

## بررسی امکان تولید مستقیم پلیمر استات سلولز از اسکناس های باطله

### چکیده

با توجه به حجم زیاد ضایعات اسکناس های باطله و هزینه های بالای امحاء و نیز آلودگی های زیست محیطی ناشی از آن، امکان تبدیل این ضایعات به محصولاتی مانند پلیمرهای استات سلولز که از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه بوده و همچنین فرآیند تولید آنها با کمترین آلودگی های زیست محیطی همراه باشد، از اهمیت بالایی برخوردار است. در این مقاله، به منظور دستیابی به استات سلولز پس از رنگبری اسکناس ها، فرآیند استیلاسیون با استفاده از اسید استیک به عنوان حلال، اسید سولفوریک به عنوان کاتالیزور و انیدرید استیک صورت پذیرفت. بازده درصد استیلاسیون با افزایش زمان واکنش و دما افزایش یافت و در دمای ۵۵ درجه سانتی گراد حداکثر بازده بدست آمد. غلظت استیک انیدرید، سولفوریک اسید به عنوان کاتالیزور سبب تغییر درجه جایگزینی پلیمر استات سلولز گردید. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که قطر الیاف استات سلولز در مقایسه با سلولز خالص ( اسکناس باطله) کاهش یافته است. نتایج طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه نشان داد که عملاً مقدار قابل توجهی گروه های هیدروکسیل با گروه های استات جایگزین شدند. الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه اسکناس رنگبری شده پس از فرآیند استیلاسیون تغییر کرد که در کاهش قله در موقعیت ۲۳ نمونه قبل و بعد از استیلاسیون مشهود است.

**واژگان کلیدی:** اسکناس های باطله - استات سلولز - انیدرید استیک - گروه های هیدروکسیل.

امین کلانتری<sup>۱</sup>

مهدی جنوبی<sup>۲\*</sup>

پیام مرادپور<sup>۳</sup>

سحاب حجازی<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی دکتری، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشکدگان کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

<sup>۲</sup> استاد، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشکدگان کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

<sup>۳</sup> دانشیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشکدگان کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

<sup>۴</sup> دانشیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران

مسئول مکاتبات:

[mehdi.jonoobi@ut.ac.ir](mailto:mehdi.jonoobi@ut.ac.ir)

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۱/۰۹

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۳/۳۰

### مقدمه

به زودی فرسوده شده و زبان های اقتصادی زیادی را با خروج از چرخه اقتصادی بر کشور وارد می سازد. متأسفانه سالیانه مقادیر هنگفتی از این کاغذ ها علیرغم سرمایه گذاری بالا برای تولید آن ها به عنوان اسکناس باطله باقی می ماند. کاغذ اسکناس از الیاف پنبه درجه یک، خاک چینی، فرمالدهید و دی اکسید تیتانیوم تشکیل شده است. [17] لیتر پنبه به کار رفته در تولید اسکناس پس از

رشد و توسعه صنعت کاغذ سازی و افزایش کاربردهای این فرآورده مهم، باعث استفاده روزافزون و بی رویه از منابع جنگلی چوبی شده است. با این وجود مطالعه بر روی منابعی غیر از منابع جنگلی چوبی با توجه به کمبود ماده اولیه برای صنایع چوب و کاغذ کشور لازم و ضروری به نظر می رسد. [5] کاغذ اسکناس یکی از کاغذ هایی است که به دلیل عدم استفاده درست مردم از آن در ایران

انجام فرآیندهای شیمیایی قابلیت تبدیل به مشتقات متنوع سلولزی از جمله استات سلولز را دارا می باشد بیشتر این مواد اولیه سلولزی توسط تعدادی از فلزات سنگین از رنگ‌ها، جوهرها و غیره آلوده شده‌اند، که بازیافت واقعی اسکناس‌ها را بسیار چالش برانگیز می‌کند، زیرا محصولات بازیافت نیز آلوده می‌شوند. اگر این مشکل آلودگی برطرف شود، پنبه پایه برای استفاده به عنوان ماده اولیه برای تولید مشتقات سلولزی، بیوگاز، اتانول و غیره با استفاده از فرآیند هیدرولیز و تخمیر مناسب خواهد بود. ضایعات اسکناس که به درستی تصفیه شده باشند می‌توانند به منبع جایگزین پنبه ارزان قیمت با کیفیت کافی برای تولید محصولات جدید پنبه ای تبدیل شوند. معرفی چنین منبع جایگزین پنبه می‌تواند تقاضا برای پنبه بکر را کاهش دهد و در نتیجه به موضوع کمبود آب در زمین های کشاورزی در تولید پنبه کمک نماید [2]. مشتقات سلولزی برای دستیابی به ویژگی های خاص و مورد نیاز طراحی و تولید می‌شوند، که این هدف با تغییر شبکه پیوندهای هیدروژنی ذاتی سلولز و ایجاد استخلاف های جدید بر روی زنجیره آن حاصل می‌شوند. [2] این استخلاف ها که در استات سلولز به صورت گروه استیلی می‌باشند یا مانع از ایجاد کامل خودبه خودی پیوندهای هیدروژنی گردیده و یا موجب ایجاد تعامل‌های جدیدی در زنجیره سلولزی می‌شوند که بدین وسیله ساختار سوپرمولکولی جدیدی را ایجاد می‌نمایند. [2] امروزه پلیمرها نقش مهمی در زندگی روزمره ما دارند. کاربردهای گسترده ای در قطعات خودرو، منسوجات، پلاستیک و غیره دارند. پلیمرهای مصنوعی (مانند نایلون، پلی استر) دارای هزینه تولید پایین و کاربرد عالی می‌باشند. با این وجود، پلیمرهای مصنوعی بر پایه نفت، که یک منبع تجدید پذیر نیست و همانطور که توسط نظریه پیک هابرت پیش بینی شده است، ما باید مراقب ذخایر باقیمانده نفت باشد زیرا هر روز منابع کمتر و کمتری وجود دارد. رویکردهای مختلفی برای حل جایگزینی پلیمرهای مصنوعی ارائه شده است که یکی از آنها استفاده از پلیمرهای طبیعی می باشد. استات سلولز، محصول جانبی اصلاح سلولز یکی از مهم ترین استرهای سلولز است [20]. سلولز که از واحدهای گلوکوپیرانوز-4، 1- $\beta$

