

سلولز نانوفیبره شده؛ بررسی تولید، ویژگی‌ها و کاربرد

مژده مشکور^۱، الیاس افرا^۲، حسین رسالتی^۳

۱- دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

۲- دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

۳- دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری

چکیده

اخیراً استفاده از مواد جدید به دست آمده از منابع تجدید پذیر و سازگار با محیط زیست، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. سلولز نانوفیبره شده از جمله موادی است که به لحاظ دارا بودن ویژگی‌هایی همچون تجدیدپذیری، زیست تخریب پذیری، سطح ویژه و نسبت منظر زیاد، مورد توجه محققان می باشد. این نانو ماده عمدتاً با اعمال تیمار مکانیکی بسیار شدید به یک سوسپانسیون خمیری، تهیه می‌شود. پالایش و همگن سازی، میکروفلودایز کردن، آسیاب، خرد کردن سرمایه‌ی و روش فراصوتی با شدت زیاد از مهمترین روش های تولید آن می باشند. مشکل اصلی تولید نانوالیاف سلولزی توسط این فرآیندها، مصرف انرژی زیاد می باشد. از جمله روش های رفع این مشکل، استفاده از پیش تیمار، قبل از اعمال تیمار مکانیکی می باشد. مهم ترین روش‌های پیش تیمار شامل پالایش مکانیکی، اکسایش با واسطه ۲-۲-۶-تترا متیل پیریدین - ۱- اکسیل (TEMPO)، پیش تیمار قلیایی- اسیدی، پیش تیمار آنزیمی و مایعات یونی می‌باشند. از موارد استفاده این نانو ماده می‌توان به کاربرد در نانوکامپوزیت‌ها، عامل مقاومت سطحی، ایجاد پایداری در سوسپانسیون‌ها و تهیه کاغذهای ترکیبی اشاره نمود.

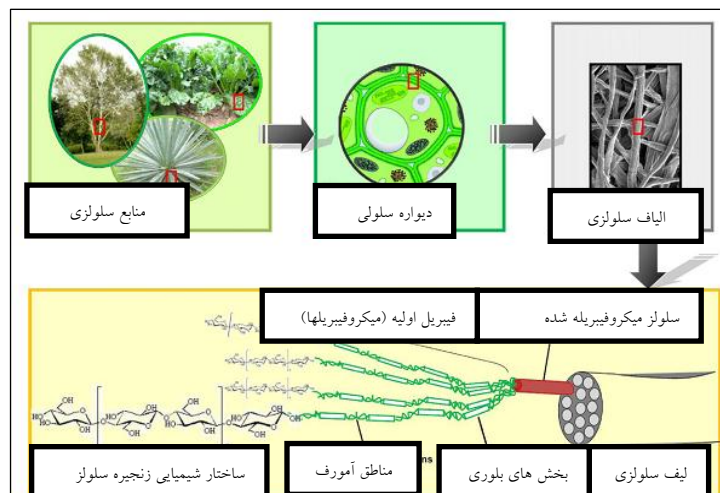
واژه‌های کلیدی: سلولز نانوفیبره شده، پیش تیمار، کاربرد، نانوکامپوزیت

M.mashkour.phd@gmail.com

۱- مقدمه

کنار هم قرار گرفته‌اند و شامل بخش‌های آمورف و بلوری می‌باشد [۵]. در شکل ۱ جزئیات ساختار الیاف سلولزی با تأکید بر میکروفیبریل‌های سلولزی نشان داده شده است. سلولز نانوفیبره شده (NFC) به الیاف سلولزی فیبره شده تا حد دسترسی به دستجات میکروفیبریل سلولزی گفته می‌شود که قطرشان در حد نانومتری (کمتر از ۱۰۰ نانومتر) و طولشان چند میکرومتر است. سلولز نانوفیبره شده، نخستین بار در سال ۱۹۸۳ توسط تورباک و همکارانش با روش همگن‌سازی به دست آمد [۷]. مهمترین ویژگی‌های این ماده که باعث مورد توجه قرار گرفتن آن شده است، شامل وزن سبک، ساختار شبکه‌ای، تجدیدپذیری، زیست تخریب پذیری، سختی و مقاومت زیاد، شفافیت، ظرفیت جذب آب بالا، اصلاح کننده خواص رئولوژیکی، سطح ویژه و نسبت منظر زیاد، واکنش‌پذیری زیاد و ویژگی‌های ممانعتی می‌باشد.

در سال‌های اخیر مواد سازگار با محیط زیست که دارای کاربردهای مختلفی می باشند، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱]. سلولز، فراوان‌ترین پلیمر زیستی در سطح کره زمین است که در چوب، پنبه، کنف و دیگر مواد با منشأ گیاهی وجود دارد و به‌عنوان فاز تقویت کننده در گیاهان عمل می‌کند. سلولز عمدتاً در دیواره ثانویه سلول متمرکز شده است [۲، ۳]. اجزاء اولیه دیواره‌های الیاف چوبی، لاملها یا دسته های میکروفیبریل هستند که گاهی ماکروفیبریل هم نامیده می‌شوند. قطر یک میکروفیبریل با توجه به منبع سلولزی و روش اندازه گیری، ۲-۳ نانومتر می‌باشد [۴]. یک میکروفیبریل از فیبریل اولیه سلولزی همراه با دیگر اجزاء سازنده چوب مانند همی‌سلولزها، پروتئین‌ها، پکتین و لیگنین تشکیل می‌شود [۵]. فیبریل اولیه کوچک‌ترین ساختار سلولزی است که شامل ۳۶ مولکول سلولز موازی است که با پیوندهای هیدروژنی در



