

تولید و کاربردهای نانوسلولز از مواد لیگنوسلولزی به عنوان یک منبع پایدار

علی اصغر تاتاری^۱، احسان شکاریان^۲، سمیه حیدری^۱

۱- دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، گروه صنایع خمیر و کاغذ

۲- دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران، دانشکده مهندسی شیمی

چکیده

سلولز، فراوان‌ترین پلیمر طبیعی است که برای هزاران سال به‌عنوان ماده‌ای با ویژگی‌های مناسب در علوم مهندسی استفاده شده است. این پلیمر تجدیدپذیر، زیست‌تخریب و همچنین غیرسمی است. نانوسلولز یک ماده توسعه یافته و امیدبخش با ویژگی‌های استثنایی زیاد می‌باشد و در طیف گسترده‌ای از کاربردها مثل تقویت کامپوزیت‌ها، آرایشی و بهداشتی، کاغذسازی و صنایع غذایی پتانسیل مطلوبی دارد. ویژگی‌هایی جدید ایجاد شده مثل سطح ویژه و مدول یانگ زیاد می‌تواند برای سلولز قابل ملاحظه باشد. توسعه مقیاس نیمه تجاری برای تجاری سازی تولید نانوسلولز شروع شده است. این بدین معنی است که شناسایی انواع، روش‌های تولید و کاربردهای نانوسلولز امری ضروری است. نوع دیگری از نانوسلولز، سلولز باکتریایی می‌باشد که یکی از مناسب‌ترین جایگزین‌ها برای منابع فیبری می‌باشد. در فرایند تولید این ماده، مصرف انرژی و مواد شیمیایی بسیار کمتر از سایر روش‌های تولید نانوسلولز است. سلولز باکتریایی بسیار خالص بوده و فاقد لیگنین، همی سلولز، مواد استخراجی و سایر ترکیبات دیواره سلولی می‌باشد. این ماده دارای ویژگی‌های منحصر به فرد فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی مثل بلورینگی زیاد، ظرفیت نگهداری آب زیاد، سطح زیاد، الاستیسیته، مقاومت مکانیکی و زیست‌سازگاری زیاد است. در این مطالعه، روش‌های تولید و کاربردهای سه نوع مختلف نانوسلولز شامل سلولز میکروفیبریل شده، نانوکریستال سلولز و سلولز باکتریایی بررسی شده است.

واژه‌های کلیدی: نانوسلولز، نانوکریستال سلولز، نانوسلولز باکتریایی، سلولز میکروفیبریل شده

۱- مقدمه

در ۲۹ دسامبر سال ۱۹۵۹، زمانی که پروفیسور ریچارد فاینمن در یک سخنرانی علمی از دانش نوینی خبر داد و جمله "فضای زیادی در پایین وجود دارد" را بیان کرد، فن‌آوری نانو پایه‌گذاری شد. وی این نظریه را ارائه داد که در آینده‌ای نزدیک می‌توانیم ابعاد مولکول‌ها و اتم‌ها را به‌طور مستقیم تغییر دهیم. این فن‌آوری، برپایه دستکاری و تغییر تک‌اتم‌ها و مولکول‌ها استوار است؛ بدین منظور که بتوان ساختاری پیچیده را با خصوصیات آهسته تولید کرد. با کاهش اندازه ذرات، سطح آن‌ها افزایش می‌یابد و ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی مثل رسانایی، مقاومت، دوام و واکنش‌پذیری شیمیایی ماده تغییر می‌یابد [1]. فن‌آوری نانو یک زمینه تحقیقاتی بین رشته‌های مختلف علمی (علوم پایه، علوم فنی و مهندسی، پزشکی و ...) می‌باشد. فن‌آوری امروزه علاوه بر پیشرفت در تولید مواد نانو، باعث ایجاد زمینه دیگری در خود به نام کنترل نانو مواد و در پزشکی باعث ایجاد زمینه دیگری با هدف مطالعه اثرات نانومواد بر سلامتی انسان، محیط زیست و دیگر موجودات زنده شده است. از دیگر دلایل مهم برای گسترش سریع فن‌آوری نانو، قرار گرفتن آن در کنار سایر علوم است [2]. استفاده از نانومواد به منظور بهبود ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی و ترمومکانیکی مواد پلیمری جهت ساخت کامپوزیت‌های پلیمری مختلف، زمینه تحقیقاتی اصلی در دهه‌های اخیر بوده است. در این دسته مواد جدید نانوذرات غیرآلی در زمینه پلیمری پراکنده می‌شود. چالش اصلی در تولید این نانوکامپوزیت‌های پلیمری برای کاربردهای بنیادی، توزیع غیریکنواخت این نانومواد در ماتریس

پلیمری است [3]. امروزه تقاضا برای تولیدات حاصل از منابع تجدیدپذیر و پایدار غیرنفتی افزایش زیادی داشته است. سلولز، فراوان‌ترین پلیمر طبیعی است که برای هزاران سال به عنوان ماده مهندسی استفاده شده است. این پلیمر تجدیدپذیر، زیست‌تخریب پذیر و همچنین غیر سمی است. خالص‌سازی سلولز از الیاف گیاهان و با تیمارهای شیمیایی که شامل استخراج قلیایی و رنگبری می‌باشد، انجام می‌شود. به علت ساختار مرتبه‌ای و نیمه کریستالی ذاتی سلولز، نانوپلیمرهای طبیعی قابل استخراج از این ماده طبیعی و با استفاده از روش مکانیکی با تولید به روش بالا به پایین و پایین به بالا می‌باشند. پتانسیل نانو سلولز به عنوان نانومواد با عملکرد ویژه امری اثبات شده است، ولی چالش‌های زیادی در ارتباط با استفاده از این نانوپلیمرهای طبیعی وجود دارد که مهم‌ترین آنها عدم پراکنش مناسب در ماتریس پلیمری و تمایل زیاد این نانوپلیمرها برای تشکیل پیوندهای قوی می‌باشد [4]. تولید سالانه سلولز بین ۱۰۱۰ تا ۱۰۱۱ تن بر سال است [5]. اصلاح شیمیایی سلولز در مقیاس صنعتی برای تولید محصولات بر پایه سلولز مثل تولید الیاف رایون و رشته‌های سلولزی انجام می‌شود. از جمله این اصلاحات شیمیایی می‌توان به تولید دوباره رشته‌های سلولزی به وسیله ریسندگی با انحلال سلولز در مخلوط هیدروکسید مس و محلول آمونیاک اشاره نمود. از جمله مواد جدیدی که به عنوان پوشش‌دهنده‌ها، فیلم‌ها، غشاها، مواد ساختمانی، حفاری، داروسازی و غذایی استفاده می‌شوند، از فرایندهای سلولز استری و اتری قابل تولید می‌باشند. نانوسلولزها به‌طور کلی بر اساس

ابعاد، عملکرد و روش‌های تولید به سه زیر گروه اصلی تقسیم‌بندی می‌شوند. این طبقه‌بندی در جدول (۱) ارائه شده است [6]. شکل (۱) ساختار مرتبه‌ای چوب تا سلولز (از بالا به پایین) نشان می‌دهد.

