

Polymerization
Quarterly, 2016
Volume 6, Number 1
Pages 3-17
ISSN: 2252-0449

Properties and Fabrication Methods of Nanocellulose Fibers: A Review

Meysam Mehdinia* and Mehrab Madhoushi

Wood and Paper Science and Technology Department, Gorgan University of
Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran

Received: 25 March 2014, Accepted: 6 May 2015

Abstract

In the last two decades, the application of lignocellulosic fibers, as reinforcing agents of thermoplastic composites, in automobile, packaging and building industries have significantly grown due to recent environmental issues. Lignocellulosic fibers with desirable properties such as low density, specific strength, high modulus, renewability, biodegradability, high availability and low cost are appropriate alternatives to synthetic fibers. Therefore, due to these unique characteristics, in this study, we have investigated the properties and fabrication methods of nanocellulose fibers.

Key Words

environmental issues importance,
lignocellulosic fibers,
nanobio-fiber,
cellulose nanofibers,
synthetic fibers

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: meysammehdini@hotmai.com

مروری بر خواص و روش‌های تولید الیاف نانوسلولوز

میثم مهدی‌نیا*، محراب مدهوشی

گرگان، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ

دریافت: ۱۳۹۳/۱/۵، پذیرش: ۱۳۹۴/۲/۱۶

طی دو دهه اخیر، با توجه به اهمیت مسائل زیست‌محیطی، استفاده از الیاف لیگنوسلولوزی به عنوان عامل تقویت کننده برای کامپوزیت‌های گرمانرم در کاربردهایی همچون صنعت اتومبیل، بسته‌بندی و مواد ساختمانی رشد قابل توجهی داشته است. الیاف لیگنوسلولوزی ترکیبی از ویژگی‌های مطلوبی همچون چگالی کم، مقاومت ویژه و مدول زیاد، تجدیدپذیری، زیست‌تخریب‌پذیری، دسترس‌پذیری گسترده و قیمت کم را ارائه می‌دهند که در بسیاری از کاربردها می‌توانند جایگزین مناسبی برای الیاف مصنوعی معمولی با مصرف انرژی زیاد، گرانی و آثار منفی زیست‌محیطی باشند. بنابراین، با توجه به ویژگی‌های منحصر به فردی که این نانوالیاف سلولوزی دارند، در این پژوهش روش‌های تولید و ویژگی‌های این نانوالیاف بررسی می‌شوند.

چکیده



میثم مهدی‌نیا



محراب مدهوشی

واژگان کلیدی

اهمیت مسائل زیست‌محیطی،
الیاف لیگنوسلولوزی،
نانوزیست‌الیاف،
نانوالیاف سلولوزی،
الیاف مصنوعی

مقدمه

۲۸ سال پیش فقط ۴/۹ میلیارد نفر روی سیاره زمین زندگی می‌کردند. اما هم‌اکنون این جمعیت به ۸/۶ میلیارد رسیده است. این افزایش ۸۰ درصدی بی‌سابقه تاریخی در جمعیت موجب برانگیخته شدن فجایع جهانی همچون تغییر آب و هوا، محدودیت منابع آبی و ظهور دوباره بیماری‌های عفونی می‌شود. در سال‌های اخیر، راه‌حل‌هایی برای مسائل این چنینی از راه پیشرفت‌های فناورانه به دست آمده است که به شدت بر نامحدود بودن منابعی همچون نفت، زغال سنگ و فلزهای گران‌بها متکی بودند. متأسفانه، منابع محدودند و طبق گزارش اخیر منتشر شده، در حال ورود به دوره جدیدی هستیم که دسترسی به بسیاری از منابع ممکن است به شدت محدود شود [۱].

همانند انقلاب‌های صنعتی و دارویی که قبلاً رخ داده‌اند، نانوفناوری به‌عنوان راه‌حلی برای چالش‌های آینده پیشنهاد شده است. در زمینه نانوفناوری پیشرفت‌هایی در تولید نانوداروها، الکترونیک و مواد رخ داده است که بهبود زندگی مردم و حل نسبی بسیاری از مسائل اصولی پیشتر بیان شده را نوید می‌دهد. چالش پیش روی نانوفناوری این است که بسیاری از نانوفناوری‌های موجود پایدار نیستند و به مواردی همچون منابع تجدیدنپذیر، فرایندهای تولید به مصرف انرژی زیاد و آثار مضر بر انسان و محیط زیست وابسته هستند [۱، ۲].

در یک جمله کوتاه و ساده می‌توان نانوفناوری را این‌گونه تعریف کرد: توانمندی تولید مواد، ابزارها و سامانه‌های جدید با در دست گرفتن کنترل در سطح مولکولی و اتمی و استفاده از خواص آن‌ها که در آن سطوح ظاهر می‌شود. از همین تعریف ساده برمی‌آید، نانوفناوری رشته جدیدی نیست، بلکه رویکردی جدید در تمام رشته‌هاست. برای نانوفناوری کاربردهایی را در حوزه‌های مختلف، مانند تشخیص‌های پزشکی و زیست‌فناوری، رایانه و ارتباطات، حمل و نقل، انرژی، محیط زیست، مواد، هوا و فضا و امنیت ملی برشمرده‌اند.

کاربردهای گسترده این عرصه به همراه پیامدهای اجتماعی، سیاسی و حقوقی آن، نانوفناوری را به عنوان زمینه میان‌رشته‌ای مطرح کرده است. هرچند پژوهش‌ها و آزمایش‌ها پیرامون نانوفناوری از ابتدای دهه ۱۹۸۰ به طور جدی پیگیری شد، اما آثار تحول‌آفرین و باور نکردنی نانوفناوری در عرصه پژوهش و توسعه باعث شد تا نظر تمام کشورهای بزرگ به این موضوع جلب شود و این فناوری را به عنوان یکی از مهم‌ترین اولویت‌های پژوهشی خویش طی دهه اخیر به شمار آورند.

زمینه‌های استفاده از نانومواد

کاربردهای نانوفناوری به زمینه خاصی تعلق ندارد، ولی مهم‌ترین زمینه‌ها که نانوفناوری در آن‌ها به طور برجسته و مهم بررسی شده است در اینجا ارائه می‌شوند [۳].

سموم هوشمند با ابعاد نانو

امروزه مصرف بی‌رویه آفت‌کش‌ها مشکلات زیادی ایجاد کرده است، از جمله اثر بد بر سلامت انسان، حشرات گرده‌افشان و حیوانات اهلی مزارع و نیز ورود این مواد به آب و خاک و اثر مستقیم و غیرمستقیم آن بر این نظام‌های زیستی موجب زیان می‌شود. استفاده از داروهای با ابعاد نانو می‌توان راه حل مناسبی باشد. این داروها دارای قابلیت خودتنظیمی بوده و به اندازه کافی به گیاه تحویل داده می‌شود.

نانوذرات در صنایع دسته‌بندی

اکسیژن باعث فساد مواد غذایی و نیز تغییر رنگ آن‌ها می‌شود. در محصولات جدید بسته‌بندی نانوذرات به طور زیگزاگ قرار گرفته و مانعی در برابر نفوذ اکسیژن ایجاد می‌کنند.

نانوفناوری در پزشکی

هدف اصلی استفاده از نانوفناوری در پزشکی، بهبود تشخیص و درمان بیماری‌ها در آینده است. در این روش، داروهای با ساختار نانو در فضای خاصی قرار می‌گیرند تا در بدن پخش نشوند. سپس با استفاده از فنون ویژه فرایندی شکل داده می‌شود تا تنها دارو در آن موضع بر اثر مجموعه‌ای از کنش و برهم‌کنش‌ها آزاد شود.

نانوفناوری در صنایع الکترونیک

پژوهشگران با استفاده از نانوفناوری موفق به ساخت کوچک‌ترین و قوی‌ترین ساختار مدارهای مجتمع شده‌اند [۴].

نانوفناوری در صنایع کامپوزیت

استفاده از نانومواد در تولید کامپوزیت‌ها منجر به تولید گروه جدیدی شده است. این گروه از کامپوزیت‌ها طبقه‌ای از آن‌ها جدیدند که دارای فاز پراکنده با حداقل یک بعد در محدوده ۱۰۰-۱ nm هستند. به طور کلی، نانوکامپوزیت‌ها در دو فاز تشکیل می‌شوند [۴-۶]:

- فاز ماتریس: این قسمت از ساختارهای بلوری در ابعاد نانوست و به عنوان ماتریس کامپوزیت به شمار می‌رود. این ماتریس ممکن

است از جنس پلیمر، فلز یا سرامیک باشد.

- فاز پرکننده: ذراتی در مقیاس نانو به عنوان تقویت کننده برای استحکام، مقاومت، رسانایی الکتریکی و غیره به فاز ماتریس افزوده می‌شوند. فاز پرکننده می‌تواند به ۳ شکل ذره‌ای، لایه‌ای یا رشته‌ای باشد. با کوچک کردن ذره‌ها، لایه‌ها و رشته‌ها در گستره نانو، می‌توان اقدام به ساخت نانوکامپوزیت کرد.

