

سنتز آئروژل نانو سلولز از ضایعات کشاورزی

سیده محبوبه حسینی¹، حسن ذکی دیزجی^{2*}، مهدی تقوی زاهد کلایی³،
علی اکبر بابایی⁴

1- دانشجوی دکتری بیوسیستم، گروه بیوسیستم، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز.

2- استادیار گروه بیوسیستم، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز.

3- استادیار گروه شیمی پلیمر، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز.

4- دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه جندی شاپور اهواز.

(تاریخ دریافت: 98/07/08 تاریخ پذیرش: 98/10/02)

چکیده

در این پژوهش فیبرهای سلولز از ضایعات حاصل از هرس نخیلات کشاورزی به کمک پیش تیمار قلیایی و رنگ بری استخراج شد و تحت پیش تیمار شیمیایی TEMPO و تیمار مکانیکی آسیاب ساچمه ای به نانو فیبر سلولزی تبدیل شد. سپس هیدروژل نانوسلولز به کمک خشک کن انجمادی خشک شد و آئروژل نانوسلولز حاصل شد. به منظور بررسی مورفولوژی و ساختار ظاهری فیبرها، نانوفیبرها و آئروژل های نانوسلولز از میکروسکوپ الکترونی FE-SEM استفاده شد. ساختار شیمیایی و گروه های عاملی آنها به وسیله طیف سنج FT-IR و شاخص کریستالین به کمک پراش اشعه X تعیین شد. ویژگی های کیفی آئروژل نانوسلولز شامل تخلخل به کمک BET ارزیابی شد. نتایج نشان داد که فیبرها و نانوفیبرهای سلولز ساختار میلله ای داشته و شبکه سه بُعدی را تشکیل می دهند. پس از انجام پیش تیمار شیمیایی TEMPO مشخص شد که پیک کریوکسیل در طیف 1730cm^{-1} تشکیل شده که فرآیند نانوکردن را تسریع می بخشد. میزان کریستالین فیبرها و نانوفیبرها به ترتیب 72% و 70% بدست آمد که نشان دهنده میزان بالای کریستالین در ساختار آنها بود. آئروژلهای نانوسلولز پس از خشک کردن انجمادی نانوفیبرها، با وزن حدود 0/5 گرم، چگالی ظاهری پایین 0/0127 گرم بر سانتیمتر مکعب و تخلخل بسیار بالای 99/16% بدست آمد. در نتیجه آئروژل های بیوپلیمر زیست تجدیدپذیر و زیست تخریب پذیر فوق سبک ساخته شده قابلیت کاربرد در طیف وسیعی از صنایع از جمله خودروسازی، هواپیماسازی، فیلتراسیون و ساختمان سازی را دارد.

کلید واژگان: ضایعات کشاورزی، فیبر سلولز، TEMPO، نانوفیبر سلولز و آئروژل نانوسلولز.

* مسئول مکاتبات: hzaki@scu.ac.ir

1- مقدمه

قابلیت عامل دار شدن به واسطه‌ی داشتن گروه‌های شیمیایی فعال در ساختار خود، پایداری شیمیایی مطلوب و پایداری حرارتی بالا، رسانای الکتریکی و ویژگی انتخابگری آن در جذب آلودگی‌ها به شدت مورد توجه پژوهشگران واقع شده است [2].

نانوتکنولوژی یکی از فناوری‌های جدید در قرن حاضر می‌باشد که در بخش کشاورزی، این فناوری به عنوان یک تکنولوژی قدرتمند، توانایی ایجاد تحولی عظیم در سیستم تأمین مواد غذایی و کشاورزی در سطح جهانی را دارا می‌باشد. اساساً با توجه به امکان دسترسی به علم و فناوری مورد نظر، هر ماده‌ای قابل تهیه در ابعاد و اندازه‌های نانو می‌باشد. اما بعضی از مواد به طور طبیعی دارای ریز ساختاری در حد ابعاد نانو می‌باشند که یکپار فراوانترین این مواد که در طبیعت نیز وجود دارد سلولز بوده که طول زنجیره آن در یک تکرار حدود 1 نانومتر می‌باشد. شکل 1 ساختار سلولز و طول زنجیره آن را در یک تکرار نشان می‌دهد [3]. با کاهش اندازه‌ی میکروساختاری جسم و رساندن آن به مقیاس نانو، نسبت اتم‌های موجود در سطح جسم به اتم‌های حجمی آن افزایش می‌یابد (افزایش نسبت سطح به حجم) و این امر به نوبه خود باعث بروز رفتاری کاملاً متفاوت برای اتم‌های سطح لایه مرزی نسبت به اتم‌های درون جسم می‌شود. به طوری که بسیاری از خواص نظیر استحکام، سختی، مقاومت الکتریکی، ظرفیت حرارتی ویژه، رفتار انبساط حرارتی، خصوصیات مغناطیسی و میزان واکنش پذیری به شدت تغییر می‌یابد [2].

