



Original Article

Study on Conditions for Carboxymethyl Cellulose Synthesis from Pineapple Leaf Waste and Evaluation of its Thickening Performance

Nguyen Hai Linh¹, Dinh Mai Linh², Tran Gia Hung², Nguyen Thi Minh Chau¹, Ngo Hong Anh Thu¹, Nguyen Thi Son¹, Nguyen Truong Giang³, Phan Thi Tuyet Mai^{1,*}

¹VNU University of Science, 19 Le Thanh Tong, Hanoi, Vietnam

²HUS High School For Gifted Students, VNU University of Science, 182 Luong The Vinh, Thanh Xuan, Hanoi, Vietnam

³Hanoi University of Civil Engineering, 55 Giai Phong, Hai Ba Trung, Hanoi, Vietnam

Received 04 August 2023

Revised 29 August 2023; Accepted 18 October 2023

Abstract: Pineapple leaf waste, with its high cellulose content, can serve as an alternative starting material for producing carboxymethyl cellulose (CMC). This study extracted cellulose from pineapple leaf waste by 0.5 M NaOH at 90 °C for 2 hours and 0.5 M HNO₃ at 90 °C for 2 hours. The obtained cellulose, with average diameters of 3-7 μm, was converted to carboxymethyl cellulose (CMC) by esterification. The preparation of CMC was investigated by varying two factors, namely, sodium hydroxide (NaOH) dosage and monochloroacetic acid (MCA) dosage. The cellulose was soaked in a solution mixture of ethanol and NaOH for 2 h at room temperature. It was then reacted with chloroacetic acid (MCA) at 60 °C for 2 hours. The optimum conditions for carboxymethylation were 0.70 g of MCA/g cellulose, and 0.75 g NaOH/g cellulose. The obtained CMC had a high degree of substitution (DS) of 1.0 with a CMC yield of 150%. The obtained CMC was characterized by FTIR spectroscopy, SEM images, and XRD diffractions. Moreover, the thickening performance of the obtained CMC was also determined.

Keywords: Pineapple leaf waste, Carboxymethyl cellulose, degree of substitution (DS), CMC yield, thickening performance.

* Corresponding author.

E-mail address: maimophong@gmail.com

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5460>

Nghiên cứu điều kiện tổng hợp carboxymethyl cellulose từ phụ phẩm lá dứa và đánh giá tính năng tạo đặc

Nguyễn Hải Linh¹, Dinh Mai Linh², Nguyễn Thị Minh Châu¹, Ngô Hồng Ánh Thu¹,
Nguyễn Thị Sơn¹, Nguyễn Trường Giang³, Phan Thị Tuyết Mai^{1,*}

¹Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, 19 Lê Thánh Tông, Hà Nội, Việt Nam

²Trường Trung học Phổ thông Chuyên Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên,
Đại học Quốc gia Hà Nội, 182 Lương Thế Vinh, Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam

³Trường Đại học Xây dựng Hà Nội, 55 Giải Phóng, Hai Bà Trưng, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 04 tháng 8 năm 2023

Chỉnh sửa ngày 29 tháng 8 năm 2023; Chấp nhận đăng ngày 18 tháng 10 năm 2023

Tóm tắt: Phụ phẩm lá dứa chứa hàm lượng cellulose cao có thể dùng làm nguyên liệu thay thế để sản xuất carboxymethyl cellulose (CMC). Trong nghiên cứu này, cellulose đã được tách từ phụ phẩm lá dứa với tiền xử lý bằng NaOH 0,5 M ở 90 °C trong 2 giờ và sau đó thủy phân acid bằng HNO₃ 0,5 M ở 90 °C trong 2 giờ. Cellulose thu được có đường kính trung bình trong khoảng 3-7 μm, được biến tính thành carboxymethyl cellulose (CMC) bằng phản ứng este hóa. Quá trình tổng hợp CMC được nghiên cứu bằng cách thay đổi hai yếu tố, đó là hàm lượng natri hydroxide (NaOH) và hàm lượng monochloroacetic acid (MCA). Cellulose được ngâm trong hỗn hợp dung dịch ethanol và NaOH trong 2 giờ ở nhiệt độ phòng. Sau đó nó được phản ứng với MCA ở 60 °C trong 2 giờ. Các điều kiện tối ưu cho quá trình carboxymethyl hóa được xác định là 0,70 g MCA/g cellulose, 0,75 g NaOH/g cellulose. CMC thu được có mức độ thế (DS) cao là 1,0 với hiệu suất thu CMC là 150%. Sản phẩm CMC được đặc trưng bằng phổ FTIR, ảnh SEM và giản đồ nhiễu xạ XRD. Ngoài ra, tính năng tạo đặc của sản phẩm CMC cũng được xác định.

Từ khóa: Phụ phẩm lá dứa, Carboxymethyl cellulose, độ thế (DS), Hiệu suất thu CMC, tính năng tạo đặc.

1. Mở đầu

Carboxymethyl cellulose (CMC) là một dẫn xuất anion quan trọng của cellulose có khả năng hòa tan được trong nước và làm tăng độ nhớt của dung dịch, đã được ứng dụng phổ biến làm phụ gia tạo đặc trong nhiều lĩnh vực như thực phẩm, hóa mỹ phẩm, giấy, khai thác dầu khí, vật liệu xây dựng, gốm sứ, chất tẩy rửa, keo dán, sơn,... [1-5]. Các sản phẩm CMC thương mại hiện nay chủ yếu sản xuất từ gỗ, bông [1, 2]. Gần đây, đã có nhiều nghiên cứu tổng hợp CMC từ các nguồn phụ phẩm nông nghiệp giàu cellulose như rơm rạ, vỏ ngô, lá dứa, bùn

giấy và vỏ bưởi,... [6-14]. Việt Nam là một quốc gia nông nghiệp hiện đang thải ra một lượng lớn phụ phẩm sau thu hoạch, trong đó lá dứa chiếm một lượng đáng kể với gần 1 triệu tấn mỗi năm. Lá dứa chứa khoảng 65-70% cellulose, 15-20% hemicellulose và 4-6% lignin [15-21], nguồn nguyên liệu tiềm năng để sản xuất cellulose. Trong các báo cáo gần đây của chúng tôi, cellulose tách từ lá dứa đã được biến tính thành CMC làm nguyên liệu tổng hợp siêu hấp thụ [22]. Tuy nhiên, tổng hợp CMC từ cellulose lá dứa ứng dụng làm phụ gia tạo đặc vẫn chưa được đề cập nhiều.

Sự tạo đặc của CMC trong dung môi thường được hình thành bởi hiện tượng tương tác của các bó phân tử CMC [2], tương tác đẩy tĩnh điện giữa các anion CO₂⁻ làm các phân tử duỗi dài ra choán không gian trống giữa các phân tử

* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: maimophong@gmail.com

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5460>

[2, 23, 24] và lực liên kết hydro giữa các nhóm -OH trên mạch phân tử cũng như giữa các phân tử lân cận làm cản trở sự dịch chuyển của các phân tử [25, 26]. Do đó, khả năng tạo đặc của CMC không chỉ phụ thuộc vào nồng độ và đặc tính của CMC như cấu trúc, kích thước, khối lượng phân tử, độ thể DS, mà còn chịu ảnh hưởng đáng kể bởi dung môi như độ pH, nồng độ muối, nhiệt độ. Độ nhớt của dung dịch CMC được coi là thông số quan trọng nhất phản ánh khả năng tạo đặc của CMC. Cho đến nay, các nghiên cứu về khả năng tạo đặc của CMC chủ yếu mới tập trung vào ảnh hưởng nồng độ của CMC, trong khi việc đánh giá các yếu tố đặc trưng cấu trúc của CMC còn khá khiêm tốn và chưa thống nhất. Kulicke và cộng sự [27] chỉ ra rằng độ nhớt của dung dịch CMC trong nước đạt tối đa khi DS bằng 0,9. Yeasmin và cộng sự [28] đã công bố, việc giảm độ kết tinh, giảm kích thước hạt và tăng giá trị DS của CMC ảnh hưởng đến việc tăng độ nhớt của dung dịch. Tuy nhiên, Lopez và cộng sự [26] đã phát hiện ra rằng, ở giá trị DS cao, CMC thường phân tán ở dạng phân tử trong nước, kết quả là độ nhớt của dung dịch giảm. Cũng theo xu hướng này, Komorowska và cộng sự [25] đã nghiên cứu độ nhớt của dung dịch CMC khi DS tăng từ 0,62 đến 1,04, kết quả độ nhớt của dung dịch CMC giảm khi DS tăng được cho là do sự giảm số lượng liên kết chéo (liên kết hydro) giữa các mạch cellulose. Như vậy, CMC sở hữu độ thể DS và độ kết tinh phù hợp đảm bảo khả năng trương tốt nhưng không dễ hòa tan sẽ cho khả năng tạo đặc cao. Chính vì vậy, công trình này đã nghiên cứu điều kiện tối ưu tổng hợp CMC từ phụ phẩm lá dứa đạt giá trị DS và độ kết tinh phù hợp để cho phép cân bằng giữa tính năng trương và hòa tan trong dung môi nhằm đạt được khả năng tạo đặc cao nhất.

