

## کارایی روش سطح پاسخ برای تعیین عوامل مؤثر بر فرایند تولید کربوکسی متیل سلولز از صنوبر

میلاذ پولادی<sup>۱</sup>، سید حسن شریفی<sup>۲\*</sup>، سید مجید ذبیح‌زاده<sup>۳</sup> و مصطفی نیکخواه دافچاهی<sup>۴</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران

۲- نویسنده مسئول، استادیار، گروه مهندسی چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران،

پست الکترونیک: h.sharifi@sanru.ac.ir

۳- دانشیار، گروه مهندسی چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران

۴- دانشجوی دکتری، گروه مهندسی چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران

تاریخ دریافت: فروردین ۱۳۹۸ تاریخ پذیرش: شهریور ۱۳۹۸

### چکیده

سلولز فراوان‌ترین پلیمر زیستی و دارای قابلیت و کاربردهای فراوانی است، از این رو برای انحلال‌پذیر کردن آن در بسیاری از حلال‌های تجاری نیاز است با انواع روش‌های مشتق‌سازی، ساختار سلولز اصلاح شود. مشتقات سلولزی سهم روبه‌رشدی در بازار فرآورده‌های سلولزی به خود اختصاص داده است و در صنایع متنوعی مانند بهداشتی، دارویی، غذایی و صنعتی کاربرد دارد. کربوکسی‌متیل‌سلولز یکی از مهمترین مشتقات اتری تجاری سلولز است. هدف از این پژوهش بررسی تبدیل آلفا- سلولز حاصل از گونه صنوبر دلتوئیدس به محصول سودمند و با ارزش افزوده بیشتر با نام کربوکسی‌متیل‌سلولز می‌باشد. برای بهینه‌سازی و بررسی اثر متقابل متغیرهای مختلف فرایند از روش پاسخ سطح بر مبنای طراحی مرکب مرکزی استفاده شد. برای مدل‌سازی فرایند، پارامترهای عملیاتی مهم از قبیل غلظت سود، نسبت منوکلرواستیک اسید به سلولز، دما و زمان اترسازی به‌عنوان متغیرهای مستقل و درجه استخلاف نمونه‌ها به‌عنوان پاسخ مطلوب مربوطه در نظر گرفته شدند. آنالیز واریانس و آنالیز سطح پاسخ برای ایجاد تابع بین متغیرها و پاسخ‌ها به‌کار برده شده و شرایط بهینه تبدیل تعیین گردید. نتایج نشان داد که بهترین مقدار ارائه شده در شرایط بهینه پیشنهادی نرم‌افزار برای درجه استخلاف، غلظت سود ۳۱ درصد، نسبت منوکلرواستیک اسید به سلولز ۱/۰۹، دمای اترسازی ۶۰ درجه سانتی‌گراد و زمان اترسازی ۱۵۷ دقیقه می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: صنوبر دلتوئیدس، آلفا سلولز، کربوکسی متیل سلولز، بهینه‌سازی، طراحی مرکب مرکزی.

### مقدمه

متنوع سلولز انحلال‌ناپذیری آن در بسیاری از موارد مزیت محسوب می‌شود، ولی برای تولید مشتقات سلولزی نیاز به انحلال‌پذیر کردن آن در حلال‌های تجاری با روش‌های مشتق‌سازی و اصلاح ساختار سلولز است (Ciolacu et al., 2011). مشتقات سلولزی از استری یا اتری کردن گروه‌های هیدروکسیل زنجیره سلولزی به‌دست می‌آیند. خمیر حل‌شونده، خمیری است که دارای ویژگی‌هایی

سلولز فراوان‌ترین پلیمر زیستی طبیعی و همچنین ترکیب اصلی الیاف گیاهی است که در انواع گیاهان از جمله پنبه، درختان و پسماندهای کشاورزی وجود دارد. مولکول سلولز در آب و حلال‌های رایج نامحلول است و حلالیت کم سلولز به پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی و بین مولکولی زنجیره‌های سلولزی بستگی دارد. با توجه به کاربردهای

آن در گستره ۵-۴ متغیر است (Mohanty et al., 2000). کربوکسی متیل سلولز کاربردهای متنوعی دارد که از این میان می‌توان به انواع شوینده‌ها، فراورده‌های غذایی (به‌عنوان کلوئید محافظ و به‌منظور ایجاد ظرفیت جذب آب، پایدارکننده و غیره)، پوشش کاغذ، صنایع رنگ، گل حفاری، صنایع داروسازی، صنایع نساجی و آرایشی بهداشتی و سرمایه‌گذاری اشاره کرد (Viera et al., 2007).

Golbaghi و همکاران (۲۰۱۷) سلولز موجود در باگاس نیشکر را استخراج کردند. آنان در پژوهش خود تأثیر عوامل عملیاتی از جمله غلظت سدیم هیدروکسید، دما و زمان انجام واکنش را روی درجه استخلاف نمونه‌ها با استفاده از روش پاسخ سطح بررسی کردند. نتایج آنان نشان داد که در غلظت قلیای ۲۸/۴٪، جرم مونوکلوکرواستیک اسید ۱/۱۴ گرم، دمای ۵۷/۸۵ درجه سانتی‌گراد و زمان واکنش ۴/۰۱ ساعت کربوکسی متیل سلولز دارای درجه استخلاف ۱/۰۸۵، بازده ۱۸۱/۳۰۲٪ و خلوص ۷۱/۶٪ است.

Shui و همکاران (۲۰۱۷) سنتز کربوکسی متیل سلولز با استفاده از سلولز رنگبری شده ذرت از طریق واکنش سلولز با NaOH و کلرواستیک اسید در دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد و به‌مدت یک و نیم ساعت را مورد مطالعه قرار دادند. بررسی‌ها نشان داد در وزن حلال بیش از ۲٪، ویسکوزیته محلول CMC، با افزایش غلظت حلال به صورت غیرخطی افزایش می‌یابد. Tasaso (۲۰۱۵) از برگ نخل، CMC با درجه استخلاف ۱/۱۱، درصد خلوص ۹۷/۳٪ و ویسکوزیته ۶۸۵ سانتی‌پواز تولید نمود.