سالانه میزان زیادی از ضایعات کشاورزی نظیر کاه و کلش غلات، شاخه و برگ انواع گیاهان در مراحل مختلف کشاورزی تولید می‌گردد که می‌تواند در فرایند تولید مورد استفاده مجدد قرار بگیرد. از طرف دیگر در سال‌های اخیر افزایش تقاضا در تولید و استفاده از مواد زیست تجدید پذیر و زیست تخریب پذیر به منظور کاربردهای صنعتی بر اساس روش‌های دوستدار محیط زیست و جایگزینی آنها با مواد شیمیایی و مشتقات آن به دلیل افزایش قیمت نفت، کاهش سوخت‌های فسیلی و غیرقابل تجدید پذیر بودن آن به شدت مورد توجه پژوهشگران و صنعت گران واقع شده است. در نتیجه بکارگیری و بازیافت مواد زائد در بخش کشاورزی می‌تواند منجر به کاهش تولید محصولات برپایه انواع مواد شیمیایی شده و نقش مهمی را در تأمین انرژی ایفا کند. لذا یافتن راهکاری مناسب برای استفاده‌ی بهینه و اقتصادی از این مواد امری ضروری به نظر می‌رسد. ضایعات کشاورزی شامل کاه و کلش گندم، ذرت، سبوس برنج، باگاس نیشکر، شاخ و برگ حاصل از هرس انواع درختان، نخیلات و گیاهان یکساله و چندساله، منبع الیاف سلولزی می‌باشند. سلولز موجود در چوب درختان و گیاهان که در ترکیب با همی سلولز و لیگنین است، معمولاً به کمک تیمارقلیایی و رنگ بری جداسازی و استخراج می‌شود [1]. از آنجا که سلولز یک پلی ساکارید زیست تخریب پذیر، زیست تجدید پذیر و غیر سمی بوده که به دلیل دارا بودن ویژگی‌های مطلوبی مانند تقویت کنندگی، ارزانی و خواص منحصر به فردی مانند چگالی کم، سطح ویژه بالا،

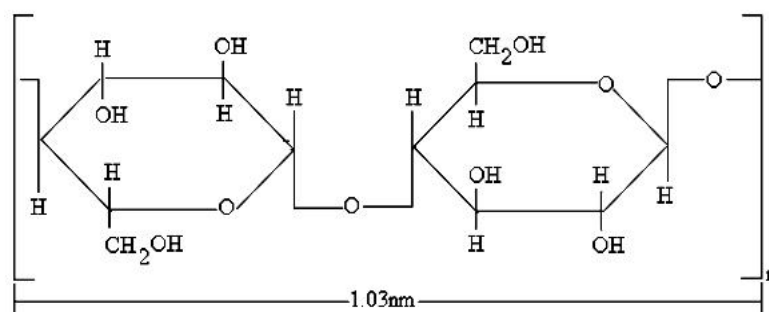


Fig 1 Molecular structure of cellulose polymer and its chain length in a repeat

سلولزی یا نانوفیبریل‌های سلولزی¹ (CNFs)، نانو کریستال‌های سلولز² (CNC)، نانوسلولزباکتریایی³ (BNC) و

نانوسلولز عبارت است از سلولزی که حداقل در یک بُعد در اندازه نانو باشد. نانوسلولز برحسب منبع و شرایط تولید، ابعاد، ترکیبات و ویژگی‌های آن به چهار دسته کلی: نانو فیبرهای

1. Cellulose NanoFibrils

2. Cellulose Nano Crystals

نانوفیبرهای سلولزی الکتروریسی شده⁴ (ECNFs) تقسیم می شوند. روش های استخراج و تجزیه نانوفیبرهای سلولزی از فیبرهای سلولزی به کمک پیش تیمارهای شیمیایی یا بیولوژیکی و روش های مکانیکی انجام می شود در حالیکه نانوکریستال های سلولز (CNCs) به روش هیدرولیز اسیدی تولید می شوند [41]. نانوسلولز به دلیل فراوانی ماده اولیه، ساختار غیر سمی آن، زیست تجدید پذیری، زیست تخریب پذیری، مقاومت حرارتی بالا، استحکام نزدیک فولاد، سبک بودن و قابلیت تولید محصولات مفید و جدید به شدت مورد توجه پژوهشگران و صنعت گران واقع شده است. نانوسلولز به فرم های هیدروژل و آئروژل قابل کاربرد است.

واژه آئروژل از دو کلمه آئرو به معنی هوا و ژل تشکیل شده است. آئروژل ها سبک ترین و کم دانسیته ترین جامدهایی هستند که تاکنون شناخته شده اند. به طور عمده 99/5-50 درصد حجم آنها را هوا تشکیل داده است. آئروژل اولین بار توسط استیون کیستلر⁵ در سال 1931 ساخته شد. اولین نوع آئروژل ها از نوع سیلیکا بودند. آئروژل به روش های مختلفی از جمله روش خشک کردن فوق بحرانی⁶، خشک کردن در فشار محیط⁷ و خشک کردن انجمادی⁸ ساخته می شوند. در این میان خشک کردن انجمادی، روشی ساده، اقتصادی و دوستدار محیط زیست بوده که منجر به ساخت آئروژلهایی با تخلخل قابل قبول می شود. در این روش ابتدا مایع درون ژل منجمد شده و سپس بوسیله فرآیند تصعید تحت فشار پایین خشک می شوند. موادی که به این ترتیب بدست می آیند کریوژل⁹ نامیده می شوند. در نهایت موادی با بیش از 80% تخلخل و چروکیدگی کمتر از سایر روش ها به دلیل دما و فشار بسیار پایین تر از سایر روش های خشک کردن و فقط با نیمی از مساحت سطح یک آئروژل همتای خود حاصل می شود [5]. آئروژل ها، نانو مواد متخلخلی هستند که خصوصیات منحصر به فردی از خود نشان می دهند و از لحاظ فنی در حوزه های مختلفی کاربرد دارند. به علت خواص فیزیکی برجسته آنها مانند هدایت حرارتی پایین، خواص مکانیکی مناسب، وزن بسیار پایین و توانایی بالا در جذب

