



بررسی ویژگی های سلولز استخراجی از پوست چوبی گردو با استفاده از پیش تیمار پلاسمای غیر حرارتی

انسیه سادات اناری^۱، نفیسه سلطانیزاده^{۲*}

۱- کارشناس ارشد، گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران.

۲- دانشیار گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران.

اطلاعات مقاله

چکیده

تاریخ های مقاله :

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۴/۰۸

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۲/۲۴

کلمات کلیدی:

پلاسمای سد دی الکتریک، سلولز، پوست گردو، ویژگی های ساختاری.

مطالعه حاضر، با هدف استخراج سلولز از پوست چوبی گردو با استفاده از پیش تیمار پلاسمای سد دی الکتریک و بررسی ویژگی های آن انجام شد. بدین منظور پوست چوبی گردو در سه مرحله در معرض پلاسمای سد دی الکتریک در دو ولتاژ ۱۸ و ۲۰ کیلوولت به مدت ۱۰ دقیقه قرار گرفت. در مرحله اول، این فرآیند قبل از تیمار قلیایی با سدیم هیدروکسید، در مرحله دوم قبل از تیمار رنگبری با سدیم کلریت و در نهایت این پیش تیمار هم قبل از تیمار قلیایی و هم قبل از رنگبری اعمال شد. آزمون های بازده استخراج، طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)، ساختار بلوری (XRD)، ویژگی های حرارتی (TGA)، ریزساختار نمونه ها (FE-SEM) و بررسی قطر الیاف انجام شد. بر اساس نتایج، بازده استخراج سلولز تحت تاثیر ولتاژ اعمال شده قرار گرفت ($p < 0.05$) و به دلیل تاثیر پلاسما در شکست پیوندها بازده کاهش یافت. طیف سنج مادون قرمز حذف پیک های مربوط به ناخالصی ها و خلوص فیبرهای سلولز استخراجی را تایید کرد. نتایج، عدم تغییر ساختار بلوری سلولز را نشان داد اما کاهش شاخص بلورینگی رخ داد. اثر پلاسما در وزن سنج حرارتی نمونه ها در دماهای زیر ۱۰۰ درجه سلسیوس مشاهده شد و بعد از دمای شروع تخریب رفتار فیبرهای تیمار شده و نشده تا تجزیه حرارتی نهایی تفاوت قابل ملاحظه ای نداشت. در تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه های تیمار شده با پلاسما در ابتدا تورم و ناهمواری در سطح مشاهده شد که در ولتاژهای بالاتر سبب شکست بیشتر اتصالات شده و نانوفیبرهایی با قطر ۸۰ نانومتر به وجود آمدند. به طور کلی نتایج نشان داد اعمال پلاسما با ولتاژ ۲۰ کیلوولت در هر دو مرحله قبل از تیمار قلیایی و قبل از رنگبری، تیمار مناسب تری برای استخراج سلولز و تولید نانوالیاف سلولزی است.

DOI: 10.22034/FSCT.20.134.17
DOR: 20.1001.1.20088787.1402.20.134.2.6

* مسئول مکاتبات:

soltanizadeh@iut.ac.ir

۱- مقدمه

سلولز فراوانترین بیوپلیمر طبیعی در ساختار فیبرهای لیگنوسلولزی است. ساختار شیمیایی سلولز در سال ۱۹۲۰ توسط هرمان اشتودینگر^۱ مشخص شد. این کربوهیدرات خطی از واحدهای تکرار شونده D-گلوکوپیرانوز با اتصالات گلیکوزیدی (۴→۱) β تشکیل شده است. در هر واحد تک پار در زنجیره سلولز، سه اتم کربن ($C_2-C_3-C_6$) به گروه های هیدروکسیل متصل شده اند. توانایی این گروه های هیدروکسیل در برقراری پیوندهای هیدروژنی نقش مهمی در کنترل خواص فیزیکوشیمیایی و تشکیل ریزساختار سلولز ایفا می کند. مقدار و خصوصیات سلولز استخراج شده، به فرآیند استخراج، منشأ و طول عمر منبع طبیعی بستگی دارد [۱]. تا کنون سلولز از ضایعات لیگنوسلولزی مختلف مانند پوست لوبیای سویا [۲]، پوست بادام زمینی [۳]، کاه برنج [۴]، باگاس نیشکر [۵]، ذرت شیرین [۶] و سایر باقی مانده های کشاورزی استخراج شده است [۷]. روش های مختلفی برای استخراج سلولز از توده های زیستی وجود دارد که این روش ها عبارت از تیمارهای شیمیایی شامل استفاده از اسید و قلیا [۸]، تیمارهای فیزیکی شامل انفجار بخار، فراصوت [۹] و اکستروژن [۲]، تیمار بیولوژیکی شامل آبکافت آنزیمی [۱۰] و فرآیندهای ترکیبی شامل تیمار اسید-آنزیم [۶] و تیمار پرتوتابی-آنزیمی [۵] است. از آنجایی که ساختار مواد لیگنوسلولزی پیچیده است و روش های مرسوم مورد استفاده معمولاً آلاینده هستند و انرژی زیادی مصرف می کنند، بنابراین لازم است که این روش ها با روش های دوست دار محیط زیست، جایگزین شوند. یکی از روش هایی که امروزه به عنوان روش دوست دار محیط زیست مورد توجه قرار گرفته است، روش پلاسمای غیرحرارتی می باشد.

پلاسمای به عنوان حالت چهارم ماده شناخته می شود و از نظر الکتریکی تقریباً خنثی است و از یون ها، الکترون های آزاد، فوتون های فرابنفش، رادیکال ها، اتم ها و مولکول ها در سطح پایه یا تهیج شده تشکیل شده

است [۱۲، ۱۱]. زمانی که انرژی به گازهای طبیعی خنثیانتقال پیدا می کند، بخشی از اجزای گاز برای تشکیل پلاسمای به ذرات باردار تبدیل می شوند. این انرژی شامل انرژی الکتریکی، حرارتی، نوری (نور فرابنفش)، پرتوهای رادیواکتیو (پرتوهای گاما) و تابش الکترومغناطیسی می باشد. پلاسمای تولید شده توسط میدان های الکتریکی و الکترومغناطیسی معمولاً تخلیه الکتریکی نامیده می شود [۱۳، ۱۱]. منشأ تولید تخلیه الکتریکی بستگی به ساختار تجهیزات دارد و شامل انواع گوناگون می باشد. پلاسمای تخلیه سد دی الکتریک یکی از تجهیزات تولید پلاسمای غیرحرارتی فشار اتمسفری است که شامل دو الکترود فلزی از جنس آلومینیوم، برنج و یا مس است که به صورت مسطح و موازی قرار دارند و حداقل یکی از این الکترودها توسط یک لایه دی الکتریک مانند سرامیک، کوارتز، بسپار و یا شیشه پوشانده شده است. لایه دی الکتریک به عنوان یک پایدارکننده از هر گونه جابه جایی قوس جلوگیری می کند. همین امر سبب شده است که تخلیه سد دی الکتریک یکی از روش های تخلیه ایمن باشد [۱۴، ۱۲].

