی آن منطبق با استاندارد USP و دیگر استانداردهای دارویی باشد [۹].

زاویه ی شیب طبیعی

جریان پذیری و زاویه سکون یکی از ویژگی‌های مهم میکروکریستال سلولز برای استفاده در صنایع داروسازی و تبلتینگ می‌باشد. برای تولید میکروکریستال سلولز با جریان پذیری خوب باید هیدرولیز به‌صورت کامل انجام شود و سلولز از حالت فیبری کاملاً تبدیل به حالت کریستالی شود و چسبندگی و جاذبه بین الیاف به حداقل برسد و با غلبه بر نیروی اصطاک جریان پذیری به نحو احسن انجام شود. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده در جدول ۳ جریان پذیری نمونه‌های تولید شده طبق استاندارد

جدول ۳- ویژگی‌های مختلف انواع میکروکریستالین سلولز وارداتی و تولید شده

ردیف	پارامتر	نمونه شاهد (وارداتی)	تیمار ۳ درصد	تیمار ۵ درصد	تیمار ۷ درصد
۱	بازده	-	۹۳	۹۳	۹۰
۲	pH	۶/۵	۶/۸	۶/۸	۶/۸
۳	خاکستر	۰/۰۸	۰/۱۵	۰/۱۵	۰/۱۵
۴	رسانایی الکتریکی	۳۵	۳۲	۳۰	۳۰
۵	زاویه ی شیب طبیعی	۳۹	۴۰	۳۸	۳۸
۶	ویسکوزیته (ml/g)	۲۸۲/۲	۳۱۴/۷	۳۰۶/۸	۳۰۰
۷	وزن مولکولی	۳۷۶	۴۱۹/۵	۴۰۸/۸	۴۰۲
۸	درجه پلیمریزاسیون	۳۲۶	۳۶۷	۳۵۳	۳۴۲

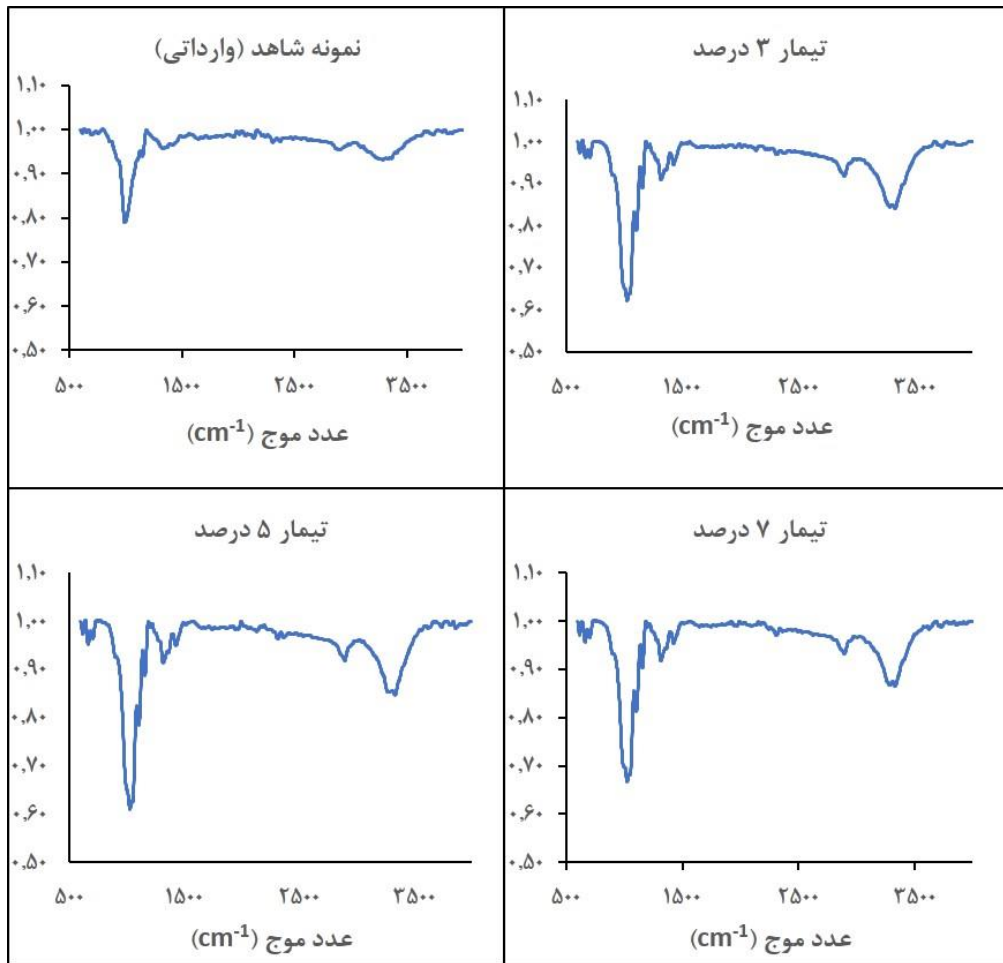
می‌باشند [۱۵]. پیک جذب شده در ۱۶۴۰، ۱۳۲۰ و ۱۰۳۰ به ترتیب مربوط به ارتعاش خمشی ناشی از جذب آب، پیوند C-H نامتقارن و حلقه‌های C-H، C-OH و C-C و همچنین ارتعاشات گروه جانبی می‌باشد. جذب نزدیک ۱۱۶۰ و ۶۵۰ مربوط به عملکرد گروه‌های اتری ناشی از کشش نامتقارن C-O-C و C-O-C کششی در پیوندهای $\beta(1-4)$ گلیکوزیدی می‌باشد. همچنین جذب ۱۴۳۰ که به یک ارتعاش خمشی متقارن CH_2 نسبت داده می‌شود و به‌عنوان باند کریستالی شناخته می‌شود، نشان‌دهنده وجود