انرژی به عنوان عایق حرارتی، صوتی، گذردهی نوری بالا، ضربه گیر و به عنوان فیلترهای جاذب در جذبالودگی های هوایی، آبی و تصفیه پساب کاربرد دارد [6]. آئروژل های نانوفیبریل سلولز اولین بار توسط پاکو و همکاران (2008) با استفاده از روش خشک کردن انجمادی ساخته شد [7]. از آن زمان به بعد تحقیقات گوناگونی به منظور تولید آئروژل با تخلخل بالا انجام شد. به طور مثال آیلین و همکاران (2010) ساخت آئروژل نانوفیبریل سلولز به روش خشک کردن انجمادی با تخلخل بالا (حدود 98%) و مساحت سطح ویژه قابل قبولی (20-70 مترمربع بر گرم) را گزارش کردند [8]. نتایج تحقیقات جیانگ و سایه (2017)، نشان داد که سلولز را از کاه برنج استخراج کرده و آئروژل نانوسلولز به کمک پیش تیمار شیمیایی TEMPO¹⁰ را به روش خشک کردن انجمادی با تغییر حلال ساختند و نشان دادند که حدود 97% از سلولز خالص بدست آمده از کاه برنج با درجه کریستالیت بالا (60%-70%) و نانو فیبریل های ریز (1-2 نانومتر) با نسبت ظاهری بالا (500-1000) حاصل شد [9]. نتایج تحقیقات سینتایر و همکاران (2016)، ساخت آئروژل کامپوزیت فیبرهای سلولز به همراه نانوفیبرهای سلولز و نانوکریستالهای سلولز از ضایعات دمبرگ نخل خرما به کمک پیش تیمار TEMPO را گزارش کرده و نشان داده بودند که با روش خشک کردن انجمادی با نیتروژن مایع می توان آئروژل با ویژگی های مکانیکی بالا و عایق فوق حرارتی را ساخت [10]. آئروژل های ساخته شده از نانو فیبرهای سلولز به علت انعطاف پذیری و نرمی آنها نسبت به آئروژل های سیلیکا که شکننده هستند، قابلیت کاربرد در حوزه های مختلفی را دارد. امروزه کاربرد آئروژل های نانوفیبرسلولزی در ساخت پریترهای سه بعدی به موضوع ویژه ای تبدیل شده که می تواند در آینده ای نه چندان دور انقلابی عظیم در صنایع ساخت و تولید به وجود آورد [11]. از دیگر کاربردهای قابل ملاحظه آئروژل ها در صنعت خودروسازی و ساخت هواپیما به عنوان تقویت کننده و سبک کننده قطعات آن ها، در صنعت ساختمان سازی به عنوان عایق حرارتیو ساخت سازه های سبک و مقاوم و در صنعت آب و فاضلاب به عنوان فیلترهای جاذب در جذب انواع آلودگی های آبی، روغنی و آلودگی های هوایی می باشد.

در نهایت هدف از انجام این پژوهش، استخراج سلولز از

3. Bacterial NanoCellulose

4. ElectrospunCellulose NanoFibrils

5. Kistler

6. Super critical drying

7. Ambient pressure drying

8. Freeze drying

9. Cryogel

10. 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-N-oxyl

به کمک محلول اسید هیدروکلریک (HCl) 0/1 مولار تثبیت شده و پیش تیمار اکسیداسیون متوسط - TEMPO به مدت 1 ساعت انجام شد. سپس سوسپانسیون حاصله با آب شسته و به کمک سانتریفیوژ عملیات جداسازی نانوسلولز از ذرات معلق و شناور انجام شد. به منظور کوچکتر شدن اندازه نانو فیبرها، نمونه‌های پیش تیمار شده تحت انجام تیمار مکانیکی آسیاب گلوله ای قرار گرفت. بدین ترتیب که مقدار 100 میلی لیتر از سوسپانسیون 1% وزنی در آسیاب ساچمه‌های با دور 600 (دور بر دقیقه) و به مدت 90 دقیقه قرار داده شد و در نهایت نانوفیبرهای سلولز حاصل شده که با سانتریفیوژ کردن، از مواد معلق و شناور جدا شدند.