از پلاسمای تاکنون برای اصلاح سلولز و یا تجزیه ترکیبات همراه با سلولز استفاده شده است. کورا و همکاران (۲۰۱۴) اثر پلاسمای فشار اتمسفری اکسیژن را بر بازده تجزیه لیگنین در باگاس نیشکر بررسی کردند. نتایج نشان دادند که پس از اعمال تیمار پلاسمای بازده لیگنین زدایی به میزان ۵ درصد بهبود یافت و همی سلولز نیز به میزان کمی حذف شد. در نمونه های با ابعاد کمتر از ۱ میلی متر، میزان کمی تخریب در ساختار سلولز نیز مشاهده شد [۱۵]. در مطالعه ای دیگر اثر تیمار پلاسمای فشار اتمسفری آبکافت آنزیمی ذرات لیگنوسلولزی کاه گندم به مونوساکاریدهای تشکیل دهنده مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که آبکافت کربوهیدرات ها به گلوکز و زایلوز در کاه گندم پیش تیمار شده به میزان قابل توجهی افزایش یافت. همچنین میزان لیگنین در نمونه های تیمار شده با پلاسمای کاهش یافت [۱۶]. با این وجود تاکنون از این روش برای استخراج سلولز

مقطر ادامه یافت. الیاف به دست آمده از این مرحله جهت خشک شدن در آون هوای متحرک با دمای ۸۰ درجه قرار داده شد [۱۷]. به منظور اعمال پیش تیمار پلاسمای سرد از دستگاه پلاسمای سد دی الکتریک فشار اتمسفری (کاوش یاران فن پویا، ایران) استفاده شد. میزان ۲ گرم از نمونه در پتری شیشه‌ای ریخته شد. الکتروود بالایی تا تماس شدن با درب پتری پایین آورده شد که در این حالت فاصله دو الکتروود از یکدیگر ۱ سانتی متر بود. پیش تیمار پلاسمای در سه مرحله و در دو ولتاژ ۱۸ و ۲۰ کیلوولت به مدت ۱۰ دقیقه مطابق با جدول ۱ طی فرآیند استخراج سلولز به کار برده شد. بازده استخراج سلولز با استفاده از روش وزن سنجی و طبق معادله (۱) محاسبه شد [۱۷].

معادله (۱)

$100 \times \text{وزن اولیه ماده} / \text{وزن سلولز استخراج شده} (\%) = \text{بازده}$
به منظور شناسایی گروه‌های عاملی و بررسی تغییرات در ساختار شیمیایی نمونه‌ها، از طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) مدل Tensor 27 (شرکت Bruker، آمریکا) در محدوده طول موج $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ استفاده شد [۱۷]. بلورینگی^۳ نمونه‌ها با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس^۴ (فیلیپس، هلند) تعیین شد. بدین منظور شاخص بلورینگی^۵ با استفاده از روش تجربی سگال^۶ و همکاران (۱۹۵۹) مشخص گردید (معادله ۲).

$$\text{CrI\%} = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max}} \times 100 \quad (2) \quad \text{معادله (۲)}$$

شاخص $\text{CrI\%}$ نشان‌دهنده میزان کل بلورینگی سلولز، $I_{\min}$ حداقل شدت اندازه‌گیری شده در محدوده زاویه $2\theta = 16^\circ - 22^\circ$ حداکثر شدت اندازه‌گیری شده در محدوده زاویه $2\theta = 22^\circ - 24^\circ$ می‌باشد. همچنین برای تعیین ابعاد بلورها از معادله ۳ معروف به معادله شرر^۷ استفاده گردید.

استفاده نشده است. بنابراین در این تحقیق، پوست گردو به عنوان ماده اولیه لیگنوسلولز یا انتخاب گردید تا با استفاده از ویژگی‌های خاص پلاسمای سرد، از این روش به عنوان پیش تیمار برای استخراج سلولز استفاده شود و در عین حال تاثیر این تیمار بر ویژگی‌های سلولز استخراجی مورد بررسی قرار گیرد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

پوست گردو از باغ‌های کردستان جمع آوری گردید. سدیم هیدروکسید (دکتر مجللی، ایران)، سدیم کلریت (سامچون، کره) و دی اتیل اتر (پارس، ایران) خریداری شدند. سایر مواد شیمیایی به کار رفته در این مطالعه از شرکت مرک آلمان تهیه گردید.

۲-۲- استخراج الیاف سلولز

ابتدا پوست چوبی گردو با استفاده از آسیاب چکشی مدل skl (Retsch، آلمان) خرد شده و با استفاده از الک با مش ۱۲۰ به منظور دستیابی به ذرات پودریکنواخت، الک شد. سپس چربی‌بود به دست آمده توسط روش سوکسله و با کمک حلال دی اتیل اتر حذف گردید. برای به دست آوردن نمونه شاهد، نمونه چربی‌زدایی شده با نسبت فیبر به محلول ۱:۵۰ با محلول سدیم هیدروکسید ۱ مولار به منظور حذف همی سلولز در حمام آب همزن‌دار ۸۵ درجه سلسیوس به مدت ۴ ساعت حرارت داده شد. سپس محلول با استفاده از کاغذ صافی صاف شد و با آب مقطر تا زمانی که آب خروجی از صافی بی‌رنگ و خنثی شود، شسته شد. این فرآیند ۵ مرتبه تکرار شد. مواد به دست آمده از این مرحله برای حذف لیگنین و رنگ‌بری با محلول سدیم کلریت ۱/۷ درصد (وزنی/حجمی) که pH آن با اسید استیک به ۴ رسید، در حمام آب همزن‌دار ۷۵ درجه سلسیوس به مدت ۴ ساعت مخلوط گردید. سپس محلول با استفاده از کاغذ صافی، صاف شد و تا بی‌رنگ شدن و خنثی شدن آب خروجی، شستشو با آب

2. Fourier transform infrared spectroscopy

3. Crystallinity

4. X-ray diffractometer

5. Crystalline index

6. Segal

7. Scherrer

$$L = K \lambda / \beta \cos \theta \quad (3)$$

در این معادله L متوسط اندازه بلور در واحد نانومتر، K ثابت شرر و برابر 0.94 ، λ طول موج اشعه و برابر 0.154 نانومتر، β عرض در نصف ارتفاع پیک^۸ بر حسب رادیان و θ زاویه پراش برگ^۹ می باشد [۵].

به منظور بررسی پایداری حرارتی نمونه ها، از وزن سنج حرارتی (TGA)^{۱۰} (NETZSCH، آلمان) تحت اتمسفر گاز نیتروژن از دمای اتاق تا 600 درجه سلسیوس با نرخ تغییرات دمایی 10 درجه سلسیوس بر دقیقه استفاده شد و کاهش وزن نمونه ها به عنوان تابعی از دما رسم گردید [۱۸].

به منظور مشاهده ریزساختار نمونه ها و ارزیابی اندازه ذرات از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM)^{۱۱} (FEI، آمریکا) استفاده گردید [۱۹]. تصاویر در بزرگنمایی 10000 بررسی شدند. همچنین میانگین قطر الیاف با اندازه گیری قطر 12 فیبر مختلف و با استفاده از نرم افزار ImageJ به دست آمد.

۲-۳- تجزیه و تحلیل آماری

آنالیز آماری نتایج به دست آمده با استفاده از آزمون حداقل تفاوت معنی دار در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام گرفت. کلیه آزمون ها در حداقل سه تکرار انجام شد و نتایج با استفاده از نرم افزار SAS در سطح اطمینان 95 درصد ارزیابی گردید.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بازده استخراج سلولز

نتایج تاثیر پلاسما بر بازده استخراج سلولز در جدول ۲ نشان داده شده است. همان گونه که می توان مشاهده نمود، بازده استخراج سلولز تحت تاثیر ولتاژ اعمال شده قرار گرفت ($p < 0.05$).

