

# بهبود واکنش پذیری الیاف خمیر آلفاسولوز با روش سونوشیمیایی

اسماعیل رسولی گرمارودی\*<sup>†</sup>، الناز محمدی رودپشتی، حسین جلالی ترشیزی  
مازندران، سوادکوه، زیراب، پردیس ۱ دانشگاه شهید بهشتی، گروه مهندسی فناوری سلولز و کاغذ

علی اکبر رزاقی

مازندران، بهشهر، شرکت تولید خمیر آلفا سلولز لیتتریاک

**چکیده:** روش جذب قلیا برای اندازه گیری واکنش پذیری، در تیمار مکانیکی (فراصوتی) و شیمیایی (اکسیداسیون انتخابی و غیر انتخابی و نیز با هیدروژن پراکسید) الیاف خمیر آلفاسولوز به دست آمده از لیتر پنبه مورد استفاده قرار گرفت. ارزیابی فرایند اکسیداسیون و تیمار مکانیکی الیاف با اندازه گیری گرانشی، وزن مولکولی سلولز، جایگزینی گروه های کربوکسیل به روش جذب متیلن بلو و نیز میزان جذب قلیایی الیاف نشان داد که تیمار مکانیکی پیش از تیمار شیمیایی باعث افزایش دسترس پذیری و واکنش پذیری الیاف شده است. میزان جذب قلیا به روش اکسیداسیون الیاف و تیمار مکانیکی قبل از اکسیداسیون بستگی دارد. نتیجه های به دست آمده از این پژوهش نشان می دهد که الیاف اکسید شده غیر انتخابی به همراه تیمار مکانیکی پیش از اکسیداسیون، واکنش پذیری الیاف خمیر آلفاسولوز را تا ۲/۴۹٪ و جایگزینی گروه های کربوکسیل را تا ۵۱/۴۵ mmol/kg نسبت به الیاف سلولز تیمار نشده افزایش می دهد.

**واژه های کلیدی:** آلفاسولوز، اکسیداسیون، واکنش پذیری، دسترس پذیری، فراصوتی.

**KEY WORDS:** Alpha cellulose, Reactivity, Accessibility, Ultrasonic.

## مقدمه

برخوردار بوده اند [۲]. در این میان موضوع واکنش پذیری و قابلیت دسترسی به ساختار سلولز همواره مورد توجه بوده است زیرا قابلیت دسترسی بهتر به منزله کیفیت بالاتر مشتق های سلولزی به دست آمده می باشد. شایان ذکر است که قابلیت دسترسی به درون الیاف سلولزی به ساختارهای فشرده سلولز، که از پیوندهای هیدروژنی بسیار قوی تشکیل شده است، محدود بوده و در نتیجه برای به دست آمدن این قابلیت روش های گوناگونی به کار گرفته می شود [۳].

اهمیت سلولز و فراورده های بر پایه سلولز در زندگی نوین بر همگان آشکار است. سلولز دارای ویژگی های یگانه ای چون بازیافت شدن، قیمت کم، سطح و مقاومت ویژه زیاد می باشد، در نتیجه استفاده از آن هم می تواند سبب ایجاد ویژگی های یگانه و بهبود ویژگی های متداول فراورده و هم کاهش قیمت آن شود [۱]. همچنین فراورده های بر پایه سلولز مانند مشتق های سلولزی، به دلیل انحلال پذیری ویژه، انعطاف پذیری، و نرمی آنها از مطلوبیت بالایی

\*عقد دار مکاتبات

+E-mail: e\_rasooly@sbu.ac.ir

همچنین از روش جذب ید برای بررسی میزان افزایش دسترس پذیری سلولز استفاده شد، و برای تأیید نتیجه آزمایش‌ها، میزان درجه تبلور سلولز، با پرتو ایکس بررسی شد که نتیجه‌های آن نشان می‌دهد که منطقه‌های بی‌شکل تا حدود ۵-۱۸٪ تخریب شده و میزان دسترس پذیری حدود ۱/۳-۵/۲ درصد افزایش یافته است [۹]. در این پژوهش، تلفیق روش‌های مکانیکی و شیمیایی برای اصلاح سونو شیمیایی خمیر آلفاسلولز با فرایند اکسیداسیون انجام شده است، که در واقع با جایگزین نمودن گروه‌های کربوکسیل در زنجیر سلولز، به دنبال آن است که بهبود واکنش پذیری سلولز را برای تولید مشتق‌های سلولزی بعدی فراهم آورد.

### بخش تجربی

خمیر آلفاسلولز مورد نیاز از شرکت صنایع شیمیایی پارچین تهیه شد. پیش از انجام هر فرایندی، ابتدا درصد سلولز خمیر آلفاسلولز بر اساس دستورالعمل SNPE تعیین شد. سپس عمل اکسیداسیون خمیر آلفاسلولز با مواد گوناگون به صورت زیر انجام پذیرفت.

#### الف) اکسیداسیون انتخابی با پتاسیم پریدات

الیاف با محلول پتاسیم پریدات  $0.1M$  یک‌بار به مدت ۶ ساعت و بار دیگر ۲۴ ساعت در دمای  $20^{\circ}C$  به منظور تشکیل گروه‌های آلدیدی در کربن‌های  $C_2$  و  $C_3$  اکسید شدند. پس از پایان تیمار به منظور اکسایش انتخابی گروه‌های آلدیدی به گروه کربوکسیل، الیاف با کلریت سدیم  $0.2M$ ، ۲۴ ساعت در دمای  $20^{\circ}C$  در شرایط خنثی  $pH=7$  قرار گرفتند (۱۰۰mL عامل اکسیدکننده به ازای هر گرم خمیر) [۵].

#### ب) اکسیداسیون غیرانتخابی با اسید پرکلریک

برای انجام این فرایند، الیاف با پرکلریک اسید  $0.1M$  در دو مرحله جداگانه به مدت ۲۴ h و ۴۸ h در دمای  $20^{\circ}C$  اکسید شدند (۱۰۰mL عامل اکسیدکننده به ازای هر گرم خمیر) [۵].

#### ج) اکسیداسیون با پروکسید هیدروژن

الیاف در شرایط جدول ۱ با هیدروژن پراکسید، در دمای  $70^{\circ}C$  درجه سلسیوس، به مدت ۶۰ و ۷۵ دقیقه در حمام قرار داده شدند. پس از پایان تیمار به منظور خارج شدن مواد شیمیایی رنگبری و پایین آوردن pH تا حدود ۶ خمیر آلفا با آب مقطر شستشو داده شد.