طیف بینی FT-IR

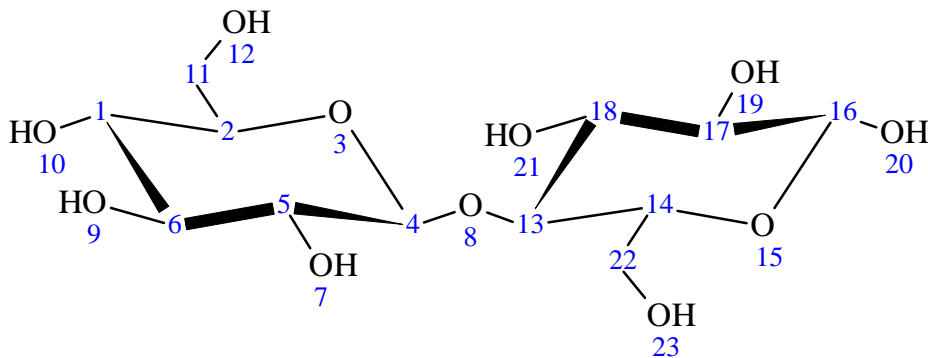
نتایج FT-IR در شکل ۲ مشاهده می‌شود. همچنین ساختار مورد استفاده برای ارزیابی در شکل ۳ نشان داده شده است. ارزیابی طیف‌های مادون‌قرمز نمونه‌های میکروکریستالین سلولز در جدول ۴ بیان شده است. پیک جذب شده در ۳۳۳۲ برای نمونه‌های تولید شده از باگاس و پیک ۳۲۸۷ برای نمونه‌ی شاهد مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های هیدروکسیل آزاد سلولز و پیک 2900 cm^{-1} مربوط به کشش گروه‌های آلیفاتیک C-H موجود در سلولز

به پیوندهای کششی C=O (پیوندهای کششی گروه کربونیل) که نشان‌دهنده وجود آلدهید، کتون و کربوکسیلیک اسید ناشی از وجود همی سلولز و همچنین پیک ۱۵۱۲ که مطابقت دارد با پیوند C=C موجود در حلقه‌ی آروماتیک لیگنین ثبت کننده این ادعا می‌باشد که میکروکریستال سلولز تولید شده خالص می‌باشد.

مقدار بیشتری از بخش کریستالی در نمونه‌های تولید شده می‌باشد [۱۶]. مطالعه‌ی تحقیقات گذشته و مقایسه آنالیز FT-IR نمونه‌های استاندارد با نتایج آزمون FT-IR این مطالعه نشان داد که میکروکریستال سلولز تولید شده از خلوص قابل قبولی برخوردار و نزدیک به نمونه استاندارد می‌باشد. عدم وجود پیک جذب‌شده در ۱۷۳۵ که مربوط