حداکثر بازده در نمونه شاهد مشاهده شد و با اعمال تیمار پلاسما، بازده کاهش یافت به طوری که حداقل بازده با اختلاف 4 درصد از نمونه شاهد در نمونه تیمار شده با پلاسما در ولتاژ 20 کیلوولت قبل از فرآیندهای تیمار قلیایی و رنگبری مشاهده شد. این امر می تواند به دلیل تخریب بسیار زیاد سطح فیبرهای سلولزی باشد (شکل ۴).

همچنین مطابق با نتایج حاصل از طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه، کاهش شدت بازده در این نمونه می تواند به دلیل تجزیه رشته های سلولز باشد که هم در حلقه های گلوکزی و هم در اتصالات گلیکوزیدی اتفاق افتاده است. به نظر می رسد به دلیل اثرات شیمیایی و مکانیکی حاصل از اعمال پلاسما، رشته های سلولز در بعضی نقاط به واحدهای مونومری خود شکسته و در تیمارهای مختلف شیمیایی و طی مراحل شست و شو حذف شده باشند. این نتایج تاییدی بر نتایج حاصل از مطالعه شاغله و همکاران (۲۰۱۹) بود که ضعیف شدن قدرت اتصالات در ساختار فیبرهای لیگنوسلولزی ساقه گندم و افزایش حلالیت کربوهیدرات ها را به دلیل تیمارهای شدید پلاسما گزارش کردند [۱۶].

همچنین در مطالعه سئوزا و همکاران (۲۰۱۴) اثر پیش تیمار پلاسمای سرد فشار اتمسفری بر ترکیبات لیگنوسلولزی باگاس نیشکر مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آنها نشان داد که در فیبرهای با ابعاد کمتر از 1 میلی متر به دلیل تاثیر بیشتر تیمار پلاسما و اوزن بر فیبرها، محتوای سلولز فیبرها کاهش یافت [۱۵]. به طور کلی نتایج نشان داد استفاده از تیمار پلاسما قبل از فرآیند تیمار قلیایی، حداقل تاثیر بر بازده را داشت که می تواند به دلیل حضور مقادیر بیشتر ناخالصی ها و صرف انرژی پلاسما در شکستن پیوند ناخالصی ها با سلولز باشد.

8. Full width half maximum

9. Bragg reflection angle

10. Thermogravimetric analysis

11. Field emission scanning electron microscope

Table 1 Pre-treatment conditions applied to extract cellulose from walnut shell

Applying DBD cold plasma pretreatment			Sample	
Plasma treatment	Time (min)	Voltage (kV)		
-	-	-	Control	1
Before alkaline treatment	10	18	A18	2
Before bleaching treatment	10	18	B18	3
Before alkaline and bleaching treatment	10	18	AB18	4
Before alkaline treatment	10	20	A20	5
Before bleaching treatment	10	20	B20	6
Before alkaline and bleaching treatment	10	20	AB20	7

Table 2 Cellulose extraction efficiency

Efficiency (%)	Sample
26.08 ± 0.31 ^A	Control
25.91 ± 0.31 ^A	A18
23.58 ± 0.42 ^C	B18
22.58 ± 0.51 ^D	AB18
24.58 ± 0.31 ^B	A20
23.41 ± 0.42 ^C	B20
22.08 ± 0.31 ^D	AB20

Various letters in each column show significant differences among mean values ($p < 0.05$).

A18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before alkaline treatment, B18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before bleaching treatment, AB18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before alkaline and bleaching treatment, A20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before alkaline treatment, B20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before bleaching treatment, AB20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before alkaline and bleaching treatment

¹۳۳۰۰-۳۵۰۰ مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های OH آزاد و باندهای هیدروژنی درون و بین مولکولی می‌باشد [۱۷].

۲-۳- طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوری

منحنی‌های حاصل از طیف‌سنجی مادون قرمز نمونه‌ها در شکل ۱ نشان داده شده است. باند عبوری در محدوده عدد موج cm^{-1}

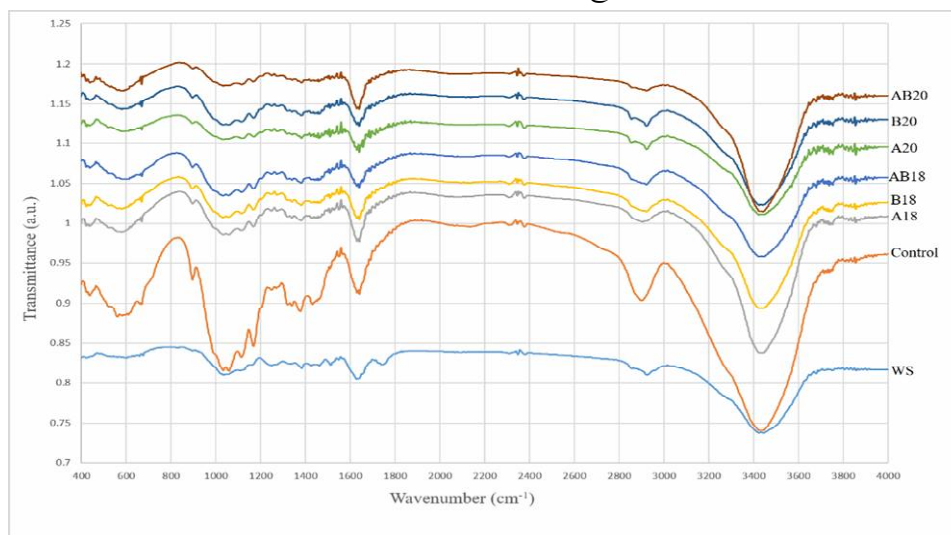


Fig 1 FTIR spectra of Control, A18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before alkaline treatment, B18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before bleaching treatment, AB18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before alkaline and bleaching treatment, A20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before alkaline treatment, B20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before bleaching treatment, AB20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before alkaline and bleaching treatment, and WS: walnut shell.

کرد. این باند مربوط به گروه های CH_3 - می باشد [۲۶] و مشاهده آن پس از اعمال تیمار ۲۰ کیلوولت و تیمار شدیدتر ۱۸ کیلوولت پلاسمای سد دی الکتریک ممکن است به علت تجزیه سلولز و در نهایت تولید گروه های CH_3 - باشد. کاهش شدت بازده سلولز در این تیمارها (جدول ۲) نیز می تواند به دلیل تجزیه رشته های سلولز باشد.

۳-۳- بررسی ساختار بلوری

تمام نمونه ها در زوایای 2θ برابر $16/49^\circ$ و $22/61^\circ$ و $34/67^\circ$ که نشان دهنده ساختار بلوری سلولز نوع I می باشد، پیک نشان دادند (شکل ۲). نتایج نشان می دهد ساختار بلوری سلولز در تمام نمونه ها حفظ شد و تغییری در زوایای پیک ها اتفاق نیفتاد. بنابراین می توان گفت تیمارهای شیمیایی و تیمار پلاسمای سرد استحکام و همبستگی سلولز اولیه را تغییر ندادند، با این حال شاخص بلورینگی در نمونه ها تغییر کرد.

تمام نمونه ها شاخص بلورینگی و اندازه بلور بیشتر از پوست گردو خام را نشان دادند (جدول ۳) که در نتیجه حذف قسمت های غیربلوری (لیگنین و همی سلولز) از آن ها و افزایش در محتوای سلولزی این نمونه ها می باشد [۲۷]. این مشاهدات با نتایج حاصل از اسپکتروسکوپی مادون قرمز تبدیل فوری مطابقت دارد.