anhydro-D- تشکیل شده است، دارای مقادیر زیادی گروه‌های هیدروکسیل واکنش‌پذیر است که می‌تواند با گروه استیل جایگزین شود تا استات سلولز تشکیل دهد [16]. روش‌های مختلفی برای تولید CA<sup>1</sup> ارائه شده است که در آن انیدرید استیک و استیل کلرید معمولاً به عنوان عوامل استیله کننده استفاده می‌شود. [20] ز نظر صنعتی، استات سلولز با استیلاسیون سلولز تولید می‌شود که در آن سلولز در حضور انیدرید استیک که به عنوان عامل استیله کننده استفاده می‌شود، اسید استیک به عنوان حلال و اسید سولفوریک یا اسید پرکلریک به عنوان کاتالیزور واکنش می‌دهد [19]. مصرف جهانی استات سلولز عمدتاً در چهار بازار مختلف شامل فیلتر سیگار، الیاف پارچه، فیلم محافظ پلازیه کننده در نمایشگرهای بلور مایع (LCD) و پوشش‌ها، می‌باشد، ویژگی‌های مطلوبی از جمله دوام بالا و شفافیت زیاد منجر به افزایش رشد این محصول شود. [57] با توجه به حجم زیاد ضایعات اسکناس‌های باطله و هزینه‌های بالا برای سوزاندن و همچنین آلودگی‌های زیست محیطی ناشی از آن امکان تبدیل این ضایعات به محصولات با ارزش افزوده بالا از جمله استات سلولز که بتواند از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه باشد و همچنین فرآیند تولید آنها با کمترین آلودگی‌های زیست محیطی همراه باشد در این مطالعه مورد تحقیق و بررسی قرار می‌گیرد.

### مواد

اسکناس‌های باطله به صورت بلوک‌های خرد و پرس شده از بانک مرکزی جمهوری اسلامی ایران تهیه گردید. اسید استیک، اسید سولفوریک، انیدرید استیک و همچنین پراسکید هیدروژن و آب اکسیژنه از شرکت مرک تهیه گردید.

### روش‌ها

#### آماده سازی اسکناس‌ها

پس از پاک‌سازی و جداسازی تکه‌های نوار چسب، اسکناس‌ها به آزمایشگاه منتقل می‌شوند. سپس نمونه‌ها به مدت ۴۸ ساعت در محیط آزمایشگاه قرار گرفته تا به

<sup>1</sup> Cellulose Acetate

۲ گرم خمیر خشک و ۸۰ گرم اسید استیک تهیه و توسط هموژنایزر، یکنواخت گردید و با همزدن به مدت ۱ ساعت پیش تیمار شد. ۲۰ گرم اسید استیک (۵۷/۳ درصد وزنی) و انیدرید استیک (۴۲/۷ درصد وزنی) و ۰/۱، ۰/۵ گرم اسید سولفوریک (۹۸٪) مخلوط شده و به یک فلاسک ۲۵۰ میلی لیتری ته گرد اضافه شد و در یک حمام آب قرار داده شد. برای تنظیم دما با توجه به شرایط عملیاتی فرآیند، دما در ۵۵ درجه سانتی گراد ( $\pm 0.2$ ) ثابت شد. هنگامی که سیستم به دمای مطلوب رسید، مخلوط (از پیش گرم شده تا دمای مورد نظر) به فلاسک اضافه شد و فرآیند استیلاسیون به مدت ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه در دمای مورد نظر انجام شد. در طول کل فرآیند، از یک همزن پروانه ای استفاده شد تا خمیر به خوبی پراکنده شود و محیط واکنش مایع همگن شود. سرعت همزن روی ۶۰۰ دور در دقیقه ثابت شد. با اتمام زمان استیلاسیون مخلوط فیلتر گردید تا هرگونه ناخالصی و رنگ باقی مانده حذف گردد. این فرآیند در طی سه مرحله با استفاده از کاغذ صافی‌های مختلف به منظور حذف هرگونه ناخالصی و رنگ باقی مانده انجام گردید. سپس در مرحله آخر برای متوقف نمودن واکنش ۵۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه گردید تا ژل استات سلولز رسوب نماید. (شکل ۱) برای خنثی نمودن تا  $\text{PH}=7$  ژل به طور مکرر با آب شسته و توسط فیلتر خلاء، فیلتر گردید.

برای خشک نمودن ژل استات سلولز از فریز درایر در دمای ۵۰- درجه سانتیگراد، فشار 22mbar / 0 به مدت ۲۴ ساعت استفاده گردید و سپس پلیمر بدست آمده در هاون آسیاب گردید تا پودر استات سلولز حاصل گردد. جهت بررسی میزان فلزات سنگین نمونه های اسکناس و پلیمر استات سلولز از آزمون اندازه گیری عناصر توسط دستگاه ICP-OES730, Varian بهره گرفته شد. جهت شناسایی گروه‌های عاملی و ترکیبات شیمیایی موجود در الیاف اسکناس و سلولز استات از آزمون طیف سنجی مادون قرمز فوریه (FTIR) مدل Perkin Elmer Spectrum400 استفاده گردید.

رطوبت تعادل با محیط برسند. اسکناس‌ها توسط آسیاب و الک ۲۰۰ مش از هم جدا گردید و سپس الیاف اسکناس در محیط آزمایشگاه جهت رسیدن به رطوبت تعادل، به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت.