۲- انواع نانوسلولزها

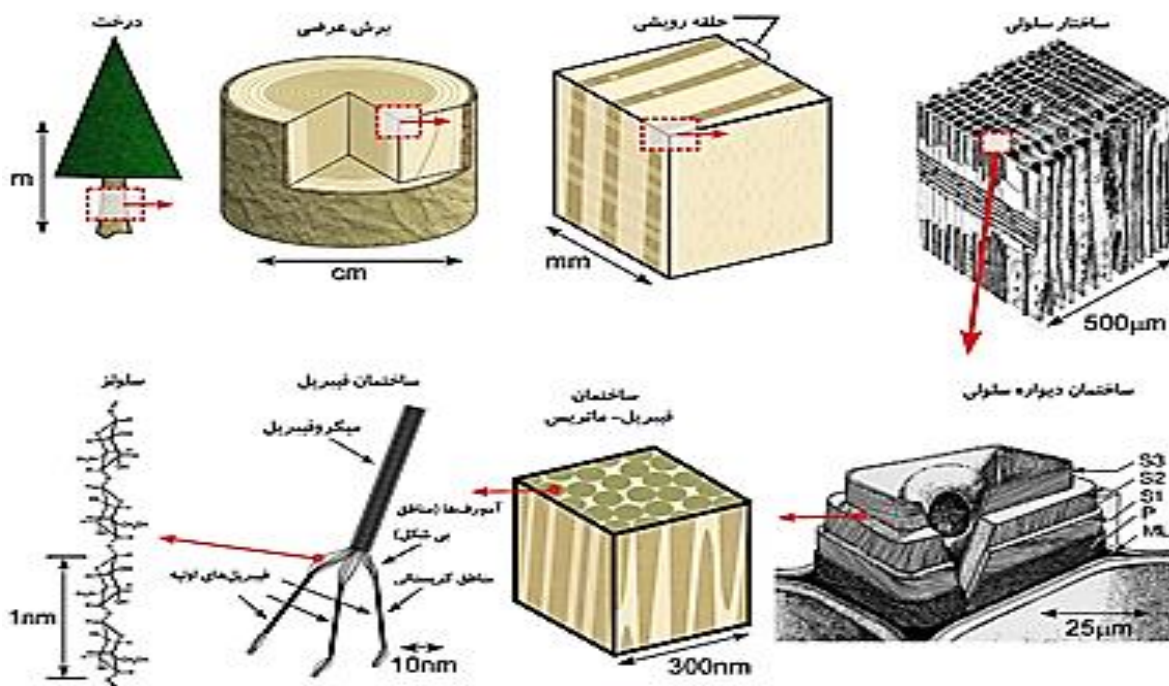
۲-۱- سلولز میکروفیبریل شده

سلولز میکروفیبریل شده، میکروفیبریل سلولز نیز نامیده می‌شود. در حال حاضر مطالعات در مورد نانوسلولز فیبریل شده (NFC) به‌خصوص کاربرد آن در ساخت نانوکامپوزیت‌ها رشد بسیار سریع داشته است. سلولز میکروفیبریل شده در حقیقت مخلوطی از میکروفیبریل‌های سلولز می‌باشد. در اکثر مقالات پژوهشی منتشر شده قطر این نانوفیبریل‌ها بین ۵ تا ۶۰ نانومتر و طول آن‌ها در حد چندین میکرومتر گزارش شده است. بر خلاف نانوکریستال‌های سلولز، سلولز میکروفیبریل شده دارای هر دو شکل آمورف و کریستالی می‌باشد؛ به‌علاوه نسبت طول به قطر سلولز میکروفیبریل شده بسیار زیاد می‌باشد، بنابراین از پایداری بسیار زیاد برخوردار است. این ماده با عبور سوسپانسیون الیاف چوب از منافذ بسیار باریک در چندین زمان تحت فشار زیاد تولید می‌شود که ماده حاصل به‌صورت ژل چسبناک می‌باشد [5]. در شکل (۲) نوعی سنگ آسیاب (سیلیسیوم کاربرد) در حالت ماکرو و میکرو را نشان می‌دهد که برای تولید نانوفیبر مورد استفاده قرار می‌گیرد. در مقایسه با نانویوسکر سلولز، سلولز میکروفیبریل شده دارای نانوالیاف بلندتر و انعطاف‌پذیرتر می‌باشد. با وجود مزایای فراوان سلولز میکروفیبریل شده، چالش‌هایی نیز در ارتباط با استفاده از این ماده وجود دارد که مهم‌ترین آن استخوانی شدن در طول خشک‌شدن و در نهایت کلوخه‌شدن آن می‌باشد [8]. سلولز میکروفیبریل شده معمولاً از خمیر چوب و به‌وسیله همگن‌سازی با فشار زیاد و بدون استفاده از هیدرولیز تولید می‌شود. مانع اصلی برای تولید تجاری موفق این ماده، مصرف بسیار بالای انرژی (بالغ بر ۲۵۰۰۰ کیلووات ساعت بر تن) در تولید سلولز میکروفیبریل شده می‌باشد. به‌علت مشکلاتی که در تولید این ماده از چوب و تجهیزات قدیمی‌تر وجود داشت، روش آسان‌تر و با مصرف انرژی کمتر برای تولید MFC از موادی که دارای دیواره اولیه بودند (مثل سلول‌های پارانشیمی از چغندر قند و خانواده مرکبات)، ابداع شد [6]. در جدول (۲) مقدار انرژی مصرفی مورد نیاز برای تولید سلولز میکروفیبریل شده گزارش شده است. مطابق این جدول مصرف انرژی خمیرهای کرافت به دلیل تولید خمیر محکم‌تر و تیره‌تر نسبت به فرایند تهیه خمیر کاغذ به‌روش سولفیت بیشتر بوده است که در این میان، پیش عمل‌آوری بر کاهش مصرف انرژی تأثیر عمده داشته است.

در حال حاضر سلولز میکروفیبریل شده از منابع متعدد سلولزی قابل تولید می‌باشد. بدیهی است که چوب مهم‌ترین و فراوان‌ترین منبع الیاف سلولزی به صورت صنعتی برای تولید این ماده می‌باشد. خمیرهای تهیه شده به روش کرافت و سولفیت رنگبری شده، اغلب بیشترین استفاده را برای تولید سلولز میکروفیبریل شده دارند. تولید این ماده از پسماندهای کشاورزی نیز مزایای

زیست‌محیطی فراوان و مصرف انرژی کمتری دارد. از مهم‌ترین پسماندهای کشاورزی که در سال‌های اخیر برای تولید این ماده مورد مطالعه قرار گرفته‌اند، می‌توان به خمیر چغندر قند، کاه گندم، ساقه سویا، سیسال، باگاس، ضایعات درختان نخل خرما و رامی اشاره نمود [5]. نتایج تحقیقات میسوم و همکاران (۲۰۱۳) نشان داد که مواد اولیه سلولزی، تأثیر اندکی بر ویژگی‌های نهایی سلولزنانو فیبریل شده داشتند، در حالی که نقش مهمی را در مصرف انرژی در فرایند تولید آن ایفا کردند [9]. پس از تولید سلولز میکروفیبریل شده، امکان اصلاح شیمیایی آن توسط چندین روش شیمیایی وجود دارد که ویژگی سطح این مواد را اصلاح کرده و بهبود می‌دهد. از مهم‌ترین این روش‌ها، اصلاح ویژگی‌های مربوط به قطبیت ماده است که با استفاده از عامل اکسیداسیون TEMPO، معرف سیلان و ایزوسیانات‌ها انجام می‌شود. همان‌طور که بیان شد، چالش‌هایی در ارتباط با استفاده از سلولز میکروفیبریل شده مثل استخوانی شدن وجود دارد. مطابق تحقیقات انجام شده، کربوکسی متیل دار کردن جزئی گروه‌های هیدروکسیل سلولز باعث رفع مشکل استخوانی شدن در طول خشک کردن شده است. فرایند کربوکسی‌متیل‌دار کردن سلولز میکروفیبریل شده در شکل (۳) تشریح شده است. در روش دیگری از فرایند استیل‌دار کردن برای اصلاح سلولز میکروفیبریل شده استفاده می‌شود. فرایند فوق باعث کاهش آبدوستی نانوالیاف و بهبود بیشتر میل ترکیب شدن شیمیایی بین سلولز میکروفیبریل و محیط‌های غیرقطبی می‌شود. این فرایند در شکل (۴) تشریح شده است [8]. اجزاء سازنده سلولز میکروفیبریل شده در جدول (۳) و اشکال مختلف سلولز میکروفیبریل شده در شکل (۵) ارائه شده است. انکرفورز (۲۰۱۲) نیز در تحقیق خود به اهمیت استفاده از پلیمرهای طبیعی مثل کربوکسی متیل سلولز، متیل سلولز، هیدروکسی پروپیل سلولز و صمغ‌های گوار برای اصلاح خواص نانوسلولزها اشاره کرده است [10].

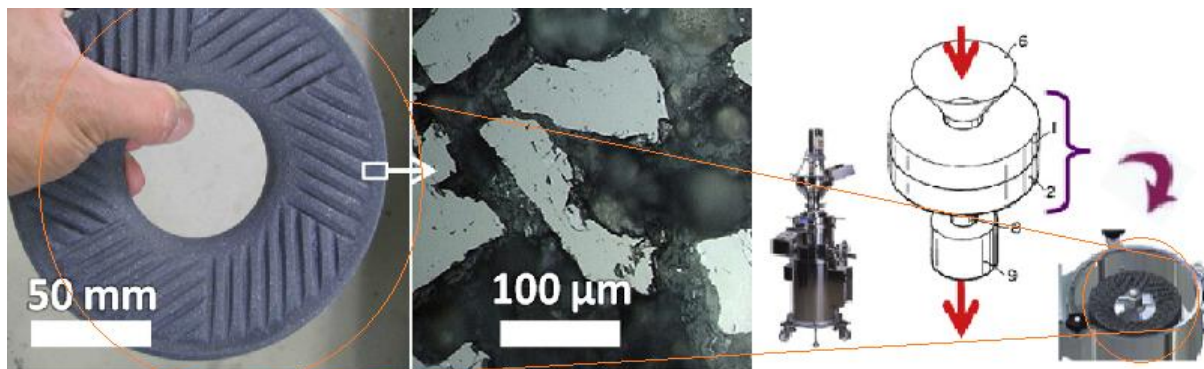
عمده‌ترین کاربردهای سلولز میکروفیبریل شده به عنوان عامل تقویت کننده خواص کاغذ و کنترل و اصلاح ویسکوزیته مایعات و چسب می‌باشد. همچنین این ماده به عنوان تقویت کننده الیاف طبیعی و ماتریس‌های پلیمری در کامپوزیت نیز کاربرد دارد. به‌عنوان مثال پلی لاکتیک اسید، یکی از مهم‌ترین پلیمرهای زیست‌تخریب پذیر آب‌دوست است که برای ساخت کامپوزیت‌های زیست‌تخریب پذیر استفاده می‌شود. در یک مطالعه، برای تقویت خواص مکانیکی این ماده از سلولز میکروفیبریل شده استفاده شده است که نتایج نشان دهنده افزایش خواص مکانیکی بوده است که به ترتیب بیشترین مقاومت مدول یانگ و کششی با استفاده از ۱۷/۵٪ سلولز میکروفیبریل شده و در درجه استخلاف ۰/۳۵ و مقاومت فشار و برش با استفاده از ۱۷/۵٪ سلولز میکروفیبریل شده و در درجه استخلاف ۰/۷۷ بوده است. بر اساس نتایج گزارش شده نقش درجه استخلاف در بهبود مقاومت‌ها کاملاً مشهود است [5]. افزودن نانوسلولزها به پلیمرها باعث بهبود ویژگی‌های مکانیکی، بازدارندگی نسبت به گازها و حتی افزایش زیست تخریب پذیری نانوکامپوزیت‌ها نسبت به پلیمر خالص و یا میکرو و ماکروکامپوزیت‌ها می‌شود [13].



