استخدام مشتقات السيللوز في تطوير مادة بيئية عالية الامتصاص للماء لمتطلبات الإنتاج الحيواني

Using Cellulose Derivatives for Developing Superabsorbent Ecological Material for Animal Production Uses

د.أحمد العبود[1]

Dr.Ahmad Al Aboud[1]

ahmad.z.alaboud@gmail.com

(1) مكتب الخيول العربية، وزارة الزراعة، سورية.

(1) Arabian Horse Office, Ministry of Agriculture, Syria.

الملخص

أجريت الدراسة في نادي باسل الأسد للفروسية في الديماس بدمشق (سورية) عام 2016 /2017، بهدف الاستفادة من مشتقات السيللوز في تطوير مادة بيئية عالية الامتصاص للماء، والاستفادة منها في مجال الإنتاج الحيواني والمجالات الزراعية المختلفة، إذ تم استخدام الصوديوم كربوكسي ميثيل سيللوز، وتمت معاملته بمستويات مختلفة من كلور الألمنيوم، بالاضافة إلى ألياف السيللوز الدقيقة لزيادة المسامية، وكذلك تم استخدام كربونات الكالسيوم كمادة مالئة اقتصادية، والاستفادة من تفاعلها مع كلور الألمنيوم في إعطاء قوام إسفنجي لرفع درجة الامتصاص.

استخدمت العوامل الثلاثة مع بعضها بعضاً بأربعة مستويات مختلفة وبمكررين لكل عينة، إذ جمعت المشاهدات، وحللت البيانات لـ 128 مشاهدة وفق التصميم الإحصائي لتحليل العوامل المتعددة (Factorial Design 4×4×4; Rep=2)، وحللت البيانات باستخدام تحليل التباين وفق الأنموذج الخطي العام، وتمت المقارنة بين المتوسطات باستخدام اختبار المدى المتعدد عند مستوى معنوية ($P<0.01$). أظهرت النتائج وجود فروق معنوية بين المعاملات جميعها والتداخل فيما بينها باستثناء التداخل بين ألياف السيللوز الدقيقة وكربونات الكالسيوم. وبشكل عام تشير النتائج إلى أن المادة كانت ذات مقدرة عالية على امتصاص الماء في المستويات كافةً، وأن أقل متوسط امتصاص في مختلف المستويات تجاوز الـ 10 مرات امتصاص من وزن المادة، وأعلى متوسط امتصاص تجاوز الـ 23 مرة من وزن المادة، وبالتالي فإن المادة تنتمي لمجموعة المواد عالية الامتصاص (Superabsorbent). وأشارت النتائج إلى أن معاملة الصوديوم كربوكسي ميثيل سيللوز بكلور الألمنيوم بنسبة 5 % حققت أعلى معدل امتصاص، في حين أن النسبة 10 إلى 12 % حققت تماسكاً أقوى وسهولة في الإنتاج. وأظهرت النتائج أن أفضل نسبة لألياف السيللوز الدقيقة تراوحت بين 20 و30 % ، بالإضافة إلى إمكانية استخدام كربونات الكالسيوم كمادة طبيعية مالئة مع رفع الجدوى الاقتصادية. وبالنتيجة فإن الدراسة تشير إلى إمكانية الاستفادة من مشتقات السيللوز في تطوير مادة ماصة للماء ذات مقدرة أعلى من الألياف الخشبية تغني عن قطع الأشجار والإضرار بالبيئة، فضلاً عن قابليتها للتحلل الحيوي.

الكلمات المفتاحيّة : صوديوم كربوكسي ميثيل سيللوز، امتصاص الماء، ألياف السيللوز، كربونات الكالسيوم.

©2020 The Arab Center for the Studies of Arid Zones and Dry Lands, All rights reserved.

ISSN:2305 - 5243 ; AIF-181 (p:72 - 82)

Abstract

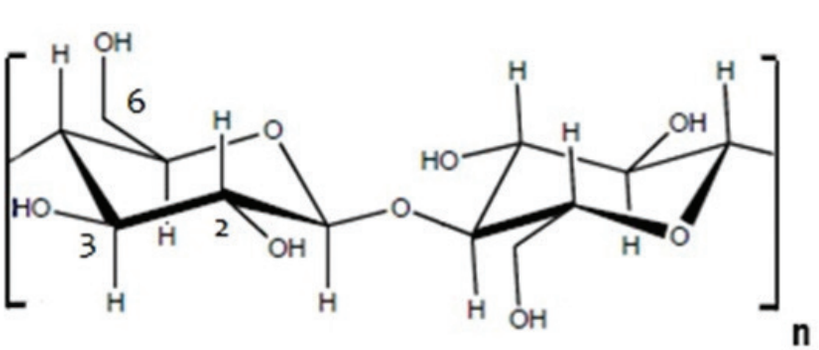
Cellulose derivatives were investigated to develop a superabsorbent ecological material to be used in field of animal production and other agriculture uses. The study was carried out at Bassel Al Assad Equestrian Club (Damascus/Syria) at date of 2016/2017. Sodium carboxymethylcellulose (CMCNa) was cross-linked with different levels of aluminum chloride and mixed with microcrystalline cellulose (MCC) and calcium carbonate as economic filler and for foaming agent. All three materials were used together at four levels. Data of 128 observations with 2 replicates were designed via factorial experiments 4×4×4 and analyzed using (ANOVA) according to GLM procedures. Duncan's multiple range test was used for means comparisons at level of ($P<0.01$). The results showed significant differences between all treatments and all interactions except of the interaction between $CaCO_3$ and MCC. The results also proved that the developed materials have a high water-absorbent capacity for all levels of treatments, where the lowest value passed 10g/g and the highest value passed 23g/g which mean the materials belong to superabsorbent SAPs. The results cleared that CMCNa cross-linked with 5% AlCl3 showed highest level of absorbency while the rate of 10-12% crosslinking exposed more cohesion and easier production facility. Furthermore, the results highlighted that the best rates of MCC are 20% and 30% associated with possibility and flexibility for using $CaCO_3$ as economic filler. As a conclusion, the study indicated the possibility for developing a superabsorbent ecological material using cellulose derivatives which can consequently contribute in protecting forests and environment.

Keywords: CMCNa, Superabsorbent, MCC, $CaCO_3$.

