



روشی سازگار با محیط زیست در تهیه ابرجاذب زیستی بر پایه کربوکسی متیل سلولز

فائزه عسکری^۱، امید رمضانی^{۲*}، اسماعیل رسولی گرمارودی^۲، سید رحمان جعفری پطروودی^۲ و فرانک محمد کاظمی^۲

^۱ دانش‌آموخته کارشناسی ارشد مهندسی صنایع خمیر و کاغذ، دانشکده مهندسی فناوری های نوین، دانشگاه شهید بهشتی، زیراب
^۲ استادیار گروه مهندسی فناوری تولید سلولز و کاغذ، دانشکده مهندسی فناوری های نوین، دانشگاه شهید بهشتی، زیراب

تاریخ پذیرش: ۹۵/۲/۲۷

تاریخ دریافت: ۹۴/۸/۹

An Environmentally-friendly Approach for Producing a Bio-superabsorbent based on Carboxymethyl Cellulose

Faezeh Askari¹, Omid Ramezani^{2*}, Esmail Rasooly Garmaroody², Seyed Rahman Djafari Petroudy² & Faranak Mohammadkazemi²

¹ MSc. Student of Pulp and Paper Technology, Faculty of New Technologies Engineering, Shahid Beheshti University, Zirab

² Assistant Professor, Department of Cellulose and Paper Technology, Faculty of New Technologies, Shahid Beheshti University, Zirab

Abstract

Contamination of the environment by various pollutants has been one of the most important concerns of environmental scientists over the last decade. Water insoluble hydrophilic polymers with contaminants' surface absorption potential are considered as new materials for the control and removal of pollutants. Carboxymethyl cellulose (CMC) powder with a purity of 87.7 % and 0.5 degrees of substitution (DS) was utilized in the current research project. The aim was to produce a superabsorbent through an environmentally-friendly approach based on bio-based materials. First, in order to insolubilize CMC powder, a wide range of temperature and time were experimented on among which combinations of temperatures of 165, 175 and 180 °C and time periods of 45, 60 and 90 minutes were selected, respectively. Then, a certain amount of heat-modified samples were weighed and dispersed in water and citric acid as a cross-linking agent was added with 0.1, 0.3, 0.5, 2, 3.5, 5, 10, 15 and 20 addition levels based on polymer weight. The samples were evaluated through the Tea Bag, Ionic Sensitivity, Absorption under load (AUL), Deformability and Swelling Kinetic tests. The results showed that heat treatment reduced the consumption of the cross-linking agent in which the highest absorption capacity was observed in low cross-linker addition levels in all tests.

Keywords: Hydrogel, Carboxymethyl cellulose, Heat treatment, Superabsorbent.

چکیده

آلوده شدن محیط زیست توسط انواع آلاینده‌ها یکی از مهم‌ترین دغدغه‌های دانشمندان عرصه محیط‌زیست در دهه اخیر است. پلیمرهای آب‌دوست غیرقابل حل در آب با قابلیت جذب سطحی آلاینده‌ها، یکی از مواد نوین در کنترل و حذف آلاینده‌ها محسوب می‌شوند. در این تحقیق، پودر کربوکسی متیل سلولز (CMC) دارای درصد خلوص ۸۷/۷ درصد و درجه استخلاف ۰/۵ استفاده شد. هدف تولید یک ابرجاذب به روشی سازگار با محیط زیست و بر پایه مواد زیستی بود. ابتدا به منظور نامحلول‌سازی پودر CMC، بازه‌های گسترده‌ای از دما و زمان آزموده شد که از آن میان ترکیب دماهای ۱۶۵، ۱۷۵، ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد و به ترتیب زمان‌های ۹۰، ۶۰ و ۴۵ دقیقه انتخاب شدند. سپس، مقدار مشخصی از هر یک از شرایط اصلاح حرارتی توزین و با آب مخلوط شد و عامل اتصال‌دهنده اسید سیتریک با مقادیر ۰/۱، ۰/۳، ۰/۵، ۲، ۳/۵، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد نسبت به وزن پلیمر به نمونه‌های اصلاح‌نشده (شاهد) و اصلاح حرارتی شده اضافه شد. در ادامه نمونه‌ها در شرایط مشخص زمان و دما خشک شدند. نمونه‌های تولیدشده تحت آزمون‌های کیسه چای، حساسیت یونی، جذب تحت بار، تغییر شکل و اندازه‌گیری زمان تورم قرار گرفته و ارزیابی شدند. نتایج نشان داد که انجام اصلاح حرارتی با موفقیت توانست نیاز به مصرف اتصال‌دهنده عرضی را برطرف ساخته به طوری که حداکثر مقادیر جذب در کلیه آزمون‌های مورد بررسی در مقادیر اندک افزودن عامل اتصال‌دهنده عرضی مشاهده شد.

کلمات کلیدی: هیدروژل، کربوکسی متیل سلولز، اصلاح حرارتی، ابرجاذب.

* Corresponding Author. E-mail Address: O_Ramazani@sbu.ac.ir

۱- مقدمه

اترهای سلولزی مانند: متیل سلولز (MC)، هیدروکسی پروپیل متیل سلولز (HPMC)، اتیل سلولز (EC) و سدیم کربوکسی متیل سلولز (Na-CMC) تولید شوند که در این میان از مشتقات سلولزی به طور گسترده برای تولید آنها استفاده می شود [۶].

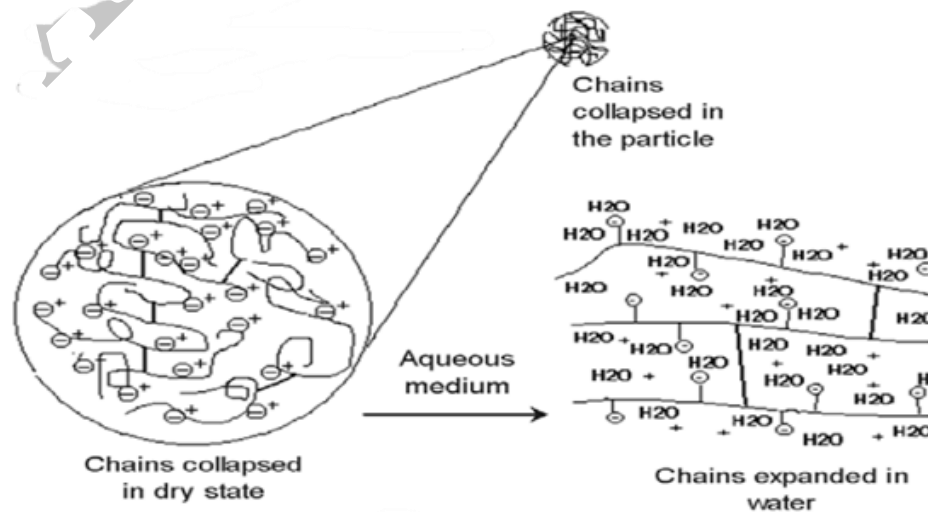
از میان مشتقات سلولزی ذکر شده در بالا تنها سدیم کربوکسی متیل سلولز یک پلی الکترولیت بوده و می تواند به تغییرات pH و قدرت یونی حساس باشد. در واقع سدیم کربوکسی متیل سلولز مشتق سلولزی پر کاربرد و محلول در آبی است که در تولید هیدروژل های بر پایه سلولز، محصولی را فراهم می کند که در شبکه خود دارای الکترولیت هایی هستند که باعث می شوند قابلیت تورم دو برابر شود [۷].

