مجله علوم و صنایع غذایی ایران

سایت مجله: www.fsct.modares.ac.ir

مقاله علمی_پژوهشی

بهینه سازی شرایط تولید کربوکسی متیل سلولز از هسته خرما

سیده پریناز مبصری[۱]، معصومه مهربان سنگ آتش[۲*]، حسین ثابت سروستانی[۳]

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه علوم و صنایع غذایی، موسسه آموزش عالی جهاد دانشگاهی، کاشمر، کاشمر، ایران.

۲- استادیار، گروه پژوهشی کیفیت و ایمنی مواد غذایی، پژوهشکده علوم و فناوری مواد غذایی جهاد دانشگاهی، مشهد، ایران.

۳- عضو، گروه پژوهشی افزودنی‌های غذایی، پژوهشکده علوم و فناوری مواد غذایی جهاددانشگاهی، مشهد، ایران.

اطلاعات مقاله

تاریخ های مقاله :

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰ /۱۱/۲۷

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۱/۰۳

کلمات کلیدی:

هسته خرما،

سدیم هیدروکسید،

سدیم مونوکلرواستیک اسید،

سلولز،

کربوکسی متیل سلولز.

DOI: 10.22034/FSCT.19.131.373

DOR: 20.1001.1.20088787.1401.19.131.29.0

* مسئول مکاتبات:

mehraban@acecr.ac.ir

چکیده

هسته خرما یکی از عمده‌ترین ضایعات کشاورزی و مصارف صنعتی خرما می‌باشد. هسته خرما در ایران اغلب به عنوان ضایعات دور ریخته شده و یا برای مصارف خوراک دام استفاده می‌شود. در این پژوهش هسته خرما مورد بررسی قرار گرفت و محصول با ارزش کربوکسی متیل سلولز با درصد خلوص بالا از آن تولید شد. ترکیبات اصلی تشکیل دهنده هسته خرما سلولز، همی‌سلولز و لیگنین آن هستند که این مجموعه ساختار فیبری مستحکمی را تشکیل می‌دهند. در این پژوهش سلولز با تیمار سدیم هیدروکسید و سدیم کلریت از پودر هسته خرما استخراج شد. سلولز استخراجی با استفاده از دو فرایند آلکالی سلولز و اتری سلولز تبدیل به CMC شد. جهت بررسی ساختار CMC از SEM استفاده شد، که حذف ناخالصی‌های سطحی الیاف و شکل کروی متورم الیاف نشان دهنده مناسب بودن روش استفاده شده بوده است. برای شناسایی گروه‌های کربوکسی متیلی جایگزین شده بر روی سلولز، از طیف‌سنجی FTIR استفاده شد که پیک‌های موجود در عدد موج های ۱۴۲۵ و ۱۶۱۲ بر سانتی‌متر، جایگزینی را تایید می‌کند. نتایج بهینه‌سازی نشان داد که در شرایط غلظت سدیم هیدروکسید ۲۹/۷۹۹٪، نسبت وزنی سدیم مونوکلرواستیک اسید به سلولز برابر ۱، دمای ۶۸ درجه سلسیوس و زمان واکنش ۱۵۸ دقیقه، بالاترین مقدار درجه استخلاف و درجه خلوص و بازده به دست می‌آید که این بالاترین درجه استخلاف و درجه خلوص و بازده به ترتیب مقادیر ۰/۹۷، ۹۷/۹۹ و ۱۶۶/۸۰ درصد می‌باشند. همچنین ویسکوزیته محلول CMC ۳ درصد در آب با سرعت ۵۰ دور در دقیقه برابر با ۳۴۷/۹۳ میلی پاسکال ثانیه به دست آمد.

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-10-12]

[DOR: 20.1001.1.20088787.1401.19.131.29.0]

[DOI: 10.22034/FSCT.19.131.373]

۱-مقدمه

سلولز فراوان‌ترین پلیمر زیستی طبیعی و همچنین ترکیب اصلی الیاف گیاهی (۵۰ – ٤۰ درصد) است که در انواع گیاهان از جمله پنبه، درختان و پسماندهای کشاورزی وجود دارد. سلولز دارای زنجیره‌های بلند و متشکل از واحدهای انیدرو-D- گلوکوپیرانوزی است که به ازای هر واحد انیدروگلوکز، سه گروه عاملی هیدروکسیلی یا OH دارد. درشت مولکول سلولز غیرقابل انحلال در آب است. برای تولید مشتقات سلولزی و انحلال پذیر کردن آن در بسیاری از حلال‌های تجاری، نیاز است که با انواع روش‌های مشتق‌سازی، ساختار سلولز اصلاح شود. به نحوی که دیگر گروه‌های عاملی بطور جزئی یا حتی کامل، جایگزین گروه‌های هیدروکسیل سلولز شوند، که نتیجه آن افزایش دامنه کاربردهای سلولز و نیز بهبود حلالیت سلولز در حلال‌های متداول است. در دهه‌های آینده وجود منابع پایدار از مواد برای تامین نیازهای جامعه، بسیار ضروری هستند. این در حالیست که جهان بطور فزاینده از محدود بودن سوخت‌های فسیلی بخصوص منابع نفتی آگاه است. در پاسخ به این وضعیت تمرکز اصلی صنعت پالایش زیستی بر روی بیومس‌های لیگنوسلولزی بدست آمده از درختان، علف‌ها، غلات، حبوبات و سایر گیاهان است. معمولا همه بیومس‌های گیاهی شامل سلولز، همی‌سلولز و لیگنین هستند[۱]. بسیاری از بیومس‌های گیاهی متشکل از حدود ۳۳٪ سلولز هستند که به عنوان بخش عمده‌ایی از دیواره سلولی سخت آن‌ها است. سلولز یک پلی ساکارید طبیعی و فراوان-ترین منبع تجدید پذیر موجود است که یک فوتوسنتز پلیمر گلوکز است و توسط انرژی خورشید در گیاهان مختلف اندازه‌گیری می‌شود و به عنوان پایه ساختاری دیواره سلول گیاه عمل می‌کند[۲]. امروزه سلولز از منابع مختلف در صنعت مورد استفاده قرار می‌گیرد مانند تفاله چغندر قند، باگاس نیشکر، کاه گندم، کاه برنج، خاک اره، ضایعات ساگو[1]، برگ درخت خرما، هسته خرما و ... این منابع سلولز در حجم بزرگ تولید می‌شوند که در برخی موردها قسمتی از آن‌ها به عنوان خوراک دام استفاده می‌شود ولی عمده آن‌ها بدون استفاده مانده و یا برای تولید گرما به عنوان سوخت سوزانده می‌شوند[۳].

این نوع ضایعات دارای چندین نوع پلیمر پرکاربرد از جمله سلولز، لیگنین و همی‌سلولز می‌باشند[٤]. سالانه حدود ۷ میلیون تن خرما در جهان تولید می‌شودکه ایران ۲۱ درصد سطح زیر کشت خرمای دنیا را به خود اختصاص داده است. طی ۲۵ سال گذشته میزان تولید خرما در کشور بیش از ۵ برابر افزایش یافته است و از ۱۷۳۹٤۰ تن در سال ۱۳٦۷ به ۱۰٤۲۲۷۷ تن در سال ۱۳۹۳ رسیده است[۸]. در جهان بیش از ۱۰۰ میلیون نخل خرما وجود دارد و هر نخل می‌تواند بیش از ۱۰۰ سال رشد کند[۷]. این درخت ٤ تا ۵ سال بعد از کاشت میوه می دهد، خوشه‌های میوه آن حدود ۱۵ تا ۲۰ کیلوگرم وزن دارند و شامل ۱۰۰۰ تا ٤۰۰۰ میوه بیضی شکل با ابعاد ۳ تا ۵ سانتی‌متری است[۹]. هر درخت به‌طور میانگین بین ۱۸ تا ۵۰ کیلوگرم خرما تولید می‌کند[۱۰]. هسته خرما به طور میانگین حدود ٦ تا ۱۲ درصد از وزن کل خرما را شامل می شود و میزان درصد وزنی آن(نسبت به خود خرما) با توجه به نوع خرما،محل کشت و نحوه نگهداری آن متفاوت می باشد[۹]. هسته خرما از مصارف صنعتی خرما، مانند تولید اسید سیتریک ، سرکه ، شیره خرما ، خمیر خرما، چیپس خرما و یا کارخانجات تولید کننده‌ی خرمای بدون هسته به عنوان ضایعات تولید می‌گردد[۱۱]. هسته خرما در ایران اغلب به عنوان ضایعات دور ریخته شده و یا برای مصارف خوراک دام استفاده می‌شود، که امروزه به دلیل مشکلاتی که مصرف زیاد آن برای دام ایجاد می‌کند، کاربرد هسته در این بخش کمتر شده است[۱۲]. سلولز را می‌توان از گیاهان مختلفی استخراج کرد اما در این زمینه، ضایعات کشاورزی از اهمیت بالایی برخوردارند. ضایعات کشاورزی علاوه بر ارزان بودن، منابعی سرشار از سلولز می‌باشند[۳]. هسته‌ی خرما که دارای مقدار قابل توجهی کربوهیدرات، فیبر و روغن با کیفیت نیز منبعی از سلولز، همی‌سلولز و لیگنین است که به ترتیب (۱۵–۱۰ درصد)، (۳٤ درصد) و (۱۲درصد) از وزن خرما را تشکیل می‌دهد. مطلوب است بر اساس نتایج بدست آمده از آنالیز چندین واریته خرما مشخص شد که هسته خرما حاوی ٦۵ درصد فیبر، ۹ درصد چربی، ۵/۵ درصد پروتئین و ٦ درصد رطوبت است[۱۳، ۱٤، ۱۵، ۱٦]. به طور کلی مشتقات سلولزی از استری یا اتری‌کردن گروه‌های هیدروکسیل زنجیره سلولزی