المقدمة

يعدُّ السيللوز من أكثر البوليميرات الحيوية وفرةً وأكثرها استخداماً في العديد من المجالات، وقد استخدمت ألياف السيللوز منذ القدم في امتصاص الماء و السوائل (Hubbe وزملاؤه، 2013) وذلك يعود لطبيعة تركيبها الكيميائي ومحتواها لمجموعة الهيدروكسيل (OH)، إذ يتكون السللوز من وحدات السكر الأحادي (Glucose) المرتبطة مع بعضها بعضاً بوساطة روابط غليكوزيدية $\beta(1\rightarrow4)$ ، وتحتوي كل وحدة سكر على 6 ذرات كربون وثلاث مجموعات هيدروكسيل (OH) لكل من ذرة الكربون C6 , C3, C2 (الشكل 1). وقد اهتم العديد من الباحثين بخصائص السيللوز ومشتقاته كأساس لتطوير مواد عالية الامتصاص للماء (Lionetto وزملاؤه، 2003؛ Ibrahim وزملاؤه، 2007؛ Demitri وزملاؤه، 2008؛ Sannino وزملاؤه، 2009؛ Adel وزملاؤه، 2010؛ Braihi وزملاؤه، 2014).

يعود الاهتمام بالسيللوز ومشتقاته لتطوير المواد الماصة للماء كونه مادةً حيويةً غير ضارة، بالإضافة إلى المقدرة على إعادة استخدامه وقابليته للتحلل الحيوي، على عكس المواد عالية الامتصاص المتضمنة مواداً بترولية، مثل الأكريلاميد (AAm)، أو المتضمنة حمض الأكريليك (AA) ومشتقاته (Hubbe وزملاؤه، 2013). وقد وضح Kosemund وزملاؤه (2009) أهمية استخدام السللوز مقارنة بمشتقات حمض الأكريليك، وأكدوا على أن استخدام السيللوز يعد أكثر أماناً ومراعاةً للجانب الصحي.



الشكل 1. تركيب وحدة السيللوز.

لعلّ أهم مشتقات السيللوز التي يتم الحصول عليها غالباً من إعادة تدوير الألياف الورقية أو ألياف القطن، هي الألياف الدقيقة الميكروسكوبية (MCC) والتي تزيد المقدرة على امتصاص الماء لزيادة سطح التماس والمسامية، ويتم الحصول عليها غالباً من خلال معاملة ألياف السيللوز بالحمض (Palme وزملاؤه، 2016)، أو من خلال تحلل الألياف بوساطة المعاملة القلوية (Zhu وزملاؤه، 2013)، أو كلور الزنك (Ulfstad، 2013)، بالإضافة إلى الطرائق الميكانيكية المعروفة.

وقد أوضح Brodin وزملاؤه (2012) أن استخدام الألياف الميكروسكوبية للسيللوز يعطي نتائج إيجابية، ويعمل على رفع درجة الامتصاص للماء، بالإضافة إلى ذلك فقد درس العديد من الباحثين تطوير واستخدام ألياف النانوسيللوز في تصميم مواد عالية الامتصاص (Klemm وزملاؤه، 2011؛ Hua وزملاؤه، 2011؛ Duran وزملاؤه، 2012).

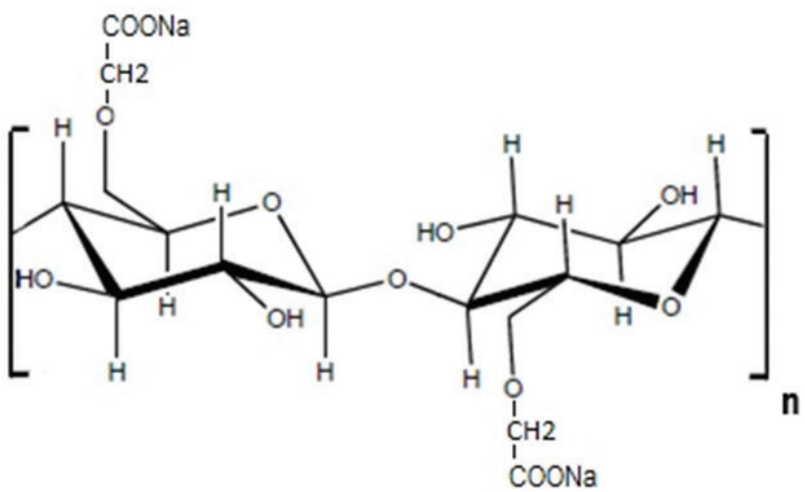
ويعد الصوديوم كربوكسي ميثيل سيللوز (CMCNa) من أهم مشتقات السيللوز الذوابة في الماء وأكثرها شيوعاً، نظراً لاستخداماته المتعددة في المجالات الصناعية والغذائية والصحية، ويتم الحصول على الصوديوم كربوكسي ميثيل سيللوز من خلال معاملة السيللوز من ألياف القطن، أو الألياف المعاد تدويرها بهيدروكسيد الصوديوم، ثم معاملة الناتج بوساطة صوديوم مونو كلورو أستات وفقاً للمعادلات الآتية:

$$\mathbf{R\text{-}OH + NaOH \longrightarrow R\text{-}ONa + H2O}$$

$$\mathbf{R\text{-}ONa + Cl\text{-}CH_2\text{-}COONa \longrightarrow R\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}COONa + NaCl}$$

وبقدر ما يتم تبديل مجموعة الهيدروكسيل في وحدات السيللوز بمجموعة الكربوكسي ميثيل الأمر الذي يجعل السيللوز ذواباً في الماء، ويطلق عليها درجة التبديل (DS)، والتي تكون أعلى قيمة يمكن أن تسجلها نظرياً هي 3 بعدد مجموعة الهيدروكسيل في وحدة السيللوز (الشكل 2)، وهذه الدرجة تعد من أهم العوامل التي تؤثر في صفات المنتج النهائي، وغالباً ما تتراوح القيمة الأنموذجية للمنتجات المتوفرة من 0.5 إلى 1.2.

وتجدر الإشارة إلى أنه بالإضافة إلى كلور الصوديوم تترسب جليكولات الصوديوم الناتجة من تفاعل كلورو أستات مع هيدروكسيد الصوديوم وبشكل متزامن، وبالتالي يتم غسل وتنقية المادة من الرواسب، ولاسيما إذا كانت المادة للاستخدامات الغذائية والدوائية، وقد أشار Hubbe وزملاؤه (2013) إلى ميزات الصوديوم كربوكسي ميثيل سيللوز كنقطة انطلاق في البحث عن مادة بيئية عالية الامتصاص للماء، لكن المادة ذوابة في الماء، وبالتالي للتحكم بعملية امتصاص الماء و الحد من ذوبانها لابد من أن تخضع للمعاملة بالطرائق الكيميائية أو الفيزيائية (Barbucci وزملاؤه، 2000؛ Hubbe وزملاؤه، 2013؛ Saputra وزملاؤه 2015)، والهدف من هذه المعاملات ربط سلاسل الـ CMC مع بعضها البعض (Crosslinking) بوساطة رابطة مشتركة (Covalent)، أوروابط كاتيونية، أو روابط هيدروجينية، وتعد الروابط الكاتيونية الناتجة عن معاملة الصوديوم كربوكسي ميثيل سيللوز بوساطة الأملاح المعدنية من أبسط الطرائق (Hubbe وزملاؤه، 2013)، بالإضافة إلى الروابط الهيدروجينية التي يمكن أن تتشكل مع مجموعة الهيدروكسيل (Braihi وزملاؤه، 2014).