عادل و همکاران [۸]، رفتار جذب هیدروژل ساخته شده از کربوکسی متیل سلولز با اپی کلروهیدرین به عنوان اتصال دهنده عرضی از ماده اولیه لینتر^۳ را بررسی و سپس اثر کربوکسی متیل سلولز و حرارت بر رفتار تورمی هیدروژل را ارزیابی کردند. نتایج نشان داد که تورم بهینه در واکنش اتری شدن لینتر پنبه در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد بوده است. همچنین تورم هیدروژل به pH وابسته است به طوری که تورم آن در حمام های حرارتی افزایش می یابد و بالاترین تورم در محلول خنثی و قلیایی رخ می دهد. نتایج طیف سنجی FTIR، SEM، و ارزیابی TG و DTG نشان داد که دمای اتری شدن در مدت زمان تولید کربوکسی متیل سلولز به مقدار زیاد به درجه استخلاف آن وابسته است و همچنین در دمای ۶۰ تا ۷۰ درجه سانتی گراد بالاترین میزان تورم در محلول قلیایی صورت می گیرد.

اخیراً با پیشرفت تکنولوژی مواد تازه و جدیدی وارد بازار می شوند که کاربردهای گوناگونی داشته و نیازهای جوامع را در زمینه های کشاورزی، پزشکی، رهایش و کنترل دارو، صنایع آرایشی و بهداشتی، تصفیه پساب صنعتی و کنترل آلاینده های زیست محیطی برآورده می کنند. یکی از پرکاربردترین این مواد هیدروژل ها هستند. در واقع از نظر علمی ژل^۲ به ماده ای گفته می شود که وقتی در حلال مطلوب خود قرار می گیرد، ضمن جذب حلال و ایجاد تورم، حل نشود [۱]. چنانچه ژل آب دوست باشد، آن را هیدروژل می نامند. هیدروژل ها انواع متنوعی دارند که یکی از آنها ابرجاذب ها^۳ هستند [۲].

ابرجاذب (هیدروژل)، شبکه پلیمری به شدت آب دوستی است که در آب به شدت متورم می شود، اما به دلیل وجود تعداد اندکی پیوندهای عرضی، حل نمی شود. بنابراین ابرجاذب، پلیمری با اتصالات عرضی است که گروه های عاملی آب دوست مانند -OH، -NH₂، -COOH، -SO₃H، و -COONa را نیز دارد؛ لذا برخلاف هیدروژل های معمولی، می تواند مقادیر فوق العاده زیادی آب جذب کند (شکل ۱) [۳].

هیدروژل به طور معمول از دو روش پلیمر شدن محلولی و تعلیقی ساخته می شود که روش پلیمر شدن محلولی، رایج ترین روش تولید ابرجاذب ها است [۴ و ۵]. هیدروژل های سلولزی، به دلیل در دسترس بودن سلولز در طبیعت، تجزیه پذیری ذاتی سلولز و رفتار هوشمند آن توسط برخی از مشتقات سلولزی، به مقدار زیادی گسترش پیدا کرده اند. این هیدروژل ها به علت غیرسمی و تجزیه پذیر بودن و هزینه کمتر، کاربردهای گسترده ای در زمینه کشاورزی، پزشکی، بهداشتی و غذایی پیدا کرده اند. هیدروژل های سلولزی برگشت پذیر یا برگشت ناپذیر بوده و می توانند توسط



شکل ۱- ساختار ابرجاذب متورم [۴]

هرکیولس^۴ طبق روش ابداعی خود کربوکسی متیل سلولوز را تحت پیش تیمار حرارتی قرار داده، که در این پیش تیمار پودر کربوکسی متیل سلولوز در دما و زمان‌های مختلف حرارت دیده و تیمار شده است. در اثر این پیش تیمار ساختار کربوکسی متیل سلولوز تغییر یافته و از حالت محلول در آب به صورت نامحلول و پراکنده در آب تبدیل شده است.

در این تحقیق، از میان پیش تیمارهای موجود برای کربوکسی متیل سلولوز، پیش تیمار حرارتی انتخاب شد که در این پیش تیمار پودر کربوکسی متیل سلولوز در دما و زمان‌های مختلف تیمار شد. هدف از این تیمار کاهش میزان هیدروکسی اتیل سلولوز در ابرجاذب و همچنین کاهش میزان افزودن اسید سیتریک به عنوان اتصال دهنده عرضی در ابرجاذب‌های تجاری است. از آنجا که نمونه‌های تجاری بیشتر از پلی آکریل آمید و اتصال دهنده عرضی دی‌ونیل سولفون ساخته شده که هر دو از مواد غیرزیست تخریب پذیر، غیرقابل تجدید، سمی و نیز گران قیمت هستند، جایگزینی با ماده‌ای بر پایه سلولوز بسیار توجیه پذیر است. در همین راستا، در پژوهش حاضر هیدروژل جدیدی از کربوکسی متیل سلولوز اصلاح شده به روش حرارتی تولید شده تا امکان مطلوبیت اصلاح حرارتی در کاهش مصرف اتصال دهنده را بررسی کند.

۲- مواد و روش‌ها

برای انجام پیش تیمار حرارتی طبق روش ابداعی الویت در سال ۱۹۵۰، مقداری نمونه کربوکسی متیل سلولوز را درون آن با دماهای مختلف ۱۰۵، ۱۳۵، ۱۷۵ و ۲۰۰ درجه سانتی گراد در زمان‌های ۴۲۰، ۳۶۰، ۶۰ و ۲۰ دقیقه حرارت دادند. هدف تولید پودری نامحلول با حفظ شرایط ظاهری بود. بعد از انجام تیمار حرارتی و انتخاب شرایط منتخب اصلاح دمایی، مقدار ۱ گرم از هر نمونه توزین و با آب مخلوط شد و سپس اسید سیتریک با مقادیر ۰/۱، ۰/۳، ۰/۵، ۲، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد نسبت به وزن پلیمر به نمونه‌های اصلاح نشده و اصلاح شده اضافه شد. خاطر نشان می‌شود برای مقایسه نتایج، سطوح بالای افزودن اسید سیتریک از تجربیات گذشته (۱۱-۱۳-۱۴) انتخاب شدند. با این حال از آنجاییکه هیچ پژوهشی در تولید ابرجاذب از نمونه‌های تیمار اصلاح حرارتی شده کربوکسی متیل سلولوز صورت نگرفته بود و از سوی دیگر همان‌طور که پیشتر ذکر شد، یکی از اهداف پژوهش حاضر کاهش مصرف

آسترینی و همکاران [۹]، پارامترهای اتصال دهنده عرضی دی‌ونیل سولفون در هیدروژل سلولوزی از ترکیب نمک سدیم کربوکسی متیل سلولوز با هیدروکسی اتیل سلولوز را بررسی کرده و سپس اثر ترکیب شیمیایی، دما و زمان واکنش در طول فرآیند اتصال عرضی بر روی مقدار جذب و تورم ارزیابی کردند. نتایج نشان داد که قابلیت جذب با افزایش دما و زمان واکنش افزایش یافت. به علاوه، اتصال عرضی حاصل از شبکه پلیمری CMCNa/HEC با نسبت وزنی ۱ به ۵ باعث کاهش پایداری حرارتی شده است و هیدروژل‌هایی با این نسبت وزنی در دمای واکنش ۶۰ درجه سانتی گراد به بالاترین ظرفیت جذب در آب مقطر می‌رسند. هارش و گرکه [۱۰]، ویژگی‌های تورمی هیدروژل‌های سلولوزی حساس به حرارت را از ترکیب هیدروکسی پروپیل سلولوز، متیل سلولوز و هیدروکسی پروپیل متیل سلولوز توسط اتصال دهنده عرضی بررسی کردند. نتایج نشان داد که این ژل‌ها در دمای بسیار پایین متورم و به تدریج با افزایش دما تورم کاهش می‌یابد و به‌طور کلی نوع پلیمر، تراکم پیوند عرضی و غلظت گروه یونی و دما بر روی درجه تورم و شکل‌گیری ژل تأثیر دارد. با این حال کاهش اتصال عرضی تأثیر اندکی بر تورم در دمای بالا دارد و در مقابل افزایش گروه‌های یونی باعث افزایش تورم در همه دماها می‌شود.