### رنگبری اسکناس‌ها

جهت رنگبری الیاف اسکناس در مرحله اول ۲ گرم از الیاف اسکناس های باطله با ۲٪ پراکسید هیدروژن و ۲/۵٪ سود بر مبنای وزن خشک در ۱۰۰ میلی لیتر آب در یک فلاکس ۲۵۰ میلی لیتر مخلوط و در یک حمام ۶۵ درجه سانتیگراد با همزن ۵۰۰ دور به مدت ۲ ساعت همزده شد. جهت کنترل فرآیند رنگبری در این مرحله pH در محدوده ۹/۲ نگه داشته شد. سپس مخلوط با استفاده از یک لیتر آب مقطر آبشویی و توسط فیلتراسیون به روش خلاء آب باقی مانده خارج گردید. این فرآیند چندین بار تکرار گردید و سپس مخلوط در شرایط محیط به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید. بخش عمده ای از جوهر طی این فرآیند حذف گردید. در مرحله دوم رنگبری 40 میلی لیتر آب مقطر را به الیاف افزوده و سپس با اضافه نمودن اسید استیک تا رسیدن به  $\text{pH}=2$  و ایجاد محیط اسیدی این فرآیند ادامه پیدا کرد. مخلوط به ظرف گاز شور منتقل گردید و به مدت ۲ ساعت در معرض گاز ازن، توسط دستگاه ازن ساز با غلظت ۶۰ گرم بر ساعت با فشار ۱۰ بار قرار گرفت. در ادامه فرآیند با افزودن آب مقطر و فیلتراسیون، شستشوی مخلوط جهت خروج رنگ باقی مانده انجام گرفت. سپس در شرایط محیط به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید. وزن نمونه‌ها در تمامی مراحل ثبت گردید.

### استیلاسیون

یک روش استیلاسیون معمولی در مطالعه حاضر اتخاذ شد [49]. قبل از هر فرآیند استیلاسیون، خمیر لینتر پنبه حاصل از اسکناس باطله رنگبری شده به مدت ۲۴ ساعت در آون خلاء خشک شد. سپس مخلوطی شامل



شکل ۱. پودر و ژل استات سلولز

NaOH مصرف شده در عیار،  $\mu$  b: غلظت NaOH، Va: حجم HCl اضافه شده به سیستم،  $\mu$  a: غلظت HCl، ۴۳: وزن مولی گروه های استیل، mca: وزن نمونه استات سلولز می باشد.

از سوی دیگر، DP استات سلولز آزمایشگاهی بر اساس روش های آزمون استاندارد بین المللی آزمون استات سلولز با استاندارد (2010) ASTM D 871-96 تعیین شد. ابتدا 0/26 گرم نمونه در دمای ۱۰۵ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت خشک شد. سپس نمونه توزین شده و به یک بالن مخروطی ۲۵۰ میلی لیتری از استون (۹۰٪) و اتیل الکل (۱۰٪) منتقل شد و در بالن حاوی نمونه در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد ریخته شد سپس مخلوط به شدت تکان داده شد. و سپس در یک حمام آب در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد قرار داده شد تا زمانی که نمونه به طور کامل حل شد سپس ویسکوزیته محلول اندازه گیری شد. ویسکوزیته از زمان خروج محلول استات سلولز و محلول خالی طبق روابط زیر معادله ۲ و ۳ محاسبه شد.

$$[\eta]_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} \quad \text{معادله (۲)}$$

$$[\eta] = (10/C) \left[ \text{antilog} \left( \frac{\log \eta_{rel}}{10} \right) - 1 \right] \quad \text{معادله (۳)}$$

از ویسکوزیته ذاتی، درجه پلیمریزاسیون (DP) استات سلولز با استفاده از معادله ۴ محاسبه شد.

$$Dp = 147 \times [\eta]^{1/0.7} \quad \text{معادله (۴)}$$

مورفولوژی سلولز و استات سلولز با تکنیک میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل EM8100F تعیین گردید. برای تعیین ساختار بلوری و تبلور، الگوهای XRD نمونه های سلولز اسکناس باطله و استات سلولز آزمایشگاهی ابتدا در آون در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳۰ دقیقه خشک شدند و سپس با پراش سنج اشعه ایکس پودری (XRD-7000S SHIMADZU، ژاپن) اندازه گیری شدند. درجه جایگزینی DS مقدار متوسط گروه های استیل است که با گروه های هیدروکسیل در واحدهای گلوکوزیدی جایگزین می شوند [38]. مقدار DS از طریق واکنش صابون سازی مشخص گردید. [38] ۵ میلی لیتر NaOH (0/25 mol L-1) و ۵ میلی لیتر اتانول به حدود ۰/۱ گرم استات سلولز اضافه می شود، این مخلوط به مدت ۲۴ ساعت باقی می ماند و سپس، ۱۰ میلی لیتر HCl (0/25 mol L-1) به سیستم اضافه شده، که به مدت ۳۰ دقیقه باقی می ماند. در ادامه عیار مخلوط با استفاده از محلول استاندارد (0/25 mol L-1) NaOH با استفاده از فنل فتالین به عنوان شاخص تعیین گردد. سپس از معادله ۱ به منظور تعیین درصد گروه های استیل استفاده شود.

$$\%AG = \frac{[(V_{bt} + V_{bt})\mu_b - V_a \mu_a] 100/43}{mca} \quad \text{معادله (۱)}$$

که %AG: درصد گروه های استیل، Vbt: حجم NaOH اضافه شده به سیستم، Vbt: حجم

پلیمر استات سلولز، ناچیز و قابل صرفنظر می‌باشد. این نتایج حاکی از آن است که پلیمر بدست آمده جهت استفاده در کاربردهای مختلف زیست محیطی، آلوده کننده محیط زیست نمی باشد. ساختار سطحی سلولز، سلولز استیله و مورد مطالعه قرار گرفت. همان طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود. پس از فرآیند استیلاسیون قطر لیاف استات سلولز اندازه گرفته شده (متوسط ۵ میکرون) در مقایسه با سلولز خالص اسکناس باطله کاهش یافت. قطر سلولز خالص اندازه گرفته شده بین ۲۶ تا ۲۹/۹ میکرومتر است [۳۲].