آنالیز پاسخ سطح (RSM) روشی برای تعیین رابطه بین پارامترهای تجربی و مشاهدات است و به صورت مجموعه‌ای از روش‌های ریاضی و آماری برای بهبود، توسعه و بهینه‌سازی فرایندها با پیدا کردن رابطه صحیح بین پاسخ و مجموعه‌ای از متغیرهای مستقل است. از مزیت‌های این نوع مدل، تخمین مقادیر بهینه فاکتورها با کمترین تعداد آزمایش، صرفه‌جویی در مصرف مواد، کاهش زمان و هزینه و بررسی تأثیر متقابل متغیرها بر نتایج حاصل می‌باشد (Yi et al., 2011).

مانند درجه خلوص بالا، آلفا-سلولز زیاد (۹۰-۹۹٪)، همی سلولز (۲-۴٪)، لیگنین، مواد استخراجی و مواد معدنی کم می‌باشد (Köpcke et al., 2010). این نوع خمیر به‌عنوان ماده اولیه در تولید مشتقات سلولزی مختلفی مانند استات، سلوفان، اتیل سلولز و رایون استفاده می‌شود (Sixta et al., 2013). مشتقات سلولزی فراورده‌هایی مقاوم، تجدیدپذیر، با قابلیت بازیافت، سازگار با محیط‌زیست و قابل استفاده در کاربردهای مختلف هستند. با تولید مشتقات سلولزی، گستره کاربردی وسیعی از فرصت‌ها و کاربردهای جدید ایجاد می‌شود.

مواد اولیه سلولزی مورد استفاده در تولید مشتقات سلولزی، عمدتاً مبتنی بر چوب جنگلی و پنبه است، ولی استفاده از این دو منبع ماده اولیه با چالش‌ها و محدودیت‌هایی همانند تخریب جنگل‌ها و نیز کاهش سطح زیرکشت پنبه به دلیل عوامل اقلیمی و اقتصادی مواجه است. در نتیجه امروزه یکی از مهمترین راهکارهای جلوگیری از تخریب جنگل‌ها و رفع مشکل کمبود منابع الیاف لیگنوسلولزی، کاشت و بهره‌برداری از درختان تند رشد مانند صنوبر است.

صنوبرها از نظر رده‌بندی گیاهی، متعلق به جنس صنوبر و خانواده بیدیان می‌باشند. چوب صنوبرها در صنایع کبریت‌سازی، نئویان، تخته فیبر، جعبه‌سازی و غیره استفاده می‌شود (Mehdikhani et al., 2014). میزان رشد این درختان ۱۵-۱۰ برابر درختان جنگلی است، در نتیجه از دوره بهره‌برداری کوتاه‌تری برخوردار است. صنوبرها در شرایط اقلیمی مختلف قابل کشت و سازگار می‌باشند. از این رو، فعالیت‌های پژوهشی بر روی این درختان قابل توجه و دارای اهمیت می‌باشد (Nikkhah & Resalati, 2015).

کربوکسی متیل سلولز مولکولی خطی، یونی، بدون بو و مزه بوده و با توجه به درجه خلوص، رنگ آن از سفید تا کرم رنگ متغیر است (Zohoorian Mehr, 2006). به‌علت دارا بودن گروه کربوکسیلات‌سدیم، کربوکسی متیل سلولز پلی‌الکترولیتی است که با توجه به درجه استخلاف، اسیدیته

درجه سانتی‌گراد و زمان واکنش ۲۲۵-۴۵ دقیقه تنظیم گردید. خالص‌سازی CMC از طریق هم‌زدن در محلول متانول انجام شد. بعد چند دقیقه استیک اسید خالص برای خنثی‌سازی به مخلوط اضافه گردید. در ادامه مخلوط با ۴۰ میلی‌لیتر اتانول ۷۰٪ و بعد با متانول خالص برای حذف نمک‌های ناخواسته شستشو داده شد. در پایان CMC در آون با دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک شد (Golbaghi et al., 2017).

### ویژگی‌های CMC

#### تعیین رطوبت

رطوبت مطابق با استاندارد ASTM D1439-03 و با استفاده از رابطه (۱) تعیین گردید.

$$(1) \quad \text{وزن خشک} - \text{وزن تر} \\ \text{درصد رطوبت} = \frac{\text{وزن تر}}{\text{وزن خشک}} \times 100$$

#### محاسبه درجه استخلاف (DS)

۰/۵ گرم کربوکسی‌متیل سلولز بر مبنای وزن خشک به مدت ۲۰-۱۵ دقیقه در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد. خاکستر نمونه در دسیکاتور قرار گرفت تا به دمای اتاق برسد. سپس ۶ میلی‌لیتر آب‌جوش دیونیزه به آن اضافه شد تا خاکستر کاملاً حل شود. محلول حاصل با اسید سولفوریک ۰/۱ نرمال تیترا شد تا pH محلول به ۴/۴ برسد. با استفاده از رابطه (۲) درجه استخلاف کربوکسی‌متیل سلولز محاسبه گردید (Almlöf et al., 2013).

#### طراحی مرکب مرکزی

به‌منظور بررسی تأثیر پارامترهای مهم سنتز از جمله غلظت سود، نسبت MCA به سلولز، دمای اترسازی و زمان لازم برای اترسازی بر روی DS، از روش طراحی آزمایش مرکب مرکزی استفاده شد. در جدول (۱) پارامترهای مستقل و حدود تعیین

هدف از این پژوهش، بررسی تبدیل آلفا- سلولز حاصل از چوب صنوبر به محصول ارزشمند و با ارزش افزوده بیشتر CMC می‌باشد. بهینه‌سازی پارامترهای فرایندی (غلظت سود، نسبت MCA به سلولز، دمای اترسازی و زمان اترسازی) با روش طراحی مرکب مرکزی (CCD) توسط نرم‌افزار Design Expert Version 7.3 انجام شده و درجه استخلاف (DS) نمونه‌ها به‌عنوان پاسخ مطلوب مربوطه در نظر گرفته شدند. داده‌های تجربی توسط یک مدل درجه دوم ارزیابی شد و به‌منظور معناداری پارامترها تحلیل آماری ANOVA انجام شد. تابع مطلوب برای تعیین شرایط عملیاتی بهینه استفاده شد.

