

کامپوزیت نانوسلولز / نانومواد معدنی: بررسی روش‌های تهیه و کاربردهای محیطی

حنانه حیدری*

گروه شیمی، دانشکده فیزیک و شیمی، دانشگاه الزهراء، تهران

چکیده

اخیرا با کاهش وابستگی به محصولات بر پایه مواد نفتی، ساخت مواد سبز بر اساس منابع تجدیدپذیر تبدیل به یکی از اولویتهای مهم شده است. در مقایسه با سلولز، نانوسلولز ابعاد بسیار کوچکتر (عموما کمتر از ۱۰ نانومتر) دارد که ویژگی‌های منحصر به فردی از قبیل مساحت سطح بالا، قدرت مکانیکی بالا و غیره در آن ایجاد می‌نماید. انتظار می‌رود نانوسلولز در دهه‌های آتی نقش مهمی در اقتصاد سبز داشته باشد. از این رو، تحقیق و توسعه نانوکامپوزیت‌های سبز بر پایه نانوسلولز مورد بررسی قرار گرفته است. نانوکامپوزیت‌های سلولزی از فرایندهای مختلفی تولید می‌شوند که این فرایندها خواص آن‌ها را تحت تاثیر قرار می‌دهند. این نانوکامپوزیت‌ها، پتانسیل بالایی به عنوان نسل بعدی مواد در زمینه‌های بسته بندی، پزشکی، دستگاه‌های الکترونیکی و بخش‌های خودرو دارند. در این مقاله با توجه به اهمیت این دسته از مواد به بررسی روش‌های تهیه و کاربرد آن‌ها در حوزه‌های مختلف زیست محیطی می‌پردازیم.

واژه‌های کلیدی: کاربردهای محیطی، نانوسلولز، نانوکامپوزیت، نانومواد معدنی

ایمیل نویسنده مسئول: h.heidari@alzahra.ac.ir

۱-مقدمه

سلولز که جزء اصلی ساختار سلول‌های گیاهی است، پلی ساکاریدی خطی است که از واحدهای d-گلوکز تشکیل شده و فراوان‌ترین بیوپلیمر جهان محسوب می‌شود. تحقیقات بر روی نانومواد سلولزی از اواسط سال ۱۹۹۰ شروع شد. نانو سلولز در اشکال و با نام‌های مختلف وجود دارد. این نام‌ها عبارتند از: پالپ‌های سلولزی همگن شده که به سلولز میکروفیبریل (MFC) یا سلولز نانوفیبریل (NFC) مشهور هستند، تارهای سلولزی هیدرولیز شده توسط اسید که با عنوان نانوکریستالین سلولز (NCC) یا سلولز نانوکریستال (CNC) شناخته می‌شوند و سلولزهای تولید شده توسط باکتری یا سلولز باکتریایی (BC) [۱]. نانوفیبرهای سلولزی دارای ساختار بی‌نظیری هستند که از میکروفیبریل‌ها و سلولز متمایز می‌باشند. این مواد تجدیدپذیر، سبک و ارزان بوده و کاربرد زیادی در زمینه تهیه نانوکامپوزیت‌ها دارند. نانوفیبریل سلولزی که بطور مستقیم از طریق بیوسنتز باکتریایی از قبیل گونه استوباکتر تهیه شده، سلولز باکتریایی یا سلولز میکروبی نامیده می‌شود. نانوسلولز تهیه شده از توده گیاهی بصورت فیبرهای با مقیاس نانو، نانوسلولز چوبی یا گیاهی نامیده می‌شود. تفاوت اصلی بین این دو نوع، ساختار کریستالی و خلوص آنهاست. سلولز باکتریایی سلولز خالص است و در حالیکه نانوسلولز گیاهی کامپوزیتی از سلولز و همی سلولز است [۲].

محسوب می‌شود. این نانوکامپوزیت‌های سلولزی دارای مزیت‌های نانومواد مهمان و الیاف نانوسلولز و نیز خواص متقابل هستند. طیف مختلفی از نانومواد مهمان مانند نانوذرات فلزی و اکسید فلزی (Au, Ag, Pd, Ni, TiO₂, CuO)، نانومواد معدنی (CaCO₃, SiO₂، مونت موریلونیت) و نانومواد کربنی (نانو لوله‌های کربنی، گرافن) در داخل یا سطح نانوسلولز ممزوج شده‌اند. این مواد در پیش ماده‌های نانوسلولزی ترکیب شده‌اند و خواص ویژه الکتریکی، نوری و کاتالیزی این نانوکامپوزیت‌ها به طور وسیعی نشان داده شده‌اند. علاوه بر این شواهد بسیاری وجود دارد که نشان می‌دهد نانوسلولز می‌تواند به عنوان قالبی سخت برای سنتز نانو مواد جدید عمل نماید. نانوکامپوزیت بر پایه نانوسلولز کاربردهایی در فیلترکردن آب آشامیدنی، کاهش کاتالیزی آلاینده‌های آلی، جاذب برای جداسازی روغن از آب، بازدارنده‌های آلی و ابزارهای پیشرفته تبدیل انرژی دارند [۱]. در ادامه روش‌های تهیه و کاربردهای آن‌ها را به تفصیل بررسی می‌نماییم.

۲- سنتز نانوکامپوزیت‌های سلولز / نانوذرات فلزی

از موارد کلیدی که باید در ترکیب نانوذرات فلزی با الیاف سلولزی مورد توجه قرار داد، روش مورد استفاده و کاربردهای مختلف آن است. به منظور رسیدن به یک نتیجه صحیح از نمونه‌های با توزیع اندازه کوچک استفاده شد که نشان دهنده خواص نهایی باشد. چالش اصلی یافتن تکنیک‌های موثر به منظور تولید در حجم بالا و در عین حال کنترل پراکندگی نانوذرات در ماتریس سلولز است.

از سوی دیگر، نانوسلولز به دلیل سطح وسیع، ساختار نفوذپذیر و قدرت مکانیکی یک وسیله ایده‌آل برای ورود نانومواد مهمان

۲-۱- مخلوط کردن اجزا

روش ترکیب نانوذرات معدنی و پلیمرها با افزایش مخلوط همگن آن‌ها برای تولید نانوکامپوزیت‌ها به طور گسترده ای مورد استفاده قرار گرفته است [۳].

با وجود اینکه این روش مزایایی دارد، استفاده از سلولز به عنوان ماتریس معمولاً باعث انباشتگی نانوذرات می‌شود که مزایای مربوط به حضور پرکننده‌های نانویی را کاهش می‌دهد. این فرآیند اغلب منجر به تضعیف ماندگاری شستشوی مواد می‌گردد و برای مثال هنگامی که نانوذرات نقره مورد استفاده قرار گرفت، خواص ضد باکتری آن‌ها پایین‌تر از حد انتظار و موقتی بود [۴]. رسوب مستقیم نانوذرات نقره و طلا با افزودن قطره‌ای از کلئیدهای مربوطه بر روی کاغذ صافی گزارش شده است [۵]. معمولاً این روش به توزیع یکنواخت نانوذرات در پیش ماده کاغذی نمی‌انجامد و تشکیل توده‌هایی در لبه قطرات در طی فرایند خشک‌کردن رایج است [۶].

۲-۲- کاهش درجای نمک‌های فلزی

تهیه نانوکامپوزیت‌های سلولز/فلز به وسیله کاهش درجای نمک‌های فلزی در سوسپانسیون‌های آبی سلولز به طور گسترده بررسی شده اند. تهیه این نوع نانوکامپوزیت‌ها معمولاً شامل استفاده از یک نمک فلزی محلول به عنوان پیش ماده، یک عامل کاهنده و یک پایدارکننده برای جلوگیری از انباشتگی است.