در این راستا، تیمار اولتراسونیک پیش از اکسیداسیون الیاف سلولز پیش هیدرولیز شده خمیر سولفات اکالییتوس با سدیم پریدات نشان داد که تیمار اولتراسونیک در تغییر ساختار مورفولوژیکی، افزایش میزان واکنش پذیری و قابلیت دسترس پذیری سلولز پیش از تیمار شیمیایی مفید بوده است اما، نشانه‌های تغییر در بلورینگی سلولز بعد از تیمار اولتراسونیک به تنهایی دیده نمی‌شود [۴].

همچنین، تیتراسیون کمپلکسومتری و روش متیلن بلو برای الیاف پنبه ای، که تحت تأثیر تیمارهای اکسیداسیون انتخابی و غیر انتخابی قرار گرفته بود، نشان داد که الیافی که به صورت انتخابی اکسید شده به میزان بالایی دارای گروه‌های کربوکسیل بر روی الیاف خام بوده و میزان این گروه‌ها در الیافی که به صورت غیر انتخابی اکسید شده بود نسبت به الیاف تیمار نشده ۱۸٪ افزایش یافته است. همچنین، تیتراسیون کمپلکسومتری برای تعیین تغییرهای کوچک به لحاظ شیمیایی در میزان گروه‌های عاملی الیاف، از حساسیت بالایی برخوردار است [۵].

برخی از پژوهشگران تعیین کمی واکنش پذیری سلولز را با روش فسفیتیل‌اسیون با معرف ۲-کلرو-۵،۴،۵-ترامتیل-۱،۳،۲-دی‌اکسافسفلن پیشنهاد کرده اند. واکنش فسفیتیل‌اسیون گروه‌های هیدروکسیل مواد لیگنوسلولزی را افزایش می‌دهد که این امر به نوبه خود حلالیت را بهبود می‌بخشد [۶]. افزون بر این، فناوری پردازش الکترون برای اصلاح شیمیایی و ساختاری سلولز خمیر حل شونده استفاده شده که برتری‌های ویژه‌ای مانند افزایش تورم، قابلیت دسترسی بیشتر در قلیا، و کیفیت بالاتر را در تولید ویسکوز موجب شد [۷]. کوپکه<sup>(۱)</sup> [۱] با به‌کارگیری تیمار مکانیکی و آنزیمی و ترکیبی از این ۲ تیمار به تولید خمیری که دارای سلولز بالا و بدون همی سلولز و لیگنین بود، پرداخت. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که تلفیق ۲ تیمار اثر مثبتی در افزایش واکنش پذیری داشته به طوری که هنگامی که از کوپیدن و تیمار با آنزیم اندوگلوکاناز به همراه زایلاناز و یک مرحله قلیایی استفاده شد توانست خمیر حل شونده در سطح تجاری تولید نماید.

ناهد<sup>(۲)</sup> [۸] در تهیه خمیر حل شونده از لیتر پنبه و به منظور دسترسی به واکنش‌پذیری بالای سلولز، پس از یک مرحله پیش هیدرولیز، از اتانول در پخت استفاده نمود که نتیجه‌ها نشان داد که وجود اتانول باعث ایجاد ریزساختارهای بیشتر، واکنش‌پذیری بالاتر و قابلیت صاف شدن بهتر ویسکوز می‌شود.

(1) Köpcke (1)

(2) Nahed et al (8)

جدول ۱- شرایط تیمار خمیر کاغذ با هیدروژن پراکسید.

درصد خشکی	زمان (h)	pH اولیه	NaOH/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)	هیدروژن پراکسید (%)	سدیم کلریت (%)	دما (°C)
۱۰	۶۰ و ۷۵	۱۱-۱۰	۰٫۸	۳	۳	۷۰

جدول ۲- تیمارهای گوناگون خمیر آلفاسولوز به منظور بهبود واکنش پذیری.

تیمار مکانیکی - شیمیایی	تیمار شیمیایی
U + K1 + N1	K1 + N1
U + K2 + N1	K2 + N1
U + A1	A1
U + A2	A2
U + P1 + N2	P1 + N2
U + P2 + N2	P2 + N2

P1 = هیدروژن پراکسید، ۶۰ دقیقه

P2 = هیدروژن پراکسید، ۷۵ دقیقه

N2 = سدیم کلریت، ۶۰ و ۷۵ دقیقه

A1 = پرکلریک اسید، ۲۴ ساعت

A2 = پرکلریک اسید، ۴۸ ساعت

K1 = پتاسیم پریدات، ۶ ساعت

K2 = پریدات پتاسیم، ۲۴ ساعت

N1 = سدیم کلریت، ۲۴ ساعت

بافر بورات در pH= ۸٫۵ به مدت یک ساعت، در دمای °C ۲۰ در یک ارلن مایر ۱۰۰ میلی لیتری به صورت سوسپانسیون درآمده و سپس از طریق قیف با صافی متخلخل شیشه ای صاف شد. پس از آن ۵ تا ۱۰ میلی لیتر از محلول زیر صافی به یک بالن ژوژه ۱۰۰ میلی لیتری منتقل شد و ۱۰ میلی لیتر از هیدروکلریک اسید ۰٫۱N به محلول افزوده شد و سپس با آب مقطر، حجم این محلول به ۱۰۰ میلی لیتر رسانیده شد. مقدار متیلن بلو محلول از طریق فتومتریکالی با دستگاه اسپکتروفتومتر مدل ۶۳۰۰ در طول موج ۶۶۴nm با استفاده از منحنی برسنجی تعیین شد. مقدار کل متیلن بلوی آزاد (جذب نشده) از طریق نتیجه‌های آزمایشگاهی محاسبه شده است. میزان کل گروه‌های کربوکسیل نمونه بر اساس معادله (۱) به دست می‌آید [۵].

$$\text{COOH [mmol / g]} = \frac{(Y/5 - A) \times 0.0312}{E} \quad (1)$$

A = مقدار کل گروه‌های آزاد متیلن بلو (mg)

E = وزن خشک نمونه (g)

## (۲) اندازه گیری میزان واکنش پذیری خمیر آلفاسولوز

الیاف پیش از آزمایش باید حداقل ۴۸ ساعت در شرایط استاندارد در فشار اتمسفر و رطوبت نسبی °C ۲۰±۲ قرار گیرند.