تمامی پژوهش‌های صورت گرفته درباره کربوکسی متیل سلولوز از جمله موارد ذکر شده فوق از مشتق سلولوزی قابل حل در آب و به حالت اولیه و تغییر نیافته بهره می‌بردند که عمدتاً از ترکیب با هیدروکسی اتیل سلولوز حاصل می‌شدند. زیرا در کربوکسی متیل سلولوز کربن شماره ۶ با گروه‌های کربوکسیلی جایگزین شده است و تنها تعداد اندکی از گروه‌های هیدروکسیل کربن شماره ۶ و هیدروکسیل‌های با تمایل واکنش کمتر در کربن شماره ۲ و ۳ برای واکنشگر اتصال دهنده عرضی در دسترس هستند. به همین علت است که اتصال عرضی با کربوکسی متیل سلولوز خالص ضعیف است و به دلیل دفع الکتروستاتیکی مانع از تماس‌های بین مولکولی می‌شود. لذا عامل اتصال دهنده عرضی به جای ایجاد اتصال عرضی مناسب صرفاً می‌تواند دو هیدروکسیل درون همان ماکرومولکول را اتصال دهد. در حالی که، هر واحد تکراری هیدروکسی اتیل سلولوز گروه‌های هیدروکسیل بیشتری نسبت به کربوکسی متیل سلولوز دارد. از این رو، درگیری‌های فیزیکی در نقاط اتصال عرضی افزایش یافته و باعث کاهش جذب هیدروژل تولیدی می‌شود [۱۱]. الیوت [۱۲] به عنوان نماینده شرکت پودر سازی

۲-۲- حساسیت یونی

طبق روش ظهوریان مهر و پورجوادی [۱۶]، محاسبه نسبت جذب محلول نمکی به وسیله ابرجاذب به جذب آب دیونیزه، به عنوان شیوه‌ای برای بیان حساسیت نمکی گزارش شده است که با کم کردن مقدار آن از عدد یک، به آسانی معیاری نسبی از حساسیت یونی یا نمکی به دست می‌آید و طبق رابطه ۲ محاسبه می‌شود:

$$(۲) \quad ۱ - \left(\frac{\text{جذب محلول نمکی به وسیله ابرجاذب}}{\text{جذب آب یون زدائی شده}} \right) = \text{ظرفیت جذب (g/g)}$$

۲-۳- آزمون تحت بار (AUL):

واقعی‌ترین معیار اندازه‌گیری یک ابرجاذب، میزان تورم آن در یک محلول نمک تحت بار است. این معیار را به طور معمول با کمیتی موسوم به جذب تحت بار (بیشترین میزان جذب تحت بار) در محلول ۰/۹ درصد سدیم کلرید اندازه‌گیری می‌کنند [۱]. طبق روش لیم در سال ۲۰۰۰، ابتدا صافی شیشه‌ای را درون ظرف پتری قرار می‌دهند؛ سپس یک صافی یا توری پارچه‌ای را به وسیله بست فلزی به انتهای استوانه شیشه‌ای می‌بندند، و آن را روی صافی شیشه‌ای قرار می‌دهند؛ آنگاه ۰/۹ گرم نمونه را به‌طور یکنواخت درون سیلندر، روی توری پارچه‌ای قرار داده و وزنه ۲۰۰ گرمی را روی آن قرار داده سپس محلول ۰/۹ درصد سدیم کلرید (NaCl) را داخل ظرف پتری می‌ریزند به طوری که صافی شیشه‌ای، فقط تا سطح تماس با صافی پارچه‌ای در محلول غوطه‌ور شود [۱۷]. پس از رسیدن به تورم تعادلی (به مدت یک ساعت)، نمونه متورم‌شده تحت فشار وزن شده و مقدار عددی بیشترین میزان جذب تحت بار از معادله زیر به دست آمد [۱۸].

$$(۳) \quad \text{بیشترین میزان جذب تحت بار (g/g)} = \frac{\text{وزن نمونه آزاد} - \text{وزن نمونه تحت بار}}{\text{وزن نمونه آزاد}}$$

۲-۴- آزمون تغییر شکل

این آزمون که به صورت کیفی و بصری و به صورت تجربی در کارخانه پرفو آمل انجام می‌شود به بررسی تغییر شکل هیدروژل تولیدشده می‌پردازد که در این آزمون ابتدا نمونه را درون محلول ۰/۹ درصد سدیم کلرید قرار داده و پس از تورم آن را خارج کرده و با جسمی فلزی ضربه‌های مداومی به آن زده تا میزان تغییر شکل‌پذیری نمونه بررسی شود که در این آزمون میزان تغییر شکل‌پذیری به صورت

اتصال دهنده بود، مقادیر بسیار کم و غیرمتعارف از مصرف اتصال دهنده عرضی (۰/۵، ۰/۴، ۰/۳، ۰/۲، ۰/۱) نیز مورد آزمون قرار گرفت. محلول ساخته‌شده درون پتری‌دیش ریخته و ابتدا در دمای 30°C به مدت ۲۴ ساعت و سپس در دمای 80°C به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد. پس از آن، نمونه‌ها به صورت فیلم‌های نازک از پتری‌دیش جدا شد. برای بررسی ویژگی‌های هیدروژل‌های تولیدشده آزمون‌های زیر انجام شد و نتایج با یک نمونه تجاری که از کارخانه صنعتی پرفو آمل (تولیدکننده کاغذهای بهداشتی) تهیه شده بود مورد مقایسه قرار گرفت.

جدول ۱- دما و زمان تیمار حرارتی

دما C	۱۰۵	۱۳۵	۱۶۵	۱۷۵	۱۸۰	۲۰۰
زمان min	۴۲۰	۳۶۰	۱۲۰	۶۰	۴۵	۲۰
	محلول	محلول	نامحلول	نامحلول	نامحلول	جامد

۲-۱- آزمون کیسه چای

این آزمون مطابق روش پورجوادی [۱۵] با اندکی اصلاح انجام شد. در این روش به دلیل امکان جذب آب در شبکه کیسه چای و نیز در بند نخ‌ی مورد استفاده برای بستن درب کیسه، که باعث عدم دقت در اندازه‌گیری‌ها می‌شود، برای کاهش خطاهای مذکور در روش ذکرشده برای دو معادله ۱ و ۲ اصلاح مختصری صورت گرفت به نحوی که ابتدا نمونه هیدروژل روی فویل آلومینیومی توزین و سپس نمونه مذکور بداخل کیسه چای منتقل و به مدت نیم ساعت درون محلول ۰/۹ درصد سدیم کلرید قرار داده شد. پس از آن کیسه حاوی نمونه از محلول بیرون آورده و مایع اضافی آن از طریق آویختن کیسه تا یک زمان ثابت و معین خارج شد تا دیگر مایعی از آن فرو نچکد و پس از اطمینان از عدم وجود آب اضافی، هیدروژل متورم از داخل کیسه چای خارج و مجدداً روی همان فویل مذکور توزین و سرانجام از رابطه ۱ میزان جذب محاسبه شد.

$$(۱) \quad \text{ظرفیت جذب (g/g)} = \frac{\text{وزن اولیه هیدروژل} - \text{وزن ثانویه هیدروژل}}{\text{وزن اولیه هیدروژل}}$$

داشت. از سوی دیگر مشاهده شد که نمونه شاهد نیز استحکام بسیار کمی داشت و در اثر ضربه تغییر شکل کلی می‌داد و متلاشی می‌شد. جدول ۴ به مقایسه تغییر شکل‌پذیری نمونه‌های ابرجاذب در درصد‌های منتخب اتصال‌دهنده عرضی در کربوکسی متیل سلولز تیمار شده می‌پردازد که در این قسمت به هر ویژگی شاخصی تحت عنوان استحکام زیاد، کم، مطلوب نسبت داده شده است.

