

## بهینه‌سازی فرایند تولید کربوکسی متیل سلولوز از باگاس (تفاله) نیشکر

محمد ابراهیم زینالی\*<sup>+</sup>، رامین طاهرخانی، شکوفه حکیم، صدیقه سلطانی

پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران

**چکیده:** کربوکسی متیل سلولوز پلیمری محلول در آب است که کاربردهای فراوانی در صنایع گوناگون دارد. منابع گوناگونی برای تهیه کربوکسی متیل سلولوز وجود دارد که یکی از آن‌ها باگاس است. باگاس (تفاله) نیشکر متشکل از سلولوز، همی سلولوز و لیگنین است. از آنجا که ۳۰-۴۰ درصد باگاس دارای سلولوز است، بنابراین می‌تواند به‌عنوان منبع سلولوز برای تهیه کربوکسی متیل سلولوز در نظر گرفته شود. در این پژوهش همی سلولوز و لیگنین به‌وسیله محلول اسید رقیق و سدیم هیدروکسید از باگاس جدا و سلولوز استخراج شد. سولفوریک اسید و نیتریک اسید در مرحله اسیدی استفاده شدند که سولفوریک اسید باعث حذف بیش‌تری از همی سلولوز شد. برای جداسازی کامل سلولوز، از درصد‌های گوناگون محلول سولفوریک اسید و سدیم هیدروکسید در زمان‌های متفاوت از واکنش استفاده شد. با محاسبه سطح نرمال‌شده زیر پیک‌های مشخصه طیف FT-IR به‌دست‌آمده از نمونه‌ها با نرم افزار Origin و مقایسه آن‌ها، نمونه با بیش‌ترین مقدار سلولوز استخراج‌شده انتخاب شد. سلولوز استخراج‌شده در این مرحله برای تهیه کربوکسی متیل سلولوز استفاده شد. در مرحله بعد روش پاسخ سطح (RSM) همراه با طراحی آزمون Box-Behnken Design (BBD) برای دستیابی به بیش‌ترین درجه جانشینی کربوکسی متیل سلولوز به‌کار گرفته شد. متغیرهای مستقل این طراحی عبارت از دمای واکنش، غلظت محلول سدیم هیدروکسید و مقدار سدیم مونوکلرواستات به‌ازای هر گرم سلولوز بود. بیش‌ترین درجه جانشینی ۰/۶۶ تعیین شد، در حالی که فاکتور رضایت ۹۷/۱۴ درصد محاسبه شد که نشانگر مطابقت خوب مدل با داده‌های تجربی است. گرانروی محلول ۲ درصد کربوکسی متیل سلولوز با درجه جانشینی ۰/۶۶ برابر با ۲۴/۸ cP و وزن مولکولی این نمونه ۲۶۱۰۰۰ گرم بر مول شد که در مواد شوینده کاربرد دارد.

**واژگان کلیدی:** باگاس، سلولوز، طراحی آزمون، کربوکسی متیل سلولوز، درجه جانشینی.

**KEYWORDS:** Bagasse, Cellulose, Design of experiments, Carboxy methyl cellulose, Degree of substitution.

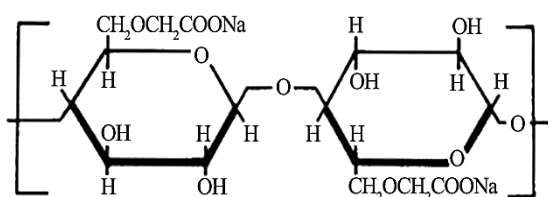
### مقدمه

نیشکر است که پس از فشردن شدن و عصاره‌گیری از ساقه نیشکر به شکل توده الیاف خشک و متراکم به‌شکل ریزتراشه باقی می‌ماند و به رنگ زرد کاهی است. اجزای شیمیایی باگاس با توجه به این شرایط متنوع اقلیمی در بازه مشخصی تعریف می‌شود. سلولوز یکی از اجزای تشکیل‌دهنده باگاس بوده که ساختار آن به‌طور عمده به شکل بلوری است و ۳۰ تا ۵۰ درصد باگاس را تشکیل می‌دهد.

بنابر گزارشی که ایسنا در تاریخ ۲۱ اردیبهشت ۱۳۹۴ منتشر کرده است، سالانه حدود ۶۰۰۰ تن کربوکسی متیل سلولوز نوع خوراکی و ۴۰۰۰ تن نوع صنعتی آن وارد کشور می‌شود. این حجم زیاد واردات نیاز به پژوهش‌های بیش‌تر و بومی‌سازی گسترده‌تر درباره این ماده را نشان می‌دهد. باگاس که به صورت الیاف خشک بوده، یکی از فراورده‌های جانبی به‌دست‌آمده از استخراج ساکاروز از نیشکر است. باگاس، تفاله

+ E-mail: m.zeynali@ippi.ac.ir

\* عهده‌دار مکاتبات



شکل (۱) - ساختار شیمیایی کربوکسی متیل سلولوز.

استخراج کردند. بهرامی و همکاران [۷] سلولوز را از باگاس استخراج کردند و در تهیه نانوالیاف سلولوزی به کار بردند. استخراج سلولوز به کمک محلول سدیم هیدروکسید و نیتریک اسید انجام شد. اسماعیل<sup>۵</sup> و همکاران [۸] سلولوز را با فرایند دومرحله‌ای و افزودن سدیم مونوکلرواستات (MCA) و سدیم هیدروکسید به CMC تبدیل کردند. از روش طراحی آزمون و روش پاسخ سطح به کمک برنامه Design Expert برای دستیابی درجه جانشینی استفاده کردند. سرانجام به درجه جانشینی برابر با ۰/۵۲ رسیدند. یاکوب<sup>۶</sup> و همکاران [۹] از نشاسته درخت ساگو، کربوکسی متیل سلولوز تهیه کردند. در این پژوهش شرایط پارامترهای متغیری که برای تهیه کربوکسی متیل سلولوز به کار رفته‌اند، برای بهینه‌کردن مقدار درجه جانشینی و بازده واکنش بررسی شدند که در نهایت به درجه جانشینی ۱/۰۵ رسیدند. تاساسو<sup>۷</sup> [۱۰] سلولوز را از برگ درخت پالم استخراج و کربوکسی متیل سلولوز از آن تهیه کرد. با استفاده از روش پاسخ سطح و روش طراحی مرکب مرکزی (Central Composite Design) به مقدار درجه جانشینی برابر با ۱ دست یافت. مصباحی و نیاکوثری با استخراج سلولوز از نقاله چغندر قند، کربوکسی متیل سلولوز تهیه کردند و به درجه جانشینی برابر با ۰/۵۲ رسیدند [۱۱]. اثر استحکام یونی روی ویژگی‌های گل حفاری گزارش شده که در آن از کربوکسی متیل سلولوز استفاده شده بود [۱۲].