1. Sago waste

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-10-12]
[DOR: 20.1001.1.20088787.1401.19.131.29.0]
[DOI: 10.22034/FSCT.19.131.373]

بدست می‌آیند. متیل‌سلولز، هیدروکسی‌متیل‌سلولز و کربوکسی‌متیل‌سلولز (CMC)[2] از جمله فراورده‌های اتری سلولز هستند[۱۷]. کربوکسی متیل سلولز عمدتاً به فرم نمک سدیمی آن تولید می‌گردد و از دو نوع واحد ساختاری β-D-glucose (مونومر عاری از مشتق‌سازی) و نمک تک سدیمی 2-O-(carboxymethyl)-β-D-glucopyranose (یا همان واحد مشتق شده) تشکیل یافته که توسط باند گلوکوزیدی بتا ۱و۴ به‌هم متصل گشته و به صورت غیرتصادفی در کل ماکرومولکول پخش شده است[۱۸]. کربوکسی متیل سلولز، مولکولی خطی، یونی، سنتزی، بدون بو و مزه بوده و بسته به درجه خلوص، رنگ آن از سفید تا کرم رنگ قابل تغییر است. کربوکسی‌متیل‌سلولز، پس از زانتات سلولز و استات سلولز مهمترین مشتق صنعتی سلولز با تولید جهانی بیش از ۳۰۰ هزار تن در سال است[۱۸]. کربوکسی متیل سلولز از جایگزین شدن گروه های کربوکسی متیل به جای برخی گروه های هیدروکسی به دست می آید. نخستین بار در سال ۱۹۱۸ تهیه و به صورت تجاری در اوایل سال ۱۹۲۰ درآلمان تولید شد. پیشرفت و بهبود در ساخت این پلیمر باعث افزایش کاربرد آن در زمینه های مختلفی چون صنایع غذایی، داروسازی، تولید خمیردندان، مواد شوینده و مادهٔ پوشش دهندهٔ کاغذ گردید[۱۹]. شکل اسید آزاد این ماده، در آب نامحلول بوده و از این رو نمک سدیم آن، رایج ترین شکل برای مصارف غذایی می باشد[۱۷]. کربوکسی‌متیل‌سلولز به طور معمول با درجه استخلاف (DS) ۰/۸-۰/۴ تهیه می‌شود، لیکن درجه استخلاف آن تا حدود ۱/۵ نیز قابل افزایش است. اما فراوان‌ترین نمونه‌های تجاری آن، درجه استخلاف حدود ۰/۷ را دارا می‌باشند. نمونه‌های با درجه استخلاف ۰/۸-۰/۶ در آب به‌خوبی حل شده و محلول‌هایی گرانرو و کاملاً بی‌رنگ و شفاف را ایجاد می‌کنند[۱۸]. رحمان عباسی و همکاران (۱۳۹۸) در مطالعه سه گونه درخت نخل در زمینه تهیه نانوساختارهای سلولز از ضایعات و قسمت‌های مختلف درخت نخل مورد بررسی قرار دادند. ضایعات و قسمت‌های مختلف نخل مانند سایر منابع سلولزی دارای درصدهای متفاوتی از لیگنین، سلولز، همی‌سلولز و مواد استخراجی می‌باشد. وجود این تفاوت‌های متأثر از نوع منبع سلولزی و روش تولید می‌تواند اثر معنی‌داری بر خواص فرآورده نانوسلولزی نهایی داشته باشد[۲۰]. حامده کیانی و همکاران (۱۳۹۷) بهینه سازی متغیرهای فرآیندی تولید کربوکسی متیل سلولز از آلفاسلولز حاصله از لینتر پنبه مطالعه کردند. فرایند قلیایی کردن با هیدروکسید سدیم برای استخراج سلولز از آلفاسلولز لینتر پنبه بکار گرفته شد و در ادامه CMCاز سلولز تولید گردید. مقادیر بهینه‌ی متغیرهای مستقل شامل زمان واکنش، غلظت هیدروکسید سدیم و نسبت جرمی (MCA)[3] به سلولز به ترتیب ۵۴/۲۳ دقیقه، ۴۱/۲۵٪ و ۱/۴۴ بدست آمد که در این حالت مقادیر DS و ویسکوزیته نیز به ترتیب برابر ۰/۶۵۶ و۶۶۳۴/۷۶ (CP)[4] بود. برای تعیین مشخصات آلفاسلولز لینتر پنبه و محصولات تولیدی، تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)[5] نمونه‌های منتخب CMC به‌کار گرفته شد[۲۱]. حسین امانی و همکاران (۱۳۹۵) در پژوهشی پنج منبع سلولزی ضایعاتی شامل باگاس نیشکر، کاه گندم، کاه برنج، خاک اره و برگ درخت خرما برای تولید کربوکسی متیل سلولز CMC مورد بررسی قرار دادند. همچنین تأثیر غلظت سدیم هیدروکسید مرحله تشکیل آلکالی سلولز بررسی شد. نتیجه‌های این پژوهش نشان داد بالاترین مقدار DS برای باگاس نیشکر و کمترین DS برای کاه برنج بود. با توجه به این نتیجه‌های به‌دست آمده می‌توان گفت که ضایعات سلولزی کشاورزی می‌توانند به عنوان منابع مناسبی جهت تولید CMC در انواع صنایع استفاده شوند[۲۲]. حسن مهدی خانی و همکاران (۱۳۹۵) تولید کربوکسی متیل سلولز از خمیرکاغذهای رنگبری شده باگاس و جوهرزدائی شده کاغذهای باطله مخلوط اداری را بررسی کردند. ترکیب شیمیایی خمیرها متاثر از میزان آلفاسلولز، همی‌سلولز، لیگنین، مواد استخراجی و خاکستر، ظرفیت نگهداری آب، گرانروی ذاتی، میزان گروه‌های کربوکسیل و PH تعیین گردید. ویسکوزیته و خلوص CMC تولیدی از خمیر بیشتر از CMC تولیدی از خمیر باگاس اندازه‌گیری شدکه به میزان بالاتر آلفاسلولز آن نسبت داده شد. در مجموع، منابع خمیرهای سلولزی بومی می‌توانند به‌عنوان گزینه‌های ممکن و در دسترس برای تولید مشتقات سلولزی مدنظر قرارگرفته و منجر

2. Carboxymethylcellulose

3. Monochloroacetic acid
4. Cm Poise
5. Fourier Transform Infrared Spectrometer

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-10-12]
[DOR: 20.1001.1.20088787.1401.19.131.29.0]
[DOI: 10.22034/FSCT.19.131.373]