شکل ۱) از منابع سلولزی تا مولکول‌های سلولزی، جزئیات ساختار الیاف سلولزی با تأکید بر میکروفیبریل‌های سلولزی [۶]

تشکیل و انفجار حباب‌های گازی سبب حفره‌زایی و امواج ضربه ای می‌شود که منجر به شکست دیواره های سلولزی می‌شود [۱۰]. کاهش اندازه الیاف سلولزی همچنین با افت بیشتر فشار، نیروهای برشی زیاد، جریان متلاطم و برخورد ذرات به یکدیگر افزایش می‌یابد. مقدار فیبریله شدن سلولز به تعداد دوره‌های همگن سازی و فشار اعمال شده بستگی دارد. فشار بیشتر سبب افزایش بازده شکست دیواره سلولزی به ازاء عبور از ماشین همگن‌ساز می‌شود. بر اساس اطلاعات منتشر شده همگن‌سازی با فشار بالا عمده‌ترین روش مورد استفاده برای آماده‌سازی NFC می‌باشد [۱۱]. در شکل ۳ فرآیند تولید NFC در دستگاه همگن‌ساز نشان داده شده است.

۲-۲-۲- میکروفلودایز کردن

دستگاه میکروفلودایز معمولاً در فناوری برای کاهش ابعاد ماکرو به ابعاد میکرو و نانو استفاده می‌شود. این فناوری به‌طور متداول در صنعت داروسازی برای ساخت فرآورده‌های لیپوزومی و امولسیون‌های دارویی و همچنین در صنایع غذایی و لبنی برای تولید شیر همگن‌شده و امولسیون‌های طعم‌دار استفاده می‌شود. در این دستگاه از طریق یک مجرای باریک تحت فشار زیاد (۲۱۰-۱۵۰ مگاپاسکال) به سوسپانسیون نیرو وارد می‌شود. به این ترتیب سرعت جریان و میزان برش درون فرآورده تا حد زیادی افزایش می‌یابد. در نتیجه الیاف سلولزی به میکروفیبریل‌ها تفکیک می‌شوند. برخلاف دستگاه همگن‌ساز که در حجم فرآیندی ثابت عمل می‌کند، دستگاه میکروفلودایز در سرعت برش ثابت عمل کرده که احتمال کلوخه ای شدن را کاهش می‌دهد. به‌علاوه شکل هندسی ثابت محفظه، تکرارپذیری را تضمین می‌کند. به خصوص زمانی‌که نمونه‌ها چندین بار فرآوری می‌شوند. برای افزایش میزان لیفچه‌های شدن، تکرار تیمار مکانیکی و استفاده از محفظه‌ها با اندازه‌های مختلف، ضروری می‌باشد. فرآیند میکروفلودایز کردن همانند همگن‌سازی با فشار بالا، به‌طور گسترده‌ای برای تولید NFC استفاده می‌شود [۱۲، ۱۳].

۲- فرآیند تولید سلولز نانوفیبریله

۱-۲- منابع تولید:

برای تولید سلولز نانوفیبریله از منابع سلولزی مختلف استفاده می‌شود. مهم‌ترین منبع صنعتی الیاف سلولزی و منبع اصلی استفاده شده برای تولید NFC، چوب می‌باشد. خمیر کرافت رنگ‌بری شده، اغلب به‌عنوان ماده اولیه جهت تولید NFC استفاده می‌شود [۸].

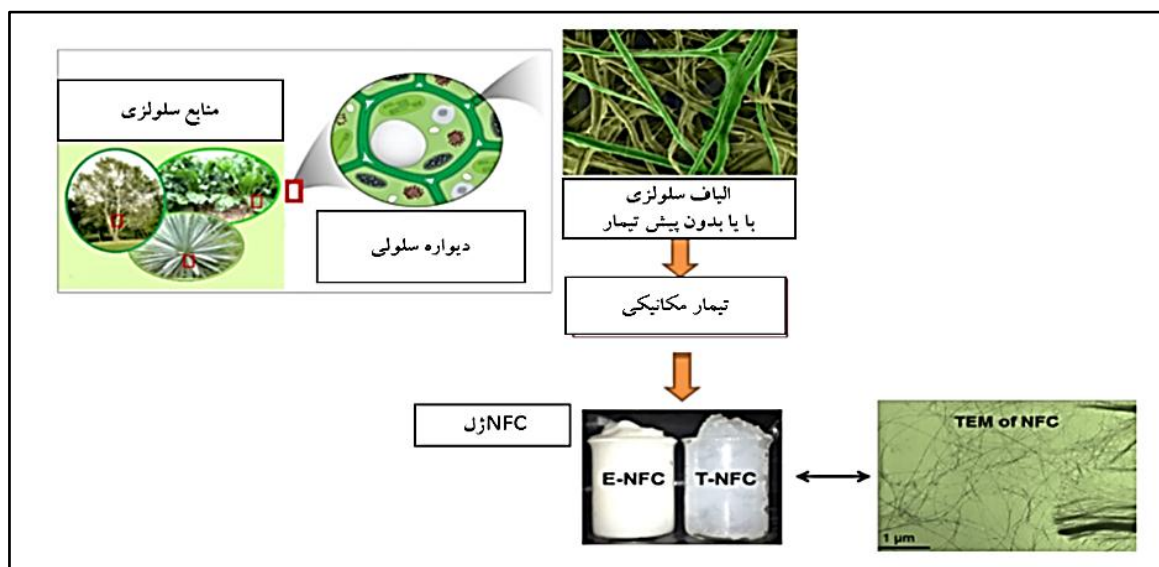
۲-۲- روش تولید:

NFC عمدتاً با اعمال تیمار مکانیکی بسیار شدید بر سوسپانسیون خمیری با هدف غلبه بر پیوندهای هیدروژنی بین لیفچه ای (فیبریلی) و در نتیجه آزادسازی NFC تهیه می‌شود [۹]. شکل ۲ فرآیند کلی استفاده شده برای تولید NFC را نشان می‌دهد.