در این پژوهش همی سلولوز و لیگنین با محلول اسید رقیق و سدیم هیدروکسید از باگاس جدا و سلولوز استخراج شد. در مرحله بعد کربوکسی متیل سلولوز از سلولوز استخراج شده تهیه شد. با استفاده از روش طراحی آزمون و روش پاسخ سطح، نمونه کربوکسی متیل سلولوز با وزن مولکولی ۲۶۱۰۰۰ و درجه جانشینی ۰/۶۶ به دست آمد که به طور عمده در صنایع شوینده کاربرد دارد.

در بخش استخراج سلولوز از درصدی گوناگون محلول اسید و سدیم هیدروکسید در زمان‌های متفاوت برای واکنش استفاده شد.

باگاس منبع مناسبی برای تولید فراورده‌های با ارزش و ارزان زیست‌تخریب‌پذیر است [۱]. در ایران به طور عمده به عنوان خوراک دام و سوخت استفاده می‌شود. با توجه به کاربردهای گسترده و اجزای ارزشمند باگاس، می‌توان استفاده‌های ارزشمندتری از این فراورده جانی داشت. یکی از فراورده‌های مهم که از سلولوز باگاس می‌توان تهیه کرد، کربوکسی متیل سلولوز است.

در شکل ۱ ساختار کربوکسی متیل سلولوز نشان داده شده است. مهم‌ترین عامل‌های مؤثر بر کیفیت کربوکسی متیل سلولوز عبارت از درجه جایگزینی، گرانشی و خلوص آن است. تعداد متوسط گروه‌های هیدروکسیل جایگزین شده بر هر واحد آنهیدروگلوکوز سلولوز، درجه جایگزینی یا (Degree of Substitution) DS نامیده می‌شود. اگر همه گروه‌های هیدروکسیل جایگزین شوند، بیش‌ترین درجه جایگزینی که نتیجه می‌شود، برابر با ۳ است (در عمل ناممکن است). DS برابر با ۰/۷ یعنی به طور متوسط ۷ گروه کربوکسی متیل در هر ۱۰ واحد آنهیدروگلوکوز وجود دارد. کربوکسی متیل سلولوزهای تجاری DS بین ۰/۴ تا ۱/۵ دارند. شایان ذکر است، درجه جانشینی عددی میانگین است و هرچه این عدد بزرگ‌تر باشد، شفافیت و پایداری محلول کربوکسی متیل سلولوز بهتر است [۲].

کربوکسی متیل سلولوز با وزن‌های مولکولی متفاوت قابل سنتز است. نوع تهیه‌شده با وزن مولکولی زیاد از الیاف پنبه و فراورده با وزن مولکولی متوسط از خمیر چوب به دست می‌آید. فراورده با وزن مولکولی کم به وسیله سلولوز قلیایی و با استفاده از مواد اکسند تهیه می‌شود. همه محلول‌های کربوکسی متیل سلولوز رفتار شبه پلاستیک نشان می‌دهند که این رفتار به دمای محلول بستگی دارد. پژوهشی را تیکسیرا<sup>۱</sup> و همکاران [۳] انجام داده و نشان دادند، باگاس می‌تواند منبع مناسبی برای تهیه سلولوز باشد. هیدروژن پراکسید برای رنگ‌بری، سدیم هیدروکسید برای لیگنین‌زدایی و سولفوریک اسید برای آبکافت سلولوز به کار گرفته شد. پائولو<sup>۲</sup> و همکاران [۴] نیز روی باگاس و مواد به دست آمده از آن پژوهشی انجام دادند. نخست باگاس در فرایند آبکافت با اسید قرار گرفت تا همی سلولوز از بین رود. سپس در فرایندی دومرحله‌ای لیگنین‌زدایی و در پایان رنگ‌بری روی آن انجام شد. در مقاله ماندال<sup>۳</sup> و همکاران [۵] نخست سلولوز از باگاس استخراج شد. سپس، از آن نانوسلولوز تهیه شد. رضند<sup>۴</sup> و همکاران [۶] باگاس را با فرایند دومرحله ای اسید و باز در فرایند شیمیایی قرار دادند و سلولوز را از آن

(۱) Teixeira  
(۲) Mandal  
(۳) Ismail  
(۴) Tasaso

(۲) Paulo  
(۴) Rezende  
(۶) Yaacob

نخست باگاس با دستگاه آسیاب سایشی خرد و به اندازه ذره ۱ mm رسید تا واکنش‌های شیمیایی برای استخراج سلولوز بهتر انجام شوند. مواد قابل استخراج که شامل چربی‌ها، اسیدهای چرب، الکل‌های چرب، فنول‌ها و رزین‌هاست به وسیله مخلوط حلال‌های بنزن و اتانول با استفاده از دستگاه سوکسله از باگاس آسیاب‌شده حذف شد. در ادامه، واکنش‌ها روی باگاس بدون مواد استخراجی انجام شد.

همی‌سلولوز با سولفوریک اسید و نیتریک اسید رقیق از باگاس خالص خارج شد که در مرحله پیشین به دست آمد و طیف‌های FT-IR هر نمونه برای تعیین بهترین نتیجه بررسی شد. برای حذف همی‌سلولوز از باگاس، نسبت باگاس به اسید ۱ به ۱۰ (وزن باگاس به حجم محلول اسید) انتخاب شد و فرایند در دمای جوش مخلوط پیش رفت. فرایند در سامانه بسته انجام شد و در نهایت مخلوط صاف و خشک شد. نخست غلظت محلول سولفوریک اسید استفاده‌شده به ترتیب برابر با ۰/۵ v/v، ۱، ۱/۵٪ و غلظت نیتریک اسید برابر با ۱v/v، ۲ و ۳٪ در زمان ۱/۵ ساعت بود. با بررسی طیف‌ها به کمک مساحت پیک‌های مشخصه که در بخش نتیجه‌ها و بحث بیان خواهد شد، بهترین اسید با غلظت مشخص از بین این آزمون‌ها انتخاب شد و در ادامه این غلظت مشخص در زمان‌های متفاوت (۱، ۲، ۳، ۲/۵) ساعت روی نمونه اعمال شد و بهترین شرایط واکنش برای حذف همی‌سلولوز تعیین شد. پس از استفاده از سولفوریک اسید بخش زیادی از همی‌سلولوز و مقدار ناچیزی از لیگنین حذف شد. سپس فرایند شیمیایی حذف لیگنین با باز روی نمونه باگاس خالص انجام شد. شرایط واکنش در این بخش مانند بخش اسیدی است، با این تفاوت که نسبت باگاس به سدیم هیدروکسید ۱ به ۳۰ (گرم باگاس به حجم محلول سدیم هیدروکسید) در نظر گرفته شد. در این بخش از محلول سدیم هیدروکسید با غلظت‌های ۰/۲۵، ۰/۵، ۱ و ۲٪ استفاده شد. همچنین زمان یکسان به مدت ۱/۵ ساعت برای همه نمونه‌ها در نظر گرفته شد. در این بخش با استفاده از طیف‌های FT-IR به از نمونه‌ها و مساحت سطح پیک‌های مشخصه و مقایسه آن‌ها به دست‌آمده با یکدیگر، بهترین غلظت سدیم هیدروکسید برای حذف لیگنین از باگاس خالص تعیین شد. سرانجام بهترین شرایط برای دو فرایند اسیدی و بازی تعیین و روی باگاس مخالص اعمال شد که به بیش‌ترین مقدار استخراج سلولوز منجر شد. سرانجام این سلولوز با محلول ۲٪ v/v هیدروژن پراکسید با نسبت ۱ به ۵۰ ( میلی لیتر محلول به گرم سلولوز) در فرایند حذف رنگ قرار گرفت. این واکنش به مدت ۴ ساعت در دمای جوش مخلوط و همراه با بازروانی انجام شد.

