

دراسة تحسين ذوبانية الالياف السليلوزية

الدكتور المهندس عاصم حسن محمد حسن

مدرس

معهد تكنولوجيا/ الجامعة التقنية الوسطى

الخلاصة

في هذه الدراسة تركّز عملنا على تحسين زيادة ذوبانية الياف السليلوز في محلول هيدروكسيد الصوديوم بتركيز تتراوح بين (4- 12 %) هذا من ناحية ومن ناحية اخرى في محلول هيدروكسيد الصوديوم واليوريا بتركيز (6% NaOH + 4% يوريا) تحت درجات حرارة منخفضة (-15 ، - 20) درجة مئوية . معتمدين بالدرجة الاساس في هذا البحث على مبدأ تقليل درجة البلمرة (Degree of polymerization) لزغب القطن (Cotton Linter) والذي يمثله في تجاربنا ورق الترشيح رقم 1- (Whatman filter paper, Grade 1) ، بعض النماذج سوف نستخدم فيها معالجة اولية (Pretreatment) لزغب القطن بطريقة كيميائية تحاكي طريقة تحلل المواد السليلوزية التي تستخدمها الفطريات التي تنمو على الاشجار ، هذه الطريقة تتضمن استخدام مواد كيميائية تشمل بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2) حامض الاوكسالك ($C_2H_2O_4$) و كبريتات الحديدوزالثائية ($FeSO_4$) ليكون لنا تفاعل يعرف بكاشف فينتون (Fenton's reagent) ينتج من هذا التفاعل جذور حرة تساعد على تحلل الياف السليلوز. وكانت النتائج كما يلي : بالنسبة الى ذوبانية الياف السليلوز في محلول هيدروكسيد الصوديوم بتركيز هو 8% كانت افضل نسبة اذابة تصل 42% للسليلوز المعالج في كاشف فينتون اما بالنسبة للسليلوز الغير معالج فكانت افضل نسبة ذوبان تصل الى 28% و كانت افضل درجة حرارة لعملية اذابة الياف السليلوز المعالج والغير معالج هي بحدود - 20 درجة مئوية . أما بالنسبة الى ذوبانية الياف السليلوز في محلول هيدروكسيد الصوديوم واليوريا (NaOH/urea) والذي كان بتركيز (6% NaOH + 4% يوريا) فكانت نسبة الاذابة تصل اكثر من 60% للسليلوز المعالج في كاشف فينتون و للسليلوز الغير معالج فكانت افضل نسبة ذوبان تصل الى 35% وكانت افضل درجة حرارة لعملية الاذابة هي - 15 درجة مئوية .

الكلمات الرئيسية: الياف السليلوز ، ذوبان الياف السليلوز في محاليل هيدروكسيد الصوديوم ، كاشف فينتون



Studying the Improvement of the Solubility of Cellulosic Fibers

Dr. Asem Hassan Mohammed

Lecturer

Technology Institute-Middle Technical University

E-mail: asemh2005@yahoo.com

Abstract

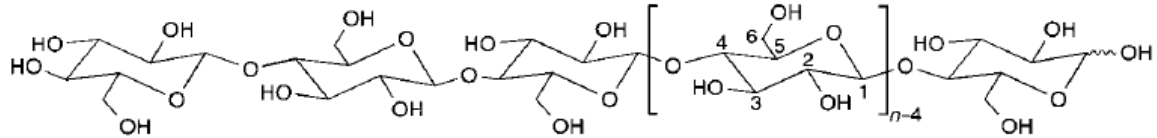
This study focuses for improving the increase the solubility of fiber cellulose in sodium hydroxide solution in concentrations ranging from (4- 12%), from one point of view and from other point of view in (sodium hydroxide and urea) solution concentration (6% NaOH + 4% urea), under low temperature (- 15, - 20 C°), depending on the principle of reducing the degree of polymerization for fiber cellulose, which is represented in our tests cotton linter who its represent (Whatman filter paper, Grade 1), some samples subjected to chemical pretreatment as simulation the method of decomposition of cellulosic materials by white or brown fungi that grow on trees, this method involves the use of chemical materials, including hydrogen peroxide (H₂O₂), oxalic acid C₂H₂O₄ and ferrous sulfate FeSO₄ to be reaction known (Fenton reaction or Fenton's reagent) which produce free radicals helps the decomposition of cellulose fibers. The results were as follows: The solubility of cellulose fiber in sodium hydroxide solution was up to 42% cellulose and the best sodium hydroxide concentration is 8% for treated simples in Fenton solution and for untreated simples were the best solubility of cellulose fiber up to 28% and the best temperature is -20 C° for both. For the solubility of cellulose fibers in sodium hydroxide and urea solution (6% NaOH + 4% urea) was more than 60% of treated cellulose in Fenton reaction, while for untreated cellulose was the best solubility ratio up to 35% and it was the best temperature - 15 C°

Keyword: cellulose fiber, cellulose dissolution, sodium hydroxide solution, Fenton reaction, Fenton's reagent

المقدمة :

يمكن تعريف المادة السليلوزية كيميائيا على انها مادة عضوية تحمل الصيغة التالية (C₆H₁₀O₅) وتعتبر من السكريات المتعددة (polysaccharide) والتي تتالف من سلسلة خطية من وحدات الكلوكوز، تتراوح من مئات الى الوف تتصل فيما بينها عن طريق الاصرة β(1→4) (Klemm et al. 2005) كما مبين في الشكل -1- .
كما يمكن تعريف وتصنيف المواد السليلوزية فيزيائيا على انها المواد التي لايمكن اذابتها حتى في درجات حرارة اقل من درجة حرارة تفككها، وذلك بسبب تركيبها البلوري العالي والناتج من الاواصر الهيدروجينية الموجودة في السليلوز والتي بدورها تمنع ذوبانها في اغلب المذيبات (Ying Wang, 2008) .

المادة السليلوزية هو المركب الأساسي في الخلايا النباتية وبالذات في جدار الخلية النباتية (Gardner et al. 1974) وهو كذلك موجود في جميع أنسجة النباتات ، يعتبر السليلوز من أكثر المركبات الكيميائية وفرة على وجه الأرض وأكثرها رواجاً حيث يشكل قرابة 33% من بنية النباتات و 90% من بنية القطن و 45% في الخشب (Sjostrom, 1993) ويشكل المادة الخام الأساسية في كثير من الصناعات المختلفة مثل صناعة الورق واللدائن والمنسوجات القطنية و الألياف الصناعية مثل الحرير الصناعي و يستخدم كذلك في المتفجرات عالية القدرة (Ying Wang, 2008) .