2-3- ارزیابی کیفی نانوفیبرهای سلولز¹² (CNFs)

به منظور ارزیابی مورفولوژی، قطر و نسبت ظاهری فیبرهای سلولزی رنگ بری شده و نانوفیبرهای سلولز از میکروسکوپ الکترون روبشی - نشرانتشاری¹³ (FE-SEM)، (مدل Mira Tescan، ساخت کشور چکوسلواکی) استفاده شد. جهت بررسی ساختار شیمیایی آن‌ها از دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریر¹⁴ (FTIR)، (مدل Avatar، ساخت کشور آمریکا) استفاده شد. ابتدا فیلمی شفاف و نازک از اختلاط سلولز با برماید پتاسیم تهیه کرده و سپس دستگاه طیف سنج مادون قرمز قادر بود کل محدوده طیفی را که به طور همزمان به نمونه تابانده شده است را با استفاده از سیستم تداخل سنج اندازه گیری کرده و سپس نتایج آن را به صورت نمودار تجزیه و تحلیل کند. محدوده طول موج ($400-4000\text{cm}^{-1}$) برای ارزیابی ساختار سلولز به کار برده شد. درجه کریستالیت نیز یکی دیگر از فاکتورهای مهم در ارزیابی کیفی نانوفیبرهای سلولز بوده که به کمک دستگاه پراش اشعه ایکس¹⁵ (XRD)، (مدل PW1730، ساخت کشور هلند) اندازه گیری شد. به منظور بررسی درجه کریستالیت نانوفیبرهای سلولز، ابتدا فیلمی از آن را به کمک روش خشک کردن حرارتی تهیه کرده و سپس با کاربرد تفرق یا پراش اشعه ایکس، اثر پیش تیمارهای شیمیایی و تیمارهای مکانیکی ارزیابی شد. دیفرکتوگرام اشعه ایکس با پیمایش 2 θ در محدوده پیک 10-60 $^{\circ}$ انجام شده و داده‌ها را

ضایعات کشاورزی شامل شاخه و برگ حاصل از هرس درختان نخلبه کمک تیمارهای شیمیایی و سپس تولید نانوفیبرهای سلولز به کمک پیش تیمار شیمیایی و مکانیکی بود. در نهایت آئروژل نانوسلولز به روش خشک کردن انجمادی ساخته شد و مورد ارزیابی های کمی و کیفی قرار گرفت.

2- مواد و روش ها

این تحقیق بصورت آزمایشگاهی در آزمایشگاه‌های مختلف از جمله استخراج سلولز در آزمایشگاه گروه زراعت، تبدیل سلولز به نانو سلولز در آزمایشگاه گروه فیزیک و شیمی، ساخت آئروژل و ارزیابی پارامترهای کیفی آن در آزمایشگاه گروه گیاهپزشکی دانشگاه شهید چمران اهواز انجام شد.

2-1- آماده سازی نمونه و استخراج فیبرهای سلولز رنگ بری شده¹¹ (BCFs)

ابتدا نمونه‌هایی از شاخه و برگ درخت نخل خرما که بیشترین سهم ضایعات را شامل می شوند از نخلستان‌های شهرستان آبادان جمع‌آوری شد. این نمونه ها پس از آسیاب در آن خشک شدند. سپس 4% وزنی از نمونه انتخاب شده و به منظور حذف لیگنین، تحت پیش تیمار قلیایی (هیدروکسید سدیم (NaOH) 4% وزنی به مدت 2 ساعت به کمک همزن) قرار گرفت. در ادامه جهت بی رنگ کردن سلولز، تیمار رنگ بری کلریت سدیم (NaClO_2) 1/7% وزنی به مدت 2 ساعت اعمال شد. این عملیات تا چندین مرتبه قابل تکرار است. در نهایت سلولز استخراج شد.

2-2- تبدیل سلولز به نانوفیبرهای سلولز

پس از استحصال سلولز، به منظور تسهیل در فرآیند نانوفیبر کردن سلولز و کاهش مصرف انرژی و کوچک تر شدن اندازه آنها، نمونه‌ها ابتدا تحت پیش تیمار TEMPO قرار گرفته و سپس به کمک تیمار مکانیکی آسیاب گلوله ای به ساین نانو تبدیل شدند. به منظور انجام پیش تیمار، ابتدا 2 گرم سلولز با آب مقطر سوسپانسیون شد و به مدت 5 دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفت. در ادامه TEMPO، و برماید سدیم (NaBr) به سوسپانسیون اضافه و به دنبال آن محلول هیپوکلریت سدیم (NaClO) به صورت قطره ای به سوسپانسیون اضافه شد و pH سوسپانسیون بر روی عدد 10،

12. Cellulose Nano Fibers (CNFs)

13. Field Emission Scanning Electron Microscopy

14. Fourier transformed infrared spectroscopy

15. X- Ray Diffraction (XRD)

11. Bleached Cellulose Fibers (BCFs)

هر $10^{-3} \times 0/02$ ثبت کرد. معادله (1) نحوه محاسبه شاخص کریستالیت بر اساس روش سیگال¹⁶ را نشان می‌دهد [12].

(1)

$$C.I. = I_{002} - I_{AM} / I_{002} \times 100\%$$

به طوریکه I_{002} در شدت انعکاس صفحه (0, 0, 2) و 2θ در محدوده زاویه بین 22° و 23° و I_{AM} در حداقل مقدار و 2θ در محدوده زاویه بین 18° و 19° می‌باشد. در نهایت نتایج نمونه‌ها ثبت شده و آنالیز داده‌ها توسط نرم افزار (به طور مثال نرم افزار PERT High Score'X) انجام شده و گرافهای مربوط به آن رسم شد.