الشكل 2. تركيب الصوديوم كربوكسي ميثيل سيللوز.

وقد درس العديد من الباحثين إمكانية تعديل صفات الصوديوم كربوكسي ميثيل سيللوز باستخدام مواد مختلفة، فقد بحث Braihi وزملاؤه (2014) في إضافة النشاء وربط المكونات بوساطة كاتيون الألمنيوم عن طريق سلفات الألمنيوم، وحصل على مادة قادرة على امتصاص الماء حتى 58 غ/1غ، وكذلك حصل Nnadi وBrave (2011) على نتائج مشابهة باستخدام عدة أنواع من النشاء، في حين أوضح Saputra وزملاؤه (2015) امكانية استخدام حمض السيتريك في الارتباط مع الصوديوم كربوكسي ميثيل سيللوز بوساطة مجموعات الكربوكسيل، والتأثير في معدل امتصاص الماء، كذلك استخدم Adel وزملاؤه (2010) ايبي كلورو هيدرين للارتباط مع الصوديوم كربوكسي ميثيل سيللوز و تعديل صفاته.

بشكل عام فان المادة الأساسية لامتصاص الماء في حظائر الإنتاج الحيواني تعود للخشب الناتج أساساً من قطع الأشجار، ومايسببه من أضرار بيئية، وإن استخدام الخشب يعود إلى صفاته الخاصة من حيث المسامية والليفية وطبيعته الهيجروسكوبية، لكن في حقيقة الأمر فإن مقدرة الخشب على امتصاص الماء تعود أساساً إلى السيللوز والطبيعة المسامية للهيوسيللوز، وقد أشار Hubbe وزملاؤه (2013) إلى أن قيمة الامتصاص لألياف الخشب الخام تراوحت بين 0.5 و1 في العديد من الدراسات، وفي أفضل الأحوال فإن الألياف الخشبية تستطيع أن تمتص تقريبا كميةً مكافئةً لوزنها من الماء (Eriksson وزملاؤه، 1991)، وذلك يعود إلى وجود اللجنين كمادة داعمة في الخشب، وهي من المواد الكارهة للماء، لكنها تؤمن تماسك وصلابة الألياف الخشبية.

وبالنظر إلى المواد شديدة الامتصاص المذكورة سابقاً في العرض العلمي، فإنه لا مجال لمقارنتها بالألياف الخشبية على الإطلاق، لكن أغلب هذه المواد تعمل على تشكل جل مائي كلما ارتفعت مقدرتها على امتصاص الماء، مما يجعل استخدامها في مجال الإنتاج الحيواني أمرا صعباً، بالإضافة إلى ارتفاع تكاليف الإنتاج. ولتخفيض التكلفة، ورفع الجدوى الاقتصادية، فإنه يتم اللجوء غالباً إلى المواد المالئة (Filler) لزيادة حجم المادة، بالإضافة إلى تأثيرها في الصفات النهائية للمنتج، وتعدّ كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$) من أكثر المواد المالئة استخداماً وأقلها تكلفة، وتستخدم بشكل خاص في مجال صناعة الورق، إذ يتم ربطها عادةً بسطح الألياف بوساطة النشاء، أو المواد اللاصقة (Resin)، و هي من المواد الآمنة والمتوفرة بكثرة في الطبيعة، وغالباً ما تتوفر بصورة مسحوق بأبعاد مايكرونية.

هدف البحث

تهدف الدراسة لتطوير مادة بيئية عالية الامتصاص للماء من مشتقات السيللوز لاستخدامها لمتطلبات الإنتاج الحيواني، بهدف الاستغناء عن الألياف الخشبية الناتجة عن قطع الأشجار، وذلك للحد من الإضرار بالبيئة، بالإضافة إلى توضيح الطريقة المناسبة للتصنيع.

مواد البحث وطرائقه

أُجري البحث في نادي باسل الأسد للفروسية بالديماس (دمشق، سورية) عام 2016 /2017، إذ تم استخدام صوديوم كربوكسي ميثيل سيللوز المخصص للاستخدامات الغذائية وبدرجة تبديل (DS=0.7)، واستخدمت أربع معاملات عوملت كل منها بمستوى مختلف من كلور الألمنيوم (5، 10، 12 و15 %) من وزن مادة الصوديوم كربوكسي ميثيل سيللوز للقيام بعملية الربط بوساطة كاتيون الألمنيوم. ومن الجدير بالذكر أنه تم اختيار كلور الألمنيوم مصدراً للكاتيون بدلاً من سلفات الألمنيوم المستخدم في العديد من الدراسات لتجنب ترسب سلفات الصوديوم والحصول على راسب كلور الصوديوم، وفي مجال الإنتاج الحيواني، ولاسيما المجترات من غير المرغوب فيه وجود السلفات، إذ أن ذلك يزيد من تشكل سلفات الهيدروجين (H_2S) في الإسطبلات، وبالتالي وجود الرائحة الكريهة والضارة (Smith وزملاؤه، 2015)، وعلى أية حال فإن استخدامها يتطلب عملية غسل مكثفة مما يزيد من تكاليف الإنتاج وهدر المياه.

استخدمت ألياف السيللوز الدقيقة (MCC) الناتجة عن معاملة الألياف الورقية بالطرائق الميكانيكية وذلك لأربعة مستويات (10، 20، 30 و40 %) من وزن الخلطة، وأضيفت كربونات الكالسيوم بأربعة مستويات أيضا (0، 10، 20 و30 %) من وزن الخلطة، وتم تحضير العينات باستخدام 200 مل من الماء، و10 غ من الصوديوم كربوكسي ميثيل سيللوز، كما تمت إضافة بقية المواد بالنسب المذكورة وفق الطريقة الآتية:

تم خلط الماء مع ألياف السيللوز الدقيقة، ومن ثم إضافة الصوديوم كربوكسي ميثيل سيللوز وإذابته مع التحريك، وتمت إضافة الألياف إلى الماء قبل الصوديوم كربوكسي ميثيل سيللوز لتجنب التكتل، وبعد إذابة الصوديوم كربوكسي ميثيل سيللوز أضيف كلور الألمنيوم وبالتدريج مع التحريك المستمر، ولتبدأ الخلطة بالتماسك نتيجة ارتباط سلاسل الصوديوم كربوكسي ميثيل سيللوز مع الألمنيوم، وقبل الوصول للنسبة