شكل رقم 1- التركيب البنائي للسليلوز

يعتبر السليلوز من المواد الصعبة التلدين بسبب الصلادة التي يمتلكها والنتيجة من الشبكة الكبيرة من الأواصر الهيدروجينية التي توجد بين وحدات الكلوكون المكونة لمادة السليلوز مكونة ما يعرف بالتبلور (Crystallinity) والسبب الآخر هي درجة البلورة العالية (Degree of polymerization ,DP) .

ان مجموع هذين السببين لها تأثير مهم على عدم ذوبان مادة السليلوز في أغلب المذيبات العضوية وغير العضوية ، ويصنف السليلوز على انه لا من البوليمرات المطاوعة للحرارة (thermoplastic polymer) ولا من المتصلبة حرارياً (thermoset polymer) ، كل هذه الاسباب جعلت منه مادة محدودة الاستعمال ومادة خاملة لاغلب التفاعلات الكيميائية (Ying Wang, 2008) .

وعليه ان عملية تطوير اذابة السليلوز بالتاكيد هي التي سوف تعطي دفعة جديدة لهذه المادة في صناعة الألياف السليلوزية والصناعات الأخرى ذات الصلة بهذه المادة .

سوف يتركز اهتمامنا في هذه المقدمة على أربعة اشياء مهمة هـ : درجة البلورة ، التبلور ، ذوبانية السليلوز بشكل عام في المحاليل ، ذوبانية السليلوز في المحاليل القاعدية

• درجة البلورة

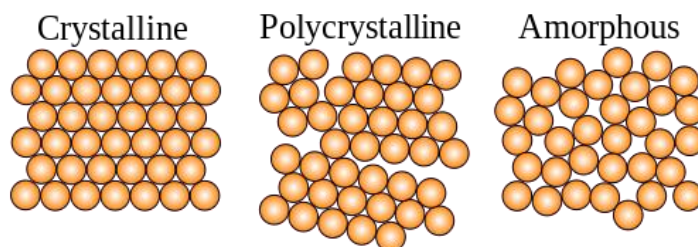
تعرف درجة البلورة (Degree of polymerization ,DP) على انها متوسط عدد الوحدات المتكررة في سلاسل جزئية البوليمر العملاقة (McNaught and Wilkinson, 1997) ، وتعتبر درجة البلورة مقياس للوزن الجزيئي الذي قد يصل الى عشرات الالاف ، ويمكن التعبير عن درجة البلورة بالقانون التالي :

$$DP = \frac{\text{Total MW of the polymer}}{\text{MW of the repeating unit}} \equiv X_n = \frac{M_n}{M_0}$$

حيث ان M_n معدل الوزن الجزيئي للبوليمر ، M_0 الوزن الجزيئي للمونومر . كثير من خواص السليلوز تعتمد على درجة البلمرة للسليلوز والتي تمثل عدد وحدات الكلوكوز المكونة للسليلوز ، والتي تختلف باختلاف مصدر السليلوز المتكون ، فمثلا ان عجينة الخشب لها درجة بلمرة ما بين 300-1700 وحددة كلوكوز ، اما بالنسبة الى الياق القطن والياق النباتات الاخرى مضافا اليها الياق السليلوز المكونة لجدار بعض انواع البكتريا فتكون ما بين 800-10000 وحدة (Klemm et al.2005) .

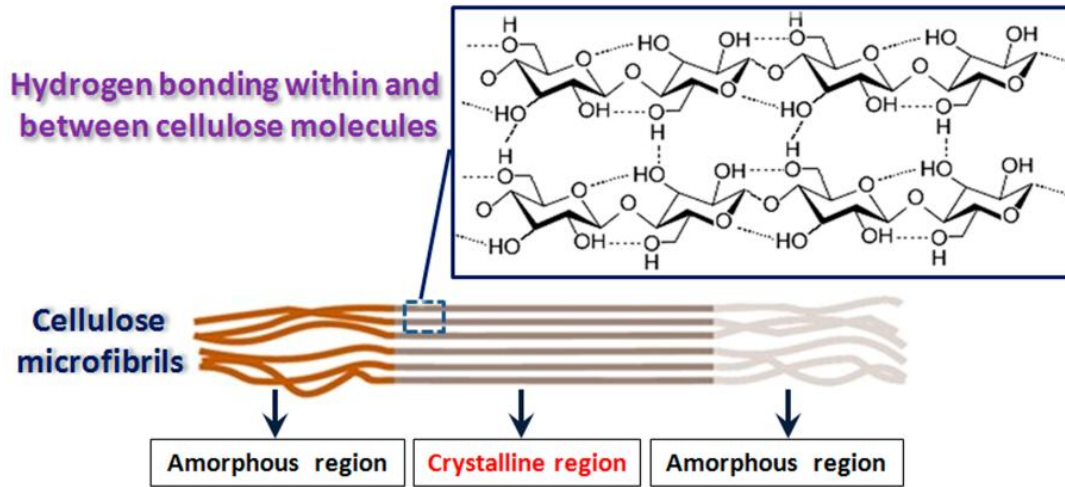
• التبلور (Crystallinity)

التبلور او البلورة هي عملية تشكيل طبيعية اوصناعية للجزيئات بشكل منظم وباسلوب معين للمادة الصلبة ، وللتبلور تأثير كبير على الصلادة والكثافة والانتشار والشفافية ، كثير من المواد السيراميكية والبوليمرات تتركب جزئيا بحيث يحتوي هذا التركيب على خليط الجزء الاكبر منه يكون متبلور (Crystalline) والجزء الاخر يكون منطقة غير متبلورة (Amorphous) بمعنى انها غير مرتبة بالشكل الذي تترتب به جزيئات المنطقة المتبلورة (Peng et al. 2011) كما موضح في الشكل التوضيحي رقم 2- -



الشكل -2- البناء البلوري للمواد

ان سبب التبلور في السليلوز يعزى الى البناء الجزيئي لمادة السليلوز والتي تكون نتيجة للاواصر الهيدروجينية الموجودة بين جزيئات الكلوكوز المؤلفة للسليلوز ، هناك نوعين من الاواصر الهيدروجينية ، اواصر هيدروجينية موجودة بين الجزيئات المتجاورة في نفس السلسلة واواصر هيدروجينية تكون بين السلاسل المتجاورة ، عن طريق هذين النوعين من الاواصر يتكون عندنا ما يعرف بالبناء البلوري للسليلوز (D. Klemm et al.2005) كما موضح في الشكل التوضيحي رقم 3- - .