بعد از تیمار نمونه ها با پلاسمای سرد، شاخص بلورینگی و همچنین اندازه بلورها به طور جزئی کاهش یافت. این کاهش بعد از تیمار پلاسمای سرد به علت تخریب نواحی بلوریدر نتیجه رادیکال های ایجاد شده در طول تیمار و یا تجزیه شدن به علت ساز و کار خراش و شکست توسط گونه های واکنشگر پلاسمای می باشد. چنانچه گائولی و همکاران (۲۰۱۵) گزارش کردند که رادیکال های هیدروکسیل می توانند به طور موثر باندهای هیدروژنی و ساختار بلوری سلولز را بشکنند [۲۸]. در مطالعه ای که ونسته و همکاران (۲۰۱۷) در بررسی اثر تیمار پلاسمای بر مواد لیگنوسلولزی انجام دادند، بیان کردند که اوزن ایجاد شده توسط پلاسمای در مقادیر کم، شاخص بلورینگی سلولز را تغییر نمی دهد اما با افزایش شدت تیمار و در نتیجه حذف لیگنین، نظم ساختاری لیگنوسلولز مختل شده و سبب بی شکل شدن سلولز می شود که این تغییر بلورینگی بعد از فرآیند شستن و خشک کردن به دلیل بلور شدن مجدد جزئی، قابل برگشت است [۲۹].

باند موجود در عدد موج 2850cm^{-1} - 2900cm^{-1} نشان دهنده ارتعاش کششی متقارن C-H است. حضور آب توسط باند قرار گرفته در محدوده 1636cm^{-1} شناسایی می شود که مربوط به ارتعاش خمشی گروه های O-H سلولز نیز می باشد [۲۰]. باند عبوری در ناحیه 1429cm^{-1} در منحنی طیف سنجی مربوط به ارتعاش خمشی CH_2 متقارن در کربن ۶ (C_6) است که این باند به عنوان باند بلورینگی شناخته می شود. همچنین ارتعاشات خمشی C-H درون صفحه سبب ایجاد باند در محدوده 1375cm^{-1} می شود [۵]. باند مشاهده شده در ناحیه 1161cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی متقارن گروه های عاملی C-O و C-C است و باند موجود در ناحیه 1110cm^{-1} در اثر کشش متقارن C-O-C ایجاد می شود [۲۱]. باندهای جذبی موجود در 1030cm^{-1} - 1060cm^{-1} و 896cm^{-1} نیز به ترتیب نشانگر ارتعاش کششی C-O در حلقه پیرانوز و ارتعاش خمشی اتصالات β -گلیکوزیدی در ساختار مولکول سلولز می باشد [۲۲]. در منحنی پوست گردو تیمار نشده باند موجود در 1739cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه های C=O کربونیل است و نشان دهنده آلدئید، کتون یا اسیدهای کربوکسیلیک در همی سلولز می باشد. باند دیده شده در ناحیه 1245cm^{-1} نشان دهنده ارتعاش کششی باند C-O در حلقه بنزن مولکول های لیگنین و زایلان همی سلولز است [۲۳، ۵]. باند 1512cm^{-1} نیز مربوط به ارتعاش کششی حلقه آروماتیک C=C در لیگنین می باشد [۲۴]. حذف این سه باند در منحنی های مربوط به نمونه شاهد و نمونه های تیمار شده با پلاسمای تایید کننده حذف موثر همی سلولز و لیگنین در طول تیمارها و تولید نمونه های سلولزی عاری از ناخالصی می باشد. حذف پیک های مربوط به گروه های عاملی لیگنین و همی سلولز مطابق با نتایج مطالعه هرنی و همکاران (۲۰۲۰) بود [۳۰].

جابه جایی باند 2900cm^{-1} به عدد موج های بالاتر مربوط به ارتعاش کششی گروه های C-H است و کاهش شدید در شدت این باند می تواند حضور سلولز غیر بلوری را در نمونه ها تایید کند که مطابق با نتایج حاصل از مطالعه سلولز غیربلوری توسط سیولاکو و همکاران (۲۰۱۱) بود [۲۵]. در نمونه های تیمار شده با پلاسمای سرد در ولتاژ ۲۰ کیلوولت و نمونه تیمار شده قبل از مرحله قلیایی و رنگبری در ولتاژ ۱۸ کیلوولت در ناحیه 2850cm^{-1} نوار جدید ایجاد شد که این نوار را نمی توان در طیف مادون قرمز نمونه سلولز تیمار نشده و تیمار شده با شدت کمتر از ۱۸ کیلوولت مشاهده

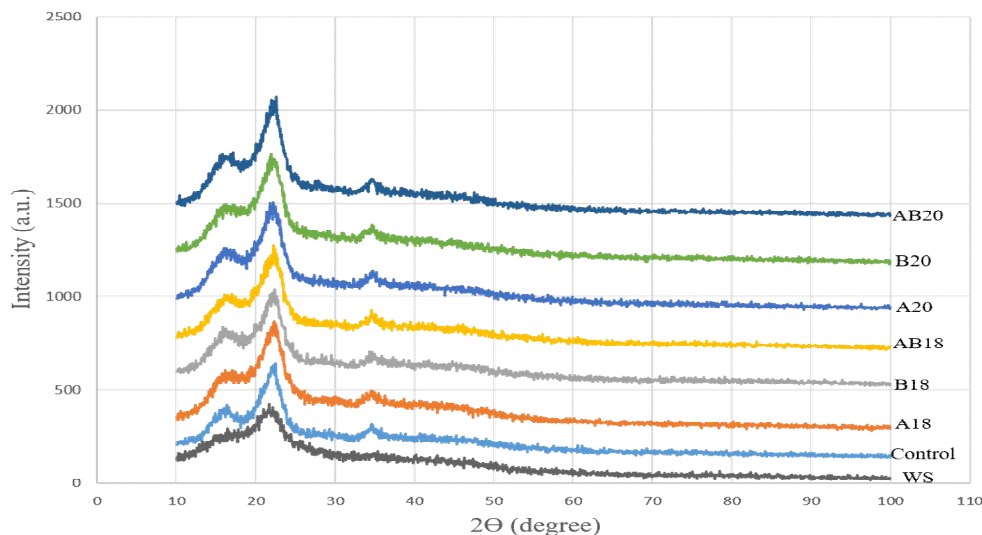


Fig 2 X-ray diffractograms of Control, A18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before alkaline treatment, B18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before bleaching treatment, AB18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before alkaline and bleaching treatment, A20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before alkaline treatment, B20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before bleaching treatment, AB20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before alkaline and bleaching treatment, and WS: walnut shell.

Table 3 Percentage of crystallization and crystal size of walnut shell and cellulose extracted by plasma treatment

CrI (%)	L (nm)	β	Sample
34.9	1.14	7.36	WS
59.8	2.63	3.20	Control
53.1	2.52	3.35	A18
51.6	2.58	3.26	B18
53.8	2.57	3.28	AB18
54.1	2.51	3.35	A20
53.1	2.59	3.25	B20
55.7	2.58	3.26	AB20

A18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before alkaline treatment, B18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before bleaching treatment, AB18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before alkaline and bleaching treatment, A20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before alkaline treatment, B20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before bleaching treatment, AB20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before alkaline and bleaching treatment, and WS: walnut shell.

تفاضلی (DTG)^{۱۲} دیده می‌شود (شکل ۳B). همچنین مشاهده این قله در منحنی‌های DTG با نتایج حضور آب جذب شده در نوار ناحیه 1641 cm^{-1} منحنی FTIR مطابق است. در محدوده ۱۰۰-۳۰ درجه سلسیوس که مربوط به از دست دادن رطوبت است، تفاوت مشاهده شده در نمونه تیمار نشده با پلاسما و نمونه تیمار شده به احتمال زیاد مربوط به اکسیژن آزاد و باندهای هیدروژنی ضعیف در فیبرهای تیمار شده با پلاسماست که نسبت به سلولز تیمار نشده سریع‌تر واکنش می‌دهند [۲۰].