المطلوبة بدرجتين (أي إذا كانت النسبة المطلوبة من كلور الألمنيوم 10 % فعند الوصول لنسبة 8 %) يتم إضافة كربونات الكالسيوم وذلك لتجنب تفاعل كلور الألمنيوم مع كربونات الكالسيوم، ثم أضيفت النسبة المتبقية من كلور الألمنيوم بالتدريج، وبالتالي نظراً لوجود كربونات الكالسيوم في المزيج فان قسماً من كلور الألمنيوم سيتفاعل معها ليعطي أكسيد الألمنيوم وكلور الكالسيوم، وينطلق غاز ثاني أكسيد الكربون وفق المعادلة الآتية:

$$2AlCl_3 + 3CaCO_3 \longrightarrow 3CO_2 + Al_2O_3 + 3CaCl_2$$

وإن كان هذا التفاعل بنسبة قليلة إلا أن أهميته تكمن بإعطاء قوام إسفنجي وزيادة المسامية نتيجة تشكل فقاعات غاز ثاني أكسيد الكربون، بالإضافة إلى أن كل من كلور الكالسيوم و أكسيد الألمنيوم يعدان من المواد الماصة للماء.

جُهزت العينات، وبعد غسلها بالماء جففت بدرجة حرارة الغرفة (25 °م)، وأُخذ 10غ من المادة النهائية لكل عينة، وتم تغطيسها في الماء لمدة ساعة كاملة، وبعد إزالة الماء الزائد حُسبت مقدرة العينة على الامتصاص من خلال المعادلة الآتية:

$$WAC = W1- W0/ W0$$

حيث WAC : مقدرة امتصاص الماء، W1 :الوزن الرطب و W0: الوزن الجاف.

التحليل الاحصائي: جُمعت البيانات وبمكررين لكل عينة، وحللت البيانات لـ 128 مشاهدة وفق التصميم الإحصائي لتحليل العوامل المتعددة (Factorial Design 4×4×4; Rep=2)، وأُجري التحليل الإحصائي باستخدام تحليل التباين (ANOVA) حسب الأنموذج الخطي العام (GLM) الآتي:

$$Y_{ijkl}= \mu + M_i + S_j + C_k + (MS)_{ij}+(MC)_{ik}+ (SC)_{jk} +(MSC)_{ijk} +e_{ijkl}$$

حيث:

Y_{ijkl}: هي الصفة المدروسة (امتصاص الماء) في المشاهدة **$ijkl^{th}$**.

μ: المتوسط العام.

M_i: الأثر الثابت للصوديوم كربوكسي ميثيل سيللوز.

S_j: الأثر الثابت للألياف الدقيقة للسيللوز.

C_k: الأثر الثابت لكربونات الكالسيوم.

$(MS)_{ij}$: التداخل بين صوديوم كربوكسي ميثيل سيللوز **i^{th}** والألياف الدقيقة للسيللوز **j^{th}**.

$(MC)_{ik}$: التداخل بين صوديوم كربوكسي ميثيل سيللوز **i^{th}** وكربونات الكالسيوم **k^{th}**.

$(SC)_{jk}$: التداخل بين الألياف الدقيقة للسيللوز **j^{th}** وكربونات الكالسيوم **k^{th}**.

$(MSC)_{ijk}$: التداخل بين صوديوم كربوكسي ميثيل سيللوز **i^{th}** والألياف الدقيقة للسيللوز **j^{th}** وكربونات الكالسيوم **k^{th}**.

e_{ijkl}: الخطأ العشوائي لكل مشاهدة ~ **$NID (0, \sigma_e^2)$**.

واستخدم اختبار المدى المتعدد (Duncan) للمقارنة بين المتوسطات للصفة المدروسة عند مستوى معنوية ($P<0.01$)، وأجريت التحاليل الإحصائية كافةً باستخدام برنامج التحليل الإحصائي SAS (2002).

النتائج والمناقشة

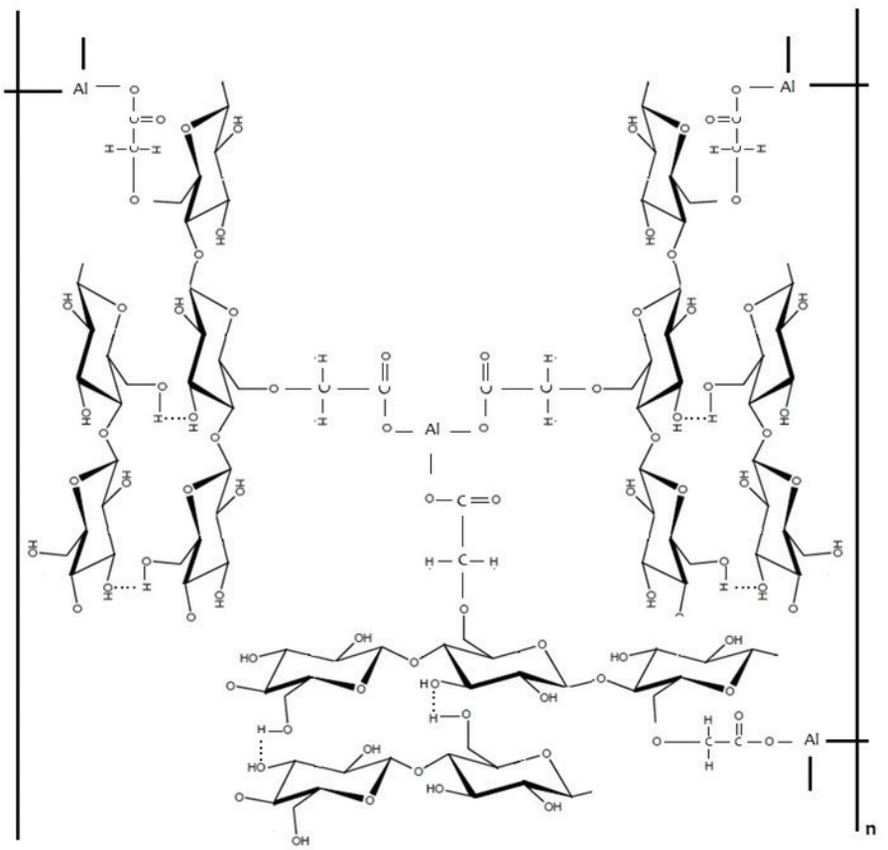
أظهرت نتائج التحليل الاحصائي وجود فروق معنوية ($P<0.01$) للعوامل الثلاثة كافةً، بالإضافة الى التداخل بين العوامل جميعها باستثناء التداخل بين كربونات الكالسيوم وألياف السيللوز الدقيقة، ويتضح من الجدول 1 أن أقل متوسط امتصاص بمختلف المستويات تجاوز الـ 10 مرات امتصاص من وزن المادة، وهذا يعني أن المادة تنتمي لمجموعة المواد عالية الامتصاص (Superabsorbent)، في حين أن أعلى متوسط امتصاص تجاوز الـ 23 مرة من وزن المادة، وبالتالي أعلى من مقدرة الألياف الخشبية بأكثر من أربعين مرةً، كما يتضح أن الأثر الأكبر يعود الى درجة الارتباط الثلاثي بكاتيون الألمنيوم، إذ تشير النتائج إلى أن أعلى قيم سُجلت عندما كانت نسبة كلور الألمنيوم 5 %، في حين أن أقل القيم سُجلت عند نسبة 15 %، وبالتالي كلما ازدادت درجة الارتباط كلما انخفضت القدرة على امتصاص الماء، وهذا يتفق