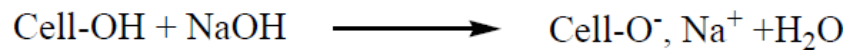


الشكل -3- البناء البلوري للسليولوز

• ذوبانية السليولوز (Cellulose Dissolution)

ان عملية ذوبان السليولوز (Cellulose Dissolution) تختلف عن عملية تحلل الالياف السليولوزية (Cellulose Hydrolysis) . نقصد بعملية التحلل (Hydrolysis) هو عملية كسر للجزيئية العملاقة اما من المنتصف او من نهايات السلسلة البوليمرية للسليولوز للحصول على جزيئة ذات وزن جزيئي اصغر وحتى يمكن الحصول جزيئية ثنائية الكلوكوز (cellubiose) والكلوكوز (glucose) كجزيئة احادية (Ladisch,1982) و (Maximino and Adell, 2000) . اما بالنسبة الى عملية ذوبان السليولوز فنقصد به عملية تكسير للاواصر الهيدروجينية الموجودة في بوليمر السليولوز سواء كانت بين جزيئات الكلوكوز الموجودة في نفس السلسلة او الاواصر الهيدروجينية الموجودة بين سلاسل المتجاورة لالياف السليولوز . ببساطة ان عملية ذوبان السليولوز هي عملية مشابهة لانصهار المادة الصلبة (solid melting) . وقد تحتاج عملية ذوبان السليولوز الى عملية تحلل كمعالجة اولية (pretreatment) وخاصة للجزيئات التي تمتلك درجة بلمرة عالية (Ying Wang, 2008) .

فمثلا عند انتاج الحرير الصناعي بطريقة الفسكوز يتم معاملة الياف السليولوز مع محلول هيدروكسيد الصوديوم بتركيز 17 - 20 % وعند درجة حرارة الغرفة لعدة ساعات تتحول بعدها الياف السليولوز الى الياف سليولوز- قاعدي (Cellulose-Alkaline) كما في المعادلة التالية :



بعدها تنتفخ الياف السليولوز وتكون اكثر فاعلية تجاه العمليات الكيميائية. بعد ازالة هيدروكسيد الصوديوم الزائد بالعصر تقطع الياف السليولوز الى قطع صغيرة ويبقى لفترة من الزمن تستمر لمدة يومين في مرحلة تسمى مرحلة التعتيق (Aged stage) وتكون

تحت درجة حرارة مسيطر عليها للحصول على درجة البلمرة المطلوبة وللزوجة الملائمة لسائل الفسكوز المتكون لاحقا، بعدها تتفاعل هذه اليااف المعتقة مع ثنائي كبريتيد الكاربون (C_2S) مكون ما يعرف بزئذات السليلوز (cellulose xanthate) الذي تكون قابل للذوبان في محلول هيدروكسيد الصوديوم بتركيز 6% مكونا سائل كثيف القوام يعرف الفسكوز والذي يصنع منه اليااف الحرير الصناعي (Ying Wang, 2008) ، ان من محددات هذه الطريقة هي السمية العالية المرافقة للانتاج والناجة عن تولد غاز كبريتيد الهيدروجين (H_2S) الناتج من استخدام مادة ثنائي كبريتيد الكاربون (C_2S) والتي تكون بدورها مادة سامة ايضا ، ان اهم مايميز هذه الطريقة هو امكانيتها في استخدام اليااف السليلوز الناتجة من الخشب على عكس الطرق الاخرى التي تحتاج الى اليااف سليلوزية نقية خالية من اللكنين الموجود في مادة الخشب (Ying Wang, 2008) . وعلى الرغم من استخدام هذه الطريقة صناعيا الا ان المخاطر الكيميائية المرافقة لهذه العملية جعل الباحثون يستمرون في البحث عن طرق جديدة لاذابة السليلوز بصورة اكثر ملائمة للبيئة واكل كلفة ، في السنوات الاخيرة اعتبر استخدام المحاليل القاعدية كخيار بديل جيد لدى الباحثون .

ايضا يوجد الكثير من المذيبات التي تستخدم لاذابة اليااف السليلوزية والتي تتضمن مذيبات عضوية وغير عضوية . فمثلا يستخدم حامض الكبريتيك بصورة واسعة لتحليل اليااف السليلوز الى اطوال اصغر وخاصة لتحليل السليلوز الى وحداته من الكلوكوز

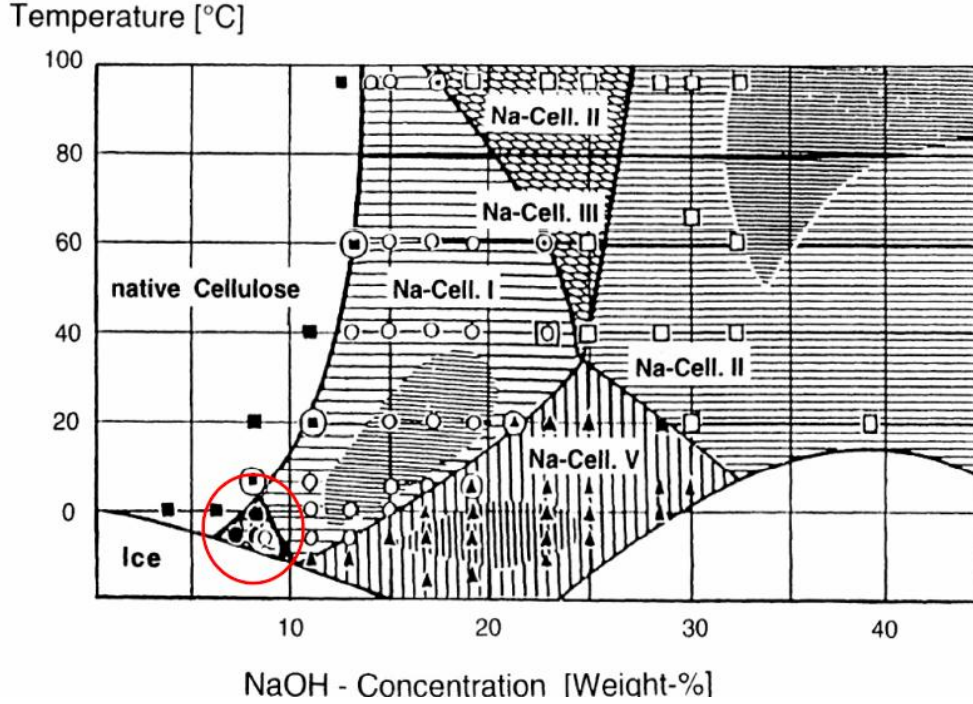
• ذوبان السليلوز في المحاليل القاعدية (Cellulose Dissolution in Alkali Solution)