با مطالعه طیف‌های FT-IR نمونه‌های حاصل و محاسبه سطح پیک‌های مشخصه سلولوز، همی‌سلولوز و لیگنین با نرم افزار Origin بهترین نمونه با بیش‌ترین مقدار سلولوز استخراج‌شده، انتخاب شد. این بخش از کار متفاوت با مطالعه‌های پژوهشگران پیشین است. بهینه‌سازی تهیه کربوکسی متیل سلولوز از باگاس پیش‌تر انجام نشده است

## بخش تجربی

### مواد

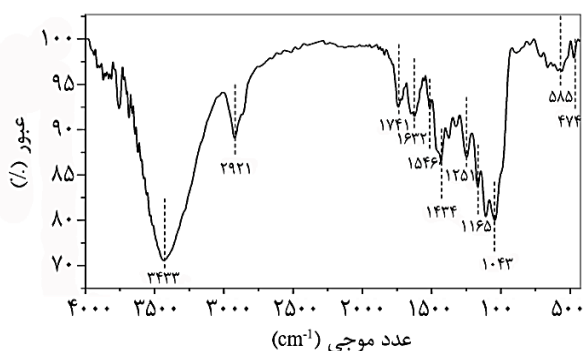
باگاس استفاده‌شده از شرکت دعبل خزائی واقع در استان خوزستان تهیه شد. اتانول و متانول صنعتی از شرکت بیدستان برای شست‌وشو تهیه شدند. بنزن از شرکت Merck برای حذف ناخالصی قابل استخراج از باگاس استفاده شد. سدیم هیدروکسید از شرکت Sinchem برای حذف لیگنین از باگاس و نیتریک اسید و سولفوریک اسید از شرکت Merck برای حذف همی‌سلولوز از باگاس تهیه شدند. هیدروژن پراکسید از شرکت Merck برای رنگ‌بری سلولوز استخراج‌شده تهیه شد. متانول بی‌آب، هیدروکلریک اسید و فنول فتالین از شرکت Merck برای تعیین درجه جانشینی و سنتز کربوکسی متیل سلولوز تهیه شدند.

### دستگاه‌ها

دستگاه آسیاب سایشی برای آسیاب کردن باگاس، دستگاه سوکسله، pHسنج با دقت ۰/۰۱ ساخت شرکت هانا در آمریکا، گرانروی‌سنج بروکفیلد برای اندازه‌گیری گرانروی، دستگاه طیف‌سنجی FT-IR مدل EQUINOX55 ساخت شرکت Bruker برای بررسی طیف نمونه باگاس خام و خالص‌شده و دستگاه سوانگاری ژل تراوایی GPC مدل ۱۱۰۰ ساخت شرکت AGILENT برای تعیین وزن مولکولی کربوکسی متیل سلولوز به کار گرفته شد.

### تعیین اجزای باگاس و استخراج سلولوز

با استفاده از آزمون‌های استاندارد TAPPI (Technical Association of the Pulp and Paper Industry) برای باگاس، مقدارهای هر کدام از اجزای آن تعیین شد [۱۳]. به ترتیب مقدارهای استخراج شونده‌ها مواد روغنی ۵٪، خاکستر ۲٪، سلولوز ۳۰٪، همی‌سلولوز ۳۴٪ و لیگنین ۲۹٪ تعیین شدند. در این پژوهش، باگاس با استفاده از اسید و باز در دو مرحله در فرایند شیمیایی قرار گرفت و سلولوز آن استخراج شد. اثر غلظت‌های گوناگون اسید و باز و نیز زمان‌های متفاوت روی مقدار سلولوز استخراج‌شده بررسی و شرایط بهینه برای این کار تعیین شد.



شکل ۲- طیف FT-IR نمونه باگاس خام.

گروه‌های OH موجود در ساختار باگاس است. این عدد موجی به دلیل وجود گروه OH در ساختار مواد موجود در باگاس مشترک است. همچنین، پیک در ناحیه  $2920 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه‌های متیل موجود در ساختار باگاس است و این پیک نیز تا پایان ثابت است و به عنوان عاملی برای مقایسه طیف‌های استفاده شده است. پیک دیده شده در ناحیه  $1735-1745 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی به پیوند C موجود در گروه‌های کربونیل و کربوکسیل است که در ساختار لیگنین و به ویژه پکتین دیده می‌شود. ارتعاش‌های خمشی پیوند C موجود در صفحه (کربن - کربن) در عدد موجی  $1510-1515 \text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود. این گروه عاملی را در ساختار لیگنین به فراوانی می‌توان دید. پیک مربوط در ناحیه  $1435-1430 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های  $\text{CH}_2$  موجود در ساختار الیاف است. این طول موج در ساختار مواد تشکیل دهنده سلولوز مشترک و به صورت ارتعاش‌های کششی است.

پیک موجود در  $1255-1245 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های خمشی پیوندهای موجود در ساختار همی سلولوز است. عدد موجی  $1170-1165 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه‌های C-O-C موجود در ساختار سلولوز است. همچنین پیک موجود در ناحیه  $1120-1100 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه‌های C-C نامتقارن و نشانگر ساختار لیگنین موجود در باگاس است. در عدد موج تقریبی  $1050-1040 \text{ cm}^{-1}$  می‌توان پیک مرتبط با الکل نوع اول را دید. سرانجام، پیک‌های موجود در  $590 \text{ cm}^{-1}$  و  $470 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های خمشی مواد استخراجی شامل چربی‌ها و گروه‌های فنولی است.

چون غلظت قرص‌های تهیه شده برای طیف‌های FT-IR یکسان نیست، شدت پیک‌های نمونه‌های گوناگون با هم متفاوت هستند و قابل مقایسه با یکدیگر نیستند. برای مقایسه طیف‌ها و شدت طول موج‌های مشخصه مواد استخراجی، همی سلولوز، لیگنین و سلولوز نمونه‌ها با یکدیگر، با استفاده از محاسبه سطح درون پیک‌های بررسی شده اثر غلظت با تقسیم هر سطح بر سطح پیک ثابت (با استفاده از نرم افزار Origin v9.2) حذف شد.