جدول ۲ - آزمون تغییر شکل‌پذیری کربوکسی متیل سلولز در دماهای ۱۶۵، ۱۷۵، ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد

پیش‌تیمارها	درصد اتصال‌دهنده		
	۰/۱	۰/۵	۵
۱۶۵	مطلوب	کم	نسبتاً کم
۱۷۵	مطلوب	کم	نسبتاً کم
۱۸۰	مطلوب	کم	نسبتاً کم

۳-۲- ظرفیت جذب در آزمون کیسه چای

شکل ۲ نتایج حاصل از آزمون کیسه چای هیدروژل‌های تولیدشده از کربوکسی متیل سلولز اصلاح‌شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود سطح افزودن اسید سیتریک تا ۲۰ درصد، در هر سه دمای ۱۶۵، ۱۷۵ و ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد از ظرفیت جذب کمتری برخوردار بود درحالی‌که نمونه‌های تیمار شده فاقد اتصال‌دهنده عرضی (نمونه شاهد) از ظرفیت جذب بیشتری برخوردار بودند. همان‌طور که در نمودار ۱۶۵ درجه سانتی‌گراد (شکل ۲-الف) مشاهده می‌شود نمودار دارای یک سیر نزولی است که نمونه شاهد دارای بیشترین مقدار ظرفیت جذب بوده است که با افزودن تنها ۰/۵ درصد اسید سیتریک مقدار جذب به ۱۳/۱ درصد رسیده است. ملاحظه می‌شود از میزان ۵ درصد به بعد با افزودن اسید سیتریک از تورم کاسته شده است، به‌طوری‌که در سطح افزودن ۲۰ درصد اسید سیتریک ظرفیت جذب در کمترین مقدار و ۱/۴۳ گرم بر گرم است. در نمودار ۱۷۵ درجه سانتی‌گراد (شکل ۲-ب) نیز مشاهده می‌شود که نمونه شاهد دارای ظرفیت جذب ۱۲/۱۵ گرم بر گرم است. افزودن ۰/۱ درصد اتصال‌دهنده عرضی اسید سیتریک موجب کاهش ظرفیت جذب به مقدار ۹/۲۵ گرم بر گرم می‌شود که با افزایش میزان اتصال‌دهنده عرضی تا سطح افزودن ۰/۵ درصد اسید سیتریک ظرفیت جذب تا مقدار ۱۱/۲۲ گرم بر گرم

کیفی و با عبارت استحکام و میزان استحکام نمونه‌های تولیدشده در درصد‌های منتخب اتصال‌دهنده به‌صورت استحکام مطلوب، استحکام کم و استحکام زیاد بیان می‌شود.

۲-۵- اندازه‌گیری زمان-تورم

زمان-تورم از طریق اندازه‌گیری میزان تورم از نمونه‌ای که مایع را جذب کرده در فواصل زمانی متوالی به دست می‌آید [۱۹]. در این روش ابتدا مقداری نمونه (۱/۱ گرم و مش ۵۰ تا ۶۰) را درون بشر ۱۰۰۰ میلی‌لیتر یا فلاسک ۲ لیتری که حاوی آب مقطر یا محلول مورد نظر است قرار داده و در فواصل زمانی متوالی (به‌طور مثال، ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۷۵، ۹۰، ۱۰۵، ۱۲۰ دقیقه) میزان جذب توسط نمونه را به روش الک اندازه‌گیری می‌کنند.

۳- نتایج و بحث

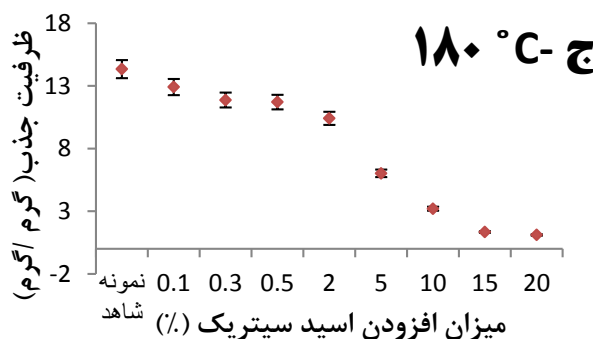
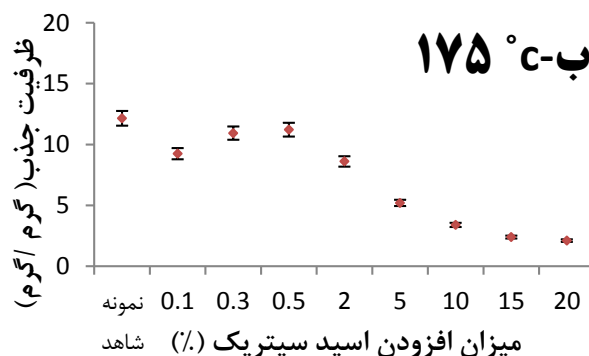
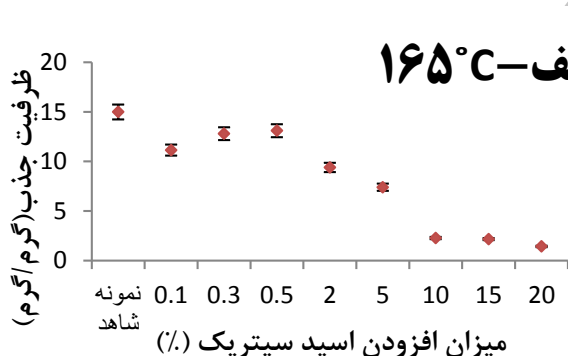
در این پژوهش کربوکسی متیل سلولز تحت اصلاح حرارتی در دماهای مختلف قرار داده شد که در تمام دماها عکس‌العمل‌های متفاوتی از خود نشان داد که براساس رفتارهای آن سه دمای ۱۶۵، ۱۷۵ و ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد بهترین رفتار را نشان داد و انتخاب شد. نتایج حاصل از آزمون‌های انجام‌شده در جدول ۱ خلاصه شده است.

۳-۱- آزمون استحکام

در این آزمون تغییر شکل‌پذیری نمونه‌ها و استحکام آن‌ها بررسی می‌شود. استحکام بسیار کم و بسیار زیاد، ویژگی نامطلوبی برای هیدروژل محسوب می‌شود. زیرا هیدروژل در حالت اول توانایی بازگشت به شکل اولیه خود را در فرایند جذب و دفع آب نداشته و در حالت دوم امکان تورم لازم برای آن وجود نخواهد داشت. از اطلاعات حاصل از این آزمون چنین برداشت می‌شود که در مقادیر بالای سطح افزودن اتصال‌دهنده عرضی به‌عنوان مثال ۱۰، ۱۵، ۲۰ درصد، نمونه از استحکام بیش از حد لازم برخوردار بود که در اثر ضربه تغییر شکل جزیی از خود نشان داد. همچنین جالب توجه بود که در مقادیر کمتر از ۵ درصد اتصال‌دهنده (۵، ۳/۵، ۲، ۰/۵)، هیدروژل به‌دست‌آمده از استحکام بسیار کمی برخوردار بود، به‌طوری‌که در اثر آزمون و ضربه‌های ایجادشده تغییر شکل بیشتر از حد لازم نشان داد. اما در نمونه‌های سطح افزودن کمتر از ۰/۵ درصد اتصال‌دهنده عرضی، مشاهده شد که از استحکام مطلوبی برخوردار است به‌طوری‌که در اثر ضربه تغییر شکل جزیی و برگشت‌پذیر

با غلظت ۰/۱ صورت گرفته است. در نتیجه می توان استنباط کرد که با افزایش میزان سطح اتصال دهنده عرضی میزان ظرفیت جذب کاهش می یابد و آنچه در نتایج حاصل از ویژگی ظرفیت جذب جالب توجه است تأثیر چشمگیر تیمار اصلاح حرارتی در کاهش قابل توجه مصرف اتصال دهنده عرضی است. این دستاورد با در نظر گرفتن سمی بودن بسیاری از اتصال دهنده های عرضی تجاری [۱۴ و ۲۰] و عدم سازگاری با محیط زیست و آلاینده های آنها بسیار حائز اهمیت است. اعمال تیمار حرارتی باعث می شود که در اثر گرما، گروه های عاملی مناسب به طور معمول با یکدیگر واکنش تراکمی انجام داده و ضمن تشکیل پیوند کووالانسی عرضی، مولکول های متراکم شونده خارج می شوند. گروه های هیدروکسیل عموماً در چنین واکنشی شرکت می کنند، اما بسته به نوع پلی ساکارید، گروه های عاملی دیگر (مانند کربوکسیل، آمین، آمید) نیز می توانند ضمن وارد شدن در واکنش، به اتصال های عرضی محدودی منجر شوند. این اتصالات منجر به عدم انحلال و ایجاد یک ماده جاذب آب کافی می شوند [۲۱].