در چند سال گذشته، تمایل زیادی به تقویت کامپوزیت‌ها با نانوالیاف غیرآلی وجود داشت. استفاده از این الیاف، مضراتی همچون مصرف انرژی زیاد، گران بودن و آثار منفی زیست‌محیطی دارد. از بین این مواد می‌توان به یکی از پرکاربردترین آن‌ها یعنی نانولوله‌های کربنی اشاره کرد. ولی استفاده از نانولیفچه‌های سلولوزی (دوستدار محیط زیست) نسبت به این نانولوله‌ها مزایایی دارند که در زیر به برخی از آن‌ها اشاره شده است [۷]:

- نانولوله‌های کربنی خطر سمیت داشته و چرخه حیات نامشخص دارند، در حالی‌که نانولیفچه‌های سلولوزی پس از دفع و طی ۹۰

روز به کربن دی‌اکسید و آب تجزیه شده و توسط گیاهان دوباره جذب می‌شوند.

- نانولوله‌های سلولوزی فرایندهای تولیدی مشخص دارند.

- نانولوله‌های سلولوزی برگشت‌پذیر و زیست‌سازگارند.

بر اساس آمار سازمان کشاورزی و خوراک (FAO) کشاورزان سالانه حدود ۳۵ میلیون تن الیاف طبیعی از طیف وسیعی از گیاهان و حیوان‌ها برداشت می‌کنند. این الیاف برای تولید پارچه، طناب و ریسمان استفاده می‌شود که نقش اساسی در جوامع بشری از آغاز تمدن بازی کرده‌اند. الیاف طبیعی نقش مهمی در حمایت از جمعیت جهان و ایجاد ارتباط با کاغذ و بسته‌بندی داشته است. برخی استفاده‌های صنعتی جدیدتر گسترش یافته‌اند که به نظر امیدوار کننده هستند. افزون بر این، درآمد حاصل از فروش و صادرات الیاف طبیعی می‌تواند در امنیت خوراکی و ریشه‌کن کردن فقر نقش بازی کند. نظر به تمرکز توجه جهانی روی نقش این مواد خام، FAO سال ۲۰۰۹ را به عنوان سال بین‌المللی الیاف طبیعی

جدول ۱- تولید جهانی و هزینه الیاف طبیعی (۲۰۰۵-۲۰۰۳) [۸].

الیاف سلولوزی		کشورهای عمده تولید کننده		تولید جهانی		هزینه تولید	
				(میلیون تن)	(%)	(میلیون دلار آمریکا)	(%)
پنبه	چین، آمریکا، هند، پاکستان، ازبکستان، برزیل	۲۵	۷۸/۸	۳۱/۲	۸/۸۵		
کنف	هند، بنگلادش	۲/۷	۸/۵	۰/۴۸	۱/۳		
کتان	چین، فرانسه، بلژیک، بلاروس، اکراین	۰/۰۸	۰/۲	۰/۴۳	۱/۲		
کنف هندی	کشورهای آسیایی	۰/۵	۱/۶	گزارش نشده	گزارش نشده		
کوئیر	هند، سریلانکا، تایلند، مالزی	۰/۴۵	۱/۴	گزارش نشده	گزارش نشده		
سیسال، صبار و سایر آگاوها	برزیل، تانزانیا، چین، کنیا، مکزیک	۰/۳	۰/۹	۰/۰۸	۰/۲		
رامی	چین	۰/۱۵	۰/۵	۰/۱۷	۰/۵		
آباکا	فیلیپین، خط استوا، چین، اسپانیا، کره	۰/۰۸	۰/۳	۰/۰۳	۰/۱		
شاه‌دانه	روسیه، شیلی	۰/۰۹	۰/۳	۰/۰۳	۰/۱		
پشم	استرالیا، چین، نیوزیلند	۲/۲	۶/۹	۲/۹۶	۸/۱		
ابریشم	چین، هند	۰/۱۴	۰/۴	۰/۹۸	۲/۷		
سایر الیاف جانوری*		۰/۰۳	۰/۱	گزارش نشده	گزارش نشده		
مجموع		۳۱/۷۲	۱۰۰	۳۶/۳۵	۱۰۰		

* سایر الیاف جانوری شامل آلیاکا، ترمه، مرغوز، موهر و پشم شتر است [۸].

جدول ۲- ترکیب شیمیایی برخی از الیاف لیگنوسلولوزی [۸].

الیاف	هولوسلولوز (wt./.)		لیگنین (wt./.)	خاکستر (wt./.)	مواد استخراجی (wt./.)	مرجع
	سلولوز (wt./.)	همی سلولوز (wt./.)				
باگاس	۷۱/۱-۸۴/۹		-۲۵/۳ ۲۴/۳	۱/۱	۰/۷-۳/۵	۹ و ۲
	۵۴/۳-۵۵/۲	۲۹/۷-۱۶/۸				
برگ*	۵۹/۵		۲۷	۶/۵	۲	۱۰
	۳۳/۵	۲۶				
ساقه*	۷۲		۱۴	۲/۵	۶	۱۰
	۴۴	۲۸				
کنف هندی	۸۲/۱		۱۵/۹	۱	-	۱۱ و ۱۲
	۶۰	۲۲/۱				
لیتتر پنبه	۹۶		-	-	۰/۴	۲
	۹۰	۶				

*خرمای Phoenix Dactilyfera

نام‌گذاری کرد [۸].

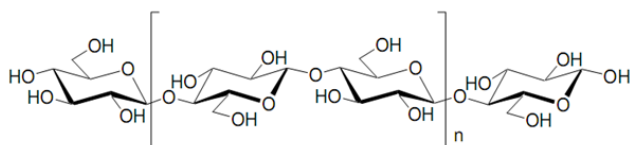
تولید جهانی و هزینه میانگین منابع اصلی الیاف طبیعی طی دوره زمانی ۲۰۰۳ تا ۲۰۰۵ در جدول ۱ خلاصه شده است. این جدول نشان می‌دهد، تولید جهانی حدود ۳۲ میلیون تن بوده که هزینه تولید آن بیش از ۳۶ میلیون دلار آمریکا است. به جز پنبه و کنف، تمام منابع الیاف طبیعی سلولوزی مقدار تولید تقریباً مشابه داشتند [۹]. الیاف طبیعی به طور ساختاری از سلولوز، لیگنین و همی سلولوز تشکیل شده‌اند. پکتین، رنگ‌دانه‌ها و مواد استخراجی در مقادیر کمتر وجود دارند. به همین دلیل، الیاف طبیعی را الیاف سلولوزی یا لیگنوسلولوزی می‌گویند. ترکیب شیمیایی و ساختار سلولی الیاف طبیعی بسیار پیچیده است. اساساً هر لیف یک کامپوزیت است که در آن الیاف سلولوزی سخت در یک ماتریس نرم که به طور عمده از لیگنین و همی سلولوز تشکیل شده، قرار گرفته است [۱۰، ۱۱].

ویژگی‌های الیاف سلولوزی به شدت تحت تاثیر عوامل زیادی همچون ترکیب شیمیایی، ساختار درونی الیاف، زاویه میکرولیفچه‌ها، ابعاد سلول‌ها و معایب اثرگذار قرار می‌گیرد. این عوامل در قسمت‌های مختلف گیاه و در گیاهان مختلف با یکدیگر متفاوت است [۱۲]. ویژگی‌های مکانیکی الیاف طبیعی به نوع سلولوز آن بستگی دارد. زیرا هر نوع سلولوز، ساختار بلوری منحصر به فردی دارد که می‌تواند خواص مکانیکی را معین کند [۱۳]. همان‌گونه که

در جدول ۲ نشان داده شده است، ترکیب شیمیایی الیاف طبیعی با توجه به منبع آن‌ها متفاوت است [۱۴].

سلولوز

سلولوز به عنوان فراوان‌ترین پلیمر تجدیدپذیر روی زمین شناخته می‌شود [۱۵، ۱۶]. این ماده معمولاً ساختار میکرولیفچه‌ای متصل به هم دارد که الیاف سلولوزی را شکل می‌دهد. سلولوز به طور زیستی توسط شماری از موجودات زنده، مانند برخی گیاهان، تک‌سلولی‌ها (Amoebae)، موجودات دریایی، قارچ‌ها و باکتری‌ها تولید می‌شود [۱۷]. پلی‌ساکارید خطی سلولوزی همگن از واحدهای β -D-گلوکوپیرانوز متصل شده با پیوندهای β -۱-۴ تشکیل شده است [۱۸-۲۰]. ساختار شیمیایی پایه سلولوز در شکل ۱ نشان داده شده است. هر مونومر ۳ گروه هیدروکسیل دارد. واضح است، این گروه‌های هیدروکسیل و قابلیت آن‌ها برای تشکیل پیوندهای



شکل ۱- ساختار شیمیایی پایه سلولوز که واحدهای تکراری سلوبیوز را نشان می‌دهد [۲۰].

هیدروژنی در جهت‌دهی تجمع بلوری نقش مهمی بازی می‌کند و روی خواص فیزیکی سلولوز اثرگذارند.