شکل ۱: ساختار مرتبه‌ای چوب: از درخت تا سلولز [4]

جدول ۱: طبقه بندی انواع نانوسلولز [6]

انواع نانوسلولز	اسامی مشابه	منابع	شکل‌گیری و میانگین ابعاد
سلولز میکروفیبریل شده (MFC)	میکروفیبریل‌ها و نانوفیبریل‌ها، سلولز نانوفیبریل شده	چوب، چغندر قند، سیب‌زمینی، شاهدانه، کتان	- لایه شدگی خمیر چوب به‌وسیله فشار مکانیکی قبل و یا بعد از تیمار آنزیمی یا شیمیایی. - قطر: ۵-۶۰ نانومتر. - طول: در حد چند میکرومتر.
نانوکریستال سلولز (NCC)	سلولز بلوری شده، ویسکرها، میکروکریستال‌های میله‌ای شکل	چوب، پنبه، شاهدانه، کتان، کاه گندم، پوست درخت توت، رامی، سلولز حاصل از جلبک و باکتری	- هیدرولیز اسیدی سلولز از منابع مختلف - قطر: ۵-۷۰ نانومتر - طول: ۲۵۰-۱۰۰ نانومتر (از سلولزهای گیاهی)؛ ۱۰۰ نانومتر تا چندین میکرومتر (از سلولزهای نیام‌داران، جلبک، باکتری).
نانوسلولز باکتریایی (BNC)	سلولز باکتریایی، سلولز میکروبی، زیست سلولز	قندهایی با وزن مولکولی کم و الکل‌ها	- سنتز باکتری - قطر: ۱۰۰-۲۰ نانومتر؛ انواع مختلف نانوفیبرهای شبکه‌ای.



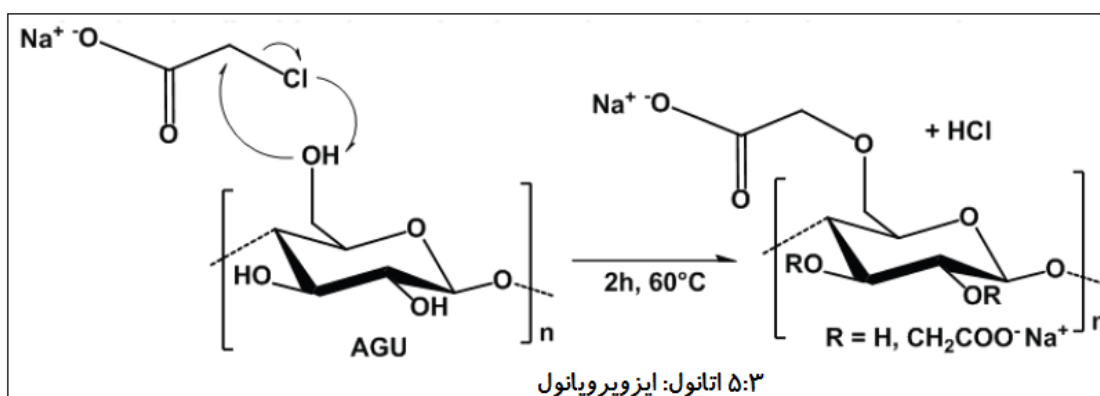
شکل ۲- سنگ آسیاب (سیلیسیوم کاربرد) در حالت ماکرو و میکرو برای تولید نانوفیبر [۵ و ۷]

جدول ۲- انرژی مصرفی مورد نیاز برای تولید سلولز میکروفیبریله شده [6]

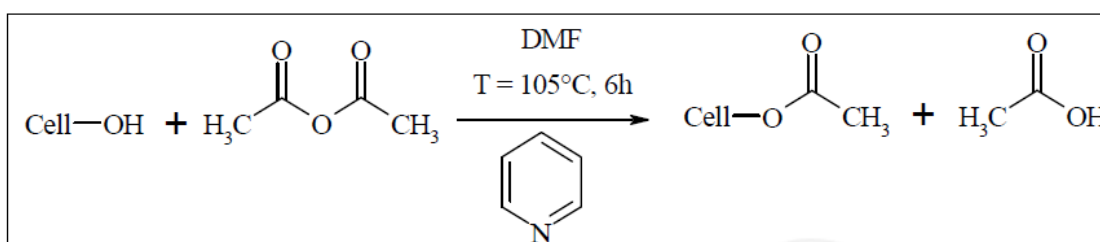
پیش تیمار	نوع خمیر رنگبری شده	انرژی مورد نیاز (KWht-1)
-	کرافت	۷۰۰۰ - ۱۲۰۰۰
-	سولفیت	۲۷۰۰۰
کربوکسی متیل دار کردن	کرافت	۵۰۰
درجه استخلاف (DS= 0/1)	سولفیت	-
آنزیمی / پالایش	سولفیت	۱۵۰۰

جدول ۳- اجزاء سازنده سلولز میکروفیبریله شده [11]

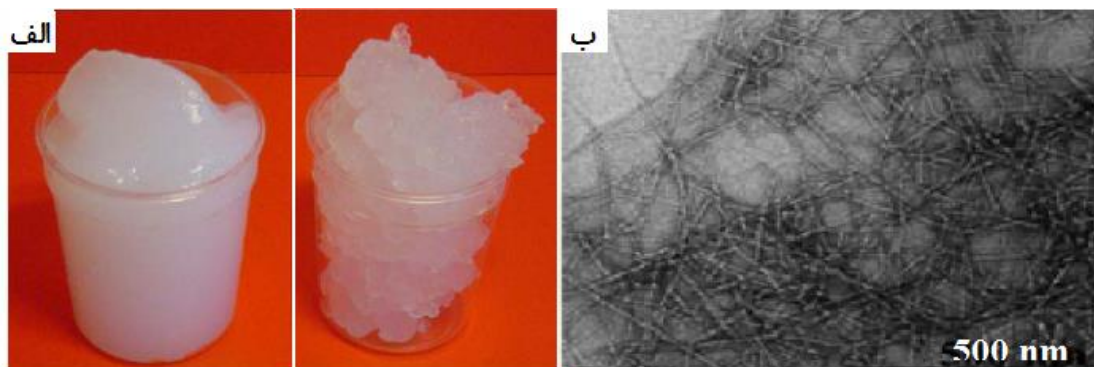
قطر (μm)	ساختارهای بیولوژیکی	اصطلاحات فنی
۱۰ تا ۵۰	تراکتید	الیاف سلولز
< ۱	ماکروفیبریلها	نرمه‌های فیبریلی، فیبریلها
< ۰/۱	-	نانوفیبریل، نانوالیافها
< ۰/۰۳۵	میکروفیبریلها	-
۰/۰۰۳۵	عناصر فیبریل	-



شکل ۳- کربوکسی متیل دار کردن سلولز میکروفیبریله شده [8]

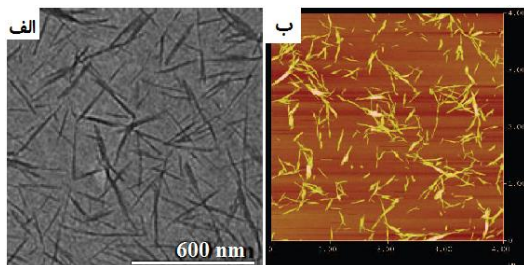


شکل ۴- استیل دار کردن سلولز میکروفیبریله شده [8]



شکل ۵- (الف) اشکال مختلف سلولز میکروفیبریله شده [12]؛ (ب) میکروگرافی الکترونی سلولز میکروفیبریله شده [6]

می‌باشد. روشهای دیگری، مثل هیدرولیز آنزیمی و تجزیه مکانیکی هم در مواردی مورد استفاده قرار می‌گیرند [18]. مطابق جدول (۴) با افزایش زمان هیدرولیز و مقدار سولفور، طول ویسکرها حاصل کمتر خواهد بود.