مع نتائج كل من Nnadi وBrave (2011)، وBraihi وزملائه (2014). إذ أنه عند البدء بإضافة كلور الألمنيوم إلى صوديوم كربوكسي ميثيل سيللوز سيعمل كاتيون الألمنيوم على إزاحة الصوديوم وتشكيل رابطة ثلاثية الأبعاد مع سلاسل الكربوكسي ميثيل سيللوز، وتقوم الألياف الدقيقة للسيللوز بالارتباط بالسلاسل المتشكلة بوساطة الروابط الهيدروجينية (الشكل 3)، وبشكل عام فعند الحديث عن المواد الماصة للماء أوضح Braihi وزملاؤه (2014) أن النسبة المثالية لسلفات الالمنيوم هي 2 % لتحقيق أعلى نسبة امتصاص، في حين أشار Nnadi وBrave (2011) إلى أن النسبة المثالية هي 2.5 %، لكن كما ذُكر سابقاً فإن هذه النسب تشكل جلاً مائياً، ولتجاوز هذا الأمر يتم زيادة نسبة الربط، والتي ستؤدي الى زيادة قوة تماسك المادة (Zohuriaan-Mehr وزملاؤه، 2008؛ Hubbe وزملاؤه،

الجدول 1. الفروق بين متوسطات المعاملات المدروسة باستخدام اختبار المدى المتعدد (Duncan) والخطأ المعياري.

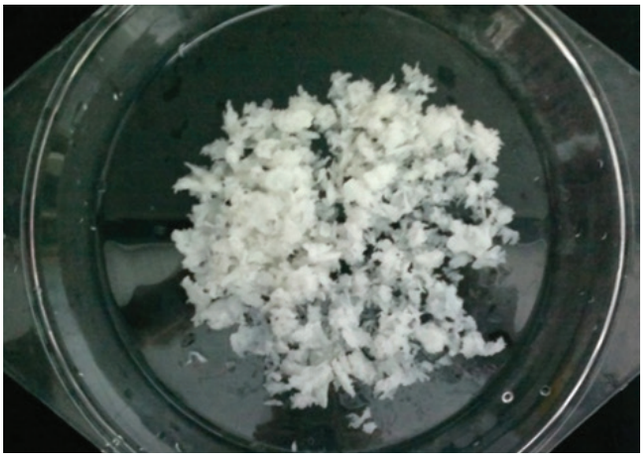
متوسطات العوامل المدروسة Factor Means	Treatments/ المعاملات			
	1	2	3	4
نسبة الربط بكلور الألمنيوم (%) صوديوم كربوكسي ميثيل سيللوز المعدل/ Crosslinked CMCNa	5 23.70^{a}±0.25	10 18.93^{b}±0.31	12 16.93^{c}±0.43	15 10.98^{d}±0.15
النسبة المستخدمة في المعاملة (%) ألياف السيللوز الدقيقة (MCC)	10 17.25^{c}±0.90	20 18.55^{a}±0.89	30 17.84^{b}±0.89	40 16.89^{d}±0.79
النسبة المستخدمة في المعاملة (%) كربونات الكالسيوم (Caco3)	0 19.43^{a}±086	10 18.18^{b}±0.83	20 17.09^{c}±0.84	30 15.54^{d}±0.81

المتوسطات كافةً للعوامل المدروسة مختلفة معنوياً، (P<0.01). العدد الكلي للمشاهدات (n=128).



الشكل 3. سلاسل الارتباط الثلاثي المقترح لمجموعات الكربوكسي ميثيل مع كاتيون الألمنيوم، والروابط الهيدروجينية مع وحدات السيللوز.

أثناء تصميم العينات ومن خلال المشاهدة كان من الواضح تماماً أن نسبة 10 % فما فوق هي التي حققت تماسكاً قوياً دون وجود أثر لجل مائي، مع ملاحظة أن النسبة 15 % سجلت أقل درجة امتصاص. والملاحظ أنه خلال عملية تحضير العينات وعند الوصول لنسبة كلور الألمنيوم 10 % فما فوق بدأت العينة بالتماسك بشكل قوي، ومن ثم التجمع والانفصال عن بعضها بعضاً بشكل أجزاء ومجموعات منفصلة صغيرة (الشكل 4)، وهذا يسهل من عملية التحضير والغسل، وبالتالي تعدّ النسبة 10 إلى 12 % هي الأنسب من حيث القوام والتصنيع. وبشكل عام تتأثر درجة التماسك بنوعية الصوديوم كربوكسي ميثيل سيللوز ودرجة التبديل (DS)، وقد أظهرت المادة نعومةً في الملمس نتيجة لوجود ألياف السيللوز، بالإضافة الى تماسك قوي نتيجة الارتباط الثلاثي مع كاتيون الألمنيوم لتعطي قواماً أقرب ما يكون للقوام الفليني مع إمكانية التحكم بشكل المادة وحجمها أثناء عملية التصنيع والفرم.