برای افزایش بازده تولید و کیفیت NFC حاصله، روش‌های متعددی مورد استفاده قرار می‌گیرد که در ادامه به پالایش و همگن‌سازی (هموژنایز کردن)، میکروفلودایز کردن، آسیاب، خرد کردن سرمایی (کریوکراشینگ) و روش فراصوتی با شدت زیاد (التراسونیک) به عنوان مهم‌ترین آنها اشاره می‌شود.

۱-۲-۲- همگن سازی با فشار بالا (HPH)

این روش به‌طور گسترده برای تولید NFC در مقیاس وسیع و آزمایشگاهی مورد استفاده قرار می‌گیرد. همگن‌سازی مستلزم اعمال نیرو به سوسپانسیون توسط یک پیستون تحت فشار از طریق یک مجرای بسیار باریک یا روزنه تحت فشار بیش از ۱۰۰ تا ۲۰۰ مگاپاسکال می‌باشد. عرض شکاف همگن‌ساز (هموژنایزر) به گرانروی سوسپانسیون و فشار اعمال شده بستگی دارد و اندازه آن تقریباً ۵ تا ۲۰ میکرومتر می‌باشد. در اثر سرعت زیاد جریان سوسپانسیون، فشار دینامیکی افزایش می‌یابد که همراه با کاهش فشار استاتیک تا زیر فشار بخار مایع می‌باشد. این امر سبب تشکیل حباب‌های گازی شده که بلافاصله منفجر می‌شوند. زمانیکه مایع، شکاف همگن‌ساز را ترک می‌کند مجدداً تحت فشار نرمال ۱۰۰ کیلوپاسکال قرار می‌گیرد. پدیده



شکل ۲) شرح فرآیند تولید NFC [۸]

۳-۲-۲- آسیاب

استفاده می‌شود [۱۹]. طی این فرآیند، حفره‌زایی صورت می‌گیرد. زمانی‌که مولکول‌ها امواج فراصوتی را جذب می‌کنند، انبساط و انفجار حباب‌های گازی، انرژی مکانیکی ارتعاشی تولید می‌شود [۲۰]. تحقیقات بسیاری جهت جداسازی نانوالیاف از منابع سلولزی با استفاده از این روش و انرژی‌های ارتعاشی در دست انجام می‌باشد. وانگ و چنگ اثرات دما، غلظت، توان، اندازه، زمان و فاصله از نوک پراب دستگاه فراصوت روی میزان لیفچه‌ای شدن بعضی از الیاف سلولزی با استفاده از روش فراصوتی با شدت زیاد را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها گزارش کردند که با توان و دمای بالاتر میزان لیفچه‌ای شدن افزایش یافت و الیاف بلندتر کمتر لیفچه‌ای شدند. همچنین غلظت و فاصله بیشتر از پراب دستگاه برای لیفچه‌ای شدن مفیدتر نبود. علاوه بر این نتیجه گرفتند که ترکیب دو روش همگن‌سازی با فشار بالا و فراصوتی با شدت زیاد در مقایسه با روش فراصوتی با شدت زیاد به‌تنهایی، لیفچه‌ای شدن و یکنواختی نانوالیاف را افزایش می‌دهد [۲۱].

مصرف انرژی همه روش‌های مکانیکی ذکر شده بسیار بالا می‌باشد که موجب کاهش بازده و طول الیاف می‌شود. تحقیقات جدید برای جداسازی نانوسلولز در جهت یافتن روش‌های سازگار با محیط زیست با کارایی بالا و صرف هزینه کمتر متمرکز شده است. پیش‌تیمار سلولز یا ترکیب دو یا چند روش، نتایج مثبتی داشته است. ترکیب فرآیند پالایش و میکروفلودایز کردن موجب تولید NFC یکنواخت با فیبره شدن زیاد شد. با به‌کار بردن یکی از این دو روش به‌تنهایی نتایج مورد قبولی به دست نیامد [۲۲]. وانگ و چانگ به مقایسه روش فراصوتی با شدت بالا به‌تنهایی و در ترکیب با روش همگن‌سازی با فشار بالا پرداختند. نتایج نشان داد که ترکیب این دو روش برای فیبره شدن و تولید نانوسلولز یکنواخت تر موثر خواهد بود [۲۱]. اسپنس و همکاران به بررسی مقایسه ویژگی‌های NFC در ارتباط با مصرف انرژی با روش‌های آسیاب، همگن‌سازی و میکروفلودایز کردن، پرداختند. نتایج حاکی از آن بود که فرآیند همگن‌سازی، NFC با سطح ویژه بیشتری تولید می‌کند. اما فیلم‌های تولید شده با آسیاب و میکروفلودایز ویژگی‌های فیزیکی، نوری و مکانیکی بهتری با مصرف انرژی کمتر در مقایسه با همگن‌سازی نشان دادند [۲۳]. در جدول ۱ خلاصه ای از معایب و مزایای فناوری‌های استفاده شده برای استخراج سلولزنانوفیبره شده آورده شده است.