نالت عملية اذابة السليلوز في المحاليل القاعدية وخاصة في محلول هيدروكسيد الصوديوم اهمية كبيرة من قبل الباحثين وذلك بسبب التغير البنوي (structural change) الذي يحدثه هيدروكسيد الصوديوم على بنية السليلوز حيث سوف تتغير البنية البلورية للسليلوز القاعدي (Na-cell) من الطور الاول الى اطوار اخرى مختلفة مكونا معقدات بنيوية مختلفة من السليلوز-الصوديوم (Na-cellulose) . بعض الباحثين فسروا ما يحدث خلال عملية الالكنة (alkalization) حيث يقوم هيدروكسيد الصوديوم بتمزيق الاواصر الموجودة في اليااف السليلوز (I) مما يؤدي الى انتفاخ السليلوز ومن ثم سوف تتحرك جزيئات السليلوز الى اطوار اخرى كما موضح في الشكل-4 الذي يمثل مخطط الاطوار (Sobue et al. 1936) .

ايضا لاحظ الباحثون في نفس الشكل توجد منطقة مثالثة الشكل صغيرة والتي يرمز لها (Q) في مخطط الطور والتي تكون عند تركيز 6 - 10 % هيدروكسيد الصوديوم وبدرجة حرارة من 4 الى 10 درجة مئوية ، عند هذه المنطقة سيكون انتفاخ السلسلوز عالي ويوجد ايضا ذوبان مباشر لاليااف السليلوز الذي تمتلك درجة بلمرة واطئة الى متوسطة ، وان نسبة الاذابة كانت مساوية تقريبا لتركيز هيدروكسيد لاصوديوم اي ما بين 6 - 10 % من السليلوز الاصلي (Aravindanath et al. 1986) كما مبين في الشكل-4 .

لكي يحدث هذا الانتقال بين الاطوار يجب ان تحتوي اليااف السليلوز الاصلي على المناطق الرخوة او الغير متبلورة (amorphous region) التي تم الاشارة اليها سابقا كي يبدا التحول مبتدا من هذه المنطقة الغير متبلورة (Aravindanath)

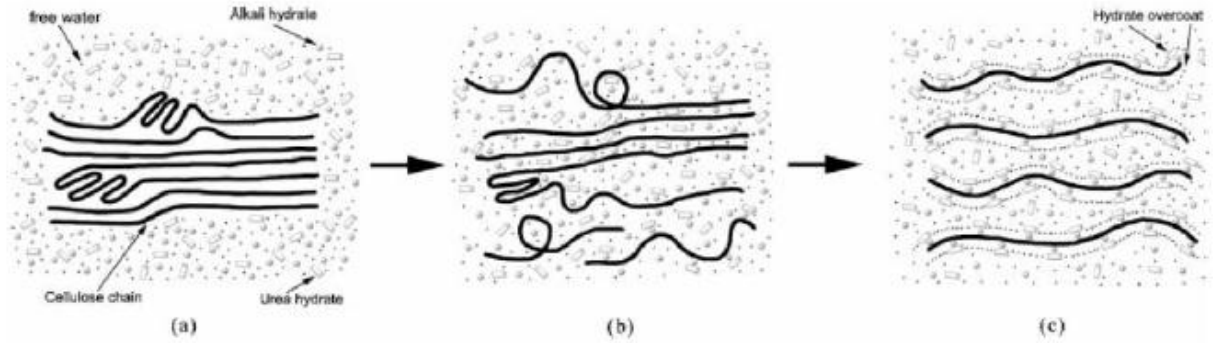
1986 et al.) ، بعض الباحثين فسروا ما يحدث خلال عملية الالكنة (alkalization) حيث يقوم هيدروكسيد الصوديوم بتمزيق الاواصر الموجودة في الياف السليلوز (1) مما يؤدي الى انتفاخ السليلوز ومن ثم سوف تتحرك جزيئات السليلوز الى الاطوار الاخرى (Ying Wang, 2008) .



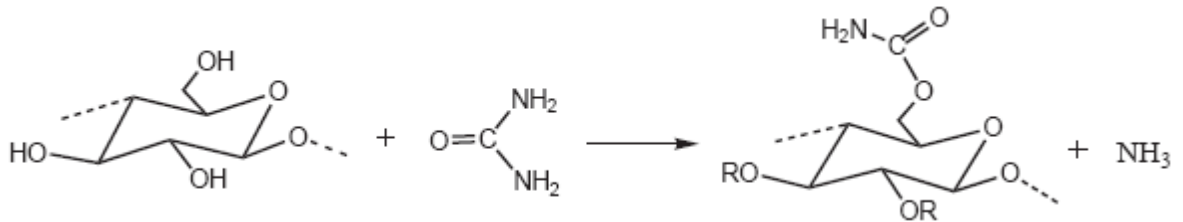
الشكل -4- مخطط الطور لالياف السليلوز مع هيدروكسيد الصوديوم (Sobue et al. 1936) .

ان عملية الازابة هذه تكون جيدة في درجات حرارة منخفضة لكون عملية الازابة بالمجمل تكون باعثة للحرارة ، تؤخذ هذه العملية بنظر الاعتبار على انها عملية متعددة المراحل ، والتي تتضمن : - اولاً: حصول ذوبان (melting) في المنطقة البلورية للسليولوز تسمى هذه مرحلة الانصهار (fusion) ثم انتقال المنطقة الغير متبلورة (amorphous) الى الحالة المرنة (elastic state) وتسمى هذه مرحلة الانتقالية (transition) ، ثانياً: تحول جزء من جزيئات السليولوز الغروية الى جزيئات لها القابلية على الذوبان وتسمى مرحلة التداخل (interaction) ، ثالثاً: واخيراً ذوبان الاخير وانتشاره في المذيب وتسمى مرحلة المزج (mixing) . (Ramos, 2005)

اما بالنسبة الى عمل اليوريا مع محلول هيدروكسيد الصوديوم فتعمل على تكوين غطاء مع جزيئات الماء يحيط بجزيئات هيدروكسيد الصوديوم ويعمل على منح واستقبال اواصر الهيدروجين بين المذيب ويعمل على اعادة الترابط بين جزيئات السليولوز كما موضح في الشكل -5- وهناك راي ثان يقول ان اليوريا تتفاعل مع السليولوز لينتج الكاربامات في خطوة مشابهة لما قد يحدث في عملية الزنتنة كما موضح في الشكل -6- (D. Klemm et al. 2005) .