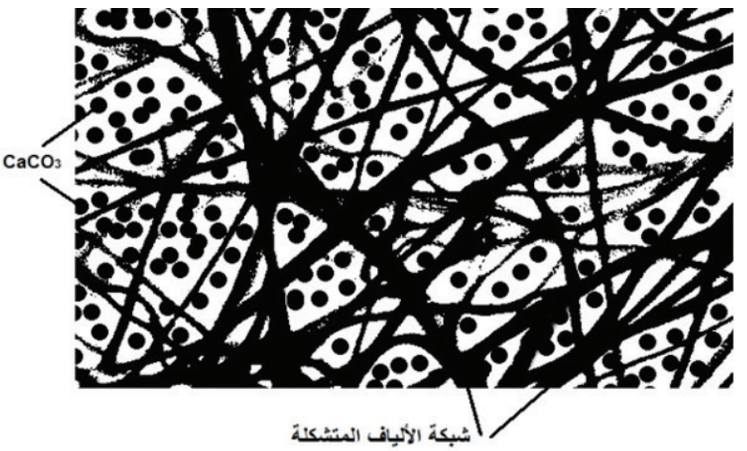
الشكل 4. تجمع وانفصال أجزاء العينة بعد نسبة 10 % من $AlCl_3$.

كما أظهرت النتائج وجود فروق معنوية لنسبة ألياف السيللوز الدقيقة، إذ تفوقت النسبة 20 %، ثم النسبة 30 % على باقي النسب. ويمكن أن يعود ذلك الى زيادة مجموعات الهيدروكسيل الموجودة في السيللوز، أو إلى زيادة المسامية والنفاذية. وقد أكد Brodin وزملاؤه (2012) على أن الألياف الدقيقة للسيللوز تزيد من مقدرة المادة على امتصاص الماء، لكن عند ارتفاع النسبة إلى 40 % لوحظ انخفاض في معدل الامتصاص، ويمكن تفسير ذلك بأن نسبة الألياف ارتفعت إلى الحد الذي يمكن أن يعيق الكربوكسي ميثيل سيللوز من الانتباج والامتصاص الشديد للماء، وقد أوضح Buchholz وزملاؤه (2005) أن شبكة ألياف السيللوز ضمن المواد عالية الامتصاص يمكن أن تعيق عملية تمدد المادة. على أية حال فإن استخدام ألياف السيللوز الدقيقة في هذه الدراسة يهدف إلى زيادة معدل الامتصاص والاستفادة من القوام الليفي للسيللوز، وبالتالي فان النسبة المثالية المقترحة هي 20 % للحصول على أفضل درجة امتصاص، وإذا كان الاهتمام بقوام المادة الليفي فيمكن زيادة النسبة للدرجة المطلوبة، وفي الأحوال كافةً فإن معدل الامتصاص يبقى جيداً وأعلى من الألياف الخشبية بـ 20 مرة. وتشير اختبارات المعنوية إلى وجود فروق واضحة بين النسب المستخدمة من كربونات الكالسيوم، وكما هو واضح فإن كربونات الكالسيوم أثرت بشكل سلبي في معدل الامتصاص، وأن أعلى قيمة سجلت للعينة الخالية، ويمكن أن يعود ذلك إلى أن كربونات الكالسيوم ذات وزن جزيئي أعلى من ألياف السيللوز والصوديوم كربوكسي ميثيل سيللوز، وبالتالي فإنها ستؤثر في وزن العينة . لكن بشكل عام لم يكن الانخفاض شديداً، ويمكن تفسير ذلك بزيادة سطح التماس نتيجة الفراغات الهوائية المتشكلة أثناء انطلاق غاز ثاني أكسيد الكربون، وأوضح Hubbe وزملاؤه (2013) أن القوام الإسفنجي لمركبات السيللوز يزيد من سرعة ودرجة امتصاص الماء عدة أضعاف دون استخدام تقانات المواد الشديدة الامتصاص. وفي الأحوال كافةً فإن كربونات الكالسيوم تعدّ مادةً مالئةً اقتصاديةً ومادةً حافظةً، فضلاً عن أنها جزء من التفاعل لتشكيل القوام الإسفنجي.

وأظهر Lee وزملاؤه (2013) إمكانية استخدامها بالتزامن مع أملاح الألمنيوم كإضافات في حظائر الإنتاج الحيواني لتخفيض نسبة تبخر الأمونيا، كما أكد Moore وزملاؤه (1995) أن استخدام أملاح الألمنيوم أسهم في خفض نسبة الأمونيا بأكثر من 50 % بوجود كربونات الكالسيوم أو عدم وجودها، لكن كربونات الكالسيوم ذات طبيعة قلوية خفيفة، وبالتالي ستعمل على رفع درجة الـ pH، وأن تبخر الأمونيا يتعلق بشكل كبير بدرجة الـ pH للمواد الماصة المستخدمة، إذ أن ارتفاع الـ pH لأكثر من 8 سيعمل على تسريع تبخر الأمونيا

(Lee وزملاؤه، 2013)، أما انخفاض نسبتها بوجود كاتيونات الألمنيوم فيمكن أن يعود للطبيعة الحمضية لأملاح الألمنيوم، وفي الدراسة الحالية فإن صوديوم كربوكسي ميثيل سيللوز المستخدم لتصميم المادة الماصة للماء ذو طبيعة حمضية نظراً لوجود مجموعة الكربوكسي ميثيل، وبالتالي من المتوقع للمادة المصممة أن تخفض نسبة الأمونيا. وعلى أية حال فان هذا يتطلب المزيد من الدراسات المفصلة حول هذا الموضوع.

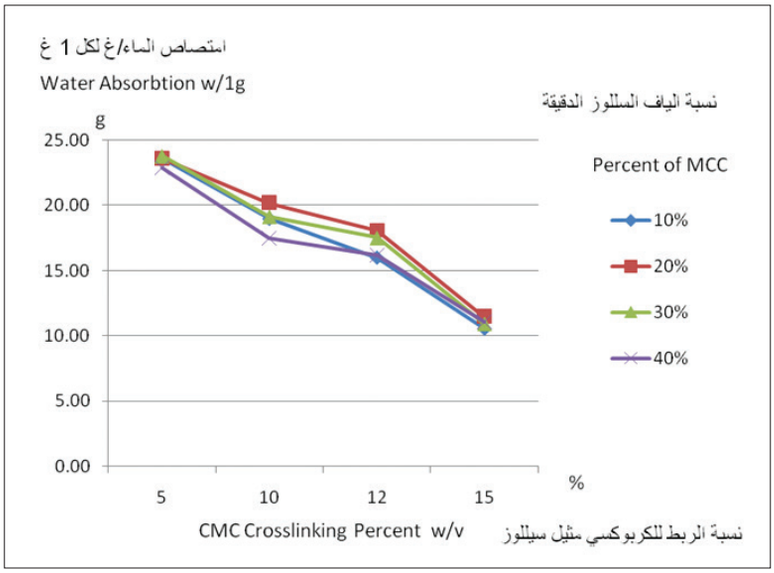
إن عملية بقاء كربونات الكالسيوم ضمن المادة لا تحتاج أية مواد لاصقة، والتي يمكن أن تكون ضارة. فكربونات الكالسيوم ذات أبعاد ميكرونية، وبالتالي سيتم احتجازها ضمن شبكة الكربوكسي ميثيل سيللوز وألياف السيللوز الدقيقة (الشكل 5)، وهذا فقط حتى نسبة الربط 12 %، إذ أنه بارتفاع نسبة الربط إلى 15 % ستبدأ جزيئات الماء بالخروج من الشبكة نتيجة الارتباط الثلاثي الشديد على طول سلسلة الكربوكسي ميثيل سيللوز، وبالتالي عدم وجود مساحة كافية لحبيبات كربونات الكالسيوم، وبالتالي انسيابها مع الماء للخارج (الشكل 6).