افزایش می یابد. با افزودن مقادیر بیشتر تا ۲۰ درصد، تغییرات این ویژگی در دمای ۱۷۵ درجه سانتی گراد مشابه دمای ۱۶۵ درجه است. اعمال اصلاح حرارتی در مقادیر بالاتر (۱۸۰ درجه سانتی گراد) موجب تغییر رفتار هیدروژل در قیاس با موارد قبلی می شود به طوری که ظرفیت جذب این نمونه با افزایش میزان مصرف اتصال دهنده به طور خطی و یکسان کاهش می یابد (شکل ۲- ج). بیشترین میزان ظرفیت جذب مربوط به نمونه شاهد و برابر با ۱۴/۳۴ گرم بر گرم بوده که در سطح افزودن ۵ درصد اسید سیتریک ۱۱/۷۱ گرم بر گرم شده و در ۲۰ درصد ظرفیت جذب به مقدار ۱/۱۱ گرم بر گرم کاهش می یابد. خاطر نشان می شود ظرفیت جذب به روش کیسه چای در نمونه تجاری تهیه شده ۴۸/۴۲ گرم بر گرم است. با نگاهی به شکل مذکور می توان دریافت از آنجا که روش کیسه چای میزان تورم نمونه ها در حالت آزاد را نشان می دهد، می توان نتیجه گرفت که با افزایش میزان اسید سیتریک در نمونه های اصلاح شده ظرفیت جذب (میزان تورم) در دماهای ذکر شده کاهش یافته و بیشترین میزان جذب نمونه اصلاح شده در اسید سیتریک



شکل ۲- تست کیسه چای هیدروژل های ایجاد شده از کربوکسی متیل سلولز؛ (الف) دمای ۱۶۵، (ب) دمای ۱۷۵، (ج) دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد

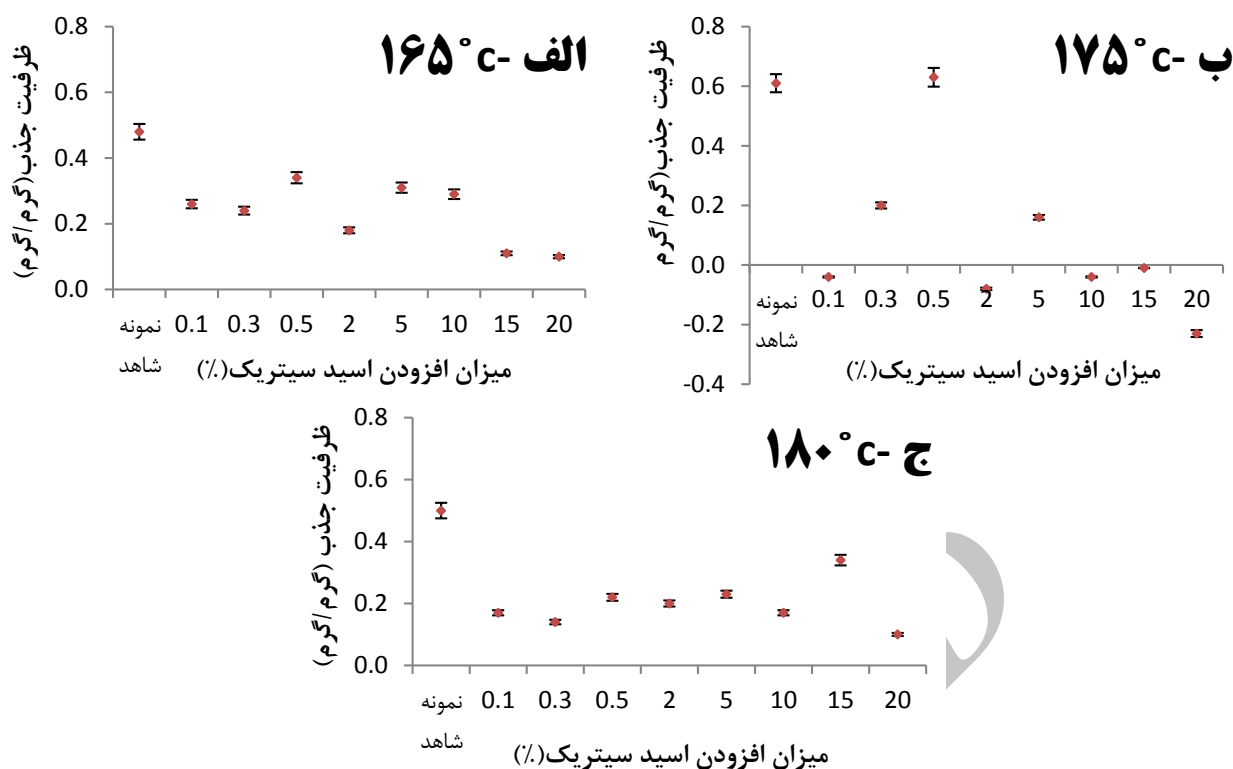
است. در نمودار ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد (شکل ۳-ج) نیز مشاهده می‌شود که با افزایش اتصال‌دهنده عرضی میزان جذب از روند نزولی پیروی کرده به‌نحوی که در سطح ۲۰ درصد میزان جذب نسبت به ۵ درصد به ۰/۱ گرم بر گرم رسیده که نشان‌دهنده این مطلب است که در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد میزان جذب محلول نمک نسبت به آب کمتر است. به‌طور کلی ظرفیت جذب در دمای ۱۸۰ °C از بالاترین مقدار برخوردار است. در دمای ۱۷۵ °C در بعضی موارد مقدار ظرفیت جذب منفی گزارش شده است که این موضوع در سطح افزودن اسید سیتریک تا ۲۰ درصد بیشتر قابل رؤیت است. نمونه تجاری در این تست از ظرفیت جذب ۰/۸۳ درصد برخوردار است.

با توجه به کاربرد ابرجاذب‌های تجاری به‌ویژه در مصارفی همچون پوشک بچه، جذب بیشتر محلول‌های نمکی یا شاخص حساسیت یونی کمتر مطلوب‌تر است. به‌طور کلی هرچه میزان غلظت اسید سیتریک کمتر باشد جذب محلول نمکی بیشتر و در نتیجه شاخص حساسیت یونی کمتر است. هرچه ظرفیت جذب به عدد یک نزدیک‌تر باشد به این معناست که در مقایسه با آب، حساسیت بیشتری نسبت به محلول نمکی دارد و آن را به میزان کمتر جذب می‌کند [۳]. در واقع جذب بیشتر آب مقطر به این دلیل است که هیدروژل تولیدی به‌راحتی با آب وارد واکنش شده و تشکیل پیوند هیدروژنی می‌دهد در حالی که در محلول نمکی جذب بیشتر تحت تأثیر پیوند شیمیایی و وجود یون‌های آزاد است. به‌عبارتی ویژگی محلول‌های خارجی مانند قدرت یون‌های نمک و غلظت نمک تا حدی بر رفتار ترمی ابرجاذب‌ها تأثیر دارد به‌طوری که تورم ابرجاذب در محلول نمکی نسبت به آب دیونیزه شده کمتر است. زیرا با افزایش غلظت محلول نمکی توانایی جذب ابرجاذب کاهش می‌یابد و این پدیده ناشی از کاهش اختلاف فشار اسمزی بین شبکه پلیمری و محلول خارجی است. همچنین کاتیون محلول نمک‌ها مختلف است که شامل (Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Na^+) است و باعث می‌شود که با افزایش غلظت محلول نمکی فشار اسمزی بین شبکه پلیمری و محلول نمکی با افزایش غلظت محلول نمکی کاهش یابد و نفوذ کاتیون به درون شبکه پلیمری کمتر شده و ظرفیت جذب کاهش می‌یابد [۲۴] و [۲۵].