به حل مشکلات ناشی از کمبود منابع الیاف گردد[۲۳]. Sophonputtanaphoca و همکاران (۲۰۱۹) ده رقم مختلف کاه برنج تایلندی برای ارزیابی پتانسیل آن‌ها به عنوان ماده اولیه برای سنتز کربوکسی متیل سلولز CMC مورد بررسی قرار دادند. CMC دارای درجه جانشینی بین ۰/۶۳ تا ۰/۸۷ بود. بالاترین ویسکوزیته CMC در نمونه کاه برنج یافت شد که دارای ویسکوزیته اندازه‌گیری شده ۱۰۰ CP بود. آنالیز میکروسکوپ الکترونی اسکن شده نشان داد که تمام نمونه‌های CMC دارای یک سطح صاف هستند، که نشان‌دهنده سطح بالای کربوکسی متیلاسیون است[۲٤]. Ibikunle و همکاران (۲۰۱۹) تولید کربوکسی متیل سلولز با درجه خلوص بالا از پوست دانه‌های سیب ستاره‌ای آفریقایی (ASASS)[6] مورد بررسی قرار دادند. آلفا سلولز جدا شده از پوسته دانه سیب ستاره آفریقایی به عنوان ماده اولیه استفاده شد. آماده‌سازی CMC از سلولز ASASS با استفاده از فرایند حرارت دهی، با استفاده از هیدروکسید سدیم و مونوکلرواستیک اسید در دماهای مختلف انجام شد. نتایج آنالیز XRDنشان داد که بلورینگی سلولز جداسازی شده در CMCکاهش یافت و آنالیز SEM الیاف بلند را در سلولز نشان داد در حالی که فیبریل‌ها در CMC کوتاه و زبر هستند. محصول به‌دست‌آمده برای مواد افزودنی دارویی و غذایی بسیار مناسب است[۲۵]. Youssif و همکاران (۲۰۱۸) پوسته میوه بائوباب[7] به عنوان ماده اولیه برای تولید سلولز مورد استفاده قراردادند. سلولز با استفاده از فرایند حرارت دهی با استفاده از مونوکلرواستیک اسید و غلظت‌های مختلف هیدروکسید سدیم (۲۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵ و ٤۰ گرم در ۱۰۰ میلی‌لیتر) در محیط ایزوپروپیل به کربوکسی متیل سلولز CMC تبدیل شد. فرایند کربوکسی متیلاسیون سلولز توسط طیف‌سنجی مادون قرمز تایید شد. آنالیز XRD تایید کرد که بلورینگی CMC در مقایسه با سلولز کاهش یافته است. برای کربوکسی متیلاسیون، ۳۵ گرم در ۱۰۰ میلی‌لیتر NaOH به دست آمد که بیش‌ترین میانگین ویسکوزیته و درجه جانشینی را نشان داد[۲٦]. Worapan و همکاران (۲۰۱۸) استخراج CMC از پوست پرتقال بررسی کردند. سلولز از پوست پرتقال از طریق آلکیله کردن استخراج شد. سلولز استخراج شده بعد از رنگ‌بری با هیدروژن پراکسید با استفاده از سدیم هیدروکسید و کلرواستیک اسید قلیایی و تصفیه شد.کربوکسی متیل سلولز حاصل از طریق طیف‌سنجی مادون‌قرمز بررسی شد. حضور گروه کربوکسیل طول موج طیف IR، تبدیل سلولز به CMC را تایید کرد[۲۷]. در ایران با توجه به محدودیت روزافزون دسترسی به منابع الیاف چوب و پنبه، یافتن منابع جایگزین در اولویت صنایع قرار دارد. بنابراین در این پژوهش بهینه سازی شرایط تولید کربوکسی متیل سلولز CMC استاندارد ، به عنوان ماده اولیه بسیاری از دیگر صنایع که در حال حاضر بخش اعظم نیاز کشور به آن از طریق واردات تامین میگردد، از منابع در دسترس و ارزان‌تر کانون توجه بوده و بدین منظور هسته خرما، استفاده گردید. بنابراین در این مقاله، امکان تولید CMC از منبه ضایعاتی هسته خرما و نیز مقایسه آنها مورد پژوهش قرارگرفت.

۲-مواد و روش‌ها

۲-۱-مواد

هسته خرما، اتانول ۹٦ درصد، متانول ۹۹/۸ درصد، ایزوپروپانول ۹۹/۹۹ درصد، ان- هگزان ۸۵ درصد، هیدروژن پراکسید ۳۵ درصد، سدیم هیدروکسید ۹۵ درصد و استیک اسید گلاسیال ۱۰۰ درصد از شرکت دکتر مجللی تهیه شدند. همچنین، سدیم مونو کلرو استیک ۱۰۰ درصد و سدیم کلریت ۹۸ درصد از شرکت مرک آلمان، مورد استفاده قرار گرفتند.

۲-۲- روش‌ها

۲-۲-۱- جداسازی آلفا سلولز

۲-۲-۱- ۱-آماده‌سازی پودر هسته خرما

هسته‌های خرما تهیه شده ابتدا سورت و ضایعات حذف شدند و شست‌وشو انجام گرفت. هسته‌های شسته شده در هوای محیط به مدت ۵ روز خشک شدند. هسته‌ها با آسیاب چکشی خرد و به ابعاد کوچک درآمدند.

۲-۲-۱-۲-روغن‌زدایی پودرهسته خرما

۲٦۰ گرم پودر هسته خرما باقی‌مانده بر روی مش ۳۰ (بر مبنای وزن خشک) با ۲۰۰ میلی‌لیتر n - هگزان مخلوط شد. مخلوط حاصله به شدت تکان داده شد تا کل نمونه کاملاً در- nهگزان غوطه‌ور شود. مخلوط را با استفاده از فویل پوشانده

6. Chrysophyllum albidum
7. Adansonia Digitata L

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-10-12]
[DOR: 20.1001.1.20088787.1401.19.131.29.0]
[DOI: 10.22034/FSCT.19.131.373]

و به مدت ۲٤ ساعت در دمای محیط قرار داده شد تا استخراج کامل چربی/روغن کامل شود. n- هگزان حاوی روغن محلول را با استفاده از کاغذ صافی ٤۰ میکرونی به تدریج فیلتر کرده و به نمونه اجازه داده شد تا یک شب در دمای محیط خشک شود.

۲-۲-۱-۳-لیگنین‌زدایی پودر هسته خرما

۲۱۸/۵۳ گرم پودر هسته خرما بدون روغن با ۱۷۰ میلی لیتر آب مقطر،۱۷۰ میلی لیتر اسید استیک گلاسیال و ۷۰ گرم سدیم کلریت مخلوط شد و به مدت ۲ ساعت در دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد با استفاده از مگنت استیرر با سرعت ۸۰۰ دور در دقیقه همزده شد. در ادامه جز جامد مخلوط با کاغذ صافی ٤۰ میکرونی جدا شد و با ۲۰۰ میلی‌لیتر اتانول ۹٦٪ و ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر در دو مرحله شست‌وشو داده شد. پودر هسته خرما لیگنین‌زدایی شده در آون با دمای ٦۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲٤ ساعت خشک شد و سپس در داخل دسیکاتور قرار داده شد.

۲-۲-۱-٤-همی‌سلولز زدایی پودر هسته خرما

۲۰۹/٦۲ گرم از پودر مرحله قبل با ۱۰۰۰ میلی لیتر محلول ۱۸٪ NaOH ترکیب شد. دردمای اتاق به مدت ۳۰ دقیقه با مگنت استیرر با سرعت ۱۰۰۰ دور در دقیقه به شدت همزده شد. در حین هم زدن، در ظرف با فویل آلومینیوم پوشانده شد. سپس با استفاده از پمپ خلاء فیلتر شده و با ۵۰۰ میلی لیتر اسید استیک ۲۰٪ با دمای ٦۰ درجه سانتی گراد شسته شد. مواد باقی مانده روی صافی در آون با دمای ٦۰ درجه سانتی-گراد به مدت ۲٤ ساعت خشک شد و سپس در داخل دسیکاتور قرار داده شد.

۲-۲-۱-۵-رنگ‌زدایی پودر هسته خرما

مقدار ۱۷۹/۰۲ گرم پودر مرحله قبل رنگ توزین شد. ۲۵۰ میلی‌لیتر پراکسید هیدروژن ۷/۵ درصد (وزنی/حجمی) به نمونه توزین شده وارد شد. مخلوط به مدت ۲ ساعت در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد با مگنت استیرر با سرعت ۱۰۰۰ دور در دقیقه همزده شد. پس از سرد شدن نمونه با استفاده از پمپ خلاء فیلتر و باقی مانده با آب گرم شسته شد. پس از چربی زدایی، حذف لیگنین و همی‌سلولز، نمونه باقی مانده سلولز است.

۲-۲-۲- تولید کربوکسی متیل سلولز

۵ گرم از نمونه سلولزی هسته خرما در داخل ۱۰۰ میلی لیترحلال آلی ایزوپروپانول قرار گرفته و با مگنت استیرر با سرعت ۵۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه به خوبی همزده شد. سپس ۲۰ میلی‌لیتر محلول NaOH با غلظت‌های (٤۰، ۳۰، ۲۰ درصد) وزنی حجمی در آب مقطر، به آرامی و قطره قطره و در طی مدت نیم ساعت به مخلوط در حال اختلاط افزوده شد و به مدت ۱ ساعت دیگر در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد نگه داشته شد تا آلکالی سلولز به دست آید. یعنی گروه‌های عاملی هیدروکسیلی موجود بر روی ساختار سلولز فعال شده و آماده استخلاف با دیگر گروه‌های عاملی می‌شوند. پس از تشکیل آلکالی سلولز، ۲/۵ گرم SMCA جامد با نسبت‌های (۱،۸، ۱،٤، ۱) به نسبت وزن سلولز در ۵ میلی‌لیتر ایزوپروپیل الکل حل کرده و با استفاده از پیپت قطره قطره به محیط واکنش و در طی مدت زمان ۳۰ دقیقه اضافه کرده و در دماهای (۷۰، ۵۰، ۳۰ درجه سانتی گراد) تنظیم و به مدت (٦۰ ،۱۲۰ ،۱۸۰ دقیقه) در حالت اختلاط، نگه داشته شد.پس از اتمام زمان واکنش مخلوط فیلتر شده و جزء جامد در ۲۰ میلی‌لیتر متانول خالص جهت حل نمک‌های تشکیل شده در واکنش جانبی اتفاق افتاده در حین واکنش کربوکسی متیل‌دار کردن، قرار گرفت و به مدت نیم ساعت در حال اختلاط قرار گرفت، سپس مخلوط با استفاده از استیک اسید خالص، و با استفاده از کاغذ pH تا مقدار pH محلول برابر ۷-٦ خنثی شد، سپس محلول را با استفاده از کاغذ صافی ٤۰ میکرونی فیلتر کرده و جزء جامد را جهت حذف سدیم کلرید و سدیم گلیکولایت تشکیل شده در حین واکنش کربوکسی متیل‌دار کردن، با ۵۰ میلی لیتر اتانول ۷۰٪ و برای چهار مرتبه شست‌و-شو داده شد. به دنبال آن، جزء جامد را در داخل آون و در دمای۷۰ درجه سلسیوس به مدت ۲٤ ساعت کاملا خشک کرده و سپس در داخل دسیکاتور قرار داده و پس از یک ساعت، توزین کرده تا بازده این مرحله محاسبه شود.