4-2- ساخت آئروژل نانوسلولز

به منظور ساخت آئروژل‌های نانو فیبرسلولز، ابتدا باید مرحله سل - ژل تشکیل شود. به همین منظور سوسپانسیون 0/6% از نانوفیبریل سلولز پیش‌تیمار شده تهیه کرده و در دمای 20- درجه سانتی گراد به مدت یک شبانه روز منجمد کرده (مرحله پیروسازی) و سپس اجازه داده شد که یخ آن در دمای محیط ذوب شود (تهیه ژل). بدین ترتیب که پس از تشکیل ژل، قطعه‌ای از هرکدام از نمونه‌های هیدروژلی را در بطری شیشه‌ای قرار داده و در نیتروژن مایع غوطه‌ور ساخته و سپس به مدت 24 ساعت در خشک‌کن انجمادی (مدل Christ Alpha 1-2 LD Plus، ساخت کشور آلمان) با دمای 54- درجه سانتی گراد قرار داده و آئروژل‌ها حاصل شدند.

5-2- ارزیابی کیفی آئروژل‌ها

به منظور محاسبه چگالی ظاهری آئروژل، ابتدا وزن آنها به کمک ترازوی دیجیتال با دقت چهار رقم اعشار اندازه گیری شد و سپس حجم ظاهری نمونه‌ها با اندازه گیری ابعاد آنها به کمک کولیس با سه مرتبه تکرار محاسبه شد. چگالی ظاهری از حاصل تقسیم جرم به حجم ظاهری و متوسط سه تکرار حاصل شد.

یکی از فاکتورهای مهم در ارزیابی کیفی آئروژل‌ها میزان تخلخل¹⁷ آنهاست که به کمک معادله (2) محاسبه می‌شود.

$$P = (1 - \rho_o / \rho_c) \times 100(2)$$

به طوری که P (درصد) میزان تخلخل آئروژل، ρ_o (گرم بر سانتی متر مکعب) چگالی ظاهری آئروژل و ρ_c (گرم بر سانتی متر مکعب) چگالی ظاهری سلولز می‌باشد که مقدار آن تقریباً برابر با 1/528 گرم بر سانتی متر مکعب می‌باشد.

از دیگر فاکتورهای مهم در ارزیابی کیفیت و کارایی آئروژل‌ها محاسبه مساحت سطح ویژه و میزان تخلخل می‌باشد مساحت سطح ویژه عبارتست از نسبت سطح کل جسم به جرم آن که به صورت مترمربع بر گرم بیان می‌شود و از متداولترین روش‌ها در اندازه گیری آن، روش جذب BET¹⁸ است. سیستم BET بر اساس سنجش حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده توسط سطح ماده و در دمای ثابت نیتروژن مایع (100 درجه سانتی گراد) عمل می‌کند. پس از قرار گرفتن سلول حاوی نمونه مورد نظر در مخزن نیتروژن مایع، با افزایش تدریجی فشار گاز نیتروژن در هر مرحله حجم گاز جذب شده توسط ماده محاسبه می‌شود. سپس با کاهش تدریجی فشار گاز میزان واجذب ماده اندازه گیری می‌شود و در نهایت نمودار حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده توسط ماده بر اساس فشار نسبی در دمای ثابت رسم می‌شود.

3- نتایج و بحث

3-1- ساختار و ویژگی های فیزیکی شیمیایی

فیبرهای سلولز و نانوفیبرهای سلولز

در این پژوهش ساختار و مورفولوژی نمونه‌ها به کمک میکروسکوپ الکترون روبشی نشر میدانی بررسی و اندازه گیری شدو در شکل 2 نشان داده شد. از آنجا که اندازه گیری طول نانوفیبرها به خاطر درهم فرو رفتگی و پیچیدگی و بلندی سائز فیبرها مشکل است، لذا به طور متوسط 5 عکس و از هر عکس، حدود 50 فیبر طول و قطر آنها اندازه گیری شد و متوسط آن‌ها به عنوان طول و قطر فیبرها و نانو فیبرها در نظر گرفته شد. یکی از شاخص‌های مهم در ارزیابی کیفیت نانو فیبرها شاخص ظاهری است که از تقسیم متوسط طول به قطر فیبرها حاصل می‌شود.

16. Segal

17. Porosity

18. Bruanur-Emmett-Teller

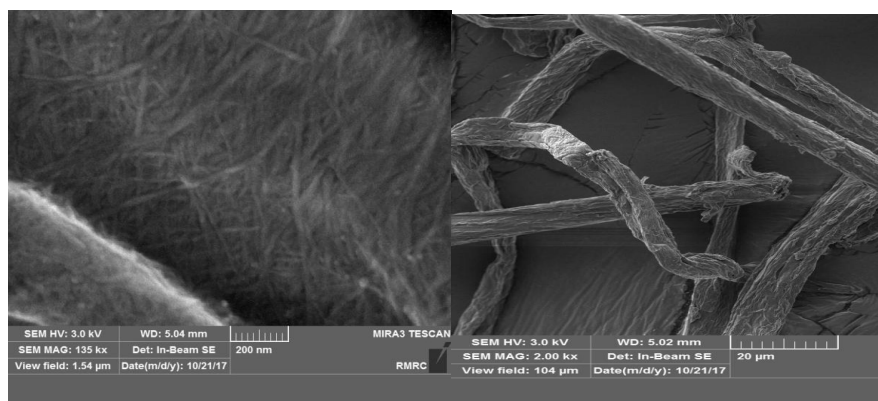


Fig 2 Images of FE-SEM from bleached cellulose fibers (right image) and cellulose nanofibers (left image)

علت است که زمانی که پیش تیمار شیمیایی TEMPO و به دنبال آن آسیاب ساچمه ای انجام می‌شود، دپلمره شدن و تجزیه زنجیره ماکرومولکولها اتفاق می‌افتد که نتیجه آن در کوتاه شدن سایز فیبرها و کاهش نسبت ظاهری می‌باشد این نتایج با نتایج حاصل از تحقیق سینتایر و همکاران (2016) مطابقت دارد [10].