با این وجود، روش درجا می‌تواند بدون افزودن یک عامل کاهنده خارجی استفاده شود، زیرا یون‌های فلزی جذب شده روی سطوح سلولز می‌توانند توسط اجزای آلی مانند گروه‌های کربوکسیلیک، به نانوذرات فلزی کاهش یابند که حضور آن‌ها بستگی به سفید کنندگی پالپ سلولزی دارد. در این مورد، ساختار منحصربه فرد و حضور گروه‌های اتر و هیدروکسیل در الیاف سلولز، یک نانو راکتور مؤثر برای سنتز درجای نانوذرات است. عامل‌های اتر و هیدروکسیل نه تنها یون‌های فلزی را به واسطه برهمکنش‌های یون-دوقطبی روی الیاف تثبیت می‌کنند بلکه پس از کاهش نیز نانوذرات تهیه شده را به وسیله برهمکنش‌های سطحی پایدار می‌کنند [۷]. این فرآیند مزایایی را نسبت به مخلوط ساده اجزاء کامپوزیت دارد. نقش قالب برای زنجیره‌های ماکرومولکولی میزبان برای سنتز نانوذرات موجب بهبود توزیع داخل ماتریس سلولزی شده و مانع انباشتگی می‌شود. همزمان زنجیره‌های پلیمری نقش مهمی ایفا می‌کنند که منجر به توزیع اندازه محدود و شکل دقیق نانوذرات فلزی می‌شود [۸].

۲-۳- افزایش معرف‌های کاهنده

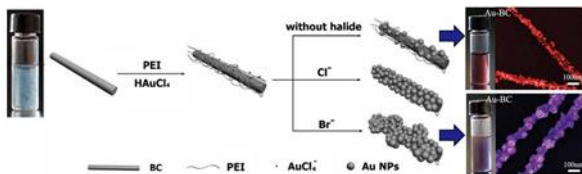
از رایج‌ترین روش‌های در مکان برای توزیع نانوذرات در ماتریس سلولز، محبوس‌کردن کاتیون‌های فلزی در الیاف و پس از آن کاهش آن‌ها با یک عامل کاهنده خارجی است. در این روش عامل کاهنده به عنوان یک پایدارکننده (همراه با الیاف سلولز) برای نانوذرات فلزی عمل می‌کند. سدیم بورو هیدرید به طور گسترده‌ای برای کاهش یون‌های فلزی در ماتریس سلولز استفاده

شده است. توزیع اندازه ذرات با تغییر نسبت مولی سدیم بورو هیدرید به نمک فلز تنظیم می‌شود. استفاده از سیترات تری سدیم نیز به عنوان عامل کاهنده و تثبیت‌کننده گزارش شده است. برخی گزارشات، بارگذاری نانوذرات نقره در کاغذ صافی [۹] و در ماتریس‌های BC و VC^۱ را توصیف کرده‌اند [۱۰].

استفاده از هیدرازین، هیدروکسیل آمین و اسکوربیک اسید همراه با ژلاتین یا پلی وینیل پیرولیدون^۲ به عنوان پایدار کننده‌های کلئیدی نیز مورد ارزیابی قرار گرفتند [۱۱].

اسکوربیک اسید به عنوان یک کاهنده کارآمد برای یون نقره و ژلاتین به عنوان یک پایدار کننده خوب کلئیدی برای جلوگیری از پیوستگی نانوذرات و برای کنترل اندازه ذرات مطالعه شده است. کاهش درجای یون‌های نقره توسط معرف کاهنده - کی لیت دهنده تری اتانول آمین^۳ گزارش شده که ذرات کروی کوچک با میانگین اندازه ۸/۵ نانومتر تولید می‌کند [۱۲].

کاهش نمک‌های طلا با جریان گاز هیدروژن بر روی ماتریس سلولز گزارش شده است [۱۳]. در این روش نانوذرات با ابعاد متوسط حدود ۲ نانومتر تولید می‌شود. در یک روش تک مرحله‌ای، در محیط آبی، پلی (اتیلن ایمین) (PEI)^۴ به عنوان معرف کاهنده و پیوند دهنده ماکرومولکول مورد استفاده قرار گرفت [۱۴]. در این مورد ضخامت پوشش طلای اطراف الیاف سلولز را می‌توان با افزودن هالیدهای مختلف تنظیم نمود (شکل ۱).



شکل ۱: طرح شماتیک تشکیل نانوکامپوزیت‌های سلولز باکتریایی/طلا با استفاده از پلی الکترولیت (PEI) [۱۴]

۲-۴- کاهش نمک‌های فلزی توسط گروه‌های کاهنده سلولز

یک مسیر جایگزین برای آماده سازی درجای نانوکامپوزیت‌های سلولزی استفاده از گروه‌های کاهنده سلولز است که به طور همزمان می‌تواند نانوذرات را داخل شبکه الیاف به دام اندازد. در این فرایند مواد شیمیایی خارجی به واکنش اضافه نمی‌شوند، از این رو از آلودگی‌های احتمالی که ممکن است در بعضی از کاربردها مانند فرایند کاتالیزگری دخالت داشته باشند اجتناب می‌شود این روش یک رویکرد سبز برای سنتز انواع نانوذرات فلزی در ماتریس سلولز است که در آن هیچ عامل کاهنده یا پایدارکننده‌های کلئیدی استفاده نمی‌شود. استفاده از الیاف‌های سلولز باکتریایی برای تولید نانو ساختارهای نقره و طلا گزارش شده است [۱۵].

¹ Vegetable cellulose (VC)

² Polyvinylpyrrolidone (PVP)

³ Triethanolamine (TEA)

⁴ Polyethylenimine (PEI)

نهایی، کنترل کامل اندازه نانوذرات و مورفولوژی اشاره کرد که معمولاً منجر به تجمع کمتر نانوذرات تولید شده می‌شوند. الیاف سلولزی که در آب پخش می‌شوند، به دلیل حضور اجزای یونیزه‌کننده مانند گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل ناشی از فرایند شیمیایی یا از پلی ساکاریدهای جزئی، در گستره pH (۲-۱۰) دارای بار منفی هستند [۲۱].

رسوب نانوذرات طلا [۲۲] بر روی الیاف سلولز با تست‌های پیشین الیاف با استفاده از چند لایه پلی (دی آلایل دی متیل آمونیوم کلرید) (polyDADMAC)^۲، پلی (سدیم ۴-استیرن سولفونات) و دوباره (polyDADMAC) به دست آمد.

نمونه دیگری از فرایند مونتاژ الکترواستاتیک بر مبنای اصلاح شیمیایی سلولز با (۲،۳-اپوکسی پروپیل) تری متیل آمونیوم کلرید^۳ [۲۳] انجام گرفت. این روش امکان پیوند پیش ماده‌های سلولزی با یون‌های آمونیوم مثبت را می‌دهد که به ویژه برای اتصال نانوذرات فلزی با سطوح با بار منفی مفید هستند.