در نهایت وزن مولکولی نمونه استات سلولز بر اساس معادله ۵ بدست آمد.

$$M_w = D_p \times (159 + (DS \times 43) + (3 - DS)) \quad (5)$$

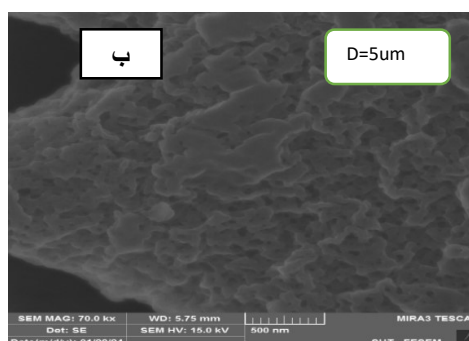
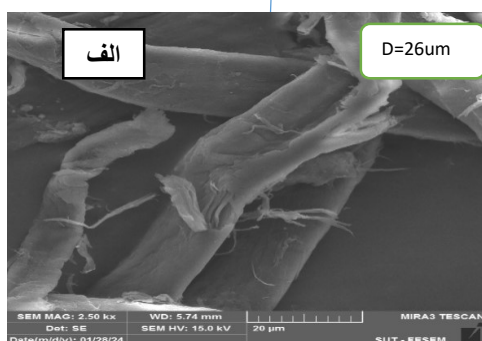
### نتایج و بحث

نتایج آنالیز عناصری فلزات (۵ عنصری) در جدول ۱ آمده است.

نتایج آنالیز عناصری موید آن است که وجود فلزات سنگین بررسی شده شامل آرسنیک، کادمیم، کرم، جیوه و سرب در ساختار اسکناس و همچنین پس از دستیابی به

جدول ۱. آنالیز عناصری فلزات سنگین نمونه های اسکناس و پلیمر استات سلولز

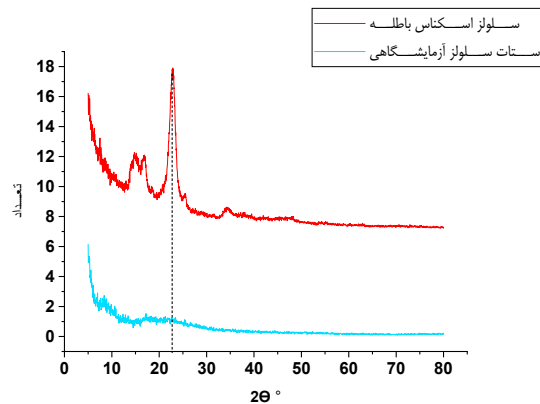
نمونه ها	عنصر	طول موج	عنصر	طول موج	عنصر	طول موج	عنصر	طول موج
اسکناس (%)	آرسنیک	۱۸۸/۹۸۰	کادمیم	۲۲۸/۸۰۲	کرم	۲۶۷/۷۱۶	جیوه	۴۳۵/۸۳۴
اسکناس سلولز (%)	آرسنیک	۱۸۸/۹۸۰	کادمیم	۲۲۸/۸۰۲	کرم	۲۶۷/۷۱۶	جیوه	۴۳۵/۸۳۴
اسکناس (%)	قابل صرفنظر	قابل صرفنظر	قابل صرفنظر	قابل صرفنظر	قابل صرفنظر	قابل صرفنظر	قابل صرفنظر	سرب
اسکناس سلولز (%)	قابل صرفنظر	قابل صرفنظر	قابل صرفنظر	قابل صرفنظر	قابل صرفنظر	قابل صرفنظر	قابل صرفنظر	سرب



شکل ۲. میکرو گراف لیاف سلولز اسکناس باطله (الف) و استات سلولز آزمایشگاهی (ب)

دارند کاهش می یابد و این امر تایید می شود، چرا که نمونه استیله آمورف است. با توجه به آنکه زنجیره های سلولزی در سطح استیله می شوند، محلول شده و حذف می شوند؛ در این وضعیت بلور های سلولز بیشتری در معرض استیلاسیون قرار گرفته که در نتیجه، بلورینگی زنجیره های سلولزی باقی مانده در لایه های سلولزی با ادامه استیلاسیون کاهش می یابد [۴۸].

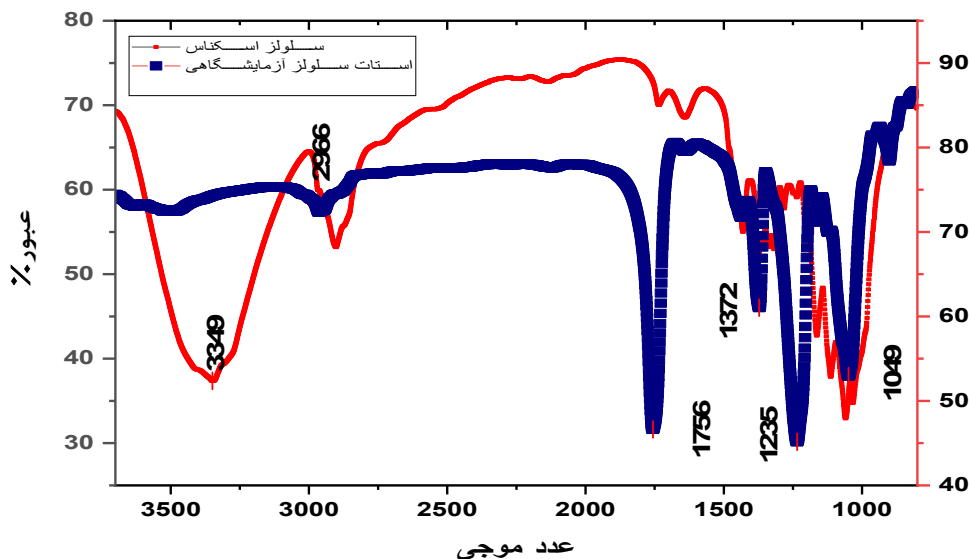
الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه اسکناس رنگبری شده در شکل ۳ نشان داده شده است. الگوهای پراش پرتو اشعه ایکس (XRD) نمونه اسکناس رنگبری شده پس از فرآیند استیلاسیون تغییر کرد که باعث کاهش شدت پیک کریستال سلولز در ناحیه ۲θ برابر ۲۳ گردید. کاهش بلورینگی در طول استیلاسیون انتظار می رود، زیرا تعداد پیوندهای هیدروژنی به دلیل جایگزینی گروه های هیدروکسیل توسط گروه های استیل که حجم بیشتری