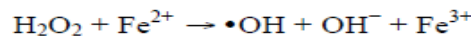
الشكل 5- مخطط عملية الاذابة (Cai and Zhang, 2005) .



الشكل 6- مخطط تكوين الكاربامات (D.Klemm et al. 2005)

• المعالجة الكيماوية بواسطة كاشف فنتون (Fenton's reagent) .

يتضح مما سبق ان لدرجة البلمرة دور مهم في عملية الاذابة ، وفي صناعة الحرير الصناعي بطريقة الفسكوز يتم تقليل درجة البلمرة باستخدام محلول هيدروكسيد الصوديوم بتركيز 20% في مرحلتي التتبع والتعتيق اما في بحثنا هذا فسوف نستخدم محلول كيميائي يعرف بكاشف فنتون (Fenton's reagent) يتركب من بيروكسيد الهيدروجين وايون الحديد وحامض الاوكسالك. في هذا الكاشف يقوم ايون الحديدوز (Fe^{+2}) بتحفيز تحلل بيروكسيد الهيدروجين المخفف لتشكيل جذور الهيدروكسيد كما في التفاعل التالي :

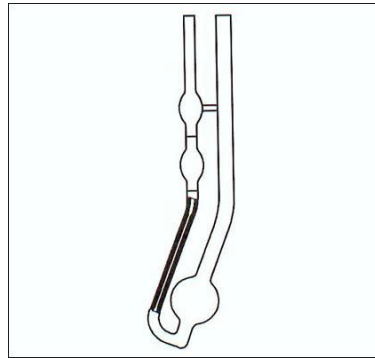


يجري هذا التفاعل في محلول منظم يتكون من حامض الاوكسالك واوكسالات الصوديوم عند مقياس حمضية 4.2 - 5 , PH , حيث وجد لحامض الاوكسالك تاثير لا ايس به على تقليل درجة بلمرة الياف القطن السليلوزية على ان يكون ضمن مقياس الحمضية

المشار اليه سابقا. تتم هذه العملية باخذ نماذج من ورق الترشيح رقم -1- الذي يمثل الياف السليلوز الذي يتفاعل مع كاشف فينتون بوزن 0.2 غرام من الياف السليلوز مع 10 مل من محلول فنتون وبالتراكيز التالية : $80\text{mM H}_2\text{O}_2$ ، 0.5mM FeSO_4 ، $10\text{mM sodium oxalate}$ ، 10mM oxalic acid ، وللحصول على مقياس الحامضية المطلوب $\text{PH} = 4.67$ يتم الخلط بين حامض الاوكسالك و اوكسالات الصوديوم وفق النسبة الحجمية التالية : (1:13) ، توضع النماذج في انابيب بلاستيكية سعة 30 مل على هزاز دوار ولمدة 24 ساعة بعدها تغسل النماذج جيدا بالماء الخالي من الايونات ويترك بعدها ليجف في درجة حرارة 50 درجة مئوية ولمدة 8 ساعات (Anne et al. 2011) ثم يذاب السليلوز المعالج مع 0.5M من (cupriethylenediamine (CED)) ثم تقاس لزوجة المحاليل المتكونة بواسطة انبوبة فينسكي لقياس اللزوجة وباستخدام العلاقة التالية :

$$1/n_{sp} = t_0/(t - t_0).$$

حيث ان $(1/n_{sp})$ هو مقلوب اللزوجة النوعية و t هو الوقت التدفق و t_0 هو القيمة القياسية لانبوبة قياس اللزوجة بعدها تحول اللزوجة النوعية الى درجة البلمرة حسب (Cowling, 1960) . الشكل -7- يوضح انبوبة (Cannon-Fenske viscometer)



شكل-7- انبوبة فينسكي لقياس اللزوجة

• اهداف البحث :

ان الهدف الرئيسي من بحثنا هو تطوير استخدام محاليل هيدروكسيد لاصوديوم ضمن مدى معين من التراكيز وفي درجات حرارة منخفضة في اذابة الياف السليلوز المتمثلة في زغب القطن والذي يمتلك درجة البلمرة ما بين 2200 - 2600 وايجاد ما يلي :

1- ايجاد افضل تركيز لمحاليل هيدروكسيد الصوديوم ما بين 4% الى 12% وهو المدى المقبول لاذابة الالياف السليلوزية في درجات حرارة -15- 20 درجة مئوية .



2- اجراء مقارنة لعملية اذابة السليلوز بين افضل تركيز لمحلول هيدروكسيد الصوديوم و محلول هيدروكسيد الصوديوم واليوريا سويا بتركيز ثابت وهو (6 هيدروكسيد الصوديوم + 4% يوريا) .

3- اجراء معالجة لالياف السليلوز باستخدام ما يعرف بكاشف فنتون لتقليل درجة البلمرة ومن ثم تحسين اذابة السليلوز في محلول هيدروكسيد الصوديوم و محلول هيدروكسيد الصوديوم واليوريا سويا .

الجانب العملي

الاجهزة والمواد المستعملة

- 1- ورق ترشيح رقم 1- (Whatman filter paper, Grade 1) التي تتالف من مواد نقيه من الياف السليلوز ، تم استخدامه كمصدر لالياف السليلوز المستعملة في التجارب والذي يتالف من زغب القطن المقاسة درجة بلمرته بالطريقة المشار اليها سابقا في هذا البحث والتي كانت بحدود 2200 - 2600 .
- 2- محلول هيدروكسيد الصوديوم بتركيز 38% (معمل الحرير الصناعي سدة الهندية)
- 3- ماء مقطر
- 4- انابيب اختبار
- 5- ثلاجة (فريز) (Vestel)
- 6- محرار
- 7- جهاز طرد مركزي
- 8- حامض الهيدروكوريك
- 9- محلول فينتون كيميائي وبالتراكيز التالية : 80mM H₂O₂ (Applichem Gmbh) ، (0.5mM FeSO₄ ، 10mM sodium oxalate ، 10mMoxalic acid ، (Merck) لاجراء المعالجة الاولية

طريقة العمل

- 1- تحضير محاليل هيدروكسيد الصوديوم بتركيز 4% ، 6% ، 8% و 12% . عن طريق تخفيف محلول هيدروكسيد الصوديوم الاصلي (38%) الموجود في المختبر كمصدر لمحاليل هيدروكسيد الصوديوم باستخدام قانون التخفيف .
- 2- اجراء معالجة اولية لبعض النماذج باستخدام كاشف فنتون وبالتراكيز المشار اليها سابقا لدراسة تاثير المعالجة الاولية على ذوبان السليلوز في محاليل هيدروكسيد الصوديوم .