۲-۷- روش‌های دیگر

اصلاح ترکیب شیمیایی سلولز برای تولید انواع نانوکامپوزیت‌های سلولز/فلز انجام می‌شود. در این زمینه، از مشتقات سلولز معمولی مانند کربوکسی متیل سلولز، سلولز استات و هیدروکسی پروپیل سلولز استفاده شده است [۲۴، ۲۵]. رادیکال ۶،۶،۲،۲-تترامتیل پای پیریدین-۱-اکسی^۴ (TEMPO) برای اکسایش گزینشی گروه‌های هیدروکسیل اولیه C6 سلولز و در نتیجه اسیدهای پلی اورونیک مربوطه [۲۶] مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این زمینه، BC به عنوان یک قالب کارآمد با گروه‌های کربوکسیلات سطح استفاده می‌شود که یون‌های فلزی را به وسیله واکنش تبادل یونی به دام می‌اندازد. کاهش متوالی کاتیون‌ها در سطوح نانوفیبرها ناشی از نانوذرات فلزی با توزیع اندازه ذرات کوچک است. اصلاح سطح شیمیایی گروه‌های هیدروکسیل به گروه‌های آمین که به عنوان مکان‌های کوئوردینه انتخابی عمل می‌کنند [۲۷] و استفاده از سلولز با برچسب تیول با استفاده از جذب شیمیایی خودبخودی [۲۸] اثبات شده است.

در آخر، اتصال شیمیایی نانوذرات روی سطح الیاف، تخریب ذرات را محدود می‌نماید و طول عمر مواد هیبریدی بدست آمده افزایش می‌یابد. تولید نانوسیم‌های فلزی با اندازه کنترل شده با استفاده از نانوکریستال‌های سلولز به عنوان قالب‌های بیولوژیکی گزارش شده است [۲۹]. در این روش نانوسیم‌های طلا با اندازه‌های متغیر طراحی می‌شوند که خواص منحصر به فرد نوری را با کنترل ضخامت پوسته‌های طلا نشان می‌دهند. در یک روش دیگر تابش

این استراتژی برای انواع دیگر مواد زیستی نیز گزارش شده است، از این رو نانوذرات نقره با استفاده از کاهش نمک نقره (I) در حضور الیاف پنبه تهیه شده است. ماندگاری شستشوی این نانو کامپوزیت‌ها و مقادیر کم نانوذرات نقره مورد نیاز، این روش را تبدیل به جایگزینی برای تولید پارچه‌های سلولزی می‌کند. همچنین سلولز باکتریایی و سلولز متخلخل می‌توانند به عنوان کاهنده و پایدارکننده برای نانوذرات فلزی با استفاده از روش هیدروترمال استفاده شوند [۱۶]. در زمینه علم کامپوزیت، مایعات یونی به دلیل قابلیت آن‌ها در حل کردن پلیمرهای زیستی مثل سلولز، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. این موضوع در تشکیل نانوکامپوزیت‌های سلولز/طلا نشان داده شده است [۱۷]. استفاده ترکیبی از سلولز و مایع یونی باعث کنترل شکل نانوذرات در فرایند بازیابی مایع یونی پس از کاهش فلز می‌گردد. استفاده از الیاف‌های کرافت سفید نشده دارای مزیت محدود کردن اشباع فلزی به علت وابستگی شیمیایی بین نانوذرات و ماده است. در این مورد نانوذرات به طور مستقیم بر روی سطوح الیاف VC به وسیله یک واکنش اکسایش-کاهش با لیگنین تشکیل می‌شوند. این مورد در الیاف‌هایی که حاوی لیگنین نبودند مشاهده نشد [۱۸].

۲-۵- رشد فلزی القا شده با تابش‌دهی نور

کاهش درجا با استفاده از تابش‌دهی ماوراء بنفش، یک روش ساده برای تولید نانوذرات فلزی بر روی سطح الیاف سلولز است. آماده‌سازی نانوکامپوزیت‌ها با استفاده از فعال‌سازی سطح سلولز توسط فوتون‌ها صورت می‌گیرد و به دنبال آن کاهش شیمیایی نمک‌های فلزی رخ می‌دهد. مکانیسم احتمالی بر پایه تعداد محل‌های کاهنده در سطح الیاف سلولز است که توسط فوتون‌های ماوراء بنفش فعال می‌شوند [۱۹].

نقش فعال انتهای کاهنده زنجیرهای سلولزی در این مکانیسم با به‌کارگیری الیاف سلولزی که در آن این گروه‌ها حذف شده‌اند نشان داده شد. نتایج نشان داد که نانوذرات فلزی تشکیل شده‌اند [۱۵].

برای نانوکامپوزیت‌های سلولز/نقره [۱۵، ۱۹] رابطه شدت نور ماوراء بنفش و زمان تابش‌دهی به عنوان پارامترهای مهم برای کنترل مقدار نقره و توزیع آن‌ها در کامپوزیت نهایی نشان داده شده است. نانوذرات فلزی تشکیل شده توسط این روش با تمایل به پوشش الیاف سلولزی، با گرایش به تجمع در طی زمان‌های طولانی تابش‌دهی ماوراء بنفش، در نهایت منجر به ایجاد نانوذرات با مورفولوژی متغیر می‌شوند.

۲-۶- مونتاژ الکترواستاتیک

مونتاژ الکترواستاتیک نانوذرات براساس جذب متوالی گونه‌های با بار مخالف بر روی یک پیش‌ماده جامد است که اغلب توسط پلیمرهای یونیزه‌کننده صورت می‌گیرد [۲۰].

این روش نسبت به روش‌های دیگر فوایدی دارد که از آن جمله می‌توان به کنترل بهتر محتوای معدنی در نانوکامپوزیت‌های

^۲ Poly (diallyldimethylammonium chloride) (polyDADMAC)

^۳ Poly (sodium 4-styrenesulfonate) (PSS)

^۴ (2,3-epoxypropyl) trimethylammonium chloride (EPTAC)

^۵ 2,2,6,6-tetra- methylpyperidine-1-oxy radical (TEMPO)

دارد و این موضوع نشان می‌دهد که از نانوکامپوزیت می‌توان به عنوان جاذب برای جداسازی روغن از آب استفاده نمود [۳۶]. علاوه بر تیتانیم دی اکسید، فلزات گرانبها نیز به عنوان کاتالیزگر مورد استفاده قرار می‌گیرند. نانو کامپوزیت‌های نانوسلولز/نانوذرات فلز اغلب به‌وسیله کاهش نمک‌های فلزی در حضور نانوسلولز تولید می‌شوند. عوامل کاهنده شامل ترکیبات مختلفی نظیر H_2 ، سدیم بورو هیدرید و $Na_3citrate$ یا گروه‌های هیدروکسیل نانوسلولز می‌شوند. سرتیو^۲ و همکارانش ترکیب $PdCl_2$ و نانوسلولز را در معرض فشار H_2 به مدت دو ساعت قرار دادند. Pd^{2+} به نانوذرات پالادیم کاهش یافت که دارای اندازه متوسط $3/6 \pm 0/8$ نانومتر بود. فنول به خوبی به‌وسیله هیدروژناسیون کاتالیزی این نانوکامپوزیت به سیکلو هگزانون تبدیل گردید. این واکنش در زمانی که نانوذرات پالادیم در غیاب نانوسلولز سنتز شوند، رخ نمی‌دهد. در نتیجه به کاهش این نانوذرات و عدم انجام واکنش‌های سطحی در غیاب نانوسلولز مرتبط است. همچنین MFC‌های اکسید شده با TEMPO برای کمک به تولید نانوذرات طلا پراکنده مورد استفاده قرار گرفتند. در این سنتز، سطح MFC دارای Au^{3+} به‌وسیله سدیم بورو هیدرید در دمای اتاق برای تولید نانوذرات پراکنده کاهش یافت. نتایج TEM نشان داد که بلورهای نانوذرات طلا با قطر یکسان ۵ نانومتر در طول الیاف‌ها به خوبی پراکنده شدند. نانوکامپوزیت نانوذرات طلا/MFC در مقایسه با کامپوزیت سلولز و محلول نانوذرات طلا، دارای طیف باریک‌تری از جذب ماوراء بنفش است و این موضوع نشان می‌دهد که این نانوکامپوزیت دارای آگلومرهای کمتری از نانوذرات طلا است. گروه‌های هیدروکسیل MFC به عنوان پایدارکننده نانوذرات طلا عمل می‌کنند و از تشکیل آگلومرهای بزرگ جلوگیری می‌کنند. نانوکامپوزیت‌های مذکور عملکرد کاتالیزی بسیار خوبی را برای تجزیه ۴- نیترو فنول نشان دادند. ترکیب‌های نیترو آروماتیک مواد آلی سمی هستند که در فرایند تولید سموم کشاورزی، رنگ‌ها و فرآورده‌های دارویی ایجاد می‌شوند. به عنوان مثال ۴- نیترو فنول به عنوان ترکیب مدل برای ارزیابی عملکرد کاتالیزگری نانوذرات فلز مورد استفاده قرار می‌گیرد. تعداد نانوکامپوزیت‌های نانوذرات طلا/MFC ۸۴۰ بار بیشتر از کامپوزیت‌های نانوذرات طلا/ پلیمر است. و^۳ و همکارانش یک روش سبز را برای سنتز نانوکامپوزیت‌های نانوذرات طلا/ نانوسلولز ارائه کردند. در این سنتز در دمای اتاق، Au^{3+} به وسیله گروه‌های هیدروکسیل نانوسلولز با قطر متوسط ۳۰ نانومتر کاهش یافت. نانوذرات طلا طبق نتایج TEM به صورت پراکنده توزیع شدند و در طول الیاف نانوسلولز رشد نکردند. نانوکامپوزیت‌های بدست آمده عملکرد موثر سه برابری نسبت به نانوذرات طلا بدون بستر برای تجزیه کاتالیزی ۴- نیترو فنول نشان دادند و دلیل آن پراکندگی بیشتر نانوذرات طلا بود. آرتسو^۴ و همکارانش عملکرد کاتالیزی