Table 1 Chemical composition of date kernel powder

Result	Content (%)
Fat	15.09
Lignin	4.79
Hemicellulose	14.60
Cellulose	63.83

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-10-12]
[DOR: 20.1001.1.20088787.1401.19.131.29.0]
[DOI: 10.22034/FSCT.19.131.373]

۲-۲-۳-تیمارهای مورد بررسی

تیمارهای مورد بررسی شامل کربوکسی متیل سلولز با متغییرهای (سدیم هیدروکسید ۳۰ درصد وزنی/حجمی، نسبت سدیم مونوکلرو استات به سلولز برابر۱، دما ٦٨ درجه سانتی-گراد، زمان ۱۵۸ دقیقه) در سه تکرار (a, b, c)، نمونه شاهد تولید شده از سلولز تجاری (d)، نمونه شاهد کربوکسی متیل سلولز تجاری (e) بودند.

۲-۲-٤-آزمون‌های شیمیایی

۲-۲-٤-۱-اندازه‌گیری درجه استخلاف DS

جهت تعیین درجه استخلاف از روش تیتراسیون معکوس استفاده می‌شود. ابتدا مقدار ۰/٤ گرم محصول کربوکسی متیل سلولز با ۲۰ میلی لیتر اتانول ۹٦ درصد مخلوط می‌گردد و سپس مخلوط حاصله به مدت ۵ دقیقه همزده می‌شود، آنگاه ۰/۵ میلی‌لیتر نیتریک اسید ٦٧ درصد به مخلوط در حال اختلاط به صورت قطره قطره، افزوده می‌گردد و اختلاط به مدت ۵ دقیقه دیگر ادامه می‌یابد. آنگاه دوغاب حاصله به مدت ۵ دقیقه جوشانده می‌شود و سپس مخلوط به مدت ۱۵ دقیقه دیگر بدن حرارت همزده می‌شود. در نهایت مخلوط فیلتر می-شود و جزء جامد آن، که همان اسید کربوکسی متیل سلولز است، به داخل ۲۰ میلی لیتر اتانول ۹٦ درصد منتقل می‌گردد و ۵ دقیقه همزده می‌شود. سپس مخلوط فیلتر شده و با اتانول ۸۰ درصد دارای دمای ٦۰ درجه سانتی‌گراد برای ٤ مرتبه و هر بار با ۱۰ میلی لیتر، جهت حذف اسید باقی‌مانده، شستشو داده می-شود. سپس H-CMC حاصل شده، در داخل آون و در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت، کاملا خشک می‌شود. ۰/۱ گرم از H-CMC در داخل یک ارلن مایر ۲۵۰ میلی لیتری ریخته می‌شود و سپس ۵۰ میلی لیتر آب مقطر و ۵ میلی لیتر محلول ۰/۳ مولار NaOH به آن افزوده می‌گردد و مخلوط حاصله به مدت ۱۰ دقیقه با استفاده از مگنت همزده می‌گردد و سپس به مدت ۳۰ دقیقه جوشانده می‌شود. پس از این مدت، گرما دادن برداشته و به مخلوط داغ و شفاف حاصله، ۲ قطره فنل فتالئین با استفاده از قطره چکان افزوده می‌گردد که در این مرحله رنگ محلول بدست آمده ارغوانی می‌شود. محلول ارغوانی رنگ گرم در حال اختلاط با استفاده از محلول ۰/۳ مولار هیدروکلریک اسید، تیتراسیون شد و تا زمانی که رنگ محلول از ارغوانی به بی رنگ متمایل شود، تیتراسیون ادامه می‌یابد. سپس حجم هیدروکلریک اسید مصرفی یادداشت و با استفاده از فرمول‌های زیر مقدار DS اندازه گیری می‌شود [۲۰].

$$A=(BC-DE)/F$$

$$DS=(0.162A)/(1-0.058A)$$

که در این فرمول ها:

A: میلی اکی‌والان اسید HCl مصرفی به ازای هر گرم نمونه

B: مقدار میلی‌لیتر محلول NaOH افزوده شده

C: مولاریته محلول NaOH مصرفی

D: مقدار میلی‌لیتر اسید هیدروکلریک مصرفی برای تیتراسیون NaOHاضافی

E: مولاریته محلول هیدروکلریک اسید

F: مقدار گرم مصرفیH-CMC

۱٦۲ وزن مولکولی هر واحد آنهیدروگلوکزی سلولز و ۵۸ افزایش وزن مولکولی واحد آنهیدروگلوکز به ازای هر استخلاف گروه کربوکسی متیلی بر روی آن به جای گروه هیدروکسیلی ساختارش، می‌باشد.

۲-۲-٤-۲-تعیین درجه خلوص مرحله کربوکسی متیل‌دار کردن

۳ گرم نمونه به دقت توزین می‌شود و به یک بشر ٤۰۰ میلی-لیتر منتقل می‌گردد. سپس ۱۵۰ میلی‌لیتر اتیل الکل ۸۰ درصد که تا دمای ٦۰ تا ٦۵ درجه سانتی‌گراد حرارت دیده را به آن اضافه و در یک حمام بخار با دمای ٦۰ تا ٦۵ درجه سانتی‌گراد قرار می‌دهیم و با یک همزن به مدت ۱۰ دقیقه هم می‌زنیم. سپس همزدن متوقف و بشر در حمام بخار، در حالت سکون قرار داده می‌شود تا مواد غیر محلول ته نشین شود و مایع رویی جدا گردد. ۱۵۰ میلی‌لیتر اتانول ۸۰ درصد با دمای ٦۰ تا ٦۵ درجه سانتی‌گراد به بشر اضافه می‌کنیم و مرحله قبل تکرار می‌شود. پس از ته نشینی مواد، تمام مواد غیر محلول را به یک ظرف درب دار منتقل کرده و به آن ۲۵۰ میلی لیتر اتانل ۸۰ درصد با دمای ٦۰ تا ٦۵ درجه سانتی‌گراد افزوده و تحت خلأ (حدود ۳۵۰ میلی متر جیوه) قرار می‌دهیم. سپس با ۵۰ میلی لیتر اتانل ۹۵ درصد شستشو داده و مواد باقی‌مانده در ظرف، در دمای اتاق قرار می‌دهیم تا تمام الکل آن تبخیر شود و سپس در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت خشک می-کنیم. از فرمول زیر درصد کربوکسی متیل سلولز در نمونه های تولید شده محاسبه می‌گردد [۲۲].

$$\%CMC = (A\times10000)/B\ (100-C)$$

A: وزن باقی‌مانده خشک شده

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-10-12]

[DOR: 20.1001.1.20088787.1401.19.131.29.0]

[DOI: 10.22034/FSCT.19.131.373]

B: وزن نمونه استفاده شده

C: درصد رطوبت نمونه

۲-۲-٤-۳-تعیین بازده مرحله کربوکسی متیل‌دار کردن

در طی واکنش کربوکسی متیل‌دار کردن سلولز با توجه به اینکه گروه عاملی کربوکسی متیلی به مراتب دارای وزن مولکولی بالاتری نسبت به گروه عاملی هیدروکسیلی ساختار سلولز می‌باشد لذا در اثر انجام این استخلاف افزایش وزن اتفاق می‌افتد که البته این افزایش وزن علاوه بر استخلاف‌ها مربوط به مرحله تشکیل آلکالی سلولز نیز می‌باشد زیرا که در این مرحله مولکول سدیم جهت فعال‌سازی سلولز جایگزین مولکول هیدروژن ساختار سلولز می‌شود که در اثر این فرایند نیز افزایش وزن اتفاق می‌افتد. جهت تعیین بازده مرحله کربوکسی متیل دار کردن از روش زیر استفاده می‌شود.

پس از خشک نمودن نمونه‌های CMC در هر آزمایش، نمونه‌ها در دسیکاتور جهت خنک شدن، قرار داده می‌شوند و پس از یک ساعت، توزین می‌گردند و با استفاده از فرمول زیر بازده مرحله کربوکسی متیل دار کردن محاسبه می‌شوند [۲۸].

۱۰۰×(وزن سلولز اولیه خشک/وزن خشک کربوکسی متیل) = درصد بازده کربوکسی متیل سلولز

۲-۲-٤-٤-اندازه‌گیری ویسکوزیته

برای اندازه-گیری ویسکوزیته محلول کربوکسی متیل سلولز، محلول ۳ درصد (وزنی/ وزنی) کربوکسی متیل سلولز آماده می‌گردد و با استفاده از ویسکومتر بروکفیلد، ویسکوزیته اندازه گیری می‌شود. دما در طی واکنش، در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد ثابت نگه داشته می‌شود. به منظور اطمینان از حل شدن CMC در آب، محلول به مدت ٦ ساعت با مگنت-استیرر، همزده می‌شود. وقتی که محلول بطور کامل هم زده شد، بلافاصله Spindel داخل محلول قرار می شود [۲۸].