شکل ۲- طیف‌های FTIR انواع نمونه‌های میکروکریستالین سلولز مورد استفاده در تحقیق



شکل ۳ ساختار شیمیایی و گروه‌های عاملی میکروکریستال سلولز تولید شده

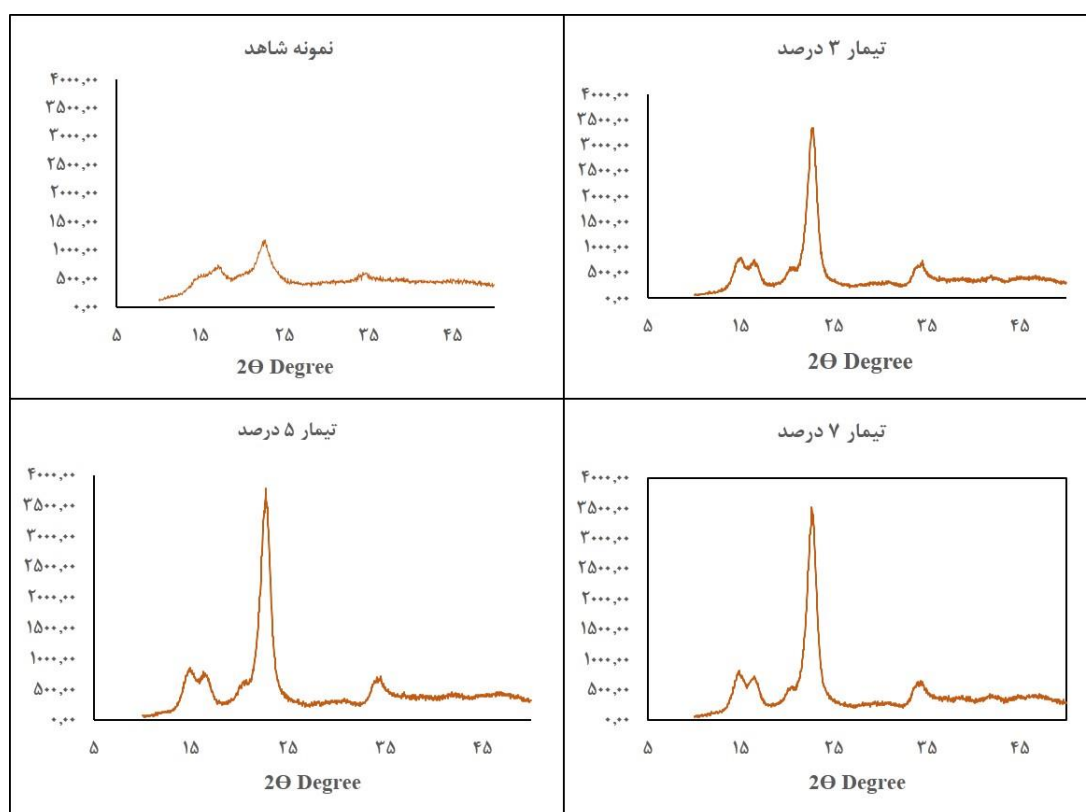
جدول ۴ ارزیابی طیف‌های مادون قرمز نمونه‌های میکروکریستالین سلولز. ساختار ارزیابی شده در شکل ۲ نشان داده شده است.

ردیف	شماره پیوند	عدد موج (cm^{-1})	درصد گذر نور (%T)	ارزیابی ساختار-پیوند
۱	[۶/۹]	۶۱۹/۰۴	۷۲/۲۵۱	CH_2O
۲	[۲۲]	۹۰۰/۵۹	۹۲/۲۷۶	CH_2
۳	[۴/۸]	۱۰۲۷/۸۷	۶۰/۹۱۲	CHO
۴	[۱۶/۲۰]	۱۰۵۱/۰۱	۶۲/۳۰۵	CH_2O
۵	[۱/۶]	۱۳۱۷/۱۴	۹۱/۰۵۹	C_2H_2
۶	[۱۲]	۱۴۲۷/۰۷	۹۴/۶۸۳	HO
۷	[۲۲]	۲۸۹۶/۵۶	۹۱/۷۹۳	CH_2
۸	[۹]	۳۳۳۲/۳۹	۸۴/۶۹۱	HO

باگاس کمتر می‌باشد. علت این امر هیدرولیز ضعیف‌تر نمونه‌های ساخته شده از باگاس می‌باشد که نتایج درجه پلیمریزاسیون نیز تاییده کننده‌ی این امر می‌باشد. بین تیمارهای صورت گرفته تیمار ۳ درصد دارای درصد کریستالی بیشتر می‌باشد که نشان‌دهنده‌ی هیدرولیز ضعیف‌تری می‌باشد. بین تیمارهای ۵ و ۷ درصد تفاوت محسوسی در درصد کریستالی مشاهده نشد. و شدت پیک در هر سه تیمار در یک محدوده قرار داشت.

آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)

شکل ۴ و جدول ۵، الگوی پراش و داده‌های تحلیلی به‌دست‌آمده از آنالیز پراش اشعه ایکس از جمله درصد کریستالی و اندازه کریستال میکروکریستال سلولزهای تولید شده را نشان می‌دهد. در الگوی پراش پرتو ایکس پیک‌های مربوط به $2\theta=22/6$ و $2\theta=22/7$ دیده می‌شوند که مربوط به سلولز I و خالص می‌باشند [۱۷]. نتایج نشان داد، درصد کریستالی نمونه وارداتی ۳۹ درصد می‌باشد که در مقایسه با درصد کریستالی نمونه‌های ساخته شده از



شکل ۴ آنالیز پراش پرتو ایکس میکروکریستال سلولز تولید شده

جدول ۵ داده‌های تحلیلی به دست آمده از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه‌های میکروکریستالین سلولز

Crystallinity (%)	d-spacing [Å]	Crystallite size [Å]	B struct. [2θ]	Peak pos. [2θ]	FWHM	
۳۹	۳/۹۱۰۶۸	۲۵۷	۰/۳۱۵	۲۲/۷۲۵	۰/۳۱۵	نمونه شاهد
۹۰	۳/۹۰۲۲۱	۱۷۲	۰/۴۷۲	۲۲/۷۷۰	۰/۴۷۲	تیمار ۳ درصد
۸۵	۳/۹۱۵۷۹	۴۱۱	۰/۱۹۷	۲۲/۶۹	۰/۱۹۷	تیمار ۵ درصد
۸۶	۳/۹۲۲۲۱	۵۱۶	۰/۱۵۷	۲۲/۶۵۰	۰/۱۵۷	تیمار ۷ درصد

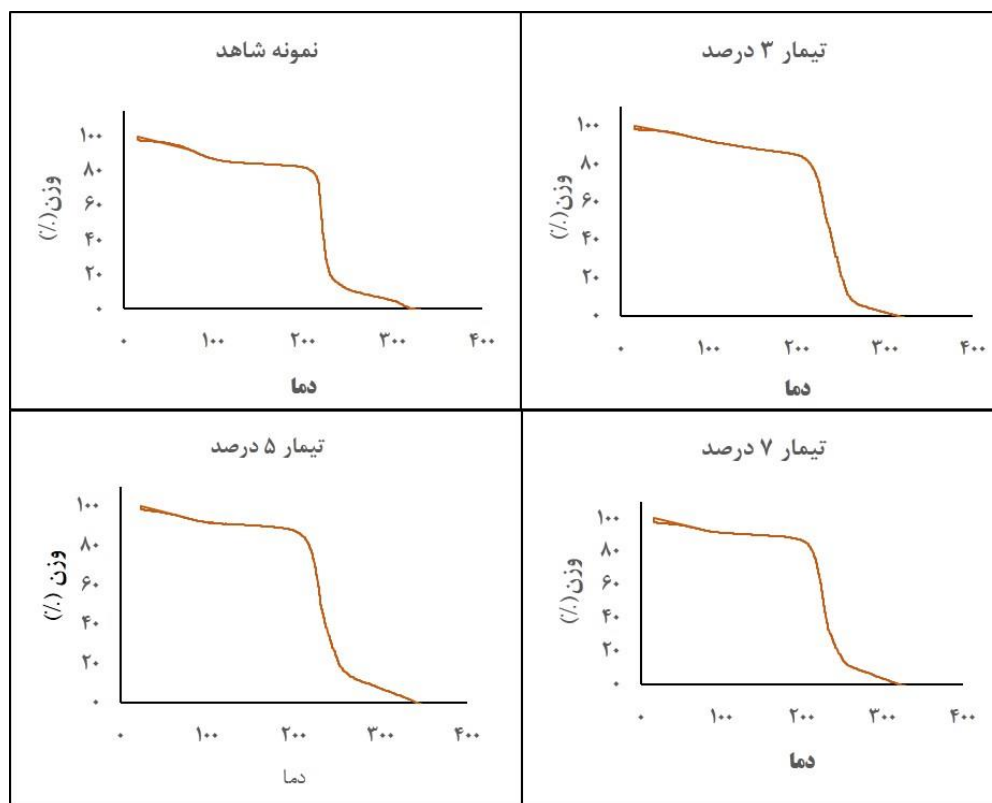
زنجیره‌ی سلولزی، دکربوکسیله شدن و در نهایت شکسته شدن پیوندهای گلیکوزیدی اتفاق می‌افتد و نمونه به‌طور کامل تجزیه می‌شود. تحقیقات گذشته نشان می‌دهد با توجه به افزایش ساختار بلوری در میکروکریستال سلولز، پایداری حرارتی نسبت به آلفاسلولز که دارای بخش آمورف می‌باشد بیشتر است. نتایج نشان داد پایداری حرارتی میکروکریستال‌های تولید شده از باگاس تفاوت چندانی با محصول وارداتی ندارد [۱۹].