۳-۴- ارزیابی ویژگی‌های حرارتی

در مقایسه منحنی‌های وزن‌سنجی حرارتی (شکل ۳)، سه مرحله تخریب در حین تجزیه نمونه‌های سلولزی مشاهده شد. کاهش وزن ابتدایی برای تمام نمونه‌ها در کمتر از ۱۵۰ درجه سلسیوس مشاهده شد. این کاهش وزن ابتدایی مربوط به تبخیر رطوبت ناشی از آب جذب شده در نمونه‌هاست [۳۰]. این مرحله به صورت یک قله کوچک در سمت چپ منحنی وزن‌سنج حرارتی

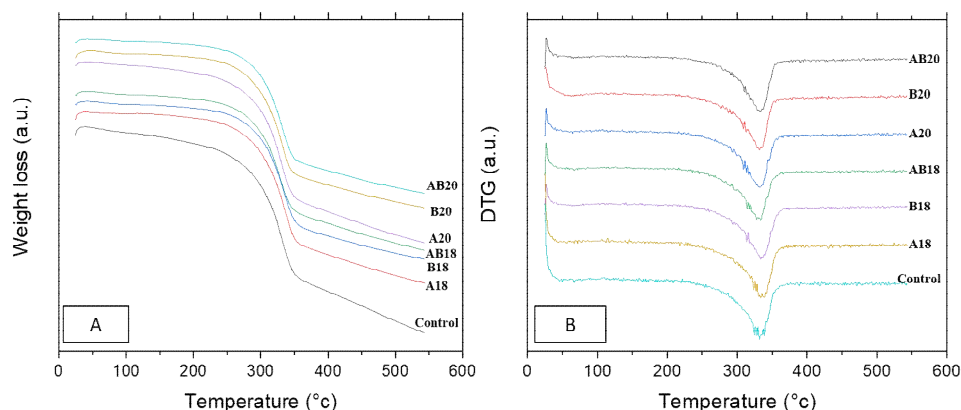


Fig 3 (A) TGA and (B) DTG of Control, A18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before alkaline treatment, B18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before bleaching treatment, AB18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before alkaline and bleaching treatment, A20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before alkaline treatment, B20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before bleaching treatment, AB20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before alkaline and bleaching treatment, and WS: walnut shell

[۳۴]. چنانچه در منحنی های DTG (شکل ۳B) مشاهده می شود، در نمونه های استخراجی تخریب تنها در یک مرحله تقریباً از دمای ۲۵۰ درجه سلسیوس تا ۳۷۰ درجه سلسیوس اتفاق افتاد و حداکثر کاهش وزن در دمای ۳۳۵ درجه مشاهده شد. این محدوده دمایی در محدوده دمایی تخریب گزارش شده مربوط به تخریب سلولز است که در سایر مطالعات نیز گزارش شده است [۳۵].

۳-۵- بررسی ریز ساختار سلولز استخراجی

تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی به منظور درک بهتر اثر تیمار پلاسما بر نمونه ها در شکل ۴ با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ نشان داده شده اند. همانطور که در شکل مشاهده می شود، پوست چوبی گردو ساختار به هم فشرده و توده ای نشان می دهد که نشان دهنده دسته های فیبری همراه با ترکیبات غیر فیبری (همی سلولز و لیگنین) و موم ها و سایر ترکیبات محافظ در مواد لیگنوسلولزی است که لایه بیرونی ضخیم تشکیل می دهند [۲۷، ۳۶].

بر اساس شکل ۴، فیبرهای سلولزی قبل از قرار گرفتن تحت تاثیر پلاسما سرد به خوبی از ساختار به هم فشرده پوست گردو جدا شدند و سطح این فیبرهای سلولزی پس از حذف ناخالصی ها، ساختاری صاف و بدون ناهمواری نشان می دهند. بعد از تیمار پلاسما ابتدا نمونه ها متورم شدند، سپس سوراخ هایی در سطح فیبرها ایجاد شد و در قسمت هایی از فیبر ناهمواری هایی ایجاد

کاهش وزن اصلی در نمونه ها در محدوده دمایی ۲۵۰ تا ۳۷۰ درجه سلسیوس اتفاق افتاد. در این مرحله دکربوکسیلاسیون، دیلمیریزاسیون و تخریب واحدهای سلولزی همراه با تشکیل زغال اتفاق می افتد [۳۱]. همانطور که مشاهده می شود بعد از دمای شروع تخریب در این مرحله (T_{onset})، رفتار فیبرهای تیمار شده و نشده تا تجزیه حرارتی نهایی تفاوت قابل ملاحظه ای نداشت زیرا قسمت تحت تاثیر پلاسما که شامل اکسیژن آزاد موجود در سطح فیبرهاست سریع تر از ساختار سلولز واکنش داده بنابراین رفتار تخریب حرارتی بالاتر از دمای T_{onset} غیر قابل تغییر باقی می ماند [۲۰].

تخریب حرارتی نمونه ها بعد از ۴۰۰ درجه سلسیوس با شیب اندکی ادامه یافت و تنها اندکی تجزیه حرارتی بعد از این درجه حرارت مشاهده شد که می تواند به دلیل کربونیزاسیون بیشتر زنجیره های پلی ساکاریدی تولید شده توسط شکست باندهای C-H و C-C و شکست زغال باقی مانده به ترکیبات گازی با وزن مولکولی کم باشد [۳۲، ۳۰]. این مرحله در نمونه سلولز شاهد سریع تر از سایر نمونه ها پیشرفت که به نظر می رسد مربوط به باقیمانده ناخالصی هایی مانند همی سلولز و لیگنین در این نمونه نسبت به سایر نمونه ها باشد [۳۳]. رفتار حرارتی همی سلولز، سلولز و لیگنین در مطالعات بررسی شد و بیان شد که تخریب حرارتی همی سلولز، سلولز و لیگنین به ترتیب در محدوده دمایی ۳۲۵-۲۱۰، ۴۰۰-۳۱۰ و ۹۰۰-۱۶۰ درجه سلسیوس رخ می دهد

مطابق با جدول ۴ میانگین قطر فیبرها تحت تاثیر تیمار اعمال شده قرار گرفت ($p < 0/05$) و میانگین قطر فیبرها در نمونه تیمار شده با پلاسما ۱۸ کیلوولت قبل از مرحله قلیایی نسبت به نمونه شاهد افزایش یافت. این افزایش در قطر می‌تواند به دلیل متورم شدن الیاف باشد. تغییرات در نمونه تیمار شده تحت پلاسما ۱۸ کیلوولت قبل از مرحله رنگ‌بری شدیدتر بود به گونه‌ای که فیبرها متورم‌تر شده و تا حدودی ترک خوردن و لایه‌ای شدن در سطح برخی فیبرها در میکروالیاف سلولزی مشاهده شد.

کرد و تعداد این سوراخ‌ها با افزایش ولتاژ پلاسما از ۱۸ کیلوولت به ۲۰ کیلوولت و افزایش تعداد دفعات تیمار با پلاسما افزایش یافت. این کنده‌کاری‌های شیمیایی به دلیل برخورد گونه‌های واکنشگر ایجاد شده در پلاسما است که سبب شکست بیشتر پیوندهای هیدروژنی درون ساختار الیاف سلولزی و تخریب ساختار سلولز و همچنین باعث حذف بیشتر ناخالصی‌ها می‌شود [۳۷، ۳۸]. نمونه تیمار شده با پلاسما ۱۸ کیلوولت قبل از مرحله تیمار قلیایی تغییرات شدیدی نسبت به نمونه شاهد نداشت و تنها مقداری متورم شدن فیبر و ناهمواری در سطح فیبرها دیده می‌شود.