شکل ۶- الف) میکروگرافی الکترونی نانو کریستال سلولز (NCC) [6]؛ ب) تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی از نانویسکر سلولز [8]

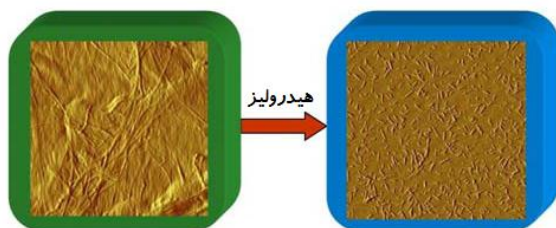
جدول ۴- اثرات شرایط هیدرولیز بر طول نانویسکر سلولز [18]

زمان هیدرولیز (دقیقه)	مقدار سولفور	طول ویسکر (نانومتر)
۱۰	۰/۵۳	۳۹۰
۲۰	۰/۵۰	۳۳۲
۳۰	۰/۵۸	۲۷۶
۴۵	۰/۶۲	۲۲۶
۶۰	۰/۶۹	۱۹۷
۱۲۰	۰/۷۴	۱۷۹
۲۴۰	۰/۷۵	۱۷۷

باهداف بهبود بازده نانوکریستال سلولز و پراکندگی بهتر، روشهایی مثل هوموژنیزاسیون و اولتراسونیک توسعه یافته است که یک مکمل کامل برای هیدرولیز اسیدی می‌باشد. از بین روشهای فوق، اولتراسونیک بعنوان یکی از روشهای مناسب برای همگن‌سازی در کاربردهای مختلف پیشنهاد شده است [19]. میکروگرافهای نشان دهنده شکل‌گیری نانوکریستال سلولز از طریق هیدرولیز در شکل (۷) و ویژگی‌های نانو کریستال سلولز در مقایسه با مواد پلیمری و فلزی در جدول (۵) ارائه شده است.

جدول ۵- ویژگی‌های نانوکریستال سلولز در مقایسه بامواد پلیمری و فلزی [20]

مواد	مقاومت کششی (MPa)	مدول الاستیسیته (MPa)	دانسیته (g/cc)
نانو کریستال سلولز	۷۵۰۰	۱۲۰-۱۴۳	۱/۵۰
الیاف شیشه	۴۸۰۰	۸۶	۲/۵۰
سیم فولادی	۴۱۰۰	۲۰۷	۷/۸۵
ویسکر گرافیت	۲۱	۴۱۰	۱/۸۰
نانو لوله‌های کربن	۱۱-۶۳	۲۷۰-۹۷۰	۱/۳۳



شکل ۷- میکروگرافهای نشان دهنده شکل‌گیری نانوکریستال سلولز از طریق هیدرولیز [20]

۲-۲- نانوکریستال سلولز (NCC)

نانوکریستال سلولزی که از مواد لیگنوسلولزی تحت فشار و هیدرولیز اسیدی به دست می‌آید. دارای ویژگی‌های قابل توجه مثل مدول یانگ زیاد، نسبت سطح زیاد، دانسیته کم، زیست‌سازگاری و زیست تخریب‌پذیری می‌باشد. این ماده یک ایده عالی برای تقویت خواص پرکننده‌ها در ماتریس‌های پلیمری متنوع مثل لاستیک‌های طبیعی و پلی‌لاکتیک اسید می‌باشد [14]. اکثر گزارشات در مورد استفاده از نانویسکرها سلولز به سال ۱۹۹۵ بر می‌گردد. کاربرد نانویسکرها سلولز به عنوان تقویت کننده در نانوکامپوزیت‌ها بسیار جالب و حائز اهمیت بوده است. از جمله دلایلی که باعث اهمیت فراوان این بحث شده است؛ تجدیدپذیری، دسترس بودن، ویژگی‌های مکانیکی مناسب و سطح ویژه زیاد سلولز می‌باشد. مطابق گزارشات حاصل از بررسی ویژگی‌های نانو ویسکرها، سطح ویژه این مواد ۱۰۰ مترمربع بر گرم و مدول الاستیک تئوری آن ۱۶۷/۵ گیگاپاسکال تعیین شده است. در سال‌های اخیر، روش‌های متعددی برای تهیه نانویسکرها مثل عمل‌آوری‌های فیزیکی مثل برش یا فشار زیاد در همگن‌ساز، عمل‌آوری‌های شیمیایی مثل هیدرولیز اسیدی، عمل‌آوری‌های آنزیمی برای هیدرولیز، روش‌های ترکیبی و الکتروریسندگی در مقیاس آزمایشگاهی و نیمه تجاری (پایلوت) مورد بررسی قرار گرفته است [15]. یک فرایند ساده تولید نانویسکرها، استفاده از اسید سولفوریک غلیظ (H_2SO_4) برای حذف مناطق پاراکریستالین سلولز و حفظ مناطق کریستالین بدون تخریب می‌باشد. پس از این عمل‌آوری، نانوکریستال‌های سلولز با مورفولوژی میله‌ای شکل تولید می‌شوند. ابعاد هندسی این نانوذرات وابسته به نوع منبع سلولزی است [8]. بازده تیمارهای اسیدی برای تولید نانویسکرها سلولز میله‌ای شکل زیاد بوده و نانو ویسکر سلولز حاصل دارای درجه بلورینگی زیاد خواهد بود. روش فیبریل‌کردن مکانیکی، قسمت‌های آمورف سلولز را حفظ کرده و باعث عدم تخریب شیمیایی مولکول‌های سلولز می‌شود. به هر حال، روش‌های مکانیکی انرژی قابل توجهی مصرف می‌کند [16]. سلولز، از طریق فرایند همگن‌سازی، به ذرات کوچک و سپس در فشار بالا به نانوکریستال‌ها تبدیل می‌شود. این ذرات با پلاستیک تحت فشار بالا مخلوط می‌شوند و ریسمان یا روبانی را تولید می‌کنند. مکانیسم در واکنش هیدرولیز اسیدی، به این صورت است که مولکول‌های اسید می‌توانند به راحتی به قسمت‌های آمورف نفوذ کرده و این قسمت‌ها را با شکستن پیوندهای گلوکوزیدی، هیدرولیز کنند [17]. در شکل (۶) میکروگرافی الکترونی نانو کریستال سلولز و تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی از نانویسکر سلولز آورده شده است.

منابع سلولزی مثل خمیر کرافت سوزنی‌برگان، خمیر سولفیت سوزنی‌برگان، خمیر رنگ‌بری شده پهن‌برگان با فرایند رنگ‌بری بدون کلر عنصری (ECF)، خمیر بازیافتی، الیاف پنبه، سیسال، کتان، رامی، کاه گندم، بامبو، میکروفیبریل‌های باکتریایی، شاه‌دانه، نیام داران، میکروکریستال سلولز (MCC)، برای تولید ویسکرها مورد استفاده قرار می‌گیرند. متداول‌ترین روش تهیه ویسکرها شامل هیدرولیز اسیدی (سولفیت اسیدی و اسید هیدروکلریک)

۳-۲ نانوسلولز باکتریایی (BNC)

سلولز باکتریایی نوعی سلولز سنتز شده توسط برخی باکتری‌ها مثل *Acanthamoeba*، *Acetobacter* spp. و *Achromobacter* می‌باشد. این ماده همانند سلولز حاصل از گیاهان است، ولی در بعضی خواص مانند خلوص زیاد، بلورینگی، درجه پلیمریزاسیون و مقاومت کششی با سلولزهای گیاهی تفاوت دارد [۲۱ و ۲۲]. چند مورد از این تفاوت‌ها در جدول (۶) ارائه شده است. امروزه سلولز باکتریایی یکی از مناسب‌ترین جایگزین‌ها برای منابع فیبری می‌باشد. ظرفیت نگهداری آب زیاد، درجه پلیمریزاسیون کمتر و مقاومت مکانیکی بالاتر از جمله ویژگی‌های مهمی است که در مقایسه با سلولز گیاهی می‌توان برای این ماده برشمرد. اخیراً سلولز باکتریایی به سبب عملکرد مکانیکی عالی در تقویت کامپوزیت‌های مختلف، با موفقیت استفاده شده است [23]. این ماده بیشتر توسط *Acetobacter* سنتز می‌شود و سلولز حاصل فاقد لیگنین، پکتین، همی‌سلولزها و دیگر ترکیبات شیمیایی دیواره سلولی می‌باشد. پس از تخمیر، عمل‌آوری تولیدات برای سلولز باکتریایی بسیار ساده و ارزان می‌شود. این ماده ویژگی‌های منحصر به فرد فیزیکی، بلورینگی زیاد، ظرفیت نگهداری آب زیاد، سطح و الاستیسیته زیاد، مقاومت مکانیکی و زیست‌سازگاری زیادی از خود نشان می‌دهد [۲۲ و ۲۴].