بر اساس بررسی Sjöström [۲]، سلولوز بکر در چوب دارای درجه پلیمرشدن حدود ۱۰۰۰۰ واحد گلوکوپیرانوز و در پنبه این عدد ۱۵۰۰۰ است. اگرچه Bledzki و Gassan [۱] نشان دادند، فرایندهای خالص‌سازی معمولاً درجه پلیمرشدن را کاهش می‌دهند، به طوری که درجه پلیمرشدن ۱۴۰۰۰ در سلولوز بکر می‌تواند تا ۲۵۰۰ کاهش یابد. باید به خاطر داشت، طول زنجیر پلیمری بر اساس منبع سلولوز یا حتی قسمت‌های مختلف گیاه، متفاوت است. سلولوز از اجزای ساختاری پایه به نام میکرولیفچه‌های سلولوزی تشکیل شده است که طی زیست‌سنتز تولید می‌شوند. در واقع، زنجیرهای پلی-β-(۱-۴)-D-گلوکوسیل برای تشکیل لیفچه مجتمع می‌شوند. بدین ترتیب، دسته نخ‌مانند بلندی از مولکول‌ها حاصل شده که مولکول‌ها به طور جانبی با پیوندهای هیدروژنی درون‌مولکولی در کنار هم ثابت می‌شوند (شکل ۲). میکرولیفچه‌های منفرد سلولوزی دارای محدوده قطر از ۲ nm تا ۲۰ nm هستند [۲۱، ۲۲]. هر میکرولیفچه می‌تواند به عنوان ریسمانی از بلورهای سلولوزی در نظر گرفته شود که در جهت محوری میکرولیفچه با مناطق بی‌شکل، یعنی پیچ و تاب خورده، به هم متصل شده‌اند. مطالعه‌های طیف‌سنجی زیرقرمز و پراش پرتو X ساختار سلولوز در گیاهان نشان داد، نسبت عمده سلولوز از بلورک‌هایی تشکیل شده است که بین مناطق بی‌شکل کم‌نظم پراکنده شده‌اند [۲۳]. سلولوز بکر، یا همان سلولوز I، بلوری است. لفظ سلولوز بازتولید شده، که سلولوز II نیز نامیده می‌شود، برای اشاره به سلولوز رسوب داده شده در محلول‌ها (معمولاً محلول‌های قلیایی) استفاده می‌شود [۲۴]. بلورنگاری و زیست‌سنتز تایید می‌کند، ساختار سلولوز از

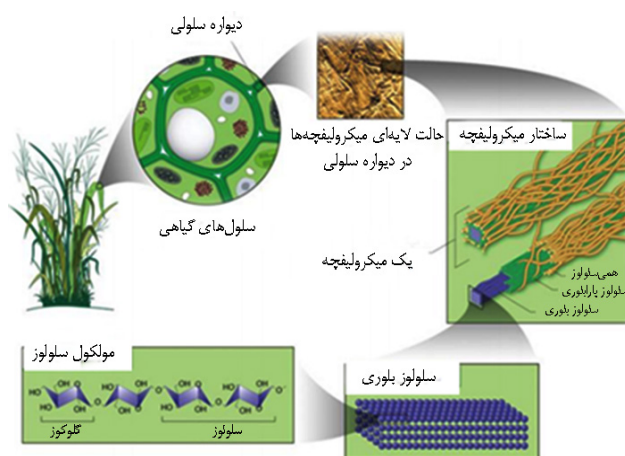
زنجیرهای موازی تشکیل شده است، در حالی که ساختار بلوری سلولوز II غیرموازی است. سلولوز I پایدارترین شکل سلولوز نیست [۸]. یک پیوند هیدروژنی اضافی به ازای پس‌ماند گلوکوز در سلولوز II، این نوع را از نظر ترمودینامیکی به پایدارترین شکل مبدل می‌کند [۲۴].

میکرولیفچه‌های سلولوزی

میکرولیفچه‌های سلولوزی تولید شده با فرایند جداسازی مکانیکی از سلول‌های چوبی، نخستین بار در سال ۱۹۸۳ توسط Herrick و همکاران [۲۵] و Tubark و همکاران [۲۶] انجام شد. این نوع جدید از مواد سلولوزی میکرولیفچه‌های سلولوزی (MFC) نامیده می‌شود. MFC را می‌توان به عنوان مواد سلولوزی متشکل از مقدار زیادی سلولوز، که به مقدار متوسط تخریب شده و تا اندازه زیادی در سطح گسترش یافته است، در نظر گرفت. MFC با استفاده از فرایند همگن کردن یا یکنواخت‌سازی تولید می‌شود. برخلاف تاربلورهای سلولوزی مستقیم، میکرولیفچه‌های سلولوزی نانوذراتی بلند و انعطاف‌پذیر هستند. MFC از میکرولیفچه‌های سلولوزی کم و بیش جداگانه تشکیل شده است. آن‌ها عرضی در حدود ۱۰ nm تا ۱۰۰ nm و طولی معمولاً در محدوده میکرومتری دارند و شامل قسمت‌های متناوب بلوری و بی‌شکل هستند. سایر تفاوت‌های مهم بین این ۲ نوع نانوذرات در ساختار شبکه‌ای مانند MFC است.

اخیراً، پژوهشگران موفق به ارزیابی مدول کشسانی میکرولیفچه‌های سلولوزی مجزا با استفاده از میکروسکوپی نیروی اتمی (AFM) شده‌اند. آن‌ها مقادیر $145/2 \pm 31/3$ GPa برای میکرولیفچه‌های تهیه شده با روش اکسایش TEMPO و $150/7 \pm 28/8$ GPa برای میکرولیفچه‌های تهیه شده با روش آبکافت اسیدی ارائه داده‌اند. Tubark و همکاران و Herrick و همکاران در اوایل دهه ۱۹۸۰، محدوده وسیعی از کاربردهای تجاری برای MFC، از جمله برخی کاربردها همچون صنایع خوراکی، آرایشی، رنگ‌کاری، کاغذ و پارچه‌های بافته نشده، خدمات حوزه نفت و دارویی پیشنهاد کرده‌اند. اخیراً، به دلیل خواص آن همچون نسبت طول به عرض، انعطاف‌پذیری و مقاومت زیاد، تعداد زیادی از گروه‌های پژوهشی توجه خود را روی استفاده از MFC به عنوان فاز تقویت‌کننده در نانوکامپوزیت‌ها متمرکز کرده‌اند.

به طور عمده ۲ خانواده بزرگ نانوذرات سلولوزی وجود دارد. یکی شامل نانوبلورهای سلولوزی و دیگری میکرولیفچه‌های سلولوزی است. اگرچه، از لغات متفاوتی برای توصیف این نانوذرات سلولوزی استفاده می‌شود که برخی ابهامات به وجود



شکل ۲- نمایی از دیواره سلولی سلولوزی و ساختار میکرولیفچه [۲۴].

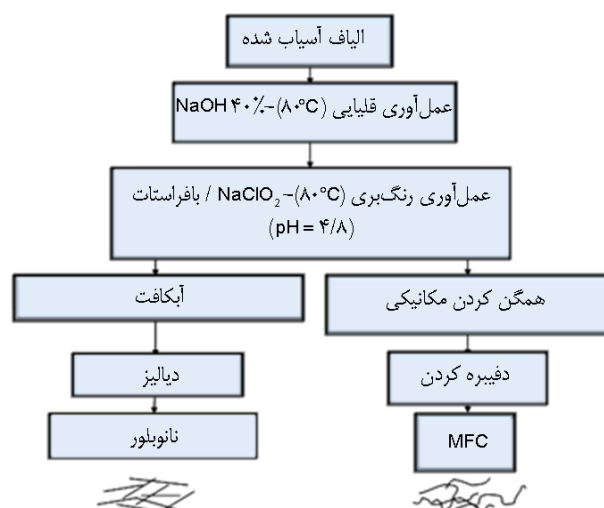
جدول ۳- اصطلاحات مختلف استفاده شده برای توصیف نانوذرات سلولوز [۲۷].

نام اختصاری	نام	منبع ماده	فرایند	مراجع
CNW	نانوتاربلورهای سلولوز	رامی	آبکافت سولفوریک اسید	۳۶
		MCC	آبکافت سولفوریک اسید	۳۷
		MCC	آبکافت سولفوریک اسید	۳۸
		الیاف علف	آبکافت سولفوریک اسید	۳۹
		MCC	LiCl:DMAc	۴۰
CNXL	نانوبلورهای سلولوز	کاغذ فیلتر پنبه‌ای واتمن	آبکافت سولفوریک اسید	۴۱ و ۴۲
		سلولوز باکتریایی	آبکافت سولفوریک اسید	۴۳
		پنبه (پشم پنبه)	آبکافت سولفوریک اسید	۴۴
		MCC	آبکافت سولفوریک اسید	۴۵
		MCC	فراصوت‌دهی	۴۶
CNW-HCl	نانوتاربلورهای سلولوز	لیتر پنبه	آبکافت HCl	۴۷
Wh	تاربلور	الیاف سلولوز	آبکافت سولفوریک اسید	۴۸ و ۸
NF	نانوالیاف	کاه گندم	HCl+عمل‌آوری مکانیکی	۴۹
NCC	سلولوز نانوبلوری	MCC	آبکافت سولفوریک اسید	۵۰
MFC	سلولوز میکرولیفچه	خمیر گوالین	همگن‌کننده	۵۱
		خمیر دیسل	-	۵۲
		خمیر دیسل	-	۵۳
NFC	سلولوز میکرولیفچه نانولیفچه‌های سلولوز	خمیر سولفیت	مکانیکی	۵۴ و ۵۵
MCC	سلولوز میکروبلوری	الیاف آلفا سلولوز	آبکافت	۵۶
-	بلورک‌های سلولوز	کاغذ فیلتر پنبه‌ای واتمن	آبکافت سولفوریک اسید	۵۷
-	نانوسلولوز	الیاف سیسال	آبکافت سولفوریک اسید	۵۸
-	میکروبلورهای سلولوز	کاغذ فیلتر پنبه‌ای واتمن	آبکافت HCl	۵۹
-	نانوالیاف	پوسته سویا	عمل‌آوری شیمیایی + تولید کننده الیاف پرفشار	۶۰

NaClO_2 انجام می‌شود. اگر شرایط بهینه مد نظر قرار گیرد، این مراحل منجر به حذف لیگنین و همی سلولوز می‌شوند، در حالی که بخش‌های سلولوز دست‌نخورده باقی می‌مانند. در این حالت، الیاف رنگ‌بری شده برای آبکافت (آبکافت اسیدی) یا جداسازی (برش مکانیکی) در فشار زیاد آماده هستند.