مایکروویو به عنوان یک روش کارآمد برای آماده‌سازی سلولز/نانوکامپوزیت‌های فلزی مورد استفاده قرار گرفت [۳۰]. در این مطالعه، سلولز در یک مخلوط لیتیم کلرید/ N,N -دی متیل استامید^۱ و آسکوربیک اسید برای توزیع همگن نانوذرات نقره در ماتریس سلولز آزمایش شدند. اخیراً همان گروه، استفاده از اتیلن گلیکول به عنوان حلال، معرف کاهنده و جاذب مایکروویو بدون کاهنده اضافی را گزارش کرده‌اند [۳۱]. تشکیل خودبخودی تک مرحله‌ای نانوذرات نقره و رسوب سلولز به دلیل ویژگی‌های گرمایش حجمی سریع، سرعت بالای واکنش، زمان کوتاه واکنش، افزایش گزینش‌پذیری واکنش و صرفه‌جویی در انرژی یک روش مناسب است [۳۰، ۳۲]. یک روش مشابه در یک فرایند تک مرحله‌ای برای تولید نانوکامپوزیت‌های سلولز/نقره به کار گرفته شد، اما در این مورد ماتریس سلولز به عنوان عامل کاهنده و پایدارکننده درسوسپانسیون‌های آبی استفاده شد [۳۳].

۳- کاربرد نانوکامپوزیت‌های سلولزی و ترکیبات معدنی

۳-۱- فیلترهای ضد میکروب

فیلترهای نانوالیاف الکتروریسی عملکرد بهتری (فیلتراسیون بهتر و افت فشار پایین‌تر) در تصفیه هوا و آب آشامیدنی نسبت به فیلترهای پلیمری سنتی نشان داده‌اند. در برخی از آخرین پژوهش‌های انجام گرفته، فیلترهای نانوسلولزی ظرفیت از بین‌بردن ویروس در سطح بهترین فیلترهای صنعتی را نشان داده‌اند. یکی از بزرگترین چالش‌ها در کاربرد غشای فیلتر در آب، جرم‌های سطحی است. اضافه شدن مواد ضد میکروبی مانند نانوذرات نقره به غشای فیلتر می‌تواند از رشد فیلم‌های زیستی و عمر طولانی فیلتر جلوگیری نماید. مواد ضد میکروب چیتوسانی برای تصفیه و ذخیره آب آشامیدنی توصیه شده‌اند. نانوسلولزها در مقایسه با توده‌های سلولزی و دیگر پلیمرها دارای ظرفیت جذب همگن بیشتری از نانوذرات نقره به دلیل افزایش نسبت سطح به حجم آن‌ها می‌باشند، این امر موجب افزایش خواص ضد میکروبی آن‌ها می‌گردد. علاوه بر این با بهبود سطح نانوسلولز، ظرفیت آن برای تثبیت نانوذرات افزایش می‌یابد و در پی آن خطرات ناشی از نشت آن‌ها کاهش می‌یابد [۳۴].

۳-۲- کاتالیزگر

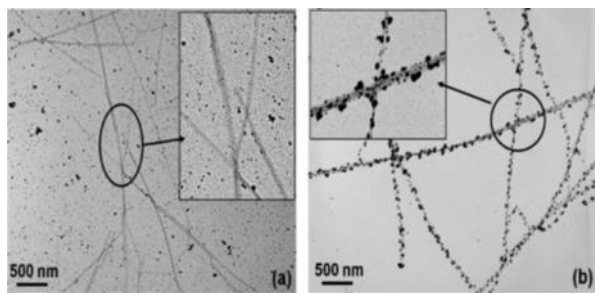
از بین بردن آلاینده‌های آبی به‌وسیله تجزیه کاتالیزگری آن‌ها یکی از کاربردهای در حال رشد نانو کامپوزیت‌های سلولزی محسوب می‌شود. دو طبقه‌بندی اصلی برای نانوذرات مهمان جهت کاربردهای کاتالیزگری وجود دارد: ۱. فوتوکاتالیست‌ها مانند تیتانیم دی اکسید ۲. فلزات گرانبها (Au, Ag, Pt و غیره). نانوسلولز برای استفاده به عنوان کاتالیزگر می‌تواند مانع تجمع نانوذرات شود [۳۵]. نانوکامپوزیت به دلیل سبکی و ماهیت آبگریزی فوق‌العاده آئروژل MFC با پوشش تیتانیم دی اکسید، قابلیت معلق ماندن در آب و جذب حلال‌های آلی مختلف را

² Cirtiu

³ Wu

⁴ Azetsu

¹ N,N-dimethylacetamide (DMAc)



شکل ۲: تصویر TEM سنتز نانوذرات نقره روی بستر نانوسلولز بدون (a) CTAB با (b) CTAB [۴۰a].

۳-۳- سنسورهای آلایندگی

نانوکامپوزیت‌های نانوسلولز/AuNP به عنوان سنسورهای زیستی مورد استفاده بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است. برخی از این مطالعات از خاصیت رسانایی نانوذرات طلا و سازگاری زیستی سلولز باکتریایی به وسیله تثبیت نانوکامپوزیت در یک الکتروود برای شناسایی الکتروشیمیایی مواد استفاده کرده‌اند [۴۱،۴۲].