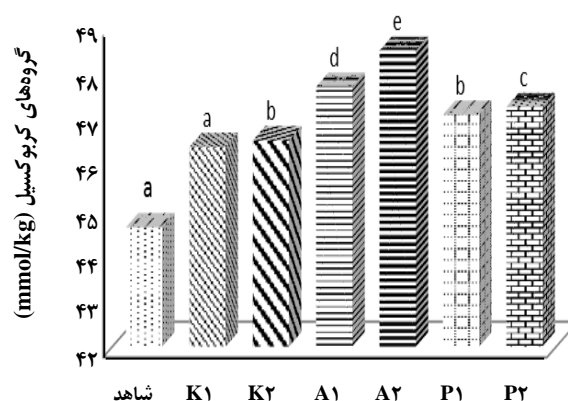
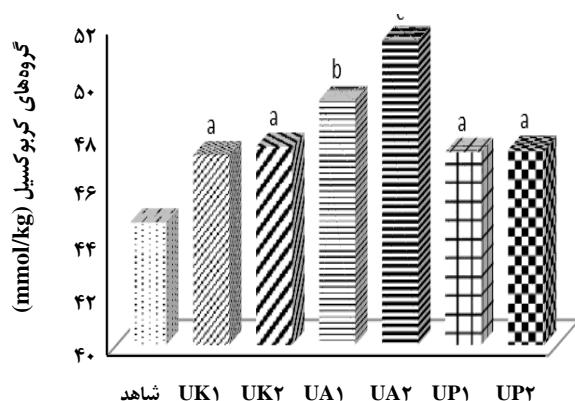
زیرا گروه‌های کربوکسیل عامل جذب یون در دامنه pH حدود ۳ تا ۷ فعال هستند و بار سطح الیاف در این محدوده منفی و آنیونی می‌باشند [۱۰].

## (د) تیمار مکانیکی به روش اولتراسونیک

تیمار با اولتراسونیک به منظور کمک به بهبود واکنش پذیری خمیر آلفاسولوز، پیش از تیمار شیمیایی با اکسیدکننده‌ها انجام گرفت. با توجه به درصد رطوبت خمیر، غلظت خمیر را به ۱-۲ درصد رسانیده شده و سوسپانسیون در دستگاه اولتراسونیک مدل S-4000-010 ساخت کشور آمریکا با فرکانس ۲۳-۴۵ کیلو هرتز به مدت ۳۰ ثانیه قرار گرفته و سپس ۳۰ ثانیه در حمام یخ گذاشته شد. بعد از تیمار، به منظور حذف آب اضافی، الیاف در دستگاه سانتریفیوژ ساخت آلمان مدل ۷۸۵۶۴-D در ۵۳۵۰ دور (نیروی سانتریفیوژ = ۳۰۰۰g) برای ۱۵ دقیقه قرار داده شد. ترتیب و توالی تیمارهای به کار گرفته شده در جدول ۲ آمده است [۴]. سپس نمونه‌های خمیر اکسید شده طی فرایندهای بالا به صورت زیر مورد ارزیابی قرار گرفتند.

## (۱) تعیین تعداد گروه‌های کربوکسیل به روش جذب متیلن بلو

۰٫۵ گرم نمونه آلفاسولوز با مقدار رطوبت مشخص در ۲۵ میلی لیتر محلول متیلن بلو کلرید آبی (۳۰۰mg/L) و ۲۵ میلی لیتر



شکل ۱- میزان جایگزینی گروه‌های کربوکسیل در اثر اکسیداسیون شیمیایی (راست) و تیمار مکانیکی پیش از اکسیداسیون شیمیایی (چپ) با اکسیدکننده‌های گوناگون، (K1 = پتاسیم پریدات، ۶ ساعت)، (K2 = پتاسیم پریدات، ۲۴ ساعت)، (A1 = پرکلریک اسید، ۲۴ ساعت)، (A2 = پرکلریک اسید، ۴۸ ساعت)، (P1 = هیدروژن پراکسید، ۶۰ دقیقه) و (P2 = هیدروژن پراکسید، ۷۵ دقیقه)

$$[Y_f] = \{[Y_s] \times V / WD\} \times 0.0001 \quad (5)$$

$Y_f$  = قلیای جذب نشده در لیکور

$Y_s$  = قلیای موجود در لیکور

میل به دسترسی به قلیایی در الیاف با نسبت  $Y_f / X_f$  به دست آمده است [۱۱].

### ۳) تعیین گرانی نمونه‌های خمیر

گرانروی خمیرها قبل و بعد از تیمار براساس استاندارد SCAN CM 15009 صورت پذیرفت.

### نتیجه‌ها و بحث

مقدار آلفاسولوز به دست آمده برای خمیر در سود ۱۷/۵٪ پیش از تیمار ۹۸ درصد می‌باشد.

#### ۱- اثر تیمار الیاف بر میزان گروه‌های کربوکسیل

ارزیابی میزان گروه‌های کربوکسیل به دست آمده از روش جذب متیلن بلو در نمونه‌های آلفاسولوز با تیمار شیمیایی (شکل ۱ قسمت بالا) نشان می‌دهد که به‌طور کلی اکسیداسیون شیمیایی باعث افزایش جایگزینی گروه‌های کربوکسیل بر روی زنجیر سلولز شده است زیرا گروه‌های آلدئیدی در مرحله‌های اول اکسیداسیون در موقعیت‌های C<sub>۲</sub> و C<sub>۳</sub> شکل گرفته و در مرحله‌های بعدی به گروه‌های کربوکسیل اکسید می‌شوند [۱۲، ۵]. مطابق این شکل، تیمار شیمیایی پرکلریک اسید (A<sub>۲</sub>،

۰/۵ گرم خمیر با احتساب رطوبت در محلول ۰/۸ مولار پتاسیم هیدروکسید غوطه‌ور شده و بعد از مدت زمان ۲۴ ساعت، الیاف در نیروی گرانش ۴۰۰۰ و مدت زمان ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ شد. برای شستشو، الیاف به مدت ۲۴ ساعت در آب مقطر گذاشته شدند. حجم لیکور تیمار حفظ شده در الیاف (SRV) طبق معادله (۲) به دست می‌آید.

$$SRV_{ml/g} = \frac{(WW - WD)}{WD} \times 1/P \quad (2)$$

$$WD = (1 - Mc) \times Wc \quad (3)$$

$W_w$  = وزن الیاف بعد از سانتریفیوژ

$W_D$  = وزن خشک اولیه الیاف مشتق شده از وزن الیاف به اضافه رطوبت

$P$  = غلظت محلول پیش تیمار (g/L)

$W_c$  = وزن الیاف

$Mc$  = رطوبت کسر شده الیاف

مقدار قلیای جذب شده و جذب نشده در لیکور شستشو با تیتراژ کردن به ترتیب طبق معادله‌های (۴) و (۵) اندازه‌گیری می‌شود، به‌صورتی که محتویات قلیایی با pH سنج با نیتریک اسید ۰/۱ مولار تیتراژ شوند.