3- تتكون نماذج التجارب من 10غم من محلول هيدروكسيد لاصوديوم و 0.25 غم من السليلوز ويوضعان في ابوبة اختبار واخذت هذه بالاعتماد على المصادر السابقة (Ying Wang, 2008) .

4- تترك النماذج بعد التحضير لمدة ساعة بعدها توضع في حاوية بلاستيكية تحتوي على ائيل كلايكول بتركيز 38% والباقي ماء وتوضع هذه الحاوية مع النماذج لمدة 24 ساعة داخل فريز التلاجة .

5- اخراج النماذج من الفريز وتركها فترة لاتقل عن ساعة من الزمن في درجة حرارة الغرفة لاذابة النماذج، تؤخذ بعدها النماذج الى جهاز الطرد المركزي وبسرعة 2500 دورة في الدقيقة لفصل الالياف المذابة عن الغير المذابة .

6- فصل الجزء المذاب و اخراج الجزء الغير المذاب من الالياف من انابيب الاختبار وغسلها بالماء غسلا جيدا بعدها تجفف ويقاس وزنها ويقارن مع الوزن الاصلي (0.25غم) ومن ثم ايجاد نسبة السليلوز المذاب .

الحسابات :

1.التخفيف

كمية NaOH قبل التخفيف = كمية NaOH بعد التخفيف

تركيز هيدروكسيد الصوديوم X وزن المزيج (H₂O + NaOH) = تركيز هيدروكسيد الصوديوم X وزن المزيج (H₂O + NaOH)

2.حساب كمية السليلوز المذاب

$$\text{نسبة السليلوز المذاب (الذوبانية) } = \frac{\text{كمية السليلوز قبل الاذابة} - \text{كمية السليلوز بعد لاذابة}}{\text{كمية السليلوز قبل الاذابة}} \times 100\%$$

النتائج والمناقشة

في بداية تجاربنا تم تحديد افضل تركيز لمحلول هيدروكسيد الصوديوم والذي كانت التراكيز فيه ما بين 4% الى 12% لدرجات الحرارة -15 و -20 درجة مئوية، تم اختيار هذين الدرجتين بالاعتماد على المصادر السابقة التي تعاملت مع الموضوع (Ying Wang, 2008) ومن ثم قياس نسبة اذابة السليلوز في المحلول وتم اختيار نموذجين لكل تركيز ونوعين مختلفين من النماذج احدهما معالج مع كاشف فنتون ذات تراكيز معلومة ومشار اليها سابقا" ولمدة 24 ساعة وفي درجة حرارة الغرفة واخر غير معالج ولمحاولتين لضمان دقة النتائج ، انظر الشكل -8، كانت درجة البلورة (DP) للنماذج المعالجة بحدود 400 - 450 بعد قياسها بالطريقة المشار اليها سابقا" وكانت النتائج كالتالي

جدول-3- التجربة الاولى المحاولة الاولى كانت تحت درجة حرارة -15 ± 2 درجة مئوية

التسلسل	تركيز هيدروكسيد الصوديوم	4%	6%	8%	12%
1	نسبة اذابة السليلوز (نموذج معالج-1)	10%	21%	30%	16%
2	نسبة اذابة السليلوز (نموذج معالج -2)	12%	20%	31%	14%
3	نسبة اذابة السليلوز (نموذج غير معالج -1)	5%	15%	23%	10%
4	نسبة اذابة السليلوز (نموذج غير معالج -2)	4%	15%	23%	9%

جدول-4- التجربة الاولى المحاولة الثانية كانت تحت درجة حرارة -15 ± 2 درجة مئوية

التسلسل	تركيز هيدروكسيد الصوديوم	4%	6%	8%	12%
1	نسبة اذابة السليلوز (نموذج معالج-1)	10%	23%	31%	16%
2	نسبة اذابة السليلوز (نموذج معالج -2)	11%	22%	31%	14%
3	نسبة اذابة السليلوز (نموذج غير معالج -1)	6%	15%	24%	10%
4	نسبة اذابة السليلوز (نموذج غير معالج -2)	4%	16%	24%	10%

جدول-5- التجربة الثانية المحاولة الاولى كانت تحت درجة حرارة -20 ± 2 درجة مئوية

التسلسل	تركيز هيدروكسيد الصوديوم	4%	6%	8%	12%
1	نسبة اذابة السليلوز (نموذج معالج -1)	12%	25%	41%	17%
2	نسبة اذابة السليلوز (نموذج معالج -2)	13%	27%	42%	18%
3	نسبة اذابة السليلوز (نموذج غير معالج -1)	7%	16%	28%	10%
4	نسبة اذابة السليلوز (نموذج غير معالج -2)	8%	17%	29%	10%

جدول 6- التجربة الثانية المحاولة الثانية كانت تحت درجة حرارة 20 ± 2 درجة مئوية

التسلسل	تركيز هيدروكسيد الصوديوم	%4	%6	%8	%12
1	نسبة اذابة السليلوز (نموذج معالج -1)	%13	%26	%42	%17
2	نسبة اذابة السليلوز (نموذج معالج -2)	%13	%27	%42	%17
3	نسبة اذابة السليلوز (نموذج غير معالج -1)	%7	%17	%28	%10
4	نسبة اذابة السليلوز (نموذج غير معالج -2)	%8	%17	%29	%10

نلاحظ من هذه الجداول ان النتائج بالنسبة الى التجربة الاولى والتي كانت تحت 15° م⁰ وللمحاولتين كانت متقاربة واحسن نسبة اذابة كانت في تركيز 8% والتي كانت بحدود 31%. اما بالنسبة للتجربة الثانية والتي كانت تحت درجة حرارة 20° م⁰ فالنتائج كانت متقاربة ايضا للمحاولتين و احسن نسبة اذابة كانت في تركيز 8% والتي كانت بحدود 42%. علما ان النتائج المسجلة سابقا حصلت على افضل اذابة بتركيز ما بين 6-8% وأفضل اذابة كانت هي 28% وكانت بدون معالجة كيميائية (Ying Wang, 2008). انظر الشكل 8-