#### مواد و روش‌ها

چوب صنوبر مورد استفاده در این تحقیق از مزرعه زراعت چوب دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری تهیه شد. پوست‌کنی و تهیه خرده‌چوب به‌صورت دستی انجام شد. خرده‌چوب‌ها به‌طور میانگین دارای ۳-۵ سانتی‌متر طول، ۳-۲/۵ سانتی‌متر پهنا و ۱-۱/۷ سانتی‌متر ضخامت بودند. خرده‌چوب‌ها هواخشک شده و مقدار رطوبت آنها طبق استاندارد T258 om-11 محاسبه شد.

#### سنتز کربوکسی‌متیل سلولز

۱ گرم آلفا سلولز حاصل از فرایند سودا-آنتراکینون پیش استخراج اسیدی شده (Nikkhah & Resalati, 2015) را با ایزوپروپانول به نسبت ۱ به ۲۰ مخلوط کرده و بعد ۴ میلی‌لیتر محلول NaOH (۱۰٪-۵۰٪) به‌صورت قطره‌قطره طی ۳۰ دقیقه در حال هم‌زدن به محلول اضافه گردید. عمل هم‌زدن به مدت ۱ ساعت دیگر در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد برای تشکیل سلولز قلیایی انجام شد. سپس منوکلرواستیک اسید (MCA) با نسبت‌های مختلف نسبت به سلولز (۱/۵-۰/۵) در ۲۰ میلی‌لیتر محلول ایزوپروپانول حل گردید. محلول حاصل به‌صورت قطره‌ای به محلول قبلی در مدت ۱۵ دقیقه تحت هم‌زدن اضافه شد. دمای واکنش بین ۳۰-۷۰

$$n_e = 2^k + 2k + n_c \quad (3)$$

که  $k$  تعداد فاکتورهای فرایندی و  $n_c$  تکرار برای نقطه مرکزی است. این ۴ پارامتر فرایندی با پنج سطح ۰، ۱، -۱ و  $\pm\alpha$  کدگذاری شده‌اند و  $\alpha$  از طریق معادله (۴) محاسبه شد.

$$\alpha = (2^k)^{\frac{1}{4}} \quad (4)$$

پنج سطح برای هر فاکتور فرایندی از روش CCD در جدول ۱ ارائه شده است. نقطه مرکزی شش بار بررسی شد.

شده برای آنها در این مطالعه آورده شده است. تعداد کل آزمایش‌ها برای این مطالعه از رابطه (۳) محاسبه شد.

$$DS = \frac{0.162 \left( \frac{0.1b}{G} \right)}{1 - 0.08 \left( \frac{0.1b}{G} \right)} \quad (2)$$

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

جدول ۱- پارامترهای مستقل و حدود تعیین شده برای آنها در روش طراحی مرکب مرکزی

عامل‌ها	پارامترهای مستقل	حدود متغیرها		
		$+\alpha$	$-\alpha$	حد بالا
A	غلظت سود (درصد)	۵۰	۱۰	۴۰
B	به سلولز MCA نسبت	۱/۵	۰/۵	۱/۲۵
C	( $^{\circ}C$ دمای اترسازی)	۷۰	۳۰	۶۰
D	زمان اترسازی (دقیقه)	۲۲۵	۴۵	۱۸۰

یک معادله رگرسیون چندجمله‌ای درجه دوم برای ارتباط پاسخ‌ها به صورت تابعی از فاکتورها با معادله (۵) محاسبه شد.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{i < j} \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (5)$$

مختلف می‌باشد. جدول ۲ مقادیر DS تجربی و DS پیش‌بینی شده توسط طراحی آزمایش بر اساس متغیرهای اصلی را نشان می‌دهد. DS به وسیله معادله (۳-۲) محاسبه گردیده است. تمامی آزمایش‌ها دو بار تکرار شده و مقادیر میانگین در جدول ۲ آورده شده است.

که  $Y$  پاسخ مدل،  $k$  تعداد پارامترهای فرایندی،  $\beta_{ij}$ ،  $\beta_j$ ،  $\beta_0$  و  $\beta_{jj}$  به ترتیب ضریب برهم‌کنش، ضریب اثر خطی، ضریب اثر درجه دوم و ضریب ثابت‌اند (Sharifi et al., 2018).

پاسخ سیستم، DS نمونه‌های سنتز شده در شرایط

جدول ۲- طراحی آزمایش به روش طرح مرکب مرکزی و خروجی واکنش بر روی DS نمونه‌ها

DS		D	C	B	A	شماره نمونه
پیش‌بینی شده	واقعی					
۰/۳۹۹	۰/۳۷۵	۱۳۵	۵۰	۱	۱۰	CMC-1
۰/۶۸۱	۰/۶۵	۱۸۰	۴۰	۰/۷۵	۲۰	CMC-2
۰/۸۷۱	۰/۷۹	۱۸۰	۶۰	۰/۷۵	۲۰	CMC-3
۰/۷۱۳	۰/۷	۹۰	۶۰	۰/۷۵	۲۰	CMC-4
۰/۴۹۹	۰/۴۵	۹۰	۴۰	۰/۷۵	۲۰	CMC-5
۰/۷۳۸	۰/۷۴	۹۰	۶۰	۱/۲۵	۲۰	CMC-6
۰/۶۴۲	۰/۵۵	۱۸۰	۴۰	۱/۲۵	۲۰	CMC-7
۰/۸۰۴	۰/۷۲	۱۸۰	۶۰	۱/۲۵	۲۰	CMC-8
۰/۵۵۳	۰/۵۹	۹۰	۴۰	۱/۲۵	۲۰	CMC-9
۰/۴۸۲	۰/۴۷	۱۳۵	۵۰	۰/۵	۳۰	CMC-10
۱/۰۱۵	۰/۹۷	۱۳۵	۵۰	۱	۳۰	CMC-11
۱/۰۱۵	۰/۹۸	۱۳۵	۵۰	۱	۳۰	CMC-12
۱/۰۱۵	۰/۹۹	۱۳۵	۵۰	۱	۳۰	CMC-13
۱/۰۱۵	۱/۰۰	۱۳۵	۵۰	۱	۳۰	CMC-14
۱/۰۱۵	۰/۹۷	۱۳۵	۵۰	۱	۳۰	CMC-15
۰/۷۳۹	۰/۶۵	۴۵	۵۰	۱	۳۰	CMC-16
۱/۰۹	۱/۰۴	۱۳۵	۷۰	۱	۳۰	CMC-17
۰/۷۵۷	۰/۷۵	۱۳۵	۳۰	۱	۳۰	CMC-18
۱/۰۱۵	۰/۹۷	۱۳۵	۵۰	۱	۳۰	CMC-19
۱/۰۱۸	۱/۰۵	۲۲۵	۵۰	۱	۳۰	CMC-20
۰/۸۳۵	۰/۷۹	۱۳۵	۵۰	۱/۵۰	۳۰	CMC-21
۰/۶۴۴	۰/۵۶	۱۸۰	۴۰	۰/۷۵	۴۰	CMC-22
۰/۶۰۰	۰/۶۱	۹۰	۶۰	۰/۷۵	۴۰	CMC-23
۰/۴۳	۰/۴۴	۹۰	۴۰	۰/۷۵	۴۰	CMC-24
۰/۷۹۱	۰/۶۸	۱۸۰	۶۰	۰/۷۵	۴۰	CMC-25
۰/۸۵	۰/۸۴	۹۰	۴۰	۱/۲۵	۴۰	CMC-26
۱/۰۹	۱/۰۵	۱۸۰	۶۰	۱/۲۵	۴۰	CMC-27
۰/۹۹۳	۰/۹۶	۹۰	۶۰	۱/۲۵	۴۰	CMC-28
۰/۹۷۱	۰/۹۲	۱۸۰	۴۰	۱/۲۵	۴۰	CMC-29
۰/۶۱۶	۰/۵۸	۱۳۵	۵۰	۱	۵۰	CMC-30