$$[X_f] = [SRV] ml/g \times [X_s] \times 0.01 \quad (4)$$

$X_f$  = قلیای جذب شده در لیکور

$X_s$  = قلیای موجود در لیکور

بر روی خمیر آفاسلوز به ترتیب پرکلریک اسید، هیدروژن پراکسید و پتاسیم پریدات دارای فعالیت بیشتری هستند که در مقایسه با نتیجه‌های پژوهش‌های فراس و همکاران [۵] و رسول‌پور و نظرنژاد [۱۰]، بیانگر آن است که استفاده از تیمار مکانیکی در تلفیق با اکسیداسون شیمیایی اندکی باعث فعالیت بیشتر هیدروژن پراکسید در مقایسه با پتاسیم پریدات شده است. دوم اینکه در مورد خمیر آفاسلوز، تلفیق تیمار مکانیکی اولتراسونیک پیش از اکسیداسون شیمیایی در مقایسه با سایر تلفیق‌ها در ایجاد گروه‌های کربوکسیل بر روی زنجیره سلولز دارای اثرگذاری بیشتری بوده است که این نتیجه‌ها با یافته‌های کویکه [۱]، فرولی و بی [۹] و آیمین و همکاران [۴] مطابقت دارد.

## ۲- اثر تیمار الیاف بر میزان واکنش پذیری

بر اساس شکل ۲ (قسمت بالا)، بالاترین میزان واکنش پذیری خمیر آفاسلوز مربوط به اکسیداسون پرکلریک اسید می‌باشد که با افزایش زمان با تخریب بیشتر ساختار الیاف، سبب افزایش دسترس پذیری گروه‌های عاملی در سطح الیاف شده که با عددی معادل  $1.43\%$  در بالاترین میزان قرار گرفته است. دلیل این امر با توجه به نتیجه‌های ارایه شده در این شکل و نیز پژوهش‌های فراس و همکاران [۵] و کلمن و همکاران [۱۲]، مربوط به افزایش گروه‌های کربوکسیل می‌باشد. همچنین پایین‌ترین میزان واکنش پذیری مربوط به تیمار شیمیایی با هیدروژن پراکسید و مدت زمان کمتر، در حدود  $0.91\%$  بوده است.

همان‌گونه که در شکل ۲ (چپ) دیده می‌شود، بالاترین میزان واکنش پذیری خمیر آفاسلوز در تیمارهای تلفیقی مربوط به پیش تیمار مکانیکی پیش از اکسیداسون پرکلریک اسید می‌باشد که با افزایش زمان با تخریب بیشتر ساختار الیاف سبب افزایش دسترس پذیری گروه‌های عاملی در سطح الیاف شده که به علت افزایش گروه‌های کربوکسیل بوده (شکل ۱ و نیز پژوهش‌های فراس و همکاران [۵] و کلمن و همکاران [۱۲]) که با  $2.49\%$  بالاترین مقدار را از آن خود کرده است و این موضوع ناشی از این است که گروه‌های آلدئیدی در مرحله‌های آغازین اکسیداسون در موقعیت‌های  $C_2$  و  $C_3$  شکل گرفته و در مرحله‌های بعدی به گروه‌های کربوکسیل اکسید می‌شود. به طوری که تیمار شیمیایی پرکلریک اسید که به صورت غیر انتخابی الیاف را اکسید می‌کند بالاترین میزان جایگزینی در زنجیره سلولز را داشته است و

که به صورت غیر انتخابی الیاف را اکسید می‌کند، بالاترین میزان جایگزینی در زنجیره سلولز حدود  $48.45 \text{ mmol/kg}$  را داشته و با افزایش زمان تیمار میزان جایگزینی افزایش یافته است. همچنین پایین‌ترین تأثیر در جذب گروه‌های کربوکسیل بر روی زنجیره سلولز را اکسیداسون با پتاسیم پریدات در حدود  $46.35 \text{ mmol/kg}$  داشته است. فراس<sup>(۱)</sup> و همکاران [۵] با اکسیداسون آفاسلوز با پرکلریک اسید در مقایسه با پتاسیم پریدات، میزان گروه‌های کربوکسیل با روش جذب متیلین‌بلو را در تیمار شیمیایی پرکلریک اسید بالاتر از تیمار الیاف با پتاسیم پریدات و معادل  $57.5 \text{ mmol/kg}$  به دست آورده‌اند. همچنین رسول‌پور و نظرنژاد [۱۰] در تیمار الیاف با هیدروژن پراکسید با روش جذب متیلین‌بلو میزان گروه‌های کربوکسیل را  $48.15 \text{ mmol/kg}$  گزارش کرده‌اند.

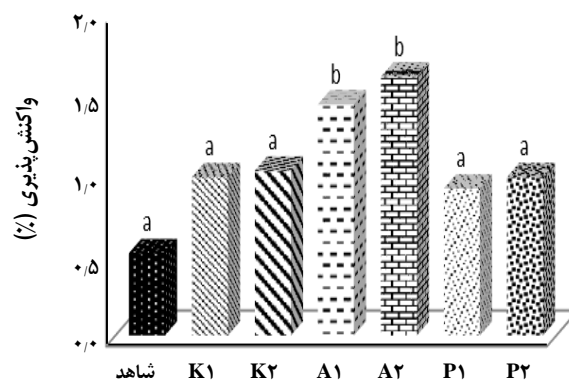
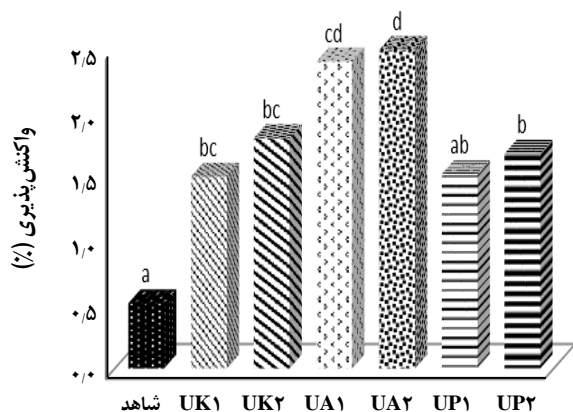
از سوی دیگر همان‌گونه که در شکل ۱ (چپ) نشان داده شده به کارگیری تیمار مکانیکی پیش از تیمار شیمیایی باعث افزایش گروه‌های کربوکسیل می‌شود زیرا تلفیق تیمار مکانیکی با تیمارهای دیگر باعث افزایش دسترس پذیری گروه‌های عاملی سلولز می‌شود به‌ویژه اگر به صورت پیش تیمار به منظور بالا بردن بار سطحی الیاف قبل از تیمار شیمیایی در نظر گرفته شود [۹، ۱]. همان‌گونه که این نمودار نیز نشان می‌دهد تیمار مکانیکی پیش از اکسیداسون شیمیایی پرکلریک اسید، که به صورت غیر انتخابی الیاف را اکسید می‌کند، بالاترین میزان جایگزینی در زنجیره سلولز را داشته است و با افزایش زمان تیمار میزان جایگزینی افزایش یافته که در حدود  $51.45 \text{ mmol/kg}$  و پائین‌ترین میزان گروه‌های کربوکسیل در پیش تیمار مکانیکی قبل از اکسیداسون با هیدروژن پراکسید در حدود  $47.25 \text{ mmol/kg}$  بوده است.