می‌آورد. این لغات و همچنین منبع و فرایندهای استخراج سلولوز در جدول ۳ خلاصه شده است.

مراحل اساسی مورد نیاز در تولید تاربلورهای سلولوزی و میکرولیفچه‌های سلولوزی در شکل ۳ نشان داده شده است. الیاف خام در ابتدا آسیاب و سپس عمل‌آوری‌های قلیایی و رنگ‌بری با



شکل ۳- مراحل مهم در تولید نانوذرات سلولوز [۲۸].

تاریخچه‌های سلولوزی

استخراج مناطق سلولوزی بلوری، به شکل نانوتاربلور، فرایند ساده‌ای بر اساس آبکافت اسیدی است. Azizi Samir و همکاران [۲۳] تاریخچه‌های سلولوزی را به عنوان نانوالیافی توصیف کرده‌اند که در شرایط کنترل شده منجر به تشکیل بلورهای منفرد بسیار خالص، شده‌اند. همان‌گونه که در جدول ۳ بیان شده است، الفاظ زیادی در منابع برای نامیدن این نانوذرات میله‌ای شکل استفاده شده است. بیشتر آن‌ها به تاربلورها یا نانوبلورهای سلولوزی اشاره دارد. لفظ میکرولیفچه، میکروبلور یا میکروبلورک‌ها نیز با وجود ابعاد نانو این ذرات استفاده می‌شود.

Habibi و همکاران [۱۴] این چنین نانومواد سلولوزی را به طور واضح مرور کرده‌اند. همان‌گونه که پیشتر بحث شد، الیاف سلولوز و میکرولیفچه‌ها سطح منظمی نشان نمی‌دهند. این بدین معنی است که جدای از قسمت‌های بلوری، سلولوز قسمت‌های بی‌شکل نیز دارد. مناطق بی‌شکل سلولوز به دلیل چگالی کمتر در مقایسه با مناطق بلوری به طور تصادفی در چیدمانی ماکارونی مانند جهت گرفته‌اند. موقعیت‌های استوایی واحدهای گلوکوپیرانوز، ساختار سلولوز را ثابت داده و سفتی آن را افزایش می‌دهد. همچنین، موجب پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی و برون مولکولی شده که به انحلال‌ناپذیر شدن آن در آب منجر می‌شود. از سوی دیگر، مناطق بی‌شکل مستعد حمله اسیدی هستند و در شرایط کنترل شده می‌توان نواحی بلوری را سالم استخراج کرد.

Beck-Candanedo و همکاران [۲۹] از Ribí و Rånby به عنوان پیشتازان تولید تعلیق‌های پایدار بلورهای سلولوزی کلئیدی با آبکافت سولفوریک اسید از سلولوز چوب و پنبه در سال ۱۹۴۹

نام برده‌اند. اصول تخریب مناطق بی‌شکل سلولوز به منظور تولید نانوبلورهای سلولوزی این‌گونه بیان شده است که یون‌های هیدرونیوم (H_3O^+) می‌توانند در این مناطق بی‌شکل نفوذ کرده و با افزایش شکاف هیدرولیکی پیوندهای گلیکوزیدی، بلورک‌های منفرد را آزاد کنند. البته زمان آبکافت زیاد منجر به تولید نانوبلورهای کوتاه‌تر می‌شود و همچنین بار سطحی را افزایش می‌دهد.

Beck-Candanedo و همکاران [۲۹] ویژگی‌های نانوبلورهای حاصل از آبکافت خمیرهای سوزنی‌برگان و پهن‌برگان را مطالعه کردند. آن‌ها اثر زمان آبکافت و نسبت خمیر به اسید را به منظور تولید نانوبلورهای سلولوزی بررسی کردند. آن‌ها توضیح دادند، زمان واکنش از مهم‌ترین پارامترهای مورد نظر در آبکافت اسیدی خمیر چوب است. به علاوه گزارش دادند، زمان‌های واکنش بسیار طولانی سلولوز را به مولکول‌های قند تشکیل دهنده آن تبدیل می‌کند. برعکس، زمان واکنش کوتاه‌تر موجب بیشتر شدن الیاف پخش‌نشدنی و تجمع آن‌ها می‌شود. اثر شرایط واکنش روی بار سطحی و مقدار سولفور نانوبلورهای سلولوز معنی‌دار نبود و با عواملی غیر از شرایط آبکافت کنترل می‌شد. اگرچه، زمانی که تراکم سلولوز افزایش و طول نانوبلورهای سلولوز کاهش می‌یابد، موقعیت نماتیک کایرال کاهش می‌یابد.

Dufresne [۱۶] گزارش کرد، پایداری تعلیق‌های نانوبلور به ابعاد ذرات پراکنده شده آن، اندازه واپلیم شدن و بار سطحی آن بستگی دارد. Araki و همکاران [۳۰] اثر استفاده از سولفوریک اسید یا هیدروکلریک اسید را برای تولید تعلیق‌های پایدار نانوبلورهای سلولوزی مقایسه کردند. آن‌ها توضیح دادند، سولفوریک اسید، تعلیق‌های آبی پایدارتر از هیدروکلریک اسید تولید می‌کنند. مطابق با کار سایر پژوهشگران با به کارگیری هیدروکلریک اسید، نانوبلورهای سلولوز با کمینه بار سطحی تولید شد. برعکس، نانوبلورهای آماده شده با سولفوریک اسید، به دلیل استری شدن گروه‌های هیدروکسیل سطح به گروه‌های سولفات باردار شده، آن‌ها بار منفی دارند.

اخیراً، Angellier و همکاران [۳۱] اثر اسیدهای سولفوریک و هیدروکلریک را بر آبکافت نشاسته بررسی کرده‌اند. مشابه مطالعه‌های قبلی، آن‌ها گزارش دادند، استفاده از سولفوریک اسید نه تنها احتمال کلوخه شدن نانوبلورهای نشاسته را کاهش می‌دهد، بلکه نوسان‌های آن‌ها را در محیط کشت‌های آبی محدود می‌کند. با وجود اینکه فرایند آبکافت اسیدی مواد سلولوزی فرایندی شناخته شده‌ای است، این فرایند برای بهینه‌سازی تولید تعلیق کلئیدی پایدار آبی با بازده زیاد از تاربلورهای سلولوز نیاز است. آن‌ها تصریح

می‌شود. با وجود اینکه، ابعاد معمول تاربلورها در محدوده قطر ۵ nm تا ۱۰ nm و محدوده طول ۱۰۰ nm تا ۵۰۰ nm است، تا زمانی که از تاخوردگی زنجیر تاربلورهای سلولوز جلوگیری شود، آن‌ها معایب بسیار کمی دارند. مدول یانگ آن‌ها توسط پژوهشگران مختلف بین ۱۳۰ و ۲۵۰ GPa برآورد شده است. این عدد به مدول بلور عالی سلولوز طبیعی نزدیک است. مقاومت خمشی ۱۰ GPa برآورد شده است [۳۳، ۳۴].