بعد ذلك اجرينا تجارب باضافة يوربا الى محلول هيدروكسيد الصوديوم لزيادة فعالية الاذابة وبتركيز ثابت وهو (6% هيدروكسيد الصوديوم + 4% يوربا) اخذ هذا التركيز على دراسة سابقة (Ying Wang, 2008) ، وينفس درجات الحرارة 15° و 20° درجة مئوية ، وكما موضح في الجداول التالية:

جدول 7- التجربة الاولى المحاولة الاولى كانت تحت درجة حرارة 15 ± 2 درجة مئوية

التسلسل	تركيز المحلول	(6% هيدروكسيد الصوديوم + 4% يوربا)
1	نسبة اذابة السليلوز (نموذج معالج 1)	%62
2	نسبة اذابة السليلوز (نموذج معالج 2)	%61
3	نسبة اذابة السليلوز (نموذج غير معالج 1)	%35
4	نسبة اذابة السليلوز (نموذج غير معالج 2)	%34

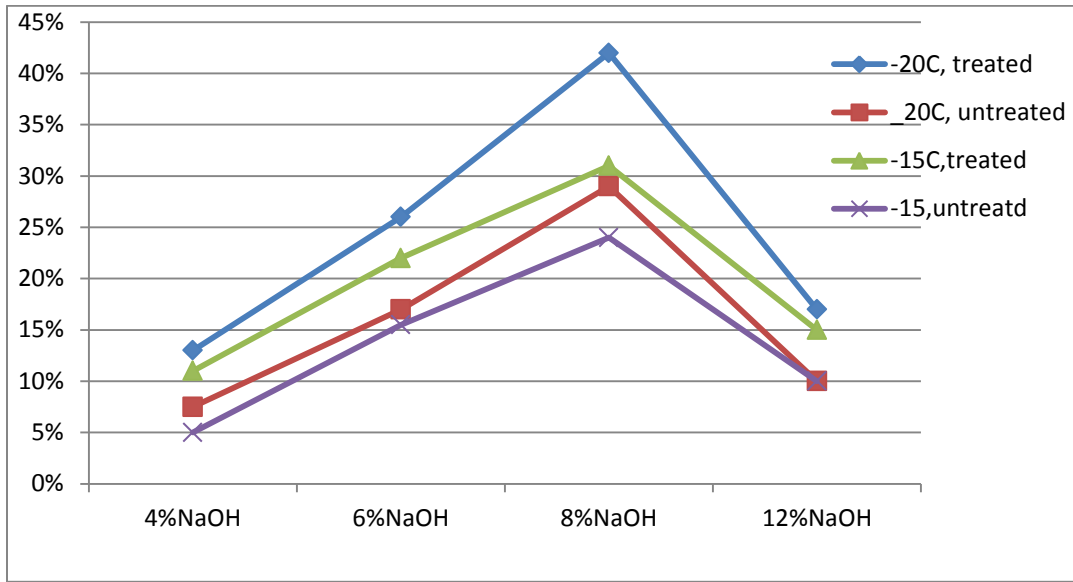
جدول-8-التجربة الاولى المحاولة الاولى كانت تحت درجة حرارة -20 ± 2 درجة مئوية

التسلسل	تركيز المحلول	(6% هيدروكسيد الصوديوم + 4% يوريا)
1	نسبة اذابة السليلوز (نموذج معالج 1)	35%
2	نسبة اذابة السليلوز (نموذج معالج 2)	36%
3	نسبة اذابة السليلوز (نموذج غير معالج 1)	28%
4	نسبة اذابة السليلوز (نموذج غير معالج 2)	29%

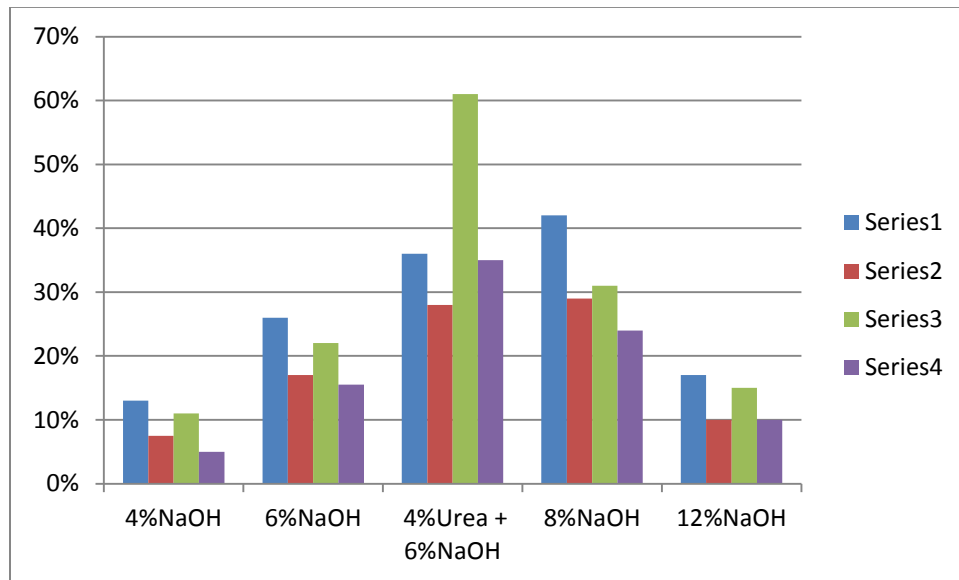
يمثل الجدول -7- معدل النتائج لمحاولتين من التجارب وكذلك الحال بالنسبة للجدول -8- . نلاحظ من هذين الجدولين ان نسبة الاذابة في محلول هيدروكسيد الصوديوم واليوريا وللنماذج المعالجة مع كاشف فنتون كانت افضل من بين الجميع وكانت عند درجة الحرارة -15 درجة مئوية الافضل حيث كانت نسبة الاذابة اكثر من 60 % ، بينما كانت نسبة الاذابة 36% للنماذج المعالجة مع كاشف فينتون والتي اجريت في درجة حرارة -20 درجة مئوية . انظر الشكل -9- ، ويمكن تفسير ذلك ان عملية الاذابة هي عملية ثرموديناميكية و خير من يمثل هذه العملية الثرموديناميكية هي طاقة كسب الحرة (Gibbs free energy) وحسب العلاقة التالية :