این روش با اعمال نیرو به دوغاب الیاف سلولزی با درصد خشکی حدود ۲ درصد از طریق شکاف بین دو دیسک شیاردار- که یکی ثابت و دیگری با سرعت ۱۵۰۰ دور در دقیقه چرخان می‌باشد- صورت می‌گیرد. این دیسک‌ها دارای شیارهایی هستند که تماس الیاف با آن‌ها موجب ریزش الیاف می‌شود [۱۴]. تماس با سطح سخت و تکرار تنش‌های مداوم موجب رشته رشته شدن الیاف می‌شود. معمولاً جنس دیسک‌ها، رزین‌های بدون خلل و فرج شامل کربید سیلیکون می‌باشد. دیسک‌ها از انواع مختلف سنگ‌ریزه با اشکال متفاوت شیاراندازی جهت تغییر الگوهای جریان در طی فرآیند، ساخته می‌شوند. مقدار فیبره شدن به فاصله بین دیسک‌ها، ریخت‌شناسی شیارهای دیسک و تعداد مراحل عبور از آسیاب بستگی دارد. همانند روش همگن‌سازی با فشار زیاد در این روش هم مراحل متعدد عبور (بین سه تا ده مرحله) ضروری است. یکی از مشکلات این روش نگهداری و جابجایی دیسک‌هاست زیرا الیاف خمیر چوب موجب فرسوده شدن شیارها و سنگ‌ریزه‌ها می‌شوند. مزیت اصلی این روش نسبت به سایر روش‌های تولید NFC، عدم نیاز به پیش تیمارهای مکانیکی و کوتاه کردن الیاف می‌باشد [۹].

۴-۲-۲- خرد کردن سرمایی

یکی دیگر از روش‌های مکانیکی برای فیبره کردن سلولز، خرد کردن سرمایی است. در این فرآیند، الیاف سلولزی واکشیده درون آب، در نیتروژن مایع غوطه‌ور شده و سپس توسط هاون خرد می‌شوند [۱۵]. اعمال نیروهای فشاری زیاد به الیاف سلولزی یخ‌زده موجب شکستگی دیواره سلولی و تولید نانوالیاف می‌شود [۱۶]. وانگ و ساین از خمیر سویا با روش خردکردن سرمایی و روش‌های فیبره کردن با فشار بالا نانوالیاف تولید کردند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) ابعاد نانوالیاف را در محدوده ۵۰-۱۰۰ نانومتر نشان داد [۱۷، ۱۸].

۵-۲-۲- روش فراصوتی با شدت زیاد

این روش یک فرآیند مکانیکی است که در آن از انرژی ارتعاشی برای جداسازی میکروفیبریل‌های سلولزی توسط نیروهای هیدرودینامیکی فراصوتی

جدول ۱) خلاصه‌ای از فناوری‌های استفاده شده برای استخراج سلولز نانوفیبره شده [۱۱-۱۴، ۲۴-۲۶]

فناوری	مزایا	معایب
همگن‌سازی با فشار بالا	<ul style="list-style-type: none"> - یک روش مکانیکی سریع و موثر است. - فرآیند، پیوسته است. - نتایج به دست آمده در آزمایشگاه در مقیاس صنعتی کاملاً تجدید پذیر است. - می‌توان برای یافتن میزان درس ریزلیفچه‌ای شدن سلولی، فشار را تغییر داد. - سهولت در مقیاس‌های بزرگ 	<ul style="list-style-type: none"> - تعداد زیاد دوره‌های همگن‌سازی - مصرف زیاد انرژی - افزایش دمای سوسپانسیون طی فرآیند
میکروفلودایز کردن	<ul style="list-style-type: none"> - خطر کمتر کلوخه شدن - کاهش یکنواخت اندازه ذرات - نیاز به تکرار کمتر برای دستیابی به فرآیند اپتیمم 	<ul style="list-style-type: none"> - نامناسب برای مقیاس صنعتی
روش فراصوتی	<ul style="list-style-type: none"> - خروجی با توان زیاد - کارایی زیاد برای ریز لیفچه‌ای کردن سلولی 	<ul style="list-style-type: none"> - اتلاف زیاد گرما - سر و صدای زیاد
آسیاب	<ul style="list-style-type: none"> - مصرف کم انرژی - نیاز به دوره‌های کمتر برای تولید NFC 	<ul style="list-style-type: none"> - کاهش درجه بلورینگی NFC، - نگهداری و جایگزینی دیسک



قطر نانوالیاف ساقه گندم و پوست سویا زمانی که NFC از الیاف پیش‌تیمار شده با روش‌های خرد کردن سرمایی و لایه لایه‌سازی تهیه شد به ترتیب حدود ۸۰-۱۰۰ نانومتر و ۱۲۰-۲۰۰ نانومتر بود.

۴-۳- پیش‌تیمار آنزیمی

پیش‌تیمار آنزیمی یک جایگزین سازگار با محیط زیست برای پیش‌تیمار شیمیایی می‌باشد. همچنین گزارش شده که با کاهش تعداد مراحل عبور از همگن‌ساز هزینه فرآوری را کاهش می‌دهد. آنزیم‌ها برای اصلاح و یا کاهش مقدار لیگنین و همی‌سلولز و همچنین حفظ هم‌زمان سلولز، استفاده می‌شوند. به عبارت دیگر آنزیم به آب‌کافت محدود چندین ترکیب یا آب‌کافت انتخابی ترکیبات ویژه‌ای در الیاف سلولزی کمک می‌کند [۳۹]. الیاف سلولزی شامل ترکیبات آلی متفاوتی می‌باشند و تنها یک آنزیم نمی‌تواند الیاف را تخریب کند. مجموعه‌ای از آنزیم‌های سلولز برای این منظور به کار می‌روند که به صورت ذیل طبقه‌بندی می‌شوند [۳۵]:

الف. سلوبیوهیدرولازها: سلولزهای نوع A و B که عمدتاً بر بخش‌های بلوری سلولز تأثیر می‌گذارند.