۲-۲-٤-٥-طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه FTIR

کربوکسی متیل سلولز تولیدی با استفاده از طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز FTIR شناسایی شدند. جهت انجام این تست، نمونه‌ها ابتدا در آون و در دمای ٦۰ درجه سلسیوس کاملا خشک و عاری از رطوبت شدند، سپس مقداری از هر کدام از نمونه‌ها به نسبت ۱ به ۲۰ با پتاسیم برمید مخلوط شده و کاملا خرد شدند و به صورت قرص درآمدند. طیف مادون قرمز این نمونه‌ها در بازه عدد موج ٤۰۰ تا ٤۰۰۰ بر سانتی‌متر و با استفاده از دستگاه FTIR مدل(Thermo Nicolet) شرکت بروکر کشور آمریکا، اندازه‌گیری شدند [۲٦].

۲-۲-٤-٦-میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM

برای مشاهده مورفولوژی سطح کربوکسی متیل سلولز تولید شده عکس برداری از نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM انجام شد و مشاهده ذرات صورت گرفت.

مورفولوژی سطح CMC توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی ژاپنی SEM (TESCAN JSM- 6490A) بررسی شد نمونه‌ها با یک لایه نازک از مواد رسانا (طلا) پوشش داده شدند و تصویربرداری در ۷۰۰۰ پوند بزرگنمایی با ولتاژ شتاب ۱۵ کیلوولت در فشار ۷۰ .PA پرتو متمرکز انرژی بالا از الکترون با سطح نمونه و الکترون ثانویه تولید، به عقب پراکنده شده است الکترون‌ها و سیگنال‌های مشخصه اشعه ایکس این سیگنال‌ها توسط آشکارساز و تصاویر دریافت می‌شوند و روی صفحه لوله اشعه کاتد نمایش داده می‌شوند [۲۵].

۲-۲-٥-تجزیه و تحلیل آماری

این آزمایش در قالب طرح مرکب مرکزی (CCD) می‌باشد. طراحی آزمایش و آنالیز داده‌ها و نیز ترسیم نمودارها با استفاده از نرم افزار (Design Expert 13) با روش (CCD) با استفاده از (RSM) بهینه‌سازی می‌شود. متغیرهای مستقل، نسبت مقدار سدیم مونوکلرو استیک اسید به سلولز، غلظت هیدروکسید سدیم، دما و زمان می‌باشند.

۳-نتایج و بحث

۳-۱-اثر غلظت NaOH بر روی DS و درجه خلوص و بازده

غلظت قلیای NaOH در طی واکنش تشکیل آلکالی سلولز، نقش اصلی را در تولید CMC و محصول جانبی سدیم گلیکولایت دارد. نقش قلیا در واکنش تشکیل آلکالی سلولز، متورم کردن و قلیایی کردن سلولز می‌باشد و از این‌رو گروه‌های عاملی هیدروکسیلی ساختار سلولز آماده واکنش‌پذیری و استخلاف با دیگر گروه‌های عاملی می‌شوند. مقادیر کم غلظت قلیا، منجر به عدم تورم و فعالیت مناسب گروه‌های هیدروکسیلی سلولز شده و از این‌رو مقدار مربوط به DS آن ناچیز است ولی با افزایش زیاد غلظت قلیا نیز اثرات مشابهی وجود دارد که به واکنش جانبی و همچنین شکستن حلقه‌های سلولزی در غلظت بالای آن، مربوط می‌شود. با توجه به این

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-10-12]

[DOR: 20.1001.1.20088787.1401.19.131.29.0]

[DOI: 10.22034/FSCT.19.131.373]

توضیحات می‌توان گفت که غلظت قلیا عامل مهمی در فرایند تولید CMC محسوب می‌شود که باید مقادیر بهینه آن تعیین گردد.

۳-۲-اثر میزان SMCA بر روی DS و درجه خلوص و بازده

افزایش مقدار سدیم مونوکلرواستیک اسید (SMCA[8]) به سلولز منجر به افزایش DS در واکنش کربوکسی متیل‌دار کردن سلولز می‌شود. با افزایش مقدار SMCA به سلولز، افزایش قابل توجهی در مقادیر DS به وجود آمده است، که به دلیل افزایش غلظت SMCA در محیط واکنش و لذا امکان مناسب‌تر استخلاف گروه‌های کربوکسی متیلی به جای گروه-های هیدروکسیلی ساختار سلولز متورم، باز می‌گردد. از طرفی افزایش بیشتر نسبت وزنی SMCA به سلولز، منجر به کاهش DS می‌شود که به دلیل امکان تولید بیشتر محصول جانبی سدیم گلیکولایت در مقادیر بالاتر SMCA می‌باشد زیرا که با افزایش مقدار SMCA امکان تولید محصول جانبی نیز افزایش قابل توجهی می‌یابد و واکنش تولید محصول جانبی واکنش غالب موجود در محیط واکنش، خواهد شد. از دیگر سو، رفتاری مشابه برای درجه خلوص اتفاق می‌افتد. همچنین در پاسخ بازده با این تفاوت که مقادیر بالای SMCA، تاثیر بیشتری بر افت بازده نسبت به افت DS دارد که دلیل آن، به میزان ظرفیت آلکالی سلولز برای استخلاف در غلظت قلیای ثابت، بازمی‌گردد.

۳-۳-اثر دمای واکنش بر روی DS و درجه خلوص و بازده

دمای واکنش اتری کردن (کربوکسی متیل‌دار کردن) یکی از مهم‌ترین عوامل اثرگذار در واکنش کربوکسی‌متیل‌دار کردن سلولز محسووب می‌شود. DS و درجه خلوص و بازده با افزایش دمای واکنش، افزایش می‌یابند. هنگامی که دما پایین است، نفوذ و استخلاف گروه کربوکسی‌متیلی به جای گروه هیدروکسیلی در آلکالی سلولز مشکل است و DS و درجه خلوص به مقادیر بالا نمی‌رسد و لذا بازده نیز پایین است ولی افزایش دمای واکنش، امکان نفوذ و استخلاف را بالاتر می‌برد و DS و درجه خلوص افزایش قابل توجهی می‌یابد زیرا که فعالیت گروه‌های عاملی در دماهای بالاتر، بیشتر می‌شود و لذا اتم هیدروژن آسان‌تر حذف می‌گردد و گروه کربوکسی‌متیلی جایگزین آن می‌شود. با افزایش دما ، تغییرات DS و درجه خلوص، بسیار قابل توجه است و این اثر با توضیحات بالا تطابق دارد ولی با افزایش بیشتر دما، تغییرات DS و درجه خلوص با دما اندک بوده است که این اثر را می‌توان مربوط به واکنش جانبی تولید سدیم گلیکولایت و سدیم کلرید در واکنش مستقیم NaOH با SMCA مربوط دانست، زیرا با افزایش دما، سرعت واکنش جانبی نیز افزایش می‌یابد که افزایش تولید محصول جانبی نیز منجر به کاهش غلظت SMCAدر محیط واکنش می‌گردد و لذا DS و درجه خلوص تغییرات اندکی می‌کند و اما در تغییرات پاسخ بازده با افزایش میزان دما بازده هم افزایش می‌یابد که این اثر را می-توان مربوط به واکنش جانبی تولید سدیم گلیکولایت و سدیم کلرید دانست که سبب افزایش محصول نهایی می‌شوند.

۳-٤-اثرات زمان واکنش بر روی DS و درجه خلوص و بازده

افزایش زمان واکنش کربوکسی متیل‌دار کردن منجر به افزایش DS و درجه خلوص و بازده واکنش می‌شود، به طوری که با افزایش زمان واکنش از ٦٠ دقیقه به ١٢٠ دقیقه، افزایش قابل توجهی در مقادیر مربوط به DS و درجه خلوص و بازده مشاهده می‌شود که این اثر را می‌توان به دلیل این که افزایش زمان منجر به افزایش امکان تعداد جایگزینی‌های گروه‌های کربوکسی متیلی به جای گروه‌های هیدروکسیلی ساختار سلولز می‌شود مربوط دانست ولی با افزایش بیشتر زمان واکنش تغییرات DS و درجه خلوص با زمان ناچیز می‌شود و سیر کاهشی پیدا می‌کند که این اثر به این مورد برمی‌گردد که افزایش زمان واکنش منجر به افزایش امکان تولید محصولات جانبی نیز می‌شود که افزایش بیشتر زمان واکنش منجر به حضور بیشتر محصولات جانبی در محیط واکنش گشته و لذا امکان واکنش SMCA با آلکالی سلولز و جایگزینی آن، کاهش می‌یابد.و از طرفی نیز به دلیل کاهش مقدار SMCA و کاهش ظرفیت جایگزینی آلکالی سلولز اولیه با گذشت زمان که دلایل آن انجام واکنش جایگزینی در زمان‌های اولیه واکنش می‌باشد، جایگزینی با گذشت زمان سخت‌تر می‌شود و از دیگر سو، واکنش جانبی تولید سدیم گلیکولایت نیز مزید بر علت می‌شود. لذا بازده نیز به دلایل گفته شده، رفتاری مشابه با DS

8. Sodium Monochloro-Acetic Acid

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-10-12]
[DOR: 20.1001.1.20088787.1401.19.131.29.0]
[DOI: 10.22034/FSCT.19.131.373]

و درجه خلوص را طی می‌کند با این تفاوت که تغییرات کاهشی بازده با افزایش زمان نسبت به DS و درجه خلوص کمتر است که این رفتار به دلیل وابستگی بازده به غلظت قلیا مربوط می‌شود.

