

تولید کربوکسی متیل سلولز (CMC) از خمیر کاغذهای رنگبری شده باگاس و جوهرزدائی شده کاغذهای باطله مخلوط اداری: شناسائی و مقایسه ویژگی‌ها

چکیده

خمیر رنگبری شده سودای باگاس به‌عنوان الیاف غیرچوبی و خمیر جوهرزدائی شده کاغذهای باطله مخلوط اداری (DIP) به‌عنوان الیاف بازیافتی، در محیط قلیایی و با استفاده از مونوکلرو استیک اسید (MCA) به‌عنوان عامل اتری‌ساز و تحت شرایط مشخصی؛ کربوکسی متیل‌دار شدند. ترکیب شیمیایی خمیرها مشتمل بر میزان آلفاسولوز، همی‌سلولز، لیگنین، مواد استخراجی و خاکستر، ظرفیت نگهداری آب، گرانروی ذاتی، میزان گروه‌های کربوکسیل و pH تعیین گردید. میزان آلفاسولوز به‌عنوان مهمترین ویژگی مشتق‌سازی در خمیر DIP %۸۴/۶۶ و در خمیر باگاس %۷۱/۳۳ و ترکیبات غیرپلی‌ساکاریدی (شامل لیگنین، مواد استخراجی و خاکستر) در خمیر DIP %۵/۹۲ و در خمیر باگاس %۲/۳۶ اندازه‌گیری شد. کربوکسی متیل‌دار کردن سلولز انجام و درجه جایگزینی (DS)، گرانروی، خلوص، pH و بازده CMC تولیدی نیز تعیین و وابسته به منشأ خمیر سلولزی تشخیص داده شد. ویسکوزیته و خلوص CMC تولیدی از خمیر DIP (به ترتیب ۹۸۱ سانتی‌پوآز و %۹۳) بیشتر از CMC تولیدی از خمیر باگاس (به ترتیب ۶۸۰ سانتی‌پوآز و %۸۷/۳۳) اندازه‌گیری شد که به میزان بالاتر آلفاسولوز آن نسبت داده شد. در حالیکه بازده و DS در CMC تولیدی از خمیر باگاس (به ترتیب %۱۶۸/۸ و %۰/۵۷) در مقایسه با CMC تولیدی از خمیر DIP (به ترتیب %۱۵۵ و %۰/۴۵) بالاتر ارزیابی گردید، که از درجه کریستالیت و جرم مولکولی پائین‌تر ترکیبات باگاس نشأت می‌گیرد و منجر به ورود و جایگزین شدن بیشتر گروه‌های کربوکسیلی می‌گردد. در مجموع، منابع خمیرهای سلولزی بومی می‌توانند به‌عنوان گزینه‌های ممکن و در دسترس برای تولید مشتقات سلولزی مدنظر قرار گرفته و منجر به حل مشکلات ناشی از کمبود منابع الیاف گردد.

واژگان کلیدی: تولید کربوکسی متیل سلولز، خمیر باگاس، خمیر کاغذ باطله اداری.

حسن مهدیخانی^۱

حسین جلالی ترشیزی*^۲

سید رحمان جعفری پطرودی^۲

سید احمد میرشکرای^۴

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه فناوری سلولز و کاغذ، دانشگاه شهید بهشتی

^۲ استادیار گروه فناوری سلولز و کاغذ، دانشگاه شهید بهشتی

^۲ استادیار گروه فناوری سلولز و کاغذ، دانشگاه شهید بهشتی

^۴ استاد گروه شیمی، دانشگاه پیام نور تهران

مسئول مکاتبات:

H.Jalali@sbu.ac.ir

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۹/۰۱

تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۱/۱۶

مقدمه

سلولز فراوان ترین پلیمر زیستی طبیعی و همچنین ترکیب اصلی الیاف گیاهی (۵۰-۴۰ درصد) است که در انواع گیاهان از جمله پنبه، درختان و پسماندهای کشاورزی وجود دارد. سلولز از زنجیره‌های بلند و متشکل

از واحدهای انیدرو-D-گلوکوپیرانوزی (AGU^۱) تشکیل شده که به ازای هر واحد AGU سه گروه عاملی هیدروکسیلی یا OH (به استثنای واحدهای دو انتهای

^۱Anhydro-β-D-Glucopyranose Unit

است که امروزه به‌عنوان پسماندی صنعتی و منبعی با قابلیت‌های کاربردی بسیار زیاد شناخته می‌شود. همچنین، الیاف حاصل از بازیافت کاغذهای باطله نیز بطور گسترده-ای در کانون توجهات صنعتی قرار داشته و کاربرد آن در تولید فراورده‌هایی با ارزش افزوده بالاتر پیوسته مدنظر است. لازم به ذکر است که حدود ۸۰ درصد کاغذهای بازیافتی از سه منبع کارتن، روزنامه و کاغذهای اداری بدست می‌آیند [۳].