همچنین در پژوهش‌های فراس و همکاران [۵] و رسول‌پور و نظرنژاد [۱۰] نیز دیده می‌شود بیشترین تأثیر در جایگزینی به ترتیب به پرکلریک اسید، پتاسیم پریدات و سرانجام هیدروژن پراکسید در زمان بیشتر اختصاص داشته است. آیمین<sup>(۲)</sup> و همکاران [۴] الیاف خمیر سولفات اوکالیپتوس با درصد آفاسلوز  $97.6\%$  را پیش هیدرولیز کرده و با تیمار مکانیکی فراصوتی قبل از اکسیداسون با سدیم پریدات، قابلیت دسترس پذیری گروه‌های عاملی زنجیره سلولز را افزایش داده‌اند.

مقایسه نمودارهای شکل ۱ و ۲ نشان می‌دهد که اول اینکه در بین سه ماده اکسید کننده از نظر ایجاد گروه‌های کربوکسیل

(1) Fras et al (5)

(2) Aimin et al (4)



شکل ۲- میزان واکنش پذیری خمیر آلفاسولز در اثر اکسیداسیون شیمیایی (راست) و تیمار مکانیکی قبل از اکسیداسیون شیمیایی (چپ) با اکسید کننده‌های گوناگون، (K1 = پتاسیم پریدات، ۶ ساعت)، (K2 = پتاسیم پریدات، ۲۴ ساعت)، (A1 = پرکلریک اسید، ۲۴ ساعت)، (A2 = پرکلریک اسید، ۴۸ ساعت)، (P1 = هیدروژن پراکسید، ۶۰ دقیقه) و (P2 = هیدروژن پراکسید، ۷۵ دقیقه).

### ۳- اثر تیمار الیاف بر میزان گرانروی

شکل ۳ گرانروی خمیرهای گوناگون را در اثر اکسیداسیون با محلول‌های شیمیایی گوناگون نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود به‌طور کلی عمل اکسیداسیون ممکن است منجر به شکست پیوندهای بین زنجیرهای سلولزی شود که این موضوع خود را به‌صورت کاهش گرانروی نشان می‌دهد. همچنین در اکسیداسیون انتخابی با پریدات به‌دلیل شکست پیوند ۱، ۴-β-گلیکوزیدی و کاهش طول زنجیر سلولز و نیز تشکیل گروه‌های کربوکسیل بر روی کربن‌های C<sub>۲</sub>، C<sub>۳</sub> گرانروی دچار نقصان می‌شود [۵].

با در نظر داشتن میزان گرانروی نمونه شاهد (۹۲۶ mL/g)، با توجه به این نمودار، بالاترین گرانروی خمیر آلفاسولز مربوط به اکسیداسیون با پرکلریک اسید و به مقدار ۱۱۵۰/۸ mL/g می‌باشد، زیرا این نوع اکسیداسیون منجر به شکست باند ۱، ۴-β-گلیکوزیدی در زنجیر نشده و از این رو کاهشی در طول زنجیر اتفاق نیفتاده و باعث افزایش گروه‌های کربوکسیل به‌ویژه در کربن C<sub>۶</sub> شده است که این امر خود را به‌صورت افزایش گرانروی نشان داده است و پائین‌ترین میزان آن مربوط به تیمار شیمیایی با پتاسیم پریدات و مدت زمان بیشتر، در حدود ۷۹۷ mL/g بوده است.

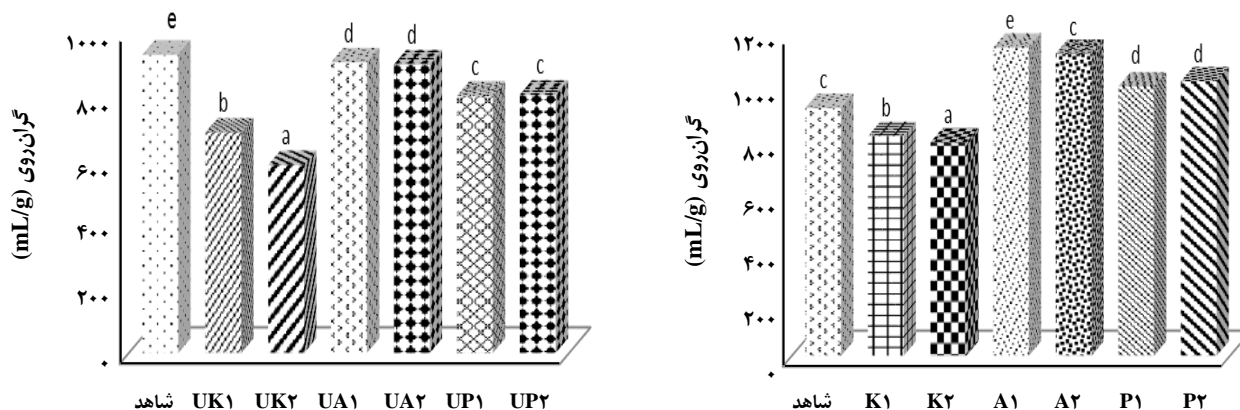
همچنین در تلفیق تیمار مکانیکی با شیمیایی (قسمت پائین شکل) بالاترین گرانروی خمیر آلفاسولز مربوط به پیش تیمار مکانیکی پیش از اکسیداسیون با پرکلریک اسید و برابر ۹۰۲ mL/g

پائین‌ترین میزان مربوط پیش تیمار مکانیکی پیش از تیمار شیمیایی با پرکسید هیدروژن و مدت زمان کمتر، در حدود ۱/۵۲٪ بوده است.