۳-۵-تحلیل‌های مربوط به SEM

در شکل‌های ۱ به ترتیب ساختار مورفولوژی پنج نمونه CMC مطابق روش آزمون ذکر شده نشان داده شده است. با توجه به شکل‌ها می‌توان نتیجه گرفت که روش استفاده شده برای تهیه CMC مناسب بوده و به خوبی توانسته ناخالصی‌های سطحی الیاف را از بین ببرد به گونه‌ای که هیچ گونه ناخالصی سطحی وجود ندارد. در حین سنتز CMC، ذراتی روی سطح ایجاد شدند که بلورهای نمک حاصل از واکنش سلولز قلیایی و سدیم مونوکلرواستیک اسید و تشکیل CMC می‌باشند. همچنین مشاهده می‌شود که الیاف کاملا متورم شده و به دایره تبدیل شده‌اند که به دلیل پیوند کووالانسی بین سدیم مونوکلرواستیک اسید و سلولز بوده که منجر به افزایش فاصله بین زنجیره‌های پلیمری سلولز و در نهایت تورم الیاف شده است.

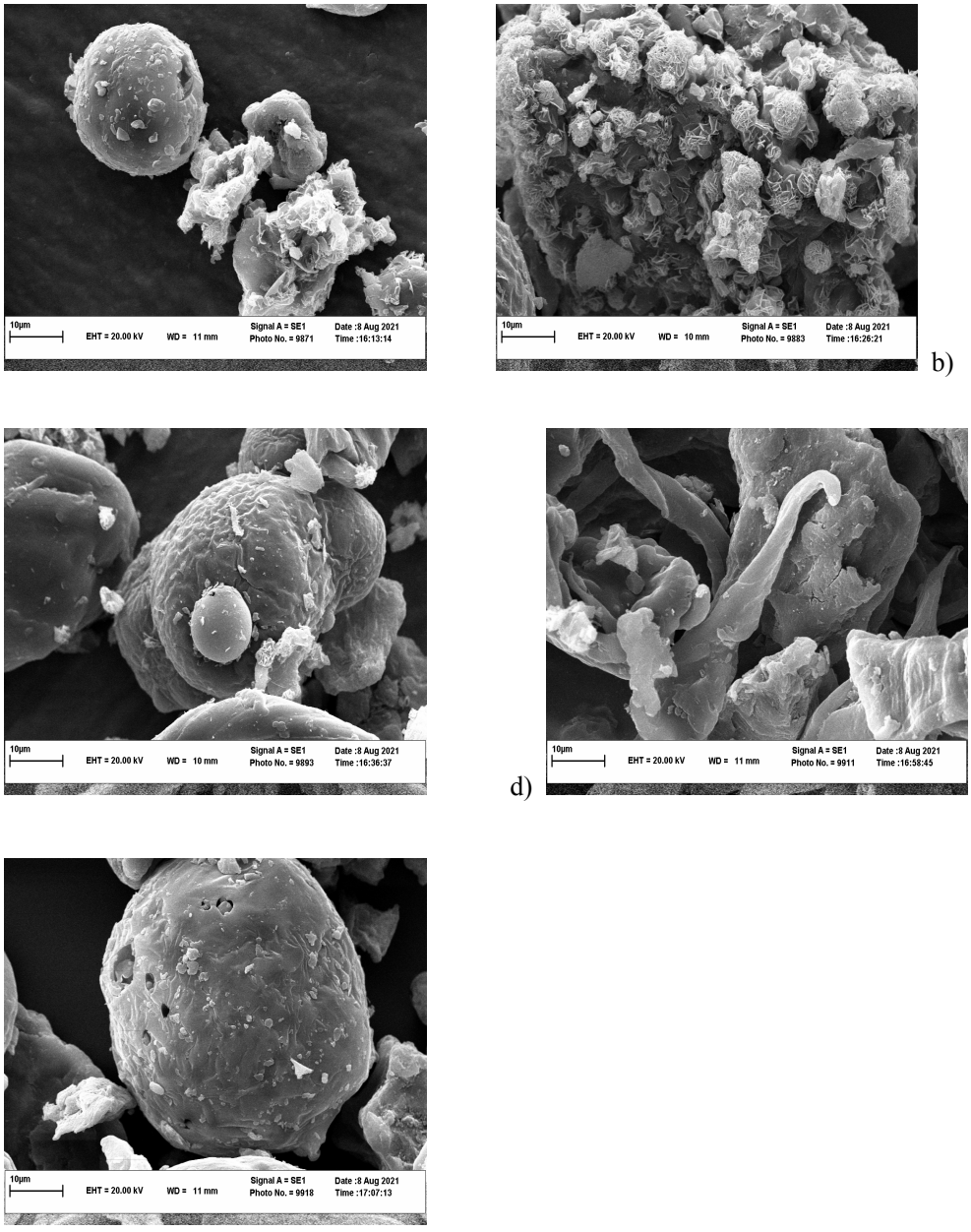


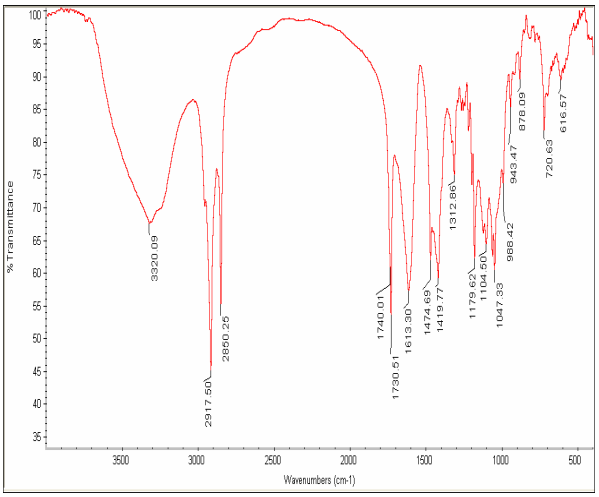
Fig 1 Investigation of surface morphology of SEM in 5 samples a, b, c, d, e

۳-۶- تحلیل‌های مربوط به FTIR

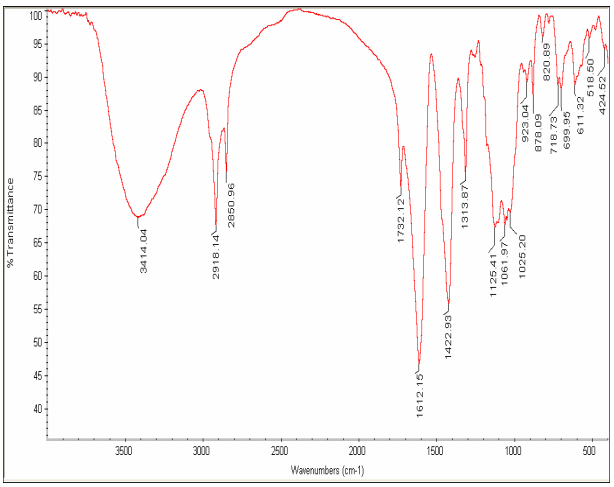
طیف سنجی FTIR برطبق روش توضیح داده آنالیز شدند و

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-10-12]
[DOR: 20.1001.1.20088787.1401.19.131.29.0]
[DOI: 10.22034/FSCT.19.131.373]

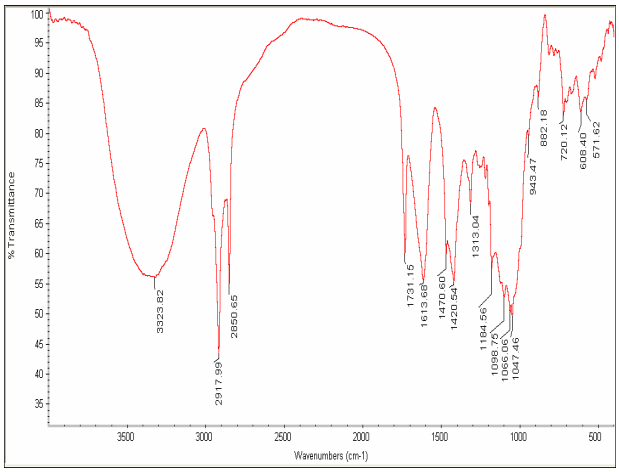
نتایج طیف نگاری مربوط به آن‌ها به ترتیب در شکل ۲ نشان داده شده است. در این شکل‌ها محور X ها بر مبنای عدد موج بر واحد Cm^{-1} و محور Yها بر مبنای میزان درصد پراکنش نور از نمونه‌ها می‌باشد. هر پیک در این نمودارها بیانگر عدد موج پیوندی خاص در هر یک از نمونه ها می‌باشد. از آنجایی که هر پیوند عدد موج خاصی را نشان می‌دهد، لذا با مطابقت این اعداد با اعداد و ارقام گزارش شده در منابع و مراجع مربوطه، می‌توان گفت که پیوند موردنظر در ماده مورد آزمایش وجود دارد یا خیر.پیوندهای موجود در ساختار CMC شامل پیوندهای موجود در سلولز و پیوند کربوکسی‌متیلی مختص به استخلاف می‌باشد که پیک مربوط به آن، سلول را از CMC تمیز می‌دهد.