کربوکسی متیل سلولز (CMC^۲)، پس از ویسکوز و استات سلولز مهمترین مشتق صنعتی سلولز با تولید جهانی بیش از ۳۰۰ هزار تن در سال است [۴]. در فرآیند تهیه آن، ابتدا با خیساندن الیاف در محلول غلیظ هیدروکسید سدیم (NaOH)، قلیا سلولز تهیه شده و سپس با مونوکلو استات سدیم وارد واکنش شده که محصول آن، نمک سدیم کربوکسی متیل سلولز است و در مراحل بعدی، از ناخالصی سدیم کلرید عاری می‌شود. اگرچه کربوکسی متیل سلولز بطور معمول با درجه استخلاف ۰/۴-۰/۸ تهیه می‌شود، لیکن درجه استخلاف آن تا حدود ۱/۵ نیز قابل افزایش است. اما فراوان‌ترین نمونه‌های تجاری آن، درجه استخلاف حدود ۰/۷ را دارند. مقدار درجه پلیمریزاسیون سلولز برای نمونه‌های تجاری بین ۱۰۰۰-۲۰۰۰ متغیر است [۵]. نمونه‌های با درجه استخلاف ۰/۶-۰/۸ در آب به‌خوبی حل شده و محلول‌هایی ویسکوز و کاملاً بی‌رنگ و شفاف ایجاد می‌کنند. به‌علت دارا بودن گروه کربوکسیلات سدیم، کربوکسی متیل سلولز پلی‌الکترولیتی است که بسته به مقدار درجه استخلاف، اسیدیته آن متغیر است، بنابراین خواص محلولی و گرانروی آن بر حسب pH تغییر می‌کند [۶]. مصارف CMC به‌دلیل غیرسمی بودن و حساسیت‌زا نبودن بسیار گسترده است و که از این میان می‌توان به انواع شوینده‌ها، فراورده‌های غذایی (به‌عنوان کلونید محافظ و به منظور ایجاد ظرفیت جذب آب، پایدارکننده، کاهش جذب چربی و بیات شدگی، پوشش خوراکی میوه‌ها و غیره)، پوشش و اندود کاغذ، رنگ‌های امولسیون و محلول در آب، گل حفاری، صنایع داروسازی و آرایشی-بهداشتی (به‌عنوان روان‌کننده پایدارکننده، حجم‌دهنده و تشکیل‌دهنده لایه

زنجیره سلولزی) وجود دارد. درشت مولکول سلولز غیرقابل انحلال در آب و حلال‌های رایج است و حلالیت کم سلولز در درجه اول به پیوندهای درون ملکولی قوی آن و سپس به پیوندهای هیدروژنی بین ملکولی زنجیره‌های سلولزی مربوط می‌شود. با توجه به فراوانی بسیار زیاد سلولز و پتانسیل کاربردهای متنوع آن، در عین حالیکه انحلال ناپذیری آن در بسیاری از موارد مزیت است، ولی برای تولید مشتقات سلولزی و بکارگیری آن در موارد مشخص و انحلال‌پذیر کردن آن در بسیاری از حلال‌های تجاری، نیاز است که با انواع روش‌های مشتق‌سازی^۱، ساختار سلولز اصلاح شود. بنحویکه دیگر گروه‌های عاملی بطور جزئی یا حتی کامل، جایگزین گروه‌های هیدروکسیل سلولز شوند؛ که نتیجه آن افزایش دامنه کاربردهای سلولز و نیز بهبود حلالیت سلولز در حلال‌های متداول است. این فرآیندها منجر به تولید مشتقات سلولزی می‌گردد که گستره کاربردی وسیع‌تری را فراهم می‌سازند [۱]. بطور کلی مشتقات سلولزی از استری یا اتری کردن گروه‌های هیدروکسیل زنجیره سلولزی بدست می‌آیند. مشتقات سلولزی فراورده‌هایی مقاوم، تجدیدپذیر، قابل بازیابی، سازگار با محیط زیست و قابل استفاده در کاربردهای مختلف هستند و با تولید مشتقات سلولزی، گستره کاربردی وسیعی به روی فرصت‌ها و کاربردهای جدید گشوده می‌شود [۲]. متیل سلولز، هیدروکسی متیل سلولز و کربوکسی متیل سلولز، فراورده‌های اتری سلولز هستند که کاربردهای گسترده‌ای در صنایع غذایی و بهداشتی دارند [۱]. مواد اولیه سلولزی مورد استفاده در تولید مشتقات سلولزی، عمدتاً مبتنی بر چوب و پنبه است، لیکن تولید و بهره‌برداری از دو منبع ماده اولیه مزبور با چالش‌ها و محدودیت‌هایی همچون تخریب جنگل‌ها و الزام به کاهش میزان برداشت چوب و نیز کاهش سطح زیرکشت پنبه بواسطه عوامل اقلیمی و اقتصادی مواجه است. در نتیجه امروزه یکی از مهمترین راهکارهای جلوگیری از تخریب جنگل‌ها و رفع مشکل کمبود منابع الیاف لیگنوسلولزی، اعمال استراتژی بازیافت الیاف و نیز کاربرد منابع لیفی غیرچوبی و پسماندهای کشاورزی است. باگاس از جمله متداول‌ترین منابع تامین الیاف غیرچوبی

^۲ Carboxymethyl Cellulose (CMC)^۱ Derivatization

جایگزینی ۰/۳ - ۰/۷۵، ویسکوزیته ۵۰۰ تا ۴۰۸۸ سانتی پواز و خلوص ۸۲٪ - ۹۸/۶۳٪ دست یافتند [۱۳].
Pushpamalar و همکاران (۲۰۰۶) بهینه‌سازی شرایط تولید CMC (دما، زمان و غلظت) از ضایعات نخل ساگو^۹ را مورد بررسی قرار داده و این منبع سلولزی غیرچوبی را به‌عنوان منبعی مناسب جهت تولید CMC با درجه جایگزینی ۰/۸ معرفی نمودند [۱۴]. در ایران با توجه به محدودیت روزافزون دسترسی به منابع الیاف چوب و پنبه، یافتن منابع جایگزین در اولویت صنایع قرار دارد. بنابراین در این پژوهش ارزیابی تولید CMC صنعتی، به‌عنوان ماده اولیه بسیاری از دیگر صنایع که در حال حاضر بخش اعظم نیاز کشور به آن از طریق واردات تامین می‌گردد، از منابع در دسترس و ارزان‌تر کانون توجه بوده و بدین منظور از خمیرهای رنگبری‌شده سودای باگاس و نیز جوهرزدائی شده کاغذهای باطله اداری؛ استفاده گردید. بنابراین در این مقاله، امکان تولید CMC از خمیرهای غیرمتعارف و نیز مقایسه آنها مورد پژوهش قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

تعیین ویژگی‌های ماده اولیه: از آنجاییکه الیاف خمیرهای رنگبری‌شده سودای باگاس (تهیه‌شده از کارخانه کاغذ پارس، استان خوزستان) و جوهرزدائی شده کاغذهای باطله اداری (تهیه‌شده از کارخانه لطیف، استان البرز) از ترکیب شیمیایی ناپیکسانی برخوردار می‌باشند، در ابتدا ویژگی‌های شیمیایی خمیرهای مزبور و براساس استانداردهای جدول (۱) تعیین و سپس تولید کربوکسی متیل سلولز آزمایشگاهی صورت پذیرفت. لازم به ذکر است که مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش نظیر هیدروکسید سدیم، اسید سولفوریک، مونوکلرو استیک اسید، ایزوپروپیل الکل، متانول، اسید نیتریک، کلریت سدیم و غیره همگی با کیفیت آزمایشگاهی و از شرکت Merck تهیه گردید.