محدودیت‌های استفاده از عوامل تقویت کننده گیاهی

نانوالیاف سلولوزی در کنار مزایای زیست‌محیطی، مقاومت و سختی زیاد، شفافیت، سطح ویژه، ضریب ظاهری زیاد و خواص مکانیکی-دینامیکی زیاد و خواص گرمایی بهتر نسبت به سایر مواد، معایبی دارند که در زیر به طور خلاصه بیان می‌شود:

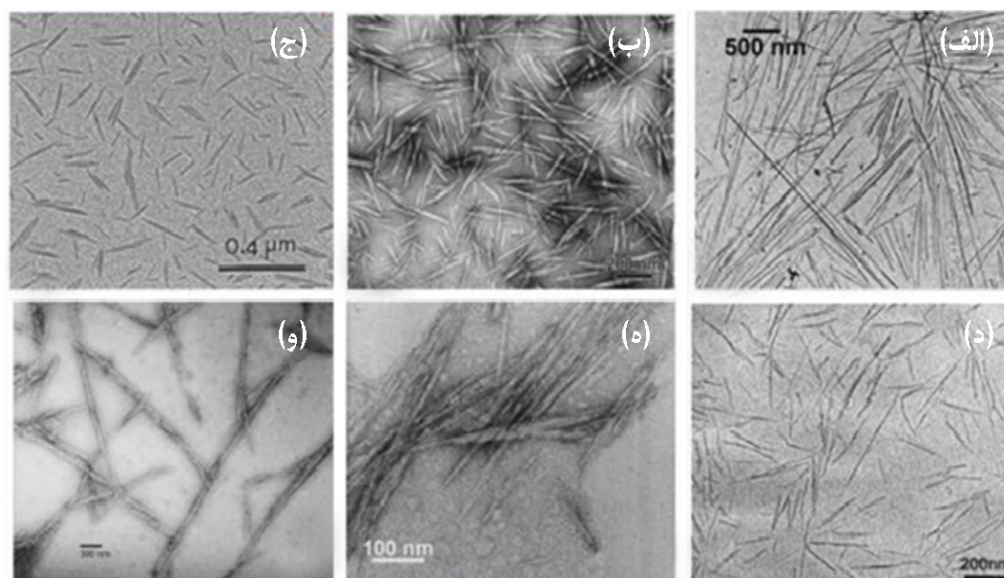
- به علت داشتن تعداد زیاد گروه‌های هیدروکسیل روی سطح و سطح ویژه زیاد [۳۵]، نانوالیاف سلولوزی تمایل دارند با گروه هیدروکسیل مجاور خود با برقراری پیوند هیدروژنی ارتباط یابند. تجمع و درهم‌رفتگی نانوالیاف نیازمند مصرف انرژی زیادی برای غلبه بر این اتصال‌های هیدروژنی است. به منظور کاهش برهم‌کنش بین گروه‌های هیدروکسیل، نانولیفچه‌های تهیه شده پس از عمل‌آوری مد نظر در تعلیق آب نگه‌داری می‌شوند. البته خوشبختانه، کربوکسی‌متیل‌دار شدن نسبی نانولیفچه‌های سلولوزی برای جلوگیری از تجمع (hornification) مناسب است [۲۳].

کردند، مقادیر زیادی از تعلیق‌های تاربلور برای استفاده به عنوان نانوتقویت کننده‌ها در پلیمرهای زیستی نیاز است. بررسی فرایند بهینه آبکافت میکروبلورهای سلولوزی (MCC) با استفاده از روش‌شناسی پاسخ سطح (response surface methodology, RSM) برای ارزیابی نوسان، با توجه به عوامل زیر انجام شد:

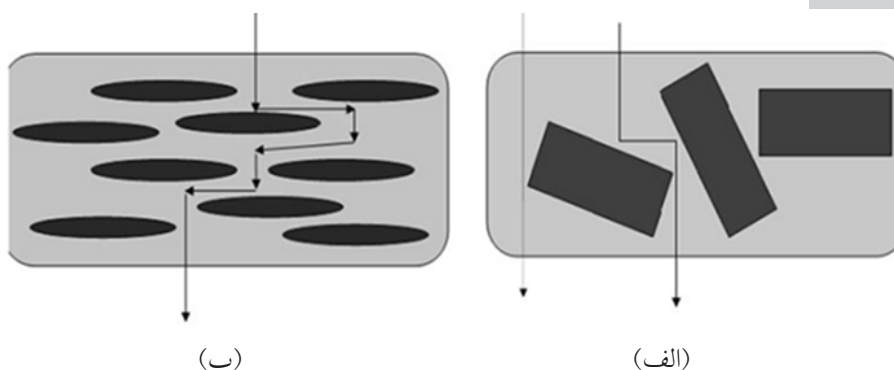
- تراکم MCC،
- تراکم سولفوریک اسید،
- زمان و دمای آبکافت و
- زمان مرحله فراصوت‌دهی.

پژوهشگران مشابه نیز بر اهمیت دما و زمان آبکافت به همراه غلظت سولفوریک اسید به عنوان عوامل منفرد مهم در فرایند تولید تاربلورهای سلولوزی دارای بار منفی در آب تاکید دارند. تاربلورهای سلولوزی را می‌توان از منابع گوناگونی همچون MCC، سلولوز باکتریایی، سلولوز جلبک، کنف، تونیسین، پنبه، رامی، سیسال، چغندر قند و چوب تولید کرد. عکس‌های میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM) برخی نانوبلورهای سلولوز در شکل ۴ نشان داده شده است.

تأخوردی، خواص هندسی همچون اندازه، ابعاد و شکل نانوبلورهای سلولوزی به ماهیت منبع سلولوزی و همچنین شرایط آبکافت همچون زمان، دما، فراصوت‌دهی و خلوص مواد بستگی دارد. بیش از یک تراکم بحرانی، شکل میله‌مانند نانوبلورهای سلولوز باردار شده منجر به تشکیل فاز بلورمیع ناهمسانگرد



شکل ۴- تصاویر TEM از تعلیق‌های رقیق شده از: (الف) تیونیسین، (ب) رامی، (ج) پنبه، (د) چغندر، (ه) MCC و (و) سلولوز باکتریایی [۳۲].



شکل ۵- اثر نانوپرکننده‌ها بر کاهش جریان بخار آب در کامپوزیت با ماتریس نشاسته. مسیر جریان بخار: (الف) پیش از افزودن نانوذرات و (ب) پس از آن [۳۴].

البته این مشکل تا حدود زیادی، پس از اصلاح شیمیایی گروه‌های هیدروکسیل سطح آن‌ها، برطرف می‌شود. استفاده از امولسیون آبی اولیگومر آکریلی اتیلن می‌تواند سازگاری و پراکنش نانوالیاف سلولوزی را در پلیمر غیرقطبی همچون پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن بهبود بخشد [۳۵].

- علاوه بر این که ماتریس و الیاف باید از نظر شیمیایی به اندازه کافی به یکدیگر نزدیک باشند، مقدار تقویت‌کنندگی مورد انتظار به درجه جداسازی مکانیکی الیاف وابسته است. بنابراین، خواص مکانیکی نانوکامپوزیت می‌تواند بر اساس فرایندهای مناسب و جداسازی خوب الیاف تغییر کند [۲۳].

- در استفاده از نانولیفچه‌های سلولوزی به عنوان عامل تقویت‌کننده درجه‌های مختلفی از بهبود گزارش شده است. علت این تنوع را می‌توان به روش‌های فراوری، نوع ماتریس پلیمری و مقدار مصرف ماده نانو و... ربط داد [۳۶].

- زمانی که از روش قالب‌گیری حلال برای تولید کامپوزیت با پلیمرهای غیرمحلول در آب استفاده می‌شود، پراکنش نانوذرات سلولوزی در حلال‌های غیرآبی چالشی اضافی است [۳۶].

- نانولیفچه‌های سلولوز در گرمانرم‌های عمومی به طور گسترده استفاده نمی‌شوند. علت آن پراکنش ضعیف پرکننده در ماتریس است که روی خواص مکانیکی به طور جدی اثر می‌گذارد.

روش‌های تولید نانوالیاف سلولوزی

پژوهشگران روش‌های جداسازی را به طور کلی به ۳ گروه مکانیکی، ترکیب شیمیایی و مکانیکی و روش آنزیمی تقسیم کرده‌اند.

روش مکانیکی: مانند خرد کردن

از مهم‌ترین روش‌های مکانیکی، روش میکروشناورساز

بنابراین، استفاده از نانوالیاف به مقدار زیادی به انحلال‌پذیری پلیمرهای وارد شده در تعلیق آبی سلولوز در آب بستگی دارد.

- پراکنش یکنواخت نانوذرات پرکننده در ماتریس پلیمری به عنوان چالش مهمی در بهره‌برداری کامل از نانومواد مطرح شده است. برای حل این مشکل، اخیراً از صمغ عربی استفاده می‌شود. در ابتدا از این ماده به منظور پوشش‌دهی روی نانوذرات طلا و اکسید فلز استفاده می‌شد. این کاربرد به دلیل خاصیت پایدارکنندگی صمغ عربی است. صمغ عربی موجب کاهش انرژی سطحی و در نهایت بهبود پراکنش یکنواخت نانوسلولوز در ماتریس مورد نظر می‌شود. نانوسلولوز به عنوان ماده پرکننده، مقاومت خمشی فیلم نشاسته را ۲/۵ برابر افزایش می‌دهد. ولی زمانی که به‌طور یکنواخت پخش شود، مقاومت را ۳/۵ برابر افزایش می‌دهد. همچنین، نانوسلولوز می‌تواند نفوذ بخار آب در فیلم نشاسته را ۱/۴ برابر کاهش دهد. در حالی که اگر پراکنش یکنواخت باشد، نفوذ بخار آب را ۲ برابر کاهش می‌دهد. برای مثال، انرژی‌های سطحی فیلم نشاسته $40/5 \text{ dyne/cm}$ ، فیلم نشاسته به علاوه نانوسلولوز $28/7 \text{ dyne/cm}$ فیلم نشاسته به علاوه نانوسلولوز و صمغ عربی $21/2 \text{ dyne/cm}$ است.

در شکل ۵ می‌توان به وضوح اثر نانوپرکننده‌های پراکنده به طور یکنواخت را در ماتریس نشاسته بر کاهش جریان بخار آب در کامپوزیت مشاهده کرد [۳۴].