ب. اندوگلوکانازها: سلولزهای نوع C و D که جهت تأثیر بر سلولز به کمی بی‌نظمی ساختاری نیاز دارند.

دیواره‌های سلولی با شکست‌های آنزیمی شبکه‌های سلولزی پیش از گسیختگی مکانیکی نرم می‌شود و بنابراین لیفی‌کردن دیواره و آزادسازی - NFC بهبود می‌یابد [۴۰].

تحقیقات زیادی در مورد تولید NFC با پیش‌تیمار آنزیمی انجام شده است [۳]. ۴۱، ۴۲. صدیقی و همکاران گزارش دادند که پیش‌تیمار آنزیمی بر اندازه نانوالیاف حاصله اثر کمی داشته‌اند، اما زمانی که از آنزیم A و B با غلظت-های متفاوت استفاده شد، مقدار مواد جامد برای عبور از همگن‌ساز بدون انسداد افزایش یافت. آن‌ها دریافتند که غلظت ۱ درصد هر دو آنزیم مورد استفاده، بیشترین کاهش در اندازه میکروفیبریل‌ها و عبور روان جریان از همگن‌ساز را موجب شد. قطر نانوالیاف پیش‌تیمار شده با ۱ درصد آنزیم A بعد از سه مرحله عبور از همگن‌ساز، حدود ۲۸-۴۲ نانومتر گزارش شد [۴۳].

پاکو و همکاران از ترکیب هیدرولیز آنزیمی خفیف با پالایش و همگن‌سازی برای تولید NFC از خمیر رنگبری شده سوزنی‌برگ استفاده کردند. آن‌ها دریافتند که هیدرولیز خفیف و انتخابی با استفاده از یک آنزیم اندوگلوکاناز تک جزئی در مقایسه با هیدرولیز اسیدی موجب تولید NFC با نسبت منظر بیشتر و تخریب کمتر می‌شود [۴۴].

۵-۳- مایعات یونی

مایعات یونی، نمک‌های آلی هستند که دمای زیر ۱۰۰ درجه سانتیگراد دارند. آن‌ها دارای ویژگی‌های ارزشی مانند عدم اشتعال‌پذیری، پایداری شیمیایی و حرارتی و فشار بخار بسیار کم می‌باشند [۴۵]. مایعات یونی به‌طور گسترده برای انحلال مواد سلولزی استفاده شده‌اند [۴۶، ۴۷]. لی و همکاران برای اولین بار از پیش‌تیمار ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازلیوم ([Bmim]Cl) به عنوان یک مایع یونی پیش از هم‌وزن‌ایزر برای جداسازی NFC از تفاله نیشکر استفاده کردند. مایع یونی سلولز را حل کرده و بدون انسداد و به آسانی از میان هم‌وزن‌ایزر عبور کرد. سپس با اضافه کردن آب، حرکت سلولز تسریع شد و با خشک کردن انجمادی NFC بازسازی شد. آن‌ها دریافتند که انحلال سلولز تحت تأثیر دمای واکنش، توان ریز موج و نسبت وزنی سلولز به مایع یونی می‌باشد. همچنین بهترین انحلال در دمای واکنش ۱۳۰ درجه سانتیگراد، توان ریز موج ۴۰۰ وات و نسبت سلولز به مایع یونی یک درصد به دست آمد [۴۸].

۳- پیش‌تیمار

مشکل اصلی تولید نانوالیاف سلولزی توسط فرآیندهای مکانیکی، مصرف انرژی بالا می‌باشد. مقادیر حدود ۳۰۰۰۰-۲۰۰۰۰ کیلووات ساعت به ازاء هر تن امری غیرمعمول نیست. حتی مقادیر بیش از ۷۰۰۰۰ کیلووات ساعت به ازاء هر تن هم گزارش شده است [۲۷]. انجام پیش‌تیمارهایی مانند آنزیمی و شیمیایی سبب کاهش مصرف انرژی تا حدود ۱۰۰۰ کیلووات ساعت به ازای هر تن الیاف سلولزی می‌شود [۲۸]. چندین روش برای پیش‌تیمار الیاف با هدف کاهش مصرف انرژی در تولید NFC پیشنهاد شده است. به‌طور کلی این روش‌ها شامل یکی از سه اصل ذیل می‌باشند [۲۹].

- ۱) تداخل با تشکیل پیوند هیدروژنی بین فیبریل‌ها
- ۲) اضافه کردن بارهای الکترواستاتیک
- ۳) کاهش درجه پلیمریزاسیون

در ادامه موثرترین روش‌های پیش‌تیمار الیاف برای تسهیل لایه لایه‌سازی دیواره سلولی و آزادسازی فیبریل‌ها در اندازه نانو بررسی می‌شود.

۱-۳- پالایش توسط تیمارهای مکانیکی

در بسیاری از موارد از پالایش مکانیکی پیش از فرآیند همگن‌سازی با هدف تسهیل لایه لایه‌سازی و کاهش مصرف انرژی استفاده می‌شود [۳۰، ۳۱]. پالایش‌های دیسکی، آسیاب‌های PFI و خمیرکوب‌های والی برای این منظور استفاده می‌شوند [۳۲]. در طی این فرآیند به سوسپانسیون رقیق الیاف با عبور آن از شکاف بین دیسک‌های روتور و استاتور نیرو وارد می‌شود. این تیمار مکانیکی تغییرات برگشت‌ناپذیری در ریخت‌شناسی و اندازه الیاف ایجاد می‌کند.