نازک اشاره نمود. سلولز به‌علت ساختار شیمیایی خاص خود، نیمه کریستالی و نامحلول است؛ لیکن کربوکسی متیل سلولز محلول در آب بوده و به‌تنهایی فیلم‌های انعطاف‌پذیر و مستحکمی را تشکیل می‌دهد [۷]. در زمینه استفاده از منابع لیگنوسلولزی برای تهیه کربوکسی متیل سلولز تحقیقات متعددی انجام شده است. آنالیز پسماندهای سلولزی درخت نخل نشان داد که حاوی حدود ۶۵٪ سلولز بوده که پس از اعمال شرایط کربوکسی متیلاسیون، درجه جایگزینی ۰/۶۷، بازده تولید ۱۶۵٪ و گرانروی ۶۶/۶ سانتی پواز بدست می‌آید [۸]. صمغ ترشح‌شده از درخت Cashew که سرشار از پلی ساکارید است نیز بوسیله مونوکلرو استیک اسید (MCA) مشتق‌سازی شده و درجه جایگزینی تا ۲/۲۱ حاصل شد [۹]. Tugrol و Arsalan (۲۰۰۴) پس از استخراج سلولز چغندر قند، جهت تعیین شرایط بهینه تولید CMC، از متغیرهای دمایی، حلال، میزان سود و سدیم کلرواستات مختلف بهره برده و CMC با درجه جایگزینی ۰/۶۶، خلوص ۶۴/۲٪ و ویسکوزیته ۴/۱۴ سانتی پواز تولید نمودند [۱۰]. Barba و همکاران (۲۰۰۲) ویژگی‌های CMC تولیدی از خمیرکاغذهای غیرچوبی رنگبری‌شده آباکا^۴، جوت^۵، میسکانتوس^۶، سیسال^۷ و کتان را پس از تعیین ترکیب شیمیایی (میزان لیگنین، سلولز و همی سلولز)، مورد بررسی قرار داده و بسته به نوع منشا الیاف، به درجه جایگزینی، گرانروی و حلالیت متفاوتی دست یافتند [۱۱]. Varshney و همکاران (۲۰۰۶) کربوکسی متیل‌دارکردن آلفاسلولز خالص‌شده از علف هرز و مزاحم Lantana Camara را به‌عنوان راهکاری برای مدیریت این زیست توده، مورد بررسی و پیشنهاد قرار داده و درجه جایگزینی (۱/۲۲) و ویسکوزیته ۶۰۰ سانتی پواز را از طریق بهینه‌سازی غلظت NaOH در مرحله متورم‌سازی سلولز بدست آوردند [۱۲]. Mario و همکاران (۲۰۰۵) سنتز و شناسایی CMC تهیه‌شده از ساقه موز کاوندیش^۸ - به‌عنوان پسماند کشاورزی دورریختنی - در تیمارهای مختلف دمایی، زمانی و مواد شیمیایی MCA و NaOH را انجام و به درجه

^۴Abaca

^۵Jute

^۶Miscanthus sinensis

^۷Agave

^۸Cavandish banana

^۹Sago waste

جدول ۱- جدول استانداردهای مورد استفاده جهت تعیین خصوصیات خمیرهای مورد مطالعه

TAPPI T264 cm-07	پودر عاری از مواد استخراجی	TAPPI T412 OM-09	رطوبت
TAPPI T204 OM-88	مواد استخراجی (الکل-استون)	TAPPI T222 OM-02	لیگنین
TAPPI T252 OM-02	pH	SCAN CM-15:88	ویسکوزیته
ASTM D1103-60	آلفا سلولز	TAPPI T 211 cm-02	خاکستر
Hoffer-Kurschner	سلولز	SCAN-C 62:00	WRV
ASTM D 1926-00	گروه‌های کربوکسیل	DIN- 2403	هولو سلولز

تعیین میزان گروه‌های کربوکسیل

تعیین میزان گروه‌های کربوکسیل الیاف بر اساس استاندارد ASTM D-1926-00 انجام گرفت. در ابتدا ۲/۵ گرم نمونه بر اساس وزن خشک در آب مقطر از هم باز شده و سپس الیاف آزاد شده بر روی قیف بوختر مجهز به کاغذ صافی و پمپ خلاء صاف شد. الیاف از روی کاغذ صافی به ارلن ۲۵۰ میلی‌لیتری انتقال و به آن ۱۰۰ میلی-لیتر محلول هیدروکلریک اسید ۱ درصد اضافه و درب ارلن بسته و بر روی همزن قرار گرفت. پس از گذشت ۲ ساعت فیلتر شده و با آب مقطر حاوی گاز دی اکسید کربن شستشو داده شد. شستشو تا جایی ادامه یافت که محلول زیر صافی با دو قطره محلول نشانگر متیلن قرمز و هیدروکسید سدیم ۱ درصد واکنش نشان ندهد. در مرحله بعد، نمونه توزین شده تا آب موجود در الیاف بدست آید. وزن آب موجود در نمونه معرف V در رابطه (۱) است. سپس نمونه به ارلن ۲۵۰ میلی‌لیتری انتقال و به آن ۵۰ میلی‌لیتر محلول کلرید سدیم-بی‌کربنات سدیم افزوده و به مدت ۱ ساعت بر روی دستگاه تکان‌دهنده مکانیکی قرار گرفت. پس از آن نمونه فیلتر و صاف گشته و از محلول زیر صافی ۲۵ سی‌سی برداشته و به بشر ۲۵۰ منتقل و با محلول هیدروکلریک اسید ۰/۰۱ نرمال تیتراژ گردید. در حین تیتراژ چند قطره معرف متیلن قرمز^۱ به نمونه اضافه شده و با اولین تغییر رنگ به مدت یک دقیقه جهت خروج گاز دی اکسید کربن جوشانیده و سپس تیتراژ ادامه می‌یابد تا رنگ نمونه ثابت مانده و تغییر رنگی ایجاد نشود. عدد تیتراژ همان A در فرمول زیر است. برای بدست آوردن