است؛ بنابراین می‌توان با استفاده از این نتایج تأیید نمود که حدود ۹۷٪ از مقادیر توسط معادله ارائه شده پیش‌بینی می‌گردد.

نتایج مطابق جدول ۳ نشان می‌دهند که مدل درجه دوم بیشینه مقدار Adjusted R<sup>2</sup> و Predicted R<sup>2</sup> را داراست و از سویی مقدار متغیر R<sup>2</sup> آن برابر ۰/۹۷۳۳ به دست آمده

جدول ۳- نتایج آماری مدل‌های ارائه شده برای تخمین میزان DS

منبع	انحراف استاندارد	R <sup>2</sup>	Adjusted R <sup>2</sup>	Predicted R <sup>2</sup>	PRESS
خطی	۰/۱۸	۰/۳۸۲۹	۰/۲۸۴۲	۰/۱۴۹۶	۱/۰۶
2FI	۰/۱۸	۰/۵۰۱۹	۰/۲۳۹۷	۰/۱۰۹۳	۱/۱۱
درجه ۲	۰/۰۴۷	۰/۹۷۳۳	۰/۹۴۸۳	۰/۸۴۸۹	۰/۱۹

ارائه شده در جدول ۴ توسط مقادیر F و P بررسی گردیده است. نتایج به روشنی نشان می‌دهند که DS تحت تأثیر متغیرهای انتخاب شده برای این مطالعه می‌باشد.

آنالیز ANOVA برای بررسی میزان تأثیر عامل‌های سنتز و تأثیر متقابل هر یک به کار برده شده است. جدول ۴ نتایج این آنالیز را نشان می‌دهد. تأثیر هر یک از عامل‌های

جدول ۴- آنالیز واریانس (ANOVA) برای DS با کمک روش طراحی مرکب مرکزی

منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	مقدار F	مقدار P
مدل	۱/۲۱	۱۴	۰/۰۸۷	۳۹/۰۳	<۰/۰۰۰۱
- غلظت سود (درصد) A	۰/۰۶۸	۱	۰/۰۶۸	۳۰/۷۴	<۰/۰۰۰۱
B- نسبت MCA به سلولز	۰/۱۹	۱	۰/۱۹	۸۵/۱۴	<۰/۰۰۰۱
C- دمای اترسازی (°C)	۰/۱۴	۱	۰/۱۴	۶۲/۸۴	<۰/۰۰۰۱
D- زمان اترسازی (دقیقه)	۰/۰۸۱	۱	۰/۰۸۱	۳۶/۲۶	<۰/۰۰۰۱
AB	۰/۱۴	۱	۰/۱۴	۶۰/۸۲	<۰/۰۰۰۱
AC	$۱/۸۰۶ \times ۱۰^{-۲}$	۱	$۱/۸۰۶ \times ۱۰^{-۲}$	۰/۸۱	۰/۳۸۱۳
AD	$۱/۰۵۶ \times ۱۰^{-۲}$	۱	$۱/۰۵۶ \times ۱۰^{-۲}$	۰/۴۸	۰/۵۰۰۹
BC	$۷/۵۶۳ \times ۱۰^{-۴}$	۱	$۷/۵۶۳ \times ۱۰^{-۴}$	۰/۳۴	۰/۵۶۸۲
BD	$۸/۵۵۶ \times ۱۰^{-۳}$	۱	$۸/۵۵۶ \times ۱۰^{-۳}$	۳/۸۵	۰/۰۶۸۵
CD	$۱/۰۵۶ \times ۱۰^{-۲}$	۱	$۱/۰۵۶ \times ۱۰^{-۲}$	۰/۴۸	۰/۵۰۰۹
A <sup>2</sup>	۰/۴۴	۱	۰/۴۴	۲۰۰/۱۶	<۰/۰۰۰۱
B <sup>2</sup>	۰/۲۲	۱	۰/۲۲	۹۸/۲۱	<۰/۰۰۰۱
C <sup>2</sup>	۰/۰۱۴	۱	۰/۰۱۴	۶/۴۹	۰/۰۲۲۳
D <sup>2</sup>	۰/۰۳۲	۱	۰/۰۳۲	۱۴/۴۲	۰/۰۰۱۸

بعد از آزمون ANOVA مشاهده گردید که عامل‌های A، B، C، D و تأثیر متقابل آنها A×B و همچنین A<sup>2</sup>، B<sup>2</sup> و C<sup>2</sup> بر روی D<sup>2</sup> تأثیر دارند. مدل نمایی نهایی استخراج شده به صورت زیر می‌باشد.