۲-۳- اکسایش با واسطه TEMPO

اکسایش ۲-۲-۶- تترامتیل پپیریدین-۱- اکسید (TEMPO) از پیش‌تیمارهایی است که جداسازی نانوالیاف را تسهیل می‌کند. این روش به‌طور انتخابی گروه‌های اسیدی کربوکسیل را در کربن شماره ۶ واحد گلکز قرار می‌دهد [۳۳]. در فرآیند اکسایش TEMPO یک کاتالیست (NaBr) و یک اکسیدکننده مهم (NaClO) در pH ۹-۱۱ به کار برده می‌شوند [۳۴]. سایتو و همکاران نخستین بار از این فرآیند برای تسهیل آزادسازی NFC و کاهش مصرف انرژی مکانیکی استفاده کردند [۳۵].

۳-۳- پیش‌تیمار قلیایی- اسیدی

تعدادی از محققان از پیش‌تیمار قلیایی- اسیدی قبل از جداسازی مکانیکی NFC با هدف انحلال لیگنین، همی‌سلولز و پکتین‌ها استفاده کرده‌اند [۳۶، ۳۷]. این پیش‌تیمار شامل سه مرحله به شرح ذیل می‌باشد [۳۸، ۱۱].

- ۱) خیساندن الیاف در محلول هیدروکسید سدیم با درصد وزنی ۱۷-۱۲/۵ به مدت ۲ ساعت به منظور افزایش سطح الیاف سلولزی و آمادگی بیشتر آن‌ها برای آب‌کافت.
- ۲) آب‌کافت الیاف با محلول اسید هیدروکلریک (HCl) برای مدت ۱ دقیقه در دمای ۸۰-۶۰ درجه سانتیگراد به منظور انحلال همی‌سلولزها.
- ۳) تیمار الیاف با محلول NaOH دو درصد وزنی برای مدت ۲ ساعت در دمای ۸۰-۶۰ درجه سانتیگراد که ساختار لیگنین را تخریب کرده و سبب شکست پیوندهای بین لیگنین و کربوهیدرات می‌شود.

آلدار و ساین با انجام این تیمار دریافتند که مقدار سلولز نانوالیاف ساقه گندم از ۴۳ به ۸۴ درصد افزایش یافت. این پیش‌تیمار همچنین لیگنین و همی‌سلولزها را به‌طور جزئی از الیاف ساقه گندم و پوست سویا حذف کرد.



10. Müller, R., C. Jacobs, and O. Kayser, Nanosuspensions as particulate drug formulations in therapy: rationale for development and what we can expect for the future. *Advanced drug delivery reviews*, 2001. 47(1): p. 3-19.
11. Bhatnagar, A. and M. Sain, Processing of cellulose nanofiber-reinforced composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2005. 24(12): p. 1259-1268.
12. Zimmermann, T., N. Bordeanu, and E. Strub, Properties of nanofibrillated cellulose from different raw materials and its reinforcement potential. *Carbohydrate Polymers*, 2010. 79(4): p. 1086-1093.
13. Aulin, C., J. Netrval, L. Wågberg, and T. Lindström, Aerogels from nanofibrillated cellulose with tunable oleophobicity. *Soft Matter*, 2010. 6(14): p. 3298-3305.
14. Abe, K., S. Iwamoto, and H. Yano, Obtaining cellulose nanofibers with a uniform width of 15 nm from wood. *Biomacromolecules*, 2007. 8(10): p. 3276-3278.
15. Frone, A.N., D.M. Panaitescu, and D. Donescu, Some aspects concerning the isolation of cellulose micro-and nano-fibers. *UPB Buletin Stiintific, Series B: Chemistry and Materials Science*, 2011. 73(2): p. 133-152.
16. Siró, I. and D. Plackett, Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose*, 2010. 17(3): p. 459-494.
17. Wang, B. and M. Sain, Dispersion of soybean stock-based nanofiber in a plastic matrix. *Polymer International*, 2007. 56(4): p. 538-546.
18. Wang, B. and M. Sain, Isolation of nanofibers from soybean source and their reinforcing capability on synthetic polymers. *Composites Science and Technology*, 2007. 67(11): p. 2521-2527.
19. Cheng, Q., S. Wang, and T.G. Rials, Poly (vinyl alcohol) nanocomposites reinforced with cellulose fibrils isolated by high intensity ultrasonication. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2009. 40(2): p. 218-224.
20. Chen, P., H. Yu, Y. Liu, W. Chen, X. Wang, and M. Ouyang, Concentration effects on the isolation and dynamic rheological behavior of cellulose nanofibers via ultrasonic processing. *Cellulose*, 2013. 20(1): p. 149-157.
21. Wang, S. and Q. Cheng, A novel process to isolate fibrils from cellulose fibers by high-intensity ultrasonication, Part 1: Process optimization. *Journal of applied polymer science*, 2009. 113(2): p. 1270-1275.
22. Qing, Y., R. Sabo, J. Zhu, U. Agarwal, Z. Cai, and Y. Wu, A comparative study of cellulose nanofibrils disintegrated via multiple processing approaches. *Carbohydrate polymers*, 2013. 97(1): p. 226-234.
- که مهم‌ترین منبع تولید آن چوب می‌باشد. یکی از مهم‌ترین مشتقات سلولزی، سلولز نانوفیبریل شده است که همانطور که شرح داده شد با اعمال تیمار مکانیکی شدید با روش‌های مختلف بر سوسپانسیون خمیر تولید می‌شود و به دلیل خواص منحصر به فرد در کاربردهای مختلف مثل کاغذ و نانو کامپوزیت‌ها استفاده می‌شود که اساساً سبب بهبود ویژگی‌ها می‌شود. با این حال بعضی از موانع، استفاده از آن را محدود می‌کند. از مهم‌ترین این موانع مصرف زیاد انرژی برای تولید سلولز نانوفیبریل شده می‌باشد. تحقیقات جدید برای جداسازی نانوسلولز در جهت یافتن روش‌های سازگار با محیط زیست با کارایی بالا و صرف هزینه کمتر متمرکز شده است. همانطور که شرح داده شد انجام پیش تیمار با روش‌های مختلف پیش از اعمال تیمار مکانیکی، مصرف انرژی را تا حدود زیادی کاهش می‌دهد و می‌تواند راه‌گشای تولید بیشتر سلولز نانوفیبریل شده برای استفاده در کاربردهای مختلف باشد.