نتایج حاصل از تصاویر میکروسکوپی در جدول 1 آورده شد و نشان داد که فیبرهای سلولزی دارای متوسط قطر و طول به ترتیب 10 و 600 متر با نسبت ظاهری بالا (حدود 60) بوده، در حالیکه نانوفیبرهای سلولز دارای متوسط قطر و طول به ترتیب 30 و 400 نانومتر با نسبت ظاهری کمتر (حدود 13) می‌باشند و در یک ساختار شبکه سه بعدی آرایش یافته‌اند. علت این اختلاف و کاهش ابعاد ظاهری در نانوفیبرهای سلولزی به این

Table 1 Structural properties of Beached Cellulose Fiber(BCF) and Cellulose Nano Fibers(CNFs) from date palm waste

sample	Mean length (μm)	Mean width (μm)	Aspect ratio	Crystal (%)
(BCF)	Up to 600 ± 100	10 ± 5	Up to 60 ± 25	71
(CNFs)	400×10 ⁻³ ± 30×10 ⁻³	30×10 ⁻³ ± 5×10 ⁻³	13.3± 6	68

تشکیل گروه های کربوکسیلی C=O مشاهده شد. این نتایج با نتایج تحقیقات جی و همکاران (2018) و اسبیای و همکاران (2011) مطابقت دارد [14 و 13]. با تشکیل گروههای کربوکسیلی به دلیل افزایش دافعه بارهای منفی، نانو شدن فیبرهای سلولز تسهیل شده و پس از انجام تیمار مکانیکی آسیاب ساچمه ای، نانوفیبرهای با قطر متوسط حدود 30 نانومتر حاصل شد.

شکل 3 نتایج حاصل از طیف سنج FTIR را نشان داد و مشخص شد که فیبرهای سلولز حاوی پیک های 3412⁻¹cm, 2921⁻¹cm, 1028⁻¹cm با شدت بالا به ترتیب ناشی از کشش گروههای هیدروکسیل O-H، آلفاتیک C-H و C-O بوده، در حالیکه پس از انجام پیش تیمار اکسیداسیون TEMPO علاوه بر حفظ پیک های مذکور، بیشترین تغییرات در پیک حدود 1740⁻¹ cm به دلیل

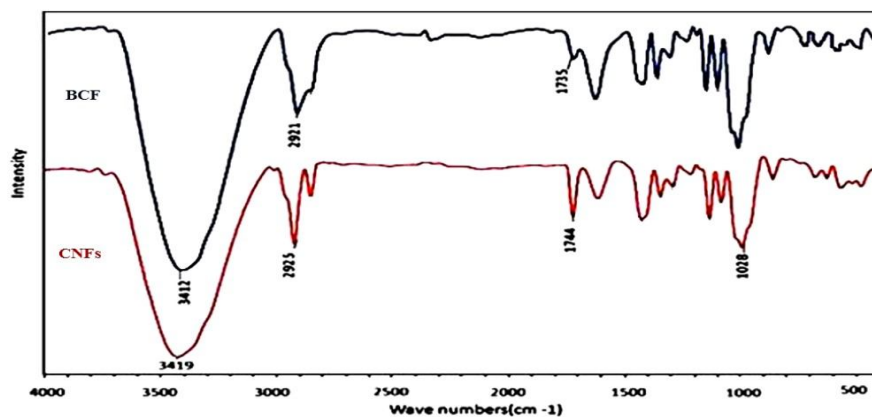


Fig 3 FTIR spectra of Beached Cellulose Fiber (BCF) and Cellulose Nano Fibers (CNFs)

(2014) همخوانی دارد [15].

در نهایت پس از بررسی ویژگی ظاهری نانوفیبرهای سلولز حاصل شده از ضایعات درختان نخل خرما، مشخص شد که آنها توانایی تشکیل ژل های قوی و محکم با ساختار سه بُعدی و قابل کاربرد در ساخت آئروژل را داشتند.