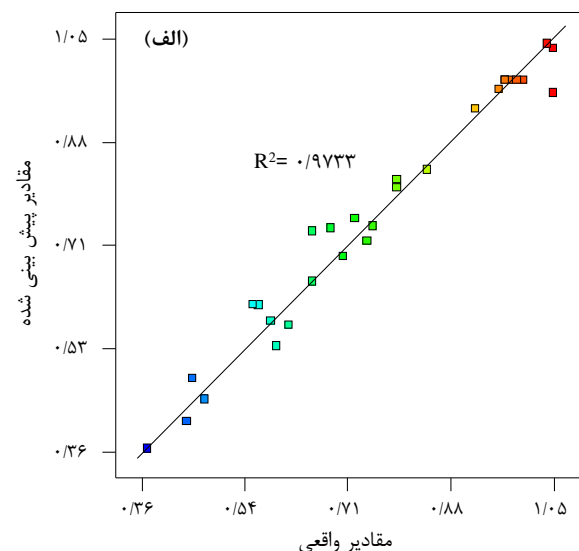
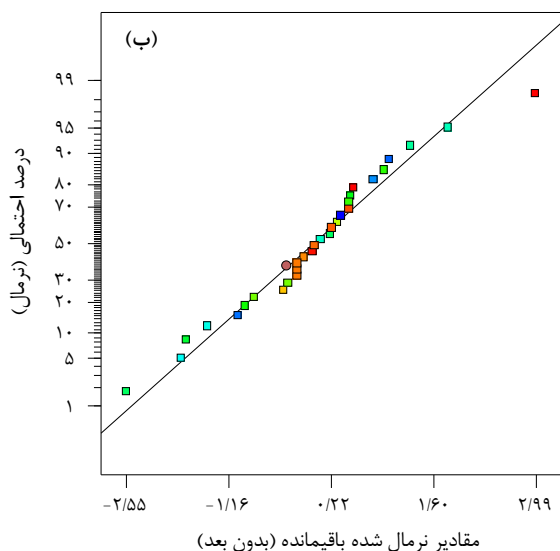
$$DS = -3.063 + 0.0478X_A + 2.52X_B + 0.0389X_C + 8.26 \times 10^{-3} X_D - 1.27 \times 10^{-3} X_A^2 - 1.4267X_B^2 - 2.29 \times 10^{-4} X_C^2 - 1.687 \times 10^{-5} X_D^2 + 0.0367X_A X_B - 1.063 \times 10^{-4} X_A X_C + 1.805 \times 10^{-5} X_A X_D - 2.75 \times 10^{-3} X_B X_C - 2.055 \times 10^{-3} X_B X_D - 1.273 \times 10^{-5} X_C X_D \quad (۶)$$

شکل ۱ (الف) نتایج DS محاسبه شده نمونه‌های سنتز شده را برحسب نتایج حاصل از پیش‌بینی معادله به دست آمده نشان می‌دهد. شکل ۱ (ب) نمودار احتمال نرمال - خطای پاسخ‌ها را نشان می‌دهد. این نمودار نشان‌دهنده نحوه پراکنده شدن خطاهاست. خطاها اختلاف بین مقادیر واقعی و مقادیر پیش‌بینی شده پاسخ‌ها توسط مدل هستند.

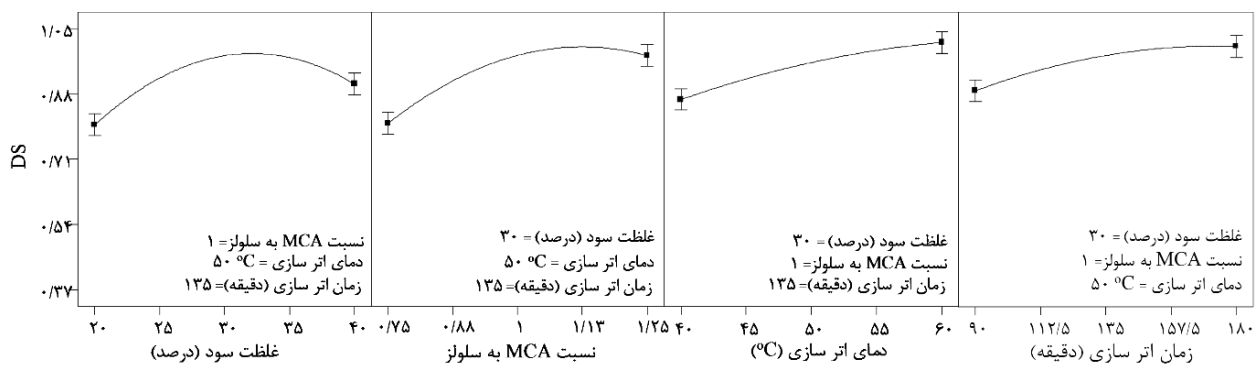
بر اساس داده‌های ارائه شده در جدول ۴، شکل ۲ نمودار تأثیر میانگین هر یک از متغیرها را نشان می‌دهد. در این مطالعه سیستم زمانی بهینه می‌گردد که خروجی بالاترین مقدار را داشته باشد. از روی شکل به وضوح مشخص است که هر چهار متغیر تأثیر مثبت بر روی DS دارند و در این بین نسبت MCA به سلولز بیشترین تأثیر را دارد.

که در این معادله Xi نشان‌دهنده مقادیر واقعی برای عوامل A، B، C و D می‌باشد. علامت مثبت ضرایب رگرسیون پیش‌بینی شده از مدل طرح مرکب مرکزی، به مفهوم تأثیر مستقیم متغیرهای مستقل بر متغیر پاسخ و علامت منفی مدل به مفهوم تأثیر غیرمستقیم متغیرهای مستقل بر متغیرهای پاسخ بود. همچنین مقدار ضرایب نشان‌دهنده این است که آن متغیر مستقل بیشترین تأثیر را بر مقدار متغیر پاسخ دارد (Fan et al., 2008).