### تهیه کربوکسی متیل سلولوز از سلولوز استخراج شده

سلولوز استخراج شده از باگاس به عنوان منبع سلولوز برای تهیه کربوکسی متیل سلولوز در نظر گرفته شد. غلظت سدیم هیدروکسید در بخش قلیایی کردن، دما و مقدار سدیم مونوکلرواستات به ازای هر گرم سلولوز در بخش اتری شدن به عنوان متغیرهای آزمون مدنظر قرار گرفت. با استفاده از طراحی آزمون و با اعمال روش پاسخ سطح، درجه جانمایی بهینه مشخص شد. اتانول به عنوان حلال برای بخش ابتدایی قلیایی کردن سلولوز انتخاب شده است. در این بخش سدیم هیدروکسید در بازه  $45-15 \text{ w/v} \%$  به عنوان متغیر انتخاب شد. در این مرحله  $90 \text{ mL}$  اتانول به  $3 \text{ g}$  سلولوز افزوده شد. سپس،  $9 \text{ mL}$  سدیم هیدروکسید با غلظت مشخص آرام و قطره قطره به مخلوط افزوده شد.

واکنش در دمای محیط و با همزن به مدت  $1$  ساعت پیش رفت تا سلولوز قلیایی به دست آید و زنجیرهای آن برای واکنش بعدی متورم شوند. پس از فرایند بازی شدن، سدیم مونوکلرواستات با مقدار مشخص که در بازه  $0.6-1/5 \text{ g}$  به ازای هر گرم سلولوز متغیر است، به مخلوط افزوده شد و به مدت  $3$  ساعت در بازه دمایی  $80-30^\circ\text{C}$  قرار گرفت. محیط واکنش به حالت بسته پیش می‌رود. با پایان واکنش مخلوط صاف و به مدت یک شبانه روز در  $90 \text{ mL}$  متانول غوطه‌ور شد. سپس، صاف و  $4$  تا  $5$  مرتبه با اتانول  $80 \text{ mL}$  شست و شو شد. سرانجام نمونه صاف و داخل گرم‌خانه با دمای  $80^\circ\text{C}$  قرار گرفت تا خشک شود.

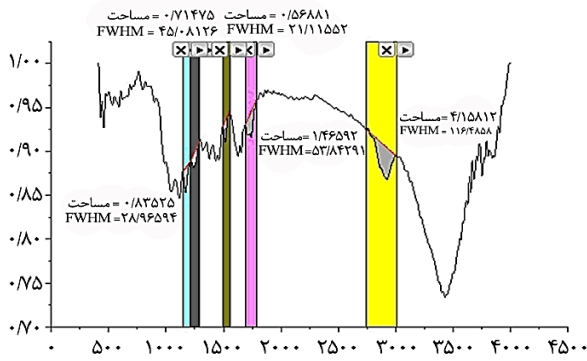
### طراحی آزمون

همان گونه که گفته شد، غلظت سدیم هیدروکسید در بخش بازی کردن ( $45-15 \text{ w/v} \%$ )، دما ( $80-30^\circ\text{C}$ ) و مقدار سدیم مونوکلرواستات به ازای هر گرم سلولوز در بخش اتری شدن ( $0.6-1/5 \text{ g}$ ) به عنوان متغیرهای آزمون در نظر گرفته شد. طراحی آزمون با نرم افزار Minitab-v16 و روش پاسخ سطح با استفاده از طراحی باکس بنکن (Box-Behnken) انجام شد. با توجه به این طراحی، در  $15$  نمونه گوناگون و با شرایط گوناگون کربوکسی متیل سلولوز تهیه شده است که شامل سه نقطه تکرار در مرکز آزمون‌ها برای کاهش خطای آزمون است. در جدول ۱ شرایط این واکنش‌ها نشان داده شده است.

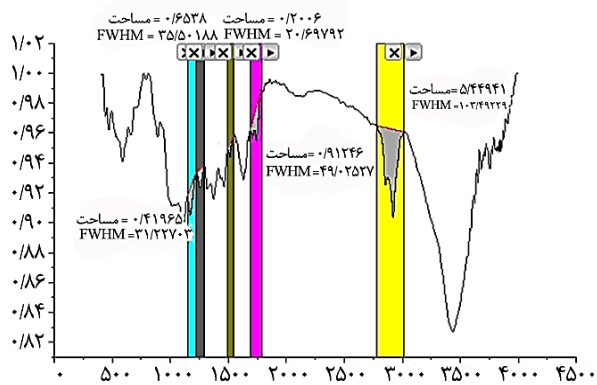
### نتیجه‌ها و بحث

#### حذف سایر اجزای باگاس و استخراج سلولوز

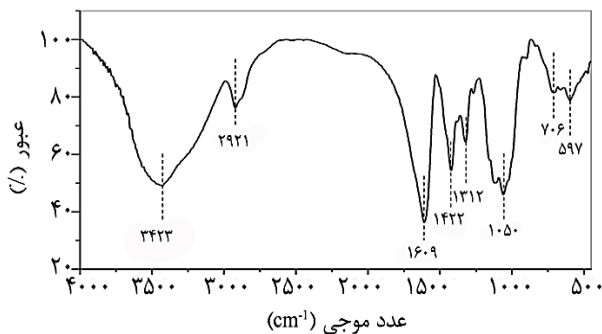
شکل ۲ طیف FT-IR باگاس خام را نشان می‌دهد. در این طیف پیک ناحیه  $3445-3425 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی



شکل ۳- طیف FT-IR حاصل از سولفوریک اسید ۱٪ v/v در زمان ۲/۵ ساعت و محاسبه سطح ها با برنامه Origin.



شکل ۴- طیف FT-IR به دست آمده از محلول سدیم هیدروکسید ۱٪ w/v در زمان ۱/۵ h و محاسبه سطح ها با برنامه Origin.



شکل ۵- طیف FT-IR کربوکسی متیل سلولوز با بیشترین درجه جانشینی (نمونه ۷).

دمای واکنش  $55^{\circ}\text{C}$ ، غلظت محلول سدیم هیدروکسید ۳۰٪ w/v و ۱/۰۵ g سدیم مونوکلرواستات به ازای هر گرم سلولوز بیشترین درجه جانشینی را حاصل کرد. در شکل ۵ طیف FT-IR نمونه با بیشترین درجه جانشینی (نمونه ۷) نمایش داده شده است. پیک به دست آمده در  $1609\text{ cm}^{-1}$  نشانگر کربوکسیل، گروه‌های C=O است.