2. Thực nghiệm

2.1. Nguyên liệu và hóa chất

Lá dứa (tên khoa học *Ananas comosus*) được cung cấp bởi Nông trường Dứa Suối Hai, Ba Vì, Hà Nội, Việt Nam. Lá dứa tươi được cắt nhỏ đến kích thước 5 mm được sử dụng luôn

hoặc sấy khô ở 60 °C trong 24 h và bảo quản ở nhiệt độ phòng trong túi zip làm bằng polyethylene.

Monochloroacetic acid (MCA) 99,7% (Nouryon, Anh), ethanol 99,7% (Merck), nitric acid 65%, acetic acid 99,0%, natri hydroxide 99,0%, methanol 99,0%, ethanol 99,0%, và acetone 99,0% (Xilong Chemical, Trung Quốc), và ethanol 96% (Việt Nam).

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Tách cellulose:

Cellulose được tách từ lá dứa theo quy trình đã công bố [22]. Lá dứa tươi được tiền xử lý bằng dung dịch NaOH nồng độ 0,5M ở nhiệt độ 90 °C trong 2 giờ, sau đó, phần bã được tách khỏi hỗn hợp bằng phương pháp lọc chân không sử dụng phễu Büchner. Phần bã tiếp tục được acid hóa bằng dung dịch HNO₃ nồng độ 0,5M ở 90 °C trong 2 giờ. Hỗn hợp được tách bằng phương pháp lọc chân không và rửa nhiều lần bằng nước cất lạnh cho đến khi dung dịch lọc không đổi màu chỉ thị. Phần bã sau acid hóa được sấy qua đêm ở 60 °C, sau đó nghiền thành bột mịn và bảo quản trong túi zip bằng nhựa polyethylene. Các thí nghiệm thực hiện ở qui mô 100 g lá dứa tươi/mẻ, lặp lại 3 lần. Hiệu suất tách cellulose (H) được tính theo biểu thức (1).

$$H(\%) = \frac{m}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

Trong đó H (%) là hiệu suất tách cellulose, m (g) là khối lượng cellulose thu được, và m₀ (g) là khối lượng lá dứa khô ban đầu.

Tổng hợp CMC:

Quy trình tổng hợp CMC từ cellulose được thực hiện theo quy trình đã công bố [22]. 5 g bột cellulose được thêm vào 100 mL ethanol trong khi khuấy liên tục trong 1 giờ. Tiếp theo, bổ sung dung dịch NaOH nồng độ 5M theo tỷ lệ khối lượng NaOH so với cellulose lần lượt là 0,48, 0,65, 0,75 và 0,85, sau đó khuấy liên tục trên bếp khuấy từ trong 1 giờ (với tỷ lệ khối lượng MCA/cellulose đều bằng 0,6). Cuối cùng, MCA được thêm vào hỗn hợp phản ứng theo tỷ lệ khối lượng MCA so với cellulose lần lượt là 0,4, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9 và 1,0, tiếp tục khuấy thêm 90 phút ở 60 °C (với tỷ lệ khối lượng

NaOH/cellulose đều bằng 0,75). Phần rắn được trung hòa bằng acetic acid đến pH = 7,0 và ngâm trong 200 mL ethanol ba lần, mỗi lần 15 phút. Sau đó, CMC được tách cellulose bằng phương pháp lọc chân không sử dụng phễu Büchner. Cuối cùng, CMC được sấy trong tủ sấy qua đêm ở 60 °C và bảo quản ở nhiệt độ phòng trong túi polypropylene.

Hiệu suất phản ứng tổng hợp CMC được xác định theo công thức (1), trong đó m, m₀ lần lượt là khối lượng của CMC thu được sau phản ứng và khối lượng của cellulose ban đầu.

Ký hiệu tên các mẫu CMC của dây khảo sát hàm lượng NaOH lần lượt CMC-0,48, CMC-0,65, CMC-0,75 và CMC-0,85. Ký hiệu tên các mẫu CMC của dây khảo sát hàm lượng MCA lần lượt là CMC-0,4, CMC-0,6, CMC-0,7, CMC-0,8, CMC-0,9 và CMC-1,0.

Phổ FTIR:

Phổ FTIR được đo trên máy quang phổ FT/IR-6300 trong dải số sóng 400-4000 cm⁻¹, với độ phân giải 4 cm⁻¹, 32 lần quét. Dải hấp thụ là 600-4000 cm⁻¹.

Nhiễu xạ tia X (XRD):

Các giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) được đo lại trên máy đo nhiễu xạ tia X, XRD-6100 (SHIMADZU) với bức xạ Cu K α ở 30 kV và 15 mA. Góc nhiễu xạ nằm trong khoảng từ 10° đến 50° (0,02°/phút).

Độ kết tinh CrI được xác định theo công thức (2) [12, 17, 19]:

$$X_c(\%) = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \quad (2)$$

I_{002} : là cường độ dao động ở cường độ của đỉnh 002 (ở khoảng $2\theta = 20^\circ - 22^\circ$)

I_{am} : là cường độ dao động tương ứng với đỉnh ở khoảng ($2\theta = 18^\circ$)

Kính hiển vi điện tử quét SEM:

Để nghiên cứu hình thái cấu trúc bề mặt, ảnh SEM được chụp trên kính hiển vi điện tử quét model JSM-5000 ở 5.0 kV (Hitachi).

Xác định mức độ thay thế (DS):

Mức độ thay thế của CMC được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D1439 [29].

5 g mẫu được cho vào bình nón 500 ml chứa 350 mL ethanol nồng độ 80%, lắc trong 30 phút, sau đó, dung dịch được lọc qua phễu xốp. Lặp lại quá trình với dung môi chiết cho đến khi thử ion chloride bằng dung dịch bạc nitrat âm tính. Chuyển dung dịch mẫu thử vào chén, loại bỏ dung môi còn bám trên cạn bằng acetone, sấy mẫu trong chén nung ở 110 °C đến khối lượng không đổi. Cân 2 g mẫu thử khô vào chén sứ đốt cháy cẩn thận với ngọn lửa nhỏ, sau đó với ngọn lửa lớn hơn trong 10 phút, cạn được xử lý bằng 3-5 mL sulfuric acid đậm đặc. Tiếp theo, phần còn lại trong chén sứ được đun nóng cho đến khi không còn thấy khói. Cuối cùng, chén sứ được nung trong lò ở 600 °C trong 2 giờ. Hàm lượng natri được tính theo công thức (3):

$$A(\%) = (a \times 32,28) / b \quad (3)$$

Trong đó khối lượng của natri sunfat còn lại được biểu thị bằng a và khối lượng của mẫu khô bằng b.

Độ thế DS được tính theo công thức (4):

$$DS = (162 \times A) / (2300 - 80 \times A) \quad (4)$$

Trong đó 162 biểu thị khối lượng phân tử của một đơn vị glucose, và 80 biểu thị lượng tăng rỗng trong đơn vị glucose đối với mỗi nhóm carboxymethyl được thế.