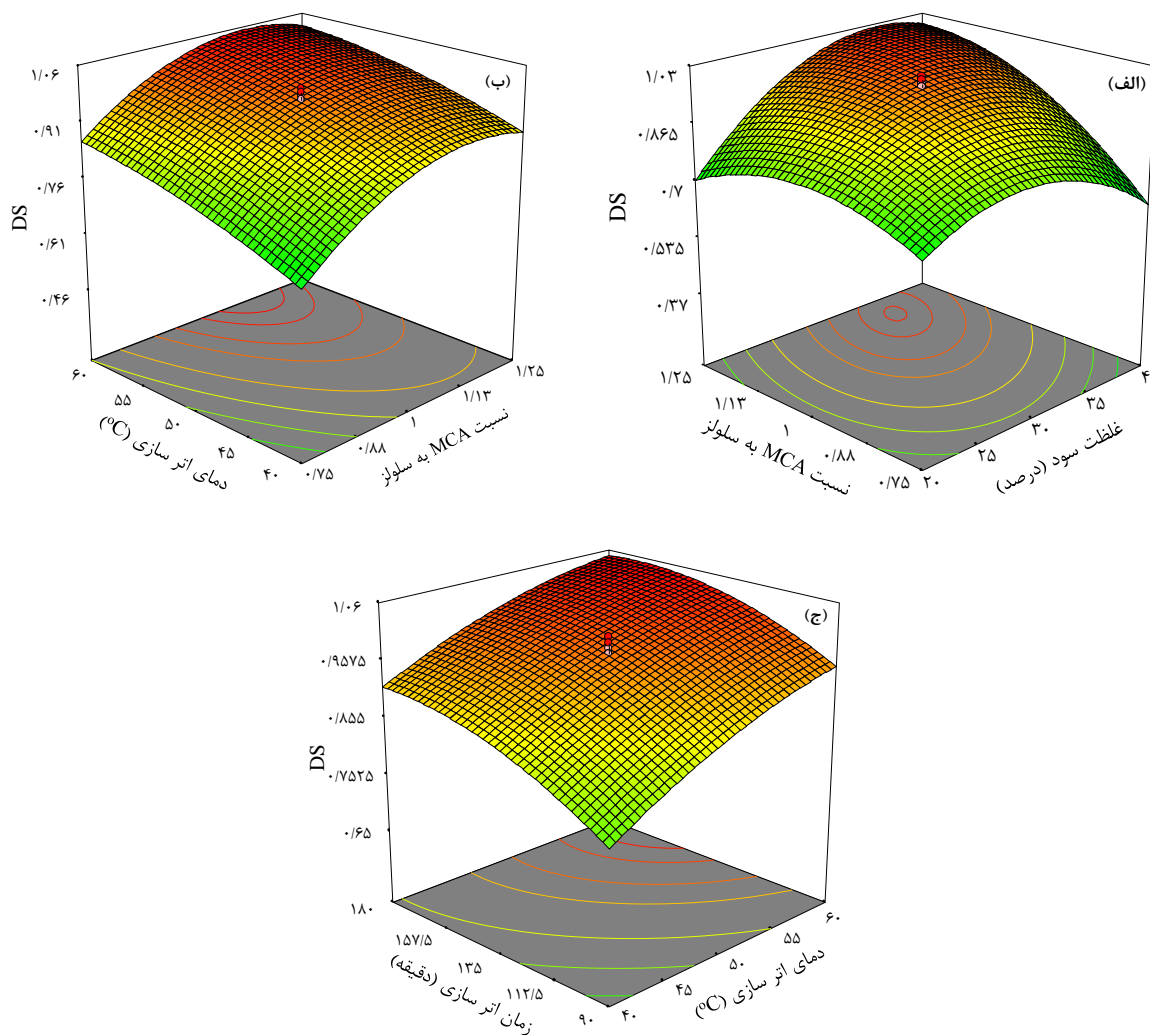
بر اساس معادله ارائه شده پارامتر نسبت MCA به سلولز بالاترین تأثیر خطی مثبت را در بین متغیرها دارا بوده، همچنین نسبت MCA به سلولز و غلظت سود، بالاترین تأثیر متقابل مثبت را بر روی DS نمونه‌ها دارد (مطابق با مقادیر F).



شکل ۱- مقادیر آزمایشگاهی برحسب مقادیر مدل ارائه شده برای DS و نمودار احتمال نرمال-خطای پاسخ برای مدل تعیین DS



شکل ۲- تأثیر میانگین عامل‌های اصلی بر روی DS



شکل ۳- نمای سه‌بعدی و سطحی پاسخ خروجی نمونه‌های CMC برای DS



برحسب عامل‌های مورد نظر برای بیشینه DS نیز می‌توان استفاده نمود. به منظور تأیید درستی معادله پیش‌بینی، آزمایش‌هایی انجام شده‌است که جدول ۵ نتایج آن را نشان می‌دهد.

نقشه‌های سه‌بعدی و سطوح متناظر بر اساس مدل تابع چند جمله‌ای به منظور تحلیل اثر پارامترهای عملیاتی بر روی پاسخ رسم شده‌اند. این شکل‌ها می‌توانند در فهم اثرهای متغیرهای مستقل انتخاب شده مفید باشند. در ضمن از این شکل‌ها برای مشخص کردن بهترین شرایط سنتز

جدول ۵- مقایسه مقادیر تجربی و پیش‌بینی شده توسط معادله ارائه شده برای تعیین DS

شماره آزمایش	غلظت سود (درصد)	نسبت MCA به سلولز	دمای اثر سازی (°C)	زمان اثر سازی (دقیقه)	DS		خطا (%)
					واقعی	پیش‌بینی شده	
۱	۱۵	۰/۶	۴۰	۱۵۰	۰/۴۱	۰/۳۹۵	۳/۶۶
۲	۳۰	۱	۳۵	۱۵۰	۰/۸۸۵	۰/۸۶۱	۲/۷
۳	۴۰	۱/۱	۴۵	۲۰۰	۰/۹۸۴	۰/۹۹۲	۱/۸۳

#### بحث

عاملی هیدروکسیل ساختار سلولز آماده واکنش‌پذیری و استخلاف با دیگر گروه‌های عاملی می‌شوند. مقادیر کم غلظت قلیا، باعث واکنش‌دهی کم و فعالیت نامناسب گروه‌های هیدروکسیل سلولز شده و همچنین مقدار مربوط به DS آن ناچیز است. به طوری که با افزایش بیشتر غلظت قلیا نیز اثرهای مشابهی وجود دارد که به واکنش جانبی و همچنین شکستن حلقه‌های سلولزی در غلظت بالای آن مربوط می‌شود (Shui et al., 2017).

با افزایش نسبت MCA به سلولز در محیط واکنش، استخلاف گروه‌های کربوکسی متیل به جای گروه‌های هیدروکسیل ساختار سلولز متورم افزایش می‌یابد. از سویی افزایش بیشتر نسبت وزنی MCA به سلولز، منجر به کاهش بازده می‌شود. زیرا امکان تولید محصول جانبی سدیم گلیکولات در مقادیر بیشتر MCA افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر، با افزایش مقدار MCA امکان تولید محصول جانبی نیز افزایش می‌یابد و واکنش تولید محصول جانبی غالب خواهد شد (Moussa et al., 2019).