عدد شاهد B، ۲۵ میلی‌لیتر از محلول کلرید سدیم-بی‌کربنات سدیم به بشر ۲۵۰ انتقال و با محلول هیدروکلریک اسید ۰/۰۱ نرمال تیتراژ گردید. در حین تیتراژ چند قطره معرف متیلن قرمز به نمونه اضافه و با اولین تغییر رنگ به مدت ۱ دقیقه، جهت خروج گاز دی اکسید کربن جوشانیده و سپس تیتراژ ادامه یافته تا رنگ نمونه ثابت و تغییر رنگ ندهد. عدد تیتراژ همان B در رابطه (۱) است [۱۵]:

C = meq/100 G (میلی‌اکی‌والان بر ۱۰۰ گرم)

B = میلی‌لیتر محلول هیدروکلریک اسید ۰/۰۱ نرمال جهت تیتراژ شاهد

A = میلی‌لیتر محلول هیدروکلریک اسید ۰/۰۱ نرمال جهت تیتراژ نمونه

G = وزن خشک نمونه

(۱)

$$C = (B - A) \frac{AV}{50} \frac{2}{G}$$

تولید کربوکسی متیل سلولز

به ۲ گرم خمیر (براساس وزن خشک)، ۱۰۰ میلی-لیتر ایزوپروپیل الکل ۹۹٪ افزوده و پس از همزدن مکانیکی در واکنشگاه، ۲۰ میلی‌لیتر هیدروکسید سدیم ۴۰٪ نیز اضافه شد. همزدن در واکنشگاه به مدت ۹۰ دقیقه ادامه یافته و پس از جداسازی فاز مایع، بدون هرگونه شستشو قلیاسلولز تولید و برجای می‌ماند. سپس ۳ گرم مونوکلو استیک اسید (MCA) به تدریج و در مدت زمان ۳۰ دقیقه و دمای ۵۵ درجه سانتیگراد به واکنشگاه، اضافه و چرخش مکانیکی به مدت ۲۱۰ دقیقه و با حفظ

^۱ Methylene red

خالص شستشو و تبدیل به کیک خمیری (شکل‌های ۱ و ۲) گشته و در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد خشکانده و در نهایت آسیاب و به پودر کربوکسی متیل سلولز تبدیل شد (شکل‌های ۳ و ۴) [۱۶].

دمای ۵۵ درجه سانتیگراد ادامه یافت. در ادامه متانول ۷۰٪ به راکتور اضافه و با اسید استیک ۹۰٪ خنثی‌سازی pH انجام گرفت. سوسپانسیون حاصل پس از فیلتراسیون، با اتانول ۷۰٪ در طی ۶ مرحله و در نهایت با متانول



شکل ۳- نمونه کربوکسی متیل سلولز آسیاب شده تولیدی از خمیر رنگبری شده سودای باگاس



شکل ۱- نمونه کربوکسی متیل سلولز تولید شده از خمیر رنگبری- شده سودای باگاس قبل از آسیاب



شکل ۴- نمونه کربوکسی متیل سلولز آسیاب شده تولیدی از خمیر DIP کاغذهای باطله اداری



شکل ۲- نمونه کربوکسی متیل سلولز تولید شده از خمیر DIP کاغذهای باطله اداری قبل از آسیاب

بررسی خصوصیات CMC

بررسی ویژگی‌های کربوکسی متیل سلولز تولیدی با سه تکرار انجام پذیرفت.

میزان رطوبت: ۳ گرم نمونه در دمای ۱۰۵ درجه 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 رابطه (۲) درصد رطوبت تعیین گردید [۱۷]:

$$(2) \quad \text{درصد رطوبت} = \frac{\text{وزن خشک} - \text{وزن تر}}{\text{وزن تر}} \times 100$$

بازده تولید CMC: تعیین بازده کربوکسی متیل سلولز تولیدی بر مبنای رابطه (۳) انجام گرفت [۹].

$$(3) \quad \text{وزن خشک کربوکسی متیل سلولز} = \frac{\text{وزن خشک نمونه سلولز}}{\text{بازده محصول (g/g)}}$$

تعیین درجه استخلاف CMC: نمونه ۵ گرمی CMC (بر مبنای وزن خشک) به مدت ۲۰-۱۵ دقیقه در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد حرارت یافته و سپس خاکستر نمونه در دیسکاتور به دمای اتاق رسید. سپس ۶ میلی لیتر آب جوش دیونیزه به آن افزوده تا کاملاً حل شود. محلول حاصل با اسید سولفوریک ۰/۱ نرمال تیتیر شده تا pH محلول به ۴/۴ برسد. در نهایت با استفاده از رابطه (۴) (رابطه Hong و همکاران ۱۹۷۸) درجه استخلاف CMC محاسبه می‌شود [۱۸، ۱۹].