Phương pháp xác định khối lượng phân tử:

Khối lượng phân tử của các mẫu CMC được xác định bằng phương pháp đo độ nhớt sử dụng nhớt kế mao quản Ubbelohde. Độ nhớt đặc trưng được xác định theo phương trình Mark-Houwink-Sakurada, theo công thức (5):

$$[\eta] = K.M^\alpha \quad (5)$$

Trong đó $[\eta]$ (cm³.g⁻¹) đại diện cho độ nhớt nội tại và K và α tương ứng là các dung môi và polyme cụ thể. Ví dụ, trong trường hợp của carboxymethyl cellulose, K = 7,3 $\times 10^{-3}$ và $\alpha = 0,93$ được đo ở 25 °C trong dung dịch NaOH 6% [30, 31].

Phương pháp đo độ nhớt của dung dịch CMC:

Độ nhớt của dung dịch CMC được đo bằng nhớt kế Gilmont ở nhiệt độ 25 ± 1 °C [32].

Phương pháp đo pH của dung dịch CMC:

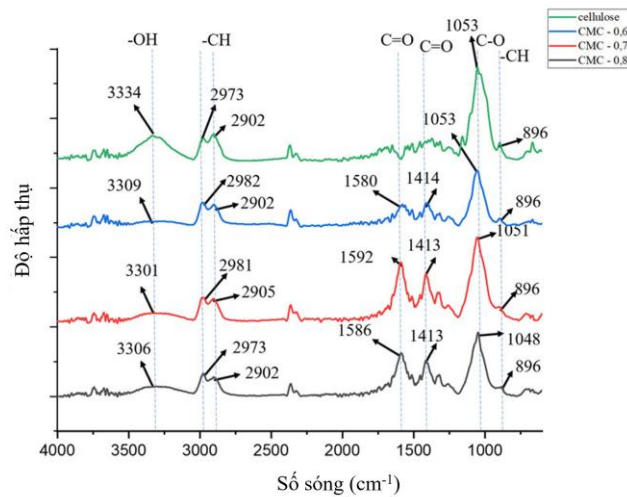
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Đặc trưng cấu trúc của cellulose tách từ phụ phẩm lá dừa

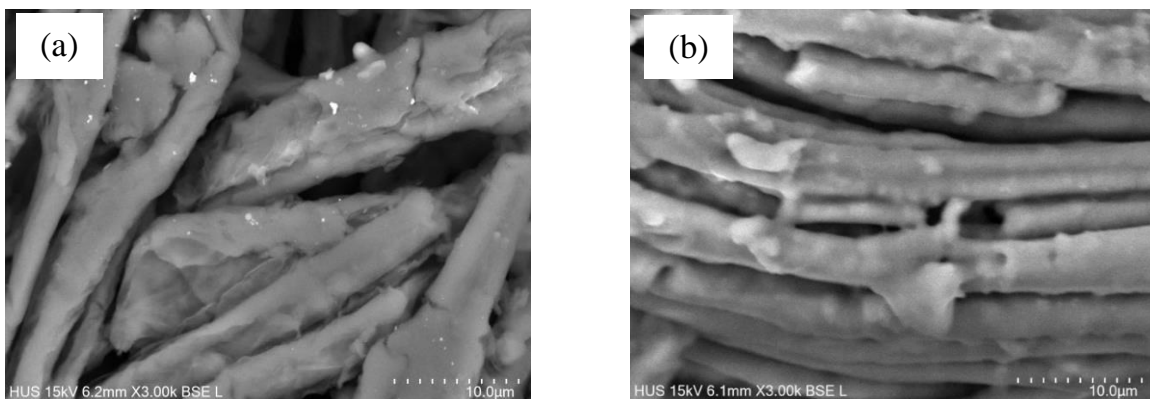
Đã tách được cellulose từ lá dừa với hiệu suất tách đạt 58,12% phần khối lượng khô, cao hơn so với kết quả đã công bố trước của nhóm với hiệu suất tách đạt 51,13% [22]. Sản phẩm cellulose tách từ phụ phẩm lá dừa được đặc trưng trạng thái, hình thái và cấu trúc bằng phổ FTIR, ảnh SEM, và nhiễu xạ XRD, được đưa ra trên Hình 1, Hình 2 và Hình 3.

Từ Hình 1 có thể quan sát thấy trên phổ FTIR của mẫu cellulose đã xuất hiện các pic tại 3334 cm^{-1} , 2973 cm^{-1} và 2902 cm^{-1} lần lượt đặc

trung cho dao động của nhóm -OH và các dao động hóa trị không đối xứng của liên kết C-H trong nhóm CH và CH_2 của cellulose. Đồng thời, đỉnh pic sắc nét và rộng tại 1053 cm^{-1} và đỉnh pic nhỏ tại 896 cm^{-1} tương ứng với dao động kéo dài không đối xứng của liên kết C-O và C-H của liên kết β -(1,4)-glycoside giữa các đơn vị anhydroglucose (AGU) của cellulose [6, 14-19]. Có thể quan sát thấy, trong vùng số sóng $1500\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ vẫn còn xuất hiện các đỉnh pic khá yếu tại 1738 cm^{-1} và 1651 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của liên kết C=O và C=C của các tạp chất hemicellulose và lignin [33]. Điều này cũng dễ dàng quan sát thấy bằng kết quả phân tích ảnh SEM sợi cellulose trên Hình 2.



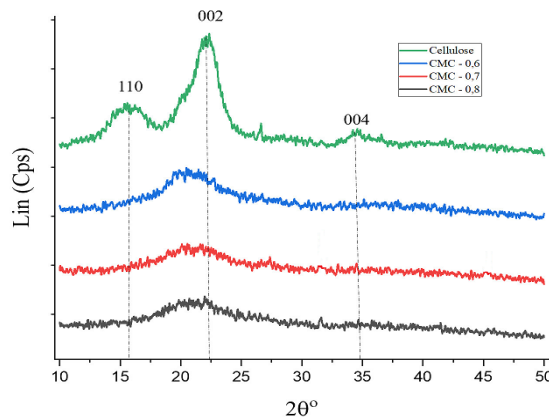
Hình 1. Phổ FTIR của mẫu cellulose từ lá dừa và các mẫu CMC-0,6, CMC-0,7 và CMC-0,8 từ cellulose lá dừa.



Hình 2. Ảnh SEM của mẫu cellulose từ lá dừa (a) và mẫu CMC-0,7 từ cellulose lá dừa (b).

Từ Hình 2 (a) cho thấy, cellulose tách được từ phụ phẩm lá dứa có dạng sợi, khá đồng đều và đường kính trung bình trong khoảng 3-7 μm . Sợi cellulose tách từ lá dứa thu được có đường kính cao hơn và mức độ đồng đều kích thước sợi cellulose thấp hơn so với kết quả của nhóm đã công bố với đường kính sợi 2-3 μm [22]. Điều này có thể do trong nghiên cứu đã tiến hành tách cellulose từ lá dứa ở điều kiện nhẹ hơn, tương ứng NaOH 0,5M và HNO₃ 0,5M so với NaOH 0,75M và HNO₃ 0,75M. Kết quả phổ FTIR và ảnh SEM đã minh chứng cho kết quả

về hiệu suất tách cellulose ở trên. Kết quả Hình 3 cho thấy, giản đồ XRD của mẫu cellulose xuất hiện các đỉnh peak tại $2\theta = 15,6^\circ$, $2\theta = 22,4^\circ$ và $2\theta = 34,6^\circ$, tương ứng đặc trưng cho các bề mặt mạng nhiễu xạ 110, 002 và 004 của tinh thể cellulose [16, 17, 31]. Từ dữ liệu phân tích XRD đã xác định độ kết tinh Xc của các mẫu và được đưa ra trên Bảng 1. Kết quả trên Bảng 1 cho thấy độ kết tinh của cellulose tách từ lá dứa đạt 86,67%, thấp hơn đáng kể so với công bố của Panchana là 93,98% [34].