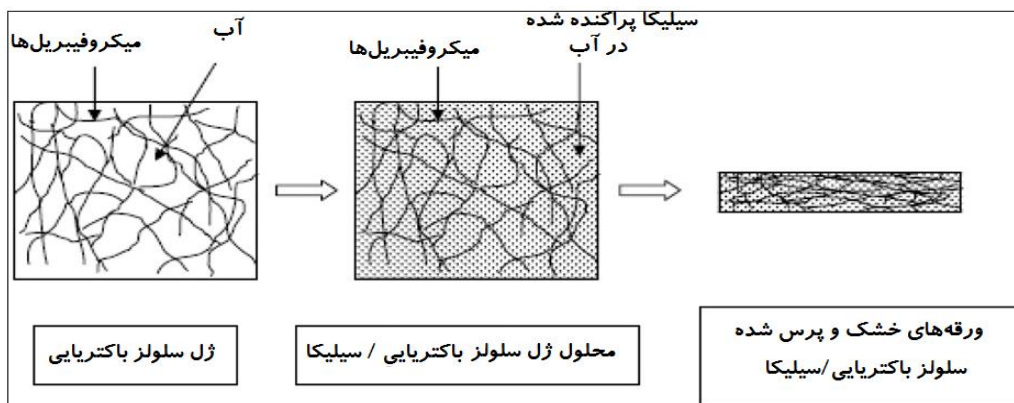
جدول ۶- مقایسه ویژگی‌های سلولز گیاهان و سلولز باکتریایی [25]

ویژگی	سلولز گیاهان (PC)	سلولز باکتریایی (BC)
پهنای فیبر	۱/۴-۴×۱۰-۲ میلی‌متر	۷۰-۸۰ نانومتر
بلورینگی	۵۶-۶۵%	۶۵-۷۹%
درجه پلیمریزاسیون (DP)	۱۳۰۰۰-۱۴۰۰۰	۲۰۰۰-۶۰۰۰
مدول یانگ	۵/۵-۱۲/۶ گیگاپاسکال	۱۵-۳۰ گیگاپاسکال
درصد رطوبت	۶۰%	۹۸/۵%

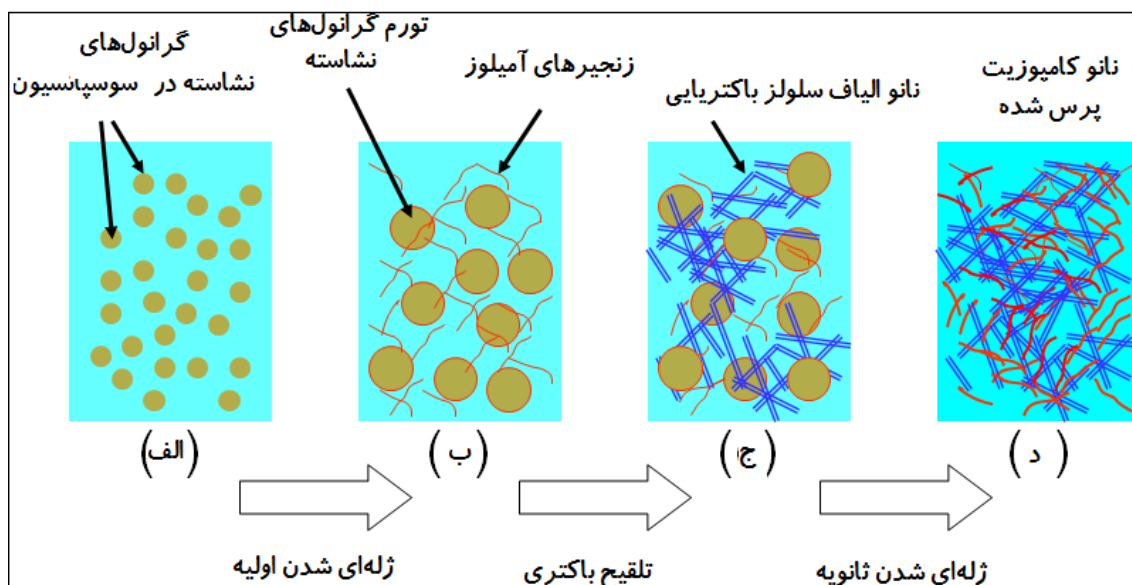
بعد از کشف سلولز باکتریایی (BC)، پتانسیل‌های عظیم و موثری از این ماده به عنوان یک پلیمر زیست تخریب پذیر موثر در زمینه‌های مختلف مشاهده شد [26]. گزارشات متعددی از کاربردهای سلولز باکتریایی منتشر شده است که از مهم‌ترین آنها

می‌توان به کاربرد در بخش‌های صنعتی مثل افزودنی غذایی، مواد ساختمانی با مقاومت بالا، تولید مواد اولیه برای ساخت وسایل جراحی، پانسمان و کاغذ [27]، نانو کامپوزیت‌ها و کامپوزیت‌های زیست‌سازگار [23]، تصفیه مواد غذایی [28]، پوشش‌های قابل انعطاف و کاربردهای زیست پزشکی [21]، پوست مصنوعی، تقویت سازه‌ها و کاغذهای الکتریکی [29] اشاره کرد. در شکل‌های (۸ تا ۱۰) نمونه‌هایی از فرایند تهیه کامپوزیت‌های سلولز باکتریایی ارائه شده است. کریستینووویز و همکاران (۲۰۰۰) در بررسی کاربردهای سلولز باکتریایی برای تصفیه آب میوه (سیب) به این نتیجه رسیدند که تصفیه کردن آب میوه از طریق غشاهای سلولز، باعث روشنی بسیار زیاد آب میوه، حتی بیشتر از نمونه‌های تصفیه شده در شرایط استاندارد شده است. آن‌ها همچنین ذکر کردند که بازده سلولز باکتریایی در زمان تولید، تا حد زیادی وابسته به فعالیت باکتری تولید کننده و ترکیبات شیمیایی محیط رشد و کشت می‌باشد [28]. همچنین دیگر کاربردهای سلولز باکتریایی در جدول (۷) خلاصه شده است.

انواع منابع در تولید سلولز باکتریایی عمدتاً گلوکز، فروکتوز، ساکاروز، مانیتول و سایر قندها می‌باشد. مطابق جدول (۸)، بیش‌ترین بازده تولید سلولز خشک در گلوکز بوده که در حدود ۳ گرم/لیتر می‌باشد. از نظر بازده، بعد از گلوکز، بیش‌ترین بازده مربوط به قندهای ساکاروز، فروکتوز و مانیتول می‌باشد. در مقایسه با سایر کربوهیدرات‌ها، گلوکز اغلب به عنوان یک منبع کربنی متداول برای تولید سلولز باکتریایی به وسیله *Gluconacetobacter* بوده است. D- گلوکز برخلاف سایر قندها فقط به عنوان یک منبع انرژی عمل نمی‌کند؛ بلکه به عنوان یک پیش ماده عالی برای ایجاد ساختارهای سلولزی می‌باشد. مطابق گزارشات، شرایط pH بهینه برای تولید سلولز باکتریایی وابسته به نوع باکتری است. شرایط pH بهینه، خنثی تا کمی اسیدی گزارش شده است (کاسترو و همکاران، ۲۰۱۲). در شکل (۱۳) تأثیرات pH و زمان بر بازده تولید سلولز باکتریایی در دمای ۲۸ درجه سانتی‌گراد و با منبع گلوکز آورده شده است که نشان می‌دهد در pH حدود ۳/۵ و زمان ۸ تا ۱۴ روز حداکثر بازده سلولز حاصل شده است. در شکل (۱۴) نمونه‌هایی از سلولز باکتریایی تولید شده در شرایط ساکن، راکتور زیستی و قبل از خالص‌سازی ارائه شده است.



شکل ۸: فرایند تهیه خشک و پرس شده صفحه‌های سلولز باکتریایی/سیلیکا از ژل‌های سلولز باکتریایی [23]



شکل ۹- شمای کلی فرایند پایین به بالا نشاسته- سلولز باکتریایی: (الف) گرانول‌های نشاسته در سوسپانسیون در محیط کشت معمولی؛ (ب) پس از اتوکلاو، نشاسته به طور ناقص ژله‌ای می‌شود، تورم گرانول‌های نشاسته؛ (ج) نانوالیاف سلولز باکتریایی در حضور نشاسته ژله‌ای شده ناقص رشد می‌کند؛ (د) پس از پرس داغ، نانوکامپوزیت حاصل می‌شود [21]