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

$$DS = \frac{0.162 \left(\frac{0.1b}{G} \right)}{1 - 0.080 \left(\frac{0.1b}{G} \right)} \quad (4)$$

نتایج و بحث

نتایج و مقایسه ویژگی‌های شیمیایی خمیرهای مورد مطالعه:

با توجه به نتایج اندازه‌گیری ویژگی‌های شیمیایی خمیر کاغذهای باگاس و DIP کاغذهای باطله اداری مورد مطالعه (جدول ۲)، مشاهده گردید که میزان آلفاسلولز، ویسکوزیته، WRV و گروه‌های کربوکسیل که از مهمترین عوامل موثر در تولید مشتقات سلولزی هستند [۲۲]، در خمیر DIP کاغذهای باطله اداری نسبت به باگاس حائز برتری است. پائین‌تر بودن میزان آلفا سلولز در خمیر کاغذ باگاس به فرایند ملایم خمیر کاغذسازی 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)، در خمیر کاغذ می‌شود. در نتیجه در واحد جرم، درصد آلفاسلولز آن کمتر از خمیر کاغذهای چاپ و تحریر است که در تولید آنها از خمیر کاغذهای الیاف بلند رنگبری شده سوزنی‌برگان نیز جهت تامین ویژگی‌های مقاومتی، بهره برده می‌شود. همچنین پیشینه تیمارها و مراحل اعمال- شده بر خمیر کاغذهای بازیافتی منجر به انحلال و خروج بخشی از همی سلولزها و نیز نواحی انحلال پذیر و خرد شده سلولز می‌گردد که نهایتاً بصورت افزایش درصد آلفاسلولز بر جای مانده؛ نمایان می‌گردد. استدلال‌های دیگر این مدعا، بالاتر بودن سهم هولوسلولز در خمیر کاغذ باگاس در عین کم‌تر بودن چشمگیر (حدود ۱۳٪) آلفاسلولز و نیز برتری میزان همی سلولز آن است؛ در عین حالیکه تفاوت در میزان همی سلولزهای دو خمیر (۱/۵٪)، به مراتب کمتر از تفاوت در میزان آلفاسلولز دو خمیر است. در نتیجه بتاسلولز و گاماسلولز سهم چشمگیری را در خمیر باگاس ایفا می‌نمایند. بالاتر بودن گرانروی ذاتی در خمیر DIP نیز موید سهم بالاتر کربوهیدرات‌های بلند زنجیره است. همچنین فراوانی بیشتر حضور گروه‌های آنیونی کربوکسیلاتی در خمیرهای DIP نیز نشانگر اکسایش بالاتر زنجیره‌های پلی ساکاریدی در فرایندهای پخت و رنگبری است، که در شرایط پخت و رنگبری شدیدتر حاصل می‌گردد. بالاتر بودن درصد مواد استخراجی و خاکستر، به

تعیین درصد خلوص CMC برابر استاندارد ASTM D1439-03، ۳ گرم CMC به یک بشر ۴۰۰ میلی لیتر منتقل و پس از افزودن ۱۵۰ میلی لیتر اتانول با دمای ۶۵-۶۰ درجه سانتیگراد، در حمام بخار آب همدم با اتانول، با یک همزن به مدت ۱۰ دقیقه همزده شد. پس از توقف همزدن، به منظور دو فاز شدن و جدایش بخش غیرمحلول از مایع روئی، بشر در حمام بخار در حالت سکون باقی ماند. سپس ۱۵۰ میلی لیتر اتانول ۸۰ درصد همدم با بشر افزوده و مرحله قبل تکرار شد. پس از ته- نشینی مواد غیرمحلول، به ظرفی دربدار منتقل و به آن ۲۵۰ میلی لیتر اتانول ۸۰ درصد همدم افزوده و تحت خلأ (حدود ۳۶۰ میلی متر جیوه) قرار گرفت. سپس با ۵۰ میلی لیتر اتانول ۹۵ درصد شستشو و مواد باقیمانده در دمای اتاق قرار گرفته تا الکل آن تبخیر شود. در نهایت در دمای ۱۰۵ درجه سانتیگراد و به مدت یک ساعت خشک گردید. از رابطه (۵) درصد کربوکسی متیل سلولز در نمونه های تولید شده محاسبه شد [۱۷]:

$$\begin{aligned} C &= \text{درصد رطوبت نمونه} \\ B &= \text{وزن نمونه استفاده شده} \\ A &= \text{وزن باقیمانده خشک شده} \\ (A \times 10000) / B(100 - C) &= \text{CMC \%} \quad (5) \end{aligned}$$

ویسکوزیته ظاهری CMC: توسط ویسکومتر Brookfield ساخت کشور آمریکا در درصد خشکی ۲٪ و براساس روش (خولار و همکاران ۲۰۰۴) اندازه گیری گردید [۲۰].

تعیین pH کربوکسی متیل سلولز: براساس استاندارد GB/T 1904-2005 صورت گرفت. بدین منظور، ابتدا محلول CMC با درصد خشکی ۲٪ تهیه و پس از حل- شدن کامل CMC، با استفاده از pH متر، pH محلول اندازه گیری شد [۲۱].

می‌گردد. بالاتر بودن pH و در نتیجه واکنش‌دهی بیشتر دیواره الیاف و نیز حضور گروه‌های عاملی آبدوستی نظیر گروه کربوکسیل در ساختار دیواره منجر به جذب آب بیشتر گشته که بصورت بیشتر شدن ظرفیت جذب و نگهداشت آب (WRV) پدیدار می‌گردد.