Hình 3. Giản đồ XRD của mẫu cellulose từ lá dứa và các mẫu CMC từ cellulose lá dứa.

Bảng 1. Độ kết tinh Xc của cellulose từ lá dứa và CMC tổng hợp từ cellulose lá dứa với tỷ lệ MCA thay đổi

Tên mẫu	Cellulose	CMC - 0,6	CMC - 0,7	CMC - 0,8
Độ kết tinh (Xc%)	86,67	38,77	31,41	26,79

3.2. Nghiên cứu điều kiện tổng hợp CMC từ cellulose của lá dứa

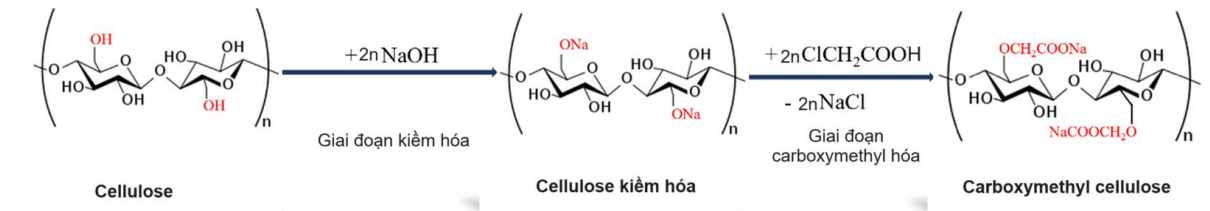
Có nhiều thông số ảnh hưởng đến giá trị DS của CMC, ví dụ như hàm lượng MCA và NaOH, thời gian phản ứng, nhiệt độ phản ứng, hình thái và kích thước cellulose,... [35, 36]. Đáng chú ý, cấu trúc hình và thái của cellulose có ảnh hưởng lớn đến khả năng tiếp cận của các tác nhân phản ứng đến các nhóm hydroxyl trên mạch cellulose, nên việc xác định lượng NaOH và MCA phù hợp cho mỗi loại cellulose cụ thể là cần thiết [37, 38]. Do đó, trong phần này đã nghiên cứu xác định hàm lượng NaOH và MCA tối ưu để đạt hiệu suất phản ứng và độ thể DS của CMC cao.

3.3. Khảo sát tỷ lệ khối lượng NaOH/cellulose

Phản ứng tổng hợp CMC từ cellulose được thực hiện qua hai giai đoạn: kiềm hóa cellulose và carboxymethyl hóa cellulose đã kiềm hóa bằng MCA trong dung môi ethanol (Hình 4). Ethanol có vai trò làm trương các sợi cellulose [39, 40], đồng thời để hòa tan và phân tán NaOH đồng đều tới các nhóm hydroxyl -OH trên mạch phân tử cellulose tạo thành cellulose kiềm hóa. Một lượng Na⁺ và OH⁻ sẽ hòa tan và đi vào pha cồn ethanol, phần còn lại sẽ bị giữ lại trên bề mặt sợi cellulose và làm cho nồng độ NaOH cao hơn trong vùng bề mặt của cellulose, kết quả là làm trương và phá vỡ cấu trúc sợi cellulose, làm giảm số lượng liên kết hydro liên

phân tử và làm tăng diện tích bề mặt phản ứng, từ đó thay đổi độ kết tinh và tính đa hình của cellulose [41]. Do đó, tỷ lệ thể tích ethanol so với khối lượng cellulose thường được nghiên cứu tối ưu cho phản ứng carboxymethyl hóa. Đã có nhiều công bố về kết quả này, thường trong khoảng từ 20/1 đến 30/1 (ml/g), tùy thuộc

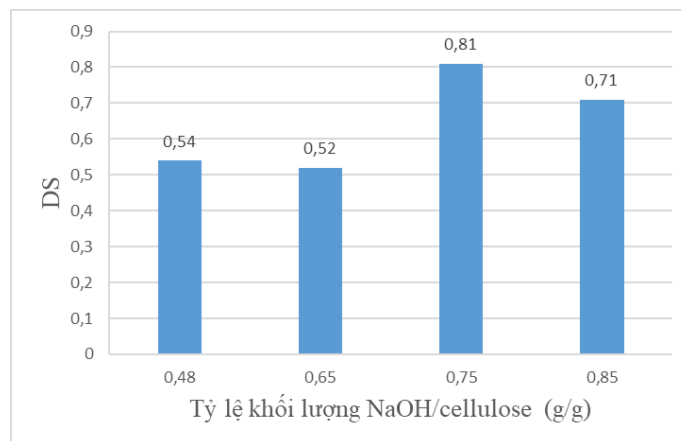
vào kích thước và nguồn gốc cellulose [1, 2, 6, 8, 10, 13, 22, 34]. Trong nghiên cứu này, với mục tiêu hạn chế hóa chất sử dụng đã lựa chọn tỷ lệ thể tích ethanol so với khối lượng cellulose bằng 20/1 (ml/g). Tiếp theo, cellulose kiềm hóa sẽ được carboxymethyl hóa với monochloroacetic acid (MCA) tạo thành CMC.



Hình 4. Các giai đoạn phản ứng trong quá trình tổng hợp CMC từ cellulose lá dứa [6].

Kết quả xác định độ thế DS của các mẫu CMC tổng hợp với điều kiện tỷ lệ khối lượng

NaOH/cellulose thay đổi từ 0,48 đến 0,85 được đưa ra trên Hình 5.



Hình 5. Ảnh hưởng của tỷ lệ khối lượng NaOH/cellulose từ lá dứa đến DS của CMC từ lá dứa.

Từ Hình 5 cho thấy, giá trị độ thế DS của CMC tăng khi tăng tỷ lệ khối lượng NaOH/cellulose đến 0,75 g/g và đạt giá trị lớn nhất bằng 0,81, sau đó giảm khi tiếp tục tăng tỷ lệ khối lượng NaOH/cellulose lên đến 0,85 g/g. Đáng chú ý, ở tỷ lệ khối lượng NaOH/cellulose thấp hơn 0,75 g/g, độ thế DS của CMC thay đổi không đáng kể. Như đã đề cập ở trên, trong giai đoạn kiềm hóa, dung dịch NaOH sẽ tiến vào trong cấu trúc tinh thể của cellulose, xảy ra quá trình solvat hóa các nhóm hydroxyl và phá vỡ

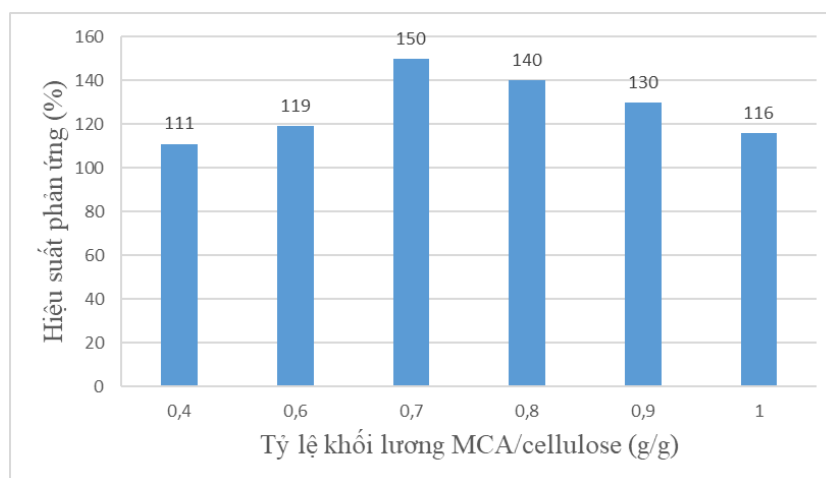
các liên kết hydro, và các nhóm -OH ở mỗi đơn vị AGU sẽ dễ dàng được thay thế bằng các nhóm -ONa, sau đó tham gia phản ứng ether hóa [42]. Tiếp theo, cellulose kiềm sẽ phản ứng ether hóa với monochloroacetic acid (MCA) hoặc muối của nó là natri monochloroacetate (NaMCA) để thế các nhóm carboxymethyl tạo thành ether carboxymethyl cellulose. Đáng chú ý là các đơn vị cellulose có ba nhóm -OH hoạt động theo thứ tự $C6 > C2 > C3$, đặc biệt với nhóm C6-OH có thể phản ứng nhanh gấp mười