شکل ۳. الگوی XRD نمونه اسکناس رنگبری شده قبل و بعد از استیلاسیون

با سلولز اسکناس باطله مشاهده شد. کاهش باند در  $3349\text{ cm}^{-1}$  در نتیجه کاهش گروه OH پس از فرآیند استیلاسیون می‌باشد [10]. در طیف استات سلولز آزمایشگاهی، پیک های جدیدی در  $1756\text{ cm}^{-1}$ ،  $1732\text{ cm}^{-1}$  و  $1235\text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شوند که به کشش C=O (کربونیل استر)، پیوند C-H در استیل [3]-O داده می‌شود. [42]. هیچ جذبی در منطقه با اندازه گیری های  $1760\text{ cm}^{-1}$  تا  $1840\text{ cm}^{-1}$  مشاهده نشد. این نشان داد که استات سلولز آزمایشگاهی عاری از انیدرید استیک واکنش نداده و عاری از محصولات جانبی اسید استیک می‌باشد. پیک های مورد بررسی استات سلولز استخراج شده از اسکناس باطله را تایید می‌نماید. [21]

تغییرات گروه عملکردی پس از فرآیند تبدیل اسکناس باطله به پلیمر استات سلولز توسط طیف‌سنجی FTIR مورد بررسی قرار گرفت. بررسی طیف سلولز اسکناس باطله در شکل ۴، یک پیک قوی در  $3349\text{ cm}^{-1}$  ارتعاشات کششی گروه های هیدروکسیل (OH) را نشان می‌دهد. [50] گروه های OH ممکن است شامل آب جذب شده، الکل های اولیه و ثانویه آلیفاتیک موجود در سلولز باشند. پیک  $2966\text{ cm}^{-1}$  به نوارهای C-H نامتقارن در گروه های متیل و متیلن [59] اختصاص داشته که مربوط به گروه های آلیفاتیک در پلی ساکاریدها (سلولز) است. [19] همچنین پیک قوی در  $1033\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش اسکلتی حلقه پیرانوز C-O-C نسبت داده می‌شود [36]. چهار تغییر عمده در طیف استات سلولز در مقایسه



شکل ۴. FTIR استات سلولز تجاری، نمونه استات سلولز و اسکناس (شاهد)

افزایش زمان واکنش شروع به کاهش کرد. مقدار DS نیز روند مشابهی را نشان می دهد که در جدول ۲ نشان داده شده است. دلیل این افزایش واکنش استیلاسیون با افزایش دما و زمان واکنش احتمالاً به این دلیل بود که دمای بالا می تواند باعث تورم سلولز شود و همچنین سرعت نفوذ آنیدرید استیک را به طور قابل توجهی افزایش دهد.

تاثیر غلظت استیک آنیدرید، سولفوریک اسید به عنوان کاتالیزور، در زمان و دمای ثابت بر بازده و DS های استیلاسیون سلولز ناشی از استیلاسیون در جدول ۲ نشان داده شده است. بازده درصد استیلاسیون با افزایش زمان واکنش و دما افزایش یافت در دمای بهینه ۵۵ درجه سانتی گراد حداکثر بازده بدست آمد. بازده درصد استیلاسیون سلولز با دمای بالای ۵۵ درجه سانتی گراد و

جدول ۲. اثر نسبت های وزنی آنیدرید استیک، دما، زمان و غلظت اسید سولفوریک بر بازده و DS

نمونه	نسبت سلولز به آنیدرید استیک (g/ml)	دما (°C)	زمان (دقیقه)	سولفوریک اسید (ml)	درجه جایگزینی	بازده (%)
۱	۱:۵	۵۵	۶۰	۰/۵	۱/۱۵	۷۶
۲	۱:۵	۵۵	۶۰	۰/۵	۱/۹۰	۶۷/۵
۳	۱:۵	۵۵	۶۰	۰/۵	۱/۸۱	۷۸
۴	۱:۸	۵۵	۱۲۰	۰/۱	۲/۳۲	۸۲/۱
۵	۱:۸	۵۵	۱۲۰	۰/۱	۲/۳۴	۸۶/۹
۶	۱:۸	۵۵	۱۲۰	۰/۱	۲/۳۸	۸۷/۶

درجه پلیمریزاسیون پایین سلولز جنبه مثبتی برای سنتز مشتقات سلولز، مانند استات سلولز دارد. از آنجایی که درجه پلیمریزاسیون پایین دسترسی به زنجیره سلولزی را افزایش می دهد و بازده فرآیند استیلاسیون را بهبود می بخشد [10]. مقادیر درجه پلیمریزاسیون و وزن مولکولی استات سلولز با DS(2/38) به ترتیب ۲۳۷/۶ و ۶۱۰۳۷/۲۵ گرم بر مول کمتر از سلولز اسکناس باطله بود. این احتمالاً به دلیل تخریب در طی فرآیند استیلاسیون است [11].

افزایش نسبت وزن آنیدرید استیک به سلولز از ۱:۵ به ۱:۸ باعث افزایش عملکرد استیلاسیون سلولز و همچنین DS می شود. با این حال، نسبت وزنی آنیدرید استیک بالاتر از ۱:۸ باعث کاهش بازده شد. دسترسی گروه های هیدروکسیل احتمالاً در نسبت استیک آنیدرید ۱:۸ حداکثر بود [35]. مقادیر درجه پلیمریزاسیون و وزن مولکولی سلولز و استات سلولز در جدول ۳ ارائه شده است. سلولز جدا شده از اسکناس دارای درجه پلیمریزاسیون ۴۶۵/۵۲ و وزن مولکولی حدود ۷۵۴۴۸/۲۴ گرم بر مول بود.