مطابق با شکل ۳ (الف)، با افزایش غلظت NaOH و نسبت MCA به سلولز، DS افزایش می‌یابد که این اثر به این دلیل است که مقدار NaOH منجر به تشکیل قلیا سلولز

مقدار p-value برای مدل درجه دوم ارائه شده کمتر از ۰/۰۵ می‌باشد که تأیید می‌کند مدل ارائه شده می‌تواند به خوبی نتایج آزمایشگاهی را پیش‌بینی نماید. مقادیر بالای ضریب تعیین و ضریب تعیین تعدیل یافته نشان می‌دهند که مدل انطباق بسیار خوبی با نتایج تجربی دارد. همانطور که در شکل ۱ قابل مشاهده است، تجمع نقاط در اطراف خط وسط نشان می‌دهد که نتایج تجربی با نتایج حاصل از معادله همخوانی خوبی دارد و معادله ارائه شده به خوبی نتایج را پوشش می‌دهد. مطابق با نتایج آنالیز ANOVA، نسبت MCA به سلولز مؤثرترین عامل بر روی DS با  $F=۸۵/۱۴$  و  $P<۰/۰۰۰۱$  است. افزایش دما و زمان، DS را افزایش می‌دهد. دما و زمان اثر تقریباً مشابهی بر افزایش DS دارند. افزایش دمای واکنش اتری کردن، امکان افزایش تعداد جایگزینی گروه‌های کربوکسی متیل به جای گروه‌های هیدروکسیل موجود در ساختار سلولز را بالا می‌برد (Ismail et al., 2010).

غلظت قلیا عامل مهمی در فرایند تولید CMC است که باید مقادیر بهینه آن تعیین گردد. نقش قلیا در واکنش تشکیل قلیا سلولز و واکنش‌دهی سلولز می‌باشد. از این رو، گروه‌های

یک حد مشخص، احتمال تشکیل محصول سدیم گلیکولایت را نیز بالا برده و بازده محصول را کاهش می‌دهد؛ بنابراین می‌توان با ترکیب اثر این دو پارامتر، شرایط بهینه‌ایی را انتخاب کرد که منجر به تولید محصولی با بیشترین بازدهی شود.

نتایج آزمایش‌های انجام شده برای درستی معادله پیش‌بینی (جدول ۶) تأیید می‌نماید که نتایج پیش‌بینی شده به خوبی با نتایج تجربی مطابقت دارد. شرایط بهینه پیشنهاد شده توسط نرم‌افزار برای بهترین مقدار ارائه شده برای DS غلظت سود ۳۱ درصد، نسبت MCA به سلولز ۱/۰۹، دمای اترسازی ۶۰ درجه سانتی‌گراد و زمان اترسازی ۱۵۷ دقیقه می‌باشد.

### منابع مورد استفاده

- Almlöf, H., Schenzel, K. and Germgård, U., 2013. Carboxymethyl cellulose produced at different mercerization conditions and characterized by NIR FT Raman spectroscopy and chemometric methods. *BioResources*, 8(2): 1918-1932.
- Ciolacu, D., Ciolacu, F. and Popa, V. I. 2011. Amorphous cellulose-structure and characterization. *Cellulose chemistry and technology*, 45(1-2): 13-21.
- Fan, G., Han, Y., Gu, Z. and Chen, D. 2008. Optimizing conditions for anthocyanin extraction from purple sweet potato using response surface methodology (RSM), *LWT- Food Science and Technology*, 41(1): 155-160.
- Golbaghi, L., Khamforoush, M. and Hatami, T. 2017. Carboxymethyl cellulose production from sugarcane bagasse with steam explosion pulping: Experimental, modeling, and optimization. *Carbohydrate polymers*, 174: 780-788.
- Ismail, N. M., Bono, A., Valintinus, A. C. R., Nilus, S. and Chng, L. M. 2010. Optimization of reaction conditions for preparing carboxymethyl cellulose. *Journal of Applied Sciences*, 10(21): 2530-2536.
- Köpcke, V., Ibarra, D., Larsson, P. T. and Ek, M. 2010. Optimization of treatment sequences for the production of dissolving pulp from birch kraft pulp. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 25(1): 31-38.
- Mehdikhani, H., Jalali, T. H., Jafari, P. S. and Mirshokraei, A. 2016. Carboxymethyl cellulose

مناسب‌تر و فعالیت بیشتر گروه‌های عاملی هیدروکسیل برای استخلاف بیشتر می‌شود. افزایش مقدار MCA امکان این استخلاف بیشتر را فراهم می‌کند. از سوی دیگر، با افزایش بیشتر غلظت NaOH و مقدار MCA، DS کاهش می‌یابد که علت آن امکان تولید بیشتر محصول جانبی سدیم گلیکولایت در رقابت با واکنش استخلاف است (Golbaghi et al., 2017). به نحوی که تا قبل از نقطه بهینه، واکنش کربوکسی‌متیل‌دار شدن غالب است و پس از نقطه بهینه، واکنش جانبی تولید سدیم گلیکولایت غالب می‌شود و مقدار زیادی از MCA را مصرف کرده و DS را کاهش می‌دهد. طبق گزارش Ye و همکاران (۲۰۱۸) افزایش غلظت قلیا بیشتر از نقطه بهینه، منجر به افزایش فعالیت تا حداکثر ظرفیت سلولز و کاهش DS می‌شود، از این‌رو امکان تولید محصول جانبی افزایش پیدا می‌کند.

مطابق با شکل ۳ (ب) درجه استخلاف با افزایش دما و زمان واکنش کربوکسی‌متیل‌دار شدن به صورت همسو افزایش می‌یابند. به طوری که دما و زمان بالاتر واکنش، منجر به تولید CMC با DS و بازده بالاتر می‌شود. طبق گزارش Ismail و همکاران (۲۰۱۰) امکان نفوذ و جذب واکنش‌گرها و مقدار استخلاف در دمای بالاتر و مدت‌زمان طولانی‌تر افزایش می‌یابد. همچنین شرایط دما و زمان واکنش بالاتر، محیط مناسب‌تری را برای واکنش کربوکسی‌متیل‌دار شدن یعنی استخلاف بهتر گروه‌های عاملی فراهم می‌آورد. پس از نقطه بهینه، مقادیر دما و زمان منجر به افزایش تولید محصول جانبی سدیم گلیکولایت و تخریب ساختار زنجیره سلولز و CMC می‌شوند، از این‌رو DS و بازده مقداری کاهش می‌یابند (Ye et al., 2018).