ترتیب بیش از ۶ و ۲ برابر، در خمیر DIP نسبت به خمیر باگاس، ناشی از باقیمانده‌های ترکیبات جوهر و پرکننده در خمیر DIP می‌باشد. pH بالاتر در خمیر DIP متأثر از حضور افزون‌تر گروه‌های آنیونی کربوکسیلاتی (-COO) است، که بواسطه بار آنیونی خود منجر به جذب H⁺ از محیط و برتری حضور یون OH⁻ و در نتیجه افزایش pH

جدول ۲- ویژگی‌های شیمیایی خمیر رنگبری‌شده باگاس و DIP کاغذهای باطله مخلوط اداری

نمونه	WRV (g/g)	خاکستر (%)	مواد استخراجی (%)	لیگنین (%)	هولر سلولز (%)	همی سلولز (%)	سلولز (%)	pH	گروه‌های کربوکسیل (meq/100g)	گرانروی ذاتی (ml/g)	آلفا سلولز (%)
باگاس	۵/۲	۱/۱۴	۰/۲۲	۱	۹۸/۵	۸	۹۰/۵	۸/۱۲	۴/۹	۵۰۷/۳	۷۱/۳۳
DIP	۲/۶۳	۲/۶۳	۱/۳۶	۱/۹۳	۹۶/۵	۶/۵	۹۰	۸/۶۱	۵/۰۳	۵۱۵/۲	۸۴/۶۶

ویژگی‌های CMC تولیدی از خمیرهای مورد

مطالعه:

ویژگی‌های کربوکسی متیل سلولز تولیدی بطور

خلاصه در جدول شماره ۳ ارائه شده است.

جدول ۳- ویژگی‌های کربوکسی متیل سلولز تولیدی از خمیر رنگبری‌شده باگاس و DIP کاغذهای باطله مخلوط اداری

نمونه	بازده (g/g)	خلوص (%)	ویسکوزیته (cP)	درجه استخلاف	pH
باگاس	۱/۶۸۸	۸۷/۳۳	۶۸۰	۰/۵۷	۸/۷
DIP	۱/۵۵	۹۳	۹۸۱	۰/۴۵	۸/۳

سازگاری با این استدلال است. بالاتر بودن درجه استخلاف در CMC تولیدی از خمیر باگاس ناشی از بالاتر بودن سهم موادی با نظم بلورین کمتر و فراوانی دسترسی گروه‌های عاملی جهت میزبانی گروه کربوکسی متیل، که واجد حجم فضائی بالاتری هستند، می‌باشد؛ کمااینکه میزان آلفاسلولز خمیر باگاس بطور بارزی کمتر از آلفاسلولز خمیر DIP می‌باشد. همچنین با استناد به میزان بالاتر گروه‌های کربوکسیل در خمیر اولیه DIP (جدول ۲)، می‌توان انتظار داشت که سایت‌های پیوندیابی کمتری برای گروه عاملی کربوکسی متیل بر سطح زنجیره پلی‌ساکاریدی باقی مانده و در نتیجه D.S کمتری را در مقایسه با خمیر باگاس رقم بزنند. بازدهی بیشتر تولید نیز تأییدکننده درجه استخلاف بیشتر در خمیر باگاس می‌باشد. البته لازم به ذکر است که زمان و دمای واکنش قلیاسلولز تولیدی با مونوکلرو استیک

درصد خلوص کربوکسی متیل سلولز تولیدی از خمیر DIP کاغذهای مخلوط باطله اداری در مقایسه با باگاس بیشتر بوده که دلیل آن را می‌توان به بالاتر بودن درصد آلفاسلولز خمیر DIP در مقایسه با باگاس منتسب نمود. براساس گزارش Wustenberg (۲۰۱۴) درصد بالاتر آلفاسلولز، که به‌عنوان سلولز خالص شناخته می‌شود، از مهمترین عوامل موثر در تولید مشتقات سلولزی به شمار می‌آید [۲۲]، که در DIP نسبت به باگاس بطور قابل ملاحظه‌ای بیشتر است (جدول ۲). همچنین خلوص پائین‌تر در CMC تولیدی از خمیر باگاس می‌تواند ناشی از حضور فراورده‌های جانبی غیرآلفاسلولزی نظیر کلرید سدیم (NaCl) و گلیکولات و پلیمرهای تخریب‌شده فراوانی است که بواسطه سهم بالاتر الیگوبلی ساکاریدهای خمیر باگاس، قابل تعمیم است. نتایج بازده تولید نیز در

سلولز و در نتیجه افت جرم مولکولی بطور چشمگیری کاهش یابد. همچنین گرانیروی ذاتی و درصد آلفاسلولز خمیر اولیه DIP نیز بیش از خمیر باگاس بوده که در فرآورده مشتق شده سلولزی نیز نمایان می‌گردد [۲۰]. همچنین Khaled و Abdelbaki (۲۰۱۲) نیز گزارش نمودند که حضور نمک‌ها در سوسپانسیون کربوکسی متیل سلولز بطور چشمگیری منجر به تنزل ویسکوزیته می‌گردد که با توجه به ناخالصی بالاتر CMC تولیدی از باگاس، این استدلال نیز قابل توجه و توجیه است [۲۵].

pH کربوکسی متیل سلولز تولیدی

pH کربوکسی متیل سلولز تولیدی از خمیر رنگبری- شده باگاس اندکی قلیایی‌تر از خمیر DIP کاغذهای باطله اداری بدست آمد، در عین حالیکه pH خمیر کاغذهای اولیه برعکس بوده و خمیر DIP قلیایی‌تر بوده است. با در نظر گرفتن درجه استخلاف بالاتر CMC تولیدی از باگاس که به مفهوم حضور بالاتر گروه‌های آنیونی شونده کربوکسی متیل می‌باشد، انتظار pH بالاتر سوسپانسیون آن بدیهی به نظر می‌رسد. از طرفی نیز احتمال مداخله ناخالصی‌ها در قلیایی‌تر شدن سوسپانسیون نیز وجود دارد؛ چراکه Zhang و همکاران (۲۰۱۱) در پژوهشی پیرامون تولید CMC از آلفاسلولز پنبه، pH مشتق سلولزی تولیدی واجد درصد خلوص بیش از ۹۲٪ را ۷/۸ گزارش نمودند. به عبارتی با خالص‌تر شدن نمونه‌ها، pH آنها نیز به سمت خنثی (۷) نزدیک‌تر می‌گردد، که در پژوهش حاضر، خمیر باگاس با درصد ناخالصی بیشتر، pH قلیایی‌تر و بالاتری (۸/۷) را نسبت به خمیر DIP کاغذهای باطله اداری پدید می‌آورد [۲۳].