در این مورد کوپکه [۱]، آیمین و همکاران [۴]، فرولی و بی [۹] و کلمن و همکاران [۱۲] نیز اعلام کرده اند که پیش تیمار مکانیکی پیش از تیمار شیمیایی منجر به افزایش فیبریلایسیون و در دسترس قرار گرفتن گروه‌های عاملی و متعاقب آن بهبود واکنش پذیری می‌شوند. همچنین الکسیو<sup>(۱)</sup> و همکاران [۱۳] در مشاهده‌های خود بیان کردند تأثیر تیمار مکانیکی در واکنش پذیری و دسترس پذیری سلولز با عمل سایندگی و فیبریله کردن افزایش می‌یابد.

مقایسه نمودارهای شکل ۲ بیانگر آن است که اول اینکه در بین سه ماده اکسید کننده از نظر ایجاد میزان واکنش پذیری در الیاف خمیر آلفاسولز در حالت تیمار شیمیایی و حالت تیمار مکانیکی پیش از تیمار شیمیایی به ترتیب پرکلریک اسید، پتاسیم پریدات و هیدروژن پراکسید دارای فعالیت بیشتری بوده به‌طوری که بین تیمارهای هیدروژن پراکسید و پتاسیم پریدات اختلاف معنی داری دیده نشد. این نتیجه‌ها با یافته‌های پژوهش‌های فراس و همکاران [۵] مطابقت دارد. دوم اینکه، در مورد خمیر آلفاسولز، این نکته که تلفیق تیمار مکانیکی اولتراسونیک پیش از اکسیداسیون شیمیایی افزایش بیشتری را در ایجاد واکنش پذیری الیاف منجر شده است بیانگر تأیید نظر سایر پژوهشگران [۱۴ - ۱۲، ۹، ۱] مبنی بر اثرگذاری بیشتر تیمار مکانیکی پیش از تیمار شیمیایی است.

(1) Alekseeva et al (13)



شکل ۳- تغییر گرانروی خمیر آفاسلوز در اثر اکسیداسیون شیمیایی (راست) و تیمار مکانیکی قبل از اکسیداسیون شیمیایی (چپ) با اکسید کننده‌های گوناگون، (K1 = پتاسیم پریدات، ۶ ساعت)، (K2 = پتاسیم پریدات، ۲۴ ساعت)، (A1 = پرکلریک اسید، ۲۴ ساعت)، (A2 = پرکلریک اسید، ۴۸ ساعت)، (P1 = هیدروژن پراکسید، ۶۰ دقیقه) و (P2 = هیدروژن پراکسید، ۷۵ دقیقه).

طیف‌سنجی FT-IR مورد بررسی قرار گرفته است [۸]. در این پژوهش نیز به منظور تشخیص جایگزینی گروه‌های کربوکسیل در الیاف آفاسلوز، از بین نمونه‌های تیمار شده با روش شیمیایی و اولتراسونیک به ترتیب نمونه‌های مربوط به تیمار با پرکلریک اسید (A2) و تیمار اصلاح سونوشیمیایی متناظر آن (UA2)، که در آزمون‌های انجام شده بالا نتیجه‌های بهتری ارائه داده‌اند، برای طیف‌سنجی FT-IR و به منظور مقایسه با نمونه خمیر آفاسلوز خشک کارخانه صنایع شیمیایی پارچین به عنوان شاهد انتخاب شدند.

به‌طور کلی، حضور باند جذب قوی در بازه  $1700-1500 \text{ cm}^{-1}$  بیانگر حضور گروه‌های کربوکسیل بر روی زنجیر سلولز می‌باشد [۱۶]. همچنین طول موج‌های  $2800-2000 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به کشش در باند C-H می‌باشد [۱۵]. بعلاوه طول موج‌های  $1400 \text{ cm}^{-1}$  و دامنه  $3400-3300 \text{ cm}^{-1}$  حاکی از کشش در باندهای گروه‌های هیدروکسیل (O-H) می‌باشد [۱۵ و ۱۶].

در شکل ۴ (بالا) طیف مربوط به نمونه خمیر شاهد (بدون هیچگونه تیمار) دیده می‌شود، که در آن طول موج  $1640 \text{ cm}^{-1}$  نمایانگر وجود گروه عاملی کربوکسیل در الیاف می‌باشد که در دامنه ذکر شده توسط سایر پژوهشگران قرار می‌گیرد. در این راستا محکمی و طلائعی پور<sup>(۱)</sup> [۱۵] در بررسی ساختار الیاف بازیافتی کربوکسیله شده با مالئیک اسید گزارش کرده‌اند که گروه‌های کربوکسیل در طول موج حدود  $1640$  دیده می‌شود که با افزایش غلظت تیمار شیمیایی از ۰/۱ درصد به ۰/۵ درصد مقدار این گروه‌ها افزایش می‌یابد.

و پایین‌ترین میزان آن مربوط پیش تیمار مکانیکی قبل از تیمار شیمیایی با پتاسیم پریدات و مدت زمان بیشتر، در  $583 \text{ mL/g}$  بوده‌است.

مقایسه نمودارهای شکل ۳ نشان می‌دهد که اکسیداسیون غیر انتخابی خمیر آفاسلوز با پرکلریک اسید به دلیل اینکه باعث تخریب در پیوند ۱، ۴-β-گلیکوزیدی در زنجیر سلولز نشده و در نتیجه تنها باعث جایگزینی گروه‌های کربوکسیل در کربن C۶ می‌شود [۵] که با افزایش تعداد گروه‌های کربوکسیل در زنجیر سلولز و در راستای بهبود واکنش پذیری، با افزایش گرانروی و پس از آن افزایش در DP و وزن ملکولی سلولز (جدول ۳) نیز همراه بوده است. همچنین بر اساس نتیجه‌های پژوهش‌های پیشین [۵]، اکسیداسیون انتخابی با پتاسیم پریدات باعث شکست پیوند ۱، ۴-β-گلیکوزیدی در زنجیر سلولز شده و در نتیجه منجر به جایگزینی گروه‌های کربوکسیل در کربن‌های C۶، C۷ شده که با افت گرانروی و به دنبال آن کاهش DP و وزن ملکولی سلولز (جدول ۳) نیز همراه است. نکته شایان ذکر آن است که به نظر می‌رسد که اکسیداسیون با هیدروژن پراکسید در مقایسه با دو اکسید کننده دیگر به صورت بینابینی عمل نموده است.