۷- منابع

1. Abdul Khalil, H., A. Bhat, and A. Ireana Yusra, Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: a review. *Carbohydrate Polymers*, 2012. 87(2): p. 963-979.
2. Khalil, H., N. Aprilia, A. Bhat, M. Jawaid, M. Paridah, and D. Rudi, A Jatropha biomass as renewable materials for biocomposites and its applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013. 22: p. 667-685.
3. Henriksson, M. and L.A. Berglund, Structure and properties of cellulose nanocomposite films containing melamine formaldehyde. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007. 106(4): p. 2817-2824.
4. Ahola, S., J. Salmi, L.-S. Johansson, J. Laine, and M. Österberg, Model films from native cellulose nanofibrils. Preparation, swelling, and surface interactions. *Biomacromolecules*, 2008. 9(4): p. 1273-1282.
5. Ding, S.-Y. and M.E. Himmel, The maize primary cell wall microfibril: a new model derived from direct visualization. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006. 54(3): p. 597-606.
6. Lavoine, N., I. Desloges, A. Dufresne, and J. Bras, Microfibrillated cellulose—Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydrate polymers*, 2012. 90(2): p. 735-764.
7. Missoum, K., M.N. Belgacem, and J. Bras, Nanofibrillated cellulose surface modification: A review. *Materials*, 2013. 6(5): p. 1745-1766.
8. Taipale, T., M. Österberg, A. Nykänen, J. Ruokolainen, and J. Laine, Effect of microfibrillated cellulose and fines on the drainage of kraft pulp suspension and paper strength. *Cellulose*, 2010. 17(5): p. 1005-1020.
9. Kalia, S., S. Boufi, A. Celli, and S. Kango, Nanofibrillated cellulose: surface modification and potential applications. *Colloid and Polymer Science*, 2014. 292(1): p. 5-31.



23. Spence, K.L., R.A. Venditti, O.J. Rojas, Y. Habibi, and J.J. Pawlak, A comparative study of energy consumption and physical properties of microfibrillated cellulose produced by different processing methods. *Cellulose*, 2011. 18(4): p. 1097-1111.
24. Aulin, C., M. Gällstedt, and T. Lindström, Oxygen and oil barrier properties of microfibrillated cellulose films and coatings. *Cellulose*, 2010. 17(3): p. 559-574.
25. Donaldson, L., Cellulose microfibril aggregates and their size variation with cell wall type. *Wood science and technology*, 2007. 41(5): p. 443-460.
26. Taniguchi, T. and K. Okamura, New films produced from microfibrillated natural fibres. *Polymer International*, 1998. 47(3): p. 291-294.
27. Eriksen, O., K. Syverud, and O. Gregersen, The use of microfibrillated cellulose produced from kraft pulp as strength enhancer in TMP paper. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 2008. 23(3): p. 299-304.
28. Ankerfors, M. and T. Lindström. On the manufacture and use of nanocellulose. in 9th International Conference on wood & biofiber plastic composites, Madison, WI (USA). 2007.
29. Plackett, D. and M. Iotti, Preparation of Nanofibrillated Cellulose and Cellulose Whiskers. *Biopolymer Nanocomposites: Processing, Properties, and Applications*, 2013: p. 309-338.
30. Pääkkö, M., J. Vapaavuori, R. Silvennoinen, H. Kosonen, M. Ankerfors, T. Lindström, L.A. Berglund, and O. Ikkala, Long and entangled native cellulose I nanofibers allow flexible aerogels and hierarchically porous templates for functionalities. *Soft Matter*, 2008. 4(12): p. 2492-2499.
31. Stelte, W. and A.R. Sanadi, Preparation and characterization of cellulose nanofibers from two commercial hardwood and softwood pulps. *Industrial & engineering chemistry research*, 2009. 48(24): p. 11211-11219.
32. Andresen, M., L.-S. Johansson, B.S. Tanem, and P. Stenius, Properties and characterization of hydrophobized microfibrillated cellulose. *Cellulose*, 2006. 13(6): p. 665-677.
33. Iwamoto, S., A. Isogai, and T. Iwata, Structure and mechanical properties of wet-spun fibers made from natural cellulose nanofibers. *Biomacromolecules*, 2011. 12(3): p. 831-836.
34. Saito, T., M. Hirota, N. Tamura, S. Kimura, H. Fukuzumi, L. Heux, and A. Isogai, Individualization of nano-sized plant cellulose fibrils by direct surface carboxylation using TEMPO catalyst under neutral conditions. *Biomacromolecules*, 2009. 10(7): p. 1992-1996.
35. Henriksson, M., G. Henriksson, L. Berglund, and T. Lindström, An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers. *European Polymer Journal*, 2007. 43(8): p. 3434-3441.
36. Alemdar, A. and M. Sain, Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues–Wheat straw and soy hulls. *Bioresource technology*, 2008. 99(6): p. 1664-1671.
37. Wang, B. and M. Sain, The effect of chemically coated nanofiber reinforcement on biopolymer based nanocomposites. *BioResources*, 2007. 2(3): p. 371-388.
38. Wang, B., M. Sain, and K. Oksman, Study of structural morphology of hemp fiber from the micro to the nanoscale. *Applied Composite Materials*, 2007. 14(2): p. 89-103.
39. Janardhnan, S., & Sain, M, Isolation of cellulose microfibrils – An enzymatic approach. *Bioresources*, 2006. 1: p. 176-188.
40. Köpcke, V., Improvement on cellulose accessibility and reactivity of different wood pulps. 2008.
41. Tanpichai, S., F. Quero, M. Nogi, H. Yano, R.J. Young, T. Lindström, W.W. Sampson, and S.J. Eichhorn, Effective Young's modulus of bacterial and microfibrillated cellulose fibrils in fibrous networks. *Biomacromolecules*, 2012. 13(5): p. 1340-1349.
42. Svagan, A.J., M.A. Azizi Samir, and L.A. Berglund, Biomimetic polysaccharide nanocomposites of high cellulose content and high toughness. *Biomacromolecules*, 2007. 8(8): p. 2556-2563.
43. Siddiqui, N., R.H. Mills, D.J. Gardner, and D. Bousfield, Production and characterization of cellulose nanofibers from wood pulp. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2011. 25(6-7): p. 709-721.
44. Pääkkö, M., M. Ankerfors, H. Kosonen, A. Nykänen, S. Ahola, M. Österberg, J. Ruokolainen, J. Laine, P. Larsson, and O. Ikkala, Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. *Biomacromolecules*, 2007. 8(6): p. 1934-1941.
45. Zhu, S., Y. Wu, Q. Chen, Z. Yu, C. Wang, S. Jin, Y. Ding, and G. Wu, Dissolution of cellulose with ionic liquids and its application: a mini-review. *Green Chem.*, 2006. 8(4): p. 325-327.
46. Fukaya, Y., K. Hayashi, M. Wada, and H. Ohno, Cellulose dissolution with polar ionic liquids under mild conditions:



- required factors for anions. *Green Chemistry*, 2008. 10(1): p. 44-46.
47. Vitz, J., T. Erdmenger, C. Haensch, and U.S. Schubert, Extended dissolution studies of cellulose in imidazolium based ionic liquids. *Green chemistry*, 2009. 11(3): p. 417-424.
48. Li, J., X. Wei, Q. Wang, J. Chen, G. Chang, L. Kong, J. Su, and Y. Liu, Homogeneous isolation of nanocellulose from sugarcane bagasse by high pressure homogenization. *Carbohydrate polymers*, 2012. 90(4): p. 1609-1613.
49. Iwamoto, S., A. Nakagaito, and H. Yano, Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. *Applied Physics A*, 2007. 89(2): p. 461-466.
50. 5351 J.S., ulps—Determination of limiting viscosity number in cupriethylenediamine solution. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 2010.
51. Park, S., J.O. Baker, M.E. Himmel, P.A. Parilla, and D.K. Johnson, Research cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. *Biotechnol Biofuels*, 2010. 3(10).
52. Saito, T., Isogai, A., TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. The effect of oxidation conditions on chemical and crystal structures of the waterinsoluble fractions. *Biomacromolecules*, 2004. 5: p. 1983-1989.
53. Wågberg, L., G. Decher, M. Norgren, T. Lindström, M. Ankerfors, and K. Axnäs, The build-up of polyelectrolyte multilayers of microfibrillated cellulose and cationic polyelectrolytes. *Langmuir*, 2008. 24(3): p. 784-795.
54. González, I., F. Vilaseca, M. Alcalá, M. Pèlach, S. Boufi, and P. Mutjé, Effect of the combination of biobeating and NFC on the physico-mechanical properties of paper. *Cellulose*, 2013. 20(3): p. 1425-1435.
55. Yano, H. and S. Nakahara, Bio-composites produced from plant microfibril bundles with a nanometer unit web-like network. *Journal of Materials Science*, 2004. 39(5): p. 1635-1638.
56. Iwatake, A., M. Nogi, and H. Yano, Cellulose nanofiber-reinforced polylactic acid. *Composites Science and Technology*, 2008. 68(9): p. 2103-2106.
57. Fuqua, D.L., D.C. Kleinschmidt, J.R. Melchion, and B.A. Roberts, Filling-containing, dough-based products containing cellulosic fibrils and microfibrils. 1988, Google Patents.
58. Hayama, I. and H.-S. Koh, Whipping cream compositions possessing a lowered fat content and improved acid resistance and freeze resistance, and process for producing the same. 1997, Google Patents.
59. Broz, R.T. and R.A. Share, Method of reducing the animal fat content of meat products. 1997, Google Patents.
60. Morano, J.R., Thermostable edible composition having ultra-low water activity. 1998, Google Patents.
61. Langlois, B., J. Benchimol, G. Guerin, I. Vincent, A. Senechal, and R. Cantiani, Fluid comprising cellulose nanofibrils and its use for oil mining. 2002, Google Patents.
62. Sandberg, K.R., F.W. Snyder, and A.F. Turbak, Suspensions containing microfibrillated cellulose. 1985, Google Patents.
63. Chatterjee, P.K. and K.B. Makoui, Freeze dried microfibrillar cellulose. 1984, Google Patents.
64. Mondet, J., Cosmetic use of natural microfibrils and a film-forming polymer as a composite coating agent for hair, eyelashes, eyebrows and nails. 1999, Google Patents.
65. Sandberg, K.R., F.W. Snyder, and A.F. Turbak, Suspensions containing microfibrillated cellulose. 1984, Google Patents.