الشكل 5. صورة تخطيطية لاحتجاز حبيبات كربونات الكالسيوم ضمن شبكة الألياف المتشكلة.

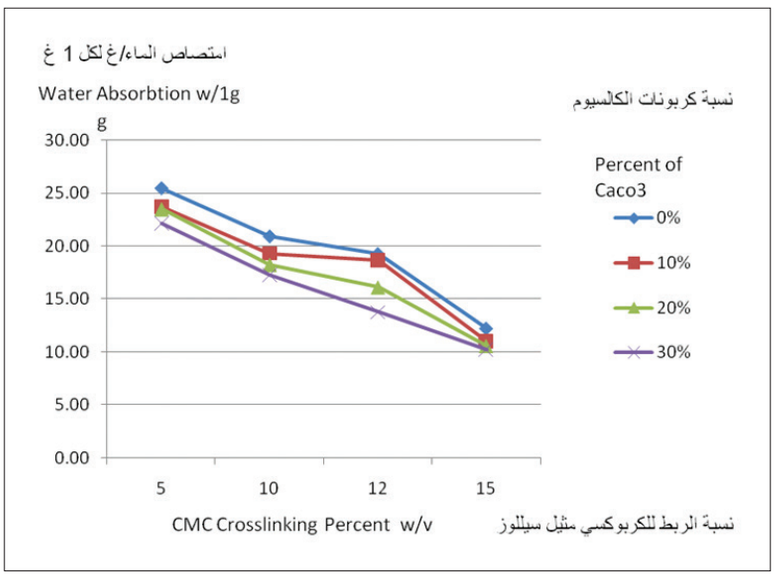
الشكل 6. الارتباط الشديد بين شبكة الألياف المتشكلة وخروج حبيبات كربونات الكالسيوم مع الماء.

كما أظهرت النتائج وجود تأثير معنوي للتداخل بين كل من نسبة الربط للكربوكسي ميثيل سيللوز وألياف السيللوز الدقيقة، وكذلك مع كربونات الكالسيوم، بالإضافة إلى التداخل الثلاثي بينهم. ويوضح الشكل 7 متوسطات التداخل بين نسبة الربط للصوديوم كربوكسي ميثيل سيللوز وألياف السيللوز الدقيقة، ويتضح من خلاله انخفاض درجة الامتصاص بزيادة نسبة الربط مع الزيادة بنسبة الألياف الدقيقة للسيللوز نتيجة قصر المسافات المتاحة لجزيئات الماء، وسجلت أعلى قيمة عند نسبة الألياف الدقيقة 20 % ودرجة الربط 5 %، في حين أن درجات الامتصاص لنسبة الألياف الدقيقة 20 % و30 % عند نسبة الربط 10 % و12 % كانت متقاربةً، وبعد ذلك كان الانخفاض في القيم واضحاً.



الشكل 7. متوسطات التداخل بين نسبة ربط الصوديوم كربوكسي ميثيل سيللوز وألياف السيللوز الدقيقة.(CMANa*MCC).

أما فيما يخص التداخل بين نسبة الربط للصوديوم كربوكسي ميثيل سيللوز وكربونات الكالسيوم فيتضح من الشكل 8 أنه في العينة الخالية ومع نسبة 10 % كانت القيم المسجلة عند نسبة ربط 10 % و12 % متقاربةً، في حين ازداد الفرق عند نسبة 20 % وأصبح الإنحدار خطياً تماماً عندما تجاوزت نسبة كربونات الكالسيوم 20 %، وبالتالي كلما ازدادت نسبتها كلما قلّ معدل الامتصاص، أما فيما يخص التداخل الثلاثي فإن الأثر المعنوي يمكن أن يعود لنسبة الربط ووجود كربونات الكالسيوم نتيجة تأثيرهما الواضح في درجة الامتصاص. و بشكل عام فإن النتائج تشير إلى أن المادة ذات مقدرة عالية على امتصاص الماء بمختلف المستويات، وحيث أن المواد الداخلة كافةً في تطوير المادة تعدّ من المواد الآمنة، فالصوديوم كربوكسي ميثيل سيللوز يعد من المواد الآمنة في الإستخدامات الغذائية والدوائية (FDA، 2016) وكذلك الأمر فيما يخص ألياف السيللوز وكربونات الكالسيوم ذات الخواص المعروفة، وبالتالي يمكن أن تعدّ المادة المصممة آمنةً ولا تشكل خطورة عند استخدامها في مجال الإنتاج الحيواني. وبما أن المادة مصنعة بطريقة المزج المائي، بالتالي يمكن إضافة القطران بنسبة قليلة كمادة حافظة ومعطرة، أو إضافة الملونات الصحية، وكذلك يمكن إضافة بعض المواد الطبية في الحالات العلاجية كما يمكن الاستفادة منها في مجالات زراعية مختلفة، مثل حفظ الماء في التربة وتحرر الأسمدة، أما من حيث قابلية المادة للتحلل الحيوي بعد الاستخدام فإن المادة مصممة أساساً من السيللوز ومشتقاته، وبالتالي فإنها قابلة للتحلل الحيوي.



الشكل 8. متوسطات التداخل بين نسبة ربط الصوديوم كربوكسي ميثيل سيللوز وكربونات الكالسيوم ($CMANa * CaCO_3$).