از سوی دیگر، اتصال‌دهنده عرضی نیز با همین هدف و تشکیل یک شبکه سه‌بعدی در مراحل تهیه هیدروژل‌ها اضافه می‌شود. بنابراین با کسب نتایج بهتر در مقادیر مصرف کمتر اسید سیتریک، می‌توان اظهار داشت که اصلاح حرارتی به‌عنوان یک مکمل مناسب در عملکرد اتصال‌دهنده عرضی نقش ایفا کرده است. مکانیسم جذب سیال توسط یک ابرجاذب می‌تواند شیمیایی یا فیزیکی باشد [۳]. همان‌طور که مشاهده شد افزودن مقادیر بالای اتصال‌دهنده عرضی موجب کاهش جذب آب توسط هیدروژل شد. جذب شیمیایی عمدتاً تحت تأثیر گروه‌های عاملی و ویژگی سطح هیدروژل‌ها است در حالی که جذب فیزیکی متأثر از تخلخل، دسترس‌پذیری، ساختار شبکه‌ای و اندازه ذرات است که به نظر می‌رسد افزودن بیش از حد اتصال‌دهنده، علاوه بر درگیر کردن گروه‌های عاملی با یکدیگر، موجب افت ساختار شبکه‌ای و متخلخل هیدروژل و تراکم بیشتر هیدروژل شده و در نتیجه نفوذ آب به درون شبکه کاهش می‌یابد [۲۲] و [۲۳].

۳-۳- ظرفیت جذب در آزمون حساسیت یونی

شکل ۳ مقدار جذب حاصل از آزمون حساسیت یونی هیدروژل‌های تولید شده از کربوکسی متیل سلولز را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، ظرفیت جذب در هر سه دما (۱۶۵، ۱۷۵ و ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد) از روند مشخصی پیروی نمی‌کند. در نمودار ۱۶۵ درجه سانتی‌گراد (شکل ۳-ب) مشاهده می‌شود که ظرفیت جذب محلول نمکی نسبت به آب کمتر بوده به‌طوری که نمونه شاهد از ظرفیت جذب ۰/۴۸ برخوردار است. با افزایش اتصال‌دهنده عرضی به سطح ۵ درصد ظرفیت جذب به ۰/۳۱ کاهش یافته است که در سطح ۲۰ درصد مشاهده شده است که ظرفیت جذب اسید سیتریک به صفر نزدیک شده و برابر با ۰/۱ است که به معنای مقدار جذب برابر محلول نمکی و آب مقطر است. در نمودار ۱۷۵ درجه سانتی‌گراد (شکل ۳-الف) مشاهده می‌شود که نمودار از روند مشخصی پیروی نمی‌کند به‌طوری که در نمونه شاهد میزان حساسیت یونی ۰/۶۱ و به یک نزدیک است. افزایش میزان اتصال‌دهنده عرضی اسید سیتریک در شکل (۵) باعث کاهش بیشتر و روند منفی ظرفیت جذب شده که در واقع بیان‌کننده جذب بیشتر محلول نمکی نسبت به آب مقطر



شکل ۳- تست حساسیت یونی هیدروژل‌های ایجادشده از کربوکسی متیل سلولوز؛ الف) دمای ۱۶۵، ب) دمای ۱۷۵، ج) دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد

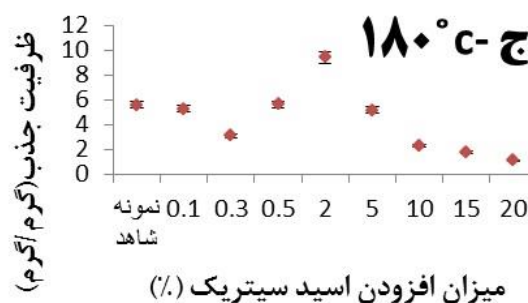
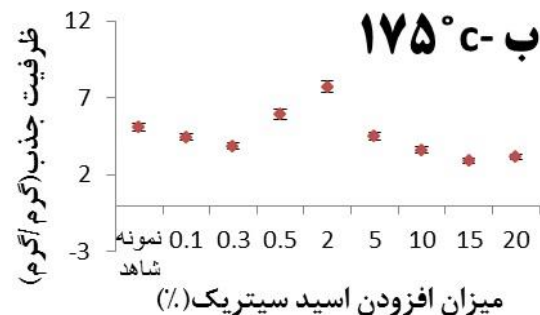
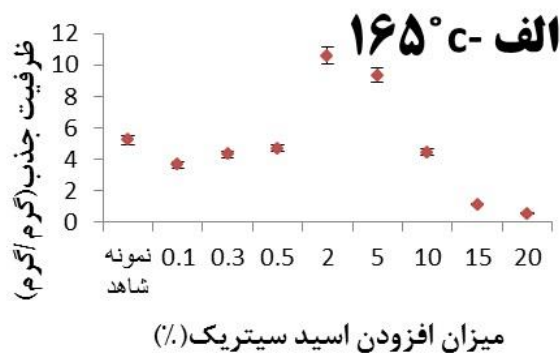
گرم بر گرم است. افزودن ۰/۱ درصد اسید سیتریک باعث کاهش این ویژگی به مقدار ۴/۴۳ گرم بر گرم می‌شود که با افزایش میزان اتصال دهنده عرضی تا سطح افزودن ۲ درصد اسید سیتریک ظرفیت جذب تا مقدار ۷/۷۱ گرم بر گرم افزایش می‌یابد. با افزودن مقادیر بیشتر تا ۲۰ درصد، تغییرات این ویژگی در دمای ۱۷۵ درجه سانتی‌گراد نیز مشابه دمای ۱۶۵ درجه است. اعمال اصلاح حرارتی در مقادیر بالاتر (۱۸۰ درجه سانتی‌گراد) نیز مشابه تغییر رفتار هیدروژل در موارد قبلی از روند خاصی پیروی نمی‌کند (شکل ۴-ج). بیشترین میزان ظرفیت جذب مربوط به نمونه ۲ درصد و برابر با ۹/۴۱ گرم بر گرم بوده که در سطح افزودن ۰/۵ درصد اسید سیتریک ۵/۶۱ گرم بر گرم است. با افزایش سطح اتصال دهنده عرضی در مقادیر بالاتر از ۲ درصد، ظرفیت جذب به مقدار قابل توجهی کاهش می‌یابد. خاطرنشان می‌شود ظرفیت جذب تحت بار در نمونه تجاری تهیه شده ۴۸/۴۲ گرم بر گرم است. در کل، با نگاهی به شکل مذکور و مقایسه آن با ظرفیت جذب به روش کیسه چای (جذب بدون بارگذاری و آزادانه) می‌توان گفت که نمونه‌ها در حالت بارگذاری شده آب کمتری جذب کرده و از تورم کمتری برخوردار هستند. از سوی دیگر مشخص است که برای دستیابی به مقادیر بهینه جذب سیال، افزودن عامل