طیف‌های FT-IR باگاس خام و باگاس خالص شده بررسی شد. پیک‌های  $590\text{ cm}^{-1}$  و  $470\text{ cm}^{-1}$  مرتبط با مواد قابل استخراج است که با شست‌وشو به وسیله مخلوط اتانول و بنزن از شدت آن‌ها کاسته شده است. در ادامه همه فرایندها روی باگاس خالص شده انجام شد. با استفاده از سولفوریک اسید و نیتریک اسید رقیق در غلظت‌ها و شرایط گوناگون، همی سلولوز از باگاس حذف شد. نخست این دو اسید با غلظت‌های متفاوت در زمان یکسان به مدت ۱/۵ ساعت در فرایند استفاده شدند. غلظت نیتریک اسید ۱، ۲ و ۳٪ v/v و سولفوریک اسید ۰/۵، ۱، ۱/۵٪ v/v بود که با بررسی سطح حاصل از طیف‌های FT-IR آن‌ها، سولفوریک اسید ۱٪ v/v باعث حذف بیش‌تری از همی سلولوز شد. چون موجب شد مقدار بیشتری از شدت پیک همی سلولوز کاهش یابد. اسید با غلظت بیش‌تر سبب تخریب ساختار سلولوز می‌شود. سپس سولفوریک اسید ۱٪ v/v در زمان‌های ۱، ۲، ۳ و ۵/۳ ساعت مورد آزمون قرار گرفت. با بررسی این طیف‌ها و سطح مشخصه پیک‌ها، زمان ۲/۵ ساعت بیشترین مقدار همی سلولوز را حذف کرد. به عنوان نمونه در شکل ۳ سطح محاسبه شده هر پیک نشان داده شده است. این شکل مربوط به طیف بهترین نتیجه در بخش جداسازی همی سلولوز از باگاس است. بخش زرد رنگ پیک ثابت، بخش فیروزه‌ای رنگ، سیاه رنگ و سبز و صورتی رنگ به ترتیب مربوط به سلولوز، همی سلولوز و و لیگنین است. بخش طوسی رنگ بین هر پیک نشانگر سطح محاسبه شده است. در مرحله بعد لیگنین با محلول سدیم هیدروکسید رقیق از باگاس جدا شد. غلظت‌هایی که استفاده شد عبارت از ۰/۲۵، ۰/۵، ۱ و ۲٪ w/v بود. زمان یکسان ۱/۵ ساعت برای همه فرایندها در نظر گرفته شد. با بررسی طیف‌های FT-IR و سطح مشخصه هر پیک نمونه‌ها، محلول سدیم هیدروکسید با غلظت ۱٪ w/v باعث حذف بیشتری از لیگنین شد. به عنوان نمونه در شکل ۴ سطح محاسبه شده هر پیک نشان داده شده است. این شکل مربوط به طیف بهترین نتیجه در بخش جداسازی لیگنین از باگاس است. با توجه به بررسی طیف‌ها در دو بخش جداسازی همی سلولوز و لیگنین از باگاس، به ترتیب محلول رقیق سولفوریک اسید ۱٪ v/v به مدت زمان ۲/۵ ساعت و محلول رقیق سدیم هیدروکسید ۱٪ w/v به مدت ۱/۵ ساعت بهترین نتیجه را دادند.

سلولوز استخراج شده با آزمون‌های استاندارد TAPPI بررسی و نتیجه به دست آمده بیانگر خلوصی نزدیک به ۸۵٪ بود.

### تهیه کربوکسی متیل سلولوز

در جدول ۱ آزمون‌های طراحی شده و درجه جانشینی به دست آمده برای هر یک از نمونه‌ها مشخص شده است. نمونه ۷ با شرایط

جدول ۱- آزمون‌های طراحی شده و درجه جانشینی به دست آمده

| درجه جانشینی (DS) | گرم سدیم مونوکلرواستات به ازای هر گرم سلولوز | غلظت محلول سدیم هیدروکسید (w/v %) | دمای آزمون (°C) | شماره نمونه |
|-------------------|--|-----------------------------------|-----------------|-------------|
| ۰/۵۵              | ۱/۰۵   | ۴۵                                | ۸۰              | ۱           |
| ۰/۵۴              | ۱/۰۵   | ۴۵                                | ۳۰              | ۲           |
| ۰/۵۶              | ۱/۵۰   | ۴۵                                | ۵۵              | ۳           |
| ۰/۵۴              | ۰/۶  | ۳۰                                | ۳۰              | ۴           |
| ۰/۵۳              | ۱/۵۰   | ۱۵                                | ۵۵              | ۵           |
| ۰/۵۶              | ۱/۵۰   | ۳۰                                | ۳۰              | ۶           |
| ۰/۶۶              | ۱/۰۵   | ۳۰                                | ۵۵              | ۷           |
| ۰/۵۲              | ۰/۶  | ۱۵                                | ۵۵              | ۸           |
| ۰/۵۶              | ۰/۶  | ۳۰                                | ۸۰              | ۹           |
| ۰/۶۴              | ۱/۰۵   | ۳۰                                | ۵۵              | ۱۰          |
| ۰/۶۵              | ۱/۰۵   | ۳۰                                | ۵۵              | ۱۱          |
| ۰/۵۴              | ۰/۶  | ۴۵                                | ۵۵              | ۱۲          |
| ۰/۵۳              | ۱/۰۵   | ۱۵                                | ۸۰              | ۱۳          |
| ۰/۵۰              | ۱/۰۵   | ۱۵                                | ۳۰              | ۱۴          |
| ۰/۵۷              | ۱/۵۰   | ۳۰                                | ۸۰              | ۱۵          |

معادله نهایی برای پیش بینی درجه جانشینی بر حسب متغیرهای مؤثر واکنش به شکل معادله (۲) درآمده است.

(۲)

$$DS = -0.1908 + 0.009783 T + 0.01993 \text{ NaOH} + 0.4585 \text{ NaMCA} - 0.000080 T^2 - 0.000311 \text{ NaOH} \times \text{NaOH} - 0.2099 \text{ NaMCA} \times \text{NaMCA}$$

در شکل ۶ مقدار درجه جانشینی اندازه گیری شده با آزمون‌ها بر حسب مقدار درجه جانشینی پیش بینی شده از معادله نهایی رسم شده است. همان طور که از نمودار مشخص است، داده‌های پیش بینی شده مطابقت خوبی با داده‌های اندازه گیری شده دارد که این موضوع حاکی از پیش بینی خوب مقدار درجه جانشینی به کمک معادله ارائه شده است. روش سوانگاری گازی نیز برای اندازه گیری درجه جانشینی گزارش شده است [۱۴].

#### بررسی اثر پارامترهای گوناگون بر مقدار درجه جانشینی

اثر دمای واکنش، غلظت محلول سدیم هیدروکسید و مقدار سدیم مونو کلرواستات بر درجه جانشینی بررسی شد. در شکل ۷ اثر این متغیرها بر مقدار درجه جانشینی نشان داده شده است. افزایش دمای واکنش به افزایش درجه جانشینی منجر می شود تا به مقدار ۰/۶۶ در دمای ۵۵°C برسد. زمانی که بیشترین مقدار درجه جانشینی به دست آمد با افزودن بیش تر دمای واکنش این مقدار کاهش می یابد. این روند

گروه‌های کربوکسیل و نمک‌های آن، دو پیک در بازه‌های ۱۶۴۰-۱۶۰۰ و ۱۴۵۰-۱۴۰۰  $\text{cm}^{-1}$  نشان می دهند که نشانگر وجود گروه‌های استخلافی کربوکسی متیل سلولوز بوده و به شکل ارتعاشی کششی هستند. پس از فرایند کربوکسی متیل دار کردن، افزایش شدید در پیک‌های C=O دیده شد. پیک‌های دیده شده در بازه ۱۴۲۵-۱۴۲۰ و ۱۳۲۵-۱۳۲۰ به ترتیب مرتبط با آرایش  $\text{CH}_2$  و پیوندهای آویزان OH است که به شکل ارتعاشی خمشی هستند. بنابراین طیف به دست آمده، تشکیل کربوکسی متیل سلولوز را تأیید می کند.