lần so với hai nhóm C2 và C3 còn lại [43]. Bên cạnh đó, phản ứng thủy phân MCA trong môi trường kiềm NaOH sẽ tạo thành hai sản phẩm phụ đó là natri glycolate và natri chloride. Điều này có thể lý giải bởi ở tỷ lệ khối lượng NaOH/cellulose bằng 0,75 g/g, số phân tử NaOH bằng số nhóm -OH của cellulose, nên tạo số nhóm hydroxyl được kiềm hóa (-ONa) lớn nhất, dẫn đến khả năng tham gia phản ứng este hóa bằng MCA cao nhất, kết quả là số nhóm carboxymethyl thế lớn nhất, hay giá trị DS cao nhất. Khi tiếp tục tăng tỷ lệ NaOH/cellulose lên 0,85 g/g, dẫn đến hiện tượng dư NaOH, góp phần thúc đẩy phản ứng phụ tạo natri glycolate và NaCl mạnh hơn, dẫn đến tăng tiêu hao MCA, làm giảm lượng MCA tham gia phản ứng chính tạo thành CMC, kết quả là làm giảm độ thế DS. Xu hướng giảm độ thế DS khi sử dụng dư NaOH cũng đã được báo cáo trong công bố của Yuliasmi và cộng sự [37]. Như vậy, tỷ lệ khối lượng NaOH/cellulose tốt nhất cho phản ứng carboxymethyl hóa cellulose từ lá dứa là 0,75 g/g.

Khảo sát hàm lượng MCA

Kết quả xác định hiệu suất phản ứng tổng hợp CMC và độ thế DS của các mẫu CMC tổng hợp với điều kiện tỷ lệ khối lượng MCA/cellulose thay đổi từ 0,4 đến 1,0 (với tỷ lệ khối lượng NaOH/cellulose đều bằng 0,75) được đưa ra trên Hình 6 và Hình 7.

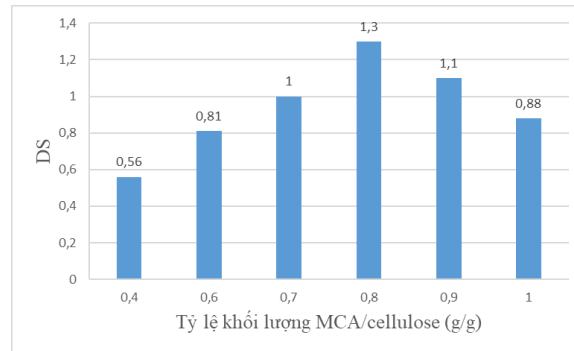
Từ Hình 6 cho thấy, hiệu suất phản ứng tổng hợp CMC tăng khi tăng tỷ lệ khối lượng MCA/cellulose đến 0,7 g/g và đạt giá trị lớn nhất bằng 150%, sau đó giảm dần khi tiếp tục tăng tỷ lệ khối lượng MCA/cellulose lên đến 1,0 g/g. Sự giảm giá trị DS khi tăng tỷ lệ khối lượng MCA/cellulose có thể do sự thúc đẩy phản ứng phụ tạo natri glycolate và NaCl mạnh hơn, dẫn đến tăng tiêu hao MCA, làm giảm lượng MCA tham gia phản ứng chính tạo thành CMC, kết quả là làm hiệu suất phản ứng tổng hợp CMC. Như vậy, tỷ lệ khối lượng MCA/cellulose cho hiệu suất phản ứng carboxymethyl hóa cellulose cao nhất là 0,7 g/g.



Hình 6. Ảnh hưởng của hàm lượng MCA đến hiệu suất phản ứng tổng hợp CMC từ cellulose lá dứa.

Từ Hình 7 cho thấy, giá trị DS của CMC tăng khi tăng tỷ lệ khối lượng MCA/cellulose đến 0,8 g/g và đạt giá trị lớn nhất bằng 1,3, sau đó giảm dần khi tiếp tục tăng tỷ lệ khối lượng MCA/cellulose lên đến 1,0 g/g. Xu hướng này tương tự như kết quả hiệu suất phản ứng tổng hợp CMC ở phần trên. Như vậy, tỷ lệ khối

lượng MCA/cellulose cho phản ứng carboxymethyl hóa cellulose đạt giá trị DS cao nhất là 0,8 g/g. Sản phẩm CMC tổng hợp từ lá dứa đạt DS bằng 1,3 cao hơn đáng kể so với công bố của Panchan [34] là 0,78 trong khi tỷ lệ khối lượng MCA/cellulose sử dụng thấp hơn đáng kể, tương ứng 0,8 g/g và 8,0 g/g.



Hình 7. Ảnh hưởng của tỷ lệ khối lượng MCA/cellulose từ lá dứa đến DS của CMC từ cellulose lá dứa.

Đã tiến hành xác định khối lượng phân tử, độ nhớt dung dịch nồng độ 5% phần khối lượng của các mẫu CMC có DS thay đổi, kết quả được đưa ra trên Bảng 2.

Bảng 2. Các kết quả DS, khối lượng phân tử M và độ nhớt dung dịch của các mẫu CMC từ cellulose lá dứa

Tên mẫu	DS	M, g/mol	Độ nhớt, cP
CMC - 0,4	0,56	15430	87,88
CMC - 0,6	0,81	38800	200,62
CMC - 0,7	1,00	40580	208,94
CMC - 0,8	1,30	42430	211,97
CMC - 0,9	1,10	41170	209,73
CMC - 1,0	0,88	39800	199,50

Kết quả trên Bảng 2 cho thấy, khối lượng phân tử trung bình M của các mẫu CMC tăng theo chiều tăng của giá trị DS. Xu hướng kết quả này là hoàn toàn phù hợp và tương tự như các công bố trước [20, 25, 38].

Đồng thời cũng quan sát thấy độ nhớt dung dịch CMC nồng độ 5% tăng theo chiều tăng của giá trị DS. Đáng chú ý, độ nhớt của dung dịch CMC tăng đáng kể khi giá trị DS thấp (trong khoảng từ 0,56 đến 1,00), trong khi tăng không đáng kể khi giá trị DS cao (từ 1,10 đến 1,30). Kết quả này có thể giải thích bởi sự tăng giá trị DS đã làm tăng khả năng tương tác của các phân tử CMC, kết quả là tăng độ nhớt của dung dịch, nhưng khi độ thể DS cao thì khả năng tan tăng, dẫn đến các phân tử CMC phân tán trong nước ở dạng phân tử, làm mất khả năng tạo đặc, kết quả là độ nhớt giảm. Xu hướng kết quả này phù hợp với công bố của Komorowska [25] và Lopez [26].

Đã tiến hành đặc trưng cấu trúc và hình thái các mẫu CMC bằng phổ FTIR, ảnh SEM và nhiễu xạ XRD, kết quả được đưa ra trên Hình 1, Hình 2 và Hình 3.

Từ phổ FTIR của mẫu CMC-0,6 trên Hình 1 quan sát thấy, sự xuất hiện thêm của các đỉnh pic cường độ mạnh tại 1580 cm^{-1} và 1414 cm^{-1} đặc trưng cho dao động đối xứng và không đối xứng của liên kết C=O của nhóm COO-, cho thấy sự hiện diện của anion carboxymethyl trong cấu trúc của cellulose [20-24]. Đồng thời quan sát thấy sự tăng cường độ pic đặc trưng cho dao động của liên kết C-H của nhóm CH₂ tại số sóng 2973 cm^{-1} , minh chứng cho sự xuất hiện của nhóm cacboxymethyl trên mạch phân tử cellulose. Bên cạnh đó cũng quan sát thấy sự giảm cường độ đỉnh pic tại 3334 cm^{-1} trên phổ của các mẫu CMC so với cellulose, chứng tỏ sự giảm nhóm -OH do đã tham gia phản ứng carboxymethyl hóa. Đáng chú ý, cường độ của

hai đỉnh pic này tăng dần theo thứ tự các mẫu CMC-0,6, CMC-0,7 và CMC-0,8, tương ứng sự tăng dần của độ thể DS.