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

فمثلا عند درجة حرارة -15 م⁰ تكون طاقة كسب الحرة لعملية كسر التبلور (decrystallization) تساوي 79 kJ/mol بينما لدرجة حرارة -20 م⁰ كانت طاقة كسب الحرة 80.55 kJ/mol وكلما كانت طاقة كسب الحرة اقل كانت عملية الاذابة افضل ، كذلك ترتبط طاقة كسب الحرة بمعدل التفاعل (Reaction rate) والذي سوف يكون اعلى عند -15 م⁰ (Ying Wang, 2008) . ان زيادة نسبة اذابة الياف السليلوز في محلول هيدروكسيد الصوديوم وكذلك في محلول هيدروكسيد الصوديوم واليوريا يعزى الى عملية المعالجة في كاشف فينتون والتي ادت الى تقليل درجة البلورة والتي كان لها دورا مؤثرا في زيادة اذابة الياف السليلوز . الاشكال التالية توضح عملية الاذابة والتي تبدأ من اختيار افضل تركيز لمحلول هيدروكسيد الصوديوم وتنتهي بافضل اذابة لالياف السليلوز المعالج و الغير معالج ،



الشكل -8- ذوبانية السليلوز في محاليل هيدروكسيد الصوديوم لدرجتي الحرارة -15 و -20 درجة مئوية



الشكل-9- ذوبانية السليلوز في محلول هيدروكسيد الصوديوم و هيدروكسيد الصوديوم واليوريا (4%urea + 6%NaOH) للتركيز المستخدمة في التجربة



الاستنتاجات

هذه الدراسة بينت بوضوح تأثير المحلول فينتون الكيماوي المستعمل في المعالجة الاولية والذي ادى بدوره الى تقليل درجة البلمرة للسليولوز بالاضافة الى تاكيدها على تأثير درجة البلمرة على ذوبانية الالياف السليولوزية في محلول هيدروكسيد الصوديوم وكذلك تأثير اضافة اليوريا الى محلول هيدروكسيد الصوديوم . و للحصول على افضل اذابة هناك العديد من المتغيرات التي يجب اخذها بنظر الاعتبار منها درجة الحرارة ، تركيز محلول هيدروكسيد الصوديوم و وقت المعالجة في تفاعل فينتون وكذلك ايضا وقت اذابة الياف السليولوز في محلول هيدروكسيد الصوديوم .

التوصيات

لكي يكون هناك فهم اعمق لعملية لاذابة الياف السليولوز في محلول هيدروكسيد الصوديوم هناك بعض الاشياء التي يجب ان تفسر بصورة جيدة منها

- 1- ايجاد موديل رياضي يربط بين وقت المعالجة مع تفاعل فينتون ودرجة البلمرة
- 2- دراسة تأثير بعض الاضافات وتركيزها على محلول هيدروكسيد الصوديوم لزيادة نسبة ذوبانية السليولوز كاليوريا مثلا
- 3- دراسة ميكانيكية التفاعل (عملية الاذابة الياف السليولوز) لغرض ايجاد موديل رياضي للعملية ياخذ درجة البلمرة بنظر الاعتبار .
- 4- لكي يكون البحث اكثر رصانة اوصي بفحص ال XRD لفحص البلورية والحجم البلوري

REFERENCES

- Anne Christine Steenkjær Hastrup ., Caitlin Howell., Bo Jensen., Frederick Green., 2011, *Non-enzymatic depolymerization of Cotton Cellulose by Fungal Mimicking Metabolites*, International Biodeterioration & Biodegradation (65) 553-559.
- Aravindanath, S., Bhaman Iyer, P., and Sreenivasan, S., 1986, *Further Evidenc for The presence of Ccellulose I and II In The Same Cross Section of Partially Mercerized Cotton Fibers*, Textile Research Journal, vol. 56, no. 3, pp. 211- 212.
- Cai, J. and Zhang, L., 2005, *Rapid Dissolution of Cellulose in LiOH/urea and NaOH/urea Aqueous Solutions*, Macromolecular Bioscience, vol. 5, no. 6, pp. 539-548.
- Cowling, E.B., 1960, *Method for Chemical Analysis of Decayed Wood*. Forest Service, U.S. Department of Agriculture, Madison, Wisconsin, USA, 2177, pp. 1e24.
- Gardner, K. H. and Blackwell, J., 1974, *The structure of Native Cellulose*, Biopolymers, vol. 13, no. 10, pp. 1975-2001.
- Klemm, D., H.-P. Fink et al., 2005 , *Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw*



Material., *Angew, Chem. Int. Ed.*,44, 3358 – 3393.

- Ladisch, C. M., Chiasson, C. M., and Tsao, G. T., 1982 , *Acid and Enzymatic Hydrolysis of Pretreated Cellulosic Materials as An Analytical Tool*, in *Textile Research Journal*, vol. 52, (Purdue Univ,West Lafayette, Indiana, USA), pp. 423-433.
- Peng, B. L., Dhar, N., Liu, H. L. and Tam, K. C., 2011, *Chemistry and Applications of Nanocrystalline Cellulose and Its Derivatives: A nanotechnology perspective*. The Canadian Journal of Chemical Engineering **89** (5): 1191–1206.
- Maximino, M. G. and Adell, A. M., 2000, *Acid Hydrolytic Treatment of Cotton Linters*, *Cellulose Chemistry and Technology*, vol. 34, no. 3-4, pp. 229-240.
- McNaught, A. D. , and A. Wilkinson, 1997,in *Compendium of Chemical Terminology* (IUPAC Gold Book),
- Sjostrom, E., 1993, *Wood Chemistry. Fundamentals and Applications*. Second edition ed., San Diego: Academic press. 292.
- Ramos, L. A., Assaf, J. M., ElSeoud, O. A., and Frollini, E., 2005, *Inuence of The Supramolecular Structure and Physicochemical Properties of Cellulose on Its Dissolution in a Lithium Chloride N,N-Dimethylacetamide Solvent System*, *Biomacromolecules*, vol. 6, no. 5, pp . 2638-2647.
- Smook, G. A., *Handbook for Pulp & Paper Technologists*. TAPPI, 1989.
- Sobue, H., Kiessig, H., and Hess, K., 1939, *The Cellulose-Sodium Hydroxidewater System as A Function of The Temperature.*, *Z. Physik. Chem. B*, vol. 43, pp. 309-328.
- Ying Wang, 2008, *Cellulose Fiber Dissolution In Sodium Hhdroxide Solution At Low Temperature* . PhD Thesis , Georgia Institute of Technology December