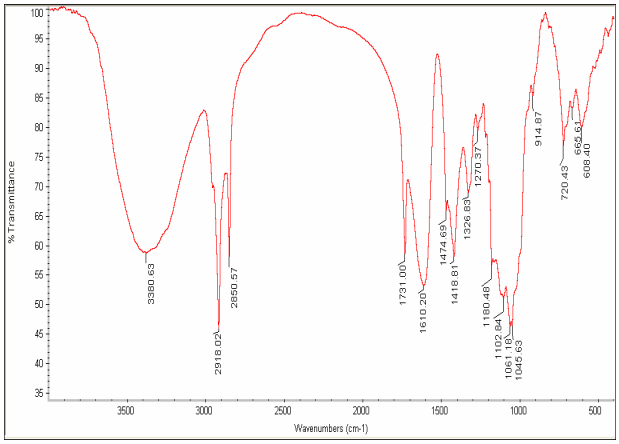
a



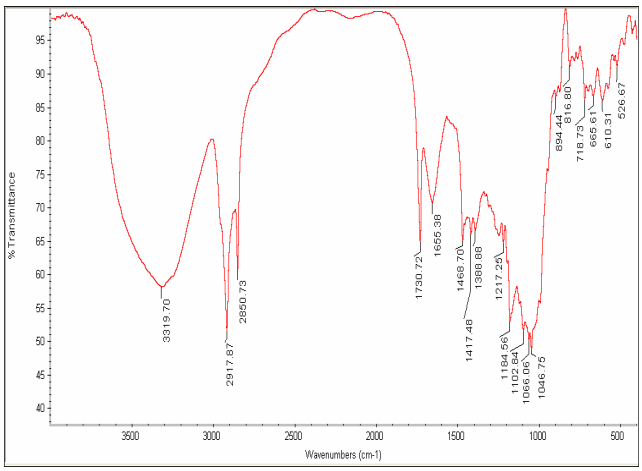
b



c



d



e

Fig 2 Investigation of FTIR samples in 5 samples a, b, c, d, e

پیک عدد موج‌های ۱۶۱۲ و ۱۴۲۵ بر سانتی‌متر، نشان‌دهنده گروه‌های کربوکسی‌متیلی جذب شده بر روی ساختار سلولز می‌باشند که این پیک‌ها نسبت به پیک کربوکسیلی تنها، دارای شدت بیشتری می‌باشند که به دلیل متیل متصل به گروه

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-10-12]
[DOR: 20.1001.1.20088787.1401.19.131.29.0]
[DOI: 10.22034/FSCT.19.131.373]

کربوکسیلی می‌باشود یعنی این عدد موج‌ها با شدت زیاد تاییدیه‌ایی بر استخلاف گروه کربوکسی‌متیلی به جای گروه هیدروکسیلی ساختار سلولز می‌باشند.

۳-۷-ویسکوزیته محصول

محلول ۳٪ وزنی ۵ نمونه که شامل ۳ تکرار از CMC تولیدی (نمونه a, b, c)، CMC تولیدی از سلولز تجاری (نمونه d) و CMC تجاری (نمونه e)، تهیه شد و پس از اندازه‌گیری ویسکوزیته آن با ویسکومتر بروکفیلد، نتایج به شرح جدول ۲ حاصل شد. نتیجه‌های ویسکوزیته نمونه‌های a, b, c در سه سرعت اندازه گیری شده دارای تفاوت معنا داری نیستند اما در نمونه e و d دلیل اختلاف نتیجه‌های ویسکوزیته مربوط به درجه بلورینگی سلولز آن و همچنین درجه پلیمریزاسیون سلولز منابع بر می‌شود که این اختلاف نتیجه‌ها در کارهای دیگر پژوهشگران نیز به فراوانی دیده شده است.

Table 2 Viscosity of the samples in 5 samples a, b, c, d, e

3% solution CMC 25° C	Viscosity Speed 50 rpm	Viscosity Speed 100 rpm	Viscosity Speed 150 rpm
a)	347/93	214/75	137/97
b)	233/52	210/96	133/85
c)	324/63	204/31	122/54
d)	394/51	260/38	197/75
e)	455/60	355/20	206/40

٤-نتیجه گیری

در این پژوهش با توجه به فراوانی هسته خرما در ایران و عدم استفاده مناسب از آن، هسته خرما به عنوان منبع سلولزی مدنظر قرار گرفت و آنالیز شد که حاوی حدود ٦٣ درصد سلولز بود که مقدار قابل توجهی است و آن را از این لحاظ، هم‌رده با درختان قرار می‌دهد. سپس جهت جداسازی و خالص‌سازی اجزاء پودر هسته خرما با مصرف کمینه مواد شیمیایی و کمترین افت در محتوای سلولزی آن، استفاده شد. از آنجایی که سلولز به دلیل عدم انحلالش در آب و اکثر حلال‌های آلی دارای کاربردهای محدودی است برای افزایش کاربردهای آن فرآیند کربوکسی متیل دار کردن با استفاده از روش اتری کردن ویلیامسون بر روی سلولز جهت تولید محصول CMC با دامنه کاربرد به مراتب بالاتر، انتخاب شد. همچنین نتایج بهینه سازی عوامل مرحله کربوکسی متیل‌دار کردن در راستای به حداکثر رسانیدن DS و درجه خلوص و بازده محصول تولیدی CMC به شرح جدول ۳ حاصل شد که آزمایش شماره ۱ با توجه به پیشنهاد نرم افزار به عنوان نقطه بهینه انتخاب شد و آزمایش مربوط به آن در آزمایشگاه و با سه تکرار انجام گرفت که نتایج به شرح جدول ٤ حاصل شد و همان طور که از نتایج جدول پیداست، نتایج مدل پیش‌بینی‌گر تطابق خوبی با نتایج آزمایشگاهی دارد و نتایج مربوط به آن‌ها دارای اختلاف ناچیزی می‌باشد.

Table 3 Optimum points obtained from the software for carboxymethylation

Test Number	NaOH concentration (gr per dl)	SMCA to cellulose (gr per gr)	Temperature (centigrade)	Time (minutes)	The amount of Optimal
1	29/799	1/000	67/915	157/646	0/966
2	29/736	1/000	67/964	157/587	0/966
3	29/804	1/000	67/782	157/175	0/966
4	29/878	1/000	68/079	158/506	0/966
5	29/806	1/000	68/202	158/702	0/966
6	29/793	1/000	67/556	156/290	0/966
7	29/627	1/000	67/928	157/081	0/966
8	29/592	1/000	67/698	155/999	0/966
9	29/664	1/000	68/070	157/494	0/966
10	29/517	1/000	68/165	157/420	0/966
11	30/060	1/000	68/061	158/986	0/966
12	30/049	1/000	68/165	157/420	0/966
13	29/602	1/000	68/061	157/986	0/966
14	29/789	1/000	67/540	160/136	0/966
15	29/549	1/000	67/503	155/052	0/966
16	30/085	1/000	67/305	156/290	0/966
17	29/493	1/000	68/626	158/941	0/966
18	30/039	1/001	68/684	157/504	0/966
19	29/746	1/001	67/240	154/781	0/966
20	29/839	1/002	67/356	155/356	0/966

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-10-12]
[DOR: 20.1001.1.20088787.1401.19.131.29.0]
[DOI: 10.22034/FSCT.19.131.373]

Table 4 Comparison of laboratory results and model results at the optimal point

Results	DS	Degree of purity	Yield
Laboratory	0.97-0.96-0.97	97.82-97.73-97.99	166.54-166.21-166.80
Predictive model	0.953	98.159	166.710

مطالعه سه شاخص درجه استخلاف، درجه خلوص و بازده با آزمون‌های SEM، FTIR و ویسکوزیته به منظور بررسی کیفیت مورفولوژی و رئولوژی کربوکسی متیل سلولز انجام شد. پس از فرآیند کربوکسی متیل‌دار کردن در جهت بررسی ساختار کربوکسی متیل سلولز از SEM استفاده شد، که حذف ناخالصی‌های سطحی الیاف و شکل کروی متورم الیاف نشان دهنده مناسب بودن روش استفاده شده برای تهیه CMC بوده است. در جهت مشخص نمودن پیوندهای موجود در CMCاز طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز استفاده شد که پیک‌های موجود در عدد موج‌های ۱٤۲۵ و ۱٦۱۲ بر سانتی‌متر، جایگزینی‌های گروه کربوکسی متیلی به جای گروه هیدروکسیلی ساختار سلولز در CMC را تایید می‌کند.

۵-تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله بدینوسیله از سازمان صنایع کوچک و شرکت شهرک‌های صنعتی خراسان رضوی که با حمایت مالی از پایان نامه، ما را در انجام این تحقیق یاری کردند، صمیمانه تشکر می‌کنند.

٦-منابع

[1] Zhou R, Mo Y, Li Y, Zhao Y. (2008). Quality and internal characteristics of Huanghua pears (Pyrus pyrifolia Nakai, cv. Huanghua) treated with different kinds of coatings during storage. *Postharvest. Biol Technol.* 49(1):171–179.