#### ۴- طیف سنجی FT-IR

به‌طور کلی کربوکسیل دار کردن لینتر پنبه بیشتر برای استفاده در تبادل یونی انجام شده و اثر آن‌ها در الیاف لینتر پنبه به‌وسیله

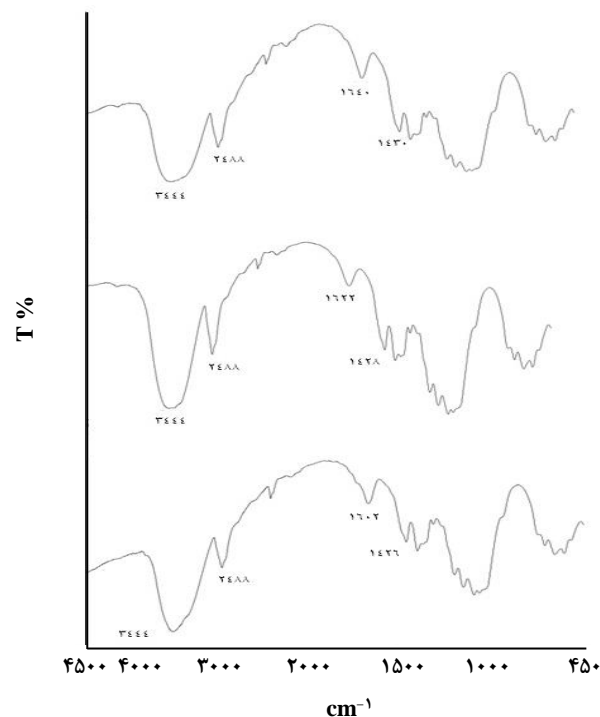
(1) Mohkami and Talaeipour (16)

جدول ۳- نتیجه‌های مقایسه‌ای گرانبوی، DP و وزن ملکولی سلولز در اثر تیمار با اکسید کننده‌های گوناگون.

نوع اکسید کننده	کد تیمار	زمان (h)	گرانبوی (mL/g)	DP	وزن ملکولی (Mv)
پریدات پتاسیم	K1	۶	۸۲۱	۱۰۳۶٫۵	۱۰۳۷٫۷
	K2	۲۴	۷۹۷	۱۰۰۳٫۸	۱۰۶۲٫۷
	Uk1	۶	۶۸۴	۸۵۰٫۹	۹۱۲٫۰
	UK2	۲۴	۵۸۳	۸۳۴٫۷	۸۹۶٫۰
اسیدپرکلریک	A1	۲۴	۱۱۲۸٫۳	۱۴۶۱٫۱۷	۱۵۰۴٫۴
	A2	۴۸	۱۱۵۰٫۸	۱۴۹۳٫۲	۱۵۳۴٫۴
	UA1	۲۴	۹۰۲	۱۱۵۳٫۰	۱۲۰۸٫۰
	UA2	۴۸	۸۹۵	۱۰۶۸٫۱	۱۱۰۲٫۷
پروکسید هیدروژن	P1	۶۰	۱۰۲۵٫۵	۱۳۱۸٫۲	۱۳۶۷٫۳
	P2	۷۵	۱۰۰۵٫۶	۱۲۹۰٫۶	۱۳۴۰٫۸
	UP1	۶۰	۷۹۷٫۳	۱۰۰۴٫۲	۱۰۶۳٫۱
	UP2	۷۵	۸۰۱٫۴	۱۰۰۹٫۸	۱۰۶۸٫۵

همچنین مقایسه طیف قسمت‌های وسط و پائین شکل ۴ که به ترتیب مربوط به نمونه‌های اکسیداسیون با پرکلریک اسید و پیش تیمار مکانیکی پیش از تیمار شیمیایی با پرکلریک اسید در مدت زمان ۴۸ ساعت می‌باشد، نشان می‌دهد که گروه‌های عاملی کربوکسیل و هیدروکسیل در طول موج‌های  $1622\text{ cm}^{-1}$  و  $1428\text{ cm}^{-1}$  در شکل ۴ (قسمت وسط) و گروه‌های عاملی کربوکسیل و هیدروکسیل در طول موج‌های  $1602\text{ cm}^{-1}$  و  $1426\text{ cm}^{-1}$  در شکل ۴ (قسمت پائین) پدیدار شده‌اند. همچنین آدینوگراها و مارسانو<sup>(۱)</sup> [۱۷] پیک های  $1620\text{ cm}^{-1}$  و  $1423\text{ cm}^{-1}$  را به ترتیب برای گروه‌های عاملی کربوکسیل و هیدروکسیل در مشتق سلولزی CMC گزارش کرده‌اند. این در حالی است که بیسوال و همکاران<sup>(۲)</sup> [۱۸] طی بررسی فرآورده‌ی CMC و کولپمر پیوندی پلی اکریل آمید، حضور گروه‌های کربوکسیل را در طول موج  $1603\text{ cm}^{-1}$  و گروه‌های متیل و هیدروکسیل را در پیک‌های  $1325\text{ cm}^{-1}$  و  $1423\text{ cm}^{-1}$  معرفی نموده‌اند.

همان‌گونه که دیده می‌شود تیمار شیمیایی خمیر آلفاسلوز با استفاده از ماده اکسید کننده پرکلریک اسید در مقایسه با نمونه شاهد باعث افزایش مقدار جذب در طیف FT-IR شده که این موضوع حکایت از افزایش گروه‌های کربوکسیل در زنجیر سلولز دارد



شکل ۴- طیف FT-IR نمونه خمیر آلفاسلوز شاهد (بالا)، تیمار شده با پرکلریک اسید (۴۸ ساعت) (وسط) و پیش تیمار شده مکانیکی پیش از اکسیداسیون با پرکلریک اسید (۴۸ ساعت) (پایین).

(۱) Adinugraha and Marsano (17)

(۲) Biswal et al (18)



گروه‌های فعال‌تر مانند گروه‌های کربوکسیل می‌باشد. همچنین تلفیق تیمار مکانیکی و شیمیایی در افزایش واکنش‌پذیری تأثیر مثبتی داشته است.

- نتیجه‌های جایگزینی گروه‌های کربوکسیل به روش جذب متیلن بلو، طیف‌سنجی FT-IR و جذب قلبی اندازه‌گیری شده نیز نشان می‌دهد، تیمار مکانیکی قبل از اکسیداسیون برای هر سه نوع اکسید کننده منجر به افزایش واکنش‌پذیری خمیر آلفاسولوز شده‌است. افزون بر این افزایش زمان اکسایش نیز بر ویژگی یاد شده تأثیر مثبتی داشته‌است.