- ماهیت آبدوست نانولیفچه‌های سلولوزی، آن‌ها را به عنوان ماده‌ای جذاب برای ماتریس‌های قطبی همچون پلی‌وینیل الکل (PVOH)، هیدروکسی پروپیل سلولوز، رزین‌های آکریلی و فنول فرمالدهید یا پلی‌استیرن کوبوتیل آکریلات و پلی‌وینیل استات (PVAc) لاتکس تبدیل کرده است. اما استفاده از نانولیفچه‌های سلولوزی برای تهیه نانوکامپوزیت‌های بر پایه ماتریس غیرقطبی مشکل است.

میکروشناورساز (M-100Y میکروفلوئید بادی فشار زیاد، Newton, MA) همگن شد. عمل‌آوری با سولفوریک اسید به همراه پراکنش مکانیکی، منجر به تولید الیاف با ساختار ریزتر از MFC تولید شده با عمل‌آوری مکانیکی شد. قطر الیاف تولید شده قبلی زیر ۵۰ nm بود، اما طول آن‌ها هنوز در محدوده میلی‌متر بود.

روش زیستی: مانند آبکافت آنزیمی

عمل‌آوری دیگری که به منظور ترکیب آن با برش مکانیکی استفاده شده، آبکافت آنزیمی است. Henriksson و همکاران خمیر الیاف چوب را با اندوگلوکاناز خالص نوع C به منظور آسان کردن جداسازی MFC عمل‌آوری کردند. هیدروکلریک اسید نیز به عنوان مرحله پیش‌عمل‌آوری استفاده شد. در این کار، پژوهشگران از یک اندوگلوکانوز تولید شرکت Novozymes A/S دانمارک استفاده کردند. آن‌ها عمل‌آوری آنزیمی را به عنوان یک فرایند دوست‌دار محیط زیست تا زمانی‌که دارای حلال‌ها یا واکنشگرهای شیمیایی نباشد، معرفی کردند. MFC تولید شده از خمیرهای پیش‌عمل‌آوری شده آنزیمی، ساختار مطلوب‌تر با نسبت ظاهری بیشتر از MFC حاصل از عمل‌آوری آبکافت اسیدی نشان دادند. اگرچه، آن‌ها نشان دادند، عمل‌آوری آنزیمی با غلظت زیاد می‌تواند مواد ریز را گسترش داده و طول الیاف را کاهش دهد. واکنشیدگی فزاینده الیاف در آب به علت عمل‌آوری آنزیمی مشاهده شده است.

مطالعه‌های مشابه توسط گروه Ankerfors و همکاران انجام شد. در ابتدا، خمیر سولفیت برای افزایش دسترس‌پذیری دیواره سلولی در عمل‌آوری آنزیمی متوالی با اندوگلوکانوز (Novozym ۴۷۶) پالایش شد. عمل‌آوری آنزیمی در دمای ۵۰°C به مدت ۲ h انجام شد. غلظت اندوگلوکاناز تک‌جزئی ۰/۱۷ μL به ازای هر گرم الیاف (۵ ECU/μL) بود. پس از متوقف کردن عمل‌آوری آنزیمی، مواد از میکروشناورساز عبور داده شد. افزون بر این، قطر کانال‌های انفعال تغییر داده شد. در ابتدا دوغاب الیاف ۳ مرتبه از کانال‌های ۲۰۰ و ۴۰۰ μm عبور داده شد. سپس، ۵ بار از کانال ۱۰۰ و ۲۰۰ μm عبور داده شد. فشارهای عملیات به ترتیب ۱۰۵ و ۱۷۰ MPa بود. پژوهشگران بر اهمیت آبکافت ملایم‌تر با عمل‌آوری آنزیمی تاکید دارند. در مقایسه با عمل‌آوری آبکافت اسیدی شدیدتر، عمل‌آوری آنزیمی نانولیفچه‌های به شدت درهم رفته و بلندتر را به همراه داشت. آن‌ها نشان دادند، مرحله آبکافت آنزیمی از مشکلات مسدود شدن طی عمل‌آوری همگن‌سازی جلوگیری می‌کند. سرانجام، مرحله آنزیمی منجر به کاهش مصرف انرژی شد. این موضوع استفاده گسترده از این روش را ممکن ساخت و آن‌ها در

(microfluidizer) است. دستگاه شرکت آمریکایی Microfluidics، قسمتی از تجهیزاتی است که برای لیفچه‌ای کردن خمیرهای سلولوزی استفاده می‌شود. تعلیق الیاف از میان مجرای Z شکل باریک زیر فشار زیاد هدایت می‌شود. فشار می‌تواند به ۳۰۰۰ psi برسد. محصول تحت فشار وارد مجرای واکنش می‌شود و از میان میکروکانال‌هایی که به لحاظ هندسی ثابت‌اند، عبور می‌کند. در این نقطه، ۲ نیروی اولیه در جریان محصول دخالت دارند. یکی از این نیروها به عنوان برآیند جریان محصول با دیواره‌های کانال در سرعت زیاد است. برش موجب تغییر شکل جریان محصول می‌شود. نیروی دیگر بر اثر ضربه جریان سرعت زیاد روی آن ایجاد می‌شود. در انتهای فرایند، تبادلگر گرمایی دمای جریان محصول را به دمای محیط تغییر می‌دهد. چند بار تکرار فرایند همگن‌سازی هم با همگن‌ساز Gaulin و هم میکروشناورساز، به منظور افزایش درجه دفیبره شدن، نیاز است. Nakagaito و همکاران به طور غیر مستقیم درجه لیفچه‌ای شدن خمیر کرافت را با ۱۰۰۰ G آب به مدت ۱۵ min، برآورد کردند. دوغاب الیاف از یک همگن‌ساز با فشار زیاد ۲، ۶، ۱۴، ۲۲ و ۳۰ bar عبور داده شد. آن‌ها مشاهده کردند، از هم‌پاشیدگی را می‌توان با افزایش تعداد دفعات عبور تا ۳۰ مرتبه بهبود بخشید.

در سال ۱۹۸۰، گروه‌های پژوهشی مختلف MFC را به عنوان شکل جدید و ارزان سلولوز گزارش کرده‌اند. این مواد به دلیل واکنش مکانیکی و گرمایی دارای سطح بسیار وسیعی هستند. در این مطالعه‌ها، پژوهشگران با همگن‌ساز Gaulin مدل 100-KF3-8BS با فشار ۸۰۰۰ psi کار کرده‌اند. برای نگه‌داشتن دمای محصول در محدوده ۷۰°C تا ۸۰°C طی عمل‌آوری با همگن‌سازی، از خنک‌سازی استفاده شده است. در ابتدا، خمیر چوب برای کاهش طول الیاف به ۰/۶ mm تا ۰/۷ mm پیش‌برش داده شد. سپس، عمل‌آوری‌های همگن‌سازی تکرار شد و آن‌ها پراکنش رقیقی از MFC که به شکل ژل بود، به دست آوردند.

روش شیمیایی: مانند عمل‌آوری‌های اسیدی

یک طرح اروپایی (SUNPAP, FP7) در صنعتی کردن فرایند MFC کمک کرده است. Zimmerman و همکاران یک مرحله آبکافت اسیدی را پیش از پمپ کردن خمیر سولفیت به همگن‌ساز به کار بردند. آن‌ها در آزمون‌ها، ۵g از خمیر خشک شده در گرم‌خانه را با ۲۰۰ mL سولفوریک اسید (۱۰٪wt) مخلوط و در ۶۰°C به مدت ۱۶ h، آبکافت کردند. پس از مراحل مرکزگریزی و شست‌وشو، تعلیق با سدیم هیدروکسید ۰/۱ M خنثی شد. سرانجام، تعلیق با یک

سال ۲۰۱۰ یک واحد نیمه‌صنعتی در آزمایشگاه خود ساختند.

اکسایش با واسطه TEMPO، سپس عمل‌آوری مکانیکی ملایم

Saito و همکاران فرایند جدیدی برای دستیابی به MFC بر اساس واکنش ۲،۲،۶،۶-تترامیتیل‌پیریدین-۱-یل اکسیدانیل (TEMPO) و اختلاط شدید پیشنهاد کردند. آن‌ها در مطالعه خود، MFC جداسازی شده با اکسایش با واسطه TEMPO در دمای معمولی و هم‌زدن با سرعت ۵۰۰ rpm تولید کردند. آن‌ها تخمین زدند، در $\text{pH} = 10$ شرایط بهینه ایجاد شده و نانوالیاف سلولوز با پهنای ۳ nm تا ۴ nm و با طول چند میکرون تولید می‌شود.

روش میکروبی

در فرایند میکروبی تولید نانوسلولوز، فرایند آبکافت بسیار کند بوده و حداقل ۷ روز برای رشد میکروارگانیسم‌ها لازم است. به منظور جلوگیری از رشد میکروارگانیسم‌های فتوسنتزی، تمام مراحل در تاریکی انجام می‌شود [۲۲]. در این روش از باکتری‌های متفاوتی استفاده می‌شود که معروف‌ترین آن‌ها *xylinus Gluconacetobacter* بوده و معمولاً *Acetobacterxylinus* نامیده می‌شود. این روش برعکس سایر روش‌ها یک روش پایین به بالاست. در این روش، باکتری‌ها را در محیط کشت پرورش می‌دهند و باکتری‌ها به مرور زمان به تولید نانوالیاف سلولوزی می‌پردازند. در نهایت، با جداسازی باکتری‌ها نانوالیاف سلولوزی تولید شده خالص‌سازی می‌شود.