ژانگ^۲ و همکارانش نانوکامپوزیت‌های سلولز باکتریایی/نانوذرات طلا را سنتز کردند و از آنها به عنوان سنسورهایی برای شناسایی هیدروژن پراکسید و گلوکز استفاده نمودند [۴۲]. ابتدا هیدروژل‌های سلولز باکتریایی به وسیله روش فراصوت در آب توزیع شدند و سپس H₂O₂ و H₂SO₄ به این محلول اضافه شدند. این ترکیب در دمای ۶۰ درجه نگهداری شد و نانوذرات طلا بر روی سطح نانو سلولز به همراه پلی اتیلن ایمین که هر دو به عنوان عامل رابط و کاهنده عمل کردند، تشکیل شدند. با اضافه کردن هالیدهای مختلف به ترکیب، پوسته طلایی روی سطح نانوسلولز تغییر یافت. طبق نتایج آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی، اضافه شدن کلرید یک پوشش یکنواخت و نرم از نانوذرات طلا با قطر ۹ نانومتر بر روی سطح سلولز باکتریایی ایجاد نمود. اضافه شدن برمید موجب ایجاد توده‌های بزرگتر نانوذرات طلا و پوشش بیشتر آن در سطح BC شد. اضافه شدن یدید موجب ایجاد ذرات طلای میکرونی و پوشش کمتر آن در سطح سلولز باکتریایی گردید. در بررسی دیگر، نانو کامپوزیت‌های AuNP/BC بر روی یک الکتروود شفاف کربنی (GCE) پوشش ایجاد کردند و سپس هورس رادیش پروکسیداز (HPR)، هموگلوبین (HB) و میوگلوبین (MB) در آن وارد گردید. با بدست آمدن AuNP/BC/HPR/GCE، AuNP/BC/HB/GCE و AuNP/BC/GCE مشخص گردید که این ترکیب‌ها سنسورهای مناسبی برای H₂O₂ با AuNP/BC/GCE هستند [۴۱]. در این میان ترکیب AuNP/BC/GCE پس از عملکرد دو آنزیم HPR و گلوکز اکسیداز (GOx) سنسور مناسبی برای گلوکز تشخیص داده شد.

طیف سنجی رامان سطحی تقویت شده (SERS^۳) از نانوذرات طلا و نقره بسیار مورد مطالعه قرار گرفته است. سنسورهای

نانوذرات دوفلزی طلا و پالادیم را روی بستر MFC‌های سلولزی اکسیده شده توسط TEMPO، مطالعه نمودند. کاتالیزگرهای پراکنده شده طلا، پالادیم و هیبرید آن‌ها با موفقیت در سطح MFC‌ها سنتز گردید و دلیل آن غلظت بالای گروه‌های کربوکسیل موجود در MFC‌ها بود. سدیم بورو هیدرید به عنوان عامل کاهنده و گروه‌های کربوکسیل برای تثبیت نانوذرات طلا عمل کردند. نانو کامپوزیت‌های MFC/نانوذرات مختلف بر اساس رفتار کاتالیزگری در کاهش ۴-نیتروفنول به ۴-آمینوفنول مورد مقایسه قرار گرفتند. تعداد واکنش‌های کاهش-کاتالیزی از تغییرات در جذب ۴۰۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. طبق یافته‌ها مشخص شد که نانوذرات طلا ۴ نانومتری که بر روی MFC‌ها تثبیت شده بودند، عملکرد کاتالیزی بهتری نسبت به دیگر مواد سنتزی و پلیمری نشان دادند. اما برای نانو کامپوزیت Au-Pd NP/MFC با نسبت ۳:۱، عملکرد کاتالیزی بهتری در کاهش ۴-نیتروفنول مشاهده گردید. این فرضیه نیز مطرح گردید که بهبود عملکرد کاتالیزی می‌تواند به آثار الکترونی لیگاند مرتبط باشد. این آثار موجب شتاب واکنش‌های کاتالیزی ناشی از برهمکنش‌های الکترونی بین نانوذرات دو فلزی نسبت به تک فلزی می‌شود [۳۷،۳۸].

علاوه بر تیتانیوم دی اکسید و نانوذرات فلزات گرانبها، نانوذرات مس اکسید را نیز می‌توان به عنوان کاتالیزگر مورد استفاده قرار داد. Cu²⁺ به وسیله سدیم بورو هیدرید در شرایط محیط کاهش یافته و نانوذرات مس اکسید در سطح نانوسلولز تشکیل شدند. نانو کامپوزیت تشکیل شده عملکرد بهتری در تجزیه ۴-نیتروفنول نسبت به نانوذرات مس اکسید بدون بستر و یا با بستر گرافنی نشان دادند و دلیل آن مساحت سطح بالاتر نانوسلولز و رسوب نانوذرات مس اکسید به وسیله گروه‌های هیدروکسیل بود. نانوذرات فلزی به صورت تصادفی در ماتریس متخلخل وارد شدند و پوشش سطحی آن‌ها بر روی نانوسلولز کم بود [۳۹]. پادالکار^۱ و همکارانش برای افزایش این پوشش استفاده از ستیل تری متیل آمونیوم برومید (CTAB) را در فرایند سنتز پیشنهاد کردند. CTAB به دلیل گروه‌های کاتیونی چهار اتمی آمونیوم خود که در سطح نانوذرات فلز جذب می‌گردد، می‌تواند با گروه‌های هیدروکسیل غنی از الکترون و گروه‌های آنیونی در سطح نانوسلولز واکنش انجام دهد. نانوذرات در غیاب CTAB به جای سطح نانوسلولز، بیشتر به شبکه گرایش دارند (شکل ۲a)، درحالی‌که در حضور CTAB در طول فیبریل‌ها تشکیل شده‌اند (شکل ۲b) [۴۰]. استفاده از این کامپوزیت در کاهش ۴-نیتروفنول گزارش شده است [۴۰b].

² Zhang

³ Surface-enhanced Raman spectroscopy

¹ Padalkar

از روش اعمال لایه به لایه (LBL) توسط PDDA^۴ و PSS^۵ سنتز گردید. این آزمایش نشان داد که می توان خواص نوری نانوکامپوزیت های AuNP/BC را به وسیله پوشش نانوذرات طلا با SiO₂ با تغییر ترکیب لایه های جمع شده با غشاهای سلولز باکتریایی/ نانوذرات طلا و Au-SiO₂ NP/BC تغییر داد. یکی از کاربردهای مناسب این نانوکامپوزیت، بیوسنسور پوستره - هسته کاغذی آن است که دارای پایداری نوری و شیمیایی طولانی مدت می باشد [۴۵].

نانوکامپوزیت های سلولز باکتریایی/ نانوذرات طلا همچنین به عنوان پلتفرمی برای تثبیت آنزیم استفاده شده اند. ابتدا نانوذرات طلا بر روی سطح NCC با کاهش HAuCl₄ توسط سدیم بورو هیدرید تشکیل شدند. سپس تیوکتیک اسید (Thc) با زنجیره SH و COOH به سطح نانوذرات طلا متصل شد و گروه های کربوکسیلیک اسید آن به وسیله EDC^۶ و NHS^۷ فعال گردید. در نهایت گروه های آمینو آنزیم GGTase^۸ با پیوند کووالانسی به گروه های اسید هیدروکسیل فعال بر روی نانوکامپوزیت ها متصل شدند. ظرفیت پیوند GGTase بر روی نانوکامپوزیت های AuNP/NCC ۱۶۵ mg g⁻¹ و NCC بر روی ماتریس نشان دهنده فعالیت بیوکاتالیتیک مشخصی بود. مقدار بارگذاری بالای آنزیم ها بر روی این نانوکامپوزیت نشان دهنده آن است که می توان از آن برای ساخت بیوسنسورهای آنزیمی استفاده نمود [۴۶].