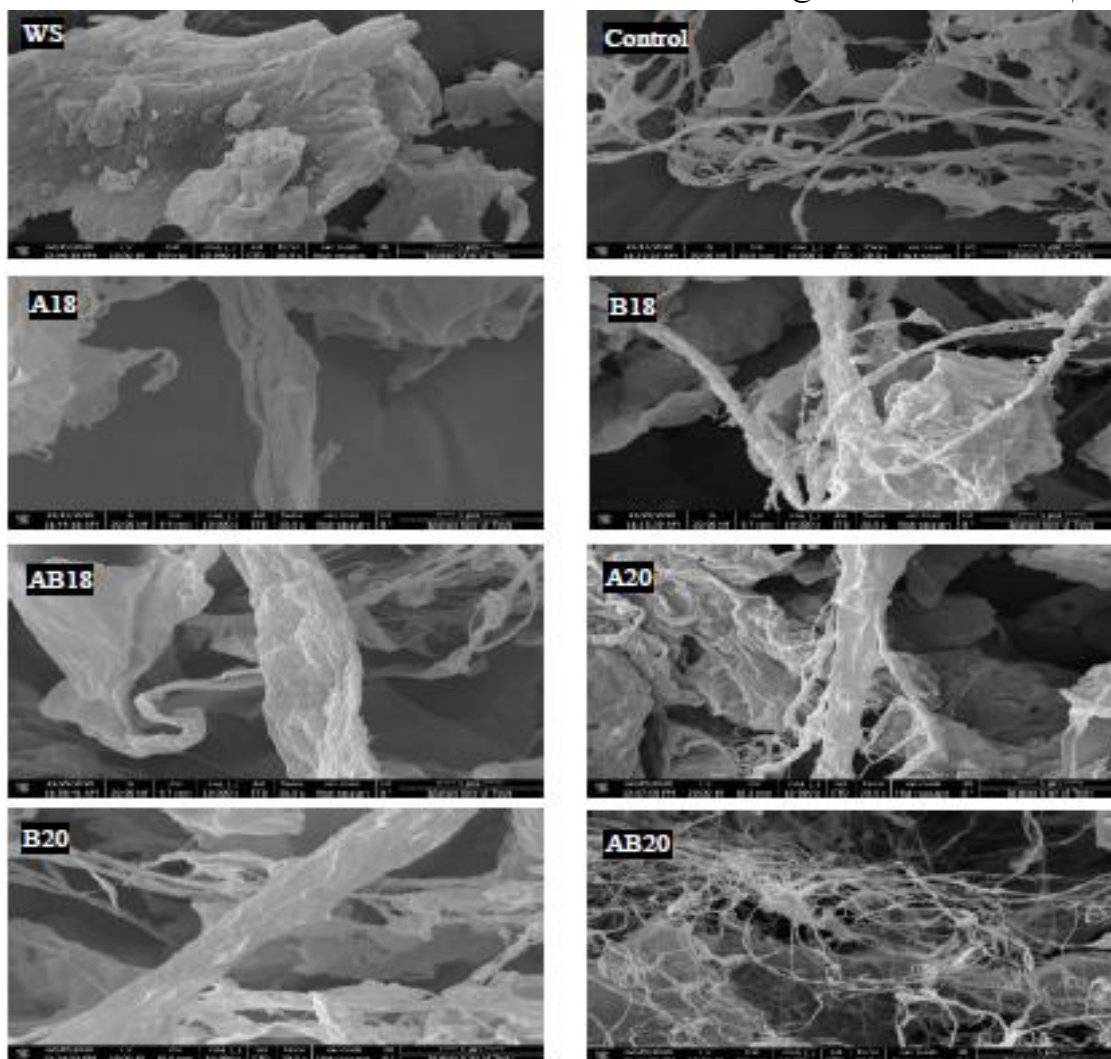


Fig 4 FE-SEM images of Control, A18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before alkaline treatment, B18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before bleaching treatment, AB18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before alkaline and bleaching treatment, A20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before alkaline treatment, B20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before bleaching treatment, AB20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before alkaline and bleaching treatment, and WS: walnut shell.

شده که این می تواند به دلیل جدا شدن رشته ها و لایه ها از سطح فیبر باشد و میانگین قطر فیبرها نیز کاهش قابل توجهی تا میزان 0.17 ± 0.34 میکرومتر نشان داد (جدول ۴).

در نمونه های تحت تیمار ۱۸ کیلوولت، کنده کاری هایی در لایه های سطحی آن ها مشاهده می شود که به صورت پوسته پوسته شدن در ابتدا نمایان شده و با افزایش در ولتاژ و تعداد دفعات قرار گرفتن در معرض پلاسما، لایه ها به دلیل شکست بیشتر در پیوندها تقریباً به طور کامل حذف می شوند.

این ترک و لایه ای شدن سبب کاهش میانگین قطر فیبرها به 0.11 ± 0.52 میکرومتر شد. مشاهده این تغییرات در نمونه تیمار شده قبل از رنگبری نسبت به نمونه تیمار شده قبل از تیمار قلیایی احتمالاً به دلیل این است که در این نمونه ناخالصی ها قبل از تیمار با پلاسما حذف شده اند و در نتیجه گونه های واکنشگر پلاسما تاثیر مستقیم بیشتری بر روی فیبرهای سلولزی داشته اند. بعد از اعمال دو مرحله تیمار پلاسمای ۱۸ کیلوولت در حین استخراج، میزان لایه ای شدن و جدا شدن رشته ها از یکدیگر بیشتر شده و چنانچه در شکل ۴ مشخص است میزان ناهموازی ها در سطح فیبر کمتر

Table 4 Average diameter of walnut shell fibers and cellulose extracted by plasma pretreatment

The average diameter of fibers (μm)	Sample
3.38 ± 1.15^A	WS
0.81 ± 0.10^{BC}	Control
0.98 ± 0.25^B	A18
0.52 ± 0.11^{CD}	B18
0.34 ± 0.17^{DE}	AB18
0.41 ± 0.09^{DE}	A20
0.26 ± 0.10^{DE}	B20
0.08 ± 0.01^E	AB20

Various letters in each column show significant differences among mean values ($p < 0.05$).

A18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before alkaline treatment, B18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before bleaching treatment, AB18: Cellulose extracted by 18 kV plasma pretreatment before alkaline and bleaching treatment, A20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before alkaline treatment, B20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before bleaching treatment, AB20: Cellulose extracted by 20 kV plasma pretreatment before alkaline and bleaching treatment, and WS: walnut shell.

قابل توجهی ترک خوردند و حفره هایی در سطح پدید آمد و با افزایش زمان تیمار به مدت زمان ۵ دقیقه، لایه ای شدن و پاره شدن فیبرها مشاهده شد [۳۹].