ترکیبی از روش‌های پیش‌گفته

برای کاهش انرژی با توجه به مطالب ارائه شده، می‌توان ۲ یا بیش از ۲ روش از روش‌های پیش‌گفته را برای تولید نانوالیاف سلولوزی به کار برد. از آنجا که تعداد مراحل عبور انرژی لازم را برای جداسازی الیاف افزایش می‌دهد، بنابراین برخی از پژوهشگران به منظور حل کردن مشکل مصرف انرژی طی فرایند، پیش‌عمل‌آوری را گسترش دادند. این مسئله از مهم‌ترین مشکل‌های مربوط به فرایند تولید MFC است.

پیش‌عمل‌آوری‌ها

پیش‌عمل‌آوری قلیایی

در عمل‌آوری قلیایی، زمانی که از سدیم هیدروکسید به عنوان عامل پیش‌واکسیدگی استفاده می‌شود، دسترس‌پذیری مغزه مواد نیز برای واکنش آبکافت بیشتر، افزایش می‌یابد. همچنین، شکستن آن‌ها

را طی عمل‌آوری اسیدی آسان می‌کند که در فرایند خمیرسازی موجب افزایش بازده سلولوز می‌شود [۳۷،۳۸].

عمل‌آوری قلیایی، مقادیر زیادی از لیگنین، همی سلولوز، موم و روغن‌های احاطه‌کننده سطح خارجی الیاف دیواره سلولی یا به طور کلی مواد سیمانی را حذف کرده و ساختار اولیه سلولوز را واپلیم می‌کند. این عمل میکرولیفچه‌های سلولوزی خارجی را دفیبره کرده و بلورهایی با طول کوتاه تولید می‌کند [۳۷] و قندها و ترکیب‌های فنولی که در آب محلول هستند را افزایش می‌دهد [۳۹].

طی عمل‌آوری قلیایی، برخی از پیوندهای ناپایدار قلیایی (پیوند اتری و استری) بین مونومرهای لیگنین یا لیگنین و پلی‌ساکاریدها ممکن است شکسته شوند. پس از عمل‌آوری قلیایی، انفجار بخار و عمل‌آوری‌های رنگ‌بری برای حذف مواد سست از سطح الیاف نیز عمل می‌کند و بخش سخت را به جای می‌گذارد. حل کردن این بخش در محلول‌های سود سوزآور مشکل است. بنابراین، درصد نانوسلولوز افزایش می‌یابد [۳۹].

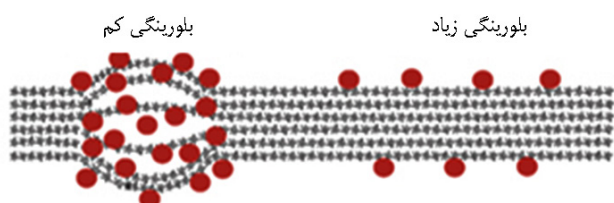
شاخص بلورینگی (CI) در ابتدا با ازدیاد غلظت قلیا، افزایش می‌یابد، اما در غلظت‌های خیلی زیاد افت می‌کند. زیرا، دیواره سلول آسیب می‌بیند. البته بلورینگی به مقدار زیادی به شرایط به کار برده شده بستگی دارد، شکل ۶ [۳۷].

پیش‌عمل‌آوری با بخار

عمل‌آوری با بخار موجب از هم گسستن یا دفیبره شدن الیاف حاصل از مرحله پیش می‌شود. رنگ‌بری نیز موجب حذف مواد پیونددهنده باقی‌مانده شده و در نهایت، عمل‌آوری اسیدی نیز موجب تولید نانولیفچه‌های سلولوزی می‌شود [۳۷].

اثرهای انفجار بخار بر ماده لیگنوسلولوزی را می‌توان به شکل زیر بیان کرد [۳۹]:

۱- گسستن برخی از پیوندهای گلیکوزیدی در دسترس،



شکل ۶- دایره‌های توپر مکان‌های مستعد آبکافت را در پیش‌عمل‌آوری قلیایی نشان می‌دهد. مکان‌های با بلورینگی زیاد مواضع کمتری دارند، بنابراین دوام بیشتری در برابر شکستن نشان می‌دهند [۴۱].

نانولیفچه‌های سلولوزی با عناصر غیرآلی تغییر می‌کند [۴۰].

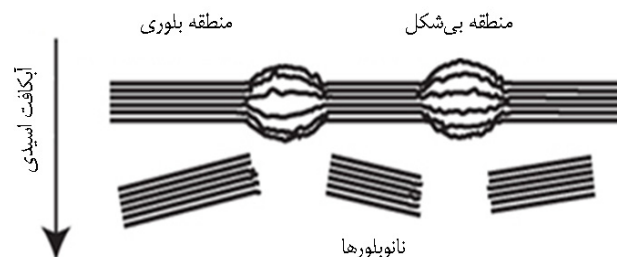
در عمل‌آوری اسیدی، مناطق بی‌شکل به راحتی مواد شیمیایی همچون رنگ‌دانه‌ها و رزین‌ها را جذب می‌کنند، در حالی‌که فشردگی بخش بلوری نفوذ مواد شیمیایی به این بخش را مشکل می‌سازد، شکل ۷ [۴۱]. همچنین، عمل‌آوری اسیدی موجب شکاف هیدرولیتی پیوند گلیکوزیدی، بر اثر یون‌های هیدرونیوم، بین دو واحد انیدروگلوکوز می‌شود. بنابراین، بخش بی‌شکل با عمل‌آوری اسیدی حل شده و بخش بلوری باقی می‌ماند. عمل‌آوری شیمیایی پس از عمل‌آوری اسیدی، موجب جدایی ساختار سلولوز به ابعاد نانو و میکرون می‌شود [۴۲، ۴۳].

نتیجه‌گیری

مزایای استفاده از نانوذرات سلولوز، تاربلورها و MFC در مقایسه با مواد تقویت‌کننده مصنوعی و همچنین روش‌های تولید آن مرور شد. هدف از این کار، ایجاد انگیزه در سایر پژوهشگران برای انجام پژوهش‌های بیشتر در این زمینه است. الیاف منفرد سلولوز که به نام‌های نانوبلورها، تاربلورها، نانوتاربلورها، میکرولیفچه‌ها، اجتماع میکرولیفچه‌ها یا نانوالیاف خوانده می‌شوند، می‌توانند از منابع مختلفی همچون چوب، پنبه، سلول‌های غدد سیب‌زمینی، لیمو، ذرت، سویا، کاه گندم و پوسته سویا، کف، پوست نارگیل، شاه‌توت، الیاف لیف آناناس، ساقه موز، سیسال، پوسته نخود فرنگی و چغندر قند تهیه شوند که در مقایسه با مواد تقویت‌کننده مصنوعی ارزان‌تر بوده و مضرات زیست‌محیطی ندارند.

مراجع

1. Bledzki A.K., and Gassan J., Composites Reinforced with Cellulose Based Fibres, *Prog. Polym. Sci.*, **19**, 21-27, 1999.
1. Sjöström E., *Wood Chemistry Fundamentals and Applications*, Academic, New York, USA, 1981.
2. Mahmoudi M. and Rezvani R., *Nanotechnology in Simple Way*, Sabzan, 100, 2005.
3. Vigneshwaran N., Ammayappan L., and Huang Q., Effect of Gum Arabic on Distribution Behavior of Nanocellulose Fillers in Starch Film, *Appl. Nanosci.*, **11**, 137-142, 2011.
4. Siro I. and Plackett D., Microfibrillated Cellulose and New



شکل ۷- آبکافت اسیدی مناطق بی‌شکل را شکسته و مناطق بلوری را آزاد می‌کند [۴۳].

۲- گسستن پیوندهای β - اتر در لیگنین،

۳- گسستن پیوندهای کمپلکس لیگنین- کربوهیدرات و

۴- تغییر شیمیایی اندک در لیگنین و کربوهیدرات‌ها.

پیش‌عمل‌آوری اسیدی

تا مرحله قبل، حذف کامل لیگنین و همی‌سلولوز انجام نمی‌گیرد. رنگ‌بری به حذف کامل آن‌ها کمک می‌کند. پس از رنگ‌بری، درصد همی‌سلولوز و لیگنین کاهش و درصد α - سلولوز افزایش می‌یابد.

آبکافت اسیدی سلولوز میکروبلوری (MCC) با سولفوریک اسید موجب استری شدن گروه‌های هیدروکسیل شده و سلولوز سولفات نامیده می‌شود. وجود گروه‌های سولفات روی سطح نانوسلولوز موجب ایجاد سطوح با بار منفی بیشتر از pH اسیدی می‌شود. این پایداری آنیونی با نیروهای دفع لایه‌های دوگانه الکتریکی نشان می‌دهد که در جلوگیری از تجمع نانولیفچه‌ها بر اثر پیوندهای هیدروژنی بسیار موثرند. اما، فرایند آبکافت اسیدی مصرف انرژی زیاد داشته و اثرهای مخرب زیست‌محیطی دارد. همچنین، سطح

Nanocomposite Materials: A Review, *Cellulose*, **12**, 459-494, 2010.