آنالیز تفرق اشعه X در شکل 4 نیز نشان داد که انجام پیش تیمار اکسیداسیون TEMPO بر روی شاخص کریستالیت نانو فیبرها اثرچندانی نداشته و پس از انجام تیمار مکانیکی آسیاب ساچمه ای با شیب بسیار اندک از 71% به 68% کاهش یافت. این مقادیر با مقادیر حاصل از تحقیق بنهامو و همکاران

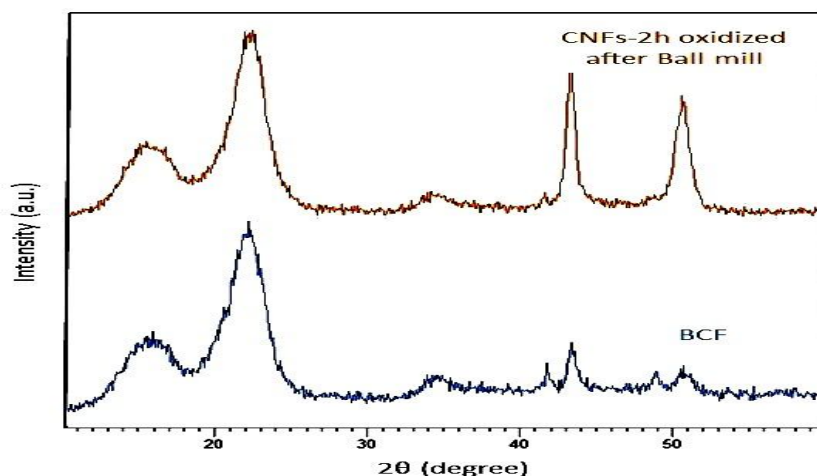


Fig 4 XRD pattern of Beached Cellulose Fiber (BCF) and Cellulose Nano Fibers oxidized after Ball mill(CNFs-2h)

ضایعات کشاورزی و به روش خشک کردن انجمادی ساخته شد. شکل 5 نمونه ای از آئروژل نانوفیبر سلولز ساخته شده بسیار سبک با وزن متوسط 0/5 گرم را نشان می دهد.

3-2- ساختار و ویژگی های فیزیکی شیمیایی

آئروژل های نانوسلولز

در این تحقیق آئروژل های نانو سلولز پیش تیمار شده از



Fig 5 Production of cellulose nanofibers aerogel from date palm.

همکاران (2017) مطابقت داشت [16 و 17]. لازم به ذکر است که در تحقیقات جنگ و لایتین از چوب درخت بامبو و توس استفاده شده بود، اما در تحقیق حاضر از ضایعات بلا استفاده شاخه و برگ نخیلات استفاده شده که نتایج قابل قبول و خوبی حاصل شد و از جمله نقاط قوت این تحقیق می باشد.

نتایج حاصل از مورفولوژی و آنالیز جذب BET در جدول 2 آورده شد. نتایج نشان داد که آئروژل ها دارای ساختار شبکه سه بعدی با چگالی ظاهری بسیار پایین و تخلخل بسیار بالا با مساحت سطح ویژه قابل قبول بودند. این نتایج با نتایج تحقیقات جنگ و همکاران (2017) و لایتین و

Table 2 The qualitative properties of cellulose nano fibers aerogel

S_{BET} (m^2/g)	Porosity (%)	Density (g/cm^3)	Sample of aerogel (CNFs)
41	99.26	0.0129	

4- نتیجه گیری

فیبرهای بلند سلولز با نسبت ظاهری و درجه کریستالیت به بالا (71%) از ضایعات نخیلات کشاورزی استخراج شد. سپس به منظور ایجاد تسهیل در فرآیند نانوکردن سلولز، پیش تیمار شیمیایی TEMPO انجام شد و پیک گروه شیمیایی کربوکسیل (پیک 1740 cm^{-1}) با حفظ سایر گروههای عاملی موجود در فیبرهای سلولز به خوبی تشکیل شد. در ادامه پس از انجام تیمار مکانیکی آسیاب ساچمه ای، هیدروژل نانوفیبر سلولز با سایز مناسب نانوفیبرها (قطر متوسط حدود 30 نانومتر و نسبت ظاهری 13/3)، با ساختار میله ای شکل و شبکه سه بعدی حاصل شد. در نهایت از هیدروژل های نانوفیبر سلولز امکان تولید آئروژل های بیوپلیمر زیست تجدید پذیر و زیست تخریب پذیر سبک وزن (کمتر از 0/5 گرم) با چگالی بسیار پایین (0/0129 گرم بر سانتی متر مربع)، با تخلخل بالا (99/26%) و مساحت سطح ویژه مناسب (41 مترمربع بر گرم) وجود داشته که قابلیت کاربرد در صنایع مختلف از جمله خودروسازی، هواپیماسازی، فیلتراسیون و ساختمان سازی را دارد.