الاستنتاجات والمقترحات

أظهرت النتائج إمكانية استخدام مشتقات السيللوز الناتجة عن ألياف القطن أو ألياف السيللوز المعاد تدويرها، مثل الصوديوم كربوكسي ميثيل سيللوز وألياف السيللوز الدقيقة كأساس في إنتاج مادة بيئية عالية الامتصاص للماء (Superabsorbent). كما أشارت النتائج إلى أن معاملة الصوديوم كربوكسي ميثيل سيللوز بكلور الألمنيوم بنسبة 5 % حققت معدلاً عالياً من الإمتصاص، في حين أن النسبة 10 إلى 12 % حققت تماسكاً أقوى وسهولةً في الإنتاج، وهي النسبة التي ينصح باستخدامها في مجال الإنتاج الحيواني. كما أظهرت النتائج أن أفضل نسبة لألياف السيللوز الدقيقة هي من 20 إلى 30 % لتحقيق أعلى درجة امتصاص، كما أشارت النتائج إلى إمكانية استخدام كربونات الكالسيوم كمادةً طبيعيةً مالئةً، إذ تعدُّ المادة ذات مقدرة أعلى من الألياف الخشبية بأكثر من أربعين مرة، ويمكن استخدامها بشكل كامل كفرشة، أو مادة داعمة لها، كما أن استخدامها يغني عن قطع الأشجار مما يحد من الإضرار بالبيئة، فضلاً عن قابليتها للتحلل الحيوي، واخيراً ينصح بإجراء المزيد من الدراسات والبحوث حول المادة المصممة واستخداماتها في مجال الإنتاج الحيواني، أو المجالات الزراعية المختلفة.

المراجع

- Adel, A. M., H Abou-Youssef., A. El-Gendy and A. Nada. 2010.Carboxy- methylated Cellulose Hydrogel; Sorption Behavior and characterization. Nature and Science. 8(8):244- 256.
- Barbucci, R., A. Magnani, and M. Consumi,. 2000. Swelling behavior of carboxymethyl cellulose hydrogels in relation to cross-linking, pH, and chargedensity. Macromol. 33(20): 7475- 7480.
- Braihi, A.J., I. S. Sihama., A. H. Fadhel and J. K. Jaleel. 2014. Proposed cross-linking model for carboxymethyl cellulose /starch superabsorbent polymer blend. International Journal of Materials Science and Applications. 3(6): 363- 369.
- Brodin, F. W., and H. Theliander. 2012. Absorbent materials based on kraft pulp:Preparation and material characterization. BioResources 7(2): 1666- 1683.
- Buchholz, F. L., S. R. Pesce., and C. L. Powell. 2005. Deswelling stresses and reduced swelling of superabsorbent polymer in composites of fiber and superabsorbent polymers. J. Appl. Polymer Sci. 98(6): 24932507-.
- Demitri, C., R. Del Sole., F. Scalera., A. Sannino., G. Vasapollo., A. Maffezzoli., L. Ambrosio., and L. Nicolais. 2008. Novel superabsorbent cellulose-based hydrogels crosslinked with citric acid, J. Appl. Polymer Sci. 110(4): 2453- 2460.
-Duran, N., A. P. Lemes., and A. B. Seabra. 2012. Review of cellulose nanocrystals patents: preparation, composites and general applications. Recent Patents Nanotechnol. 6(1):16- 28.
- Eriksson, I., I. Haglind., O. Lidbrandt., and L. Salmén. 1991. Fiber swelling favoured by lignin softening, Wood Sci. Technol. 25: 135- 144.
- FDA. (U.S. Food and Drug Administration). 2016. Department of health and human service. Subchabter B. Food for human consumption. Title 21. Volume 3. 21CFR182.1745.
- Hua, X., M. Lale., and T.Owston. 2011. Cellulose nanofilaments and method to produce same, US Pat. Appl. 0277947A1.
- Hubbe, M. A., A. Ali., S. D. Jesse., A. V. Richard and and J. P. Joel. 2013. Enhanced Absorbent Products Incorporating Cellulose and Its Derivatives: A Review. BioResources 8(4): 6556- 6629.
- Ibrahim, S. M., K. M. El Salmawi., and A.H. Zahran. 2007. Synthesis of crosslinked superabsorbent carboxymethyl cellulose/acrylamide hydrogels through electron-beam irradiation, J. Appl. Polymer Sci. 104(3):2003- 2008.
- Klemm, D., F. Kramer., S. Moritz., T. Lindström., M. Ankerfors., D. Gray., and A. Dorris. 2011.Nanocelluloses: A new family of nature-based materials. Angew. Chem.Intl. Ed. 50(24): 5438- 5466.
- Kosemund, K., H. Schlatter., L. Ochsenhirt., L. Krause., D. Marsman., and G. Erasala. 2009. Safety evaluation of superabsorbent baby diapers, Regul.Toxicol. Pharmacol. 53(2): 81- 89.
- Lee, G. D., S. Kim and H. Choi. 2013. Using Anhydrous Aluminum Chloride with Calcium Carbonate to Reduce Ammonia Volatilization and Increase Nitrogen Content from Poultry Litter. Japan Poultry Science Association.

doi:10.2141/ jpsa.0120139.
- Lionetto, F., A. Sannino., G. Mensitieri., and A. Maffezzoli. 2003. Evaluation of the degree of cross-linking of cellulose-based superabsorbent hydrogels: A comparison between different techniques. Macromol. Symp. 200: 199- 207.
- Moore P, J., T. Daniel., D. Edwards and D. Miller. 1995. Effect of chemical amendments on ammonia volatilization from poultry litter. Journal of Environmental Quality.(24): 294- 300.
- Nnadi, A and C. Brave. 2011. Environmentally friendly superabsorbent polymers for water conservation in agricultural lands. Journal of Soil Science and Environmental Management . 2(7): 206- 211.
- Palme,A., H. Theliander and B. Haraldm. 2016. Acid hydrolysis of cellulosic fibres: Comparison of bleached kraft pulp,dissolving pulps and cotton textile cellulose. Carbohydrate Polymers. (136):1281- 1287
- Sannino, A., C. Demitri and M. Madaghiele. 2009. Biodegradable Cellulose-based Hydrogels: Design and Applications. Materials. 2: 353- 373.
- Saputra,A. H., M. Hapsari., B. Pitaloka and K. Wulan. 2015. Synthesis and characterization of hydrogel from cellulose derivatives of water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) through chemical cross-linking method by using citric acid. Journal of Engineering Science and Technology. Special Issue:75 - 86.
- SAS . 2002. SAS/STAT User's Guide. Release 9.00 Edition. SAS Institute Inc., Cary. NC,USA.
-Smith, I., F. Gillian and B. Alan. 2015. The influence of gypsum in animal slurry systems on the generation of hydrogen sulphide. HSE. RR1041.
- Ulfstad, L. 2013. Rheological study of cellulose dissolved in aqueous ZnCl2. MSc. Thesis. Faculty of health, science and technology.Karlstads Univ.
- Zhu, J., H. Zhu., H. Abhyankar and J. Njuguna. 2013. Effect of fiber treatments on water absorption and tensel properties of flax/tannin composite. ICCM19 Conference proceedings, Paper No. NJU80408.
- Zohuriaan-Mehr, M. J., and K. Kabiri. 2008. Superabsorbent polymer materials: A review. Iranian Polymer J. 17(6): 451- 477.

N°Ref: 764