#### پاسخ سطح برای مقدار درجه جانشینی کربوکسی متیل سلولوز

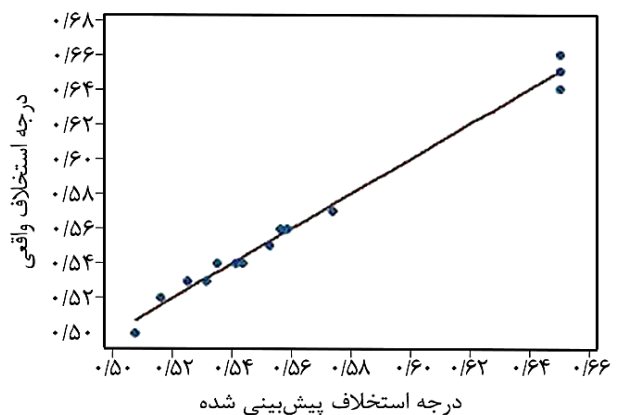
در جدول ۲ عدد P-value، درجه آزادی، مجموع و حداقل مربعات برای هر یک از اجزای معادله مشخص شده است. حال با توجه به عدد P-value هر پارامتر، جملات معنادار در معادله باقی خواهند ماند. برای معنادار بودن، عدد P-value باید کم تر از ۰/۰۵ باشد. بنابراین می توان به این نتیجه رسید که دمای واکنش، غلظت محلول سدیم هیدروکسید و مقدار سدیم مونوکلرواستات اثر متقابلی روی یکدیگر ندارند. با حذف این پارامترها خطایی در پاسخ نهایی به دست نمی آید. بنابراین، توان دوم متغیرهای مستقل بیشترین اثر و سپس مقدار هر یک از این متغیرها روی مقدار درجه جانشینی اثر دارند. محلول سدیم هیدروکسید که به تورم زنجیرهای سلولوز برای جایگزینی گروه‌های کربوکسی متیل منجر می شود، بیشترین اثر را روی درجه جانشینی می گذارد.

جدول ۲- مقدارهای P-value، درجه آزادی، مجموع و حداقل مربعات برای هر یک از اجزای معادله (۲)

| منبع               | درجه آزادی | Adj SS    | Adj MS   | F-Value | P-Value |
|--------------------|------------|-----------|----------|---------|---------|
| مدل                | ۹          | ۰/۰۳۲۵۰۸  | ۰/۰۰۳۶۱۲ | ۸۰/۲۷   | ۰/۰۰۰   |
| خطی                | ۳          | ۰/۰۰۲۵۷۵  | ۰/۰۰۰۸۵۸ | ۱۹/۰۷   | ۰/۰۰۴   |
| اثر دما            | ۱          | ۰/۰۰۰۶۱۲  | ۰/۰۰۰۶۱۲ | ۱۳/۶۱   | ۰/۰۱۴   |
| اثر NaOH           | ۱          | ۰/۰۰۱۵۱۲  | ۰/۰۰۱۵۱۲ | ۳۳/۶۱   | ۰/۰۰۲   |
| اثر NaMCA          | ۱          | ۰/۰۰۰۴۵۰  | ۰/۰۰۰۴۵۰ | ۱۰/۰۰   | ۰/۰۲۵   |
| Square             | ۳          | ۰/۰۰۲۹۷۸۳ | ۰/۰۰۹۹۲۸ | ۲۲۰/۶۲  | ۰/۰۰۰   |
| دما*دما            | ۱          | ۰/۰۰۹۲۳۱  | ۰/۰۰۹۲۳۱ | ۲۰۵/۱۳  | ۰/۰۰۰   |
| NaOH*NaOH          | ۱          | ۰/۰۱۸۰۹۲  | ۰/۰۱۸۰۹۲ | ۴۰۲/۰۵  | ۰/۰۰۰   |
| NaMCA*NaMCA        | ۱          | ۰/۰۰۶۶۶۹  | ۰/۰۰۶۶۶۹ | ۱۴۸/۲۱  | ۰/۰۰۰   |
| 2- way Interaction | ۳          | ۰/۰۰۰۱۵۰  | ۰/۰۰۰۰۵۰ | ۱/۱۱    | ۰/۴۲۷   |
| دما*NaOH           | ۱          | ۰/۰۰۰۱۰۰  | ۰/۰۰۰۱۰۰ | ۲/۲۲    | ۰/۱۹۶   |
| دما*NaMCA          | ۱          | ۰/۰۰۰۰۲۵  | ۰/۰۰۰۰۲۵ | ۰/۵۶    | ۰/۴۹۰   |
| NaOH*NaOH          | ۱          | ۰/۰۰۰۰۲۵  | ۰/۰۰۰۰۲۵ | ۰/۵۶    | ۰/۴۹۰   |
| خطا                | ۵          | ۰/۰۰۰۲۲۵  | ۰/۰۰۰۰۴۵ | -       | -       |
| عدم برازش          | ۳          | ۰/۰۰۰۰۲۵  | ۰/۰۰۰۰۰۸ | ۰/۰۸    | ۰/۹۶۳   |
| خطای خالص          | ۲          | ۰/۰۰۰۲۰۰  | ۰/۰۰۰۱۰۰ | -       | -       |
| کل                 | ۱۴         | ۰/۰۳۲۷۳۳  | -        | -       | -       |

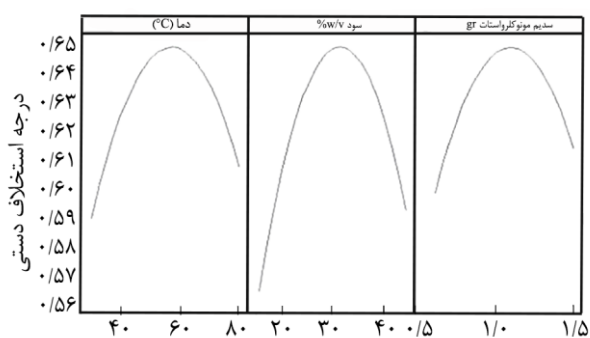
گروه‌های هیدروکسیل زنجیرهای همسایه به افزایش اتصالات عرضی به وسیله پیوندهای اتری منجر شود. این فرایند باعث کاهش موقعیت‌های گروه OH برای فرایند کربوکسی متیل‌دار شدن می‌شود [۱۵]. همچنین طبق مطالعه Varshney طولانی‌شدن فرایند کربوکسی متیل‌دار کردن، ممکن است باعث تخریب اکسایش اتمسفری کربوکسی متیل سلولوز شود [۱۶].