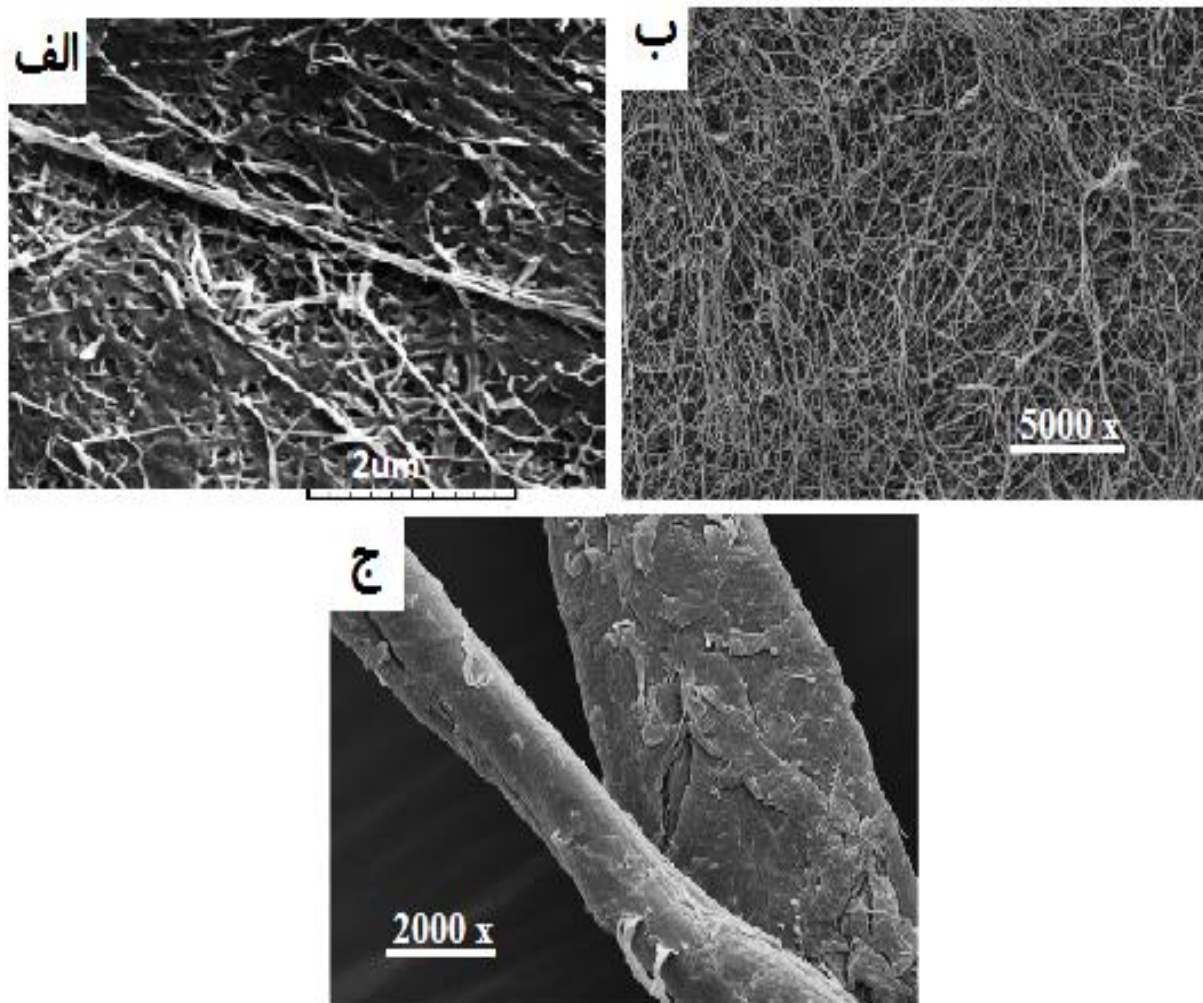


شکل ۱۰- طرح کلی تولید کامپوزیت سلولز باکتریایی از انحلال سلولز باکتریایی [26]

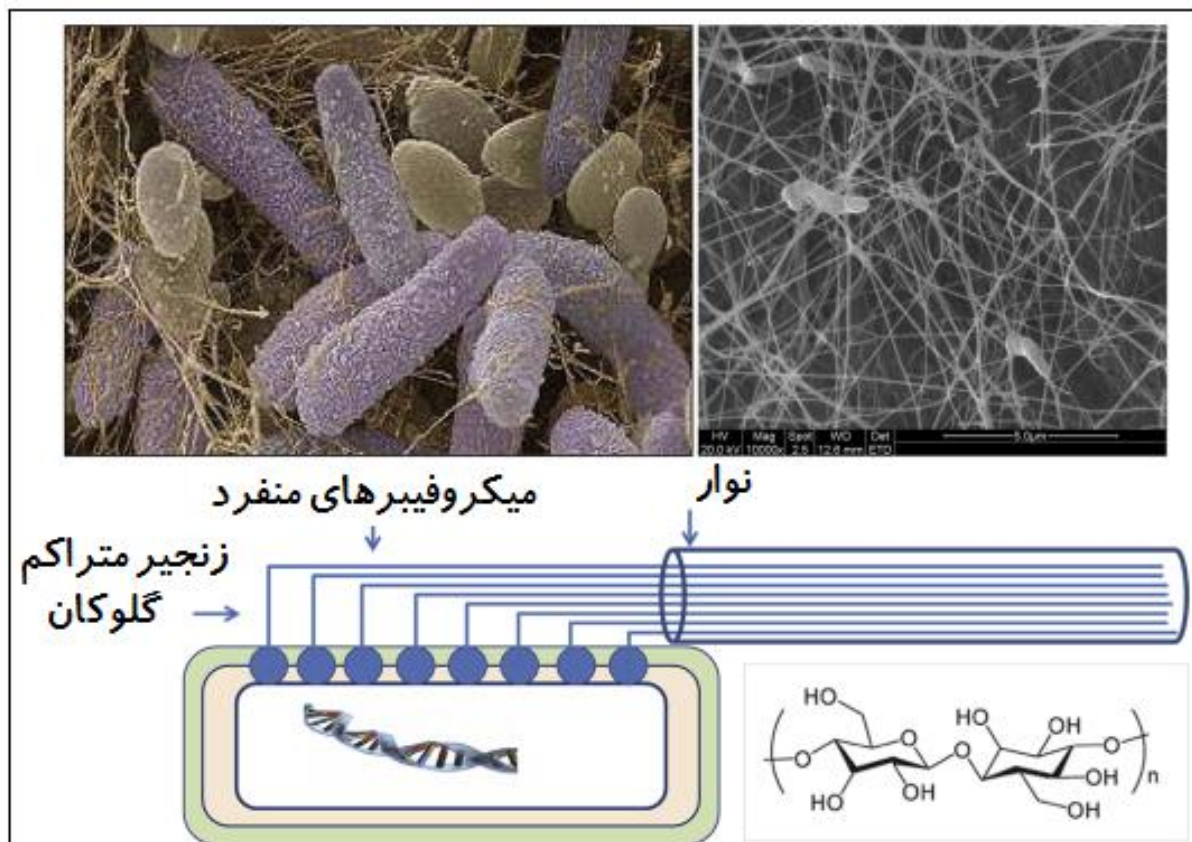
در تحقیق دیگری ویژگی‌های مکانیکی ورقه‌های سلولز باکتریایی ساخته شده با پرس داغ شامل میانگین مقاومت کششی نهایی، حداکثر ازدیاد طول و مدول یانگ به ترتیب $241/42 \pm 21/86$ مگاپاسکال، $8/21 \pm 3/01$ % و $6/86 \pm 0/32$ گیگاپاسکال گزارش شده است [21]. همچنین در تحقیق گوهادوس و همکاران (۲۰۰۵)، مقدار مدول یانگ برای نانوالیاف سلولز باکتریایی با قطر بین ۳۵ تا ۹۰ نانومتر، 78 ± 17 گیگاپاسکال گزارش شده است [30].

جدول ۷- خلاصه کاربردهای سلولز باکتریایی [25]

حوزه کاربردی	شرح کاربردها
صنعت آرایشی و بهداشتی	عامل پایدارساز برای امولسیون؛ ساخت ناخن مصنوعی
صنعت نساجی	پارچه‌های مصنوعی؛ ساخت مواد سوپرجاذب
ورزشی و جهانگردی	پوشاک ورزشی؛ چادرهای اقامت؛ ساخت تجهیزات اردو
معدن و پالایش	ساخت اسفنج برای بازیابی روغن؛ مواد جاذب سم
عمل‌آوری پسماندها	بازیابی مواد معدنی و روغن‌ها
تصفیه فاضلاب	تصفیه فاضلاب شهری؛ تصفیه آب
رادیویی	دیافراگم‌های حساس برای میکروفن‌ها و گوشی‌های استروفونیک
جنگلداری	ساخت چوب مصنوعی؛ تخته چندلایه؛ ظروف ویژه حمل و نقل بارهای سنگین
صنعت کاغذسازی	کاغذهای ویژه، ترمیم کاغذهای بایگانی؛ ساخت اسکناس با دوام بیشتر؛ دستمال سفره و پوشک‌ها
صنعت ماشینی	ساخت خودرو؛ قطعات هواپیما؛ آب‌بندی ترک‌ها در بدنه موشک‌ها
صنعت غذایی	سلولز خوراکی
پزشکی	ساخت پوست مصنوعی موقت برای درمان سوختگی‌ها و زخم‌ها؛ ساخت ایمپلنت‌های دندان
آزمایشگاهی	بی‌حرکت سازی پروتئین‌ها، سلول‌ها، تکنیک‌های کروماتوگرافی؛ نقش بافت در محیط کشت
کاربردهای جدید	ترمیم کتاب‌ها و اسناد؛ پلاستیک‌های زیست تخریب‌پذیر، ساخت نمایشگرها؛ ساخت مواد دارای درخشش؛ کاربردهای چشم‌پزشکی؛ کاربرد در جراحی قلب و عروق؛ کاربردهای در بخش عصب شناختی، ساخت جلیقه ضدگلوله