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، قابلیت تولید کربوکسی متیل سلولز - به‌عنوان ماده اولیه واجد نیاز روزافزون در گستره وسیعی از فرآورده‌های روزمره زندگی بشری- از منابع لیفی در دسترس و ارزان بومی کشور مشتمل بر خمیر باگاس و خمیر جوهرزدایی شده کاغذهای باطله مخلوط اداری، با فرایندی متداول؛ امکان‌پذیر ارزیابی گردید. بنابراین با عنایت به محدودیت‌های کنونی دسترسی و بهره‌برداری از منابع الیاف متداول سلولزی بکر بکاررفته در تولید

اسید و نیز میزان مصرف MCA در مرحله بعد، همگی در درجه استخلاف و درصد خلوص مشتق سلولزی تولیدی تاثیر گذارند. لیکن از آنجائیکه در این پژوهش، عوامل مزبور ثابت در نظر گرفته شده‌اند؛ ماهیت و ویژگی‌های ماده اولیه منجر به تفاوت درصد خلوص و درجه استخلاف گشته و تفاوت در ویژگی‌های مزبور در CMC تولیدی، از تفاوت در ویژگی‌های ذاتی دو نوع خمیر نشأت می‌گیرد [۲۳ و ۱۱].

بازده تولید کربوکسی متیل سلولز

نتایج مشاهدات نشان‌داد که بازدهی تولید CMC از باگاس در مقایسه با DIP کاغذهای باطله مخلوط اداری بیشتر است. طبق گزارش Hutomo و همکاران (۲۰۱۲) پیرامون ارتباط درجه استخلاف با بازده تولید، با افزایش درجه استخلاف CMC تولیدی، بازده آن نیز افزایش یافته است. ایشان دلیل این پدیده را اینگونه بیان داشتند که؛ با افزایش درجه استخلاف از آنجائیکه بطور متوسط هر واحد انیدروگلوکزی میزان بیشتری گروه عاملی کربوکسی متیل را میزبانی نموده و بیشتر شدن گروه‌های کربوکسی متیل در زنجیره نیز سبب افزایش وزنی CMC تولیدی می‌گردد؛ در نتیجه افزایش بازدهی تولید رقم می‌خورد. همچنین بر اساس محاسبه رگرسیون ثابت کردند که با افزایش هر ۰/۱ واحد درجه استخلاف، بازده CMC در حدود ۸٪ افزایش می‌یابد، که نتایج پژوهش حاضر نیز در تائید است [۲۴]. همچنین انحلال و خروج مواد استخراجی و خاکستر در حین فرایند و توالی‌های شستشو، که در خمیر DIP سهم بالاتری را نسبت به باگاس داراست، منجر به برتری بازدهی CMC تولیدی از خمیر باگاس می‌گردد.

ویسکوزیته بروکفیلد (دینامیکی)

ویسکوزیته ظاهری CMC از مهمترین ویژگی‌های آن است که تعیین‌کننده کیفیت و کاربرد صنعتی آن می‌باشد. ویسکوزیته ظاهری کربوکسی متیل سلولز تولیدی از خمیر جوهرزدایی‌شده کاغذهای باطله مخلوط اداری در مقایسه با خمیر رنگبری‌شده باگاس بیشتر بوده که بنا بر نتایج پژوهش Khullar و همکاران (۲۰۰۴) ویسکوزیته می‌تواند متأثر از شرایط کربوکسی متیلاسیون و تخریب مولکول

ماهیت ذاتی الیاف باگاس و نیز تعامل آن در واکنشگاه در حین فرایند مشتق‌سازی مربوط می‌گردد. چراکه بالاتر بودن سهم کربوهیدرات‌های واجد نظم بلورین کمتر، سهولت دسترسی برای گروه‌های عاملی کربوکسی متیل را فراهم ساخته و منجر به ارتقای D.S و در نتیجه آن افزایش بازدهی و pH مشتق سلولزی تولیدی می‌گردد. از طرفی، درصد بالاتر آلفاسولوز در خمیر DIP در مقایسه با خمیر باگاس، منجر به ویسکوزیته بیشتر CMC و در پی آن خلوص بیشتر می‌گردد.

مشتقات سلولزی نظیر درختان جنگلی و لینتر پنبه، بهره‌برداری از دو نوع خمیر مطالعه‌شده در این پژوهش امکان‌پذیر بوده و پیشنهاد می‌گردد. با اینحال و همانگونه که اشاره گردید، گستره کاربردی وسیع CMC در فرآورده‌های مختلف، ویژگی‌های بهینه متفاوتی را در کاربردهای مختلف می‌طلبد. بازدهی، درجه استخلاف و pH بالاتر CMC تولیدی از خمیر باگاس در مقایسه با خمیر DIP به

منابع

- [1] 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, 14-16 P.
- [2] 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.
- [3] Faezipour, M., Khalafi, A., Mirshokraei, A., Lohrasebi, A. and Pirjani, A., 2005. Exploring the Possibility of Waste and Office Waste Paper Deinking Aquacel Method. *Iranian Journal of Natural Resources*, 59(2): 467-457. (In Persian).
- [4] Zohoorian Mehr, M.J., 2002. Carbohydrate Polymers, *Journal of Chemistry*, Vol. 16, No. 2, 21-29 P. (In Persian).
- [5] Zohoorian Mehr, M.J., 2006, Cellulose and Cellulose Derivatives, *Polymer Society of Iran*, 38 P. (In Persian).
- [6] Shostrom, A., 2006. Principles of Chemistry Wood, Seyed Ahmad Mirshokraei Translation, Academic Publishing Center, Tehran, 100-170 P. (In Persian).
- [7] Mohanty A.K., Misra, M. and Hinrichsen G., 2000. Biofibres, Biodegradable Polymer and Composites: an Overview. *J Macromolecular Materials and Engineering*, 276: 277- 1-24 P.
- [8] Bono, P.H., Ying, F.Y., Yan, C.L., Muei, R., Sarbatly, D. and Krishnaiah, M., 2009, Synthesis and Characterization of Carboxymethyl Cellulose from Palm Kernel Cake. *Advances in Natural and Applied Sciences*, 3(1): 5-11.
- [9] Silva, D.A., De, R.C.M., Paula, P.A., Feitosa, A.C.F., De Brito. and J.S., Maciel, H.C.B., 2004. Carboxymethylation of Cashew Tree Exudates Polysaccharide. *Carbohydrate Polymers*, 58: 163-171.
- [10] Toğrul, H. and Arslan, N., 2004. Carboxymethyl Cellulose from Sugar Beet Pulp Cellulose as a Hydrophilic Polymer in Coating of Mandarin. *Journal of Food Engineering*, 62: 271-279.
- [11] Barba1, C., Montané, D., Rinaudo, M. and Farriol1, X., 2002. Synthesis and Characterization of (CMC) From Non-Wood Fibers I. Accessibility of Cellulose Fibers and CMC Synthesis. *Cellulose* 9: 319-326.
- [12] Varshney, V.K., Gupta P.K., Naithani, S., Khullar, R., Bhatt, A. 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.
- [13] Mario, P., Adinugraha, D.w. and Marseno, H., 2005. Synthesis and Characterization of Sodium