شکل ۳ (ج) نشان می‌دهد که در دماهای بالا، افزایش مقدار MCA مقدار بازده را کاهش داده است اما افزایش این نسبت در دماهای پایین منجر به افزایش بازده شده است. اگرچه دمای بالا منجر به افزایش استخلاف گروه‌های کربوکسی‌متیل به جای گروه‌های هیدروکسیلی موجود در قلیا سلولز می‌شود، اما در تحقیقات انجام شده توسط Yaacob و همکاران (۲۰۱۱) افزایش نسبت MCA بیشتر از

- sawdust/MgO nanobiocomposite. *Journal of Water and Environmental Nanotechnology*, 3(2): 157-172.
- Tasaso, P. 2015. Optimization of reaction conditions for synthesis of carboxymethyl cellulose from oil palm fronds. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 6(2): 101-104.
- Viera, R. G., Rodrigues Filho, G., de Assunção, R. M., Meireles, C. D. S., Vieira, J. G. and de Oliveira, G. S. 2007. Synthesis and characterization of methylcellulose from sugar cane bagasse cellulose. *Carbohydrate Polymers*, 67(2): 182-189.
- Yaacob, B., Amin, M. C. I. M., Hashim, K. and Bakar, B. A. 2011. Optimization of reaction conditions for carboxymethylated sago starch. *Iranian Polymer Journal*, 20(3): 195-204.
- Ye, H., Xu, S., Wu, S. and Chen, W. 2018. Optimization of Sodium Carboxymethyl Cellulose Preparation from Bagasse by Response Surface Methodology. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 381(1): 267-274.
- Yi, X. S., Shi, W. X., Yu, S. L., Li, X. H., Sun, N. and He, C. 2011. Factorial design applied to flux decline of anionic polyacrylamide removal from water by modified polyvinylidene fluoride ultrafiltration membranes. *Desalination*, 274(1-3): 7-12.
- Zohoorian Mehr, M.J. 2006. Cellulose and Cellulose Derivatives, *Polymer Society of Iran*, 38(2): 21-29.
- (CMC) preparation from mixed office wastepaper deinked and bleached bagasse pulps: characterization and comparison. *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 7(3): 321-327.
- Mohanty, A. K., Misra, M. A. and Hinrichsen, G. I. 2000. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. *Macromolecular materials and Engineering*, 276(1): 1-24.
- Moussa, I., Khiari, R., Moussa, A., Belgacem, M. N. and Mhenni, M. F. 2019. Preparation and Characterization of Carboxymethyl Cellulose with a High Degree of Substitution from Agricultural Wastes. *Fibers and Polymers*, 20(5): 933-943.
- Nikkhah, D. M. and Resalati, H. 2015. The potential of acid pre-hydrolyzed Soda-AQ process to manufacture highly purified  $\alpha$ -cellulose. *Iranian journal of wood and paper science research*, 33(4): 162-172.
- Shui, T., Feng, S., Chen, G., Li, A., Yuan, Z., Shui, H. and Xu, C. 2017. Synthesis of sodium carboxymethyl cellulose using bleached crude cellulose fractionated from cornstalk. *Biomass and Bioenergy*, 105: 51-58.
- Sixta, H., Iakovlev, M., Testova, L., Roselli, A., Hummel, M., Borrega, M. and Schottenberger, H. 2013. Novel concepts of dissolving pulp production. *Cellulose*, 20(4): 1547-1561.
- Sharifi, S. H. and Shoja H., 2018. Optimization of process variables by response surface methodology for methylene blue dye removal using Spruce

## Efficiency of response surface methodology to determine effective factors on production process of carboxymethyl cellulose from poplar wood

M. Poladi<sup>1</sup>, S.H. Sharifi<sup>2\*</sup>, S.M. Zabihzadeh<sup>3</sup> and M. Nikkhah Dafchahi<sup>4</sup>

1- M.Sc., student, Wood and Paper Science Department, Faculty of Natural Resources, Sari Agricultural Sciences and Natural Resource University Sari, Iran

2\*- Corresponding author, Assist. Prof., Wood and Paper Science Department, Faculty of Natural Resources, Sari Agricultural Sciences and Natural Resource University Sari, Iran, Email: h.p.sharifi@sanru.ac.ir

3- Assoc. Prof., Wood and Paper Science Department, Faculty of Natural Resources, Sari Agricultural Sciences and Natural Resource University Sari, Iran

4- PhD, student, Wood and Paper Science Department, Faculty of Natural Resources, Sari Agricultural Sciences and Natural Resource University Sari, Iran

Received: March, 2019

Accepted: Aug., 2019

### Abstract

Cellulose is the most abundant bio-polymer and has many potential and applications, Therefore, in order to convert it to solvable cellulose in many commercial solvents, it is necessary to modify the cellulose structure with a variety of methods of derivation. Cellulose derivatives have an increasing share in the cellulosic products marketing and it is used in various industries such as sanitary, pharmaceutical, food and industrial. Carboxymethyl cellulose is one of the most important commercial cellulose ether derivatives. The purpose of this study was to investigate the conversion of alpha-cellulose derived from the poplar species into a useful and more valuable product that called Carboxymethyl cellulose. In order to optimize and investigate the interaction of different process variables, response surface methodology (RSM) was used. For modeling the process, important operational parameters such as concentration of NaOH, ratio of Monochloroacetic acid to cellulose, temperature and the time of etherification as independent variables and the degree of substitution of the samples were considered as the desirable response. Analysis of variance and response level were used to create a function between variables and responses, and optimal conversion conditions were determined. The results showed that the best value presented in the optimal condition proposed by software for the degree of substitution was 31 percent for concentration of etherification, 1.09 for the ratio of Monochloroacetic acid to cellulose, 60 °C for the etherification temperature and 157 minutes for the etherification time.

**Keywords:** Populus Deltoides species, alpha cellulose, carboxymethyl cellulose, optimization, central composite design.