Ảnh SEM của mẫu CMC-0,7 trên Hình 2(b) cho thấy, các sợi CMC có kích thước khá đồng đều với đường kính trung bình trong khoảng 3,0-4,0 μm , bề mặt đồng nhất hơn nhưng lại gồ ghề hơn sợi cellulose. Lý do cho điều này nằm ở chỗ cellulose được trải qua giai đoạn kiềm hóa trước khi carboxymethyl hóa đã góp phần làm sạch các tạp chất còn sót lại trên bề mặt sợi, kết quả là bề mặt sợi đồng nhất hơn và giảm kích thước sợi. Bên cạnh đó, sự ghép các nhóm carboxymethyl lên mạch cellulose đã làm bề mặt sợi CMC trở nên gồ ghề hơn sợi cellulose ban đầu. Kết quả tương tự cũng được công bố trên các công trình trước [22].

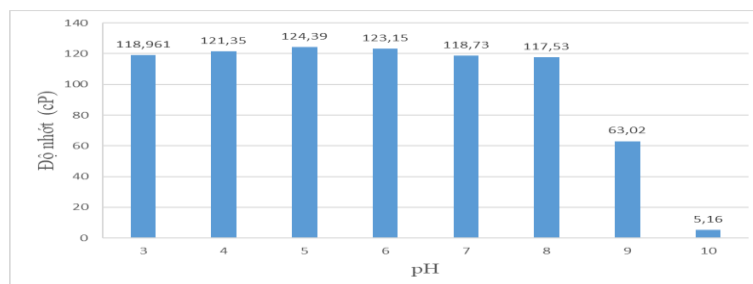
Đã tiến hành nghiên cứu độ kết tinh của các mẫu CMC, kết quả phân tích nhiễu xạ XRD được đưa ra trên Hình 3 và Bảng 1. Từ Hình 3 có thể thấy rõ ràng các pic đặc trưng cho cellulose gần như đã biến mất hoàn toàn. Từ Bảng 1 có thể thấy, độ kết tinh của mẫu CMC-0,8 là 26,79 thấp hơn đáng kể so với độ kết tinh của cellulose ban đầu là 86,67. Điều này chỉ ra rằng sự chuyển sang pha vô định hình do sự cắt các liên kết hydro giữa các phân tử cellulose [38]. Độ kết tinh của các mẫu CMC

giảm theo sự tăng của giá trị DS. Giá trị độ kết tinh của các mẫu CMC-0,6, CMC-0,7 và CMC-0,8 lần lượt là 38,77, 31,41 và 26,79 tương ứng với giá trị DS là 0,56, 1,00 và 1,30. Sự giảm độ kết tinh theo khi tăng giá trị DS của CMC góp phần làm cho CMC mất thuộc tính tương mà trở nên tan dễ dàng.

Như vậy, phản ứng carboxymethyl hóa đạt hiệu suất và độ thể DS cao nhất tại tỷ lệ khối lượng MCA/cellulose tương ứng là 0,7 và 0,8. Nghiên cứu này nhằm tổng hợp CMC từ dứa có giá trị DS và độ kết tinh phù hợp, cho phép cân bằng giữa tính năng trương và hòa tan trong nước nhằm đạt được khả năng tạo đặc cao, tỷ lệ khối lượng MCA/cellulose bằng 0,7 là tốt nhất. Mẫu CMC-0,7 được sử dụng trong các nghiên cứu tiếp theo.

3.4. Đánh giá tính năng tạo đặc của sản phẩm CMC

Đã tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến khả năng tạo đặc của CMC, các kết quả được đưa ra trên Hình 8 và Hình 9. Đã sử dụng mẫu CMC-0,7 để pha dung dịch với nồng độ 2% phần khối lượng trong môi trường pH thay đổi từ 3 đến 10. Giá trị pH của dung dịch CMC được điều chỉnh bằng dung dịch HCl 0,1M hoặc NaOH 0,1M.



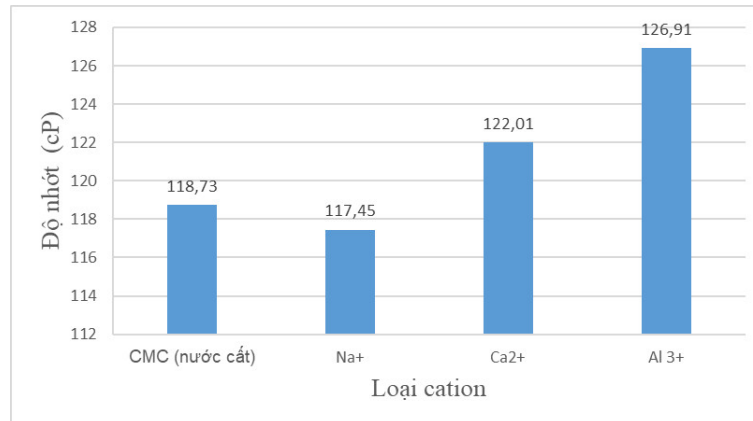
Hình 8. Ảnh hưởng của pH đến khả năng tạo đặc của CMC-0,7 từ cellulose lá dứa.

Kết quả Hình 8 cho thấy, độ nhớt của dung dịch CMC-0,7 nồng độ 2% khá ổn định trong khoảng pH từ 3 đến 8, đạt giá trị khoảng 120 ± 3 cP, và giảm mạnh khi pH lên đến 9.

Kết quả ổn định độ nhớt trong khoảng pH khá rộng của dung dịch CMC sẽ giúp mở rộng phạm vi ứng dụng của chúng. Sự giảm đột ngột độ nhớt khi pH tăng lên giá trị 9 có thể là giải thích do các

phân tử kiềm giúp thúc đẩy sự phân tán của cellulose.

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của cation đến khả năng tạo đặc của CMC được đưa ra trên Hình 9. Đã sử dụng mẫu CMC-0,7 để pha dung dịch với nồng độ 2% phần khối lượng trong nước cất chứa các muối với hàm lượng so với CMC là 2% khối lượng.

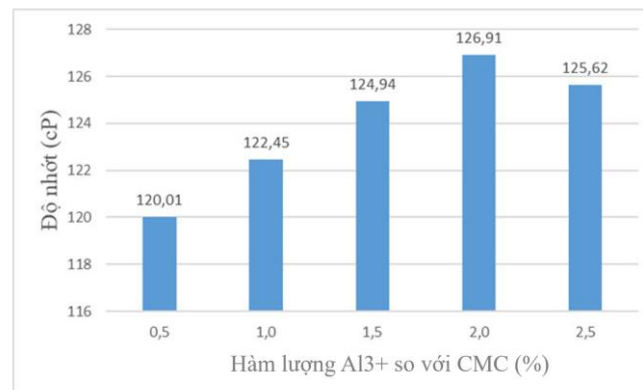


Hình 9. Ảnh hưởng của loại cation đến khả năng tạo đặc của CMC-0,7 từ cellulose lá dứa.

Có thể thấy, sự có mặt của cation hóa trị 1 là Na⁺ đã làm giảm nhẹ độ nhớt của dung dịch CMC, ngược lại sự có mặt của các cation Ca²⁺ và Al³⁺ đã làm tăng đáng kể độ nhớt của dung dịch CMC. Xu hướng làm tăng độ nhớt của dung dịch CMC khi có mặt cation hóa trị 2 (Ca²⁺) ngược với các công bố trước [32]. Điều này có thể cho là đã hình thành liên kết chéo giữa các ion Ca²⁺ với các nhóm COO⁻ trên mạch phân tử CMC, làm giảm khả năng dịch chuyển của các phân tử CMC, kết quả là làm

tăng độ nhớt của dung dịch. Đáng chú ý, sự có mặt của cation hóa trị 3 (Al³⁺) làm tăng đáng kể độ nhớt dung dịch CMC so với cation hóa trị 2 (Ca²⁺). Sự tăng độ nhớt của dung dịch CMC khi có mặt của ion Al³⁺ cũng được cho là bởi sự hình thành liên kết chéo giữa ion Al³⁺ với các nhóm COO⁻ trong mạch phân tử CMC [32].