۳-۴- ظرفیت جذب آزمون تحت بار

شکل ۴ نتایج حاصل از آزمون تحت بار هیدروژل تولیدشده از کربوکسی متیل سلولوز اصلاح شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود سطح افزودن اسید سیتریک تا ۲۰ درصد، در هر سه دمای ۱۶۵، ۱۷۵ و ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد ظرفیت جذب کمتر داشته در حالی که در نمونه ۲ درصد اسید سیتریک، از میزان جذب تحت بار بیشتری برخوردار بوده است. همان‌طور که در نمودار ۱۶۵ درجه سانتی‌گراد (شکل ۴-الف) مشاهده می‌شود، نمودار از روند مشخصی پیروی نمی‌کند به طوری که نمونه شاهد (نمونه اصلاح شده بدون اتصال دهنده عرضی) دارای مقدار ظرفیت جذب تحت بار ۵/۲۱ گرم بر گرم بوده است که با افزودن ۰/۱ درصد اسید سیتریک مقدار جذب به ۳/۶۳ گرم بر گرم کاهش یافته است. در حالی که با افزودن ۲ درصد اسید سیتریک ظرفیت جذب به ۱۰/۶ گرم بر گرم افزایش یافته است. همچنین ملاحظه می‌شود از میزان ۵ درصد به بعد با افزودن اسید سیتریک از تورم کاسته شده است، به طوری که در سطح افزودن ۲۰ درصد اسید سیتریک ظرفیت جذب در حداقل مقدار و برابر با ۰/۵۳ گرم بر گرم است. در نمودار ۱۷۵ درجه سانتی‌گراد (شکل ۴-ب) نیز مشاهده می‌شود که نمونه شاهد دارای ظرفیت جذب ۵/۱۲

عامل اتصال دهنده به دلیل شکل گیری ناقص شبکه هیدروژل و به تبع آن به وجود نیامدن رفتار الاستیکی و تخلخل کافی از مقدار حداکثر تورم کاسته می شود [۱۴].

اتصال دهنده عرضی دارای محدوده بهینه است. به عبارتی افزایش میزان اتصال دهنده از مقادیر بیشتر از ۲ درصد به علت کاهش رفتار الاستیکی شبکه هیدروژل موجب کاهش میزان تورم می شود و در سطوح افزودن کمتر از ۲ درصد

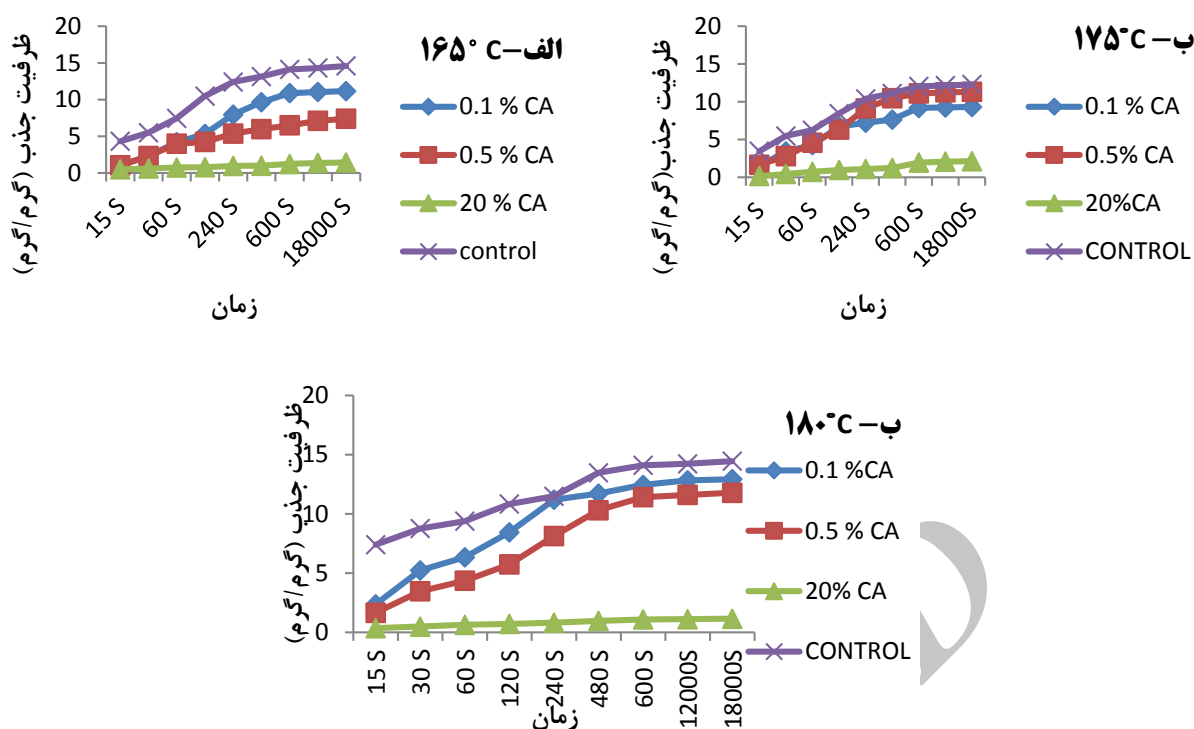


شکل ۴- نتایج حاصل از آزمون تحت بار کربوکسی متیل سلولز اصلاح شده؛ الف) دمای ۱۶۵، ب) دمای ۱۷۵، ج) دمای ۱۸۰

۱۷۵ درجه سانتی گراد را نشان می دهد که مشاهده می شود سرعت جذب در سطح ۰/۱ درصد اتصال دهنده از روند صعودی پیروی می کند که مشابه شکل ۵-الف در فاصله زمان ۱۵ تا ۴۸۰ ثانیه جذب سیال رابطه مستقیمی با زمان قرارگیری در معرض سیال دارد و در فاصله زمانی ۶۰۰ تا ۱۸۰۰ ثانیه روند جذب سیال تقریباً ثابت و یکنواخت است. در نمونه شاهد نیز سرعت جذب از ۵۰ تا ۱۸۰۰۰ صعودی و کاملاً خطی است که در زمان ۶۰۰ تا ۱۸۰۰۰ میزان جذب تقریباً ثابت است. در شکل ۵-ج دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد نیز روند تغییرات مشابه با دو دمای ۱۶۵ و ۱۷۵ درجه سانتی گراد است به طوری که سرعت جذب نمونه شاهد تقریباً به صورت خطی افزایش می یابد. در واقع هرچه اندازه ذرات کوچک تر باشد سرعت جذب بیشتری دارند زیرا در آنها نسبت سطح به حجم، به واسطه سرعت نفوذ آب درون شبکه هیدروژل، افزایش یافته است [۱].

۳-۵- آزمون اندازه گیری زمان تورم

شکل ۵ نتایج حاصل از آزمون اندازه گیری زمان تورم و به عبارتی سرعت جذب سیال را نشان می دهد. همراه با افزایش زمان تورم، میزان سیال جذب شده افزایش یافته و پس از سپری شدن یک زمان معین، میزان جذب ثابت می شود. شکل ۷-الف سرعت جذب سیال در دمای ۱۶۵ درجه سانتی گراد را نشان می دهد که مشاهده می شود در سطح افزودن ۰/۱ درصد اتصال دهنده عرضی از زمان ۱۵ تا ۴۸۰ ثانیه میزان جذب سریع بوده و نمودار روندی صعودی را طی می کند درحالی که از زمان ۶۰۰ تا ۱۸۰۰۰ ثانیه روند تورم تقریباً ثابت و یکنواخت است. در سطح افزودن ۰/۵ درصد نیز روند تقریباً مشابه با ۰/۱ درصد است، با این تفاوت که در محدوده زمانی ۱۲۰۰۰ تا ۱۸۰۰۰ روند جذب به صورت تقریباً ثابتی صورت می گیرد. در سطح افزودن ۲۰ درصد اتصال دهنده عرضی میزان جذب از زمان ۱۵ تا ۱۸۰۰۰ ثانیه یکنواخت و ثابت است. شکل ۵-ب نمودار



شکل ۵- نتایج حاصل از آزمون اندازه‌گیری زمان تورم کربوکسی متیل سلولز اصلاح شده؛ الف) دمای ۱۶۵، ب) دمای ۱۷۵، ج) دمای ۱۸۰

مذکور، میزان تورم هیدروژل را کاهش می‌دهد. از سوی دیگر، اصلاح حرارتی و کاهش میزان اتصال‌دهنده عرضی برای دستیابی به مقادیر بهینه جذب سیال تحت بار دارای محدوده بهینه ۲ درصد است. به عبارتی افزایش میزان اتصال‌دهنده از مقادیر بیشتر از ۲ درصد به علت کاهش رفتار الاستیکی شبکه هیدروژل موجب کاهش میزان تورم می‌شود.