جدول ۳. مقادیر درجه پلیمریزاسیون (DP) سلولز، استات سلولز و استات سلولز تجاری

خصوصیات	سلولز	استات سلولز DS(2/38)	استات سلولز تجاری
DP	۴۶۵/۵۲	۲۳۷/۶	۱۲۹/۸۲
M. Wt (g/mol)	۷۵۴۴۸/۲۴	۶۱۰۳۷/۲۵	۳۴۰۲۷/۲۱
pH	۷/۱	۶/۵	۶/۹

بسیار ناچیز و قابل صرف نظر می باشد. نتایج پراش اشعه ایکس نشان داد که سلولز اسکناس های باطله دارای شاخص تبلور بالایی نسبت به استات سلولز حاصل از آن است. همچنین، الگوهای پراش اشعه ایکس نشان داد که

### نتیجه گیری

استات سلولز با موفقیت از اسکناس های باطله استخراج گردید، که توسط نتایج طیف FTIR تایید شد. وجود برخی از فلزات سنگین در نمونه استات سلولز

### سیاسگزاری

این تحقیق تحت حمایت "بنیاد ملی علم ایران" به شماره پروژه ۴۰۱۲۷۲۹ انجام شده است. بدینوسیله نویسندگان مقاله از حمایت‌های بی دریغ بنیاد ملی علم ایران، کمال تشکر را دارند.

سلولز اسکناس باطله دارای شاخص تبلور بالایی نسبت به استات سلولز آزمایشگاهی است. علاوه بر این، نتایج DP موید آن است که درجه پلیمریزاسیون پایین دسترسی به زنجیره سلولزی را افزایش داده و راندمان فرآیند استیلاسیون را بهبود می‌بخشد. از سوی دیگر، تغییر غلظت اسید استیک و انیدرید استیک سبب افزایش درجه جایگزینی پلیمر استات سلولز گردید.

### منابع

- [1] Allesi, L. S. A., da Silva, J. O., de Pádua, F. A., & Botaro, V. R. Cellulose acetate obtained from *Schizobolium parahyba* (vell.) blake wood. Research, Society and Development. 2021.
- [2] Anwar, M., Saleem, M.A., Dan, M., Malik, W., Ul-Allah, S., Ahmad, M.Q., Qayyum, A., Amjid, M.W., Zia, Z.U., Afzal, H. and Asif, M., 2022. Morphological, physiological and molecular assessment of cotton for drought tolerance under field conditions. Saudi journal of biological sciences, 29(1), pp.444-452.
- [3] Appaw, Collins. (2005). Rheology and Microstructure of Cellulose Acetate in Mixed Solvent System.
- [4] Aziz, T., Farid, A., Haq, F., Kiran, M., Ullah, A., Zhang, K., Li, C., Ghazanfar, S., Sun, H., Ullah, R. and Ali, A., 2022. A review on the modification of cellulose and its applications. Polymers, 14(15), p.3206.
- [5] Basiri moghaddam, kamyar, tabei, asghar, & madanipour, mostafa. 2015 an investigation of hand sheet paper properties produced from recycled banknote paper with emphasis on refining effect. renewable natural resources research, 5(4 (serial number 18)), 65-76. sid. <https://sid.ir/paper/212276/en> (In Persian)
- [6] Asaadi, S., Kakko, T., King, A. W., Kilpel inen, I., Hummel, M. and Sixta, H. (2018) High performance acetylated ioncell-F fibers with low degree of substitution.
- [7] Bartzsch, N., Rösl, G., Seitz, F. 2017., Currency movements within and outside a currency union: the case of Germany Sifat, I.M., Mohamad, A.
- [8] Biswas, A., Saha, B.C., Lawton, J.W., Shogren, R.L. and Willett, J.L. 2006. Process for obtaining cellulose acetate from agricultural by-products.
- [9] Campano, C., R. Miranda, N. Merayo, C. Negro, and A. Blanco. 2017. Direct Production of Cellulose Nanocrystals from Old Newspapers and Recycled Newsprint. Carbohydr Polym.
- [10] Candido, R. G., and A. R. Goncalves. 2016. Synthesis of Cellulose Acetate and Carboxymethylcellulose from Sugarcane Straw. Carbohydr Polym.
- [11] Chen, Mingjie, Rui-Min Li, Troy Runge, Jin Feng, Jing Feng, Songnan Hu, and Qing-Shan Shi (2019). Solvent-Free Acetylation of Cellulose by 1-Ethylmethylimidazolium acetate Catalyzed Transesterification..
- [12] Cheng, H. N., Michael K. Dowd, G. W. Selling, and Atanu Biswas 2010. Synthesis of Cellulose Acetate from Cotton Byproducts. Carbohydrate Polymers.
- [13] Curtis, Larry G., and James D. Crowley 1984. Cellulose Acetate and Related Esters. In Applied Polymer Science. Acs Symposium Series,
- [14] De Freitas, Roberta R. M., André M. Senna, and Vagner R. Botaro. 2017 Influence of Degree of Substitution on Thermal Dynamic Mechanical and Physicochemical Properties of Cellulose Acetate. Industrial Crops and Products.
- [15] Downham Fei, Pengfei, Liang Liao, Bowen Cheng, and Jun Song. 2017 Quantitative Analysis of Cellulose Acetate with a High Degree of Substitution by Ftir and Its Application. analytical Methods.