5- منابع

- [4] Ladhar, A., Arous, M., Kaddami, H., Raihane, M., Kallel, A., Graça M.P.F., and Costa, L.C. 2015. Ionic hopping conductivity in potential batteries separator based on natural rubber–nanocellulose green nanocomposites. *Journal of Molecular Liquids*, 211: 792-802.
- [5] Maleki, H. 2016. Recent advances in aerogels for environmental remediation applications: A review. *Journal of Chemical Engineering*, 300: 98-118.
- [6] Werner, M., Barbre, I., and Brand, L. 2010. Aerogels. *Focus report* 2010:1-8.
- [7] Pääkkö, M., Vapaavuori, J., Silvennoinen, R., Kosonen, H., Ankerfors, M., Lindström, T., Berglund, L.A. and Ikkala, O. 2008. Long and entangled native cellulose nanofibers allow flexible aerogels and hierarchically porous templates for functionalities. *Journal of Soft Matter*, 4: 2492-2499.
- [8] Aulin, C., Netrval, J., Wagberg, L. and Lindstrom, T. 2010. Aerogels from nanofibrillated cellulose with tunable oleophobicity. *Journal of Soft Matter*, 6: 3298-3305.
- [9] Jiang, J., and Hsieh, Y. 2017. Cellulose Nanofibril Aerogels: Synergistic Improvement of Hydrophobicity, Strength, and Thermal Stability via Cross-Linking with Diisocyanate. *Journal of Applied Materials & Interfaces (ACS)*, 9:2825-2834.
- [10] Seantier, B., Bendahou, D., Bendahou, A., Grohens, Y., and Kaddami, H. 2016. Multi-scale cellulose based new bio-aerogel composites with thermal super-insulating and tunable mechanical properties. *Journal of Carbohydrate Polymers*, 138: 335-348.
- [11] Nechyporchuk, O., Belgacem, M.N., and Bras, J. 2016. Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances, *Journal of Industrial Crops and Products*, 93: 2-25.
- [12] Segal, L., Creely, J. J., Martin, A. E., and Conrad, C. M. 1959. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Journal of Textile Research*,
- [1] Bendahou, A., Habibi, Y., Kaddami, H., and Dufresne, A. 2009. Physico – Chemical characterization of palm from phoenix dactylifera-L, preparation of cellulose whiskers and natural rubber-based nanocomposites. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 3(1): 81-90.
- [2] Mousavi shooshtari, A., Hasan zadeh, M., Nasouri, K., and Hadavimoghadam, B. 2014. An overview of the principles and technology of production of fiber nanostructures. Vol 1, first ed., Sharif University of Technology scientific Publishers, Iran, 416p. [Full Text in Persia]
- [3] Kumar, V., Stefan, T., and Voicu, I. 2016. Recent Advances in Cellulose and Chitosan Based Membranes for Water Purification: A Concise Review. *Journal of Carbohydrate Polymers*, 6: 1-54.

- time. *Journal of Carbohydrate Polymers*, 99: 74-83.
- [16] Geng, B., Wang, H., Wu, S., Ru, J., Tong, C., et al. 2017. Surface-tailored nanocellulose aerogels with thiol-functional moieties for highly efficient and selective removal of Hg (II) ions from water. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(12): 11715-11726.
- [17] Laitinen, O., Suopajarvi, T. T., Österberg, M., and Liimatainen, H. 2017. Hydrophobic, superabsorbing aerogels from choline chloride-based deep eutectic solvent pretreated and silylated cellulose nanofibrils for selective oil removal. *Journal of Applied Materials & Interfaces (ACS)*, 9(29): 25029-25039.
- 29(10): 786-794.
- [13] Ge, X., Shan, Y., Wu, L., Mu, X., Peng, H., and Jiang, Y. 2018. High-strength and morphology-controlled aerogel based on carboxymethyl cellulose and graphene oxide. *Journal of Carbohydrate Polymers*, 197, 277-283.
- [14] Sbiai, A., Kaddami, H., Sautereau, H., Maazouz, A., and Fleury, E. 2011. TEMPO-mediated oxidation of lignocellulosic fibers from date palm leaves. *Journal of Carbohydrate Polymers*, 86: 1445–1450.
- [15] Benhamou, K., Dufresne, A., Magnin, A., Mortha, G., and Kaddami, H. 2014. Control of size and viscoelastic properties of nanofibrillated cellulose from palm tree by varying the TEMPO-mediated oxidation

Synthesis of nanocellulose aerogel from agricultural waste

Hosseini, M. ¹, Zaki Dizaji, H. ^{2*}, Taghavi, M. ³, Babaei, A. A. ⁴

1. PhD student, Department of Biosystems Engineering, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran.
2. Assistant professor, Department of Biosystems Engineering, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran.
3. Assistant professor, Polymer Chemistry Research Laboratory, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran.
4. Associate professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Ahvaz Jundishapur University of Medical Science, Ahvaz, Iran.

(Received: 2019/09/30 Accepted: 2019/12/23)

In this study, cellulose fibers were extracted from agricultural date palm waste by carrying out alkali and bleaching treatments. Cellulose NanoFibers (CNFs) were isolated from extracted cellulose fibers with used 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO) pretreatment and Ball mill mechanical treatment. Then, the nanocellulose hydrogels were nanocellulose aerogels obtained. Field mission scanning electron microscopy (FE-SEM) was used to investigate the morphology of the isolated cellulose and cellulose nanofibers. Structural analysis and functional groups was carried out by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and crystalline index determined with X-ray diffraction (XRD). The qualitative properties of nanocellulose aerogels including porosity were evaluated by BET. The results showed that cellulose fibers and cellulose nanofibers have a rod structure and formed in 3D network. After TEMPO pretreatment, it was found that the carboxyl peak formed in the 1730 cm⁻¹ spectrum, which accelerated the nano-process. The crystallinity of the fibers and nanofibers were 71% and 68%, respectively indicating a high degree of crystallinity in their structure. After freeze drying of nanofibers, nanocellulose aerogels were obtained with weight of about 0.5(g), low bulk density of 0.0127 (g/cm³) and very high porosity of 99.16%. As a result, ultra-lightweight biopolymer aerogels can be used in a wide range of industries including automotive, aerospace, filtration and construction.

Keywords: Agricultural waste, Cellulose fibers, TEMPO, Cellulose nanofibers, Nano cellulose aerogel.

* Corresponding Author E-Mail Address: hzakid@scu.ac.ir