- Carboxymethylcellulose from Cavendish Banana Pseudo Stem (*Musa Cavendishii* LAMBERT). *Carbohydrate Polymers*, 62: 164–169.
- [14] Pushpamalar, V.A., S.J. Langford, B., M. Ahmad, C., Lim, Y.Y., 2006. Optimization of Reaction Conditions for Preparing Carboxymethyl Cellulose from Sago Waste. *Carbohydrate Polymers*, 64: 312–318.
- [15] American Society for Testing and Materials, Standard Test Methods for Carboxyl Content of Cellulose. ASTM D1926-00.2011.
- [16] Browning, B.L., 1967. *Methods of Wood Chemistry*. Vol. II. Interscience, New York/London, Pp. 490–493 P.
- [17] American Society for Testing and Materials, Standard Test methods for Sodium Carboxymethyl cellulose. ASTM D1439-03., 2008, E1 2003.
- [18] Hong T. L., Borrmeister B., Dautzenberg, H., Phillip B., 1978. Zur Ermittlung des Substitutionsgrades löslicher Carboxymethylcellulose durch Polyelektrolyttitration. *Nc state university Zellst 2 (4)*: 207-210.
- [19] 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.
- [20] Khullar, R., Varshney, S., Naithani, S., Heinze, T. and Soni, P.L., 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.
- [21] People's Republic of China National Standards, Food Additive: Sodium Carboxymethyl cellulose. GB1904-2005.
- [22] Wustenberg, T., 2014. *Cellulose and Cellulose Derivatives in the Food Industry*, Wiley, Berlin, Germany, 549 p.
- [23] Zhang, G., Zhang, L., Deng, H. and Sun, P., 2010. Preparation and Characterization of Sodium Carboxymethyl Cellulose from Cotton Stalk Using microwave Heating. *Journal Chem. Technol. Biotechnol*, 86: 584–589.
- [24] Hutomo, G., Marseno, D., Anggrahini, S. and Supriyanto, A., 2012. Synthesis and Characterization of Sodium Carboxymethylcellulose from Pod Husk of Cacao (*Theobroma Cacao* L.). *African Journal of Food Science*, 6(6): 180-185.
- [25] Khaled, B. and Abdelbaki, B., 2012. Rheological and Electrokinetic Properties of Carboxymethyl Cellulose Water Dispersions In The Presence Of Salts. *International Journal of Physical Sciences*, 7(11):1790 – 1798.

Carboxymethyl cellulose (CMC) preparation from mixed office wastepaper deinked and bleached bagasse pulps: characterization and comparison

Abstract

Bagasse Soda bleached pulp as a non-wood fiber and mixed office wastepaper deinked pulp as a recycled fiber were carboxymethylated in aqueous alkaline medium using mono-chloro acetic acid (MCA) as etherifying agent under identical conditions. The chemical composition of the pulps including α -cellulose, hemicellulose, lignin, extractives and ash content, water retention value, intrinsic viscosity, carboxyl group and pH were determined. α -cellulose content as the most important character of the derivatization was determined as 84.66% in DIP and 71.33% in bagasse pulp. DIP non-polysaccharide compound (lignin, Ext. and ash) was 5.92% compared to 2.36% for bagasse pulp. Cellulose carboxymethylated were done and the degree of substitution (DS), viscosity, purity, pH and yield of the prepared CMC was also determined and found to be dependent upon the source of the cellulose pulp. Viscosity and purity were higher in CMC produced from DIP (981 cPs and 93%, resp.) compared to the bagasse pulp (680 cPs and 87.33% resp.), which is attributed to its originally higher α -cellulose content. Yield and D.S were higher in CMC prepared from bagasse (168.8% and 0.57 resp.) compared to DIP (155% and 0.45 resp.), which are originated from lower crystallinity and molecular mass compound in bagasse, resulted in higher substitution of carboxymethyl groups. Generally, the local cellulose pulp resources should be considered as feasible and available alternatives for cellulose derivatives production, contributing to solving industrial problems resulting from fiber resources shortage.

Keywords: carboxymethylcellulose production, bagasse pulp, office waste pulp.

H. Mehdikhani¹
H. Jalali Torshizi^{2*}
R. Jafari Petroudy³
A. Mirshokraei⁴

¹ M.Sc. student, Cellulose and Paper Technology Dept., Shahid Beheshti University, Iran

² Assistant Professor, Cellulose and Paper Technology Dept., Shahid Beheshti University, Iran

³ Assistant Professor, Cellulose and Paper Technology Dept., Shahid Beheshti University, Iran

⁴ Professor, Department of Chemistry, Payame Noor University, Tehran, Iran

Corresponding author:

H.Jalali@sbu.ac.ir

Received: 2015/11/22

Accepted: 2016/04/04