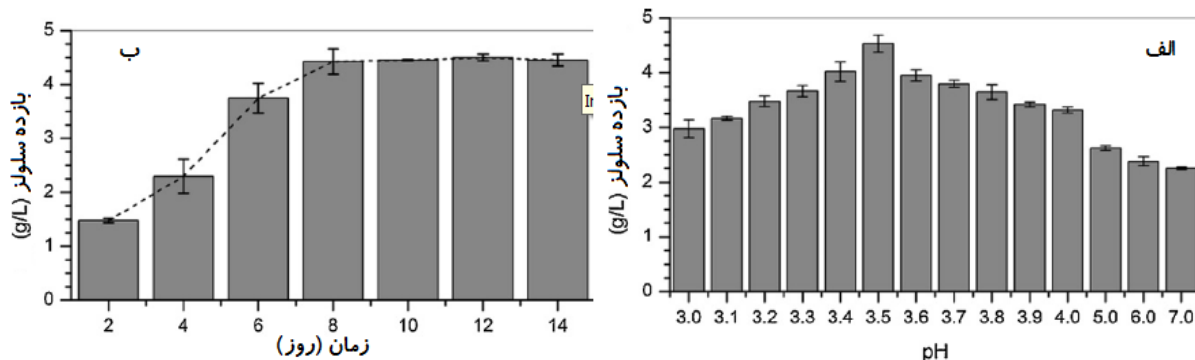
شکل ۱۱- مقایسه تصاویر میکروسکوپ الکترونی: الف) میکروفیبریل‌های سلولز باکتریایی [23]، ب) غشاء نازک سلولز باکتریایی، ج) لینتر پنبه [22]



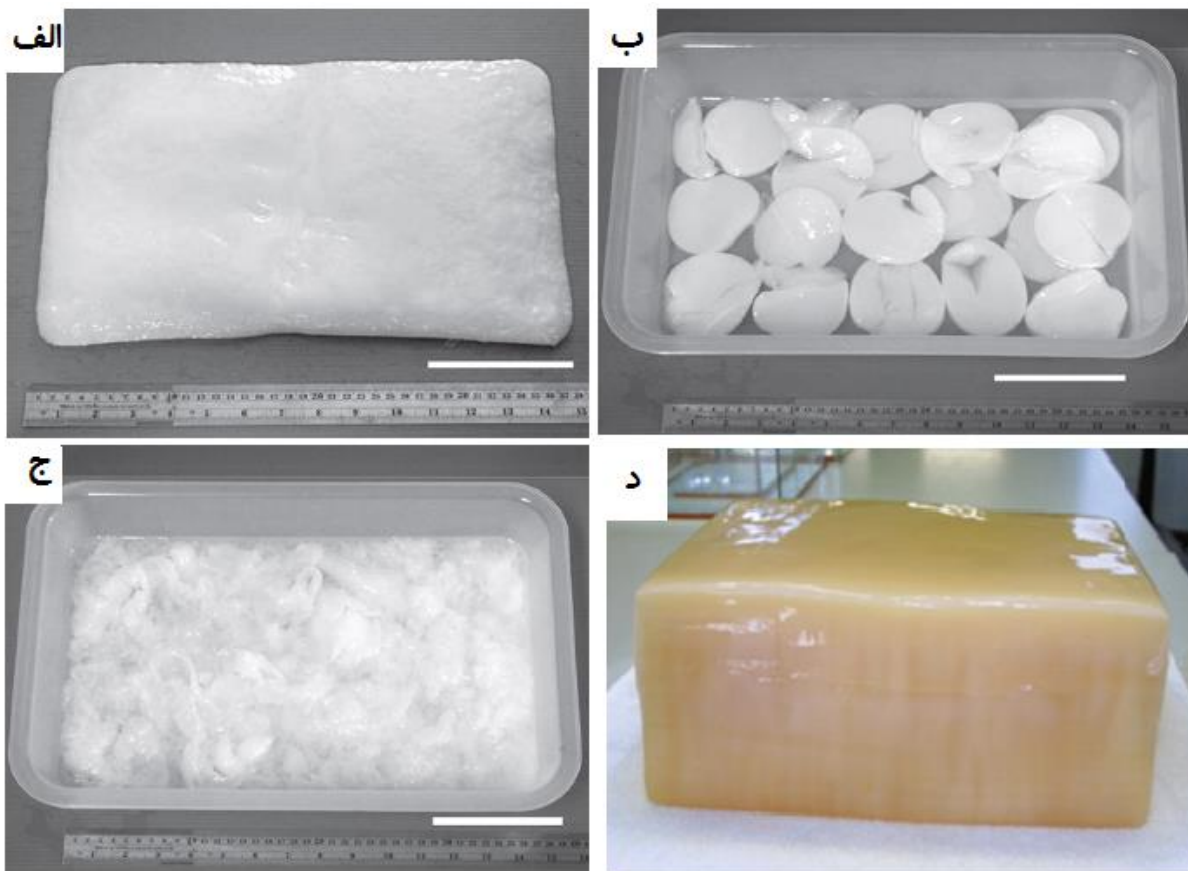
شکل ۱۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی از *Acetobacter xylinus* و شکل‌گیری سلولز باکتریایی [31]

جدول ۸- مقدار سنتز سلولز باکتریایی توسط *G.medellensis* محتوی منابع قندی مختلف [29]

منبع کربن	تولید سلولز خشک (گرم/لیتر)
مالتوز	۰/۱
گلوکز	۳/۰
فروکتوز	۰/۴
سلوبیوز	۰/۱
مانیتول	۰/۴
زایلوز	۰/۱
ساکاروز	۲/۰
گالاکتوز	۰/۱



شکل ۱۳- تأثیرات pH و زمان بر بازده تولید سلولز باکتریایی در دمای ۲۸ درجه سانتی‌گراد و با منبع گلوکز [29]



شکل ۱۴- الف) سلولز باکتریایی تولید شده توسط *Acetobacter xylinum* TISTR976 تحت شرایط ساکن، ب) شرایط لرزشی، ج) سلولز باکتریایی در مخلوط ۵ لیتر راکتور زیستی [27]، د) سلولز باکتریایی تولید شده توسط *Gluconacetobacter xylinum* قبل از خالص سازی [22]

نتیجه گیری

چوب مهم ترین و فراوان ترین منبع الیاف سلولزی می باشد و پسماندهای کشاورزی نیز مزایای زیست محیطی فراوان و مصرف انرژی کمتری را برای تولید این ماده ایجاد کرده است. با وجود مزایای فراوان سلولز میکرو فیبریل شده، چالش هایی نیز در ارتباط با استفاده از این ماده وجود دارد که مهم ترین آن استخوانی شدن در طول خشک شدن و در نهایت کلوخه شدن آن و مصرف زیاد انرژی در فرآیند تولید آن می باشد. پس از تولید سلولز میکرو فیبریل شده با روش هایی شیمیایی مانند تغییر در قطبیت و گروه های عاملی مواد می توان آن را اصلاح کرد و خواصش را بهبود بخشید. نانوکریستال سلولزی که از مواد لیگنوسلولزی، تحت فشار و هیدرولیز اسیدی به دست می آید نیز گروه دیگری از نانوسلولزها می باشد که دارای ویژگی های قابل توجه است. با توجه به انرژی قابل توجهی که روش های مکانیکی مصرف می کنند یک فرایند ساده تولید نانویوسکرها، استفاده از اسید سولفوریک غلیظ (H_2SO_4) برای حذف مناطق آمورف سلولز و حفظ مناطق کریستالین بدون تخریب می باشد. بازده این روش زیاد بوده و دارای درجه بلورینگی زیاد است. با هدف بهبود بازده نانو کریستال سلولز و پراکندگی بهتر، روش هایی مثل هوموژنیزاسیون و اولتراسونیک توسعه یافته است که یک مکمل کامل برای هیدرولیز اسیدی می باشد. نوع دیگر، سلولز باکتریایی می باشد که یکی از

مناسب ترین جایگزین ها برای منابع فیبری می باشد. در این روش مصرف انرژی و مواد شیمیایی وجود ندارد، سلولز حاصل خالص بوده و دارای ویژگی های منحصر به فرد فیزیکی، بلورینگی زیاد، ظرفیت نگهداری آب زیاد، سطح زیاد، الاستیسیته، مقاومت مکانیکی و زیست سازگاری زیاد است. بنا به مطالعات صورت گرفته و با توجه به مزایای روش تولید سلولز باکتریایی، می توان بیان نمود که این روش مناسب تر از سایر روش ها می باشد. هزینه کم، تجدید پذیر بودن، دسترس پذیری و پایداری گرمایی مناسب از مزایای اصلی این نوع پلیمرها می باشد. پیشرفت های اخیر در حوزه نانوفناوری نشان دهنده اهمیت آن در علوم مختلف است و ظرف سالیان اخیر سنتز نانومواد و بررسی امکان کاربرد آنها در صنایع مرتبط در سرلوحه فعالیت های پژوهشی کشور قرار گرفته است. نانوسلولز یک ماده توسعه یافته و امیدبخش با ویژگی های استثنایی زیاد می باشد و در طیف گسترده ای از کاربردها مثل تقویت کامپوزیت ها، آرایشی و بهداشتی، کاغذ سازی و صنایع غذایی پتانسیل مطلوبی دارد. توسعه مقیاس نیمه تجاری برای تجاری سازی تولید نانوسلولز شروع شده است. این بدین معنی است که شناسایی انواع، روش های تولید و کاربردهای نانوسلولز امری ضروری است. از دیدگاه اقتصادی نیز تولید این ماده باعث ایجاد یک اقتصاد جدید خواهد شد و موجب تقویت قدرت اقتصادی صنایع سلولزی خواهد شد.