غلظت سدیم هیدروکسید نقش مهمی را در تعیین خواص محصول کربوکسی متیل سلولوز و فرآورده‌های جانبی بازی می‌کند. محلول سدیم هیدروکسید برای فعال نگه‌داشتن واکنش استفاده می‌شود. نسبت غلظت سدیم هیدروکسید و سدیم مونوکلرواستات باید در نقطه بهینه ای قرار گیرد تا بیش‌ترین درجه جانشینی به دست‌آید. همان‌گونه که در شکل ۷ مشخص است، درجه جانشینی با افزایش غلظت محلول سدیم هیدروکسید، افزایش می‌یابد و هنگامی که بیشینه مقدار درجه جانشینی به دست‌آید، به تدریج این مقدار کاسته می‌شود. بیش‌ترین مقدار درجه جانشینی برابر با ۰/۶۶ و در غلظت ۳۰٪w/v محلول سدیم هیدروکسید به دست‌آید. این مقدار نشان می‌دهد، شرایط بهینه برای فرایند کربوکسی متیل دار کردن سلولوز در این غلظت رخ می‌دهد. طی فرایند تهیه کربوکسی متیل سلولوز، دو واکنش رقابتی هم‌زمان انجام می‌شود. واکنش اول اتری‌شدن بین سلولوز و سدیم مونوکلرواستات در مجاورت سدیم هیدروکسید است، واکنش جانبی نیز بین سدیم هیدروکسید

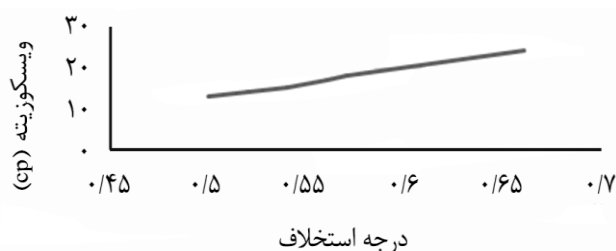


شکل ۶ - نمودار مقدار واقعی درجه جانشینی اندازه‌گیری شده با آزمون‌ها بر حسب مقدار درجه جانشینی پیش‌بینی شده

در پژوهش‌های گذشته نیز دیده شده است. با افزایش دما، نفوذ سدیم مونوکلرواستات به سلولوز متورم‌شده افزایش یافت که همین موضوع محیط مناسب‌تری را برای وقوع واکنش فراهم می‌کند. کاهش درجه جانشینی با افزایش دما به مقدار بیش‌تر از دمای بیشینه می‌تواند مرتبط با تخریب سلولوز باشد، جایی که به حذف آب از سلولوز اولیه منجر می‌شود و این حذف آب به تبدیل شدن زنجیرهای C<sub>2</sub> به C<sub>3</sub> غیراشباع و قرارگرفتن گروه‌های کتون بر زنجیر C<sub>2</sub> منجر می‌شود. هم‌زمان ممکن است، حذف بین‌مولکولی بین



شکل ۷ - اثر متغیرهای واکنش بر درجه جانشینی کربوکسی متیل سلولوز.



شکل ۸ - گرانی محلول ۲٪ کربوکسی متیل سلولوز.

### نتیجه گیری

سنتز کربوکسی متیل سلولوز نسبت به درجه جانشینی بهینه شد. در بخش حذف همی سلولوز از باگاس، سولفوریک اسید اثر بهتری نسبت به نیتریک اسید داشت. سپس اثر سولفوریک اسید با غلظت ۱٪ v/v در زمان‌های گوناگون بر حذف همی سلولوز بررسی شد. سرانجام، زمان ۲/۵ ساعت باعث حذف بیشترین مقدار همی سلولوز شد. در مرحله بعد سدیم هیدروکسید ۱٪ w/v در زمان ۱/۵ ساعت بیشترین مقدار لیگنین را حذف کرد. در نتیجه در این دو مرحله بیشترین مقدار سلولوز استخراج شد. با استفاده از طراحی آزمون Box-Behnken نمونه‌های کربوکسی متیل سلولوز در مقدارهای گوناگون دما، غلظت محلول سدیم هیدروکسید و مقدار سدیم مونوکلرواستات سنتز شدند. با روش پاسخ سطح بیشترین مقدار درجه جانشینی کربوکسی متیل سلولوز در شرایط ۵۵°C، محلول ۳۰ درصد وزنی - حجمی سدیم هیدروکسید و مقدار ۱/۰۵ g سدیم مونوکلرواستات به ازای هر گرم سلولوز به دست آمد. مقدار این درجه جانشینی برابر با ۰/۶۶ شد. گرانی محلول ۲٪ این نمونه در دمای محیط برابر با ۲۴/۸ cp و نیز وزن مولکولی برابر با ۲۶۱۰۰۰ g/mol شد. از آنجا که کربوکسی متیل سلولوز استفاده شده در شوینده‌ها دارای درجه جانشینی در بازه ۰/۵-۰/۷ و گرانی محلول ۲٪ بین ۲۰-۷۰ cp است، می‌توان کربوکسی متیل سلولوز به دست آمده را در شوینده‌ها به کار برد.

و سدیم مونوکلرواستات رخ می‌دهد که منجر به تولید سدیم گلایکولات می‌شود. با افزایش غلظت سدیم هیدروکسید، تولید فراورده جانبی سدیم گلیکولات نسبت به تولید کربوکسی متیل سلولوز خالص افزایش می‌یابد. با وجود این محیط واکنش تعیین کننده چیره شدن هر یک از این دو فرایند بر یک دیگر است [۱۷]. با این تفاسیر نمودار گویای این است که در غلظت‌های بیش‌تر از ۳۰٪ w/v واکنش‌های جانبی بیش‌تر رخ می‌دهد. با افزایش مقدار سدیم مونوکلرواستات، درجه جانشینی به مقدار بیشینه می‌رسد و سپس با افزایش بیش‌تر آن کاهش می‌یابد. افزایش نخستین درجه جانشینی روشن به نظر می‌رسد، چون با افزایش سدیم مونوکلرواستات یون‌های استات بیش‌تری در نزدیکی مولکول‌های سلولوز در اختیار قرار می‌گیرد [۱۷]. همچنین هر چه مقدار سدیم مونوکلرواستات افزایش یابد، احتمال وقوع واکنش جانبی که به تشکیل سدیم گلیکولات منجر می‌شود، نیز افزایش پیدا می‌کند. همان‌گونه که در شکل ۷ مشخص است، از نقطه بهینه ۱/۰۵ g سدیم مونوکلرواستات به ازای هر گرم سلولوز به بعد واکنش جانبی بیش‌تری رخ می‌دهد و همین عامل سبب کاسته شدن درجه جانشینی می‌شود. تنها این عامل نیست که روی کاهش درجه جانشینی اثرگذار است، مقدار آب درون مخلوط واکنش نیز اثرگذار است. آب به سدیم مونوکلرواستات کمک می‌کند که درون مولکول‌های سلولوز حل شود. در بیش‌تر از ۱/۰۵ g، سدیم مونوکلرواستات به خوبی در مخلوط واکنش حل نمی‌شود که می‌تواند ناشی از مقدار ناکافی آب باشد [۱۸]. بنابراین درجه جانشینی نسبت به سدیم مونوکلرواستات مقدار بیشینه‌ای نشان می‌دهد و سپس از مقدار آن کاسته می‌شود.