- در مقایسه خمیر تحت اکسیداسیون شیمیایی با اکسید کننده‌های نامبرده و تلفیق تیمار مکانیکی با تیمار شیمیایی تحت کنترل با درجه پلیمریزاسیون و وزن مولکولی الیاف، واکنش‌پذیری خمیر آلفاسولوز در اکسیداسیون پرکلریک اسید در مدت زمان بیشتر و با پیش تیمار مکانیکی بیشترین بوده‌است که به نظر می‌رسد برای تولید مشتق‌های سلولزی گزینه مناسبی باشد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۹/۳۰ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۲/۷

که منجر به بهبود واکنش‌پذیری نیز می‌شود. طیف‌های آرایه شده در این بخش گویای تأیید نتیجه‌های بخش‌های پیش تیمار شیمیایی می‌باشند. همچنین با به‌کارگیری پیش تیمار مکانیکی پیش از اکسیداسیون شیمیایی دیده می‌شود که این مقدار جذب حتی بیشتر نیز شده است. این موضوع حکایت از اثرگذاری تیمار اولتراسونیک به همراه تیمار شیمیایی در افزایش گروه‌های کربوکسیل دارد که افزایش میزان واکنش‌پذیری را نیز به دنبال داشته است. یافته‌های آرایه شده در این قسمت نیز نتیجه‌های آرایه شده در بخش پیش تیمارهای سونوشیمیایی را تأیید می‌کند.

## نتیجه‌گیری

این پژوهش برای بررسی امکان بهبود واکنش‌پذیری و دسترسی پذیری خمیر آلفاسولوز به منظور تولید مشتق‌های سلولزی صورت گرفت که نتیجه‌های آن را می‌توان به صورت زیر خلاصه نمود:

- نتیجه‌های به دست آمده از آزمایش‌ها نشان داده که اکسیداسیون خمیر آلفاسولوز با پتاسیم پریدات، پرکلریک اسید و هیدروژن پراکسید واکنش‌پذیری را افزایش می‌دهد. این افزایش مربوط به افزایش دسترسی پذیری گروه‌های عاملی و جایگزینی

## مراجع

- [1] Köpcke V., "Improvement on Cellulose Accessibility and Reactivity of Different Wood Pulps", PhD Dissertation, Royal Institute of Technology, KTH. Sweden (2008).
- [2] Bouchard J., Douek M., Structural and Concentration Effects on the Diffuse Reflectance FT-IR Spectra of Cellulose, Lignin and Pulp. *J. Wood Chem. Technol.* **13**(4): 481-99 (1993).
- [3] Christov L.P., Prior B.A., Xylan Removal from Dissolving Pulp Using Enzymes of *Aureobasidium Pullulans*, *Biotechnol. Lett.*, **15**(12): 1269-74 (1993).
- [4] Aimin T., Hongwei Z., Gang C., Guohui X., Wenzhi L., Influence of Ultrasound Treatment on Accessibility and Regioselective Oxidation Reactivity of Cellulose, *Ultrason. Sonochem.*, **12**(6): 467-472. (2005).
- [5] Fras L., Stana-Kleinschek K., Ribitsch V., Sfiligoj-Smole M., Kreze T., Quantitative Determination of Carboxyl Groups in Cellulose by Complexometric Titration, *Lenzinger Berichte*, **81**: 80-88 (2002).
- [6] Filpponen I., Argyropoulos D.S., Determination of Cellulose Reactivity by Using Phosphitylation and Quantitative <sup>31</sup>P NMR Spectroscopy, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**(22): 8906-8910 (2008).

- [7] Rajagopal S., Stepanik T., Whitehouse R., Ewing D., Bisailon P., Tateishi M. Poggi T., [Enhancement of Cellulose Reactivity in Viscose Production Using Electron Processing Technology](#), Challenges in Cellulosic Man-Made Fibres, Stockholm, Sweden, May, 30 (1994).
- [8] Nahed A., El-Ghany, [Organosolv Pulping of Cotton Linter. II Effect of Dioxane and Anthraquinone on Cotton Linter Properties](#). *Cellulose Chem. Technol.*, 46 (1-2): 137-145 (2012)
- [9] Farriol X. and Ye D. [Improving Accessibility and Reactivity of Celluloses of Annual Plants for the Synthesis of Methylcellulose](#), *Cellulose*, 12(5): 507-515 (2005).
- [۱۰] رسول‌پور، ناصر، نظرنژاد نورالدین، رضانی امید، [اصلاح سطح الیاف خمیرکاغذ کرافت در حضور پلیمر کیتوزان، نشریه جنگل و فراورده های چوب، \(۳\) ۶۷: ۴۸۹-۵۰۱ \(۱۳۹۳\)](#).
- [11] Jaturapiree A., Ehrhardt A., Groner S., Öztürk H. B., Siroka B., Bechtold T. [Treatment in Swelling Solutions Modifying Cellulose Fiber Reactivity–Part 1: Accessibility and Sorption](#), *Macromolecular Symposia*, 262(1): 39-49, WILEY-VCH Verlag (2008).
- [12] Klemm D., Philipp B., Heinze T., Heinze U., Wagenknecht W., "Comprehensive Cellulose Chemistry Volume 2: Functionalization of Cellulose", WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim (1998).
- [13] Alekseeva O.V., Rozhkova O.V., Prusov A.N., [Effect of the Conditions of Mechanical Treatment on the Reactivity of Cellulose](#), *Fibre Chem.*, 29(2): 103-105 (1997).
- [14] Higgins H.G., Goldsmith V., McKenzie A.W., [The Reactivity of Cellulose. III. Acid Hydrolysis of Eucalypt  \$\alpha\$ -Cellulose in the Intermediate Molecular Weight Range](#), *J. Polym. Sci.*, 124(2): 57-74 (1958).
- [15] Kalil H.P.A., Ismail H., Rozman H.D., Ahmad M.N., [The effect of Acetylation on Interfacial Shear Strength Between Plant Fiber and Various Matrices](#), *Eur. Polym. J.*, 37(5): 1037-1045 (2009).
- [15] Mohkami M., Talaeipour M. [Investigation of the Chemical Structure of Carboxylated and Carboxymethylated Fibers from Waste Paper via XRD and FT-IR Analysis](#), *Bioresources*, 6(2): 1988-2003 (2011).
- [16] Adinugraha M., Marsano D., [Synthesis and Characterization of Sodium Carboxymethyl Cellulose from Cavendish Banana Pseudo Stem \(Musa Cavendishi Lambert\)](#), *Carbohydr. Polym.*, 62, 164-169 (2005).
- [17] Biswal D., Singh R., [Characterization of Carboxymethyl Cellulose and Polyacrylamide Graft Copolymer](#), *Carbohydr. Polym.*, 57: 379-387 (2004).