پی‌نوشت‌ها

- ¹ Hydrogel
- ² Gel
- ³ Linter
- ⁴ Superabsorbent
- ⁵ Hercules Powder Company

منابع

- [1] Buchholz F L, Graham A T. Modern Superabsorbent Polymer Technology. New York: Wiley- VCH; 1997. p. 304.
- [2] Brannon-Peppas L, Harland R S. Absorbent Polymer Technology. Amsterdam: Elsevier 1990. p. 288.
- [3] Zohuriaan-Mehr M J, Kabiri K. Superabsorbent Polymer Materials: A Review. Iranian Polymer Journal; 2008; 17(6):451-477.

۴- نتیجه‌گیری

تحقیق حاضر بر تولید هیدروژل سلولزی از کربوکسی متیل سلولز اصلاح شده به روش حرارتی با هدف کاهش مصرف اتصال‌دهنده متمرکز شده است و نتایج بیانگر آن است که تیمار حرارتی می‌تواند با تغییر در ساختار شیمیایی به‌طور موفقیت‌آمیزی کربوکسی متیل سلولز را انحلال‌ناپذیر سازد و بر این اساس سه دمای ۱۶۵، ۱۷۵ و ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب در زمان‌های ۱۲۰، ۶۰ و ۴۵ دقیقه به‌عنوان تیمارهای حرارتی مطلوب انتخاب شدند. از سوی دیگر، اصلاح حرارتی کربوکسی متیل سلولز در کلیه دماها موجب کاهش نیاز به مصرف اتصال‌دهنده شده به‌طوری‌که بسیاری از ویژگی‌های مربوط به ظرفیت جذب هیدروژل در مقادیر اندک افزودن اتصال‌دهنده (۰/۵-۰/۱ درصد) در حد بهینه بود. بر همین اساس، بهترین میزان استحکام هیدروژل در مصرف ۰/۱ درصد اتصال‌دهنده در همه دماها حاصل شد. همچنین، برای همه ویژگی‌های بررسی‌شده هیدروژل تولیدشده، میزان ۰/۱ درصد مصرف اتصال‌دهنده در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد از بالاترین مقدار برخوردار بود به استثنای ویژگی حساسیت یونی که در میزان مصرف ۰/۵ درصد اسید سیتریک دارای مقدار مطلوب‌تری بود. به‌طور کلی، افزایش اتصال‌دهنده عرضی بیش از مقادیر

- [16] Zohuriaan-Mehr M J, Pourjavadi A. Superabsorbent hydrogels from starch-g-PAN: Effect of some reaction variables on swelling behavior. *Journal of Polymer Materials*; **2003**; **20**:113–120.
- [17] Fellah B H, Weiss P, Gauthier O, Rouillon T, Pilet P, Daculsi G, Layrolle P. Bone repair using a new injectable self-crosslinkable bone substitute. *Journal of Orthopaedic Research*; **2006**; **24**(4):628-635.
- [18] Doo-Won L, Kee-Jong Y, Sohk-Won K O. Synthesis of AA-based superabsorbent interpenetrated with sodium PVA sulfate. *Journal of Applied Polymer Science*; **2000**; **78**:2525–2532.
- [19] Zohuriaan-Mehr M J. Super-Absorbents. Tehran, Iran, Iran Polymer Society; **2006**. P. 76. [In Persian]
- [20] Leeki Y, Lee Ch-M. Swelling Behaviors of Superabsorbent Hydrogels Containing Carboxymethyl Chitosan and Carboxymethyl Cellulose. *Journal of Chitin and Chitosan*; **2015**; **20**(2):90-94.
- [21] Buchholz F L, Peppas N A. Superabsorbent Polymers Science and Technology. ACS Symposium Series. Washington, DC: American Chemical society; **1994**. p. 573.
- [22] Hebeish A, Hashem M, El-Hady M A, Sharaf S. Development of CMC hydrogels loaded with silver nano-particles for medical applications. *Carbohydrate polymers*; **2013**; **92**(1):407-413.
- [23] Shalaby S W, Burg K J L. Absorbable and Biodegradable Polymers. Taylor & Francis e-Library; **2003**. p. 289.
- [24] Bao Y, Ma J, Li N. Synthesis and swelling behaviors of sodium carboxymethyl cellulose-g-poly (AA-co-AM-co-AMPS)/MMT superabsorbent hydrogel. *Carbohydrate Polymers*; **2011**; **84**(1):76-82.
- [25] Wen X X, Bao D S, Chen M J, Zhang A P. Preparation of CMC/HEC Crosslinked Hydrogels for Drug Delivery. *Bioresources*; **2015**; **10**(4):8339-8351.
- [4] Omidian H, Hashemi S A, Sammes P G, Meldrum I. Modified acrylic-based superabsorbent polymers (dependence on particle size and salinity). *Polymer*; **1999**; **40**:1753-1761.
- [5] Liu Y, Chen Y, Zhao Y, Tong Z R., Chen S S. Superabsorbent Sponge and Membrane Prepared by Polyelectrolyte Complexation of Carboxymethyl Cellulose/Hydroxyethyl Cellulose-Al³⁺. *Bioresources*; **2015**; **10**(4):6479-6495.
- [6] Sannino A, Esposito A, Nicolais L, Del Nobile M A, Giovane A, Balestrieri C, Esposito R, Agresti M. Cellulose-based hydrogels as body water retainers. *Journal of Materials Science*; **2009**; **11**(4):247-253.
- [7] Ogushi Y, Sakai S, Kawakami K. Synthesis of enzymatically-gellable carboxy methyl cellulose for biomedical applications. *Journal of Bioscience and Bioenergy*; **2007**; **104**(1):30-33.
- [8] Adel A M, Abou-Youssef H, El-Gendy A A, Nada A M. Carboxymethylated Cellulose Hydrogel; Sorption Behavior and Characterization. *Nature and Science*; **2010**; **8**(8):244-256.
- [9] Astrini N, Anaha L, Haryono A. Crosslinking Parameter on the Preparation of Cellulose Based Hydrogel with Divynilsulfone. *Procedia Chemistry*; **2012**; **4**:275 – 281.
- [10] Harsh D C, Gehrke S H. Controlling the swelling characteristics of temperature-sensitive cellulose ether hydrogels. *Journal of Controlled Release*; **1991**; **17**:175-186.
- [11] Demitri C H, Sole R D, Novel Superabsorbent Cellulose-Based Hydrogels Crosslinked with Citric Acid. *Journal of Polymer Science*; **2008**; **4**(15):2453–2460.
- [12] Elliot E S. Heat-Treated Alkali-Metal Carboxymethyl Cellulose and Process of preparing it. US 2,639,239, **1953**.
- [13] Raucci M G, Alvarez-Perez M A. Effect of citric acid crosslinking cellulose-based hydrogels on osteogenic differentiation. *Journal of Biomedical Material Research: Part A*; **2015**; **103A**:2045–2056.
- [14] Marcì G, Mele G, Palmisano L, Pulito P, Sannino A. Environmentally sustainable production of cellulose-based superabsorbent hydrogels. *Green Chemistry*; **2006**; **8**(5):439-444.
- [15] Pourjavadi A, Mahdavinia G R, Zohuriaan-Mehr M J. Modified chitosan. II. H-ChitoPAN, a novel pH-responsive superabsorbent hydrogel. *Journal of Applied Polymer Science*; **2003**; **90**:3115-3121.