آنالیز حرارتی TGA

نمودارهای تحلیل وزن سنجی گرمایی نمونه‌های میکروکریستال سلولز در جدول ۶ و شکل ۵ آورده شده است. همان‌طوری که ملاحظه می‌شود تخریب نمونه‌ها در دو مرحله اتفاق می‌افتد در مرحله اول محدوده‌ی دمای ۷۰ تا ۱۲۰ رطوبت باقی‌مانده در نمونه‌ها بخار می‌شود [۱۸]. در مرحله‌ی دوم محدوده‌ی ۱۵۰ تا ۲۸۰ کاهش وزن عمده‌ی نمونه‌ها به دلیل آبگیری و دیپلمره شدن

جدول ۶- نقطه شروع و پایان تخریب میکروکریستال سلولزهای تولید شده در تیمارهای مختلف

نمونه شاهد (وارداتی)	تیمار ۳ درصد	تیمار ۵ درصد	تیمار ۷ درصد	
۲۲۶/۶	۲۵۲/۳	۲۴۲/۱	۲۳۴/۱	نقطه شروع تخریب
۳۲۱/۲	۳۱۶/۱	۳۱۷/۱	۳۴۴/۴	نقطه پایان تخریب
صفر درصد	صفر درصد	صفر درصد	صفر درصد	درصد مواد باقیمانده



شکل ۵- وزن سنجی گرمایی نمونه‌های میکروکریستالین سلولز

نتیجه‌گیری

است. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده از این پژوهش می‌توان باگاس را به‌عنوان یک مواد اولیه فراوان و ارزان برای تولید ماده‌ی مهم و با ارزش‌افزوده‌ی بسیار زیاد میکروکریستال سلولز معرفی کرد که مصارف بسیار زیادی در صنایع مختلف دارد که کل نیاز این صنایع از طریق واردات تأمین می‌شود

میکروکریستالین سلولز به‌عنوان یک ماده با ارزش با استفاده از باگاس تهیه شد. ویژگی‌های مختلف کاربردی، شیمیایی و حرارتی نمونه‌های تولید شده و نمونه واردتی به‌عنوان نمونه شاهد اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داده به لحاظ کیفیت دارای ویژگی‌های قابل‌رقابت با نمونه شاهد

منابع

- [1] Vanhatalo K., Maximova N., Perander A.-M., Johansson L.-S., Haimi E Dahl O. (2016) Comparison of conventional and lignin-rich microcrystalline cellulose. *Bioresources* 11(2), 4037–4054.
- [2] Singh, H. K., Patil, T., Vineeth, S. K., Das, S., Pramanik, A., & Mhaske, S. T. 2020. Isolation of microcrystalline cellulose from corn stover with emphasis on its constituents: corn cover and corn cob. *Materials Today: Proceedings*, 27, 589-594.
- [3] Zeni, M., Favero, D., Pacheco, K., & Grisa, A. 2016. Preparation of micro cellulose (MCC) and nanocellulose (Ncc) from eucalyptus kraft ssp pulp. *Polym. Sci*, 1(1),
- [4] Mussig, J., Fisher, H., Graupner, N., & Frrieling, A. (2010). Testing methods for measuring physical and mechanical fiber properties (plant and animal fibers). *Ind. Appl. Nat. fibres Struct. Prop. Tech. Appl*, 269-309.
- [5] El-Sakhawy M., and Hassan, M. L. 2007. Physical and mechanical properties of microcrystalline cellulose prepared from agricultural residues. *Carbohydrate Polymers*, 67: 1-10.
- [6] Rasheed, M., Jawaid, M., Karim, Z., & Abdullah, L. C. 2020. Morphological, physicochemical, and thermal properties of microcrystalline cellulose (MCC) extracted from bamboo fiber. *Molecules*, 25(12), 2824.
- [7] SCAN-test standards. "Viscosity in cupric-ethylenediamine (CED) solution," SCAN-CM 15:88. Scandinavian Pulp, Paper and Board testing committee, Stockholm. 1998.
- [8] TAPPI T211 om-02, Ash in wood, pulp, paper, and paperboard: combustion at 525 °C, 2002.
- [9] The United States Pharmacopeia (USP-38/NF-33). (2015) United States Pharmacopeial Convention, Inc., Rockville.
- [10] Ahuja, S. 2011. Overview of modern pharmaceutical analysis. In *Separation science and technology* (Vol. 10, pp. 1-9). Academic Press.
- [11] Segal, L., Creely, J.J., Martin Jr., A.E. and Conrad, C.M. 1959. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. *Textile Research Journal*, 29, 786-794.
- [12] Holzwarth, U., and Gibson, N. 2011. The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation'. *Nature Nanotechnology*, 6(9):534-534.
- [13] Shlieout, G., Arnold, K., & Müller, G. 2002. Powder and mechanical properties of microcrystalline cellulose with different degrees of polymerization. *Aaps Pharmscitech*, 3(2), 45-54.
- [14] Tomar, M., Raj, R., & Sinha, A. R. 2019. HiCel™ silicified microcrystalline cellulose, versatile excipient for Nutraceutical herbal tablet formulation. *Int J Dev Res*, 9(06), 28099-28104.