- [1] Colognato, R., Park, M.V.DZ., Wick, P., and De Jong, W.H. 2012. Interactions with the human body (chapter 1), Adverse effects of engineered nanomaterials: exposure, toxicology, and impact on human health, Edited by Bengt Fadeel, Antonio Pietroiusti, and Anna A. Shvedova, Academic press (AP).
- [2] Papen-Botterhuis, N.E. 2008. Polymers in nanotechnology: Molecular Recognition and Surface Modification, Eindhoven University of Technology, 118 pages.
- [3] Rangari, V. 2011. Polymer Nanocomposite Materials for Structural Applications, Advances in Nanocomposites - Synthesis, Characterization and Industrial Applications, Dr. Boreddy Reddy (Ed.), ISBN: 978-953-307-165-7, InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/advances-in-nanocompositessynthesis-characterization-and-industrial-applications/polymer-nanocomposite-materials-for-structuralapplications>.
- [4] Dufresne, A. 2013. Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial, Materials Today, 16(6): 220-227.
- [5] Lavoine, N., Desloges, I., Dufresne, A., and Bras, J. 2012. Microfibrillated cellulose – its barrier properties and applications in cellulose materials: A review, Carbohydrate Polymers, 90: 735-764.
- [6] Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindstrom, T., Ankerfors, M., Gray, D., and Dorris, A. 2011. Nanocelluloses: A new family of nature-based materials, Angewandte Chemie International Edition, 50: 5438-5466.
- [7] Yousefi, H., Faezipour, M., Hedhazi, S., Mazhari Mousavi, M., Azusa, Y., and Heidari, A.H. 2013. Comparative study of paper and nanopaper properties prepared from bacterial cellulose nanofibers and fibers/ground cellulose nanofibers of canola straw, Industrial Crops and Products, 43: 732-737.
- [8] Tingaut, P., Eyholzer, C., and Zimmermann, T. 2011. Functional Polymer Nanocomposite Materials from Microfibrillated Cellulose, Advances in Nanocomposite Technology, Dr. Abbass Hashim (Ed.), ISBN: 978-953-307-347-7, InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/advances-in-nanocomposite-technology/functional-polymer-nanocomposite-material-from-microfibrillated-cellulose>.
- [9] Missoum, K., Belgacem, M.N., and Bras, J. 2013. Nanofibrillated cellulose surface modification: A Review, Materials, 6: 1745-1766.
- [10] Ankerfors, M. 2012. Microfibrillated cellulose: energy- efficient preparation techniques and key properties, Licentiate Thesis, KTH Royal Institute of Technology.
- [11] Chinga-Carrasco, G. 2011. Cellulose fibres, nanofibrils and microfibrils: The morphological sequence of MFC components from a plant physiology and fibre technology point of view, Nanoscale Research Letters, 6:417.
- [12] Missoum, K., Belgacem, N., and Krouit, M. 2010. Influence of fibrillation degree & surface grafting of micro-fibrillated cellulose on their rheological behavior in aqueous suspension, 2010 Tappi nanotechnology conference for the forest product industry, 27-28 th of September 2010.
- [۱۳] نوشیروانی، ن.، قنبرزاده، ب.، انتظامی، ع.، ۱۳۹۰. مورفولوژی، زاویه تماس و ویژگی‌های رنگی فیلم‌های بیونانوکامپوزیت نشاسته - پلی وینیل الکل- نانوکریستال سلولز، نشریه پژوهش‌های صنایع غذایی، ۲۱(۲): ۱۵۴-۱۴۱.
- [14] Gao, Z., Peng, J., Zhong, T., Sun, J., Wang, X., and Yue, C. 2012. Biocompatible elastomer of waterborne polyurethane based on castor oil and polyethylene glycol with cellulose nanocrystals, Carbohydrate Polymers, 87: 2068-2075.
- [15] Chen, Y., Liu, C., Chang, P.R., Cao, X., Anderson, D.P. 2009. Bionanocomposites based on pea starch and cellulose nanowhiskers hydrolyzed from pea hull fibre: effect of hydrolysis time, Carbohydrate Polymers, 76: 607-615.
- [16] Taipale, T. 2010. Interactions of microfibrillated cellulose and cellulose fines with cationic polyelectrolytes, Ph.D. Dissertation, Faculty of Chemistry and Materials Sciences Aalto University School of Science and Technology, 89 pages.
- [۱۷] مهری، ا.، قاسمیان، ع.، افرا، ا.، جعفری، ر.، ۱۳۹۳. تولید نانویسکر سلولز از گیاه بامبو و بررسی ویژگی‌های آن، مجله پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل، ۲۱(۴): ۱۳۰-۱۱۵.
- [18] Li, Y., and Ragauskas, A.J. 2011. Cellulose Nano Whiskers as a Reinforcing Filler in Polyurethans (chapter 2). Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites. 17-36.
- [19] Li, W., Wang, R., and Liu, S. 2011. Nanocrystalline cellulose prepared from softwood kraft pulp via

- ultrasonic-assisted acid hydrolysis, *Bioresources*, 6(4): 4271-4281.
- [20] Chauhan, V., and Chakrabarti, S. 2011. Use of nanotechnology for high performance cellulose and papermaking products, *Cellulose Chemistry and Technology*, 46(5-6):389-400.
- [21] Torres, F.G., Commeaux, S., and Troncoso, O.M. 2012. Biocompatibility of bacterial cellulose based biomaterials, *Functional Biomaterials*, 3: 864-878.
- [22] Heinze, T., and Liebert, T. 2012. Celluloses and Polyoses/Hemicelluloses, *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, 10: 83-152.
- [23] Ashori, A., sheykhnazari, S., Tabarsa, T., Shakeri, A., and Ghalipour, M. 2012. Bacterial cellulose/silica nanocomposites: preparation and characterization, *Carbohydrate Polymers*, 90: 413-418.
- [24] Ton, N.M.N., and Le, V.V.M. 2011. Application of immobilized yeast in bacterial cellulose to the repeated batch fermentation in wine-making, *International Food Research Journal*, 18(3): 983-987.
- [25] Pecoraro, E., Manzani, D., Messaddeq, Y., and Ribeiro, S.J.L. 2008. Bacterial cellulose from *Glucanacetobacter xylinus*: preparation, properties and applications, *Monomers, polymers and composites from renewable resources*, 369-383.
- [26] Shah, N., Ul-Islam, M., Ahmad Khattak, W., and Kon Park, J. 2013. Overview of bacterial cellulose composite: A multipurpose advanced material, *Carbohydrate Polymers*, 98: 1585-1598.
- [27] Suwannapinunt, N., Burakorn, J., and Thaenthanee, S. 2007. Effect of culture conditions on bacterial cellulose (BC) production from *Acetobacter xylinum* TISTR976 and physical properties of BC parchment paper, *Journal Science Technology*, 14(4): 357-365.
- [28] Krystynowicz, A., Bielecki, W., Czaja, W., and Rzyńska, M. 2000. Application of bacterial cellulose for clarification of fruit juices, *Food Biotechnology*, 323-327.
- [29] Castro, C., Zuluaga, R., Álvarez, C., Putaux, J.L., Caro, G., Rojas, O.J., Mondragon, I., and Gáñán, P. 2012. Bacterial cellulose produced by a new acid-resistant strain of *Gluconacetobacter* genus, *Carbohydrate Polymers*, doi:10.1016/j.carbpol.2012.03.045.
- [30] Guhados, G., Wan, W., Hutter, J.L. 2005. Measurement of the elastic modulus of single bacterial cellulose fibers using atomic force microscopy, *Langmuir*, 21(14): 6642-6646.
- [31] Shi, Z., Zhang, Y., Phillips, G.O., and Yang, G. 2014. Utilization of bacterial cellulose in food, *Food Hydrocolloids*, 35: 539-545.