### گرانروی و وزن مولکولی کربوکسی متیل سلولوز

اندازه‌گیری گرانروی از روش‌های ارزان برای تعیین مشخصات کربوکسی متیل سلولوز است [۱۹]. گرانروی محلول ۲٪ کربوکسی متیل سلولوز به وسیله دستگاه گرانروی بروکفیلد اندازه‌گیری شد. در شکل ۸ روند تغییر گرانروی برای درجه جانشینی‌های گوناگون نشان داده شده است. افزایش درجه جانشینی که به افزایش وزن مولکولی منجر می‌شود، پیرو آن باعث افزایش گرانروی محلول نیز می‌شود. بیش‌ترین مقدار گرانروی برابر با ۲۴/۸ cp شد که مربوط به نمونه ۷ با درجه جانشینی ۰/۶۶ است.

وزن مولکولی کربوکسی متیل سلولوز با روش سوانگاری ژل تراوایی اندازه‌گیری شد. وزن مولکولی نمونه ۷ با بیش‌ترین درجه جانشینی اندازه‌گیری شد. به‌طور معمول وزن مولکولی کربوکسی متیل سلولوزهای تجاری در بازه ۹۰۰۰۰ g/mol تا ۷۰۰۰۰۰ g/mol است. کربوکسی متیل سلولوز به دست آمده وزن مولکولی برابر با ۲۶۱۰۰۰ g/mol را دارد.



تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۲/۱۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۶/۲۵

## مراجع

- [۱] حبیبی، مسعودرضا؛ مهدوی، سعید؛ استفاده از روش‌های مناسب انبارداری باگاس ضرورتی اجتناب‌ناپذیر برای صنایع چوب کشور، *طبیعت ایران*، ۱(۸): ۱۶ تا ۲۰ (۱۳۹۷).
- [2] Noor Fadzlina Z.A., Karim A.A., Teng T.T., *Physicochemical Properties of Carboxymethylated Sago (Metroxylon Sago) Starch*, *J. Food Sci.*, **70**(90):560-567 (2005).
- [3] Morais T.E., Bondanciaa T.J., Ricardo K.B., Correaa A.C., Marconcinia J.M., Mattosoa L.H.C., *Sugarcane Bagasse Whiskers: Extraction and Characterizations*, *Ind. Crop. Prod.*, **33**(1):63-66 (2011).
- [4] Pereira P.H.F., Voorwald H.C.J., Cioffi M.O.H., Mullinari D.R., Da Luz S.M., Pinto Da Silva M.L.C., *Sugarcane Bagasse Pulping and Bleaching: Thermal and Chemical Characterization*, *BioResources*, **6**(3):2471-2482 (2011).
- [5] Mandal A., Chakrabarty D., *Isolation of Nanocellulose from Waste Sugarcane Bagasse (SCB) and its Characterization*, *Carbohydr. Polym.*, **86**(3):1291-1299 (2011).
- [6] Rezende C.A., de Lima M.A., Maziero P., Azevedo E.R., Garcia W., Rezende I.P., *Chemical and Morphological Characterization of Sugarcane Bagasse Submitted to a Delignification Process for Enhanced Enzymatic Digestibility*, *Biotechnol. Biofuels*, **54**(4):1-18 (2011).
- [۷] بهرامی، بهادر؛ طیب، یهزاد؛ زمانی، اکرم؛ "تهیه و مشخصه‌یابی نانوالیاف سلولوزی مورد استفاده در صنعت کامپوزیت‌های سبز"، *همایش ملی محیط زیست و صنعت سبز*، ۱۴۵ تا ۱۵۶ (۱۳۹۳).
- [8] Ismail N.M., Bono A., Nilus S., Chng L.M., *Optimization of Reaction Conditions for Preparing Carboxymethyl Cellulose*, *J. Appl. Sci.*, **10**(21):2530-2536 (2010).
- [9] Yaacob B., Mohd Amin M.C., Hashim K., Abu Bakar B., *Optimization of Reaction Conditions for Carboxymethylated Sago Starch*, *Iran. Polym. J.*, **20**(3):195-204 (2011).
- [10] Tasaso P., *Optimization of Reaction Condition for Synthesis of Carboxymethyl Cellulose Oil Palm Fronds*, *Int. J. Chem. Eng. Appl.*, **6**(2):1-4 (2015).
- [۱۱] مصباحی، حسن؛ نیاکوثری، رحمان؛ سوادکوهی، سبحان؛ فرحناکی، عسگر؛ ارزیابی ویژگی‌های عملکردی کربوکسی متیل سلولوز تولیدی از تفاله چغندر قند در مقایسه با سایر قوام دهنده‌ها در سس، *علوم و صنایع غذایی*، ۷(۳): ۶۲ تا ۷۳ (۱۳۹۰).
- [12] Madruga L.Y.C., da Câmara P.C.F., Marques N., Balaban R., *Effect of Ionic Strength on Solution and Drilling Fluid Properties of Ionic Polysaccharides: A Comparative Study between Na-carboxymethylcellulose and Na-Kappa-Carrageenan Responses*, *J. Mol. Liq.*, **266**:870-879 (2018).
- [13] <http://WWW.Tappi.org/Standard-and-methods>

- [14] Wu N., Wan X.-F., Chai X.-H., [Rapid Determination of Degree of Substitution of Sodium Carboxymethylcellulose by Headspace Gas Chromatography](#), *Polym. Test.*, **71**:6-9 (2018).
- [15] Scheirs J., Camino G., Tumiatti W., [Overview of Water Evolution During the Thermal Degradation of Cellulose](#), *Eur. Polym. J.*, **37**(5):933–942 (2001).
- [16] Varshney V.K., Gupta P.K., Naithani S., Ritu K., Amit B., Soni P.L., [Carboxymethylation of a Cellulose Isolated from Lantana Camara with Respect to Degree of Substitution and Rheological Behavior](#), *Carbohydr. Polym.*, **63**(1):40-45 (2006).
- [17] Tijssen C.J., Kolk H.J., Stamhuis E.J., Beenackers A.A.C.M., [An Experimental Study on Carboxymethylation of Granular Potato Starch in Non-Aqueous Media](#), *Carbohydr. Polym.*, **45**(3):219-226 (2001).
- [18] Bhattacharyya D., Singhal R.S., Kulkarni P.R., [A Comparative Account of Conditions for Synthesis of Sodium Carboxymethyl Starch from Corn and Amaranth Starch](#), *Carbohydr. Polym.*, **27**(4):247–253 (1995).
- [19] Silva G.M., Pintoda Rocha R.F., Meloda Costa M.P., de Mello Ferreira I.L., Cerqueira Delpech M., [Evaluation of Viscometric Properties of Carboxymethylcellulose and Gellan](#), *J. Mol. Liq.*, **268**:201-205 (2018).