۳-۴- کاربردهای انرژی

نانوکامپوزیت های نانوسلولزی قابلیت استفاده در تولید پیل سوختی، سلول خورشیدی و باتری یون- لیتیم را نیز دارند. پیل های سوختی قابلیت تبدیل انرژی شیمیایی به الکتریسته را دارند. سوخت (معمولاً گاز هیدروژن) به صورت کاتالیزگری در آند و اکسیژن در کاتد اکسید می شود و به H₂O تبدیل می شود. الکترون ها با گردش خارجی از آند به کاتد جریان می یابند. نانوسلولز باکتریایی یک پیش ماده مناسب برای میزبانی تعداد زیادی از کاتالیزگرهای آندی در اندازه نانو است. وقتی یک غشای آن در محلول ۵ میلی متری آمونیوم هگزاکلرو پالاتات غرق گردید، نانوذرات پالادیم در غشا ته نشین شدند. اما خواباندن سلولز گیاهی در محلول هگزاکلرو پالاتات منجر به ته نشینی نشد. AFM نشان داد که سلولز گیاهی دارای یک ساختار الیافی با بافتی پیچیده و منظم است، درحالی که نانوسلولز باکتریایی، الیاف هایی با ساختاری تونلی و بافت های آزادتر دارد. ته نشینی نانوذرات پالادیم در نانوسلولز باکتریایی به دسترسی به گروه های کاهنده در ساختارهای آزادتر آنها نسبت داده شده است. یک غشای BC خالص که بین نانوکامپوزیت های PdNP/BC

زیستی که بر اساس این تکنیک ایجاد شده اند، در پاتوژن های آبی و آلاینده های آلی اعمال شده اند. اغلب استفاده از کلئیدهای نانوذرات طلا و نقره در دنیای واقعی امری ناممکن است. برای حل این مشکل از پیش ماده انعطاف پذیر SERS نظیر کاغذ استفاده می شود. نانوسلولز این قابلیت را دارد که کاغذها یا فیلم هایی را ایجاد کند که میزبان نانوذرات فعال- SERS باشند، اما عملکرد نانوکامپوزیت های نانوذرات طلا/ نانوسلولز یا نانوذرات نقره/ نانوسلولز به عنوان پیش ماده های SERS در مطالعات اندکی ارائه شده است [۴۳، ۴۴].

مارکوس^۱ و همکارانش یک نانوکامپوزیت سلولز باکتریایی/ نانوذرات طلا را به وسیله کاهش درجای Ag⁺ به وسیله Na₃citrate در ماتریس نانوسلولز باکتریایی سنتز کردند. ماده تولید شده می تواند اسید تیوسالیسیلیک و دی تیو پیریدین را در غلظت کمتر از ۱۰^{-۴} M شناسایی نماید. علاوه بر این، طیف های SERS از سه آمینو اسید فنیل آلانین، گلوتامین و هیستیدین با این پیش ماده بدست آمد [۴۴].

پارک^۲ و همکارانش نانوکامپوزیت های AuNP/BC را به عنوان پیش ماده جهت شناسایی مواد شیمیایی آلی ۴- فلوئورو بنزن تیول (4-FBT) و فنیل استیک اسید (PAA) سنتز کردند. برای این کاربرد، HAuCl₄ بوسیله گروه های هیدروکسیل سلولز باکتریایی در ۳۷۳ K برای تشکیل نانو ذرات طلا در روزنه های ساختار لایه ای هیدروژل سلولز باکتریایی کاهش یافت. با خشک شدن هیدروژل، فاصله میان لایه های مجاور هیدروژل و نانوذرات طلا متصل شده به میزان قابل توجهی کاهش یافت و سپس نقاط SERS ایجاد گردید. با استفاده از این روش، غلظت های پایین فنیل استیک اسید (۱۰^{-۷} M) شناسایی شد. نکته جالب در مورد 4-FBT که دارای ارتباط نزدیکی با نانوذرات طلا است، غلظت بالای آن می باشد (۱۰^{-۵} M) این روش از ساختار سه بعدی BC بهره می برد. تغییر شکل ناشی از خشک کردن سه بعدی نانو کامپوزیت های سلولز باکتریایی/ نانوذرات طلا در مقایسه با پیش ماده های دو بعدی SERS نقاط قابل توجهی را در جهت عمودی ایجاد می کند و باعث ایجاد سیگنال های رامان بیشتری می گردد [۴۳].

نانوذرات طلا این قابلیت را دارند که علاوه بر استفاده مستقیم در بیوسنسورها، کارکردهای دیگری را در راستای اهداف مختلف داشته باشند. پینتو^۳ و همکارانش نانوذرات طلا را بر روی سلولز باکتریایی، از طریق کاهش کمپلکس BC-Au³⁺ با Na₃citrate مورد مطالعه قرار دادند. برای جداسازی میان نانوذرات طلا، یک پوشش یکنواخت SiO₂ بر روی نانوذرات طلا ایجاد گردید. آنها به وسیله این روش توانستند ضخامت پوستره SiO₂ بر روی نانوذرات طلا را از ۱۵ به ۱۰۰ نانومتر برسانند که در تصاویر TEM قابل مشاهده بود. غشاهای سلولز باکتریایی که با نانوذرات طلا یا Au-SiO₂ NP ترکیب شده اند، سپس با استفاده

⁴ poly(diallyldimethylammonium chloride)

⁵ poly(sodium 4-styrenesulfonate)

⁶ 1-ethyl-3-[3-(dimethylamino)propyl]carbodiimide

⁷ N-hydroxysulfosuccinimide

⁸ cyclodextrin glycosyl transferase

¹ Marques

² Park

³ Pinto

هو^۳ و همکارانش یک کاغذ نانوسلولز/CNT با پوشش Si (نانوکاغذ-Si) را به عنوان الکترود LIB تولید کردند. ابتدا کاغذ نانوسلولز/CNT با روش خشک کردن انجمادی هیدروژل نانوسلولز/CNT به طور پکنواخت آماده سازی شد. افزایش CNT باعث رسانایی الکتریکی بالای نانوکامپوزیت شد. سپس یک لایه نازک Si روی کاغذ نانوسلولز/CNT با روش تقویت کننده پلاسمایی CVD (PECVD) پوشش داده شد. در نهایت سلول بوسیله نانو کاغذ-Si، فویل فلز Li و یک جداکننده غوطه ور در الکترولیت (LiPF₆) در اتیلن کربنات و دی اتیل کربنات ساخته شد. نانو کاغذ-Si بدست آمده، ظرفیت پایدار ۱۲۰۰ mA h g⁻¹ پس از ۱۰۰ چرخه شارژ/تخلیه را نشان داد و این مقدار سه برابر ظرفیت محاسبه شده آند گرافیتی است. پایداری بالای نانو کاغذ-Si را می توان به ساختار انعطاف پذیر و بسیار متخلخل کاغذ نانو سلولز/CNT نسبت داد که فضای کافی را برای لایه Si در طی واکنش لیتیومی ایجاد می کند [۵۰].

لیون مارک^۴ و همکارانش الکترودهای MFC و جداساز را در یک کاغذ قرار دادند تا بتوانند یک سلول LIB انعطاف پذیر ایجاد نمایند [۵۱]. سلول با استفاده از فیلتر خلا متولی الکترودهای منفی (گرافیت+MFCs)، سوسپانسیون جداکننده (MFCs+SiO₂) و سوسپانسیون الکترود مثبت (MFCs+LiFePO₄) بر روی یک کاغذ صافی ساخته شد. سلول خشک شده دارای سه لایه چسبیده به هم با دو الکترود بیرون و جداکننده در وسط بود. باتری با کاغذ انعطاف پذیر بسیار قوی است و قابلیت های شارژ/تخلیه قابل قبولی را نشان داده است. در اینجا MFC ها به عنوان رابط عمل می کنند و ساختار قوی و انعطاف پذیری را برای سلول LIB ایجاد می نمایند. نانوسلولز علاوه بر استفاده در الکترود و جداساز قابلیت استفاده در الکترولیت ها به عنوان تقویت کننده را نیز دارا است [۵۲].