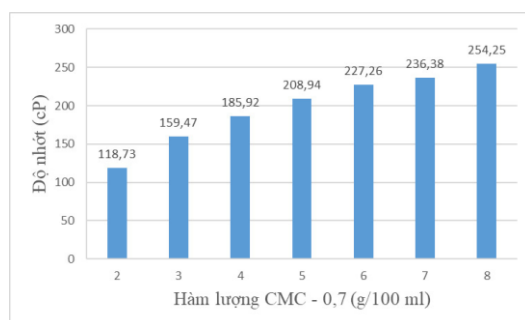
Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng hàm lượng cation Al³⁺ đến khả năng tạo đặc của CMC được đưa ra trên Hình 10.



Hình 10. Ảnh hưởng của hàm lượng Al³⁺ so với CMC đến khả năng tạo đặc của CMC-0,7 từ cellulose lá dứa.

Kết quả cho thấy, độ nhớt của dung dịch CMC tăng khi tăng hàm lượng Al³⁺ từ 0,5 đến 2,0%, sau đó độ nhớt của dung dịch lại giảm khi tiếp tục tăng hàm lượng Al³⁺.

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng hàm lượng CMC đến khả năng tạo đặc của CMC-0,7 được đưa ra trên Hình 11.



Hình 11. Ảnh hưởng của hàm lượng CMC đến khả năng tạo đặc của CMC-0,7 từ cellulose lá dứa.

Kết quả cho thấy độ nhớt của dung dịch CMC tăng theo nồng độ CMC từ 119,73 cP đến 254,25 cP tương ứng cho dung dịch nồng độ từ 2% đến 8%. Có thể thấy độ nhớt tăng không đáng kể khi nồng độ CMC trên 5%.

4. Kết luận

Công trình này đã tổng hợp thành công CMC từ cellulose tách từ phụ phẩm lá dứa, có dạng sợi đường kính trung bình 3-4 μm , độ thể 1,0 ở điều kiện hàm lượng NaOH và MCA so với cellulose lần lượt là 0,75 g/g và 0,7 g/g, và hiệu suất phản ứng đạt 150%. Cấu trúc của CMC được đặc trưng bằng phổ hồng ngoại FTIR và nhiễu xạ XRD.

Tính năng tạo đặc của CMC được xác định bởi giá trị độ thể DS, nồng độ CMC, loại và nồng độ cation trong dung dịch: độ nhớt của dung dịch tăng theo độ thể DS đến giá trị xác định và tăng theo nồng độ CMC; sự có mặt của các cation hóa trị 1 (Na^+) làm giảm độ nhớt của dung dịch CMC, trong khi cation hóa trị 2 (Ca^{2+}) và cation hóa trị 3 (Al^{3+}) làm tăng độ nhớt dung dịch khi nồng độ dưới nồng độ tới hạn; độ nhớt của dung dịch CMC ổn định trong khoảng pH rộng từ 3 đến 8. Sản phẩm CMC tổng hợp từ lá dứa (CMC-0,7) có tiềm năng ứng dụng làm phụ gia tạo đặc cho nhiều lĩnh vực như chất tẩy rửa, sơn, thực phẩm.

Lời cảm ơn

Công trình này được hỗ trợ bởi đề tài của Sở Khoa học và Công nghệ Thành phố Hà Nội (Mã số 01C-03/04-2020-03).

Tài liệu tham khảo

- [1] V. Stigsson, G. Kloow, U. Germgård, An Historical Overview of Carboxymethyl Cellulose (CMC) Production on an Industrial Scale, Paper Asia, Vol. 10, No. 17, 2021, pp. 16-21.
- [2] Md. S. Rahman, Md. S. Hasan, A. S. Nitai, S. Nam, A. K. Karmakar, Md. S. Ahsan, M. J. A. Shiddiky, M. B. Ahmed, Recent Developments of Carboxymethyl Cellulose-Review, Polymer, Vol. 13, No. 8, 2021, pp. 1345, <https://doi.org/10.3390/polym13081345>.
- [3] S. J. Marc, M. Yves, R. Denis, Thickening Agent for Aqueous Systems, Formulations Containing Same and use Thereof, Patent, 2017.
- [4] M. V. D. Weilen, P. Winston, J. Swazey, R. Clark, M. Lahtinen, Improved Paint Formulations Comprising Cellulose Ether/Network Building Polymer Fluid Gel Thickener, Patent, 2008.
- [5] G. B. William, D. B. Valerie, Dishwashing Detergent Gel Composition, Patent, 1979.
- [6] R. Singh, J. Singh, Sonika, H. Singh, Green Synthesis of Carboxymethyl Cellulose from Agricultural Waste its Characterization, J. Phys. Conf. Ser., Vol. 2267, No. 1, 2022, <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2267/1/012144>.
- [7] T. T. M. Phan, T. S. Ngo, Pectin and Cellulose Extraction from Passion Fruit Peel Waste, Vietnam J. Sci. Technol. Eng., Vol. 62, No. 1, 2020, pp. 32-37.
- [8] K. M. Hong, Preparation and Characterization of Carboxymethyl Cellulose from Sargacane Bagasse, Thesis of B. Sc. Chemistry, Faculty of Science Universiti Tunku Abdul Rahman, 2013.
- [9] X. He, S. Wu, D. Fua, L. Nia, Preparation of Sodium CMC from Paper Sludge, J. Chem. Technol. Biotechnol., Vol. 84, 2009, pp. 427-434.
- [10] J. Chumee, D. Seeburin, Cellulose Extraction from Pomelo Peel: Synthesis of Carboxymethyl Cellulose, Inter, J. Mater. Metallurgical Eng., Vol. 8, No. 5, 2014, pp. 435-437.