5. Vikesland P., Pruden A., McGinnis S., Roman M., Renneckar S., and Hochella M., *Interdisciplinary Graduate Education Program in Sustainable Nanotechnology*, **23**, 1-10, 2010.
6. Bruce D.M., Hobson R.N., Farrent J.W., Hepworth D.G., High-Performance Composites from Low-Cost Plant Primary Cell Walls, *Composites: Part A*, **18**, 1486-1493, 2005.
7. Rong M.Z., Zhang M.Q., Liu Y., Yang G.C., and Zeng H.M., The Effect of Fiber Treatment on the Mechanical Properties of

- Unidirectional Sisal-Reinforced Epoxy Composites, *Compos. Sci. Technol.*, **13**, 1437-1447, 2001.
8. Pasquini D., de Moraes Teixeira E., Aprigio da Silva Curvelo A., Naceur Belgacem M., and Dufresne A., Extraction of Cellulose Whiskers from Cassava Bagasse and Their Applications as Reinforcing Agent in Natural Rubber, *Indust. Crops Prod.*, **16**, 486-490, 2010.
9. Satyanarayana K.G., Guilmaras J.L., and Wypych F., Studies on Lignocellulosic Fibers of Brazil. Part I: Source, Production, Morphology, Properties and Applications, *Composites: Part A*, **38**, 1694-1709, 2007.
10. Dong H.E., Strawhecker K., Snyder J.A.F., Orlicki J.S., Reiner R.W., and Rudie A., Cellulose Nanocrystals as a Reinforcing Material for Electrospun Poly(methyl methacrylate) Fibers: Formation, Properties and Nanomechanical Characterization, *Carbohydr. Polym.*, **11**, 220-231, 2010.
11. Saxena I.M. and Brown R.M.J., Cellulose Biosynthesis: Current Views and Involving Concepts, *Ann. Bot.*, **11**, 9-21, 2005.
12. Habibi Y., Goffin A.L., Schiltz N., Duquesne E., Dubois P., and Dufresne A., Bionanocomposites Based on Poly(epsilon-caprolactone)-grafted Cellulose Nanocrystals by Ring-Opening Polymerization, *J. Mater. Chem.*, **7**, 5002-5010, 2008.
13. Chen W., Yu H., Liua Y., Chen P., Zhang M., and Hai Y., Individualization of Cellulose Nanofibers from Wood Using High-intensity Ultrasonication Combined with Chemical Pretreatments, *Carbohydr. Polym.*, **2**, 1804-1811, 2011.
14. Gong G., Pyo J., Mathew P.A., and Oksman K., Tensile Behavior, Morphology and Viscoelastic Analysis of Cellulose Nanofiber-Reinforced (CNF) Polyvinyl Acetate (PVAc), *Composites: Part A*, **1**, 1275-1282, 2011.
15. Brännvall E., *Aspect on Strength Delivery and Higher Utilization of Strength Potential of Soft Wood Kraft Pulp Fibers*, Royal Institute of Technology, **31**, 1-20, 2007.
16. Deepa B., Abraham E., Mathew Cherian B., Bismarck A., Blaker J.J., Pothan L.A., Lopes Leao A., Ferreira de Souza S., and Kottaisamy M., Structure, Morphology and Thermal Characteristics of Banana Nanofibers Obtained by Steam Explosion, *Bioresource Technol.*, **7**, 1988-1997, 2011.
17. Heux L., Dinand E., and Vignon M.R., Structural Aspects in Ultrathin Cellulose Microfibrils Followed by CCP-MAS NMR, *Carbohydr. Polym.*, **9**, 115-124, 1999.
18. Jonoobi M., Khazaeian A., Tahir P.M., Saiful Azry S., and Oksman K., Characteristics of Cellulose Nanofibers Isolated from Rubberwood and Empty Fruit Bunches of Oil Palm Using Chemomechanical Process, *Cellulose*, **13**, 1085-1095, 2011.
19. Dufresne A., Cellulose-based Composites and Nanocomposites, Dufresne, A. Polymer Nanocomposites from Biological Sources, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, American Scientific, USA, 2nd ed., 401-418, 2008.
20. Mora J.L., Alvarez V., Cyras V.P., and Vazquez A., Extraction of Cellulose and Preparation of Nanocellulose from Sisal Fibers, *Cellulose*, **54**, 149-159, 2007.
21. Azizi Samir. M.A.S., Alloin F., and Dufresne A., Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field, *Biomacromolecules*, **11**, 612-626, 2005.
22. Satyanarayana K.G., Guilmaras J.L., and Wypych F., Studies on Lingo Cellulosic Fibers of Brazil. Part I: Source, Production, Morphology, Properties and Applications, *Compos. A. Appl. Sci. Manufact.*, **23**, 1694-1709, 2007.
23. Herrick F.W., Casebier R.L., Hamilton J.K., and Sandberg K.R., Microfibrillated Cellulose: Morphology and Accessibility, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, **2**, 797-813, 1983.
24. Turbak A.F., Snyder F.W., and Sandberg K.R., Microfibrillated Cellulose, A New Cellulose Product: Properties, Uses, and Commercial Potential, *J. Appl. Polym. Sci. Appl., Polym. Symp.*, **8**, 815-827, 1983.
25. Cho M.J., and Park B.D., Tensile and Thermal Properties of Nanocellulose-Reinforced Poly(vinyl alcohol) Nanocomposites, *J. Indust. Eng. Chem.*, **5**, 36-40, 2011.
26. Nadanathangam V. and Satyamurthy P., Preparation of Spherical Nanocellulose by Anaerobic Microbial Consortium, *Bio-technol. Food Sci.*, **78**, 29-42, 2011.
27. Beck-Candanedo S., Roman M., and Gray D., Effect of Conditions on the Properties Behavior of Wood Cellulose Nanocrystals Suspensions, *Biomacromolecules*, **17**, 1048-1054, 2005.
28. Araki J., Wada M., and Kuga S., Steric Stabilization of a Cellulose Microcrystal Suspension by Poly(ethylene glycol) Grafting, *Langmuir*, **17**, 21-27, 2001.
29. Angellier H., Putaux J.L., Molina-Boisseau S., Dupeyre D., and Dufresne A., Starch Nanocrystal Fillers in Acrylic Polymer Matrix, *Macromol. Symp.*, **3**, 95-104, 2005.
30. Brasa J.L., Hassan M., Bruzesse C., Hassan E.A., El-Wakil E.A., and Dufresne A., Mechanical, Barrier, and Biodegradability Properties of Bagasse Cellulose Whiskers Reinforced

- Natural Rubber Nanocomposites, *Indust. Crops Product.*, **11**, 627–633, 2010.
31. Wang B. and Sain M., Dispersion of Soybean Stock-based Nanofiber in a Plastic Matrix, *Polym. Int.*, **14**, 538–546, 2007.
 32. Wang B., and Sain M., Isolation of Nanofibers from Soybean Source and Their Reinforcing Capability on Synthetic Polymers, *Compos. Sci. Technol.*, **43**, 2521–2527, 2007.
 33. Sun-Young L., Jagan M.D., In-Aeh K., Geum-Hyun D., Soo L., and Seongok H., Nanocellulose Reinforced PVA Composite Films: Effects of Acid Treatment and Filler Loading, *Fiber. Polym.*, **32**, 77-82, 2009.
 34. Wang B. and Sain M., Isolation of Nanofibers from Soybean Source and Their Reinforcing Capability on Synthetic Polymers, *Compos. Sci. Technol.*, **56**, 2521–2527, 2007.
 35. Abraham E., Deepa B., Pothan L. A., Jacob M., Thomas S., Cvelbar U., and Anandjiwala R., Extraction of Nanocellulose Fibrils from Lingo Cellulosic Fibers: A Novel Approach, *Carbohyd. Polym.*, **16**, 1468–475, 2011.
 36. John M.J. and Thomas S., Biofibers and Biocomposites, *Carbohyd. Polym.*, **14**, 343-364, 2008.
 37. Daniel J.R., Cellulose Structure and Properties, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Kroschwitz J.I. (Ed.), Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, New York, USA, 3, 86-123, 1985.
 38. Lu J., Askeland P., and Drzal L.T., Surface Modification of Microfibrillated Cellulose for Epoxy Composite Applications, *Polymer*, **19**, 1285-1296, 2008.
 39. Brown R., Malcolm Jr., and Saxena Inder M., *Cellulose Molecular and Structural*, Springer, 1-379, 2007.
 40. Dufresne A., Polymer Nanocomposites from Biological Sources, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Nalwa H.S. (Ed.), 2nd ed., American Scientific, USA, 1-550, 2007.
 41. Kamide K., *Cellulose and Cellulose Derivatives Molecular Characterization and Its Application*, Elsevier, 1-644, 2005.
 42. Satyanarayana K.G., Sukumaran K., Mukherjee P.S., Pavithran C., and Pillai S.G.K., Natural Fiber-polymer Composites, *Cem. Concr. Compos.*, **17**, 117-136, 1990.