۴- نتیجه گیری

استفاده از نانوسلولز در ترکیبات برای گستره وسیعی از کاربردهای آینده در زمینه الکترونیک، دارویی، آرایشی و محصولات بیوپزشکی توجه زیادی از محققان را به خود جلب نموده است. این مواد در آکادمی و صنعت مورد بررسی قرار گرفته اند و تلاش ها در جهت ساخت نانوسلولز و استفاده از آن ها در مقیاس صنعتی هنوز ادامه دارد. روش های کنترل بهتر اندازه و توزیع فلز و دیگر نانوذرات در پیش ماده های نانوسلولزی و کاربردهای جدید آن از زمینه های جذاب در پژوهش است.

ترکیب نانوذرات فلزی و انواع متمایز ماتریس سلولز از خواص هر دو ترکیب سود می برد و ممکن است به دلیل آثار متقابل خواص مشترکی را نشان دهند. علاوه بر ماهیت اجزا در نانوکامپوزیت نهایی، عملکرد مواد به روش های مورد استفاده در تولید آن ها وابسته است. همچنین حجم نانوذرات در کاربردهای مختلف نانوکامپوزیت ها حائز اهمیت است. اضافه کردن مواد غیر آلی به

ساندویچ شده است، به عنوان شبیه ساز الکترود غشاء (MEA) در یک سلول سوختی مورد استفاده قرار گرفت. ضخامت MEA برابر با ۱۵۰ μm و غلظت پالادیوم در غشاهای آند و کاتد برابر با ۰/۴ mg cm⁻² بود (وزن خالص). هیدروژن وارد شده در آند سلولز باکتریایی/ نانوذرات پالادیم اکسید شده و حداکثر جریانی در حدود ۰/۲۶ mA شناسایی گردید، که نشان می دهد این نانو کامپوزیت قابلیت استفاده در ابزارهای تبدیل انرژی را دارا است. این غشای سلولز باکتریایی/ نانوذرات پالادیم نشان دهنده مزیت های آن نسبت به دیگر غشاهای پلی الکترولیت به دلیل پایداری حرارتی بیشتر و انتقال گاز کمتر است [۴۷].

سلول های خورشیدی قابلیت تبدیل انرژی خورشیدی به الکتریسته را دارند. از آنجایی که کاغذ نانوسلولز شفاف، نرم و از جهت مکانیکی قدرتمند است، یکی از پیش ماده های مهم در استفاده به عنوان سلول خورشیدی به شمار می رود. هو^۱ و همکارانش بر اساس کاغذ شفاف نانوسلولز یک سلول خورشیدی طراحی کردند. لایه ایندیوم تین اکسید (ITO) با کاغذ نانوسلولز به وسیله تابش رادیویی مگنترون متشکل از ۹۰ درصد In₂O₃ و ۱۰ درصد SnO₂ پوشش داده شد. کاغذ شفاف پس از پوشش به حالت نیمه شفاف در آمد. سپس کاغذ با پوشش ITO با استفاده از پلی (۳-هگزیل تیوفن) (P₃HT) و فنیل - C₆₁ بوتیریک اسید متیل استر (PCBM) به عنوان لایه جذب کننده، ترکیب گردید. کاغذ نانویی شفاف مسیر عبور نور در لایه جذب را افزایش داد و در نتیجه نور خورشید بیشتری جذب گردید. سلول خورشیدی تولید شده بهره وری انتقال انرژی به میزان ۰/۴ درصد را نشان داد که این میزان کاربردهای فوتوولتائیک کاغذ نانوسلولزی را نشان داد. البته از آنجایی که مقاومت ورقه ITO بر روی کاغذ نانو ۵۰ تا ۱۰۰ بار بیشتر از این ورقه بر روی شیشه است، جریان گردشی کوتاه J_{sc} و مجموع بهره وری تبدیل قدرت (PCE) برای سلول خورشیدی نانو کاغذی کمتر از سلول خورشیدی شیشه ای بود [۴۸].

نانوسلولزها علاوه بر سلول های سوختی و خورشیدی قابلیت استفاده در باتری های یون- لیتیم را نیز دارند (LIB). این باتری ها در ابزارهای شارژی کاربرد دارند و در محصولات الکترونیکی به طور گسترده مورد استفاده قرار می گیرند. کاغذ نانوسلولز امکان طراحی LIB هایی نازک، انعطاف پذیر و کارآمد را فراهم کرده است. LIB های سلولزی در مقاله جابور^۲ و همکارانش تشریح شده است [۴۹]. جابور و همکارانش یک آند MFC LIB/ گرافیت با خشک کردن در خلا در ۳۱۳ K طراحی نمودند. سلول علاوه بر آند MFC/ گرافیت دارای یک کاتد فویل Li و LiPF₆ اتیلن کربنات و دی اتیل کربنات به عنوان الکترولیت است. آند MFC LIB/ گرافیت خاصیت شارژ شدن به مانند گرافیت/ پلی (وینیلیدین فلورید) (PVdf) و پایداری خوبی را نشان داد، که این موضوع نیز قابلیت جایگزینی MFC های پایدار به جای PVdf را در تولید آند LIB نشان داد [۴۹].

³ Hu

⁴ Leihonmarck

¹ HU

² Jabbour

[20] E. Hubsch, V. Ball, B. Senger, G. Decher, J. C. Voegel, P. Schaaf, *Langmuir*, 20(5), 1980-1985, (2004).

[21] J. C. Roberts, *Paper Chemistry*. Second edition. London : Blackie Academic & Professional. (1996).

[22] V. Ribitsch, K. Stana-Kleinschek, S. Jeler, *Colloid Polym. Sci.*, 274(4), 388-394, (1996).

[23] H. Dong, J. P. Hinestroza, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 1(4), 797-803, (2009).

[24] J. Song, N. L. Birbach, J. P. Hinestroza, *Cellulose*, 19(2), 411-424, (2012).

[25] E. S. Abdel-Halim, S. S. Al-Deyab, *Carbohydr. Polym.*, 86(4), 1615-1622, (2011).

[26] S. Ifuku, M. Tsuji, M. Morimoto, H. Saimoto, H. Yano, *Biomacromolecules*, 10(9), 2714-2717, (2009).

[27] S. Boufi, A. M. Ferraria, A. M. Botelho do Rego, N. Battaglini, F. Herbst, M. R. Vilar, *Carbohydr. Polym.*, 86(4), 1586-1594, (2011).

[28] S. Yokota, T. Kitaoka, M. Opietnik, T. Rosenau, H. Wariishi, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 47(51), 9866-9869, 2008.

[29] S. Gruber, R. N. K. Taylor, H. Scheel, P. Greil, C. Zollfrank, *Mater. Chem. Phys.*, 129(1-2), 19-22, (2011).

[30] S. M. Li, N. Jia, J. F. Zhu, M. G. Ma, F. Xu, B. Wang, R. C. Sun, *Carbohydr. Polym.*, 83(2), 422-429, (2011).

[31] S. M. Li, N. Jia, M. G. Ma, Z. Zhang, Q. H. Liu, R. C. Sun, *Carbohydr. Polym.*, 86(2), 441-447, (2011).

[32] M. N. Nadagouda, T. F. Speth, R. S. Varma, *Acc. Chem. Res.*, 44(7), 469-478, (2011).

[33] A. R. Silva, G. Unali, *Nanotechnology*, 22(31), 315605, (2011).