- [11] S. A. Asl, M. Mousavi, M. Labbafi, Synthesis and Characterization of Carboxymethyl Cellulose from Sugarcane Bagasse, *J. F. Process, Technol.*, Vol. 8, No. 8, 2017, pp. 1-6.
- [12] R. Khullar, V. K. Varshney, S. Naithani, T. Heinze, P. L. Soni, Carboxymethylation of Cellulosic Material (Average Degree of Polymerization 2600) Isolated from Cotton (*Gossypium*) Linters with Respect to Degree of Substitution and Rheological Behavior, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 96, 2005, pp. 1477-1482.
- [13] S. Sophonputtanaphoca, P. Chutong, L. C. Aim, P. Nooeaid, Potential of Thai Rice Straw as a Raw Material for the Synthesis of Carboxymethylcellulose, *Inter. Food Res. J.*, Vol. 26, No. 3, 2019, pp. 969-978.
- [14] S. Z. N. A. Ibrahim, N. Azraaie, N. A. M. Z. Abidin, N. A. M. Razali, F. A. Aziz, XRD and FTIR Studies of Natural Cellulose Isolated from Pineapple (*Ananas comosus*) Leaf Fibres, *Adv. Mater. Res.*, Vol. 1087, 2015, pp. 197-201.
- [15] M. E. R. Cassellis, M. E. S. Pardo, M. R. Lopez, R. M. Escobedo, Structural, Physicochemical and Functional Properties of Industrial Residues of Pineapple, *Cellul. Chem. Technol.*, Vol. 48, No. 7-8, 2014, pp. 633-641.
- [16] M. E. S. Pardo, M. E. R. Cassellis, R. M. Escobedo, E. J. García, Chemical Characterisation of the Industrial Residues of the Pineapple, *J. Agri, Chem, Environ.*, Vol. 3, No. 2, 2014, pp. 53-56.
- [17] G. I. B. López, R. E. R. Alcludia, L. Veleva, J. A. A. Barrios, G. C. Madrigal, M. M. H. Villegas, P. C. Burelo, Extraction and Characterization of Cellulose from Agroindustrial Waste of Pineapple (*Ananas Comosus* L. Merrill) Crowns, *Chem. Sci. Rev. Lett.*, Vol. 5, No. 17, 2016, pp. 198-204.
- [18] I. M. Fareez, N. A. Ibrahim, W. M. H. W. Yaacob, N. A. M. Razali, A. H. Jasni, F. A. Aziz, Characteristics of Cellulose Extracted from Josapine Pineapple Leaf Fibre After Alkali Treatment Followed by Extensive Bleaching, *Cellulose*, Vol. 25, No. 8, 2018, pp. 4407-4421.
- [19] N. A. Kassim, A. Z. Mohamed, E. S. Zainudin, S. Zakaria, S. K. Zakiah, H. H. Abdullah, Isolation and Characterization of Macerated Cellulose from Pineapple Leaf, *Bioresour.*, Vol. 14, No. 1, 2019, pp. 1198-1209.
- [20] S. B. Suhaimi, I. Patthare, S. Mooktida, W. Tongdeesontorn, Synthesis of Methyl Cellulose from Nang Lae Pineapple Leaves and Production of Methyl Cellulose Film, *Current Appl. Sci. Technol.*, Vol. 17, No. 2, 2017, pp. 233-244.
- [21] T. T. M. Phan, T. H. Pham, Potential Biogas Production from Wasted Pineapple Leaves, *J. Chem.*, Vol. 57(6E1), No. 2, 2019, pp. 235-239.
- [22] T. T. M. Phan, N. L. Pham, H. L. Nguyen, P. L. To, Investigation on Synthesis of Hydrogel Starting from Vietnamese Pineapple Leaf Waste - Derived Carboxymethylcellulose, *Green Analytical Methods and Nanomaterials for Sample Preparation*, 2021, <https://doi.org/10.1155/2021/6639964>.
- [23] C. Lopez, R. Colby, P. Graham, J. Cabral, Viscosity and Scaling of Semiflexible Polyelectrolyte NaCMC in Aqueous Salt Solutions, *Macromolecules*, Vol. 50, 2016, pp. 332-338.
- [24] C. L. Lewis, K. Stewart, M. Anthamatten, The Influence of Hydrogen Bonding Side-Groups on Viscoelastic Behavior of Linear and Network Polymers, *Macromolecules*, Vol. 47, 2014, pp. 729-740, <https://doi.org/10.1021/ma402368s>.
- [25] P. Komorowska, S. Rózańska, J. Rózański, Effect of the Degree of Substitution on the Rheology of Sodium Carboxymethylcellulose Solutions in Propylene Glycol/water Mixtures, *Cellulose*, Vol. 4, No. 10, 2018, pp. 4151-4162.
- [26] C. G. Lopez, S. E. Rogers, R. H. Colby, P. Graham, J. T. Cabral, Structure of Sodium Carboxymethyl Cellulose Aqueous Solutions: A SANS and Rheology Study, *J. Polym Sci B Polym Phys.*, Vol. 53, 2015, pp. 492-501, <https://doi.org/10.1002/polb.23657>.
- [27] W. M. Kulicke, A. H. Kull, W. Kull, H. Thielking, Characterization of Aqueous Carboxymethylcellulose Solutions in Terms of Their Molecular Structure and its Influence on Rheological Behavior, *Polymer*, Vol. 37, 1996, pp. 723-731.
- [28] M. S. Yeasmin, M. I. H. Mondal, Synthesis of Highly Substituted Carboxymethyl Cellulose Depending on Cellulose Particle Size, *Int. J. Biol. Macromol.*, Vol. 80, 2015, pp. 725-731.
- [29] Standard Test Methods for Sodium Carboxymethylcellulose ASTM D1439-15, 2022, <https://doi.org/10.1520/D1439-15R22>.
- [30] S. Zhang, F. Li, J. Yu, G. U. L. Xia, S. Zhang, Dissolved State and Viscosity Properties of Cellulose in a NaOH Complex Solvent, *Cellul. Chem. Technol.*, Vol. 43, No. 7-8, 2009, pp. 241-249.
- [31] M. J. Nayef, Structure Rheology of Carboxymethyl Cellulose (CMC) Solutions, B.Sc. in Chemical Engineering, Nahrain University, 2006.
- [32] S. Set, D. Ford, M. Kita, Effects of Metal Ions on Viscosity of Aqueous Sodium

- Carboxymethylcellulose Solution and Development of Dropping Ball Method on Viscosity, *J. Chem. Educ.*, Vol. 92, No. 5, 2015, pp. 946-949.
- [33] X. Peng, S. Nie, X. Li, X. Huang, Q. Li, Characteristics of the Water and Alkali-Soluble Hemicellulose Fractionated by Sequential Acidification and Graded Ethanol from Sweet Maize Stems, *Molecule.*, Vol. 24, 2019, pp. 212-221.
- [34] N. Panchan, P. Wattanapan, S. Súnginchai, S. Roddecha, P. Dittanet, A. Seubsai, C. Niamnym, S. Devahastin, Optiminization of Synthesis Conditions for Carboxymethyl Cellulose from Pineapple Leaf Waste using Microwave Assisted Heating and Its Application as a Food Thickener, *BioResour.*, Vol. 16, No. 4, 2021, pp. 7684-7701.
- [35] V. L. Pushpamalar, Optimization of Reaction Conditions for Preparing Carboxymethyl Cellulose from Sago Waste, *Carbohydr. Polym.*, 2006, pp. 312-318.
- [36] H. Zhao, F. Cheng, G. Li, J. Zhang, Optimization of a Process for Carboxymethyl Cellulose (CMC) Preparation in Mixed Solvents, *Inter. J. Polym. Mater.*, Vol. 52, No. 9, 2003, pp. 749-59.
- [37] S. Yuliasmi, N. Ginting, H. S. Wahyuni, R. T. Sigalingging, T. Sibarani, The Effect of Alkalization on Carboxymethyl Cellulose Synthesis from Stem and Peel Cellulose of Banana, *J. Medic. Sci.*, Vol. 7, No. 22, 2019, pp. 3874-3877.
- [38] P. Yu, Y. Hou, H. Zhang, W. Zhang, S. Yang, Y. Ni, Characterization and Solubility Effects of the Distribution of Carboxymethyl Substituents Along the Carboxymethyl Cellulose Molecular Chain, *BioResour.*, Vol. 14, No. 4, 2019, pp. 8923-8934.
- [39] A. H. Saputra, L. Qadhayna, A. B. Pitaloka, Synthesis and Characterization of Carboxymethyl Cellulose (CMC) from Water Hyacinth Using Ethanol-Isobutyl Alcohol Mixture as the Solvents, *Int. J. Chem, Engineer, Appl.*, Vol. 5, No. 1, 2014, pp. 36-40.
- [40] L. Xiquan, Q. Tingzhu, Q. Shaoqui, Kinetics of the Carboxymethylation of Cellulose in the Isopropyl Alcohol System, *Acta Polym.*, Vol. 41, 1990, pp. 220-222.
- [41] H. Almlöf, Extended Mercerization Prior to Carboxymethyl Cellulose Preparation, Licentiate thesis, Karlstad University Studies, Karlstad University, 2010, pp. 22.
- [42] P. Rachtanapun, W. Klunklin, P. Jantrawut, N. Leksawasdi, K. Jantanasakulwong, Y. Phimolsiripol, P. Seesuriyachan, T. Chaiyasoo, W. Ruksiriwanich, S. Phongthai, S. R. Sommano, W. Punyodom, A. Reungsang, T. M. P. Ngo, Effect of Monochloroacetic Acid on Properties of Carboxymethyl Bacterial Cellulose Powder and Film from Nata de Coco, *Polymers*, Vol. 13, No. 4, 2021, pp. 1-13.
- [43] D. G. Coffey, D. A. Bell, A. Henderson, *Cellulose and Cellulose Derivatives, Food Polysaccharides Their Appl*, Second Ed., 2016, pp. 147-179, <https://doi.org/10.1021/ja01613a114>.