- [16] Egot, M.P. and Alguno, A.C., 2018. Preparation and characterization of cellulose acetate from pineapple (*Ananas comosus*) leaves. *Key Engineering Materials*, 772, pp.8-12.
- [17] Enayati Ali Akbar and Hosseinaei Omid, 2007. Use of waste banknote scraps in the manufacture of chipboard. (In Persian)
- [18] French, A. D., Pérez, S., Bulone, V., Rosenau, T., & Gray, D. 2018. Cellulose. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*.
- [19] Fauzi Muhammad Djuned, F.M.D., Mohammad Asad, M.A., Mohamad Nasir, M.I. and Wan Rosli, W.D., 2014. Synthesis and characterization of cellulose acetate from TCF oil palm empty fruit bunch pulp.
- [20] Fischer, S., Thümmler, K., Volkert, B., Hettrich, K., Schmidt, I. and Fischer, K., 2008, January. Properties and applications of cellulose acetate. In *Macromolecular symposia* (Vol. 262, No. 1, pp. 89-96).
- [21] Hamed, Othman A., Shehdeh Jodeh, Nisreen Al-Hajj, Emad M. Hamed, Ahmed bo-Obeid, and Yusra Fouad. 2014. Cellulose Acetate from Biomass Waste of Olive Industry. *Journal of Wood Science*
- [22] Heinze, Thomas, and Tim Liebert 2004. 4.2 Chemical Characteristics of Cellulose Acetate. *Macromolecular Symposia*
- [23] Heinze, Thomas, Omar A. El Seoud, and Andreas Koschella. 2018. Cellulose Esters. Chap. Chapter 5 In *Cellulose Derivatives*. Springer Series on Polymer and Composite Materials
- [24] Homem, Natália Cândido, and Maria Teresa Pessoa Amorim. 2020. Synthesis of Cellulose Acetate Using as Raw Material Textile Wastes. *Materials Today: Proceedings*.
- [25] Jo, Jong-Soo & Jung, Ji & Byun, Ji-Hye & Lim, Bu-Kug & Yang, Jae-Kyung. 2016. Preparation of Cellulose Acetate Produced from Lignocellulosic Biomass. *Journal of the Korean Wood Science and Technology*.
- [26] Kadla, J. F., & Korehei, R. 201. Effect of hydrophilic and hydrophobic interactions on the rheological behavior and microstructure of a ternary cellulose acetate system. *Biomacromolecules*.
- [27] Kemper, B., & Herm, C. 2023. Transparent Figures: Researching and Preserving Objects of Cellulose Acetate. *Polymers*.
- [28] Kujawa, J., Rynkowska, E., Fatyeyeva, K., Knozowska, K., Wolan, A., Dzieszkowski, K., ... & Kujawski, W. 2019. Preparation and characterization of cellulose acetate propionate films functionalized with reactive ionic liquids. *Polymers*.
- [29] Kumar Trivedi, Mahendra, Gopal Nayak, and Shrikant Patil. 2015. Impact of Biofield Treatment on Chemical and Thermal Properties of Cellulose and Cellulose Acetate." *Journal of Bioengineering & Biomedical Science*
- [30] Lim, H.T., Murukeshan, V.M., 2017. Hyperspectral imaging of polymer banknotes for building and analysis of spectral library. *Opt*.
- [31] Mancebo del, C., Sternenfels, U., Güereca, L.P. (2018) Life cycle assessment of Mexican polymer and high-durability cotton paper banknotes. *Sci. Total Environ.*
- [32] Maryana, Roni, Muslih Anwar, Andri Suwanto, Siti Uswatun Hasanah, and Eka Fitriana. (2020). Comparison Study of Various Cellulose Acetylation Methods from Its IR Spectra and Morphological Pattern of Cellulose Acetate as a Biomass Valorisation. *Nature Environment and Pollution Technology*.
- [33] Menzies, G., (2004). Money to burn, or melt? A cost-benefit analysis of Australian polymer banknotes. *North Am. J. Econ. Financ*
- [34] Michael, Steven C., and Tracy Pun Palandjian. (2004). Bio-Based Films from Linter Cellulose and Its Acetates: Formation and Properties. *Materials (Basel)*.
- [35] Nabili, A., Fattoum, A., Brochier-Salon, M.C., Bras, J. and Elaloui, E., 2017. Synthesis of cellulose triacetate-I from microfibrillated date seeds cellulose (*Phoenix dactylifera L.*). *Iranian Polymer Journal*, 26, pp.137-147.