۴- نتیجه گیری

در این مطالعه به بررسی اثر پیش تیمار پلاسمای غیر حرارتی بر راندمان استخراج سلولز و خصوصیات سلولز استخراجی از پوست چوبی گردو پرداخته شد. بر اساس نتایج به دست آمده، پلاسمای سرد اتمسفری به عنوان فرآیندی دارای فاز گازی که به طور جزئی یونیزه شده، محیطی غنی از نظر شیمیایی ایجاد می کند که سبب تغییرات شیمیایی و فیزیکی در ساختار لیگنوسلولز می شود. نتایج نشان دادند که تیمار پلاسما قادر به شکست اتصالات و پیوندها در ساختارهای لیگنوسلولزی است و همین امر سبب تسهیل واکنش های رنگ بری و لیگنین زدایی می شود و بنابراین توانایی افزایش خلوص سلولز را دارد. تغییر در شدت نوارهای مربوط به FTIR همراه با آنالیز ترکیب شیمیایی

در نمونه تیمار شده تحت پلاسمای ۲۰ کیلوولت قبل از مرحله رنگبری، سوراخ هایی در سطح فیبرها ایجاد شده و جدا شدن الیاف و شکست در پیوندها در این نمونه واضح می باشد. در نمونه ای که دو مرحله تحت تیمار ۲۰ کیلوولت قرار گرفت، جدا شدن اتصالات و شکست در پیوندها سبب شکست کامل میکروفیبریل های سلولزی به رشته های نانوسلولزی تشکیل دهنده آن ها شد. همانطور که در جدول ۴ مشاهده می شود، دو مرحله تیمار ۲۰ کیلوولت سبب ایجاد فیبرهایی با میانگین قطر 0.11 ± 0.80 نانومتر شد. نتایج نشان می دهد که افزایش ولتاژ از ۱۸ به ۲۰ کیلوولت تاثیر بسیار زیادی در ریزساختار سطح دارد و تغییر ولتاژ در یک محدوده خاص بسیار حساس می باشد. این نتایج، تایید کننده نتایج دفاریس و همکاران (۲۰۱۷) در بررسی اثر پلاسما بر فیبرهای لیف نارگیل بود [۳۸]. در مطالعه بوندلسکا و همکاران (۲۰۱۴) در تیمار فیبرهای باگاس نیشکر تحت تاثیر پلاسمای ماکروویو در مدت زمان ۲ دقیقه مشاهده شد که سطح نمونه های تیمار شده به علت اثرات گونه های فعال حاصل از پلاسما به میزان

- Nanocrystals Extracted From Rice Straw, *Malaysian Journal of Microscopy*, 15(1):146-154.
- [5] Katakojwala, R., Mohan, S.V., 2020, Microcrystalline cellulose production from sugarcane bagasse: Sustainable process development and life cycle assessment, *Journal of Cleaner Production*, 249:119342.
- [6] Ren, H., Shen, J., Pei, J., Wang, Z., Peng, Z., Fu, S., and Zheng, Y., 2019, Characteristic microcrystalline cellulose extracted by combined acid and enzyme hydrolysis of sweet sorghum, *Cellulose*, 26(15):8367-8381.
- [7] Pérez, J., Muñoz-Dorado, J., De la Rubia, T., Martínez, J., 2002, Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose, and lignin: an overview, *International Microbiology*, 5(2):53-63.
- [8] Nguyen, X.T., 2006, Process for preparing microcrystalline cellulose. US. Patent 7005514.
- [9] Junadi, N., Beg, M., Yunus, R.M., Ramli, R., Zianor Azrina, Z., Moshikul Alam, A., 2019, Characterization of microcrystalline cellulose isolated through the mechanochemical method, *Indian Journal of Fibre & Textile Research (IJFTR)*, 44(4):442-449.
- [10] Stupińska, H., Iller, E., Zimek, Z., Wawro, D., Ciechańska, D., Kopania, E., et al, 2007, An environment-friendly method to prepare microcrystalline cellulose, *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 15:167-72.
- [11] Bárdos, L., Baránková, H., 2010, Cold atmospheric plasma: Sources, processes, and applications, *Thin Solid Films*, 518(23):6705-6713.
- [12] Pankaj, S., Wan, Z., Keener, K., 2018, Effects of cold plasma on food quality: A review, *Foods*, 7: 4.
- [13] Pankaj, S., Thomas, S., 2016, Cold plasma applications in food packaging, *Cold Plasma in Food and Agriculture: Elsevier*, 293-307.
- [14] Tendero, C., Tixier, C., Tristant, P., Desmaison, J., Leprince, P., 2006, Atmospheric pressure plasmas: A review, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 61(1):2-30.
- [15] Souza-Corrêa, J., Oliveira, C., Nascimento, V., Wolf, L., Gómez, E., Rocha, G., et al, 2014, Atmospheric pressure plasma pretreatment of sugarcane bagasse: the influence of biomass particle size in the ozonation process, *Applied biochemistry, and biotechnology*, 172(3):1663-1672.
- [16] Shaghaleh, H., Xu, X., Liu, H., Wang, S., Hamoud, Y.A., Dong, F., et al, 2019, The effect of atmospheric pressure plasma pretreatment with various gases on the structural characteristics and chemical composition of wheat straw and applications to enzymatic hydrolysis, *Energy*, 176:195-210.

سلولز نشان داد که استفاده از پلاسما سرد در ترکیب با تیمارهای شیمیایی قلبایی و رنگ بری نه تنها به طور موثر میزان ناخالصی‌های همی‌سلولز و لیگنین را کاهش دادند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشان داد که به دلیل بمباران‌های سطحی توسط گونه‌های واکنشگر حاصل از پلاسما و سازوکار سایش سطحی، در ولتاژ پایین‌تر (۱۸ کیلوولت) و تعداد دفعات کمتر اعمال تیمار پلاسما، تورم، خراش و ناهمواری در سطح فیبرها ایجاد شده و با افزایش ولتاژ به ۲۰ کیلوولت و افزایش تعداد دفعات اعمال تیمار پلاسما، میزان خراش و ناهمواری‌ها بیشتر شده و در نهایت منجر به شکست بیشتر اتصالات و تجزیه رشته‌های سلولز و کاهش راندمان استخراج شد. همچنین اعمال تیمار پلاسما باعث کاهش بلورینگی نمونه‌ها شد. نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که افزایش ولتاژ از ۱۸ به ۲۰ کیلوولت تأثیر بسیار زیادی در ویژگی‌های سلولز استخراجی دارد به طوری که با افزایش ولتاژ پلاسما به ۲۰ کیلوولت و اعمال آن در هر دو مرحله قبل از تیمار قلبایی و قبل از رنگ‌بری، نانوالیاف سلولزی با قطر ۸۰ نانومتر به دست آمد. از آنجایی که برای تهیه نانوالیاف سلولز ترکیبی از تیمارهای شیمیایی اسیدی همراه با سایر تیمارهای مکانیکی به کار برده می‌شود و در این مطالعه بدون استفاده از مواد شیمیایی اسیدی و تنها با اعمال تیمار پلاسما غیر حرارتی نانوالیاف سلولزی به دست آمد، بنابراین می‌توان گفت این فرآیند روشی موثر و دوست دار محیط زیست در تهیه نانوالیاف سلولزی می‌باشد.