[2] Boonmee A. (2012). Hydrolysis of various thai agricultural biomasses using the crude enzyme from Aspergillus aculeatus iizuka FR60 isolated from soi .*Brazilian Journal of Microbiology*. 43(2): 456-466.

[3] Adinugraha M.P, Marseno D.W. (2005). Synthesis and characterization of sodium carboxymethylcellulose from cavendish banana pseudo stem (Musa cavendishii LAMBERT). *Carbohydr. Polym.* 62(2):164–169.

[4] Stewart D. (2008). Lignin as a Base Material for Materials Applications: Chemistry. *Application and Economics, Ind. Crops Prod.* 27(2): 202–207.

[5] Al-Qarawi A, Abdel-Rahman H, Mousa H, Ali B, ElMoug. S. (2008). Nephroprotective action of Phoenix dactylifera. in gentamicin-induced nephrotoxicity. *Pharmaceutical Biology*. 46:227-230.

[6] Boukouada M, Yousfi M. (2009). Phytochemical study of date seeds lipids of three fruits (Phoenix dactylifera L) produced in Ouargla region. *Annales de la Faculté des Sciences et Sciemces de I'Ingénieur*. 1: 66-74.

[7] Al Harthi. S.S., Mavazhe, A. Al Mahroqi, H. Khan, S.A. (2015). Quantification of phenolic compounds, evaluation of physicochemical properties and antioxidant activity of four date (*Phoenix dactylifera L.*) varieties of Oman. *Journal of Taibah University Medical Sciences.* 10(3):346-352.

[8] Ahmed Y, Taiseer M. (2018). Synthesis and Characteristic of Carboxymethyl Cellulose from Baobab (Adansonia Digitata L.) Fruite Shell. *International Journal of Engineering and Applied Sciences*. 5(12):2394-3661.

[9] Fink P, Walenta E, Kunze J, Mann G. (1995). Cellulose and cellulose derivatives: physico-chemical aspects and industrial applications. In: J.F Kennedy, G.O. Phillips, P.A. Williams and L. Piculell, eds.. Cambridge: Woodhead Publ. Ltd. Pp:523-528.

[10] Hussein S, Alhadrami A, Khalil H. (1998). The use of dates and date pits in broiler starter and finisher diets. *Bioresource Technology*. 66:219-223.

[11] Karami M, Resalati H, Sarayan A, Dehghani M. (2017). Production of alpha-cellulose from bagasse and evaluation its characteristics. Wood and Forest Science and Technology Research. 24(3):183-196.

[12] Gutawa K, Willy T, Nikita R. (2015). Synthesis and characterization of sodium carboxymethyl cellulose from pod husk of Cacao (Theobroma cacao L.). International Journal of Food Science and Microbiology.

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-10-12]
[DOR: 20.1001.1.20088787.1401.19.131.29.0]
[DOI: 10.22034/FSCT.19.131.373]

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-10-12]

[DOR: 20.1001.1.20088787.1401.19.131.29.0]

[DOI: 10.22034/FSCT.19.131.373]

using response surface method. *Wood and paper science research in Iran*. 33(4):579-592.

[22] Amani H, Hassan Khah A, Talibnia F. (2015). Cellulose extraction and investigation of carboxymethyl cellulose production from several sources of agricultural waste. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*. 35(2):113-120.

[23] Mehdikhani H, Jalali Tarshizi H, Jafari Patroudi R, Mirshkaraei A. (2015). Production of carboxymethyl cellulose (CMC) from bagasse decolorized paper pulp and de-inked mixed office waste papers: identification and comparison of characteristics. *Wood and paper industries of Iran*. 7(3):311-321.

[24] Sophonputtanaphoca S, Chutong P, Cha-aim K, Nooeaid P. (2019). Potential of Thai rice straw as a raw material for the synthesis of carboxymethylcellulose. *International Food Research Journal*. 26(3): 969-978.

[25] Ibikunle A, Ogunneye L, Soga J, Sanyaolu N, Yussuf S. (2019). Food grade carboxymethyl cellulose preparation from African star apple seed (Chrysophyllum albidum) shells: optimization and characterization. Ife Journal of Science. 21(3):

[26] Youssif A, Taiseer H. (2018). Synthesis and Characteristic of Carboxymethyl Cellulose from Baobab (*Adansonia Digitata L.*) Fruit Shell. *International Journal of Engineering and Applied Sciences*. 12(5):2394-3661.

[27] Worapan P, Dechawat K, Poolai P. (2019). Production and Characterization of Carboxymethyl Cellulose from Orange Rind. *RMUTP Research Journal*. 13(1):127-138.

[28] Krassig H, Schurz J. (1986). Cellulose. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim, Germany: Wiley-VCH. 3(6):98-103.

[13] Klemm D, Philipp B, Heinze T, Heinze U, Wagwnknecht W. (2001). Comprehensive Cellulose Chemistry: Fundamentals and Analytical Methods. Vol.1. Wiley-VCH Verlag GmbH. PP:1,10,14,23,58.

[14] Amen-Chen C, Pakdel C Roy. (2001). Production of monomeric phenols by thermochemical conversion of biomass: a review. *Bioresour Technol*. 79(3):277–299.

[15] Besbes S, Blecker C, Deroanne C, Lognay G. (2005). Heating effects on some quality characteristics of date seed oil. *Food Chemistry*.;91:469- 476.

[16] Hameelinck N, Van Hooijdonk G, Faaij C. (2005). Ethanol from lignocellulosic biomass:techno-economic performance in short-, middle-and long-term. *Biomass and bioenergy*. 28(4):384–410.

[17] Arefian M, Hojjati. M, Tajzad I, Mokhtarzade A. (2020). A review of Polyvinyl alcohol/Carboxiy methyl cellulose (PVA/CMC) composites for various applications. Journal of Composites and Compounds. 2(3):69-76.

[18] Sitotaw W. (2011). Synthesis of Carboxymethyl cellulose from sugarcane bagasse. Doctoral dissertation, Addis Ababa University. PP:13-29.

[19] Azzaoui K, Mejdoubi E, Lamhamdi A. (2017). Preparation and characterization of biodegradable nanocomposites derived from carboxymethyl cellulose and hydroxyapatite. *Carbohydrate polymers*. 167:59-69.

[20] Abbasi R, Ariaei Monfared, Yousefi H, Satshani P, Saraiyan A. (2018). Production of nanocellulose as a material with high added value, from different parts of the palm tree. Green chemistry and sustainable technologies. 1(2):56-75.

[21] Kayani H, Resalati H, Sharifi H. (2017). Optimizing process variables of carboxymethyl cellulose production from alpha cellulose obtained from cotton linter

Journal of Food Science and Technology (Iran)

Homepage:www.fsct.modares.ir

Scientific Research

Optimization of Carboxymethylcellulose (CMC) production conditions from palm kernel

Mobasseri, S. P. [1], Mehraban Sangatash, M. [2*], Sabet Sarvestani, H. [3]

1. Department of Food Science and Technology, ACECR Kashmar Higher Education Institute, Kashmar, Iran.
2. Department of Food Quality and Safety, Food Science and Technology Research Institute, ACECR Khorasan Razavi Branch, Mashhad, Iran.
3. Department of Food Additives, Food Science and Technology Research Institute, ACECR Khorasan Razavi Branch, Mashhad, Iran.

ARTICLE INFO

Article History:

Received 2022/ 02/ 16
Accepted 2023/ 01/ 23

Keywords:

Palm kernel,
Sodium hydroxide,
Sodium monochloroacetic acid,
Cellulose,
Carboxymethylcellulose.

DOI: 10.22034/FSCT.19.131.373
DOR: 20.1001.1.20088787.1401.19.131.29.0

*Corresponding Author E-Mail:
mehraban@acecr.ac.ir

ABSTRACT

Palm kernel is one of the major agricultural wastes and industrial uses of dates. Palm kernels in Iran are often disposed of as waste or used for animal feed. In this research, this low value material was investigated and a product with a high purity value of carboxymethylcellulose was produced from it. Palm kernels contain about 63% cellulose. Cellulose along with hemicellulose and lignin are its main constituents, which form a strong fibrous structure. In this study, cellulose was extracted from palm kernel powder by treating sodium hydroxide and sodium chlorite. The extracted cellulose was converted to CMC using two processes: alkaline cellulose and ether cellulose. SEM was used to study the structure of CMC, which removed the surface impurities of the fibers and the swollen spherical shape of the fibers indicated the suitability of the method used. To identify the carboxymethyl groups substituted on cellulose, FTIR spectroscopy was used, which confirms the peaks in the wave numbers of 1425 and 1612 / cm. The optimization results showed that at a concentration of 29.799% sodium hydroxide, the weight ratio of sodium monochloroacetic acid to cellulose was 1, temprature 68 ° C and a reaction time of 158 min, the highest degree of substitution and purity and efficiency were obtained. It turns out that these highest degrees of extraction and degree of purity and efficiency are 0.97, 97.99 and 166.80%, respectively. Also, the viscosity of 3% CMC solution in water at 50 rpm was 347.93 ms.

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-10-12]
[DOR: 20.1001.1.20088787.1401.19.131.29.0]
[DOI: 10.22034/FSCT.19.131.373]