- [36] Nemr, Ahmed El, Safaa Ragab, and Amany El Sikaily. (2017) Rapid Synthesis of Cellulose Triacetate from Cotton Cellulose and Its Effect on Specific Surface Area and Particle Size Distribution. *Iranian Polymer Journal* .
- [37] Phuong, Vu Thanh, Steven Verstiche, Patrizia Cinelli, Irene Anguillesi, Maria-Beatrice Coltelli, and Andrea Lazzeri. (2014) .Cellulose Acetate Blends - Effect of Plasticizers on Properties and Biodegradability. *Journal of Renewable Materials*
- [38] Puleo, A.C., Paul, D.R. and Kelley, S.S., 1989. The effect of degree of acetylation on gas sorption and transport behavior in cellulose acetate. *Journal of Membrane Science*, 47(3), pp.301-332.
- [39] Punčochová, K., Heng, J. Y., Beránek, J. and Štěpánek, F.(2014). Investigation of drug–polymer interaction in solid dispersions by vapour sorption methods
- [40] Ratanakamnuan, U., Atong, D. and Aht-Ong, D., 2012. Cellulose esters from waste cotton fabric via conventional and microwave heating. *Carbohydrate Polymers*, 87(1), pp.84-94.
- [41] Rao, M.R., SHIVPUJE, S., GODBOLE, R. and SHIRSATH, C., Design and Evaluation of Sustained Release Matrix Tablets Using Sintering. *Int J PharmPharm Sci*, 2015; 8 (2), 115, 121.
- [42] Rodrigues Filho, Guimes, Douglas Santos Monteiro, Carla da Silva Meireles, Rosana Maria Nascimento de Assunção, Daniel Alves Cerqueira, Hernane Silva Barud, Sidney J. L. Ribeiro, and Younes Messadeq. (2008) Synthesis and Characterization of Cellulose Acetate Produced from Recycled Newspaper. *Carbohydrate Polymers*
- [43] Sadeghifar, Hasan, and Resalati ,Hosein(2007). Research on Recycling and Deinking of Money Paper. *Iranian journal of natural of Resources*
- [44] Sebastian, R.M., Kumar, D., Alappat, B.J., (2019).A technique to quantify incinerability of municipal solid waste. *Resour. Conserv. Recycl.*
- [45] Shaghaleh, H., X. Xu, and S.Wang.(2017)Current Progress in Production of Biopolymeric Materials Based on Cellulose, Cellulose Nanofibers, and Cellulose Derivatives.Souza, Alana Gabrieli de, Fabiany Sayuri Kano, Jean Jacques Bonvent, and Derval dos Santos Rosa. Cellulose Nanostructures Obtained from Waste Paper Industry: A Comparison of Acid and Mechanical Isolation Methods." *Materials Research*
- [46] Shaghaleh, Hiba, and Shifa Wang.(2018)Current Progress in Production of Biopolymeric Materials Based on Cellulose, Cellulose Nanofibers, and Cellulose Derivatives. *RSC Advances*
- [47] Souza, Alana Gabrieli de, Fabiany Sayuri Kano, Jean Jacques Bonvent, and Derval dos Santos Rosa. (2017). Cellulose Nanostructures Obtained from Waste Paper Industry: A Comparison of Acid and Mechanical Isolation Methods. *Materials Research*
- [48] Sridhar, V., and H. Park. (۲۰۲۰) Extraction of Microfibrillar Cellulose from Waste Paper by Naoh/Urethane Aqueous System and Its Utility in Removal of Lead from Contaminated Water.
- [49] Steinmeier, H., 2004, March. 3. Acetate manufacturing, process and technology 3.1 Chemistry of cellulose acetylation. In *Macromolecular Symposia* (Vol. 208, No. 1, pp. 49-60). Weinheim: WILEY-VCH Verlag.
- [50] Sun, X., Lu, C., Zhang, W., Tian, D. and Zhang, X., 2013. Acetone-soluble cellulose acetate extracted from waste blended fabrics via ionic liquid catalyzed acetylation. *Carbohydrate polymers*, 98(1), pp.405-411.
- [51] Tajeddin, Behjat. (2014). Cellulose-Based Polymers for Packaging Applications." In *Lignocellulosic Polymer Composites*,
- [52] Tripathi, Sandeep Kumar, Nishi Kant Bhardwaj, and Himadri Roy Ghatak (2019). Developents in Ozone-Based Bleaching of Pulps. *Ozone: Science & Engineering*
- [53] Tulos, Najua, David Harbottle, Andrew Hebden, Parikshit Goswami, and Richard S. Blackburn. (2019). Kinetic Analysis of Cellulose Acetate/Cellulose Ii Hybrid Fiber Formation by Alkaline Hydrolysis.
- [54] Wakelyn, P. J. (2007)Cotton. In WILEY-VCH (Ed.). *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (Vol. 8, pp. 1-40): Wiley Blackwell.

- [55] Wibowo, Arief C., Manjusri Misra, Hwan-Man Park, Lawrence T. Drzal, Richard Schalek, and Amar K. Mohanty(2006). Biodegradable Nanocomposites from Cellulose Acetate: Mechanical, Morphological, and Thermal Properties." Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.
- [56] Willis, M., (2009) Tradition versus change: evaluating the currency of some traditional chinese values in today's business environment. J. Glob. Mark.
- [57] Yousef, Samy, Mohamed Hamdy, Maksym Tatarski, Simona Tuckute, Samy Zein El-Abden, Linas Kliucininkas, and Arunas Baltusnikas. (2019). Sustainable Industrial Technology for Recovery of Cellulose from Banknote Production Waste and Reprocessing into Cellulose Nanocrystals. Resources, Conservation and Recycling
- [58] Zepnik, Stefan, Tilo Hildebrand, Stephan Kabasci, Hans-Joachim Ra-dusch, and Thomas Wodke. (2013). Cellulose Acetate for Thermoplastic Foam Extrusion. Chap. Chapter 2 In Cellulose - Biomass Conversion,
- [59] Zhang, Sufeng., Xu, Yongshe., Du, Min(2019).. Method for preparing cellulose acetate by taking waste paper money as raw materia
- [60] Zugenmaier, Peter. (2004). 4. Characteristics of Cellulose Acetates 4.1 Characterization and Physical Properties of Cellulose Acetates." Macromolecular Sympos

## Investigating the possibility of direct production of cellulose acetate polymer from waste banknotes

### Abstract

Considering the large volume of waste banknotes and the high costs of disposal as well as the resulting environmental pollution, the possibility of converting these wastes into products such as cellulose acetate polymers, which are economically viable, and also their production process with the least environmental pollution is very important to be accompanied. In this article, in order to obtain cellulose acetate after dyeing the banknotes, the acetylation process was carried out using acetic acid as a solvent, sulfuric acid as a catalyst, and acetic anhydride. The percentage efficiency of acetylation increased with increasing reaction time and temperature, and the maximum efficiency was obtained at 55 °C. The concentration of acetic anhydride and sulfuric acid as a catalyst changed the substitution degree of cellulose acetate polymer. Scanning electron microscope images showed that the diameter of cellulose acetate fibers decreased compared to pure cellulose (waste banknote). The results of the Fourier transform infrared spectrometer showed that practically a significant amount of hydroxyl groups were replaced by acetate groups. The X-ray diffraction patterns of the bleached banknote sample changed after the acetylation process, which is evident in the reduction of the peak at position 23 of the sample before and after acetylation

**Keywords:** Waste banknotes, cellulose acetate, Acetic anhydride, hydroxyl groups.

A. Kalantari<sup>1</sup>  
M. Jonoobi<sup>2\*</sup>  
P. Moradpoor<sup>3</sup>  
S. Hedjazi<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Ph. D Student, Department of wood and paper science and technology, Faculty of Natural Resources, University College of Agriculture & Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

<sup>2</sup> Professor, Department of wood and paper science and technology, Faculty of Natural Resources, University College of Agriculture & Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

<sup>3</sup> Associate Professor, Department of wood and paper science and technology, Faculty of Natural Resources, University College of Agriculture & Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

<sup>4</sup> Associate Professor, Department of wood and paper science and technology, Faculty of Natural Resources, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran

Corresponding author:  
[mehdi.jonoobi@ut.ac.ir](mailto:mehdi.jonoobi@ut.ac.ir)

Received: 2024/03/28  
Accepted: 2024/06/19