- [15] Sain, M., & Panthapulakkal, S. 2006. Bioprocess preparation of wheat straw fibers and their characterization. *Industrial crops and products*, 23(1), 1-8.
- [16] Kalita, R. D., Nath, Y., Ochubiojo, M. E., & Buragohain, A. K. 2013. Extraction and characterization of microcrystalline cellulose from fodder grass; *Setaria glauca* (L) P. Beauv, and its potential as a drug delivery vehicle for isoniazid, a first-line antituberculosis drug. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 108, 85-89.
- [17] Nelson, M.L. and O'Connor, R.T., 1964. Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal latticed type. Part I. Spectra of lattice types I, II, III, and amorphous cellulose. *Journal of applied polymer science*, 8(3), pp.1311-1324.
- [18] Tarchoun, A. F., Trache, D., Klapötke, T. M., Derradji, M., & Bessa, W. 2019. Ecofriendly isolation and characterization of microcrystalline cellulose from giant reed using various acidic media. *Cellulose*, 26(13), 7635-7651.
- [19] Trache, D., Donnot, A., Khimeche, K., Benelmir, R., & Brosse, N. 2014. Physico-chemical properties and thermal stability of microcrystalline cellulose isolated from Alfa fibers. *Carbohydrate polymers*, 104, 223-230.

Evaluation of properties of microcrystalline cellulose produced from bagasse fibers using hydrochloric acid.

Abstract

Microcrystalline cellulose is one of the important cellulose products widely used in pharmaceutical, food, cosmetic, and other industries. However, Iran imports the whole microcrystalline cellulose needs of its industries. In this study, bagasse was pulverized using the soda method, then bleached and residual impurities were removed to produce high-quality and pure cellulose microcrystals. The resulting bleached pulp was converted to alpha-cellulose using the cold soda method. Microcrystalline cellulose was produced using 3, 5, and 7% hydrochloric acid concentrations relative to dry matter. Hydrolysis was performed at 120 ° C for 150 minutes. Then, various experiments were conducted to determine the physical characteristics of cellulose microcrystals using FT-IR, XRD, TGA device analysis and were compared with high-quality control samples. The results showed that bagasse fibers are not significantly different from imported high-quality samples, and this method is quite promising to produce cellulose microcrystals. The crystalline percentage of the control was 39 while treatments 3, 5, and 7 were 90, 85, and 86, respectively. TGA results showed that the produced MCCs from bagasse are not significantly different from the control sample (imported products). Considering no picks at 1735 and 1512, the produced MCCs are pure with no presence of hemicellulose or lignin. Additionally, the physical properties of the produced MCCs comply with USP standards.

Keywords: Microcrystalline cellulose, Acid hydrolysis, physicochemical properties.

J. Hosseinzade¹
A. Abdolkhani^{2*}

¹ Ph.D. Student, Wood and Paper Science and Technology Department, University of Tehran, Karaj, I.R. Iran

² Assoc. Prof., Wood, and Paper Science and Technology Department, University of Tehran, Karaj, I.R. Iran

Corresponding author:
abdolkhani@ut.ac.ir

Received: 2021/11/04
Accepted: 2021/12/05