۵- منابع

- [1] Trache, D., Hussin, M.H., Chuin, C.T.H., Sabar, S., Fazita, M.N., Taiwo, O.F., Hassan, T., and Haafiz, M.M, 2016, Microcrystalline cellulose: Isolation, characterization and bio-composites application—A review, *International Journal of Biological Macromolecules*, 93:789-804.
- [2] Merci, A., Urbano, A., Grossmann, M.V.E., Tischer, C.A., and Mali, S., 2015, Properties of microcrystalline cellulose extracted from soybean hulls by reactive extrusion, *Food Research International*, 73:38-43.
- [3] Okhamafe, A., Igboechi, A., Obaseki T, 1991, Celluloses extracted from groundnut shell and rice husk 1: preliminary physicochemical characterization, *Pharm World J*, 8(4):120-130.
- [4] Ting, S.S., 2019, Comparative Properties Analysis between Microcrystalline Cellulose and Cellulose

- biodegradability, *Biotechnology for biofuels*, 8(1):1-11.
- [29] Vanneste, J., Ennaert, T., Vanhulsel, A., Sels, B., 2017, Unconventional pretreatment of lignocellulose with low - temperature plasma, *ChemSusChem*, 10(1):14-31.
- [30] Harini, K., Mohan, C.C., 2020, Isolation and characterization of micro and nanocrystalline cellulose fibers from the walnut shell, corncob, and sugarcane bagasse, *International Journal of Biological Macromolecules*, 163:1375-1383.
- [31] Trache, D., Donnot, A., Khimeche, K., Benelmir, R., Brosse, N., 2014, Physico-chemical properties and thermal stability of microcrystalline cellulose isolated from Alfa fibres. *Carbohydrate Polymers*, 104:223-30.
- [32] Kasiri, N., Fathi, M., 2018, Production of cellulose nanocrystals from pistachio shells and their application for stabilizing Pickering emulsions, *International journal of biological macromolecules*, 106:1023-1031.
- [33] Kian, L., Saba, N., Jawaaid, M., Fouad, H., 2020, Characterization of microcrystalline cellulose extracted from olive fiber, *International journal of biological macromolecules*, 156:347-353.
- [34] Uzun, B., Yaman, E., 2015, Thermogravimetric pyrolysis of walnut shell an assessment of kinetic modeling. *International Conference on Industrial Waste and Waste Water Treatment Valorization*, held in Athens, Greece 21st-23rd May.
- [35] Kian, L.K., Saba, N., Jawaaid, M., Fouad, H., 2020, Properties and characteristics of nanocrystalline cellulose isolated from olive fiber, *Carbohydrate Polymers*, 241: 116423
- [36] Abdullah, M., Nazir, M., Raza, M., Wahjoedi, B., Yussof, A., 2016, Autoclave and ultra-sonication treatments of oil palm empty fruit bunch fibers for cellulose extraction and its polypropylene composite properties, *Journal of cleaner production*, 126:686-697.
- [37] Kusano, Y., Madsen, B., Berglund, L., Oksman, K., 2019, Modification of cellulose nanofibre surfaces by He/NH₃ plasma at atmospheric pressure, *Cellulose*, 26(12):7185-7194.
- [38] de Farias, J.G.G., Cavalcante, R.C., Canabarro, B.R., Viana, H.M., Scholz, S., Simão, R.A., Surface lignin removal on coir fibers by plasma treatment for improved adhesion in thermoplastic starch composites, *Carbohydrate Polymers*, 165:429-436
- [39] Bundaleska, N., Tatarova, E., Dias, F., da Silva, M.L., Ferreira, C., Amorim, J., 2013, Air-water 'tornado'-type microwave plasmas applied for sugarcane biomass treatment, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47(5):055201.
- [17] Hemmati, F., Jafari, S.M., Kashaninejad, M., Motlagh, M.B., 2018, Synthesis and characterization of cellulose nanocrystals derived from walnut shell agricultural residues, *International journal of biological macromolecules*, 120:1216-1224.
- [18] Kian, L.K., Jawaaid, M., Ariffin, H., Alothman, O.Y., 2017, Isolation and characterization of microcrystalline cellulose from roselle fibers, *International journal of biological macromolecules*, 103:931-940.
- [19] Kumar, A., Negi, Y.S., Choudhary, V., Bhardwaj, N.K., 2014, Characterization of cellulose nanocrystals produced by acid-hydrolysis from sugarcane bagasse as agro-waste, *Journal of Materials Physics and Chemistry*, 2(1):1-8.
- [20] Macedo, M.J.P.d, 2018, Modification of kapok fibers by cold plasma surface treatment for the production of composites of recycled polyethylene. Ph.D. Dissertation, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- [21] Moosavinejad, S.M., Madhoushi, M., Vakili, M., Rasouli, D., 2019, Evaluation of degradation in chemical compounds of wood in historical buildings using FT-IR and FT-Raman vibrational spectroscopy, *Maderas Ciencia y tecnología*, 21(3):381-92.
- [22] Bano, S., Negi, Y.S., 2017, Studies on cellulose nanocrystals isolated from groundnut shells, *Carbohydrate polymers*, 157:1041-1049.
- [23] Macedo, M.J., Silva, G.S., Feitor, M.C., Costa, T.H., Ito, E.N., Melo, J.D., 2020, Surface modification of kapok fibers by cold plasma surface treatment. *Journal of Materials Research and Technology*, 9: 2467-2476.
- [24] Shah, M.A., Khan, .M, Kumar, V., 2018, Biomass residue characterization for their potential application as biofuels, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 134(3):2137-2145.
- [25] Ciolacu, D., Ciolacu, F., Popa, V.I., 2011, Amorphous cellulose—structure and characterization, *Cellulose chemistry and technology*, 45(1):13-2.
- [26] Țucureanu, V., Matei, A., Avram, A.M., 2016, FTIR spectroscopy for carbon family study, *Critical reviews in analytical chemistry*, 46(6):502-520.
- [27] Debiagi, F., Faria-Tischer, P.C., Mali, S., 2020, Nanofibrillated cellulose obtained from soybean hull using simple and eco-friendly processes based on reactive extrusion, *Cellulose*, 27(4):1975-1988.
- [28] Gao, L., Li, D., Gao, F., Liu, Z., Hou, Y., Chen, S., et al, 2015, Hydroxyl radical-aided thermal pretreatment of algal biomass for enhanced



Evaluation of physicochemical properties of extracted cellulose from the walnut shell using non-thermal plasma pretreatment

Sadat Anari, E. ¹, Soltanizadeh, N. ^{2*}

1. M.Sc., Department of Food Science and Technology, College of Agriculture, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.
2. Associate Professor, Department of Food Science and Technology, College of Agriculture, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.

ABSTRACT

The present study aims to extract cellulose fibers from the walnut shell using dielectric barrier discharge (DBD) plasma pretreatment and to evaluate its properties. For this purpose, powdered walnut shells were exposed to 18 and 20 kV DBD plasma for 10 min in three stages. First, before sodium hydroxide alkaline treatment, next, before sodium chlorite bleaching treatment, and then, before both alkaline and bleaching treatments. The extraction efficiency, FTIR, XRD, thermal properties, FESEM and diameters of the cellulose fiber were evaluated. Based on the results, the extraction efficiency was significantly affected by applied voltage ($p < 0.05$) and due to plasma destruction of glycosidic, the efficiency was reduced. The removal of peaks related to impurities from the walnut shell and the purity of all extracted cellulose was confirmed with FTIR. The results showed that applying DBD plasma during cellulose extraction did not affect its crystal structure, but the reduction of crystallization index was observed. Furthermore, the effect of plasma on the thermal-gravimetry of the samples was observed at temperatures below 100 °C, and after the onset temperature of degradation, the behavior of the treated and untreated fibers until the final thermal decomposition was not significantly different. The microstructure of plasma-treated samples showed an increase in cellulose fiber's roughness and swelling, followed by the transformation of microfibrils to nanofibrils with a diameter of 80 nm at the higher voltage. In general, the results showed that applying 20 kV DBD plasma in both stages before the alkaline and delignification process is a more suitable treatment for extracting cellulose and producing cellulose nanofibers.

ARTICLE INFO

Article History:

Received 2022/ 06/ 29
Accepted 2023/ 03/ 15

Keywords:

DBD plasma,
Cellulose,
Walnut shell,
Structural properties.

DOI: 10.22034/FSCT.20.134.17

DOR: 20.1001.1.20088787.1402.20.134.2.6

*Corresponding Author E-Mail:
soltanizadeh@iut.ac.ir