[34] a) H. Dong, J. F. Snyder, D. T. Tran, J. L. Leadore, *Carbohydr. Polym.*, 95(2), 760-767, (2013). b) H.-L. Nguyen, Y. K. Jo, M. Cha, Y. J. Cha, D. K. Yoon, N. D. Sanandiya, E. Prajatelista, D. X. Oh, D. S. Hwang, *Polymers*, 8, 102-115, (2016).

[35] C. Lu, Z. Zhou, G. Yuan, R. Xiong, X. Zhang, *Environ. Sci.: Nano*, 1(1), 71-79, (2014).

[36] J. T. Korhonen, M. Kettunen, R. H. Ras, O. Ikkala, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 3(6), 1813-1816, (2011).

[37] C. M. Cirtiu, A. F. Dunlop-Brière, A. Moores, *Green Chem.*, 13(2), 288-291, (2011).

[38] H. Koga, E. Tokunaga, M. Hidaka, Y. Umemura, T. Saito, A. Isogai, T. Kitaoka, *Chem. Commun.*, 46(45), 8567-8569, (2010).

[39] Z. Zhou, C. Lu, X. Wu, X. Zhang, *RSC Adv.*, 3(48), 26066-26073, (2013).

[40] a) S. Padalkar, J. Capadona, S. J. Rowan, C. Weder, Y. H. Won, L. A. Stanciu, R. J. Moon, *Langmuir*, 26(11), 8497-8502, (2010). b) X. An, Y. Long, Y. Ni, *Carbohydr. Polym.*, 156, 253-258, (2017).

ماتریس نانوسلولز می تواند پایداری آن را تحت تاثیر قرار دهد. بنابراین پژوهش ها باید در راستای افزایش طول عمر و یا بازتولید نانوکامپوزیت هایی پایدار انجام گیرد. از آنجایی که تلاش های رو به رشدی برای تولید مواد ارزان و بی خطر برای محیط زیست صورت گرفته است. استفاده از نانوکامپوزیت های سلولزی به حوزه های رقابتی تبدیل شده اند.

۵- منابع

[1] I. Siró, D. Plackett, *Cellulose*, 17(3), 459-494, (2010).

[2] S. P. Lin, I. L. Calvar, J. M. Catchmark, J. R. Liu, A. Demirci, K. C. Cheng, *Cellulose*, 20(5), 2191-2219, (2013).

[3] A. C. Balazs, T. Emrick, T. P. Russell, *Science*, 314(5802), 1107-1110, (2006).

[4] T. A. Dankovich, D. G. Gray, *Environ. Sci. Technol.*, 45(5), 1992-1998, (2011).

[5] W. Ma, Y. Fang, J. Colloid Interface Sci., 303(1), 1-8, (2006).

[6] Y. H. Ngo, D. Li, G. P. Simon, G. Gamier, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 163(1), 23-38, (2011).

[7] T. Maneerung, S. Tokura, R. Rujiravanit, *Carbohydr. Polym.*, 72(1), 43-51, (2008).

[8] P. Dallas, V. K. Sharma, R. Zboril, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 166(1-2), 119-135, (2011).

[9] R. Tankhiwale, S. K. Bajpai, *Colloid Surf. B-Biointerfaces*, 69(2), 164-168, (2009).

[10] P. A. A. P. Marques, H. I. S. Nogueira, R. J. B. Pinto, C. P. Neto, T. Trindade, *J. Raman Spectrosc.*, 39(4), 439-443, (2008).

[11] D. Santa, L. C. Maria, A. L. C. Santos, P. C. Oliveira, H. S. Barud, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro, *Mater. Lett.*, 63(9-10), 797-799, (2009).

[12] H. S. Barud, C. Barrios, T. Regiani, R. F. C. Marques, M. Verelst, J. Dexpert-Ghys, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro, *Mater. Sci. Eng. C-Mater. Biol. Appl.*, 28(4), 515-518, (2008).

[13] T. Ishida, H. Watanabe, T. Bebeko, T. Akita, M. Haruta, *Appl. Catal. A-Gen.*, 377(1-2), 42-46, (2010).

[14] T. Zhang, W. Wang, D. Zhang, X. Zhang, Y. Ma, Y. Zhou, L. Qi, *Adv. Funct. Mater.*, 20(7), 1152-1160, (2010).

[15] R. J. B. Pinto, P. A. A. P. Marques, N. C. Pascoal, T. Trindade, S. Daina, P. Sadocco, *Acta Biomater.*, 5(6), 2279-2289, (2009).

[16] G. Yang, J. Xie, Y. Deng, Y. Bian, F. Hong, *Carbohydr. Polym.*, 87(4), 2482-2487, (2012).

[17] Z. Li, A. Friedrich, A. Taubert, *J. Mater. Chem.*, 18(9), 1008-1014, (2008).

[18] J. H. Johnston, T. Nilsson, *Mater. Sci.*, 47(3), 1103-1112, (2012).

[19] A. A. Omrani, N. Taghavinia, *Appl. Surf. Sci.*, 258(7), 2373-2377, (2012).



- [48] L. Hu, G. Zheng, J. Yao, N. Liu, B. Weil, M. Eskilsson, E. Karabulut, Z. Ruan, S. Fan, J. T. Bloking, *Energy Environ. Sci.*, 6(2), 513–518, (2013).
- [49] L. Jabbour, R. Bongiovanni, D. Chaussy, C. Gerbaldi, D. Beneventi, *Cellulose*, 20(4), 1523–1545, (2013).
- [50] L. Hu, N. Liu, M. Eskilsson, G. Zheng, J. McDonough, L. Wågberg, Y. Cui, *Nano Energy*, 2(1), 138–145, (2013).
- [51] S. Leijonmarck, A. Cornell, G. Lindbergh, L. Wågberg, *J. Mater. Chem. A*, 1(15), 4671–4677, (2013).
- [52] A. Chiappone, J. R. Nair, C. Gerbaldi, L. Jabbour, R. Bongiovanni, E. Zeno, D. Beneventi, N. Penazzi, *J. Power Sources*, 196(23), 10280–10288, (2011).
- [41] W. Wang, T. J. Zhang, D.W. Zhang, H. Y. Li, Y. R. Ma, L. M. Qi, Y. L. Zhou, X. X. Zhang, *Talanta*, 84(1), 71–77, (2011).
- [42] W. Wang, H. Y. Li, D. W. Zhang, J. Jiang, Y. R. Cui, S. Qiu, Y. L. Zhou, X. X. Zhang, *Electroanalysis*, 22(21), 2543–2550, (2010).
- [43] M. Park, H. Chang, D. H. Jeong, J. Hyun, *BioChip. J.*, 7(3), 234–241, (2013).
- [44] a) P. A. Marques, H. I. Nogueira, R. J. Pinto, C. P. Neto, T. Trindade, *J. Raman. Spectrosc.*, 39(4), 439–443, (2008). b) H. Golmohammadi, E. Morales-Narváez, T. Naghdi, A. Merkoçi, *Chem. Mater.*, 29 (13), 5426–5446, (2017).
- [45] R. J. Pinto, P. A. Marques, M. A. Martins, C. P. Neto, T. Trindade, *J. Colloid Interface Sci.*, 312(2), 506–512, (2007).
- [46] K. A. Mahmoud, K. B. Male, S. Hrapovic, J. H. Luong, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 1(7), 1383–1386, (2009).
- [47] B. R. Evans, H. M. O'Neill, V. P. Malyvanh, I. Lee, J. Woodward, *Biosens. Bioelectron.*, 18(7), 917–923, (2003).